

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**TEKSTİL TERBİYESİNDE CHITIN VE CHITOSANIN
KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Aslı DEMİR

Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 621.01.04

Sunuş Tarihi: 03.09.2007

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tülin ÖKTEM

Bornova – İZMİR

II

Aslı DEMİR tarafından doktora tezi olarak sunulan “Tekstil Terbiyesinde Chitin Ve Chitosanın Kullanım Olanaklarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 03/09/2007 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza:

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN

Raportör Üye : Prof. Dr. Tülin ÖKTEM

Üye : Prof. Dr. Pervin ANIŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN

Üye : Yrd. Doç Dr. Özlenen Erdem İŞMAL

ÖZET

TEKSTİL TERBİYESİNDE CHITIN VE CHITOSANIN KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

DEMİR, Aslı

Doktora Tezi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Tülin ÖKTEM

Eylül 2007, 222 .sayfa

Dünyada çapında, büyük miktarda yengeç ve karides gibi, kabuklu su ürünlerinin kabukları değerlendirilmeden çevreye atılmaktadır. Günümüz artan çevre yasaları ile birlikte atıkların yeniden değerlendirilmelerinin gündeme gelmesiyle birlikte, bu kabuklardan yeni ürünler elde edilmeye başlanmıştır. Bu ürünlerin başında kitin gelmektedir. Kitin, dünyada selülozdan sonra ikinci en yaygın biopolimerdir. Kitinin başlıca türevi olan kitosan, birçok sektör gibi tekstil işlemlerinde de geniş kullanım olanağına sahiptir.

Tez çalışmasında; kitosanın pamuklu kumaşlara antibakteriyal özellik kazandırılması ve boyanması ve yünlü kumaşların çekmezlik, hidrofillik ve boyanma özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kitin, kitosan, boyut değişimi, boyanma, antibakteriyallik.

ABSTRACT

A RESEARCH ON USAGE POSSIBILITIES OF CHITIN AND CHITOSAN IN TEXTILE FINISHING

DEMİR, Aşlı

Ph D in Textile Eng.

Supervisor: Prof. Dr. Tülin ÖKTEM

September 2007, 222 pages

Huge amounts of crab and shrimp shells have been abandoned as wastes worldwide. These wastes are reprocessed as a result of increasing amount of environmental laws and new products have been produced from these shells. Chitin has become the most preferred commercial form of these materials. It is also the second abundant biopolymer after cellulose. Chitosan which is the main derivative of chitin has the most common application possibility in textile processing like many other industries.

The effects of chitosan in dyeing and antibacterial finishing processes of cotton fabrics, and shrink-proofing, hydrophilicity, dyeing properties of wool fabrics have been investigated in this research thesis.

Key Words: Chitin, chitosan, dimensional stability, dyeing, antibacterial.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana yol gösteren ve destek olan kıymetli hocalarım Prof. Dr. Tülin ÖKTEM, Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN ve Yard. Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN'a, tez çalışmam süresince desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Ebru Bozacı, Fatma Gündüz, Gönül Yavuz, İlkay Nur ve Serap Beylem'e, her zaman için sorunlarımı paylaşan ve yanımda olan H. Aylin Karahan, Arzu Özerdem, Rıza Atav Gonca Özçelik, ve Fatma Ece Yoğurtçu'ya, deneylerimin tamamlanmasında ve ölçümlerinde büyük emeği geçen Fatma Palaz'a, fiziksel tekstil muayeneleri laboratuvarında yaptığım ölçümlerimde yardımlarını esirgemeyen Seyhan Yaşar ve Nurşen Düzgören'e, antimikrobiyalite denemelerinde katkılarından dolayı Prof. Dr. Füsun Uçar ve Biyolog Tekin Gezer'e, boyarmadde ve diğer kimyasalların sağlanmasında desteklerini esirgemeyen Murat Şahinli'ye, kumaş temininde her zaman için yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Ayşegül İlhan ve Akay Gündoğan'a, deney numunelerimin fotoğraf çekimlerini titizlikle gerçekleştiren Ümit Keçecioğlu'na ve tez çalışmam esnasında desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince her zaman için bıkıp usanmadan bana destek olan sevgili eşim başta olmak üzere, canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GİRİŞ	4
2. KİTİN VE KİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	5
3. KİTİN VE KİTOSANIN KİMYASAL YAPISI	7
3.2. Kitosanın Belirleyici Özellikleri	16
3.2.1. Deasetilleme Derecesi.....	16
3.2.2. Molekül Ağırlığı.....	17
3.2.3. Viskozite	17
3.2.4. Çözünürlük.....	18
3.2.5. Renk.....	19
3.3. Kitosanın Kullanım Alanları.....	20
3.3.1 Oftalmoloji (gözbilim).....	32
4. TEKSTİL TERBİYESİNDE KİTOSAN KULLANIMI.....	33
4.1. Kitin ve Kitosan Lifleri.....	33
4.1.1.Kitosan Lifleri Üretimi	35
4.1.2. Kitin ve Kitosan Liflerinin Kelatlama Özelliği.....	41
4.2. Pamuk Boyamacılığında Kitosan Kullanımı	42
4.3. Yün Terbiyesinde Kitosan Kullanımı.....	47
4.4. Antimikrobiyal Madde Olarak Kitosan Kullanımı	53
4.4.1. Antimikrobiyal Mekanizma	53
4.4.2.Antimikrobiyal Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	54
4.4.2.1.Molekül Ağırlığı (MW)	55
4.4.2.2Deasetilleme Derecesi (DD).....	57
4.4.2.3. pH.....	57
4.4.2.4. Sıcaklık.....	58
4.4.2.5. Katyonlar ve Polianyonlar.....	59
4.5. Kitosan Türevleri ve Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	59
4.5.2. Quarternize Kitosan Türevleri.....	62
4.5.3. Karboksialkillenmiş Kitosan Türevleri.....	65
4.6. Kitosanın Antimikrobiyal Madde Olarak Kullanımına İlişkin Yapılan Çalışmalar	66
4.7. Kitosanın Tekstil Terbiyesinde Diğer Kullanımları.....	77
4.7.1. Antistatik Bitim İşleminde Kitosan Kullanımı	77
4.7.2. Tekstil Baskıcılığında Kitosan Kullanımı.....	79

4.7.3. Koku Gidermede Kitosan Kullanımı	80
4.7.4. Kitosanın Haşıllama Maddesi Olarak Kullanımı	82
4.7.5. Tekstil Atık Sularının Renksizleştirilmesinde Kitosan Kullanımı	83
5. DENEMELERDE KULLANILAN BOYARMADDELER	84
5.1. Asit Boyarmaddeleri	85
5.1.1. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyayan (Egalizasyon Tipi) Asit Boyarmaddeleri	86
5.1.2. Orta Kuvvetteki Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri	87
5.1.3.	88
5.2. Reaktif Boyarmaddeler	89
6. DENEMELERDE KULLANILAN LİFLER	90
6.1. Pamuk Lifleri	90
6.2. Yün Lifinin Yapısı ve Kimyasal Özellikleri	91
7. MATERYAL VE METOD	94
7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Boyarmaddeler	94
7.1.1. Kimyasal Maddeler	94
7.1.2 Boyarmaddeler	95
7.2 Kullanılan Kumaş Özellikleri	96
7.3 Kullanılan Cihazlar ve Makineler	96
7.4. Boyamalarda Kullanılan Reçeteler	97
7.4.1. Asit Boyarmaddelerle Boyama	98
7.4.2. Reaktif Boyarmaddelerle Boyama	98
7.5. Değerlendirmede Kullanılan Test Yöntemleri	99
7.5.1. Pamuklu Kumaşlarda Kullanılan Test Yöntemleri	99
7.5.1.1. Antimikrobiyal Aktivite Tayini	99
7.5.2. Yünlü Kumaşlarda Kullanılan Test Yöntemleri	101
7.5.2.1. Renk Ölçümü	101
7.5.2.2. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini	102
7.5.2.3 Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Tayini	102
7.5.2.4 Işığa Karşı Renk Haslığı Tayini	102
7.5.2.5 Patlama Mukavemeti Tayini	102
7.5.2.6 Alkali Çözünürlük Tayini	102
7.5.2.7. Hidrofilite Ölçümü	103
7.5.3. Denemelerde Uygulanan İşlemler	103
7.5.3.1. Plazma İşlemleri	103
7.5.3.2. Enzimatik İşlemler	104
7.5.3.3. Proksit İşlemi	104

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	105
8.1. Kitosanın Antibakteriyel Etkinliğine İlişkin Yapılan Denemeler	105
8.2. Antibakteriyel Etkinin Yıkamaya Karşı Dayanımının İncelenmesi	109
8.2.1. Çapraz Bağlayıcı Olarak Glutaraldehitin Kullanıldığı Denemeler	111
8.2.1.1. <i>E.coli</i> Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanın Etkisi	115
8.2.1.2. <i>S.Aureus</i> Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanın Etkisi	127
8.2.2. Çapraz Bağlayıcı Olarak DMDHEU Kullanılan Denemeler	130
8.2.2.1. <i>E.coli</i> Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanın Etkisi	135
8.2.2.2. <i>S.Aureus</i> Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanı	139
9. YÜNLÜ KUMAŞLARLA YAPILAN ÇALIŞMALAR	143
9.1. Kitosan, Enzim ve Plazmanın Hidrofiliteye Etkisi	143
9.2. Boyut Değişimine İlişkin Yapılan Denemeler	150
9.2.1.Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi	150
9.2.2. Enzimatik İşlem ve Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi	154
9.2.3. Plazma, Enzim ve Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi	156
9.3. SEM Fotoğrafları	161
9.3. YÜNLÜ KUMAŞLARLA YAPILAN BOYAMALAR.....	169
10. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	193
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	201
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	202
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	203
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	203
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	205
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	206
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	207
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	208
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	208
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	209
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	210
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	212

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	212
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	213
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	214
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	216
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	216
ÖZGEÇMİŞ.....	220

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kitosanın Teknik Üretim Koşulları.....	12
Çizelge 3.2. Farklı aldehitler ile kitosan arasında Schiff baz oluşumu....	15
Çizelge 3.3. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünübilirlikleri...	19
Çizelge 3.4. Kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları.....	21
Çizelge 3.5. Kitin/Kitosan Esaslı Ticari Ürünler.....	29
Çizelge 4.1. Kitin ve Kitosan Lifler.....	39
Çizelge 4.2. Kitin, kitosan ve bazı ticari liflerin özellikleri.....	40
Çizelge 4.3. Farklı molekül ağırlıklarındaki kitosanın <i>E.coli</i> 'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	57
Çizelge 4.4. Çeşitli çapraz bağlayıcıların yıkamaya karşı antimikrobiyal etkinliği	74
Çizelge 4.5. Çalışmada kullanılan kokulu aldehitler ve kitosanın Schiff baz türevleri.....	81
Çizelge 5.1. Asit boyarmaddelerinin özellikleri.....	86
Çizelge 7.1. Denemelerde Kullanılan Kimyasallar	94
Çizelge 7.2 Denemelerde kullanılan boyarmaddeler.....	95
Çizelge 7.3. Denemelerde kullanılan kumaşların özellikleri	96
Çizelge 7.4. Kullanılan Cihazlar ve Makineler	96
Çizelge 7.5. Yünlü kumaşların enzimatik işlem koşulları	104
Çizelge 7.6. Yünlü kumaşların ön işlem koşulları	104
Çizelge 8.1 . Kitosanın antibakteriyal aktivitesi.....	108
Çizelge 8.2. % 1 LMW Kitosanla Elde Edilen Antibakteriyal Etkinin Yıkama Dayanımı	109
Çizelge 8.3. % 1 MMW Kitosanla Elde Edilen Antibakteriyal Etkinin Yıkama Dayanımı	110
Çizelge 8.4. %1 HMW Kitosanla Elde Edilen Antibakteriyal Etkinin Yıkama Dayanımı	110
Çizelge 8.5. Glutaraldehitte 150°C'de yapılan kondenzasyonun kopma mukavemetine etkisi	114
Çizelge 8.6. Glutaraldehitte 160°C'de yapılan kondenzasyonunun kopma mukavemetine etkisi	115
Çizelge 8.7. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın <i>E.coli</i> 'ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (150 °C'de fiksaj)	125
Çizelge 8.8. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın <i>E.coli</i> 'ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (160 °C'de fiksaj)	126
Çizelge 8.9. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın <i>S.aureus</i> 'a karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı.....	128

(150 °C’de fiksaj).....	128
Çizelge 8.10. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın <i>S.aureus</i> ’a karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (160 °C’de fiksaj)	129
Çizelge 8.11. Kitosanın formaldehit miktarına etkisi.....	131
Çizelge 8.12. Çeşitli çapraz bağlayıcıların 150°C’de 3 dak kondenzasyon sonrası kopma mukavemeti değerleri	132
Çizelge.8.13 DMDHEU miktarının kopma mukavemetine etkisi(150 °C)	133
Çizelge 8.14. DMDHEU miktarın kopma mukavemetine etkisi (160 °C)	134
Çizelge 8.15. DMDHEU ile çapraz bağlı kitosanın <i>E.coli</i> ’ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı.....	138
(160 °C’de fiksaj).....	138
Çizelge 8.16. DMDHEU ile çapraz bağlı kitosanın <i>S.aureus</i> ’ae karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (160 °C’de fiksaj)	141
Çizelge 9.1. Kitosan ile işlem gören kumaşların hidrofillik değerleri (sn)	144
Çizelge 9.2. Plazma ile işlem gören kumaşların hidrofilite değerleri (sn)	144
Çizelge 9.3.. Enzimatik işlem gören kumaşların hidrofillik değerleri (sn)	146
Çizelge 9.4. Enzimatik işlem gören kumaşların ağırlık kaybı değerleri	146
Çizelge 9.5. Enzimatik işlem gören kumaşların mukavemet kaybı değerleri.....	147
Çizelge 9.6. H ₂ O ₂ ve Kitosanla Elde Edilen Hidrofillik Değerleri (sn)	147
Çizelge 9.7. H ₂ O ₂ Ön İşlemlili Kumaşların Hidrofillik Değerleri (sn)...	148
Çizelge 9.8. H ₂ O ₂ ile İşlem Gören Kumaşların Alkali Çözünürlük Değerleri (%).....	149
Çizelge 9.9. Kitosan İşlemlili Ve İşlemsiz Yünlü Kumaşların Çekme Değerleri.....	150
Çizelge 9.10. Alkali Peroksit +Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri	152
Çizelge 9.11. Asidik Peroksit +Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri	152
Çizelge 9.12 Enzim ve Enzim + Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri	155
Çizelge 9.13 Alkali Peroksit, Enzim ve Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri	156

Çizelge 9.14. Plazma İle İşlem Gören Kumaşların Boyut Değişimleri	157
Çizelge 9.15. Plazma+Enzimin Boyut Değişimine Etkisi	158
Çizelge 9.16. Plazma+Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi	159
Çizelge 9.17. Plazma, Enzim ve Kitosan İşleminin Çekme Değerlerine Etkisi	160
Çizelge 9.18. Yünlü kumaşların patlama mukavemeti değerleri	168
Çizelge 9.19. Realan Yellow RC ile boyanan kumaşların yıkama haslığı değerleri.....	190
Çizelge 9.20. Realan Blau RC ile boyanan kumaşların yıkama haslığı değerleri.....	190
Çizelge 9.21 Realan Rot G ile boyanan kumaşların yıkama haslığı değerleri.....	191
Çizelge 9.22. Realan Yellow RC ile boyanan kumaşların sürtünme haslığı değerleri	191
Çizelge 9.23 Realan Rot G ile boyanan kumaşların sürtünme haslığı değerleri.....	192
Çizelge 9.24 Realan Blau RC ile boyanan kumaşların sürtünme haslığı değerleri.....	192

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 3.1. Selüloz (a), kitosan (amin formu) ve kitinin (N-asetil-formu) kimyasal yapıları	8
Şekil 3.2. Kitin zincirlerinin üç farklı formda düzenlenmesi	9
Şekil 3.3. Deniz hayvanı kabukları ve mantarlardan kitin eldesi	10
Şekil 3.4. Kitinin deasetilasyonu.....	10
Şekil 3.5. Kitosanin yapısal birimleri.....	10
Şekil 3.6. Kitosanın sudaki formu	14
Şekil 3.7. Schiff baz reaksiyonu ile imin oluşumu	15
Şekil 3.8. Schiff baz oluşumu.....	15
Şekil 3.8. Kitosan hidrojellerin yapısı	23
Şekil 3.9. Kitosan yara sargısının şematik gösterimi ve fonksiyonları...	25
Şekil 4.1. Kitosan-boyarmadde reaksiyonu	43
Şekil 4.2. Yün liflerinin yönlenmiş hareketi	48
Şekil 4.3. Boyarmaddenin yün lifine difüzyonu.....	52
Şekil 4.4. Kitosanın <i>E.coli</i> bakterisine karşı gösterdiği antimikrobiyal etkinliğinin pH ile değişimi.....	58
Şekil 4.5. Kitin ve kitosan türevleri	60
Şekil 4.6. Kitosan türevleri ve elde edilme yöntemleri.....	61
Şekil 4.7. Kitosan asetatın kimyasal yapısı.....	62
Şekil 4.8. TMCC sentezi.....	63
Şekil 4.9. TMCI ve TMCC sentezi.....	60
Şekil 4.10. HTCC Sentezi.....	61
Şekil 4.11. Quaternize N-alkil kitosan türevleri.....	61
Şekil 4.12. NCMC sentezi.....	65
Şekil 4.13. HTACC ve selüloz arasındaki reaksiyon	67
Şekil 4.14. BTCA'nın kitosan ile işlem gören pamuğa çapraz bağlanma mekanizması	70
Şekil 4.15. Nitik asitle kitosanın parçalanma mekanizması.....	73
Şekil 4.16. COS ve selüloz arasında oluşan reaksiyon	73
Şekil 4.18. Kitosanın PES üzerine aşırı polimerizasyonu mekanizmaları	77
Şekil 4.19. PES'in karboksil grupları ile kitosanın amin grupları arasındaki reaksiyon	78
Şekil 4.20. Malonik asidin karboksil grupları ile kitosanın amin grubu arasındaki reaksiyon	78
Şekil 4.21. Malonik asidin karboksil grupları ile kitosanın amin grupları ve PES'in karboksil grupları arasındaki reaksiyon,.....	76
Şekil 4.22. PMMA (Polimer A) ve kitosan.....	77

Şekil 4.23. Kitosanın Van-Slyke parçalanması.....	82
Şekil 5.1. Egaliz tipi asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği.....	87
Şekil 5.2. Orta kuvvette asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği	88
Şekil 6.1. Selüloz Liflerinin Kimyasal Yapısı.....	90
Şekil 6.2. Yün liflerinin morfolojik yapısı.....	93
Şekil 7.1 Asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği.....	98
Şekil 7.2 Reaktif boyarmaddelerle boyama grafiği.....	98
Şekil 8.1. Kitosanın asidik çözeltide çözünmesi	105
Şekil 8.2. Glutaraldehit ile kitosanın bağlanma mekanizması	112
Şekil 8.3. Glutaraldehitin suda hidrasyonu	113
Şekil 8.4. Glutaraldehitin selülozla bağ yapma mekanizması.....	113
Şekil 8.5. Kitosan ile formaldehit arasındaki reaksiyon	130
Şekil 8.6. Kitosan-DMDHEU bağlanma mekanizması	132
Şekil 9.1. İşlemsiz Kumaş.....	161
Şekil 9.2. Enzimatik İşlemli	162
Şekil 9.4. Enzim+Kitosan işlemli	163
Şekil 9.5. Plazma işlemli.....	163
Şekil 9.6. Plazma + Kitosan işlemli.....	164
Şekil 9.7 . Plazma+Enzim İşlemli	164
Şekil 9.8. Plazma+Enzim + Kitosan İşlemli	165
Şekil 9.9. Realan Yellow RC ile Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi	170
Şekil 9.10. Realan Yellow RC ile Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri.....	171
Şekil 9.11. Realan Rot G ile Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri	171
Şekil 9.12. Realan Rot G ile Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri.....	172
Şekil 9.13. Realan Blue RC ile Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri	172
Şekil 9.14. Realan Blue RC ile Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri.....	173
Şekil 9.15. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri	174
Şekil 9.16. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri.....	174
Şekil 9.17. Orta Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri.....	175

Şekil 9.18. Orta Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri.....	175
Şekil 9.19. Zayıf Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri.....	175
Şekil 9.20. Zayıf Asidik Ortamda Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri.....	176
Şekil 9.21 . Kitosanın yün liflerini boyama mekanizması	178
Şekil 9.22. Realan Rot G ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (95 °C)	179
Şekil 9.23. Realan Blue RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (98 °C)	180
Şekil 9.24 Realan Yellow RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (98 °C)	181
Şekil 9.25 . Realan Rot G ile Boyanan Ham ve ham+kitosan işlemli kumaşlar (65 °C)	182
Şekil 9.26. Realan Rot G ile Boyanan peroksit ön işlemli ve peroksit+kitosan işlemli kumaşlar (98 °C)	182
Şekil 9.27. Realan Blue RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (65 °C)	183
Şekil 9.28 Realan Yellow RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (65 °C)	184
Şekil 9.29 Realan Rot G ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (65 °C)	185
Şekil 9.30 Realan Rot Boya Alım Grafiği (15. dakika).....	186
Şekil 9.31 Realan Rot Boya Alım Grafiği (30. dakika).....	186
Şekil 9.32 Realan Rot Boya Alım Grafiği (45. dakika).....	187
Şekil 9.33 Realan Rot Boya Alım Grafiği (45. dakika).....	187
Şekil 9.34 Realan Rot Boya Alım Grafiği (75. dakika).....	188
Şekil 9.35 Realan Rot Boya Alım Grafiği (45. dakika).....	188
Şekil 9.36. Realan Rot Boya Alım Grafiği (75. dakika).....	188
Şekil 9.37 Realan Rot Boya Alım Grafiği (90. dakika).....	189
Şekil 9.38 Realan Rot Boya Alım Grafiği (105. dakika).....	189

1. GİRİŞ

Dünya çapında, deniz ürünleri üreticisi şirketler tarafından büyük miktarda yengeç ve karides kabuğu değerlendirilmeden çevreye atılmaktadır. Özellikle son yıllarda atıkların yeniden değerlendirilmelerinin gündeme gelmesiyle birlikte, kabuklu su ürünleri çürümeye bırakılmak yerine kimyasal veya biyolojik yöntemlerle yeniden değerlendirilmekte ve yeni ürünler elde edilmektedir. Bu şekilde edilen ürünlerin başında kitin ve bir türevi olan kitosan gelmektedir.

Doğal bir biyopolimer olan kitosan, özellikle son 50 yıldır araştırmacılar için ilginç bir materyal olarak yerini korumaktadır. Kitine göre birçok avantaja da sahip olan kitosan başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kağıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur.

Tekstil terbiyesi işlemleri esnasında çok miktarda su ve enerji tüketilmektedir. Bununla birlikte atık suya terk edilen boyarmaddeler ve yardımcı maddeler de kirlenici etki göstermektedir. Kirlilik ve atık suyun rengini gidermek için kullanılan kimyasal maddeler ise ek bir kirliliğe yol açmaktadır. Tüm bu unsurlar, gittikçe katılan çevre kanunları için tehdit edici bir unsur oluşturmaktadır. Bu nedenle, tekstil endüstrisinde toksik özellikte ve atık su yükü oluşturan kimyasal maddelerin yerini alabilecek yeni madde arayışları devam etmektedir.

Doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilen bir biyopolimer olan kitosan, canlılara karşı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstri dalı gibi tekstil endüstrisi için de uygun bir madde olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada, pamuklu kumaşlarda boyanma ve antimikrobiyal etki; reaktif boyamada tuz kullanımının azaltılması; yünlü kumaşlarda çekmezlik, boyanabilirlik ve hidrofillikleri üzerine kitosanın etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

2. KİTİN VE KİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİ

Su ürünleri işleme fabrikalarında değerlendirilemeyen kabuklu katı ve sıvı atıkları büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. ABD’de bulunan katı atıkların % 10-50’sini kabuklu su ürünleri işleme artıkları oluşturmaktadır. Bu artıklar dünyada yaklaşık 5×10^6 tona kadar ulaşmaktadır. Su ürünleri işleme fabrikalarının artıkları deniz, akarsu vb. gibi ortamlara döküldüğünde, kirlilik gibi çok önemli bir soruna yol açmasının yanı sıra çevre açısından da büyük bir risk oluşturmaktadır. Türkiye açısından bakıldığında ise yıllık ortalama olarak, karides için 6383-6890, istiridye için 2741-2840, midye için 6328-1800 ton atık ortaya çıkmaktadır. Ancak ne yazık ki, Türkiye’de kabuklu deniz ürünleri işleme artıkları yeterince değerlendirilememektedir (Shahidi,1999; Duman, 2004).

Kabuklu su ürünleri işleme artıkları, katı ve sıvı olmak üzere iki şekilde incelenmektedir. Katı artıklarından kitin ve türevleri, sıvı artıklarından ise çorba ve kabuklu konsantreleri elde edilmektedir (Duman, 2004).

Doğal ve toksik olmayan bir biyopolimer olan kitin ve kitosan, başlıca yengeç ve karides kabuklarından elde edilmektedir. Bunun yanı sıra, böcek kabukları da kitin kaynağı açısından oldukça zengindir. Böcek kabuklarında yaklaşık % 23,5 oranında kitin bulunurken bu oran yengeç ve karideste sırasıyla % 17 ile % 32 arasındadır. Karides kitinlerinde % 6.29, yengeç kitinlerinde ise % 6.24 oranında azot bulunmaktadır.

Kitosan, kitinin deasetillenmesi sonucu elde edilen bir polisakkariddir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci biyopolimerdir. Yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Dünyada yıllık kitin üretiminin yaklaşık 150×10^3 ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun 56×10^3 tonu karidesten, 39×10^3 tonu çeşitli deniz kabuklularından, 32×10^3 tonu mantarlardan ve 22×10^3 tonu istiridyelerden elde edilmektedir (Guang W.G. 2002).

Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber en önemlisi kitosandır. Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından bulunmuştur. Bracannot, mantarlarda bulunan kitini sülfürik asitte çözmeye çalışmış ancak başarılı olamamıştır. 1894’de Hoppe-Seyler, kitini potasyum hidroksit içerisinde 180°C ’de işleme sokmuş (deasetilleme) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan “Kitosan”ı elde etmiştir. 1934 yılında kitosandan film üretimi ve lif eldesi konusunda olmak üzere iki patent alınmıştır. Aynı yıl, Clark ve Smith tarafından çok iyi oryante olmuş kitosan lifi üretimi de başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Kitin ve kitosan hakkındaki ilk kapsamlı yayın, 1977 yılında Muzarelli tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu konuda çeşitli uluslararası sempozyumlar ve araştırmalar ile devam eden incelemeler günümüze kadar gelmiştir. Bu çok yönlü materyallerin yeni uygulama alanlarını bulmaya ve uygulamaya yönelik akademik ve endüstriyel araştırmalar halen kapsamlı ve yoğun bir şekilde devam etmektedir (http://www.vanderbilt.edu/AnS/psychology/health_psychology/chitosan1.htm1; Guang Wu Yi, 2002; Dutta et al, 2002).

Kitin ve kitosan üretimi günümüzde özellikle Oregon, Washington, Virginia, Japonya ve Antartika’daki kabuklu deniz hayvanlarından üretilen konserve

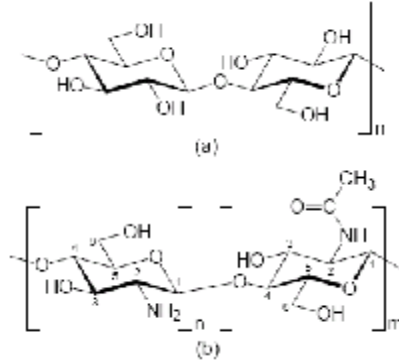
endüstrisine bağımlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda özellikle Norveç, Meksika ve Şili gibi ülkeler çalışmalarını yürütmektedir. Örneğin “Flonac” ticari adıyla yengeç kabuklarından üretilen kitosan polimerinin 2000 yılı üretimi 1250 ton/yıl civarında olmuştur. Bir kilogramının üretim maliyeti ürün kalitesine ve üretim prosesine bağlı olarak 6 ile 32 Amerikan doları arasında değişmektedir (El-Tahlawy K.F *et. al.*, 2005; Ayhan H. 2002; Çalkı Ş ve B. Kılınç, 2004)

Kabuklu su ürünleri artıklarının başta kitin olmak üzere çeşitli ürünlerin eldesi şeklinde değerlendirilmesiyle hem ekonomik açıdan kazanç hem de çevre açısından oldukça büyük yarar sağlanmış olacaktır.

3. KİTİN VE KİTOSANIN KİMYASAL YAPISI

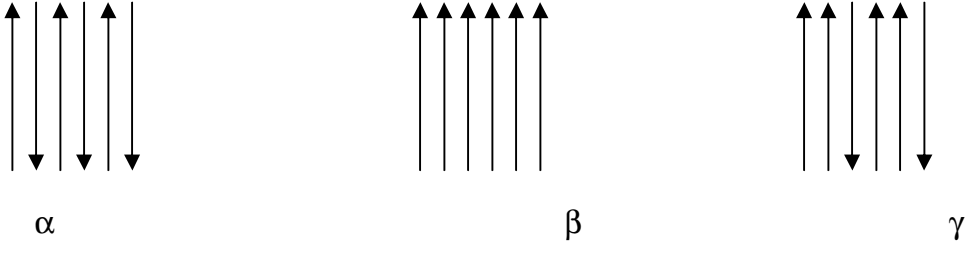
Bir biyopolimer olan kitin esas olarak poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-asetamid-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi- $\beta\text{-glukopiranoz}$ monomerleri de bulunmaktadır.

Kitosanın kimyasal yapısı, poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ şeklindedir. Kitin ve kitosan birer polisakkarid olup kimyasal yapıları bakımından selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozdaki ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil ($-\text{OH}$) grubu bulunurken, kitinde asetamid ($-\text{NHCOCH}_3$), kitosanda ise amin ($-\text{NH}_2$) grubu bulunmaktadır.

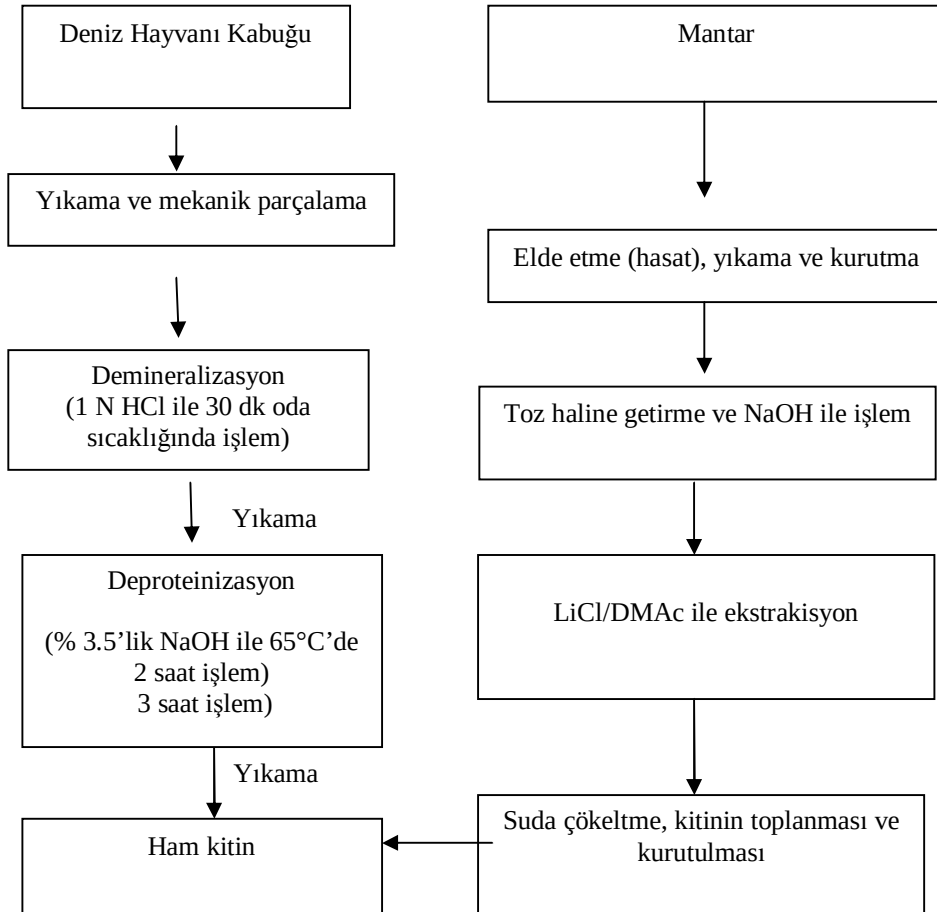


Şekil 3.1. Selüloz (a), kitosan (amin formu) ve kitinin (N-asetil-formu) kimyasal yapıları
(Lim, S. H., 2002)

X-ray çalışmaları, kitinin son derece düzenli ve sıkı yapıda kristalin bölgeye sahip olduğunu göstermektedir. Alfa (α), beta (β) ve gama (γ) olmak üzere üç ayrı yapıda olan kitin, kristalin bölgelerinin diziliş şekline göre farklılık göstermektedir. α -kitinde zincirler zıt yönde, β -kitinde aynı yönde, γ -kitinde ikisi yukarı ve birisi aşağı şekilde dizilmişlerdir. Bunlardan en stabil yapıda olanı α -kitin olup, γ ve β kitin belirli işlem koşulları altında α -formuna dönüştürülebilmektedir. Bunlar arasında kitosanın konformasyonu, α -kitine benzemektedir.



Şekil 3.2. Kitin zincirlerinin üç farklı formda düzenlenmesi (Guang, 2002)



Şekil 3.3. Deniz hayvanı kabukları ve mantarlardan kitin eldesi
(Jonathan Z. *et al* 1999)

Genel olarak bakıldığında, yengeç, istakoz ve karides gibi deniz hayvanlarının kabuk kısmı % 30-40 protein, % 30-50 kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ile % 20-30 kitinden oluşmaktadır. Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki protein bazı insanlarda alerjiye sebep olabilmektedir. Dolayısıyla, proteinin tamamen

uzaklaştırılması özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanımı açısından son derece önemlidir. Bu amaçla, kitinin protein kompleksindeki kovalent bağlar koparılmakta ve yapılan işleme deproteinizasyon denilmektedir. Ancak kullanılan kimyasal maddelerin biyopolimeri de depolimerize etme tehlikesi nedeniyle işlem esnasında dikkatli olmak gerekmektedir.

Çizelge 3.1. Kitosanın Teknik Üretim **Koşulları** (Lim, 2002)

Adım	Kimyasal Madde	Sıcaklık	Süre
Deproteinizasyon	% 0.5-15 NaOH	25-100°C	0.5-72 saat
Demineralizasyon	% 2-8 HCl	15-30°C	0.5-48 saat
Dekolorizasyon	Çeşitli organik çözügenler (NaOCl, H ₂ O ₂)	20-30°C	Yıkama, 60 dk
Deasetilleme	% 39-60 NaOH	60-150°C	0.5-144 saat

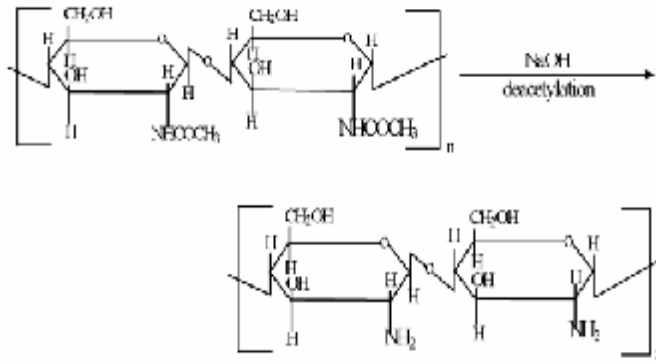
Deproteinizasyon için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, CaHSO₃, Na₃PO₄ ve Na₂S gibi çeşitli kimyasal maddeler denenmiştir. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda en uygun olan maddenin NaOH olduğu görülmüştür. Bu amaçla deasetilasyon işleminde 1M NaOH çözeltisi kullanılmaktadır. NaOH, kitinin kısmen deasetillenmesine ve biyopolimerin hidrolize olması sonucu molekül ağırlığının azalmasına neden olmaktadır. İşlem herhangi bir sorun olmaksızın yerine getirildiği takdirde kitinin protein içeriği % 1 civarında kalmaktadır. Ayrıca, pepsin, papain, tripsin, ve proteaz gibi proteolitik enzimler de protein uzaklaştırma amacıyla kullanılmaktadır.

Deproteinizasyon, aynı zamanda kitine belli bir kalite de kazandırmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, kitinin kalitesinin elde edildiği hammaddeye bağlı olmasıdır. Tüm kabukların farklı yaştaki deniz hayvanlarından elde edilmesi durumunda bile farklı özelliklerde kitin elde edilmektedir. Yüksek saflıkta kitin eldesi, 12 N HCl asit içerisine konulan ve buz yardımıyla soğutulan kitin çözeltisinin kuvvetli bir şekilde karıştırılmasıyla elde edilebilmektedir. Ancak bu işlemin birkaç kez tekrarlanması gerekmektedir.

Deproteinizasyon sonrası yapılan deasetilleme işlemi genellikle % 40-50'lik NaOH çözeltisi ile 100-160°C arasında birkaç saat işlem ve ardından soğutularak

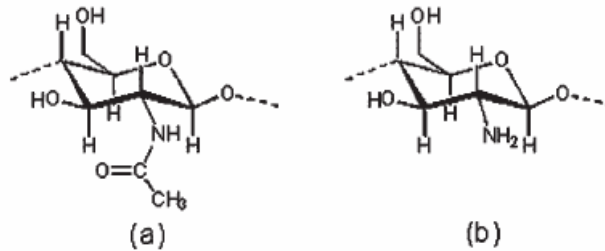
nötr pH'a kadar su ile durulanması şeklinde gerçekleşmektedir. Yapılan denemeler sonucunda, % 45 NaOH ile min. 30 dk. işlem sonrası yeterli deasetilleme derecesinin sağlandığı, daha kısa işlem sürelerinde ise yeterince deasetilleme elde edilemediği görülmüştür.

Son olarak kitosan % 2'lik asetik asit çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından filtre edilmekte, destile suda çöktürülüp kurutulmakta ve depolanmaktadır. (Lim, S. H. 2002; Fouda, 2005).



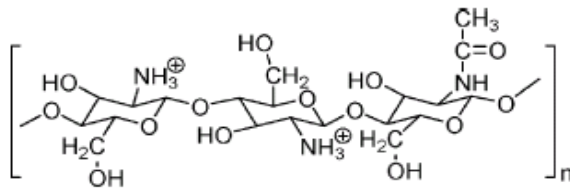
Şekil 3.4 . Kitinin deasetilasyonu

Kitosan, yukarıda da bahsedildiği gibi 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz ve 2-asetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoz monomerlerinden oluşan bir kopolimerdir. Yapısında yer alan glukozamin oranı asetilglukozamin oranından daha yüksek olduğunda suda çözünme oranı da artmaktadır.



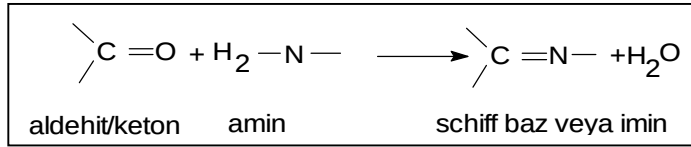
Şekil 3.5. Kitosanın yapısal birimleri (a) Asetilglukozamin ve (b) Glukozamin unit; (b) Glucosamine unit.

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir.



Şekil 3.6. Kitosanın sudaki formu

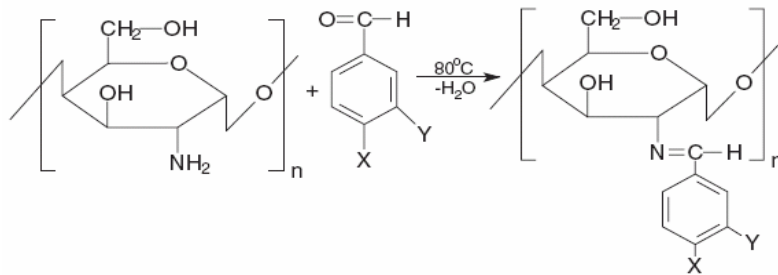
Kitinin azot içeriği, deasetilleme derecesine göre % 5-8 (genellikle % 6.9) arasında değişmektedir. Azot içeriği selüloza göre yüksek olan kitin ve kitosan (selülozda azot miktarı % 1.25 civarında) özellikle atık sularda metal bağlayıcı (kelatlama maddesi) olarak büyük avantaj sağlamaktadır. Kitosan türevleri, ılıman koşullarda kolaylıkla elde edilebilmekte ve “süstitüe glukanlar” olarak adlandırılmaktadır (11). Kitosanda bulunan azot çoğunlukla primer alifatik amino grupları şeklindedir. Amin grubu içermesi nedeniyle N-alkilasyon, N-açilasyon ve Schiff baz gibi tipik amin reaksiyonlara maruz kalabilmektedir. Bu reaksiyonların en önemlileri N-açilleme ve Schiff baz reaksiyonlarıdır. Açilleme reaksiyonda, bir bileşiğe açıl (RCO-) grubu ilave edilmektedir. Schiff bazlar ise aril grubuna veya alkil grubuna bağlı azot ile karbon-azot çift bağı içeren kimyasal bileşik veya fonksiyonel gruplardır ($R_1R_2C=N-R_3$). Schiff bazlara, “substitue iminler” adı da verilmektedir.



Şekil 3.7. Schiff baz reaksiyonu ile imin oluşumu

(<http://www.uky.edu/~dhild/biochem/26/imine.gif>)

Schiff bazlar, aminler ile aldehitler veya ketonlar arasındaki reaksiyon sonucunda gerçekleşmektedir. Schiff baz reaksiyonları ile amin gruplarını muhafaza edilmekte ve bu şekilde kitosan birçok reaksiyon için hazır hale gelmektedir (Salamon, 2004).



Şekil 3.8. Schiff baz oluşumu

Hirano et al. (1977), seyreltik asit içerisinde çözünen kitosan ile aldehitin hızla reaksiyona girdiğini göstermiştir. % 5 Kitosan, % 10 asetik asit içerisinde bir gece oda sıcaklığında bekletildiğinde jel oluştuğunu gözlemlemiştir.

Çizelge 3.2. Farklı aldehitler ile kitosan arasında Schiff baz oluşumu

Aldehit	X	Y
Vanilya	-OH	-OCH ₃
p-Hidroksi-benzaldehit	-OH	-H
p-Klor benzaldehit	-Cl	-H
p-Metoksi benzaldehit	-OCH ₃	-H

Yukarıdaki çizelgede, kitosanın kokulu aldehitler ile yaptığı Schiff baz reaksiyonlarına örnekler verilmiştir.

3.2. Kitosanın Belirleyici Özellikleri

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilleme derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve rengi şeklinde sıralanabilmektedir.

3.2.1. Deasetilleme Derecesi

Kitin ve kitosan arasındaki temel farklılık, yapılarındaki asetil içeriğinden kaynaklanmaktadır. “Deasetilleme Derecesi (DD)” kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Böylece geride sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilleme derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Kitinin belli derecede deasetillenmesi (% 60 ve üzeri) sonucunda “kitosan” elde edilmektedir (Jonathan Z. K. et al, 1999; Vilchez S. et al 2005). Deasetilleme derecesi, deniz kabuklularının cinsine ve üretim yöntemine göre % 56-99 arasında değişmektedir.

Kitosanın kitine göre iki büyük avantajı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kitini çözmek için son derece toksik özellikteki lityum klorür ve dimetilasetamid gibi çözümler kullanılmasına karşın kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır.

Deasetilleme derecesinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, yakın-infrared spektroskopisi vb. şeklinde sıralanabilmektedir. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı IR spektroskopisi olmasına karşın, IR spektroskopisi sonunda farklı baselinelerin ortaya çıkması nedeniyle yöntemler hakkında halen çeşitli tartışmalar söz konusudur.

3.2.2. Molekül Ağırlığı

Kitosanın doğal ve sentetik polimerlere uygulamasında önemli olan diğer bir parametre de molekül ağırlığıdır. Kitin ve kitosanın molekül ağırlığı, elde edildiği kaynağa ve özellikle deasetilleme koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişmektedir. Ortamda bulunan çözünmüş oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül ağırlığını düşürmektedir.

Diğer yandan, çok yüksek sıcaklıklar da kitosanın molekül ağırlığına olumsuz etki etmektedir. Örneğin 280°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kitosan parçalanmaya başlamakta, polimer zinciri kopmakta ve böylece molekül ağırlığı düşmektedir.

Molekül ağırlığının belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar, jel permetasyon kromatografisi, ışık saçılma spektroskopisi ve viskozimetrik yöntemler şeklinde sıralanabilmektedir (Agboh and Qin 1997).

3.2.3. Viskozite

Sıcaklık, viskozite, deasetilleme ve pH derecesi, gibi parametreler kitosanın özelliklerine etki etmektedir. Viskozite, demineralizasyon süresinin artması ile

düşmektedir. Yaklaşık 4°C’de depolanan kitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabilite gösterdiği görülmüştür.

3.2.4. Çözünürlük

Kitin birçok organik çözügeinde çözünemezken, kitosan pH < 6 olan çözeltelerde kolayca çözünebilmektedir. Diğer yandan, inorganik asitler içerisinde de kitosanın çözünürlüğü oldukça düşüktür.

Kitosanın çözünmesi amacıyla genellikle asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan çözgen asetik asittir.

Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık, alkali konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü şeklinde sınıflandırılabilir. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için en az % 75-80 deasetilleme derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir.

Asidik ortamda NH_2 grubu $-\text{NH}_3^+$ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda kationik polielektrolit davranışı göstermekte, viskoz çözeltiler oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonları, film veya lif oluşumu gibi kullanımları açısından da oldukça önemli bir parametredir. Kitin, çok miktardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile yarı kristalin yapıda bir polimerdir. Bu nedenle seyreltik asitlerde ve birçok organik çözügeinde çözünmemektedir. Kationik yapısı kitosanın birçok uygulamasının da temelini oluşturmaktadır. Çizelge 3’de kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumları gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünübilirlik durumları
(Knittel and Schollmeyer , 1998)

Asitler	Kitosan Konsantrasyonu				
	% 1	% 5	% 10	% 50	> % 50
Asetik	+	+	+		
Sitrik	-	+	+		
Formik	+	+	+	+	+
Laktik	+	+	+		
Malik	+	+	+		
Malonik	+	+	+		
Oksalik	+	+	+		
Propiyonik	+	+	+	+	
Sukkinik	+	+	+		
Tartarik	-	-	+		

(+): çözünebilir, (-) çözünemez

3.2.5. Renk

Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigment, kitin ile kompleks oluşturmaktadır (4-keto ve 3,4,4'-diketo- β -keroten türevleri). Toz halindeki kitosan oldukça yumuşak olup rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir. Kitinden kitosan eldesi esnasında renk giderilmesi aseton ile ekstraksiyon ve ardından % 0.3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dk işlem sonunda gerçekleşmektedir. Çeşitli literatürlerde, renk giderme işlemi için alternatif

olarak; KMnO_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ veya H_2O_2 gibi kimyasalların da kullanılabileceği ifade edilmektedir.

3.3. Kitosanın Kullanım Alanları

Kitosan günümüzde tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atık su arıtımına ve tekstil sektörüne kadar sayısız alanda kullanılabilmektedir. Kitin ve kitosanın kullanım alanları Çizelge 3.4'den de görülebilmektedir.

Kitosan çeşitli ülkelerde büyük ölçüde kullanılmasına karşın ülkemizde bu oran daha düşüktür. Tekstil sanayinde de birçok amaç için kullanılmaktadır. Bunlar arasında;

- Antimikrobiyal özellik kazandırması,
- Yünlü kumaşlarda çekmezlik sağlaması,
- Reaktif boyamada tuz miktarını azaltması,
- Pamuğun asit boyarmaddelerle boyanabilirlik kazanması,
- Antistatik özellik kazandırması,
- Deodorant maddesi olarak kullanılması,

sayılabilmektedir. Ayrıca, kitosan ile diğer liflerin karışımından üretilen çeşitli antimikrobiyal lifler de bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, Crabyon (kitosan ve viskon karışımı, TEC SERVICE), chitopoly (kitosan ve polinozik lif karışımı (Fuji) verilebilmektedir. Çizelge 3.4'de kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Kitin, kitosan ve türevlerinin uygulama alanları

Uygulama Alanı	Spesifik Kullanımları
Su arıtımı	Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon
	Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı
Ziraat	Bitki katkı maddesi Antimikrobiyal madde Bitki tohumu kaplanması Gübre yapımı Insektisid ve nematositlerde
Biyoteknoloji	Kromatografik yöntemlerde Enzim immobilizasyonunda
Gıda	Doğal kıvamlaştırıcı Hayvan yemlerini de içeren yiyecek katkı maddesi Yiyecek işlemede (örneğin şeker işleme) Filtreleme ve temizleme Hipokolestrolemik madde (zayıflama maddesi) Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi
Kozmetik	Saç şekillendirici yapımı Cilt nemlendirmede (nemlendirici kremlerde) Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi Aftershave, deodorantlarda koku giderici madde
Medikal Alan	Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde (yara tedavisini % 30 oranında hızlandırmaktadır.) Yanık tedavisinde acıyı dindirme ve iyileştirme etkisi Kanı pıhtılaştırıcı madde Hidrojel yapımı Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller (sülfatlanmış-kitin türevleri olarak) Hemostatik madde Kontakt lens yapımı İlaç salımı

Kitosan, medikal tekstillerde oldukça önem kazanmıştır. 1960'ların ortalarından beri Japonya başta olmak üzere pek çok Asya ülkesinde bu konuda

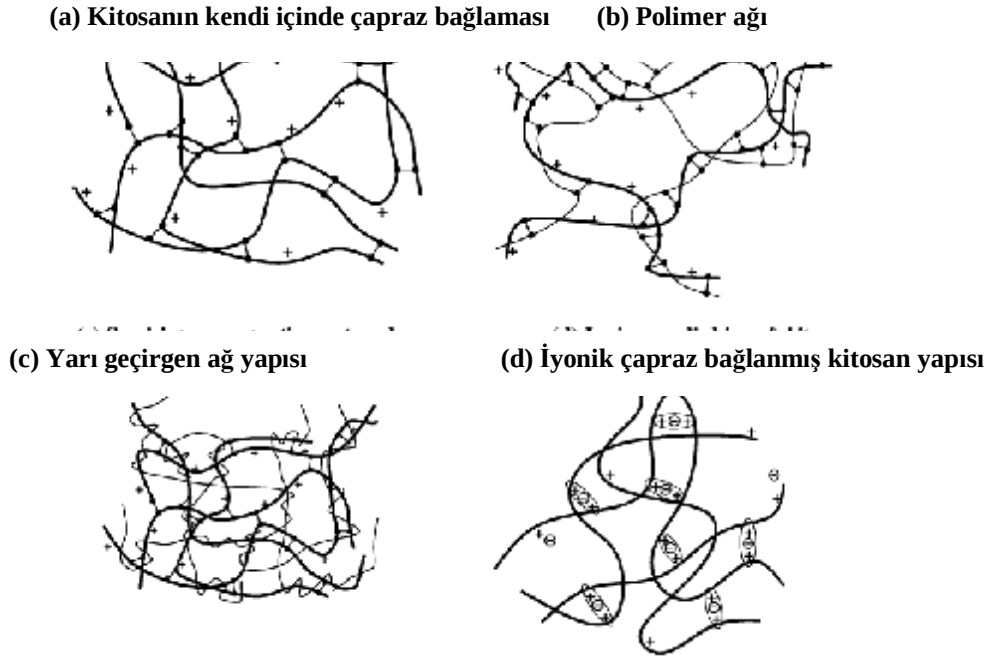
alışmalar yapılmaktadır. Özellikle yara tedavisinde doku sağlanması için kitosan oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle, kısaca medikal alanda kitosanın kullanımına değinildikten ecektir.

Kitosan medikal alanda ayrıca yapay deri, cerrahi dikiş iplikleri, yapay kan damarları, kontrollü ilaç salımı, kontakt lens yapımı, yara bandı, sargı bezi, kolestrol kontrolü (yağ bağlayıcı), tümör inhibitörü, antifungal, antibakteriyal, ve hemostatik etki göstermesi vb. şeklinde sıralanabilmektedir (Adrienne , 2006) .

In-vivo testler, kitosanın insan vücuduna herhangi bir yan etkisi bulunmadığını göstermiştir. Kitosan, tablet olarak kullanılması halinde tükürük veya midede bulunan lipaz enzimi tarafından parçalanabilmektedir. Parçalanma sonucunda amin şekerleri gibi toksik özellikte olmayan ürünler açığa çıkmaktadır.

Kitosan diğer yandan kolestrol düşürücü etkiye de sahiptir. Polikatyonik yapısı nedeniyle negatif yüklü lipidler ile etkileşime girerek kolestrolü düşürmektedir (Montazer, 2007).

Berger J. et al (2004), biyomedikal uygulamalarda kitosan hidrojellerinin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Hidrojel yapımında en fazla kullanılan çapraz bağlayıcılar, glioksal ve glutaraldehitir. Glutaraldehit, kitosanın amin gruplarına, kovalent imin bağı ile bağlanmaktadır. Bu tip dialdehitler herhangi bir aditif olmadan direkt reaksiyon gerçekleştirebilme özelliğine sahiptir. Bunun yanında çapraz bağlayıcı olarak; dietil squarat, oksalik asit veya genipin de kullanılabil-diği ifade edilmektedir. Kovalent bağlı hidrojeller, implantlar veya bandaj yapımında kullanılabilirken, iyonik bağlı hidrojeller özellikle ilaç salınım sistemlerinde uygun kullanım alanı bulmuştur.



Şekil 3.8. Kitosan hidrojellerin yapısı (86) (kovalent bağ, + pozitif yüklü kitosan, — kitosan, — ilave polimer, ⊗ iyonik çapraz bağlayıcı, ○ iyonik etkileşim)

Kitosan, toksik özellikte olmaması ve çevreye zarar vermeden biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olması nedeniyle birçok avantaja sahiptir. Vücut içerisinde, tamamen zararsız ürünlere (amino şekeri) parçalandığı için herhangi bir yan etkisi de bulunmamaktadır. Asidik çözeltilerde polikasyonik özellik gösteren kitosan, heparin, sodyum alginat, poliakrilik asit gibi polianyonlar ile reaksiyona girerek polielektrolit kompleksi oluşturmaktadır. 2. karbon atomuna bağlı primer amin grubu ve 6. karbon atomuna bağlı hidroksil grubu sayesinde ılıman koşullar altında bile kimyasal reaksiyonlara girebilmektedir. Kitosan reaksiyonları ilk kez Muzzarelli tarafından 1970'li yıllarda araştırılmıştır. Daha sonra benzer çalışmalar Japon bilim adamları tarafından da yapılmıştır. N-açıl, N-karboksialkil, N-

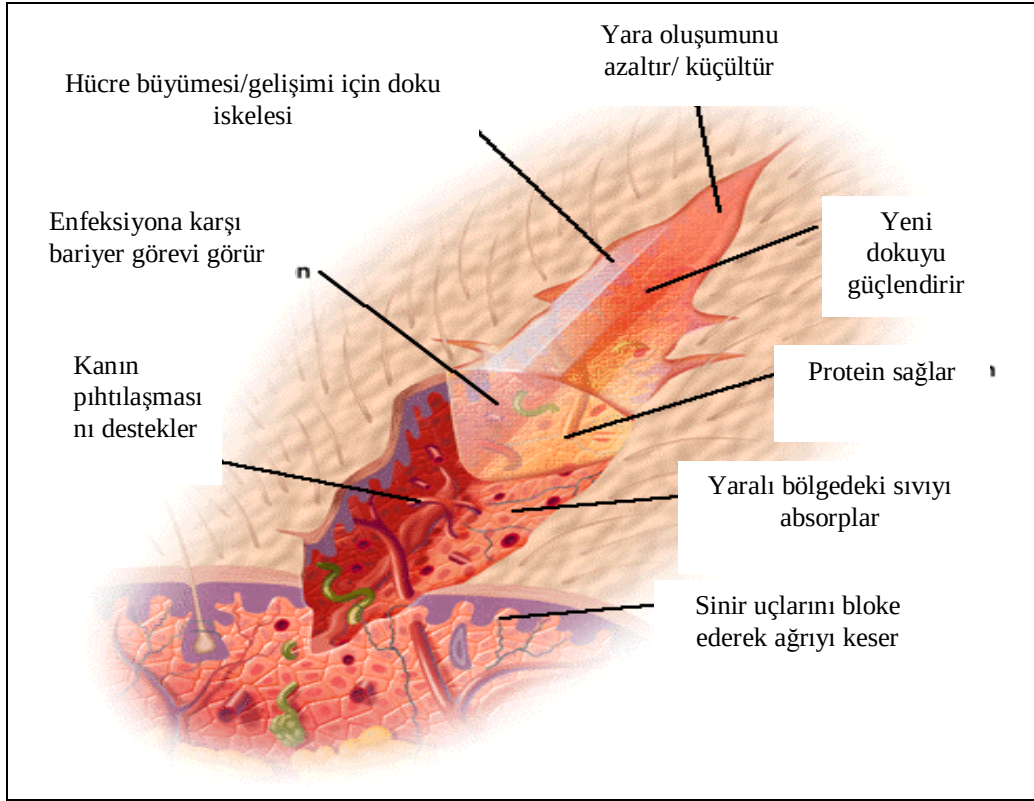
karboksialkil ve o-karboksi alkil (epiklorhidrin çapraz bağlı o-karboksimetil)–substitüe chitosanı kitosanı ele etmeyi başarmışlardır (Dinesh and Alok, 2000).

Kitosan, yara iyileşmesini hızlandırmada oldukça etkin rol oynamaktadır. Başta diyabet hastaları olmak üzere vücuttaki yaraların iyileşme hızı hastalar için büyük önem taşımaktadır. Kitin ve kitosan uzun süredir yara iyileştirme özellikleri bakımından araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Kitosan heparin (- yüklü) ile polielektrolit kompleks oluşturma özelliği ile yara tedavisine etkin rol oynamaktadır. Heparin, kanın pıhtılaşmasını önleyen (antikoagülan) bir polisakkariddir. Oluşan bu kompleks ve beraberinde hücre büyüme faktörünün de artmasıyla doku gelişimini desteklenmektedir.

Cho vd. (1999), suda çözünebilir kitosanı, tavşanların yaralı sırtına yapıştırmış ve yaranın hızla iyileşme gösterdiğini bulmuşlardır. Diğer yandan, yaralı bölgedeki kollajen liflerinin düzeni ile kitosanlı bölgedekilerin birbirine çok benzediği görülmüştür. Son yıllarda, kitosandan elde edilen bandajlar önem kazanmıştır. Bunlar özellikle Irak savaşı sırasında kullanım alanı bulmuştur. Z. Medica firması tarafından üretilen bu bandajlar sayesinde başta kanın durdurulmasını sağlayarak yaraların hızla iyileştiği ve birçok askerin yaşamını kurtardığı ifade edilmiştir. Bu ürünlerin, kanamayı durdurma hızının yaklaşık 60 ml/dak olduğu ve bu bandajların, karides yengeç gibi deniz canlılarına karşı alerjik reaksiyon gösteren askerler üzerinde dahi herhangi bir alerjik reaksiyon yaratmadığı literatürde belirtilmiştir (Shahidi and Abuzaytoun, 2005).

Muzzarelli (1966), yeni bir kitosan türevi olan 5-metilpirolidinon kitosanı bulmuştur. Bu kitosan türevi yara üzerine uygulandığında lizozim etkisiyle üretilen oligomer yapıya dönüşmektedir. Kitinle ilgili ilk çalışmaların ardından Beschitin®

(Unitika) adlı kitin bazlı bir yara sargısı Japonya'da piyasaya sürülmüştür. Bu malzeme kitin filamentlerden elde edilmiş nonwoven bir kumaştır.



Şekil 3.9. Kitosan yara sargısının şematik gösterimi ve fonksiyonları

(Willi and Chandra, 2004)

Kitosan yara iyileşmesi prosesinde; polimorfonükleer hücre (PMN) ve makrofajların aktivasyonu, fibroblast aktivasyonu, sitokin üretimi, dev hücre migrasyonu ve kollajen sentezinin stimülasyonu gibi aşamalarda önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, mikroorganizmalara karşı koruyucu etki göstermekte ve doku formasyonunu stimüle etmektedir. PMN migrasyonu, yara iyileşmesinde önemli

adımlardan birisi olup PMN migrasyonunda oluşan sorunlar yara iyileşmesini geciktirmenin yanı sıra birçok enfeksiyona neden olmaktadır. Kitin ve kitosanın PMN aktivitesini arttırdığı evcil hayvanlarda yapılan denemelerde gösterilmiştir. PMN'ler ortalama partikül büyüklüğü 1 μm olan kitin ve kitosan partiküllerine ortalama partikül büyüklüğü 30 ve 50 μm olan partiküllere göre daha fazla oranda göç etmişlerdir. Kitosanın onarıcı hücrelerin organizasyonunu aktive etmesi nedeniyle hayvanlarda yapılan ön denemelerde büyük açık yaraların iyileştirilmesinde faydalı olduğu bildirilmiştir (Usami et al., 1998).

Tıbbi tekstiller alanında kitosan yara tedavisinde de kullanılabilmektedir. Doku enzimleri tarafından parçalanan kitosan oligomerleri açık yaraların oluşturduğu bölgedeki dokuyu rejenere ederek daha hızlı bir şekilde iyileştirebilmektedir. Japonya'da yara iyileştirici amaçla kullanılmak üzere piyasada pamuk benzeri kitosan (Chitopack C® ; DD: % 82, MA: 80 000 Da), sünger benzeri kitin (Chitipack S® ; DD: %9, MA>100 000 Da), kompozit kitin tabakası (Chitipack P® ; DD: %9, MA>100 000 Da), Chitofine P®, Chitofine STM ürünleri bulunmaktadır. Chitipack S®, ağırlı deri defektlerinde yara bandı olarak, apse sonucu oluşan yara boşluklarında, fıtık ameliyatlarında, cerrahi doku defektlerinde, böcek ısırıkları ile oluşan çeşitli tipteki yaralarda, dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Chitipack P®, deri tümörlerinin ameliyatla alınması sonrası suni deri olarak ve fıtık ameliyatlarında dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca, parmak yaraları, parmak arası nodüller, ayak tabanı, açık yaralar gibi ayak bölgesinde görülen rahatsızlıklar ve travma, apse, periartirit, artirit için dolgu maddesi olarak uygulanmıştır.

Yaraya antibiyotik uygulamasında, kitin ve kitosan ürünleriyle yapılan tedavi ile minimum yara izi oluşumu ile tedavi frekansında belirgin bir azalma meydana

gelmiştir. Köpeklerde yapılan açık yara iyileşmesi çalışmasında, kitin ve kitosan uygulanan grupta herhangi bir aplikasyon yapılmayan kontrol grubuna kıyasla yaralarda reepitelizasyonun daha fazla olduğu gösterilmiştir.

Biyolojik olarak parçalanabilir ve uyumlu olmasının yanı sıra doku rejenerasyonunu hızlandırıcı olması nedeniyle kitosan ve türevleri kemik ve kırıldak iyileşmesinde de kullanım yeri bulmuştur. Kitosan türevlerinin *in vitro* hücre kültüründe ve *in vivo* olarak hayvan modellerinde oluşturulan kemik defektlerinde aktivite göstermiştir. Diğer taraftan, kitosan fibroblast gibi kemik oluşumunu inhibe eden hücrelerin fonksiyonuna müdahale ederek indirekt olarak kemik oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

Kitosan, hemostatik özellikte bir polimerdir. Hemostatik mekanizması klasik pıhtılaşmadan bağımsız olup eritrosit hücre membranı ile kitosan arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Tavşanların dillerinde yapılan kesiklerde kitosan uygulanan grupta, kitosan içermeyen çözelti uygulanan gruba göre kanama zamanında azalma olduğu gösterilmiştir.

Kitosan çözeltisine UV radyasyon uygulanmasıyla hazırlanan hidrojinin farenin kesik kuyruğunda kanamayı tamamen durdurduğu gösterilmiştir. Hidrojelle kanamanın durma süresi, UV uygulanmayan kitosan çözeltisi, fibrin zamk ve sadece UV radyasyon uygulanan ve hiçbirsey uygulanmayan gruplara kıyasla daha düşük bulunmuştur. Kitosanın kanın pıhtılaşmasını arttırıcı etkisi kitine göre daha belirginken, kitinin trombositleri agrege etmesi ise kitosandan daha fazladır. Kan pıhtılaşma zamanının kitosan tarafından kısaltılmasının nedeni trombosit agregasyonu ve aynı zamanda eritrosit agregasyonudur. Kitin ve kitosan, yara

iyileşmesinde önemli rol oynayan platelet türevli büyüme faktörünün salımını artırmaktadır.

Kitosan sülfat ve karboksil grupları eklenmiş kitosan sülfat türevlerinin ise heparine benzer yapı göstermeleri nedeniyle koagülan özellikte olan kitosanın aksine antikoagülan etkisi bulunmaktadır (Duman ve Şenel, 2004; Wollina and Heideb, 2003).

Suni böbreğin fonksiyonu hastanın kanının sirkülasyonunu sağlamak için kandaki atık ürünleri ve suyu uzaklaştırarak elektrolit konsantrasyonunu kontrol etmektir. Böbrek hastalarında, hemodiyalizde kandan istenen miktarda su ve çözünmüş maddelerin temizlenmesi için polimerik bir membran kullanılmaktadır. Diyaliz cihazı vücuda yabancı bir madde olduğu için uzun süreli kullanımı çeşitli komplikasyonlar oluşturmaktadır. Yapay böbreğin aktif kısmı yarı geçirgen bir zardır. Bu amaçla genellikle rejenere selüloz kullanılmaktadır. Kitosan, film oluşturabilme özelliği nedeniyle yapay böbrek zarı olarak kullanım alanı bulmuştur. Bu amaçla, aşı polimerizasyonu ile ve suda çözünebilen polimerler ile modifiye edilmektedir. Kitosan/poli(vinil alkol) (PVA) karışımı membranlar, Miya et al. tarafından araştırılmış ve kitosanın PVA ile oldukça homojen bir karışım oluşturduğu ve karışımın kopma mukavemetinin her bir komponentten daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Modifiye membranlar, geçirgenlik ve uyumluluk açısından oldukça iyi sonuçlar vermiştir.

Çizelge 3.5. Kitin/Kitosan Esaslı Ticari Ürünler
(Singh and Alok, 2000)

Ürün	Uygulama Alanı	Üretici Firma
Evalson R	Kişisel Bakım	Chito-Boss, Ancona, İtalya
Depolimerize kitosan	Saç bakımı	Wella, Almanya
Kitosan içeren makarna	Diyet ürünlerinde (hipokolestrol maddesi)	NihonKayaku, Inc., Tokyo, Japonya
Kitosan sıvı (CM-kitin)	Cilt bakımı	Ichimarn, Farukosu, Gifu, Japonya
Nonwoven kitin kumaş	Yanık tedavisinde	Yunichika, Inc., Kyoto, Japonya
Kitin lifi	Biyolojik olarak parçalanabilir ameliyat ipliği	Yunichika, Inc., Kyoto, Japonya
Kitosan-kollajen kompozit	Yapay deri	Katakurachikkarin, Inc., Tokyo, Japonya

İlaçların kontrollü salımı, son derece önem taşımaktadır. Taşıyıcı tasarımında kullanılan kitosan; parçalanabilirliği, toksik özellikte olmaması ve biyolojik olarak uyumluluğu açısından avantaj sağlamaktadır. Kitosan, vücutta zararsız ürünlere (şekerler) dönüştüğü için herhangi bir olumsuzluk yaratmamaktadır. Bu bağlamda düşünüldüğünde kitosan, çeşitli ilaç formülasyonlarında uygun bir matris olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeşitli ilaçlar, kitosan matrisi içerisine (film, mikrokapsül, kaplanmış tablet vb.) yerleştirilmektedir. Farklı şekillerde kitosan içerisine hapsedilmiş ilaçlar da bulunmaktadır. Kitosanın serbest amin grubu katyonik özellik kazandırması nedeniyle negatif yüklü ilaçlar, polimerler ve biyoaktif moleküllerle etkileşimini sağlamaktadır. Jel oluşturabilmesi, kopolimer gibi çok çeşitli formlarda bulunması ilaç salım sistemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Midede tahrişi

engelleyen antasit ve antiülser aktivitelere sahip olması da ideal materyal haline getirmektedir (Adrienne, 2006, Şahin ve Gürsoy, 2005)

Kitosanın fonksiyonel grupları, kalsiyum esaslı birçok materyal ile kompozit oluşturmabilmesi sayesinde ortopedik ve periodontal uygulamalarda da kullanım alanı bulmuştur. Bu şekilde oluşturulan polimer matris-kalsiyum esaslı bileşik sistemlerinin, sert doku yerine kullanılabilirlikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu tip kompozitlerin avantajı, polimerin hidroksapatit ile kombinasyonunun matris emildikçe implantta kemiksi gelişim sağladığı gösterilmiştir. Kalsiyum-kitosan esaslı kompozitler, kemik protezlerinde kaplama yapılarak vücuda implante edilerek kemik hücrelerini güçlendirmektedir. Bu şekilde kalsiyum bileşiklerinin migrasyonu da polimer matrisine bağlanması nedeniyle engellenmektedir. Diğer bir kullanım alanı ise direkt kemik veya sert doku ile yer değiştirmesi şeklindedir. Ayrıca, kemikte zamanla aşınma sonucu meydana gelen boşlukları doldurabilmektedir (Adrienne, 2006) .

Bilindiği gibi, tekstil yapıları, doku mühendisliği uygulamalarında doku iskeleti olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Doku iskeleti için biyolojik olarak parçalanabilen materyaller kullanmadaki temel amaç, dokunun büyümesi tamamlandığında, doku iskeletinin geride sadece yeni dokuyu bırakarak, tamamen parçalanmasıdır. Hutmacher, bir doku iskeleti yapısında bulunması gereken en önemli özellikler şu şekilde sıralamaktadır:

- Hücre büyümesini ve besinlerle metabolik atıkların gerekli yerlere iletimini sağlamak için, birbirine bağlanmış gözenek ağı yapısı sayesinde oldukça gözenekli olması,

- Biyolojik olarak parçalanabilir ve absorbe edilebilir olması, dokunun büyüme hızına uygun olacak şekilde kontrollü bir parçalanma ve emilme hızına sahip olması,
- Hücrelerin üzerine tutunabilmesi, ve orada büyüebilmesi için uygun bir yüzey kimyasına sahip olması,
- İmplantasyon bölgesindeki dokunun mekanik özelliklerine uyumlu olması,

Doku iskeleti olarak tekstil yapılarının kullanılmasının en önemli nedeni, tekstil yapılarındaki çeşitliliğidir. Doku mühendisliğinde dokular, *in vivo* ve *in vitro* uygulamaları olmak üzere iki şekilde üretilip, kullanılmaktadırlar. *In vivo* uygulaması olarak tanımlanan uygulamada, vücut içerisine doğrudan hücreler yerleştirilerek hücre çoğalması sağlanmaktadır. Bu şekilde hasarlı dokunun yenilenmesi, tamiri yapılabilmektedir. Kan ve sinir hücreleri ile kalp kaslarının yenilenmesi bu şekilde yapılmaktadır. *In vitro* uygulaması olarak tanımlanan uygulamada ise, hücre çoğalması vücut dışında, laboratuvar ortamında gerçekleştirilmektedir. Bunun için, gözenekli tekstil yüzeyleri doku iskeleti olarak kullanılmaktadır. Doku iskeleti üzerinde kök hücrelerden oluşturulan doku vücut içerisine ya da deri yüzeyine yerleştirilmektedir. Bu yüzden, doku iskeleti olarak kullanılan polimerlerin vücut tarafından enzimlerle sindirilebilir özellikte olması gerekmektedir. Bu amaçla sıklıkla kullanılan biyopolimerlerden birisi de kitosandır.

Kitosan, yukarıda bahsedilen özelliklerinin yanı sıra biyoyumumluluğu, antimikrobiyal aktivitesi, diğer materyallerle kompozit oluşturabilmesi, hücresel tutunmaya ve çoğalmaya olanak sağlaması gibi özellikleri sayesinde de kullanım

alanı bulmuştur. Kitosan, kullanılacağı yere/dokuya göre mekanik özellikleri güçlendirilebilmektedir (Adrienne, 2006; Ilgaz S. vd. 2007)

Kuo-Huang et al (2004) tarafından yapılan çalışmada, kitosan ve kitosan/alginat filmlerinin doku iskeleti olarak kullanım olanakları incelenmiştir. Kitosanın deasetilasyon derecesindeki artışla birlikte hücre tutunması ve çoğalması da artmıştır. Bu şekilde hücre çoğalması ve tutunması ile deasetilasyon derecesinin direkt ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır. Diğer yandan, molekül ağırlığının önemli bir katkı sağlamadığı sonuçlardan açık bir şekilde görülmüştür. Kitosan/alginat filmlerde saf kitosana göre fibroplast tutunmasının belirgin şekilde artış meydana getirdiği ve burada esas rolü alginatın oynadığı belirtilmiştir. Alginat sayesinde kitosan filme tutunma gerçekleşmiştir. Kitosanın polikatyonik yapısında iki $-NH_3^+$ grupları hücrenin tutunmasına ek bir katkıda bulunmaktadır. Benzer şekilde kitosanın hidrofilliğe de olumlu etkisi olduğu, oluşan kompleksin temas açısının düşmesiyle homojen bir dağılım gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca, hücre tutunmasına kolaylık sağladığı ve böylece doku iskelesi olarak kullanımının son derece uygun olabileceği ifade edilmiştir (Huang et al., 2004).

3.3.1 Oftalmoloji (gözbilim)

İdeal bir kontak lens yapmak için gerekli tüm özellikler kitosanda bulunmaktadır; optik berraklık, mekanik dayanıklılık, yeterli optik düzeltme, gaz (özellikle oksijen) geçirgenliği, ıslanabilirlik ve bağışıklık sistemine uyumluluk gibi özellikleri sayesinde lens yapımı için de uygun bir materyal olmaktadır.

4. TEKSTİL TERBİYESİNDE KİTOSAN KULLANIMI

Tekstil sanayinde kitosan kullanımı; lif üretimi ve tekstil terbiye işlemleri olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır: Kitin ve kitosanın film olarak kullanımları da bulunmaktadır. Aşağıdaki açıklamalardan da görülebileceği gibi kitosan tekstil terbiyesi açısından bir multifonksiyonel madde olarak düşünülebilmektedir.

4.1. Kitin ve Kitosan Lifleri

Kitin ve kitosan lifleri uzun yıllardır bilinmektedir. Kitin ilk olarak, yapay ipek lifleri üretiminde hammadde olarak kullanılmıştır. Ardından, 1920 ve 30'lu yıllarda kitosan lifleri üretimi için birçok çalışma yapılmıştır. Ancak bu çalışmalar, lif sanayiinde yeni bir çağın başlangıcı olan yıllarda naylonun bulunması ile yarıda kalmıştır.

1970'li yıllardan itibaren yenilenebilir kaynaklar araştırılmaya başlanmıştır. Bu sırada kitin ve kitosan üzerinde tekrar yoğunlaşılması ile birlikte yeni özellikleri keşfedilmiştir: Biyolojik olarak parçalanabilirliği, toksik olmaması, polikasyonik özellik göstermesi nedeniyle ağır metalleri bağlayabilmesi gibi çevre açısından birçok avantajı da ortaya çıkartılmıştır. Tüm bu özellikleri nedeniyle son yıllarda kitin ve kitosan üzerinde yapılan araştırmalar artarak devam etmektedir.

Bilindiği gibi tüm kimyasal lifler, eriyikten lif çekimi ve çözeltiden lif çekimi şeklinde elde edilmektedir. Kitin ve kitosan, yapılarındaki hidroksil, asetamid, amino grupları sebebiyle oldukça güçlü bağlar içermektedir. Bu nedenle erime noktaları da oldukça yüksektir. Dolayısıyla lif çekim yöntemlerinden eriyikten lif çekimi uygun değildir. Diğer yandan, her iki polimerde güçlü polar gruplar nedeniyle yalnızca polar çözenler içerisinde yüksek kaynama sıcaklıklarında

çözünabilmektedir. Kuru lif çekiminde de lif çekimi esnasında çözgenin buharlaştırılması esasına dayandığı için bu yöntem uygun olmamaktadır. Bu nedenle kitosan için en uygun lif çekim yöntemi yaş lif çekim yöntemidir.

Kitinden lif çekimi yapmak için stabil bir lif çekim çözeltisi hazırlamak gerekmektedir. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, kitini çözmek oldukça zordur. Yapılan çalışmalarda çözgen olarak derişik HCl ve H₂SO₄ kullanılmıştır. Ancak bu çözgenlerin son derece korozif olması ve elde edilen çözeltilerin stabil olmaması (kitin kuvvetli asidik ortamlarda hidrolize uğramaktadır) nedeniyle uygun olmadıkları görülmüştür.

1936 yılında Clark ve Smith, kitinin lityum tiyosiyanat içerisinde 60°C'den 95°C'ye ısıtarak kolloid çözeltisini elde etmişlerdir. 1970'li yıllarda Austin kloroalkol esaslı çözgen bulmuştur. Kitin için aşağıdaki çözgenler kullanılabilmektedir:

- (1) 2-kloretanol, Cl-CH₂-CH₂-OH;
- (2) 1-klor-2-propanol, Cl-CH₂-CH(OH)-CH₃;
- (3) CH₃-CH(Cl)-CH₂-OH;
- (4) 3-klor-1,2-propandiol, HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-Cl

1-klor-2-propanol ve 2-klor-1-propanol karışımı kullanılabilmesine karşın, çözgen olarak 2-kloretanol tercih edilmiştir. Yukarıdaki çözgen sistemlerinde, oda sıcaklığında kitin çözülebilmiş ve düşük viskoziteli olarak elde edilebilmiştir.

Austin, di- veya triklorasetik asit, formik asit, asetik asit, metilen klorür gibi organik çözenler ile bunların karışımlarını çözen olarak kullanmıştır. Bu çözen sistemleri kitini çözmede son derece etkin olup en iyi çözenin % 40 triklorasetik asit, % 40 kloralhidrat ve % 20 metilenklorür karışımı ile elde edildiğini gözlemlemiştir. Tokura ve arkadaşları (1979), bu çalışmalara ilave olarak formik asit, diklorasetik asit ve isopropil eter karışımını kullanarak kitini çözmeyi başarmıştır. Kitin lifleri eldesi için kullanılan diğer çözenler arasında hekzafloroisopropil alkol ve hekzafloroaseton da bulunmaktadır.

Bugüne kadar kitin için kullanılan tüm çözen veya çözen sistemleri asit esaslı olup bir kısmı son derece korozif ve pahalı sistemlerdir. 1978 yılında aprotik çözen (içerisinde çözündüğü madde ile proton alış veriş olmayan organik çözen; benzen gibi) sistemlerinin bulunması ile birlikte kitin araştırmalarında büyük adım atılmıştır. Bu sistemlerde, lityum klorür ve belirli amidler kullanılmış, kitinin bu şekilde çözüldüğünde hidrolize uğramadığı görülmüştür. Yöntemde kitini çözmek için, dimetilasetamid (DMAc), N-metil-2-pirolidon (NMP) veya bunların LiCl ile karışımları kullanılmıştır.

4.1.1.Kitosan Lifleri Üretimi

Kitosan, kitine kıyasla daha kolay çözünebilmektedir. Kitosan liflerinin üretimine ilişkin ilk çalışma 1980 yılında yapılmıştır. Lif üretimi için % 3'lük kitosan, % 0.5'lik asetik asit içinde çözülmüş ve düzelerden geçirildikten sonra % 5 NaOH banyosu içerisine gönderilmiştir. Bu şekilde 2.44 g/den mukavemet ve % 10.8 kopma uzamasına sahip lifler elde edilmiştir.

Benzer proses, % 3'lük kitosan % 1 asetik asit çözeltisi içerisinde % 2 Na-lauril sülfat ilave ederek elde edilmiştir (Mitsubishi Rayon Co. Ltd, Japanese Patent 811129 37).

Ayrıca çözgen olarak diklorasetik asit ve koagülant olarak $\text{CuCO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ kullanılarak da kitosan lifleri elde edilmiştir (Fuji Spinning Co. Ltd, Japanese Patent 59116418).

Başka bir çalışmada (Qin 1996), kitosan için çözgen olarak üre-asetik asit karışımı denenmiştir. Koagülasyon banyosu % 5 NaOH'dan oluşmaktadır. Bu şekilde 3.2 denye, 12.2 g mukavemet ve % 17.2'lik kopma uzamasına sahip lif elde edilmiştir.

Lee S.H., (2004), çözgen olarak % 2 asetik asit kullanarak yaş lif çekim yöntemine göre kitosan liflerini elde etmiştir. Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak kullanılan epiklorhidrin konsantrasyonunun lifin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Deney sonuçlarından, epiklorhidrin konsantrasyonunun artması ile şişme özelliklerinin azaldığı, konsantrasyondaki değişimin lifin mekanik özellikleri üzerine önemli bir dezavantaj yaratmadığı ve lif özellikleri bakımından en iyi epiklorhidrin konsantrasyonunun 0.05 M olduğu ifade edilmiştir.

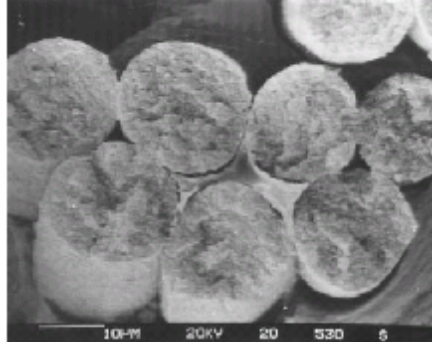
Hirano (1999), farklı aldehitler ile kitosanı reaksiyona sokarak kitosan liflerini elde etmişlerdir. Viskoz yöntemine göre elde edilen liflerde koagülasyon için NaOH ve Na_2SO_4 karışımını kullanmışlardır. Elde edilen liflerin tekstil endüstrisinde kullanımı bakımından fiziksel özelliklerinin iyi olduğu ifade edilmektedir.

Hirano S. (2000), kitosanı asetik asit içerisinde çözmüş ve çeşitli koagülasyon banyolarında (bakır sülfat + amonyak çözeltisi, etilenglikol + NaOH ve Na₂SO₄ veya sodyum asetat içeren çözeltiler) koagüle etmişlerdir. Araştırmacılar, kitosanı tropokollajen ile işleme sokarak modifiye kitosan liflerini elde etmişlerdir. Tropokolajen (% 50) ve kollajen, üçlü heliks yapısında peptid zincirinden oluşmakta ve bağlayıcı dokularda bulunmaktadır. Aynı zamanda kan için de uyumlu hale getirilmiş olan bu lifler, insan ve hayvanlar için yapay doku ve sargı bezlerinde kullanımı için uygun hale getirilmiştir.

Cho Y.W. (1999), suda çözünebilir kitosan türevi elde etmişler ve daha sonra bundan lif çekimi yaparak sargı bezi üretiminde kullanmışlardır. Bu liflerden sargı bezi ürettikten sonra bir hafta süreyle hastalar üzerinde deneme yapılmıştır. Denemeler sonucunda dokulara çok uyumlu yapıya sahip kitosanın, diğer liflerden üretilen sargı bezlerine kıyasla daha hızlı iyileşme sağladığı görülmüştür. Ayrıca kitosanın cilt rejenerasyonunu kuvvetlendirdiği de belirtilmektedir.

Min (2004), elektrospinning yöntemi ile kitin ve kitosan lifleri elde etmiştir. Bilindiği gibi elektrospinning yönteminde, polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulanmakta ve elektriksel olarak yüklenmiş jetler oluşturulmaktadır. Bu jetler daha sonra kurutulmakta, bir levha üzerinde toplanmakta ve böylece nanolif üretilmektedir. Nanolifler, yüzey alanlarının büyük olması ve son derece yüksek gözenekli yapıları sebebiyle çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Ağırlıkça % 3-6 kitin ve HFIP (1, 1, 1, 2, 2, 2-hekzafloro-2-propanol) çözgen olarak kullanılarak, elektrospinning yöntemi ile elde edilen lifler, daha sonra % 40 NaOH ile deasetillemeye tabi tutulmuş, yıkandıktan sonra, vakum altında kurutulmuş ve kitosan nanolifleri elde edilmiştir. Bu yöntem ile farklı deasetilleme derecelerine sahip lifler de elde edilmiştir. Bunun için çözgen olarak % 2-4'lük asetik asit, lif

çöktürme banyosu olarak da $\text{CuSO}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ veya $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ karışımı kullanılmıştır. Elde edilen lif, bakır-kitosan karışımı şeklinde olup sonraki aşamalarda bakırın uzaklaştırılması ile geriye sadece kitosan lifi kalmaktadır.



Şekil 4.1. Kitosan lifinin SEM mikroskobu altındaki görünümü
(Agboh and Qin, 1997)

Yapılan çalışmaların genel bir sonucu olarak, kitosan lifleri için en ideal çöktürme banyosu bileşiminin NaOH ve Na_2SO_4 karışımı olduğu saptanmıştır. Aşağıdaki Çizelge 4,1’de, kitin ve kitosan liflerine ilişkin veriler görülmektedir.

Çizelge 4.1. Kitin ve Kitosan Lifleri

Yazar	Yıl	Kullanılan solvent	Lif mukavemeti (g/tex)
Kitin lifleri			
Kunike	1926	H ₂ SO ₄	2.5
Knecht and Hibbert	1926	HCl	
Clark Smith	1936	Sulu NaSCN	
Thor and Henderson	1939	Kitin xanthat	
Capozza	1976	Hexafluoroisopropil alkol	
		Hexafluoro aseton sesquihidrat	
Austine and Brine	1977	% 40 Cl ₃ CCOOH	4.5
		% 40 Klor aldehit	
		% 20 CH ₂ Cl ₂	
Brudden and Prudden	1978	Kitin xanthat	0.81-1.37
Takura et al	1979	HCOOH	0.61-1.43
Nakajima et al	1984	DMAc-LiCl	3.57
Agboh	1986	DMAc-LiCl	0.7-2.2
Mitsubishi Rayon	1980	% 0.5 asetik asit	2.2
Mitsubishi Rayon	1980	% 1 asetik asit	
Fuji Spinning	1984	Di klor asetik asit	
Fuji Spinning	1984	Ure asetik asit	
Takura et al	1987	%2-4 asetik asit	
East and Qin	1993	% 2 asetik asit	0.61-2.48

Qin Y (2006), kitosan liflerinin genel kullanım olanakları üzerine araştırma yapmıştır. Kitosan pahalı bir materyal olduğu için sadece özel amaçlı lif olarak kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanı, antimikrobiyal ve yara iyileştirme olmak üzere tıbbi tekstillerdir. Çalışmada, kitosan liflerinin fonksiyonel özelliklerini

geliştirmek için yapılan modifikasyonlar araştırılmıştır. Bunlar; çinko ve bakır metal iyonlarıyla kelatlanması, kitosan yanında gümüş iyonları da içeren antimikrobiyal lif ve karboksimetillenmiş kitosan lifleri gibi çeşitli şekillerde incelemiştir.

Kitosan lifleri çinkoklorür ile işleme sokularak % 6.2 oranında çinko ve bakır sülfat ile işleme sokulması sonucunda % 9 oranında bakır iyonlarını kelatlayabilmektedir. % 3.8 gümüş içeren ve özel bir bileşik olan gümüş hidrojen zirkonyum fosfat ile karıştırılması sonucunda gümüşün ışık etkisi ile kararma sorununun giderilebildiği ifade edilmektedir. Bu şekilde gümüş katkılı liflerin, güneş altında kararma sorunu giderilebilirken aynı zamanda antimikrobiyal etkinliği de arttırılmaktadır. Karboksimetillenmiş kitosan lifleri, tek başına kitosana oranla, daha fazla su tutma kapasitesine sahip olup özellikle yara tedavisinde daha hızlı etki göstermektedir. Kitin ve kitosan lifleri ile diğer liflerin özellikleri Çizelge .4.2’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 4.2. Kitin, kitosan ve bazı ticari liflerin özellikleri (Agboh and Qin, 1997)

Lif	Yoğunluk (g/cm ³)	Higroskopik nem (%)	Mukavemet (g/dex)	Esneeme (%)
Pamuk	1.54	7-8.5	2.3-4.5	3-10
Yün	1.32	14-16	0.9-1.8	30-45
Viskon	1.52	12-16	1.5-4.5	9-36
Selüloz Asetat	1.30	6-6.5	1.0-1.26	23-45
Akrilik	1.17	1.5	1.8-2.5	16-50
Poliester	1.38	0.4	2.5-5.5	10-45
Poliamid 6.6	1.14	4-4.5	3.6-8	16-45
Alginat	1.78	17-23	0.9-1.8	2-14
Kitin	1.39	10-12.5	1.2-2.2	7-33

Kitosan	1.39	16.2	0.61-2.48	5.7-19.3
---------	------	------	-----------	----------

4.1.2. Kitin ve Kitosan Liflerinin Kelatlama Özelliği

Kitin ve kitosanın ağır metal iyonlarını bağlayabilme yeteneği uzun süredir bilinmektedir. Yapısındaki amin ve hidroksil grupları sayesinde metal iyonlarını yapısına bağlayabilmektedir. Kitin ve kitosan birçok geçiş metalleriyle kompleks oluşturmaktadır.

Kompleksteki $-NH_2$ ve/veya $-OH$ grupları ile ilgili birçok mekanizma öne sürülmüştür. Yapılan bir çalışmada, Cu (II)'nin kitosan lifleri tarafından absorpsiyonunun deasetilleme derecesi ile orantılı olduğu görülmüştür. Bu sonuç, kelatlama özelliğinin, kitosandaki primer amin grupları ile orantılı olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer yandan, % 90 üzerinde asetilleme durumunda, kelatlama özelliği çok düşük olmaktadır. Bu durum, aynı zamanda saf kitinin kelatlama kapasitenin olmadığını göstermektedir. Kitosan liflerinin kelatlama özelliğinin atırılması için non-woven veya dokuma formunda, özellikle atık su arıtımında kullanılması önerilmektedir. Kelatlama işlemi ardından, kitosan lifleri EDTA ile yıkanarak metal iyonları uzaklaştırılıp daha sonra yeniden kullanılabilir (Agboh and Qin, 1997).

Kitin ve kitosan ile geçiş metallerinin yapmış olduğu kompleks renkleri ile ayırt edilebilmektedir. Titanyum ile kırmızı, metavanadat ile oranj, trivalent krom ile yeşil, hegzavalent krom ile oranj, divalent demir ile sarı-kahverengi, kobalt ile pembe, nikel ile yeşil ve bakır ile mavi renk oluşmaktadır.

Kitosan liflerinin % 9.0 Cu(II) ve % 6.2 Zn(II) iyonlarını bağlayabildiği ifade edilmektedir. Kelatlama işlemi oldukça yavaş bir hızla ilerlemektedir. Metal iyonlarının kitosan lifi üzerine kelatlanması ile liflerin kuru mukavemetinin de arttığı görülmektedir. Bu durum özellikle Zn(II) iyonları kelatlandığında daha açık bir şekilde görülmektedir. Benzer şekilde yaş mukavemetindeki artış da Cu (II) iyonları ile görülmektedir. Bu durumun metal iyonlarının kelatlanması ile değişik komplekslerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Muzarelli, kitosan tarafından absorplanan metal iyonlarını $Cu > Ni > Zn > Co > Fe > Mn$ şeklinde sıralamıştır. Yoshinari ve Subramanian ise bu sıralamayı biraz daha değiştirirerek $Ni > Zn > Co > Cu > Pb > Fe = Mn > Mg > Ca$ şekline dönüştürmüştür (Qin Y., Appl. Polym. Sci., 1993).

4.2. Pamuk Boyamacılığında Kitosan Kullanımı

Kitosan asidik koşullarda katyonik yapıda olması nedeniyle direkt, asit ve reaktif boyarmaddeler gibi anyonik boyarmaddeleri elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde kolayca absorplayabilmektedir. Pamuklu kumaşların üretimi ve boyanmasında bazı pamuk lotları boyama problemlerine neden olmaktadır. Pamuk, boyarmaddeyi düzgün bir şekilde absorplayamamakta ve açıklı koyulu renkler ortaya çıkabilmektedir (Hoon S. *et al.*, 2003).

Olgunlaşmamış pamuk liflerinde bulunan ve neps adı verilen küçük düğümçükler boyarmaddeyi olgun pamuk lifleri kadar iyi alamamaktadır. Bunun sonucunda, çok açık renkte boyanmakta veya renksiz benekler şeklinde gözükmemektedir. Olgunlaşmamış pamuk hastalık, böcek etkisi, prematüre tarım ve uygun olmayan hava koşulları gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Kitosan-boyarmadde reaksiyonu

Rippon (1984), olgun olmayan pamuk liflerinin boyanabilirliğini geliştirmek amacıyla kitosan aplike etmiştir. Kitosan, seyreltik asetik asit içerisinde çözülmüş ve üç farklı yöntemle pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Rippon, kitosanın pamuğa afinitesinin, pamuğun benzer yapısı nedeniyle Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanabileceğini belirtmiştir. Rippon ayrıca kitosarla işlemde en etkili yöntemin, pad-dry metodu olduğunu bulmuştur. Kitosan ön işlemi sonucunda direk boyarmadde alımının arttığı ve olgun olmayan liflerin olgun liflerle aynı tonda boyanmasını sağladığı ifade edilmektedir.

Mertha ve Combs (1991), boyama esnasında kitosan ön işlemi ile nepslerin ortadan kaldırılabilirdiğini göstermiştir. Yapılan boyama sonucunda, kitosan işlemli kumaşların direkt boyarmaddelerle düzgün bir şekilde boyandığı görülmüştür. Nepsleri kapatmada reaktif boyarmaddeler ile etkili sonuçlar elde edilememiştir. Direkt boyarmaddeler ile boyama esnasında, tuz ilavesinin boyama koyuluğunu arttırdığı görülmüştür.

Canal (1998), kitosan işlemli pamuklu kumaşların boyarmadde alımını değerlendirmiştir. Kitosan ile emdirme-kurutma yöntemine göre aplike edilen kitosan işlemli pamuklu kumaş direkt boyarmadde ile boyanmış ve renk verimine bakılmıştır. Renk veriminin büyük oranda artış gösterdiği ve aynı miktarda boyarmadde ile daha koyu renkte boyama elde edildiği için atık su yükü azalmakta ve aynı zamanda boyama maliyetinin de azaldığı ifade edilmektedir.

Bilindiği gibi, direk ve reaktif boyarmaddeler, pamuk lifinin suda anyonik yüzey yükü oluşturmaları nedeniyle birbirlerini itmektedir. Bu itme durumu, flotte içerisinde NaCl veya Na_2SO_4 gibi pamuğun yüzey yükünü bloke eden elektrolitler ilave ederek giderilebilmektedir. Diğer yandan akarsu ve nehirlerdeki kirliliğe neden olabilmesi bakımından çok fazla miktarda tuz kullanımı da sakınca yaratmaktadır. Tuz kullanımının azaltılması amacıyla pamuk lifi katyonik gruplar içeren bileşikler ile kimyasal modifikasyona sokulmakta ve katyonikleştirilmektedir. Katyonikleştirme için kullanılan kimyasalların çoğu çevre açısından güvenli değildir. Böylece, kitosan ile yapılan işlem çevre dostu olması bakımından alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Kitosan ile tuz miktarının azalmasını şu şekilde açıklamaktadır: lif yüzeyindeki (-) zeta potansiyeli, katyonik karakterdeki kitosan işlemi ile yok edilmekte ve böylece aynı amaç için kullanılan tuz miktarı azalmaktadır. Diğer yandan, kitosanın amino gruplarının reaktif gruplar ile reaksiyona girmesi sonucunda fiksajın da büyük ölçüde arttığı belirtilmektedir.

Bandyopadhyay (1989) tarafından yapılan bir çalışmada ise kitosan ile emdirilen pamuklu kumaş farklı yapılarıdaki reaktif boyarmaddeler ile boyanmıştır. % 1 ve % 2 kitosan çözeltisiyle işlem gören pamuklu kumaşlar ile işlemsiz kumaşlar kıyaslandığında % 50 daha az tuz kullanılarak aynı renk verimine ulaşıldığı görülmektedir. Diğer yandan, kitosan işlemlili kumaşların aynı zamanda reaktif boyarmaddelerin fiksajında da gelişme gösterdiği belirtilmektedir. Bu durum, yukarıdaki açıklamaya benzer şekilde lif yüzeyindeki negatif zeta potansiyeli katyonik yapıdaki kitosan tarafından bastırılan pamuğa, negatif yüklü reaktif boyarmaddelerin fiksajının artması ile açıklanmıştır. Boya banyosuna alkali ilavesinden sonra boyarmaddenin önemli bir kısmı pamuk ile reaksiyona girmektedir. Aynı zamanda, kitosanın amin gruplarının boyarmaddenin reaktif grubu ile (vinil sülfon grubu) reaksiyona girdiği ve böylece boyarmadde fiksajının

da arttığı ifade edilmiştir. Kitosan işleminin, haslık özelliklerini olumsuz yönde etkilemediği sonuçlardan görülebilmektedir.

Weltrowski ve Masri (1996), HMW (yüksek molekül ağırlıklı) kitosandan kaynaklanabilecek sert tutumu engellemek ve boyama verimini arttırmak amacı ile asit hidrolizi yoluyla elde edilen kitosan oligomeri elde etmiştir. Bilindiği gibi, pamuklu kumaşların ağartılması esnasında yükseltgenme sonucu aldehit grupları oluşmaktadır. Bu adımda, kitosanın amin grupları ile pamuğun aldehit grupları arasında Schiff baz oluşumu gerçekleşmektedir. Emdirilmiş kumaş sodyum borhidrit veya sodyum siyanoborhidrit gibi indirgen maddelerle işleme sokulmuş ve redüktif alkilasyon ile Schiff baz stabilize edilerek pamuk üzerindeki kitosan kalıcı olarak fikse edilmiştir. Bu şekilde bir kitosan uygulamasının reaktif boyarmaddelerle boyamada tuz miktarını da azaltabileceği veya tamamen elimine edebileceği de belirtilmiştir.

Kerria lacca böceğinden elde edilen sert reçineye “lak” adı verilmektedir. Lak eldesi sırasında, yıkama suyundan doğal bir asit boyarmaddesi olan lak boyarmaddesi elde edilmektedir. Lak boyarmaddesi önceleri ipek gibi protein liflerinin boyanmasında kullanılmıştır. Ancak düşük afinitesinden ötürü pamuk liflerinde kullanım alanı bulamamıştır. Saxena ve arkadaşları (1997), kitosanla işlem gören pamuklu kumaşların lak boyarmaddesi ile mor tonlarında boyayabilmişler ancak kumaşların haslıkları düşük çıkmıştır. Haslıkların daha sonra mordan veya çapraz bağlayıcı (DMDHEU) ile geliştirildiği ifade edilmiştir.

Bilindiği gibi buruşmazlık işlemi gören pamuklu kumaşların direkt ve reaktif boyarmaddelere karşı afinitesi düşüktür. Bu durum (1) çapraz bağlanmış haldeki liflerin boya çözeltisi içerisinde şişme kabiliyetlerinin azalması, (2) selülozun

hidroksil gruplarının bloke olması, (3) polikarboksilik asit tipindeki buruşmazlık maddelerinin reaksiyona girmemiş serbest karboksil grupları ile anyonik boyarmaddeler arasındaki itme kuvvetlerinden kaynaklanabilmektedir. Shin ve Yoo (1995), buruşmazlık işlemi görmüş pamuklu kumaşın boyanabilirliğine kitosanın etkisini araştırmıştır. Buruşmazlık maddesi olarak, 4,5-dihidroksi-1,3-dimetil-2-imidazolin (DHDMI) kullanılmıştır. DHDMI + kitosan işlemlili kumaşların, sadece DHDMI ile işlem gören kumaşlara göre renk verimlerinin oldukça yüksek olduğu ve birkaç sürtünme haslıklarındaki yarım derece düşüş dışında olumsuz bir etki gözlenmemiştir.

Bilindiği gibi polikarboksilik asitler, formaldehit esaslı bitim işlem maddelerinin yerine kullanılmaktadır. El-Tahlawy (1999), buruşmazlık maddesi olarak sitrik asit içeren flotte içerisinde kitosan ilave etmiştir. Daha sonra buruşmazlık işlemi gören kumaşların boyanabilirliğini incelemiştir. Kitosan ve sitrik asit, emdirme-kurutma yöntemine göre kumaşa apliedilmiştir. Çalışmada, kitosan ile sitrik asit arasında amid bağlarının oluştuğu ve reaksiyona girmeyen iki karboksil grubunun anhidrit oluşturduğu, esterleşme yoluyla selüloza çapraz bağlanma gerçekleştiği ifade edilmiştir. Kumaşlar reaktif boyarmaddeler ile boyanabilirlik açısından değerlendirildiğinde, kitosan ilavesi ile renk veriminin büyük ölçüde artış gösterdiği belirtilmektedir.

Yukarıdaki çalışmalardan da görüldüğü gibi, kitosanın pamuğa uygulanması ile daha az miktarda boyarmadde kullanarak istenen renk tonuna ulaşılabilirken, aynı zamanda atık sudaki boyarmadde yükü de azaltılabilmektedir. Ayrıca, kitosanın yaş sürtünme haslığı dışında genel olarak haslıklar üzerine olumsuz herhangi bir etki göstermedi ifade edilmiştir. Yaş sürtünme haslığındaki yarım derecelik düşüşün, renk koyuluğundan kaynaklandığı ifade edilmektedir.

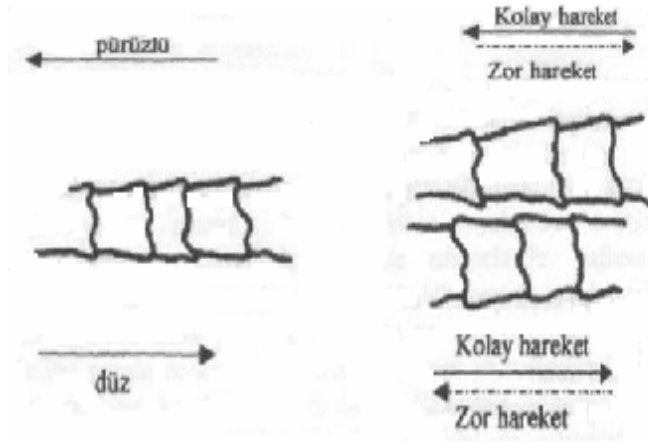
4.3. Yün Terbiyesinde Kitosan Kullanımı

Yün liflerinin istenmeyen özelliklerinin başında “keçeleşme” özellikleri gelmektedir. Keçeleşme, sulu ortamda mekanik etki sonucunda liflerin iç içe girmesi sonucunda meydana gelmektedir. Bu durum, keçe üretiminde avantaj olarak karşımıza çıkarken giysi formundaki yünlü mamullerde özellikle çekme eğilimleri nedeniyle istenmeyen bir durumdur.

Keçeleşmeye yün liflerinin üzerinde bulunan pulcuk tabakası neden olmaktadır. Yün liflerinin üst yüzeyinde yer alan pulcuklar, herhangi bir mekanik etki altında kökten uca ve uçtan köke doğru farklı sürtünme dirençleri göstermekte ve bu durum liflerin tek yönde hareket etmelerine yol açmaktadır.

Pulcukların yün lifi üzerinde lif ucuna doğru düzenlenişinin bir sonucu olarak, lifler daima kök yönüne doğru hareket etme eğilimindedir. Her iki yöndeki sürtünme dirençleri arasındaki farklılık, liflerin keçeleşme yeteneği hakkında bir ölçek oluşturmakta ve buna “yönlenmiş sürtünme etkisi” denilmektedir.

Yönlenmiş sürtünme etkisi = Uçtan köke sürtünme katsayısı - Kökten uca sürtünme katsayısı şeklinde belirtilmektedir.



Şekil 4.2. Yün liflerinin yönlenmiş hareketi

Yünlü mamulleri makinede yıkanabilir hale getirmek için çeşitli keçeleşmezlik bitim işlemleri uygulanmaktadır. Bunlar, parçalayıcı yöntemler (kimyasal modifikasyon), katma yöntemler (fiziksel modifikasyon), kombine yöntemler (Klor-Hercosett yöntemi) ve yeni yöntemler (oksidasyon+enzim, plazma) olmak üzere dört ana grup altında toplanabilmektedir. Yün liflerine çekmezlik kazandırmada uygulanan en eski yöntemlerden birisi Klor-Hercosett yöntemidir. Bu yöntemin en büyük sakıncalarının başında, atık suda AOX yükü oluşturması gelmektedir. Son yıllarda artan çevre yasaları nedeniyle bu tür maddelere çeşitli kısıtlamalar getirilmiş ve çevre dostu yeni yöntem arayışları başlamıştır. Klorlamaya alternatif olarak permonosülfat, enzimatik işlemler ve plazma gibi ekolojik yöntemler önerilmektedir. Bunun yanında yün lifleri, pul tabakasının üzerini kaplamak amacıyla çeşitli polimerlerle de işlem görmektedir. Bu konuda önem kazanan polimerlerden birisi de kitosandır.

Yünlü mamullerde sentetik polimerlerin yerine kitosan biyopolimeri kullanımıyla başta kimyasal ve biyolojik uyumluluğu olmak üzere diğer polimerlere

göre pek çok avantajı da ön plana çıkmaktadır. Kitosan yün liflerine uygulandığında, lif yüzeyindeki pul tabakası polimerle kaplanmakta ve liflerin farklı yönlerde hareket etme istekleri kısıtlanmaktadır. Yapılan çalışmalar, kitosanın çekmezlik açısından oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir (Holme, 2002).

Masri ve arkadaşları (1978), yünlü kumaşlara çekmezlik kazandırmak amacıyla kitosan kullanmışlardır. İki adımda yapılan uygulamada, önce kitosan yünlü kumaşlara emdirilmiş, kurutulmuş ve daha sonra glioksal ve glutaraldehit (çapraz bağlayıcılar) ile işleme sokulmuştur. Bu durumda çapraz bağlayıcılar, hem kitosan hem de yündeki fonksiyonel gruplarla (lisin, arginin, histidin veya serin vb.) reaksiyona girmektedir. Tek adımlı uygulamada ise kitosan ve glioksal, glutaraldehit, DMDHEU gibi çapraz bağlayıcılar karışım halinde kumaşa emdirilmiştir. Her iki uygulamada da yünlü kumaşların yıkama sonrası çekmezliğinin geliştirildiği ifade edilmektedir. Bunlardan tek adımlı yöntemin uygulamasının daha kolay olduğu sonucuna varılmıştır.

Davidson ve Xue (1994) tarafından yapılan çalışmada, zarar görmüş yün liflerinde üniform boyama elde etmek için kitosan ile emdirilmiş ve reaktif boyarmaddelerle boyanmıştır. İşlem gören kumaşların boya alımının % 41,3'e kadar arttığı görülmüştür. Ayrıca, kitosan işlemlili kumaşların boya alımı daha düzgün olup boyama süresi ve enerji tasarrufu da sağladığı ifade edilmektedir. Literatürde, boyamanın ilk adımında, kitosan işlemlili yün numunelerinin boyarmaddeyi daha hızlı ve aynı zamanda daha homojen bir şekilde aldığı ve lif yüzeyinde boyarmaddenin bağlanabileceği daha fazla sayıda grup bulunması nedeniyle işlemsiz yüne göre bağlanan boyarmadde miktarının da arttığı ifade edilmektedir. Sıcaklık arttıkça yün liflerinin yapısı da gevşemekte ve boyarmadde lif içerisine rahatlıkla göç edebilmektedir. Kitosandan life doğru boyarmadde göç ettikçe,

boşalan yerlere flotteden tekrar boyarmadde göçü gerçekleştiği, bu durumun boyama esnasında kesintisiz olarak devam ettiği ve böylece lif tarafından daha fazla miktarda boyarmadde alımının gerçekleştiği ifade edilmektedir.

Julia M. (2001) ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada, kitosanın molekül ağırlığının H_2O_2 ön işlemli yünlü kumaşların çekmezliği üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada üç farklı molekül ağırlığında kitosan kullanılmıştır. (70.000, 150.000, 750.000). Çalışmada, kitosanın molekül ağırlığı arttıkça çekmezlik ve boyanabilirliğinin de buna paralel olarak artış gösterdiği ifade edilmiştir. Ön işlem gören kumaşlar, kitosan ile emdirildikten sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Yıkama sonrası çekmezlik açısından en iyi sonucun yüksek molekül ağırlığındaki kitosan ile elde edildiği ifade edilmiştir.

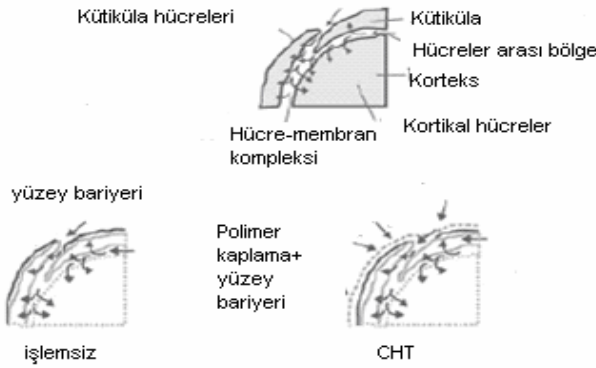
Rybicki (2000), yünlü kumaşlara enzim+kitosan kombinasyonunu uygulayarak bunun ekolojik açıdan alternatif bir yöntem oluşturduğunu ortaya koymuştur. Yünlü kumaşlar proteaz ile ön işlem görmüş ve % 1 asetik asit çözeltisinde çözülmüş kitosana glutaraldehit ilave ederek emdirilmiştir. Emdirilen kumaşlar $90^{\circ}C$ 'de kurutulmuş ve $130^{\circ}C$ 'de fikse edilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, enzimatik işlem ve ardından yapılan kitosan işleminin çekmezliği ve boyanabilirliği geliştirdiği gözlenmiştir.

Erra, R. et al (1999), tarafından yapılan başka bir çalışmada, yün liflerinin soğuk plazma işlemi ile kütikula yüzeyi modifiye edilerek ıslanabilirlik, boyanabilirlik, lif kohezyonu, ve çekmezliğinin geliştiğini göstermişlerdir. Çalışmada, tek başına plazma işleminin makinede yıkanabilir düzeyde çekmezlik etkisi yaratmadığı, ardından yapılan kitosan aplikasyonu ile çekmezliğin geliştirildiği ifade edilmektedir.

Jocic et. al. (2005) tarafından yapılan çalışmada, yün ile asit boyarmaddelerinin etkileşimi araştırılmıştır. Kitosanın yüne bağlanmasının, kitosandaki serbest amino grupları ile yündeki karboksil grupları arasındaki iyonik çekim kuvvetleri yanısıra kitosanın hidroksil grupları ile yündeki hidroksil ve amid grupları arasındaki hidrojen bağları sayesinde olduğu ifade edilmiştir. Asidik ortamda, asit anyonları kitosanın katyonik asetamid ve amonyum grupları üzerine adsorplanmaktadır. Kitosan ve boyarmadde arasındaki etkileşimin, kitosanın amin grubu ile boyarmaddenin iyonları arasında gerçekleştiği bildirilmektedir. pH 4,2’de boyarmaddenin sülfonat grupları dissosiye olmakta ve boyarmadde anyonu oluşmaktadır ($D-SO_3^-$). pH 6,5’da bu prosesin çok az kısmı gerçekleşmekte ve boyarmaddenin büyük bir kısmı dissosiye olmamış halde çözelti içinde bulunmaktadır ($D-SO_3Na$). Etkileşim mekanizması sadece $CHT-NH_3^+ - O_3S-D$ ürününe bağlı olmayıp (bir protonlanmış amino grubu bir sülfonat grubu ile reaksiyona girmektedir) çözelti pH’ına bağlı olarak diğer kombinasyonlar da mümkündür. Bu kombinasyonlar, amin gruplarının protonlanma derecesine ve boyarmaddede bulunan mevcut kimyasal gruplara bağlı olarak değişmektedir. Asidik çözeltilerde, anyonik boyarmaddeler kitosan zinciri boyunca protonlanmış amin gruplarına bağlanmaktadır. Bu nedenle, kitosan, $CHT-NH_3^+$ ve $D-SO_3^-$ iyonları arasındaki iyonik etkileşim sonucu boyarmadde anyonunu güçlü bir şekilde adsorplanmaktadır.

Yünlü kumaşa kitosan applike edildiğinde, yüzeyi kitosan ile kaplanmakta ve bir tabaka oluşmaktadır. Boyama sırasında, lif yüzeyinde bulunan kitosana amin grupları üzerinden bağlanan boyarmadde zamanla life doğru migrasyona uğramakta ve boşalan kısımlara yeniden boyarmadde anyonları bağlanarak daha fazla miktarda boyarmadde life bağlanmaktadır. Görüldüğü gibi, kitosan ile işlem görmüş yünde boyama mekanizması, sadece lif içine doğrudan difüzyon ile gerçekleşmemekte

bunun yanında başka olasılıklar da bulunmaktadır. Kitosan işlemlili yünde boyarmaddenin bağlanabileceği grup sayısı daha fazla olduğu için, işlem görmemiş göre boyarmaddeyi daha hızlı bir şekilde almaktadır. Aynı zamanda, yüzeydeki kitosan da, boyamanın ileri aşamalarında boyarmaddenin life migrasyonunu da kolaylaştırmaktadır. Şekil 4.3’de, işlem görmemiş ve kitosan ile işlem görmüş yün liflerine boyarmadde alımı görülmektedir.



Şekil 4.3. Boyarmaddenin yün lifine difüzyonu (89)

Bu davranış, boya banyosunun pH değerine bağlı olarak değişmektedir. pH 4,2’de boyama esnasında, boyamanın ilk adımında kitosan işlemlili yün homojen ve daha hızlı boya alabilecektir. Boyarmaddenin bağlanabileceği grupların fazla olması nedeniyle de işlemsiz yüne göre daha fazla miktarda boyarmaddeyi yapısına bağlayabilecektir.

Genel olarak bakıldığında, kitosan işlemlili yün hem daha fazla miktarda boyarmaddeyi yapısına bağlayacak, hem de yüzeye bağlanacak boyarmaddeler zamanla içeri nüfuz edeceğinden materyalin işlemsiz göre daha koyu renkte boyanmasına neden olacaktır.

Jocic D. et al. (2005), soğuk plazma ile kitosan kombinasyonunun yün liflerinin boyanabilirliği üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada asidik ve bazik ortamda üç farklı sıcaklıkta boyama davranışları incelenmiştir. Plazma işlemi, yün liflerinin yüzeyinde bulunan yağ tabakasını modifiye ederek hidrokarbon zincirini oksidasyona uğratmakta ve yeni hidrofil gruplar açığa çıkartmaktadır. Oksidasyon prosesi sonunda aynı zamanda polipeptid zinciri üzerinde sisteik asit oluşmaktadır. Plazma türleri lifin nm düzeyinde derinliklerine nüfuz etmesine rağmen (bu derinlik yüzeyde bulunan yağı uzaklaştırmak için yeterlidir) hücre membran kompleksindeki daha iç kısımlarda yer alan yağlar da belli dereceye kadar uzaklaştırılabilmektedir. Çalışmada plazma işlemi yanında polimer olarak, birçok avantaja sahip olan kitosan seçilmiştir. Plazma ile yüzeyde oluşan anyonik gruplar ile katyonik karaktere sahip kitosanın yüne bağlanabilirliği artmaktadır.

4.4. Antimikrobiyal Madde Olarak Kitosan Kullanımı

Kitosan çeşitli bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Bu durum kitosanın polikasyonik yapısından kaynaklanmakta olup gıda, ziraat, tıp, eczacılık ve tekstil gibi hijyenin önemli olduğu birçok sektörde geniş çapta antimikrobiyal madde olarak kullanılmaktadır.

4.4.1. Antimikrobiyal Mekanizma

Kitosanın antimikrobiyal etkinliğine ilişkin çeşitli mekanizmalar ileri sürülmektedir. Bunlardan ilki; Kitosanın, asidik ortamda NH_2 gruplarının $-\text{NH}_3^+$ gruplarına dönüşmesiyle, bakterilerin hücre zarının bileşiminde bulunan negatif yüklü fosforil ve fosfolipidlerle elektrostatik etkileşimi ile ilgilidir. Bu şekilde, hücre zarı zarar görmekte ve bakterilerin beslemesi için gerekli olan besinler hücre

dışına sızmakta, hücre ölümü gerçekleşmektedir (Liu and Nishi, 2001; Helander et al 2001; Liu 2004).

Diğer mekanizma şu şekildedir: Hücre yüzeyi üzerinde bulunan kitosan (özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip) burada bir polimer tabakası oluşturmakta ve hücre için gerekli besinlerin içeri girmesini önlemektedir (Zheng and Zhu 2003; Helander et al 2001; Liu, 2004).

Üçüncü mekanizma, düşük molekül ağırlığındaki kitosana ilişkin öne sürülen mekanizmadır: Kitosan hücre içerisine kadar ilerleyebilmekte burada DNA'ya bağlanmakta, RNA ve protein sentezini engellemekte ve böyle hücrenin yaşam prosesini sona erdirmektedir (Xiao et al, 2001). Son mekanizma ise kitosanın polikasyonik yapısı nedeniyle hücrede bulunan elektronegatif yüklü maddeleri adsorplaması, çöktürmesi ve hücrenin fizyolojik aktivitelerini deforme ederek hücre ölümüne sebep olmasıdır. Diğer yandan, hücre membranını stabilize eden toprak alkali metallerin de kitosan ile etkile bakteriden uzaklaştırılması da hücre ölümünü kolaylaştırmaktadır (Liu, 2006).

4.4.2.Antimikrobiyal Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Kitosanın antimikrobiyal etkisi molekül ağırlığı, deasetilleme derecesi, pH, sıcaklık gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir. Son yıllarda kitosanın modifiye edilmesi yoluna gidilerek bu faktörleri minimize etme yolunda çalışmalar bulunmaktadır.

4.4.2.1.Molekül Ağırlığı (MW)

Kitinin normalde molekül ağırlığı, 1,000,000 Dalton'dan daha yüksektir. Ticari olarak piyasada bulunan kitosanın molekül ağırlığı 100,000–1,200,000 Da arasında değişmektedir. Bunun yanı sıra sıcaklık da molekül ağırlığını etkileyen önemli parametreler arasındadır. 280°C üzerinde termal olarak parçalanmaya başlamakta ve molekül ağırlığı düşmeye başlamaktadır.

Kitosanın antimikrobiyal aktivitesi ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi kesin olarak belirleyebilmek için aynı veya çok yakın deasetilleme derecesinde ve birbirinden farklı molekül ağırlıklarına sahip çok sayıda kitosan ile çalışılması gerekmektedir. Ancak kitosan tamamen doğal bir polimer olup elde edildiği kaynağa göre gerek deasetilleme derecesi gerekse molekül ağırlığı bakımından çeşitli farklılıklar göstermesi nedeniyle bu neredeyse imkansızdır. Günümüze kadar yapılan araştırmalar sonucunda, kitosanın antimikrobiyalite açısından maksimum aktivite gösterdiği molekül ağırlığı hakkında araştırmacılar arasında çelişkiler olup kesin bir veri bulunmamaktadır (Shimojoh, 2000).

Tanigawa, kitosan etkili olmasına karşın D-glukozamin hidroklorürün (kitosan monomeri) birçok bakteriye karşı büyüme inhibisyonu göstermediğini ifade etmektedir. Bu durum karşısında, kitosanın antimikrobiyal aktivitesinin sadece polikasyonik yapısından değil aynı zamanda zincir uzunluğundan da kaynaklandığını ileri sürülmüştür.

Hirano ve Nagao, kitosanın polimerizasyon derecesi (DP) ve birçok patojenin büyüme inhibisyonu arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla üç farklı molekül

ağırlığındaki kitosan ve kitosan oligomerini incelemiştir. Kitosanın molekül ağırlığındaki artışın inhibe edilen mantar sayısını da arttırdığı görülmüştür.

Shimojoh (2000) tarafından yapılan başka bir çalışmada da, kitosanın molekül ağırlığı ile antimikrobiyal aktivitesi arasında doğru orantılı bir ilişki olduğu ifade edilmektedir. Dört farklı bakteri kullanarak yapılan çalışmada, genel olarak molekül ağırlığının artışı ile bakterilerin de aktiviteğini yitirdiği görülürken bazı bakteri türleri için tersi durum ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, antimikrobiyal aktivitenin sadece kitosanın molekül ağırlığı ile değişmediğini aynı zamanda test edilen bakteri türüne göre de değişim gösterdiği belirtilmiştir.

Yalpani et al. (1992), orta ve yüksek molekül ağırlığındaki kitosanların *Bacillus circulans* bakterisine karşı kito oligosakkaritten daha etkili olduğunu bulmuşlardır, ancak aynı durum *E.coli* için tersi şekilde kendini göstermiştir.

Tokura ve arkadaşları, 2200 ve 9300 molekül ağırlığında ve % 54 ile % 51 deasetilleme derecesindeki kitosanı incelemiştir. Molekül ağırlığı 9300 olan kitosanın hücre duvarına yapışarak *E.coli* gelişimini engellediğini, ancak molekül ağırlığı 2200 olan kitosanın hücre duvarına nüfuz ederek *E.coli* gelişimini hızlandırdığını gözlemlemişlerdir. Çizelge 4.3, farklı molekül ağırlıklarındaki ve deasetilleme derecelerindeki kitosanın *E.coli* bakterisine karşı göstermiş olduğu antimikrobiyal etkinliği gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı molekül ağırlıklarındaki kitosanın *E.coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi

Referanslar	Antimikrobiyal etkinlik, Molekül Ağırlığı (Deasetilleme Derecesi)
Hwang	29.800 (0.93) > 102.200 (0.93) > 174.700 (0.94)
Kiu	91.600 (0.86) > 51.100 (0.88) > 8000 (0.75) > 5000 (0.73) > 274.700 (0.74) > 650.000 (0.85) > 1.080.000 (0.85)
Jeong	685.000 (0.89) ≥ 24.000-7000 > 6000-1500 > ~1000
Ueno	10.500 > 9300 > 8000 > 7300 > 6200 > 5500 > 4100 > 2200
Tanigawa	80.000(0.80) > 166.000(0.91) > 190.000(0.84) > 2000(<0.80) > 4000(<0.80) > 12000(<0.80) > 8000 (<0.80)
Chang	35.000 > 29.000 > 32000 > 97.000, 95.000, 68.000 > 293.000, 275.000 > 820.000, 11.000

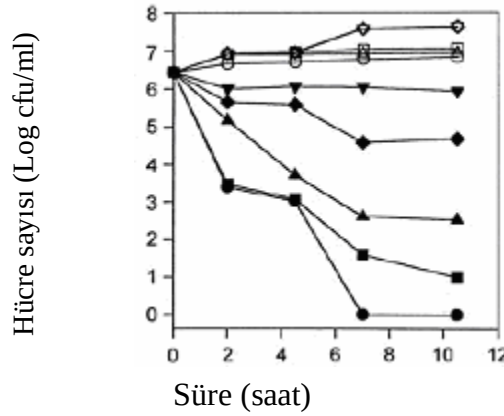
4.4.2.2. Deasetilleme Derecesi (DD)

Kitosanın antimikrobiyal aktivitesi, DD ile doğrudan bağlantılıdır. DD'nin artması, kitosan üzerindeki amin gruplarının artması anlamına gelmektedir. Böylece, kitosan asidik koşullarda daha fazla sayıda protolanmış amin grupları ve negatif yüklü mikroorganizma hücre duvarı ile reaksiyona girme oranını arttırmaktadır.

4.4.2.3. pH

Kitosanın antimikrobiyal aktivitesini etkileyen diğer bir önemli parametre de pH değeridir. Tsai ve Su (1999) tarafından yapılan incelemelerde, en büyük antimikrobiyal aktivitenin pH 5 civarında gözlemlendiği ifade edilmektedir. pH arttıkça aktivite de azalmaktadır. pH 9'da ise hemen hemen hiç antibakteriyal aktivite göstermemektedir.

Diğer araştırmacılar da, amino gruplarının deprotonizasyonu ve suda çok az miktardaki çözünürlüğü nedeniyle pH 7’de herhangi bir antimikrobiyal aktivitesi olmadığını ifade etmektedir. Bu durum, antimikrobiyal aktivitenin kitosanın katyonik özelliğinden ileri geldiğini desteklemektedir (28).



Şekil 4.4. Kitosanın *E.coli* bakterisine karşı gösterdiği antimikrobiyal etkinliğinin pH ile değişimi (▼ ve ▽ pH 9.0, ◆ ve ◇, pH 8, ▲ ve △ pH7, ■ ve □, pH 6, ● ve ○, pH 5) (Chen et al, 1998)

4.4.2.4. Sıcaklık

Tsai ve Su (1999), sıcaklığın kitosanın antimikrobiyal aktivitesi üzerine etkilerini incelemiştir. 4, 15, 25 ve 37°C’de inkube ettikten sonra 150 ppm kitosan içeren fosfat tamponunda (pH 6) hücre süspansiyonları sayılmış, antimikrobiyal aktivitenin sıcaklıkla orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir. 25 ve 37°C’de yapılan çalışmada *E.coli* hücrelerinin sırasıyla 5 ve 1 saatte tamamen yok olduğunu görmüşlerdir. Daha düşük sıcaklıklarda (4 ve 15°C) ise *E.coli* miktarı ilk 5 saatte bir miktar azalmış daha sonra değişmemiştir. Araştırmacılar, antimikrobiyal

aktivitedeki düşüşün, daha düşük sıcaklıklarda kitosan ve hücre arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı görüşündedir.

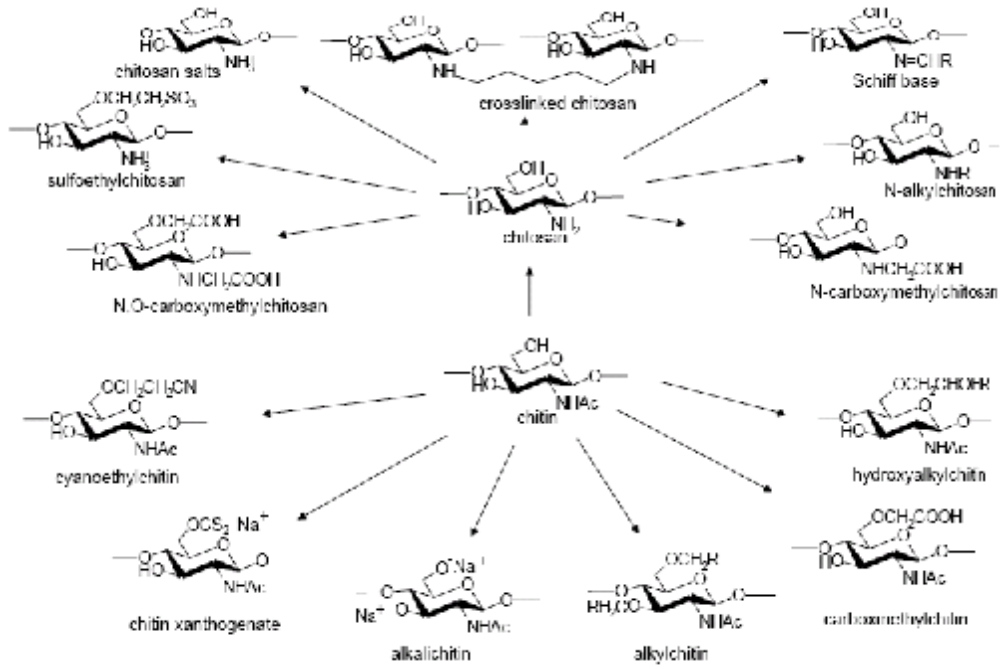
4.4.2.5. Katyonlar ve Polianyonlar

Young ve Kauss (1982), kitosanın *Glycime max* bakterisinin hücrelerinde bulunan Ca ile kompleks oluşturarak hücreden uzaklaşmasına neden olduğunu ifade etmiştir. Bu durumda, hücre membranının stabilizasyonu bozulmakta ve hücre içindeki elektrolitler gibi metabolizmanın yaşam döngüsü için gerekli maddeler hücreden dışarı sızmaktadır. Young ve Kauss ayrıca, bir polikasyon özelliği gösteren kitosanın, hücre zarının yapısında bulunan fosfolipidler veya protein komponentleri ile çapraz bağlanmasının daha önceki kısımlarda da belirtildiği gibi hücre zarının geçirgenliğinin değişmesine neden olarak bakterinin yaşamını sürdürmesi için gerekli olan hücredeki besinlerin dışarı sızmasına ve hücrenin ölmesine neden olduğunu da belirtmişlerdir.

Diğer yandan, Ba^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} ve K^{+} gibi katyonların ortamda bulunması durumunda, hücredeki fosfolipidler veya protein komponentleri ile kompleks oluşturdıklarını ve böylece yeniden hücre mebranının stabilizasyonunu sağlayabildiklerini de ifade edilmiştir.

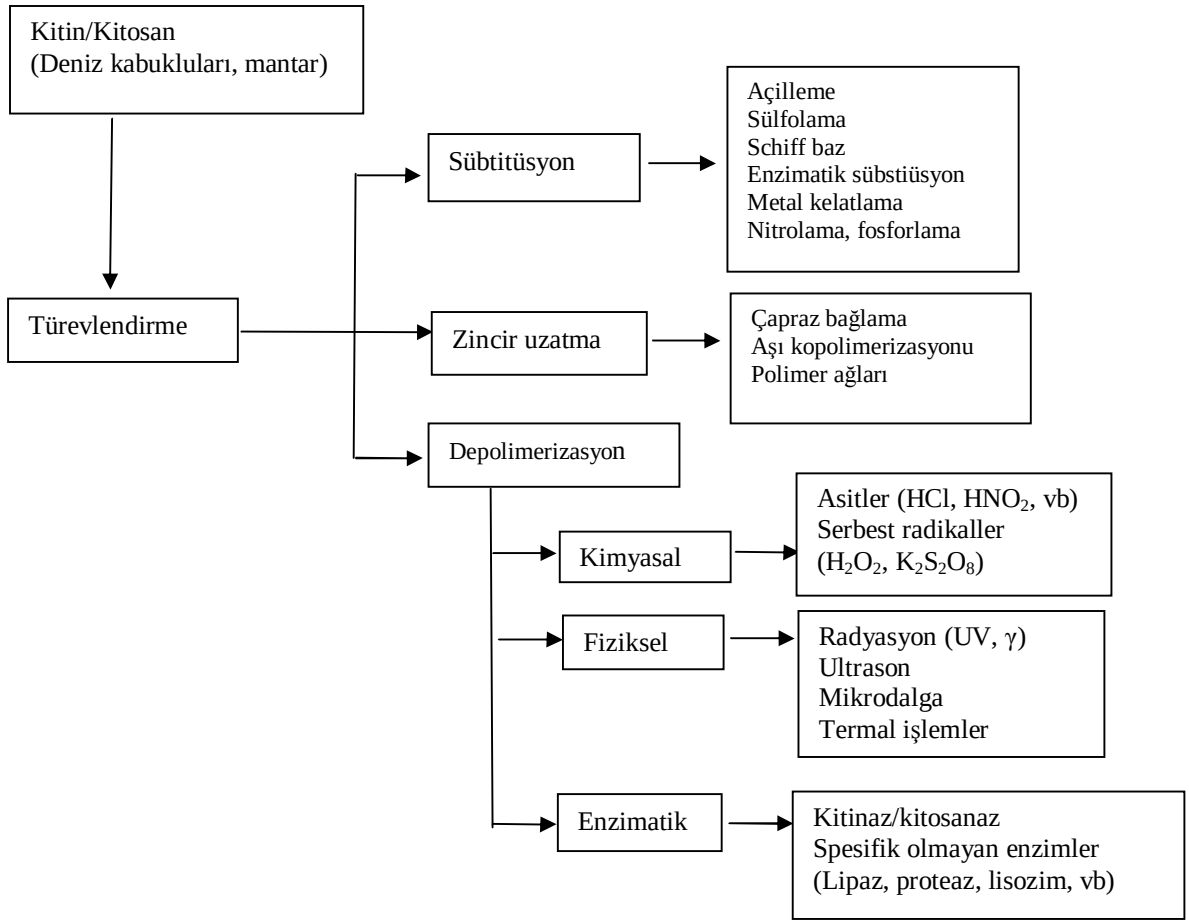
4.5. Kitosan Türevleri ve Antimikrobiyal Aktiviteleri

Kitosan birçok mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Ancak, pH 6,5'un üzerinde katyonik yapısını kaybetmesi ve zayıf çözünürlüğü sebebiyle antimikrobiyal aktivitesi asidik koşullarla sınırlı kalmaktadır.



Şekil 4.5. Kitin ve kitosan türevleri (www.mpikg-golm.mpg.de/kc/scripts/Polysaccharide.pdf)

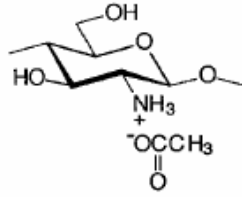
Kitosanın antimikrobiyal uygulamaları açısından suda çözünürlüğü oldukça önemli bir faktördür. Bu nedenle araştırmalar, geniş pH aralıklarında çözünebilen kitosan türevlerinin elde edilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır.



Şekil 4.6. Kitosan türevleri ve elde edilme yöntemleri

4.5.1. Kitosan Tuzları

En basit kitosan formu, kitosanın uygun bir seyreltik asit içerisinde çözünmesiyle elde edilen kitosan tuzudur. Kitosan tuzları arasında, en yaygın olarak kullanılanı kitosan asetatıdır. Eldesi mümkün olan diğer tuzlar kitosan hidroklorür, laktat ve hidroglyutamattır.



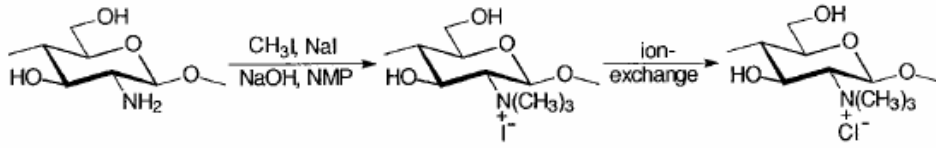
Şekil 4.7. Kitosan asetatin kimyasal yapısı

Nelson (1990), seyreltik kitosanı, omadin asit (piriton) içinde çözerek kitosan piriton elde etmiş ve fazla miktardaki asidi uzaklaştırılmıştır. Çinko ve sodyumpiriton gibi piriton tuzları ticari olarak elde edilebilmekte ve büyük ölçüde antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Ancak bahsedilen tuzlar, cilt tarafından hızla absorplanmakta ve bu nedenle bazı uygulamalar açısından kısıtlı kalmaktadır. Kitosan piritonun, düşük konsantrasyonlarda, dermatolojik olarak şampuan, sabun gibi cilt bakımı ürünlerinde kullanılabileceği belirtilmektedir.

Kitosan tuzlarının en büyük dezavantajı, alkali koşullarda çökmeleri ve bu nedenle antimikrobiyal aktivitelerinin pH'a bağlı olarak değişim göstermesidir. Böylece, araştırmacılar daha geniş pH aralıklarında antimikrobiyal aktivite gösteren kitosan türevlerini araştırmaya başlamıştır.

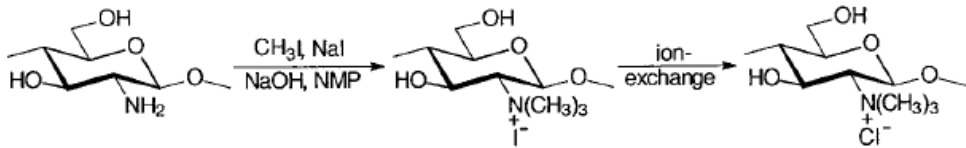
4.5.2. Quarternize Kitosan Türevleri

Polimerik kuarterner amonyum bileşikleri, son yıllarda “biosidal polimerler” olarak en çok ilgi çeken konular arasındadır. Kuarterner amonyum tuzlarının kitosan polimer iskeleti üzerine bağlanmasıyla, kitosanın suda çözünürlüğü yanında antimikrobiyal aktivitesi de artmaktadır. Kuarterner amonyum tuzu yapısındaki en basit kitosan türevi N, N, N-trimetilkitosan klorür (TMMC) dür.



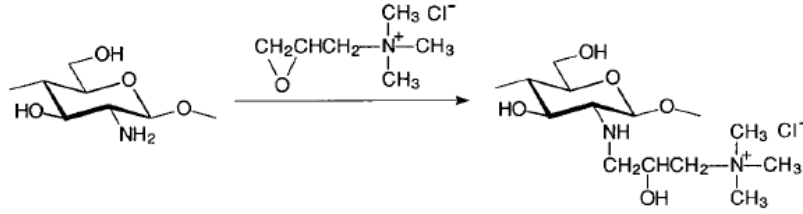
Şekil 4.8. TMCC sentezi (Lim, Hudson, 2003)

N-trimetilleme genellikle, kitosanın sodyum iyodür ve metil iyodür içeren N-metil-2-pirrolidon (NMP) ile dispersiyonu şeklinde olmaktadır. Reaksiyon ürünü (N, N, N-trimetil kitosan iyodür (TMCI)'ün iyot iyonu (I^-) ile Cl^- yer değiştirerek TMCC ürünü oluşmaktadır. TMCC, TMCI'dan daha dayanıklıdır.

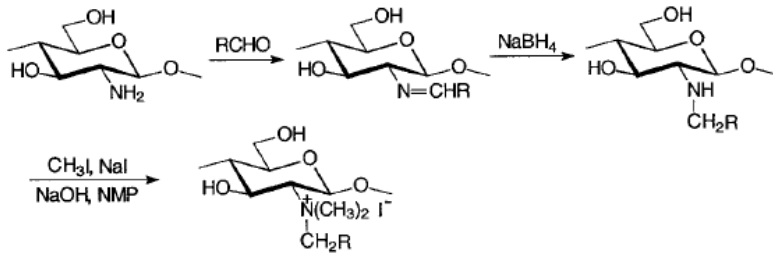


Şekil 4.9. TMCI ve TMCC sentezi (Lim, Hudson, 2003)

Lang ve arkadaşları (1990), kitosan ile glisidiltrimetilamonyumklorürü (GTMAC) suda çözerek N-(2-hidroksi-3-trimetilamonyum) propil kitosan klorür (HTCC) elde etmişlerdir. HTCC, kozmetik sektöründe kullanılmakta olup son yıllarda tekstilde kullanım alanları da araştırılmaktadır.



Şekil 4.10. HTCC Sentezi (Kim,C.H.. 1997)



Şekil 4.11.Quaternize N-alkil kitosan türevleri sentezi (Kim,C.H.. 1997)

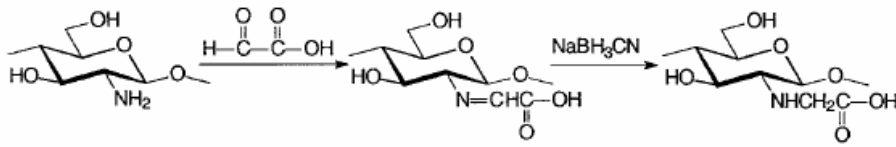
Kim et al, (2004) antimikrobiyal aktivite üzerine alkil sübstitüentlerin zincir uzunluğunun etkisini tespit etmek amacıyla birçok farklı quaternize N-alkil kitosan türevleri elde etmiştir. N-alkil kitosan türevleri, farklı alkil gruplarının (bütil, oktil, dodesil) amin grupları üzerine bağlanması ile elde edilmektedir. Bu bağlanma, Schiff baz reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin indirgenmesi ve daha sonra suda çözünabilir formlarını elde etmek için son olarak quaternize edilmesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Antimikrobiyal aktivite sıralaması şu şekilde gerçekleşmektedir: N, N-dimetil-N-dodesil kitosan > N, N-dimetil-N-oktil kitosan > N, N-dibütil-N-metil kitosan > N, N, N-trimetil kitosan > kitosan. Bu durum, sübstitüentin alkil zincir uzunluğu kadar katyonik yükün de kitosan türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri üzerine önemli etkisi olduğunu göstermektedir. Daha uzun alkil zincirine sahip

kitosan türevlerinin, başlıca fosfolipidlerden oluşan (hidrofob) bakteri hücrelerine karşı daha hidrofob afinite gösterdiği ve sonuç olarak daha yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği ifade edilmiştir (Lim and Hudson, 2003).

4.5.3. Karboksialkillenmiş Kitosan Türevleri

Kitosanın çözünürlüğünü geliştirmek için diğer bir yöntem de karboksialkilasyonudur. Muzarelli ve arkadaşları (1982), kitosanın sudaki süspansiyonunu gliksilik asit ile işleme sokmuş ve sodyum siyanoborhidrit ile indirgemiş ve N-karboksimetil kitosanı (NMC) elde etmiştir. NMC suda tüm pH değerlerinde çözünebilen bir kitosan türevidir.



Şekil 4.12. NMC sentezi (Muzzarelli, 1982)

Kitosanın yukarıda belirtilen türevleri yanında;

- ü Sülfonil grupları içeren kitosan türevleri (Yalpani et al, 1992),
- ü Karbohidrat dallanmış kitosan türevleri (Jeon et al., 2001),
- ü Kitosan-amino asit türevleri (De Rosa et al., 1996),
- ü Kitosan iyot kompleksleri (Rippon, 1884)

şeklinde sıralanabilen çeşitli türevleri de bulunmakta ve gıdadan ziraata ve kozmetik sektörüne kadar birçok üründe kullanılmaktadır.

4.6. Kitosanın Antimikrobiyal Madde Olarak Kullanımına İlişkin Yapılan Çalışmalar

Doğal liflerden üretilen tekstil mamulleri, yapılarında yüksek miktarda nem içermekte ve mikroorganizmaların yaşaması için mükemmel bir ortam sağlamaktadır.

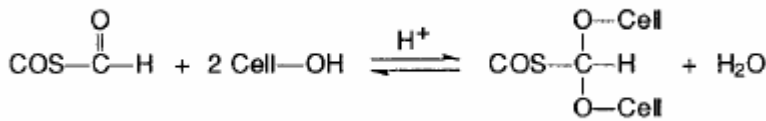
Tekstil materyallerine antimikrobiyal özellik kazandırmak için kullanılan çok çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında inorganik tuzlar, organometaller, fenoller, tiofenoller, antibiyotikler, anyonik grup taşıyan heteroçiklikler, üre ve türevleri, azot bileşikleri, formaldehit türevleri, gümüş bileşikleri vb. sayılabilmektedir (Lim, 2003).

Yoo ve arkadaşları (2001), deasetilleme derecesinin kitosanın antimikrobiyal aktivitesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında, benzer molekül ağırlığında (50,000) ve dört farklı deasetilleme derecesine (0.65, 0.78, 0.84 ve 0.95) sahip kitosan kullanmışlardır. Kitosan ile işlem gören kumaşların *S.aureus* bakterisine karşı gösterdikleri antimikrobiyal aktivitenin deasetilleme derecesi artışı ile doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır. Yıkamaya karşı dayanımı geliştirmek amacıyla poliüretan binder kullanmışlardır. Ancak binderin, kitosanın amino gruplarını maskeleyişini ve bu nedenle kitosan + poliüretan binder ile işleme sokulan kumaşların antimikrobiyal aktivitelerinin daha düşük çıktığını ifade etmişlerdir (Seong, 2000).

Shin ve arkadaşları (2001), molekül ağırlığının kitosanın antimikrobiyal aktivitesi üzerine etkisini belirlemek amacı ile üç farklı molekül ağırlığında ve benzer deasetilleme derecesine sahip kitosanlar ile çalışmışlardır. İşlem gören kumaşların antimikrobiyal aktivitesindeki artışın kitosanın molekül ağırlığındaki artış ile doğru orantılı olduğunu belirtmişlerdir.

Lee ve arkadaşları (1999), kitosanı (molekül ağırlığı 90,000, deasetilleme derecesi % 95.0) pamuklu kumaşa emdirmiş ve sonra florokarbon uygulamıştır. Böylece kitosan ile antimikrobiyal etki, florokarbon ile de özellikle cerrahi kullanımlar için kan itici özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak DMDHEU kullanmışlardır. Deneme sonuçlarından işlem gören kumaşların tatmin edici sonuçlar verdiği ve etkinin 10 yıkamaya kadar dayanıklı olduğu görülmüştür.

Seong ve arkadaşları (2000), kito-oligosakkaridler ile GTMAC'yi reaksiyona sokarak (N-2-hidroksi-propil-3-trimetilamonyumkitoooligosakkarid klorür) elde etmişlerdir. Araştırmacılar, selülozun hidroksil grupları ile HTACC'nin aldehit uç grupları arasında asetal bağı oluştuğu görüşündedir. Bu durum aşağıdaki reaksiyonda da görülebilmektedir:



Şekil 4.13. HTACC ve selüloz arasındaki reaksiyon (Seong, 2000)

Deneme sonuçlarından, % 0,3 HTACC konsantrasyonu ile % 100 oranında bakteri azalması gözlenmiştir. Bu etkinin 50 yıkamaya kadar dayanıklı olduğu da ifade edilmektedir.

Park ve arkadaşları (1996), kitosan işlemlili yünün antimikrobiyal aktivitesi ile koku durumunu incelemiştir. Çalışmada, koku bakımından kitosan işlemlili kumaşların işlemsizlere göre % 30–40 daha yüksek deodorant aktivitesi gösterdikleri görülmüştür. *S.aureus* bakterisine karşı yaklaşık % 100 oranında antimikrobiyal aktivite sergilediği belirtilmektedir.

Kim ve arkadaşları (1998), kitosan ile glisidiltrimetilamonyumklorürklorürü (GTMAC) reaksiyona sokarak kitosanın kuarterner amonyum türevi olan N-(2-hidroksi) propil-3-trimetilamonyum kitosan klorürü (HTCC) elde etmişlerdir. Çalışmada, kitosan, GTMAC ve HTCC işlemlili pamuklu kumaşların antimikrobiyal özellikleri karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçlarından, HTCC'nin % 0,025 konsantrasyonda bile % 100'e yakın bir antimikrobiyal etki gösterdiği ifade edilmektedir. Diğer yandan HTCC suda çözünabilir özellikte olup, suda çözünürlüğü, sentezleme sıcaklığı ile artış göstermiştir. Örneğin sıcaklığın 60°C'den 80°C'ye çıkartılması ile çözünürlüğünün de belirgin bir biçimde arttığı gözlenmiştir. HTCC'nin çoklu yıkamalara karşı dayanımını arttırmak amacıyla DMDHE ve noniyonik yapıda binder kullanılmıştır. Yapılan denemelerden, noniyonik binderin yıkama dayanımının daha iyi olduğu gözlenmiştir.

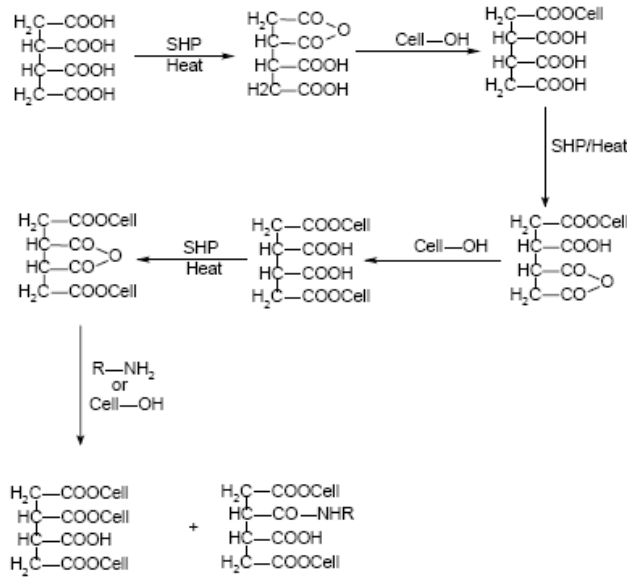
Fang, S.W ve arkadaşları (1994), kitosanın, asidik ortamda *Aspergillus niger* bakterisinin büyümesini engellediğini bulmuşlardır. 5 mg/ml konsantrasyondaki kitosanın *A. Niger*'den protein içeriğinin sızmasına neden olduğu ve bakteri miktarının % 100 oranında azaldığı saptanmıştır. pH 7,6'da ise kitosanın bu tür bir

etki göstermediği gözlenmiştir. Sonuç olarak, kitosanın antifungal aktivitesinin polikasyonik yapısından ileri geldiği ve direk olarak pH'tan etkilenmediği belirtilmektedir.

Eschericia coli'den protein sızması ise Hwang (1998) tarafından incelenmiştir. Transmisyon elektrom mikroskopisi (TEM) *E.coli*'nin dış hücre duvarının büyük ölçüde parçalandığını ve sitoplazmik mebranın kitosan işlemi sonrasında hücre duvarının iç kısmından ayrıldığını göstermektedir. Bu şekilde bakterinin yaşamsal döngüsünün de sona erdiği görülmektedir.

Kitosanın antimikrobiyal etkisinin çoklu yıkamalara karşı dayanımını arttırmak amacı ile farklı çapraz bağlayıcılar denenmiştir. Bunlar, BTCA, DMDHEU, glioksal, glutaraldehit, sitrik asit vb. seklinde sıralanabilmektedir.

El-Tahlawy ve arkadaşları (2005), gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı kitosanın antibakteriyal etkisinin yıkamaya karşı dayanımını belirlemek amacıyla HC/isopropanol karışımı ile kitosanı hidrolize etmişlerdir. Hidrolizasyon sonrasında sodyumhidroksit ile nötralize etmişlerdir. Elde edilen kitosan hidroklorür (Ch-HCl) kasyonik yapıda olduğu için BTCA ve az formaldehitli çapraz bağlayıcı için kasyonik gruplar bulundurması ve yine az formaldehitli çapraz bağlayıcı için katalizör etkisi göstermesi nedeniyle dual etki gösterdiği ifade edilmektedir.



Şekil 4.14. BTCA'nın kitosan ile işlem gören pamuğa çapraz bağlanma mekanizması (El-Tahlawy, 2005)

Yapılan çalışmada, BTCA ile işlem sonrası % 0.5-0.75'lik kitosanın antimikrobiyal aktivitesinin 20 yıkamaya kadar dayanımını koruduğu görülmektedir.

Kittinaovarat S. ve Kantuptim P. (2005), kitosan ve gliksali kombine ederek antibakteriyal etkinliğini test etmişlerdir. En iyi antibakteriyal etkinliğin, 5 yıkama sonunda gram pozitif bakteri için % 63,6, gram negatif bakteri için de % 61,6 bakteriyel azalma oranı ile % 6 gliksal ve % 0,8 kitosan konsantrasyonuyla elde edildiği belirtilmektedir.

Chung Y. S. ve arkadaşları (1998), çapraz bağlayıcı olarak kitosan ile sitrik asidi kullanmışlardır. Sitrik asit selüloz ve kitosanın hidroksil grupları veya kitosanın amino grupları ile reaksiyona girmektedir. Kitosanın çözünmesi için asetik

asit kullanıldığında % 0,8'lik konsantrasyondaki kitosan ile % 100 oranında antibakteriyal etki elde edilmiştir. Sadece sitrik asit ile işlem gören pamuklu kumaşların % 100'e yakın antimikrobiyal etki gösterdiği görülmektedir. Kitosanın çözünmesi için çözgen olarak sitrik asit kullanılması durumunda ise (% 7 sitrik asit ve % 0,8 kitosan) 20 yıkamaya kadar dayanıklı antimikrobiyal etkinin korunduğu ifade edilmiştir.

Zhang et al. (2003), kitosanın antibakteriyal etkinliğini belirlemek amacıyla *E.coli* ve *Hey Bacillus* bakterilerini kullanmışlardır. *E.coli* 0,3 g/l kitosan ile *Hey Bacillus* 0,5 g/l kitosan ile tamamen inhibe edilmiştir. Yıkamaya karşı etkinliğini arttırmak amacı ile glutaraldehit kullanılmıştır. Molekül ağırlığındaki artış sonucu Van der Waals kuvvetleri artarken deasetilleme derecesindeki artış ile amin grupları sayısının artmasıyla paralel olarak kitosanın antibakteriyal etkinliği de artmıştır. Glutaraldehit ile çapraz bağlama sonucu yıkama dayanımları % 50 oranında arttığı ifade edilmiştir.

Kittinaovarat (2006) tarafından yapılan bu çalışmada glioksal ve kitosan kombinasyonunun pamuklu kumaşlarda antibakteriyal, mukavemet ve buruşmazlık etkileri incelenmiştir. Deneme sonuçları incelendiğinde, diğer çapraz bağlayıcılardaki gibi glioksal kullanımının mukavemeti düşürdüğü görülmektedir. Ancak kitosan kullanımı durumunda mukavemet kaybını kompanse edebildiği açık bir şekilde görülmektedir. Yıkama sonrası % 76'ya varan oranda antibakteriyal etkinlik gözlenmiştir.

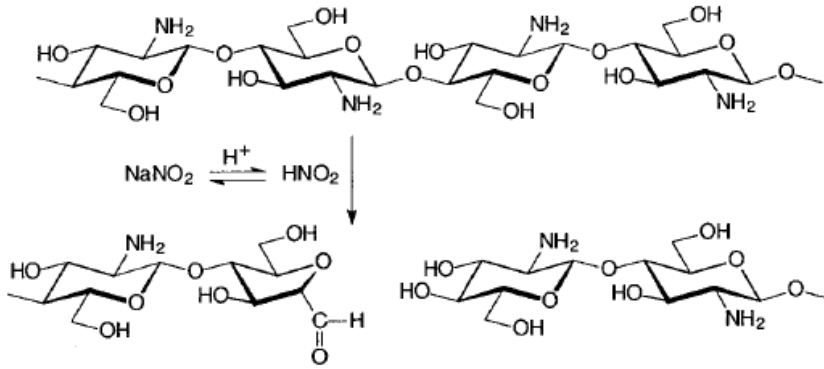
Liu et al. (2001), kitosan ile kaplanmış pamuk ipliği elde etmişlerdir. Çalışmalarında ilk olarak, pamuk ipliğini potasyum periodat içerisinde 60°C'de işleme sokarak oksidasyona tabi tuttuktan hemen sonra, kitosan çözeltisi içerisinde 2

saat süreyle karıştırarak bekletmişlerdir. Ardından saf suda iyice durulanmıştır. Son olarak pamuk ipliği vakum altında 60°C’de 6 saat kurutulmuştur. Daha sonra antibakteriyal ve yara tedavi edici özellikte ve bazı hapların bileşiminde bulunan shikonin adlı bileşik ile kitosan kaplı pamuk ipliğini bekletme yöntemine göre işleme sokmuşlardır. Normal pamuk ipliği ile de benzer deneme tekrarlanmıştır. Deneme sonuçları shikoninin, kitosan kaplı iplik tarafından daha fazla oranda absorblandığını göstermiştir. Diğer yandan shikoninin pamuk ipliğinden kontrollü salınım özelliği de incelenmiş ve oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu ipliğin özellikle iyileşmesi zor yaralar taşıyan hastaların iç çamaşırlarında kullanımının oldukça yararlı olacağı belirtilmiştir.

Zheng et al. (2003), farklı molekül ağırlıklarındaki kitosanın *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinliklerini test etmişlerdir. Molekül ağırlığındaki artışın bakterilerin mikrobiyal etkinliğini sona erdirdiğini bulmuşlardır. Bu durum, kitosanın kumaş yüzeyinde film oluşturması ve besin girişini engellemesi şeklinde açıklamışlardır.

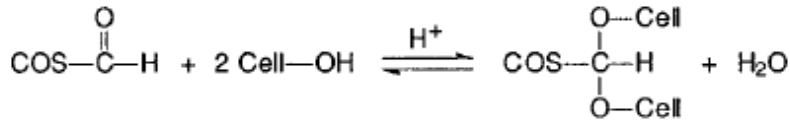
Öktem (2003), pamuk ve pamuk/poliester karışımı kumaşları DMDHEU yardımı ile kumaşa çapraz bağladığı kitosanın *E.coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinliğini test etmiştir. Yapılan çalışmada, kitosanın 15 yıkamaya karşı antimikrobiyal dayanımını koruduğu belirtilmektedir. Ayrıca, kitosanın olgun ve olgun olmayan pamuk liflerinden elde edilen kumaşların boyanma özellikleri de incelenmiştir. Olgun ve olgun olmayan pamuk liflerinden kaynaklanan boyanma farklılıklarını giderdiği K/S değerlerinden anlaşılmaktadır. SEM fotoğraflarından, kitosan işlemlili pamuk yüzeyinin daha düzgün ve pürüzsüz bir hal aldığı belirgin bir şekilde görülmektedir.

Seong H. S. ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan çalışmada, kitosan oligosakkaridleri (DP 3 ve 10) pamuklu kumaşa uygulamıştır. Kitosan oligosakkaridler, % 99 deasetilenmiş kitosani asetik asit ortamında sodyumnitritle karışımından elde edilmiştir. İşlem gören kumaşların 50 yıkama sonunda dahi % 95,7 oranında bakteri azalmasına neden olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. Nitik asitle kitosanın parçalanma mekanizması (Seong et al., 1999)

Kito-oligosakkaridler (COS), % 2,5 konsantrasyonda emdirme yöntemine göre kumaşa uygulanmıştır. Emdirilen kumaşların AATCC 100 metoduna göre antimikrobiyal aktivite testleri yapılmıştır.



Şekil 4.16. COS ve selüloz arasında oluşan reaksiyon (Lim , 2003)

Yapılan değerlendirmelerden, 50 yıkama sonunda dahi *S. Aureus* bakterisine karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivitenin % 95 oranında korunduğu bulunmuştur. Bu durumun, COS'un aldehit uç grupları ile selüloz arasında oluşan asetal bağlarından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

Montazer M. ve arkadaşları (2007), kitosan ile HTCC (N-2-hidroksi)-propil-3-trimetil amonyum kitosan klorür ile CA, BTCA ve GA karışımlarını pamuklu kumaşlara uygulayarak çoklu yıkamalara karşı antimikrobiyal etkinliklerini test etmişlerdir. Söz konusu çapraz bağlayıcılar ile kitosan ve selüloz arasında kovalent bağ oluşmaktadır. 15 yıkama sonrası yapılan antimikrobiyal etkinlik sonuçlarından, en iyi antimikrobiyal etkinliğin GA ile sağlandığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. Çeşitli çapraz bağlayıcıların yıkamaya karşı antimikrobiyal etkinliği (Montazer, 2007)

Numune	Bakteri Azalması (%)	
	Yıkama Öncesi	15 Yıkama Sonrası
İşlemsiz	0	0
HTCC (% 0,1)	99	-
HTCC (% 0,1) + %3 CA	99.99	-
HTCC (% 0,1) + %5 CA	99.99	-
HTCC (% 0,1) + %8 CA	99.99	90
KİTOSAN (% 1)	99	-
KİTOSAN (% 1)+ %3 CA	99.99	-
KİTOSAN (% 1)+ %5 CA	99.99	-
KİTOSAN (% 1)+ %8 CA	99.99	90
HTCC (% 0,1) + %3 BTCA	99.99	-
HTCC (% 0,1) + %5 BTCA	99.99	90
HTCC (% 0,1) + %8 BTCA	99.99	99
KİTOSAN (% 1) + %3 BTCA	99.99	-
KİTOSAN (% 1) + %5 BTCA	99.99	-
KİTOSAN (% 1) + %8 BTCA	99.99	99
HTCC (% 0,1) + % 4 GA	99.9999	90
HTCC (% 0,1) + % 8 GA	99.9999	90
HTCC (% 0,1) + % 16 GA	99.9999	99

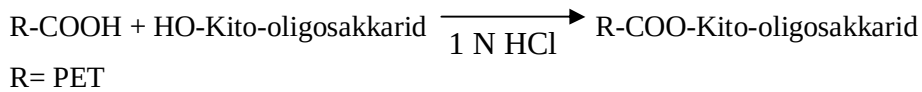
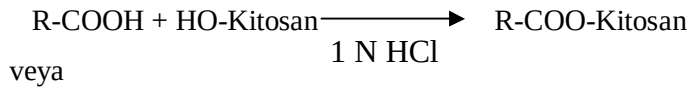
Jocic D. (2004), akıllı tekstillerin üretiminde kitosan kullanımını araştırmıştır. Son yıllarda, tekstil materyallerine çeşitli fonksiyonlar kazandırılmasıyla elde edilen “akıllı tekstiller” önem kazanmaktadır. Bu nedenle insanların giyecekleri giysilerin çevre koşullarına veya insan vücudundaki çeşitli değişimlere ve tepkilere karşı duyarlı olması gerekecektir. Tekstil materyallerinin hammaddesi olan liflerin yüzeyi, bu koşullara duyarlı çeşitli polimerler veya polimer sistemleri ile modifiye edilerek akıllı tekstiller eldesi yolunda ilk aşama gerçekleştirilmiştir.

Uyarıcılara karşı hassas sistemlerin eldesinde polimerin yüzeye adhezyonu en önemli sorundur. Bu amaçla en çok kullanılan yöntem plazma tekniğidir. Kullanılacak polimer sistemlerinin de mümkün olduğunca doğal kökenli olması gerekmektedir. Birçok kullanım alanına sahip kitosanın söz konusu akıllı veya çevredeki uyarılara karşı duyarlı tekstillerin üretiminde kullanım olanakları araştırılmaya başlanmıştır. Kitosan esaslı uyarıcılara karşı hassas sistemler fonksiyonelleştirilmiş tekstil materyallerinin yüzey kaplamalarında kullanılmaktadır. Bu tür sistemler çeşitli formlarda bulunabilmektedir. Bunlar arasında nano kürecikler, mikro kürecikler, mikro kapsüller, emülsiyonlar, filmler ve polimer networkler (hidrojeller) sayılabilmektedir. Özellikle jel-kitosan sistemlerinin, çapraz bağlı polimerler zincirlerinin üç boyutlu ağ oluşturabildiği görülmüştür. Bu sistemler aynı zamanda şişme yeteneğine de sahiptir. Bu jelin uyarıcıya karşı beklenen tepkisi “kemokimyasal” tepki olarak adlandırılan ve hidrojen iyonu transferi, iyon değişimi, faz değişimi, vb. gibi değişimlerden kaynaklanan bir “hareket” şeklinde karşımıza çıkmaktadır (şişme vb). Polimerik jellerin etkinliğini değerlendirmek için mikro ve nano yapılar bu tür tekstil materyallerinin içine yerleştirilmekte ve pH, sıcaklık, nem vb. gibi dış etkenlere karşı gösterdikleri tepkiler/davranışlar incelenmektedir.

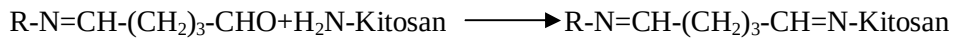
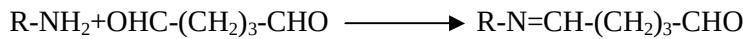
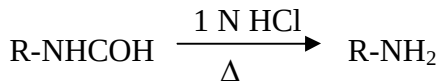
Helander I.M. (2001), gram negatif bakteriler (*E.coli*, *P. Aureginosa*) üzerine kitosanın antimikrobiyal etki mekanizmasını incelemiştir. 250 ppm konsantrasyonda kitosan ile yapılan deneyler sonucunda bakterinin hücre zarındaki negatif yüklü karboksil ve fosfat grupları ile kitosanın elektrostatik olarak etkileşimi sonrasında aktivitelerini sona erdirdiği belirtilmektedir.

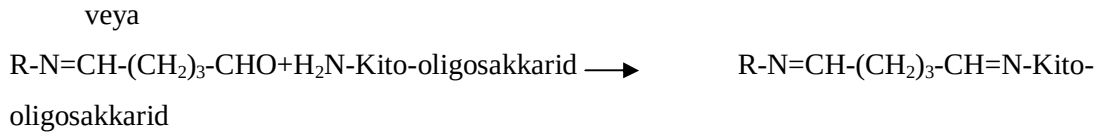
Hu S.G. et al (2002), üç tip poliester lif yüzeyini ilk olarak Co-γ ışınları uygulamış ve daha sonra akrilik asit ve N-vinilformamidi bu liflere aşılamaştır. N-vinilformamid ile aşılamanın ardından asit ile hidrolize edilmiş ve böylece amid grupları amin gruplarına dönüştürülmüştür. Son olarak glutaraldehit ile işleme sokulmuş ve aldehit grupları eklenmiştir. Kitosan ve kitoooligosakkaridler bu liflere esterleşme veya imin oluşumu ile aşılamaştır. 4 tip patojen bakteriye karşı antibakteriyal etkinlikleri test edilmiştir. Reaksiyonlar şu şekilde verilmiştir:

1. Mekanizma:



2. Mekanizma:





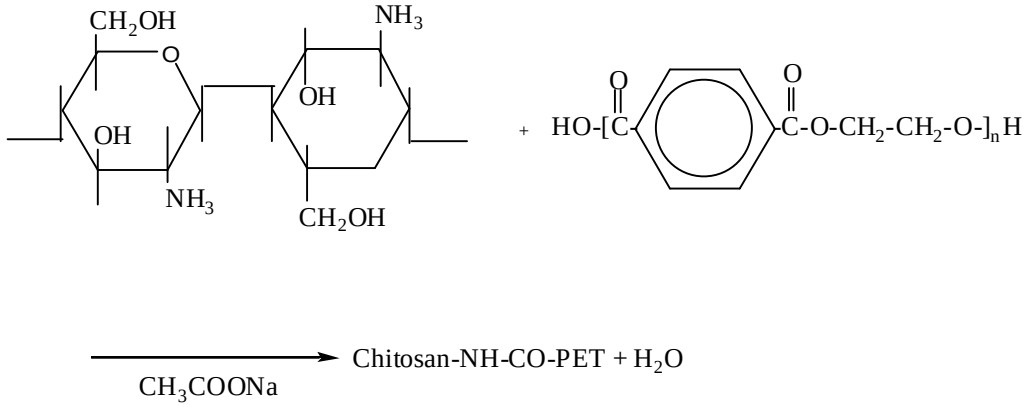
Şekil 4.18. Kitosanın PES üzerine aşı polimerizasyonu mekanizmaları (Hu et al, 2002)

4.7. Kitosanın Tekstil Terbiyesinde Diğer Kullanımları

4.7.1. Antistatik Bitim İşleminde Kitosan Kullanımı

Poliamid, poliester, poliakrilnitril gibi hidrofob yapıdaki sentetik lifler suyu veya nemi absorplamamakta ve sürtünme sonucunda da statik elektriklenme meydana gelmektedir. Statik elektriklenme; elektrik şokuna, liflerin kirlenmesi, bilgisayar gibi elektronik aletlerin bozulması gibi birçok olumsuzluklara yol açmaktadır.

Eom (2001), yüksek nem tutma kapasitesine sahip kitosanı antistatik madde olarak da kullanmayı denemiştir. Bu amaçla ilk olarak PES kumaşlar alkali ön işlemine tabi tutulmuş ve ardından kitosan/malonik asit karışımı ile muamele edilmiştir. Sentetik liflerin hidrofil bir polimer olan kitosan ile işlemi sonrası statik elektriklenme ile yüklenmesinin azaltılabildiği görülmüştür.



Şekil 4.19. PES'in karboksil grupları ile kitosanın amin grupları arasındaki reaksiyon
(kitosanın-PET'e bağlanması (Eom (2001))

Alkali işlem sonucu PES yüzeyinde karboksil grupları oluşmakta ve bu gruplar daha sonra kitosanın amin grupları ile reaksiyona girmektedir. Bağlanma bir yandan PES zincirinin uçlarındaki karboksil grupları üzerinden meydana gelirken, esas bağlanmanın bir dikarboksilli asit olan malonik asit ile kitosanın fonksiyonel grupları arasında meydana geldiği ifade edilmektedir.



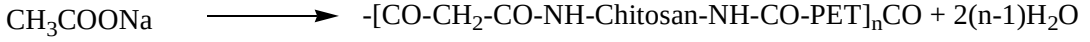
Malonic Acid (MA)



Şekil 4.20. Malonik asidin karboksil grupları ile kitosanın amin grubu arasındaki reaksiyon



Malonic Acid (MA)



Şekil 4.21.Malonik asidin karboksil grupları ile kitosanın amin grupları ve PES'in karboksil grupları arasındaki reaksiyon

Yapılan denemeler sonucunda, işlem görmemiş poliester ile kıyaslandığında, işlem görmüş poliesterin yaklaşık 10 kat daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. İşlemsiz poliester kumaşın elektrostatik voltajı 5812 V iken işlem sonrası 500 V altına düşmüştür. Çalışmada, statik elektriklemede görülen azalma iki şekilde açıklanmıştır: İşlem sonrası hidrofilik grupların ilave edilmesi ve malonik asidin etkisiyle konjuge çift bağların oluşmasıdır. Ayrıca, NaOH ile yapılan alkalizasyon sonrası oluşan ağırlık kaybının kitosan ilavesi ile kompanse edilebildiği ifade edilmiştir.

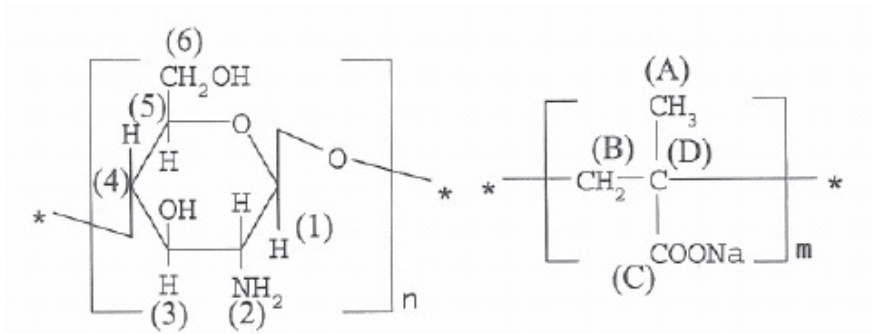
4.7.2. Tekstil Baskıcılığında Kitosan Kullanımı

Kitosanın pigment baskıda kombine binder ve kıvamlaştırıcı olarak kullanımı Bahmani (2000) tarafından incelenmiştir. Molekül ağırlığı 171,000 olan kitosan ticari bir pat sistemi ile kıyaslanmıştır. Kitosan baskı patı, öncelikle kitosan seyreltik asit içinde çözmek ve ardından pigment ilave edilerek homojen dispersiyon elde edilinceye kadar karıştırma şeklinde elde edilmiştir. Poliester ve poliester/pamuk kumaşlar kitosan pigment baskı patı ile basılmış ve oda sıcaklığında kurtulduktan sonra 150°C'de 6 dk fikse edilmiştir. Kitosan ile hazırlanan baskı patı ile basılmış kumaşların renk haslıkları bakımından diğer sistemle basılan kumaşlara göre oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Çalışmadaki tek olumsuzluğun, renk verimi açısından kitosan ile hazırlanan patın

biraz daha düşük sonuç vermesidir. Bu durumun, kitosan patı içindeki pigment dispersiyonunun stabilitesinin daha düşük olmasından ileri gelebileceği düşünülmekte ve çalışmaların bu yönde geliştirilmesi yönünde devam edeceği ifade edilmektedir.

4.7.3. Koku Gidermede Kitosan Kullanımı

Kitosanın koku giderici özelliği Hasebe (2001) tarafından incelenmiştir. İki farklı kitosan hibridi sentezleyerek, tekstil materyalleri için deodorant maddesi olarak kullanımını araştırmışlardır. Kitosan çözeltisi ve metakrilik asit organik çözgenler ile karıştırılmış ve emülsiye edilmiştir. Ardından polimerizasyona tabi tutularak Polimer A elde edilmiştir. Kitosan ile polimetakrilat kompoziti olan polimer partikülü gözenekli yapıda olup 8-20 µm çapındadır.



Şekil 4.22. PMMA (Polimer A) ve kitosan

Polimer B ise kitosan, metakrilik asit ve lauril metakrilat içeren emülsiyonun polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen partikül 0.1-3 µm çapında olup hidrofob bir çekirdek olan polilaurilmetakrilat ve hidrofil yapıda bir kabuk ile kaplanmıştır. Polimer A, daha amfoter yapıda olduğu için deodorant özelliği bakımından daha iyi sonuç vermiştir. Bu tür yapılarda asidik yapıdaki bileşikler

kitosanın amin grubu tarafından, bazik yapıdaki bileşikler ise polimetakrilatın karboksil grupları tarafından absorplanmaktadır. Polimer B yapısında asetik asidi, isovalerik asidi ve amonyağı etkin bir şekilde adsorplayan binder içerdiği için bu polimer ile emdirilen ve kurutulan pamuklu kumaşların da deodorant özelliği bakımından işlem görmemiş kumaşa göre iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Eom, 2003)

Birçok araştırmacı tarafından kitosanın Schiff baz türevleri çeşitli literatürlerde ifade edilmiştir. İlk olarak vanilya kokusunun N-(4'-hidroksi-3'-metoksibenziliden)-kitosandan yavaş salımı açık ortamda ve normal oda sıcaklığında yapılan denemelerde gösterilmiştir. Kitosan en çok bilinen biyoliflerdendir. Ancak kokulu kitosan biyolifleri ve biyoiplikler hakkında çok az şey bilinmektedir. Diğer yandan, sentetik polimer esaslı birçok kokulu lif ticari olarak da kullanılmaktadır. Hirano et al (2003) tarafından yapılan çalışmada, kitosanın 9 tane Schiff baz türevi, bunların kokulu iplikleri ve lifleri ve bu liflerden oda sıcaklığında kokunun salımı incelenmiştir (Çizelge 4.5).

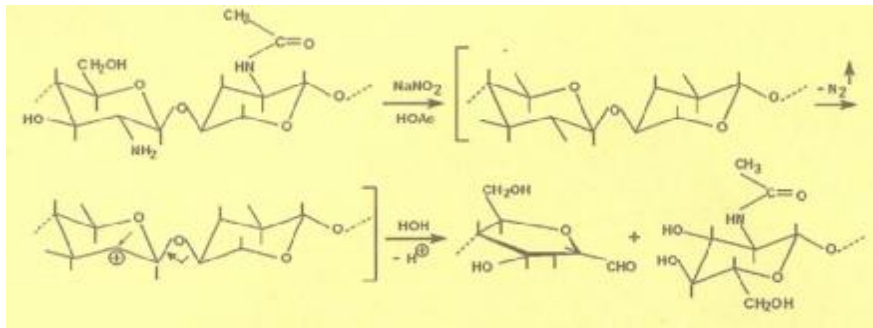
Çizelge 4.5. Çalışmada kullanılan kokulu aldehitler ve kitosanın Schiff baz türevleri (Hirano, 2003)

Kokulu Aldehitler	Elde edilen lifler ve iplikler
Sinamaldehit	N-Sinnamilidenkitosan
n-Desilaldehit	N-n-Desilidenkitosan
Sitral	N-sitralidenkitosan
n-Nonilaldehit	N-n-nonilidenkitosan
10-Undesanal	N-10-Undekalinidenkitosan
n-Heptilaldehit	N-n-Heptilidenkitosan
Sitronelal	N-Sitronellaidenkitosan
Alfa-Heksilsinnamaldehit	N-alfa-Heksilsinnamilidenkitosan
Alfa-n-Amilsinnamaldehit	N-alfa-n-Amilsinnamilidenkitosam

Kokulu kitosan lifleri 4,50–5,16 denye inceliğe, 0,40–1,05 gf/denye mukavemete ve % 3,9–14,5 uzama yüzdesine sahiptir. İki demet ipek kitosan tabakası ile kaplanmış ve bu tabaka daha sonra kokulu aldehitler ile modifiye edilmiştir. Elde edilen iplikler, 24,0–33,2 denye incelikte, 2,02–2,75 gf/denye mukavemete ve % 9,6–16,9 uzama yüzdesinde üretilmiştir. Koku salınımı ile ilgili yapılan denemelerden, bu ipliklerin biyolojik ve deodorant özellikte oldukça iyi sonuçlar verdiği ifade edilmiştir (Hirano, 2003).

4.7.4. Kitosanın Haşılama Maddesi Olarak Kullanımı

Knittel (2006), haşıl maddesi olarak kitosanın kullanılabilirliğini ve parçalanmasını araştırmıştır. Daha önce de ifade edildiği gibi, kitosan iyi bir film oluşturma özelliğine sahip olduğu için haşıl maddesi olarak kullanılmıştır. Ancak haşıl maddesi olarak kullanılan kitosanın daha sonra sökülmesi de sorun oluşturabileceğinden bu konuda da çalışmalar yapılmıştır. Haşıl sökülmesi için selüloz, xylanaz, pektinaz, papain gibi enzimler denenmiştir. İkinci bir yöntem olarak Van-Slyke parçalanması denenmiştir.



Şekil 4.23. Kitosanın Van-Slyke parçalanması (Knittel (2006),

Bu reaksiyonda, kitosan zincirleri nitrik asit ile parçalanmaktadır. Bu şekilde kitosan haşılı da tamamen kumaştan uzaklaştırılmaktadır. Bu uzaklaşmanın tam olup olmadığı yapılan elementer analiz sonucunda azot miktarından hesaplanmıştır.

4.7.5. Tekstil Atık Sularının Renksizleştirilmesinde Kitosan Kullanımı

Sanayinin neden olduğu atık sular, temizlenmedikleri takdirde çevreye ve birçok canlıya zarar vermektedir. Atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması zaman zaman istenen verimle gerçekleşememesinin yanı sıra maliyet açısından da ek bir yük getirmektedir.

Bu tür durumlarda, çeşitli kelatlama maddeleri ile daha düşük konsantrasyonlarda işlem yaparak istenen sonuca ulaşmak mümkün olmaktadır. Kitin ve kitosan başta olmak üzere çeşitli polimerler başta geçiş metalleri olmak üzere çeşitli metalleri kelatlayarak atık sudan uzaklaştırabilmektedir. Bu tür polimerlerden istenen en önemli özellikler, kimyasal yapılarında hidroksil ve amin gibi fonksiyonel grupları içermeleridir (Deans and Dixon, 1992). Bu bağlamda, kitosan oldukça uygun bir polimerdir. Özellikle amin grupları sayesinde metal iyonlarını kelatlama özeliği nedeniyle başta Japonya olmak üzere birçok ülkede içme sularının temizlenmesinde yıllardır kullanılmaktadır. Kitosan filmleri ve tozları gibi çeşitli formları bu amaçla tercih edilmektedir. Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (USEPA), atık su arıtmada kitosan kullanımını (10 mg/L'ye kadar) onaylamaktadır.

Muzzarelli et al (1989) içme sularından kurşun ve kadmiyumu uzaklaştırmada çapraz bağlı N-karboksimetilkitosanın kullanımını araştırmış ve olumlu sonuçlar bulmuştur.

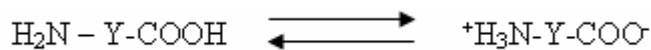
Micera et al. (1986) kitosan bakırı bağlama kapasitesini araştırmıştır.

Muzareli ve Rochetti tarafından yapılan başka bir çalışmada, kitosanı aldehitler ve keto asitler ile modifiye etmişlerdir. Elde edilen ürünler, mükemmel kelatlama özelliği göstermiştir. Diğer yandan atık suların renksizleştirme işlemlerinde de moleküler yapısı nedeniyle kitosan, dispers, direkt, reaktif, asit, küp, kükürt ve naftol gibi birçok boyarmaddeye karşı yüksek afiniteye sahiptir. Bunlardan sadece bazik boyarmaddelere karşı afinitesi düşüktür.

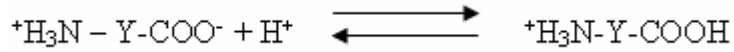
5. DENEMELERDEKULLANILAN BOYARMADDELER

Selüloz ve yün liflerinin boyanma özellikleri karşılaştırılırsa, iyonik yapıya sahip olmayan selüloz liflerinde boyarmadde life adsorbsiyon yoluyla bağlanırken; iyonik yapıdaki yün liflerinin boyanmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin rol oynadığı ortaya çıkmaktadır. Yün boyamacılığında elektrostatik çekim kuvvetlerinin dışında, kullanılan boyarmaddenin cinsine bağlı olarak hidrojen köprüsü, Van der Waals kuvvetleri ve kovalent bağlar da söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, yün boyamacılığında kadar çok çeşitli bağların rol oynadığı söylenebilir.

Polipeptid makromoleküllerinden oluşan yün liflerinde serbest amino ve karboksil grupları bulunmaktadır. İsoiyonik nokta (pH 5) civarında amino ve karboksil grupları iyon halinde olup, (+) ve (–) yüklü grupların sayıları birbirine eşittir.



İsoiyonik noktanın altındaki pH'larda yün lifleri katyonik bir yapı kazanmakta ve anyonik boyarmaddelerle elektrostatik çekim kuvvetleri ile boyama gerçekleşmektedir.



Yün liflerinin boyanmasında asit, krom, metal kompleks ve seçimli bazı reaktif boyarmadde sınıfları kullanılmaktadır. Yün lifleri, kullanılan boyarmadde sınıfına bağlı olarak kuvvetli asidik-nötral ortam arasındaki geniş pH aralığında boyanabilmektedir.

5.1. Asit Boyarmaddeleri

Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeleri denilmesinin sebebi, boyama işleminin kuvvetli asidik ortamdan nötr ortama kadar değişen pH 3-7 aralığında yapılıyor olmasıdır. Asit boyarmaddeleri kimyasal yapılarından ziyade boyama davranışları ve yaş haslık özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Buna göre asit boyarmaddelerini üç ana sınıfa ayırabiliriz;

- a) Kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri (Egalizasyon tipi)
- b) Orta kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri
- c) Zayıf asidik veya nötr ortamda boyayan asit boyarmaddeleri (Dinkleme tipi)

Bu boyarmadde sınıflarının özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1’de görülmektedir.

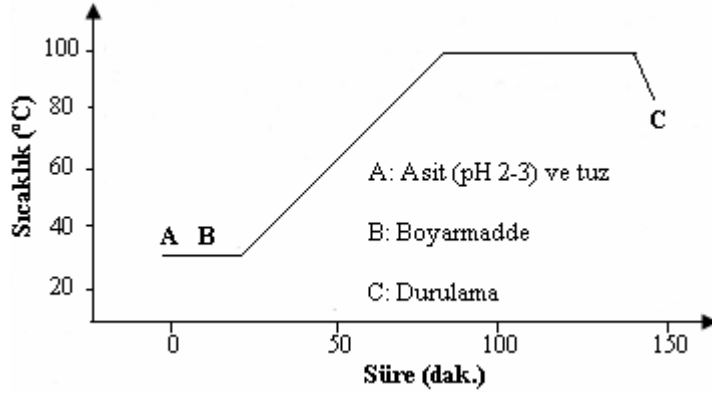
Çizelge 5.1. Asit boyarmaddelerinin özellikleri

Boyarmadde Sınıfı	Molekül Büyüklüğü	Affinite	Düzgün alınma yeteneği	Haslık Özelliği	Boyama pH’ı
a tipi	Küçük	Düşük	Yüksek	Düşük	2-3
b tipi	Orta	Orta	Orta	Orta-iyi	4-5
c tipi	Büyük	Yüksek	Düşük	Çok iyi	6-7

5.1.1. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyayan (Egalizasyon Tipi) Asit Boyarmaddeleri

Bu gruptaki boyarmaddeler yapıları bakımından genelde monoazo esaslıdır. Bunların yün liflerine bağlanmalarında Van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen köprüleri önemli rol oynamamaktadır. Çoğunlukla elektrostatik çekim kuvvetleri ile liflere bağlandıklarından affiniteleri çok fazla değildir. Bu nedenle bu boyarmaddelerle düzgün boyama elde etmek kolay olup, sonradan düzgünleşme özellikleri iyidir. Küçük molekül olan bu boyarmaddelerin yaş haslıkları genelde düşük olduğu için, kullanımları açık-orta tonlarla sınırlı kalmaktadır.

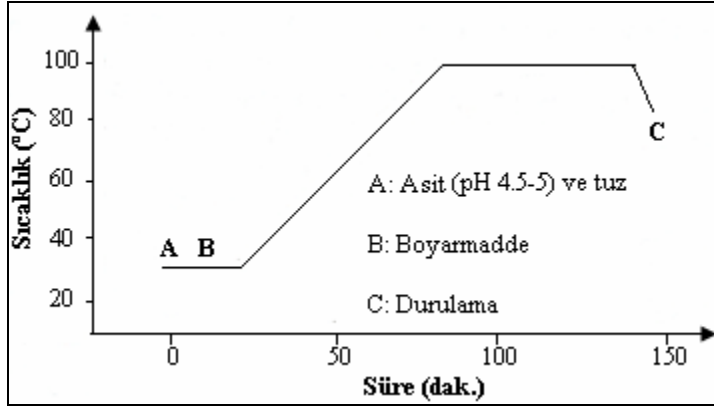
Egaliz tipi asit boyarmaddeleriyle boyama sırasında, flotteye pH yaklaşık 2-3 olacak şekilde asit ve boyama koyuluğuna bağlı olarak değişen miktarda tuz ilave edilmektedir. Genel bir boyama grafiği Şekil 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.1. Egaliz tipi asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği

5.1.2. Orta Kuvvetteki Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri

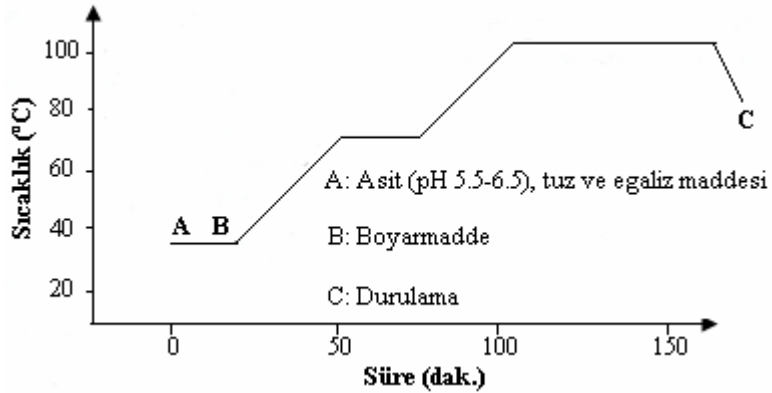
Orta kuvvetteki asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri, yün liflerine sadece elektrostatik çekim kuvvetleri ile değil, aynı zamanda Van der Waals, H-köprüleri gibi ikincil kuvvetlerle de bağlanabilmektedir. Bu gruptaki boyalar molekül büyüklükleri, yaş haslıkları ve düzgün boyama eldesi bakımından egaliz ve dinkleme tipi asit boyarmaddeleri arasında yer almaktadır. Bu gruptaki boyarmaddeler egalizasyon tipi boyarmaddelere göre daha iyi haslık özellikleri göstermektedir. Liflere affiniteleri egalizasyon tipine göre daha fazla olduğundan, düzgün boyama eldesi de kısmen daha zor olmaktadır. Bu nedenle boyama işlemi pH 4-5 (asetik asit ile) civarında yapılmakta ve ısıtma hızı daha yavaş artırılmaktadır.



Şekil 5.2. Orta kuvvette asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği

5.1.3. Zayıf Asidik-Nötr Ortamda Boyayan (Dinkleme Tipi) Asit Boyarmaddeleri

Bu boyarmaddelerin dinkleme haslıkları da iyi olduğu için bunlara dinkleme tipi asit boyarmaddeleri adı verilmektedir. Bu gruptaki boyarmaddeler yapıları bakımından diazo boyarmadde sınıfına girmektedir. Yün liflerine sadece elektrostatik çekim kuvvetleri değil, aynı zamanda Van der Waals, H-köprüleri gibi başka kuvvetlerle de bağlandıkları için affiniteleri yüksektir. Bu boyarmaddelerin migrasyon özellikleri düşük olduğundan, düzgün boyama eldesi için boyarmaddenin alınma hızının mümkün derece yavaşlatılması gerekmektedir. Bu nedenle bu boyarmaddelerle boyama işlemi pH 5.5-6.5 (amonyumsülfat veya asetik asit) civarında; yani, zayıf asidik veya nötr ortamda yapılmakta ve ayrıca flotteye düzgünlüğü artırıcı yardımcı madde konulmaktadır.



Şekil 5.3. Dinkleme tipi asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği

5.2. Reaktif Boyarmaddeler

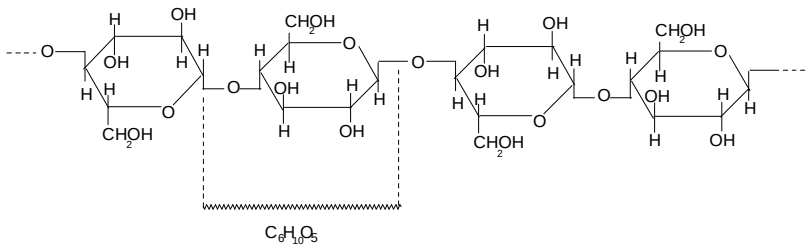
Reaktif boyarmaddeler esas itibariyle selüloz liflerinin boyanmasında kullanılmasına rağmen, son yıllarda yün ve poliamid lifleri için de gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Bu boyarmaddeler diğer tüm boyarmaddelerden farklı olarak, lifle kovalent bağ yapabilme özelliğine sahiptir. Sülfo grupları sayesinde yünün (+) yüklü amonyum gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanmalarının yanı sıra, yündeki amino ve tioalkol (merkaptan) gruplarına kovalent olarak da bağlanabilmektedir. Reaktif boyarmaddelerin yün boyamacılığında pamuktaki kadar önem kazanmamış olmasının nedeni, bunlarla düzgün boyama eldesinin zor olması ve elde edilen boyamaların haslıklarının selüloz boyamacılığındaki kadar yüksek olmamasıdır. Yün liflerinin alkali ortama hassasiyeti nedeniyle bütün reaktif boyarmaddelerin yün boyamacılığında kullanılamayacağı açıktır. Bu nedenle, yün lifleri bazı seçilmiş reaktif boyarmaddelerle pH 4.5-7 arasında iyi haslıklara sahip bir şekilde ve canlı renklere boyanabilmektedir.

6. DENEMELERDE KULLANILAN LİFLER

6.1. Pamuk Lifleri

Pamuk liflerinin hala dünyada en fazla üretilen ve tüketilen tekstil hammadresi olarak yerini korumaktadır. Selüloz lifleri içerisinde, tüketim açısından bakıldığında da en büyük payı pamuk lifleri oluşturmaktadır.

Pamuk lifi içerisindeki selüloz makromoleküllerinin sık ve düzgün bir şekilde yerleştiği kristalin bölgeler tüm lifin yaklaşık % 70'ini, az ve düzgünsüz olarak yerleştiği amorf bölgeler ise lifin geri kalan kısmını oluşturmaktadır. Kristalin bölgelerde çekim kuvvetleri sıkı ve fazla olduğundan, tekstil terbiyesinde uygulanan bütün normal yöntemler, merserizasyon hariç, amorf bölgede gerçekleşmektedir. Pamuğun ise % 85-90'ını selüloz oluşturmaktadır. Selüloz, genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisiakkarittir. Selüloz makromolekülleri birçok sayıda (n tane) β -D-Glikoz yapıtaşının 1. ve 4. karbon atomları üzerinden, oksijen köprüleri ile bağlanması sonucunda oluşmuştur. Selüloz makromoleküllerini oluşturan β -D-Glikoz yapıtaşları piran halkası şeklindedir.



Şekil 6.1. Selüloz Liflerinin Kimyasal Yapısı

Bazı kimyasal maddeler, derişik olarak kullanıldıklarında, pamuk liflerinin kristalin bölgesinde makromoleküller arasındaki bağları kopararak, zayıflatarak bu bölgelerin gevşemesini sağlayabilmektedir. Böylece bu kimyasal maddeler kristalin bölgedeki makromoleküllerle de ilişki kurabilir, reaksiyona girebilir. Bu şekilde kristalitlerin (misellerin) içersinde oluşan reaksiyonlara intramiselar veya permütoid reaksiyonlar denilmektedir. Boyamadan önce pamuk liflerinde bulunan yağ, mineral, mum ve pektin gibi yabancı maddelerinin, varsa haşıl maddelerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Genellikle kumaşların ağartılması da gerekmektedir. Düzgün bir boyama için, düzgün bir ön işlem gereklidir.

6.2.Yün Lifinin Yapısı ve Kimyasal Özellikleri

Yün yapısında, % 97 protein, % 2 lipid ve % 1 mineral içermektedir. Yünün ağırlığının % 10'u kutikula ve % 90'ı kortekstir. Yün keratini 20 temel amino asitten oluşmaktadır.. Bu amino asitlerin miktarı tabakalarda farklılık gösterir. Sistinin % 35'i ekzokutikulada bulunur. Serinin % 17'si kutikulada, % 12'si kortekste bulunur. Lipidlerin % 2,7'sinin ekzokutikulada, % 1,3'ünün kortekste bulunması lif yüzeyine hidrofob bir özellik kazandırır.

Kaba bir yün lifi kutikula (epidermis, örtü hücreleri, pul), korteks ve medula tabakası olmak üzere üç tabakadan oluşmaktadır. Yün lifinin morfolojisi Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Yün lifi tek yönde üst üste dizilmiş kutikula hücreleri ile çevrelenmektedir. Kutikula ve kortikal hücreler, lipid ve proteinden oluşan hücre membran kompleksi (CMC) ile ayrılırlar. Hücre membran kompleksi hücreler arası bir bileşendir. Makrofibriller, mikrofibrilden oluşmaktadır.

Yün proteini keratin yapısı taşımasına rağmen, sistin içeriğine göre keratin ve keratin olmayan kısımlar içermektedir. Keratin proteini ise çok daha fazla çapraz

bağa sahiptir. Dolayısıyla keratin olmayan proteinler, kimyasal etkiye karşı lifin keratin bileşeninden daha az dayanıklıdır. Keratin proteini toplam lif kütesinin % 82'sini, keratin olmayan protein ise yaklaşık % 17'sini oluşturmaktadır. Aynı zamanda keratin olmayan materyallerin % 1'i vakslar ve az miktarda polisakkarit materyallerden oluşmaktadır. Keratin olmayan protein ve lipidler lif boyunca üniform olarak dağılmamıştır, fakat çeşitli lif tabakalarında yoğunlaşmıştır. Yün proteini; 20 çeşidin amino asidin polimerizasyonu ile keratin yapısındadır. Proteinlerin temel yapısal birimleri α -amino asitlerdir. (Bona, 1994; Tarakçıoğlu, 1983). Herhangi bir proteinin özellikleri birinci derecede, o proteinin makromoleküllerini oluşturan amino asitlerin cinsine ve miktarına bağlıdır. Yünde bulunan amino asitlerin yapısı ve miktarı Şekil 42'de gösterilmiştir (Tarakçıoğlu, 1983; Bona, 1994).

Amino asitler hem bazik amino grubu, hem de asidik karboksil grubu içerdiklerinden amfoter özellik göstermektedir. Yani hem asitlerle hem de bazlarla tuz oluşturabilmektedirler. Amino asitler polikondenzasyon sonucu peptid makromoleküllerini oluşturmaktadır. Peptidlerde bir amino asidin amino grubu, komşu amino asidin karboksil grubuyla su açığa çıkartarak (-CO-NH-) peptid bağıını oluşturmakta ve böylece amino asitler birbirine bağlanmaktadır. Proteinleri oluşturan makropeptidlerde 100'ün üzerinde amino asit yapıtaş olduğuundan makropeptidtir ve peptid zincirleri zig-zaglı bir yapıya sahiptir.

7. MATERYAL VE METOD

7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Boyarmaddeler

7.1.1. Kimyasal Maddeler

Yapılan denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi Çizelge 7.1’de verilmektedir:

Çizelge 7.1. Denemelerde Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Madde	Firma
Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosan (LMW)	Molekül ağırlığı: 70,000 Deasetilasyon derecesi: % 83,7
Orta Molekül Ağırlıklı Kitosan (MMW)	Molekül ağırlığı: 200,000 Deasetilasyon derecesi: % 85,5
Yüksek Molekül Ağırlıklı Kitosan (HMW)	Molekül ağırlığı: 375,000 Deasetilasyon derecesi: % 87,8
Asetik Asit	% 98 (Merck)
Sodyum Sülfat	Merck
Fixapret AP	Modifiye edilmiş dimetiloldihidroksietilen üre (BASF)
Stabitex ETR-P	Katalizör sistemli modifiye edilmiş Dimetilol-Dihidroksi bazlı reçine (COGNIS)
Fixapret CPN	Reaktant tip, Dimetilol dihidroksi etilen üre (BASF)

Glutaraldehit (% 50)	Merck
Magnezyum Klorür Hegzahidrat	Katı madde, Merck.
Proteaz Enzimi	Perizym AFW (Dr. Petry)
Perlavin N10	Non-iyonik Islatıcı (Dr. Petry)
Escherichia coli	ATCC 11230 (Gram negatif bakteri)
Staphyococcus Aureus	ATCC 6538 (Gram pozitif bakteri)
Agar-agar “ultrapur granulated”	MERCK
Nutrient broth	MERCK

7.1.2 Boyarmaddeler

Denemelerde kullanılan direkt, reaktif ve asit boyarmaddelerin listesi Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Denemelerde kullanılan boyarmaddeler

Boyarmadde	C.I. No.	Firma
Telon Blau BRL	Acid Blue 324	Dystar
Telon Blau AFN	Acid Blue 264	Dystar
Supranol Rot BL 01	Acid Rot 260	Dystar
Realan Rot G	Reactive	Dystar
Realan Yellow RC Granulat % 150	Reactive	Dystar
Realan Blau RC	Reactive	Dystar

7.2 Kullanılan Kumaş Özellikleri

Denemelerde dokuma pamuklu kumaş ve örgü yünlü kumaş kullanılmıştır. Kullanılan kumaşların özellikleri Çizelge 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.3. Denemelerde kullanılan kumaşların özellikleri

Lif Cinsi	m ² ağırlığı	Sıklık (tel/cm) Çözü	Atkı	İplik Numarası
% 100 Pamuk	153	26	24	Çözü: Ne 21/1 Atkı Ne 23/1
%100 Yün (İnterlok)	251	-	-	Nm 45

7.3 Kullanılan Cihazlar ve Makineler

Denemelerde kullanılan cihazlar ve makinelerin listesi Çizelge 7.5’de verilmektedir:

Çizelge 7.4. Kullanılan Cihazlar ve Makineler

Cihaz Adı	Model / Marka
Fulard	Werner Mathis A.G. HFR 34432 model laboratuvar cihazı.
Etüv	Elektromag marka, Memmmert
pH-Metre	Metrohm 744
Terazi	Shimadzu, Libror AE6-220 model hassas terazi
Kum banyosu	Elektro-mag marka
Boyama	Laundro-meter (Atlas)
Haslık	Linitest (Atlas)

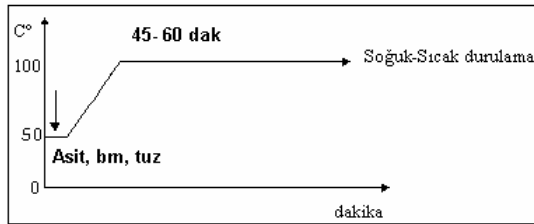
Sürtünme Haslığı	AATCC Atlas marka krokmetre
Işık Haslığı	Xenotest Alpha (Atlas)
Renk Ölçüm Cihazı	Hunter Lab Color Quest II
Spektral Fotometre	UV-1201 Spektrofotometre UV-VIS Shimadzu
Patlama mukavemet cihazı	James Heal
SEM	Philips XL-30S FEG
Otoklav	Memmert marka
Çalkalamalı su banyosu	Nüve marka
Vortex Mikser	Protech marka
Çamaşır makinası	Arçelik 4950
Wascator	James Heal
Atmosferik Plazma	-

7.4. Boyamalarda Kullanılan Reçeteler

Yıkamalarda 1:80 flotte oranında çalışılmıştır. Taşar durulama ardından asetik asit ile pH:5-6'ya ayarlama ve 50°C'ta 10' durulama, 80°C'ta 10' durulama, 95°C'ta 10' durulama, 80°C'ta 10' durulama ve soğuk durulama (akmayıncaya kadar)

7.4.1. Asit Boyarmaddelerle Boyama

% 2'lik boyamalar 1:50 flotte oranında % 10 Na₂SO₄ ile yapılmıştır.



Şekil 7.1 Asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği

pH= 2-3 (Kuvvetli asidik ortam)

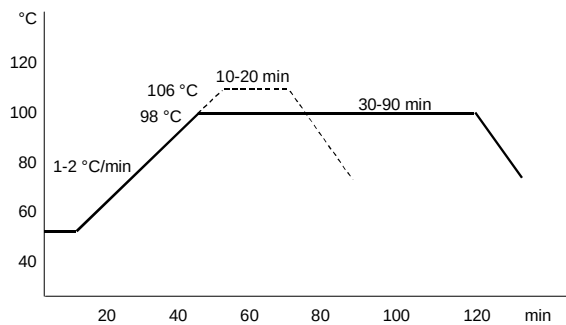
pH= 4-5,5 (Orta kuvvette asidik ortam)

pH= 5,5-6 (Zayıf asidik ortam)

Boyama sonrası taşar, sıcak ve soğuk durulamalar yapılmıştır.

7.4.2. Reaktif Boyarmaddelerle Boyama

Boyamalar aşağıdaki reçeteye ve Şekil 4'de verilen grafiğe göre yapılmıştır.



Şekil 7.2 Reaktif boyarmaddelerle boyama grafiği

pH 4.5-5 (% 60 Asetik Asit ile)

% 2 Boyarmadde

1-2 gr/lt Sodyum Sülfat

7.5. Değerlendirmede Kullanılan Test Yöntemleri

Kitosan ile işlem gören kumaşlarda işlemin etkinliğini belirlemek için, boyama sonrası renk koyulukları ölçülmüştür. Boyanmış kumaşların kullanıma uygunluğu için de haslık testleri yapılmıştır.

7.5.1. Pamuklu Kumaşlarda Kullanılan Test Yöntemleri

7.5.1.1. Antimikrobiyal Aktivite Tayini

İşlem görmemiş ve kitosan ile çeşitli koşullarda işlem görmüş kumaşların antimikrobiyal aktivite tayini ASTM-2149-01 test metoduna göre yapılmıştır. ASTM 2149-01 test metodu, dinamik temas koşulları altında mikroorganizmaların büyümelerine karşı difüze olmayan antimikrobiyal madde ile işlem görmüş numunelerin dayanımlarını değerlendirmek için tasarlanmıştır. Dinamik çalkalamalı tüp testi olarak da bilinen bu yöntem, numune kumaş ile bağ yapan antimikrobiyal maddeleri değerlendirmede, klasik antimikrobiyal test yöntemlerinin kullanımındaki zorlukların üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. Yüzeydeki antimikrobiyal etkinlik, test örnek sonuçları ile eş zamanlı çalışılan kontrol örnek sonuçlarının karşılaştırılması ile değerlendirilmektedir.

Yöntem, bir saatlik temas süresi veya belirlenen temas süreleri boyunca bakteri süspansiyonu içerisindeki işlem görmüş numunelerin antimikrobiyal

etkinliğini belirlemektedir. Süspansiyon, hem temastan önce hem de temastan sonra seri olarak seyreltilmektedir. Süspansiyonda halen yaşamakta olan bakteri sayısı belirlenmekte ve yüzde cinsinden azalma miktarı belirlenmektedir.

Ortam olarak, Nutrient Broth veya seçilen organizma için uygun bir ortam kullanılmaktadır. Bakteriyel inokulum aşağıdaki şekilde hazırlanmaktadır:

Örneklerin her bir serisi için steril nutrient broth içindeki organizmanın 18 saatlik çalkalama kültürü geliştirilir. Spektrofotometrik olarak ölçüldüğü gibi, çözelti, 475 nm ' de 0.28 ± 0.01 absorbansa sahip olana kadar steril tampon çözeltisi ile kültür seyreltilir. Bu çözelti, $1.5-3.0 \times 10^8$ CFU/ml konsantrasyona karşılık gelmektedir.

Örnekler, ağırlıkça $\pm 0,1$ g olacak şekilde seçilmektedir. Genellikle 0,5 ve 2 g seçilen ağırlık, temas süresi boyunca güçlü bir çalkalama etkisi sağlanmalıdır. Örnekler, maksimum çalkalama sağlamak için mümkün olduğu kadar küçük parçalar halinde kesilmelidir ve işlem görmüş ve görmemiş kumaşların boyutları birbirine yakın olmalıdır. Test örneği, inokulum ile doğrudan temasta olması için kesilen örnekler 250 ml erlen içersine konulup ağzı sıkıca kapatılmaktadır. Seri çalışma için, herbir örnek için ayrıca kontrol çözeltisi (kör çözelti) de hazırlanmalıdır.

İçersinde mikroorganizmaların bulunduğu deney tüpleri, karıştırıcı içersine yerleştirilmekte ve maksimum hızda 1dakika ± 5 saniye karıştırılmaktadır. Herbir deney tüpü, 0 temas zamanı olacak gibi değerlendirilmektedir.

0 temas süresi örnekleri hazırlanır hazırlanmaz, test ve kontrol örneklerini kendi tüpleri içerine yerleştirilir ve farklı bir temas süresi belirtilmedikçe, maksimum hızda 1 saat $\pm$ 5 dakika 40 °C’de karıştırılmaktadır.

Mikroorganizma miktarındaki azalma aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır:

$$\% \text{ Azalma (CFU/ml)} = \frac{B - A}{A} \times 100$$

A = İşlem görmüş numunenin bulunduğu tüpe ait CFU (colony forming units per mililitre) değeri

B = İşlem görmüş numunenin eklenmesinden önce “0” temas süresindeki tüpe ait CFU değeri

7.5.2. Yünlü Kumaşlarda Kullanılan Test Yöntemleri

7.5.2.1. Renk Ölçümü

Boyama renk verimini tespit edebilmek amacıyla boyanmış kumaşların 400-700 nm’lik spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon dalga boyunda % R (remisyon) değerleri ölçülmüştür. Ölçümler Hunter Color Quest II marka bilgisayarlı renk ölçüm cihazında her numune için 3 ölçüm yapılarak ve bu ölçümlerin ortalamaları alınarak renk verimi (K/S) ve renk değişimi (ΔE) değerleri bulunmuştur.

7.5.2.2. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini

Boyanmış kumaşların yıkamaya karşı renk haslığı tayini TS-7584'e (ISO-105 C06) göre yapılmıştır. Yıkama haslığı tayini için multifiber ile temasta olan numune, belirlenmiş sıcaklık ve sürede (40°C ve 4 g/l deterjan çözeltisi, 30 dakika) linitest cihazında işlem görmüştür. Cihaz ISO ve AATCC standartlarına uygundur. Numunedeki renk değişimi ve multifiber'a akma gri-skala ile değerlendirilmektedir.

7.5.2.3 Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Tayini

Boyalı kumaşların sürtünmeye karşı renk haslığı tayini TS-717'ye (ISO 105-X12) göre sürtünme test cihazı (Crockmeter) ile kuru ve yaş olarak yapılmış, gri skala ile değerlendirilmiştir.

7.5.2.4 Işığa Karşı Renk Haslığı Tayini

Boyalı kumaşların ışığa karşı renk haslığı tayini TS-1008'e (ISO 105 BO2) göre, Atlas marka Xenotest Alpha cihazında yapılmış, deney numunelerinin renginde olan değişimler standart mavi skalada olan değişimlerle kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

7.5.2.5 Patlama Mukavemeti Tayini

% 65 Relatif nem ve 20 °C sıcaklık şartlarında 5-24 saat kondisyonlanan numuneler James Heal Truburst 610 cihazı ile, ISO 2960 standardına göre belirlenmiştir.

7.5.2.6 Alkali Çözünürlük Tayini

Alkali çözünürlük testi IWTO-4-60 standart test metoduna göre yapılmıştır. Diklormetan ile 4 saat ekstraksiyon ile yağlı maddeleri uzaklaştırılan temiz yünlü numuneler 0,1 N NaOH çözeltisi ile 65°C’de 1 saat işlem yapılmıştır. Kostik ile işlemiden önce ve sonra etüvde 105°C’de 4 saat kurutulan örneklerin ağırlıkları arasındaki farka bağlı olarak alkali çözünürlükleri hesaplanmıştır.

$$\text{Alkali çözünürlük, \%} = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100$$

M_1 = Sodyum hidroksit ile işlem öncesi etüvde kurutulan örneklerin ağırlığı.

M_2 = Sodyum hidroksit ile işlem sonrası etüvde kurutulan örneklerin ağırlığı

7.5.2.7. Hidrofilite Ölçümü

Hidrofillite TS 866’ya göre belirlenmiştir. Bu standarda göre, tekstil malzemelerinin su emme özelliği, suyu emme süresi esas alınarak belirlenmektedir. Yöntem, tekstil malzemesi üzerine damlatılan su damlalarının emilme süresinin ölçülmesine dayanmaktadır. Ölçümde 21±3 °C sıcaklığında damıtık su, kask, bütet (1 ml suyu 15–25 damlada damlatabilen), kronometre kullanılmaktadır. Her numune için 10 ölçüm yapılmış, ortalaması alınmıştır.

7.5.3. Denemlerde Uygulanan İşlemler

7.5.3.1. Plazma İşlemleri

Plazma işlemlerinde kullanılan laboratuvar ölçekli atmosferik plazma cihazı alternatif akım altında çalışan dielektrik bariyer deşarj (DBD) plazmadır. Cihaz, plazma kabini, kontrol paneli ve argon tüpü olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Plazma işlemleri elektrotların bulunduğu 15x30 cm büyüklüğündeki kabinde gerçekleştirilmektedir. Kabin, polikarbonat malzemeden yapılmış olup; işlem sırasında

plazma içinde bulunan türlerin etrafa yayılmasını önlemektedir. Argon, plazma işlemlerinde kabinin içine sabit debide gönderilmiştir. Plazma işlemleri, 200 W güç altında 5, 10, 15 pasaj şeklinde yapılmıştır. Numunelerin plazmaya maruz kalma süreleri; 5 pasaj sonunda 20, 10 pasaj sonunda 40 ve 15 pasaj sonunda 60 saniye olmuştur.

7.5.3.2. Enzimatik İşlemler

Yünlü kumaşlar, % 1 CH_3COOH içerisinde çözülerek hazırlanan % 0.25, % 0.5 ve % 1'lik konsantrasyondaki kitosan çözeltileri ile $\text{AF} = \% 100$ olacak şekilde emdirilmiş, ardından 40°C 'de kurutulmuştur. Enzimatik işlem ile çalışma koşulları Çizelge 9.1'de verilmektedir.

Çizelge 7.6. Yünlü kumaşların enzimatik işlem koşulları

pH	8
Noniyonik ıslatıcı	0,3-0,5 g/l
Sıcaklık	70°C
Süre	60 dk
Denaturasyon	$\text{pH} = 4$, (40°C /Formik asit)

7.5.3.3. Proksit İşlemi

Hidrojen peroksit ile asidik ve bazik ortam işlem koşullar Çizelge 7.7'de verilmektedir.

Çizelge 7.7. Yünlü kumaşların ön işlem koşulları

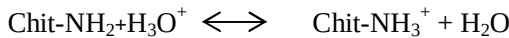
Diğer Kimyasallar	Sodyum pirofosfat (2 g/l)	Sodyum asetat/asetik asit
	Alkali Ön İşlem	Asidik Ön İşlem
H₂O₂	20 ml/l	20 ml/l
pH	5.5	9.0
Sıcaklık	60°C	60°C
Süre	30 dk. ve 60 dk	30 dk. ve 60 dk

8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

8.1. Kitosanın Antibakteriyel Etkinliğine İlişkin Yapılan Denemeler

Kitosanın antibakteriyel etkinliği üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalarda antibakteriyel etkinliği üzerine çeşitli mekanizmalar ileri sürülmüş ama kesin bir mekanizma belirlenmemiştir. Bunlar kısaca hatırlanacak olursa;

- Asidik ortamda kitosanın NH_2 grupları, asit protonunu alarak $-\text{NH}_3^+$ gruplarına dönüşmektedir.



Şekil 8.1..Kitosanın asidik çözeltide çözünmesi (Martinez et al, 2004)

Katyonik özellikteki kitosan, bakterilerin hücre zarı bileşiminde bulunan negatif yüklü fosforil ve fosfolipidlere elektrostatik olarak bağlanmaktadır. Bu şekilde hücre zarı zarar görmekte, bakterilerin beslemesi için gerekli olan besinler hücre dışına sızmakta ve hücre ölümü gerçekleşmektedir (Liu and Nishi 2001; Helander et al 2001; Liu , 2004).

- Bakterilerin hücre yüzeyinde bulunan kitosan, (özellikle yüksek molekül ağırlığındaki kitosan) burada bir polimer zarı oluşturmakta ve bakterinin yaşaması için gerekli besinlerin, hücre içine girmesini önlemektedir (Zheng and Zhu ,2003; Helander I.M et al 2001; Liu , 2004).

- Düşük molekül ağırlığındaki kitosana ilişkin öne sürülen mekanizma şu şekildedir: Kitosan hücre içerisine kadar ilerleyebilmekte, burada DNA'ya bağlanmakta, RNA ve protein sentezini engelleyerek bakterinin yaşam prosesini sona erdirmektedir (Liu, 2006).

-Son mekanizma ise; kitosan, polikasyonik yapısı nedeniyle hücrede bulunan negatif yüklü maddeleri adsorplaması ve flokülasyona uğratması ile birlikte hücrenin fizyolojik aktivitelerini de deforme ederek hücre ölümünü gerçekleştirmesi şeklindedir. Diğer yandan, hücre membranını stabilize eden toprak alkali metallerinin bakteriden uzaklaştırılması da hücre ölümünü kolaylaştırmaktadır (El-Tahlawy K.F, 2005; Zheng and Zhu, 2003).

Antibakteriyal etkinliğe ilişkin yapılan denemelerde, çeşitli konsantrasyonlarda (% 0.25, % 0.5 ve % 1) hazırlanmış üç farklı molekül ağırlığındaki kitosan (HMW: yüksek; MMW: orta ve LMW: düşük) ile farklı bakteri (gram negatif ve gram pozitif) türleri kullanılmıştır. Bakteri olarak, gram pozitif (*Staphylococcus Aureus* (ATCC 6538)) ve gram negatif (*Escherichia Coli* (ATCC 8437)) ve *Klebsiella pneumoniae*) bakterileri kullanılmıştır.

Denemelerde kullanılan gram pozitif ve negatif bakteriler hakkında kısaca bilgi vermek gerekirse; gram-negatif bakteriler, gram boyama prosedürü sırasında viyole renkte boyanmayan bakterilerdir. Gram boyama sırasında hücreler önce "kristal mor" adı verilen bir boyarmadde ile boyanmakta ve daha sonra alkolle yıkanmaktadırlar. Alkolle yıkanmadan önce bütün hücreler mor görünmektedir (AÖF Ders Notları, 2005). Ortama alkol eklendikten sonra, gram negatif hücrelerin

lipopolisakkarit içeren dış katmanını çözünmektedir. Bunun sonucunda hücre içine alınmış olan kristal mor boyarmadde, diffüzyon yoluyla hücre dışına geçmektedir. Hücre duvarında bol miktarda peptidoglikan içeren ve alkolden etkilenmeyen gram pozitif bakteriler için bu durum geçerli değildir. Böylece gram negatif hücreler kristal mor rengi hücre içinde tutar ve mikroskop altında mor renkte gözlenirler.

Gram-pozitif bakterilerin hücre duvarı gram-negatiflere göre çok daha kalındır. Gram-negatif bakterilerin hücre duvarı ise daha ince ve komplekstir. Farklı katmanlardan oluşmaktadır. En dışta lipopolisakkarit ve proteinden oluşan bir dış zar vardır. Gram-pozitif bakteriler, gram boyama prosedürü sırasında mavi renkte boyanan ve alkolle yıkama işlemi sonrasında bu renklerini koruyan bakterilerdir. Gram boyama testi, hücre duvarlarının türüne göre farklı olan iki bakteri tipini ayırmakta son derece faydalıdır. Gram-negatif bakterilerin pek çoğu patojendir. En fazla bilinen gram negatif bakteri türleri *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas*, şeklinde sıralanmaktadır. Gram pozitif bakteriler arasında; *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus pneumoniae*, *Corynebacterium diphtheriae*, *Bacillus subtilis* sayılabilmektedir

Çizelge 8.1 . Kitosanın antibakteriyal aktivitesi

Bakteri Cinsi	Kitosan Konsantrasyonu								
	% 0.25			% 0,5			% 1,0		
	LMW	MMW	HMW	LMW	MMW	HMW	LMW	MMW	HMW
<i>S.aureus</i>	33,1	55,2	62,1	57,2	80,6	93,8	85,3	93,7	99,1
<i>E.coli</i>	51,4	71,5	82,8	77,4	88,2	96,1	90,2	94,5	99,6
<i>K. Pneu.</i>	27,2	30,7	35,3	35,7	45,8	64,5	46,3	67,3	86,4

Elde edilen etkilerin yıkamaya karşı dayanımını belirlemek amacıyla otomatik çamaşır makinesinde, 4 g/l sabun ile 60°C’de yıkamalar yapılmıştır. Maksimum antibakteriyal etkinin elde edildiği % 1’lik kitosan ile emdirilen, 150 ve 160°C’de kondense edilen kumaşların yıkamaya karşı dayanımları incelenmiştir.

Genel olarak bakıldığında, *S. aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı antibakteriyal etkinlik açısından; LMW kitosan ile % 1 konsantrasyonda, MMW ile % 0.5 ve HMW kitosan ile % 0.25 ve üzeri konsantrasyonlarda iyi sonuçlar elde edilebilmiştir. *S. aureus* ve *E.coli* bakterileri karşılaştırıldığında, *E.coli*’ye karşı daha iyi antibakteriyal etki elde edilmiştir. % 0.25’lik HMW ile *E.coli* bakterisine karşı % 75’in üzerinde antibakteriyal etki sağlandığı Çizelge 8.1’den de görülebilmektedir. Bu nedenle, *E.coli* bakterisine karşı HMW kitosan ile % 0.25 konsantrasyon yeterli olurken, LMW ve MMW kitosan için bu miktarlar sırasıyla % 0.5 ve % 1 şeklinde değişmektedir.

Diğer yandan, *Klebsiella pneumoniae*’ya karşı gerek molekül ağırlığı gerekse konsantrasyon bakımından maksimum koşullar olan % 1 HMW kitosan ile

antibakteriyal etki elde edilebildiği için daha sonraki çalışmalara *S.aureus* ve *E.coli* ile devam edilmiştir.

8.2. Antibakteriyel Etkinin Yıkamaya Karşı Dayanımının İncelenmesi

Kitosan ile elde edilen antibakteriyal etkinin yıkamaya karşı dayanımını belirlemek amacıyla yapılan denemelerde %1'lik kitosan ile çalışılmıştır. 160°C'de yapılan kondenzenasyon sonrasında kumaşların antibakteriyal etkinlikleri test edilmiştir.

Çizelge 8.2. % 1 LMW Kitosanla Elde Edilen Antibakteriyel Etkinin Yıkama Dayanımı

Bakteri Cinsi	% Bakteri Azalması					
	Yıkama Öncesi	1. Yıkama	2. Yıkama	3. Yıkama	4. * Yıkama	5. * Yıkama
<i>S.aureus</i>	85,3	78,8	60,3	28,9	11,8	-
<i>E.coli</i>	90,2	83,1	68,2	33,3	20,2	10,4
<i>K. Pneumoniae</i>	46,3	35,4	20,7	8,2	-	-

* Antibakteriyal etkinlik < % 10 olması halinde sağlıklı bir değerlendirme yapılamadığı için değerler (-) şeklinde belirtilmiştir.

Çizelge 8.2'den de görüldüğü gibi, tüm bakteriler için LMW kitosan ile yıkama öncesi elde edilen antibakteriyal etkiler, özellikle iki yıkama sonrasında belirgin bir şekilde düşmektedir.

Çizelge 8.3.. % 1 MMW Kitosanla Elde Edilen Antibakteriyal Etkinin Yıkama Dayanımı

Bakteri Cinsi	% Bakteri Azalması					
	Yıkama Öncesi	1. Yıkama	2. Yıkama	3. Yıkama	4. Yıkama	5. Yıkama
<i>S.aureus</i>	93,7	91,3	70,4	37,7	20,9	12,5
<i>E.coli</i>	94,5	92,8	75,6	41,2	24,5	16,2
<i>K. Pneumoniae</i>	52,7	65,5	34,2	17,4	-	-

Yukarıdaki sonuçlardan, kullanılan bakteri türlerine karşı MMW kitosanın LMW kitosana kıyasla daha iyi antibakteriyal etki sağladığı görülmektedir. Bu durumun, ortamda daha fazla amin grubu ve dolayısıyla daha fazla $-NH_3^+$ grubu bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 8.4. %1 HMW Kitosanla Elde Edilen Antibakteriyal Etkinin Yıkama Dayanımı

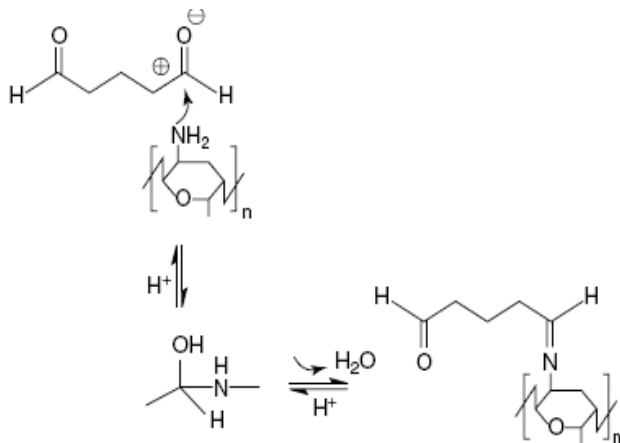
Bakteri Cinsi	% Bakteri Azalması					
	Yıkama Öncesi	1. Yıkama	2. Yıkama	3. Yıkama	4. Yıkama	5. Yıkama
<i>S.aureus</i>	99,1	94,3	83,8	55,6	33,4	20,6
<i>E.coli</i>	99,6	95,5	88,5	60,1	37,7	28,1
<i>K. Pneumoniae</i>	83,4	75,1	70,4	32,8	20,9	11,3

Çizelge 8.3'den de görüldüğü gibi, HMW kitosan ile daha yüksek oranda bakteri azalması elde edilmiştir. Bu sonucun, en yüksek molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle yüzeyde daha fazla miktarda $-NH_3^+$ bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak tek başına HMW kitosan ile elde edilen etki yaklaşık 3 yıkama sonrası büyük ölçüde azaldığı için çoklu yıkamaya karşı dayanıklı değildir.

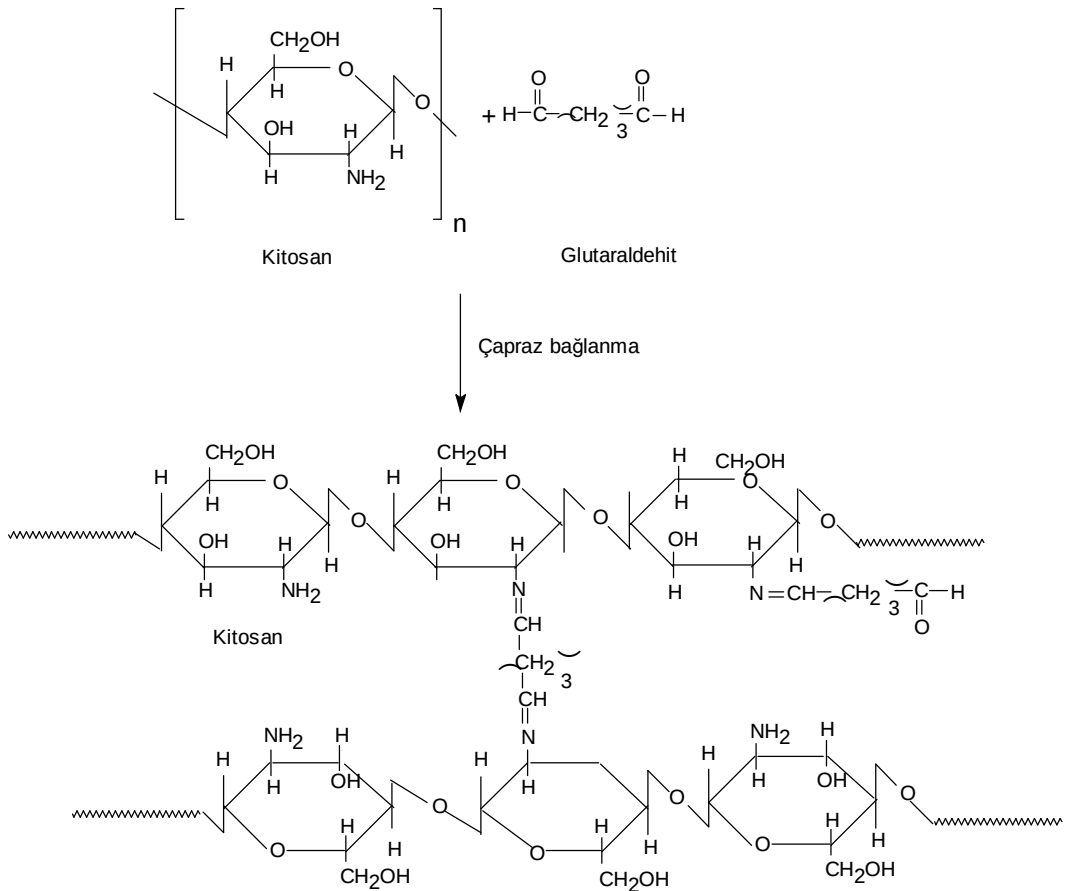
Kitosan, daha önce de açıklandığı gibi pamuk lifine hidrojen ve Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Yıkamaya karşı dayanıklı bir etki için, kitosanın pamuklu kumaşa çapraz bağlayıcı yardımı ile bağlanması gerekmektedir. Bu amaçla, yapılan literatür çalışmaları da göz önünde bulundurularak glutaraldehit ve DMDHEU çapraz bağlayıcıları ile denemelere devam edilmiştir (Józef Synowiecki et al, (2003); Ravi Kumar (2004); Helander I.M (2005); Yen S., Huang, (2000); Shahidi F., 2005)

8.2.1. Çapraz Bağlayıcı Olarak Glutaraldehitin Kullanıldığı Denemeler

Glutaraldehit, bir dialdehit olup hem kitosan hem de selüloz ile bağlanabilmektedir. Glutaraldehitin kitosan ile bağlanması Schiff baz oluşumuyla gerçekleşmektedir. Glutaraldehitin aldehit uç grupları ile kitosanın amin grupları arasında Schiff baz meydana gelmektedir (Şekil 8.2)

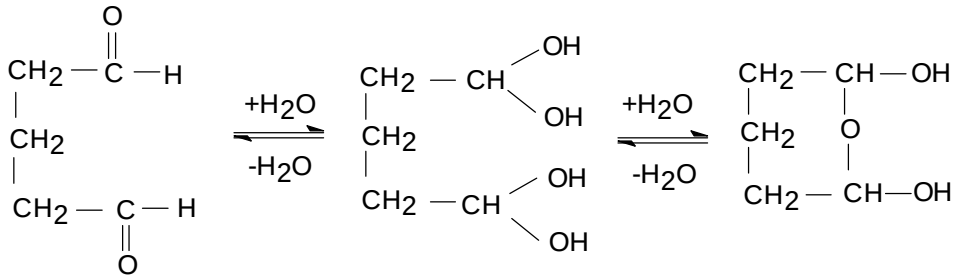


Şekil 8.1. Kitosanın amin grupları ile glutaraldehitin aldehit grupları arasında Schiff baz oluşumu ($\text{C}=\text{N}$)



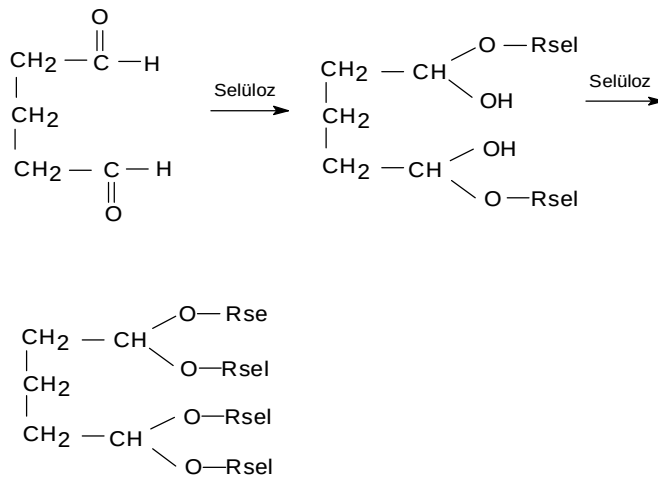
Şekil 8.2. Glutaraldehit ile kitosanın bağlanma mekanizması (Charles Q.,2000)

Glutaraldehit, kitosanın pamuk liflerine bağlanması amacıyla en fazla kullanılan çapraz bağlayıcılardan birisidir (Hoon, 2002; Nicholas, 2003). Glutaraldehit, selüloza bağlanırken ilk olarak suda hidratasyona uğramakta daha sonra selüloza bağlanmaktadır (Şekil 8.2).



Şekil 8.3. Glutaraldehitin suda hidratasyonu (Charles Q.,2000)

Glutaraldehit, selüloza önce yarı asetal bağı daha sonra asetal bağı oluşturarak bağlanmaktadır.



Şekil 8.4. Glutaraldehitin selülozla bağ yapma mekanizması
(Charles et al., 2000)

Glutaraldehit ile yapılan literatür çalışmaları incelenerek çalışma koşulları belirlenmiştir (Frick et al,1988; Charles et al., 2000; Welch, 1992). Bu amaçla, % 2 $MgCl_2$ (katalizör) ile % 2, 4 ve 8 olmak üzere toplam üç konsantrasyonda glutaraldehit ile işlem gören kumaşlar $80^{\circ}C$ 'de 5 dk süreyle kurutulmuştur. Daha sonra $150^{\circ}C$ ve $160^{\circ}C$ 'de 1, 2 ve 3 dakika süreyle kondenzasyona tabi tutulmuştur.

Çizelge 8.5. Glutaraldehit ile $150^{\circ}C$ 'de yapılan kondenzasyonun kopma mukavemetine etkisi

Glutaraldehit (%)	Süre (dakika)	Kopma mukavemeti (N)
İşlemsiz	-	500,4
2	1	445,1
2	2	423,5
2	3	404,3
4	1	387,7
4	2	353,3
4	3	340,5
8	1	301,3
8	2	292,8
8	3	280,5

Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosanın, yıkamaya karşı etkinliğini belirlemek amacıyla HMW kitosan ve glutaraldehit ile hazırlanan çözelti ile emdirilen pamuklu kumaşlar yukarıda bahsedilen koşullarda işlem gördükten sonra, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyal etkinlikleri incelenmiştir.

Çizelge 8.6. Glutaraldehitle 160oC’de yapılan kondenzasyonunun kopma mukavemetine etkisi

Glutaraldehit (%)	Süre (dakika)	Kopma mukavemeti (N)
İşlemsiz	-	500,4
2	1	419,2
2	2	390,6
2	3	376,3
4	1	360,2
4	2	334,4
4	3	321,7
8	1	282,8
8	2	273,5
8	3	264,1

8.2.1.1. *E.coli* Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanın Etkisi

Denemelerin bu bölümünde ilk olarak *E. Coli*’ye karşı kitosanın yıkama dayanımı incelenmiştir. Bu amaçla glutaraldehit çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır.

Çizelgeler incelendiğinde şu sonuçlar görülebilmektedir:

% 0.25 konsantrasyondaki kitosan ve farklı glutaraldehit konsantrasyonlarında işlem gören pamuklu kumaşlar, 150°C’de yapılan kondenzasyon sonucunda 5

yıkamaya kadar etki göstermektedir. Bu nedenle kitosan konsantrasyonunun arttırılması gerektiği düşünülerek % 0.5 konsantrasyonda, antibakteriyal etkinin yıkamaya karşı dayanımındaki değişim incelenmiştir.

Kitosan konsantrasyonunun iki katına çıkartılmasına paralel olarak antibakteriyal etkinlikte de artış gözlenmiştir. Bu etki maksimum işlem koşullarında 15 yıkamaya kadar dayanım göstermiştir. Kitosan için maksimum çalışma konsantrasyonu ile çalışıldığında, 15 yıkamaya kadar dayanıklı etki için % 4 glutaraldehit ile 3 dakika kondenzasyonun yeterli olabileceği Çizelge 8.6'dan görülebilmektedir.

% 1'lik konsantrasyonda kitosan ile yapılan denemelerde, antibakteriyal etkinlik 10 yıkama sonunda % 80 civarında korunurken, 15 yıkama sonunda ise bu etkinin yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, fiksaj sıcaklığının arttırılması ile denemelere devam edilmiştir.

Çizelge 8.7. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın *E.coli*'ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (150 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	49,7	62,3	73,5	41,3	56,7	62,2	32,5	43,5	50,9	17,1	22,1	29,5	-	-	-
2	2	55,6	65,0	79,5	46,9	59,0	66,5	38,4	45,2	53,3	18,3	24,6	32,4	-	-	-
2	3	57,5	69,4	81,1	48,2	62,3	69,4	39,2	45,8	57,2	19,5	27,7	34,3	-	-	-
4	1	56,3	71,2	78,5	47,1	64,8	68,3	40,4	43,1	55,6	19,8	26,5	34,7	-	-	-
4	2	58,5	75,6	83,2	49,4	67,5	71,4	41,2	45,7	56,4	20,5	27,6	35,1	-	-	-
4	3	59,6	80,3	84,7	51,5	70,5	75,5	42,5	48,3	57,1	22,2	29,3	39,9	-	-	-
8	1	60,3	76,4	82,9	50,4	67,9	73,3	42,0	47,4	60,4	20,3	27,5	37,1	-	-	12,5
8	2	65,5	80,5	84,2	53,7	69,3	77,5	43,3	50,6	63,3	22,8	29,0	38,5	-	-	17,7
8	3	69,6	82,8	86,1	59,9	75,4	80,9	49,9	54,9	66,1	24,2	32,3	39,2	-	-	20,2

(*) 150°C'de kondenzasyon, işlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: -, %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkisi: % 69,3 ; % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın % 80,1; % 1 kitosan işlemlili kumaşın % 88,5.

Çizelge 8.8. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın *E.coli*'ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (160 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı 160 – <i>E.coli</i>		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	65,5	80,1	86,1	54,7	75,9	81,0	46,6	67,5	71,5	33,8	49,2	55,4	-	-	-
2	2	70,2	86,7	90,7	61,2	81,2	84,4	52,4	72,4	73,1	41,2	54,8	56,8	-	-	-
2	3	73,4	88,0	92,2	64,3	83,5	85,6	56,1	75,2	74,5	43,7	58,0	60,6	-	-	28,2
4	1	71,7	87,6	90,8	66,4	82,7	86,9	54,6	73,2	78,4	40,3	57,5	62,2	-	-	33,7
4	2	76,9	90,6	93,6	71,2	85,4	89,5	60,8	75,8	82,0	45,4	58,8	65,5	-	-	36,4
4	3	79,5	91,8	96,5	73,5	87,9	91,3	65,4	78,0	83,5	46,2	60,5	67,8	-	27,2	38,3
8	1	78,9	88,7	95,0	72,6	85,2	90,6	62,8	79,6	82,7	43,5	61,2	69,5	-	23,1	36,1
8	2	79,4	92,4	97,2	75,3	87,9	92,5	66,9	81,2	84,5	48,1	64,1	72,4	22,3	24,6	39,5
8	3	81,1	94,3	98,1	77,6	89,8	95,6	68,1	82,5	87,3	50,3	66,3	74,8	24,1	27,6	40,8

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: - , %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: % 82, % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği % 96,1, % 1 kitosan işlemlili kumaşın *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği % 99,6.

Çizelge 8.8'den görüldüğü gibi, 160°C'de % 0.25'lik kitosan konsantrasyonu ile işlem sonucunda % 2'lik glutaraldehit ile 5 yıkamaya kadar dayanıklı antibakteriyal etki elde edilmiştir. % 4 ve 8 glutaraldehit konsantrasyonlarında ise 3 dakika süreyle yapılan kondenzasyon en iyi sonuçları vermiştir. % 0.5 kitosan ile 160°C'de işlem gören pamuklu kumaşlar; hem 0.25'lik kitosana göre daha iyi sonuç vermiştir. Genel olarak Çizelge 8.7 incelendiğinde, 160°C'de % 4 glutaraldehit ve 2 dakika süreyle yapılan kondenzasyon işlemiyle, 15 yıkama sonrasında dahi antibakteriyal etkinliğini koruduğu görülebilmektedir.

% 1.0 kitosan ile 160 °C'de işlem gören kumaşlara ait veriler incelendiğinde, glutaraldehit konsantrasyonuna bağlı olmaksızın 2 ve 3 dakikalık kondenzasyon ile 15 yıkama sonrasında antibakteriyel etkinin hala gözlenebildiği, ancak en iyi sonuçların % 8 glutaraldehit ile kondenzasyon sonucu elde edildiği görülmektedir.

8.2.1.2. *S.Aureus* Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanın Etkisi

E.coli bakterisi üzerine kitosan+çapraz bağlayıcı kombinasyonunun etkisi üzerine yapılan araştırmalardan sonra *S. aureus* bakterisine karşı etkinliği de test edilmiştir. Deneme sonuçları aşağıdaki çizelgelerde görülebilmektedir

Çizelge 8.9. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın *S.aureus*'a karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı
(150 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı 150 – <i>S.aureus</i>		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	30,2	57,5	60,6	19,7	48,3	51,2	(-)	26,0	39,5	(-)	(-)	(-)	-	-	(-)
2	2	34,4	66,3	68,0	22,6	52,8	57,5	(-)	30,3	41,3	(-)	(-)	(-)	-	-	(-)
2	3	35,2	67,5	69,9	24,4	54,7	60,7	(-)	31,7	42,2	(-)	(-)	(-)	-	-	(-)
4	1	40,5	68,4	69,5	28,8	58,2	58,8	(-)	25,5	43,1	(-)	(-)	(-)	-	-	(-)
4	2	41,2	70,1	72,7	30,5	60,0	62,0	(-)	30,5	44,4	(-)	(-)	(-)	-	-	(-)
4	3	42,6	72,7	73,0	30,9	61,5	63,6	(-)	31,3	45,3	(-)	(-)	29,4	-	-	(-)
8	1	45,5	70,9	72,2	33,1	60,7	62,8	17,5	30,3	46,0	(-)	(-)	27,2	-	-	(-)
8	2	49,3	71,2	75,4	35,5	63,5	67,8	19,2	31,2	47,2	(-)	(-)	28,6	-	-	(-)
8	3	52,7	73,5	79,5	37,4	65,2	70,7	20,8	33,0	50,9	(-)	(-)	29,7	-	-	(-)

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: - , %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *S.aureus* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: % 52,7; % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın % 78,5; % 1 kitosan işlemlili kumaşın % 84,0.

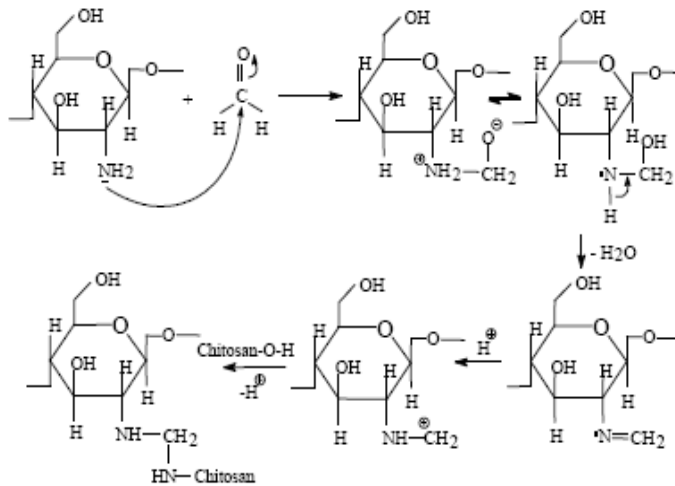
Çizelge 8.10. Glutaraldehite çapraz bağlı kitosanın *S.aureus*'a karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (160 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	45,5	79,5	84,7	40,8	71,4	79,8	29,2	61,4	68,4	(-)	42,7	53,5	(-)	(-)	-
2	2	47,8	81,4	85,2	42,3	74,5	80,7	31,4	63,3	70,2	(-)	45,5	54,2	(-)	(-)	-
2	3	50,7	82,5	87,0	46,6	75,6	81,0	35,5	64,0	71,8	24,2	45,7	55,0	(-)	(-)	-
4	1	49,5	83,1	85,5	47,3	74,1	82,3	36,1	63,2	73,5	22,7	42,8	57,6	(-)	(-)	27,5
4	2	52,4	85,0	88,3	48,7	77,3	84,4	37,9	65,6	75,7	25,5	43,0	61,2	(-)	(-)	29,9
4	3	55,3	85,6	89,4	50,4	79,0	86,0	39,9	66,9	78,0	27,0	45,1	64,6	(-)	(-)	30,5
8	1	53,8	84,3	87,8	47,7	78,1	85,5	39,3	67,1	77,4	24,6	44,4	66,0	(-)	(-)	31,4
8	2	54,7	87,1	89,3	48,3	80,2	86,2	41,3	68,8	78,5	26,1	45,7	67,2	(-)	25,1	33,3
8	3	56,3	88,4	95,2	51,9	82,8	86,6	42,6	71,9	79,4	28,5	50,3	68,0	(-)	26,0	33,6

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: - , %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *S.aureus* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: % 52,7, % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın *S.* % 78,5, % 1 kitosan işlemlili kumaşın % 84,0.

8.2.2. Çapraz Bağlayıcı Olarak DMDHEU Kullanılan Denemeler

DMDHEU, formaldehit açığa çıkartan bir çapraz bağlayıcı olmasına karşın, kitosanın formaldehit ile reaksiyona girmesi sonucunda bu olumsuz etkinin önüne geçilebildiği deneme sonuçlarından görülebilmektedir. Kitosanın formaldehit miktarını azaltıcı etkisi, literatürde de bildirilmektedir (Bhattacharyya N, 1993). Formaldehit miktarındaki azalma, formaldehitin aldehit grupları ile kitosanın amin grupları arasında Schiff baz oluşumu sonucunda gerçekleşmektedir.



Şekil 8.5. Kitosan ile formaldehit arasındaki reaksiyon (Singh A, 2006)

Formaldehit miktarına kitosan etkisini belirlemek amacı ile belirli miktarda formaldehit çözeltisi ile emdirilen kumaşlar kurutulduktan sonra orta molekül ağırlığındaki kitosan (MMW) ile % 0.25, % 0.5 ve % 1’lik kitosan çözeltileri ile

emdirilmiştir. 80°C’de kurutma ve ardından 150°C’de 4 dk kondense edilen pamuklu kumaşların Japon Law-112 standardına göre formaldehit miktarları belirlenmiştir. İşlem gören kumaşların formaldehit miktarı (ppm) sonuçları, Çizelge 11’den görülmektedir:

Çizelge 8.11. Kitosanın formaldehit miktarına etkisi

Kumaş No	İşlemsiz	Formaldehit Miktarı (ppm)		
		% 0.25 Kitosan	% 0.5 Kitosan	% 1.0 Kitosan
1	50,6	22,0	17,4	10,4
2	60,7	25,1	19,6	12,7
3	71,3	30,4	25,9	13,3
4	80,4	33,8	26,5	16,9
5	85,8	36,7	28,2	17,3
6	90,7	38,3	30,7	18,5
7	95,0	41,1	33,6	20,2
8	100,7	43,5	37,3	23,5
9	115,6	47,8	39,2	26,2
10	130,8	55,3	44,9	32,1

DMDHEU esaslı çapraz bağlayıcılar ile reçetede önerilen kondenzasyon koşullarında çalışılmış ve aşağıdaki mukavemet değerleri elde edilmiştir. Miktar olarak, reçetede ortalama konsantrasyon olarak verilen % 4 esas alınmıştır. Kitosan ve DMDHEU ile yapılan işlem şu şekildedir:

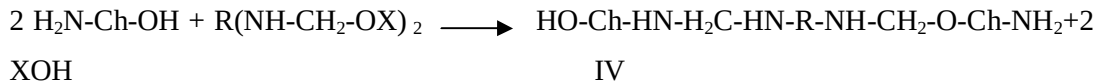
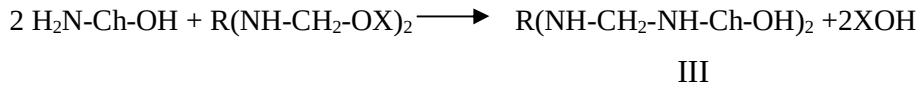
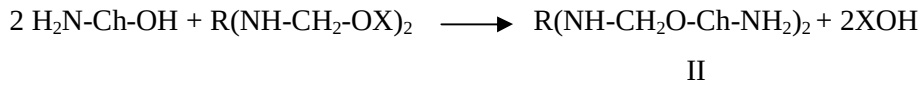
Kumaş numuneleri, kitosan ve sodyum asetat (% 1), asetik asit (% 1) içerisinde karıştırarak çözülmemektedir. Bu şekilde hazırlanan çözelti ile işlem gören

kumaşlar ardından 80 °C ‘de 5 dakika kurutulduktan sonra, DMDHEU ile emdirme yöntemine göre işlem görmüş ve kondense edilmiştir.

Çizelge 8.12. Çeşitli çapraz bağlayıcıların 150°C’de 3 dak kondenzasyon sonrası kopma mukavemeti değerleri

	Miktar (%)	Kopma Mukavemeti (N)
İşlemsiz	-	500,4
Stabitex ETR-P	4	422,5
Fixapret CPN	4	258,3
Fixapret AP	4	254,7

Kitosan ($H_2N-Ch-OH$), DMDHEU ($R-NH-CH_2-OX$) ile amin, hidroksil veya her iki grup üzerinden bağlanabilmektedir



X= CH_3 veya H

Şekil 8.6.Kitosan-DMDHEU bağlanma mekanizması (Fahmy et al., 2004)

Yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü gibi, mukavemet düşüşü en az Stabitex ETR-P maddesi ile elde edilmiştir. Bundan sonraki denemelerde, farklı miktarlardaki Stabitex ETR-P denenerek çalışma konsantrasyonu belirlenmiştir.

Çizelge.8.13 DMDHEU miktarının kopma mukavemetine etkisi (150 °C)

DMDHEU (%)	Süre (dakika)	Kopma Mukavemeti (N)
İşlemsiz	-	500,4
2	1	493,4
2	2	484,7
2	3	478,8
4	1	469,4
4	2	440,8
4	3	419,6
8	1	300,9
8	2	242,6
8	3	234,2

Çizelge 8.14. DMDHEU miktarının kopma mukavemetine etkisi (160 °C)

DMDHEU (%)	Süre (dakika)	Kopma Mukavemeti (N)
İşlemsiz	-	500,4
2	1	470,4
2	2	440,8
2	3	423,7
4	1	409,5
4	2	341,7
4	3	330,1
8	1	243,2
8	2	215,9
8	3	205,6

Yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü gibi, DMDHEU glutaraldehide göre daha fazla mukavemet düşüşü meydana getirmiştir. Bu düşüş, sıcaklık artışı ile artmaktadır.

8.2.2.1. *E.coli* Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanın Etkisi

150°C’de % 0.25’lik kitosan konsantrasyonu ile yıkamaya karşı dayanıklı etki elde edilemediği görülmektedir.

% 0,5 kitosan ile yapılan işlem sonrası 10 yıkamaya kadar dayanıklı etki elde edilmiştir. Elde edilen etki, DMDHEU konsantrasyonu ve süre ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

%1 kitosan ile 150°C’de yapılan kondenzasyon sonucunda 10 yıkamanın üzerine kadar dayanıklı etki için % 8 DMDHEU ile 3 dakika kondenzasyon yeterli olabilmektedir.

Bundan sonraki denemelerde, 160°C’de yapılan kondenzasyonun yıkama dayanımı incelenmiştir

Çizelge 8.26’dan görüldüğü gibi, 160°C’de % 0.25’lik kitosan konsantrasyonu ile işlem sonucunda, % 4 DMDHEU ile 3 dakika işlem sonrasında itibaren 5 yıkamaya kadar dayanıklı antibakteriyal etki elde edilmiştir. % 8 DMDHEU ile 3 dakika sonrasında 10 yıkamaya kadar antibakteriyal etkinliğini korumaktadır.

% 0.5 kitosan ile 160°C’de işlem gören pamuklu kumaşlar; 15 yıkama ve üzerindeki yıkamalara kadar etkinliğini korumuştur. Çizelge 8.15 incelendiğinde, % 2 DMDHEU ile 3 dakika kondenzasyon, % 4 ve 8 lik DMDHEU ile 1, 2 ve 3 dakika

süreyle yapılan işlemler sonucunda elde edilen etki 15 yıkama sonrasında dahi antibakteriyal etkinliğini koruduğu görülebilmektedir.

% 1 kitosan ve DMDHEU ile 160°C’de yapılan DMDHEU ile konsantrasyonuna bağlı olmaksızın minimum süre olan 2 ve 3 dakikalık kondenzasyon ile 15 yıkama sonrasında antibakteriyal etkinin gözlenebildiği, ancak en iyi sonuçların % 8 glutaraldehit ile kondenzasyon sonucu elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 8.15. DMDHEU ile çapraz bağlı kitosanın *E.coli*'ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (150 °C'de 15 dk)

Yıkama Sayısı		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	44,2	58,0	68,2	37,3	50,2	59,5	31,6	38,3	44,8	-	16,4	23,0	-	-	-
2	2	48,5	60,5	73,7	39,8	53,1	62,2	32,5	41,4	47,4	11,4	18,0	25,7	-	-	-
2	3	52,3	63,6	76,5	42,6	56,6	65,6	35,6	43,6	50,5	13,1	20,2	28,8	-	-	-
4	1	51,2	64,3	74,9	43,7	57,5	64,7	36,5	42,5	51,6	12,3	19,5	30,5	-	-	-
4	2	53,6	67,8	78,0	45,3	61,2	66,8	37,3	43,9	53,4	14,4	21,7	32,6	-	-	-
4	3	55,3	71,3	81,8	49,4	65,7	69,4	42,7	45,2	54,7	15,6	24,8	35,0	-	-	-
8	1	56,6	72,2	79,2	51,7	66,8	71,5	41,4	46,3	57,2	14,3	24,0	35,4	-	-	13,2
8	2	60,8	74,7	82,4	53,9	68,2	74,7	43,1	48,4	59,3	15,7	25,6	36,3	-	-	15,1
8	3	67,7	77,4	84,3	60,3	74,8	77,9	46,6	52,5	63,6	18,5	27,2	37,5	-	15,8	17,5

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: -, %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: % 69,3; % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın % 80,1 ; % 1 kitosan işlemlili kumaşın % 88,5

Çizelge 8.16. DMDHEU ile çapraz bağlı kitosanın *E.coli*'ye karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı
(160 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	61,9	76,0	80,8	50,8	72,2	75,2	43,7	63,1	67,7	29,4	46,5	52,1	-	-	-
2	2	63,7	78,2	83,4	55,7	76,7	77,3	48,2	67,8	70,9	37,2	49,2	53,5	-	-	-
2	3	67,2	82,3	87,6	59,4	79,9	78,8	52,9	71,4	72,2	39,1	52,6	56,6	-	-	20,3
4	1	68,8	82,5	85,7	58,8	78,5	82,3	53,8	70,5	71,6	37,5	54,3	57,8	-	-	22,5
4	2	70,3	84,8	88,2	63,7	81,2	85,8	55,3	72,4	75,2	40,7	56,6	60,6	-	-	26,2
4	3	73,5	87,5	90,4	68,3	84,6	87,7	61,7	75,1	77,5	42,8	57,2	63,2	-	19,3	28,2
8	1	75,4	86,8	93,1	67,0	82,7	89,0	60,2	76,7	79,6	42,2	58,4	64,9	-	17,5	31,2
8	2	77,5	88,1	94,2	70,9	85,2	91,0	63,4	79,6	81,8	45,6	61,7	69,1	15,5	20,2	34,9
8	3	79,0	91,7	96,7	73,6	87,6	92,3	66,5	81,3	85,4	48,7	64,9	72,0	18,6	24,3	36,2

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: - , %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: % 82,8; % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın % 96,1 ; % 1 kitosan işlemlili kumaşın % 99,6

8.2.2.2. *S.Aureus* Bakterisine Karşı Çapraz Bağlayıcı+ Kitosanı

E.coli bakterisi üzerine kitosan+çapraz bağlayıcı kombinasyonunun etkisi üzerine yapılan araştırmalardan sonra *S. aureus* bakterisine karşı etkinliği de test edilmiştir. Deneme sonuçları aşağıdaki çizelgelerde görülebilmektedir.

150°C’de yapılan kondenzasyon ile kitosanın sonrasında kitosanın % 0.25 konsantrasyonda 5 yıkamaya kadar etki göstermektedir. Bu nedenle konsantrasyonun artırılması gerektiği düşünülerek % 0.5 konsantrasyondaki değişim incelenerek sonuçları Çizelge 8.30’da verilmiştir.

Kitosan konsantrasyonunun iki katına çıkartılmasına paralel olarak antibakteriyal etkinlikte de artış gözlenmiştir. Bu etki maksimum işlem koşullarında 10 yıkamaya kadar dayanım göstermiştir.

% 1 kitosan konsantrasyonu ile çalışıldığında, 15 yıkamaya dayanıklı bir etki için % 4 DMDHEU ile 3 dakika kondenzasyonun yeterli olabileceği Çizelge 8.31’den görülebilmektedir.

Çizelge 8.16’dan görüldüğü gibi, 160°C’de % 0.25’lik kitosan konsantrasyonu ile işlem sonucunda % 2’lik glutaraldehit ile 5 yıkamaya kadar dayanıklı antibakteriyal etki elde edilmiştir. % 4 ve 8 glutaraldehit konsantrasyonlarında ise 3 dakika süreyle yapılan kondenzasyon en iyi sonuçları vermiştir.

Çizelge 8.16. DMDHEU ile çapraz bağlı kitosanın *S. Aureus*'a karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (150 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	24,3	53,2	55,4	15,3	46,2	40,3	(-)	23,3	26,5	(-)	(-)	(-)	-	(-)	-
2	2	26,5	57,8	60,2	18,4	49,1	54,6	(-)	26,4	30,3	(-)	(-)	(-)	-	(-)	-
2	3	29,1	60,1	64,2	22,0	50,5	52,3	(-)	28,9	34,0	(-)	(-)	(-)	-	(-)	-
4	1	30,5	62,8	66,6	25,5	53,3	53,5	(-)	25,6	35,6	(-)	(-)	(-)	-	(-)	-
4	2	37,8	64,6	69,7	27,8	55,8	56,6	(-)	27,8	38,9	(-)	(-)	(-)	-	(-)	-
4	3	40,6	67,8	71,3	28,7	58,5	60,8	(-)	30,6	42,1	(-)	(-)	11,5	-	(-)	-
8	1	42,5	66,9	69,8	30,0	59,4	59,1	13,5	31,1	44,4	(-)	(-)	10,7	-	(-)	-
8	2	44,7	68,4	73,2	33,2	62,7	64,7	15,2	32,5	45,2	(-)	(-)	12,6	-	(-)	-
8	3	49,5	70,8	76,6	36,6	65,1	67,4	17,3	35,4	48,6	(-)	12,0	14,4	-	(-)	-

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: - , %0.25 kitosan işlemli kumaşın *S.aureus* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: % 52,7; % 0.5 kitosan işlemli kumaşın % 78,5 ; % 1 kitosan işlemli kumaşın : %84,0.

Çizelge 8.17. DMDHEU ile çapraz bağlı kitosanın *S.aureus'*ae karşı antibakteriyal etkinliğinin yıkama dayanımı (160 °C'de fiksaj)

Yıkama Sayısı		5. Yıkama			10. Yıkama			15. Yıkama			20. Yıkama			25. Yıkama		
Kitosan (%)		0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0	0.25	0.5	1.0
GA (%)	Süre (dk)															
2	1	40,3	71,6	80,2	35,6	68,7	74,0	22,5	57,6	64,3	(-)	37,9	49,8	(-)	(-)	-
2	2	45,2	73,5	82,3	37,8	70,5	76,8	27,8	60,2	67,1	(-)	36,5	50,5	(-)	(-)	-
2	3	48,8	76,8	85,4	40,4	72,2	77,9	30-6	61,5	69,0	24,2	40,3	52,2	(-)	(-)	-
4	1	47,7	75,4	86,2	43,3	71,5	78,5	32,3	62,3	70,8	22,7	38,9	54,0	(-)	(-)	23,6
4	2	50,6	79-2	87,7	45,5	73,2	80,6	35,8	64,1	72,3	25,5	40,6	56,8	(-)	(-)	25,2
4	3	54,8	82,5	90,5	47,1	76,6	82,5	37,0	64,8	75,5	13,2	41,3	60,2	(-)	(-)	26,6
8	1	52,4	83,9	88,7	46,6	75,8	83,6	36,4	65,5	77,6	15,0	40,8	64,3	(-)	(-)	25,1
8	2	53,2	85,6	91,4	48,7	77,2	84,7	38,5	66,4	81,7	18,5	45,7	65,4	(-)	20,2	27,5
8	3	55,8	87,3	92,8	50,8	80,6	85,1	40,9	69,7	83,0	20,6	48,5	67,0	(-)	24,5	29,6

(*) İşlemsiz kumaşın antibakteriyal etkinliği: - , %0.25 kitosan işlemlili kumaşın *S. Aureus i* bakterisine karşı antibakteriyal etkinliği: : %62,1; % 0.5 kitosan işlemlili kumaşın % 93,8 ; % 1 kitosan işlemlili kumaşın: %99,1.

% 0.5 kitosan ile 160°C’de, hem 0.25’lik kitosana hem de 150°C’de yapılan işlemlere göre daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Genel olarak incelendiğinde;

- Kitosan ile tüm bakteri türlerine karşı iyi bir antibakteriyal etki elde edilmiştir. Bu etkinlik, artan kitosan konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak artmakla birlikte artış oranı bakteri türüne göre farklılık göstermektedir.

- Kitosan ile tek başına elde edilen bu etkinlik, çoklu yıkamalara karşı dayanıklı değildir. Bu amaçla kitosan ile çalışmalara en fazla kullanılan çapraz bağlayıcı olan glutaraldehit ile çalışmalara devam edilmiştir.

- Farklı konsantrasyon, kondenzasyon sıcaklığı ve sürelerde uygulanan glutaraldehit ile işlem gören kumaşların yıkama öncesi ve sonrası antibakteriyal etkinlikleri incelendiğinde, çapraz bağlanmış kitosan yıkamaya karşı dayanımlarının büyük ölçüde artış gösterdiği görülmüştür.

- Glutaraldehit ve kitosan konsantrasyonundaki artış ile paralel olarak yıkamaya karşı dayanımında da artış elde edilmiştir.

- Kondenzasyon sıcaklığı olarak 160°C yıkamaya karşı daha etkili sonuç vermiştir.

- Kitosan, gram negatif bakterilere gram pozitif bakterilerden daha fazla bağlanmıştır. Bu durum şu şekilde açıklanabilmektedir: Gram negatif bakterilerin hücre duvarı daha hidrofik yapıda olduğu tespit edilmiştir (Chung Y, 2004). Ancak bu durum tek başına yeterli olmamaktadır. Hücre duvarının gram negatif ve gram

pozitif bakterilerin hücre duvarlarının karakteristik özellikleri ile de ilgili olabileceği düşünülmektedir. Gram negatif bakterilerin hücre duvarları ile gram pozitif bakterilerin hücre duvarları arasında yük dağılımı bakımından farklılıklar göze çarpmaktadır. Gram negatif bakterilerin hücre zarı çok daha fazla negatif yüklü tür bulundurduğu için, gram pozitif bakterilere kıyasla daha fazla miktarda kitosanı bünyesine bağlayacağından antibakteriyal etkinlik çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

9. YÜNLÜ KUMAŞLARLA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Kitosan, yünlü kumaşlara uygulandığında, lif yüzeyini film tabakası şeklinde kaplamaktadır. Lif yüzeyine bağlanabilirliğini arttırmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerin amacı genel olarak, yün lifinin yüzeyine anyonik karakter kazandırarak, katyonik yapıda olan kitosanın bağlanabilirliğini arttırmaktır. Bu yöntemler arasında anyonik yüzey aktif maddelerle işleme sokmak, enzimatik işlem ve plazma teknolojisi gelmektedir. Tüm bu yöntemler arasında, plazma büyük önem kazanmıştır. Plazma teknolojisinin, tek başına veya ön işlem olarak uygulandığında yünlü mamullerin çekmezliğinde olumlu sonuçlar elde edildiği çeşitli literatürlerde de belirtilmiştir (Pascual and Julia, 2001; Erra, 1999; Jovic, 2005).

Denemelerde, kitosan, enzimatik işlem, plazma, plazma + enzim, enzim + kitosan, plazma+ kitosan ve plazma + enzim + kitosan kombinasyonları uygulanarak hidrofilit ve boyut değişimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

9.1. Kitosan, Enzim ve Plazmanın Hidrofilit Etkisi

Boyut değişimine ilişkin denemelere geçilmeden önce ilk olarak kitosan, enzim ve plazma ile işlem gören yünlü kumaşların hidrofilitikleri incelenmiştir.

Plazma ile işlemlerde, atmosferik plazma cihazında, argon gazı ile 200 W'lık güç altında 20, 40 ve 60 saniye işlem sürelerinde çalışılmıştır. Kitosan, enzim ve plazma ile yukarıda belirtilen koşullarda işlem gören yünlü kumaşlara ait hidrofilitik sonuçları aşağıda görülmektedir:

Çizelge 9.1.. Kitosan ile işlem gören kumaşların hidrofilitik değerleri (sn)

İşlem	Hidrofilitik (sn)
İşlemsiz (Ham)	Hidrofob (>3600)
% 0,25 LMW Kitosan	Hidrofob (963,6)
% 0,5 LMW Kitosan	Hidrofob (618,2)
% 1 LMW Kitosan	464,6
% 0,25 MMW Kitosan	433,8
% 0,5 MMW Kitosan	338,9
% 1 MMW Kitosan	210,1
% 0,25 HMW Kitosan	180,5
% 0,5 HMW Kitosan	74,7
% 1 HMW Kitosan	40,9

Genel olarak bakıldığında, kitosan ile emdirilen kumaşların hidrofilitiğinin işlemsiz kumaş ile kıyaslandığında artış gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 9.2. Plazma ile işlem gören kumaşların hidrofilitik değerleri (sn)

İşlem	Hidrofilite (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>3600)
5 pasaj plazma (20 sn)	20,4
10 pasaj plazma (40 sn)	15,2
15 pasaj plazma (60 sn)	7,4

Yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işleminin sonunda ham yün kumaşların hidrofilitesi büyük ölçüde artmaktadır. Bunun nedeni; plazma işleminin aşındırıcı etkisi sonucunda lif yüzeyinde bulunan hidrofob tabakanın kısmen parçalanması, mikro çatlaklar ve oyukların oluşması, yüzeyin polaritesinin ve dolayısıyla hidrofilitenin de artmasıdır (Karahan, 2007). Buna bağlı olarak, pasaj sayısının artması ile hidrofilitede de artış gözlenmektedir.

Denemelere, enzimatik işlemin hidrofilliğe olan etkisi ile devam edilmiştir:

Çizelge 9.3.. Enzimatik işlem gören kumaşların hidrofillik değerleri (sn)

İşlem	Hidrofilite (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>3600)
Enzim (1 g/lt)	Hidrofob (1567,4)
Enzim (2 g/lt)	Hidrofob (963,6)
Enzim (4 g/lt)	Hidrofob (795,7)

Enzimatik işlem, hidrofillik açısından işlemsize göre bir miktar iyileşme sağlarken bu sonuç yeterli olmamaktadır.

Diğer yandan, enzimatik işlem bilindiği gibi yünlü kumaşlarda ağırlık ve mukavemet kaybına neden olmaktadır. Ağırlık kaybı açısından % 2-5, mukavemet kaybı açısından ise % 15-20’lik kayıp kabul edilebilir sınırlar olarak belirtilmektedir (Breier R., 2000). Çizelge 9.5 ve 9.6’dan görüldüğü gibi, 4 g/L enzim ile çalışıldığında, ağırlık kaybı ve mukavemet kaybı açısından sınır değerler aşılmıştır. Bu nedenle, sonraki denemelere 2 g/L enzim konsantrasyonu ile devam edilmiştir.

Çizelge 9.4. Enzimatik işlem gören kumaşların ağırlık kaybı değerleri

İşlem	Ağırlık Kaybı (%)
Enzim (1 g/lt)	4,0
Enzim (2 g/lt)	4,7
Enzim (4 g/lt)	9,3

Çizelge 9.5. Enzimatik işlem gören kumaşların mukavemet kaybı değerleri

İşlem	Mukavemet Kaybı (%)
Enzim (1 g/lt)	7,6
Enzim (2 g/lt)	10,9
Enzim (4 g/lt)	18,2

Yünlü kumaşlara, kitosanın etkinliğini arttırmak amacıyla yapılan ön işlemlerden birisi de hidrojen peroksit ön işlemidir. Buna göre, asidik ve bazık koşullarda H_2O_2 ile işlem ve ardından kitosan uygulaması sonrasında yünlü kumaşlarda elde edilen hidrofilite değerleri Çizelge 9.7’de verilmektedir.

Çizelge 9.6. H_2O_2 ve Kitosanla Elde Edilen Hidrofillik Değerleri (sn)

İşlem	Hidrofilite (sn)	
	Alkali Ön İşlem (30 dakika)	Asidik Ön İşlem (30 dakika)
Peroksit Ön İşlemlili Kumaş	250,5	Hidrofob (>1800)
Peroksit + % 0,25 LMW Kitosan	162,3	>1000
Peroksit + % 0,5 LMW Kitosan	105,7	579,3
Peroksit + % 1 LMW Kitosan	88,0	535,1
Peroksit + % 0,25 MMW Kitosan	96,9	422,6
Peroksit + % 0,5 MMW Kitosan	76,2	372,1
Peroksit + % 1 MMW Kitosan	60,5	354,2
Peroksit + % 0,25 HMW Kitosan	71,5	283,8
Peroksit + % 0,5 HMW Kitosan	50,1	256,2
Peroksit + % 1 HMW Kitosan	28,2	205,3

Çizelge 9.8’ deki sonuçlar, asidik ön işlemin hidrofilite açısından önemli bir etki yaratmadığı, kitosan aplikasyonu sonrasında ise bir miktar iyileşme sağlandığı görülmektedir. Diğer yandan, alkali ön işlemde gözlenen hidrofilite artışı daha belirgin bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Elde edilen etkilerin 30 dakika ile yetersiz kaldığı düşünülerek, denemelere işlem süresini 1 saate çıkartarak devam edilmiştir.

Çizelge 9.7. H₂O₂ Ön İşlemli Kumaşların Hidrofillik Değerleri (sn)

İşlem	Hidrofilite (sn)	
	Alkali Ön İşlem (1 saat)	Asidik Ön İşlem (1saat)
Peroksit Ön İşlemli Kumaş	97,5	Hidrofob (>1800)
Peroksit + % 0,25 LMW Kitosan	78,5	>800
Peroksit + % 0,5 LMW Kitosan	60,3	579,3
Peroksit + % 1 LMW Kitosan	48,2	535,1
Peroksit + % 0,25 MMW Kitosan	56,1	422,6
Peroksit + % 0,5 MMW Kitosan	36,2	372,1
Peroksit + % 1 MMW Kitosan	20,5	354,23
Peroksit + % 0,25 HMW Kitosan	13,5	283,8
Peroksit + % 0,5 HMW Kitosan	10,9	226,2
Peroksit + % 1 HMW Kitosan	8,2	163,3

Hidrojen peroksitle asidik ortamda ön işlem gören kumaşlar, 30 dakikalık ön işlemde olduğu gibi, işlem görmemiş kumaşa yakın değerler vermiştir. Alkali ortam,

9.2. Boyut Değişimine İlişkin Yapılan Denemeler

9.2.1. Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi

Bilindiği gibi yün lifleri kökten uca veya uçtan köke farklı sürtünme dirençlerine sahip olması nedeniyle, kök yönünde hareket etmeyi tercih etmektedirler. Ancak, herhangi bir mekanik etkiye maruz kaldıklarında liflerin her iki yöndeki (kökten uca ve uçtan köke) sürtünme dirençleri arasındaki farklılık sebebiyle birbirini içersine girmesi sonucunda keçeleşme meydana gelmektedir. Keçeleşmeyi engellemek amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan birisi de kitosan aplikasyonudur. Kitosan, yün liflerinin yüzeyini kaplayarak bir film tabakası oluşturmakta, diğer bir deyimle pul tabakasını maskeleymektedir. Hidrofilite denemelerine benzer şekilde, kitosanla aplikasyon öncesinde çeşitli ön işlemler yaparak daha homojen ve aynı zamanda daha etkin bir kitosan etkisi elde edilmesi amaçlanmıştır.

İşlemli ve işlemsiz kumaşların yıkamada boyut değişimi, BS EN ISO 26330 5A standardına göre 40°C’de yapılmıştır.

Bu amaçla ilk olarak, hidrojen peroksit ön işlemi yapılan kumaşların boyut değişimleri incelenmiştir.

Çizelge 9.9. Kitosan İşlemli Ve İşlemsiz Yünlü Kumaşların Çekme Değerleri

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi	
	1 yıkama	2 yıkama
İşlemsiz (Ham/Ön İşlemsiz)	85,4	145,6
% 0,25 LMW Kitosan	81,5	104,9

% 0,5 LMW Kitosan	78,2	98,6
% 1 LMW Kitosan	74,6	94,7
% 0,25 MMW Kitosan	72,9	100,1
% 0,5 MMW Kitosan	70,4	93,5
% 1 MMW Kitosan	68,3	86,2
% 0,25 HMW Kitosan	69,5	90,4
% 0,5 HMW Kitosan	66,2	86,6
% 1 HMW Kitosan	59,6	81,5

Çizelge 9.9'dan da görüldüğü gibi, ham yünlü kumaş büyük oranda çekme eğilimi göstermiştir. Bu kumaşlar HMW, MMW ve LMW kitosan ile farklı konsantrasyonlarda (% 0.25, 0.5 ve 1) aplikasyon sonrasında çekme eğilimi açısından azalma göstermiştir.

Çizelge 9.10. Alkali Peroksit +Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi	
	1 yıkama	2 yıkama
İşlemsiz (Ham/Ön İşlemsiz)	85,4	145,6
Alkali Peroksit Ön İşlemli	68,5	90,3
Alkali Ön İşlem + % 0,25 LMW Kitosan	62,0	83,6
Alkali Ön İşlem + % 0,5 LMW Kitosan	59,3	80,5
Alkali Ön İşlem + % 1 LMW Kitosan	55,7	78,2
Alkali Ön İşlem + % 0,25 MMW Kitosan	53,8	74,5
Alkali Ön İşlem + % 0,5 MMW Kitosan	51,7	70,6
Alkali Ön İşlem + % 1 MMW Kitosan	49,2	67,5
Alkali Ön İşlem + % 0,25 HMW Kitosan	47,4	65,3
Alkali Ön İşlem + % 0,5 HMW Kitosan	44,1	63,2
Alkali Ön İşlem + % 1 HMW Kitosan	43,2	60,4

Alkali ortamda yapılan H_2O_2 ön işlemi sonunda çekme oranındaki azalma Çizelge 9.10'dan görülebilmektedir. Alkali ortamda yapılan ön işlem sonunda yüzeydeki anyonik grupların sayısı artmakta ve daha hidrofil hale gelmektedir (Julia et al 1998). Oluşan bu anyonik gruplar aynı zamanda kitosan adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Bu durum, işlemsiz kumaşa yapılan kitosan aplikasyonu ile alkali peroksit ön işlem ardından yapılan kitosan aplikasyonu sonrası elde edilen çekmezlik oranları ile de desteklenmektedir.

Asidik ön işlemin çekmezliğe etkisi Çizelge 9.11'de verilmektedir.

Çizelge 9.11. Asidik Peroksit +Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi (%)		
	1 yıkama	2 yıkama	
	85,4	145,6	Asidi
Asidik Peroksit Ön İşlemlili	80,6	108,5	k
Asidik Ön İşlem+ % 0,25 LMW Kitosan	76,0	95,3	koşullarda
Asidik Ön İşlem+ % 0,5 LMW Kitosan	70,5	90,7	peroksitle
Asidik Ön İşlem+ % 1 LMW Kitosan	65,1	85,6	yapılan ön
Asidik Ön İşlem+ % 0,25 MMW Kitosan	68,6	87,8	işlem
Asidik Ön İşlem+ % 0,5 MMW Kitosan	64,2	84,5	sonunda
Asidik Ön İşlem+ % 1 MMW Kitosan	61,6	82,1	çekmezlik
Asidik Ön İşlem+ % 0,25 HMW Kitosan	60,2	80,4	açısından
Asidik Ön İşlem+ % 0,5 HMW Kitosan	57,2	78,6	belirgin bir
Asidik Ön İşlem+ % 1 HMW Kitosan	55,5	73,9	sonuç elde
			edilememi

ştir. Bu durum, Çizelge 9.6 ve 9.7’ deki hidrofilitik sonuçları ile de paralellik göstermektedir. Dolayısıyla, kitosan ile aplikasyon öncesinde hidrojen peroksit ile ön işlem yapılması durumunda, alkali ön işlemin (pH 9’da, 1 saat) tercih edilmesi uygun görülmektedir.

Ham haldeki yünlü kumaş, alkali peroksit ile ön işlem ve ardından kitosan ile işlem sonrasında çekmezlik açısından belirgin bir azalma göstermiştir. Ancak, IWS (International Wool Standard)’ ye göre, yünlü bir mamul 5 A programına göre 2 kez yıkama sonrasında % 8’den daha az alan çekmesine sahipse bu durumda “makinede yıkanabilir” olarak etiketlendirilebilmektedir (Erra et al, 1999). Yukarıdaki çizelgeler incelendiğinde, alan çekmesi açısından makinede yıkanabilir bir ürün için yeterli sonuçlar elde edilemediği görülmektedir. Bu nedenle, sonraki aşamalarda

enzimatik işlem ve ardından kitosan ile emdirme sonrası çekmezliğe etkileri araştırılmıştır.

9.2.2. Enzimatik İşlem ve Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi

Yünlü kumaşların çekmezliğinde en fazla kullanılan yöntemlerden birisi de enzimatik işlemlerdir. Tez çalışmasının bu bölümünde, kitosan öncesi enzimatik işlemin boyut değişimine etkisi incelenmiştir. Enzimatik işlem gören yün lifi daha düzgün bir üst yüzeye sahip olacağından, kitosan yüzeyde daha düzgün şekilde aplike edilebilmektedir. Bu durum SEM fotoğraflarından da görülebilmektedir. Diğer yandan, enzimatik işlem ile tek başına elde edilemeyen çekmezlik değerlerine kitosan ard işlemi ile ulaşılabildiği Çizelge 9.12’de görülebilmektedir.

Çizelge 9.12 Enzim ve Enzim + Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi	
	1 yıkama	2 yıkama
Ön İşlemsiz	85,4	145,6
Enzim (2 g/lt)	59,6	79,7
Enzim+ % 0,25 LMW Kitosan	51,7	70,4
Enzim+ % 0,5 LMW Kitosan	49,5	67,6
Enzim+ % 1 LMW Kitosan	47,7	62,4
Enzim+ % 0,25 MMW Kitosan	48,1	65,5
Enzim+ % 0,5 MMW Kitosan	46,2	60,1
Enzim+ % 1 MMW Kitosan	44,2	58,8
Enzim+ % 0,25 HMW Kitosan	43,6	56,2
Enzim+ % 0,5 HMW Kitosan	41,1	53,4
Enzim+ % 1 HMW Kitosan	38,5	50,3

Önceki bölümden, kitosan aplikasyonu öncesi yapılan peroksit ön işleminin alkali ortamda daha etkin olduğu görülmektedir. Bu nedenle, boyut değişimini azaltma amacıyla alkali ortamda peroksitle ön işlem gören yünlü kumaşlara kitosan aplikasyonu yapılmış ve boyut değişimleri incelenmiştir.

Çizelge 9.13 Alkali Peroksit, Enzim ve Kitosanla İşlem Gören Kumaşların % Boyut Değişim Değerleri

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi		9 .2.3. Plazm a, Enzi m ve Kitos anın Boyut Değişimi
	1. yıkama	2. yıkama	
Alkali Peroksit Ön İşlemlili (AP)	68,5	95,3	
AP+ Enzim+ % 0,25 LMW Kitosan	32,0	44,6	
AP+ Enzim+ % 0,5 LMW Kitosan	28,6	38,5	
AP+ Enzim+ % 1 LMW Kitosan	25,7	35,2	
AP+ Enzim+ % 0,25 MMW Kitosan	23,8	32,8	
AP+ Enzim+ % 0,5 MMW Kitosan	19,7	28,5	
AP+ Enzim+ % 1 MMW Kitosan	17,6	23,8	
AP+ Enzim+ % 0,25 HMW Kitosan	19,2	27,2	
AP+ Enzim+ % 0,5 HMW Kitosan	16,1	25,7	
AP+ Enzim+ % 1 HMW Kitosan	14,2	21,3	

mine Etkisi

Kitosan ve enzim + kitosanın boyut değişimine etkilerinin incelenmesinden sonra plazma ön işleminin enzim ve enzim+kitosan işlemlili kumaşların boyut değişimine etkileri incelenmiştir.

Çizelge 9.14. Plazma İle İşlem Gören Kumaşların Boyut Değişimleri

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi	
	1.Yıkama	2.Yıkama
İşlemsiz (Ham)	85,4	145,6
50 W 5pasaj	67,7	86,3
50 W 10p	64,2	83,8
50 W 15p	61,5	82,2
100 W 5p	58,8	78,5
100 W 10p	54,6	73,0
100 W 15p	48,2	66,5
200 W 5p	50,1	68,6
200 W 10p	46,5	61,2
200 W 15p	35,7	47,4

Kitosan ile kıyaslandığında, plazmanın boyut değişimine etkisi çok daha belirgin bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Enzimatik işleme bakıldığında, bu sonuçların düşük güçlerde yakın sonuçlar verirken, artan güçlerde enzimatik işlemi aşan çekmezlik değerleri çizelgelerden görülebilmektedir.

Çizelge 9.15. Plazma+Enzimin Boyut Değişimine Etkisi

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi	
	1.Yıkama	2.Yıkama
İşlemsiz (Ham)	85,4	145,6
50 W 5pasaj	59,2	80,3
50 W 10p pasaj	55,1	75,1
50 W 15p pasaj	52,6	71,4
100 W 5p pasaj	48,8	67,2
100 W 10p pasaj	43,9	58,1
100 W 15p pasaj	37,4	50,9
200 W 5p pasaj	35,3	49,7
200 W 10p pasaj	29,6	40,3
200 W 15p pasaj	24,8	33,6

Plazma ardından yapılan enzimatik işlem gören yünlü kumaşlar, gerek plazma gerekse enzimatik işleme göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu durumun, plazma sonrası meydana gelen yüzey aktivasyonu nedeniyle enzim etkinliğinin artırmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 9.16. Plazma+Kitosanın Boyut Değişimine Etkisi

İşlem Cinsi	Alan Çekmesi		
	1.Yıkama	2.Yıkama	
İşlemsiz (Ham)	85,4	145,6	Çizelge
50 W 5pasaj + % 0,25 LMW Kitosan	39,5	54,4	9.16'de
50 W 10 pasaj + % 0,5 LMW Kitosan	37,6	50,6	verilen
50 W 15pasaj + % 1 LMW Kitosan	35,7	48,8	sonuçlar
100 W 5 pasaj + % 0,25 MMW Kitosan	37,6	50,6	arda,
100 W 10 pasaj + % 0,5 MMW Kitosan	35,5	49,3	plazma
100 W 15pasaj + % 1 MMW Kitosan	31,6	43,6	nın ön
200 W 5pasaj + % 0,25 HMW Kitosan	28,0	41,8	işlem
200 W 10 pasaj + % 0,5 HMW Kitosan	24,8	35,2	olarak
200 W 15 pasaj + % 1 HMW Kitosan	19,5	28,7	uygula
			nması
			durum
			unda,
			tek

başına kitosana göre çekmezliği geliştirdiği görülmektedir. Plazma kitosan aplikasyonu öncesi uygulanarak yüzey hidrofiliğini artırmasının yanında meydana getirdiği anyonik gruplar nedeniyle katyonik yapıdaki kitosanın bağlanabilirliğini arttırdığı düşünülmektedir. Genel olarak plazma sonuçlarına bakıldığında, en iyi etkinin tüm güçlerde 15 pasaj sonunda elde edilmesi nedeniyle üçlü kombinasyon denemelerine bu şekilde devam edilmiştir.

Çizelge 9.17. Plazma, Enzim ve Kitosan İşleminin Çekme Değerlerine Etkisi

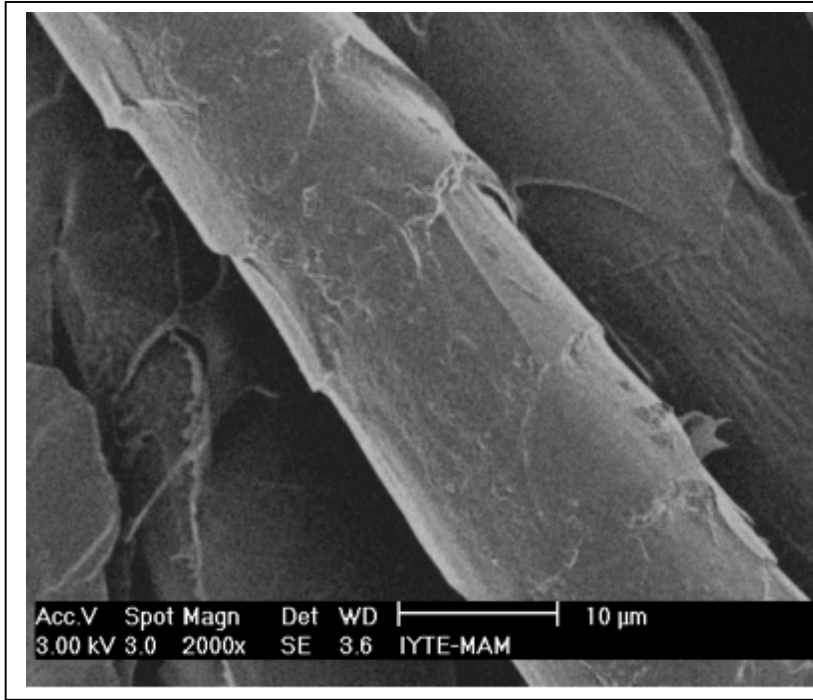
		Alan Çekmesi	
İşlem Cinsi		1 yıkama	2 yıkama
İşlemsiz		85,4	145,6
50 W Plazma	+ Enzim+ + % 0,25 LMW Kitosan	29,7	41,4
	+ Enzim+ + % 0,5 LMW Kitosan	25,8	36,3
	+ Enzim+ + % 1 LMW Kitosan	21,3	32,9
	+ Enzim+ + % 0,25 MMW Kitosan	16,6	24,6
100 W Plazma	+ Enzim+ + % 0,5 MMW Kitosan	13,4	20,8
	+ Enzim+ + % 1 MMW Kitosan	9,7	14,7
200 W Plazma	+ Enzim+ + % 0,25 HMW Kitosan	10,9	15,2
	+ Enzim+ + % 0,5 HMW Kitosan	6,7	10,5
	+ Enzim+ + % 1 HMW Kitosan	3,8	6,0

9.3. SEM Fotoğrafları

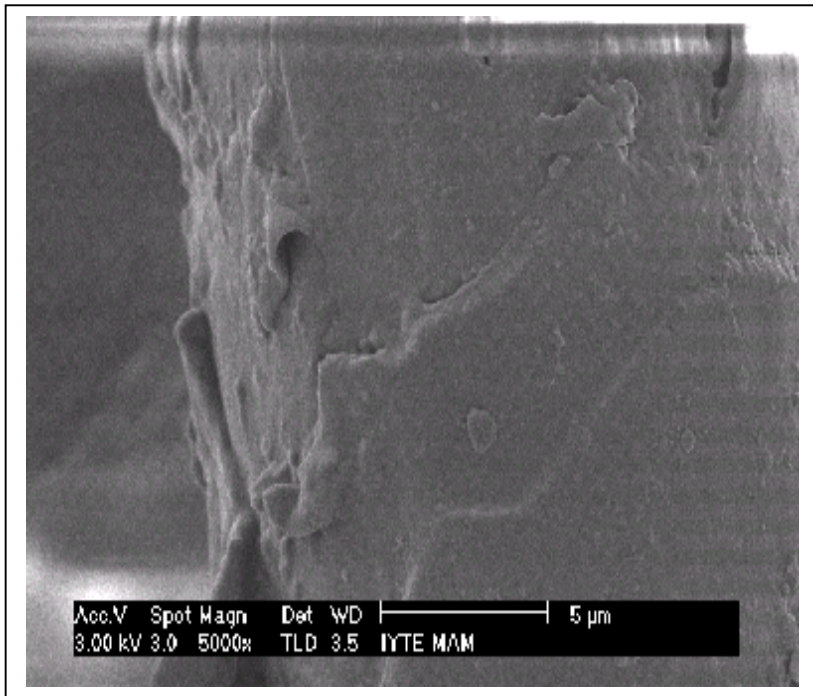
Kitosan öncesi aplikasyonu artırmak amacıyla yapılan enzimatik işlem ve plazmanın yüzeyde meydana getirdiği modifikasyonu SEM fotoğrafları ile gözlemlenmeye çalışılmıştır.



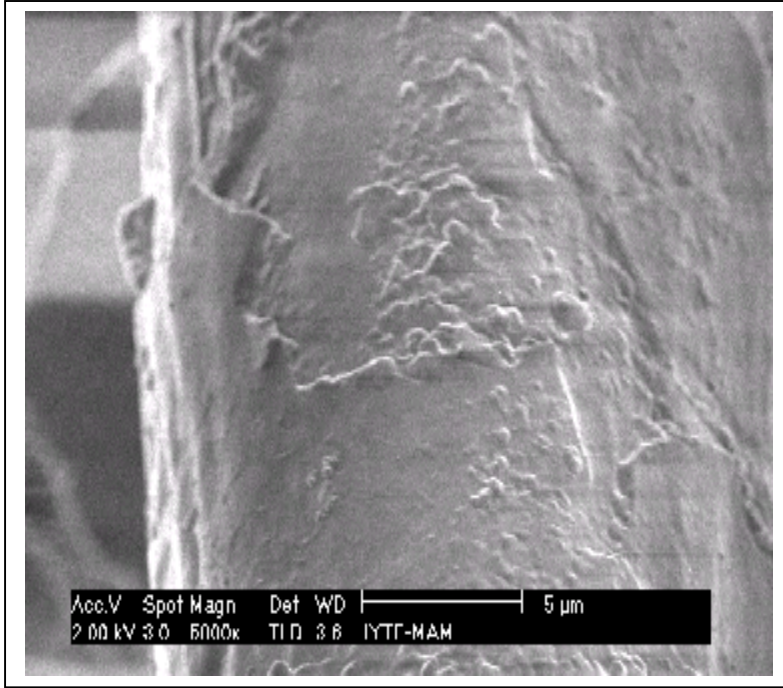
Şekil 9.1. İşlemsiz Kumaş



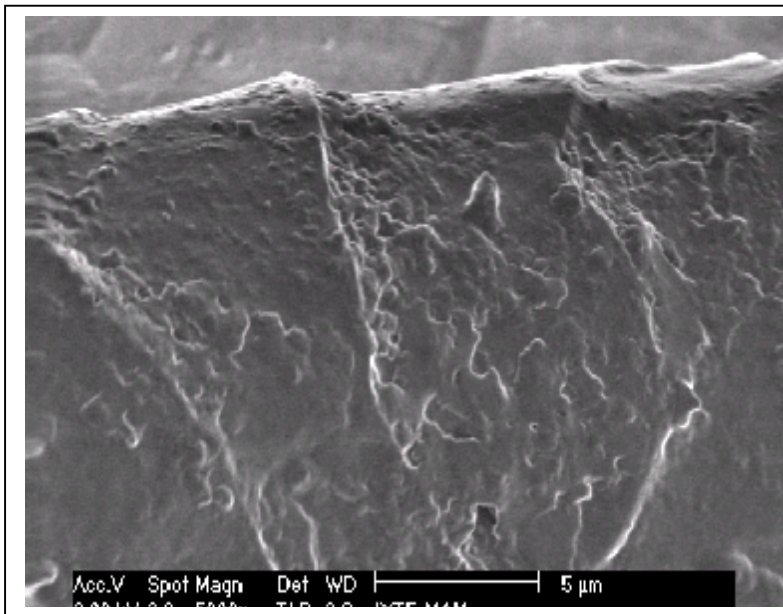
Şekil 9.2. Enzimatik İşlemli



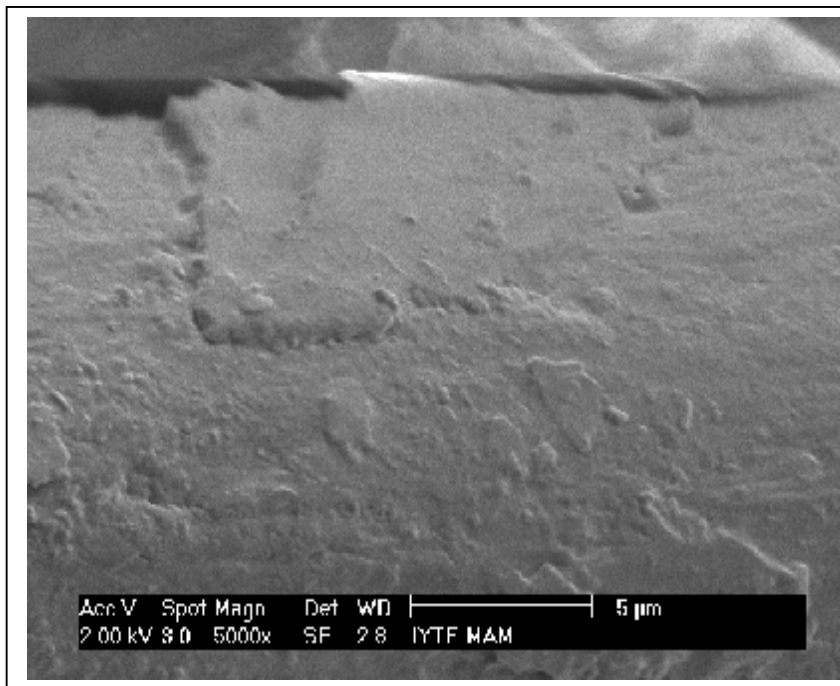
Şekil 9.3. Kitosan işlemli



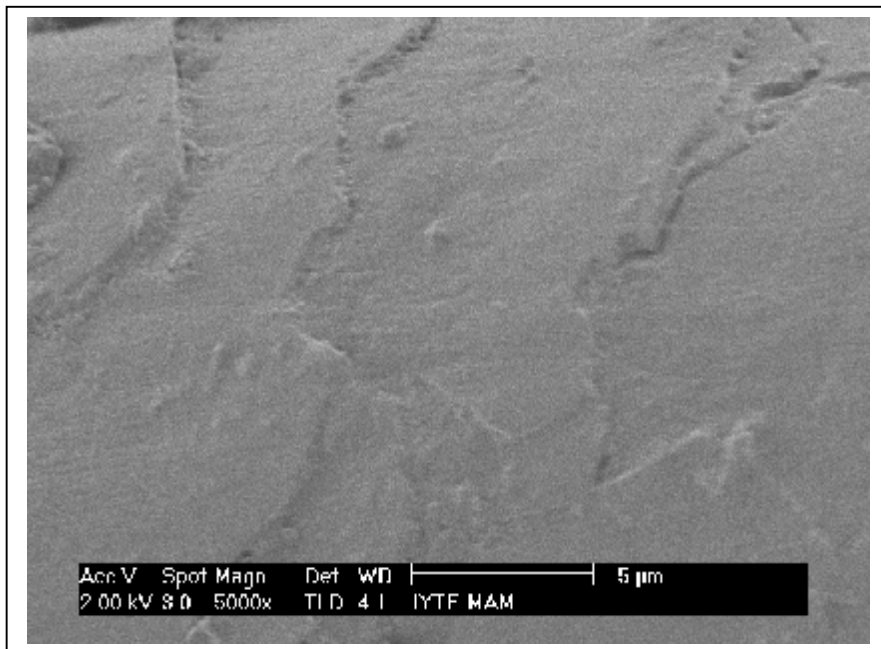
Şekil 9.4. Enzim+Kitosan işlemlili



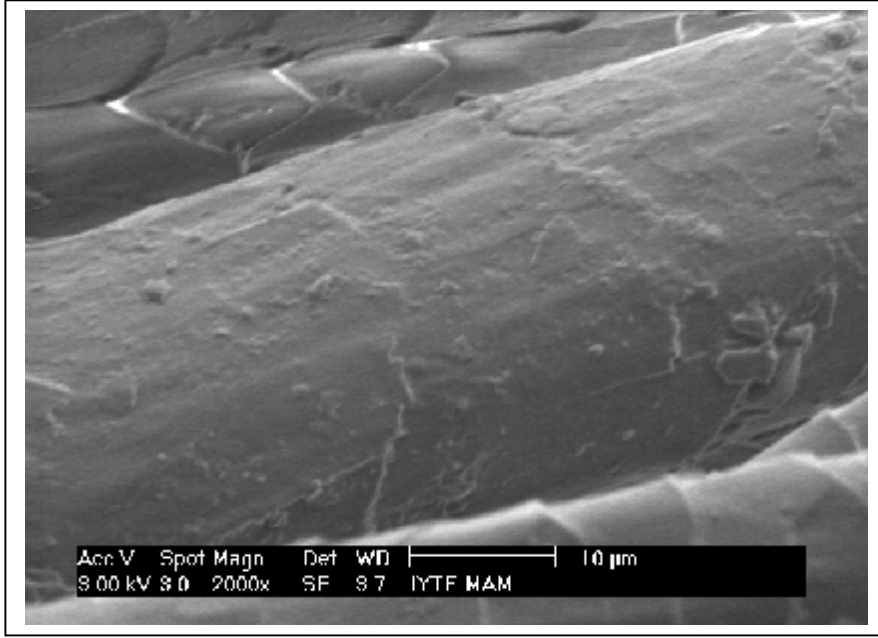
Şekil 9.5. Plazma işlemlili



Şekil 9.6. Plazma + Kitosan işlemleri



Şekil 9.7 .Plazma+Enzim İşlemleri



Şekil 9.8. Plazma+Enzim + Kitosan İşlemli

Yukarıdaki SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, gerek enzim gerekse plazma işlemi yün liflerinin yüzeyinde birtakım parçalanmalar meydana getirmiştir.

Plazmayı ele alırsak; pulcukların keskin kenarlı halden daha yumuşak hale dönüştüğü, mikro boyutta oyukların ve çatlakların meydana geldiği görülebilmektedir. Enzimatik işlem ise plazmaya göre daha fazla parçalayıcı etki yapmıştır ve yine pulcukların aşınmasına neden olmuştur.

Bilindiği gibi enzimler, yünün özellikle pul tabakasının hidrolizi için çok güçlü katalizörler olup yünlü mamullerde en yaygın olarak kullanılan enzim sınıfı proteazlardır. Proteaz enzimleri, peptid bağlarını hidrolize ederek protein zincir uzunluğu azaltmakta sonuçta serbest amino asitlerin açığa çıkmasına neden

olmaktadır (Onar, 2003). Fakat yün enzimatik işlemde önce özel bir ön işlem görürse, enzimatik işlemin etkinliği artmaktadır. Bu durum, boyut değişimi sonuçlarından da (plazma+enzim) görülebilmektedir.

Kitosan açısından bakıldığında, lif yüzeyini kaplayarak pulcukların üzerini maskeleyebilmektedir. Böylece life herhangi bir mekaniki zarar vermeden keçeleşme etkisi azaltılabilmektedir.

İkili kombinasyonlar (plazma+enzim, plazma+kitosan, enzim+kitosan) açısından değerlendirilirse; bunların tek başına yapılan işlemlerden daha etkili olduğu görülebilmektedir. Enzimatik işlemli kombinasyonların, plazmaya göre daha düzgün lif yüzeyi eldesine olanak verdiği görülmektedir.

Plazma + enzim + kitosan şeklinde yapılan işlem kombinasyonu, yüzey aşındırma, hidrolitik etki ve yüzey kaplaması şeklinde yüzey pürüzsüzlüğü elde edilebilmektedir. Böylece üçlü etki (15 pasaj 200 W argon plazma, 2 g/lt enzim ve % 1 HMW kitosan) sayesinde en pürüzsüz etkiye ulaşılarak “makinede yıkanabilir” etiket taşıyabilecek yünlü bir mamul elde edilebilmiştir. Bu sonuç, çekmezlik sonuçları ile de paralellik göstermektedir

Boyut değişimine kitosan etkisini araştırmak amacı ile yapılan denemeler genel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir:

- Tek başına yapılan işlemlerde çekmezlik bakımından en iyi sonuçlar % 1 HMW kitosan, 2 g/L enzim ve plazma ile 200 W güçte elde edilmiştir.

- Ham kumaşa aplike edilen kitosan tek başına uygulandığında çekmezlik bakımından gelişme gözlenmesine karşın yeterince makinede yıkanabilir için yeterli sonuçlara ulaşılamamıştır. Bu nedenle peroksit, enzim ve plazma ön işlemleri yapılarak denemelere devam edilmiştir.

- Kitosana hidrojen peroksit ön işlemi asidik koşullarda uygulandığında alan çekmesi açısından azalma gözlenirken, alkali koşullarda (pH 9, 1 saat, 70°C) daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bilindiği gibi peroksit ön işlemi sonucunda disülfür bağları oksidasyona uğramakta ve sisteik asit grupları oluşmaktadır (Jovanic and Jovic, 2003). Ancak alkali ortamda yapılan peroksit işleminde bu duruma ek olarak yağ tabakasının bir kısmı da uzaklaştırıldığı için yüzey hidrofiliği artışı yanında kitosan aplikasyonu da artmaktadır. Çekmezlik sonuçları da bu sonuçları desteklemektedir

- Plazma+enzim işlemi değerlendirilmesi yapılsa;

Enzimatik reaksiyon bilindiği gibi genellikle yün yüzeyine enzim adsorpsiyonu ile başlamakta ve daha sonra zamanla lifin iç tabakalarına doğru ilerlemektedir. Normalde ham haldeki yün lifi yüzeyi, üzerinde bulunan yağ tabakası nedeniyle hidrofob yapıdadır. Ayrıca, yüzeyde bariyer görevi gören kütikula tabakası nedeniyle enzim adsorpsiyonu düzensiz olarak gerçekleşmektedir. Enzimatik işlem öncesi yapılan plazma işlemi ile hidrofob yağ tabakasının kısmen parçalanıp, uzaklaşmakta, yüzeyde meydana gelen aşınma sonucunda; -OH, -C=O, -COOH gibi hidrofilik gruplar artmakta, sistin bağları sisteik aside dönüşmekte, endokütikula ve hücre zar kompleksi modifiye olmakta, yağ asitlerinin kovalent bağlarla bağlandığı F-tabakası olarak bilinen tabakada bulunan kovalent bağlarla bağlanmış yağ asitleri kısmen parçalanmakta ve tüm bunların sonunda yün liflerinin

hidrofilliği, boyanabilirliği ve basılabilirliği artmaktadır (Karahan, 2007). Tüm bu faktörler nedeniyle, enzimatik işlemin etkinliği plazma ön işlemi ile artmaktadır.

Tek başına enzimatik işlemle yapılan çekmezlik değerlerine bakıldığında elde edilen değerlerin plazma+enzim işlemi sonunda elde edilenlerden daha düşük çıktığı görülmektedir. Diğer yandan tek başına plazma işlemi gerek tek başına kitosan gerekse enzimatik işleme göre yünlü kumaşlara daha iyi çekmezlik kazandırmıştır. Bu nedenle, enzim + plazma birarada etkisi ile boyut değişimi büyük ölçüde azalma göstermiştir. Plazma açısından, özellikle 15 pasaj+enzim işlemi en iyi sonucu vermiştir.

Kitosan aplikasyonu öncesi plazma ön işlemi yapılması ile aktifleşen yüzeyde oluşan anyonik gruplar sayesinde katyonik karakterdeki kitosan da lif yüzeyine daha sağlam bağlarla ve daha homojen şekilde bağlanabilmektedir.

Plazma (15 pasaj), ardından enzim (2 g/l) ve son olarak kitosan (% 1 HMW) ile işlem gören yün lifleri yukarda bahsedilen etkilerin sinerjisi sonucunda, iki yıkama sonunda hedeflenen değer olan % 8'e ulaşılabilmiştir.

Çizelge 9.18. Yünlü kumaşların patlama mukavemeti değerleri

İşlem	Patlama Mukavemeti (kPa)
İşlemsiz	531,7
Enzim (2 g/l)	506,2
Plazma	527,5
Plazma + Enzim	493,9
Kitosan (% 1 LMW)	540,5
Kitosan (% 1 MMW)	545,2
Kitosan (% 1 HMW)	548,3

Enzim + % 1 LMW Kitosan	514,6
Enzim + % 1 MMW Kitosan	517,3
Enzim + % 1 HMW Kitosan	520,2
Plazma + % 1LMW Kitosan	539,7
Plazma + % 1MMW Kitosan	540,8
Plazma + % 1HMW Kitosan	542,9
Plazma + Enzim + % 1 LMW Kitosan	500,8
Plazma + Enzim + % 1 MMW Kitosan	503,5
Plazma + Enzim + % 1 HMW Kitosan	507,3

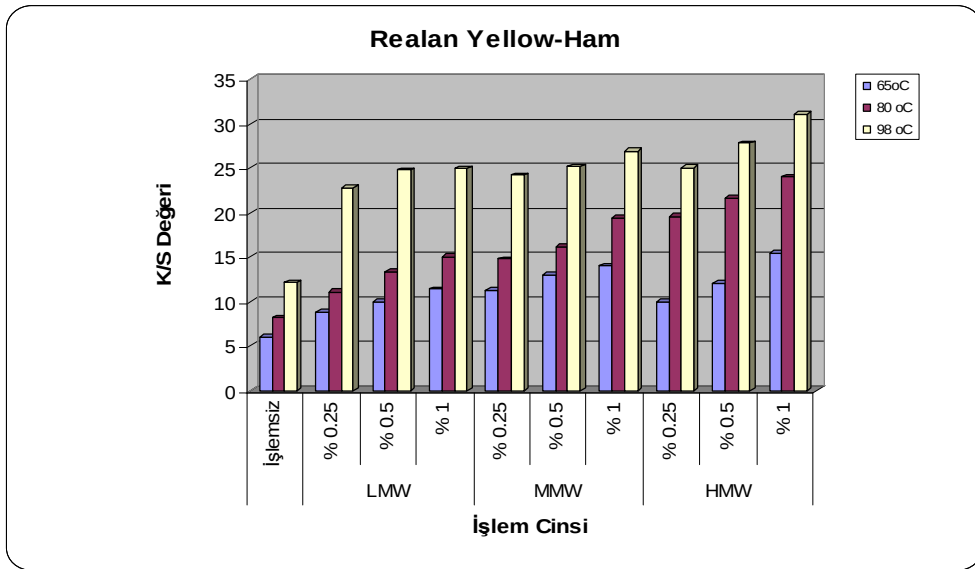
Mukavemet açısından değerlendirilirse, kitosanın mukavemet kaybını belli ölçüde kompanse ettiği görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, enzim ve plazma ile modifikasyona uğramış yüzeylerin mukavemet kaybının, kitosan ard aplikasyonu ile giderildiği görülmektedir. Mukavemet kaybı en fazla enzimatik işlem sonun da ortaya çıktığı için, özellikle enzimatik işlem sonrası meydana gelen mukavemet kaybının, kitosan ile işlem sonrasında mukavemetin belli bir miktarda daha fazla önem taşımaktadır. Bu durum, Çizelge 9.20'deki sonuçlardan da görülmektedir.

9.3. YÜNLÜ KUMAŞLARLA YAPILAN BOYAMALAR

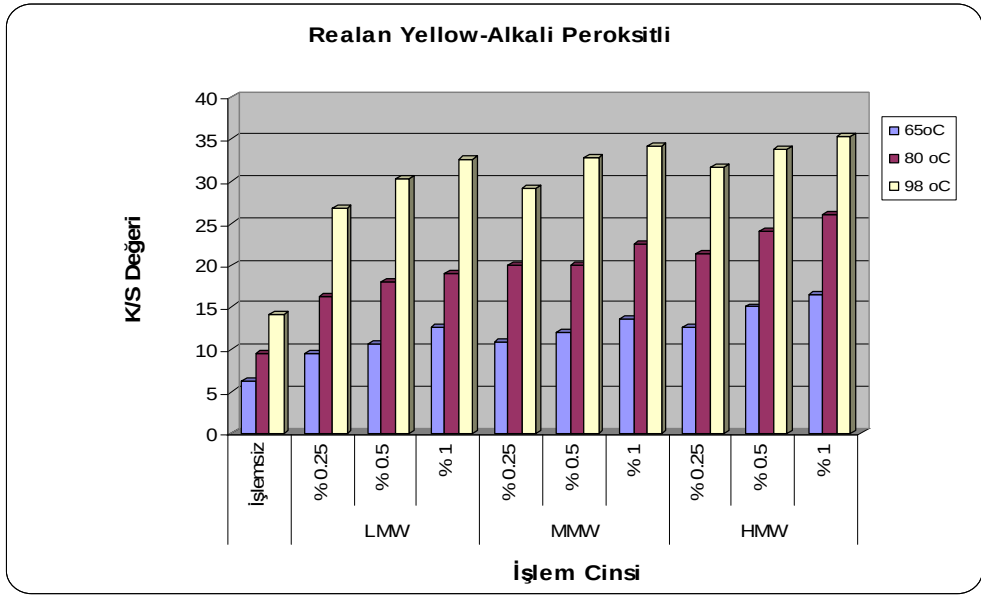
Kitosan, literatür özetleri bölümünde de belirtildiği gibi, yünlü mamullerin boyanmasında renk verimini arttırıcı yönde etki etmektedir. Bunun nedeni, yünün yapısında bulunan amin gruplarına ilaveten kitosanın amin gruplarının da eklenmesiyle boyananın bağlanabileceği grupların artmasının sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Boyama denemelerinde, ilk olarak reaktif boyarmaddeler kullanılmıştır. Reaktif boyarmadde olarak, Realan Yellow RC Granulat % 150, Realan Rot G ve Realan Blau RC boyarmaddeleri ile % 2'lik boyama yapılmıştır.

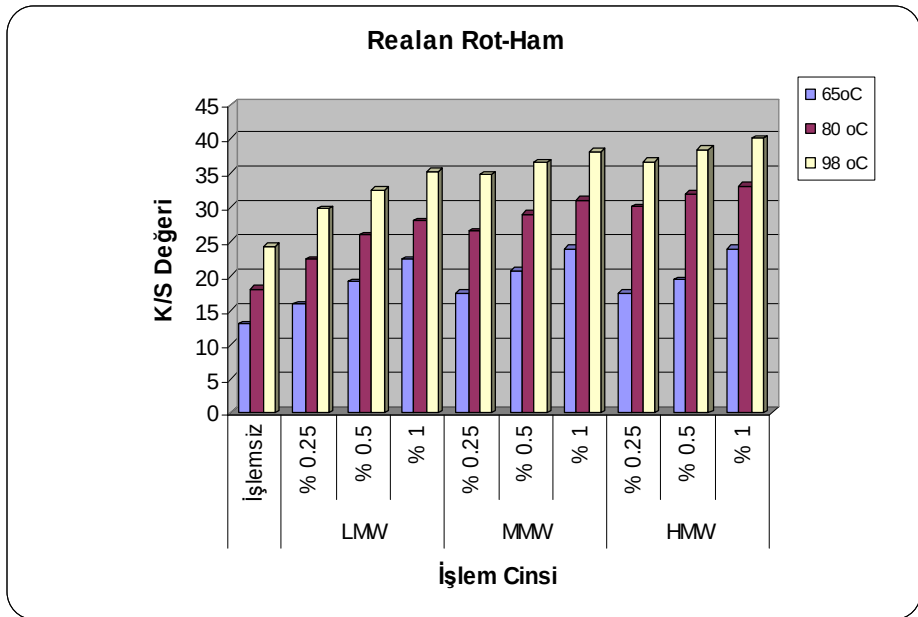
Boyut değişimine kitosan ve diğer ön işlemlerle kombinasyonlarına ilişkin yapılan denemelerde, peroksit ön işlemlerinden alkali ortamda 1 saat süreyle yapılan en iyi sonucu vermiştir. Bu nedenle, ham kumaşlar ile boyama deneylerinde alkali ortamda peroksitle ön işlemi gören ve ardından kitosan ile emdirilen yünlü kumaşların boyama davranışları incelenmiştir.



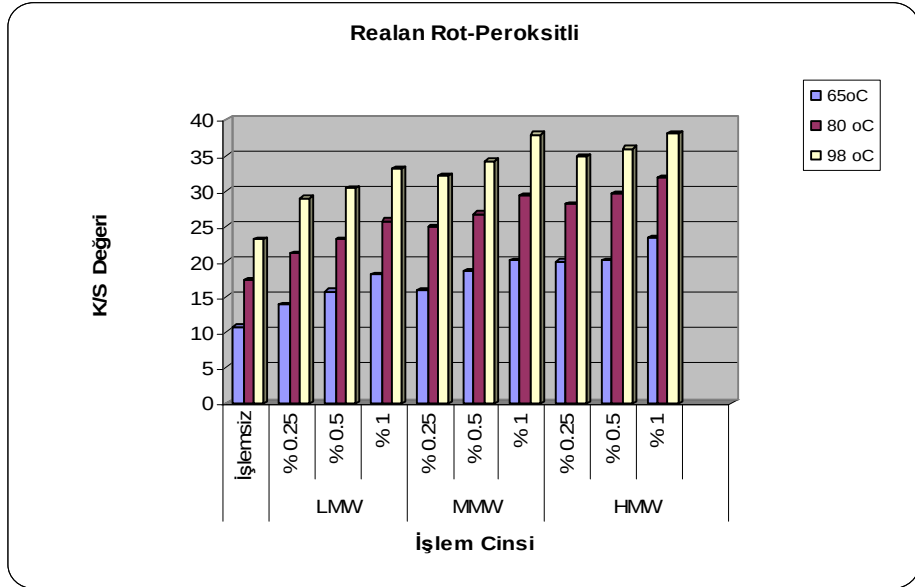
Şekil 9.9. Realan Yellow RC ile Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri



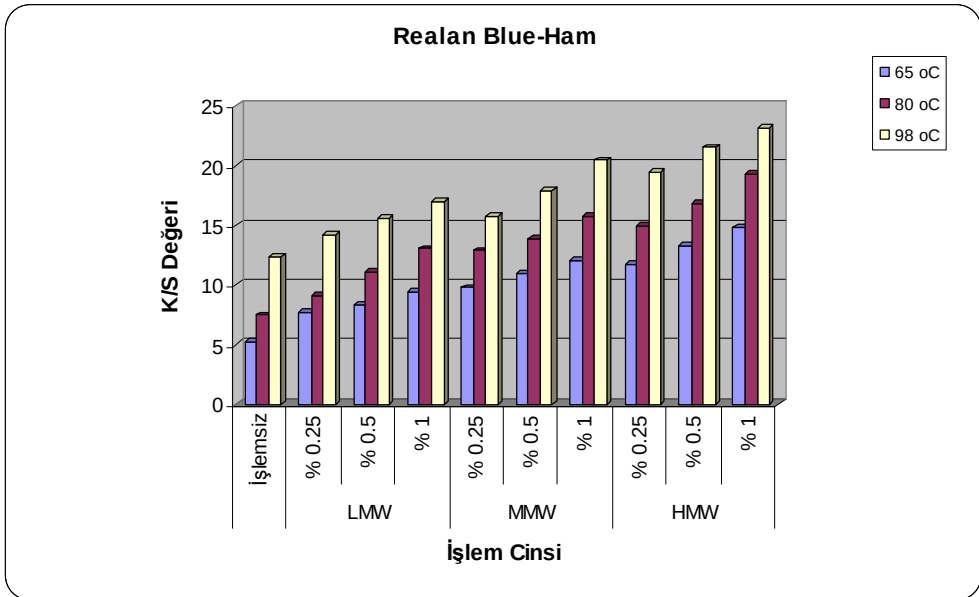
Şekil 9.10. Realan Yellow RC ile Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri



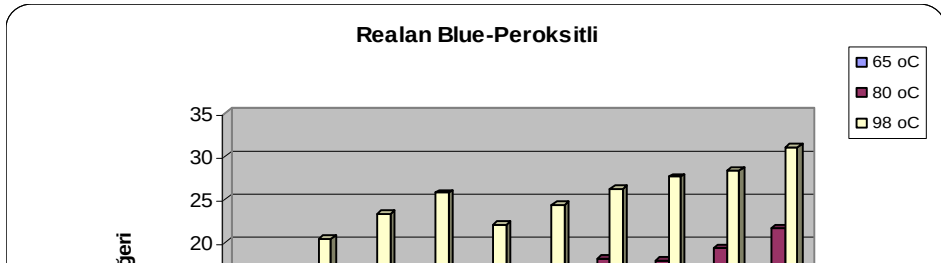
Şekil 9.11. Realan Rot G ile Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri



Şekil 9.12. Realan Rot G ile Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri

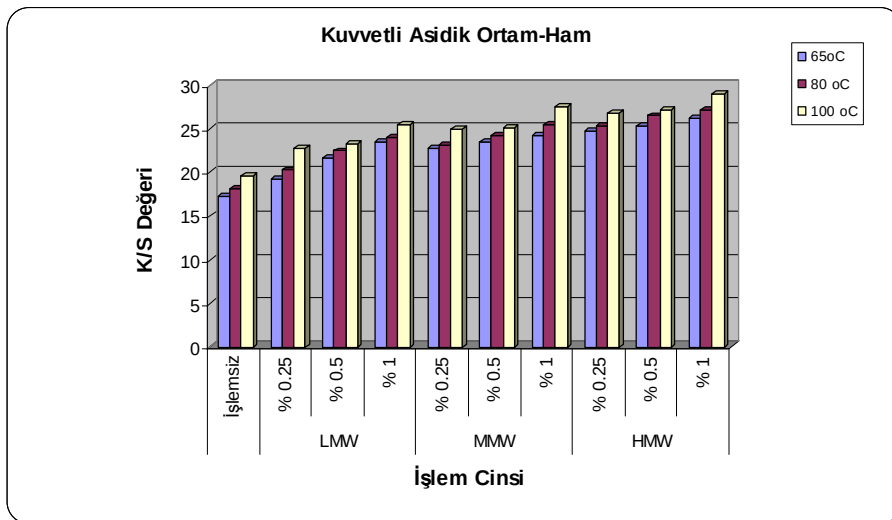


Şekil 9.13. Realan Blue RC ile Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri

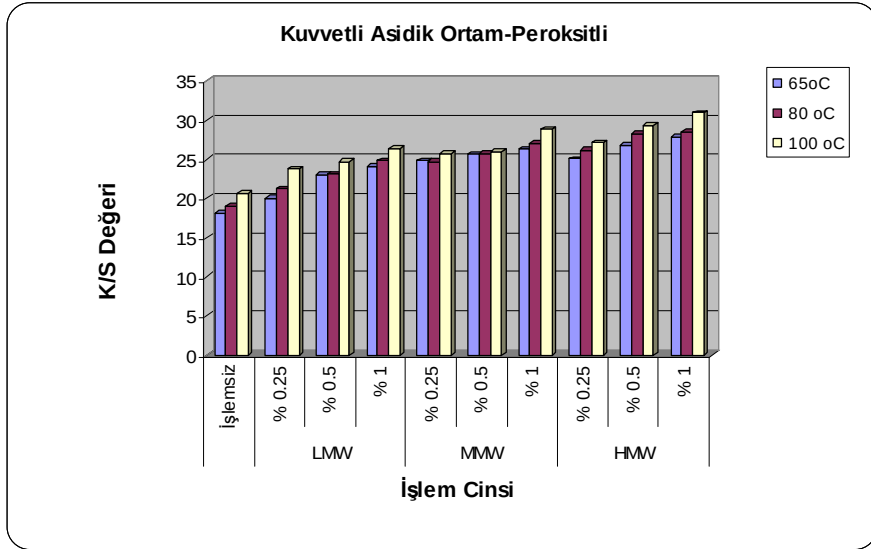


Şekil 9.14. Realan Blue RC ile Boyanmış Peroksit Ön İşlemlili Yünün Renk Verimi Değerleri

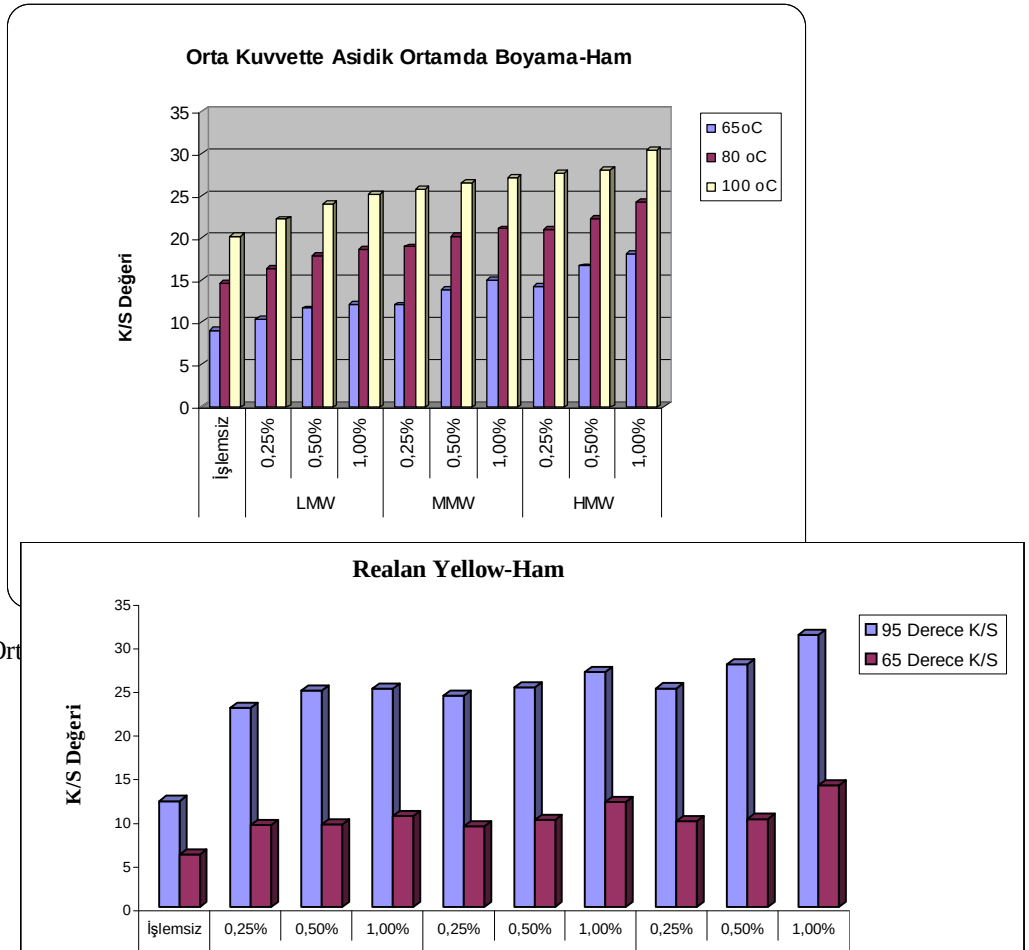
Denemelere, asit boyarmaddeler ile devam edilmiştir. Boyarmadde olarak; Telon Blau BRL (pH 2-3), Telon Blau AFN (pH 4-5) ve Supranol Rot BL 01 (pH 6-7) kullanılmıştır.



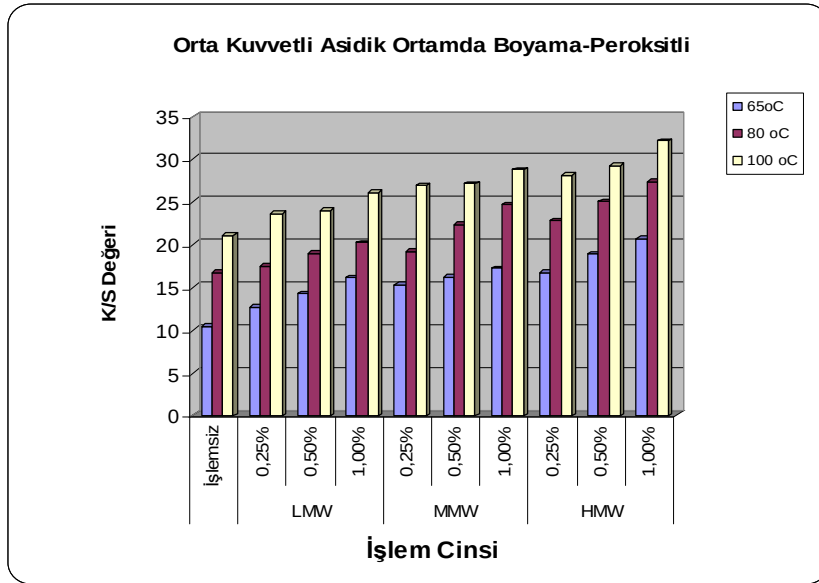
Şekil 9.15. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri



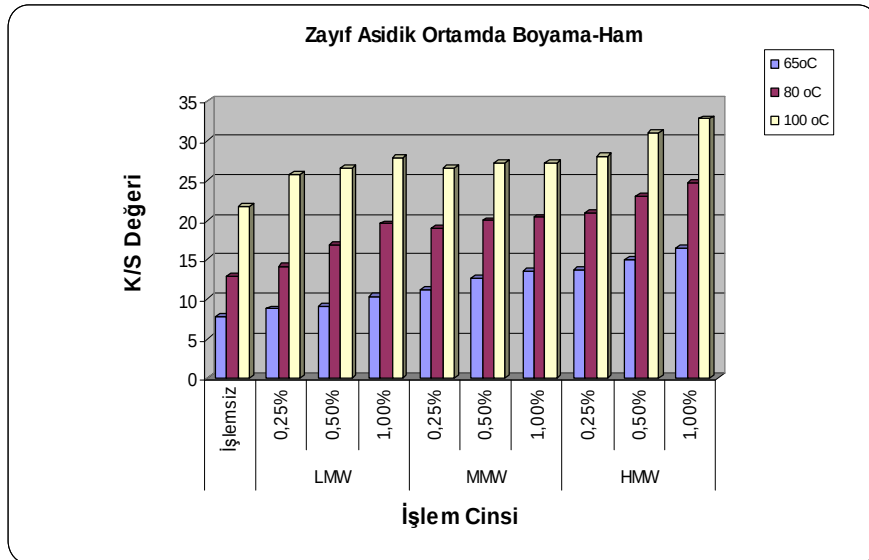
Şekil 9.16. Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Peroksit Ön İşlemli Yünün Renk Verimi Değerleri



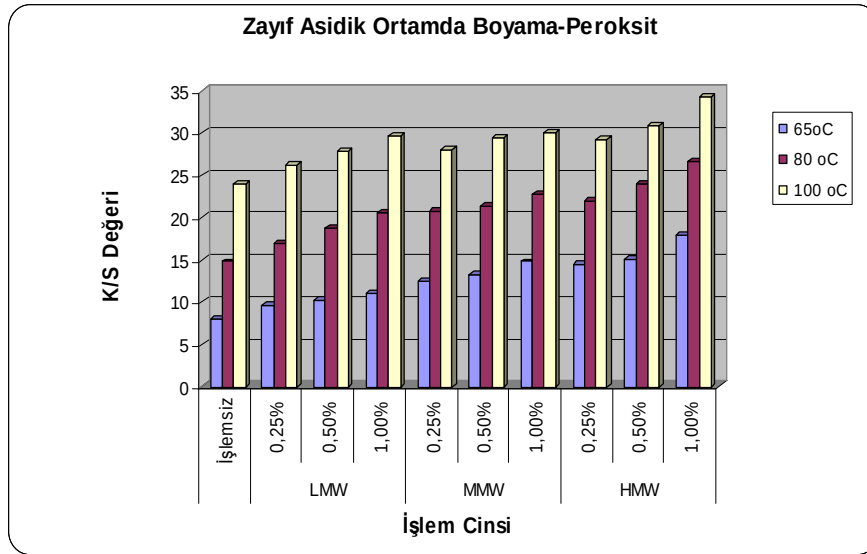
Şekil 9.17. Ort



Şekil 9.18. Orta Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Peroksit Ön İşlemlili Yünün Renk Verimi Değerleri



Şekil 9.19. Zayıf Kuvvetli Asidik Ortamda Boyanmış Ham Yünün Renk Verimi Değerleri



Şekil 9.20. Zayıf Asidik Ortamda Boyanmış Peroksit Ön İşlemlili Yünün Renk Verimi Değerleri

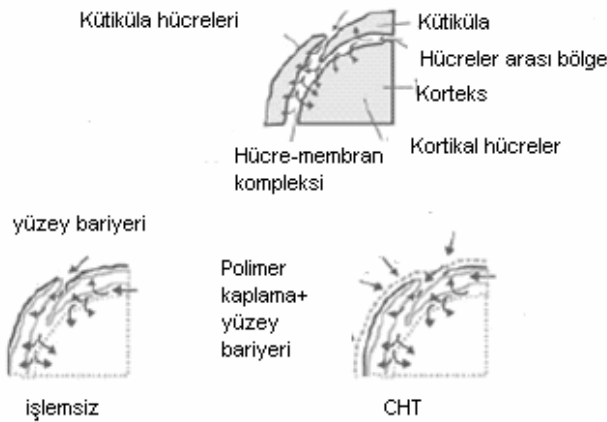
Tüm boyarmadde grupları için kitosanın molekül ağırlığı arttıkça K/S değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artış her kitosan tipi için geçerli olmakla beraber, kitosan tipleri arasında belirgin bir farklılık ortaya çıkmamıştır. Molekül büyüklüğü arttıkça, yün liflerine bağlanan amin grubu (asidik ortamda amonyum gruplarına dönüşecek) sayısı da artmaktadır. Reaktif boyamada etkili olan kovalent bağlanma amin grubu üzerinden gerçekleşeceği için buna bağlı olarak renk verimi de artış göstermektedir. Bu durum Şekil 9.9- 9.14'den de görülmektedir. Genel olarak incelendiğinde renk verimindeki artış şu şekilde sıralanmaktadır: Reaktif > dinkleme > orta kuvvetli asidik ortamda boyama > egaliz tipi boyarmaddeler.

Egaliz tipi boyarmaddeler bilindiği gibi küçük moleküllü boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerin lifler tarafından alınma ve boyama yeteneği yüksek olduğundan kitosan aplikasyonu gibi bir ön işlemin etkisinin belirgin olmaması

beklenen bir sonuçtur. Zayıf asidik ortamda boyayan boyarmaddeler ise, büyük moleküllü olup lifler tarafından alınması ve boyanması diğer tip boyarmaddelere oranla daha zordur. Bu nedenle, özellikle egaliz tipi boyarmaddelerle kıyaslandığında, amin grubu sayısındaki artışın boyamaya etkisi daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Alkali peroksit ön işlemi, disülfür köprülerini kopartarak yüzeydeki sisteik asit miktarını (anyonik grupları) artırmasının yanında yün liflerinden yağı bir miktar daha uzaklaştıracağı için kitosan bağlanmasını artırmaktadır. Bu nedenle ham yünle kıyaslandığında renk veriminde bir miktar daha fazla artış gözlenmektedir.

Boyamalar 100°C, 80°C ve 65°C olarak üç sıcaklıkta yapılmıştır. Bilindiği gibi, liflere boyarmadde difüzyonunun gerçekleşmesi için sıcaklık önemli bir parametredir. Egaliz tipi boyarmaddelerden dinkleme tipi boyarmaddelere gidildikçe sıcaklığın etkisi daha da belirginleşmektedir. Dinkleme tipi boyarmaddelerin molekül büyüklüğü daha fazla olduğundan, diğer tip boyarmaddelere göre boyama için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç bulunmaktadır. Tüm boya tipleri için normal boyama sıcaklığında işlemsiz yünde elde edilen K/S değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılabilir. Bunun nedeninin, yukarıda da bahsedildiği gibi, kitosanın amin gruplarının amonyum gruplarına dönüşmesinden kaynaklandığı ve bu şekilde renk verimine katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

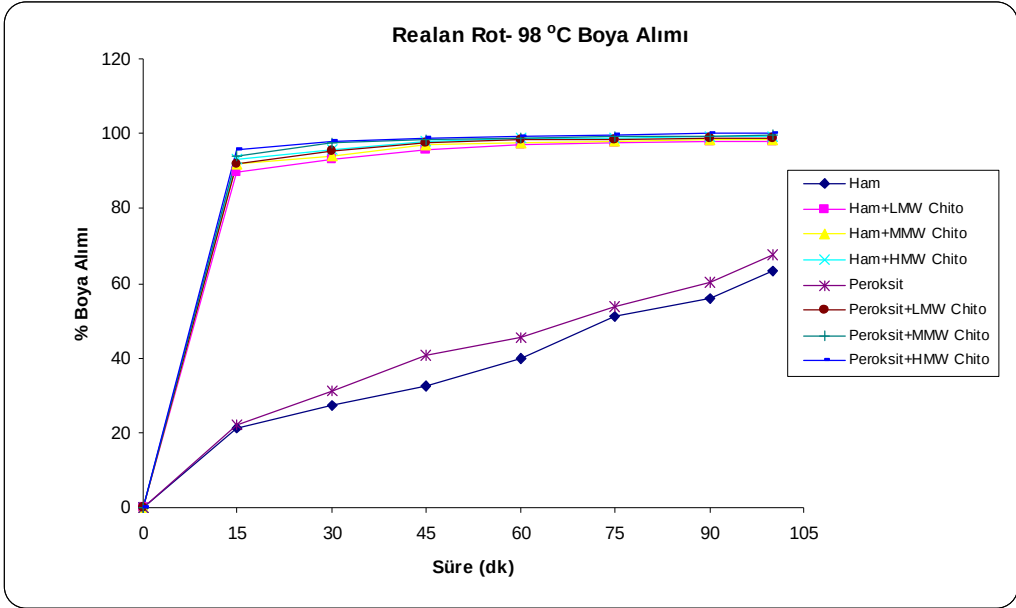


Şekil 9.21 . Kitosanın yün liflerini boyama mekanizması

İşlemsiz yün lifinde, yüzey bariyeri nedeniyle boyarmadde life pulcuklar arasından difüzyon yoluyla girmektedir. Boyarmadde ilk olarak pulcukların uç kısımlarından başlamak üzere hücreler arasından girerek yavaş yavaş lif içerisine doğru ilerlemektedir. Bununla birlikte, kitosan işlemlili yün lifleri üzerinde, boyarmaddenin bağlanabileceği amin grubu sayısı, işlemsiz liflere göre daha fazla olduğu için, aynı miktar boyarmadde ile daha koyu renkte boyanmaktadır. Diğer yandan, lif yüzeyinde bulunan kitosan, boyamanın sonraki adımlarında boyarmadde migrasyonunu belirgin bir biçimde destekleyeceği için lif yapısına daha fazla miktarda boyarmadde yerleşmektedir.

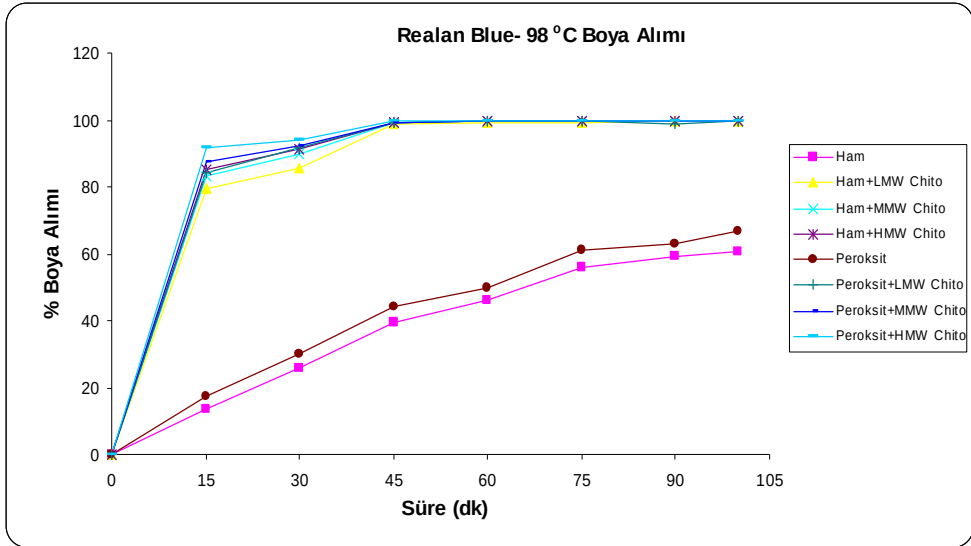
Genel anlamda kitosan boya alımını ve bağlamasını arttırmakta ve life boyarmadde penetrasyonunu hızlandırmaktadır. Boyarmaddenin bağlanması sadece lif yüzeyinden başlayarak gerçekleşmemekte, boyamanın ileriki adımlarında kitosandan zamanla lif içerisine göç eden boyarmaddelerden de buna katkıda bulunmaktadır.

Aşağıdaki çizelgelerde, farklı sıcaklıklarda (98 °C ve 65 °C) boyama sırasında kitosanın boya alım eğrileri görülmektedir.



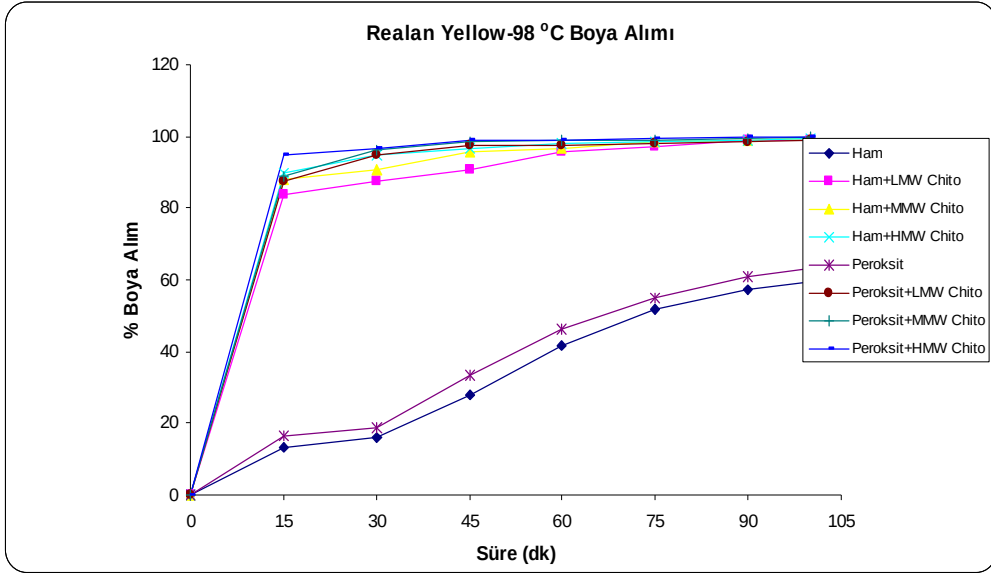
Şekil 9.22. Realan Rot G ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (95 °C)

Realan Rot G boyarmaddesi ile boyanan kumaşların boya alım eğrilerine bakıldığında, ham kumaş ile peroksit ön işlemlili kumaşlar için 50 °C civarında yaklaşık % 20'lik boya alımı gerçekleşmiştir. Ön işleme bağlı olmaksızın kitosan uygulanan kumaşlar ise yarım saat sonunda boya alımının büyük kısmı gerçekleşmekte ve yaklaşık 45 dakika sonunda boya alımı % 90'ın üzerine çıkmaktadır.



Şekil 9.23. Realan Blue RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (98 °C)

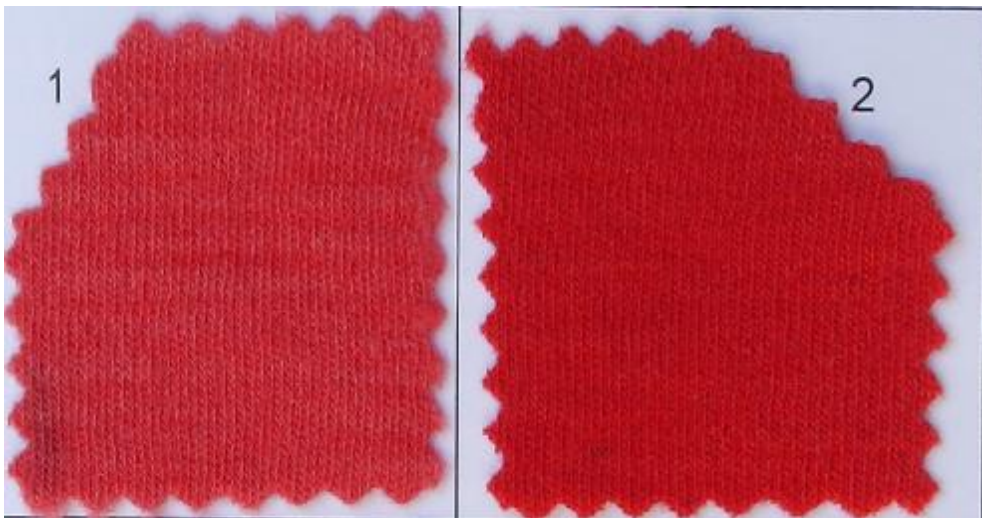
Realan Blue RC boyarmaddesi ile yapılan boyama sırasında, ham kumaş ile peroksit ön işlemlili kumaşlar başlangıçta düşük miktarda boya alımı davranışı gösterirken, kitosanl işlemlili kumaşlar 50 dakika sonrasında % 85 üzerine boya alım seviyesine ulaşmıştır. Bu boyarmadde için de, benzer şekilde kitosan öncesi yapılan peroksit ön işlemlili boya alım miktarı bakımından büyük fark göstermemiştir.



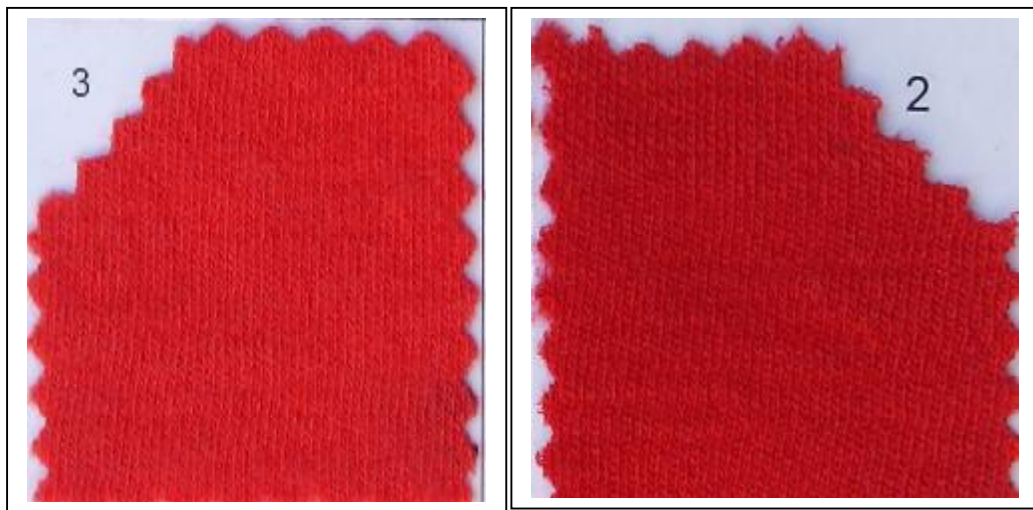
Şekil 9.24 Realan Yellow RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (98 °C)

Realan Yellow RC boyarmaddesi ile yapılan boyama sırasında, ham kumaş ile peroksit ön işlemlili kumaşlar başlangıçta düşük miktarda boya alımı davranışı gösterirken, kitosanla işlem gören yünlü kumaşlar, 50 dakika sonrasında % 85 üzerine boya alım seviyesine ulaşmıştır. Bu boyarmadde için de, benzer şekilde kitosan öncesi yapılan peroksit ön işlemi boya alım miktarı bakımından büyük fark göstermemiştir.

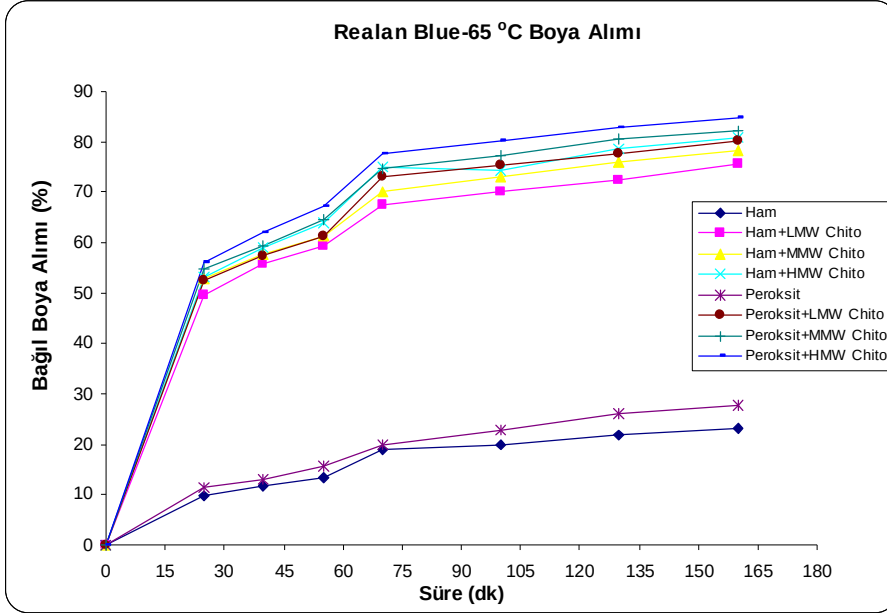
98 °C'de yapılan boyamalarda, tüm boyarmaddeler için boyamanın başlangıç sıcaklığı olan 50 °C'de kitosan işlemlili kumaşlar işlemsiz kumaşlara göre daha büyük miktarda boyayı almışlardır. Boyama sonrası kitosan işlemlili kumaşlar incelendiğinde, hızlı alıma karşın herhangi bir düzgünsüzlük gözlenmemiştir (Şekil 9.20-9.21).



Şekil 9.25 . Realan Rot G ile Boyanan Ham (1) ve ham+kitosan işlemlili (2) kumaşlar
(65 °C)

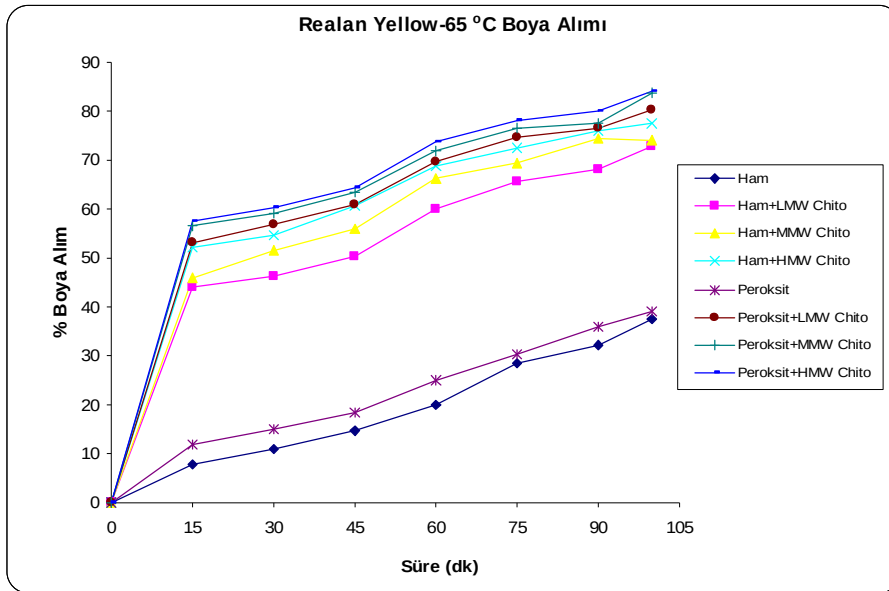


Şekil 9.26 Realan Rot G ile Boyanan peroksit ön işlemlili (3) ve peroksit+kitosan işlemlili (2) kumaşlar
(98 °C)



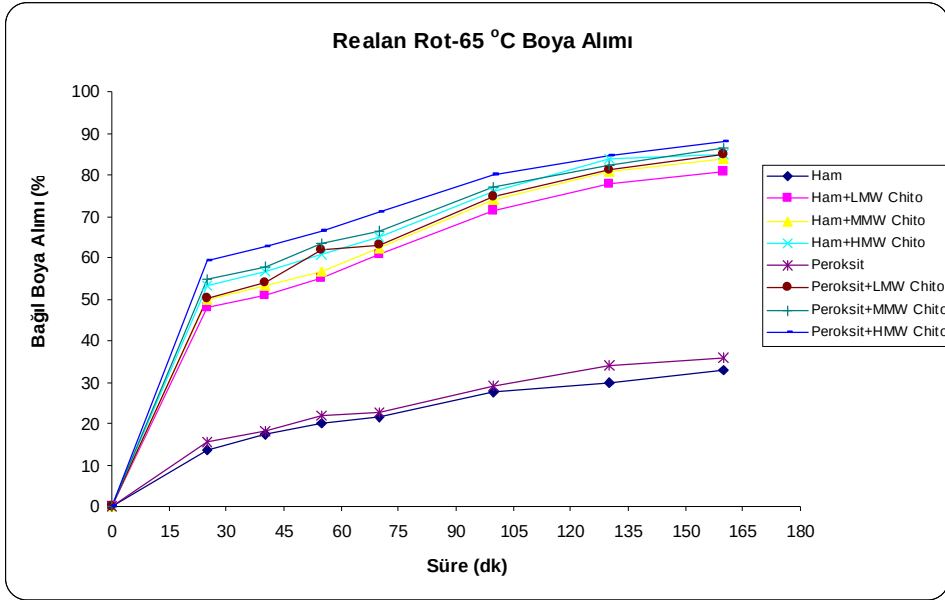
Şekil 9.27 Realan Blue RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (65 °C)

Realan Blue RC boyarmaddesi ile boyanan kumaşların boya alım eğrilerine bakıldığında, ham kumaş ile peroksit ön işlemlili kumaşlar boyama başlangıcında düşük boya alımı gerçekleşmektedir. Yukarıdaki çizelge incelendiğinde 65 °C’de boyama sonunda, boya alımının % 80-90 arasında tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 9.28 Realan Yellow RC ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (65 °C)

Realan Rot G boyarmaddesi ile 65 °C’de boyanan kumaşların boya alım eğrilerine bakıldığında, 95 °C’dekine benzer davranış gösteriştir. ham kumaş ile peroksit ön işlemlili kumaşlar için 50 °C civarında yaklaşık % 20’lik boya alımı gerçekleşmiştir. Ön işleme bağlı olmaksızın kitosan uygulanan kumaşlar ise yarım saat sonunda boya alımının büyük kısmı gerçekleşmekteve yaklaşık 45 dakika sonunda boya alımı % 90’ın üzerine çıkmaktadır.



Şekil 9.29 Realan Rot G ile Boyanan Kumaşların Boya Alım Grafiği (65 °C)

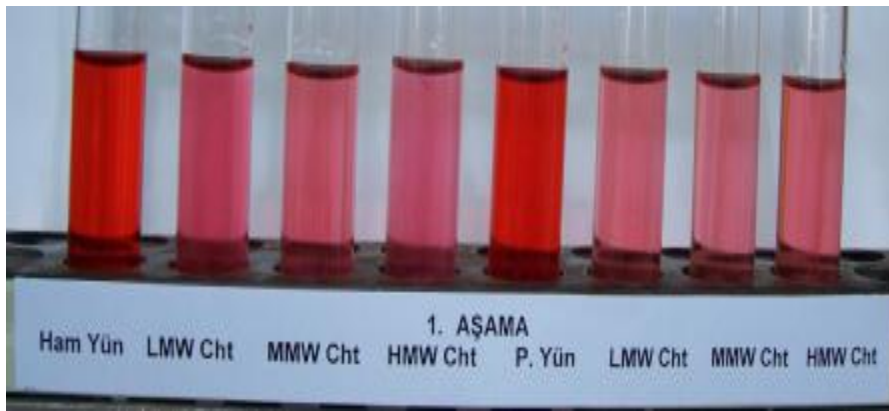
Realan Rot G boyarmaddesi ile boyama da diğer boyarmaddelere benzer boya alımı elde edilmiştir. Ancak boya alım miktarı açısından değerlendirildiğinde en fazla boya alımının Rot G ile elde edilmiştir. Kitosanın molekül ağırlığının artması ile birlikte boya alım miktarı ve renk verimi de artış göstermiştir.

Boya alım değerleri açısından değerlendirilirse, boyama süresinin kısaldığı görülmektedir. 98 °C’de yapılan boyamada özellikle sıcaklığın artması ile birlikte boya alımı kısa sürede tamamlanmaktadır. Böylece, aynı renk verimine daha kısa sürede ulaşılabilir.

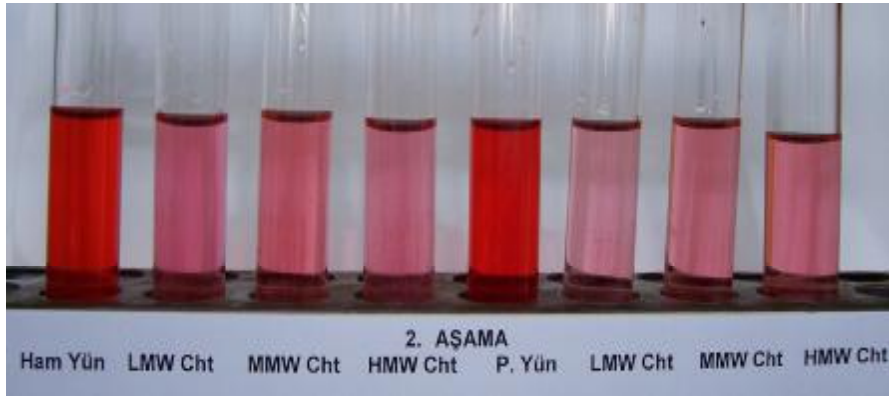
65 °C’de ise, ham yün ve sadece peroksit ön işlemlili yünle kıyaslandığında, boya alımının düşük olduğu görülmektedir. Kitosan işlemlili kumaşlar ise aynı süre içinde daha fazla miktarda boya almaktadır. Boya alımındaki belirgin farklılık, yukarıdaki çizelgelerden de görülebilmektedir. Söz konusu durum, ham yünde ve

peroksit ön işlemlili yünde benzer davranışlar göstermiştir. Ancak boya alımı miktarı bakımından ön işlemin çok büyük bir fark yaratmadığı görülmektedir.

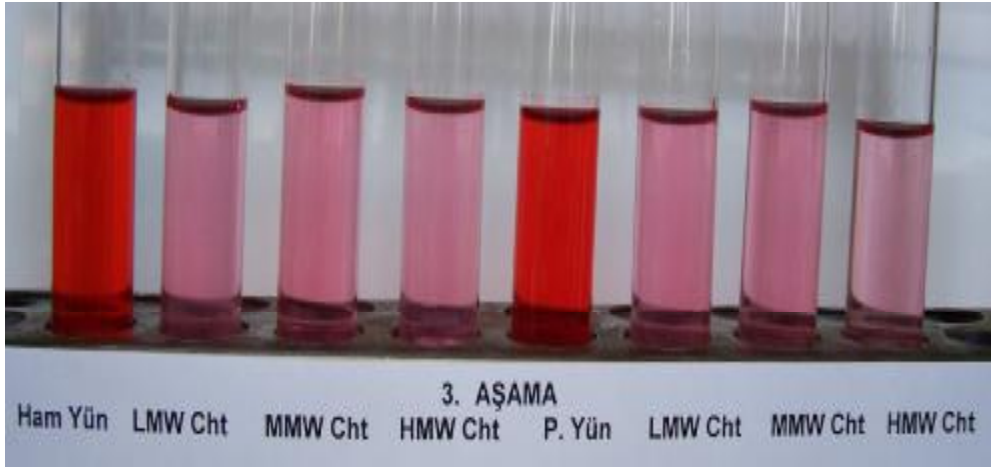
Boya alım değerlerini desteklemek amacıyla absorbands değerleri ölçülen numunelerin boya flottelerinin, belli aralıklarda alınmak üzere flottelerinin resimleri çekilmiştir. Realan Rot G boyarmaddesine ait resimler aşağıda verilmektedir:



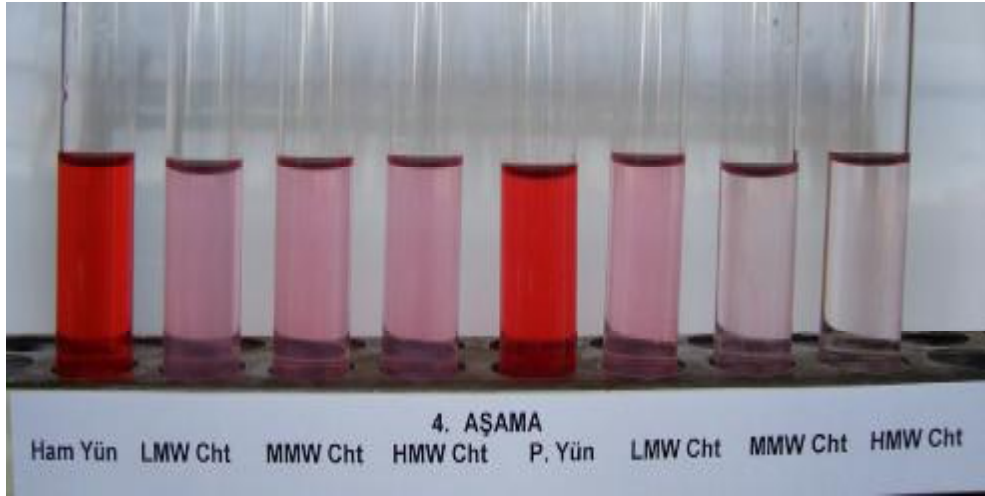
Şekil 9.30 Realan Rot Boya Alım Grafiği (15. dakika)



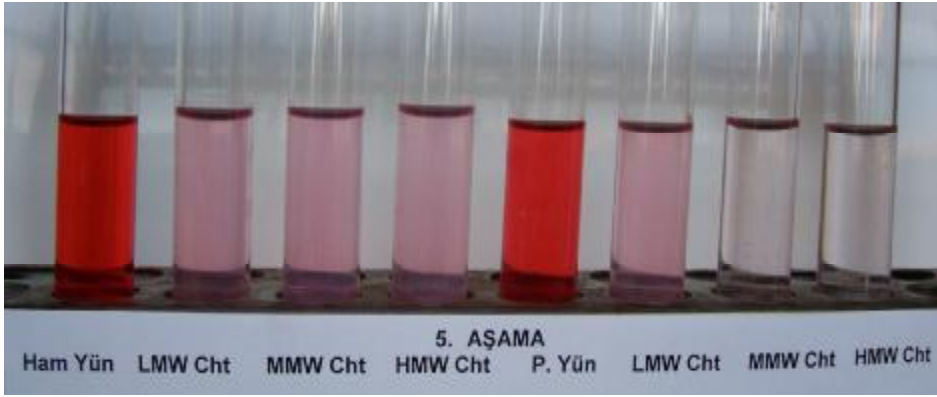
Şekil 9.31 Realan Rot Boya Alım Grafiği (30. dakika)



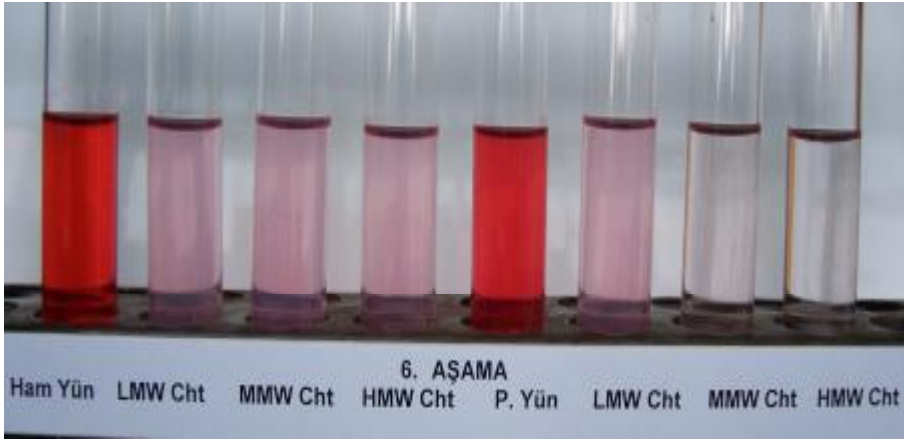
Şekil 9.32 Realan Rot Boya Alım Grafiği (45. dakika)



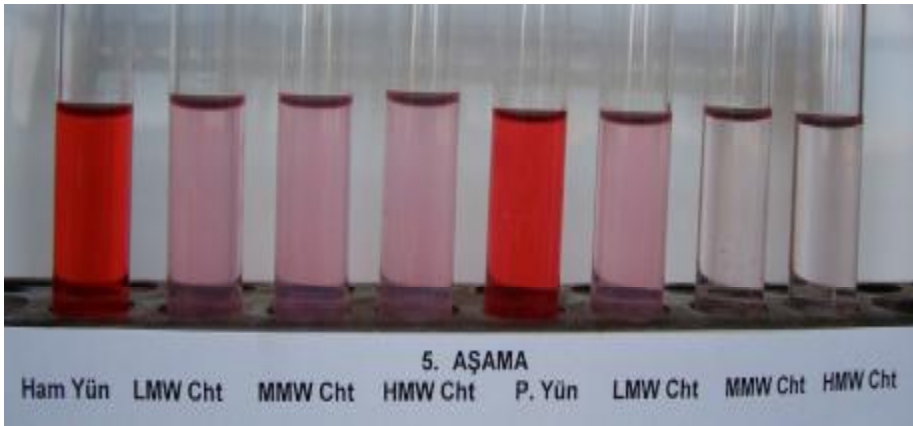
Şekil 9.33 Realan Rot Boya Alım Grafiği (60. dakika)



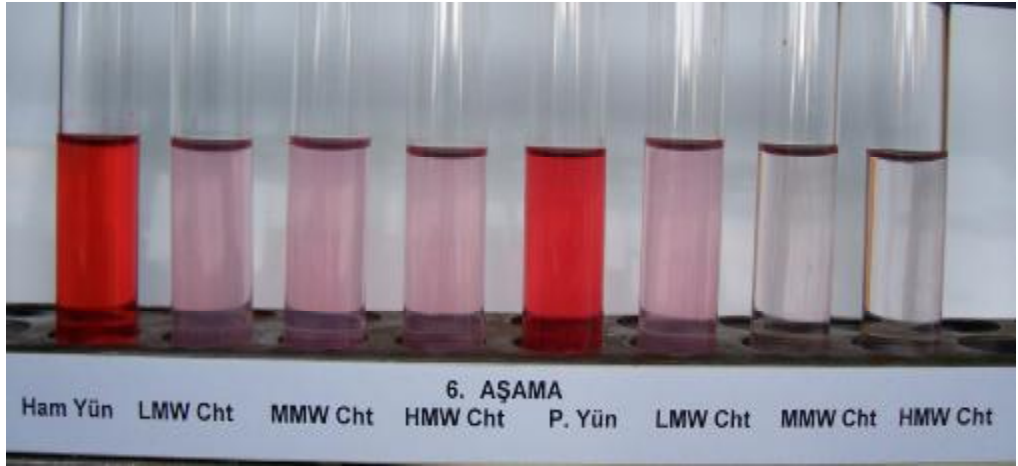
Şekil 9.34 Realan Rot Boya Alım Grafiği (75. dakika)



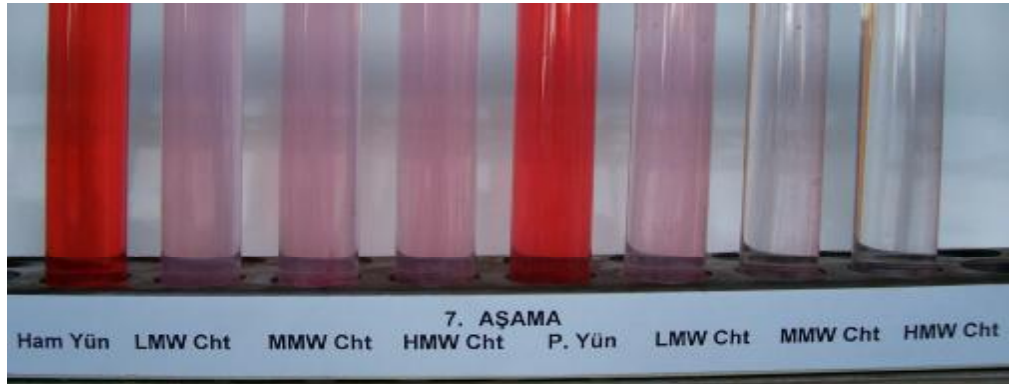
Şekil 9.35 Realan Rot Boya Alım Grafiği (90. dakika)



Şekil 9.36. Realan Rot Boya Alım Grafiği (105. dakika)



Şekil 9.37 Realan Rot Boya Alım Grafiği (120. dakika)



Şekil 9.38 Realan Rot Boya Alım Grafiği (135. dakika)

Yukarıdaki şekillerde gösterilen çözeltilerinin renkleri incelendiğinde, ham ve alkali peroksit ön işlemlili yünlü kumaşların boya alımları kitosan aplikasyonu sonunda büyük miktarda boyarmaddeyi yapısına almıştır.

Çizelge 9.19. Realan Yellow RC ile boyananl kumaşların yıkama haslığı değerleri

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 LMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 LMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 LMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 MMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 MMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 MMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 HMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 HMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 HMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4

Çizelge 9.20. Realan Blau RC ile boyananl kumaşların yıkama haslığı değerleri

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 LMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 LMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 LMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 MMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 MMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 MMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 HMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 HMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 HMW Kitosan		4-5	4-5	4-5	5	5	4-5

Çizelge 9.21 Realan Rot G ile boyanan kumaşların yıkama haslığı değerleri

İşlem	Renk	Akma					
	Değişimi	Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 LMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 LMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 LMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 MMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 MMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 MMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,25 HMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 0,5 HMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4-5
% 1 HMW Kitosan	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	4

Çizelge 9.22. Realan Yellow RC ile boyanan kumaşların sürtünme haslığı değerleri

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	5	4-5
% 0,25 LMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 LMW Kitosan	5	4-5
% 1 LMW Kitosan	5	4-5
% 0,25 MMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 MMW Kitosan	5	4-5
% 1 MMW Kitosan	5	4-5
% 0,25 HMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 HMW Kitosan	5	4
% 1 HMW Kitosan	5	4

Çizelge 9.23 Realan Rot G ile boyanan kumaşların sürtünme haslığı değerleri

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	5	4-5
% 0,25 LMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 LMW Kitosan	5	4-5
% 1 LMW Kitosan	5	4-5
% 0,25 MMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 MMW Kitosan	5	4-5
% 1 MMW Kitosan	5	4-5
% 0,25 HMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 HMW Kitosan	5	4
% 1 HMW Kitosan	5	3-4

Çizelge 9.24 Realan Blau RC ile boyanan kumaşların sürtünme haslığı değerleri

İşlem	Sürtme Haslığı	
	Kuru	Yaş
İşlemsiz	5	4-5
% 0,25 LMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 LMW Kitosan	5	4-5
% 1 LMW Kitosan	5	4-5
% 0,25 MMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 MMW Kitosan	5	4-5
% 1 MMW Kitosan	5	4-5
% 0,25 HMW Kitosan	5	4-5
% 0,5 HMW Kitosan	5	4
% 1 HMW Kitosan	5	3-4

10. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Doğal bir biyopolimer olan kitosan, tüm sektörlerde olduğu gibi tekstilde de geniş kullanım alanına sahiptir. Biyolojik olarak uyumluluğu, canlılara karşı toksik özellikte olmaması, Kitosanın antibakteriyel etkinliği, yün liflerinde keçeleşmezlik ve boyanabilirlik etkileri üzerine yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

Antimikrobiyal etkinliği belirlemek amacıyla üç farklı molekül ağırlığındaki kitosan ile çeşitli konsantrasyonlarda (% 0.25, % 0.5 ve % 1) ve iki fiksaj sıcaklığında işleme sokulmuştur. Tek başına yapılan kitosan aplikasyonu sonucunda antibakteriyel etkinliğin en fazla 3 yıkamaya kadar dayanım gösterdiği belirlenmiştir. Çoklu yıkamalara karşı kitosanın antibakteriyel etkinliğini arttırmak amacıyla % 2, 4 ve 8'lik konsantrasyonlarda hazırlanan glutaraldehit ve DMDHEU ile işlem ardından bu etkinin geliştirildiği gözlenmiştir. *E. coli* bakterisine karşı 150 °C'de fiksaj sonrasında 5 yıkama sonunda % 86 olan etki 10 yıkama sonunda hala etkinliğini korumuştur. 160 °C'de fiksaj sonrasında kitosan tek başına % 99 etkiye sahipken 15 yıkama sonrasında % 87 oranında etkinliğini korumuştur. *S. aureus* bakterisine karşı ise 150 °C'de fiksaj sonrasında 10 yıkama sonunda % 70 antibakteriyellik göstermiştir. 160 °C'de fiksaj sonrasında bu etki % 79,4'e çıkmış ve 20 yıkama sonrasında % 68'e düşmüştür.

DMDHEU çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığında, 150 °C'de yapılan fiksaj ile *E. coli* bakterisine karşı 10 yıkama sonunda elde edilen etki % 78 civarında iken 15 yıkama sonunda % 63,6 olmuştur. 160 °C'deki fiksaj 15 yıkama sonunda bile % 85,4 'e düşmüştür. *S. aureus* ile 150 °C'de elde edilen etki 5 yıkama sonunda %

76,6; 10 yıkama sonunda % 67.4 oranındadır. Fiksaj sıcaklığının 160 °C'ye çıkartılmasıyla etki de artış göstermiş ve 15 yıkama sonunda % 83 olmuştur.

Genel anlamda değerlendirildiğinde, kitosanın moleköl ağırlığındaki artış ile antibakteriyel etki paralellik göstermiştir. Benzer durum kitosan konsantrasyonu için de elde edilmiştir. Glutaraldehit ve DMDHEU konsantrasyonlarındaki artış, fiksaj sıcaklığı ile birlikte kitosanın çoklu yıkamalara karşı dayanımını arttırmıştır. Mukavemet kayıplarının dikkate alınarak uygun konsnatrasyon seçimi yapılması önerilmektedir.

Kitosan, gram negatif bakterilere gram pozitif bakterilerden daha fazla bağlanmıştır. Bu durum iki şekilde açıklanabilmektedir: Birincisi: Gram negatif bakterilerin hücre duvarı daha hidrofıl yapıda olduğundan kitosanın bağlanabilirliği artmakta ve dolayısıyla antibakteriyel etki de artış göstermektedir.

Ancak bu durum tek başına yeterli olmamaktadır. Hücre duvarının gram negatif ve gram pozitif bakterilerin hücre duvarlarının karakteristik özellikleri ile de ilgili olabileceği düşünülmektedir. Gram negatif bakterilerin hücre duvarları ile gram pozitif bakterilerin hücre duvarları arasında yük dağılımı bakımından farklılıklar göze çarpmaktadır.

Gram negatif bakterilerin hücre zarı çok daha fazla negatif yüklü tür bulundurduğu için, gram pozitif bakterilere kıyasla daha fazla miktarda kitosanı bünyesine bağlayacağından antibakteriyel etkinlik çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Yün liflerine kitosan aplikasyonunun renk verimini incelemek üzere yapılan denemelerde asit (kuvvetli, orta ve zayıf) boyarmaddeleri ile reaktif boyarmaddeler denenmiştir. Tüm boyarmadde tiplerinde renk verimi üzerine olumlu yönde etki etmiştir. Bu etki, kitosanın molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Her üç tip kitosan için de bu artış geçerli olmakla beraber, aralarında çok belirgin bir farklılık ortaya çıkmamıştır. Molekül büyüklüğü arttıkça, yün liflerine bağlanan amin grubu (asidik ortamda amonyum gruplarına dönüşecek) sayısı da artmaktadır. Reaktif boyamada etkili olan kovalent bağlanma amin grubu üzerinden gerçekleşeceği için buna bağlı olarak renk verimi de artış göstermektedir. Genel olarak incelendiğinde renk verimindeki artış şu şekilde sıralanmaktadır: Reaktif > dinkleme > orta kuvvetli asidik ortamda boyama > egaliz tipi boyarmaddeler. Egaliz tipi boyarmaddeler bilindiği gibi küçük moleküllü boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerin lifler tarafından alınma ve boyama yeteneği yüksek olduğundan kitosan aplikasyonu gibi bir ön işlemin etkisinin belirgin olmaması beklenen bir sonuçtur. Zayıf asidik ortamda boyayan boyarmaddeler ise, büyük moleküllü olup lifler tarafından alınması ve boyanması diğer tip boyarmaddelere oranla daha zordur. Bu nedenle, özellikle egaliz tipi boyarmaddelerle kıyaslandığında, amin grubu sayısındaki artışın boyamaya etkisi daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır.

Boyamalar 100°C, 80°C ve 65°C olarak üç sıcaklıkta yapılmıştır. Bilindiği gibi, liflere boyarmadde difüzyonunun gerçekleşmesi için sıcaklık önemli bir parametredir. Egaliz tipi boyarmaddelerden dinkleme tipi boyarmaddelere gidildikçe sıcaklığın etkisi daha da belirginleşmektedir. Dinkleme tipi boyarmaddelerin molekül büyüklüğü daha fazla olduğundan, diğer tip boyarmaddelere göre boyama için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç bulunmaktadır. Tüm boya tipleri için normal boyama sıcaklığında işlemsiz yünde elde edilen K/S değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılabilir. Bunun nedeninin, yukarıda

da bahsedildiği gibi, kitosanın amin gruplarının amonyum gruplarına dönüşmesinden kaynaklandığı ve bu şekilde renk verimine katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Değişik sıcaklıklarda yapılan işlemler sonucunda, yün liflerinin normal boyama sıcaklığı olan 100 °C dışında 80 ve hatta 65 °C’de bile boyanabilmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca boya alım eğrileri incelendiğinde genellikle 1 saat sonunda boyarmaddenin tamamına yakınının alınabildiği görülmektedir. Bu durum, boyama süresinin yanında enerjiden de tasarruf anlamına gelmektedir.

Yün liflerinde yapılan boyut değişimi denemelerinde; ilk olarak kitosan ile yapılan denemelerde bir miktar düşüş elde edilmiştir. Bu etkinin yetersiz olduğu düşünülmüş, alkali peroksit, enzim ve plazma ön işlemleri uygulanmıştır. Yapılan denemeler sonunda tüm ön işlemler sonucunda hidrofilite artışı gözlenirken en büyük artış 200 W argon plazma işlemi sonunda elde edilmiştir. Boyut değişimine etkileri bakımında yağılan değerlendirme 2 yıkama sonunda alan çekmesi (%) üzerinden yapılmıştır. IWTO standardında belirtilen “machine-washable (makineda yıkanabilir)” bir ürün için belirlenmiş değerlere 200 W argon plazma+enzimatik işlem+ % 1 HMW kitosan işlemi sonucunda ulaşılabilmiştir. Atmosferik plazma işleminin sonunda meydana gelen aşındırma etkisi sonucunda lif yüzeyinde bulunan hidrofor tabakanın kısmen parçalanarak mikro çatlaklar ve oyuklar oluşmak, yüzeydeki pulcuklar kısmen aşındırılabilir. Bu işlemi izleyen enzimatik işlem, tek başına yapılan enzimatik işleme kıyasla enzimin etkinliğini arttırdığı plazma+enzimatik işlem kombinasyonu sonrası elde edilen boyut değişimi sonuçlarından görülebilmektedir. Plazma+enzim ardından kitosan aplikasyonuise yüzeyin üzerini daha homojen bir şekilde kaplayarak çekmezliği geliştirtirdiği

düşünülmektedir. Yünlü mamullerin çekmezliğini geliştirmek amacıyla yapılan ön işlem ve kombine işlemlerin lif yüzeyinde oluşturduğu etki SEM fotoğraflarından da açık bir şekilde görülebilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Agboh O.C., Qin Y., 1997, Chitin and Chitosan Fibers, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 8, p. 355-365.

Alpani, M., Johnson, F., Robinson, L.E., 1992, Antimicrobial activity of some chitosan derivatives, *Advances in Chitin and Chitosan*; p. 543–548.

Atav, R., Yurdakul, A., Arabacı, A., 2004, Tekstil Boyacılığında Kullanılan Sodyumklorür ve Sodyumsülfat Tuzlarının Reaktif Boyamadaki Performanslarının Karşılaştırılması Projesi, *TÜBİTAK Tekstil Araştırma Merkezi Projesi*.

Ayhan H., 2002, Kompozitler, Temmuz, *Bilim ve Teknik Dergisi*, p.11.

Bandyopadhyay, B.N., Sheth, G.N., Moni, M.M., 1989, Chitosan can cut salt use in reactive dyeing. *Int. Dyer*, 183 (11), p.39–42.

Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Fel, O., Peppas, N.A., Gurny, R., 2004, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57, p.19–34.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Bhattacharyya, N., Doshi, B.A., Sahasrabudhe, A.S., Mistry, P.R., 1993, Novel formaldehyde scavengers in resin finishing of cotton fabrics. **Am. Dyest. Rep.** 82 (3), p. 96–103.

Breier R., 2000, Rein enzymatische Antifilzausrüstung von Wolle nach dem Lanazym-Verfahren”, *Melliand Textilberichte*, 4.

Brugnerotto J., Desbrieres J., Heux L., Mazeau K., Rinaudo M., 2001, Overview on structural characterization of chitosan molecules in relation with their behavior in solution, *Macromol. Symposium*, 168, p.1-10.

Chen, C.S., Su, J.C., Tsai, G.J., 1998, Antimicrobial effect and physical properties of sulfonbenzoyl chitosan, *Advances in Chitin Science*, Vol. III, p. 278–282.

Cho Y.W., Chung S.H., Yoo G., Ko S. W., 1999, Water soluble chitin as a wound healing accelerator, *Biomaterials*, Vol. 20, p. 2139-2145.

Chung, Y., Su, Y., Chen, C., Jia, G., Wang, H., Wu, J.C., Lin, J., 2004, Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall, *Acta Pharmacol Sin*, July, 25, 7, p. 932-936.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Chung, Y.S., Kwang, K., Kim, J.W., 1998, Durable Press and Antimicrobial Finishing of Cotton Farbics with a Citric Acid and Chitosan Treatment, Textile Research Journal, 68 (10), p. 772-775.

Clark M. W., 1983, Glyoxal as a formaldehyde free Durable Press Reagent for Mild Curing Applications, March, p. 181-186.

Çalkı, Ş., Kılınç, B., 2004, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, Cilt: 21, Sayı: 1-2; p. 145-152

Davidson, R.S., Xue, Y., 1994, Improving the dyeability of wool by treatment with chitosan. J. Soc. Dyers Colour 110, p. 24-29.

De Rosa, A., Rossi, A., Affaitati, P., 1996, Process for the Preparation of Iodinated Biopolymers having Disinfectant and Cicatrizing Activity, and the Iodinated Biopolymers Obtainable Thereby, p. 99.

Dinesh, K.S, Alok, R.R., 2000, Biomedical Applications of Chitin, Chitosan, and Their Derivatives, J.M.S., Rev. Macromol. Chem. Phys., 40(1), p. 69-83.

Duman, S.S, Şenel, S., 2004, Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, Veteriner Cerrahi Dergisi, 10 (3-4), p. 62-72.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Dutta, P.K., Ravikumar, M.N.V., Varum, J.D., 2002, Chitin and Chitosan for Versatile Applications, Journal of Macromolecular Science Part C—Polymer Reviews, Vol. 42, No. 3, p. 307–354.

El-Tahlawy K.F., El-bendary M.A., Elhendawy A.G., Hudson S.M., 2005, The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, Carbohydrate Polymers, 60, p. 421-430.

El-Tahlawy, Kh.F., 1999, Utilization of citric acid-chitosan-sodium hypophosphite system for effecting concurrent dyeing and finishing. Colourage 46 (5), p. 21–26,34.

Eom S., 2001, Using Chitosan As an antistatic finish for polyester fabric, AATCC Review, 1(3), p. 57-60

Erra P., Molina, Jovic, D., Julia, M.R., Cuesta A., Tascon, J.M.D., 1999, Shrinkage Properties of Wool Treated with Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer, Textile Research Journal, v69, no11 p 811-15.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Fahmy H.M., Mohamed Z. E., Abo-Shosha M. H., Ibrahim N. A., 2004, Thermosole Cross-Linking of Chitosan and Utilization in the Removal of Some Dyes from Aqueous Solution, Polymer–Plastics Technology And Engineering, Vol. 43, No. 2, p. 445–462.

Fang, S.W., Li, C.F., Shih, D.Y.C., 1994, Antifungal activity of chitosan and its preservative effect on low-sugar candied kumquat., J. Food Protect., 56 (2), p.136–140.

Fessender, Oganik Kimya, 2004

Fouda, M.M., 2005, Use of Natural Polysaccharides in Medical Textile Applications, Doktora Tezi, Essen University.

Gerasimenko D.V., Avdienko I.D., Bannikova G.E., Zueva O.Y., Varlamov V.P., 2004, Antibacterial Effects of Water-Soluble Low Molecular Weight Chitosans on Different Microorganisms, Applied Biochemistry and Microbiology, Vol 40, No 3, p. 253-257.

Ghaouth,A.E., Arul,J., Asselin, A., Benhamou, N., 1992, Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological alterations in *Rhizopus stolonifer*. Mycol. Res., 96 (9), p. 769–779.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Guang, W.Y, 2002, The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, Ph.D. Thesis, Hong Kong Polytechnic University,.

Hasebe, Y., Kuwahara, K., Tokynaga, S., 2001, Chitosan hybrid deodorant agent for finishing textiles. AATCC Rev., 1 (11), p. 23–27.

Helander, I.M., Nirmiaho, L., Ahvenainen, R., Rhoades, J., Roller, S., 2001, Chitosan Disrupts The Barrier Properties of The Outer Membrane of Gram-Negative Bacteria, International Journal of Food Microbiology, 71, p. 235-244.

Hirano S., Zhang M., Nakagawa M., Miyata T., 2000, Wet spun chitosan-collagen fibers, their chemical modifications and blood compatibility, Biomaterials, Vol.21, p. 997-1003.

Hirano S., Hayashi H., 2003, Some fragrant fibers and yarns based on chitosan, Carbohydrate Polymers 54, p. 131-136.

Hirano S., Nagamura K., Zhang M., Kim K.K., Chung B.G., Yoshikawa M., Midorikawa T., 1999, Chitosan Staple Fibers and their chemical modification with some aldehydes, Carbohydrate Polymers 38, p. 293-298.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Holme, I., 2002, Change and Challenge in Wool Dyeing and Finishing, The 10 th International Wool Textile Research Conference.

Hsu, S.H., Whu, S.W., Tsai, C.L., Wu, Y.H., Chen, H.W., Hsieh, K.H., 2004, Chitosan as Scaffold Materials: Effects of Molecular Weight and Degree of Deacetylation, *Journal of Polymer Research* 11: p. 141–147.

Hu, S.G., Jou, C.H., Yang, M.C., 2002, Surface Grafting of Polyester Fiber with Chitosan and the Antibacterial Activity of Pathogenic Bacteria, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, p. 2977-2983.

Hwang, J.K., Kim, H-J., Yoon, S.J., Pyun, Y.R., 1998, Bactericidal activity of chitosan on E. coli., *Advances in Chitin Science*, Vol. III, p. 340–344.

Ilgaz S., Duran D., Mecit D., Başal G., Gülümser T., Tarakçıoğlu I., 2007, *Medikal Tekstiller*, *Tekstil Teknik Dergisi Şubat*, p. 138-162.

Jeon, Y.J., Park, P.J., Kim, S.K., 2001, Antimicrobial effect of chitooligosaccharides produced by bioreactor., *Carbohydr. Polym.*, 44, p.71–76.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Jeon, Y.J.; Kim, S.K., 2001, Effect of antimicrobial activity by chitosan oligosaccharide N-conjugated with asparagine. J. Microbiol. Biotechnol., 11 (2), p.281–286

Jocic D., Jovancic P., Petrovic Z., Bertran E., Navarro A., Julia M. R., Erra P., 2002, The Influence of Surface Modification on Wool Functional and Dyeing Properties, 2nd Autex Conference July.

Jocic D., Navarro A., Erra P., 2004, New route to The Smart Textiles Based on Chitosan, World Textile Conference, 4th Autex Conference.

Jocic, D., Vi'lchez S., Topalovic T., Navarro A., Jovancic, P., Julia, M.R., Erra P., 2005, Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system, Carbohydrate Polymers, 60, p.51–59.

Jocic, D., Julia, M.R., Erra P., 1997, Application of a chitosan/nonionic surfactant mixture to wool assesed by dyeing with a reactive dye, JSDC, Volume 113, p. 25-31.

Jocic, D., Vi'lchez, S., Topalovic, T., Molina, R., Navarro, A., Jovancic, P., Julia, M.R., Erra, P., 2005, Effect of Low-Temperature Plasma and Chitosan Treatment on Wool Dyeing with Acid Red 27 ,Journal of Applied Polymer Science, Vol. 97, p. 2204–2214.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Julia, M.R., Cot, M., Erra, P., Jovic, D.,; Canal, J.M., 1998, The use of chitosan on hydrogen peroxide pretreated wool. Text. Chem. Color, 30 (8), p. 78–83.

Julia, M.R., Rodriguez, C., Caballero, G., Canal, M., 1998, Chitosan Boosts Dyeing Efficiency, International Dyer, February.

Karahan, A., 2007, Atmosferik Plazma Kullanılarak Doğal Liflerinin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kenawy, E.R., Abdel-Hay, F.I., El-Magd, A.A., Mahmoud, Y., 2005, Biologically Active Polymers:Modification and Anti-Microbial Activity of Chitosan Derivatives, Journal Of Bioactive and Compatible Polymers, January, Vol. 20.

Khor, E., 2001, Chitin, Fulfilling a Biomaterials Promise, Dept. Of Chemistry, National University of Singapore, Rep. Of Singapore.

Kim, C.H., Choi, J.W., Chun, H.J., Choi, K.S., 1997, Synthesis of chitosan derivatives with quaternary ammonium salt and their antimicrobial activity. Polym. Bull., 38, p. 387–393

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Kim, C.H., Choi, J.W., Chun, H.J., Choi, K.S., 1997, Synthesis of chitosan derivatives with quaternary ammonium salt and their antimicrobial activity. Polym. Bull., 38, p.387–393.

Kim, Y.H., Choi, H.M., Yoon J.H., 1998, Synthesis of Quaternary Ammonium Derivative of Chitosan and Its Application to a Cotton Antimicrobial Finish, Textile Research Journal, 68 (6), p. 428-434.

Kittinaovarat S., Kantuptim P., 2005, Comparative Antibacterial Properties of Glyoxal and Chitosan Treated Cotton Fabrics, AATCC Review, April, p. 22-24.

Kittinaovarat S., Kantuptim P., Singhaboonponp T., 2006, Wrinkle Resistant Properties and Antibacterial Efficacy of Cotton Fabrics Treated with Glyoxal System and with Combination of Glyoxal and Chitosan System, Journal of Applied Polymer Science Vol. 100, p. 1372-1377.

Knaul J.Z., Hudson S.M., Creber, K.A.M., 1999, Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 37, p. 1079–1094

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Knaul, J.Z., Hudson, S.M., Creber, K., 1999, Cross-linking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. , 37 , p.1079-1094.

Knittel, D., Schollmeyer, E.,1998, Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgangsposition, Textilveredlung 33, Nr. 3/4.

Kumar, M.N.V.R., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., Domb, A.J., 2004, Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, Chem., 104, p. 6017-6084.

Kurita, K., Kojima, T., Nishiyama, Y., Shimojoh, M., 2000, Synthesis and some properties of nonnatural amino polysaccharides: branched chitin and chitosan. Macromolecules, 33, p. 4711–4716.

Kushal, S., Thomas K.A., Microencapsulation in Textile Finishing: Scope and Challenges, Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology

Lee S.H., Park S.Y., Choi J. H., 2004, Fiber formation and Physical Properties of Chitosan Fiber Crosslinked by Epichlorhydrin in a Wet-Spinning System: The Effect of the Concentration of Crosslinking Agent Epichlorhydrin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, p. 2054-2062.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Lee, S., Cho, J.S., Cho, G., 1999, Antimicrobial and blood repellent finishes for cotton and nonwoven fabrics based on chitosan and fluoropolymers. *Text. Res. J.*, 69 (2), p.104–112.

Lim, S.H., 2002, Synthesis Of A Fiber-Reactive Chitosan Derivative And its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and a Dyeing-Improving Agent.

Lim, S.H., Hudson, S.M., 2003, Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals, *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews*, Vol. C. 43, No. 2, p. 223–269.

Liu, H., Du, Y., Xiaohui, W., Sun, L., 2004, Chitosan kills bacteria through cell-membrane damage, *Internatioanl Journal of Microbiology*, 95, p. 147-155.

Liu, X.D., Nishi N., Tokura S., Sakairi N., 2001, Chitosan Coated Cotton Fiber: Preperation and Physical Properties, *Carbohydrate Polymers*, 44, p. 233-238

Majeti, N.V., Kumar, R., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers* 46, p.1–27.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Martinez, A., Chornet, E., Rodriguez D., 2004, Steady-Shear Rheology Of Concentrated Chitosan Solutions, *Journal of Texture Studies* 35, p.53-74.

Metha, R. D., Combs, R.N., 1991, An improved process for nep coverage in dyeing cotton. Am. Dyest. Rep., 80 (9), p. 74–79.

Min B.M., Lee S. W., Lim J. N, You Y., Lee T. S. K., 2004, Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers, Polymer, 45, p. 7137-7142.

Mitsubishi Rayon Co. Ltd, Japanese Patent 81, p.112,937.

Montazer, M., Afjeh, G., 2007, Simultaneous X-Linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, p. 178-185.

Muzzarelli, R.A.A., Tanfani, F., Emanuelli, M., Mariotti, S.N., 1982, (Carboxymethylidene) chitosans and N-(carboxymethyl) chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. Carbohydr. Res. 107, p.199 – 214.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Negri, A.P., Cornell, H.J., Rivett, D.E., 1993. The modification of the surface diffusion barrier of wool. J.S.D.C. 109, (9), p. 296–300.

Nicholas, T.A., 2003, Antimicrobial Use Of Native and Enzymatically Degraded Chitosans For Seafood Applications, The University of Maine.

Oktem, T., 2003, Surface Treatment of Cotton Fabrics with Chitosan, Color. Technology, 119, p. 241-246.

Onar, N.R., 2003, Protein Liflerinin Terbiyesşnde Enzim Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi.

Özdoğan E., 2003, Selüloz Liflerinin Katyonize Edilerek Boyama ve Baskı Özelliklerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Fen Bİlimleri Enstirüsü, Bornova, İzmir.

Park, W.H., Lee, K.Y., Choi, J.H., Ha, W.S., Chang, B.H., 1996, Characterization of chitosan-treated wool fabric, Antimicrobial and deodorant activities. J. Korean Fiber Soc., 33 (10), p. 855–860.

Pascual, E., Julia, M.R., 2001, The role of chitosan in wool finishing, Journal of Biofinishing, 89, p. 289-296.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Pascual, E., Julia, M.R., Erra P., 2000, Influence of the molecular mass of chitosan on shrink-resistance and dyeing properties of chitosan treated fabric, JSDC, Volume 116, p. 62-67.

Paul, W., Sharma, C.P., 2004, Chitosan and Alginate Wound Dressings: A Short Review Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 18 (1), p. 18-23.

Prashanth, K.V.H., Tharanathan, R.N., 2006, Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview, Trends in Food Science & Technology xx , p. 1-15.

Qin Y., 2006, Functional Modifications of Chitosan Fibers, Chemical Fibers International, 3, p. 159-161.

QUEEN, H.A., 2006, Electrospinning Chitosan-based Nanofibers for Biomedical Applications, M.Sc. Thesis.

Rippon, J.A., 1984, Improving the dye coverage of immature cotton fibres by treatment with chitosan. J. Soc. Dyers Colour, 100, p. 298–303.

Rybicki, E., Filipowska, B., Walawska, A., 2000, Application of natural biopolymers in shrink-proofing of wool. Fibres Text. East. Eur., 8 (1), p. 62–65.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Saxena, S., Iyer, V., Shaikh, A.I., Shenai, V.A., 1997, Dyeing of cotton with lac dye. *Colourage* 1997, 44 (11),23–28.

Seong, H.S., Kim, J.P., Ko, W.S., 1999, Preparing Chito-Olisaccarides as Antimicrobial Agents, *Textile Research Journal*, 69(7), p. 483-488.

Seong, H.S., Whang, H.S., Ko, S.W., 2000, Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chito-oligosaccharides as antimicrobial agent for cellulosic fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, p. 2009–201 5

Shahidi, F., Abuzaytoun, R.A., 2005, Chitin, Chitosan and Co-Products: Chemistry, Applications, Health Effects, *Advances in Food and Nutrition Research* Vol 49, p. 93-135.

Shahidi, F., Arachchi J.K.V., Jeon, Y.J., 1999, Food Applications of chitin and chitosans, *Trends in Food Science &Technology* 10, p. 37-51.

Shin, Y., Yoo, D.J., Jang J., 2001, Molecular Weight Effect on Antimicrobial Activity of Chitosan Treated Cotton Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, p. 2495-2501.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Shin,Y., Yoo, D.I, 1995, Use of chitosan to improve dyeability of DP finished cotton (I). *J. Korean Fiber Soc.* 32 (5), p. 520–526.

Singh, A., Narvi, S., Dutta P.K., Pandey, N.D., 2006, External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde, Bull. Mater. Sci, Vol. 29, No. 3, p. 233–238

Struszczyk M.H., 2002, Chitin and Chitosan: Part I. Properties and Production, Polimery, 47, Nr. 5, p. 316-325.

Sudardshan, N.R., Hoover, D.G., Knorr, D., 1992, Antibacterial action of chitosan, Food Biotechnology, 6 (3), p. 257–272.

Synowiecki J., Al-Khateeb N. A., 2003, Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 43(2), p 145–171.

Şahin, U.K., Gürsoy N.Ç., 2005, Tekstil endüstrisinde kitin ve kitosan uygulamaları, Tekstil Teknik, Ağustos, p.176, 245.

Tarakçıoğlu, I., 1979, “*Tekstil Terbiyesi ve Makinaları, Cilt I, Tekstil Terbiyesinde Temel İşlemler ve Selüloz Liflerinin Terbiyesi*”, Bornova-İzmir

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Tarakçıoğlu, I., 1979-1980, *Tekstil Boyacılığı I Teksiri*, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayınları, 271s, 1982

Tarakçıoğlu, I.,1990, Reaktif Boyarmaddelerle Çektirme Yöntemine Göre Boyamalarda Bazı Yeni Gelişmeler, *Tekstil&Teknik*, 21-28.

Tokura, S., Ueno, K., Miyazaki, S., Nishi, N., 1997, Molecular weight dependent antimicrobial activity by chitosan, *Macromol. Symp.* 120, p.1–9.

Tsai, G.J., Su, W.H., 1999, Antibacterial activity of shrimp chitosan against *Escherichia coli*, *J. Food Protect.* 62 (3), p. 239–243.

Usami, Y., Okamoto, Y., Takayama, T., Shigemasa, Y., Minami, S., 1998, Chitin and chitosan stimulate canine polymorphonuclear cells to release leukotriene B4 and prostaglandin E2, *J. Biomed. Mat.Res.*, 42, p. 517-522

Vilchez, S., Jovancic, P., Manich, A.M., Julia M. R., Erra P., 2005, Chitosan Application on Wool Before Enzymatic Treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, p. 1938-1946.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Wang, T., Turhan, M., Sundaram, G., 2004, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan–poly (vinyl alcohol) hydrogel Polymer International Polym Int 53, p. 911–918.

Wang, G. H., 1992, Inhibition and inactivation of five species of foodborne pathogens by chitosan, J. Food Protect., 55 (11), p. 916–919.

Weltrowiski, M., Masri, M.S., 1996, Method for Treatment of Cellulose Fabrics to Improve Their Dyeability with Reactive Dyes. US Patent 5,501,711.

Wollinaa, U., Heideb, M., Müller-Litzb, W., Obenauf D., Ashc. J., 2003, Functional Textiles in Prevention of Chronic Wounds, Wound Healing and Tissue Engineering; Curr Probl Dermatol. Basel, Karger, vol 31, p. 82–97.

Xiao, F.L., Yun, L.G., Dong, Z.Y., Zhi, L., Kang, D.Y., 2001, Antimicrobial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan, Journal of Applied Polymer Science, 29, p. 1324-1335.

Yalpani, M., Johnson, F., Robinson, L.E., 1992, Antimicrobial activity of some chitosan derivatives, Advances in Chitin and Chitosan; 543–548.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Yang, C.Q., Wei, W., McIlwaine, D.B., 2000, Evaluating Glutaraldehyde as a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*; 70; p. 230.

Yang, Q., Dou, F., Liang, B., Shen, Q., 2005, Studies of cross-linking reaction on chitosan with glyoxal, *Carbohydrate Polymers*, 59, p. 205-210.

Yen, S., Huang, K., 2000, The Study of Rapid Curing Crease-Resistance Processing on Cotton Fabrics: Part 1: The Effect of Chitosan on the Physical Properties of Processed Fabrics, *Vol 78*, p. 35-40.

Yoo, D.I., Shin, Y., Kim, K., Jang, J.I., 1997, Functional finishing of cotton fabrics by treatment with chitosan, *Advances in Chitin Science*; Vol. II, p. 763–770.

Yuyang Liu , Jing Tang, Xianqiong Chen, J.H. Xin, 2005, Decoration of carbon nanotubes with chitosan, *Carbon* 43, p. 3178–3180.

Zhang Z., Chen L., Ji, J., Huang, Y., Chen, D., 2003, Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan, *Textile Research Journal*, 73(12), p. 1103-1106.

Zheng, L.H., Zhu J.F., 2003, Study on Antimicrobial Activity of Chitosan with Different Molecular Weights, *Carbohydrate Polymers*, 54, p. 527-530.

[http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-11102004-134343/unrestricted/Kim_03chap2\(L.R\).pdf](http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-11102004-134343/unrestricted/Kim_03chap2(L.R).pdf)

<http://www.france-chitine.com/images/tabfab.e.jpg>

<http://www.france-chitine.com/images/tabfab.e.jpg>

<http://www.fujibo.co.jp/us/chitopoly>

<http://www.kimica.jp/eng-chitosan-chemi-2.htm>

<http://www.mpikg-golm.mpg.de/kc/scripts/Polysaccharide.pdf>

<http://www.swicofil.com/crabyon.html>

http://www.vanderbilt.edu/AnS/psychology/health_psychology/chitosan1.htm1)

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/60500493/PDFSTART>

ÖZGEÇMİŞ

10.10.1976 yılında Yalvaç'da doğdu. İlköğretimini Yalvaç/Isparta'da tamamladı. Ortaokulu Yalvaç Ortaokulu; liseyi, Bornova Suphi Koyuncuoğlu Lisesi'nde tamamladıktan sonra aynı yıl Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde eğitimine başladı. 1 yıl İngilizce hazırlık sınıfına devam etti. Tekstil Mühendisliği eğitimini 1998 yılında tamamlayarak mezun oldu. Aynı yıl Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans yapmaya başlamıştır. 2001 yılında yüksek lisansını tamamlayarak aynı yıl doktora başlamıştır. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.