

NKUBAP.00.17.AR.12.13 no'lu

“Metal Oksit Partikülleri İle Pamuklu Kumaşlara Antibakteriyel Özellikler Kazandırma Olanaklarının Araştırılması” adlı proje Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

**T.C.
Namık Kemal Üniversitesi
Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi**

**METAL OKSİT PARTİKÜLLERİ İLE PAMUKLU KUMAŞLARA ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLER KAZANDIRMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

(Proje No: NKUBAP.00.17.AR.12.13)

Proje Ekibi:

Yürütücü:

Yrd.Doç.Dr. Aslihan KORUYUCU

Araştırmacılar:

Ayben PAKOLPAKÇIL

Onur ÖZTÜRK

TEKİRDAĞ-2015

Her hakkı saklıdır.

ÖNSÖZ

Projede pamuklu kumaş yüzeylerine bakır oksitlerle anti bakteriyel özellik kazandırma olanakları değerlendirilmiştir. Bu sayede teknik tekstiller alanında üretilen yatak ve yastık koruyucuların üretiminde kullanılan gümüş ipliklerle sağlanan anti bakteriyellik özelliğine alternatif bir yöntem oluşturulmaya çalışılacaktır. Bunların yanı sıra yatak ve yastık koruyucularda kullanılan gümüşün diğer kullanılan antibakteriyel materyallerine oranla pahalı olması, önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu da anti bakteriyel özellik sağlamada gümüşten ziyade diğer metal oksitlerin kullanımına olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmada, tekstil liflerine antibakteriyel özellikler kazandırma olanakları literatür bazlı değerlendirilmekte, farklı partiküldeki bakır oksit partiküllerinin pamuklu kumaşlara kaplama yöntemine göre antibakteriyel kazandırma olanakları deneysel olarak irdelenmektedir. Proje ekibi, NKÜ BAP NKUBAP.00.17.AR.12.13 kapsamında gerçekleştirdikleri bu çalışma için BAP Komisyonuna teşekkürlerini sunar.

İÇİNDEKİLER	Sayfa No
ŞEKİLLER DİZİNİ	5-6-7-8
TABLolar DİZİNİ	9
ÖZET	10
ABSTRACT	11
PROJE ANA METNİ	12-20
GİRİŞ	20-27
GEREÇ VE YÖNTEM	28-36
BULGULAR VE TARTIŞMA	37-53
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54-55-56
KAYNAKLAR	57-58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Antibakteriyel ajanlarla muamele sonrasındaki bakteri miktarlarının değişimi (a: “-static” ajan, b: “-cidal” ajan)	13
Şekil 1.2. Triklosan ve triklokarbon	15
Şekil 1.3. Biguanid	15
Şekil 1.4. Kitinin desitellenmesi sonucu kitosan oluşumu	16
Şekil 1.5. Quaterner Amonyum	16
Şekil 1.6. TiO ₂ 'in fotokatalitik oksidasyon prensibi	17
Şekil 1.7. Gümüş Moleküllerinin Hücre Duvarı ile Etkileşimi	18
Şekil 1.8. S. Aureus ve E. Coli Gümüşün Antibakteriyel Etkisi	18
Şekil 1.9. Yüzeye kaplanmış ajan ile oluşturulmuş antibakteriyel lif kesiti	19
Şekil 1.10. Ajanların Kimyasal Birleşme Sonucu Oluşturduğu Kesit	19
Şekil 1.11. Antibakteriyel Bitim İşlemi için Kimyasal Aşılama Yöntemi	20
Şekil 3.1. Shake flask test metodu	33
Şekil 3.2. Shake flask yöntemi ile yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlar için organizma çoğalmasının değişimi	34
Şekil 4.1. Farklı partikül büyüklüğündeki bakır oksit ile antibakteriyel kaplama	37

işleminde sonra pamuklu kumaşın kopma mukavemeti değerleri

Şekil 4.2. Farklı partikül büyüklüğündeki bakır oksit ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın yırtılma mukavemeti değerleri 38

Şekil 4.3. Antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuk lif yüzeyleri 39

Şekil 4.4. Antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuk lif yüzeyleri 39

Şekil 4.5. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(mikro) 40

Şekil 4.6. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)<50nm 40

Şekil 4.7.Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(I)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın kopma mukavemeti değerleri 41

Şekil 4.8. Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(II)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın kopma mukavemeti değerleri 42

Şekil 4.9. Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(I)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın yırtılma mukavemeti değerleri 43

Şekil 4.10. Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(II)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın yırtılma mukavemeti değerleri 43

Şekil 4.11.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu lif yüzeyleri 44

Şekil 4.12. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu lif yüzeyleri	44
Şekil 4.13.a. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(saf+bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)	46
Şekil 4.13.b. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(saf+glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı)	46
Şekil 4.14.a. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(mikro +bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)	47
Şekil 4.15.a. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)(mikro + bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)	48
Şekil 4.15.b. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)(mikro +glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı)	49
Şekil 4.16.a. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)(nano + bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)	49
Şekil 4.16.b. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O) (nano + glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı)	50
Şekil 4.17. Farklı çapraz bağlayıcılarla antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuklu kumaşın antibakteriyel değerleri [Cu(I)O]	51
Şekil 4.18. Farklı çapraz bağlayıcılarla antibakteriyel kaplama işlemlerinden	52

sonra pamuklu kumaşın antibakteriyel değerleri [Cu(II)O]

Şekil 4.19. Cu(I)O uygulanmış pamuklu kumaşın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri 53

Şekil 4.20. Cu(II)O uygulanmış pamuklu kumaşın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri 53

TABLolar DİZİNİ	Sayfa No
Tablo 1.1. “-static” ve “ –cidal” ajanların özelliklerinin kıyaslanması	12
Tablo 2.1. Antimikrobiyel etkinliğini belirlemek için kullanılan mikroorganizmalar	27
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan kumaş özellikleri	28
Tablo 3.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	29-30
Tablo 3.3. Kullanılan çapraz bağlayıcılar ve özellikleri	30-31
Tablo 3.4 Çalışma kapsamında numune kumaşlara uygulanan testler	32
Tablo 4.1. Ön işlemleri yapılmış pamuklu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri	45

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde antibakteriyel amaçlı uygulanan farklı partiküldeki bakır oksit kimyasal maddeler kullanıldığında pamuklu kumaşların performans ve antibakteriyel özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu amaçla kumaşlar, kaplama tekniği yardımıyla antibakteriyel bakır oksit kimyasal maddeler ve çapraz bağlayıcılar ile işleme sokulmuştur. Kimyasal maddelerin yapılarını araştırmak için FTIR analizleri kullanılmış ve işlem görmüş kumaş yüzeylerinin SEM resimleri değerlendirmeler için incelenmiştir. Son olarak, tüm kumaşların mukavemet ve antibakteriyel özellikleri ölçülerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Birinci bölümde çalışmanın kapsamı, ikinci bölümde ise tekstillere yönelik antibakteriyel uygulamalar ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar belirtilmiştir. Üçüncü bölümde, çalışmada kullanılan kumaş özellikleri, kullanılan kimyasallar ve çapraz bağlayıcı kimyasal maddeler, kullanılan yöntemler verilmiştir. Dördüncü bölümde deneysel çalışmaların sonuçları verilerek değerlendirmeler yapılmıştır.

Çalışma sonuçları, antibakteriyel kaplama uygulamalarının kumaşların antibakteriyel etkinlik ve kalıcılık özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel bakır oksit kimyasal maddeleri, çapraz bağlayıcılar, kaplama, antibakteriyel değerlendirme, işlem kalıcılığı.

ABSTRACT

This study evaluates the changes in performance and antibacterial properties of cotton when treated with different copper oxide particles chemicals applied for antibacterial activity in the textile industry. For this purpose, the fabrics are treated with antibacterial chemicals and crosslinking chemicals through coating application technique. The analysis of FTIR is used to investigate the chemical structures and the SEM photos from treated fabric surface are also considered for evaluations. Finally, the various performance properties of treated fabrics such as strength and antibacterial properties are measured with relevant methods and comparisons are done.

The first section gives the purpose of the study. The theoretical and experimental studies on antibacterial applications in textiles are given in the second chapter. The third chapter gives material properties, chemicals and crosslinking chemicals, methods used in the experimental study. The results and comments are given in the fourth section.

The results of the study show that antibacterial coating applications are effective on the antibacterial efficiency and durability of fabrics.

Key words: Antibacterial copper oxide chemicals, crosslinking chemicals, coating, antibacterial evaluation, durability of treatment.

1.PROJE ANA METNİ

Bakterileri yok eden çoğalmalarını engelleyen madde ya da ortamlar antibakteriyel olarak tanımlanmaktadır.

Antibakteriyel tekstilin ilk endüstriyel üretimi, 1930'ların sonunda Alman ve US askerlerin üniformalarında koku ve enfeksiyonu önlemek için quarterner amonyum tuzlarının kullanılmasıyla olmuştur. Bugün bile ticari örnek olarak, katyonik amonyum gurubu içeren, bifenil eter (2,4,4 trikloro-2-hidroksifenil eter), triklosan siloksan türevleri ve biguadinler örnek gösterilebilir(Kawabata,2007).

Antibakteriyel malzemelerin kullanımı son yıllarda çok fazla önem kazanmıştır(Erdem, 2010). Özellikle giysi ve kumaşlarda bakterilerin oluşturduğu zarar ve kötü kokular nedeniyle bu tür uygulamalar daha da önemli hale gelmektedir. Tekstil malzemesi, özellikle doğal liflerden yapılmış olanlar, geniş yüzey alanları ve nem tutma kapasiteleri nedeniyle mikroorganizmaların yetişmesi için mükemmel bir ortam oluşturmaktadırlar(Aly, 2010).

Selülozun potansiyel performansını geliştirmek için onu farklı şekillerde işleme tabi tutmak gerekir[Wei, 2009]. Liflere antibakteriyel özellik kazandırma yöntemleri; ajanları elyaf bünyesine yerleştirme, yüzey uygulamaları ve kimyasal birleştirme olarak sıralanabilir(<http://tekstilmühendisleri.blogspot>).

Mikroorganizmaların tekstil materyali üzerinde gelişerek üreyebildikleri uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bakteri, mantar, küf gibi en önemli mikroorganizmalar, insan vücuduyla temas halinde bulunan bütün tekstil mamullerinde, sıcaklık ve nemin varlığında etkili ve hızlı bir biçimde çoğalmaları için ideal koşulları bulmaktadırlar(www.mmf.cu.edu.tr).

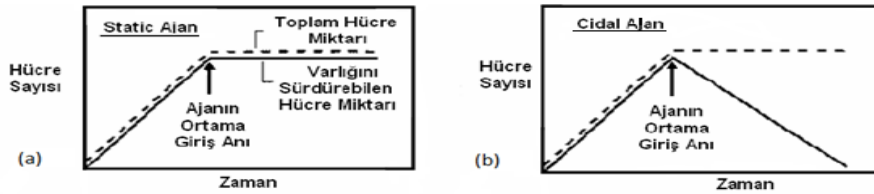
Antibakteriyel bitim işlemlerinde, tekstil yüzeylerinin antibakteriyel ajanlarla muamele edilmesi gerekir. Kullanılan iki tip antibakteriyel ajan vardır. Bunlar “- static” ve “- cidal” olarak adlandırılır. Bunlardan “- cidal” olarak adlandırılan ajanlar uzun yıllardır kullanılmaktadır. Yakın zamanda geliştirilen sistem ise “- static” ajanlardır. Cidal ajanlar hem çevrecidir hem de “- static” ajanlara göre daha sağlıklıdır. Aşağıda Tablo 1’ de “- static” ve “- cidal” ajanların etki alanları ve farkları gösterilmektedir(tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf).

Tablo 1.1. “-static” ve “-cidal” Ajanların Özelliklerinin Kıyaslanması(tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf)

Mantar/Bakterio-static Ajanlar	Mantar/Bakteri –cidal Ajanlar
Mikropların çoğalmalarını önlemek için uygunsuz yüzey yapıları oluşturur.	Kumaş yüzeyine yayılmış mevcut bazı mikropların öldürülmesi ve daha fazla çoğalmalarını engeller.
Mikrop çoğalmalarının engellenmesinde etkisini yavaş gösterir.	Oldukça hızlı tesir eder. Bu da mikropların yok edilmesini sağlayan önemli sonuçtur.

Çevresel risk içerir. Çok sağlıklı olmamakla beraber, oldukça dayanıklıdır. Ayrıca mikobik direnç fazladır.	Potansiyel olarak daha sağlıklı ve çevresel risk daha azdır. Ama daha zayıf dayanıklılığa sahiptir. Mikrobik direnç daha azdır.
Gümüş esaslı bileşikler kullanılır	Kloroxynol kullanılır.

Şekil 1' de ise “- static” ve “- cidal” ajanların ortama eklendikten sonra bakteriler üzerindeki etkilerini şematik olarak gösteren diyagram bulunmaktadır. Şekil 1 (a)' da görüldüğü gibi, bakteri sayısı zamanla artarken ,“- static” ajanlar ortama konduğu anda artış durmakta ve bakterilerin çoğalması önlenmektedir. Öte yandan Şekil 1 (b)' de görüldüğü gibi, bakteri sayısı zamanla artarken “- cidal” ajanların ortama konmasıyla bakteri sayısında artışı durdurmakta bakteriler yok edilerek sayı zamanla azalmaktadır(TF01215.pdf).



Şekil 1.1. Antibakteriyel Ajanlarla Muamele Sonrasındaki Bakteri Miktarlarının Değişimi (a: “-static” ajan, b: “-cidal” ajan)(TF01215.pdf)

Yukarıda özellikleri verilen ajanlar; tekstil yapılarıyla temas ettiklerinde, tekstil yapıları içerisindeki mikroorganizmaların,

- Hücre duvarına verdiği zararlar ile ,
- Hücre duvarı sentezlerinin engellenmesi ile,
- Hücre duvarına nüfuz ederek oluşturduğu değişiklik ile,
- Protein ve nükleik asit sentezinin engellenmesi ile ,
- Enzim hareketinin engellenmesi ile çoğalmalarını önlerler ve böylece hijyenik yapıların oluşmasını sağlarlar.

Bununla birlikte antibakteriyel özellik dört farklı faktörle birlikte belirlenmektedir.

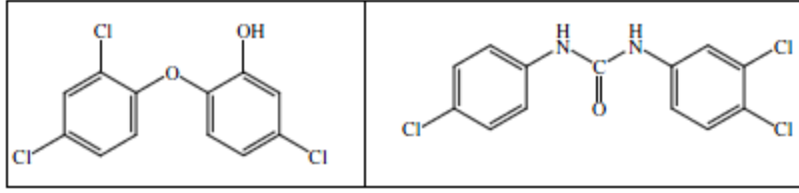
- Antibakteriyel aktivitenin kalıcılığı
- İstenmeyen mikro organizmalara karşı seçici aktivite
- Kumaşlarda kabul edilebilir düzeyde nem geçirgenliği
- Bitim işlemleri ile uyumluluk göstermesi (Rahel, 1996)

Antimikrobiyal maddeler ister “-cidal” ister “-static” olsun her iki durumda da bakterilerin istenmeyen özelliklerini engellemeye yöneliktirler. Bu fonksiyonları yerine getirebilen en önemli bileşikler şunlardır(TF01215.pdf);

- Fenol ve türevleri (Triklosan-Triklokarbon)
- Alkoller,
- Metaller (gümüş, çinko, bakır)
- Oksidasyon maddeleri, (peroksitler, titanyum oksitler vb)
- Halojenler,
- Biguanidinler,
- Isothiazolonlar,
- Amonyum bileşikleri,
- Kitin ve Kitosan,
- Zeolitlerdir. (NaAl-Silikat türevi)

1.1.Fenol Bileşikleri (Triklosan-Triklokarbon)

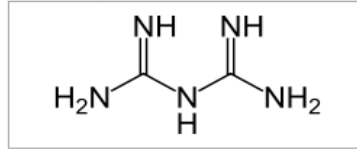
Giderek daha yaygın kullanım kazanan başka bir antimikrobiyal madde de birçok hijyen ürününde kullanılan bir fenol türevi olan Trikloran'dır. Trikloran, 2,2,4'-Triklor-2'-hidroksi difenil ya da 5-Klor-2- (2,4-diklorfenoksi) fenol olarak bilinen bir difenileter (bis-fenil) türevidir. Triklorokarbon (TCC ya da 3,4,4ç-trichlorocarbanilide) tüketici ürünlerinin bir çok türünde antibakteriyel ajan olarak kullanılır(library.cu.edu.tr/5827.pdf). Çok daha sonra gösterildiği gibi trikloran, sıtmaya karşı ve iltihap önleyici olarak kullanılır. Hem trikloran hemde triklorokarbon pratikte suda çözünmez ki bu durum su kaynaklı ya da suda çözünebilen kozmetik ve ilaçlarda kullanılmasına engel oluşturur(Wei, 2009). Trikloran en çok Mikroban® ismi ile bilinir (Microban Products Co., Huntersville, N. C.). Çeşitli lif ve tekstil yapılarında bulunabilir. Antimikrobiyal ürünlerin en çok bilinenidir. Life eklenmesi en yaygın kullanım yöntemidir. Trikloran, hücre duvarlarına sızmak ve hücre duvarlarını bozmak için elektrokimyasal etki kullanarak mikroorganizma gelişmesini engeller. Hücre duvarları delindiği zaman önemli metabolitler sızar ve diğer duvar işlevleri engellenir. Böylece organizma işlevlerini yerine getiremez ve çoğalamaz. Trikloran, bir polimerin yapısına katıldığı zaman yüzeye göç eder ve burada bağ yapar. Suda çözünür olmadığı için yüzeyden akmaz ve bariyer ya da blok etkisi ile yüzeye temas halindeki bakteri gelişimini engeller(library.cu.edu.tr/5827.pdf).



Şekil 1. 2. Triklosan ve Triklokarban(Kadhari,2007)

1.2. Biguanidin

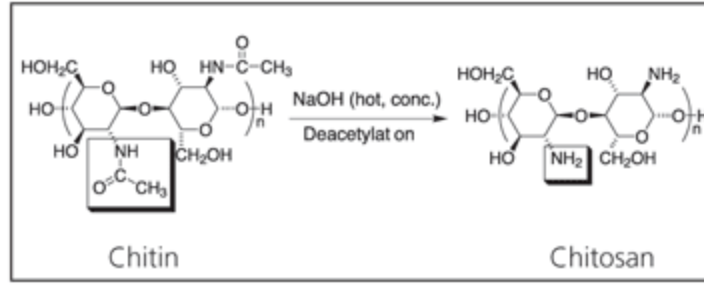
Biguanidinler biocidal özellikte katyonik bir polimerlerdir. Tekstil terbiye işlemlerinde selülozik lifler üzerinde iyi çalışır[library.cu.edu.tr/5827.pdf]. PHMB' ler selüloz liflerine, katyonik uç gruplarıyla lifin karboksil uç gruplarına zayıf iyon bağlarıyla bağlanırlar(Kawabata,2007). Polyhexamethylene biguanide (PHMB)' ler antibakteriyel aktiviteleri açısından hücre membranı bileşenleriyle karşılıklı etkileşim halinde olduğu söylenilmektedir. Bununla beraber PHMB' ler hala tam olarak bilinmemektedirler ve öğrenilmesi gereken daha çok şey vardır[Wei, 2009]. PHMB'ler havuz sterilizasyonu, kozmetik, antiseptik, plak kontrolü için ağız çalkalamaları ve ağız yoluyla alınan bakterilerin gelişmesini önlemede kullanılırlar(Kawabata,2007).



Şekil 1.3. Biguanid(library.cu.edu.tr/5827.pdf)

1.3. Kitin-Kitosan

Kitin, yüksek moleküler ağırlıkta bir N-asetil-D-glokosamin (N-asetil-2-amino-Deoksi-D-glukopiranoz) doğrusal polimeridir. Kitin, yengeç ve karides kabuğundan çıkarılan doğal bir maddedir[8]. Kimyasal olarak kitin bir polisakkarit olup, birçok değişik formülde üretilebilir. Kimyasal bir çözücüde kitinin ısıtılmasıyla kolayca elde edilebilen kitosan bunlardan biridir(tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf). Kitosan selüloza çapraz bağlama ile eklendiğinde antimikrobiyal ve nem kontrol özelliği kazandırır(tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf). Kitosan biyolojik etkisini ancak orta kuvvetli asidik ortamda gösterebilir. Çünkü pH 6.5 den daha yüksek olursa çözünürlük zayıflamaktadır. Ayrıca yüksek viskozitesinden dolayı tekstil ürününün tutumunu ters yönde etkilediği bildirilmiştir. Bu eksi yönleri giderebilmek için kitosan, IRO (ionic reactive oligomer) ile reaksiyona sokulup quarterner kitosan elde edilmiştir. Bu ürünün antimikrobiyal etkisinin kitosandan daha iyi olduğu ve çözünme sorununa çare olduğu bildirilmiştir(Aly,2010).



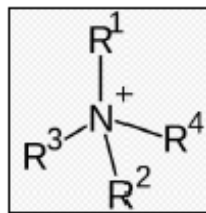
Şekil 1.4. Kitinin Desitellenmesi Sonucu Kitosan Oluşumu (Foksowich,2008)

Kitin aynı zamanda normal tıbbi malzemelere kaplama olarak da kullanılabilir. Rejenere kitin ve kitosan ile kaplanmış standart ipek ameliyat ipliklerinin gösterdiği iyileştirme etkinliği, tam kitin ameliyat ipliklerinin gösterdiğinden az miktarda düşüktür. Rejenere kitin kaplı cerrahi ağlar, kaplanmamış kontrol grubundan büyük ölçüde daha yüksek etkinlik göstermiştir (library.cu.edu.tr/5827.pdf). Bu faydalarına rağmen kitin bilinen birçok kimyasal çözücüde rahatlıkla çözünemediğinden endüstriyel uygulamalarda geniş yer bulamamaktadır (tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf).

Kitosanın antimikrobiyel özellikleri konusunda öne sürülen görüşlerden birincisi; asidik ortamda NH₂ gurubu -NH₃⁺ gruplarına dönüşür ve hücre zarındaki fosforil ve fosfolipitlerle etkileşime girerek hücre besinleri dışarı sızmaktadır. İkisinde özellikle yüksek moleküllü olanlar hücre zarında polimer tabakası oluşturarak besin alış-verişi engellenmektedir. Üçüncüde düşük moleküllü kitosan hücre içerisine ilerleyerek DNA' ya bağlanıp, RNA ve protein sentezini engellemektedir.

1.4.Amonyum Bileşikleri (Quarterner Amonyum)

Kuarterner amonyum tuzları ilk kez 1890 yılında Menschutkin tarafından elde edilmiştir. Kuarterner amonyum bileşikleri NR₄⁺ ile gösterilir ve buradaki R gurubu alkil ya da aril gruplarından oluşmaktadır. Kuarterner amonyum bileşikleri üçüncü sıradaki aminlerin alkillenmesi ile hazırlanır ve bu işleme "quaternazyon" adı verilir[www.itu.dergi.itu.edu.tr].



Şekil 1.5. Quarterner Amonyum(www.itu.dergi.itu.edu.tr).

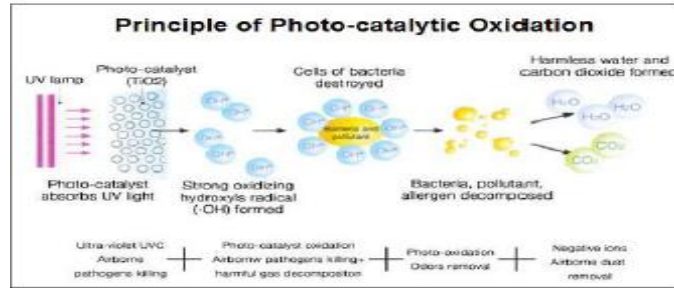
Kuarterner amonyum tuzları dezenfektan, yüzey aktifler, yumuşatıcı ya da antistatik malzeme (şampuanlarda) olarak kullanılırlar. Asıl kuarterner amonyum bileşikleri, özellikle uzun alkil zinciri içerenler, dezenfektan ve antimikrobiyel olarak kullanılırlar. Örneğin benzalkonium chloride, benzethonium chloride, methylbenzethonium chloride, cetalkonium chloride, cetylpyridinium chloride, cetrimonium, cetrimide, dofanium chloride, tetraethylammonium bromide, didecyldimethylammonium chloride.

Kuarterner amonyum tuzları hücre membranını bozarlar, dağıtırlar. Bu bileşikler sabunla ya da başka bir anyonik deterjanla etkisiz hale getirilebilir. Sert suyla kullanılması tavsiye edilmez ve 200 ppm sertliğe kadar etkilidir. Ayrıca 100 °C kadar etkilerini korurlar. Kuarterner amonyum tuzları selüloza iyonik bağlarla bağlanırlar. Bu nedenle yıkama dayanımları düşüktür. Yıkama dayanımlarını artırmak için binderler ya da aşılama yöntemleri uygulanabilmektedir(www.itu.dergi.itu.edu.tr).

1.5.Oksidasyon Maddeleri (TiO₂ Ve Fotokataliz)

TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzemedir. TiO₂, ışığa maruz bırakıldığında, suyun arıtılmasında, kendi kendini temizleyebilen, buğulanmayan yüzeylerin elde edilmesinde, fotokimyasal olarak kanser tedavisi uygulamalarında, havanın arındırılmasında kullanılabilir(Huang,2000). Fakat TiO₂' in öldürme mekanizmasının altında yatan neden henüz tam anlamıyla anlaşılammıştır. TiO₂ filmler, kimyasal buhar biriktirme, sıçratma, elektron demeti ile buharlaştırma, iyon ışını destekli biriktirme ve sol-jel gibi yöntemlerle değişik yüzeyler üzerine kaplanabilirler. TiO₂, anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada TiO₂'in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir.

TiO₂'in, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturan UV ışığı ile aktive edilebiliyor olması bu malzemenin pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlandırmaktadır. Literatürde, titanyum oksit filmlere gümüş, tungsten ve molibden katkılanırılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve üç katkılanırmanın da, titanyum oksit filmlerin fonksiyonalitesine farklı mekanizmalar üzerinden ciddi katkılar yapacak nitelikte olduğu belirtilmiştir(Huang,2000).

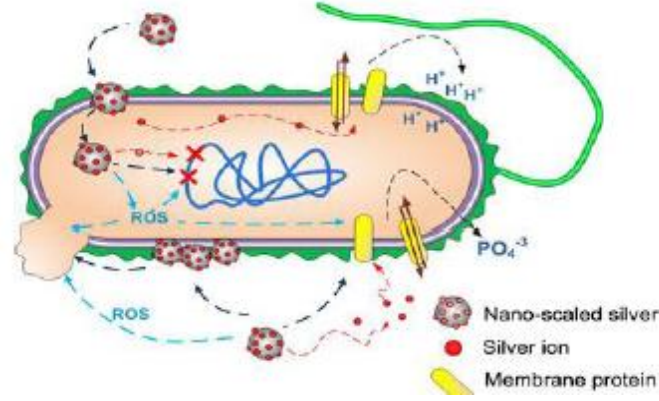


Şekil 1.6.TiO₂'in Fotokatalitik Oksidasyon Prensibi

1.6.Metaller (Gümüş)

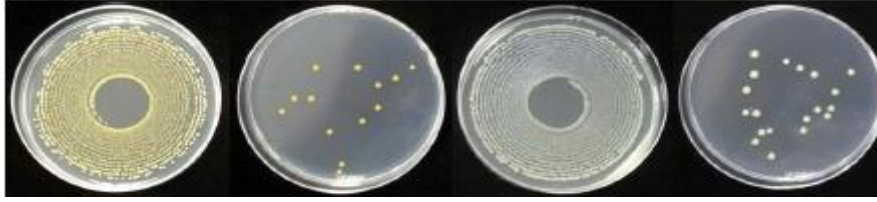
Muhtemelen en eski antibakteriyel amaçlı kullanılan malzeme merkürü (mercuric chloride) ve gümüşdür (gümüş nitrat). Gümüş nanopartikülleri tekstili de içine alan birçok alanda bakteri gelişimini engellemek için kullanılmaktadır. Gümüş partikülleri, hacim oranlarına göre geniş yüzey alanlarıyla ki bu durum mikroorganizmalar ile daha iyi bir temas sağlamakta, iyi bir antibakteriyel özellik sergilerler[Bajpai,2010]. Geleneksel antibakteriyel malzemelere karşı bakteri direncinin artması üzerine, tekstil kimyası bakır, kobalt ve gümüş gibi metallere odaklanmıştır ve gümüş bunlar arasında uzak ara öndedir(Hoek,2010). Bazı kanıtlar göstermektedir ki; bakteri hücre

membranının geçirgenliğini artırarak, hücrenin enerji ihtiyacını tetiklemekte, fosfat akışı olmakta, hücresel içerikler sızmakta ve DNA çoğalması kesintiye uğramaktadır(Zhang,2008).



Şekil 1.7. Gümüş Moleküllerinin Hücre Duvarı ile Etkileşimi(Zhang,2008).

Laboratuvar deneylerinde gümüş iyonu, hastalık ve koku nedeni olan birçok bakterinin % 99,99'luk kısmını yok etmiştir. 650'nin üzerinde bakteri, maya, mantar ve küf türü, gümüşün antimikrobiyal özelliklerine karşı hassastır(library.cu.edu.tr/5827.pdf).



Şekil 1.8. S. Aureus ve E. Coli Gümüşün Antibakteriyel Etkisi(library.cu.edu.tr/5827.pdf)

2.Antibakteriyel Özellik Kazandırma Yöntemleri

Liflerin kullanılacağı alana göre farklı antibakteriyel aktivite kazandırma yöntemleri vardır:

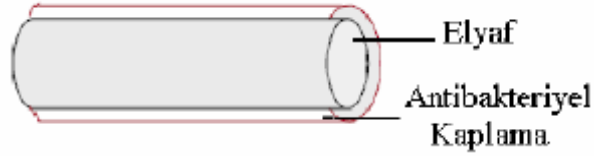
a-) Antibakteriyel Ajanların Elyaf Bünyesine Yerleştirilmesi:

Bu yöntem sentetik filamentlerde uygulanmaktadır. Lif çekimi esnasında ajanlar polimer içerisine yerleştirilir. Böylelikle lif aşınmalarında dahi antibakteriyel özellik tutumu devam etmektedir(Morris,1983). Örnek olarak triklosan, biguadin vb. gösterilebilir.

b-) Yüzey Uygulamaları:

Bu teknik, tüm liflere uygulanabilmekte olup, lif aşınmalarında antibakteriyel özellik kısmen ya da bütünüyle yok olabilmektedir. Şekil 1.9' da ajanların yüzeye kaplanmalarıyla oluşturulan elyaf şematize edilmektedir(tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf). Bu uygulamada ajanın yüzeye olan afinitesi yıkama dayanımını etkilemektedir. Aynı

zamanda aplikasyon elyaf tutumunu da değiştirebilmektedir. Bu tür uygulamalara örnek olarak kitosan, TiO₂, QACs vb. gösterilebilir.

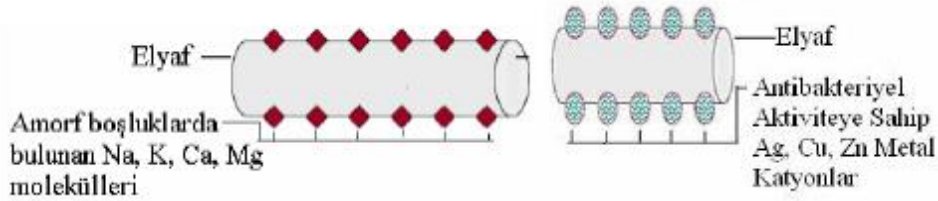


Şekil 1.9. Yüzeğe Kaplanmış Ajan İle Oluşturulmuş Antibakteriyel Lif Kesiti(tez.sdu.edu.tr/TF01215.pdf)

c-) Kimyasal Birleşme:

Antibakteriyel özellik bakımından dayanıklılığı sağlamanın en iyi yolu olmakla birlikte böyle bir yüzey meydana getirebilmek için farklı kristalin yapılarda ve formlarda bulunan doğal ya da sentetik tekstil yüzeylerinde uygun reaktif grupların bulunması gerekmektedir. Bu tekstil yüzeylerinde bulunan amorf boşlukların, kation (Na⁺,K⁺,Ca⁺²,Mg⁺² vb.) ve su molekülleri tarafından doldurulmuş olması gerekmektedir. Bu kationlar aktiviteye sahip olduğu bilinen Ag⁺², Cu⁺², Zn⁺² gibi metal kationlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. Böylelikle antibakteriyel aktivite sağlayan metal iyonları lif bünyesine yerleştirilmektedir. Şekil 10 'da kimyasal birleşme ile oluşturulan antibakteriyel lif görüntüleri şematize edilmiştir(TF01215.pdf).

Örneğin gümüş molekülleri.



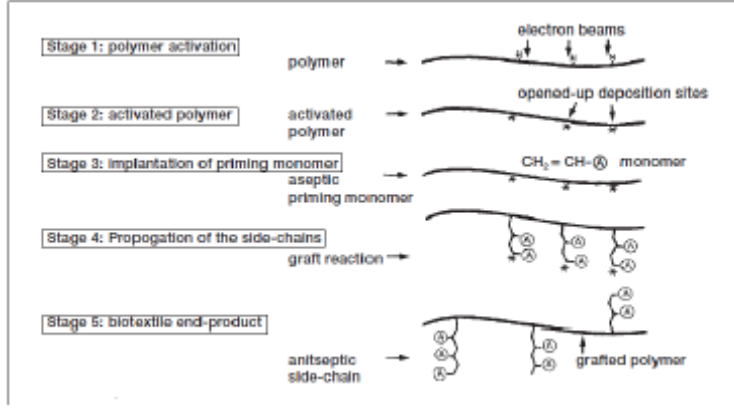
Şekil1.10.Ajanların Kimyasal Birleşme Sonucu Oluşturduğu Kesit(TF01215.pdf).

3.Diğer Bazı Özel Yöntemler

Bu uygulamaların dışında tekstile antibakteriyel özellik kazandırırken performansını uzun süre tutmasını sağlayacak, kontrollü salınım yapacak ve çevre dostu olacak bazı özel yöntemler de geliştirilmiş ve araştırılmıştır. Bu uygulamalar bazen aşılama ile bazen de kaplama ile uygulanmaktadır.

Aşılama

Bu uygulamada uygun bir polimer antibakteriyel özellik kazandırılacak tekstile aşılanmaktadır. Daha sonra bu polimere ya baştan ya da sonradan antibakteriyel malzeme ya hapsedilerek ya da iyonik bağlarla ilave edilmektedir.



Şekil 1.11. Antibakteriyel Bitim İşlemi için Kimyasal Aşılama Yöntemi[xx].

4.Kaplama

Antibakteriyel malzemelerin kaplama yöntemi ile uygulaması gittikçe önem kazanmaktadır. Çünkü yıkama ve aşınma dayanımları nedeniyle daha kalıcı ve sürekli kontrol sağlayan yüzeyler elde edilmektedir. Ayrıca diğer yöntemlerde çevreye salınan –cidal ve –static ajanlar sağlık ve çevre açısından tehlikeler oluşturabilmektedir. Kaplamalar elektrostatik yöntemlerle ya da spreyle yapılabildiği gibi sol-gel ya da DLC (Diamond Like Carbon) kaplamalar da yapılabilmektedir. Kitin de tıbbi malzemelere kaplama yoluyla uygulanabilir(library.cu.edu.tr/5827.pdf).

2.GİRİŞ

2.1. Mikroorganizmaların Özellikleri

Çoğunlukla varlıklarının farkında olmamamıza karşın, hayatımızın her döneminde mikroorganizmalarla karşı karşıya geliriz. Bakteri, küf, maya, mantar ve virüs biçiminde birçok biyolojik reaksiyonda önemli rol oynayan mikroorganizmalar, gelişmeleri için nem, sıcaklık, kir ve pürüzlü yüzey gibi belirli parametrelere ihtiyaç duyan çok küçük organizmalardır. Dolayısıyla mikroorganizma terimi, bakteriler, mantarlar, küfler, mayalar ve virüsleri içine alan bir tanımlamadır. Tekstil materyalleri için mikroorganizmalar içerisinde öncelikle bakteriler ve daha sonra mantarlar önemlidir (Lindemann 2000, Menezes 2002).

Mikroorganizmalar, her türlü çevre koşulunda bulunabilirler. Bazı mikroorganizmalar, -1800C' den +1000C' ye kadar sıcaklıklara ve 1' den 13' e kadar olan pH' lara dayanabilirler. Tekstiller için önemli olan birçok bakteri, 30-37 °C sıcaklıklar arasında optimal gelişim gösterirken, yine birçok mantar için optimal gelişim sıcaklığı 25-300 °C'dir. Bunun yanında, 100-1.000 mikroorganizma/cm²'lik seviyenin altında bir popülasyona sahip olan bakteriler ve mantarlar, temiz insan derisinde her zaman mevcuttur. Bu aralıkta yer alan mikroorganizmalar, hem sağlık açısından hem de kötü koku oluşturma açısından zararsızdır. Mikroorganizmalar, bir miktar nem ve besin varlığında gelişmeye başlar, uygun koşullar altında bu gelişme hızla devam eder ve şiddetli koşullar altında bile varlıklarını sürdürürler. Örneğin tek bir bakteri ile başladığında, yaklaşık 9 saat sonra 6 milyar bakteri meydana gelir ve bu değer yeryüzünde yaşayan insanların sayısına eşittir. Yukarıdaki durum, kirlenmeyi düşük ve

emniyetli bir seviyede tutmak için uygun bir korumanın ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır(Studer 1999, Böhringer ve ark. 2000, Lindemann 2000, Menezes 2002).

2.1.1.Bakteriler

2.1.1.1.Bakterilerin Sınıflandırılmaları ve İsimlendirilmeleri

Bakteriler, sıcaklık ve nem varlığında çok hızlı gelişen tek hücreli mikroorganizmalardır. Bakterileri, morfolojilerini (biçimlerini) temel alarak sınıflandırmak son derece zordur. Bazıları; başta *Cyanobacteria* ve *Actinomyces* olmak üzere, her ne kadar şekilleri gereği sınıflandırmaya izin vermeyecek ölçüde çok karmaşık morfolojiye sahip iseler de; genelde oldukça küçük ve basit şekillere sahiptirler. Şekillerinin yanı sıra, biyokimyasal ve geliştikleri koşullara göre de tanımlanmış ve sınıflandırılmışlardır (Kiliçturgay ve ark. 1994, Arda 1997, Kayser ve ark. 2002).

Bunun yanında bakterileri, gram-pozitif, gram-negatif, spor oluşturan ve spor oluşturmayan olmak üzere alt bölümlere ayırabiliriz(Böhringer ve ark. 2000, Lindemann 2000, Menezes 2002, Ramachandran ve ark. 2004).

2.2. Antibakteriyel Maddeler

Antimikrobiyel madde, bakteri, küf, maya ve mantar gibi mikroorganizmaları öldüren (bakterisid) veya büyüme, çoğalma veya etkinliklerini engelleyen (bakteriyostatik) doğal, sentetik veya yarı sentetik kimyasal olarak tanımlanabilir.

Tekstillere antimikrobiyel özellik kazandırmak için pratikte her sınıftan kimyasal bileşik kullanılabilir. Günümüzde, EPA (U.S.A. Environmental Protection Agency-A.B.D. Çevre Koruma Ajansı) tarafından formülasyonları tescillenmiş 5.000' in üzerinde hem bakteri hem de mantarlara karşı güçlü etkinlik gösteren antimikrobiyel kimyasal madde olmasına karşın, bütün mikroorganizmalara karşı aynı derecede etkin kimyasal maddelerin sayısı oldukça azdır (Service 1998, Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002).

Antimikrobiyel maddeler, mikroorganizmalara karşı materyallerin korunması ve saklanması amacıyla binlerce yıldır kullanılmaktadır.

Dünya üzerinde mikroorganizmaları öldüren binlerce kimyasal madde bulunmaktadır. Bu maddeler, genellikle bitkisel ve hayvansal özler, arsenik, kurşun, kalay, civa, gümüş gibi doğal maddelerdir. Ancak bunların çoğu, insan ve çevre ye karşı yüksek derecede toksiktir. Bu nedenle, tekstil endüstrisinde kullanılacak bir antimikrobiyel madde sadece mikroorganizmaları öldürmekle kalmamalı, aynı zamanda kullanım ömrü boyunca güvenli olmalı, insan ve çevreye kari toksik olmamalı, tekstil materyalinin özelliklerini eksi yönde etkilememeli, etkisi kalıcı olmalı, istenmeyen mikroorganizmalara karşı seçici etkinliğe sahip olmalı, diğer bitim kimyasalları ve boyalar ile uyumlu şekilde kullanılabilmelidir (1, 2) (Service 1998, Seong ve ark. 1999, Lindemann 2000).

Antibakteriyel esaslı fonksiyonel tekstiller ile ilgili daha önce yapılan çalışmalardan önemlileri aşağıda özetlenmektedir:

Kulthong ve ark.(2010), gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel kumaştan yapay tere aktarılması konusunda yaptıkları çalışmada; antibakteriyel kumaştan yapay tere aktarılırken yapay ter insan derisine model olarak tasarlanmış emsalsiz bir çalışma olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada yapay tere aktarılan gümüş miktarının ilk kaplama esnasında kullanılan gümüş miktarına, kumaş kalitesine, pH ve yapay ter formülasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmanın gümüş moleküllerinin insan sağlığına etkilerinin inceleneceği bir araştırmada kullanılabilir olacağını belirtmişlerdir.

Marambio ve ark.(2010), gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel ve insan-çevre sağlığına etkilerini inceledikleri araştırmasında gümüş iyonlarının tek başına ya da çeşitli kombinasyonlarla kullanılması halinde baktericidal etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Bakterinin hücre membranının geçirgenliğini artırarak, hücrenin enerji ihtiyacını tetiklemekte, fosfat akışı olmakta, hücresel içerikler sızmakta ve DNA çoğalması kesintiye uğramakta olduğunu ifade etmişlerdir.

D. Puckett ve ark.(2009), nano yapıdaki titanyum yüzeylerin antibakteriyel özelliklerini araştırdıkları çalışmada; titanyum kaplı yüzeylerin ortopedik uygulamalarda kullanılıp kullanılmayacağını anlamaya çalışmışlardır. Laboratuvar şartlarında S. aureus, S. Epidermidis ve P. Aeruginosa bakterilerinin adhezyonunu düşürmeye çalışmışlar bakteri adhezyonunu düşürmek mümkün olmuştur. Vücuda implante edilen ortopedik bir malzemenin ömrünü uzatacak çalışmalara da destek verecek nitelikte olduğu belirtilmiştir.

Kathirvelu ve ark.(2008) yaptıkları bir çalışmada; ZnO'i, farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki HNO₃ ve titanyum tetra klorit ile başlayan hidrolitik bir reaksiyonla ürettikleri TiO₂ NP'leri ile kapladıkları kumaşların kendi kendini temizleme, antibakteriyellik ve UV koruma fonksiyonlarını araştırmışlardır. Hazırlanmış numune kumaşların kendi kendini temizleme etkinliklerinde değişiklik olmadığını ancak UV koruma etkinliğinin PES/Pamuk kumaşlarda %100 pamuklulara göre, dokuma kumaşlarda örmelere göre ve küçük NP'lerle kaplanan kumaşların daha büyük NP'lerle kaplanan kumaşlara göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Dokuma kumaşların örme kumaşlara, %100 pamuklu kumaşların PES/Pamuk kumaşlara göre ve küçük NP'lerle kaplanan kumaşların daha büyük NP'lerle kaplanan kumaşlara göre daha yüksek seviyede antibakteriyellik özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Her üç fonksiyon için incelendiğinde ZnO ve TiO₂ ile yapılan kaplamalarda TiO₂ kullanımının ZnO kullanımına göre daha avantajlı olduğu gözlemlenmiştir.

Zhang ve ark.(2008), yaptıkları bir çalışmada, gümüş iyonlarının yüksek organizmalar (insan dahil) için sitoksit ve genotoksit etki gösterdiğine dair sağlam kanıtlar bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Alay ve ark.(2007), tarafından yapılan bu çalışmada hedeflenen esas nokta, corona deşarji kullanılarak düşük konsantrasyondaki kimyasal bitim işlemlerinin yıkama vb. etkilere karşı dayanıklılığını arttırmaktır. Bu amaçla nano boyuttaki gümüş iyonları, coronalı ve coronasız olmak üzere farklı şekillerde kumaşa apliance edilmiştir. 30 yıkamadan sonra yapılan testler neticesinde, coronalı örnekteki gümüş konsantrasyonunun daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da coronalı kumaş numunesinin antibakteriyel aktivitesinde daha iyi sonuçlar alınmasını sağlamaktadır.

Palamutçu ve ark.(2007), tarafından yapılan bu çalışma; sektörde sıklıkla kullanılan gümüş, triklosan, diklorofenol, kuarter amonyum ve kitosan gibi antimikrobiyel etkinliği

bilinen kimyasalların, % 100 pamuklu kumaşlar üzerinde meydana getirdiği performans değişikliklerini ve antimikrobiyel aktivite miktarlarını karşılaştırmalı olarak incelemektedir. Bunun beraberinde çalışma, yukarıda belirtilen kimyasallarla üretilen antimikrobiyel kumaşların; 1, 5, 10 ve 20 yıkamadan sonraki antimikrobiyel performans değerlerini karşılaştırmalı olarak ortaya koymaktadır.

Morris ve ark. (1983), tarafından yapılan çalışmada alüminyum veya titanyum bileşiklerinin bağlandığı antibakteriyel ajanların, pamuklu kumaşlarla muamelesi ile antibakteriyel yüzeyler meydana getirilmiştir. Kumaşlar metal bileşiklerden bir tanesi ve oxytetracycline, tetracycline veya pyrrithione ile aynı ya da farklı banyolardan geçirilerek prosesin uygulandığı her antibakteriyel ajanın Staphylococcus aureus bakterisine karşı etkili olduğu belirtilmiştir. Tetracycline ile muamele edilmiş kumaşların bazıları 20 yıkamadan sonra bile antibakteriyel aktivite göstermeye devam etmektedir. Titanyum bileşiklerinin uygulanması sırasında karşılaşılan bazı problemler nedeniyle, alüminyum bileşiklerinin kullanıldığı örneklerin antibakteriyel aktiviteleri daha tatmin edici bulunmuştur.

2.3. Antibakteriyel Maddelerin Etki Mekanizmaları

Antimikrobiyel terimi, mikroorganizmalara karşı tekstil materyallerine değişken koruma dereceleri sağlayan geniş aralıktaki teknolojileri tanımlar. Bu tanımlamaya karşın, mikroorganizmaların saldırılarına karşı dirençli olmak her zaman antimikrobiyel etkinliğin sonucu değildir. Mikrobiyel büyümenin olmaması da her zaman iyi biyosid etkinliğin olduğunu göstermez. Özellikle birçok sentetik esaslı tekstil materyali, mikroorganizmaların saldırılarına yapısal olarak dirençli olmasına karşın biyosid özelliğe sahip değildir. Bu nedenle, antimikrobiyel etkinliği pasif etki ve aktif etki olmak üzere ikiye ayırabiliriz.

Pasif etkili materyaller, özel biyo aktif içeriğe sahip değildir. Tekstil üzerindeki mikrobiyel kolonizasyon, sadece lifin yüzey yapısı (nilüfer -lotus effect- etkisi veya mikro bölgesel yapısal yüzeyler) tarafından engellenir ve mikroorganizmaların hücre yapıları etkilenmez. lif yüzeyine tutunması önlenir. Bu durum (yüzeye tutunamama etkisi), mikroorganizmaların yaşam koşulları üzerinde olumsuz bir etkiye neden olur.

Aktif kimyasal madde ile işlem görmüş materyaller, mikroorganizmaların hücre zarını veya içerisindeki organellerini etkileyen spesifik antimikrobiyel maddeler içerir (Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002, Ramachandran ve ark. 2004).

Antimikrobiyel aktif maddeler, farklı mekanizmalarla etki gösterirler. Doğru seçim yapabilmek için kullanılan antimikrobiyeller arasındaki farklılıkların anlaşılması önemlidir. Antimikrobiyel etki için, üç temel mekanizma geliştirilmiştir:

- i. Yüzeyden salınım (konvensiyonel antimikrobiyeller)
- ii. Yüzey ile bağlanma
- iii. Yeniden oluşturma (rejenerasyon)

Antimikrobiyellerin çoğunluğu, yüzeyden salınım mekanizması ile etki gösterirler. İster bitim işlemi ile kumaşlara uygulansın, ister lif içerisine ekstrüde olsun, isterse de bir binder içerisine yerleştirilsin, salınım yapan antimikrobiyellerin yapacağı işlev aynıdır.

Bütün durumlarda, tekstil yüzeyinden antimikrobiyel madde yayılır, öldürücü bir alan veya engelleme bölgesi oluşturur ve bu alan içerisine gelen mikroorganizmalar yok edilir. Bu tip antimikrobiyel maddeler, uygulamadan sonra yüzeyden salınım yaparak çalışma süreleri boyunca yavaşça etkinliklerini kaybettiklerinden dolayı tekstil yüzeyi üzerindeki aktif madde miktarı zamanla azalır ve etkin olamayacağı seviyeye iner. Bu durumda, mikroorganizmalar antimikrobiyellere karşı direnç kazanırlar ve mutasyon yardımıyla mikroorganizmaların daha güçlü bir soy oluşturma olasılığı artar. Sürekli salınım nedeniyle işlemin yıkamaya karşı dayanımı sınırlıdır. Kullanım ömrü ve kalıcılık etkilerinin yanında, tekstillerde kullanıldığında deriyle temas ettiklerinden ve normal deri bakterilerini olumsuz etkilediklerinden döküntü, kaşıntı ve diğer deri tahrişlerine neden olabilecek yan etkilere de sahiptirler. Konvensiyonel (bağ yapmayan) antimikrobiyel maddeler, genellikle spesifik organizmalara karşı etkili olup geniş spektruma sahip değildir. Örneğin, birkaç bakteri türü üzerinde etkili olmalarına rağmen teorik olarak tüm bakterilere karşı etki gösterdikleri kabul edilse bile küf, maya ve mantarlara karşı etkili değildirler. Güvenlik ve toksikolojik açıdan bu tip antimikrobiyeller ile çalışırken dikkatli olunmalıdır. Örneğin, pek çok organo kalay esaslı antimikrobiyel kimyasalın hem çevre hem de uygulamayı yapan kişiler ve tüketiciler üzerinde olumsuz etkileri vardır (Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Yüzey ile bağlanma mekanizmasında antimikrobiyel madde, polimerizasyon sonrasında tekstil yüzeyi ile moleküler bağ yaptığından yüzeyden uzaklaşmaz (salınım yapmaz) ve engelleme bölgesi oluşturmaz. Böylece, mikroorganizmaların adaptasyonuna neden olan koşullar ortaya çıkmaz. Antimikrobiyel maddenin etkili olabilmesi için, tekstil ile mikroorganizmaların temas halinde olması gerekir ve sadece yüzeye temas eden mikroorganizmalar yok edilir. Temas sonucu antimikrobiyel madde öncelikle hücre membranını keser, daha sonra pozitif yükü yardımıyla hücre içerisindeki biyokimyasallara elektrik akımı vererek mikroorganizmayı öldürür. Antimikrobiyel madde, zamana bağlı olarak yüzeyden uzaklaşmadığından ve hücre zarına etki ederek mikroorganizmayı yok ettiği için etkin madde miktarı azalmaz, etkinlik kaybolmaz ve işlem kalıcı olur. Antimikrobiyel madde, materyal üzerinde kaldığından deri florasına geçmez, dolayısıyla deride bulunan normal bakterileri etkilemez, kaşıntı veya tahrişlere neden olmaz. (Sun ve Xu 1998, Sun ve Xu 1999, Sun ve Xu 1999, Kim ve Sun 2001).

Tekstil bitim işlemlerinde daha çok kontrollü salınım mekanizması ile çalışan kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Örneğin, kuaterner amonyum tuzları, fenolik bileşikler, poliaminler ve triklosan gibi kimyasal maddeler, salınım prensibine göre çalışır ve yüzeyden salınım yapar, lifin dışına doğru serbest kalır ve bir engelleme bölgesi oluşturur. Bu tür antimikrobiyel maddeler, çok katlı malzemeler içerisinde geniş koruyucu bir bölge oluşturmakla birlikte yüzeyden bırakıldıkları için etkilerini yitirirler. Gümüş ve kuaterner silanlar gibi antimikrobiyeller ise dışarıya bırakılmadan, salınım yapmadan ve engelleme bölgesi oluşturmadan tekstil yüzeyinde kalır. Sonuç olarak, seçilecek antimikrobiyel madde tipi çoğunlukla hangi lif çeşidinin korunacağına bağlıdır. Poliester, poliamid ve polipropilen gibi hidrofobik lifler için sadece lif yüzeyi, pamuk, rayon ve liyosel gibi hidrofil lifler için ise nemin bulunduğu bölgeler korunmalıdır (2, 3, 4) (Rowell ve Young 1978, Menezes 2000, Kim ve Sun 2001, Thiry 2001, Holme 2002).

2.4. Antibakteriyel Etkinliğin Test Edilmesi

Antimikrobiyel işlemin etkinliği belirlenirken, bakterilerin ve mantarların belirli türlerine karşı etkinlik değerleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Kullanılacak test yöntemine karar vermeden önce, kalitatif verilerin mi yoksa kantitatif verilerin mi gerekli olacağı, ürünün nerede kullanılacağı ve kullanım amacının ne olacağı, kullanım süresi boyunca ürünün yıkanıp yıkanmayacağı ve yıkamadan önce ve sonra etkinlik testi yapılıp yapılmayacağı, antimikrobiyel işlemin ne olacağı, ürünün hangi özelliklere sahip olacağı, diğer antimikrobiyellere göre sıvı ve katı absorpsiyonunu önleyecek bölgesel işlemler görüp görmediği soruları dikkate alınmalıdır (1, 2, 3).

Antimikrobiyel etkinliğin kanıtlanması için çok farklı test yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde en yaygın kullanılan test yöntemleri aşağıdaki gibidir:

- Agar salınım testi
- Kantitatif belirleme testi
- Toprağa gömme testi
- Nem odası testi
- Tortu (kirlenme) testleri (Ramachandran ve ark. 2004).

Antibakteriyel etkinliği belirlemek için yapılan tüm testler, mikroorganizma popülasyonundaki azalmanın hesaplanması temeline dayanmaktadır. Bu testler, kalitatif (agar temeline dayanan engelleme bölgesi testleri) ve kantitatif (bakteri sayım testleri) olmak üzere iki gruba ayrılır. Kalitatif test yöntemi olarak, genelde AATCC 147 ve kantitatif test yöntemi olarak da AATCC 100 ve SNV195- 920 ve 921 testleri seçilir. Her iki test yönteminde aktif maddenin antimikrobiyel etkinliği değerlendirilirken, bitim işlemi uygulanmış ve uygulanmamış örnekler ile birlikte kontrol materyalinin de aynı işlemlerden geçirilmesi gereklidir. Kontrol materyalleri, test edilecek materyaller ile benzer yapı ve kimyasal kompozisyona sahip olmalı ve herhangi bir antimikrobiyel bitim işlemi görmemiş olmalıdır (Mucha ve ark. 2002).

Agar temeline dayanan kalitatif testler, salınım yapan antimikrobiyel bitim kimyasallarının belirlenmesi için yapılan ön testlerdir. Buna karşın, salınım yapmayan bitim kimyasalları ve tekstil materyalleri için uygun değildir. Kalitatif yöntemlerde, engelleme bölgesinin genişliği ölçülerek değerlendirme yapılır. Bu yöntem kullanılarak tekstil materyalleri için temel sonuçlar elde edilebilir. Test örnekleri ve işlem görmemiş kontrol örnekleri, nutrient agar plakası üzerine yerleştirildikten sonra bakteri çözültüsü tekstil materyali üzerine aşılanır. Nutrient agar plakalar, 370C' de 18-24 saat boyunca mikroorganizmaların gelişmesi için etüvde bekletilir. Antimikrobiyel etkinlik, işlem görmüş örneğin çevresindeki engelleme alanının genişliği ölçülerek bulunur. Bu değer, antimikrobiyel etkinliğin kantitatif değeri olarak düşünülmemelidir. Karşılaştırma yapmak amacıyla işlem görmemiş kontrol örneği üzerinde veya çevresinde de mikroorganizma gelişimi incelenir. Kalıcı bitim işlemi, kumaş üzerinde küçük bir engelleme bölgesi oluşturarak gelişmeyi önlerken, geniş engelleme bölgesi işlemin kalıcı olmayacağını gösterir. En fazla kullanılan kalitatif test yöntemi, AATCC 147 ve Swiss Test SNV 195-920' dir. AATCC 147 and 174 test yöntemleri, hidrofilik tekstil

materyallerinde kullanılan ve yüzeyden salınım yapan antimikrobiyel kimyasalların testlerinde iyi sonuçlar verir. Hidrofobik tekstiller ve yüzeyden salınım yapmayan antimikrobiyeller için, ASTM, ISO, JSA ve IBRG' de çok daha karmaşık test yöntemleri mevcuttur(Service 1998, Lindemann 2000, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Antimikrobiyel etkinliğin objektif değerlendirilmesi, işlem görmemiş ve işlem görmüş materyallerdeki bakteri sayıları arasındaki farkın hesaplandığı belirleme testi kullanılarak yapılır. Kantitatif yöntemlerde, uygun temas süresinden sonra yasayan mikroorganizmaların sayısına bakılır. Test koşullarına göre, Shake Flask yöntemi uygulandığında numune daha büyük miktarlarda mikroorganizma kültürüne daldırılırken, AATCC 100 yönteminde daha az miktarda mikroorganizma kültürü kullanılmaktadır.

Aktif materyalin antimikrobiyel etkinliğinin derecesi, spesifik antimikrobiyel etkinlik ve genel antimikrobiyel etkinlik terimleri ile tanımlanır. Hem toplam etkinliği hem de spesifik antimikrobiyel etkinliği değerlendiren ilk yöntem, JIS L1902 Japon standardidir. Daha sonra bu yöntem modifiye edilerek Hohenstein Test Yöntemi oluşturulmuştur. Burada genel etkinlik, bakterisid etki olarak değerlendirilir ve işlem görmemiş materyal (referans) üzerindeki başlangıçtaki bakteri sayısı ve 18 saat inkübasyondan sonra işlem görmüş materyaldeki (örnek) bakteri sayısı arasındaki fark temel alınır. Spesifik antimikrobiyel etkinlik ise bakteriyostatik olarak değerlendirilir ve 18 saat inkübasyondan (mikroorganizmanın kuluçka-gelişme büyüme dönemi) sonra işlem görmemiş materyal (referans) ve işlem görmüş materyaldeki (örnek) bakteri sayıları arasındaki fark temel alınır. Bakteri sayıları logaritmik olarak verilir. Her iki terim (genel etkinlik/özel etkinlik ve bakteriyostatik/bakterisid) kavram olarak çok farklıdır ve birbirlerinin yerine kullanılamaz.

AATCC 100 test yöntemi gibi bakteri sayım testleri teknik olarak oldukça zordur ve çok zaman alıcıdır. Bununla birlikte, antibakteriyel işlemin etkinliğini sayısal değer olarak verir. Bu testte, tekstil örnekleri sulu nutrient çözeltisindeki bakteriler ile aşılanır. 24 saat mikroorganizma gelişiminden sonra bakteriyel etkiyi durdurmak için tekstil materyali nötralize işlemine alınır ve daha sonra hayatta kalan bakteriler sayılır.

Sonuç olarak yukarıda açıklanan test yöntemleri, antimikrobiyel kimyasalın etki mekanizmasına ve tekstil materyalinin hidrofobik veya hidrofilik doğasına bağlı olarak seçilir. Temas süresinden sonra tekstil materyalinin test edilmesi sonucu 3 biyoaktivite durumu söz konusudur:

1. Başlangıç mikroorganizma popülasyonunda önemli miktarda artış,
2. Temas süresinin başlangıcında kontrol örneği ile antimikrobiyel ürünün bakteri gelişiminin önlenmesi açısından karşılaştırılması
3. Temas süresinin başlangıcında aşılanan bakteri sayısının azalması.

Buradaki 2 ve 3. durumlar, biyoaktif ürünün antimikrobiyel etkisini gösterir ve bu iki performansı ayırt etmek için biyostatik ve biyosid terimleri kullanılır.

% Bakteri azalması aşağıdaki formül kullanılarak belirlenir:

$$\text{Bakteri azalma oranı (\%)} = [(B - A) / B] \times 100$$

A = 24 saat sonraki CFU/ml (mililitrede oluşan bakteri koloni sayısı)

B = "0" temas süresindeki CFU/ml (mililitrede oluşan bakteri koloni sayısı)

Burada hesaplanan % oran ne kadar yüksek ise antibakteriyel etkinlik de o kadar yüksek demektir (Service 1998, Lindemann 2000, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

2.5. Antibakteriyel Etkinliğin Test Edilmesinde Kullanılan Mikroorganizmalar

Tekstil materyalleri, antimikrobiyel etkinliği belirlemek için çeşitli mikroorganizmalar (özellikle bakteri ve mantarlar) ile etkileşime sokulur. Bu amaçla kullanılan gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler Tablo 2.1.' de belirtilmiştir.

İşlem görmüş tekstil materyallerinin antibakteriyel etkinliklerini test etmek amacıyla birçok yöntemde gram-pozitif *Staphylococcus aureus* ve gram-negatif *Klebsiella pneumoniae* veya *Escherichia coli* bakterileri kullanılır. Hastalık yapıcı gram-pozitif bir bakteri olan *Staphylococcus aureus*, hastanelerde çapraz enfeksiyonların ana nedeni olarak dikkate alınmaktadır. Aynı zamanda, yanıklara bağlı oluşan yaralarda yaygın şekilde görülen gram-negatif *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri en çok sıkıntı yaratan mikroorganizmalardır.

Yapılan çalışmalarda, cerrahi enfeksiyonlara %19 oranında *Staphylococcus aureus* ve %11 oranında da *Escherichia coli* bakterilerinin neden olduğu saptanmıştır (Rowell ve Young 1978).

Tablo 2.1. Antimikrobiyel etkinliğini belirlemek için kullanılan mikroorganizmalar

Bakteri türü	Açıklama	Son kullanım
<i>Staphylococcus aureus</i>	Patojenik, iltihaplı enfeksiyonlara neden olur	Hijyenik, tıbbi
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	Parazitik, vücut kokusuna neden olur	Estetik
<i>Corynebacterium diphtheroides</i>	Patojenik olmayan, vücut kokusuna neden olur	Estetik
<i>Brevibacterium ammoniagenes</i>	Ürealitik, çocuk bezi kızarıklıklarına neden olur	Hijyenik
<i>Streptococcus pneumoniae</i>	Bakteriyel zatürreye neden olur	Tıbbi
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Vereme neden olur	Tıbbi
<i>Escherichia coli</i>	İdrar yolu enfeksiyonlarına neden olur	Tıbbi, estetik
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Zatürre ve diğer enfeksiyonlara neden olur	Tıbbi
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Yaralanma ve yanıklar sonrası oluşur	Tıbbi
<i>Proteus mirabilis</i>	Çürümüş materyallerde bulunur, idrar yolu enfeksiyonlarına neden olur	Tıbbi, hijyenik
<i>Salmonella typhosa</i>	Tifo atesine neden olur	Tıbbi
<i>Shigella dysenteriae</i>	Basil ile bulaşan dizanteriye neden olur	Tıbbi

3.GEREÇ VE YÖNTEM

3.1.GEREÇ

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kumaş

Yapılan denemelerde; materyal olarak pamuk lifinin özellikleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1.Çalışmada Kullanılan Kumaş Özellikleri

Kumaş	Lif İçeriği	Kumaş	Örgü Tipi	Sıklık Çözümlü/cm- atki/cm	Gramaj (g/m ²)
Pamuk	%100	Dokuma	Dimi 3/1 Z	31tel/cm- 22tel/cm	336,79

Denemelerde kullanılan pamuklu kumaş, BOSSA'dan temin edilmiştir.

Çalışmada antibakteriyel özellik sağlamada materyal olarak nano ve mikro partikül büyüklüğünde bakır(I)oksit ve bakır(II)oksit kullanılacaktır. Bakır ve oksitleri hakkında kısaca bilgi verecek olursak:

Bakır; atom ağırlığı:63.54, yoğunluğu:8.92, erime noktası: 1088°C,kaynama noktası:2360 °C, değerlikleri: +1, +2, izotopları ise; 63(%68),66(%32) olan bir elementtir. Bakır insanların bildiği en eski metal olup doğada en çok oksit ve sülfürlü bileşikler CuFeS₂ (Kalkoprit) şeklinde ve bazen de element olarak bulunmaktadır.

Eser miktarda bakır tuzları bütün organlarda bulunur. İnsan kanında litrede 0.8mg Cu⁺² iyonları vardır. İdrarda da aynı miktarda Cu⁺² iyonları bulunur. Bakır tuzları insanlar için hemen hemen hiç zehirli değildir.

Açık kırmızı renkli görel olarak yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Havada oldukça yavaş ve yüzeysel olarak Cu₂O'e yükseltgenir.CO₂ etkisi ile bazik karbonat verir. Bakır, gerilim sırasındaki konumundan anlaşılacağı gibi yalnız yükseltgen asitlerde (HNO₃ v.b.) ve derişik sülfat asidinde çözünür.

Bakır(I) bileşikleri suda çözünmezler, kararlı değildirler. Kolayca Cu-II haline yükseltgenirler. Oksit ve sülfürü dışında bütün Cu(I)bileşikleri renksizdir. Cu(II) bileşikleri, susuz halde renksiz, sulu çözeltide veya kristal suyu bulunan bileşiklerde mavi ya da yeşil renklidir.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Bu çalışmada kaplama kimyasalları olarak; iki farklı poliüretan binder, iki farklı yapıda çapraz bağlayıcı, kaplama patında oluşan köpüğü kesmek için bir köpük kesici, kaplama patına ilave ettiğimiz bakır oksit partiküllerinin pat içerisinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla bir emülsiyeye, dispersiyon malzemesi; patın akıcılığını ayarlamak için bir kıvamlaştırıcı madde kullanılmıştır.

Tablo 3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Ürün Adı (Ticari İsmi)	PU 1330
Kimyasal Yapısı	Yüksek konsantrasyonlu, sulu alifatik polyester poliüretan dspersiyonu, anyonik
Özellikler	<ul style="list-style-type: none">-Hafif yapışkan yüzeye sahip, çok yumuşak ve yüksek derecede elastik kaplamalar içinBeyaz, sütümsü dispersiyon- Özgül ağırlığı, 25°C' de yaklaşık 1.1 g/cm³- pH değeri yaklaşık 7.5 - 9- Çok yumuşak, elastik ve saydam filmler oluşturur- Sararmaya dayanıklıdır- Mamule çok iyi adhezyonu vardır- Köpük aplikasyonu ile uygulandığında dökümlü tutum verir- Yıkama ve kuru temizlemeye dayanıklı efektler sağlar
Ürün Adı (Ticari İsmi)	AD 7005
Kimyasal Yapısı	Polisiloksan bileşiği, nonyonik
Özellikler	<ul style="list-style-type: none">-Sütümsü, viskoz sıvı-Özgül ağırlığı 20 °C'de yaklaşık 1g/cm³pH = 5-6- Kaplama patlarında katkı maddesi olarak kullanılır-Sert su tuzlarına dayanıklı-Zayıf alkalilere dayanıklı-Yıkamaya dayanıklı
Ürün Adı (Ticari İsmi)	DA 3100
Kimyasal Yapısı	Yağ alkol etoksilatları ve polisiloksan bileşiği, noniyonik
Özellikler	<ul style="list-style-type: none">-Kaplama patında köpük önleyici-Elektrolitlere karşı yüksek direnç

	-Mükemmel köpük önleyici etkisi -Çok katmanlı kaplamalarla birlikte adhezyon sorunu olmaz -pH 11'e kadar alkaliye dayanıklı
Ürün Adı (Ticari İsmi)	AD 7080
Kimyasal Yapısı	Alkil alkol, etoksilat
Özellikler	-Emülsiyeye, dispersiyon malzemesi -Kaplama pastasının akıcılık özelliğini geliştirir
Ürün Adı (Ticari İsmi)	TH 5020
Kimyasal Yapısı	Nötralize edilmiş poliakrilat, anyonik
Özellikler	- Sulu polimerik dispersiyonlar için sentetik kıvamlaştırıcı - Az kullanım miktarlarında yüksek viskozite elde edilir - Su içinde hızlı şişer, güçlü kıvamlaştırma etkisi vardır - Kıvamlaşmış patların tekrar kıvamını artırmada rahatlıkla kullanılabilir - Tuşeyi geriye götürmez.

3.1.3.Çapraz Bağlayıcılar

Bu çalışmada; antibakteriyel işlem görmüş pamuklu kumaşların etkinliklerinin iyileştirilmesi ve yıkamalar karşı dayanımlarının artırılması amacıyla kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanan işlem reçetelerinde poliüretan ve polisiloksan bazlı binderler ile birlikte çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır.

Tablo 3.3. Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar ve Özellikleri

Çapraz Bağlayıcı Adı	Molekül Şekli	Fonksiyonel Grubu	Formülasyonu	Firma
FX 8011(bloke izosiyanat)	$R-N=C=O$	-NCO	-	Rudolf Duraner

Glicid metakrilat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	-	C ₇ H ₁₀ O ₃	Sigma Aldrich
----------------------	--	---	---	------------------

3.1.4. DeneYlerde Kullanılan Aletler ve Cihazlar

Çalışmada ön terbiye işlemi yapılan %100 pamuklu dokuma kumaş kullanılmıştır.

Kumaşlara kaplama yöntemiyle yapılan antibakteriyel bitim işlemleri, Denge Kimya Laboratuvarı'nda Ataç marka laboratuvar tipi kaplama makinesinde gerçekteşirilmifitir. Kaplama işlemleri sonrasında kumaların kurutma ve kondenzasyon işlemleri, Ataç marka etüvde yapılmıştır.

Kaplama yöntemiyle yapılan antibakteriyel bitim uygulamalarının yıkamaya karşı dayanıklılığını belirlemek amacıyla işlem gören kumaşlar Denge Kimya Tekstil Laboratuvarı'nda bulunan Beko 2612C marka çamaşır makinesi ile yıkanmıştır.

Ham ve kaplama yapılan dokuma kumaşların mukavemet ölçümleri, Denge Kimya Tekstil Laboratuvarı'nda bulunan 4301 Model Instron mukavemet test cihazında yapılmıştır.

Kaplama yöntemine göre antibakteriyel nano ve mikro tanecik büyüklüğündeki bakır oksit partikülleri, poliüretan, polisiloksan bazlı binderler ve çapraz bağlayıcılar ile yapılan işlemler sonrasında, kumaş ve lif yüzeylerinde kimyasal madde yerleşimlerinin karşılaştırılması, lifler ve kimyasal maddeler arasında oluşan çapraz bağlanmaların belirlenmesi ve lif yüzeylerinde oluşan morfolojik değişimlerin incelenmesi amacıyla NKÜ-Nabiltem' de 5000 büyütme oranında SEM görüntüleri alınmıştır. Çalışmada, 300.000 kez büyütme yapabilen ve 10 nanometre ayırt etme gücüne sahip Jeol JSM 6060 marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. .

Çalışmada kullanılan kaplama patlarının ve antibakteriyel bakır oksit partiküllerinin molekül yapılarının açıklanması amacıyla kaplama kimyasallarından ve kaplama yapılan kumaşlardan alınan FTIR analizleri, NKÜ-Nabiltem' de numunelerin taranması ile alınmıştır.

AATCC Test Yöntemi 100-1999 ile yapılan antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesine yönelik testler, Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Bölümü Bakteriyoloji Laboratuvarı'nda antibakteriyel test teklifi alınarak gerçekteşirilmifitir.

3.1.5. Antibakteriyel Değerlendirmelerde Kullanılan Test Organizmaları

Hastalık yapıcı gram-pozitif bir bakteri olan *S. aureus*, hastanelerde çapraz enfeksiyonun ana nedenlerinden olup en sik değerlendirilen bakteri örneklerinden

biridir. Aynı zamanda, cerrahi enfeksiyonlara %19 oranında *S. aureus* ve %11 oranında da *E. coli* neden olduğundan antibakteriyel değerlendirmelerde test organizması olarak gram-pozitif *S. aureus* (ATCC 6538) ve gram-negatif *E. coli* (ATCC 35218) bakterileri seçilmiştir.

3.1.6. Kumaşlara Uygulanan Testler

Proje çalışmasında numune kumaşlara (işlem görmüş ve görmemiş) Tablo 3.4 'de verilen testler uygulanmıştır.

Tablo 3.4 Çalışma Kapsamında Numune Kumaşlara Uygulanan Testler

Test Tipi	Test No	Test Adı	Test Standardı
Fiziksel	1	Antibakteriyel Aktivite Tayini	ASTM E2149-01
	2	Kopma Mukavemeti	TS EN ISO 13934-1
	3	Yırtılma Mukavemeti	TS EN ISO 13937-1

Kumaş numunelerinde sağlanan antibakteriyellik etkisinin yıkamaya karşı dayanıklılığı tekrarlı yıkamalarla test edilmiştir. Yıkamalar 30°C'da 40 dak. 4 g/L ECE fosfatsız referans deterjan kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.6.1. Antibakteriyel Aktivite Tayini

Tekstil ürünlerinde antimikrobiyal etkinliğin belirlenmesi için genel olarak difüzyon agar yöntemi (yarı kantitatif), kantitatif yöntem ve bozulma yöntemi kullanılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan yöntemler AATCC 147 difüzyon agar yöntemi ve AATCC 100 kantitatif analiz yöntemidir. Uluslararası alanda tekstil ürünlerinde antimikrobiyal etkinliğin belirlenmesi için kabul görmüş olan standart ISO 20743 standardıdır. Bu standart mevcut kullanılmakta olan yöntem ve standartların yetersiz kaldığı durumlarda teknolojik, ekolojik ve dermatolojik beklentilerin değerlendirildiği bir standarttır.

Proje çalışmasında kumaş numunelerine antibakteriyel maddenin aktivite derecesini tayin etmek için AATCC 100 test metodu uygulanmıştır.

AATCC 100 test metodunda tekstil numunelerinde bulunan antibakteriyel maddenin aktivite derecesini kantitatif olarak tayin etmek için uygulanmaktadır. Kantitatif değerlendirme tekstil ürünlerinde kullanılan antibakteriyel maddenin, bakteriler üzerinde etkili olup olmadığı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu standartta numuneler yaklaşık alanı 1cm² olacak şekilde kare olarak hazırlanır. Aynı büyüklükte kesilen numuneler 121 °C sıcaklık ve 1,5 atm basınçta 15 dakika süre bekletilerek steril hale getirilmektedir. Test numunesi ile beraber, işlem görmemiş numune ve antimikrobiyal aktivitesinden emin olunan bir kontrol numunesi beraber çalışılmalıdır. Ekimi yapılan numuneler 37 °C 'de 48 saat bekletilir.

Numune içeriğinde 10⁵ /ml yoğunlukta mikroorganizma bulunan 1 ml çözelti ile ıslatılır. Vida kapaklı tüpler içinde gerçekleştirilen kumaş-organizma temas süresi deney planında belirlenen süre kadar devam ettirilir. (bu çalışmada 1 saat ve 24 saatlik temas sürelerinde çalışılmıştır.) Vida kapaklı tüpten çıkarılan kumaş numunesi daha sonra nötralizasyon çözeltisi içine atılır, iyice karıştırılır. Nötralizasyon çözeltisi belli dilüsyonlara seyreltilerek katı besi yeri üzerine ekim yapılır. Bu işlemin amacı bakteri sayısını sayılabilecek düzeye indirmektir. Ekim yapılan tüm petriyerler 37 °C 'de 48 saat etüvde bekletilir. 48 saat sonra sayım yapılır ve değerlendirilir.

İlgili dilüsyonlardaki üreme miktarları üreyen koloni sayısının dilüsyon oranı ile çarpılması sonucu elde edilmiştir. İlgili antimikrobiyal maddenin etkinlik değerini % olarak hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılmaktadır.

Antibakteriyal işlemdeki % azalma aşağıdaki formüle göre hesaplanır. (AATCC 100)

$$R(\%) = 100 (B-A)/B , (1)$$

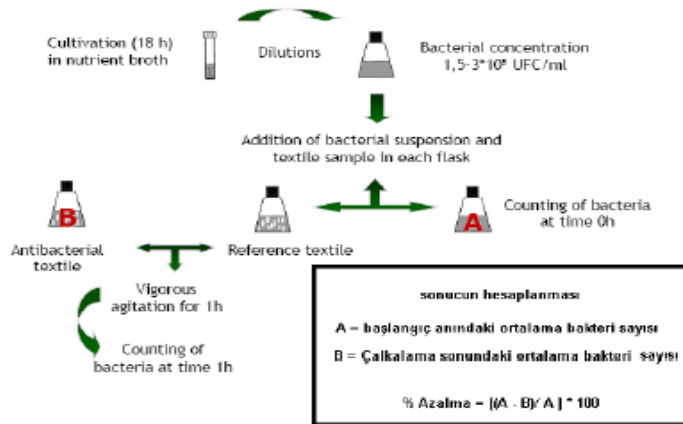
Burada,

R = oransal azalma,

B = başlangıç anında numune ile temas etmiş olan çözeltideki organizma sayısı

A = numune ile temas etmiş olan nötralizasyon çözeltisi içinde bulunan organizma sayısı

ASTM E2149-01 standardına [8] göre yapılan shake flask metodu (dinamik çalkalama şişesi) (Şekil 3.1) nitel sonuç veren bir test yöntemidir. Bu test yöntemi, migrasyona uğramayan antimikrobiyal ürünlerle işlem görmüş kumaşın, dinamik koşullar altında mikropların büyümesine karşı gösterdikleri dirençleri ölçmek için dizayn edilmiştir. Bu testte içinde numune kumaş bulunan solüsyonda başlangıç anındaki bakteri sayısı ile bir saatlik çalkalama sonucundaki bakteri sayıları oranlanmaktadır. Elde edilen oranın azalma yönünde olması numune kumaş ile yapılan çalkalama işleminin solüsyon içindeki ortalama bakteri sayısında azalmaya neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Shake flask test metodu

Şekil 3.2' de shake flask yöntemi ile yapılmış olan ölçümlerden bir örnek resim yer almaktadır. Çalkalama sonucu elde edilen dilüsyonun farklı konsantrasyonlar için ortamda çoğalan organizma kolonilerinin sayısını belirlemek için yapılmış olan ekimler görülmektedir. Ekim yapıldıktan sonraki 1 saat ve 24 saat sonunda ortamdaki canlı organizma sayılarındaki değişimin azalma yönünde olduğu, yani antimikrobiyal tekstil ürünü sayesinde ortamdaki organizma sayısında azalma olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.2. Shake flask yöntemi ile yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlar için organizma çoğalmasının değişimi

Pamuklu kumaşların antibakteriyel aktivitesi; gram-pozitif bakteri olan *Staphylococcus aureus* (S.aureus) ve gram-negatif bakteri olan *E.coli* olmak üzere 2 farklı bakteri kullanılarak tespit edilmiştir.

3.1.6.2.Kopma Mukavemeti

Kaplamalı ve lamine kumaşların çekme özelliklerinin belirlenmesi için uygun kapasiteli bir çekme cihazında test yapılmaktadır. Farklı konstrüksiyonda, kaplama maddesi ve hammaddeye sahip kumaşlar standart atmosfer koşullarında kondisyonlanarak testler gerçekleştirilmektedir.

Kaplanmış kumaşların deformasyon altındaki davranışları özellikle kaplama sonrası sertleşmeleri sebebiyle, değişmektedir. Kumaşın özellikle çözgü yönünde eğilme rijitliğini ve gerilme modülünü arttırmaktadır.

Kopma mukavemeti tayini dokunmuş kumaşlara uygulanan bir test olup, projede şerit metoduna göre TS EN ISO 13934-1 metoduna göre ölçülmüştür. Bu metoda göre; kopmadaki uzaması ölçüm uzunluğunun %75'inden az olduğu için çeneler arası mesafe 20 cm'e ayarlanmıştır. Kullanılan çenelerin eni en az 6 cm olmalı, deney parçasının eninden az olmamalıdır. Deneye başlamadan önce kaplama yapılan kumaş numuneleri en az 24 saat süre ile kondisyonlanarak standart atmosfer koşullarında nem dengesine getirilmiştir. Hazırlanan deney numunesi çeneleri ortalayacak şekilde

çekme cihazının çenelerine yerleştirilmekte ve deneye başlamadan önce kumaş numunesinin kütlesi 336,79 g/m² olduğundan; numuneye 5 N'luk bir ön gerilme kuvveti uygulanmıştır. Numune çenelere yerleştirildikten sonra çekme cihazındaki hareketli çene harekete geçirilmekte ve deney parçası kopma noktasına kadar uzatılır. Deney numunesi koptuktan sonra Newton cinsinden maksimum kuvvet belirlenmiştir. Her bir kaplama numunesinden biri çözgü diğeri atkı yönünde 5'er adet numune hazırlanmıştır. Her bir kaplama numunesi için ortalama kopma mukavemeti bulunmuştur.

3.1.6.3.Yırtılma Mukavemeti

Yırtılma mukavemeti, kumaşın dayanıklılığı ve performansı için dikkate alınan temel özelliklerdendir.

Kaplamanın, kumaşın özelliklerini değiştiren, özellikle çözgü yönünde kumaşın eğilme rijitliğini ve gerilme modülünü arttıran bir işlem olması sebebiyle, kumaşın yırtılma mukavemeti üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Eğer kumaş rijit ve sert bir yapıya sahipse, kumaşa bir kuvvet uygulandığında iplikler birer birer kopar ve yırtılma mukavemeti düşmektedir. Kumaşın yapısına nüfuz eden ve iplikleri bir arada tutan kaplama maddesi genellikle yırtılma mukavemetinin düşmesine ve kumaş sertliğinin meydana gelmesine sebep olmaktadır.

Eğer iplikler uygulanan yırtılma kuvveti altında bir araya gelip hareket ederlerse, birkaç ipliğin beraber kopmasına rağmen daha yüksek yırtılma mukavemeti sağlamaktadır.

Projede üzerinde önceden kesilmiş bir çentik bulunan dikdörtgen şeklinde hazırlanan kaplama yapılan numune, bir sarkaç tarafından yırtılma mukavemetine ISO 13937-1 metoduna göre tabii tutulmuştur. Cihazda sabit çene cihaz kaidesinde, hareketli çene ise yerçekimi etkisi ile aşağıya doğru serbest salınım yapabilen bir sarkaca tutturulmuştur. Test numuneleri 10cm boyunda 7,5 cm eninde hazırlanmıştır. Çözgü yönü için numunenin kısa kenar tarafı atkı ipliklerine paralel, atkı yönü için çözgü ipliklerine paralel olarak alınmalıdır. Numunenin alt orta kısmından 1,5 cm'lik bir çentik numune alete yerleştirildikten sonra aletin bıçağı ile yapılmaktadır. Atkı ve çözgü yönünde 5 ayrı deney yapılarak, elde edilen değerlerin ortalaması yırtılma mukavemetini verir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kaplama Yöntemi İle Yapılan Denemeler

Bu deneysel çalışmada, silindir üstü bıçak kaplama tekniği ile dokuma kumaşlarda tek yüz (ön yüz) kaplama yapılmıştır. Çalışmada, kullanılan poliüretan binder tipi, 0,1 mm kaplama kalınlığı, kaplama bıçağının kumaş yüzeyi ile yaptığı 90⁰ 'lik açı ve antibakteriyel özellik kazandırmada kullanılan nano ve mikro partikül büyüklüğündeki bakır(I) oksit ve bakır(II)oksit bileşikleri değişken olarak kabul edilmiştir. Kaplamada dokuma yüzey üzerine uygulanan bağlayıcı madde liflerin birbirine tutunmasını sağlayarak; pamuklu dokuma kumaşa anti-bakteriyel özellik kazandırmaktadır.

3.2.1.1. Çapraz Bağlayıcı Denemeleri

Bu deneysel çalışmada, selüloz molekülleri ile çapraz bağ oluşturma ve antibakteriyel etkinlik sağlama özelliklerinden yararlanmak amacıyla çapraz bağlayıcı olarak bloke izosiyanat ve glicidmetakrilat bazlı çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Bu apraz bağlayıcılar ile antibakteriyel etkinliğin yıkamalara karşı dayanımlarının arttırılması hedeflenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kaplama Yöntemi İle Yapılan Denemeler

4.1.1. Antibakteriyel Kaplama Denemeleri

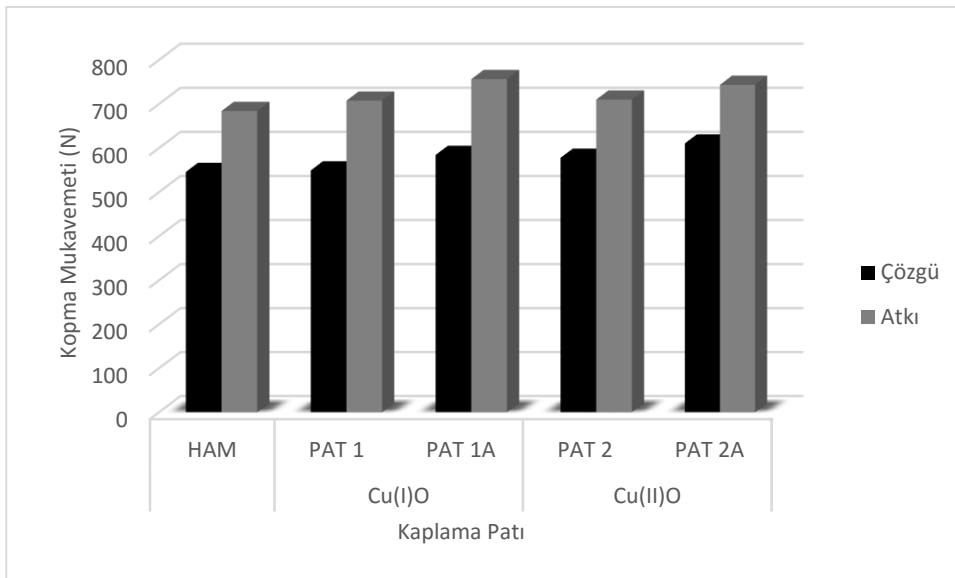
Bakır oksit konsantrasyonu, kaplama kalınlığı gibi işlem parametrelerinin belirlenmesi amacıyla öncelikle pamuklu kumaş üzerinde her iki bakır oksit partikülleri ile denemeler yapılmıştır. Bakır oksit konsantrasyonları %0,5 ve %1 ve kaplama kalınlığı 0,1 mm ve 0,25 mm olarak seçilmiştir. Denemeler sonunda pamuklu kumaşların antibakteriyel uygulamalarında kaplama kalınlığı 0,1 mm; kurutma sıcaklığı ve kurutma süreleri 150 °C'de 2 dakika olacak şekilde belirlenmiş ve tüm uygulamalar bu şekilde yapılmıştır.

4.1.1.1. Denemeler Sonrası Kopma Mukavemet Değerleri

Bir yaş apre olan antibakteriyel aprenin de olumlu veya olumsuz kumaş kopma mukavemetinde bir değişiklik meydana getireceği düşünülmektedir.

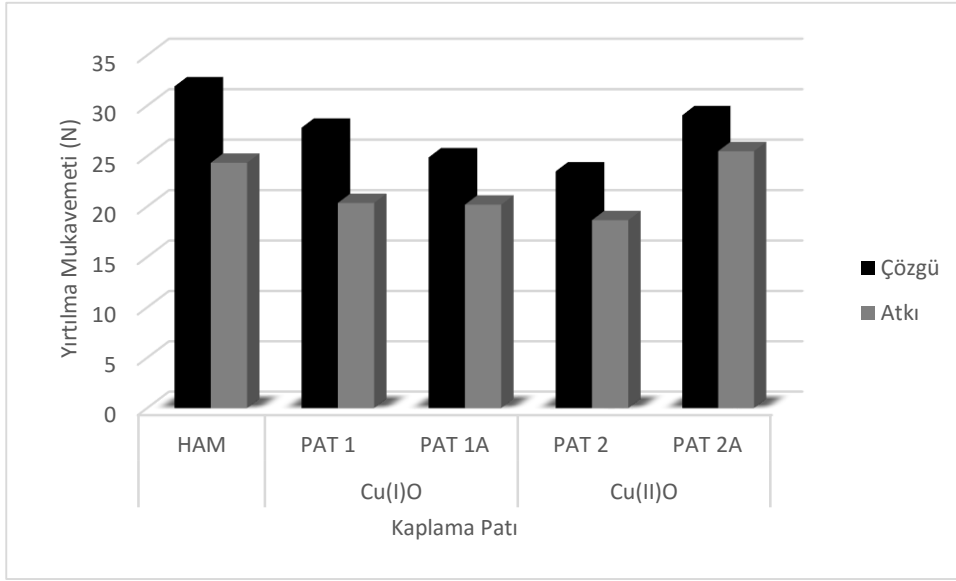
Pamuklu kumaşlar için kopma mukavemeti test sonuçları Şekil 4.1' de verilmektedir. Numunenin gramajı esas alınarak test sırasında uygulanan ön gerilim 5 N olarak belirlenmiştir.

Ön işlemi yapılmış pamuklu kumaşa Cu(I)O ve Cu(II)O antibakteriyel kimyasal madde ile yapılan kaplama işlemi sonrasında kumaşın kopma mukavemetlerinde artış olduğu görülmektedir. Kaplamada kullanılan binderler ipliğin yüzeyinde bir film tabakası oluşturmakta, bu nedenle de ipliğin tüm katlarını birbirine yapıştırmaktadır. Polisiloksan bazlı poliüratan ise; ipliğin dış kısmında film tabakası oluşturmakla birlikte, liflerin içerisine de nüfuz ederek liflerin birbirine yapışmasını sağlayarak iplik hacmini ve tuşesini sağladığından, kopma mukavemetinde artışa neden olmaktadır.



Şekil 4.1. Farklı partikül büyüklüğündeki bakır oksit ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın kopma mukavemeti değerleri

4.1.1.2. Denemeler Sonrası Yırtılma Mukavemet Değerleri



Şekil 4.2. Farklı partikül büyüklüğündeki bakır oksit ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın yırtılma mukavemeti değerleri

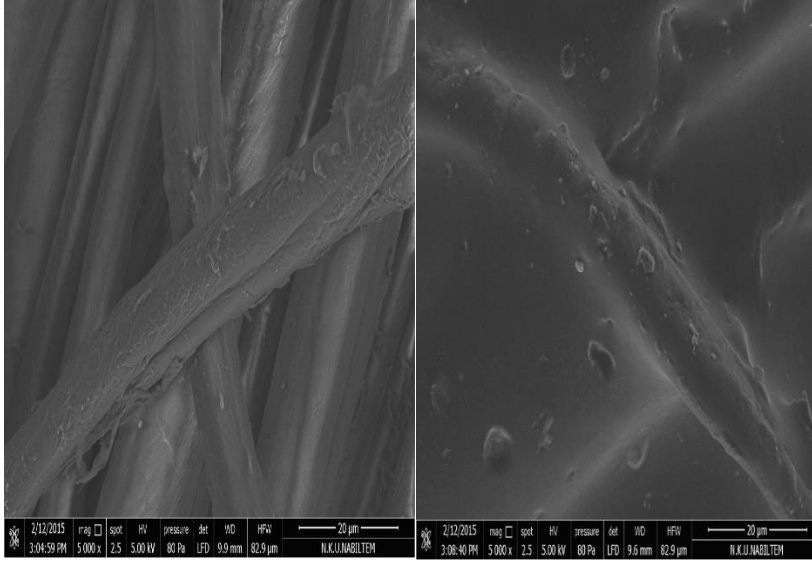
4.1.1.3. Denemeler Sonrası SEM Görüntüleri

SEM analizi ile kaplanmış kumaşların yapısındaki mikro ve nano bakır oksit partiküllerinin kumaş yapısındaki dağılımı incelenmiştir.

Ham, kaplama yöntemi ile antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış pamuklu kumaşın SEM görüntüleri Şekil 4.3 ve 4.4' de verilmiştir. Bilindiği gibi, pamuk lifi doğal lifler arasında selüloz açısından en saf olanıdır. Doğal pigmentler, protein, pektin, kül, yağ ve vaks gibi safsızlıklar, daha çok lifin primer tabakasında ve özellikle de kütikulada yer almaktadır. (Duran ve Önes 1990).

SEM görüntüleri incelendiğinde, ham pamuk lifi üzerinde ve çevresinde var olan safsızlıklar net bir biçimde görülmektedir.

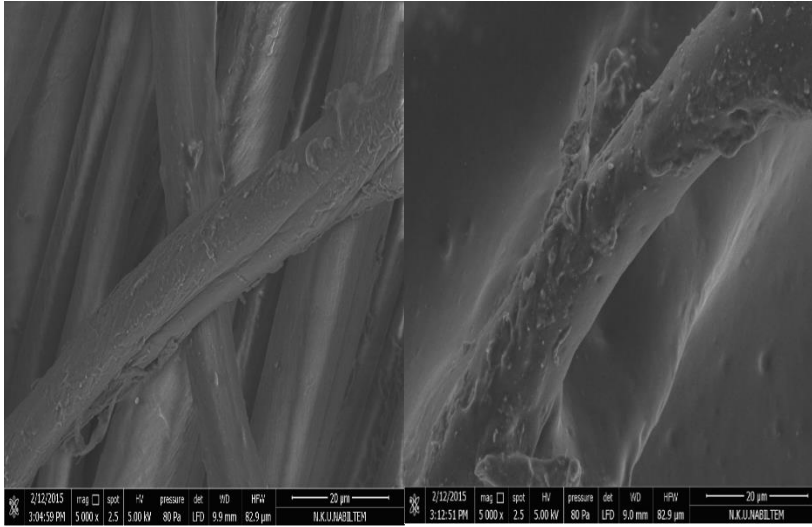
Mikro ve nano bakır oksit aplike edilmiş kumaşlara ait SEM görüntüleri Şekil 4. 3 ve 4. 4 'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, kumaş yapısındaki mikro ve nano partikül varlığı açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinden ayrıca bakır oksit partiküllerinin nano boyutlu oldukları (1 μm 'den çok daha küçük boyutlu) ve kumaş yapısında yer yer topaklanarak dağılım gösterdiği de görülmektedir. Kaplama çalışmalarında kullanılan binderlerin poliüretan ve polisiloksan yapısı nedeniyle yüzey ile tutunacak şekilde polimerizasyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir.



a.Ham Kumaş

b.Cu(I)O (mikro)<5 µm

Şekil 4.3. Antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuk lif yüzeyleri



a.Ham Kumaş

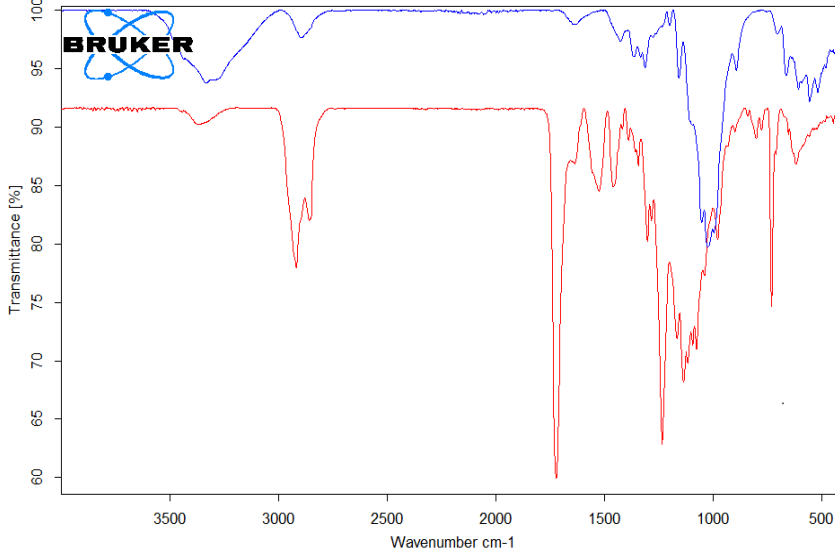
b. Cu(II)O<50nm

Şekil 4.4. Antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuk lif yüzeyleri

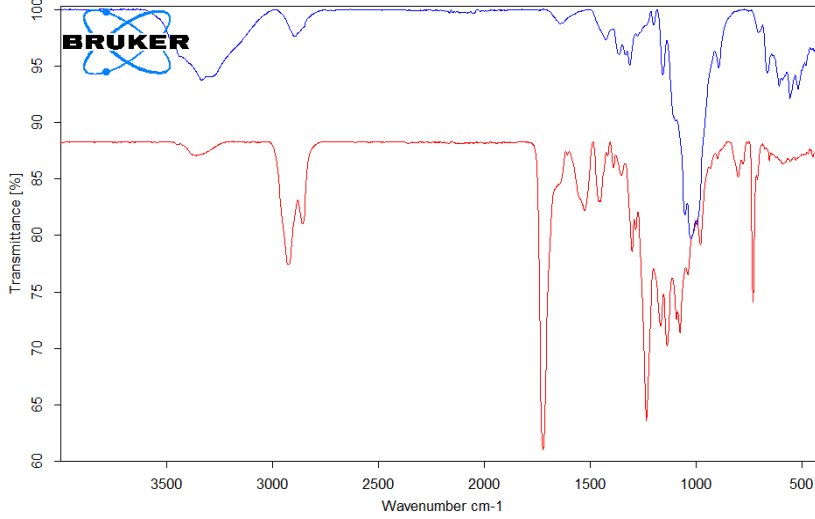
4.1.1.4. Denemeler Sonrası FTIR Denemeleri

Ön işlem görmüş ve ardından antibakteriyel kaplama işlem görmüş pamuklu kumaşın FTIR spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6'de görülmektedir. Spektrumda O-H ve C-H gerilme (3333 , 2910 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1645 , 1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160 , 1107 ve 1030 cm^{-1}) bandları dikkat çekmektedir. 1645 cm^{-1} de transmitans bandındaki değişim, hidroksil gruplarının şekil değiştirme (deformasyon) titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2910 ve 1645 cm^{-1} bandlarındaki değişimler, antibakteriyel uygulamalar sonrası kimyasalların pamuğun serbest hidroksil gruplarına

bağlandığını göstermektedir (Kato ve ark. 1999). Antibakteriyel kaplama işleminden sonra modifikasyon belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmıştır. Band yoğunluğundaki değişimler, antibakteriyel kimyasal ve kaplama maddesinin life tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(mikro)



Şekil 4.6. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)<50nm

4.1.2. Çapraz Bağlayıcı Denemeleri

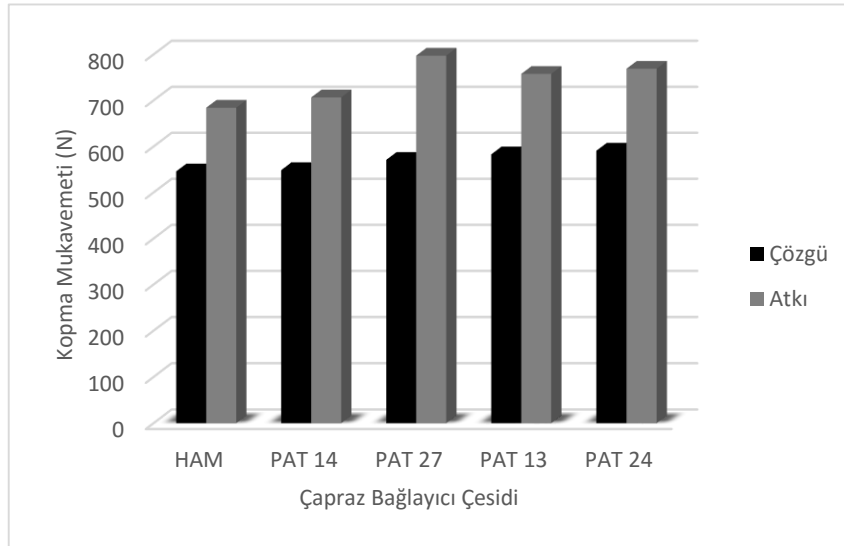
4.1.2.1. Denemeler Sonrası Kopma Mukavemeti Değerleri

Bir yaş apre olan antibakteriyel aprenin de olumlu veya olumsuz kumaş kopma mukavemetinde bir değişiklik meydana getireceği düşünülmektedir.

Pamuklu kumaşlar için Kopma Mukavemeti Test Sonuçları Şekil 4.7 ve 4.8 'da verilmektedir. Numunenin gramajı esas alınarak test sırasında uygulanan ön gerilim 5 N olarak belirlenmiştir.

Ön işleme yapılmış pamuklu kumaşa Cu(I)O ve Cu(II)O antibakteriyel kimyasal madde ile yapılan kaplama işlemi sonrasında kumaşın kopma mukavemetlerinde artış olduğu görülmektedir. Şekil.4.9' da kaplama patında kullanılan izosiyanat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde kopma mukavemetlerinin arttığı (pat 14 ve pat 13'de sırasıyla %0,5 ; %3,27 ve %6,78; %10,75) gözlenmiştir. Buna karşın kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde kopma mukavemet kayıplarının arttığı (pat 27 ve pat 24 sırasıyla % 4,58;%16,54 ve % 8,24 ;%12,38) gözlenmiştir. Sonuç olarak, Cu(I)O antibakteriyel kimyasal madde ile birlikte kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı yapısına bağlı olarak kumaşın atkı ve çözgü yönlerinde kopma mukavemetlerinde daha fazla oranda artışlar olmaktadır.

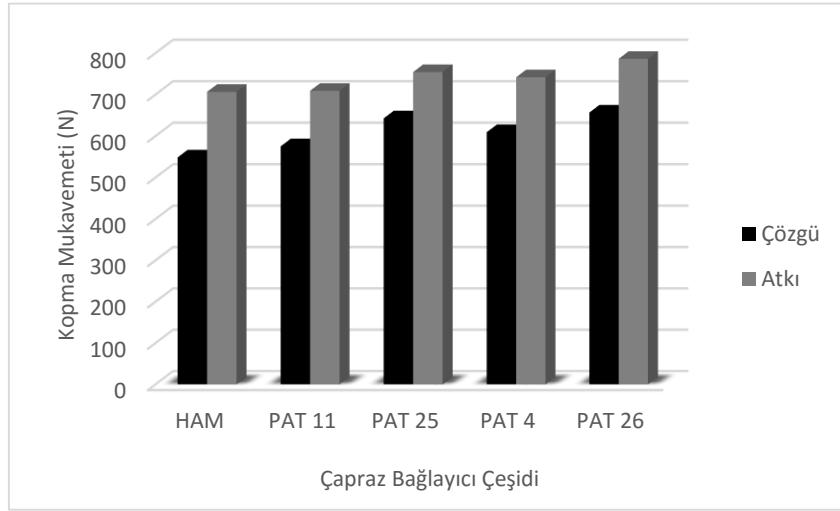
Sonuçta; kaplama patındaki izosiyanat grubu içeren kimyasal maddeler su ile yaptıkları reaksiyonlarda CO₂ gazı açığa çıkarmakta, oluşan karbondioksit gazının yarattığı basınç polimerde köpük oluşmasına sebep olur ki bu da; kaplamada çapraz bağlanma da azalmaya eden olup, kaplamanın kopma mukavemetini azaltmaktadır. Bu da Şekil 4.7 ve 4.8'da pat-14,pat-13, pat-11 ve de pat-4'de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7.Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(I)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın kopma mukavemeti değerleri

Şekil. 4.8' da kaplama patında kullanılan izosiyanat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde kopma mukavemetlerinin arttığı (pat 11 ve pat 4'de sırasıyla %4,87 ; % 0,36ve %11,06; %4,98) gözlenmiştir. Buna karşın kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde kopma mukavemet kayıplarının arttığı (pat 25 ve pat 26 sırasıyla % 17,18;%6,76 ve %19,72 ;%11,28) gözlenmiştir. Sonuç olarak, Cu(II)O antibakteriyel kimyasal madde ile birlikte kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat

çapraz bağlayıcı yapısına bağlı olarak kumaşın atkı ve çözgü yönlerinde kopma mukavemetlerinde daha fazla oranda artışlar olmaktadır.

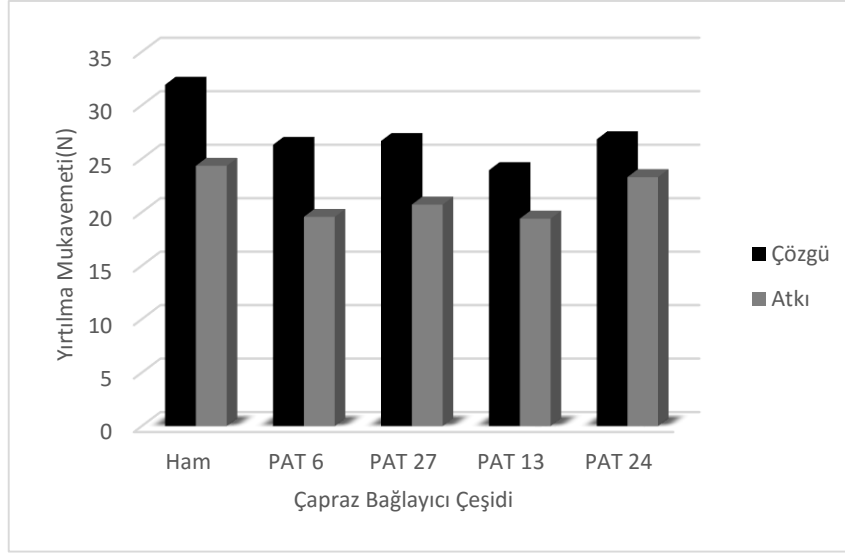


Şekil 4.8. Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(II)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın kopma mukavemeti değerleri

4.1.2.2. Denemeler Sonrası Yırtılma Mukavemeti Değerleri

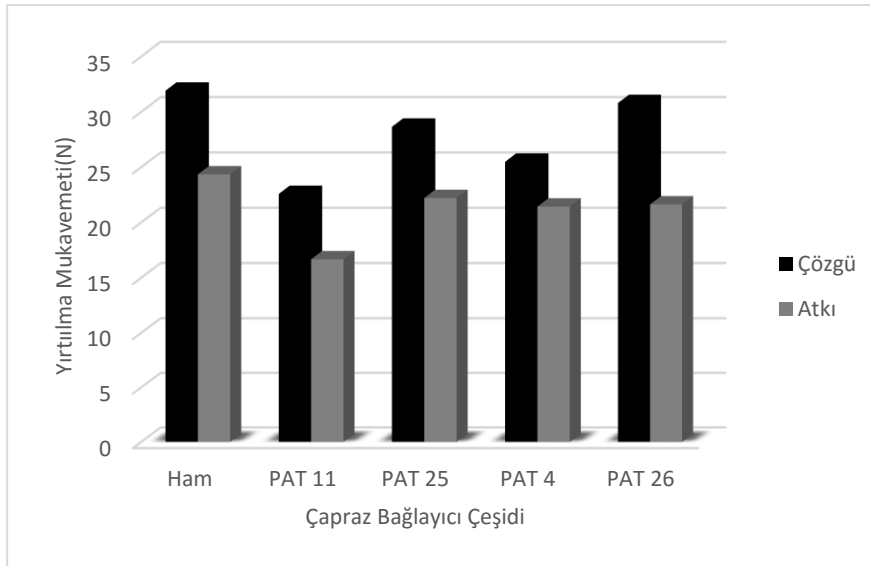
Pamuklu kumaşlar için Yırtılma Mukavemeti Test Sonuçları Şekil 4.9' de verilmektedir. Numunelere uygulanan maksimum kuvvet 32 N'dur.

Her iki antibakteriyel kimyasal madde ile yapılan kaplama işlemleri sonrasında kaplamada kullanılan çapraz bağlayıcı yapısına bağlı olarak kumaşın yırtılma mukavemetlerinde azalmaların olduğu görülmektedir. Şekil.4.9' de kaplama patında kullanılan izosiyanat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde yırtılma mukavemet kayıplarının arttığı (pat 6 ve pat 13'de sırasıyla %17,61; %25 ve %19,66; %20,32) gözlenmiştir. Buna karşın kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde yırtılma mukavemet kayıplarının arttığı (pat 27 ve pat 24 sırasıyla %16,48;%15,98 ve %14,9 ;%4,37) gözlenmiştir. Sonuç olarak, Cu(I)O antibakteriyel kimyasal madde ile birlikte kaplama patında kullanılan çapraz bağlayıcı yapısına bağlı olarak kumaşın atkı ve çözgü yönlerinde yırtılma mukavemetlerinde kabul edilebilir seviyelerde azalmalar olmaktadır.



Şekil 4.9. Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(I)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın yırtılma mukavemeti değerleri

Şekil.4.10 'de kaplama patında kullanılan izosiyanat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde yırtılma mukavemet kayıplarının arttığı (pat 11 ve pat 4'de sırasıyla %29,26; %20,15 ve %31,54; %11,94) gözlenmiştir. Buna karşın kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile birlikte hem çözgü hem de atkı yönlerinde yırtılma mukavemet kayıplarının arttığı (pat 25 ve pat 26 sırasıyla %10,23; %3,5 ve %8,77; %11,15) gözlenmiştir. Sonuç olarak, Cu(II)O antibakteriyel kimyasal madde ile birlikte kaplama patında kullanılan glicid metakrilat çapraz bağlayıcı yapısına bağlı olarak kumaşın atkı ve çözgü yönlerinde yırtılma mukavemetlerinde daha az seviyelerde azalmalar olmaktadır.



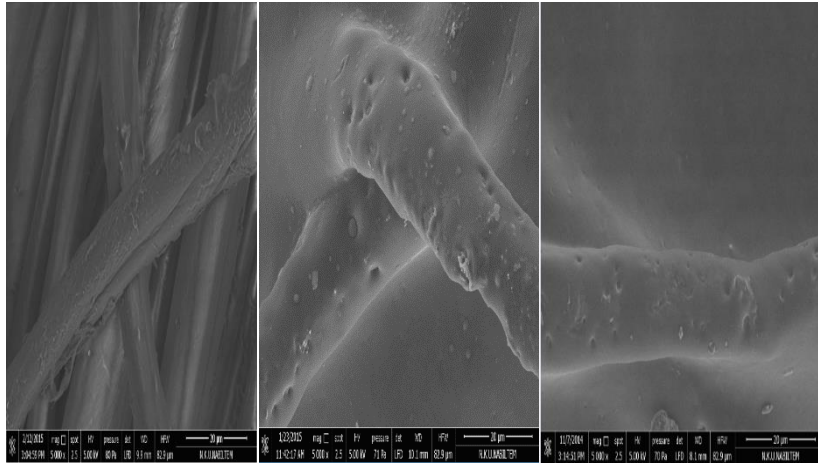
Şekil 4.10. Farklı partikül büyüklüğündeki Cu(II)O ile antibakteriyel kaplama işleminden sonra pamuklu kumaşın yırtılma mukavemeti değerleri

4.1.2.3. Denemeler Sonrası SEM Denemeleri

SEM analizi ile kaplanmış kumaşların yapısındaki mikro ve nano bakır oksit partiküllerinin kumaş yapısındaki dağılımı incelenmiştir.

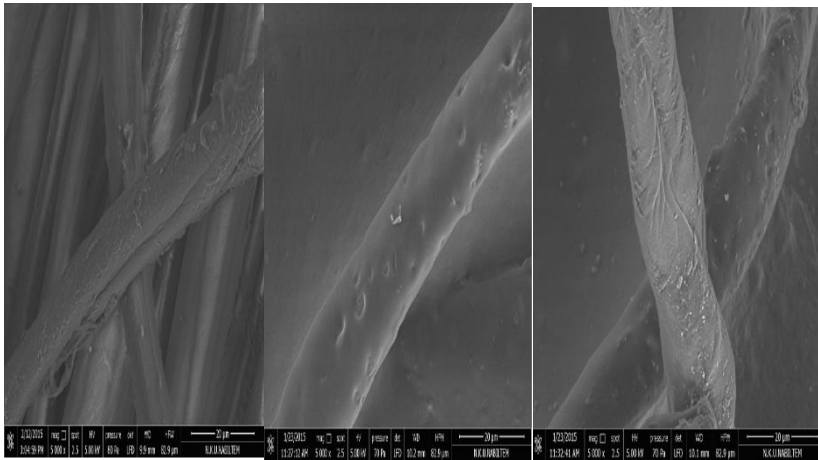
Ham, kaplama yöntemi ile antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış pamuklu kumaşın SEM görüntüleri Şekil 4.11 ve 4.12' de verilmiştir. Bilindiği gibi, pamuk lifi doğal lifler arasında selüloz açısından en saf olanıdır. SEM görüntüleri incelendiğinde, ham pamuk lifi üzerinde ve çevresinde var olan safsızlıklar net bir biçimde görülmektedir.

Şekil 4.11'de verilen mikro ve saf bakır(I)oksit aplike edilmiş kumaşlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, kumaş yapısındaki mikro ve saf partikül varlığı açıkça görülmektedir. Kaplama çalışmalarında kullanılan poliüretan binderler, bloke izosiyanat ve de glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcılar yüzey ile tutunacak şekilde polimerizasyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir.



a. Ham Kumaş b. Cu(I)O<5µm c. Cu(I)O (saf)

Şekil 4.11. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu lif yüzeyleri



a. Ham Kumaş b. Cu(II)O <5µm c. Cu(II)O (nano)

Şekil 4.12. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu lif yüzeyleri

4.1.2.3. Denemeler Sonrası FTIR Denemeleri

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi incelenmek istenen örnek makromolekülleri fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. FTIR spektrumlarından kimyasal konsantrasyon, kompozisyon, konformasyon ve içerilen fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kalitatif bilgi elde etmek mümkündür.

Metal oksit ile kaplanan kumaşların yapısındaki kaplama patının varlığını kimyasal olarak ispatlamak için FT-IR analizi uygulanmıştır. FT-IR analizi ile kaplama patı yapısındaki kimyasal bağların uygulanmış pamukta var olup olmadığı araştırılmıştır. Şekiller de ön işleme yapılan pamuklu kumaşlara ait FT-IR spektrumları mavi renkte verilmiştir. Spektrumlarda ön işleme yapılan pamuklu kumaşlara ait karakteristik pikler Tablo 4.1 'de özet olarak verilmektedir.

Tablo 4.1. Ön işleme yapılmış pamuklu kumaşa ait FT-IR spektrum bilgileri

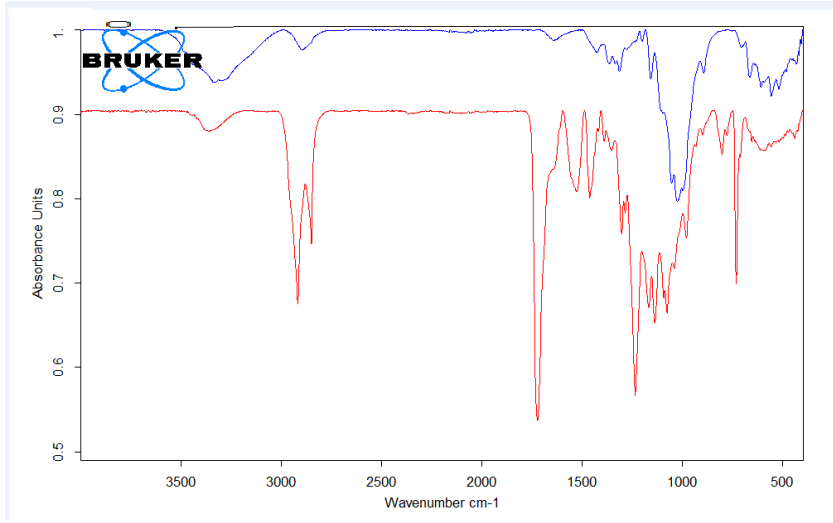
Ön işleme yapılmış pamuklu kumaş	3424 cm ⁻¹ –OH gerilme piki 2900 cm ⁻¹ C-H gerilme piki 1432 cm ⁻¹ –C-C gerilmesi (halkalı yapıda) 1350-1370 C-H piki (1373-1338-1318 cm ⁻¹) 1000-1300 cm ⁻¹ –C-O gerilme piki (1165-1115-1058 cm ⁻¹)
----------------------------------	---

Metal oksit ile kaplanmış kumaşların kimyasal yapılarını analiz etmek için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Ön işlem ve ardından saf Cu(I)O ve iki farklı yapıdaki çapraz bağlayıcı ile antibakteriyel kaplanan pamuklu kumaşın FTIR spektrumları Şekil 4.13.a ve 4.13.b 'de görülmektedir. Spektrumda O-H ve C-H gerilme (3333, 2910 ve 2161 cm⁻¹), O-H ve C-H bükülme (1645, 1428 ve 1315 cm⁻¹), C-C ve C-O gerilme (1160, 1107 ve 1030 cm⁻¹) bandları dikkat çekmektedir. 1645 cm⁻¹' de transmittans bandındaki değişim, hidroksil gruplarının şekil değiştirme (deformasyon) titreşiminden kaynaklanmaktadır.

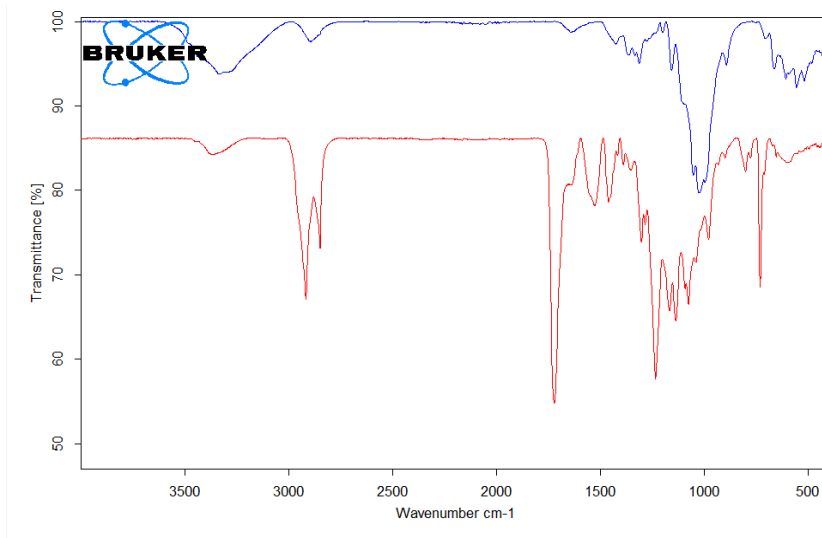
2910 ve 1645 cm⁻¹ bandlarındaki değişimler, antibakteriyel uygulamalar sonrası kimyasalların pamuğun serbest hidroksil gruplarına bağlandığını göstermektedir (Kato ve ark. 1999).

Antibakteriyel kaplama işleminden sonra modifikasyon belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmıştır. Özellikle 1645 cm⁻¹ dalga boyundaki ham kumaştaki mevcut O-H bağı; kaplama sonrasında kendisini C=O şeklinde göstermiştir. Meydana gelen bu değişimde kaplama patında kullanılan bloke izosiyanat ve glicidmetakrilat çapraz

bağlayıcının Cu(I)O partiküllerini tutarak, antibakteriyel kimyasal ve kaplama maddesinin life tutunduğunu göstermektedir.



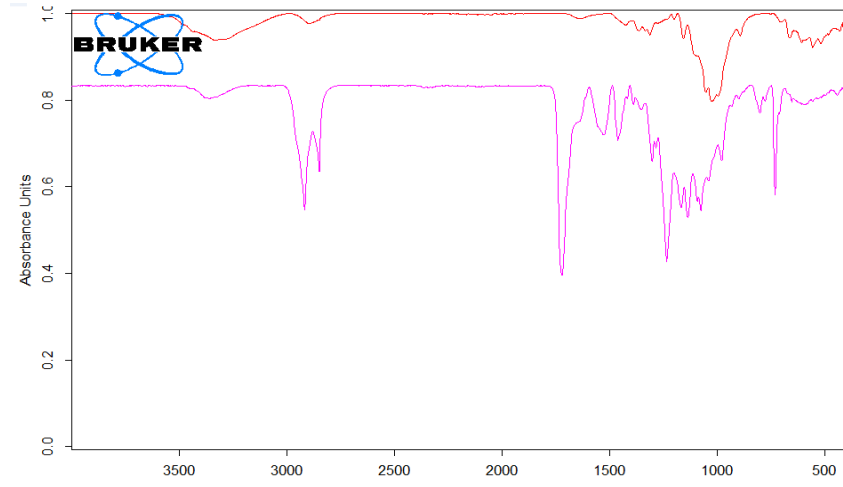
Şekil 4.13.a.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(saf+bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)



Şekil 4.13.b.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(saf+glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı)

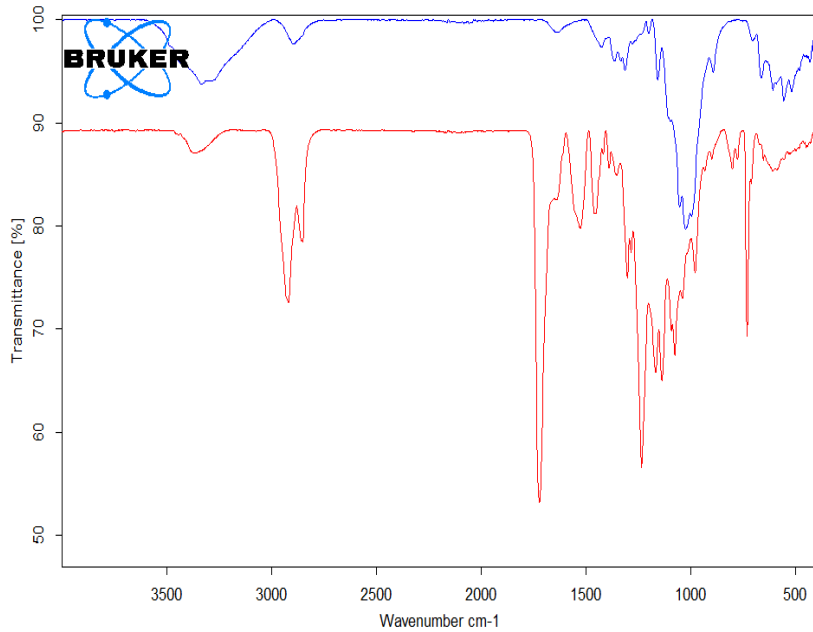
Ön işlem ve ardından mikro Cu(I)O ve iki farklı yapıdaki çapraz bağlayıcı ile antibakteriyel kaplanan pamuklu kumaşın FTIR spektrumları Şekil 4.14.a ve 4.14.b 'de görülmektedir. Cu(I)O ve iki farklı yapıdaki çapraz bağlayıcı ile antibakteriyel kaplanan pamuklu kumaşın FTIR spektrumlarında ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı 1732-1750 cm⁻¹'de aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca -CH- gruplarına ait makaslama karakteristik bandı 1374-1383 cm⁻¹ aralığında, C-O gruplarına ait gerilme aralığı 1083-1088 cm⁻¹'de, -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları ise 2940-2949 cm⁻¹ aralığında değişim göstermektedir.

Pamuk lifinn yapısındaki –OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3325cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir.



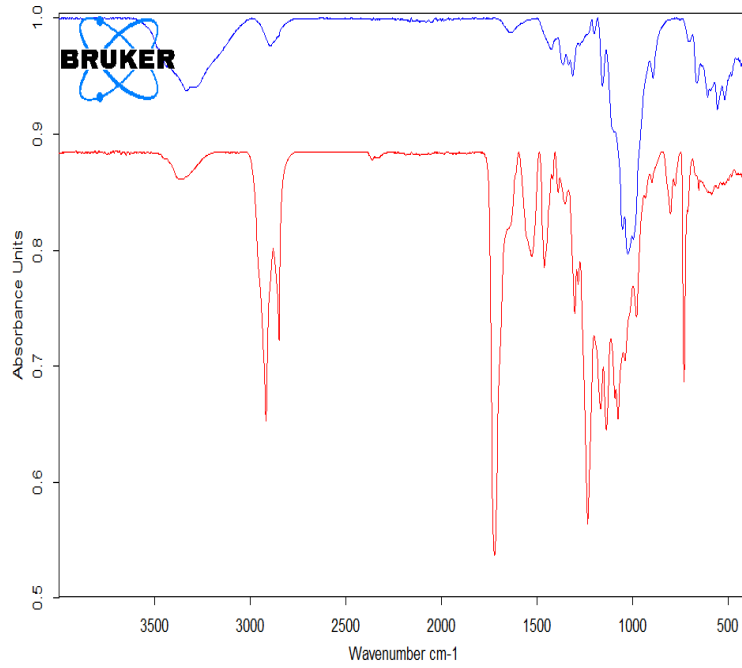
Şekil 4.14.a.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(mikro +bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)

Glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı içeren antibakteriyel kaplama patı ile kaplanan pamuklu kumaşın FTIR spektrumu incelendiğinde; glicidmetakrilatin yapısında bulunan alifatik esterlerin karbonil grubunun izosiyanat yapısındaki karbonil gruplarından 1740 cm^{-1} 'de daha keskin pik verdiği görülmektedir. Bu da bize antibakteriyel Cu(I)O kimyasal maddesinin kaplama patı ile birlikte pamuk lifine daha iyi bağlandığını göstermektedir. Bu sonuç SEM sonuçları ve de antibakteriyel kaplama sonrasında yapılan yıkama sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

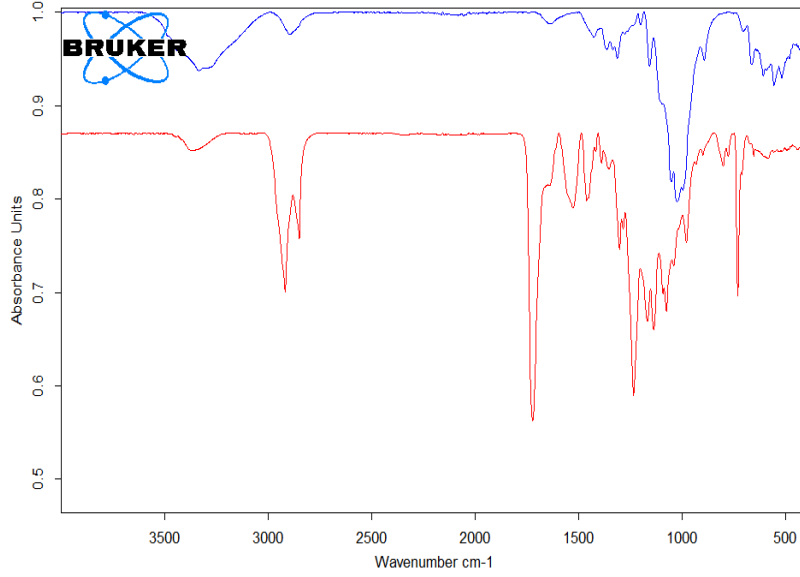


Şekil 4.14.b.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(I)O)(mikro +glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı)

Ön işlem ve ardından mikro Cu(II)O ve iki farklı yapıdaki çapraz bağlayıcı ile antibakteriyel kaplanan pamuklu kumaşın FTIR spektrumları Şekil 4.15.a ve 4.15.b 'de görülmektedir. Spektrumda O-H ve C-H gerilme (3333 , 2910 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1645 , 1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160 , 1107 ve 1030 cm^{-1}) bandları dikkat çekmektedir. 1645 cm^{-1} ' de transmittans bandındaki değişim, hidroksil gruplarının şekil değiştirme (deformasyon) titreşiminden kaynaklanmaktadır. Antibakteriyel kaplama işleminden sonra modifikasyon belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmıştır. Özellikle glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı içeren kaplama sonrasında; -CH- gruplarına ait makaslama karakteristik bandı 1374 - 1383 cm^{-1} aralığında, C-O gruplarına ait gerilme aralığı 1083 - 1088 cm^{-1} de, -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları ise 2940 - 2949 cm^{-1} aralığında daha fazla göstermektedir. Bu da glicidmetakrilat çapraz bağlayıcının antibakteriyel Cu(II)O kimyasalını tutarak, kaplama maddesinin life daha iyi tutunduğunu göstermektedir.

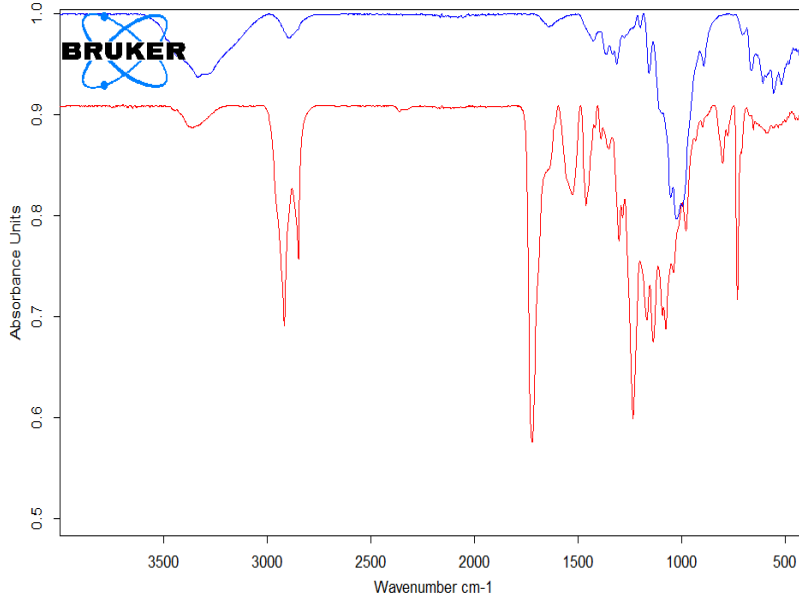


Şekil 4.15.a. Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri (Cu(II)O) (mikro + bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)

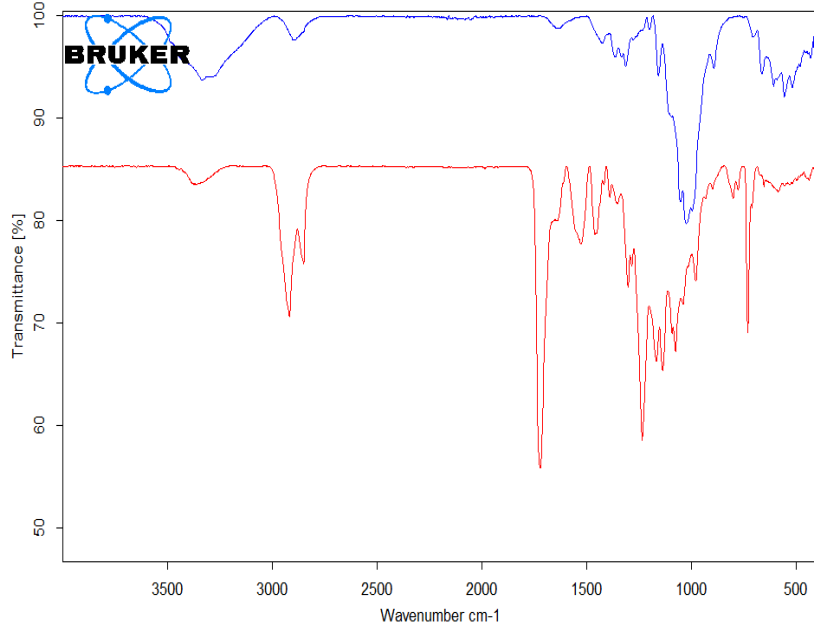


Şekil 4.15.b.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)(mikro +glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı)

Ön işlem ve ardından nano Cu(II)O ve iki farklı yapıdaki çapraz bağlayıcı ile antibakteriyel kaplanan pamuklu kumaşın FTIR spektrumları Şekil 4.16.a ve 4.16.b 'de görülmektedir. Selüloz lifinin –OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3353cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir. 2948 cm^{-1} pik, asimetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlarıdır. C=O grubun`un gerilme titreşimlerine ait band 1747 cm^{-1} dir. 1450 cm^{-1} ve CH_2 sallanma hareketinden dolayıdır. 1382 cm^{-1} 'de C-H ve OH bükülmelerine ait absorpsiyon bandlarıdır. 1083 cm^{-1} band ise C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.16.a.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)(nano + bloke izosiyanat çapraz bağlayıcı)

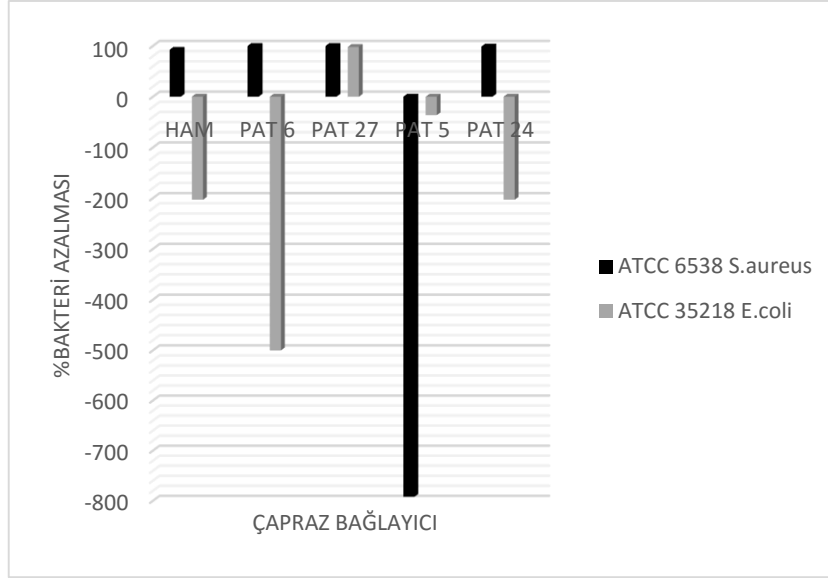


Şekil 4.16.b.Antibakteriyel kaplama işlemi öncesi ve sonrası pamuklu kumaş FTIR analizleri(Cu(II)O)(nano + glycidmetakrilat çapraz bağlayıcı)

4.1.2.4. Denemeler Sonrası %Bakteri Azalma Değerleri

Şekil 4.17 incelendiğinde; Cu(I)O ile çapraz bağlayıcı uygulamalarından sonra çapraz bağlayıcıya bağlı olarak kumaşların % bakteri azalma değerlerinde artışlar olmaktadır. *S. aureus*' a karşı %100 ve *E. coli* 'ye karşı %97,98' lik azalma oranı ile PAT 27 'de en yüksek değerler elde edilmiştir. PAT 27 100gram kaplama patındaki 1gram Cu(I)O (saf)'i ifade etmektedir.

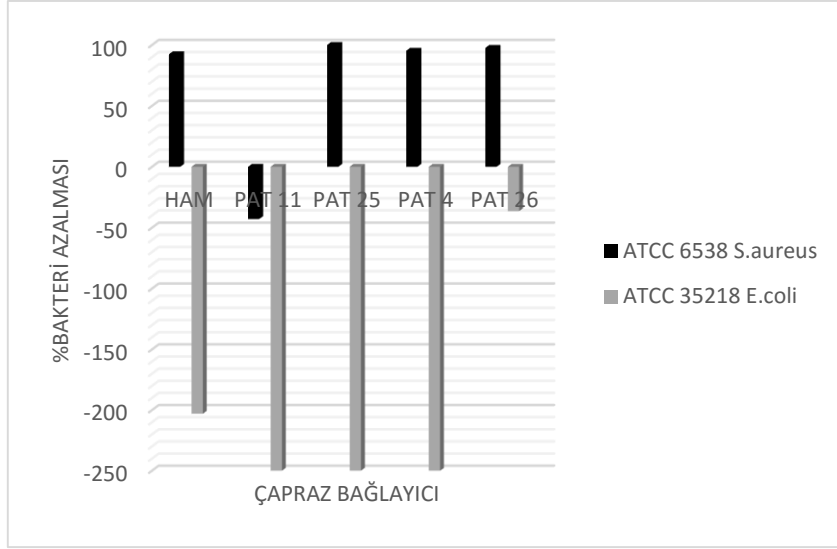
Metal oksitler, bakteri duvar yapımını önlemek suretiyle bakterilerin ölümüne neden olurlar. Özellikle, gram pozitif bakterilere karşı etkili olup, verem basili ile gram negatif basillere etkili değildirler. Literatür çalışmalarına benzer biçimde, tekstil yüzeylerinde bulunan amorf boşluklardaki katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} vb.) ya da su molekülleri aktiviteye sahip olduğu bilinen Ag^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} gibi metal katyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. (TF01215.pdf) Böylelikle antibakteriyel aktivite sağlayan metal iyonları lif bünyesine yerleştirilmektedir. Bu da bize metal oksitlerin gram pozitif mikroorganizmalara karşı (*S.aureus*) daha çok etkili olduğunu göstermektedir. Cu(I)O ve glycidmetakrilat çapraz bağlayıcının pamuk lifleri ile etkileşimleri göz önüne alındığında antibakteriyel etkinlikteki artışlar Cu(I)O 'in (saf) liflere kuvvetli şekilde tutunmasından ve lif yüzeyinde antibakteriyel etkinlik için yeterli madde konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17.Farklı çapraz bağlayıcılarla antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuklu kumaşın antibakteriyel değerleri [Cu(I)O]

Şekil 4.18 incelendiğinde; Cu(II)O ile çapraz bağlayıcı uygulamalarından sonra çapraz bağlayıcıya bağlı olarak kumaşların % bakteri azalma değerlerinde artışlar olmaktadır. *S. aureus*' a karşı %100'lik azalma oranı ve *E. coli* ' ye karşı %250'lik artış oranı ile PAT 25 'de en yüksek değerler elde edilmiştir. PAT 25 100 gram kaplama patındaki 1gram Cu(II)O (mikro)'i ifade etmektedir. Elde edilen değerler arasında ikinci olarak da; PAT 26'da gram pozitif mikroorganizma olan *S.aureus*'a karşı %97,62'lik bir bakteri azalması ve gram negatif mikroorganizma olan *E.coli*'ye karşı ise; %36,36'lık bir bakteri çoğalması gözlenmektedir. PAT 26 ise; 100 gram kaplama patındaki 1 gram Cu(II)O (nano)'i ifade etmektedir.

Metal oksitler, bakteri duvar yapımını önlemek suretiyle bakterilerin ölümüne neden olurlar. Özellikle, gram pozitif bakterilere karşı etkili olup verem basili ile gram negatif basillere etkili değildirler. Literatür çalışmalarına benzer biçimde, tekstil yüzeylerinde bulunan amorf boşluklardaki katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} vb.) ya da su molekülleri aktiviteye sahip olduğu bilinen Ag^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} gibi metal katyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. Böylelikle antibakteriyel aktivite sağlayan metal iyonları lif bünyesine yerleştirilmektedir. Bu da bize metal oksitlerin gram pozitif mikroorganizmalara karşı (*S.aureus*) daha çok etkili olduğunu göstermektedir. Cu(II)O ve glycidmetakrilat çapraz bağlayıcının pamuk lifleri ile etkileşimleri göz önüne alındığında antibakteriyel etkinlikteki artışlar mikro partikül büyüklüğündeki Cu(II)O 'in liflere kuvvetli şekilde tutunmasından ve lif yüzeyinde antibakteriyel etkinlik için yeterli madde konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır.

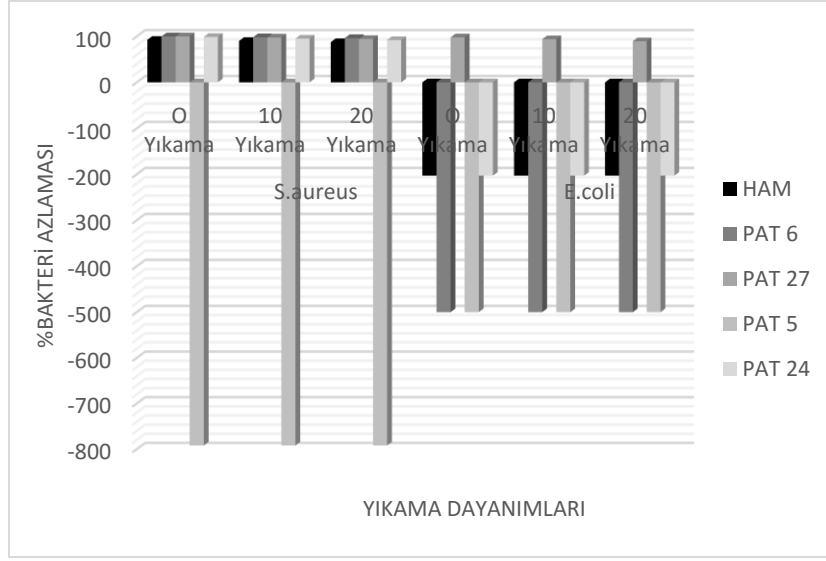


Şekil 4.18.Farklı çapraz bağlayıcılarla antibakteriyel kaplama işlemlerinden sonra pamuklu kumaşın antibakteriyel değerleri [Cu(II)O]

4.1.3.Antibakteriyel Maddenin Yıkama Dayanımı Denemeleri

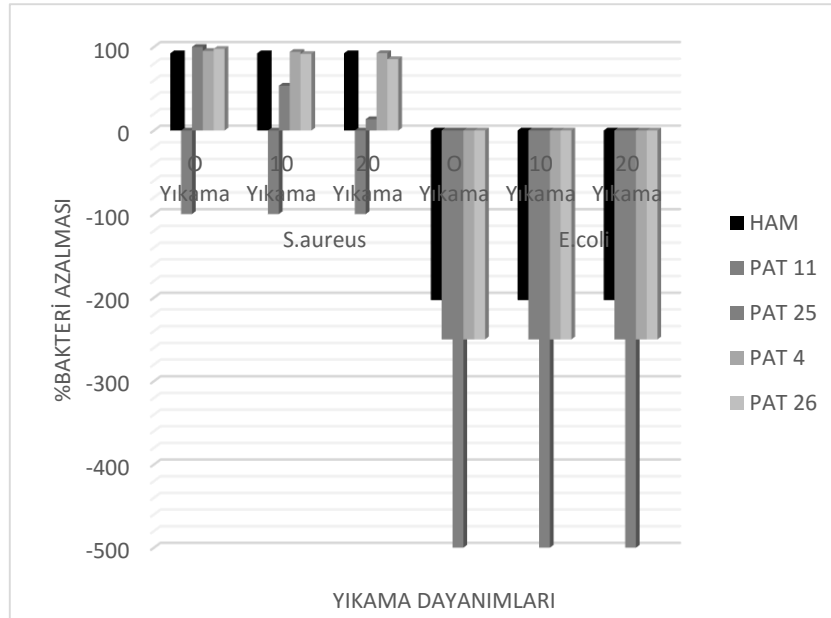
4.1.3.1. Denemeler Sonrası % Bakteri Azalma Değerleri

Şekil 4.19' da gösterildiği gibi, farklı partikülde Cu(I)O uygulanmış pamuklu kumaşın % bakteri azalma değerleri 20 yıkama sonunda özellikle *S.aureus*' a karşı azalma göstermiştir. 20 yıkama sonunda *S. aureus*' a karşı %94,42'lik azalma oranı ve *E. coli* ' ye karşı %89,44'lük azalma oranı ile PAT 27 'de en yüksek değerler elde edilmiştir. PAT 24 ile belirtilen mikro Cu(I)O partikülü ve glycidmetakrilat çapraz bağlayıcının pamuk lifleri ile etkileşimleri göz önüne alındığında; 20 yıkama sonunda *S.aureus*'a karşı %92'lik bakteri azalma oranı ve *E.coli*'ye karşı %203,03'lük bakteri artışı elde edilmiştir. Bu değerlerin iyi olması, lif ile farklı partiküldeki Cu(I)O maddeleri arasında kuvvetli bir tutunma olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri ve FTIR-ATR analizleri, bu sonucu desteklemektedir. Bu durum, hem kimyasal maddenin antibakteriyel etkinliğinde hem de kalıcılığında önemli rol oynamaktadır. Özet olarak, farklı partiküldeki Cu(I)O maddelerinin glycidmetakrilat çapraz bağlayıcı ile uygulanmış pamuklu kumaşın 20 yıkama sonunda güvenilir aralıkta değerler verdiği ve dayanımlarının oldukça iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.19. Cu(I)O uygulanmış pamuklu kumaşın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

Şekil 4.20 incelendiğinde, farklı partiküldeki Cu(II)O uygulanmış pamuklu kumaş çalışmalarında yıkamalardan sonra % bakteri azalması açısından *S. aureus*' a ve *E. coli* ' ye karşı belirgin bir farklılıklar görülmektedir. Bununla birlikte, farklı partikül Cu(II)O uygulamalarında antibakteriyel etkinlik açısından kayıpların PAT 25 için(20 yıkama sonunda *S. aureus*' a karşı %92,55 ve *E. coli* ' ye karşı -%250)daha fazla olduğu bulunmuştur. Yıkamalar sonrasındaki bu değerlerin, Cu(I)O uygulanmış kumaşlara nazaran daha düşük olması, lif ile metal oksit madde arasında daha az bir bağlanma olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. Cu(II)O uygulanmış pamuklu kumaşın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

5.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde tüketicilerin kalite bilinçlerinin artmasından dolayı tekstillere yönelik sağlık ve konfor konuları üzerinde beklentiler oluşmuştur. Bu beklentiler içerisinde özellikle antimikrobiyel uygulamalar ön plana çıkmaktadır.

Antibakteriyel işlem gören tekstil materyalleri başlıca tıbbi, estetik ve hijyen amaçlı uygulamalarda kullanılmakta olup çeşitli endüstri alanlarında hızla yaygınlaşmaktadır.

Antibakteriyel tekstiller, teknik olarak aktif maddenin lif çekimi sırasında çözeltiye eklenmesi veya bitim işlemleri yardımıyla tekstil materyaline aktarılması ile elde edilirler. Aktif maddenin çekim adımıyla eklenmesiyle üretilen liflerin antibakteriyel etkinlikleri daha uzun süreli olmaktadır. Ancak bu yöntemde, aktif madde özellikleri ile lif çekim koşullarının uyumlu olması gibi birçok sınırlayıcı parametre bulunmasından dolayı üretim sırasında çok dikkatli çalışılması gerekir. Ayrıca bazı uygulamalarda, özel polimerizasyon tesisleri gerektiğinden pahalı bir yöntemdir. Antimikrobiyel bitim işlemleri ise, daha ucuz ve uygulanması daha kolay bir yöntem olup tekstil ürününe emdirme, püskürtme, köpükle aplikasyon ve kaplama yöntemlerinden birinin yardımıyla antibakteriyel maddeler aktarılarak mikroorganizmaların etkinlikleri durdurulur veya mikroorganizmalar yok edilir. Antibakteriyel kimyasal maddenin yıkamaya karşı olan dayanımları bu yöntemin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Konu ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu, bu işlemlerin yıkama dayanımlarını arttırmaya yöneliktir. Yine de antibakteriyel bitim işlemlerinin yıkamaya dayanıksız oluşları ve belirli yıkama sayıları sonunda etkinliklerini kaybetmeleri sorunun tam olarak giderilmesini engellemiştir. Bu yöntemin önemli diğer bir noktası ise; uygulamada kullanılan kimyasal maddelerin çevreye karşı toksikliğidir. Bu sebeple tekstil endüstrisinde kullanılacak bir antibakteriyel kimyasal madde, sadece bakterileri öldürmekle kalmamalı aynı zamanda insan ve çevre açısından da güvenli olmalıdır. Bu çalışmada, materyal olarak pamuklu kumaşlara antibakteriyel etkinlik kazandırmak ve yıkamalara karşı dayanımlarını arttırmak amacıyla kaplama yöntemi kullanılmış ve işlemlerin etkileri aşama aşama incelenmiştir.

Saf, mikro ve nano partikül büyüklüğündeki Cu(I)O ve Cu(II)O antibakteriyel kimyasal maddeler poliüretan binder ile birlikte bloke izosiyanat ve de glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcı kaplama yöntemi ile kumaşlara uygulanmıştır.

Denemelerin sonunda, kumaşların SEM fotoğrafları çekilmiş, FTIR spektrum analizleri yapılmış, mukavemet, yıkama öncesi ve sonrası antibakteriyel etkinlik değerleri ölçülerek kumaş performans özellikleri arasındaki farklar yorumlanmıştır.

Kimyasal bakır oksit maddelerinin kaplama yöntemi ile kumaşlara uygulanması ardından pamuklu kumaşlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama çalışmalarında kullanılan poliüretan binderler, bloke izosiyanat ve de glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcılar yüzey ile tutunacak şekilde polimerizasyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

Kaplama sonrası kumaşların FTIR spektrumlarında, kaplama işlemlerinden kaynaklanan bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmıştır. Kaplama sonrası pamuklu kumaş yüzeyinde karbonil grupları oluşmakta ve bu gruplara saf,

mikro ve nano partikül büyüklüğündeki bakır oksit partikülleri çapraz bağlanmaktadır. Bu da kaplamada kullanılan bakır oksit antibakteriyel kaplama maddesinin kaplama sonrasında yapılan tekrarlı yıkamalara karşı dayanımlarını arttırdığı görülmüştür.

Pamuklu kumaşa Cu(I)O ve Cu(II)O antibakteriyel kimyasal madde ile yapılan kaplama işlemi sonrasında kumaşın kopma mukavemetlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Kaplamada kullanılan binderler ipliğin yüzeyinde bir film tabakası oluşturmakta, bu nedenle de ipliğin tüm katlarını birbirine yapıştırmaktadır. Polisiloksan bazlı poliüretan ise; ipliğin dış kısmında film tabakası oluşturmakla birlikte, liflerin içerisine de nüfuz ederek liflerin birbirine yapışmasını sağlayarak iplik hacmini ve tuşesini sağladığından, kopma mukavemetinde artışa neden olmaktadır. Sonuç olarak, Cu(I)O antibakteriyel kimyasal madde ile birlikte kaplama patında kullanılan glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı yapısına bağlı olarak kumaşın atkı ve çözgü yönlerinde kopma mukavemetlerinde daha fazla oranda artışlar olmaktadır.

Sonuçta; kaplama patındaki izosiyanat grubu içeren kimyasal maddeler su ile yaptıkları reaksiyonlarda CO₂ gazı açığa çıkarmakta, oluşan karbondioksit gazının yarattığı basınç polimerde köpük oluşmasına sebep olur ki bu da; kaplamada çapraz bağlanma da azalmaya eden olup, kaplamanın kopma mukavemetini azaltmaktadır.

Kaplama işleminden sonra hidrojen atomu, diğer atom yada gruplar ile yer değiştirmiş, C=O gibi fonksiyonel gruplar oluşmuştur. Aynı zamanda yüzeyde oluşan ve oksijen içeren gruplar nedeniyle kumaşlarda oksidasyon meydana gelmiştir ve bu durum kumaş mukavemetleri üzerinde oldukça etkili olmuştur.

Kaplama işlemi yapılan kumaşların ISO 13937-1 test metoduna göre Elmendorf cihazında yapılan yırtılma testinde kaplama yapılmamış kumaşlara göre daha kolay yırtıldığı gözlenmiştir.

Antibakteriyel test sonuçları değerlendirildiğinde beklendiği gibi her iki bakteri türünün(S.aureus ve E.coli), özellikle de S.aureus'un pamuklu kumaş üzerinde hızla gelişme gösterdiği belirlenmiştir. Metal oksitler, bakteri duvar yapımını önlemek suretiyle bakterilerin ölümüne neden olurlar. Özellikle, gram pozitif bakterilere karşı etkili olup, verem basili ile gram negatif basillere etkili değildirler. Literatür çalışmalarında da belirtildiği gibi, tekstil yüzeylerinde amorf boşluklardaki katyonlar (Na⁺,K⁺,Ca⁺²,Mg⁺² vb.) ya da su molekülleri aktiviteye sahip olduğu bilinen Ag⁺², Cu⁺², Zn⁺² gibi metal katyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. Böylelikle antibakteriyel aktivite sağlayan metal iyonları lif bünyesine yerleştirilmektedir. Bu da bize bakır oksitlerin gram pozitif mikroorganizmalara karşı (S.aureus) daha çok etkili olduğunu göstermiştir.

Poliüretan binder ile kaplamada kullanılan antibakteriyel bakır oksit kimyasal maddelerinin yıkamaya karşı dayanımlarını belirlemek için kaplama yapılan pamuklu kumaşlara 20 tekrarlı yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminin fiziksel ve kimyasal temizleme etkisi nedeniyle saf ve mikro partikülde Cu(I)O uygulanmış pamuklu kumaşın % bakteri azalma değerleri 20 yıkama sonunda özellikle S.aureus' a karşı azalma göstermiştir. 20 yıkama sonunda S. aureus' a karşı %94,42'lik azalma oranı ve E. coli ' ye karşı %89,44'lük azalma oranı değerlerinin iyi olması poliüretan binder,

glicidmetakrilat çapraz bağlayıcı ve Cu(I)O partikülü arasında kuvvetli bir bağ oluşturduğunu göstermiştir.

Tüm sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde; saf, mikro ve nano partikül byklğindeki Cu(I)O ve de Cu(II)O'in iki farklı yapıdaki çapraz bağlayıcı ile kaplama yöntemi ile yapılan uygulamalarında pamuklu kumaşların mukavemet değerlerinde bir miktar artışlar görünmesi ile birlikte oldukça iyi antibakteriyel değerler elde edilmiştir. Aynı zamanda glicidmetakrilat yapısındaki çapraz bağlayıcı ile yapılan çalışmalarda yıkamaya karşı dayanımlarda önemli iyileşmeler gözlenmiştir.

Bu çalışmada verilen farklı çapraz bağlayıcı yapıları ve farklı bakır oksit antibakteriyel kimyasal maddelerin performans özellikleri ve antibakteriyel değerleri ileriki aşamalarda konunun daha ayrıntılı araştırılması ve uygulamalarda yıkama dayanım çalışmalarını iyileştirmek amacıyla kaplamada kullanılacak çapraz bağlayıcıların daha sağlıklı seçilmesi konusunda yardımcı olacaktır.

KAYNAKLAR

Alay, S. Goktepe, F.Souto, A. P.Carneiro, N. Fernandes, F.Dias, P, "Improvement of Durable Properties of Surgical Textiles Using Atmospheric Plasma Treatment", Autex Textile Congress, 26-28 June 2007, Tampere-Finland.

Arda, M. 1997. Temel Mikrobiyoloji. Medisan Yayınevi, Ankara, 480 s.

Bohringer, A, J. Rupp ve A. Yonenaga. 2000. Antimicrobial Textiles. *International Textile Bulletin*, 5:12–26.

Holme, L. 2002. Antimicrobials Impart Durable Freshness, *International Dyer*, December:9-11.

Hui-Min Zhang, Zhijun Li, Katsuyuki Uematsu, Tohru Kobayashi, Koki Horikoshi, Antibacterial activity of cyclodextrins against Bacillus strains, *Arch Microbiol* 190:605–609, (2008)

J. Foksowich-Flaczyk and J. Walentowska Eco-Friendly Antimicrobial Finishing of Naturel Fibres, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* ,Vol. 484, pp. 207/[573]-212/[578], (2008)

Kathirvelu, S, D"Souza, L, Dhurai, B, A Comparative Study of Multifunctional Finishing of Cotton and P/C Blended Fabrics Treated with Titanium Dioxide/Zinc Oxide Nanoparticles, 2008, *Indian Journal of Science and Technology*, 1, 7,1-12

Kawabata, John A. Taylor, The Effect Of Reactive Dyes Upon The Uptake And Antibacterial Efficacy Of Poly (Hexamethylene Biguanide) On Cotton, Part 3: Reduction In The Antibacterial Efficacy Of Poly (Hexamethylene Biguanide) On Cotton, Dyed With Bis (Monochlorotriazinyl) Reactive Dyes, *Carbohydrate Polymers* 67 375–389. (2007).

Kılıçturgay, K. Gökırmak, F.Töre, O.Görel, G.Helvacı S., Temel Mikrobiyoloji ve Parazitoloji, Günes ve Nobel Tıp Kitapçıları,2. Basım, Bursa, 1994

Kim, Y.H. Ve G. Sun. 2001. Durable Antimicrobial Finishing of Nylon Fabrics with Acid Dyes and a Quaternary Ammonium Salt. *Textile Research Journal*,71(4):318-323.

Kornphimol Kulthang, Sujitra Srisung, Kanittha Boonpavanitchakul, Wiyong Kangwansupamonkon and Rawiwan Maniratanachote, Determination of Silver Nanoparticle Release from Antibacterial Fabrics into Artificial Sweat. *Particale and Fibre Toxicology* 7:8, (2010).

Lindemann, B. 2000. Durable Antimicrobial Effects on Textiles, *Melliand*,10:E205.

Menezes, E. 2002. Antimicrobial Finishing for Speciality Textiles, *International Dyer*, December:13-16.

Morris, C. E, Welch, C. M, 1983, Antimicrobial Finishing of Cotton with Zinc Pyrithione, *Textile Resource Journal*, December 1983, s 725-728

Mucha, H., D. Hofer, S. Assfalg Ve M. Swerev. 2002. Antimicrobial Finishes and Modifications. *Melliand International*, 8:148-151.

Palamutçu, S, Sengül, M, Devrent, N, Keskin, R., Haşçelik, B., İkiz, Y., Farklı Antimikrobiyel Bitim Kimyasallarının % 100 Pamuklu Kumaslar Üzerindeki Etkinliklerinin Araştırılması, 3. Uluslar arası Teknik Tekstiller Kongresi, İstanbul, 2007, s 412-421

Ramachandran, T, K. Rajendrakumar Ve R. Rajendran. 2004. Antimicrobial Textiles- An Overview. *The Institutional of Engineerings (India)Journal-TX*. Vol.84, August:42-47.

Rowell, R.M. Ve R.A. Young. 1978, Modified Cellulosics. Academic Press, New York. 361 p.

Seong, H.S, J.P. Kim Ve S.W. Ko. 1999. Preparing Chito-Oligosaccharides as Antimicrobial Agents for Cotton. *Textile Research Journal*, 69(7):483-488.

Service, D, 1998. Amicor - Antimicrobials Fibers, *Chemical Fibers International*, Vol.48, December:486-489.

Studer, H. 1999, Poliolefin Liflerinin Antimikrobik Korunmasi, *Melliand Türkiye*. 1:18-19.

Sun, G. Ve X. Xu. 1998. Durable and Regenerable Antibacterial Finishing of Fabrics: Biocidal Properties. *Textile Chemist & Colorist*, Vol. 30, June:26-30.170

Sun, G. Ve X. Xu. 1999. Durable and Regenerable Antibacterial Finishing of Fabrics: Fabric Properties. *Textile Chemist & Colorist*, Vol. 31, January:21-24.

Sun, G. Ve X. Xu. 1999. Durable and Regenerable Antibacterial Finishing of Fabrics: Chemical Structures. *Textile Chemist & Colorist*, Vol. 31, May:31-35.

<http://tez.sdu.edu.tr/Tezler/TF01215.pdf>

Thiry, M.C. 2001. Small Game Hunting: Antimicrobials Take The Field. *ATCC Review*, Vol.1, No.11, November:11-17.