

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAPLI POLYESTER ELDİVENLERİN
MEKANİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aziz Ahmet YILDIZHAN

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2022

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAPLI POLYESTER ELDİVENLERİN
MEKANİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Aziz Ahmet YILDIZHAN
(181234899002)**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN

OCAK 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 181234899002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Aziz Ahmet YILDIZHAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAPLI POLYESTER ELDİVENLERİN MEKANİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yakup AYKUT**
Bursa Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Fatma DEMİRCİ
Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 24 Ocak 2022



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 200COVID01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Aziz Ahmet YILDIZHAN

İmzası :

XXXXXX



Eşime ve çocuğuma,

ÖNSÖZ

Bana desteğini hiç esirgememiş olan, her zaman yanımda hissettiğim benim için kıymetli ve sevgili eşime,

Beni Yüksek Lisans öğrenimime teşvik eden ve destekleyen Beybi Plastik A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Metin LEVİ'ye

Beni danışmanım olmayı kabul ederek, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, bütün soru ve sorunlarımda bana rehberlik eden, bir çok konuda beni bilgilendiren ve öğrenmemi sağlayan yüksek lisans tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN' a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm desteğini hissettiğim Beybi Plastik A.Ş. Dudullu Fabrika Müdürü Sayın Levent Sever'e,

Desteklerinden ve katkılarından ötürü Beybi Plastik A.Ş. Yönetim ve Çalışanlarına,
BAP 200COVID01 numaralı proje kapsamında bu tez çalışmasını destekleyen Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Annem, kardeşlerim ve tüm ailemin benden esirgemedikleri sevgi desteklerinden ötürü,

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2022

Aziz Ahmet Yıldızhan

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Karboksilik Akrilonitril Bütadien Kaplamalı Eldivenler	3
2.1.1 Medikal eldivenler	3
2.1.2 Ev tipi eldivenler	4
2.1.3 Endüstriyel eldivenler	5
2.1.4 Özel amaçlı eldivenler	6
2.2 Eldiven Kaplamalarında Kullanılan Polimerler	6
2.2.1 Doğal lateks.....	6
2.2.2 Akrilonitril bütadien lateks	7
2.2.3 Poliüretan	8
2.2.4 Polivinil klorür	9
2.2.5 Diğer polimerler	9
2.3 XNBR için Kullanılan Katkılar	9
2.3.1 Kükürt	10
2.3.2 Çinko oksit	11
2.3.3 Pigmentler ve dolgular	12
2.3.4 Kıvamlaştırıcılar.....	12
2.3.5 Diğer katkılar	12
2.4 Eldivende Kullanılan Astarlar	13
2.4.1 Pamuk ipliği	13
2.4.2 Polyester	13
2.4.3 Poliamid	14
2.4.4 Eldivende kullanılan diğer iplikler.....	14
2.5 Antibakteriyel Gümüş Kaplamalar.....	14
3. LİTERATÜR ÖZETİ	16
3.1 Eldivende Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	16
3.1.1 Kaplamanın mekanik özelliklere etkisi	16
3.1.2 Astarların mekanik özelliklere etkisi	18
3.2 Antibakteriyel Kaplamalar	20
3.2.1 Kullanılan antibakteriyel kaplamalar	21
3.2.2 Antibakteriyel kaplama yöntemleri.....	22
3.2.2.1 Antibakteriyel madde salınımı	23

3.2.2.2 Temasla yok etme	23
3.2.2.3 Bakteri önleyici kaplamalar	23
4. MALZEME VE YÖNTEM	24
4.1 Malzemeler	24
4.2 Yöntemler	24
4.2.1 Üretim yöntemleri	24
4.2.1.1 Astar eldivenin örülmesi	24
4.2.1.2 Antibakteriyel kaplama uygulaması	25
4.2.1.3 Daldırma yöntemi	25
4.2.2 Karakterizasyon yöntemleri	28
4.2.2.1 Aşınma özelliklerinin incelenmesi	28
4.2.2.2 Kesilme özelliklerinin incelenmesi	29
4.2.2.3 Yırtılma özelliklerinin incelenmesi	31
4.2.2.4 Delinme özelliklerinin incelenmesi	31
4.2.2.5 Eldivenlerin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi	32
4.2.2.6 ISO 20743 Test yönteminin özeti	33
4.2.2.7 ZnO takviyeli XNBR eldivenlerin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizi	34
4.2.2.8 ZnO takviyeli XNBR eldivenlerin mikroyapı analizi	35
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
5.1 Mekanik Test Sonuçları	36
5.1.1 Aşınma test sonuçları	36
5.1.2 Yıkama aşamasının aşınma dayanımına etkisi	37
5.2 Antibakteriyel Test Sonuçları	38
5.3 FTIR Spektroskopi Sonuçları	39
5.4 Mikroyapı Analiz Sonuçları	40
6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

AgNO₃	: Gümüş Nitrat
AN	: Akrilonitril
Bu	: Bütadien
CaNO₃	: Kalsiyum Nitrat
CN	: Siyanür
COOH	: Karboksilik asit
dk	: Dakika
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
EN 388	: Mekanik risklere karşı koruyucu eldivenler Avrupa Standartı
FTIR	: Fourier Transform İnfrared
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
kV	: Kilovolt
KKD	: Kişisel Koruyucu Donanım
NRL	: Doğal Lateks
PET	: Polietilen Tereftalat
PHR	: Parts per hundred of rubber.
PU	: Poliüretan
PVC	: Polivinil klorür
RPM	: Rotation per minute(dakikadaki dönüş sayısı)
S	: Kükürt
SE	: Secondary electron (ikincil elektron)
TiO₂	: Titanyum dioksit
X-NBR	: Karboksilik Nitril Bütadien Kauçuk
ZDBC	: Zinc dibutyl dithiocarbamate
ZDEC	: Zinc diethyldithiocarbamate
ZMBT	: Zinc 2-mercaptobenzothiazole
ZnO	: Çinko Oksit

SEMBOLLER

Kcal	: Kilo kalori
m	: Metre
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
N	: Newton
Pa	: Paskal
s	: Saniye
Sol	: Solüsyon
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Aşınmada kaybedilen miktarlar ve NBR karışım oranları.	18
Çizelge 3.2 : Temel antibakteriyel kaplamalarda kullanılan malzemeler.....	21
Çizelge 4.1 : XNBR analiz değerleri.	24
Çizelge 4.2 : EN 388 Piktogram Değerleri.....	29
Çizelge 4.3 : İndeks hesaplama tablosu.	30
Çizelge 5.1 : Farklı ZnO oranı içeren numunelerin EN 388 test sonuçları.	36
Çizelge 5.2 : Farklı ZnO oranı içeren numunelerin aşınma test sonuçları.	37
Çizelge 5.3 : Yıkama sonrası eldivenlerin aşınma test sonuçları.	37
Çizelge 5.4 : Klebsiella pneumoniae bakterisine karşı eldivenlerin antibakteriyel özellikleri.	38
Çizelge 5.5 : Staphylococcus aureus bakterisine karşı eldivenlerin antibakteriyel özellikleri.	39

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Medikal eldivenler.....	4
Şekil 2.2 : Ev tipi eldivenler	4
Şekil 2.3 : Endüstriyel eldivenler	5
Şekil 2.4 : Doğal lateksin moleküler yapısı.	6
Şekil 2.5 : Lateks ağacı.....	7
Şekil 2.6 : XNBR'nin moleküler yapısı.....	8
Şekil 2.7 : Üretan Bağı.....	8
Şekil 2.8 : PVC'nin moleküler yapısı.	9
Şekil 2.9 : Kovalent kükürt bağı.	10
Şekil 2.10 : Çinko oksitin XNBR ile iyonik bağ yapısı.....	11
Şekil 2.11 : Polyesterin moleküler yapısı.	14
Şekil 2.12 : Poliamid 66'nın kimyasal yapısı.	14
Şekil 2.13 : Ag nanopartikül yüzeylerinin tiyol ile reaksiyonunun enerji değişimi ve mekanizması.....	15
Şekil 3.1 : Kullanılan eldivenlerin aşınma dayanımları.....	17
Şekil 3.2 : Kullanılan eldivenlerin kesilme dayanımları.	17
Şekil 3.3 : Kullanılan eldivenlerin yırtılma dayanımları.	17
Şekil 3.4 : Kullanılan eldivenlerin delinme dayanımları.	17
Şekil 3.5 : Çinko oksitin elastik modüle etkisi.	18
Şekil 3.6 : Aşınma dayanımı.....	20
Şekil 3.7 : Kesilme dayanımı.....	20
Şekil 3.8 : Yırtılma dayanımı.....	20
Şekil 3.9 : Delinme dayanımı.	20
Şekil 4.1 : Eldiven örme makinası.	25
Şekil 4.2 : Örülmüş eldivenin kalıba takılması.....	25
Şekil 4.3 : Ezici basket mil.	26
Şekil 4.4 : Pervane tipi karıştırıcı.	27
Şekil 4.5 : Eldiven daldırma ve kütleme işlemi.....	27
Şekil 4.6 : Yıkama Makinası.	28
Şekil 4.7 : Fiksaj Makinası.	28
Şekil 4.8 : Martindale aşınma cihazı.....	29
Şekil 4.9 : Kesilme dayanımı test cihazı.....	30
Şekil 4.10 : EN 388 standardına göre dairesel bıçağın hareketi ve kuvvetin uygulanışı.	30
Şekil 4.11 : Yırtılma dayanımı test cihazı.	31
Şekil 4.12 : Delinme dayanımı test cihazı.	32
Şekil 4.13 : ISO 20743 test yöntemi şematik gösterimi.	33
Şekil 4.14 : Kuluçka için bekletilen numuneler.....	34
Şekil 4.15 : FTIR spektroskopi ölçüm cihazı.	34

Şekil 5.1 : AgNO ₃ kaplamalı ve 2.0 phr ZnO katkılı eldivenin dış yüzeyinin FTIR spektrumları.	40
Şekil 5.2 : AgNO ₃ kaplamalı ve 2.0 phr ZnO katkılı eldivenin iç yüzeyinin FTIR spektrumları.	40
Şekil 5.3 : 2.5 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve Zn atomunun dağılımı.	41
Şekil 5.4 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve Zn atomunun dağılımı.	41
Şekil 5.5 : 1.5 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve Zn atomunun dağılımı.	42
Şekil 5.6 : 1.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve Zn atomunun dağılımı.	42
Şekil 5.7 : 0.5 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve Zn atomunun dağılımı.	42
Şekil 5.8 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin ilk yıkama sonrası SEM görüntüleri ve Zn atomunun dağılımı.	44
Şekil 5.9 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin ikinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve Zn atomunun dağılımı.	44
Şekil 5.10 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin üçüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve Zn atomunun dağılımı.	44
Şekil 5.11 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin dördüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve Zn atomunun dağılımı.	44
Şekil 5.12 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin beşinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve Zn atomunun dağılımı.	44
Şekil 5.13 : AgNO ₃ kaplamalı eldivenin ilk yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.	45
Şekil 5.14 : AgNO ₃ kaplamalı eldivenin ikinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.	45
Şekil 5.15 : AgNO ₃ kaplamalı eldivenin üçüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.	46
Şekil 5.16 : AgNO ₃ kaplamalı eldivenin dördüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.	46
Şekil 5.17 : AgNO ₃ kaplamalı eldivenin beşinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.	46

AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAPLI POLYESTER ELDİVENLERİN MEKANİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bakteri ve virüslere gün içerisinde birçok kez maruz kalınabilmektedir. Bu etkileşimi en aza indirmenin yolu ise gerekli tedbirleri almaktan geçmektedir. Kişisel hijyenin yanı sıra, maske, eldiven ve dezenfektan kullanımı da önemli bir rol oynamaktadır. Maske, solunum enfeksiyonunu düşürürken, temas ile bulaşın ilişkisi ise oldukça fazladır. Mikroorganizmaların temas yoluyla geçmesini engellemek için genellikle tek kullanımlık eldivenler kullanılmaktadır. Eldivenlerin ergonomik olması, koruyucu olması ve hissiyatının iyi olması sebebiyle tercih edilmesinin yanında pandemi derecesine gelen bulaşıcı hastalıklarda eldiven kullanımı artmakta, günlük hayatta dahi insanların tercihi olmaktadır. Üretimi sınırlı olan bu eldivenlerin talebin artması durumunda, sağlık çalışanları için ihtiyaçlarının karşılanmasını zor hale getirir. Tek kullanımlık eldivenler, uzun süre kullanımda ellerin hava almasını engeller ve terlemesine sebep olur. Bu sebeple gün boyunca kullanılması zordur. Büyük bir çoğunluğunu doğal lateks hammaddesi kullanılarak üretilen eldivenler, yüksek oranda alerjik tepkilere de yol açar. Özellikle tek kullanımlık olması, geri dönüşümünün mümkün olmaması, atık sorununu da yanında getirir. Tekrar kullanılabilir eldivenlerin ihtiyaç haline gelmesi bu konu üzerine yapılan çalışmaların önemini göstermektedir. Bu eldivenler bir hijyen sorunu oluşmasına sebep olabileceklerinden dolayı, bu çalışmada antibakteriyel kaplama yapılması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmada, uygulama alanı olarak özellikle hastanelerde temizlik görevlileri için, pandemi günlük kullanım için veya boyahane gibi boya işlerinde kullanılması üzerine yıkanabilir antibakteriyel akrilonitril bütadien kauçuk kaplamalı eldivenlerin üretilmesi, mekanik ve antibakteriyel özelliklerinin araştırılması planlanmıştır. Alternatif olarak, bu eldivenlerin kullanıldığı sağlık sektörü hariç diğer alanlarda kullanılmasının avantaj sağlayacağı, yıkanabilirliği olan ve birden daha fazla kullanılabilirliği olan akrilonitril bütadien kauçuk kaplamalı polyester eldivenlerin üretimi ve dayanım özellikleri incelenecektir. Hedeflenen çalışmanın öncelikli amacı, EN 388 “Eldivenlerin Mekanik Özellikleri” ve ISO 20743 “Tekstil-Antibakteriyel Bitmiş Ürünlerin Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi” Standartları çerçevesinde kullanıma uygun değerleri karşılaması, ergonomik ve dayanıklı olmasıdır. Özellikle uzun süre kullanılacağı düşünüldüğünde alerjik reaksiyon vermemesi açısından kükürt, çinko dietil ditiyokarbamat (ZDEC) ve çinko 2-merkaptobenzotiazol (ZMBT) gibi vulkanizasyon hızlandırıcıları kullanılmamıştır. Çapraz bağlanma olarak iyonik bağlanma seçilmiş ve farklı oranlarda çinko oksit kullanılarak aşınma değerlerine ve ergonometriye etkisi incelenmiştir. Ayrıca, yıkamaya karşı gösterilen direnç ve antibakteriyel kalıcılık araştırılmıştır. Farklı oranlarda çinko oksit (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 phr) kullanılarak aşınma dayanımı ve ergonometri olarak optimizasyon yapılmıştır. Yapılan bu optimizasyon da uygun değer seçilerek kaplanan eldivenler, 5 ardışık yıkamaya tabi tutulmuştur ve her yıkama sonrası istenilen standart değerlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Yapıya eklenen çinko oksitin oluşturduğu iyonik bağlanma neticesinde eldivenin aşınmaya olumlu etkisi görülmüştür. Yıkamanın, eldivenin mekaniksel özelliklerine olan olumsuz etkisi de incelenmiştir. Kullanılan gümüş nitrat çözeltisinin 5 yıkama sonrasında eldivenlerin anti bakteriyel etkisini koruduğu görülmüştür. Mikroyapı analiz sonuçlarında 5 yıkama sonrasında bu antibakteriyel etkinin korunduğunu desteklemektedir.

Anahtar kelimeler: Polyester eldiven, Akrilonitril bütadien, Gümüş, Çinko oksit, Anti bakteriyel kaplama, Mekanik özellikler.



INVESTIGATION OF THE MECHANICAL AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF ACRYLONITRILE BUTADIENE COATED POLYESTER GLOVES

SUMMARY

The exposition to bacteria and viruses many times a day can be observed. The way to minimize this interaction is to take the necessary precautions. In addition to personal hygiene, the use of masks, gloves and disinfectants also plays an important role. While the mask reduces respiratory infection, the relationship between contact and transmission is quite high. Disposable gloves are generally used to prevent the transmission of microorganisms by contact. In addition to the fact that gloves are preferred because they are ergonomic, protective and have a good feel, the use of gloves is increasing in infectious diseases that have reached the level of pandemic, and it is the choice of people even in daily life. If the demand for these gloves, which is limited in production, increases, it makes it difficult for healthcare workers to meet their needs. Disposable gloves prevent the hands from breathing and cause sweating in long-term use. For this reason, it is difficult to use when during the day. Gloves, most of which are produced using natural latex raw materials, also cause high allergic reactions. Especially since it is disposable and not recyclable, it brings with it the problem of waste. The fact that reusable gloves have become a necessity shows the importance of studies on this subject. Since these gloves may cause a hygiene problem, antibacterial coating is aimed in this study. In this thesis, it is planned to produce washable antibacterial acrylonitrile butadiene rubber coated gloves and to investigate their mechanical and antibacterial properties, especially for cleaning staff in hospitals, for daily use in case of pandemic or for use in paint works such as paint shops. Alternatively, the production and durability of acrylonitrile butadiene rubber coated polyester gloves, which can be used in areas other than the health sector, will be examined. The primary purpose of the targeted study is to meet the values suitable for use within the standard of EN 388 "Mechanical Properties of Gloves" and ISO 20743 "Determination of Antibacterial Activity of Textile-Antibacterial Finished Products", to be ergonomic and durable. Especially when it is considered to be used for a long time, vulcanization accelerators such as sulfur, zinc diethyl dithiocarbamate (ZDEC) and zinc 2-mercaptobenzothiazole (ZMBT) were not used in order to avoid allergic reactions. Ionic bonding was chosen as cross-linking and its effect on abrasion properties and ergonomics was investigated by using zinc oxide at different rates. In addition, resistance to washing and antibacterial persistence were investigated. Optimization was made in terms of abrasion resistance and ergonomics by using zinc oxide (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 phr) at different rates. In this optimization, the gloves coated by choosing the appropriate value were subjected to 5 consecutive washings and it was aimed to obtain the desired standard values after each washing. As a result of the ionic bonding formed by the zinc oxide added to the structure, the positive effect of the glove on abrasion was observed. The negative effect of washing on the mechanical properties of the glove was also investigated. It was observed that the used silver nitrate solution preserved the antibacterial effect of the gloves after 5 washings. Microstructure analysis results also support that this antibacterial effect is preserved after 5 washings.

Keywords: Polyester glove, Acrylonitrile butadiene, Silver, Zinc oxide, Antibacterial coating, Mechanical properties.

1. GİRİŞ

Kişisel koruyucu donanım olarak kullanılan eldivenler günümüzde iş gücünün kullanıldığı her sektörde artan bir ihtiyaç olarak görülmektedir. Sağlık ve yemek sektörü tek kullanımlık eldivenleri daha çok tercih ederken inşaat, elektrik, otomotiv, tarım, hizmet, nakliye vb. sektörlerde ise iş eldivenlerinin kullanımı daha yaygındır. Sektörel farklılıklar ve talepler yeni eldiven ihtiyaçlarını arttırmıştır. Son yıllarda salgın sebebiyle tek kullanımlık eldivenlere talep artarak devam etmekte ve erişilebilirlik, fiyat gibi değişkenler kullanıcıları olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle hammadde üreticisi olmayan ülkeler için çok büyük bir krize sebep olması ve aynı hammaddelerin (lateks, nitril kauçuk (NBR) vb.) iş güvenliği eldivenlerinde de kullanılması hammaddede sorununa sebep olmuştur. Tek kullanımlık eldivenlerin uzun süre kullanılabilir olmaması, kolay deforme olması, alerjik tepki gösterebilir olması, geri dönüştürülebilir olmaması, elleri terletmesi ve bunlara benzer diğer dezavantajları ise alternatif eldiven ihtiyacını ortaya çıkarmıştır.

Karboksilik nitril bütadien lateksi (XNBR), su ortamında koloidal bir dispersiyondur. İyonik çapraz bağlanma özelliği olan bu malzeme doğal lateks yerine daldırma uygulamalarında sıklıkla kullanılır. Burada, ZDEC ve ZMBT gibi hızlandırıcılara ihtiyaç olmadığı için tip 4 gibi alerjik tepkiler insan vücudunda gözlemlenmemektedir ve bu sebeple medikal alanda kullanımı yaygındır [1]. Ayrıca, kimyasal yapısı sebebiyle yağlara karşı, soğuğa karşı, ısıya karşı gösterdiği direnç yüksektir [2]. Bununla beraber maliyet, uygulanabilirlik ve erişilebilirlikle alakalı olarak doğal latekse karşı avantaj sahibi olduğu için üretim açısından daha çok tercih edilir.

Antibakteriyel kaplama çalışmaları günümüzde önemli hale gelmiştir. Antibakteriyel kaplamaların öncelikli amacı zararlı mikroorganizmalara karşı koruma sağlamasıdır. İlaveten, bu uygulamalar ürünün korozyon direncinin artırılmasını ve bakteriyel sebepli bozunurluklar ile mantar oluşumunun azaltmasını da sağlamaktadırlar. Temas yoluyla hastalıkların yayılmasının önüne geçmek amaçlı son yıllarda cam bardaklarda, duvar boyalarında, kapı kollarında vb. yerlerde antibakteriyel kaplamaların sayısı artmış ve kendine büyük bir pazar hacmi yaratmıştır [3].

Antibakteriyel özellik açısından gümüş iyonları eski tarihten bu yana önemli yere sahiptir. Başta sağlık sektöründe, açık yara krem, serum uçlarında vb. olmak üzere, gıdada, tekstilde ve temizlik maddelerinde kullanılmıştır. Nano gümüş iyonları, yapıları gereği bakterileri kolaylıkla öldürebilir veya elimine edebilir. Bakterilerin ve bazı virüslerin hücre duvarına zarar vererek çoğalmasını önler ve vücut içinde mikrobik etkisini azaltır [4,5].

Bu çalışmada, sürekli kullanımla oluşabilecek bakterilerin engellenmesi ve giyimi kolay olması açısından polyester örme eldiven üzerine gümüş iyonları kaplanarak, üretilen eldivenlerin anti bakteriyel etkisi incelenmiştir. Ayrıca, uzun süreli kullanım sağlanması amaçlı, yıkanma ve tekrar kullanıma uygun olması açısından bu özelliğin sürdürülebilirliği de incelenmiştir. Diğer bir taraftan, üretilen eldivenin uzun süre kullanılabilir olması, mekanik risklere dayanıklı olması ve alerjik reaksiyonlar göstermemesi için üst kısım çinko oksit katkısı kullanılarak iyonik bağ yaptırılması sağlanan akrilonitril bütadien (XNBR) kauçuğu ile kaplanarak mekanik risklere karşı dayanımı incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Karboksilik Akrilonitril Bütadien Kaplamalı Eldivenler

Eldivenlerin günümüzdeki önemi ve kullanım miktarları sürekli artmaktadır. İş kazalarını engellemek açısından kişisel koruyucu donanım olarak ve çalışma ortamındaki hijyeni sağlaması için eldivenler sürekli olarak geliştirilmektedir. 1894 yılında William Stewart Halsted tarafından geliştirilen eldiven ilk olarak ameliyatta kullanılmıştır. Daha sonrasında gelişen teknoloji ile eldivenler birçok sektörde kullanılmaya başlanmıştır [6]. Doğal lateksin oluşturduğu tip 1 ve tip 4 alerjik sonuçlarından ötürü son zamanlarda XNBR kullanımı giderek artmıştır. Bunun yanında doğal lateksin stabilitesinin sıcaklıkla kolayca değişmesi ve düşük mekanik dayanımının da etkisi vardır [7]. XNBR, akrilonitril, bütadien ve metakrilik asitin terpolimeridir. Çapraz bağlanmasıyla mukavemet ve esneklik gibi özellikleri iyileştirilebilir. Kükürt ve hızlandırıcılar ile kovalent bağ, metal oksitlerle iyonik bağ yapma özelliğine sahiptir [8]. Karboksilik yapı ile kimyasala karşı direnç artarken, iyonik bağlanma özelliği de metal oksitlerle sağlanır [9].

XNBR eldivenlerin çeşitli alanlarda kullanımları vardır. temel olarak 4 kategoriye ayrılırlar;

- Medikal amaçlı eldivenler
- Ev tipi eldivenler
- Endüstriyel eldivenler
- Özel amaçlı eldivenler.

2.1.1 Medikal eldivenler

Medikal eldivenler (Şekil 2.1), cerrahi ameliyat eldivenleri ve muayene eldivenleri olarak ikiye ayrılır. Doğal lateks, NBR lateks ve polivinil klorür (PVC) malzemeleri ile üretilir. En büyük farkı cerrahi eldivenlerin üretim sonrası belli sterilizasyon aşamalarından geçmesidir. Bununla birlikte cerrahi eldivenlerin kalınlığı daha fazla ve el için ölçüleri daha özelliğlidir.



Şekil 2.1 : Medikal eldivenler [10].

2.1.2 Ev tipi eldivenler

Genel bir başlık altında toplanan bu eldivenler (Şekil 2.1) birçok amaç için kullanılabilirler. Astarlı ve astarsız olarak ikiye ayrılırlar. Bulaşık eldiveni, temizlik eldiveni, bahçe eldiveni başlıca örnekleridir.



Şekil 2.2 : Ev tipi eldivenler [10].

2.1.3 Endüstriyel eldivenler

Son yıllarda özellikle gelişmiş ülkelerde iş güvenliği açısından eldiven kullanımı giderek artmıştır. İş eldivenleri özellikle iş kazalarının önüne geçmek için öncelikli olarak kullanılan kişisel koruyucu ekipmanlarından (KKD) biridir. Farklı astar tipleri ve kaplamaları kullanım alanlarına göre belirlenmektedir. Mekanik riskler ve bu anlamda aşınma, kesilme, yırtılma ve delinme özelliklerine göre performans değerlendirmesi yapılmaktadır. Bunun yanında eldivenlerde kullanılan malzemeler cilt ile temas edeceği için herhangi bir alerjik durum göstermemesi gerekmektedir. Bu sebeple özellikle son zamanlarda NBR kaplamalı iş eldivenleri talepleri artmaktadır. Amaca özel eldivenlerin tasarım ve kalite standartları için Avrupa standartları kullanılmaktadır ve bu standartlar ihtiyaca göre sürekli güncellenmektedir.

Yaygın olarak kullanılan eldiven standartları ;

EN 388 : Mekanik Özellikler

EN 374 : Kimyasallara ve mikroorganizmalara karşı koruma

EN 407 – EN 659 : Termal Tehlikelere Karşı Koruma – Alevle karşı koruma

EN 511 : Soğuğa Karşı Koruma

EN 421 : İyonlaştırıcı Radyasyon ve Radyoaktif Kirlenmeye Karşı Koruma Sağlayan Eldivenler



Şekil 2.3 : Endüstriyel eldivenler [10].

2.1.4 Özel amaçlı eldivenler

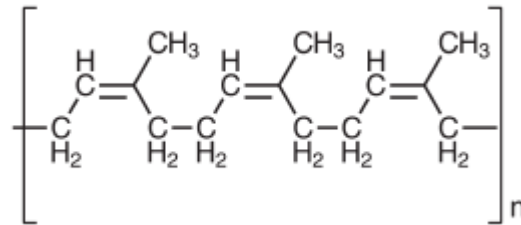
Diğer eldiven tiplerine benzer olsa da kullanılacak işlere göre daha spesifik amaçlı eldivenlerdir. Örneğin acil servis eldivenleri, tek kullanımlık eldivenlere benzeseler de, farklı olarak daha kalın ve uzun olarak üretilmektedirler. Buna benzer olarak iş eldivenlerine benzeyen motorcu eldiveninin üst taraflarına da ekstra olarak korumalık yapılmaktadır.

2.2 Eldiven Kaplamalarında Kullanılan Polimerler

Her eldivenin farklı kullanım alanları olmasından dolayı farklı polimer kaplamalarına ihtiyaç duyulmuştur. Hastanelerde kullanılan eldivenler daha çok tek kullanımlıktır fakat aseton, tiner gibi çözücülerle çalışanlar için daha kalın ve astarlı eldivenler gerekmektedir. Her sektörün ihtiyacı farklı olduğu gibi ergonomik beklentileri de farklıdır. Otomotiv ve montaj için poliüretan kaplamalı eldivenler kullanılırken, inşaat çalışanları pamuk astarlı nitril eldiveni tercih etmektedir. Yaygın olarak kullanılan polimerler ise doğal lateks, nitril lateks, poliüretan, polivinil klorür ve polivinil alkoldür.

2.2.1 Doğal lateks

Doğal lateks (NRL) NR lateks, kauçuk ağacı Hevea Brasiliensis tarafından elde edilen, cis-1,4-poliizoprenin yüksek moleküler ağırlıklı (106 daltona kadar) bir polimeridir. Yüksek yağışlı ve sıcak tropikal iklimlerde gelişmektedir. İlk olarak güney Amerika'da keşfedilmiştir ve daha sonra Malezya, Tayland gibi ülkelere götürülerek tarımsallaştırılmıştır. Şekil 2.4'de moleküler yapısı gösterilen doğal lateks, Şekil 2.5'de gösterildiği gibi ağacın bir tarafı kesilerek ağaçtan akan lateks bir kap yardımıyla toplanır.



Şekil 2.4 : Doğal lateksin moleküler yapısı [11].



Şekil 2.5 : Lateks ağacı [11].

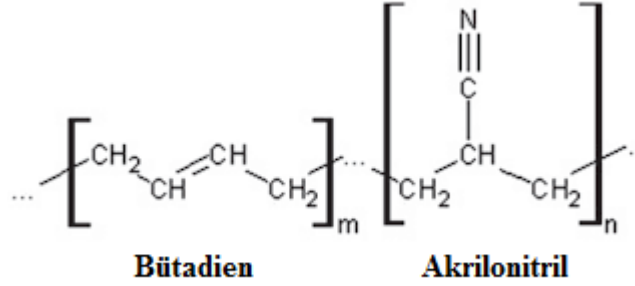
Doğal lateks daldırma prosesleri için genellikle 2 şekilde kullanıma sunulmaktadır. Santrifuj yöntemi ile maksimum %0.60 amonyak seviyesiyle yüksek amonyaklı (HA) ve maksimum %0.29 amonyak seviyesiyle düşük amonyaklı (LA) lateks %60 katı maddeli olarak su içerisinde disperse edilir. Düşük amonyak seviyesi amonyak kokusunun az olması gereken üretimlerde kullanılırken bakteriyel ataklara daha uygun olduğundan dolayı biyositler de kullanılmaktadır.

Koagülasyonuyla daha çok tanıdığımız doğal kauçuğun, otomobil lastikleri, contalar, ev eşyaları gibi birçok kullanım alanları bulunurken, doğal lateks muayene eldiveni, kaplamalı eldiven, oyuncaklar, balon ve halı arkası kaplamaları gibi kullanım alanlarına sahiptir [11].

2.2.2 Akrilonitril bütadien lateks

Akrilonitril bütadien lateksi daldırma proseslerinde en çok kullanılan sentetik latekstir. Şekil 2.6'da moleküler yapısı gösterilen nitril lateks olarakta bilinen XNBR lateksi, özellikle eldivenlerde doğal lateksten kaynaklanan alerjik sorunlar için iyi bir alternatiftir ve yüksek elastikiyete sahiptir. Karboksilik akrilonitril bütadien yapısında metakrilik asit bulundurması ile çinko oksit çapraz bağlanmasına da sahip olur. XNBR lateksleri, akrilonitril (AN), bütadien (Bu) ve karboksilik asit monomerlerinin emülsiyon terpolimerizasyonu ile elde edilen polimer partiküllerinin koloidal dispersiyonlarıdır ve AN içeriklerine göre düşük (%10-25), orta (%25-35) ve yüksek içerikli kauçuk lateksler (%35-50) olarak sınıflandırılırlar. XNBR kauçukları ısıya ve oksidasyon bozulmasına karşı iyi bir dirence sahiptirler. Nihai kullanıma bağlı olarak, bu lateksler yüksek veya düşük içerikli AN olarak kullanılabilir; AN içeriği ne kadar fazla olursa kimyasal direnci o kadar yüksek olur [12]. ZDEC ve ZMBT gibi

hızlandırıcılara ihtiyaç olmadığı için tip 4 gibi alerjik tepkileri insan vücudunda göstermez ve bu sebeple medikal alanda kullanımı yaygındır [1].



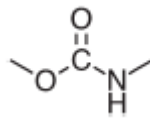
Şekil 2.6 : NBR'nin moleküler yapısı [13].

Kaplama malzemesi olarak kullanımda, yüksek aşınma direnci, su bazlı olması, oksidasyona dayanıklı olması, elastikiyeti ve hidrokarbonlara karşı dayanıklılığı gibi avantajlara sahiptir [13].

2.2.3 Poliüretan

Poliüretanlar (PU) ilk kez Prof. Dr. Otto Bayer tarafından 1937 yılında izosiyanatın diol ile reaksiyonu ile sentezlenmiştir ve günümüzde yalıtım, hortum, yapıştırıcı ve mürekkep sanayi gibi birçok sektörde farklı çeşitleri kullanılmaktadır [14].

Bu polimerin zincirlerinde Şekil 2.7'de gösterilen bir üretan bağlantısının olmasından dolayı PU çok geniş polimerler arasında yer almaktadır. Polimer zincirinin üretan zinciriyle bağlanan diğer bileşenlerini değiştirerek, çeşitli son kullanımları karşılamak için çok farklı fiziksel özellikler sergileyen PU elastomerleri üretilmektedir. Polimer zincirine spesifik kimyasal gruplamalar dahil edilerek, yüzey aktif maddelere ihtiyaç duymadan stabil PU polimeri hazırlanabilmektedir [11].

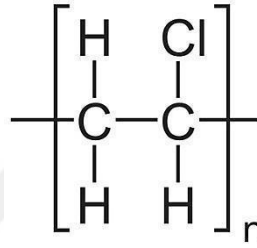


Şekil 2.7 : Üretan Bağı [13].

Aromatik ve alifatik izosiyanatların yapılarına göre eldiven kaplamalarında da kullanılmamaktadır. Aromatik poliüretanlar dimetilformamid ve toluen gibi çözücüler yardımıyla kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda bu çözücülerin kullanımına getirilen kısıtlamalar sebebiyle su bazlı poliüretan dispersiyonları ile kaplama yapılmaktadır [15].

2.2.4 Polivinil klorür

Polivinil klorür (PVC); boru, kapı pencere profilleri, elektrik kaplamaları ve suni deri kıyafetler gibi birçok kullanım alanına sahip termoplastik bir malzemedir. Şekil 2.8'deki gibi moleküler yapıya sahip PVC, bir hidrojen atomuna sahip, tekrar eden vinil gruplarından (eteniller) oluşan bir vinil polimerdir. Farklı katkıları ile kullanım alanları genişletilmiştir. Eldivenlerde ise plastikleştiriciler kullanılarak esnek bir yapı kazandırılmış ve aşınma mukavemeti, asit ve alkalilere karşı yüksek performanslı eldivenler geliştirilmiştir [16].



Şekil 2.8 : PVC'nin moleküler yapısı [16].

Son zamanlarda nitril ve doğal latekse alternatif olarak PVC tek kullanımlık eldivenlerde ve iş eldivenlerinde de yüksek market payı elde etmiştir.

2.2.5 Diğer polimerler

Yukarıda bahsedilen polimerler kadar çeşitli kullanım alanları olmasa da, özellikle eldivenler için kullanılan polimerler arasında oldukça yaygındırlar. Bu polimerlerden polivinil alkol, poliizopren ve polibütıl en önemli örneklerdir.

Polivinil alkol özellikle solventlere karşı yüksek dayanım gösterirken suya karşı direnci düşük olduğundan, çözücülü ortamlarda veya diğer polimerlerle karışım şeklinde kullanılmaktadır. Polibütıl yine kimyasallara ve suya karşı oldukça dayanıklı yapısından dolayı tercih edilmektedir. Poliizopren ise doğal latekse alternatif olarak sunulmaktadır. Esnekliği ve dayanımı açısından çok benzerdir ve alerjik bir reaksiyon göstermemektedir.

2.3 XNBR için Kullanılan Katkılar

XNBR için kullanılan katkıları kükürt, hızlandırıcıları ve çinko oksit gibi kürlenme katkıları, pigmentler, reoloji düzenleyiciler ve dolgular olarak sınıflandırılabilir. Bu katkıları yapılan değişiklik mekanik özellikleri direkt olarak etkilemektedir. İstenilen özellikteki eldivene göre bu değişkenler farklılık gösterebilir. Bunların yanında farklı

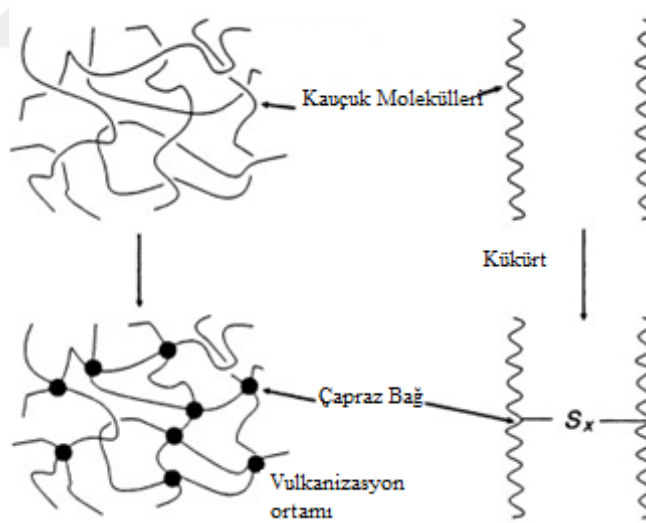
eldeler için antistatik özellik, antioksidanlar, ıslatma ajanları ve plastikleştirici gibi katkıları da kullanılabilir.

TiO₂ ve ZnO gibi katkıları genellikle su içerisinde çözünmediklerinden dolayı ön işleme tanecik boyutları küçültülerek karışım içerisinde homojen dağılımları sağlanmaktadır.

2.3.1 Kükürt

Kükürt doğal bir madendir ve doğal ile sentetik lateksler için en çok kullanılan kürlenme katkısıdır. Doğada katı bir haldedir ve sarımsı bir renge sahiptir. Yaklaşık olarak 115 derecelerde erimektedir. Kükürt normal sıcaklıklarda S₈ yapısında bulunur ve S-S bağının S₈ enerjisi yaklaşık 252 kJ.mol⁻¹'dür [17].

Kükürtün kullanıldığı çapraz bağlanma prosesi vulkanizasyon olarak tanımlanmaktadır. Charles Goodyear tarafından bulunan bu yöntemle doğal ve sentetik kauçukların dien bağlarıyla belirli bir sıcaklık aralığında (130-180°C) ve belirli bir süre içerisinde yaptıkları çapraz bağlanma sonucunda daha mukavemetli, elastik ve dayanıklı bir yapı elde edilmektedir [18].



Şekil 2.9 : Kovalent kükürt bağı [19].

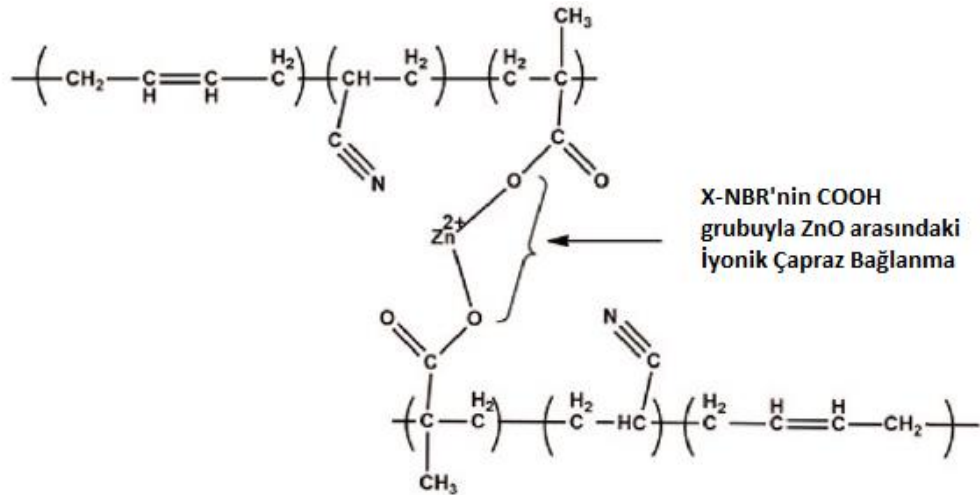
Su içerisinde çözünmemesinden dolayı ıslak öğütme makinalarıyla su ile belirli oranlarda karıştırılarak dispersiyon olarak kullanılmaktadır. Kullanım miktarı genellikle 0.3-2.5 phr aralığındadır. Fazla kullanımında koku yapacağı için minimum miktarla çalışılmaya özen gösterilmektedir [20].

Konvansiyonel formülasyonlarda kükürt ve vulkanizasyon hızlandırıcıları kullanılsa da eldeki hareket kabiliyeti ve tip 4 alerjik reaksiyon gösterebileceğinden bu çalışmada tercih edilmemiştir [21].

Kükürt vulkanizasyonunu hızlandırmak, kurlenme süresini düşürüp daha çok çapraz bağlanma miktarını arttırmak için ZMBT, ZDBC ve ZDEC gibi akseleratörler de kullanılmaktadır. Vulkanizasyon özelliklerini olumlu yönde etkiledikleri için kükürtün yer aldığı tüm kurlenme sistemlerinde kullanılırlar. Kauçuk üretiminden farklı olarak lateks sistemlerinde Z grubu hızlandırıcılar tercih edilmektedir. Bunun öncelikli sebebi ise vulkanizasyonun dengeli olmasıdır.

2.3.2 Çinko oksit

Çinko oksit doğal lateks ve kauçukta en çok kullanılan vulkanizasyon aktivatörüdür. Karışımın içerisinde bir dolgu malzemesi ve beyazlatıcı etkiye de sahiptir. Şekil 2.10'da görüldüğü üzere XNBR lateksinde ise karboksilik gruplarla iyonik bağ oluşturabildiği için iyonik çapraz bağlayıcı olarak kükürtsüz karışımlarda da kullanılmaktadır. Her hangi bir sıcaklık gerektirmemesi ve alerjik etkisi kükürte göre daha az olduğundan dolayı cilt ile temas eden eldivenlerde öncelikli olarak tercih edilmektedir. Çinko oksit toz formundadır ve beyaz renklidir. Su içerisinde disperse edilerek lateks karışımlarına ilave edilmektedir. Mekanik özelliklere olumlu etkisi olmasına karşın kimyasal dayanımı kovalent bağ yapamadığı için zayıftır [13].



Şekil 2.10 : Çinko oksitin XNBR ile iyonik bağ yapısı [13].

2.3.3 Pigmentler ve dolgular

İnorganik dolgular ve pigmentler genellikle lateksi renklendirmek ve maliyet avantajı sağlamak için kullanılmaktadırlar. Mekanik özelliklere doğrudan bir katkıları yoktur. En bilinen dolgular ve pigmentler aşağıdaki gibidir:

- Titanyum dioksit
- Kalsiyum karbonat
- Kaolen.

2.3.4 Kıvamlaştırıcılar

Kıvamlaştırıcılar genellikle lateks ürünlerinin üretiminde viskoziteyi arttırmak için kullanılmaktadırlar. Viskozite arttırımı daha kalın film oluşturmayı sağlarken, özellikle astarlı eldivenlerde penetrasyon dengesini sağlamak için önemli bir faktördür. Dolguların yardımıyla ve kıvamlaştırıcılarla istenilen viskozite elde edilmektedir. En çok kullanılan kıvamlaştırıcılar ise selülozik yapıda olanlar, poliakrilatlar ve poliüretan bazlı malzemelerdir. Genel anlamda, ortamdaki su ile alkali ortamda şişme özelliği gösterirler ve bu şekilde viskozite artışı sağlanılabilmektedir. Bunun dışında kimyasal etkileşimle de viskozite artışı elde edilebilmektedir.

2.3.5 Diğer katkılar

Vaks; medikal eldivenlerde kalıp ayırıcı ve ozon dayanımı için kullanılmaktadır. Polietilen, politetrafloroetilen gibi sentetik malzemelerin yanında, karnuba gibi doğal vakslar da kullanılmaktadır. Suda çözünmediği için emülsiyon şeklinde karışıma ilave edilmektedir.

Yüzey aktif maddeler birden fazla amaç için deterjan, tarım, gıda, boyalar ve tekstil kaplamaları gibi birçok farklı sektörde kullanılmaktadırlar. Farklı özelliklere sahip olması kullanılacak sektörleri belirlerken genel olarak yüzey gerilimini düşürmektedirler. İyonik yapılarına göre anyonik, katyonik, nonyonik ve dipolar iyon olarak sınıflandırılmaktadırlar [22].

Eldivenlerde ise genel kullanım amaçları ıslatma ajanı, dağıtma ajanı, dağılım sabitleme, emülsifiye edici ve köpük oluşturma olarak belirtilebilir.

Antioksidanlar ise kauçuk ürünlerinin ozon ile zaman içerisinde reaksiyon göstererek yaşlanmasını ve zayıflamasını azaltır veya durdurur. Antioksidanlar, kauçuk ürünlerinin biyolojik olarak parçalanmasını azaltmaktadır [23].

2.4 Eldivende Kullanılan Astarlar

El konforu, maliyet, kesilme dayanımı gibi etkenlerle eldivenlerde kullanılan astar, ipliklerde değişkenlik göstermektedir. Üretim yöntemleri de birbirinden farklı olabilirken, kullanım amaçları belirleyici olmaktadır. En çok kullanılan astarlar ise pamuk, polyester, nylon ve diğer özellikli ipliklerdir.

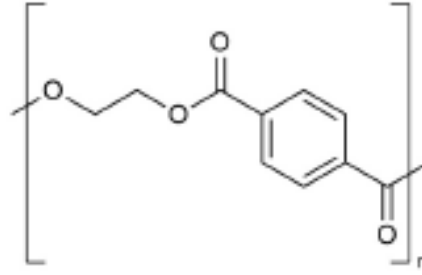
2.4.1 Pamuk ipliği

Pamuk ipliği çok yaygın olarak kullanılan selülozik yapıda olan doğal bir elyafır. Elastiklik ve kopma dayanımı gibi bazı dezavantajları olsa da terlemeyi önlemesi ve nem tutma kapasitesi gibi önemli özellikleri açısından iç giyimde çok tercih edilmektedir. Uzun süre kullanımı olan tekstil ürünlerinde daha çok tercih edilir. Yumuşak ve rahatlığı oldukça fazladır. Kaplama kumaş için işlenebilirliği diğer ipliklere kıyasla çok az yada hiç olmamasından dolayı da üretimi kolaylaştırır [24]. Eldivenlerde ise genellikle ağır iş yapan ve uzun süre eldiven kullanılması gereken işlerde elin terlememesi ve alerjik bir reaksiyon göstermemesi de en büyük tercih sebebidir. Pamuk ipliklerle örülen eldivenlerin kaplama prosesi ise sentetiklere göre daha kolaydır.

2.4.2 Polyester

Polyesterler (Şekil 2.11) petrol bazlı sentetik liflerdir ve dihidrik alkol ile tereflatik asidin reaksiyonu sonucu elde edilmektedirler. Daha sonra, 260°C üzerinde bir sıcaklıkta ısıtılarak işlem görürler ve iplik haline getirilirler. Yaygın olarak kullanılan polyester ise polietilen tereftalattır (PET) [25].

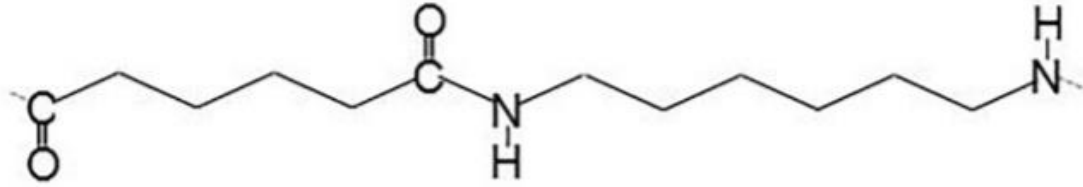
Yapısal olarak diğer ipliklerle kıyaslandığında düşük maliyetli, güçlü, aşınma dayanımı yüksek, kimyasallara karşı dayanıklı, UV dayanımı yüksek ve düşük nem tutma özellikleri sayesinde birçok sektörde tercih edilmektedirler [26]. Örne kolaylığı ve dayanımı açısından eldivenlerde de çokça tercih edilmektedirler. Özellikle montaj iş ¼ kaplamalı eldivenlerde çokça kullanılmaktadırlar. Maliyet ve dayanım özellikleri açısından da tercih sebebidirler. Üretime uygun eldiven örme makinalarında üretim kolaylığı açısından yüksek oranda tercih edilmektedirler.



Şekil 2.11 : Polyesterin moleküler yapısı [27].

2.4.3 Poliamid

Poliamid birçok teknik tekstilde kullanılan bir polimerdir. Farklı başlangıç molekülleri ve polimerizasyon yöntemleriyle genellikle ticari alanda naylon 6 ve naylon 66 (Şekil 2.12) olarak kullanılmaktadır. Uzun ve dallanmış olmayan moleküler zincirlere sahip poliamidler başlangıç moleküllerinin karbon atom sayılarını göstermek için sonlarına 6 veya 66 eklenilmektedir. Polyestere kıyasla daha hafiftir ve ayrıca benzer dayanım göstermektedirler. İlaven, aşınma mukavemetleri iyidir [24]. Eldivenlerde ise genellikle dokunma hissi isteyen işlerde tercih edilirler. Polyester ipliklere göre maliyetleri daha yüksektir.



Şekil 2.12 : Poliamid 66'nın kimyasal yapısı [28].

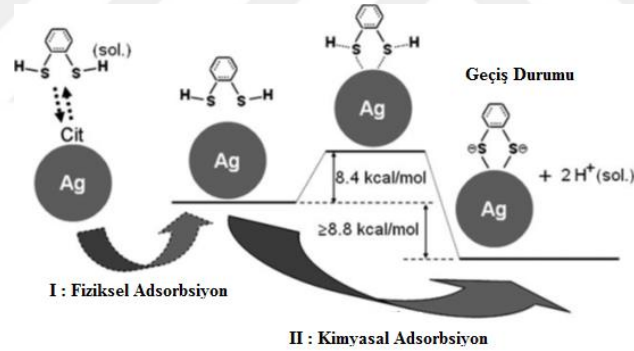
2.4.4 Eldivende kullanılan diğer iplikler

Farklı amaçlar için farklı kullanıma sahip iplikler gerekmektedir. Kesilme dayanımı istenilen uygulamalarda ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ve cam elyaf gibi malzemeler tercih edilirken, yüksek sıcaklıklarla çalışma gerektiren uygulamalarda kevlar ve ayrıca, soğuğa karşı koruma sağlaması adına şardonlu bir yapı için polikoton gibi iplikler kullanılmaktadır.

2.5 Antibakteriyel Gümüş Kaplamalar

Gümüş (Ag), elektronik ve tıp gibi birçok alanda kullanılan ve kullanımı gün geçtikçe artan bir kimyasal elementtir. Günümüzde de en çok bilinen gümüş içerikli yanık

kremleri, yanığın iyileşmesinde güzel sonuçlar verdiği görülmüş ve kullanımı artmıştır [29]. İnsan cildine tekstil yüzeylerinden microorganizmaların yayılması ve enfeksiyon oluşması önemli bir hijyen açığını göstermiştir. Bu nedenle kumaşlara antibakteriyel özellik kazandırmanın önemi daha da ön plana çıkmıştır [30]. Bu amaçla yola çıkılarak metal tuzları, kuaterner amonyum bileşikleri ve triklosan gibi antibakteriyel uygulamalar kumaşlar üzerinde yapılmakta fakat bakteri direnci, stabilite, maliyet ve uygulama kolaylığı anlamında gümüş kadar etkili olmadıkları görülmektedir [31,32]. Gümüş kullanımının insan vücudundaki etkisi birçok çalışmaya konu olmuştur. Literatürde, gümüş kullanımında çocuklarda görülebilecek etkileri araştırma amacıyla yapılan bir çalışmada, oral yolla alınan diyet takviyelerinden çok daha az toksisite gösterdiği gösterilmiştir [33]. Özellikle gümüş metal iyonlarının antibakteriyel özelliklerinden yararlanılmaya uzun yıllar önce başlanmıştır. Bu etki Şekil 2.13’de gösterildiği gibi, gümüş tuzlarının hava veya su ortamında Ag^+ iyon şeklinde bulunarak bakteri hücrelerinin yapısındaki tiyol (-SH), karboksil, amin, fosfat, indol, imidazol, hidroksil gruplarıyla etkileşmesi ile hücre yapısındaki yaşamsal yapıyı bozmaktadır [34].



Şekil 2.13 : Ag nanopartikül yüzeylerinin tiyol ile reaksiyonunun enerji değişimi ve mekanizması [34].

Gümüş iyonunun daha uzun salınım süresine ve gümüşün kumaş üzerinde homojen dağılımına sahip tekstil liflerinin çeşitli tekniklerle gümüş kaplaması, antimikrobiyal kumaşlar için önemli bir parametredir [35].

3. LİTERATÜR ÖZETİ

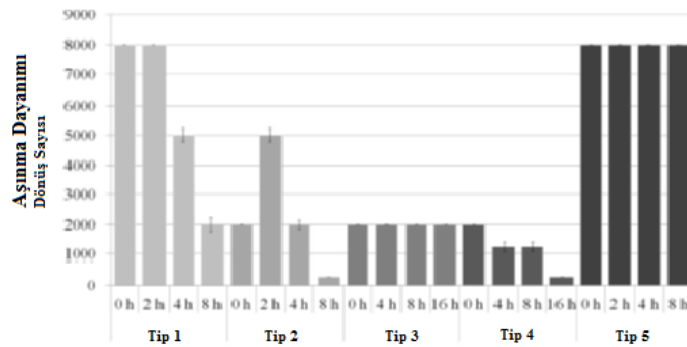
3.1 Eldivende Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

3.1.1 Kaplamanın mekanik özelliklere etkisi

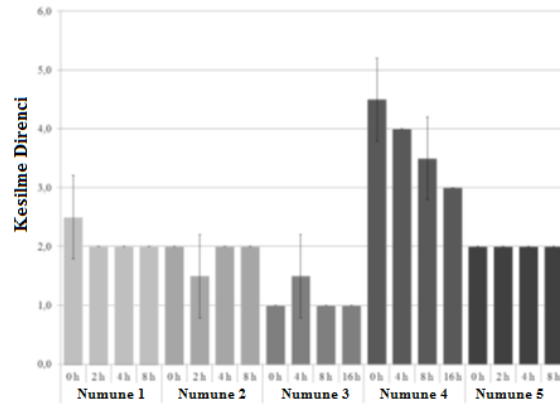
KKD eldivenler, çalışan sağlığı ve iş kazalarını engellemek için önemli rol oynamaktadırlar. Ortamda şartlarına göre tutma ve kavrama gibi özellikleri değişkenlik gösterebilirler. Tek başına dikişli veya dikişsiz eldivenler sıvılara karşı ve aşınmaya karşı yeterli gelmeyeceği için üzerlerine esnek ve koruyucu bir kaplama ihtiyacı duymaktadırlar. Her kaplamanın farklı bir amacı olup farklı iş kollarına göre kullanımı bulunmaktadır.

Literatürde, piyasa satışı olan 5 farklı eldivenin iş yeri ortamına bağlı olarak yapılan çalışmada, kullanılan eldivenlerin kaplama materyaline göre farklılıkları incelenmiş ve her materyalin farklı dayanımları ve süreleri olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, 1. numune nitril kaplama üzerine dot uygulamalı, 2. numune örme eldivenin üzerine nitril kaplamalı, 3. numune flock kaplamalı neoprene, 4. numune pamuk/poliamid üzerine neoprene ve 5. numune ise XNBR kaplamalı polyester eldivendir. Bu eldivenler üzerinde aşınma, delinme, yırtılma, kesilme ve yağ geçirgenliği testleri 0, 2, 4, 6 ve 8 saatlik kullanımlarla yapılmıştır.

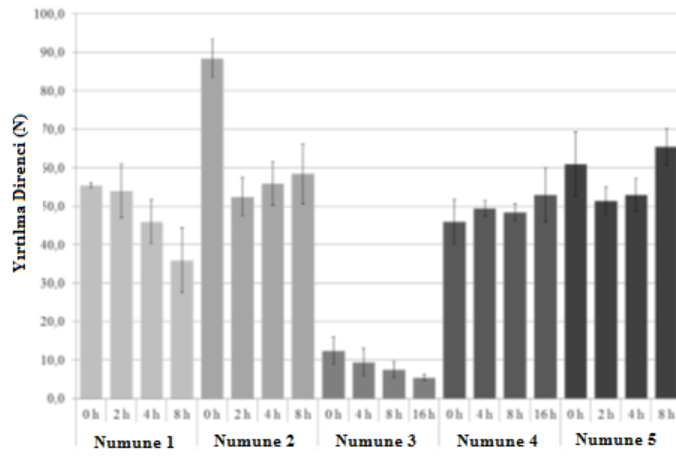
Çalışma sonuçlarından (Şekil 3.1-3.4) da anlaşılabacağı üzere, kullanım süreleri arttıkça eldivenlerin mekanik özelliklerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun yanında, aynı polimerlerle kaplı eldivenlerin kullanılmadan yapılan testlerindeki farklı sonuçların çıkması, uygulama ve katkılardaki farklılıkları göstermiştir [36].



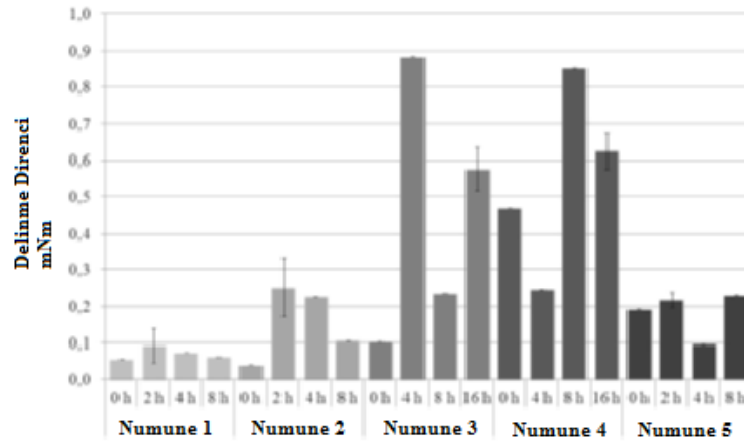
Şekil 3.1 : Kullanılan eldivenlerin aşınma dayanımları [36].



Şekil 3.2 : Kullanılan eldivenlerin kesilme dayanımları [36].



Şekil 3.3 : Kullanılan eldivenlerin yırtılma dayanımları [36].



Şekil 3.4 : Kullanılan eldivenlerin delinme dayanımları [36].

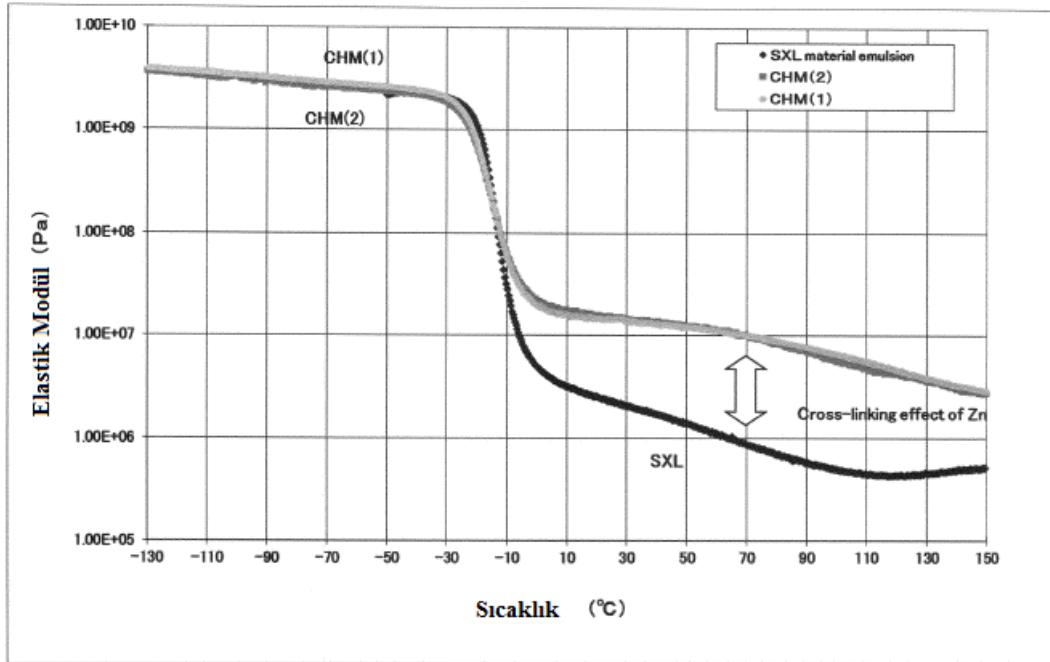
Bir diğer çalışmada, karnauba vaksın ve poliüretanın XNBR eldivenine olan mekanik özellikleri gözlemlenmiştir. Bu çalışmada farklı oranlarda eklenen vaksın aşınmaya

olumlu etkisi olduğu gösterilmiştir (Çizelge 3.1). Poliüretanın ise aşınma dayanımını düşürdüğü tespit edilmiştir [37].

Çizelge 3.1 : Aşınmada kaybedilen miktarlar ve NBR karışım oranları [37].

Karışım Numarası	NBR ile Karışım Oranları	Kaybedilen Miktar (g)	Kaybedilen Miktar (%)	Standart Sapma
1	0.5% CW and 0.5% PU	0.024	4.833	0.00612073
2	0.5% CW and 1% PU	0.0231	4.905	0.003202083
3	0.5% CW and 1.5% PU	0.0244	5.154	0.01434759
4	0.5% CW and 2% PU	0.0357	6.664	0.005293707
5	1% CW and 2% PU	0.0176	3.365	0.03468578
6	1% CW and 1% PU	0.0177	3.795	0.005288037
7	1% CW and 1.5% PU	0.0197	4.264	0.010050373
8	1% CW and 0.5% PU	0.033	5.893	0.011063905

Bir patent çalışmasında tip 1 ve tip 4 alerjik reaksiyon göstermeyen, çapraz bağlayıcı olarak sadece ZnO kullanılan ev tipi eldiven üretilmiştir. Şekil 2.18’de görüldüğü üzere, alerjik reaksiyonların yanı sıra, elastik modülünde olumlu bir artış olduğu gösterilmiştir [38].

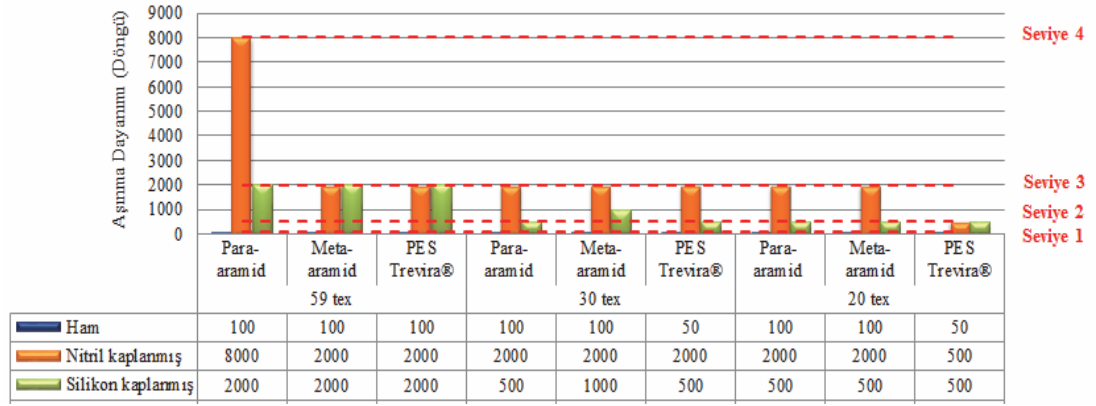


Şekil 3.5 : Çinko oksitin elastik modüle etkisi [38].

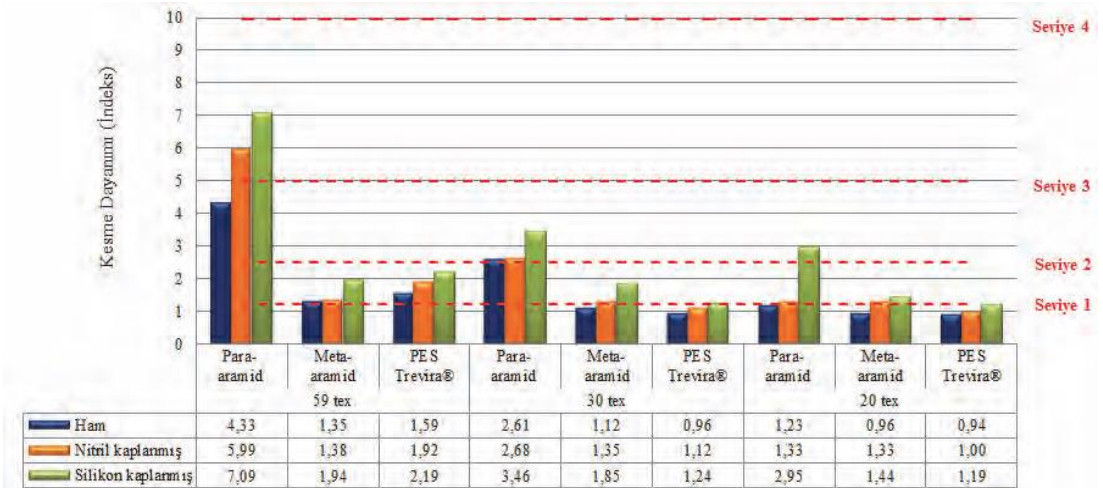
3.1.2 Astarların mekanik özelliklere etkisi

Astar farklılıkları kaplamada olduğu gibi kullanılan yere göre eldivenlerde değişkenlik gösterir. Eldivenin mekanik özellikleri de doğrudan astarlar ile alakalıdır. En çok

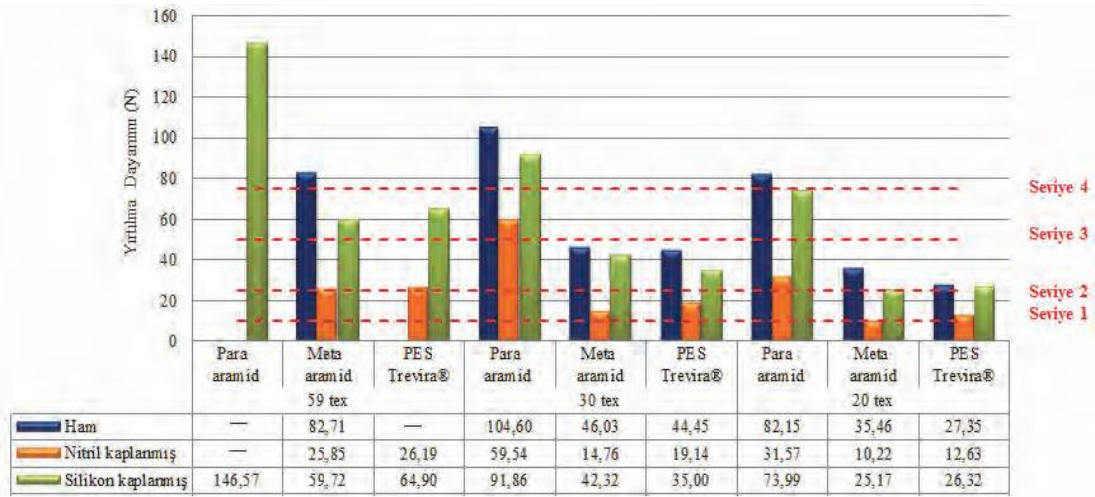
kullanılan eldiven astar iplikleri polyester ve pamuk iplikleridir. Maliyet avantajının yanı sıra erişilebilirlikleri ve üretim kolaylıkları açısından da tercih edilirler. Poliamid ve polikoton gibi iplikler farklı özellikli eldivenlerde kullanılmaktadırlar. Kevlar, UHMWPE ve cam elyaf iplikler kesilme ve yanma direnci istenilen eldivenlerde kullanılırlar. Polyester ve pamuk iplikler tek başlarına aşınma ve yırtılma dayanımı sağlamaz iken, Kevlar gibi iplikler mekanik tüm özelliklere olumlu yönde katkı sağlamaktadırlar. Literatürde bulunan bir çalışmada, para-aramid, meta-aramid ve PES Trevira® iplikleri mukayese edilmiş ve kaplamanın etkilerine bakılmıştır. Şekil 2.19, 2.20, 2.21 ve 2.22’de görüldüğü üzere, astarların mekanik özelliklere olan etkisi oldukça fazladır. Tek başına astarın aşınma dayanımına katkısı yüksek olmasa da, kesilme, yırtılma ve delinmeye etkisi yüksektir [39].



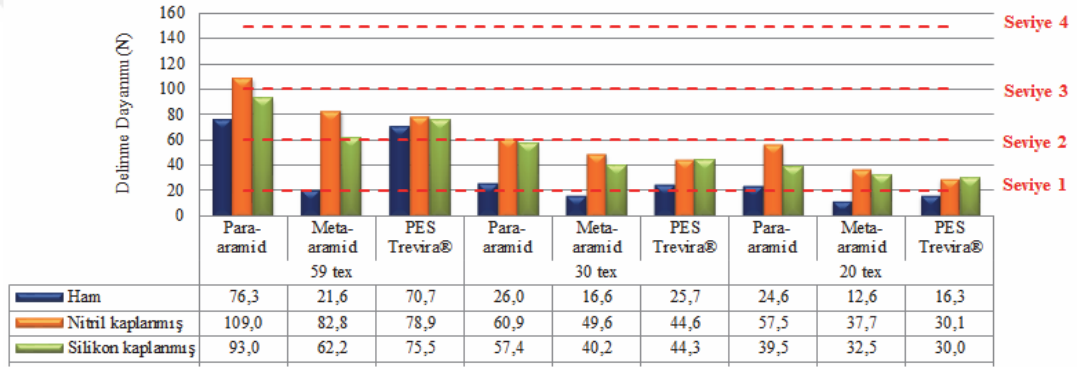
Şekil 3.6 : Aşınma dayanımı [39].



Şekil 3.7 : Kesilme dayanımı [39].



Şekil 3.8 : Yırtılma dayanımı [39].



Şekil 3.9 : Delinme dayanımı [39].

3.2 Antibakteriyel Kaplamalar

Günümüzde antibakteriyel/antimikrobiyal kaplamaların öneminin farkındalığı giderek artmıştır. Bunun en büyük sebeplerinden biri bulaşıcı hastalıkların yayılması ile alakalıdır. Bu bağlamda, hijyen malzemelerinde, tekstil kaplamalarında, hastanelerde ve ortam dezenfektasyonunda istenilen bir özellik olmuştur.

Antibakteriyel kaplamalar sürekli olarak geliştirilmekle beraber, kullanılan antibakteriyel ajanların yüzeye bağlanması ve belli miktarlarda serbest bırakılmasını sağlayan bağlayıcılar da önemlidir. Belirli bir bağlayıcının olmaması hızlı salınımın olmasına sebebiyet vereceğinden etki süresini çok düşürmektedir [40].

Başlıca kaplamalarda kullanılan bağlayıcılar; plazma birikimli polimerler, hidrojel, seramikler, polimetilmetakrilatlar, poliüretanlar vb. malzemelerdir [41]. Eldivenin kaplamasında kullanılan TiO_2 ve ZnO bileşiklerinin antibakteriyel etkisinin olduğu

bilinmekte fakat bu etkinin oluşabilmesi için UV ışığına ihtiyaç vardır. Gümüş iyonlarının antibakteriyel etkisi ise ZnO ve TiO₂ ye göre oldukça yüksektir [42].

3.2.1 Kullanılan antibakteriyel kaplamalar

Antibakteriyeller de her bakteri formuna etki etmeyebilmektedirler. Bu sebeple Çizelge 3.2’de belirtildiği gibi farklı antibakteriyel etki gösteren karışımlar geliştirilmektedir.

Çizelge 3.2 : Temel antibakteriyel kaplamalarda kullanılan malzemeler [42].

Anti bakteriyel Tipleri	Etki Gösteren Bileşimler	Aksiyon Mekanizmaları	Yorumlar
Antibiotikler	Aminoglikozitler	Bakteriyel 30S ribozomal alt birimine bağlanarak protein sentezini inhibe eder	
	Kinolonlar	DNA topoizomeraz II ve IV'ü hedef alarak DNA replikasyonunu ve transkripsiyonunu inhibe eder.	
	Penisilinler	Enzimatik inhibisyon yoluyla hücre duvarı peptidoglikan sentezini bozar.	Ağırlıklı olarak Gram pozitif ve bazı Gram Negatif bakterilerde etkilidir.
	Glikopeptitler	Amino asitlere bağlanarak hücre duvarı peptidoglikan sentezini bozar.	Gram Pozitif ve mikobakterilere karşı etkilidir.
	Tetrasiklinler	Protein sentezini inhibe eder.	
Antibiyotikler	Rifamisinler	RNA polimeraza bağlanarak transkripsiyonu inhibe eder.	Gram Pozitif ve mikobakterilere karşı etkilidir.
	Anyonik ve katyonik 2000'den fazla AMP vardır. Magainin ve nisin en önemli örnekleridir.	AMP'nin tipine bağlıdır, transmembran gözenek oluşumu ve çeşitli metabolik inhibisyon mekanizmalarını içerir.	Konağın bağışıklık savunma sisteminin bir parçası olan doğal olarak oluşan moleküllere dayanır.
Elementler	Gümüş	Eylem modlarının tam açıklaması çözülmemiş durumda. Tiol gruplarına bağlanarak enzimleri deaktifte ettiği ve solunum zincirini inhibe ettiği bilinmektedir.	Açık ara en çok kullanılan antibakteriyel metal/nanomalzeme. Diğer elementlerle birlikte yüksek dozlarda insanlarda potansiyel toksisite göstermiştir.
	Bakır	Bakteriyel membranlarda lipid peroksidasyonunu indükler.	Çoğu ağır metal, birkaç metal katalizli oksidasyonu indükleyebilir. proteinlere, zarlara veya DNA'ya zarar veren reaksiyonlar gösterebilir.
	Çinko	Enzimatik aktiviteyi inhibe eder	
	Galyum	Bakteriyel metabolizmayı bozar	
	Selenyum	bakteri hücre duvarındaki oksidatif stresle ilişkili olduğu düşünülmektedir.	
	Halojenler (Klor ve iyot)	Hücre duvarına nüfuz eder ve protein ve nükleik asitlerin yapısını ve sentezini bozar.	
Enzimler	Lizozim	Bakteri hücre duvarı peptidoglikanlarında glikozidik bağların hidrolizini katalize eder.	Gram Pozitif bakterilere karşı etkilidir
	Asilaz	Çekirdeğe zarar verir.	Gram Negatif bakterilere karşı etkilidir

Çizelge 3.2 (devam) : Temel antibakteriyel kaplamalarda kullanılan malzemeler [42].

Anti bakteriyel Tipleri	Etki Gösteren Bileşimler	Aksiyon Mekanizmaları	Yorumlar
Organik Katyonik Bileşikler	Kuaterner amonyum bileşikleri (QAC)	Bakteriyel enzimlerde ve membran bileşenlerinde moleküller arası etkileşimleri bozar.	NR4+ yapısının pozitif yüklü çok atomlu iyonları
	Klorheksidin	Negatif yüklü bakteri duvarlarına bağlanarak membran bozulmasına neden olur.	Genellikle dış veya topikal uygulamalarda kullanılır.
	Oktenidin	QAC mekanizmasına benzer.	
	Katyonik Yüzey Aktifler	Hücre yüzeyi potansiyelinin işaretini negatiften pozitive değiştirir.	
Organik Katyonik Olmayan Bileşikler	Kitosan	Hala kesin olamamakla birlikte çoğunlukla pozitif yüklü kitosan molekülleri tarafından hücre zarının bozulmasına odaklanır.	Antibakteriyel aktivite esas olarak moleküler ağırlığa ve katyonik yük yoğunluğuna bağlıdır.
	Furanonlar	Temel bakteriyel çekirdek algılama ve ısınma yollarına müdahale eder.	Deniz yosunundan elde edilir.
	Triklosan	Yağ asidi sentezini deaktive eden bir bakteriyel enzime (enoilasil taşıyıcı protein redüktaz, ENR) bağlanır.	Son zamanlarda bazı ülkelerde ekotoksiste sorunları nedeniyle yasaklandı. Endokrin bozucudur.
Anorganik Bileşikler	Nitrik oksit	Hücre zarları boyunca difüzyondan sonra nitrozatif ve oksidatif stresler uygular. Bakteriyel sinyal bozucu.	Kısa yarılanma ömrüne sahiptir.
	Titan dioksit ve Titan dioksit Bileşikler	fotokatalitik olarak etkinleşir.	UV ışığına ihtiyacı vardır.

3.2.2 Antibakteriyel kaplama yöntemleri

Antibakteriyel kaplamalar sağlık hizmetleri başta olmak üzere birçok sektörde artık ihtiyaç haline gelmiştir. Bu sebeple antibakteriyel kaplamalarda farklı yöntemler geliştirilmiştir. Antibakteriyel kaplamayı sağlamak için temel olarak 3 farklı yöntem geliştirilmiştir;

- Antibakteriyel madde salınımı,
- Temasla yok etme ve
- Bakteri önleyici kaplamalar [42].

3.2.2.1 Antibakteriyel madde salınımı

Antibakteriyel madde salınımlı kaplamalar, antibakteriyel aktivitelerini, hem yapışmış hem de bitişik planktonik bakterilerin öldürülmesine izin veren yüklü antibakteriyel bileşikler zaman içinde süzerek gösterirler. Dahil edilen antibakteriyel ajanların salımı, sulu ortama difüzyon, erozyon/degradasyon veya kovalent bağların hidrolizi ile sağlanır. Geleneksel antibiyotik verme yöntemleriyle karşılaştırıldığında, malzeme yüzeyinden doğrudan elüsyon, sistemik toksisite veya ekotoksisite sınırlarını aşmadan yerel olarak yüksek bir antibakteriyel madde konsantrasyonu sağlama imkanı sunar. Sadece gerektiğinde antibakteriyel aktivite sağlar, böylece direnç gelişimini en aza indirir ve potansiyel olarak zararlı sistemik yansımaları önler. Bununla birlikte, kaplamaların doğası gereği sınırlı antibakteriyel madde rezervleri olduğundan, bunların etkileri nihayetinde yalnızca geçicidir [43].

3.2.2.2 Temasla yok etme

Antibakteriyel madde salınımı malzemelerin zamanla tükenmesi sorununu ortadan kaldırmak için temas öldürücü kaplamalar geliştirilmiştir [44]. Bu yaklaşımda, antimikrobiyal bileşikler esnek, hidrofobik polimerik zincirlerle malzeme yüzeyine kovalent olarak bağlanır. Yapıştırılan bakterilerin, uzun bağlama zincirleri sayesinde mikrobiyal zarf boyunca ulaşan, bağlı bileşikler tarafından hücre zarlarının bozulması nedeniyle öldürüldüğüne inanılmaktadır [45]. Ana etki mekanizmaları, fiziksel parçalanma veya yük bozulması gibi membran etkileşimlerine dayandığından, temas öldürücü kaplamalar için en etkili bileşikler, ya katyonik bileşikler (Gümüş İyonları, kitosan, vb.) veya enzimler olmuştur [46].

3.2.2.3 Bakteri önleyici kaplamalar

Bakteri önleyici kaplamalar, biyofilm oluşumunu hücreye zarar vermeyen mekanizmalar kullanarak engeller. Biyomalzeme yüzeylerindeki bakteriyel yapışma genellikle iki aşamalı bir model kullanılarak tanımlanır. Fizikokimyasal etkileşimlerle hızlı ve dönüşümlü ilk aşama, ardından “kilitleme” aşaması ile bakteriyel yapışma gerçekleşir. Polietilen glikol gibi protein adsorpsiyonuna direnebilen moleküllerin yüzey immobilizasyonu, laboratuvar ortamında büyük yapışma önleyici özellikler göstermiştir. Stabilite sorunlarına rağmen, genellikle yapışma önleyici kaplamalar için standart yaklaşım olarak kabul edilir [47].

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Malzemeler

Dış kaplamada kullanılmak üzere %27 akrilonitril içeriğine sahip karboksilik akrilonitril bütadien kauçuğu ve viskozite arttırmak için akrilik kıvamlaştırıcı Synthomer firmasından tedarik edilmiştir. İyonik çapraz bağlanma sağlamak amaçlı Metal Oksit firmasından %99 saflıkta çinko oksit kullanılmıştır. Kemiteks firmasından renklendirici su bazlı pigment pasta kullanılmıştır. Rudolf Duraner firmasının titan dioksit dispersiyonu kullanılarak renk dalgalanmaları ve dolgu özelliği kullanılmıştır. Korteks firmasından polyester iplik astar malzemesinin örülmesi için 300 denye olarak kullanılmıştır. Ayrıca, %0.062 oranında gümüş klorür içerikli antibakteriyel kaplama malzemesi CHT firmasından H-BoiG ürünü tedarik edilmiştir. Koagülasyon için gerekli olan metil alkol ve kalsiyum nitrat, Yıldırım Tuz firmasından tedarik edilmiştir.

Çizelge 4.1 : XNBR analiz değerleri.

Özellikler	Değer	Birim	Yöntem
Katı Madde	45.0	%	ISO 124
pH	8.2	-	ISO 976
Viskozite	45	mPa.s	ISO 1652
Yüzey Gerilimi	33	mN/m	ISO 1409
Akrilonitril İçeriği	Orta		

4.2 Yöntemler

4.2.1 Üretim yöntemleri

4.2.1.1 Astar eldivenin örülmesi

Astar eldivenin örülmesi için ZBT firmasının BX204-J-13 Gauge makinası (Şekil 4.1) kullanılarak, Şekil 4.2’de gösteilen 300 denye polyester eldiven örülmüştür. %10 likra kullanılarak bilek kısmına esneklik verilmiştir. Şekil 4.7’de gösterilen fiksaj makinalarında fikse edilmiştir.



Şekil 4.1 : Eldiven örme makinası.



Şekil 4.2 : Örölmüş eldivenin kalıba takılması.

4.2.1.2 Antibakteriyel kaplama uygulaması

Kumaş yüzeyine iyi tutunması amacıyla, 0.45×10^{-4} mol/L AgNO_3 /akrilik emülsiyonunun içerisinde daldırma yöntemiyle eldivenlerin kaplanması sağlanmıştır. Ürünün içerisindeki suyu uzaklaştırmak için 45 dakika boyunca ve 100°C sıcaklıkta etüv kullanılarak kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Akrilik emülsiyonunun kullanılmasının sebebi AgNO_3 partiküllerinin tekstil yüzeyine tutulmasını sağlamaktır. Katyonik yapıda olması, gümüş iyonlarının anyonik emülsiyon stabilizasyonunu bozmasını engellemek amacıyla seçilmiştir.

4.2.1.3 Daldırma yöntemi

İlk aşamada, eldivenler Şekil 4.1 de görölen astar örme makinalarında hazırlanır ve kalıplara oturabilmeleri için 100°C 'de 8 dakika boyunca Şekil 4.6 da görölen makinada fiksaj işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışımın daha homojen olarak hazırlanması ve aglomerasyon oluşumunu engellemek amacıyla titan dioksit ve çinko

oksit tozları ayrı ayrı su ile 1:1 oranında karıştırılarak basket mil (Şekil 4.3) ile 5 saat boyunca ezme ve karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu karışımlarda, tozların 100 µm seviyelerinde ezildiği sıvı halde eleklerden geçirilerek keskinleştirilmiştir. Burada dayanımın optimize edilmesi amacıyla 5 farklı çinko oksit oranı kullanılmıştır. Bu oranlar, 0.5 phr, 1.0 phr, 1.5 phr, 2.0 phr ve 2.5 phr olarak Numune 1'den Numune 5'e kadar farklı karışımlar hazırlanarak üreticinin tavsiyesi ile dispersiyonlar hazırlanmıştır. Titan dioksit ise 1.0 phr olarak sabit tutulmuştur.

Hazırlanan dispersiyonlar karıştırıcıda bulunan XNBR ile 395 rpm hızda ve 25 dakika boyunca mekanik karıştırıcıda (Şekil 4.4) karıştırılmıştır. Sonrasında renklendirici pigment pasta ilave edilmiştir. 20 dakika sonra ise kıvamlaştırıcı verilerek karışımın viskozitesi 3400 sentipoz (cps) olarak ayarlanmıştır. Burada viskozite penetrasyon ve film kalınlığı ile doğrudan ilişkilidir. %8 oranında kalsiyum nitrat alkol karışımı hazırlanmıştır. CHT firmasından alınan oranlara göre %10 antibakteriyel ajan ve su karışımı hazırlanmıştır.



Şekil 4.3 : Ezici basket mil.

Daha sonra, Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, astar eldivenler kalıplara takılarak koagülant solüsyonuna daldırılıp dikey bir biçimde 10 dakika kadar oda sıcaklığında bekletilmişlerdir. Daha fazla beklemesi penetrasyonu arttırdığı ve daha az beklemesi ise kaplamanın yüzeyde kalarak soyulma problemi yarattığı göz önüne alınarak optimum bir süre belirlenmiştir.



Şekil 4.4 : Pervane tipi karıştırıcı.

Bu süreçten sonra, eldivenler XNBR karışımına daldırılmıştır ve yaklaşık 4 dakika karışım içerisinde kalmıştır. Bu kaplama 20 dakika kadar dik bir şekilde bekletilerek süzülme işlemi yapılmıştır ve sonrasında 60°C su içerisinde 30 dk. kadar bekletilerek yıkanmıştır. Yıkanmasındaki amaç üzerinde kalan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ molekülünü arındırmaktır. Devamında, eldivenin 10 dakika kadar dik pozisyonda bırakarak yıkama suyunun süzülmesi sağlanmıştır ve aşamalı olarak 100°C sıcaklıkta 15 dakika boyunca, 120°C sıcaklıkta 20 dakika boyunca ve 100°C sıcaklıkta 25 dakika boyunca, etüvde bekletilmiştir. Bu işlem 5 farklı karışım için gerçekleştirilmiştir. Eldivenlerin kaplama işlemleri bittikten sonra Şekil 4.6 daki yıkama makinasında ardışık yıkamalar uygulanmıştır.



Şekil 4.5 : Eldiven daldırma ve kürlenme işlemi.



Şekil 4.6 : Yıkama Makinası.



Şekil 4.7 : Fiksaj Makinası.

4.2.2 Karakterizasyon yöntemleri

4.2.2.1 Aşınma özelliklerinin incelenmesi

Bu ölçüm James Heal marka aşındırma cihazıyla yapılmıştır. EN 388 standartına göre aşınma mukavemeti, eldivenin aya içerisinden alınan numune Martindale aşınma cihazının (Şekil 4.8) üst kısmına yerleştirilir. Alt kısımda ise yine standardın belirlediği Klingspor PL31B marka 180 kum zımpara yerleştirilir. Üst kısımdan 9 newtonluk bir basınç uygulayacak ağırlıklar eklenir. Aşınma mukavemeti eldivenin uzun süreli kullanımı için en önemli değerdir. Bu değer çapraz bağlanma, film kalınlığı ve kaplamanın astara tutunması gibi etkenlerle ilişkilidir. Eldivenlerde ise bir penetrasyon olmaması da önemlidir. Yapılan çalışmada daldırma süresi ve viskozite değerleri sabit tutularak çinko oksitin iyonik bağlanma derecesi ile aşınmaya olan etkisine bakılmıştır. Her numuneden 4'er adet eldiven aşınma testi için hazırlanmıştır.

Standarta göre en düşük aşınma seviyesi alan eldiven aşınma seviyesini belirleyicidir (Çizelge 4.2).



Şekil 4.8 : Martindale aşınma cihazı.

Çizelge 4.2 : EN 388 standartının piktogram değerleri. [48]



abcd

Testler	1	2	3	4	5
a. Aşınma Dayanımı (Çevrim Sayısı)	100	500	2000	8000	
b. Kesilme Dayanımı (Index)	1,2	2,5	5	10	20
c. Yırtılma Dayanımı (Newton)	10	25	50	75	
d. Delinme dayanımı (Newton)	20	60	100	150	

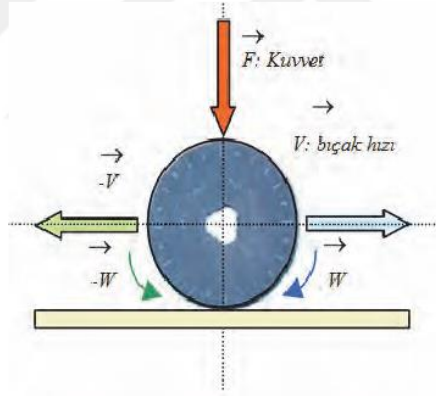
4.2.2.2 Kesilme özelliklerinin incelenmesi

Bu ölçüm prowhite marka ve K038 model cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Şekil 4.10'da gösterildiği gibi dairesel, 360° dönebilen bir bıçak ile eldivenin aya kısmından alınan 50 mm boyutunda olan bir numune ile ileri geri hareket ederek 8 ± 2 cm/s hız ile kesilmesi sağlanır ve $5 \pm 0,5$ N kuvvet uygulanır (Şekil 4.10) [48]. Test basamaklarına göre, öncelikle belirlenen referans malzeme üzerinde test yapılır, daha

sonra numune üzerinde test yapılır ve tekrar test numunesi üzerine test yapılır. Çizelge 4.3’de belirtilen tabloya göre hesaplama yapılarak indeks değeri hesaplanır.



Şekil 4.9 : Kesilme dayanımı test cihazı.



Şekil 4.10 : EN 388 standardına göre dairesel bıçağın hareketi ve kuvvetin uygulandığı [39].

Çizelge 4.3 : İndeks hesaplama tablosu [48].

Sıra	Cn Kontrol Numunesi	Tn Kontrol Numunesi	Cn+1 Kontrol Numunesi	I indeks
1	C1	T1	C2	I1
2	C2	T2	C3	I2
3	C3	T3	C4	I3
4	C4	T4	C5	I4
5	C5	T5	C6	I5

Denklem 4.1'e göre indeks hesaplanır.

$$i_n = \frac{\overline{C_n} + T_n}{C_n} \quad (4.1)$$

Denklem 4.2'de görüldüğü üzere, C_n , test numunesi öncesi ve sonrasındaki referans malzemede ölçülen dönüş sayısının onda birini, T_n , test numunesinin değeri vermektedir.

$$\overline{C_n} = \frac{C_n + C_{n+1}}{2} \quad (4.2)$$

Her iki numune için de indeks ortalaması alınır ve denklem 4.3'teki gibi, I_1 ve I_2 değerleri hesaplanır.

$$I = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 I_n \quad (4.3)$$

İki ayrı indeks değeri hesaplanır. Kesme dayanım indeksi (denklem 4.4), I_1 ve I_2 değerlerinin minimumu olarak belirlenir [48].

$$I = \text{Min} (I_1, I_2) \quad (4.4)$$

4.2.2.3 Yırtılma özelliklerinin incelenmesi

Bu ölçüm Prowhite marka ve 1001 model cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11). Eldivenin avuç içerisinden alınan numune, ortasından ikiye kesilerek alt ve üst kısıklara gergin bir şekilde tutturulur. 10 N, 25 N, 50 N ve 75 N kuvvet uygulanarak yırtılma gözlemlenir. Eğer yırtılma gerçekleşmez ise deney durdurularak olduğu seviye kaydedilir.

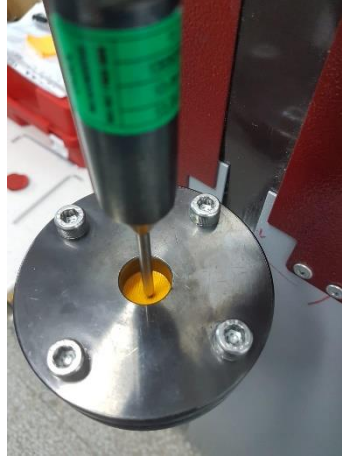


Şekil 4.11 : Yırtılma dayanımı test cihazı.

4.2.2.4 Delinme özelliklerinin incelenmesi

Bu ölçüm Prowhite marka ve D002 model cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). 40 mm boyutunda olan numune, eldivenin avuç içi kısmından alınarak test haznesine sıkıştırılır. 20, 60, 100 ve 150 N'luk kuvvet uygulanarak 100 mm/dk. hız ile 50 mm

hareket edecek şekilde uygulanır. Eldiven yüzeyinde delik oluşturmeyen en yüksek kuvvet kaydedilir ve seviyesi belirlenir.



Şekil 4.12 : Delinme dayanımı test cihazı.

4.2.2.5 Eldivenlerin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi

“Tekstil-antibakteriyel bitmiş ürünlerin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi” başlıklı uluslararası standart (ISO) 20743 yöntemi, antimikrobiyal ajanlarla işleminden geçirilmiş kumaşların 24 saatlik sürede mikrobiyal büyümeyi önleme ve mikroorganizmaları öldürme yeteneğini test etmek için tasarlanmıştır. Tüm tekstil ürünleri için uygundur. Bu standart yöntem içinde 3 tip kantitatif test bulunmaktadır: absorpsiyon yöntemi, baskı yöntemi ve transfer yöntemi.

Transfer yöntemi, bir agar plakasının yüzeyinin aşılmasını ve sonra tartılmış olan bir parça test numunesinin 60 saniye aşılınmış agar üzerinde bekletilip, canlı bakterilerin nihai konsantrasyonunu belirlemeden önce de numunenin 18-24 saat boyunca nemli koşullarda bekletilmesi ile yapılmaktadır.

Baskı yöntemi, numune 1-4 saat boyunca nemli koşullarda bekletilmeden önce numuneye basılan membran filtreli bakterileri kullanır.

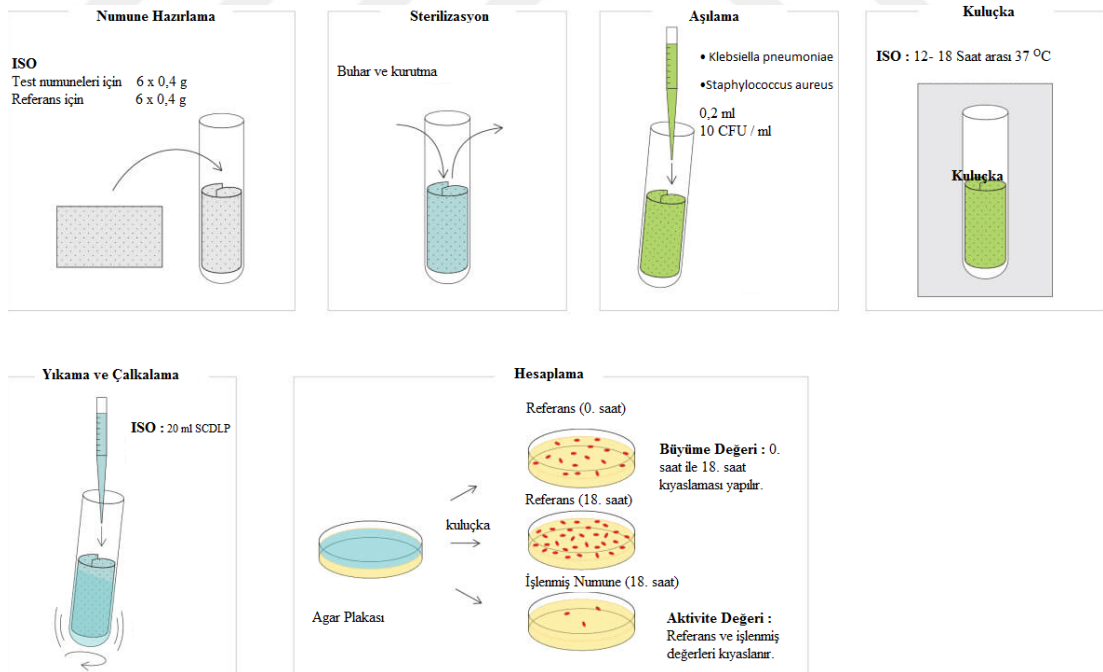
Absorpsiyon yöntemi, bir başka popüler antimikrobiyal tekstil test yöntemine, AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists) 100'e benzer.

Bu yöntemde tipik olarak kullanılan organizmalar *klebsiella pneumoniae* ve *staphylococcus aureus*'dür [49].

4.2.2.6 ISO 20743 Test yönteminin özeti

Şekil 4.13'te şematik olarak gösterildiği gibi test mikroorganizması, bir sıvı kültür ortamında yetiştirilerek hazırlanır. Test mikroorganizmasının süspansiyonu, besi suyunda seyreltme ile standartlaştırılır (bu, mikroorganizmalara test sırasında büyüme potansiyeli verir). Besi suyunda bulunan beslenme seviyesi önemlidir ve yöntemle belirlenir. Testin geçerli olması için kontrol kumaşı üzerinde de yapılması gereklidir. Kontrol ve test kumaşları, aşının sadece kumaşlarla temas ettiğinden emin olarak üç kez mikroorganizmalar ile aşılanır.

Başlangıçtaki mikrobiyal konsantrasyonların yikanması sıfır zaman olarak belirlenir. Bundan sonra seyreltme ve aşılama hemen sonra kontrol kumaşının kaplanması işlemi olur. Şekil 4.14'te gösterildiği gibi ilaveten aşılanmış kontrol ve test kumaşları kapalı kaplarda vücut sıcaklığında 12-18 saat bekletilir. Bekletmeden sonra nihai mikrobiyal konsantrasyonlar belirlenir. Başlangıç konsantrasyonlarına ve kontrol kumaşına göre mikroorganizmaların azalması hesaplanır. Nötrleştirme/yıkama yönteminin test kumaşlarındaki antimikrobiyal ajanı etkili bir şekilde nötralize etmesini sağlamak için kontroller yapılır.



Şekil 4.13 : ISO 20743 test yöntemi şematik gösterimi [50].



Şekil 4.14 : Kuluçka için bekletilen numuneler.

4.2.2.7 ZnO takviyeli XNBR eldivenlerin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi için daldırma prosesinden elde edilen eldivenlerin aya kısmından 5x5 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numuneler iç astar ve dış kaplama olarak, Şekil 4.15'te gösterilen Nicolet 1550 cihazında analiz edilmiştir. Ölçüm sırasında tarama sayısı 16 ve çözünürlük 4 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.15 : FTIR spektroskopisi ölçüm cihazı.

4.2.2.8 ZnO takviyeli XNBR eldivenlerin mikroyapı analizi

Daldırma prosesinden sonra elde edilen eldivenlerin avuç içi kısmından alınan numuneler SEM tekniği kullanılarak iç astar ve dış kaplamanın mikroyapı analizleri yapılmıştır.

Analizlerde Carl Zeiss marka, Gemini 300 model cihazı kullanılmıştır. Analiz sırasında kullanılan parametreler aşağıda belirtilmiştir.

- Sinyal: SE (secondary electron)
- Voltaj değeri: 10 kV
- Büyütme: $\times 30$

Ölçüm gerçekleşmeden önce numunelerin yüzeyi altın/paladyum karışımı ile kaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Mekanik Test Sonuçları

Mekanik test sonuçları için en önemli kriter aşınma dayanımı olduğu bilinmektedir. Aşınma dayanımı ile eldivenin kullanım süresi doğrudan ilişkilidir. Kesilme seviyesi kaplamanın özelliklerinden bağımsız olarak kullanılan iplik ve astar çeşidiyle alakalıdır. Bu durum delinme ve yırtılma içinde yüksek oranda geçerlidir. Çizelge 5.1’de 5 farklı ZnO oranı ile hazırlanan eldivenlerin EN 388 standardına göre yapılan performans test sonuçları bulunmaktadır.

Çizelge 5.1 : Farklı ZnO oranı içeren numunelerin EN 388 test sonuçları.

Numunelerin Performans Seviyeleri	Numune 1 (0.5 phr)	Numune 2 (1.0 phr)	Numune 3 (1.5 phr)	Numune 4 (2.0 phr)	Numune 5 (2.5 phr)
A) Aşınma Seviyeleri	2	2	2	3	3
B) Kesilme Seviyeleri	1	1	1	1	1
C) Yırtılma Seviyeleri	3	3	3	3	3
D) Delinme Seviyeleri	1	1	1	1	1

5.1.1 Aşınma test sonuçları

Farklı ZnO oranı içeren numunelerin aşınma değerleri Çizelge 5.2 de gösterilmiştir. Çinko oksit oranının aşınma değerine olan etkisi incelenmiştir. Çinko oksit iyonik bir bağ oluşturarak aşınma dayanımını arttırması öngörülmüştü. Aşınmanın önemi eldivenlerin uzun süre kullanımında belirleyici bir faktördür. Burada belirli oranların seçilmesi XNBR üreticisinin yönlendirmesine göre seçilmiştir. En uygun sonuçlar ise, aşınma değerlerinden anlaşıldığı gibi, en yüksek değerler “Numune 4” için elde edilmiştir. Sonuç olarak, optimum aşınma değerine sahip olan “Numune 4” bu çalışmanın devamında kullanılacak olan ZnO oranının optimizasyonunu sağlamıştır.

Çizelge 5.2 : Farklı ZnO oranı içeren numunelerin aşınma test sonuçları.

	Numune 1 (0.5 phr)	Numune 2 (1.0 phr)	Numune 3 (1.5 phr)	Numune 4 (2.0 phr)	Numune 5 (2.5 phr)
Aşınma dayanımı (Çevrim)	1206	1450	1708	2564	2480
	1305	1516	1850	2873	2655
	1004	1540	1945	3680	3784
	1470	1632	2300	4000	3981
EN 388 SEVİYESİ	2	2	2	3	3

5.1.2 Yıkama aşamasının aşınma dayanımına etkisi

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, antibakteriyel kaplama sonrası, yıkama sayısının eldivenlerin aşınma özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Seçilen 4. Numune ile yapılan antibakteriyel kaplamalı eldiven 5 ardışık yıkamaya tabii tutulmuştur. Bu yıkamalar sonrası ise eldivenler aşınma testlerine tekrar girmiş ve yıkama ile aşınma dayanımı arasındaki ilişki gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.3'te de görüldüğü üzere aşınma dayanım değeri, yıkama sayısı arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir. Aşınma değerlerinin düşmesi eldivenin yıpranması ve kaplamanın astara tutunumunun azalmasından kaynaklanmaktadır [37]. Bu sonuçlara bakıldığında, eldivenin aşınma değerinin 5. yıkama sonrası EN 388 standardına göre seviye 3'ten seviye 2'ye geçtiğinden dolayı, üretilen eldivende 4 yıkama yapılması daha uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.3 : Yıkama sonrası eldivenlerin aşınma test sonuçları.

	1. YIKAMA	2. YIKAMA	3. YIKAMA	4. YIKAMA	5. YIKAMA
Aşınma dayanımı (Çevrim)	3900	3100	2900	2100	1700
	3600	3100	2800	2100	1500
	3200	3000	2800	2100	1500
	3200	2900	2500	2000	1300
EN 388 SEVİYESİ	3	3	3	3	2

5.2 Antibakteriyel Test Sonuçları

Yıkama aşamasının eldivenlerin antibakteriyel özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Burada, eldivenlerin her yıkama sonrası antibakteriyel testleri ISO 20753 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.4 : Klebsiella pneumoniae bakterisine karşı eldivenlerin antibakteriyel özellikleri.

<i>Klebsiella pneumoniae</i>	kob/örnek		Log ₁₀ kob/örnek		Bakteri Üreme Oranı	Sonuç	Yorum (ISO20743 metoduna göre)
	Temas anı t ₀	İnkübasyon sonrası t ₂₄	Log(C ₀) t ₀	Log(C _t) t ₂₄	F=C _t -C ₀ (referans) G=T _t -T ₀ (örnek)	A=F-G	2≤A<3 =yeterli etki A≥3 =güçlü etki
Referans Eldiven	805	1085000	2,91	8,04	5,13	-	
Yıkanmamış Eldiven	20	<10	1,30	<1	-1,30	6,43	Güçlü antibakteriyel etki
1. Yıkama Eldiven	30	<10	1,48	<1	-1,48	6,61	Güçlü antibakteriyel etki
2. Yıkama Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	5,13	Güçlü antibakteriyel etki
3. Yıkama Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	5,13	Güçlü antibakteriyel etki
4. Yıkama Eldiven	10	0	1,00	<1	-1,00	6,13	Güçlü antibakteriyel etki
5. Yıkama Eldiven	15	<10	1,18	<1	-1,18	6,31	Güçlü antibakteriyel etki

Çizelge 5.3 ve 5.4’de klebsiella pneumoniae ve staphylococcus aureus bakterileri için elde edilen antibakteriyel test sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, her iki bakteri için eldivenlerde güçlü antibakteriyel etki olduğu gösterilmiştir. Gümüş içerikli kaplamanın, eldivenlere 5 yıkama sonrasında da güçlü antibakteriyel özellik sağladığı görülmektedir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda, gümüş oranının artırılarak 60 yıkamaya kadar dayandığı görülmüştür [51].

5.3 FTIR Spektroskopi Sonuçları

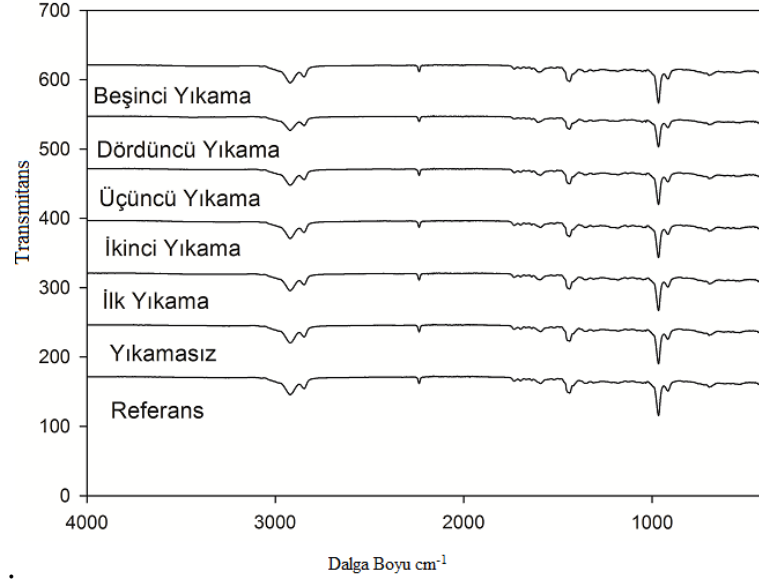
Gümüş kaplamalı antibakteriyel NBR eldivenin yıkamasız ve 5 ardışık yıkama yapılan eldivenlerin her yıkama sonrası FTIR spektrumları Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Polyester astar eldivenlerin iç kısmı aynı şekilde yıkamasız referansı ve 5 ardışık yıkama sonrası FTIR spektrumları Şekil 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Staphylococcus aureus bakterisine karşı eldivenlerin antibakteriyel özellikleri.

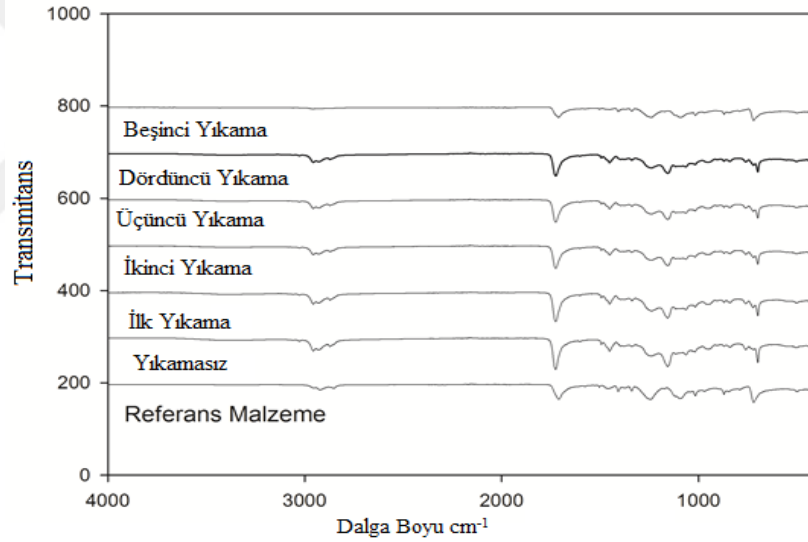
<i>Staphylococcus aureus</i>	kob/örnek		Log ₁₀ kob/örnek		Bakteri Üreme Oranı	Son uç	Yorum (ISO20743 metoduna göre)
	Tem as anı t ₀	İnküba yon sonrası t ₂₄	Log(C0) t ₀	Log(Ct) t ₂₄			
Referans Eldiven	675	355000 0	2,83	6,55	3,72	-	
Yıkanmamış Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	3,72	Güçlü antibakteriyel etki
1. Yıkama Eldiven	5	<10	0,70	<1	-0,70	4,42	Güçlü antibakteriyel etki
2. Yıkama Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	3,72	Güçlü antibakteriyel etki
3. Yıkama Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	3,72	Güçlü antibakteriyel etki
4. Yıkama Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	3,72	Güçlü antibakteriyel etki
5. Yıkama Eldiven	<10	<10	<1	<1	0,00	3,72	Güçlü antibakteriyel etki

Eldivenlerde 5 ardışık yıkama sonrası ve her yıkama sonrası dış kaplamasına yapılan FTIR analiz sonuçları incelendiğinde XNBR’nin yapısı gözlemlenmektedir. 970 cm⁻¹’deki keskin bant CH=CH gerilmesini göstermektedir [52]. Monomerik karboksilik asit grubunun karbonil germe titreşimi 1735 cm⁻¹ de karakterize edilmektedir. Çinko oksit ile nötralize edilmiş XNBR, çinko karboksilat tuzunun karbonil germe titreşimi yaklaşık 1584 cm⁻¹ de bir bant göstermektedir [53]. 2800 ve 3000 cm⁻¹ arasındaki iki bant, bütadienin C–H gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilebilir. 2237 cm⁻¹’deki bant tepe noktası, NBR yapısının –CN germe bandından kaynaklanmaktadır [54].

Benzen halkalarındaki C-H gerilmesi 2960 cm bantında görülürken, C-H eğilmesi 721 cm⁻¹ bandında görülmektedir. C-C düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 870 cm⁻¹ bandında görülmektedir. PET için esterik bağlar, 1709 cm⁻¹’deki bantta karbonil gruplarının güçlü C=O simetrik gerilmesi ile karakterize edilmiştir [55]. Elde edilen bu sonuçlar, eldivenlere uygulanan 5 yıkama aşamasının eldivenin iç ve dış kısımlarında herhangi bir kimyasal değişiklik yaratmadığı gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : AgNO₃ kaplamalı ve 2.0 phr ZnO katkılı eldivenin dış yüzeyinin FTIR spektrumları.



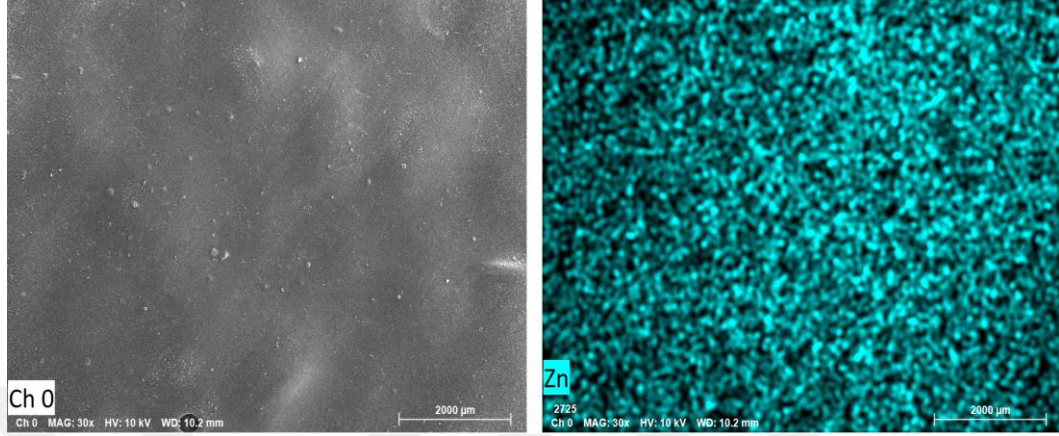
Şekil 5.2 : AgNO₃ kaplamalı ve 2.0 phr ZnO katkılı eldivenin iç yüzeyinin FTIR spektrumları.

5.4 Mikroyapı Analiz Sonuçları

Şekil 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7 sırasıyla 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 phr oranları kullanılarak yapılan kaplamaların X30 büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntülerini ve yapı içerisindeki Zn atomunun dağılımını göstermektedir.

Elde edilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, ilave edilen ZnO partiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı görülebilmektedir. 2.5 phr ZnO oranı içeren eldiven incelendiğinde kısmi olarak topaklanma görülmekte, bu oran düştükçe

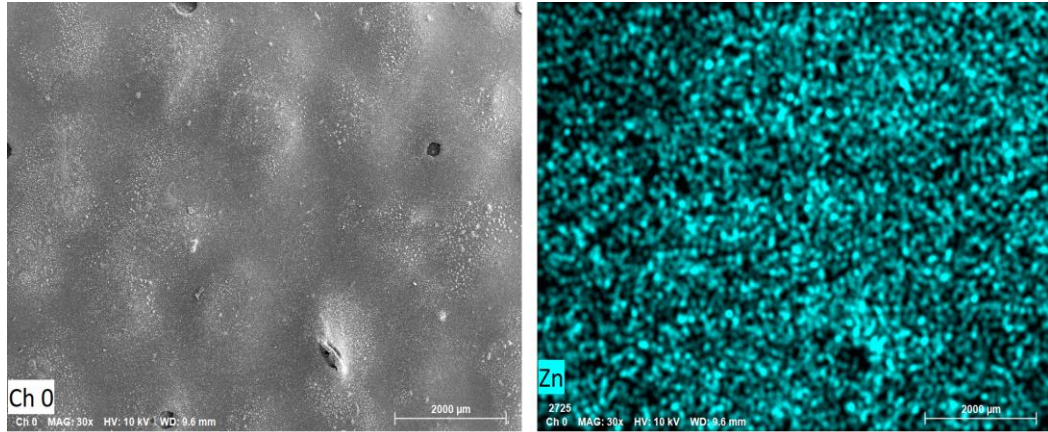
topaklanmanında azaldığı belirginleşmektedir. Topaklanmanın özellikle aşınmaya etkisi oldukça yüksektir. Topaklanma arttıkça iyonik bağ yapabilme kabiliyeti düşeceğinden ve düz bir yüzey olmayacağından, aşınma değerlerini etkilemektedir [37].



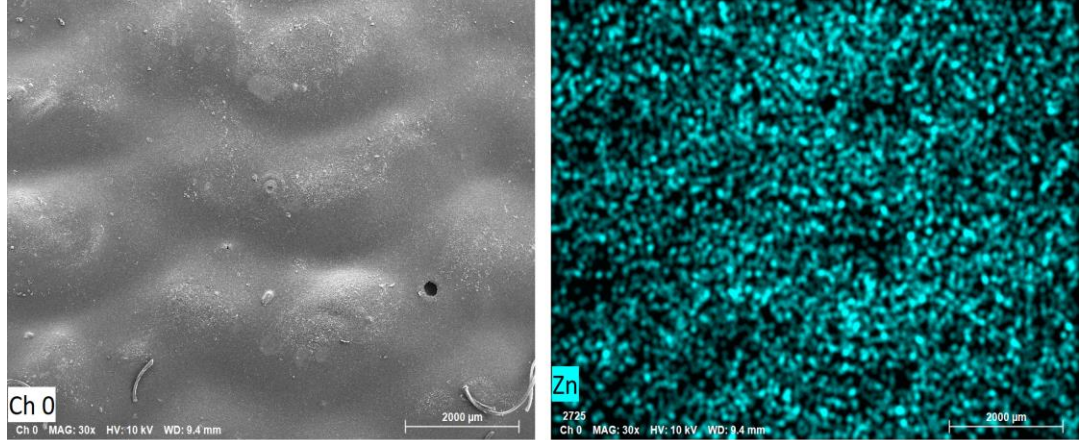
Şekil 5.3 : 2.5 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve ZnO atomunun dağılımı.

Bu sonuçlar aşınma test sonuçlarını desteklemektedir. Bununla beraber, 1.0 ve 0.5 phr oranlarına bakıldığında fırınlanma süresinin uzaması gerektiği görülmektedir. Düşük katkı miktarları, daha uzun kürlenme süresi gerektirmektedir.

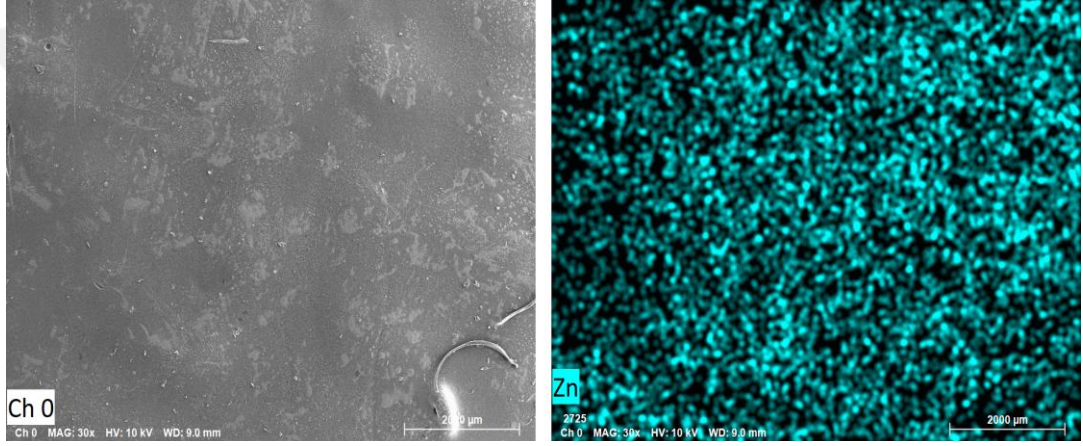
Bazı yüzeylerde köpüklenmeden kaynaklı mikro boşluklar oluştuğu görülmüştür. Bu boşluklar, sıvı geçirgenliğini ve aşınma dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir.



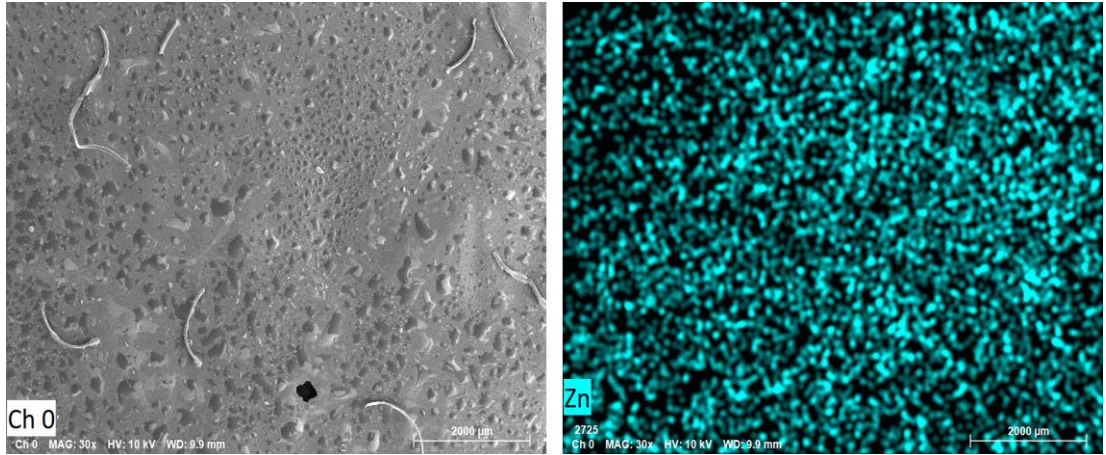
Şekil 5.4 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve ZnO dağılımı.



Şekil 5.5 : 1.5 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve ZnO dağılımı.



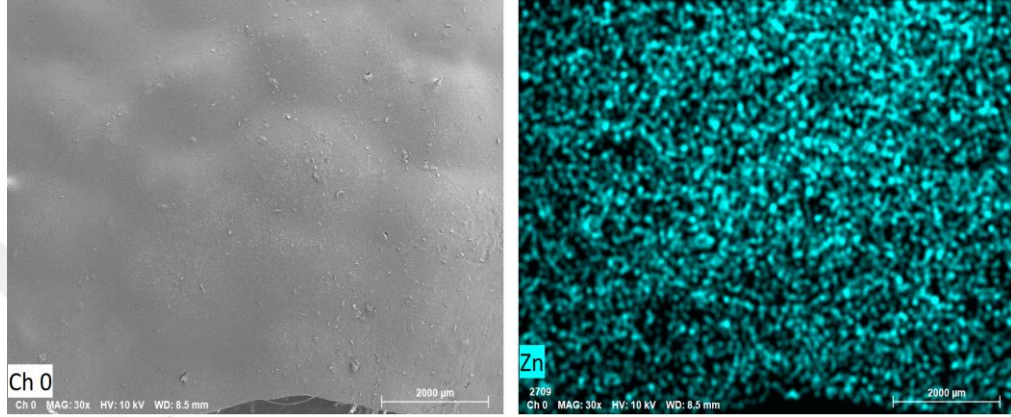
Şekil 5.6 : 1.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve ZnO dağılımı.



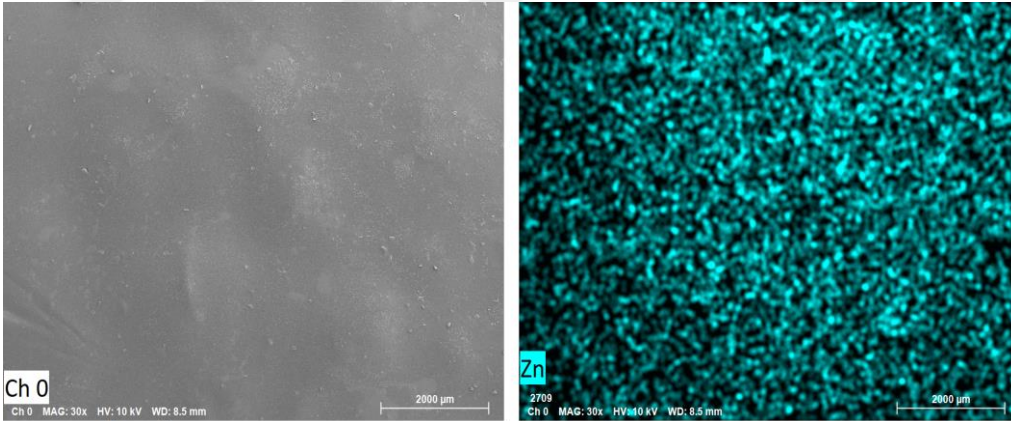
Şekil 5.7 : 0.5 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin SEM görüntüsü ve ZnO dağılımı.

Şekil 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12’de sırasıyla 5 yıkama yapılan 2.0 phr ZnO oranına sahip eldivenlerin dış kaplamalarının $\times 30$ büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntülerini göstermektedir.

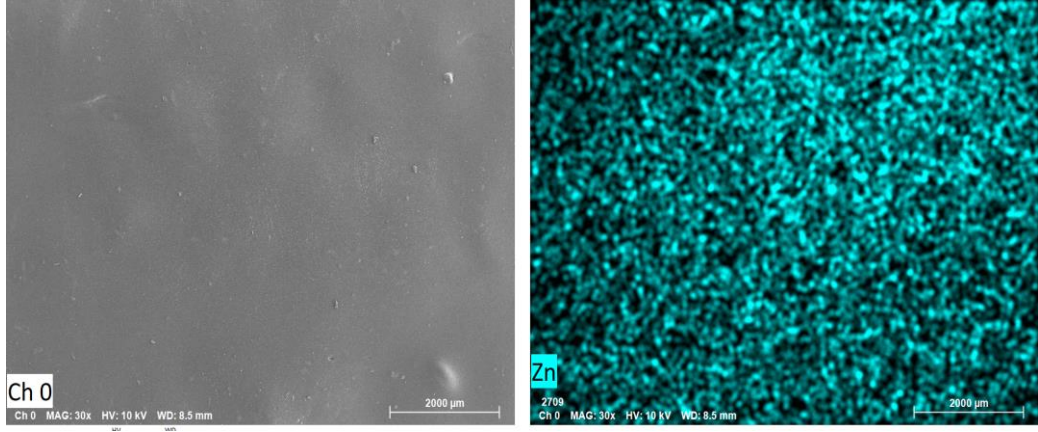
5 ardışık yıkama uygulanan eldivenlerin dış kaplamalarına yapılan mikro yapı analiz sonuçları incelendiğinde, çinko oksit dağılımının azalmadığı, matrisin içerisinde stabil olarak kaldığı görülmektedir. Yıkama sayısı arttıkça alt taraftaki ipliklerin yüzeye doğru çıktığı görülmektedir. Bunun sonucunda ise aşınma değerleri düşmektedir.



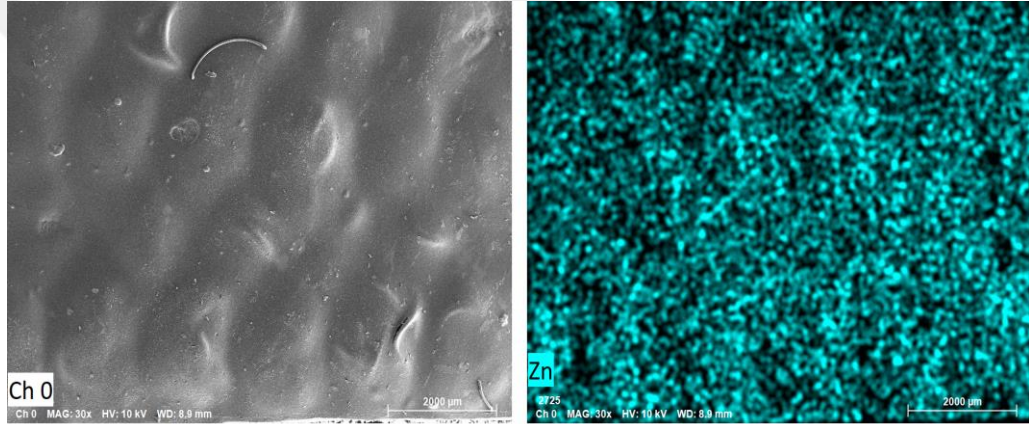
Şekil 5.8 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin ilk yıkama sonrası SEM görüntüleri ve ZnO dağılımı.



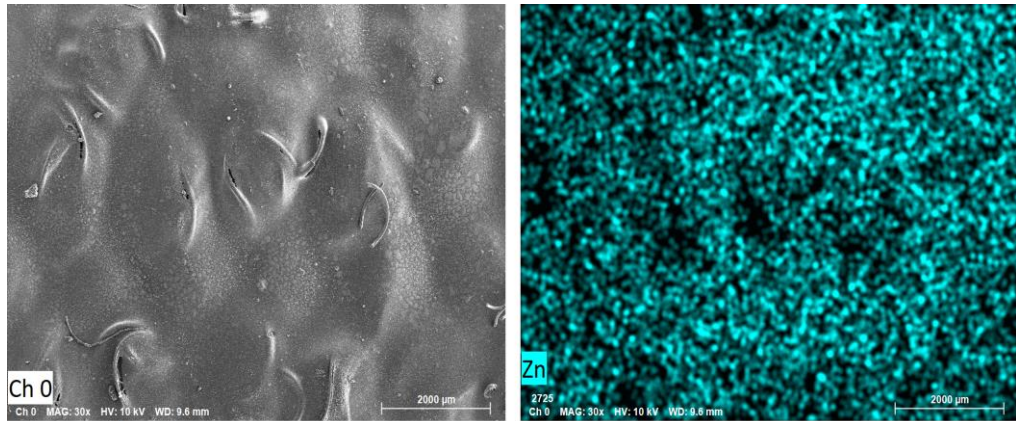
Şekil 5.9 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin ikinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve ZnO dağılımı.



Şekil 5.10 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin üçüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve ZnO dağılımı.



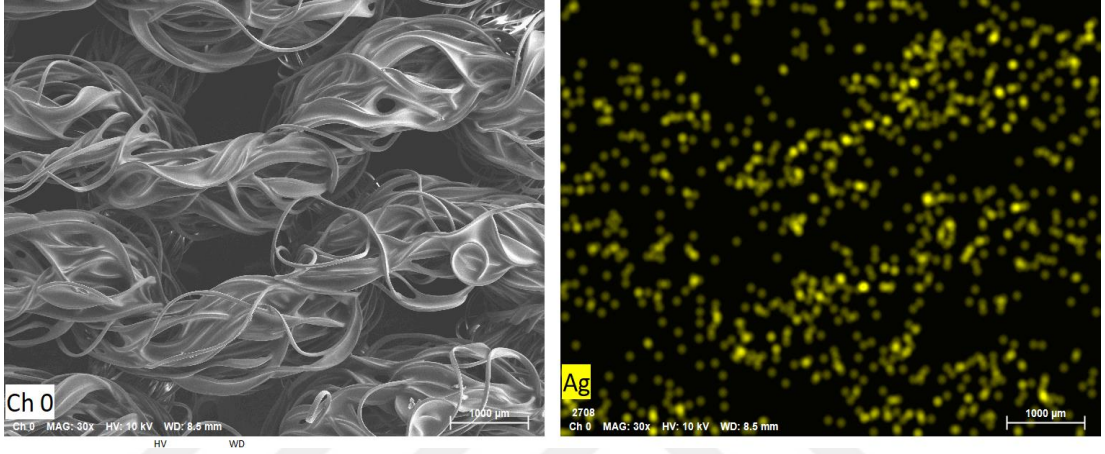
Şekil 5.11 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin dördüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve ZnO dağılımı.



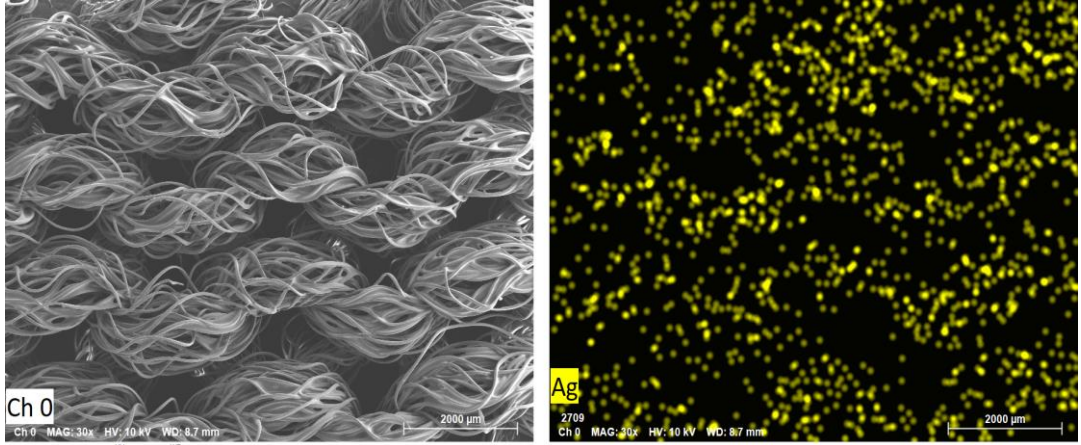
Şekil 5.12 : 2.0 phr oranında ZnO katkılı XNBR eldivenin beşinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve ZnO dağılımı.

Şekil 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17’de sırasıyla 5 yıkama gerçekleştirilen eldivenlerin AgNO_3 ile iç kaplamalarının $\times 30$ büyütme oranı kullanılarak elde edilen SEM görüntülerini göstermektedir.

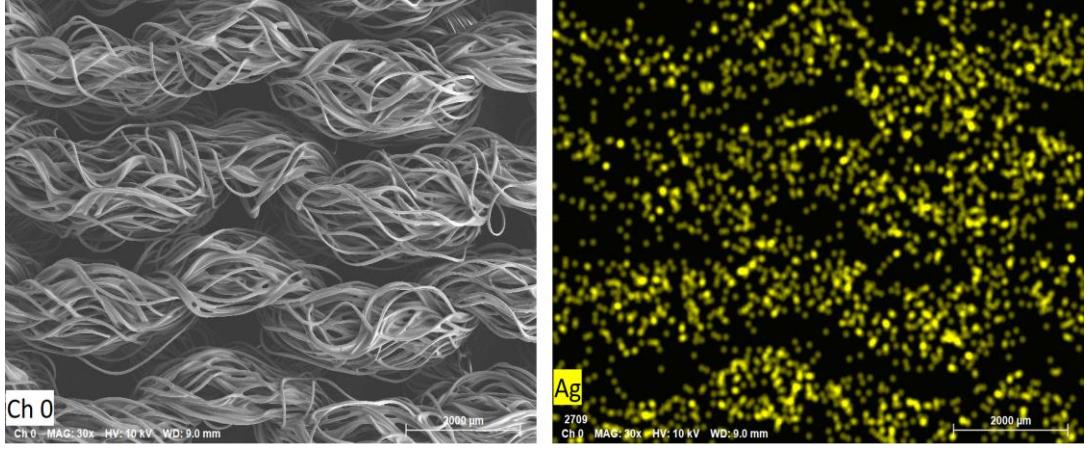
5 ardışık yıkama uygulanan eldivenlerin iç astar tarafına yapılan mikro yapı analiz sonuçları incelendiğinde, gümüş dağılımı ilk yıkamaya kıyasla azalmadığı görülmektedir. Antibakteriyel özelliği ile ilişkilendirildiğinde, antibakteriyel etkinin değişmemesinin en büyük sebebi astara iyi tutunması olduğu görülmektedir.



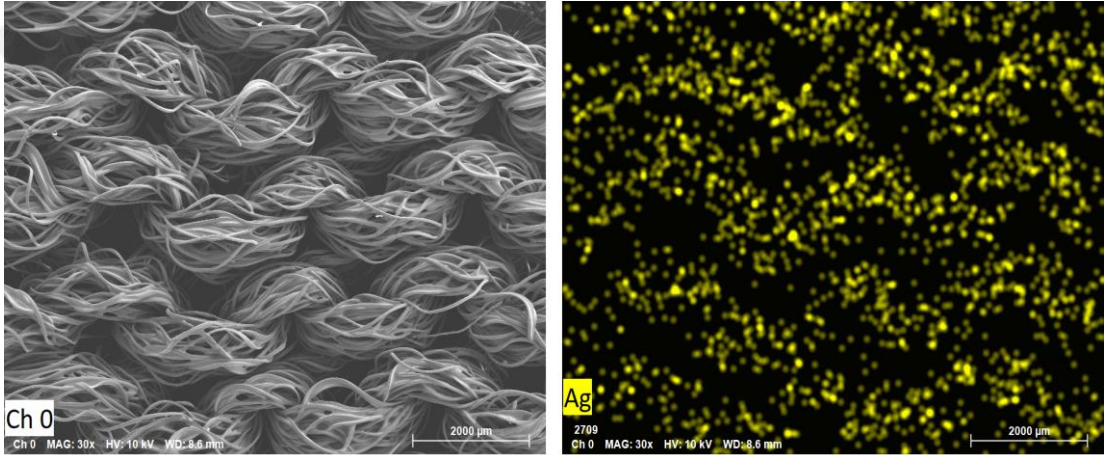
Şekil 5.13 : AgNO_3 kaplamalı eldivenin ilk yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.



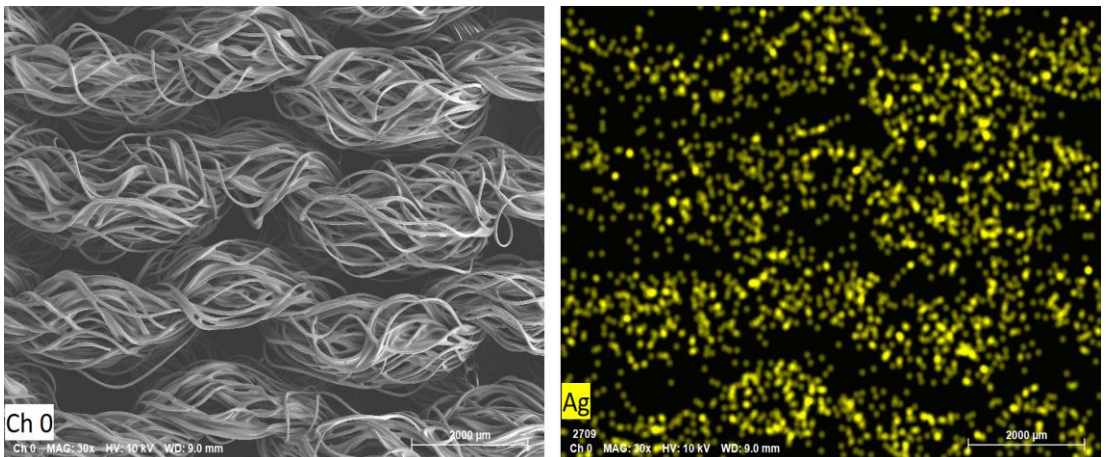
Şekil 5.14 : AgNO_3 kaplamalı eldivenin ikinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.



Şekil 5.15 : AgNO_3 kaplamalı eldivenin üçüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.



Şekil 5.16 : AgNO_3 kaplamalı eldivenin dördüncü yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.



Şekil 5.17 : AgNO_3 kaplamalı eldivenin beşinci yıkama sonrası SEM görüntüleri ve gümüş atomunun dağılımı.

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 phr oranlarında %50 ZnO dispersiyonu eklenerek XNBR kaplamalı polyester eldiven daldırma yöntemiyle üretilmiştir. Karışımın homojenliğini ve tanecik boyutunun sağlanabilmesi için ZnO tozlarının su ile bilyeli ezici yardımıyla karıştırılması ve tanecik boyutları azami 100 mikron seviyesinde olması elekten geçirilerek sağlanmıştır. Karışımındaki TiO₂, pigment boya ve kıvamlaştırıcı oranları sabit tutulmuştur. Bu sayede ZnO partiküllerinin mekanik risklere etkisi incelenmiş ve 2.0 phr oranı çalışmanın diğer basamağında kullanılmak üzere optimum oran olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada polyester astar üzerine antibakteriyel etkiye sahip, bir bağlayıcı içerisinde, AgNO₃ uygulanmış ve sürekli kullanıma uygun olabilmesi açısından 5 ardışık yıkama yapılmıştır. Her yıkama sonrası antibakteriyel etkinin değerlendirilmesi ISO 20743 standardına göre yapılmıştır.

EN 388 standardına göre yapılan testler incelendiğinde, yüksek ZnO oranının yüksek aşınma değerleri sağladığı görülmektedir. Buna ek olarak, yıkama sayısı arttırıldığında kaplamadaki aşınma değerinin düştüğü 5. yıkamada görülmüştür. Standardın diğer testleri olan kesilme, yırtılma ve delinmeye olan etkilerine bakılmış fakat bunlarda bir değişkenlik görülmemiştir. Bu sonuçların ZnO partiküllerinden kaynaklanmadığı ve kaplamadan bağımsız olduğu, değerlerin arttırılmak istenmesi için astar ipliğinin değiştirilmesi gerektiği sonucuna da varılmıştır. Çalışmada amaçlanan eldiven sürekli kullanıma uygun, aşınma ve yıkama dayanımı olan anti bakteriyel eldiven olmasının yanı sıra sürdürülebilir ve yaygın olması açısından diğer ipliklere kıyasla maliyeti düşük fakat performansı yüksek polyester iplik seçilmiştir.

Kaplamanın bakterilere karşı dayanım sağlamasındaki en önemli diğer bir ölçüt sıvı geçirgenliğidir. Sıvı geçirgenliği olan eldivenlerde dış ortamdaki kirlilikten etkilenme süresi çok daha hızlı olacağından, eldiven antibakteriyel özelliklerinden önce sıvı geçirgenlik testi yapılmıştır ve testi geçtikten sonra antibakteriyellik özelliklerine bakılmıştır.

Ardışık 5 yıkama yapılan eldivenlere, her yıkama sonrası antibakteriyel etkinin test edilmesi için, “Tekstil-Antibakteriyel Bitmiş Ürünlerin Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi” başlıklı uluslararası standart ISO 20743 yöntemi uygulanmıştır. Uygulamanın öncelikli amacı, kullanılan eldivenlerin tekrar yıkanıp kullanıldığında antibakteriyel etkiye sahip olup olunmadığını görmektir. Yapılan testler neticesinde,

gümüş nitrat çözeltisinin astara yapıştığı ve 5 yıkama sonrası bile antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Belirlenen 2.0 phr oranlı ZnO katkılı XNBR eldivenin FTIR analizi sonuçlarına göre bütadien, akrilonitril yapıları açıkça görülmektedir. Bant genişliklerine bakıldığında ise yıkama ile kaplama kalınlığının azalmadığı da belirgindir. İç kısım FTIR analizinde ise polyesterin yapısı açıkça görülmektedir.

Mikroyapı analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere, 5 farklı phr oranları ile ilave edilen ZnO, yüzey görünümünü de değiştirmektedir. Katılım miktarı arttıkça iyonik bağlanma artarken, topaklanmanın da artacağını dikkate almak gerekmektedir. Topaklanmanın artması aşınmaya ve yüzey görünümüne olumsuz etkileri vardır. 2.0 phr oranında üretilen eldivenin katkılarının ve ZnO dağılımı oldukça düzgün görülmektedir. Yıkama sonrası yapılan mikroyapı analiz sonuçlarında ZnO miktarının azalmadığı fakat iplik yüzeylerinin kaplamanın üstüne çıktığı görülmüştür. Mekanik test sonuçlarında da görüldüğü gibi, 5. yıkamanın aşınma değerleri aşınma seviyesinin düşmesine sebep olmuştur. Eldivenin iç tarafında yapılan mikroyapı analiz sonuçlarında ise gümüş miktarının aynı kaldığı görülmektedir. Antibakteriyel etkinin değişmediği testlerde görülürken, mikroyapı analizi de bunu destekler bir sonuç oluşturmuştur.

Bu çalışmanın en önemli katkısı, günlük hayatımızda ve işlerimizde kullandığımız eldivenlerin tekrar kullanılabilir olmasının sağlanması, buna istinaden eldiven atık miktarının azalmasıdır. Ayrıca kullanılan eldivenlerin, ellerde oluşacak bakteriyel etkiyi azaltması ve dışardan gelecek kirlenmelerden de etkilenmesini azaltmasıdır. Tekrar kullanılabilir olmasının diğer bir önemli katkısı ise maliyet avantajı sağlamasıdır. Bu sebeple tek bir eldiven çeşidinin bir çok farklı sektörde kullanılmasının sağlanması, atığın azaltılması ve maliyetin çoklu kullanım ile düşmesi bu eldiveni sektörde oldukça avantajlı bir konuma getirmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Misman, M. A. ve Azura, A. R.** (2018). The Mechanical Properties Enhancement of Biodegradable Aminofunctional Starch/Carboxylate Nitrile Butadiene Rubber Latex Films, doi:10.20944/preprints201804.0324.v1
- [2] **Saunders P., Flather M., Narasimhan D.** (2014), United States Patent No: US 8,656,518 B2
- [3] **Url-1** <<https://www.pcimag.com/articles/107649-a-guide-to-antimicrobial-coatings>> , erişim tarihi 25.12.2021.
- [4] **Tao J.** (2002). F. United States Patent no US 6,451,893 B1 , 2.
- [5] **Russell, A. D. ve Hugo, W. B.** (1994). Antimicrobial Activity and Action of Silver. *Prog. Med. Chem.*, 31, 351–370
- [6] **Osborne, M. P., William, F., ve Halsted, S.** (2007). William Stewart Halsted : his life and contributions to surgery Early training, 8.
- [7] **T. Akabane** (2016). Production method & market trend of rubber gloves. *Int. Polym. Sci. Technol.*, 43, 369–373.
- [8] **Tobolsky, A.V., Lyons, P.F., ve Hata, N.** (1968). Ionic clusters in high-strength carboxylic rubbers. *Macromolecules*, 1(6), 515-519.
- [9] **Phalen, R. N. ve Wong, W. K.** (2015). Polymer properties associated with chemical permeation performance of disposable nitrile rubber gloves. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 41449
- [10] **Url-2** < www.beybi.com.tr> , erişim tarihi 02.12.2021.
- [11] **Hill, D. M.** (2019), Latex dipping: Science and technology.
- [12] **Kells A. ve Groves R.** (2006), in *Proceedings of Latex 2006*, Frankfurt, Germany, Paper No.16.
- [13] **Bhawal, P., Das, T. K., Ganguly, S., Mondal, S. ve Das, N. C.** (2019). Selective cross-linking of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber and study of their technological compatibility with poly(ethylene-co-methyl acrylate) by means of mechanical, thermal, and chemical analysis, *Polym. Bull.*, 76, 1877–1897.
- [14] **Dombrow, B.A.** (1957). Polyurethanes. New York: Reinhold Publishing.
- [15] **H. R. L.** (1938) *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, 142, 3602.
- [16] **Akovali G.** (2012). *Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC)*. Woodhead Publishing Limited,
- [17] **Dinsmore, R. P.** (1951). Rubber Chemistry, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 795–803.

- [18] Passador F. R., Rodolfo, A. ve Pessan, L. A. (2009). In situ dynamic vulcanization of poly(vinyl chloride)/acrylonitrile- butadiene rubber blends. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, 48, 282–298.
- [19] Whitby, G. S. ve Simmons, H. E. (1925). Vulcanization Accelerators-I, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 931–935.
- [20] Noccil Limited. (2010). NR Latex & Latex Products, Tech. Note NR-Latex Latex Prod., 1–56.
- [21] Nettis, E., Assennato, G., Ferrannini, A. ve Tursi, A. (2002). Type I allergy to natural rubber latex and type IV allergy to rubber chemicals in health care workers with glove-related skin symptoms. 32, 441-447.
- [22] Schramm, L. L., Stasiuk, E. N., ve Marangoni, D. G. (2003). *Surfactants and their applications*, Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C, 99, 3–48.
- [23] Ikram, A., Ma'zam, M. S., Amir Hashim, M. Y., Fauzi, M. S., Shamsul, B. ve Kamaruzaman, S. (2005). Effect of Antioxidants and Latex Vulcanising Agents on the Environmental Degradation of Latex Films. *J. Rubber Res.*, 8, 220–240.
- [24] Akovali G. (2012). *Advances in Polymer Coated Textiles*.
- [25] Ghaharpour, M., Rashidi, A. ve Tayebi, H. (2011). Adsorption Behavior of Disperse Orange 30 on Polyester Fabric. *World Sciences J.*, 14(9), 1291-1295.
- [26] Fashola, K. O. ve Onemano, G. O. (2012). Studies on the physicomechanical properties of some locally manufactured polyester textured yarns. *Man-Made Text. India*, 40, 272–275.
- [27] Nikolić, D., Osmond, V., Moffat, K. ve Kobryn, A. (2013). Multi-scale modeling and synthesis of polyester ionomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 6128–6138.
- [28] Ortega, R. A., Carter, E. S. ve Ortega, A. E. (2016). Nylon 6,6 Nonwoven Fabric Separates Oil Contaminates from Oil-in-Water Emulsions, *PLoS ONE*, 11
- [29] Khorasani, G., Hosseinimehr, S.J., Azadbakht, M., Zamani, A., Mahdavi, M.R. (2009). Aloe versus silver sulfadiazine creams for second-degree burns: A randomized controlled study. *Surg. Today*, 39, 587–591.
- [30] Yetisen, A. K., Qu, H., Manbachi, A., Butt, H., Dokmeci, M. R., Hinestroza, J. P., aM. Skorobogatiy, Khademhosseini, A., Yun, S.H. (2016). Nanotechnology in textiles, *ACS Nano* 10 (3) 3042–3068.
- [31] Wagener, S., Dommershausen, N., Jungnickel, H., Laux, P., Mitrano, D., Nowack B., Schneider G. ve Luch A. (2016). Textile functionalization and its effects on the release of silver nanoparticles into artificial sweat, *Environ. Sci. Technol.* 50 (11) 5927–5934.
- [32] Tamboli, M., Kulkarni, M., Deshmukh, S. ve Kale, B. (2013). Synthesis and spectroscopic characterisation of silver–polyaniline nanocomposite, *Mater. Res. Innov.* 17 (2), 112–116.
- [33] Von Goetz, N., Lorenz, C., Windler L., Nowack B., Heuberger M. ve Hungerbuhler, K. (2013). Migration of Ag-and TiO₂-(Nano) particles

from textiles into artificial sweat under physical stress: experiments and exposure modeling, *Environ. Sci. Technol.* 47 (17) 9979–9987.

- [34] Gan, W., Xu, B. ve Dai, H. L. (2011). Activation of Thiols at a Silver Nanoparticle Surface, *Angew. Chemie*, 123, 6752–6755.
- [35] Deshmukh, S. P., Patil, S. M., Mullani, S. B., ve Delekar, S. D. (2018). Materials Science & Engineering C Silver nanoparticles as an effective disinfectant : A review, 97, 954–965.
- [36] Irzmańska, E. ve Stefko A. (2015). Simulation method for assessing the end of service life of gloves used by workers exposed to mineral oils and mechanical factors, *Int. J. Ind. Ergon.*, 47, 61–71.
- [37] Düşünceli, N., Akyüz, L., Şahin, N. ve Duru, H. (2019). The effect of polyurethane and carnauba wax on the mechanical and physicochemical properties of acrylonitrile butadiene nitrile rubber coating working gloves, *J. Elastomers Plast.*, 51, 36–51.
- [38] KHOO Siong Hui (2013) E. P. Application, no. 19, 2–4.
- [39] Ertekin, M. (2017). Kaplamanın koruyucu eldivenlerin performans özelliklerine etkisi, *Tekst. ve Muhendis*, 24, 172–180.
- [40] Mitwalli, H., Alsahafi, R., Balhaddad, A. A., Weir, M. D., Xu, H. H. K., Melo, M. A. S. (2020). Bioengineering, 2020, 83, 2020.
- [41] Lichter, J.A., Vliev, K. J. V., Rubner, M. F. (2009). Design of antibacterial surfaces and interfaces: polyelectrolyte multilayers as a multifunctional platform. *Macromolecules* 42, 8573–8586
- [42] Cloutier, M., Mantovani, D. ve Rosei, F. (2015). Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities, *Trends Biotechnol.*, 33, 637–652.
- [43] Campoccia, D., Montarano, L. ve Arciola, C. R. (2013). A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces. *Biomaterials*, 34, 8533–8554
- [44] Tiller, J.C., Liao, C-J., Lewis, K. ve Klibanov, A. M. (2001). Designing surfaces that kill bacteria on contact. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 98, 5981–5985
- [45] Tiller, J.C. (2011). Antimicrobial surfaces. In *Bioactive Surfaces* (Börner, H.G. and Lutz, J-F., eds), 193–217, Springer
- [46] Green, J-B.D., Nordhaus, M.A. ve Fulghum, T. M.. (2011). A review of immobilized antimicrobial agents and methods for testing. *Biointerphases*, 6, MR13–MR28
- [47] Dunne, W.M. (2002). Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately Clin. *Microbiol. Rev.* 15, 155–166
- [48] Türk Standartları Enstitüsü. (2003). TS EN 388 Koruyucu Eldivenler-Mekanik Risklere Karşı.
- [49] ISO 20743:2013 (2013). Textiles Determination of antibacterial activity of textile products.

- [50] **Url-3** <<https://microbe-investigations.com/antibacterial/>>, erişim tarihi 02.04.2021.
- [51] **Üreyen, M. E., Gök Ö., Ates, M., Günkaya, G. ve Süzer, I.** (2010). Evaluation of silver content and antibacterial activities of silver loaded fiber/cotton blended textile fabrics, *Tekst. ve Konfeksiyon*, 20, 137–144.
- [52] **Ramesan, M. T. ve Alex R.** (2018). Compatibilization of SBR / NBR blends using chemically modified styrene-co-butadiene rubber Part 2. Effect of compatibilizer loading. *Polym Int.* 1298-1308ç
- [53] **Mandal, U. K.** (2000). Ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber. Infrared spectral analysis. 1657, 1653–1657.
- [54] **Chemistry, R. ve Yang, R.** (2018). Changes of chemical structure and mechanical property levels during thermo-oxidative aging of NBR.
- [55] **Gashti, M. P. ve Ebrahimi, I.** (2015). Influence of atmospheric-air plasma on the coating of a nonionic lubricating agent on polyester fiber *Radiation Effects and Defects in Solids.* 166, 408-416.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Aziz Ahmet YILDIZHAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Aziz Ahmet YILDIZHAN, Meral AKKOYUN, Anti-Bacterial Properties of Silver-Ion Added Acrylonitrile Butadiene Rubber Coated Polyester Gloves During Covid-19 Pandemic Process, 3rd International Conference on COVID-19 Studies, 2020
- Aziz Ahmet YILDIZHAN, Meral AKKOYUN, Investigation of Mechanical, Ergonomic and Washing Resistance Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Coated Polyester Gloves, III. Uluslararası Ankara Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 2020