

**NANOGÜMÜŞ KATKILI ANTİBAKTERİYEL  
APRE YAPILMIŞ KUMAŞLARDAN  
GÜMÜŞ İYON SALINIMININ ARAŞTIRILMASI**

Çağdaş ASLAN

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Haziran-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje no : 1108F128**

## JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI

**Çağdaş Aslan'ın "Nanogümüş Katkılı Antibakteriyel Apre Yapılmış Kumaşlardan Gümüş İyon Salınımının Araştırılması" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 22.05.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.**

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
<b>Üye (Tez Danışmanı)</b>	<b>: Doç. Dr. MUSTAFA E. ÜREYEN</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Prof. Dr. AYDIN DOĞAN</b>	.....

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **NANOGÜMÜŞ KATKILI ANTİBAKTERİYEL APRE YAPILMIŞ KUMAŞLARDAN GÜMÜŞ İYON SALINIMININ ARAŞTIRILMASI**

**Çağdaş ASLAN**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı  
Nanoteknoloji Bilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN**

**2013, 70 sayfa**

Bu çalışmada ilk olarak etken maddesi yaş yöntemle sentezlenen kalsiyum fosfat esaslı gümüş katkıli antibakteriyel toz olan antibakteriyel apre kimyasalı üretilmiştir. Yaygın kullanılan nanogümüş katkıli ticari antimikrobiyal apre kimyasalları temin edilmiş ve üretilen apre kimyasalı ile birlikte %100 pamuk ve %100 PES kumaşlara uygulanmıştır. İşlem yapılan kumaşların antibakteriyel aktiviteleri test edilmiş ayrıca etken maddelerin kimyasal yapıları, içerdikleri gümüşün yapısı, uygulandıkları tekstil yüzeyindeki davranışları, salınım mekanizmaları, yıkama sırasında üzerlerinden salınan gümüş partiküllerinin miktarı, antibakteriyel aktiviteleri ile içerdikleri gümüş miktarı arasındaki ilişki incelenmiştir. Uygulama yapılan kumaş numuneleri mikrodalga cihazında çözülmüş salınan gümüş miktarı indüklenmiş eşleşmiş plazma (ICP-OES) cihazları ile belirlenmiştir. Uygulama yapılmış kumaşların ve kimyasalların malzeme karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Kumaşların antibakteriyel aktiviteleri ASTM E 2149-01 standardına göre *Escherichia coli* (25922) bakterisine karşı test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Antibakteriyel tekstil, Nanogümüş, Salınım mekanizması, ICP

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF SILVER ION RELEASE FROM THE  
NANOSILVER BASED ANTIBACTERIAL TEXTILES****Çağdaş ASLAN****Anadolu Universtiy  
Graduate School of Sciences  
Department of Advanced Technologies  
Nanotechnology Programme****Supervisor: Assoc. Prof. Mustafa Erdem ÜREYEN  
2013, 70 pages**

In this work, first of all antibacterial finishing chemical, whose active agents was calcium phosphate based silver doped antibacterial powder synthesized by wet chemical method, was produced. Commonly used nanosilver based commercial antibacterial finishing chemicals were purchased. These chemicals and produced finishing chemical were applied to % 100 cotton and % 100 polyester fabrics. Antibacterial activity of treated fabrics was tested. In addition to this, the effects of factors among which are chemical structure of active agents, the type of silver compound used in active agents, behaviours of chemicals on treated textile surface, releasing mechanism of chemicals, the amount of silver released from antibacterial fabrics during laundering process, relation of antibacterial activity and contained quantity of silver were studied. Acid digestion of treated fabrics was carried out by using microwave sample preparation unit. Silver release quantity from fabrics was determined by using Inductively Coupled Plazma (ICP). Surface characterization of treated fabrics and chemicals were conducted by scanning electron microscope. Antibacterial tests of treated fabrics were carried out due to ASTM-E2149 standards against *Escherichia coli* (25922).

**Keywords:** Antibacterial textile, Nanosilver, Releasing mechanism, ICP

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgi ve birikimlerini tereddüt etmeden aktaran, proje yazımı, çalışmalara farklı bakış açısı getirilmesi ve akademik açıdan kendimi geliştirebilmem için emek ve çaba sarf eden, ayrıca yurt içi ve yurt dışı çalışmalarımı her daim destekleyen danışmanım ve hocam **Doç. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN'e**,

Disiplinler arası çalışmanın gerekliliğini ve üreticiliğini öğreten hocam **Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a**, çalışmalarım sırasında özellikle malzeme temini ve makine kullanımı konusunda yardımlarını esirgemeyen **Prof. Dr. Aydın DOĞAN'a**,

Yüksek lisans hayatım boyunca hiç bir zaman bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan çekinmeyen, yabancı olduğum bu ortamın aslında abla, ağabey ve kardeş duygularıyla var olduğunu gösteren **Burçak ATAY, Cem ORHUN ve Mevlüt GÜRBÜZ'e** teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca hiç bir fedakarlıktan kaçınmadan, inanmış olduğum tüm ideallerimin peşinden koşmamda bir an bile tereddüt etmeden, taşların arasında zorluklara boyun eğmeden büyümeye çalışan birey olmamda her daim yanımda bulunan babam **Hamit ASLAN**, annem **Ayşe ASLAN** ve biricik ablam **Özge ASLAN'a**,

Bitmek bilmeyen yolculuklarda, sürekli başka diyarlarda, farklı kahramanları canlandırıp, hayattan huzur ve keyif almamı sağlayan, artık bu koşuşturmalardan sıkılıp yan yana olduğumuz günlerde bu yazıyı okurken bile hala bana yardım etmeye çalışan yegane bilim kadını **Emel MERT'e**,

Tüm koşuşturmalarımdaya yanımdan hiç ayrılmadan, bilgi tecrübelerini paylaşmaktan mutluluk duyan, dert ortaklarım, biricik dostlarım naif ve güzel insanlar **Atakan AKAY** ve **Serkan ULUKUT'a** teşekkürden öte, minnettarım.

**Çağdaş ASLAN**

Haziran 2013

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTİMİKROBİYAL TEKSTİLLER</b>	<b>5</b>
2.1. Antimikrobiyal Ajanlar ve Tekstiller ile İlgili Genel Tanımlar .....	5
2.2. Tekstil Sektöründe Kullanılan Antimikrobiyal Ajanlar .....	6
2.3. Tekstil Sektöründe Kullanılacak Antimikrobiyal Malzemelerden Beklenen Özellikler .....	8
2.4. Antimikrobiyal Malzemelerin Tekstil Malzemelerine Uygulama Şekilleri.....	9
<b>3. GÜMÜŞÜN ANTİMİKROBİYAL ETKİSİ VE TEKSTİLDE KULLANIMI</b>	<b>11</b>
3.1. Gümüşün Antimikrobiyal Etki Mekanizması .....	12
3.2. Gümüşün Tekstilde Kullanımı .....	13
<b>4. TEKSTİL YÜZEYLERİNDEN ÇEVREYE SALINAN GÜMÜŞ MİKTARININ BELİRLENMESİ</b>	<b>14</b>
<b>5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b>	<b>15</b>
<b>6. MATERYAL ve METOT</b>	<b>22</b>
6.1. Antimikrobiyal Tozun Sentezlenmesi.....	22
6.2. Antimikrobiyal Tozun Tane Boyutunu Azaltılması .....	23

6.3. Antibakteriyel Solüsyon Üretilmesi ve Kumaşlara Aplikasyonu .....	23
6.4. Antibakteriyel Etkinin Yıkamaya Karşı Dayanımının Belirlenmesi .....	25
6.5. Antibakteriyel Testler .....	25
6.6. Kumaşların Konfor Testleri .....	26
6.6.1. Hava Geçirgenliği Testi .....	27
6.6.2. Su buharı geçirgenliği testi.....	27
6.6.3. Isıl özelliklerin test edilmesi .....	28
6.7. Su İticilik Testi.....	29
6.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi .....	29
6.9. XRD Analizi .....	30
6.10. Tekstil Yüzeylerinden Salınan Nanogümüş Miktarının Belirlenmesi.....	30
6.10.1. Yıkama işleminin mekanik etkisi ile kumaşlardan salınan nanogümüş miktarının belirlenmesi .....	30
6.10.2. Kumaşlardan zamana bağlı nanogümüş salınımı .....	33
<b>7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME</b>	<b>34</b>
7.1. Üretilen Antibakteriyel Tozun Tane Boyutu ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları .....	34
7.2. Antibakteriyel Ajanların Karakterizasyonu ve Yüzey Analizleri .....	35
7.2.1. ZAG kodlu antibakteriyel apre kimyasalının analiz sonuçları.....	35
7.2.2. R kodlu ticari antibakteriyel apre kimyasalının analiz sonuçları ....	37
7.2.3. C kodlu ticari antimikrobiyal apre kimyasalının analiz sonuçları...	38
7.3. Kumaşların Karakterizasyonu ve Yüzey Analizleri.....	39
7.3.1. ZAG kodlu antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşlara ait sonuçlar .....	39
7.3.2. R kodlu antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşlara ait sonuçlar .....	40

7.3.3. C kodlu antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşlara ait sonuçlar .....	41
7.4. Kumaş Özelliklerinin Belirlenmesi için Yapılan Testler.....	42
7.5. Konfor testleri .....	42
7.5.1. Hava geçirgenliği test sonuçları .....	42
7.5.2. Su buharı geçirgenliği test sonuçları .....	43
7.5.3. Isıl iletkenlik test sonuçları .....	44
7.5.4. Isıl soğurganlık test sonuçları.....	45
7.6. Antibakteriyel testler.....	46
7.7. Su iticilik testleri .....	48
7.8. Tekstil Yüzeylerinden Çevreye Salınan Gümüş Metalinin Belirlenmesi.....	49
7.8.1. Yıkama işlemi sonrası ICP-OES ile gümüş ölçümü .....	49
7.8.2. Zamana bağlı salınan gümüş miktarının ICP-OES ile ölçümü .....	55
<b>8. TARTIŞMA ve ÖNERİLER</b>	<b>62</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>67</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>2.1.</b> Antimikrobiyal ajanaların sınıflandırılması (Üreyen ve ark. 2008; Simoncic ve Tomsic 2010) .....	7
<b>2.2.</b> Biyostatik ve biyosidal ajanların mikrobiyal gelişimine etkisi (Heine ve ark. 2007).....	7
<b>2.3.</b> Antimikrobiyal iplik üretim şekilleri (Uddin 2010).....	9
<b>5.1.</b> Kompozitlerden zamana bağlı gümüş salınımı (2,4 ve 8 wt%) .....	16
<b>5.2.</b> Ağırlıkça %4 gümüş içeren polimerin AAS ve ASV ölçümleri .....	16
<b>5.3.</b> Bir yıkama sonrası gümüş salınım oranları.....	19
<b>6.1.</b> Antibakteriyel tozun sentezi.....	23
<b>6.2.</b> Textest FX-3300 Hava geçirgenliği test cihazı.....	27
<b>6.3.</b> Permetest su buharı geçirgenliği test cihazı .....	28
<b>6.4.</b> Alambeta test cihazı .....	28
<b>6.5.</b> Krüss DSA 100 test cihazı .....	29
<b>6.6.</b> Polyester parçalama işlemi.....	32
<b>6.7.</b> Pamuk parçalama işlemi .....	32
<b>7.1.</b> Zeta potansiyeli ve tane boyutu grafikleri.....	35
<b>7.2.</b> ZAG kodlu antibakteriyel tozun SEM görüntüleri (a) 5kx (b) 15kx (c) 30kx (d) 55kx.....	36
<b>7.3.</b> ZAG kodlu antibakteriyel tozun (a) EDX analizi yapılan bölgesi ve (b) EDX grafiği .....	37
<b>7.4.</b> R kodlu antimikrobiyal apre kimyasalının SEM görüntüleri (a) 5kx (b) 15kx (c) 30kx (d) 50kx.....	37
<b>7.5.</b> C kodlu antimikrobiyal apre kimyasalının SEM görüntüleri (a) 5kx (b) 10kx (c) 10kx (d) 20kx.....	39

<b>7.6.</b> ZAG kodlu kimyasal ile işlem görmüş (a,b) %100 pamuklu ve (c,d) %100 polyester kumaşlar.....	40
<b>7.7.</b> R kodlu kimyasal ile işlem görmüş (a,b) %100 pamuklu ve (c,d) %100 polyester kumaşlar.....	41
<b>7.8.</b> C kodlu kimyasal ile işlem görmüş (a,b) %100 pamuklu ve (c,d) %100 polyester kumaşlar.....	41
<b>7.9.</b> Hava geçirgenliği test sonuçları (a) pamuk ve (b) polyester.....	43
<b>7.10.</b> Su buharı geçirgenliği test sonuçları (a) pamuk ve (b) polyester) .....	44
<b>7.11.</b> Isıl iletkenlik test sonuçları .....	45
<b>7.12.</b> Isıl soğurganlık test sonuçları .....	46
<b>7.13.</b> Koloni sayımı için çekilen petri fotoğrafları referans pamuk(a), polyester(b); ZAG kodlu pamuk(c), polyester (d); R kodlu pamuk(e), polyester(f); C kodlu pamuk(g),polyester (h).....	47
<b>7.14.</b> Krüss Dsa 100 ile çekilen temas açısı görüntüleri; a) CAS- CO, b)CAS- PES, c) RAS-CO d) RAS-PES, e) ZAS-CO ve f) ZAS-PES .....	49
<b>7.15.</b> R-CO Yıkamaya bağlı salınım değerleri.....	51
<b>7.16.</b> ZAG-CO Yıkamaya bağlı salınım değerleri .....	52
<b>7.17.</b> C-CO Yıkamaya bağlı salınım değerleri.....	52
<b>7.18.</b> R-PES Yıkamaya bağlı salınım değerleri .....	53
<b>7.19.</b> ZAG-PES Yıkamaya bağlı salınım değerleri.....	53
<b>7.20.</b> C-PES Yıkamaya bağlı salınım değerleri .....	54
<b>7.21.</b> ZAG-CO zamana bağlı gümüş salınımı.....	55
<b>7.22.</b> ZAS-CO zamana bağlı gümüş salınımı .....	56
<b>7.23.</b> ZAG-PES zamana bağlı gümüş salınımı .....	56
<b>7.24.</b> ZAS-PES zamana bağlı gümüş salınımı .....	57
<b>7.25.</b> R-CO zamana bağlı gümüş salınımı .....	57

<b>7.26.</b> RAS-CO zamana bağlı gümüş salınımı .....	58
<b>7.27.</b> R-PES zamana bağlı gümüş salınımı .....	58
<b>7.28.</b> RAS-PES zamana bağlı gümüş salınımı .....	59
<b>7.29.</b> C-CO zamana bağlı gümüş salınımı .....	59
<b>7.30.</b> CAS-CO zamana bağlı gümüş salınımı .....	60
<b>7.31.</b> C-PES zamana bağlı gümüş salınımı .....	60
<b>7.32.</b> CAS-PES zamana bağlı gümüş salınımı .....	61
<b>8.1.</b> Pamuklu kumaşlarda yıkama sonrası kalan %Ag miktarı .....	65
<b>8.2.</b> Polyester kumaşlarda yıkama sonrası kalan %Ag miktarı .....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>3.1.</b> Gümüş formları ve özellikleri .....	12
<b>3.2.</b> Gümüşün bazı tekstil malzemelerine uygulama şekilleri.....	13
<b>5.1.</b> Antibakteriyel test sonuçları .....	17
<b>5.2.</b> Yıkama sonrası salınan gümüş miktarı .....	19
<b>6.1.</b> Kullanılan kodlar ve açıklamalar .....	24
<b>6.2.</b> Pamuk ve polyester kumaşlara uygulanan kimyasal miktarları ve ortam koşulları.....	24
<b>7.1.</b> Zeta Potansiyeli ve Tane Boyutu Ölçüm Sonuçları .....	34
<b>7.2.</b> ZAG kodlu antibakteriyel tozun EDX analiz değerleri.....	36
<b>7.3.</b> Hava geçirgenliği test analiz sonuçları .....	43
<b>7.4.</b> Su buharı geçirgenliği test analiz sonuçları .....	44
<b>7.5.</b> Isıl İletkenlik test analiz sonuçları.....	45
<b>7.6.</b> Isıl soğurganlık test analiz sonuçları .....	46
<b>7.7.</b> Antibakteriyel test sonuçları .....	47
<b>7.8.</b> Temas açısı ölçümleri .....	48
<b>7.9.</b> ZAG apre kimyasalı ile işlem görmüş pamuklu kumaş üzerinde bulunan tahmini gümüş miktarı .....	50
<b>7.10.</b> ZAG apre kimyasalı ile işlem görmüş polyester kumaş üzerinde bulunan tahmini gümüş miktarı .....	50

## 1. GİRİŞ

Nanoteknolojinin gelişimi ile önem kazanan nanomalzemeler, üretim dünyasını heyecanlandıran yeniliklere, yeni pazarların oluşmasına ve insan yaşamında çığır açan buluşlara yol açmıştır. Nanomalzemeler sahip oldukları eşsiz özellikleri nedeniyle özellikle son on yılda tüm dünyada bilimsel araştırmaların odak noktalarından birisi haline gelmiştir. Bu malzemelerin en yaygın kullanım alanlarından biri de tekstil sektörüdür. Tekstil sektöründe kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşan geniş yüzey alanına sahip nanomalzemeler, tekstil malzemelerinin yeni ve daha gelişmiş özelliklere sahip olmasını sağlamıştır. Böylelikle nanomalzemeler tekstil sektöründe de birçok çalışmanın yapılmasında ve yeni fonksiyonel ürünlerin piyasaya çıkmasında pay sahibi olmuştur. Günümüzde elektronik tekstiller, medikal tekstiller, koruma amaçlı giysiler, kompozit malzemeler, iç giyim, spor malzemeleri ve askeri ürünler gibi birçok tekstil materyali nanoteknolojik gelişmelerden faydalanılarak üretilmiş ve geliştirilerek üretilmeye devam edilmektedir (Sawhney ve ark. 2008; Kathirvelu ve ark. 2008; Gao ve Cranston 2008). Nanoteknolojideki gelişmeler, tekstil sektörü için büyük bir ticari potansiyel yaratmaktadır. Bu durum aslında tekstil malzemesine farklı özellikler vermek için kullanılan geleneksel yöntemlerin kalıcı etkilerinin düşük, yıkama ve kullanım sonrası dayanımlarının zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Kathirvelu ve ark. 2008). Tekstil sektöründe nanomalzemelerin en fazla antimikrobiyal, UV koruyucu, güç tutuşur ve foto katalitik özellik sağlamak amacıyla kullanıldıkları, bu özellikleri sağlayan ticari ürünlerin geliştirilebildiği görülmektedir. Son dönemlerde toplumun hijyen konusunda artan ilgisi, tekstil malzemelerinde antimikrobiyal uygulamaları konusunda itici güç olmuş, ticari olarak birçok ürünün piyasaya sürülmesine sebep olmuştur (Dastjerdi ve Montazer 2010). Antimikrobiyal etkiye sahip tekstil malzemeleri olası mikrobiyal ve küf üremesini engelleyerek, malzemede meydana gelebilecek olumsuz etkileri önleyebilmektedirler. Doğal ve sentetik liflerden oluşturulmuş tekstil yüzeylerinin bakteri ve patojenik etkiye sahip olan mantarlarla karşı dayanımlarının olmaması, mikroorganizmaların ortamda kolayca çoğalabilmelerini ve malzemede koku oluşumu, renk kaybının artması,

mukavemet elastikiyet özelliklerinde azalma gibi olumsuzluklara yol açmaktadır. Antimikrobiyal fonksiyonel özellik gösteren nanomalzemelerin tekstil malzemelerinde yüksek aktivite ve yıkama dayanımı sağladığı, ürünlerin fiziksel ve konfor özelliklerini olumsuz yönde etkilenmediklerine ilişkin literatürde çok sayıda çalışma bulmak mümkündür (Heine ve ark. 2007; Simoncic ve Tomsic 2010).

Tekstil sektörü için geliştirilen antimikrobiyal malzemeler kimyasal yapıları, çalışma mekanizmaları, çevreye etkileri, ürüne tutunma şekilleri, dış etkilere karşı dayanımları ve fiyatları bakımından farklılık göstermektedirler (Üreyen ve ark. 2012; Gao ve Cranston 2008). Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan ajanlar arasında inorganik yapılu bileşikler avantajları bakımından organik yapılu ajanlara göre daha çok tercih edilmektedir. Genel olarak kullanılan metal ve metal oksit çeşitleri; gümüş, titanyum dioksit, çinko oksit ve bakır oksit (Simoncic ve Tomsic 2010) olmakla beraber antimikrobiyal etkiye sahip metallerden gümüş en çok tercih edilen antimikrobiyal inorganik malzemedir. Gümüş metalinin diğer metallere göre daha sık kullanılmasının nedenleri; bakterileri engelleyen en etkili metal iyonu olması, belirli bir sınıra kadar vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmaması ve kolay üretilebilmesidir (Üreyen ve ark. 2008).

Antik çağlardan beri kullanılan gümüş, insanlık tarihinde her zaman önemli bir yere sahip olmuştur. Eski Yunan ve Roma uygarlıkları zamanında suyu saklama amaçlı kullanılan gümüşün koruyucu ve medikal etkisi iki bin yıldan beri bilinmektedir (Khaydarov ve ark. 2008). Çok düşük konsantrasyona sahip olsalar dahi 650'den fazla hastalığa sebep olan mikro organizmaya karşı geniş bir terapötik etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Dastjerdi ve Montazer 2010). 19. yüzyılda gümüşün çok düşük dozlarda bile antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir. 1:4.000-1:10.000 konsantrasyonlarında tifo basilini hızlı bir şekilde öldürürken, şarbon sporlarının direnç gösterdiği görülmüştür. Bir başka kullanım alanı ise gümüşün oligodinamik etkisinden yararlanılarak suların dekontaminasyonu ve yara dezenfeksiyonudur. Gümüş 0,006-0,5 ppm konsantrasyonunda dahi bakteri gelişimini engelleyebilmektedir. Metalik formdaki gümüşe göre geniş yüzey alanına sahip olan nanogümüşün, bakteri ve

mantarlara karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkinin daha yüksek olduğu bilinmektedir.

Nanogümüş güçlü antimikrobiyal etkisinin yanı sıra uygulandığı ürünün fiziksel görünümünde değişiklik yaratmamaktadır. Diğer antimikrobiyal materyallere göre birçok avantaja sahip olması nedeniyle nanogümüş antimikrobiyal uygulamanın olduğu hemen her alanda kullanılmaya başlanmış ve kısa bir sürede kullanım miktarı çok ciddi boyutlara ulaşmıştır. Ticari ürün olarak nanogümüşün en yaygın kullanıldığı sektörlerin başında tekstil gelmektedir. Tekstil malzemelerinde yaygın kullanımı sonucu avantajlarının yanında birçok dezavantajı da beraberinde getirmektedir. Piyasadaki antimikrobiyal ürünlerden çevreye salınan gümüşün gelecek yıllar içerisinde ekosisteme büyük zararlar verebileceği düşünülmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda kaygı verici sonuçlara ulaşılması tekstil yüzeylerinde çevreye salınan gümüş miktarını belirleme amaçlı çalışmaların sayısını da hızla arttırmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve nanogümüşün kullanımındaki çok hızlı büyüme oranı bilim insanları arasında yeni tartışmaların başlamasına sebep olmuştur. Yakın gelecekte nanogümüş kullanımı ile ilgili sınırlayıcı kurallar getirilmesi beklenmektedir. Drake ve Hazelwood (2005) tarafından yapılan bir araştırmada gümüş nanopartiküllerin çözülüp çevresel salınımı sonucunda insan derisinde arjiriye sebep olduğu gözlemlenmiştir. Gümüş bileşiklerinden çok küçük miktarda da olsa uzun süre solunması durumunda veya koloidal halde bulunan gümüşe maruz kalındığında bu bileşiklerin beyin ve kas yapılarında birikebileceği ifade edilmiştir. Son dönemde Nowack (2009) tarafından yapılmış modelleme çalışmasında çevreye salınan toplam gümüş miktarının %15 'lik kısmını gümüş nanopartiküllerin oluşturduğu, fakat buna rağmen salınan nanogümüş miktarı hakkında çok az bilgi bulunabildiğini vurgulanmıştır. Tekstil malzemelerinden salınan gümüş miktarının çevreye salınan gümüş miktarında büyük bir paya sahip olduğu tahmin edilmektedir.

Bugüne kadar tekstilde antimikrobiyal uygulamaları konusunda çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genel olarak etken maddenin tekstil ürünlerine uygulanabilirliğinin araştırılması, antimikrobiyal aktivitenin

belirlenmese, yıkama dayanımı ve malzeme karakterizasyonu üzerine odaklanıldığı görülmektedir.

Bu tez çalışmasında yaygın kullanılan nanogümüş katkılı antimikrobiyal apre kimyasallarının antibakteriyel özelliklerinin araştırılmasının yanında bu malzemelerin kimyasal yapıları, içerdikleri gümüşün yapısı, uygulandıkları tekstil yüzeyindeki davranışları, salınım mekanizmaları, yıkama sırasındaki üzerlerinden salınan gümüş partiküllerinin miktarı, salınımı etkileyen parametreler, antibakteriyel aktiviteleri ile içerdikleri gümüş miktarı arasındaki ilişki incelenmiştir. Çalışma kapsamında yaş yöntemle kalsiyum fosfat esaslı gümüş katkılı antibakteriyel malzeme sentezlenmiş, tane boyutu nanoboyuta indirgenmiş ve apre kimyasalı formuna getirilerek kumaşlara uygulanmıştır. Bu malzemenin de yukarıda sayılan davranışları test edilmiş ve ticari ürünlerle karşılaştırılmıştır.

Son yıllarda tekstil ürünlerinden çok sayıda fonksiyonel özellik aynı anda istenmektedir. Antimikrobiyal malzemeler ile birlikte uygulanmaya en uygun fonksiyonel malzemeler su, yağ ve kir iticilerdir. Bu malzemelerin antimikrobiyal malzemeler ile birlikte sinerjik etki yarattıkları da bilinmektedir. Öte yandan nemli ortamda salınan gümüş miktarını etkileme ihtimalleri de yüksektir. Bu nedenle temin edilen ticari su, yağ ve kir itici apre kimyasalları antibakteriyel aprelerle birlikte uygulanmış, su iticilik özellikleri test edilmiş ve kullanılan bu kimyasalların gümüş salınımı ile antibakteriyel aktiviteye etkileri de tez kapsamında araştırılmıştır.

## 2. ANTİMİKROBİYAL TEKSTİLLER

İnsanların yaşam standartlarının yükselmesi sonucu, tekstil ürünlerinden dayanım, tasarım ve moda uygunluk gibi özelliklerin yanı sıra fonksiyonel özellikler de beklenir hale gelmiştir. Son dönemlerde toplumun hijyen konusundaki ilgisinin artması, tekstil ürünlerinde antimikrobiyal uygulamalarına olan ilgiyi ve dolayısı ile yapılan çalışma sayısını da arttırmıştır (Dastjerdi ve Montazer 2010). Enfeksiyon, hastalık veya koku gibi problemlere yol açan bakterilere tekstil malzemeleri elverişli üreme koşulu sağlayabilmektedirler. Sentetik lifler hidrofobik özellikleri nedeniyle mikroorganizmalara karşı doğal liflerden daha fazla dayanım gösterirler. Hayvansal liflerde bulunan protein ve selülozik liflerdeki karbonhidratlar uygun koşullar altında bakteriler için besin ögesi ve enerji kaynağı olabilmektedir (Gao ve Cranston 2008). Bu sebepler göz önüne alındığında antimikrobiyal tekstillere duyulan ihtiyaç ve artan talep, bu malzemelerin fonksiyonel tekstil ürünleri arasında yaygın olarak kullanılan malzemelerden biri olmasını sağlamıştır. Antimikrobiyal tekstil üretiminin 2000 yılında 100 000 ton civarında olduğu ve her sene bu miktarın yaklaşık %15 artarak devam ettiği görülmektedir (Lorenz ve ark. 2012).

Günümüzde neredeyse tüm tekstil kimyasalı üreticilerinin ve kimyasal lif firmalarının ürün gamında antimikrobiyal malzemeler bulunmaktadır. Ticari olarak hem lif hem de apre kimyasalı formunda çok sayıda ürün bulmak mümkündür. Bu ürünlerde kullanılan antimikrobiyal ajanlar fiziksel ve kimyasal yapıları bakımından birbirlerinden farklı özelliklere sahiptirler.

### 2.1. Antimikrobiyal Ajanlar ve Tekstiller ile İlgili Genel Tanımlar

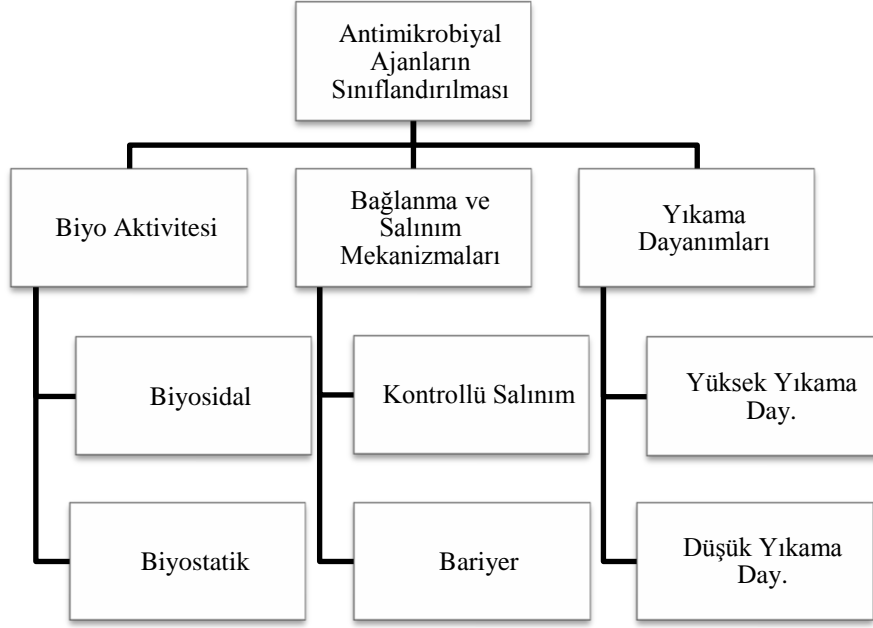
Antimikrobiyal ajanların sınıflandırmasına geçmeden önce antimikrobiyal tekstiller konusunda bazı temel kavramları vurgulamak gereklidir. Sadece bakterilere karşı etkili olan malzemeler antibakteriyel, sadece mantarlara karşı etkili olan malzemeler ise antimikotik ya da antifungal olarak isimlendirilmektedirler. Hem bakteri hem de mantarlara karşı etki gösterebilen malzemelere ise antimikrobiyal malzemeler denilmektedir. Bu ajanlar çalışma

biçimlerine göre ise iki grupta incelenebilir: mikroorganizmaları öldürebilen **biyosidal** (biocidal) ve mikroorganizmaların üremelerini engelleyen ya da gelişimini durduran **biyostatik** (biostatic) ajanlar. Ekosistemde bulunan mikroorganizmaların tümü zararlı etkiye sahip değildirler. Hastalık yapıcı etkiye sahip olan mikroorganizmalara patojen denilmektedir. Bu kavramların iyi bilinmesi kavram karmaşasını ortadan kaldırarak konuya daha hakim olmamızı sağlayacaktır.

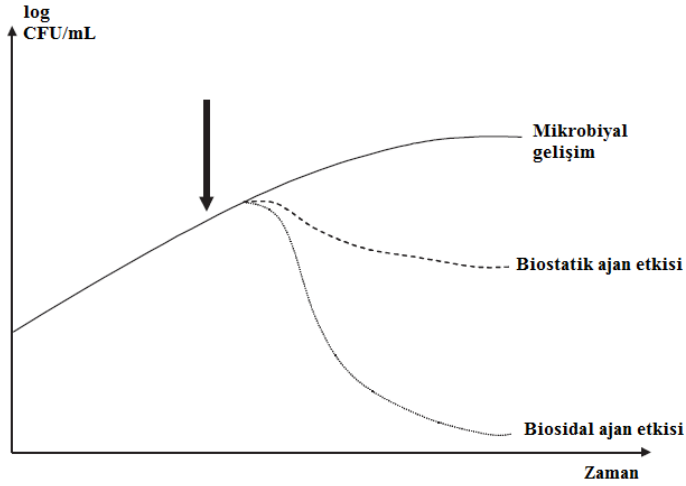
## 2.2. Tekstil Sektöründe Kullanılan Antimikrobiyal Ajanlar

Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan ajanlar genel olarak kimyasal yapıları, bağlanma ve salınım mekanizmaları ve biyo aktivitelerine göre sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapıları bakımından sınıflandırıldığı zaman organik ve inorganik yapılar olarak ikiye ayrılmaktadırlar. En çok kullanılan organik bileşikler; kitosan, N-halaminler ve kuaterner amonyum tuzlarıdır. İnorganik malzemeler ise gümüş, titanyum dioksit, çinko oksit ve bakır oksit gibi metal ve metal oksit katkılı bileşikler verilebilir (Simoncic ve Tomsic 2010). Ağır metaller geniş etki spektrumu ve biyosidal etkileri nedeniyle en yaygın kullanılan inorganik antimikrobiyal ajanlar arasında yer almaktadırlar (Fernandez ve ark. 2012). Tekstil sektörü için geliştirilen antimikrobiyal malzemeler kimyasal yapıları, çalışma mekanizmaları, çevreye etkileri, ürüne tutunma şekilleri, dış etkilere karşı dayanımları ve fiyatları bakımından farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar göz önüne alındığında antimikrobiyal ajanlar genel olarak Şekil 2.1.'deki gibi sınıflandırılabilir.

Antimikrobiyal ajanların sınıflandırılmasında en fazla göz önünde bulundurulmuş kriter biyolojik aktiviteleridir. Ajanların biyolojik aktiviteleri biyosidal ve biyostatik olarak sınıflandırılmaktadır. Bakteri ve mantarları öldürebilme yeteneğine sahip olan biyosidal ajanların bu aktiviteyi sağlamaları için gerekli olan "Minimum Durdurucu Yoğunlaşma (MBC)" değerinin geçilmesi zorunlu değildir. Bu değer antimikrobiyal maddenin iyi bir etki gösterebilmesi için sınır değer olarak kabul edilmektedir.



**Şekil 2.1.** Antimikrobiyal ajanların sınıflandırılması (Üreyen ve ark. 2008; Simoncic ve Tomsic 2010)



**Şekil 2.2.** Biyostatik ve biosidal ajanların mikrobiyal gelişimine etkisi (Heine ve ark. 2007)

Mikroorganizmaların yaşam faaliyetlerini engelleyici etki gösterebilen biosidal ajanlar ticari olarak en yaygın kullanılan ajanlar olmakla beraber yıkama ve günlük kullanım sonucu etkilerini kaybedebilecekleri için bakterilere uzun süre etki gösterememektedirler (Gao ve Cranston 2008). Bu nedenle tekstil yüzeylerine uygulamaları sırasında yüksek miktarlarda kullanılması gerekmektedir. Şekil 2.2.'de mikrobik ortama konulan biosidal ve biyostatik ajanların, zamana bağlı olarak bakteriler üzerindeki etkileri gösterilmektedir.

### 2.3. Tekstil Sektöründe Kullanılacak Antimikrobiyal Malzemelerden Beklenen Özellikler

Antimikrobiyal malzemenin sadece güçlü antimikrobiyal etki göstermesi üretici ve tüketicilere cazip gelmemektedir. Antimikrobiyal etkilerinin yanı sıra uygulanan tekstil malzemesinin fiziksel ve konfor özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi gerekmektedir. Antimikrobiyal ajanların tekstil malzemesine çok sayıda farklı uygulama şekli vardır. Her uygulama yönteminin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar bulunmaktadır. Uygulama yapılacak olan malzemenin hangi alanda kullanılacağına dikkat edilerek yöntem, kullanılacak tekstil malzemesi, ajan çeşidi ve miktarına karar verilmelidir. Tekstilde kullanılan antimikrobiyal ürünlerden temel beklentiler ise şöyle sıralanabilir: (Gao ve Cranston 2008; Heine ve ark. 2007; Çavdar 2009)

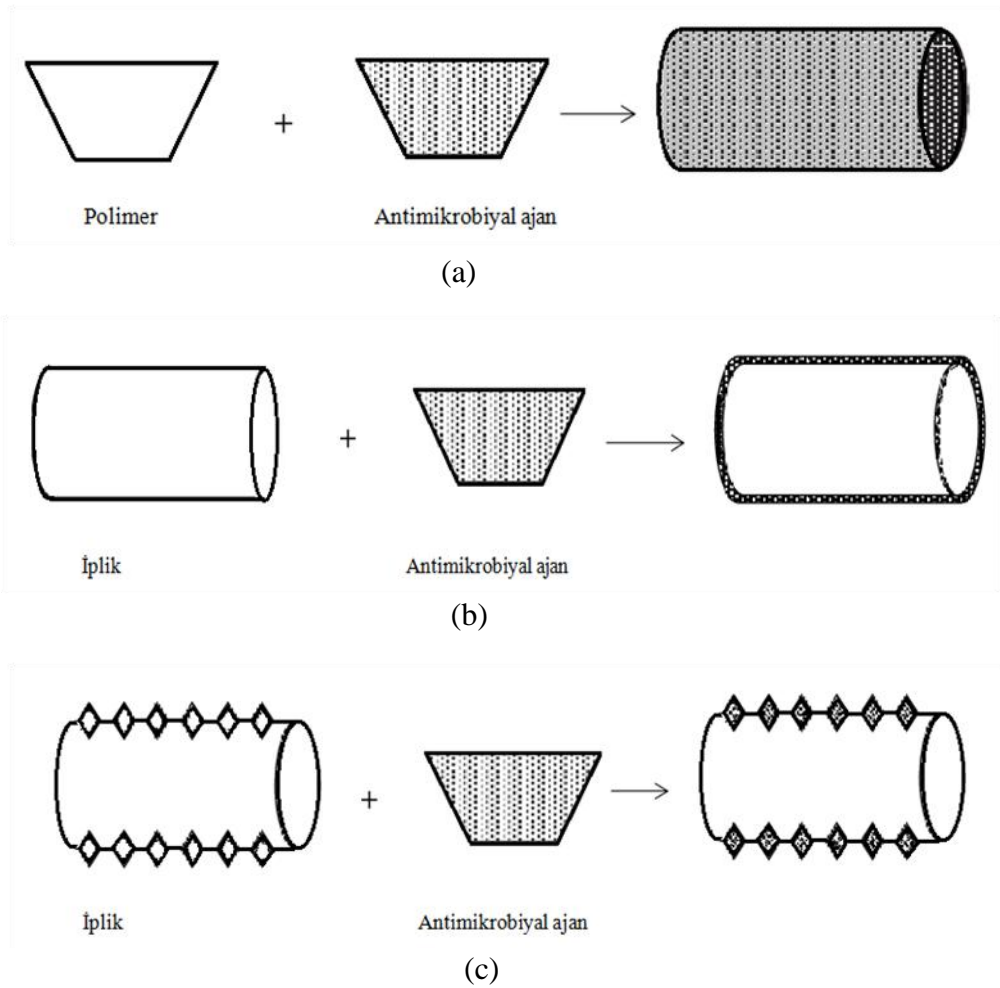
- Bakteri ve mantarlara karşı geniş spektrumlu etkiye sahip olması beklenirken kullanıcıda toksik etki göstermemeli (alerji, toksisite, iritasyon),
- Zararlı mikroorganizmaların bağışıklık kazanmasına olanak vermemeli,
- Yıkama ve kuru temizleme dayanımı yüksek olmalı,
- Bitim veya ipliğe katılma işlemi sonrasında ürünün fiziksel özelliklerinde kabul edilebilir derecede değişikliğe sebep olmalı,
- Patojenlerin yayılmasına ve taşınmasına engel olmalı,
- Antimikrobiyal bitim işlemin tekstilde yaygın olarak kullanılan bitim işlemlerine uyumlu olmalı
- Uzun ömürlü, düşük maliyetli ve çevreye de duyarlı olmalı

Antimikrobiyal malzemelerin etkinliğinin miktar ve tane boyutu ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir. Malzemenin tane boyutu azaltılarak hem yüzey alanı hem de reaktifliği artırılabilir. Tekstil liflerinin kalınlıklarının mikron seviyelerinde olması da polimer katkı malzemesi olarak kullanılan malzemelerin tane boyutunu ve miktarını sınırlamaktadır. Bu nedenle antimikrobiyal uygulamalarda nano malzeme kullanımı özellikle tercih

edilmektedir. Bu uygulamalar sırasında uygulanan malzemenin yapısına göre çeşitli zorluklar yaşanmaktadır.

#### 2.4. Antimikrobiyal Malzemelerin Tekstil Malzemelerine Uygulama Şekilleri

Antimikrobiyal tekstiller, etken maddenin life katılmasıyla (lif çekimi sırasında polimer çözeltisine katılarak ya da lif çekiminden sonra aplike edilerek) veya tekstil ürününe doğrudan uygulanmasıyla üretilmektedir. Nano malzemelerin bitim işlemlerinde ve lif üretiminde kullanılması ile kazandırılmak istenen özelliğin kalıcı olması ve daha etkin hale getirilmesi sağlanmıştır. Antimikrobiyal



Şekil 2.3. Antimikrobiyal iplik üretim şekilleri (Uddin 2010)

iplik üretiminde 3 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler şematik olarak Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

Yöntemler uygulama şekilleri ve dayanımları yönünden farklılıklar göstermektedirler. Ekstruzyon yöntemi ile antimikrobiyal iplik üretim metodu (a) sadece sentetik iplik üretiminde uygulanırken, kaplama metodu (b) her türlü ipliğe uygulanabilmektedir. Reaktif gruplara sahip olan iplikler ile kimyasal bağlanma yapabilen antimikrobiyal ajanların oluşturduğu yüzeylerin (c) antimikrobiyal etki dayanımları diğer yöntemlere göre daha fazladır. Konvansiyonel çektirme ve emdirme yöntemlerinde ise doğal ve sentetik liflerden yapılmış kumaşlara antimikrobiyal kimyasalların bitim işlemi ile uygulanması da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bitim işlemi uygulamalarında biyosidal etki gösterebilen triklosan, Bitmiş ürüne apre kimyasalı ile yapılan uygulamaların çeşitli avantajları bulunmaktadır. Öncelikle uygulanması kolaydır ve bu amaçla geliştirilen hemen her kimyasal başka apre kimyasalları ile de uyum gösterdiğinden tek banyoda diğer işlemlerle birlikte uygulanabilmektedir. İstenen antimikrobiyal özelliği sağlayacak miktarı ayarlamak da daha kolay olmaktadır. Bitim işlemlerinin verimliliği kimyasal ortam, uygulama şekli ve antimikrobiyal ajanın dayanımı gibi bazı özelliklerden etkilenmektedir. Bunun yanı sıra antimikrobiyal maddenin life katılmasıyla elde edilen tekstil malzemeleri kullanılan ajana ve lif çeşidine göre birbirleri arasında farklılıklar göstermektedir. Sentetik lif üretiminde antimikrobiyal ajanlar çoğunlukla ekstrüderde polimere katılmaktadır. Aktif ajanların fiziksel olarak malzemenin içine gömülmesi ile yüksek dayanımlı ve yavaş salınan malzemeler elde edilmektedir. Örneğin; Kumar ve Münstedt (2005) yaptıkları çalışmada gümüş iyonu için gerekli olan hidroskopik ortamı sağlayabilen poliamidi kompozit malzemesi olarak kullanmışlardır. Polimer içerisine enkapsüle edilmiş olan gümüşün, okside olup iyon halinde dışarı taşınması gerekmektedir. Su moleküllerinin polimere gömülmesi ve polimer zincirleri arasında ki mesafenin artması ile iyonik gümüş salınımı gerçekleşmektedir. Bu sayede uzun süreli antimikrobiyal etki sağlayabilen kompozit üretimi sağlanmaya çalışılmıştır.

### **3. GÜMÜŞÜN ANTIMİKROBİYAL ETKİSİ VE TEKSTİLDE KULLANIMI**

Metallerin antimikrobiyal özellikleri eskiden beri bilinmektedir. Günümüzde tekstil uygulamalarında gümüş ve bakır ile ilgili uygulamalar ve ticari ürünler bulunmaktadır. Özellikle tekstil malzemelerine uyumlu olması sebebiyle gümüş diğer inorganik antimikrobiyal ajanlara nazaran daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gümüşün antibakteriyel etkisi antik çağlardan beri bilinmektedir. Gümüş alet ve kaplar (MÖ 4000) suların güvenilir biçimde taşınması ve depolanmasında kullanılmıştır. Metalik gümüş, gümüş nitrat ve gümüş sülfadiazin gibi farklı formları bulunan gümüş; yanık, yara ve bakteri enfeksiyon tedavilerinde yaygın olarak kullanılmıştır (Rai 2009). Suda kolayca çözünebilmesi ve tekstil yüzeylerinde oluşturduğu renk değişimi sebebiyle tekstil malzemeleri için uygun bir antibakteriyel ajan olarak görülmemektedir (Üreyen ve ark. 2012). 1940'lı yıllarda penisilin bulunması ile bakterilerin sebep olduğu enfeksiyon tedavilerinde gümüşün kullanımı azalmıştır. Gümüş nitratın yanık tedavisinde ilk olarak 2. Dünya savaşı sırasında kullanılmasının ardından (Deepak 2011) 1960'lı yıllarda tekrar kullanımının yaygınlaşması (Rai 2009) ile gümüşün kullanım alanları ve çeşitleri günümüze kadar gelişerek ulaşmıştır. Malzemelerin boyutlarının nano seviyesine indirgenmesi ile kazandıkları üstün özellikler nanogümüşte de görülmektedir. Ticari ve akademik alanda nanogümüş, metalik gümüş, koloidal yapıda bulunan gümüş ve gümüş iyonu olarak dört farklı şekilde yer almaktadır. Bu malzemelerin boyutları ve bazı özellikleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir. Gösterilen gümüş formları; antimikrobiyal etkileri, çevreye ve insan sağlığına etkileri, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından farklılık göstermektedir. Metalik formda bulunan gümüş etkinlik göstermeyen bir haldedir. Buna karşın deriye temas etmesi, insan teninin yüzeyinde bulunan nem ile etkileşime girmesine ve bunun sonucunda da iyonize olmasına sebep olmaktadır. İyonik formda bulunan gümüş yüksek seviyede reaktif bir yapıya sahiptir ve hücrenin yapısına bağlanarak zarar verebilmektedir (Rai 2009). Geniş boyut aralığına sahip olan koloidal yapıdaki gümüşün tane boyutunun azaltılması ve uygulanan miktarın artırılması ile antimikrobiyal etkisi arttırılabilmektedir.

Birçok ticari üründe inorganik antibakteriyel ajan olarak iyonik veya koloidal yapıdaki gümüş kullanılmaktadır (Üreyen ve ark. 2012).

**Çizelge 3.1.** Gümüş formları ve özellikleri

Çeşit	Sembol	Boyut (nm)	Özellik
<b>Metalik Gümüş</b>	Ag	0,288	Doğada tek bir atom halinde bulunamamaktadırlar.
<b>Gümüş İyonu</b>	Ag <sup>+</sup>	0,258	Nanogümüşe göre daha küçük boyuta sahip olmakla beraber tek bir gümüş iyonu suda çözülebilmektedir.
<b>Nanogümüş</b>	Nano - Ag	1-100	Suda askıda kalabilme yeteneğine sahiptirler. Tekstil ve plastik sektöründe kullanılmaktadır.
<b>Koloidal gümüş</b>	-	1 -1000	Nanogümüşe göre daha büyük parçacıklar içermektedirler. Koloidal bir yapıya sahiptirler.

### 3.1. Gümüşün Antimikrobiyal Etki Mekanizması

Antibakteriyel etki mekanizmasını sağlayabilmek için gereksinimlere ve uygulamaya bağlı olarak malzemeler tek başlarına kullanılabilirler gibi çeşitli kombinasyonlar halinde de kullanılabilirler. Buna örnek olarak zeolitler ve gümüş, çinko veya bakır gibi metallerin kombinasyonu verilebilir.

Literatürde nanogümüşün antimikrobiyal etki mekanizması 3 farklı şekilde ifade edilmektedir. Bunlar;

- i. Hücre içine nüfuz edip DNA'nın yapısını bozar.
- ii. İyonik gümüş hücre yapısında bulunan sülfür, azot ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile etkileşime girerek antimikrobiyal etki sağlayabilir. Bunun sonucunda oluşan enzimatik aktivitedeki kritik azalma mikroorganizmanın metabolizmasının değişmesine, hücre gelişiminin azalmasına ve böylece hücrenin ölümüne kadar giden sürece sebep olur.
- iii. Hücre yüzeyine yerleşen gümüş nanopartikülleri liposakkarit moleküllerinin bozulmasına ve membran içinde yaptıkları birikme ile hücrenin geçirgenliğini çok yüksek seviyelere çıkararak yapının bozulmasına neden olur. (Kumar ve Münstedt 2005; Tolaymat ve ark. 2010)

### 3.2. Gümüşün Tekstilde Kullanımı

Ağır metaller geniş etki spektrumu ve biyosidal etkileri nedeniyle en yaygın kullanılan inorganik antimikrobiyal ajanlar arasında yer almaktadırlar (Fernandez ve ark. 2012). Bunların arasında en fazla kabul gören gümüş, pek çok tekstil malzemesine çeşitli yöntemlerle uygulanabilir (Çizelge 3.2) Gümüşün en çok tercih edilen antibakteriyel olmasının başlıca nedenleri bakterilere karşı en dirençli metal olması, kontrollü kullanımında vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmaması, çoğu malzemeye göre son ürün haline getirilmesinin daha ucuz olması ve kolay üretim işlemidir.

**Çizelge 3.2.** Gümüşün bazı tekstil malzemelerine uygulama şekilleri (Gao ve Cranston 2008)

	Lif	Uygulama Yöntemi	Ticari Ürün Durumu	Özellikler
<b>Gümüş</b>	Polyester	Bitim işlemi/ lif çekimi	Var	yavaş salınım,kalıcı etki
	Poliamid	Lif çekimi	Var	
	Yün	Bitim işlemi	Var	
	Pamuk	Bitim işlemi	Var	
	Rejenere selüloz	Bitim işlemi	Var	

Gümüş kompozit içinde veya serbest halde çok az konsantrasyona sahip olsa bile mikroplara karşı yüksek bir toksik etkiye sahiptir. Ayrıca gümüş ile tekstil malzemesinin özelliklerinde de önemli değişiklikler olmadan rahatlıkla uygulama yapılabilmektedir.

#### **4. TEKSTİL YÜZEYLERİNDEN ÇEVREYE SALINAN GÜMÜŞ MİKTARININ BELİRLENMESİ**

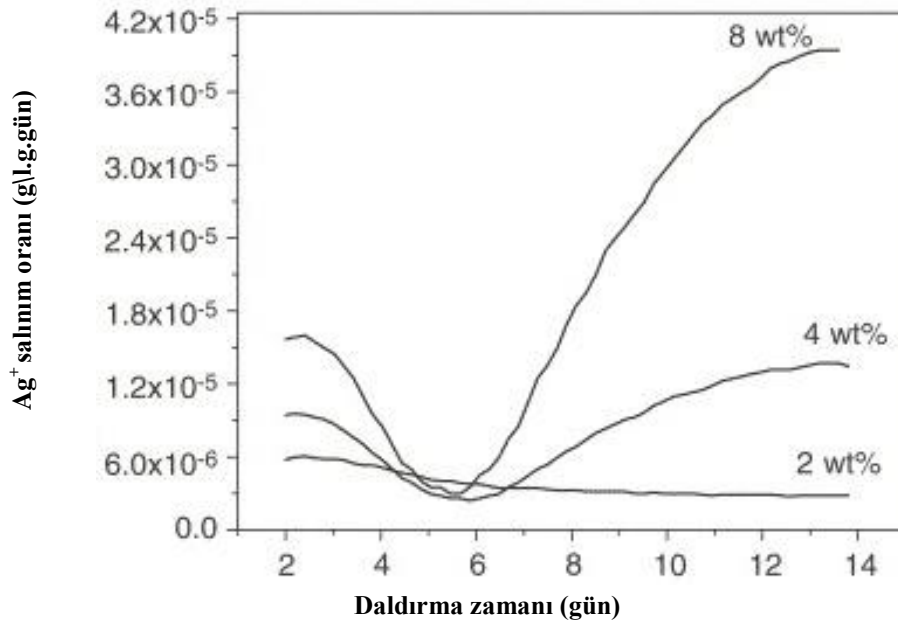
Nanogümüş tekstil ürünleri dışında kozmetik, yara örtüsü, boya, temizlik ürünleri, yara örtüleri gibi yüzlerce üründe yaygın biçimde kullanılmaktadır. Her ne kadar gümüşün insana zararlı olmadığı kabul edilse de, nanogümüş kullanımının aşırı artmış olması, çözülüp salınarak çevreye yayılması tehlikesini ortaya çıkarmıştır. Özellikle su kaynaklarında önemli birikim yapmaya başladığı ve canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olduğu çeşitli araştırmalarda gösterilmiştir (Chae ve ark. 2009; Bilberg, K. ve ark. 2009; Chio ve ark. 2012; Lapresta-Fernandez A. ve Fernandez A. 2012; Garcia A. ve ark. 2012; Hwang ve Dasari 2010). Ortamdaki gümüş konsantrasyonunun aşırı artması her tür canlı için tehdit oluşturmaktadır. Gümüşün inorganik bir malzeme olması doğrudan tekstil ürünlerine bağlanmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle özellikle apre uygulamalarında çeşitli polimerik malzemeler aracılığı ile tekstil yüzeyine tutunması sağlanmaktadır. Ancak bu şekilde fiziksel olarak bağlanan gümüş partikülleri yıkama sırasında ayrılarak sulara karışmaktadırlar. Lif polimerine etken maddenin katılması ile üretilen antimikrobiyal liflerden salınım ise daha zor olmaktadır. Ancak her halükarda tekstil ürünlerinden yıkama ve kullanım sırasında gümüşün zamanla salınacağı açıktır. Türkiye’de ve Dünya’da antimikrobiyal tekstil ürünlerinin kullanımı gittikçe artmaktadır. Son dönemde yapılmış modelleme çalışmasında çevreye salınan gümüş nanopartikül miktarı hakkında çok az bilgi olmakla birlikte toplam salınan gümüş miktarının %15’lik kısmını gümüş nanopartiküllerin oluşturduğu ifade edilmiştir (Nowack 2009).

Piyasadaki antimikrobiyal tekstil ürünlerinin kullanımı ve yıkanması sırasında çevreye salınan gümüşün gelecek yıllar içerisinde ekosisteme büyük zararlar verebileceği düşünülmektedir. Nanogümüşün kullanım oranının artması ile paralel olarak, insan ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin incelendiği bir çok araştırma yapılmaktadır. (Lorenz ve ark. 2012).

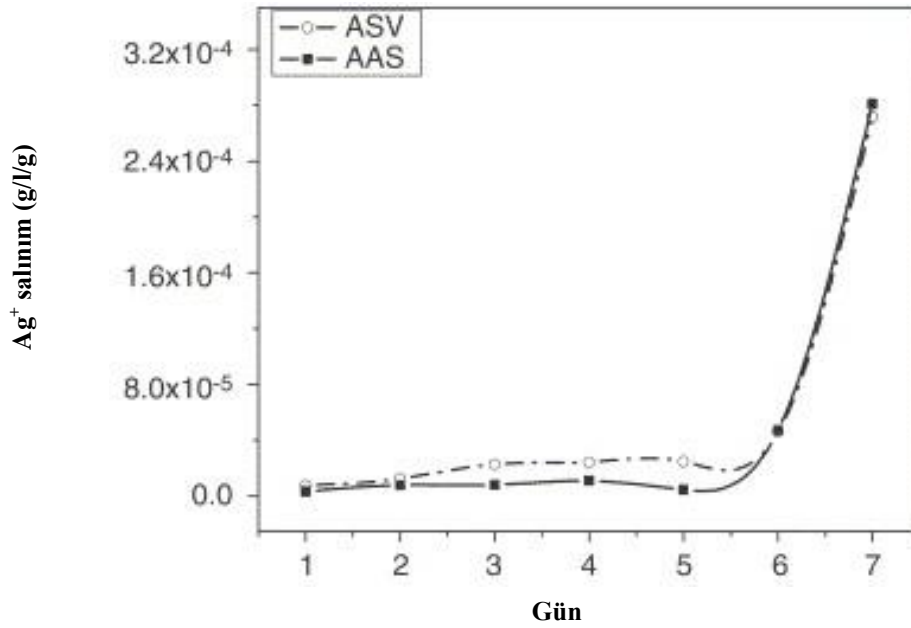
## 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

**C. Lorenz ve ark. (2012)**, yaptıkları bu çalışmada gümüş içerikli tekstil malzemelerinden salınan gümüşün kimyasal yapısını ve boyutunu belirlemeyi amaçlamışlardır. Yıkama sonrasında ve öncesinde kumaşların antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiş ve kumaşların yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Farklı aplikasyon yöntemleri ile çeşitli tekstil malzemelerinden üretilmiş olan gümüş içerikli sekiz adet antimikrobiyal tekstil materyali temin edilmiştir. Tekstil malzemelerinde bulunan gümüş miktarını tayin edebilmek için ICP-OES ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numunelerin parçalama işlemini mikrodalga asit parçalama cihazında (% 65) 3,5 mL HNO<sub>3</sub>, 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%30) ve pH 5,5 saf su solüsyonunda (MLS 1200 MEGA digestion system, EM-45 A Exhaust Module, Program 2 ) gerçekleştirmişlerdir. Numunelerin yüzey karakterizasyonları TSEM ve STEM elektron mikroskopları kullanılarak yapılmıştır. Yapılan antibakteriyel analizlerde gram negatif bakteri olan *K. Pneumoniae* kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan ticari ürünlerden bazılarının etiketlerinde bulunmasına rağmen gümüş içermediğini ileri sürmüşlerdir. Yapılan antibakteriyel analizlerde de bu durumun doğruluğunu ortaya koymuşlardır.

**Kumar ve Münstedt (2005)**, yaptıkları çalışmada gümüş iyonu için gerekli olan higroskopik ortam sağlayabilen poliamidi kompozit malzemesi olarak kullanmışlardır. Bu sayede uzun süreli antimikrobiyal etki sağlayabilen kompozit üretimi sağlanmaya çalışılmıştır. Kompozit üretimi için dört farklı yüzey alanına sahip gümüş toz kullanılmıştır (0.78, 1.16, 2.5 ve 6.4 m<sup>2</sup>/g ). Kompozit üretimi koşulları 60 dakika/devir hızda 220°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örneklerde farklı yüzey alanlarına sahip olan gümüş tozları karşılaştırılırken, buna ek olarak 0,78 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip tozu üç farklı konsantrasyonda kullanmışlardır (ağırlıkça %2, 4 ve 8). Yüzey alanının ve kullanılan aktif madde miktarının salınan gümüş iyonuna etkisi incelenmiştir. 2, 4, 7 ve 14 gün bekletilmiş numune solüsyonlarında bulunan gümüş iyonunu belirlemek için ASV cihazını kullanmışlardır. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi cihazında da (AAS) ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Kompozitlerden zamana bağlı gümüş salınımı (2,4 ve 8 wt%)



Şekil 5.2. Ağırlıkça %4 gümüş içeren polimerin AAS ve ASV ölçümleri

Ağırlıkça %2, 4 ve 8 oranlarında hazırlanan kompozitlerden salınan gümüş miktarının zamana bağlı olarak değişim grafiği Şekil 5.1.'de verilmiştir. Ağırlıkça %4 ve %8 oranlarında hazırlanan polimerlerden salınan gümüş miktarının diğer örneklere göre daha fazla olmasının sebebinin gümüş oranının fazla olmasından kaynaklandığını vurgulamışlardır. Farklı yüzey alanlarına sahip gümüş ile %4 oranında hazırlanan polimerlerden yedi günlük salınımın AAS ölçümleri ASV

ölçümleri ile Şekil 5.2.'de karşılaştırılmıştır. Polimerden salınan gümüş iyonlarının zamana bağlı olarak artmakta olduğunu savunmaktadırlar. Zaman içerisinde salınan gümüş iyonlarının buldukları polimerin şişme özelliğini etkileyeceğini ifade etmişlerdir. Artan salınım ile polimerin sahip olduğu kristalin bölge miktarında hidrojen bağlarına yapılan etki sonucu azalma olacağını belirtmişlerdir. Altı günün ardından artan gümüş salınımını çift emme teorisi ile desteklemişlerdir. Bu teoriye göre kütle transferini etkileyen dağılma ve gömülme adı verilen iki farklı fiziksel etki mekanizmasının var olduğunu ve bu mekanizmaların polimer ile polimerin iç yapısına nüfuz eden maddenin molekülleri arasındaki kuvvetler ile ilgili olduğunu vurgulamışlardır. Antibakteriyel analizler ASTM E 2149-01 metoduna göre *E.coli* ve *S. Aureus* bakterileri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

**Çizelge 5.1.** Antibakteriyel test sonuçları

Patojenler	Log azalma PA/Ag (8% Ag)			
	24 sa	7gün	14 gün	28 gün
<i>E. coli</i>	-	1	>1	2
<i>S. aureus</i>	-	1	>1	3

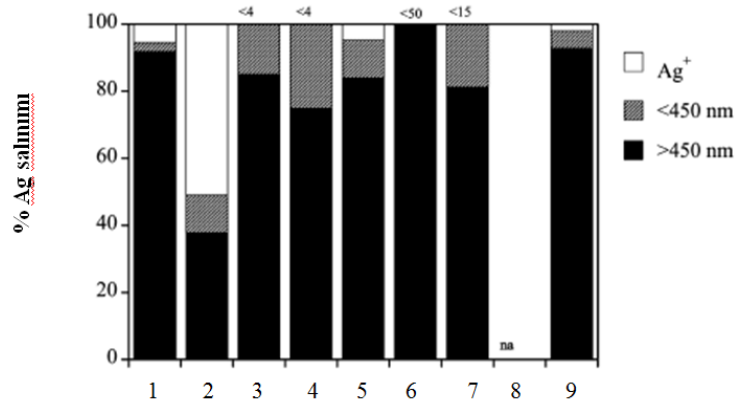
Suda kalma süresi, içerdiği gümüş miktarı, gümüş tanecik yüzey alanı, polimer içerisinde dağılma oranı, su difüzyon oranı ve polimerin yapısında gerçekleşen fiziksel değişimler gümüş iyon salınımını etkileyen baş unsurlar olarak verilmiştir. **Nowack (2009)**, tarafından hazırlanan kısa bir bilgi yazısında nanogümüşün, antimikrobiyal özelliğinden dolayı dünya çapında tekstil kozmetik ve yara örtüsü dâhil olmak üzere yüzlerce üründe kullanılmakta olduğu ifade edilmiş ve ürünlerden gümüş salınımının yaratabileceği risklere dikkat çekilmiştir. Tekstil ürünlerinden salınan gümüş ile ilgili çalışmalara değinilmiş ve Avrupa Birliğinde nanomalzemelerin güvenli kullanımı ve yok edilmesi ile ilgili kanunların çıkmaya başladığı belirtilmiştir. İçecek şişeleri ve tekstillerdeki antimikrobiyal uygulamaları Directive 98/8/EC ile düzenlenmiştir. Çalışmada ifade edinilen bilgiler Avrupa Birliğinde antimikrobiyal tekstilleri de kapsayacak şekilde ciddi yasal zorunlulukların yakında uygulamaya konulacağını göstermektedir.

**Benn ve Westerhoff (2008)**, ticari çoraplardan suya salınan gümüşü ve bunun atık su arıtma tesislerindeki akıbetini incelemişlerdir. Atık su arıtma tesislerine sızan gümüşün yüksek konsantrasyon oluşturması halinde tesisin tehdit altında olabileceğini bununla birlikte tarımsal gübrelere karışarak biyokatı maddelerin yok olmasına sebep olabileceği ifade edilmiştir. Gümüş içerikli ticari ürünlerin yaygın olarak kullanılmasıyla birçok ekosistemin riske atıldığı ileri sürülmüştür. Buna örnek olarak ise gümüş içerikli kıyafetlerin evlerde yıkanmasıyla gümüşün atık su sistemine karışmasına neden olduğu bildirilmiştir. Amerikan vatandaşlarının %70'inden fazlasının umumi atık su sistemini kullanmakta olduğunu ve böylece birçok gümüş içerikli atığın belediyenin atık su arıtma tesisine girebileceği ifade edilmiştir. İyonik gümüşün suda yaşayan organizmalar için yüksek derecede toksik etkilere sahip olduğu ve A.B.D. Çevre Koruma Örgütü tarafından saf ve tuzlu su içerisinde bulunması gereken gümüş miktarının 1,9 ile 3,4 ppb ile sınırlandırıldığı vurgulanmıştır.

Altı farklı çoraba uygulanmış asitle parçalama işleminden elde edilmiş sıvının indüklenmiş eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP-OES) ölçümü ile içerdiği gümüş miktarının tayini yapılmıştır. Çoraplarda bulunan gümüş nanoparçacıkların, konsantrasyonunun ve biçiminin belirlenmesinden önce içerdikleri gümüş miktarı saf su ile yıkama sırasında tespit edilmiştir. Fiziksel ayırıştırma ve iyon seçimli elektrod analizleri ile çoraplarda hem koloidal gümüşlerin hem de iyonik gümüşlerin olduğu ileri sürülmüştür. Yıkama suyunun ve çorapların karakterizasyonu için taramalı ve geçirimli elektron mikroskopları kullanılmıştır. Çorap ve yıkama suyu üzerinde yapılan mikroskop incelemesinde gümüş parçacıklarının boyutlarının 10 ile 500 nm arasında olduğu belirtilmiştir.

**Geranio ve ark. (2009)**, lif üzerine veya içine nanogümüşün uygulanması ile hazırlanmış dokuz farklı kumaştan yıkama sırasında salınan gümüşün biçimini ve miktarını belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu araştırma sırasında pH, yüzey aktif madde ve oksitleyici ajanların etkilerini incelemişlerdir. Kumaşlardan iyonik ve partikül şekilde salınan gümüş miktarının ve biçiminin, gümüşün kumaş ile birleşme türüne bağlı olduğu ifade edilmiştir. Kumaşlar pH değeri 10 olan yıkama solüsyonunda, 40°C'de ve 30 dakika süresince yıkama işlemine maruz bırakılmış ve yıkama solüsyonuna salınan gümüş miktarı ve biçimi tayin edilmiştir.

Kumaşların bir kere yıkanması ile dışarı atılan gümüş miktarının yüzde oranının ürünler arasında önemli derecede farklılıklar gösterdiğini (%1- %45) ayrıca yıkama sırasında gümüş salınımının büyük bir kısmını 450 nanometreden büyük boyutlu partiküllerin oluşturduğunu ve durumun temel sebebinin ise mekanik gerilim olduğu belirtilmiştir. Numunelerin gümüş salınımları ve salınan gümüşün boyut dağılımı Şekil 5.3.'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Bir yıkama sonrası gümüş salınım oranları

Başta perasetik asit ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olmak üzere ağartıcı ajanların kullanımının gümüş salınımının artmasına neden olduğu ifade edilmiştir. Bunun gümüşün Ag<sup>+</sup> iyon salınımı için okside olmaya ihtiyaç duymasından kaynaklandığı söylenmiştir.

Çizelge 5.2. Yıkama sonrası salınan gümüş miktarı

Numune kodu	Ag İçerikleri (mg/g)	Yıkama sırasında salınan gümüş miktarı	
		1. Yıkama (µg/g)	2. Yıkama (µg/g)
1	21,6	314	129
2	0,39	67	-
3	0,08	2,7	1,8
4	0,012	2,4	0,9
5	0,029	10,1	-
6	0,099	1,3	0,35
7	0,242	4,3	1,6
8	0,003	?	?
9	2,66	377	99

Gümüş nanoparçacıklardan pH 10 değerinde  $Ag^+$  iyonlarının salınımının, pH 7 değerindeki salınımından 10 kat daha az olduğu ileri sürülmüştür. Yıkama sırasında salınan gümüş miktarları indüklenmiş eşleşmiş plazma spektroskopisiyle ölçülmüştür. İkinci yıkamaların sonucunda  $Ag^+$  salınımının azaldığını ifade etmişlerdir. Bu değerler Çizelge 5.2. 'de gösterilmiştir.

**Kulthong ve ark. (2010)**, çalışmalarında nanogümüş içerikli ticari ürünlerden ve laboratuvar ortamında hazırlanmış olan kumaşlardan farklı şekilde hazırlanmış yapay insan terine salınan gümüş miktarını belirlemişlerdir (AATCC, ISO ve EN standartlarına göre). Farklı kumaşlardan salınan gümüş miktarının kaplamada kullanılan gümüş miktarına, kumaş kalitesine ve yapay insan terinin çeşidine göre (4,3-8 pH aralığında) değişim gösterdiği ifade edilmiştir. Uzun süreli gümüş salınımının insanda arjiri problemine neden olabileceği ve ABD Ulusal İş Güvenliği ve Sağlığı Enstitüsü tarafından tüm gümüş türleri için maruz kalınabilecek limitin  $0,01 \text{ mg/m}^3$  olduğu ifade edilmiştir.

**Nowack ve ark. (2011)**, koloidal yapıdaki nanogümüşün 100 yıldan fazla süredir kullanılmakta olduğunu ve nanogümüşün Amerika'da biyosidal bir malzeme olarak 1954 yılında kayıt altına alındığını ifade etmişlerdir. Günümüzde nanogümüşün yapısı, özellikleri ve salınımları ile ilgili olarak birçok çalışma yapıldığı vurgulanmıştır. Gümüşün organik antimikrobiyal ajanlara göre daha fazla kullanılmasının sebebinin daha az miktarda kullanılabilmesi ve yüksek sıcaklıklarda yapılan işlem basamaklarına dayanabilmesi olduğunu ileri sürmüşlerdir. Çalışmada gümüş iyonlarının kontrollü salınımlarını sağlamak için zeolit veya cam matriks gibi taşıyıcı sistemlerde gümüş tuzlarının ve nanoboyutlu gümüşün kullanılmakta olduğunu vurgulamışlardır. En önemli iki özelliği suda çözünmeme ve düşük salınım olan gümüş sülfid ve suda tamamen çözülebilen aynı zamanda da salınım özelliği çok yüksek olan gümüş nitrat en yaygın kullanılan gümüş bileşikleridir. Metalik gümüşün tane boyutu nano boyuta doğru gittikçe salınımı artmıştır. Günümüzde nanogümüş kullanım miktarının 320 ton/yıl olduğunu bildirmişlerdir. Nanogümüş sentezi sırasında stabilizasyonunu sağlayabilmek için 1889 yılında sitrat kullanılırken aynı amaçla 1902 yılında proteinler kullanılmıştır. 1897 yılında "Collargol" adında ticari bir isimle çıkarılan nanogümüş içerikli malzemenin medikal uygulamalar için kullanıldığını

vurgulamışlardır. Çevreye salınan nanogümüşün etkisiyle ilgili yaptığı bir araştırmada deniz canlılarının memelilere göre daha hassas olduğu görülmüştür. Buna ek olarak yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen salınım ile ilgili olarak kapsamlı ve sistematik bir çalışma olmadığını da ifade etmişlerdir.

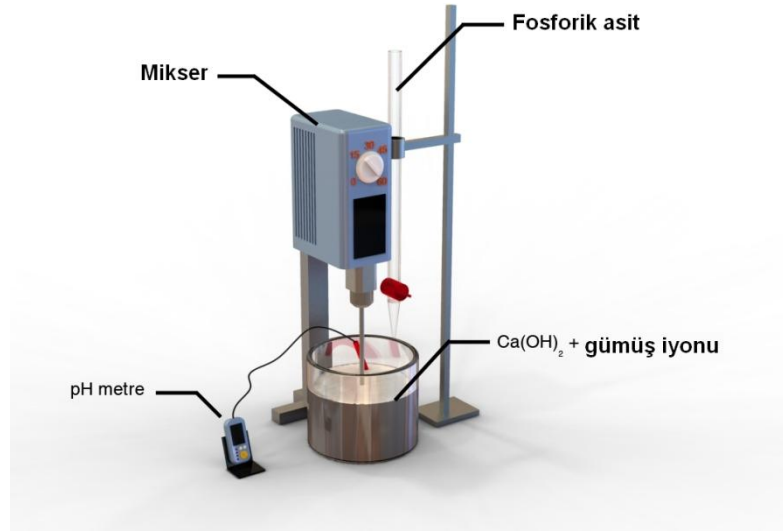
**Chae ve ark., (2009)** yılında yapmış oldukları çalışmada gümüş nano partiküllerin Japonya'da pirinç tarlalarında yaşayan bir balık olan *Oryzias latipes*'in üzerindeki toksik etkisini değerlendirmişlerdir. Buna göre bazı genler ve bu balıkların karaciğerleri üzerinde bu materyallerin etkisi gözlemlenmiştir.

## 6. MATERYAL ve METOT

Tez kapsamında gümüş katkılı antimikrobiyal apre kimyasallarının antibakteriyel özelliklerinin araştırılması, bu apre malzemelerinin kimyasal yapıları, içerdikleri gümüş yapısı, uygulandıkları tekstil yüzeyindeki davranışları, kumaştan salınım mekanizmaları, yıkama sırasındaki fiziksel ve iyonlaşma etkisi ile salınan gümüş partiküllerinin miktarı gibi başlıca çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle olarak ticari olarak yaygın kullanılan iki farklı gümüş esaslı antimikrobiyal apre kimyasalı Rudolf Chemie/Almanya (Ruco-Bac AGP) ve CHT/Almanya (iSys AG) firmalarından temin edilmiştir. Bu kimyasallara ek olarak önceki projelerimizde geliştirmiş olduğumuz kalsiyum fosfat esaslı gümüş iyonu katkılı malzeme de tez kapsamına dahil edilmiştir. Sadece antimikrobiyal apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşların yapısal analizi ve salınım mekanizmaları incelenmemiştir. Bunun yanı sıra ticari olarak temin edilmiş su ve yağ itici özellik gösterebilen apre kimyasallar ile fonksiyonel özellik kazandırılmış olan kumaşların yapısal analizi, antibakteriyel etkiye ve salınım mekanizmasına etkisi incelenmiştir. Su, yağ ve kir itici kimyasal Clariant/İsviçre (Nuva 2100) firmasından temin edilmiştir. Bu apre kimyasallarının uygulamaları için %100 Polyester (201 gr/m<sup>2</sup>) ve %100 Pamuk (198 gr/m<sup>2</sup>) kumaşlar seçilmiştir.

### 6.1. Antimikrobiyal Tozun Sentezlenmesi

Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde geliştirilmiş olan antimikrobiyal seramik toz, yağ kimyasal metot ile sentezlenmiştir. İlk olarak saf suda metal iyonları (%5 Ag<sup>+</sup> ve %14 Zn<sup>+2</sup>) mikser ile karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye kalsiyum hidroksit eklenerek süspansiyon elde edilmiştir. Süspansiyona belirli aralıklarla eklenen asit sayesinde kimyasal etkileşimin oluşması sağlanmıştır. Tozun sentezi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Yüksek basınç altında filtreden geçirilmiş olan malzeme etüvde kurutularak mikron boyutundaki antimikrobiyal toz elde edilmiştir.



Şekil 6.1. Antibakteriyel tozun sentezi

## 6.2. Antimikrobiyal Tozun Tane Boyutunu Azaltılması

Üretilen antimikrobiyal seramik tozun tane boyutu atritör değirmende suyla yapılan öğütme işlemleri ile mikron altı seviyeye düşürülmüştür. Aglomerasyonu önlemek amacıyla üç farklı stabilizatör farklı gramajlarda kullanılmış ve üretilen antibakteriyel solüsyonun analizleri yapılmıştır. Geniş bir literatür araştırmasının sonunda stabilizatör olarak PVP (Polyvinylpyrrolidone), PEG 1500 (Polyethylene Glycol) ve Trisodyum sitrat seçilmiştir. Sekiz farklı gramaj temel alınarak yapılan öğütmeler sonucunda elde edilen malzemelerin zeta potansiyel değerleri ve tane boyutları Zeta Malvern NanoZS cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

## 6.3. Antibakteriyel Solüsyon Üretilmesi ve Kumaşlara Aplikasyonu

Üretilmiş ve ticari olarak tedarik edilmiş olan antimikrobiyal apre solüsyonlarının %100 PES ve %100 Pamuk kumaşlara aplikasyon işlemi laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan kısaltmalar ve kısaltmaların açıklamaları Çizelge 6.1.'de gösterilmiştir. Apre uygulamaları Anadolu Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesi bünyesinde bulunan Tekstil Laboratuvarında bulunan Ataç F350 model laboratuvar tipi fulard cihazında emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Kullanılan kodlar ve açıklamalar

Kodlar	Açıklamalar
CO	Pamuk
PES	Polyester
Z	ZAG-Antibakteriyel Uygulama
ZAS	ZAG-Antibakteriyel ve İtici Apre Uygulaması
C	CHT-Antibakteriyel Uygulama
CAS	CHT-Antibakteriyel ve İtici Apre Uygulaması
R	Rudolf-Antibakteriyel Uygulama
RAS	Rudolf-Antibakteriyel ve İtici Apre Uygulaması

Uygulamalarda kullanılan kimyasalların gramajları ve kumaşlara uygulama ortam koşulları Çizelge 6.2.'de gösterilmiştir. İtici ajan olarak kullanılan malzemenin iyonik yapısı zayıf katyonik olmakla beraber pH değeri yaklaşık olarak 3,5'tir. Solüsyonların pH değeri tekstil malzemelerine uygun olan 5,5'a ayarlanmıştır. Antibakteriyel solüsyonların pH dengesi ayarlanırken kumaşların yapısına etki göstermeyecek olan 1:10 oranında seyreltilmiş olan asetik asit kullanılmıştır. Alınan flotte oranı pamuklu kumaşlar için %85, polyester kumaşlar için %70 olarak ayarlanmıştır. Apre yapılmış olan kumaşların kurutma ve fiksaj işlemleri laboratuvar tipi Rapid P3 model mini ramöz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 6.2.** Pamuk ve polyester kumaşlara uygulanan kimyasal miktarları ve ortam koşulları

Kumaş kodları	ZAG gr/lt	C gr/lt	R gr/lt	Bağlayıcı gr/lt	İtici gr/lt	pH	Kurutma	Fiksaj
Z	7,5	-	-	7,5	-	5,5	-	160°C / 2 '
ZAS	7,5	-	-	7,5	30	5,5	120°C / 1,5 '	160°C / 2 '
C	-	10	-	5	-	5,5	-	160°C / 2 '
CAS	-	10	-	5	30	5,5	120°C / 1,5 '	160°C / 2 '
R	-	-	5	-	-	5,5	-	160°C / 2 '
RAS	-	-	5	-	30	5,5	120°C / 1,5 '	160°C / 2 '

Antibakteriyel apre uygulama yapılan kumaşlarda sadece fiksaj işlemi gerçekleştirilirken iticilik ve antibakteriyel apreleri uygulanmış kumaşlara ise kurutma ve fiksaj işlemi yapılmıştır. Bu işlemlere ek olarak üretimi yapılmış olan apre solüsyonu kapalı bir ortamda bir ay bekletildikten sonra aplikasyon

gerçekleştirilmiştir. Bu kumaşların da antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

#### **6.4. Antibakteriyel Etkinin Yıkamaya Karşı Dayanımının Belirlenmesi**

Antibakteriyel özellik taşıyan kumaşların, bu özelliklerini yıkama sonrasında da koruması beklenmektedir. Bu çalışmada kumaşlara uygulanan gümüş içerikli üç farklı antibakteriyel kimyasalın yıkamaya karşı dayanımları belirlenmiştir. Kumaş numunelerinin yıkama işlemleri Electrolux FOM 71 CLS model wascator kullanılarak BS EN ISO 26330 (5A) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her numune 20 defa yıkanmış ve her on yıkamada antibakteriyel test yapılmak üzere kumaşlar ayrılmıştır. Yıkanmış olan her kumaştan beş adet  $1,00 \pm 0,02$  gram kesilerek antibakteriyel test için hazır hale getirilmiştir.

Antibakteriyel analizler ASTM - E2149 standardına göre *E. coli* (ATCC 25922) bakterisine karşı yapılmıştır. Kumaşların antibakteriyel testleri Anadolu Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarında yapılmıştır.

#### **6.5. Antibakteriyel Testler**

Dünya’da tekstil malzemelerinin antimikrobiyal etkinliklerinin belirlenmesinde birçok standart metot kullanılmaktadır. Bu testlerde çalışma organizması olarak indikatör mikroorganizmalar tercih edilmektedir. Doğru tercih yapabilmek için öncelikle çalışma yapılacak örneğin kontamine olmasına neden olan şartlar göz önünde bulundurulmalı ve seçim bu doğrultuda yapılmalıdır. Tekstil ürünlerinde ve antibakteriyel tekstil ürünlerin testlerinde çoğunlukla *Escherichia coli* kullanılmaktadır. Memeli kalın bağırsağı (kolon) kaynaklı bu organizma fekal kontaminasyon etmeni olup dünya çapında gerek moleküler biyoloji alanında gerek mikrobiyoloji alanında en çok kullanılan ve referans kabul edilen organizma olmuştur. *E. coli* fakültatif anaerob (oksijenli veya oksijensiz solunum yapabilme) ve gram negatif özeliğinde olup koli basili olarak da bilinmektedir.

Bu çalışma kapsamında kullanılacak olan tekstil kumaşlarının antibakteriyel etkinliğinin belirlenmesi amacıyla ASTM - E2149-10 "Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions" metodu, çalışma organizması olarak ise *E. coli* kullanılmıştır. Bu metot tekstil örneklerinde ve hazırlanan bakteri solüsyonunu emme eğilimi gösteren birçok numune için en ideal test metodu olarak kabul edilmektedir. Dynamics shake flask metodunda mikroorganizmalar için uygun eş iyonik (izotonik) ortamın tampon çözeltisi ile hazırlanması gerekmektedir. Bu çözeltinin hazırlanmaması durumunda mikroorganizma hipotonik ortamda kalacağından muamele süresi boyunca hücresel suyunu kaybeder ve bunun neticesinde bakteri sayısında deneysel çalışmadan bağımsız azalma meydana gelebilir. Tampon çözeltisi ve steril tip1 su ile hazırlanan karışıma nutrient broth ortamından izole edilen mikroorganizmalar  $2 \times 10^5$  cfu/ml konsantrasyonunda olacak şekilde eklenmektedir. Aynı gramajlarda kesilen kumaş örnekleri her biri içerisinde 50'şer ml bakteri kültürü ve tampon çözeltili solüsyon bulunan önceden steril edilmiş 250 ml'lik cam şişeler içerisinde çalkalamalı inkübatörde sabitlenerek 80-85 rpm ve 25 °C'de 18-24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Bu süre sonunda her şişeden 200µl solüsyon alınıp Plate Count Agar dökülmüş petrilere dragalski spatülleri ile yayılarak ekim yapılmıştır. Daha sonra yine her şişeden 1000µl solüsyon alınmış ve bundan 3 dilüsyon yapılmıştır. Dilüsyonlarında ekilmesiyle tüm petrilere aynı anda inkübatöre alınmış ve 37°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Yaklaşık 24 saat sonra petrilere fotoğrafları çekilerek sayıma alınmıştır. Çalışmada kullanılan mikroorganizma Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi'nden temin edilmiş, ve tüm laboratuvar kurallarına uyarak ekimler mikrobiyolog eşliğinde (gözetiminde) laminar flow kabinde gerçekleştirilmiştir.

## 6.6. Kumaşların Konfor Testleri

Yüzey karakterizasyonlarına ek olarak kumaşların apre yapıldıktan sonraki konfor özelliklerinin değişimlerine de bakılmıştır. Uygulama yapılmış tüm kumaşların hava geçirgenliği, su buharı geçirgenliği, ısı iletkenlik ve ısı soğurganlık

değerleri ölçülmüş ve değişimler grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu testlere ilişkin genel bilgiler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

### 6.6.1. Hava Geçirgenliği Testi

Hava geçirgenliği ölçümü için Textest FX-3300 hava geçirgenliği test cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.2). Hava geçirgenliği, belirli bir yüzey alanından tekstil materyalinin bir yüzünden gönderilen basınçlı havanın materyalin diğer yüzüne geçtiği miktardır. Cihazda 5 cm<sup>2</sup> ve 20 cm<sup>2</sup> olmak üzere iki çeşit ölçüm kafası bulunmaktadır. Ölçümü yapılacak tekstil materyalinin yapısına göre uygulanacak hava basıncı (kalın yapıdaki kumaşlar için 200 Pa, ince yapıdaki kumaşlar için 100 Pa), kullanılacak ölçüm kafasının alanı ayarlanarak kumaşa kırışıklık olmayacak şekilde cihaza yerleştirilir. Ölçüm kafası indirilerek sabitlendikten sonra hava geçirgenliği değeri mm/sn, cfm, cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sn, l/m<sup>2</sup>/sn, l/dm<sup>2</sup>/dk, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dk, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/sn ve dm<sup>3</sup>/sn cinsinden elde edilir.

Her kumaş için üçer tekrar yapılmış ve 20 cm<sup>2</sup> ölçüm kafası ile 100 Pa basınçta l/m<sup>2</sup>/sn cinsinden TS 391 standardına uygun olarak hava geçirgenliği değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.2. Textest FX-3300 Hava geçirgenliği test cihazı

### 6.6.2. Su buharı geçirgenliği testi

Su buharı geçirgenliği ölçümleri Permetest cihazı kullanılarak TS EN 31092 standardına uygun olarak yapılmıştır (Şekil 6.3). Permetest cihazında insan tenini simüle etmesi amacıyla gözenekli nemli membran kullanılmaktadır. Ölçüm

kafasında bulunan membranın üzerine numunenin iç yüzü (tene değecek kısmı) membrana değecek şekilde yerleştirilir. Nemli membrandan buharlaşarak numuneden geçen su buharının oluşturduğu ısı akışının ölçülmesi ile veriler hesaplanır.



şekil 6.3. Permetest su buharı geçirgenliği test cihazı

Bağıl su buharının tespit edilmesi amacıyla öncelikle numune olmadan ve daha sonra numune yerleştirilerek elde edilen ısı kaybı lölür. Bu iki değerin birbirine oranı, bağıl su buharı geçirgenliği değerini verir. Bu çalışmada her numune için üçer tekrar yapılmıştır.

### 6.6.3. Isıl zelliklerin test edilmesi

Isıl iletkenlik, ısı direnç, ısı soğurganlık ve kalınlık değerleri Alambeta cihazı ile ölçölmüştür (şekil 6.4).



şekil 6.4. Alambeta test cihazı

Alambeta cihazı; ölçüm kafasına yerleştirilen tekstil materyalinin bir yüzü ile diğer yüzü arasındaki mesafeyi (tekstil materyalinin kalınlığını), bir yüzünden diğer yüzüne gecen ısı akışına karşı tekstil materyalinin direncini (ısıl direnci), bir yüzünden diğer yüzüne geçirdiği ısı miktarını (ısıl iletkenliği) ve tekstil materyaline ilk değdiği andaki ısı akışını (ısıl soğurganlık) ölçer. Cihazın üst taraftaki ölçüm kafası insan tenini simule etmesi amacı ile 32°C, alt taraftaki ölçüm kafası ise oda sıcaklığını simule etmesi amacıyla 22°C`dir. Numune ölçüm kafasına yerleştirilirken tekstil materyalinin insan tenine değen iç yüzeyi insan tenini simule eden ölçüm kafasına gelecek şekilde ayarlanmaktadır. Bu çalışmada her numune için üçer ölçüm yapılmıştır.

### 6.7. Su İticilik Testi

İticilik apresi uygulanmış kumaşların temas açıları Krüss DSA100 test cihazı (Şekil 6.5) ile ölçülmüştür. Su iticilik testleri sırasında yüzey enerjisi hesaplanmış olan saf su kullanılmıştır. Ölçümler beşer kez tekrarlanmış ve ortalamaları göz önünde bulundurularak çizelgeler oluşturulmuştur.



Şekil 6.5. Krüss DSA 100 test cihazı

### 6.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Malzemelerin yüzey morfolojisi ve tane boyut dağılımı, taramalı elektron mikroskobu Zeiss Evo 50EP ve Zeiss Supra 50 V kullanılarak belirlenmiştir. Apre

yapılmış kumaşların referans kumaşlara göre yüzey yapılarındaki değişimi görebilmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Tekstil malzemelerinin organik yapıda olması nedeniyle iletkenliği arttırmak ve numunelerin yüzey karakterizasyonu sırasında düzgün çalışabilmek amacıyla numuneler kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

### **6.9. XRD Analizi**

Bu karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmeden önce antibakteriyel solüsyonlar, fırında 300°C sıcaklıkta kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Toz haline getirilen antibakteriyel malzemelerin X-ışınları difraktometre analizleri XRD, Rigaku-Rint 2200 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin XRD analizleri 10-70° açıları arasında 2 °/dk hız ile yapılmıştır.

### **6.10. Tekstil Yüzeylerinden Salınan Nanogümüş Miktarının Belirlenmesi**

Gümüşün inorganik bir malzeme olması doğrudan tekstil ürünlerine bağlanmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle özellikle apre uygulamalarında çeşitli polimerik malzemeler aracılığı ile tekstil yüzeyine tutunması sağlanmaktadır. Ancak gümüş partikülleri özellikle giysilerden yıkama ile ayrılarak sulara karışmaktadırlar. Lif polimerine etken maddenin katılması ile üretilen antimikrobiyal liflerden salınım ise daha zor olmaktadır. Ancak her halükarda tekstil ürünlerinden yıkama ve kullanım sırasında gümüşün zamanla salınacağı açıktır.

#### **6.10.1. Yıkama İşleminin Mekanik Etkisi ile Kumaşlardan Salınan Nanogümüş Miktarının Belirlenmesi**

Antibakteriyel apre yapılmış kumaşlarda bulunan ve yıkamanın etkisi ile kumaşlardan salınan gümüş miktarının belirlenmesi için numunelere parçalama işlemi uygulanmıştır. Kumaş numunelerinin parçalama işlemi mikrodalga numune hazırlama makinesi kullanılarak yapılmıştır (CEM, MARS). 0, 1, 10 ve 20 yıkama yapılmış %100 Pamuk ve %100 PES kumaşlarda bulunan gümüş

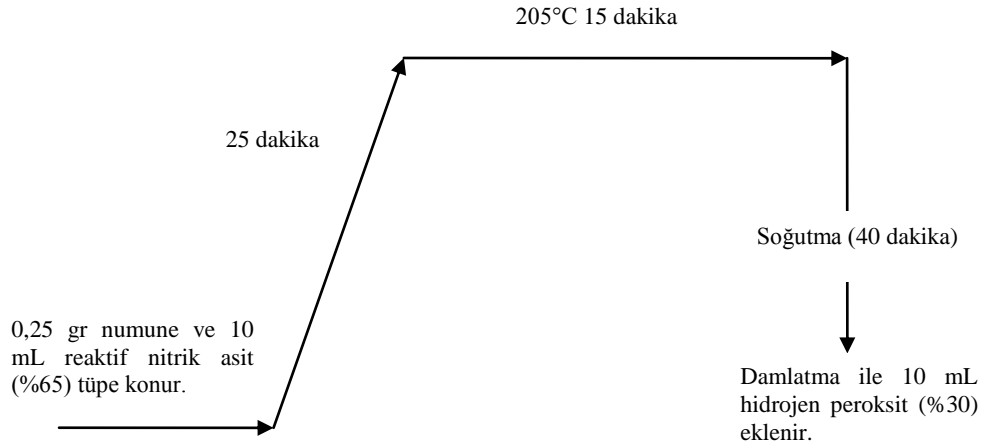
miktarının ölçülebilmesi için ilk aşama olarak kumaşlar parçalama işlemine tabi tutulmuşlardır. Ard işlem olarak elde edilen solüsyonlarda bulunan gümüş miktarının ölçümleri ICP-OES (Varian Inc, 720 S) cihazında yapılmıştır. Yıkama işlemi sırasında güçlü bir mekanik etkiye maruz kalan kumaşların belirli tekrarların ardından da sahip oldukları aktiviteleri korumaları gerekmektedir. Buna karşın yıkama sırasında aktif ajan kaybı yadsınamaz bir gerçektir. Bu çalışma yıkama denemelerinin ardından kumaş numunelerinin üzerinde bulunan gümüş miktarını belirlemek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Yıkanmamış kumaşlarda bulunan gümüş miktarı ile karşılaştırma imkanı sağlamış olan bu çalışmada 0,1,10 ve 20 kez yıkama yapılmış kumaş numuneleri incelenmiştir. Numunelerin kesimi kumaşın farklı yerlerinden olacak şekilde yapılmıştır. Pamuklu ve polyester kumaşlar  $0,250 \pm 0,002$  gram kesilmiştir. Yakma işlemi sırasında nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ , %65 saflıkta) ve hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , %35 saflıkta) kullanılmıştır. Numunelerinin yakma işlem basamakları madde halinde aşağıda sunulmuştur.

Polyester kumaşlar için parçalama işlem basamakları;

1. Polyester kumaş numunelerinden  $0,250 \pm 0,002$  gram alınır ve HP-500 PLUS tüpe koyulur.
2. 10 ml nitrik asit tüpe dökülür. Numune açıkta kalmayacak şekilde üzerine asit eklenir. 10 dakika boyunca ön bozunma için beklenir.
3. Kontrol tüpü takılır ve ESP 1500 Plus basınç kablosu bağlanır. RTP 300 Plus probu yerleştirilir.
4. Maksimum güç 1600W olarak ayarlanır.
5. 25 dakikada  $205^\circ\text{C}$ 'ye çıkılıp 15 dakika bu sıcaklıkta yakma işlemi uygulanır.

Bu işlemler şematik olarak Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

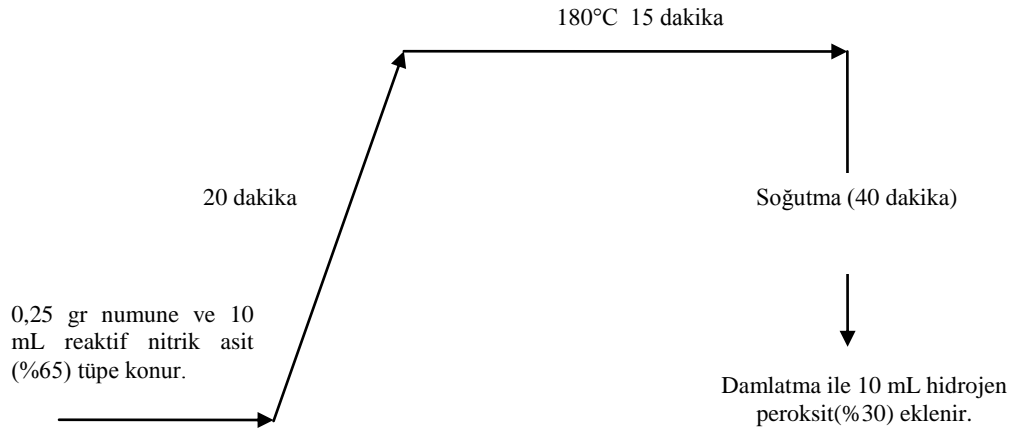
6. Yakma işleminin ardından numunelere 10 mL hidrojen peroksit (%35) damlatma metodu ile eklenir.
7. Son olarak çözeltiler cam lifi süzgeci ile süzülür ve saf su ile 50 ml'ye tamamlanır.



**Şekil 6.6.** Polyester parçalama işlemi

Pamuklu kumaşlar için parçalama işlem basamakları;

1. Pamuklu kumaş numunelerinden  $0,250 \pm 0,002$  gram alınır ve HP-500 PLUS tüpe koyulur.
2. 10 ml nitrik asit (%65) tüpe dökülür ve 15 dakika ön bozunma için beklenir.
3. Kontrol tüpü takılır ve ESP 1500 Plus basınç kablosu bağlanır. RTP 300 Plus probu yerleştirilir.



**Şekil 6.7.** Pamuk parçalama işlemi

4. MARS 5 maksimum güç 1600W olarak ayarlanır.
5. 20 dakikada  $180^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkılıp 15 dakika bu sıcaklıkta yakma işlemi uygulanır.
6. Yakma işleminin ardından numunelere 10 mL hidrojen peroksit (%35) damlatma metodu ile eklenir.

7. Son olarak çözeltiler cam lifi süzgeci ile süzülür ve saf su ile 50 ml'ye tamamlanır. Bu işlemler şematik olarak Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

### **6.10.2. Kumaşlardan Zamana Bağlı Nanogümüş Salınımı**

Antibakteriyel kumaşlardan yaş ortamda salınan gümüş miktarının zamanla ilişkisini belirlemek malzemenin davranışını, yıkama dayanımını, çevresel olumsuz etkilerini belirlemek açısından önemlidir. Bu nedenle numunelerden salınan gümüş miktarını zamana bağlı olarak tespit etmek için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle net kumaş ağırlığını belirleyebilmek için kumaşlardan uçurulacak olan nem hesaplanarak kesim işlemi yapılmıştır. Gramaj hesaplaması yapılan numuneler etüvde 2 saat süresince 160°C 'de bekletilmiştir. Kumaş ağırlıkları etüvden sonra 0,500-0,505 aralığında olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Plastik kapaklı şişelere konulan numunelerin üzerine 25 mL saf su eklenmiştir. Kullanılan saf su tüm numuneler için aynı saf su cihazından alınmıştır. Numunelerin hazırlanması sırasında ortam koşulları ve işlem basamakları sabit tutulmuştur. Toplamda 4 farklı set halinde hazırlanan numuneler plastik şişelerde 2, 8, 16 ve 24 saat bekletilmek üzere konulmuştur. Günlük numunelere ek olarak 1 ay süresince bekletilen numuneler de hazırlanmıştır. Salınım ölçümleri için hazırlanmış bu numuneler laboratuvar ortamında bekletilmiştir.

2, 8, 16 ve 24 saat sonunda numuneler plastik şişelerden pens yardımı ile çıkarılmıştır. Kumaşları çıkarılmadan önce şişeler 4 saniye çalkalanmış ve kumaş üzerinde toplanmış olabilecek gümüşün su içerisinde dağıtılması sağlanmıştır. Her işlem basamağı öncesinde ve sonrasında saf su ile yıkanan pensin, ölçümü yapılacak olan sıvıya değdirilmemesine dikkat edilmiştir. Numune şişesinden çıkarılan kumaş parçalarından arta kalan sıvılar düzenli bir şekilde etiketlenmiş ve her birine numune kodu verilmiştir. Hazırlanan tüm numuneler ICP ölçümleri yapılmak üzere buzdolabına konulmuştur (+4°C).

## 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

### 7.1. Üretilen Antibakteriyel Tozun Tane Boyutu ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

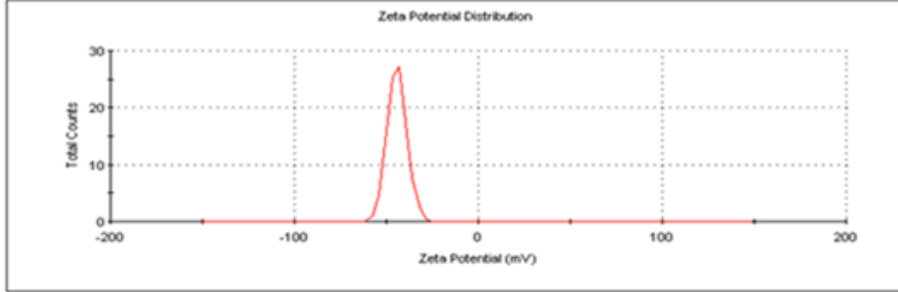
Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde sentezlenen antibakteriyel tozun tane boyutu atriör değirmende yapılan öğütme işlemleri ile mikron altı seviyeye düşürülmüştür. Kumaşlara uygulanacak koloidal yapıdaki antibakteriyel solüsyonun stabilitesini sağlamak amacıyla çeşitli stabilizatörler öğütme sırasında kullanılmıştır. Bu kapsamda üç farklı stabilizatör sekiz farklı gramajda çalışılmıştır. Elde edilen antibakteriyel solüsyonların zeta potansiyel değerleri (mV) ve antibakteriyel tozun tane boyutu (nm) ölçümleri Zeta Malvern NanoZS cihazı ile yapılmıştır. Öğütme denemelerinde stabilizatör olarak Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyethylene Glycol (PEG 1500) ve Trisodyum sitrat (TRS) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1’de sunulmuştur.

Çizelge 7.1. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyutu Ölçüm Sonuçları

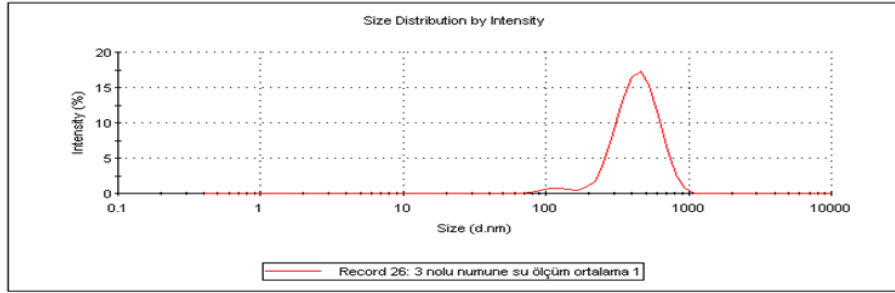
Miktar (gr)	PVP		PEG 1500		TRS	
	Zeta P.	Tane Boyutu	Zeta P.	Tane Boyutu	Zeta P.	Tane Boyutu
0,25	-17,9	3410	-21,8	3021	-29,5	693,3
0,50	-22,6	2538	-21,7	2082	-29,7	885,5
0,75	-21,7	3168	-21,3	2291	-30,7	734,4
1,00	-20,7	2291	-21,3	1733	-29,4	530,1
1,25	-24,1	2065	-21,3	1717	-31,3	507,6
1,50	-22,4	2535	-22,1	2000	-33,3	657,1
1,75	-19,6	3566	-24,4	3037	-31,5	808,3
2,00	-21,1	1412	-22,9	1113	<b>-44,2</b>	<b>402,1</b>

Yapılan ölçümler sonucunda en iyi zeta potansiyeli ve tane boyutu değeri 2,00 gram Trisodyum sitrat ile yapılmış olan öğütmeden elde edilmiştir. Bu koloidal solüsyon uygun değerlere sahip olması sebebiyle tez kapsamındaki apre uygulamaları için seçilmiştir.

Bu solüsyonun zeta potansiyeli ve tane boyutu ölçüm grafikleri Şekil 7.1'de sunulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 7.1. Zeta potansiyeli ve tane boyutu grafikleri

## 7.2. Antibakteriyel Ajanların Karakterizasyonu ve Yüzey Analizleri

Antibakteriyel ajanların elementel analizleri Zeiss Evo 50VP ve Zeiss Supra 50-V cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Her numunenin element analizi yapılarak kullanılan taşıyıcı sistemlerin ve gümüş bileşiklerinin içeriği olabildiğince belirlenmeye çalışılmıştır.

### 7.2.1. ZAG kodlu antibakteriyel apre kimyasalının analiz sonuçları

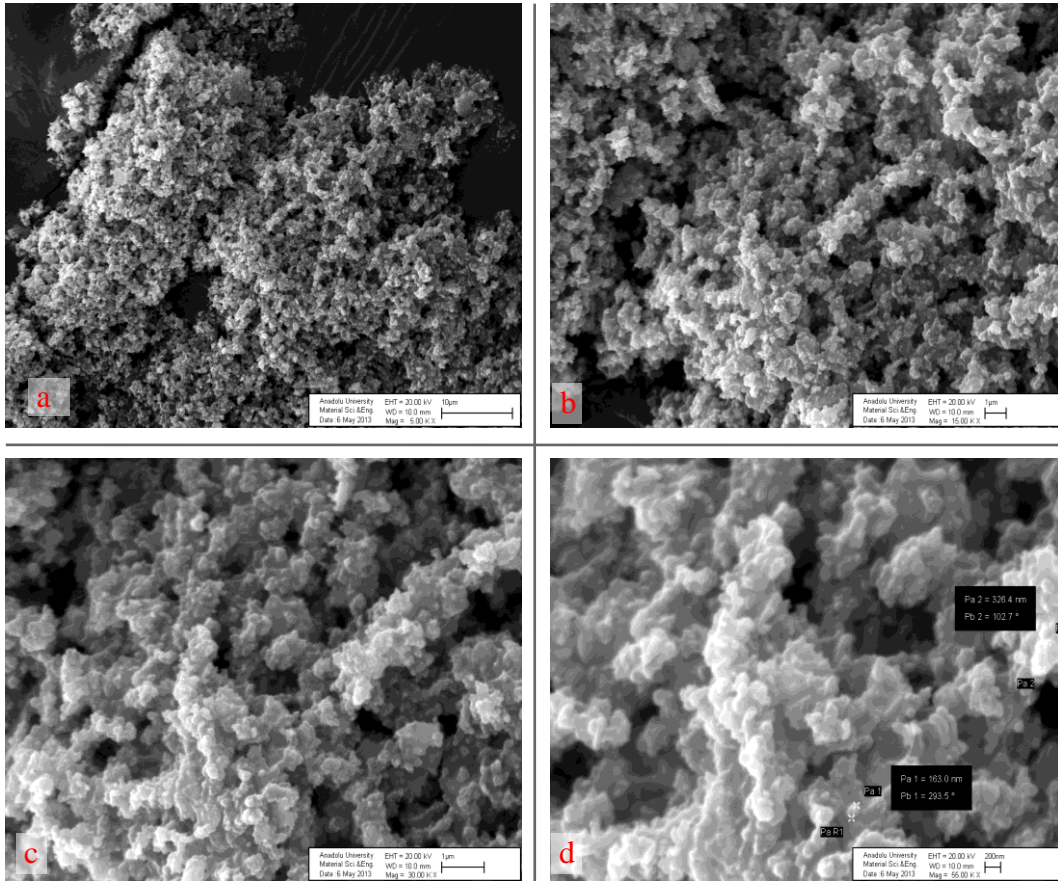
Tane boyutu ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmış antibakteriyel malzemenin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu ve x-ışın kırınımı difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Kalsiyum fosfat esaslı gümüş katkılı antibakteriyel

seramik tozun (ZAG) element analizi yapılan bölgenin görüntüsü Şekil 7.3'de ve analiz sonucunda malzemenin içerdiği elementler Çizelge 7.2'de sunulmuştur.

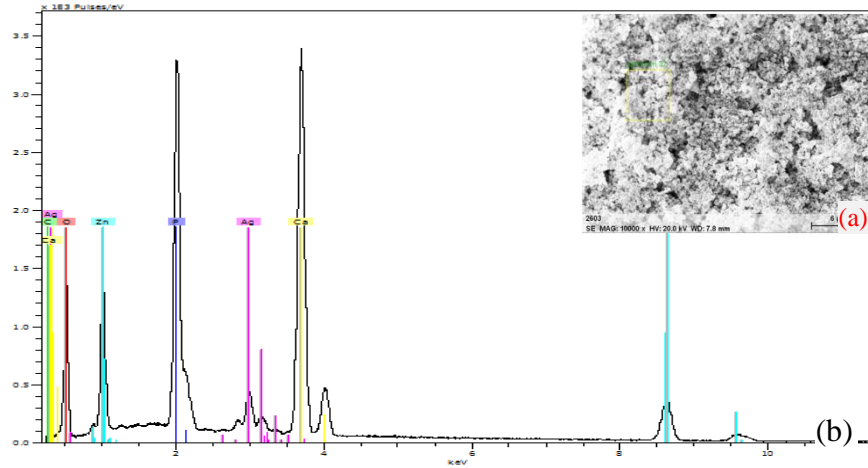
**Çizelge 7.2.** ZAG kodlu antibakteriyel tozun EDX analiz değerleri

Element	Ağırlık %	Atomik %
<b>O</b>	18,65	38,44
<b>P</b>	20,16	21,46
<b>Zn</b>	23,30	11,75
<b>Ag</b>	5,44	1,66
<b>Ca</b>	32,44	26,69

EDX analiz grafiğinden de görüldüğü gibi gümüş pikleri ölçekte standartlara uygun olan 3 keV değerine yakın görülmektedir. (Şekil 7.3.b). ZAG kodlu antibakteriyel tozun taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 7.2.'de verilmiştir.



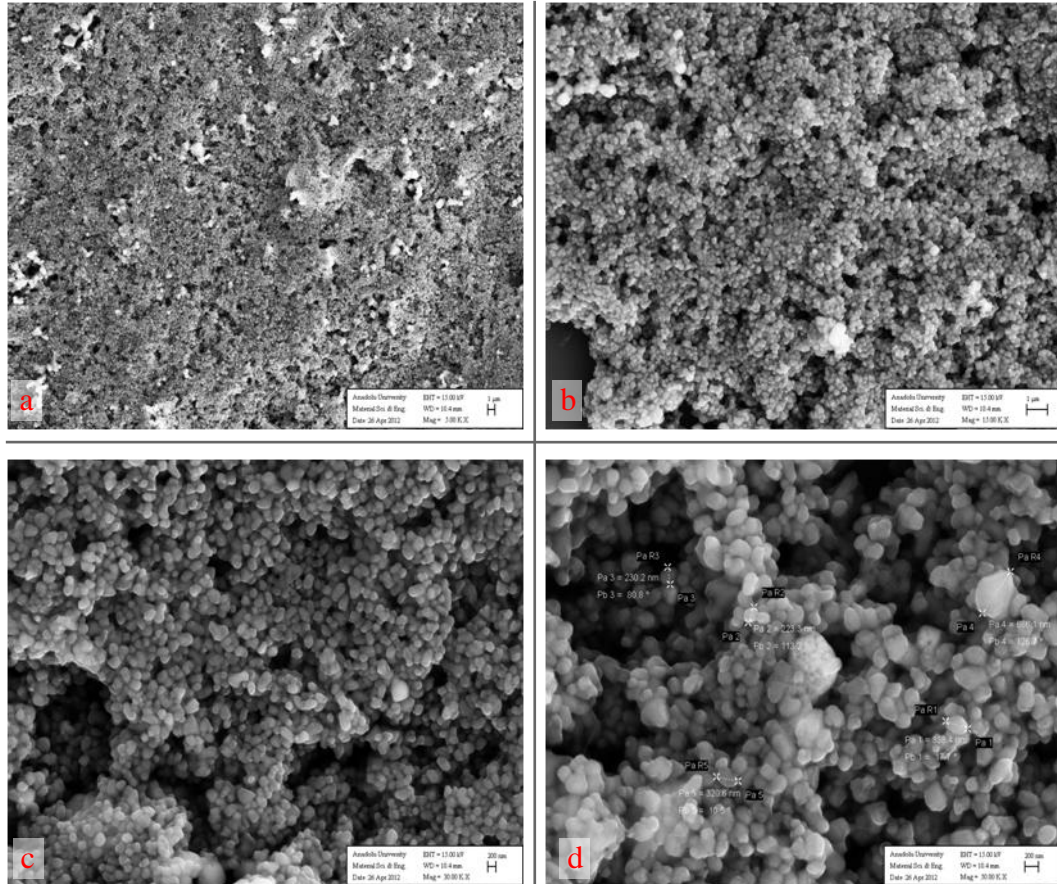
**Şekil 7.2.** ZAG kodlu antibakteriyel tozun SEM görüntüleri (a) 5kx (b) 15kx (c) 30kx (d) 55kx



Şekil 7.3. ZAG kodlu antibakteriyel tozun (a) EDX analizi yapılan bölgesi ve (b) EDX grafiği

### 7.2.2. R kodlu ticari antibakteriyel apre kimyasalının analiz sonuçları

R kodlu ticari antibakteriyel apre kimyasalının EDX ve XRD analizleri yapılmış



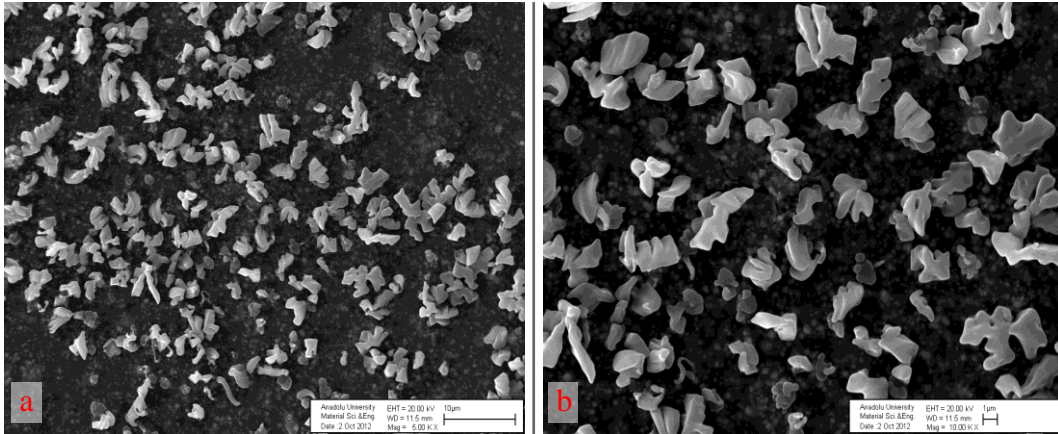
Şekil 7.4. R kodlu antimikrobiyal apre kimyasalının SEM görüntüleri (a) 5kx (b) 15kx (c) 30kx (d) 50kx

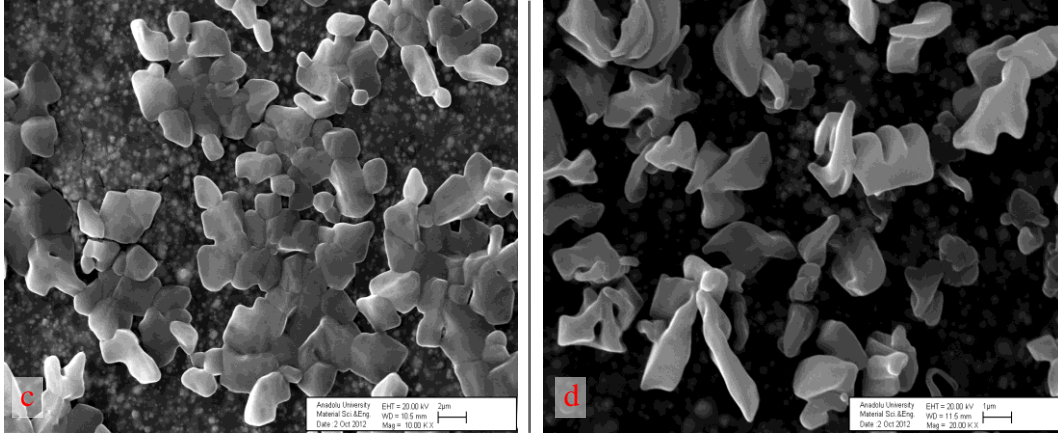
ve ürünün kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilmiştir. EDX analiz grafiğinin yorumlanması sonucunda gümüş pikleri ölçekte standartlara uygun olan 3 keV değerine yakın görülmektedir.

Antimikrobiyal ajanda taşıyıcı sistem olarak  $TiO_2$  kullanılmıştır. Taşıyıcı sistemin temel elementi olan titanyum pikleri de 4,5 keV ve 5 keV değerlerinde görülmüştür. R kodlu apre kimyasalının tane boyutu analizi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Malzemenin tane boyutu dağılımının 250 nanometre ile 350 nanometre aralığında olduğu görülmektedir (Şekil.7.4). Elektron mikroskobu analizlerinde malzemenin belirli bölgelerinde 500 nanometre ve üstü tanecikler bulunduğu belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırmalarında ortalama tane boyutu 450 nanometre seviyesinin üzerinde olan malzemelerin mekanik etki ile kumaştan kolayca uzaklaşabildiği görülmüştür. Malzemenin XRD analizleri yapılmış ve EDX analizi ile doğrulanan  $TiO_2$  ve AgCl yapıları grafikte görülmüştür.

### 7.2.3. C kodlu ticari antimikrobiyal apre kimyasalının analiz sonuçları

C kodlu ticari antibakteriyel apre kimyasalının EDX ve XRD analizleri yapılmış ve ürünün kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilmiştir. Malzemenin farklı bölgelerinden yapılan EDX analizlerinden elde edilen sonuçlar birbirlerine çok yakın bulunmuştur. EDX analiz grafiğinin yorumlanması sonucunda gümüş pikleri ölçekte standartlara uygun olan 3 keV değerine yakın görülmektedir.





**Şekil 7.5.** C kodlu antimikrobiyal apre kimyasalının SEM görüntüleri (a) 5kx (b) 10kx (c) 10kx (d) 20kx

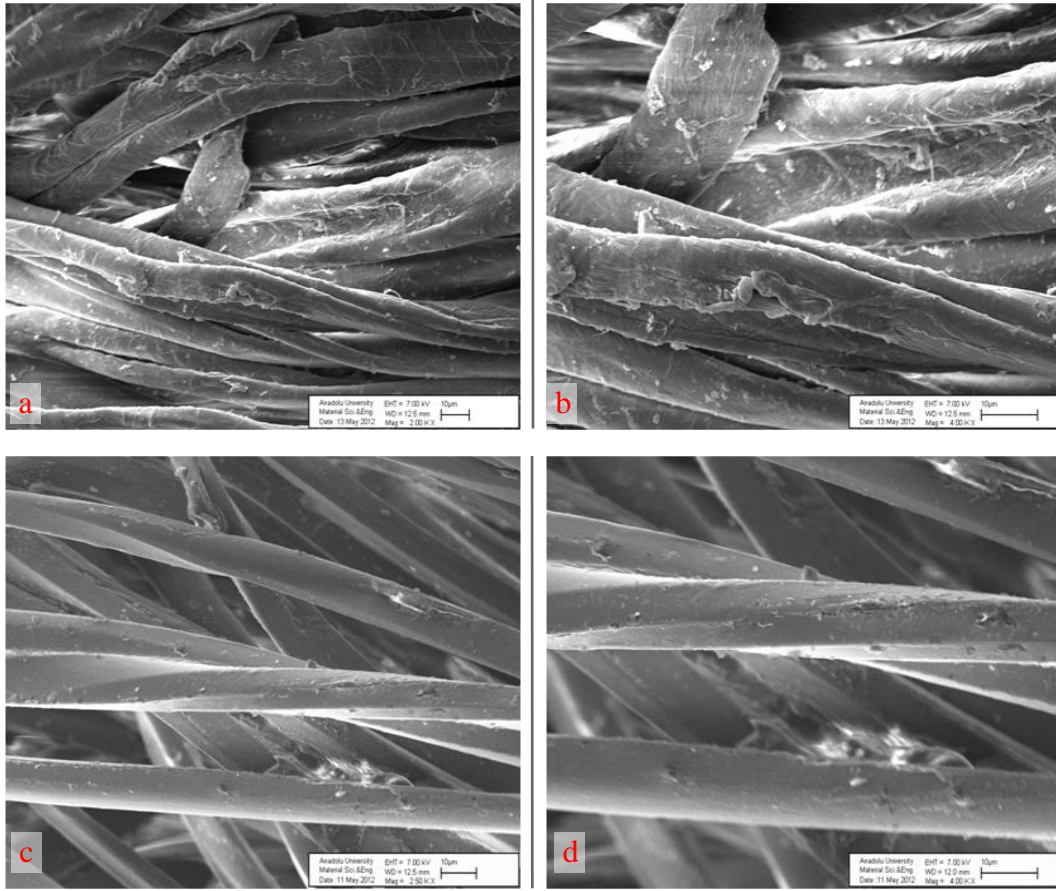
C kodlu kimyasalda antibakteriyel etkiyi sağlayan AgCl yapısında bulunan gümüş ve klor pikleri yapılan EDX analizi sonucunda beklenen değerlerde görülmüştür.

### 7.3. Kumaşların Karakterizasyonu ve Yüzey Analizleri

Antibakteriyel malzemeler ile işlem görmüş %100 Pamuk ve %100 PES kumaşların yüzey karakterizasyon işlemi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Uygulama sonrasında yapılan yüzey karakterizasyon işlemi ile işlem görmüş kumaşların referans kumaşlarla karşılaştırması yapılabilmektedir. Elde edilen sonuçlar antibakteriyel malzemelerin kumaş yüzeyinde homojen biçimde dağıldıklarını göstermiştir.

#### 7.3.1. ZAG kodlu antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşlara ait sonuçlar

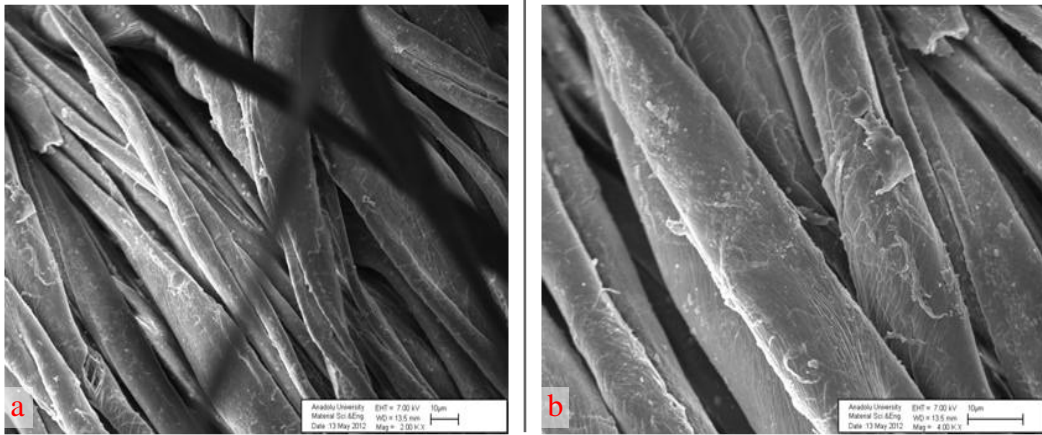
ZAG kodlu apre kimyasalı ile işlem görmüş %100 polyester ve %100 pamuk kumaşların elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 7.6.'da verilmiştir.

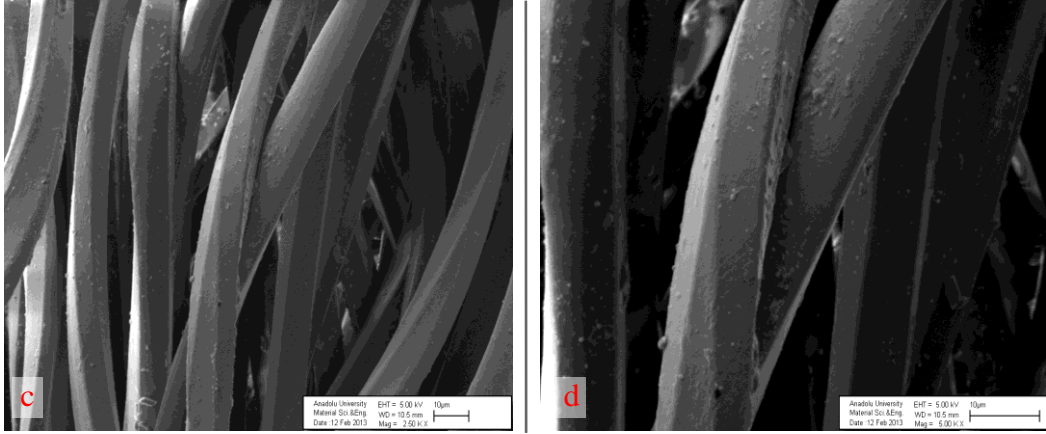


**Şekil 7.6.** ZAG kodlu kimyasal ile işlem görmüş (a,b) %100 pamuklu ve (c,d) %100 polyester kumaşlar

### 7.3.2. R kodlu antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşlara ait sonuçlar

R kodlu antimikrobiyal apre kimyasalı ile işlem görmüş %100 polyester ve %100 pamuklu kumaşların elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.7.'de verilmiştir.

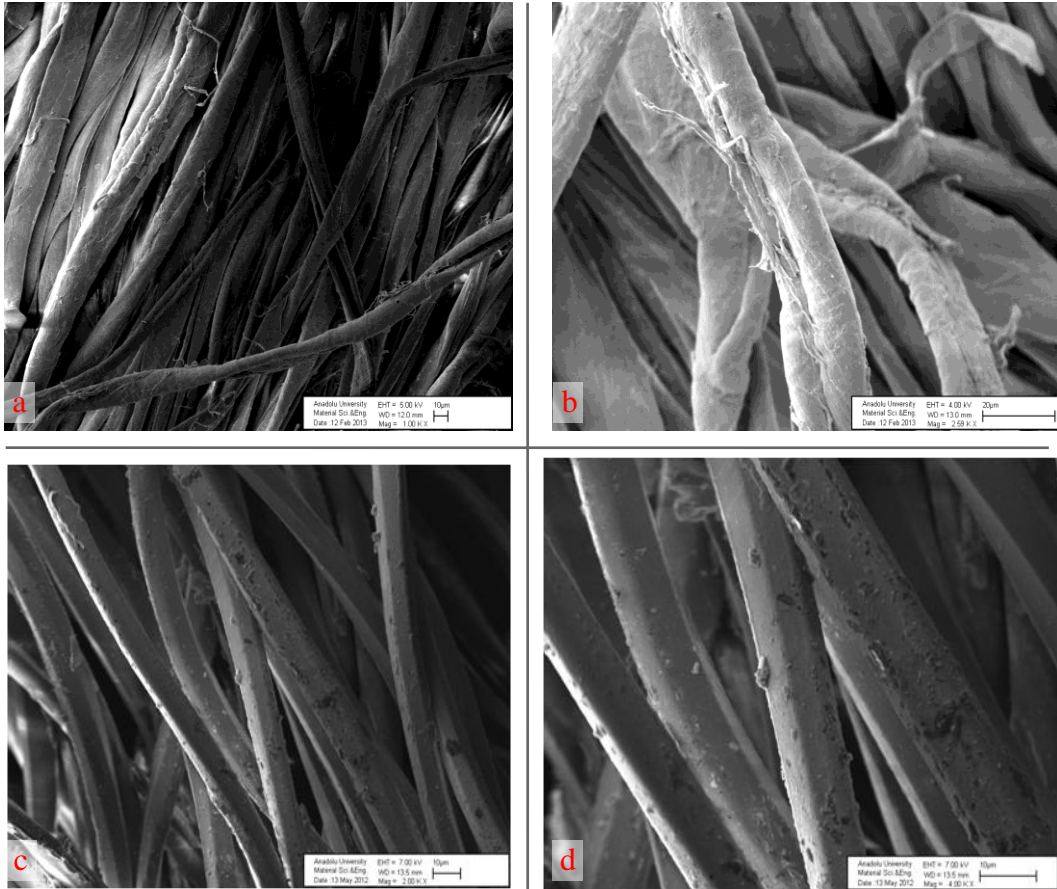




Şekil 7.7. R kodlu kimyasal ile işlem görmüş (a,b) %100 pamuklu ve (c,d) %100 polyester kumaşlar

### 7.3.3. C kodlu antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş kumaşlara ait sonuçlar

C kodlu antimikrobiyal apre kimyasalı ile işlem görmüş %100 polyester ve %100



Şekil 7.8. C kodlu kimyasal ile işlem görmüş (a,b) % 100 pamuklu ve (c,d) % 100 polyester kumaşlar

pamuklu kumaşların elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.8’de verilmiştir.

#### **7.4. Kumaş Özelliklerinin Belirlenmesi için Yapılan Testler**

Çalışma kapsamında test edilen apre kimyasallarının ve apre işleminin kumaş özelliklerine etkisi de belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla uygulama yapılmış tüm kumaşların hava geçirgenliği, su buharı geçirgenliği, ısı iletkenlik ve ısı ısoğurganlık değeri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca kumaşların antibakteriyel etkinlikleri ve yıkamaya karşı dayanımları da test edilmiştir. İticilik apresi uygulanmış kumaşların su itici özellikleri Krüss DSA100 test cihazı ile ölçülmüştür.

#### **7.5. Konfor testleri**

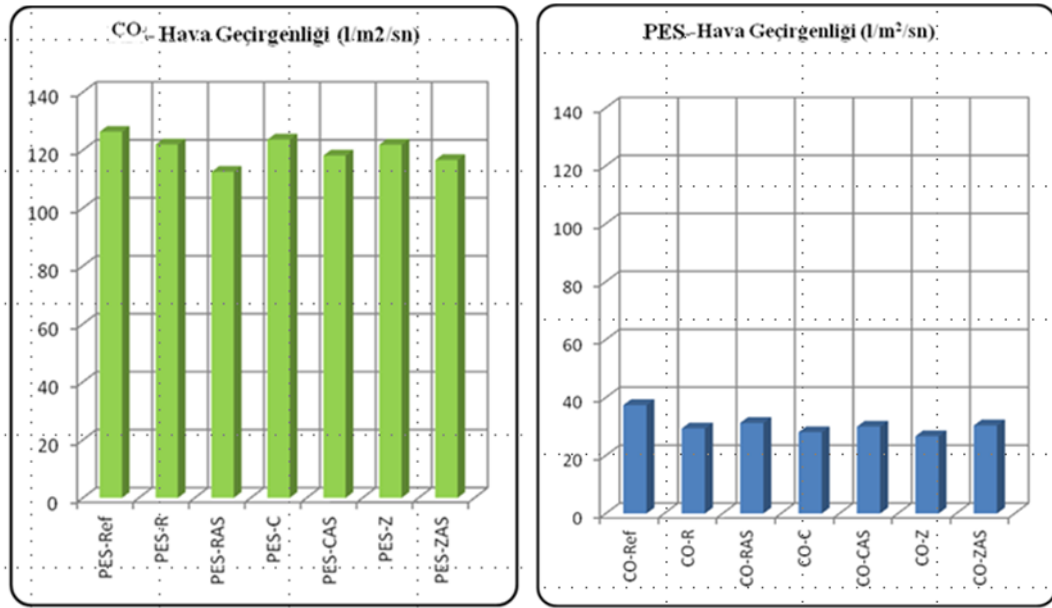
##### **7.5.1. Hava geçirgenliği test sonuçları**

Hava geçirgenliği test sonuçlarına göre %100 PES kumaşların hava geçirgenlikleri apre işleminden sonra azalmaktadır. Hem antibakteriyel hem de su itici apre uygulanmış kumaşların hava geçirgenliği değeri sadece antibakteriyel apre uygulanmış kumaşlara göre daha düşük çıkmıştır. Apre kimyasalı kumaş yüzeyindeki gözenekleri doldurmaktadır. Bu da hava geçirgenliği değeri azalmasına sebep olmaktadır. Kimyasallar arasında fark bulunamamıştır. Pamuklu kumaşların hava geçirgenliği değeri apre işlemlerinden sonra azalmıştır. Hem antibakteriyel hem de su itici apre yapılmış kumaşların hava geçirgenliği değeri sadece antibakteriyel apre yapılmış kumaşlardan daha fazla çıkmıştır. Apre sırasında silindirler arasından geçerken kumaşlara uygulanan kuvvetler iplik gövdelerinden çıkan tüycüklerin kumaş yüzeyine yapışmasına ve ipliklerin aralarının açılmasına sebep olabilmektedir. Pamuklu kumaşlar hem daha fazla tüylüdür hem de polyestere göre daha düşük stabiliteye sahiptir. Kurutma ve fiksaj işlemleri pamuklu kumaşların yapısını olumsuz yönde daha fazla etkilemektedir. İki farklı apre işleminin bu etkiyi arttırdığı düşünülmektedir. Öte yandan su iticilik işlemi kumaşın nem almasını engellemektedir. Pamuklu kumaşlar normal şartlar

altında %7,5 oranında nem içerirler. Su iticilik işleminden sonra kumaşlar standart pamuklu kumaşlar gibi nem çekememektedirler. Bu da kumaşlar arasındaki gözeneklerin daha fazla açılmasına sebep olabilmektedir. Pamuklu kumaşlarda da PES kumaşlarda olduğu gibi antibakteriyel apre kimyasalı türünün hava geçirgenliğini etkilemediği görülmüştür. Şekil 7.9’da test sonuçları grafik olarak, Çizelge 7.3’de de tablo halinde sunulmuştur.

Çizelge 7.3. Hava geçirgenliği test analiz sonuçları

Numune Kodu	Referans	R	RAS	C	CAS	Z	ZAS	
Hava Geçirgenliği (l/m <sup>2</sup> /sn)	CO	37,4	29,33	31,23	28,02	29,95	26,64	30,35
	PES	126,3	121,9	112,46	123,6	118,11	121,85	116,58



(a)

(b)

Şekil 7.9. Hava geçirgenliği test sonuçları (a) pamuk ve (b) polyester

### 7.5.2. Su buharı geçirgenliği test sonuçları

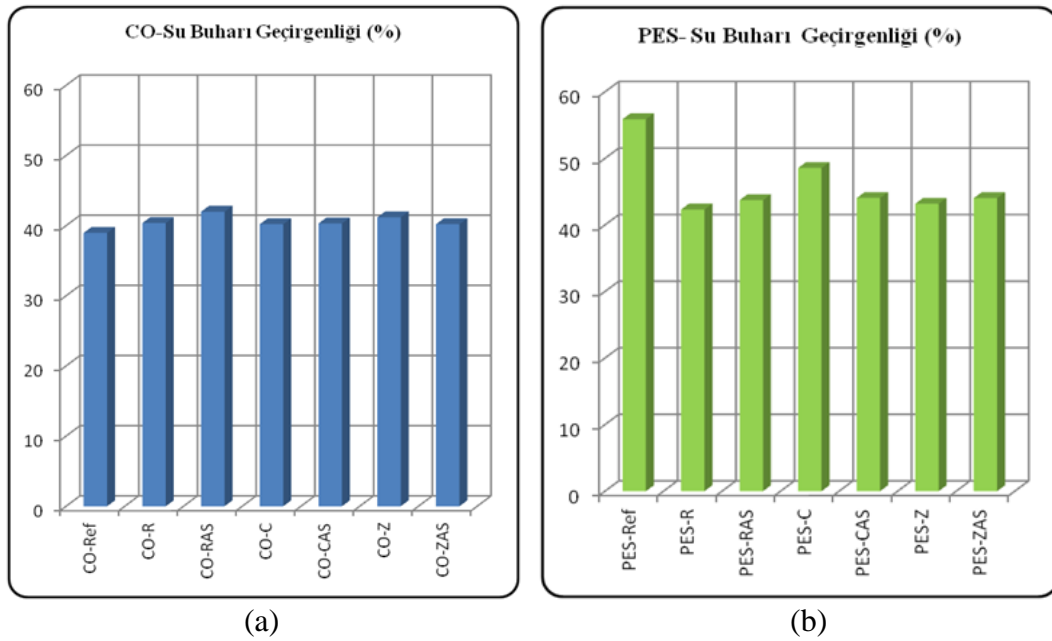
Antibakteriyel apre işlemi yapılmış kumaşların su buharı geçirgenliği test sonuçları Şekil 7.10’da grafik olarak, Çizelge 7.4’de de tablo halinde sunulmuştur. Elde edilen veriler polyester kumaşların su buharı geçirgenliği değerlerinin apre işleminden sonra azaldığını göstermektedir. Bu da apre işleminde kullanılan

antibakteriyel ve su itici kimyasalların kumaşın su buharı geçirgenliğini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Pamuklu kumaşların su buharı geçirgenliği değerlerinde küçük bir artma gözlenmiş olmakla birlikte bu fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır

**Çizelge 7.4.** Su buharı geçirgenliği test analiz sonuçları

Numune Kodu	Referans	R	RAS	C	CAS	Z	ZAS	
Su buharı Geçirgenliği (%)	CO	38,97	40,38	41,99	40,21	40,32	41,19	40,21
	PES	55,87	42,31	43,72	48,56	44,04	43,18	44,03



**Şekil 7.10.** Su buharı geçirgenliği test sonuçları (a) pamuk ve (b) polyester

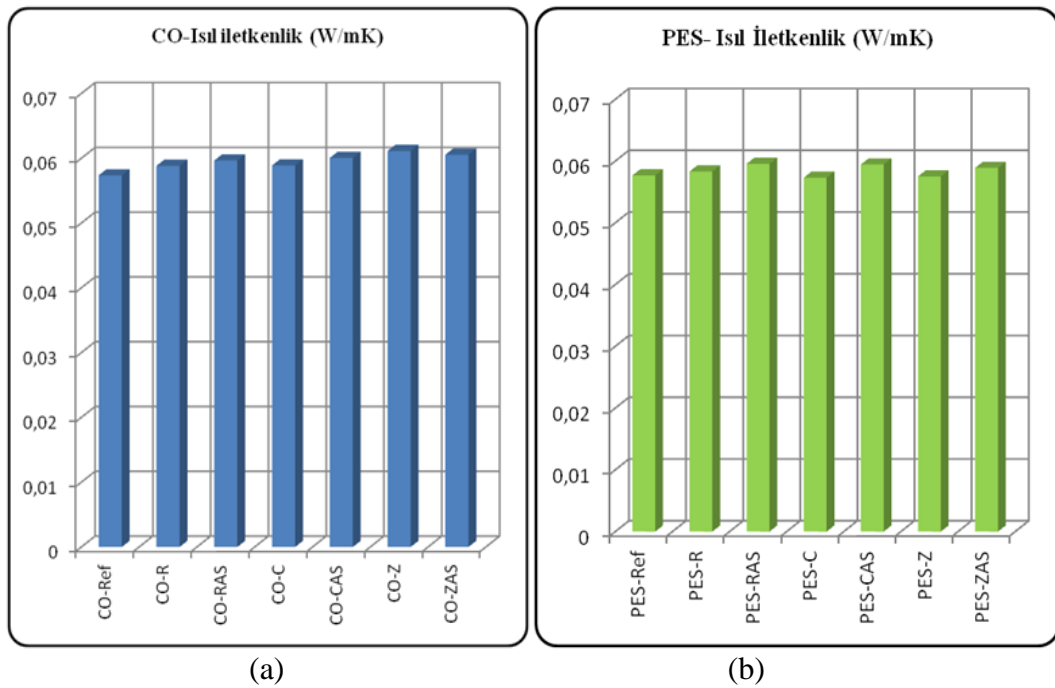
### 7.5.3. Isıl iletkenlik test sonuçları

Polyester kumaşlara antibakteriyel apre uygulanması sonucu ısıl iletkenlikleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir değişiklik olmamıştır. Uygulanan itici apre sonucu ısıl iletkenlikleri artmıştır. Antibakteriyel ve itici apre uygulamalarından sonra pamuklu kumaşlarda da ısıl iletkenlik değerleri artmıştır. İtici apre uygulamasından sonra ise ısıl iletkenlik değerlerindeki artış istatistiksel açıdan önemlidir. Apre uygulamalarında ve ramözden geçirildikten sonra kumaşların

içerisinde bulunan ve ısı direnci sağlayan hava boşlukları azaldığı için ısı iletkenlik değerleri bu işlemlerden sonra artmıştır. Şekil 7.11’de test sonuçları grafik olarak, Çizelge 7.5’de de tablo halinde sunulmuştur.

Çizelge 7.5. Isıl İletkenlik test analiz sonuçları

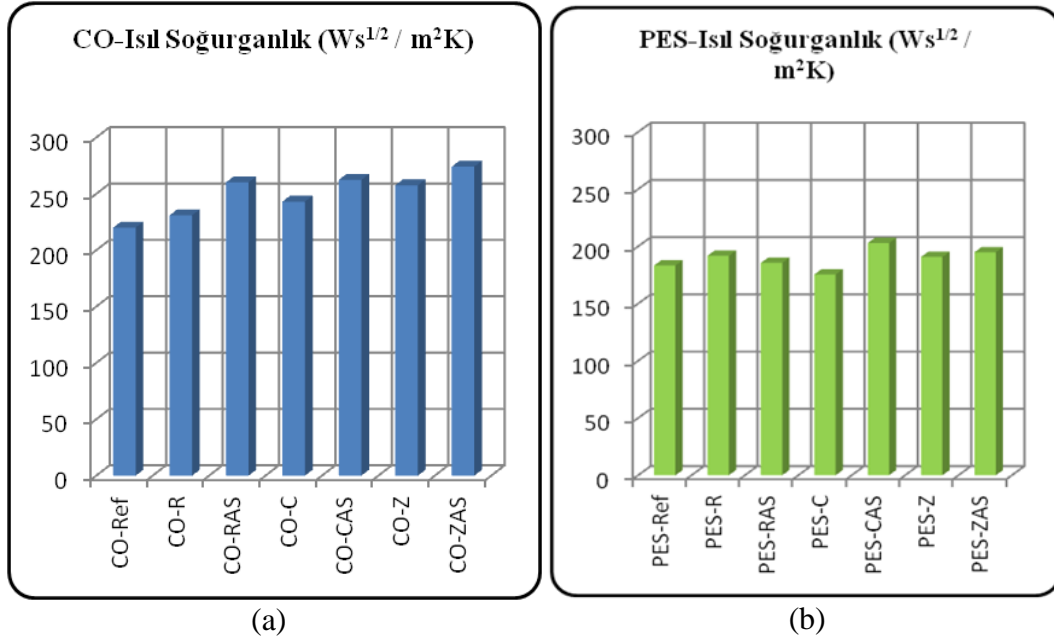
Numune Kodu	Referans	R	RAS	C	CAS	Z	ZAS	
Isıl İletkenlik (W/mK)	CO	0,05736	0,05882	0,05965	0,05889	0,0605	0,06112	0,06055
	PES	0,05767	0,05831	0,05956	0,0573	0,05944	0,05752	0,0589



Şekil 7.11. Isıl iletkenlik test sonuçları

#### 7.5.4. Isıl soğurganlık test sonuçları

Isıl soğurganlık değerleri itici apre işlemlerinden sonra artmıştır. Daha fazla kimyasal işleme maruz kalan kumaşların yüzeylerinde bulunan tüylerin oranının düşmesi sonucunda kumaşlar referans kumaşa göre daha soğuk his vermeye başlamıştır.



Şekil 7.12. Isıl soğurganlık test sonuçları

Çizelge 7.6. Isıl soğurganlık test analiz sonuçları

Numune Kodu		Referans	R	RAS	C	CAS	Z	ZAS
Isıl Soğurganlık (Ws <sup>1/2</sup> /m <sup>2</sup> K)	CO	220,03	230,96	260,2	243,16	262,49	257,66	220,03
	PES	183,33	191,87	185,66	175,5	202,96	190,8	183,33

Şekil 7.12'de test sonuçları grafik olarak, Çizelge 7.6'da da tablo halinde sunulmuştur. Buna karşın pamuklu kumaşların ısı soğurganlık değerleri antibakteriyel ve itici apre işlemlerinden sonra artmıştır.

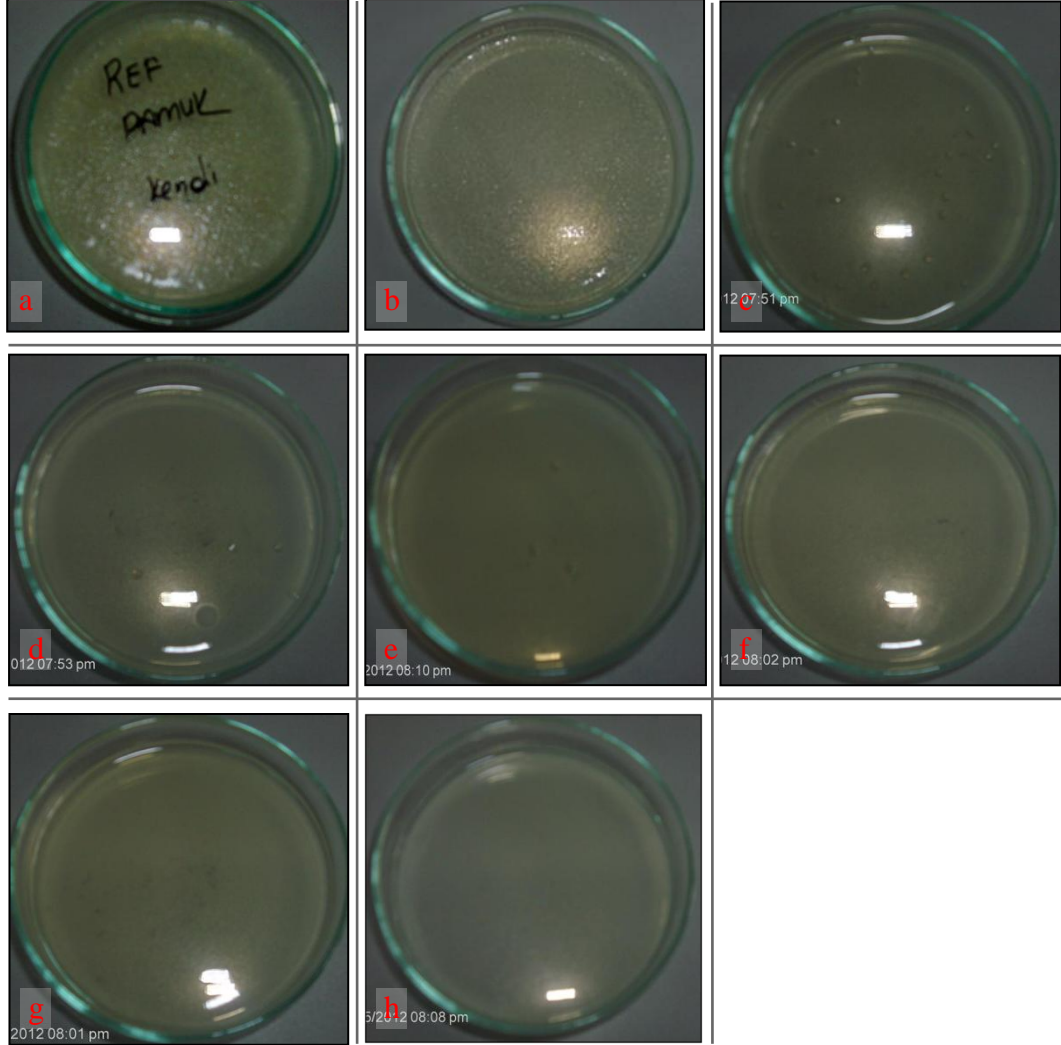
## 7.6. Antibakteriyel testler

Ticari olarak temin edilmiş ve üretilmiş olan antibakteriyel tozlar (R, C ve ZAG) kullanılarak hazırlanmış olan kumaşların antibakteriyel analizleri yapılmıştır. Yapılan mikrobiyolojik analizler sonucunda apre uygulanan bütün örneklerde antibakteriyel etkinlik gözlenmiştir. Petrilerdeki koloni sayılarının, başlangıç kültür solüsyonundan ekim yapılan petrilerde bulunan koloni sayılarıyla kıyaslanmasıyla mikroorganizma sayısında azalma meydana geldiği anlaşılmıştır. Buna göre antibakteriyel bir tekstil malzemesinin standartlara göre

gerçekleştirmesi gereken mikroorganizma sayısındaki azalma oranlarına çalışma kapsamında kullanılan tüm apre kimyasalları ile ulaşılabildiği tespit edilmiştir.

Çizelge 7.7. Antibakteriyel test sonuçları

Kumaş kodları	0 yıkama	10 Yıkama	20 yıkama
Z-CO	Log 3	Log 3	Log 2,5
Z-PES	Log 3	Log 3	Log 3
C-CO	Log 3	Log 2,5	Log 2,5
C-PES	Log 3	Log 3	Log 2,5
R-CO	Log 3	Log 3	Log 2,5
R-PES	Log 3	Log 3	Log 3



Şekil 7.13. Koloni sayımı için çekilen petri fotoğrafları referans pamuk(a),polyester(b); ZAG kodlu pamuk(c), polyester (d); R kodlu pamuk(e), polyester(f); C kodlu pamuk(g),polyester (h)

Antibakteriyel sonuçlara göre yıkanmış pamuk ve polyester kumaşlarda mikroorganizma sayısındaki (CFU/ $\mu$ L) azalma  $>\log 2,5$  değerinin üzerinde bulunmuştur. Yapılan test sonucunda koloni sayımı için çekilen birinci dilüsyon fotoğrafları Şekil 7.13'de gösterilmiştir. Birinci dilüsyon sayımlarında petrilerin çoğunda koloni bulunmazken referans petrilerinde ortalama seksen ve doksan bin civarı koloni bulunmaktadır. PES ve pamuk örneklerin birinci dilüsyonlarında koloni sayıları birbirlerine çok yakın bulunmuştur.

Test edilen kumaşlar yirmi yıkama sonrasında da çok güçlü antibakteriyel etki göstermiştir. Antibakteriyel test sonuçları Çizelge 7.7'de gösterilmiştir. Bir ay bekletilmiş ZAG solüsyonu ile hazırlanmış hem pamuklu hem de polyester numunelerin gösterdikleri aktivite  $\log 3$  seviyesinde çıkmıştır.

### 7.7. Su iticilik testleri

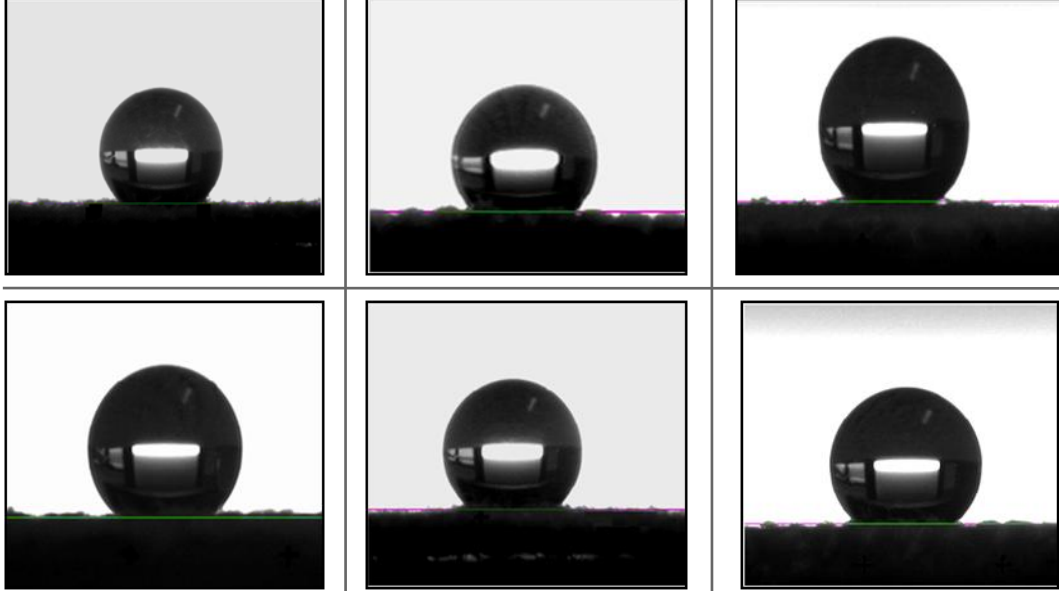
İticilik apresi uygulanmış kumaşların su ile yaptığı temas açısı Krüss DSA100 test cihazı ile ölçülmüştür. Her numune beşer defa test edilmiş ve ortalamalar alınarak çizelge oluşturulmuştur (Çizelge 7.8).

**Çizelge 7.8.** Temas açısı ölçümleri

Kumaş Kodları	Temas açısı
Su İti.CO	142°
Su İti.PES	145°
CAS-CO	130°
CAS-PES	125°
ZAS-CO	128°
ZAS-PES	137°
RAS-CO	137°
RAS-PES	137°

Sadece antibakteriyel apre yapılmış kumaşlarda yapılan ölçümler sonucunda kumaşların suyu damlatıldığı anda emdiği belirlenmiştir. İtici apre yapılmış kumaşların ölçüm değerleri birbirlerine yakın çıkmıştır. Tüm kumaşların güçlü bir su itici özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 7.14). Sonuçlar su itici kimyasal ile

antibakteriyel apre kimyasallarının uyumlu olduğunu göstermektedir antibakteriyel apre kimyasallarının uyumlu olduğunu göstermektedir.



**Şekil 7.14.** Krüss Dsa 100 ile çekilen temas açısı görüntüleri; a) CAS- CO, b)CAS- PES, c) RAS- CO d) RAS-PES, e) ZAS-CO ve f) ZAS-PES

## 7.8. Tekstil Yüzeylerinden Çevreye Salınan Gümüş Metalinin Belirlenmesi

### 7.8.1. Yıkama işlemi sonrası ICP-OES ile gümüş ölçümü

Antibakteriyel apre yapılmış kumaşlardan gümüş salınımı ICP-OES cihazı ile ölçülmüştür. Öncelikle kumaşlar üzerinde bulunan gümüş miktarları belirlenmiştir. Bu amaçla kumaşlardan kesilen yaklaşık 0,25 gr ağırlığındaki örnekler nitrik asit-hidrojen peroksit yöntemi ile parçalanmıştır. Bu işlem mikrodalga fırınında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen solüsyonlar 50 mililitre olacak şekilde saf su ile tamamlanmıştır. Bu işlemin amacı hem solüsyonlardaki asidi seyreltmek hem de ölçümü yapılan her numunenin aynı miktarda olmasını sağlamaktır. Ölçümler sırasında kumaş kalıntılarının sorun oluşturmaması için solüsyonlar cam lifi süzgeç ile süzölmüştür. Elde edilen sonuçların güvenilirliğini test etmek için ZAG kodlu antibakteriyel ile işleme sokulmuş kumaşlardaki gümüş miktarı teorik olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar ile

karşılaştırılmıştır. Teorik hesaplama yapılırken kumaşın solüsyon alma miktarı, kullanılan apre solüsyonu, apre solüsyonunda bulunan gümüş miktarı hesaba katılmıştır. Elde edilen değerler çizelgelerde verilmiştir. Hesaplamalar yapılırken ve grafikler oluşturulurken çizelgelerde ilk satırda bulunan 1000 gram kumaş miktarı esas alınarak yapılmıştır. Alınan flotte oranı (%AF) kumaşın emdiği solüsyon miktarını göstermektedir. Üçüncü sütundaki değer apre solüsyonu hazırlanırken solüsyonun içerdiği ZAG antibakteriyel solüsyon miktarıdır (7,5 gr/lt). Kuru ZAG miktarı ise antibakteriyel solüsyonun öğütme sırasında içerdiği toz ZAG miktarıdır. Beşinci sütunda hesaplanan Ag oranı ise antibakteriyel toz sentezlenirken içerdiği gümüş miktarını göz alınarak hesaplanan miktardır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9’da sunulmuştur.

**Çizelge 7.9.** ZAG apre kimyasalı ile işlem görmüş pamuklu kumaş üzerinde bulunan tahmini gümüş miktarı

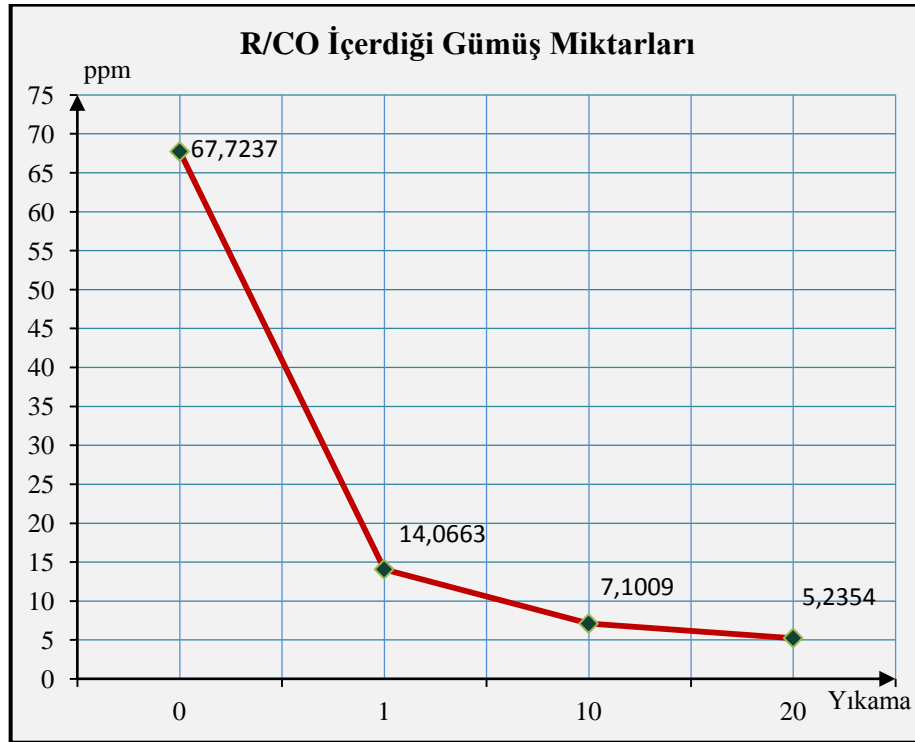
Pamuk gramaj (gr)	AF %	Zag Solüsyonu gr/lt (7,5/1000)	Kuru zag (%20) (gr)	Ag Oranı/ Kuru ZAG (%5)	Kumaştaki teorik Ag miktarı (mg)
1000	85	6,375	1,275	0,06375	63,75
0,25	85	0,00159375	0,00031875	$1,59375 \cdot 10^{-5}$	0,015938

ICP-OES ölçüm sonuçları bu değerler ile karşılaştırılmış ve değerlerin tutarlı olduğu belirlenmiştir. Polyester kumaşlar için yapılan bu hesaplamada alınan flotte oranı %70 alınarak alınmıştır (Çizelge 7.10.).

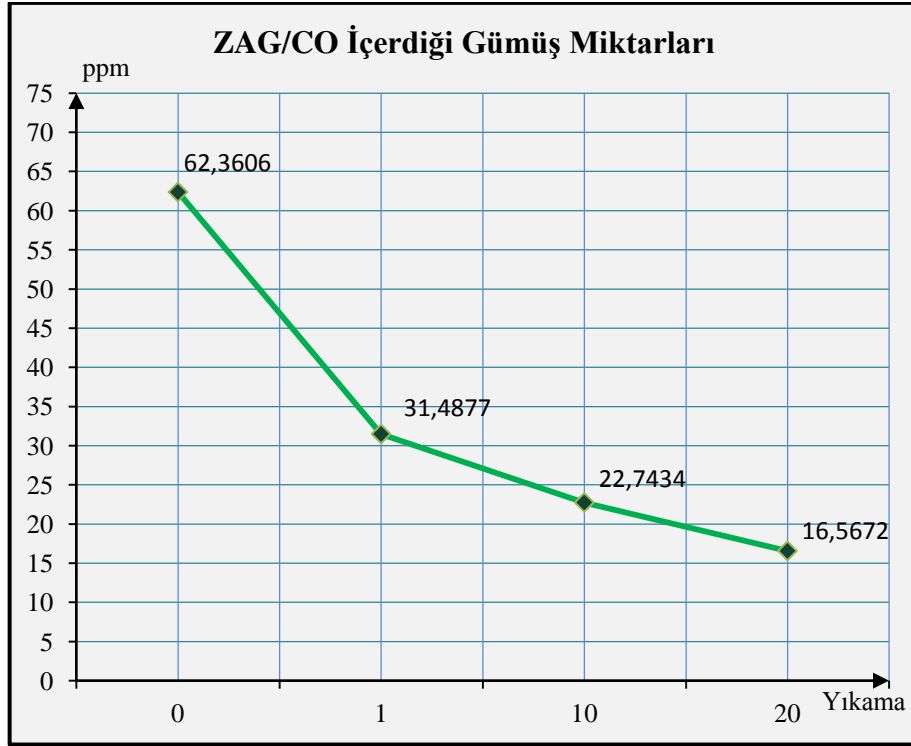
**Çizelge 7.10.** ZAG apre kimyasalı ile işlem görmüş polyester kumaş üzerinde bulunan tahmini gümüş miktarı

Polyester gramaj (gr)	AF %	Zag Solüsyonu gr/lt (7,5/1000)	Kuru zag (%20)(gr)	Ag Oranı/ Kuru ZAG (%5)	Kumaştaki teorik Ag miktarı (mg)
1000	70	5,25	1,05	0,0525	52,5
0,25	70	0,001312	0,0002625	$1,312 \cdot 10^{-5}$	0,01312

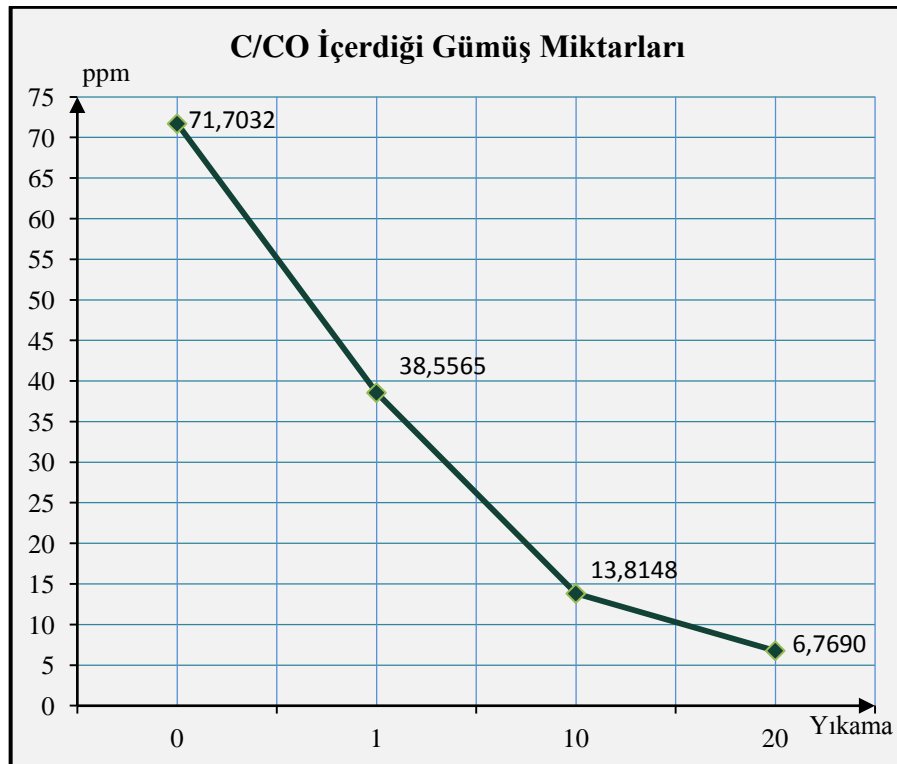
Ölçümler sırasında her kumaş türünden ikişer adet hazırlanmış ve sonuçların ortalamaları alınmıştır. Grafikler kumaşların yıkama sayılarına bağlı olarak içerdikleri gümüş miktarlarının ölçümlerine göre düzenlenmiştir. Pamuklu ve polyester kumaşlarda bulunan gümüş miktarı ölçümü yapılmış ve grafik halinde sunulmuştur. Sırasıyla R, ZAG ve C kodlu antibakteriyel ajan ile işlem görmüş pamuklu kumaşların ölçüm sonuçları grafik halinde Şekil 7.15 -Şekil 7.17’de verilmiştir.



Şekil 7.15. R-CO Yıkamaya bağlı salınım değerleri

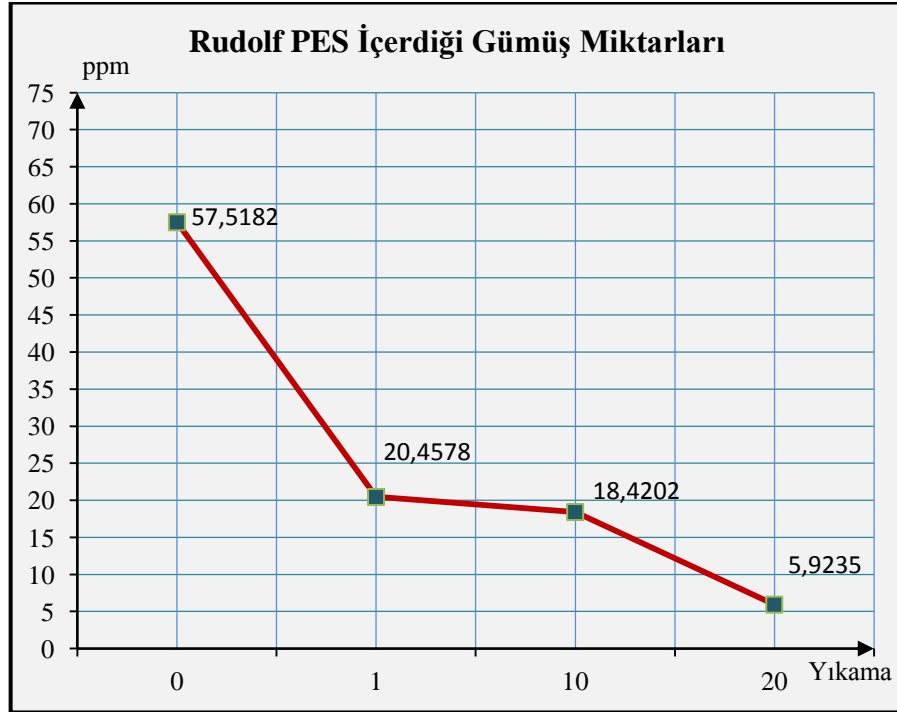


Şekil 7.16. ZAG-CO Yıkamaya bağlı salınım değerleri

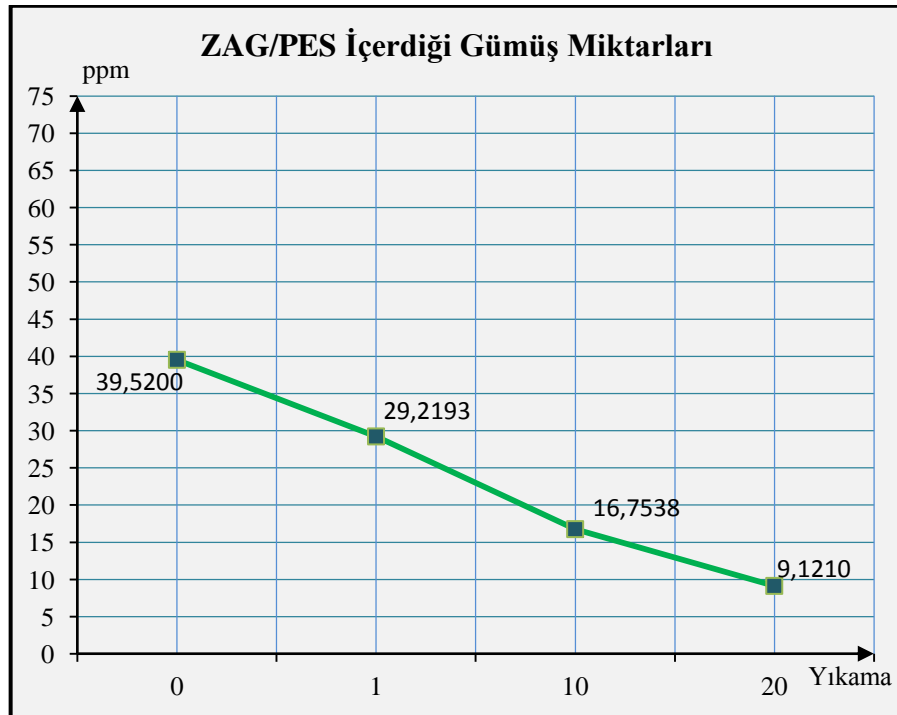


Şekil 7.17. C-CO Yıkamaya bağlı salınım değerleri

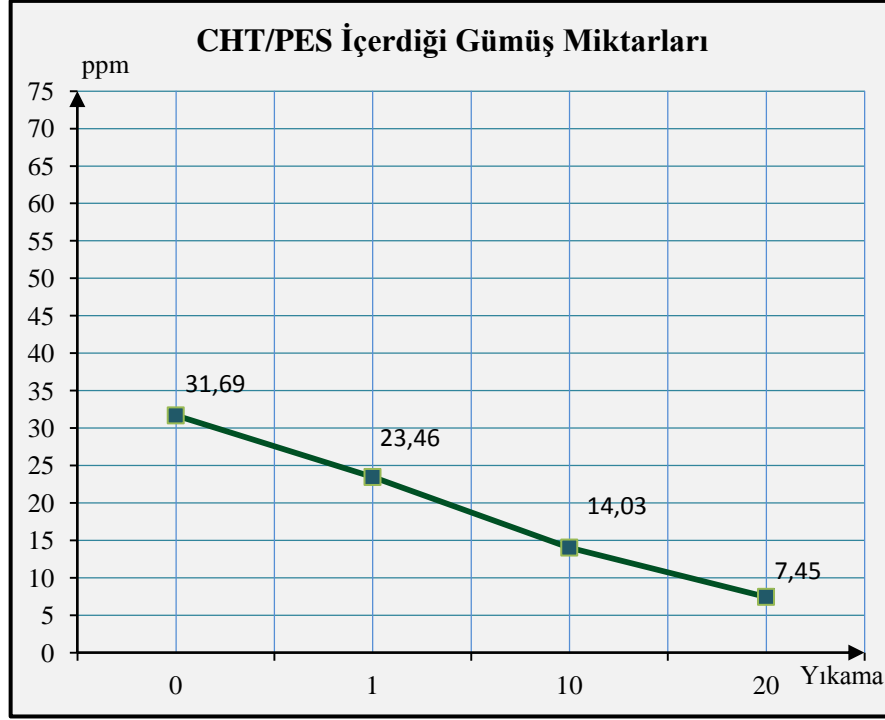
Sırasıyla R, ZAG ve C kodlu antibakteriyel ajan ile işlem görmüş polyester kumaşların ölçüm sonuçları grafik halinde Şekil 7.18 -Şekil 7.20’de verilmiştir.



Şekil 7.18. R-PES Yıkamaya bağlı salınım değerleri



Şekil 7.19. ZAG-PES Yıkamaya bağlı salınım değerleri

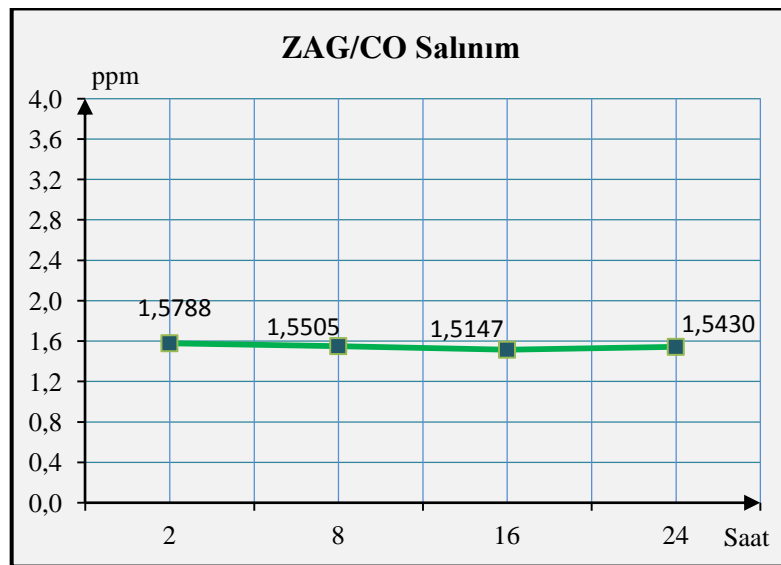


Şekil 7.20. C-PES Yıkamaya bağlı salınım değerleri

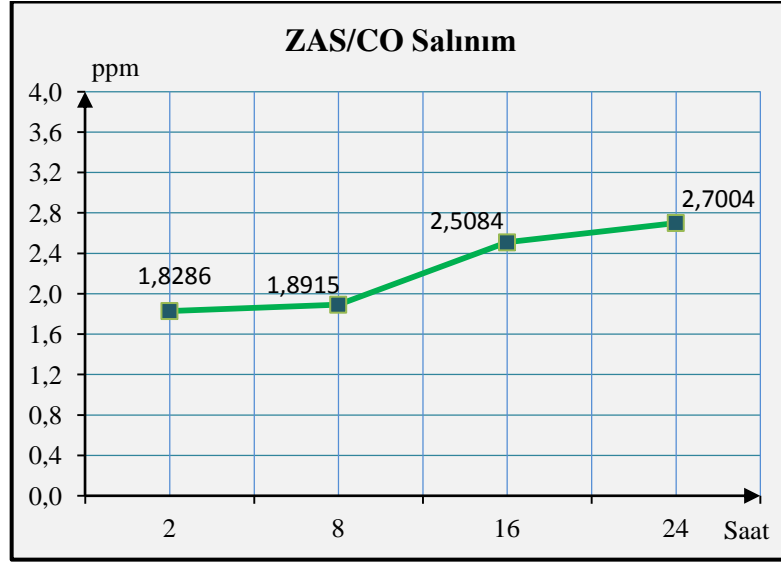
ZAG antibakteriyel apre kimyasalı ile işlem görmüş pamuklu kumaşların tahmin edilen değerlerle bulunan değer arasında büyük bir fark görülmemektedir. Buna karşın polyester kumaşlarda bulunan değer ile ölçüm sonuçları arasında fark görülmektedir. ZAG aktif ajanı ile hazırlanmış pamuklu ve polyester kumaşların gümüş ölçüm grafiklerinde doğrusal bir azalma görülmektedir. Yirmi yıkama sonrasında kumaşların sahip oldukları gümüşün ortalama %75'ini mekanik etki ve yıkama solüsyonu nedeniyle kaybettikleri tespit edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda R aktif ajanı ile hazırlanmış pamuklu ve polyester kumaşlarda ilk yıkama sonrasında büyük bir gümüş kaybı yaşandığı ve ardından yapılan yıkama işlemlerinde ajan kaybının ihmal edilebilecek kadar düşük miktarlarda olduğu belirlenmiştir. Pamuk ve polyester kumaşlar yıkama öncesinde sahip oldukları gümüş miktarının %91'e yakın bir kısmını yirmi yıkama sonrasında kaybetmişlerdir. C aktif ajanı ile işlem görmüş pamuklu kumaşlarda ise ilk yıkama sonrasında gümüş miktarının %50 civarında azaldığı yirmi yıkama sonrasında ise %90'a yakınının uzaklaştığı tespit edilmiştir. Polyester kumaşlarda ise bu oran pamuklu kumaşlara göre daha az bulunmuştur. Yirmi yıkama sonrasında başlangıç gümüş miktarının %77'sinin uzaklaştığı belirlenmiştir.

### 7.8.2. Zamana bağı salınan gümüş miktarının ICP-OES ile ölçümü

Günlük salınım numunelerinin hazırlanış şekilleri diğer hazırlanan numunelerden kumaş gramajı ve solüsyonun içerdiği saf su miktarı açısından farklılık göstermektedir. Ölçümü yapılacak olan günlük salınım numunelerinin ilk denemelerinde  $0,250 \pm 0,005$  gram kumaş numunesi 50 mililitrelik saf su içeren plastik kaplara konulmuştur. Bu numunelerden salınan gümüş miktarları Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile belirlenmeye çalışılmış fakat gümüş miktarının cihazın okuma limitlerinin çok altında kalması nedeniyle başarılı sonuçlara ulaşılamamıştır. Bu nedenle ölçümü yapılacak numunelerin gramajları  $0,500 \pm 0,005$  grama çıkartılmış saf su miktarı ise 25 mililitreye düşürülmüştür. Gümüş belirleme işlemi için ise AAS cihazı yerine ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Alınan sonuçlar, ICP-OES ile yapılan ölçümlerin daha tutarlı ve güvenilir olduğunu gösterilmiştir. Bu durum ICP-OES cihazının ölçebileceği miktarın çok daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Salınım testleri için dört farklı set numune hazırlanmış ve bu setler 2, 4, 8 ve 24 saat bekletilmiştir. Numunelerin ICP cihazında ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen dört değer ortalama alınmıştır. Ölçüm sonuçları grafik halinde sunulmuştur. ZAG ve ZAG-Su itici ajanlar ile işlem görmüş pamuklu kumaşların zamana bağı gümüş salınımları Şekil 7.21 ve Şekil 7.22’de grafik halinde verilmiştir.

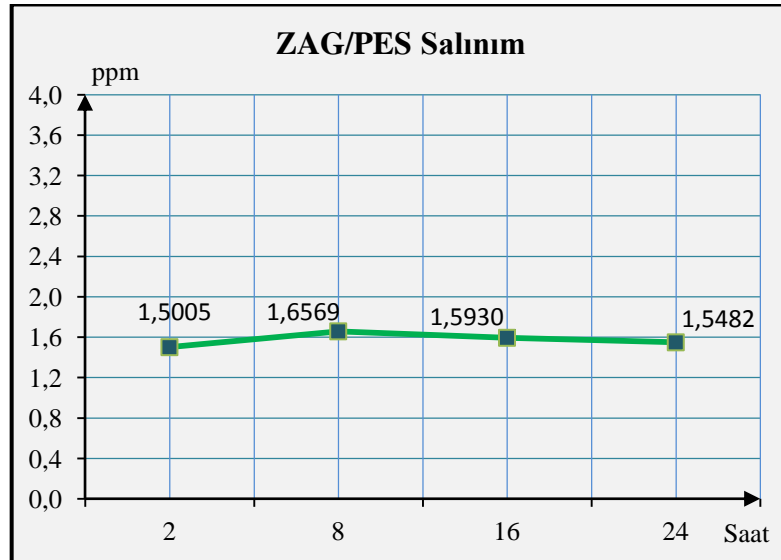


Şekil 7.21. ZAG-CO zamana bağı gümüş salınımı

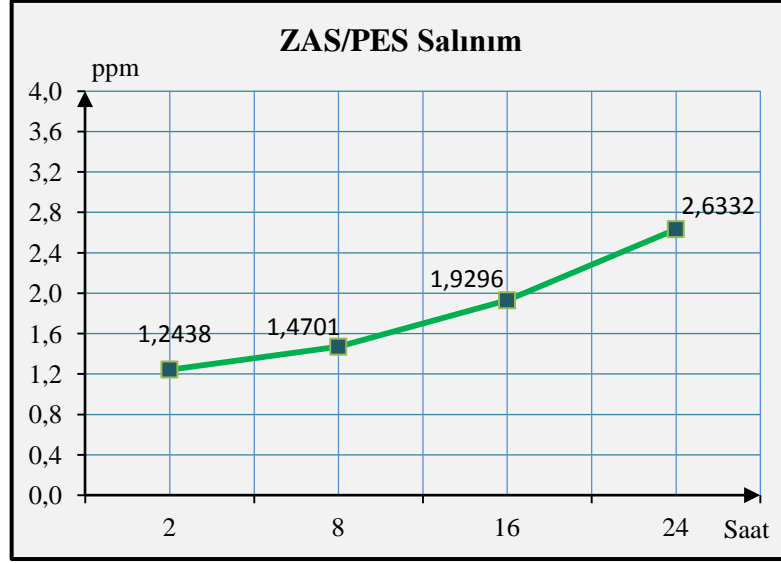


Şekil 7.22. ZAS-CO zamana bağlı gümüş salınımı

Pamuklu kumaşlardan salınan nanogümüş miktarı 24 saat sonunda % 2,42 civarında bulunmuştur. ZAG aktif ajanı yapısı gereği kontrollü salınım yapmaktadır. Elde edilen sonuçlar bu bilgiyi doğrulamaktadır. Su itici ajan uygulanmış kumaşlarda ise 24 saat sonrasında bu miktar % 4,23 civarlarına çıkmıştır. Bu durumun sebebi kumaş yüzeyinde bulunan su itici tabakanın bozulması sonucunda bu tabakada tutunan malzemenin de salınmış olmasıdır.



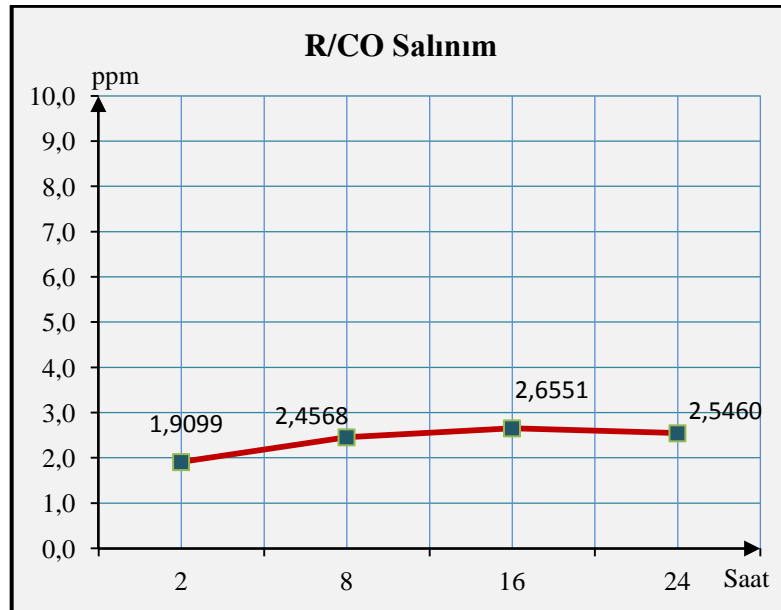
Şekil 7.23. ZAG-PES zamana bağlı gümüş salınımı



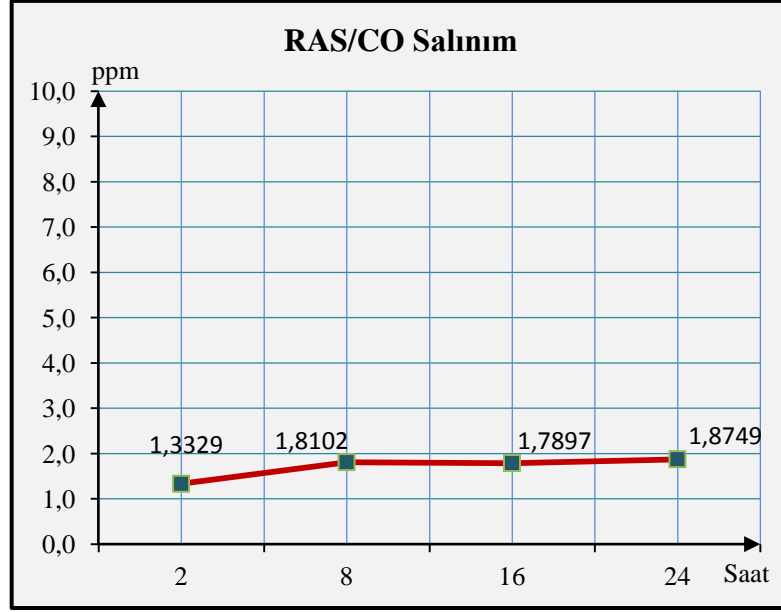
Şekil 7.24. ZAS-PES zamana bağlı gümüş salınımı

Polyester kumaşlardan salınan miktar % 3,9 olarak ölçülmüştür. Su itici ajan uygulanmış numunelerden salınan miktar % 6,6'ya çıkmıştır. Sırasıyla ZAG (Şekil 7.23.), ZAG-Su itici (Şekil 7.24.) ajanlar ile işlem görmüş polyester kumaşların zamana bağlı ölçüm sonuçları grafik halinde verilmiştir.

R ve R-Su itici kodlu ajanlar ile işlem görmüş pamuklu kumaşların zamana bağlı ölçüm sonuçları Şekil 7.25 ve Şekil 7.26'da gösterilmiştir.

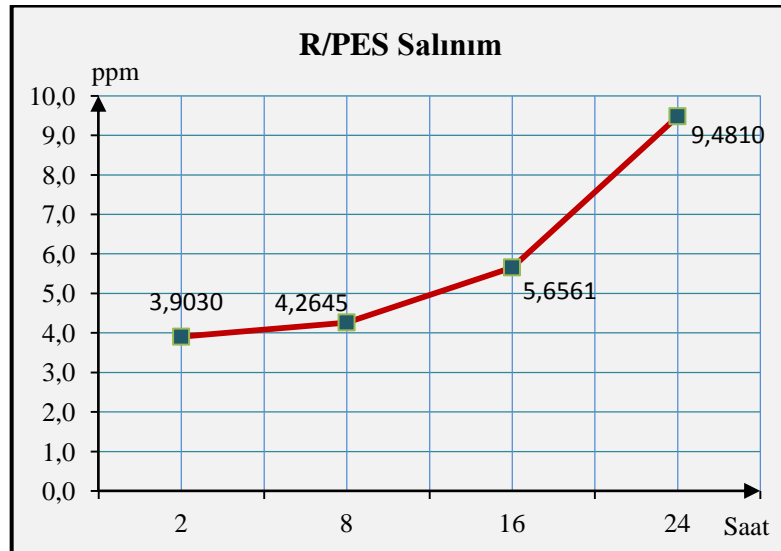


Şekil 7.25. R-CO zamana bağlı gümüş salınımı

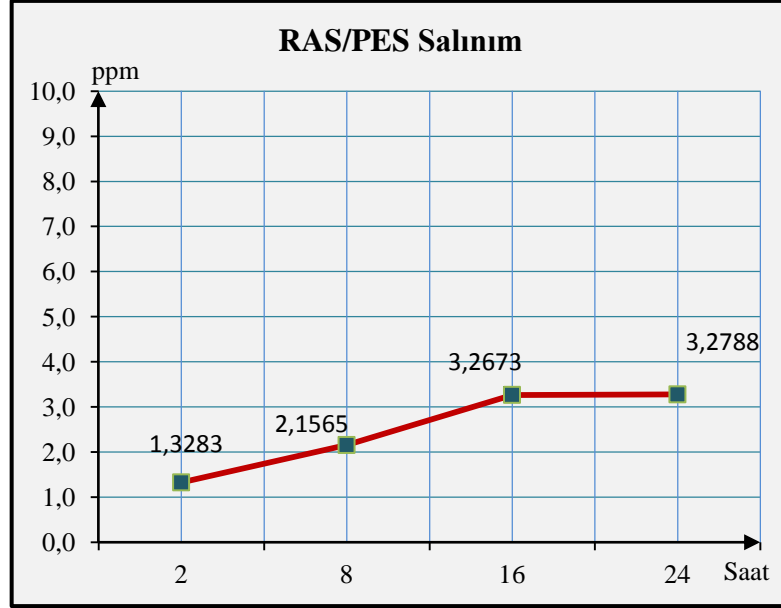


Şekil 7.26. RAS-CO zamana bağlı gümüş salınımı

Pamuklu kumaşlardan (R/CO) salınan nanogümüş miktarı 24 saat sonunda % 3,76 düzeyinde bulunmuştur. Su itici ajan uygulanmış kumaşlarda ise 24 saat sonrasında bu miktar % 2,77 seviyesinde çıkmıştır. Su itici ajan uygulanmış ve uygulanmamış numunelerde salınım miktarı zamana bağlı olarak çok fazla bir değişiklik göstermemiştir. Sırasıyla R (Şekil 7.27.), R-Su itici (Şekil 7.28.) kodlu

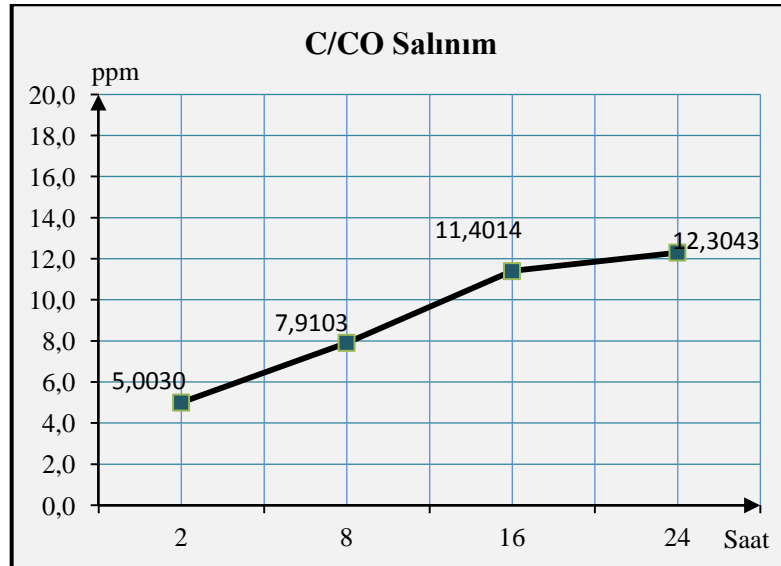


Şekil 7.27. R-PES zamana bağlı gümüş salınımı

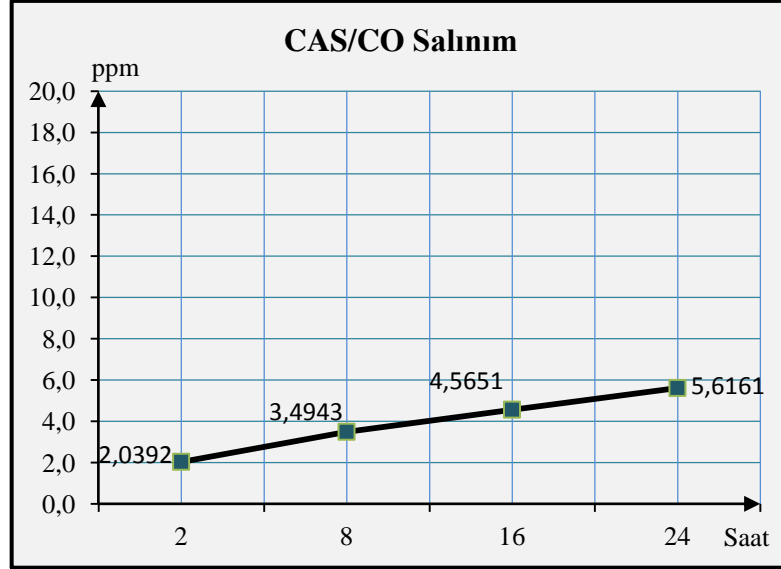


Şekil 7.28. RAS-PES zamana bağlı gümüş salınımı

ajanlar ile işlem görmüş polyester kumaşların zamana bağlı ölçüm sonuçları grafik halinde verilmiştir. Polyester kumaşlardan salınan miktar % 13,01 olarak hesaplanmıştır. R kodlu ajanının yıkama sonuçları da göz önüne alındığında beklenildiği gibi salınım miktarı yüksek çıkmıştır. Su itici ajan uygulanmış numunelerden salınan miktar ise %4,5 civarında çıkmıştır. Özellikle 16 saat ve sonrasında salınım miktarı %65 artmıştır. Sırasıyla C (Şekil 7.29.), C-Su itici

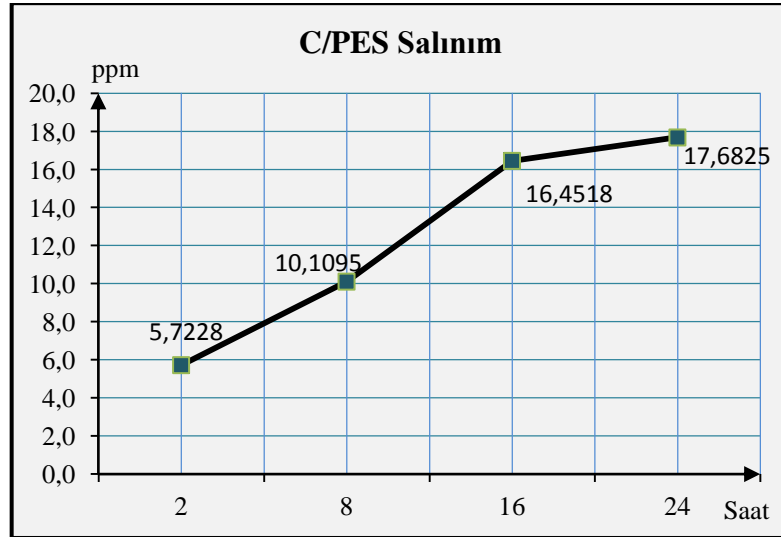


Şekil 7.29. C-CO zamana bağlı gümüş salınımı

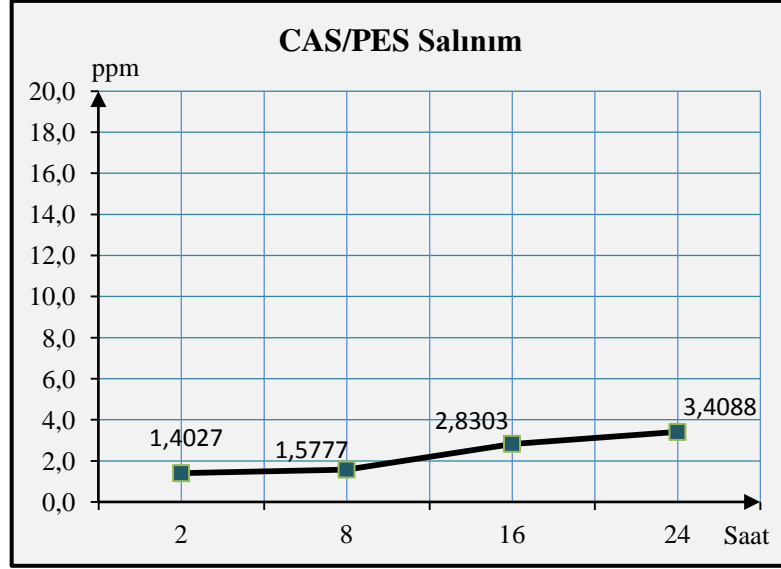


Şekil 7.30. CAS-CO zamana bağlı gümüş salınımı

(Şekil 7.30.) ajanlar ile işlem görmüş pamuklu kumaşların zamana bağlı ölçüm sonuçları grafik halinde verilmiştir. Pamuklu kumaşlardan salınan nanogümüş miktarı 24 saat sonunda % 17,13 civarında bulunmuştur. Su itici ajan uygulanmış kumaşlarda ise 24 saat sonrasında bu miktar % 7,81 civarlarına çıkmıştır.



Şekil 7.31. C-PES zamana bağlı gümüş salınımı



Şekil 7.32. CAS-PES zamana bağlı gümüş salınımı

Polyester kumaşlardan salınan nanogümüş miktarı 24 saat sonunda % 55,80 civarında bulunmuştur. Su itici ajan uygulanmış kumaşlarda ise 24 saat sonunda bu miktar % 10,73 civarında çıkmıştır.

## 8. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

İki farklı ticari ve önceki projelerimizde geliştirilmiş olan antibakteriyel solüsyonlar pamuklu ve polyester kumaşlara emdirme yöntemi ile uygulanmış ve antibakteriyel analizleri yapılmıştır. Antibakteriyel analizler ASTM E-2149 01 standardına göre *E.coli* bakterisine karşı gerçekleştirilmiştir. Uygulama yapılmış kumaşların yıkama dayanımlarını belirleyebilmek için standartlara uygun deterjan, çamaşır makinesi ve yıkama programı kullanılmıştır. Antibakteriyel özellik taşıyan pamuklu ve polyester kumaşların 0, 10 ve 20 yıkama sonrasında antibakteriyel aktiviteleri test edilmiştir. Kumaşların 20 yıkama sonrasında da güçlü antibakteriyel etkilerini (*log 2,5 ve log 3*) korudukları belirlenmiştir. Birinci dilüsyon sayımlarında petriyelerin çoğunda bakteri kolonisi bulunmazken referans petriyelerinde ortalama seksen ve doksan bin civarı koloni olduğu görülmüştür. Antibakteriyel apre yapılmış polyester ve pamuklu kumaşların birinci dilüsyon örneklerinde koloni sayıları birbirlerine çok yakın bulunmuştur. Su iticilik testleri sonucunda polyester ve pamuklu kumaşlar arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. İtici apre yapılmış kumaşların yüksek derecede su itici olduğu görülmüştür. Sadece antibakteriyel apre yapılmış kumaşların yüksek su emiciliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar antibakteriyel aprelerin kumaşın hidrofilitesini olumsuz etkilemediğini göstermiştir.

Hava geçirgenliği test sonuçları kumaşların dokuları, atkı ve çözgü sıklıkları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Polyester ve pamuklu kumaşların itici ve antibakteriyel apre uygulamaları sonrasında hava geçirgenliği değerleri azalmış olmakla birlikte istatistiksel açıdan önemli çıkmamıştır. Kumaşların konfor değerleri de bu azalmadan olumsuz yönde etkilenmemiştir. Hem antibakteriyel hem de su itici apre uygulanmış kumaşların hava geçirgenliği değerleri sadece antibakteriyel apre uygulanmış kumaşlara göre daha düşük çıkmıştır. Su iticilik apresi beklendiği üzere kumaşın hava geçirgenliğini azaltmıştır.

Alambeta test cihazı ile yapılan ısı iletkenlik ve soğurganlık ölçüm sonuçları istatistiksel açıdan analiz edilmiştir. Apre uygulamalarında silindirden ve ramözden geçirildikten sonra kumaşların içerisinde bulunan ve ısıl direnci sağlayan hava boşlukları azaldığı için ısıl iletkenlik değerleri bu işlemlerden sonra

artmıştır. Antibakteriyel ve itici apre uygulanmış polyester ve pamuklu kumaşlarda ısı iletkenlik değerleri artmıştır. Pamuklu kumaşlardaki değişim istatistiksel açıdan da önemli çıkmıştır.

Isıl soğurganlık ölçüm sonuçlarına göre pamuklu kumaşlarda apre uygulaması sonrasında artış gözlenmiştir. Polyester kumaşların ısı iletkenlik değerlerindeki artış istatistiksel açıdan önemli değildir. Kimyasal işlem sonrasında kumaş yüzeyinde bulunan tüylerin bir bölümünün yüzeye yapışması nedeniyle uygulama yapılmış kumaşlar daha soğuk his vermişlerdir.

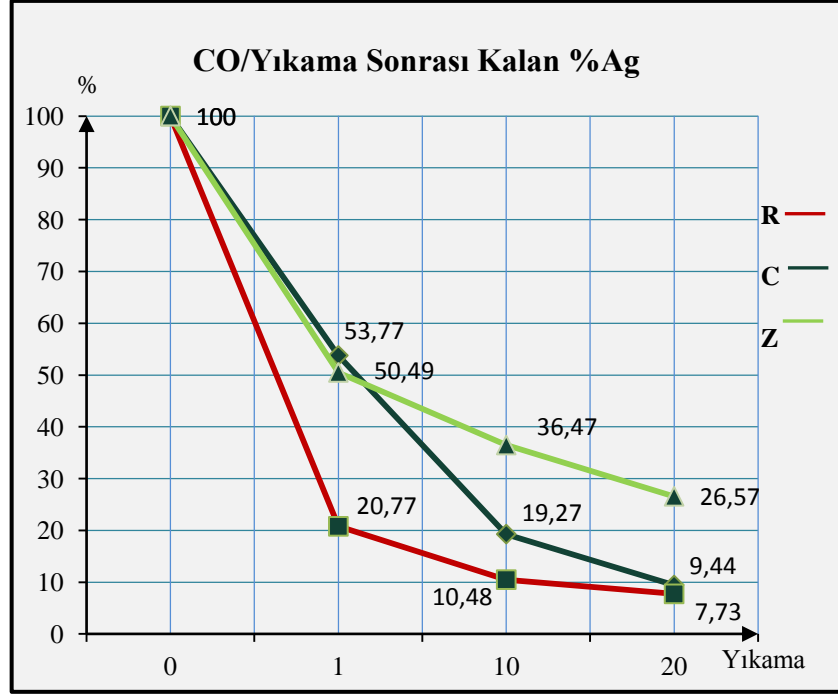
Permetest cihazı kullanılarak yapılan su buharı geçirgenliği ölçüm sonuçlarına göre apre uygulaması yapılmış polyester kumaşlarda değerlerin azaldığı buna karşın pamuklu kumaşlarda ise bu değerlerin ortalama %2 ile %4,5 arasında artış gösterdiği bulunmuştur.

Ticari olarak temin edilmiş ve ZAG kodlu antibakteriyel ajanların bilgi kataloglarında yer alan ürün tanıtıcı bilgileri teyit etmek ve malzeme karakterizasyonu konusunda bir basamak daha ilerlemek için XRF (X-ışını Floresans Spektroskopisi), XRD (X-ışını Difraksiyon Spektroskopisi), SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda antibakteriyel malzemelerin aktif ajan, aktivite destekleyici ajan ve varsa taşıyıcı sistemlerinin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. C kodlu antibakteriyel ajanın aktif ajanın AgCl yapısında olduğu saptanmıştır. R kodlu antibakteriyel ajanda ise AgCl yapısının yanında TiO<sub>2</sub> kullanıldığı bulunmuştur. Elektron mikroskobu analizleri sonucunda R kodlu ajanın tane boyutu dağılımının 250 nanometre ile 350 nanometre arasında olduğu görülmüştür. ZAG kodlu antibakteriyel ajanın ise gümüş katkılı kalsiyum fosfat yapısında olduğu saptanmıştır. Tane boyutu dağılımı 160 nanometre ile 320 nanometre arasında çıkmıştır. Apre uygulamaları sonrasında antibakteriyel ajanların kumaş yüzeyindeki dağılımı incelenmiş ve taneciklerin dağılımının homojen olduğu saptanmıştır.

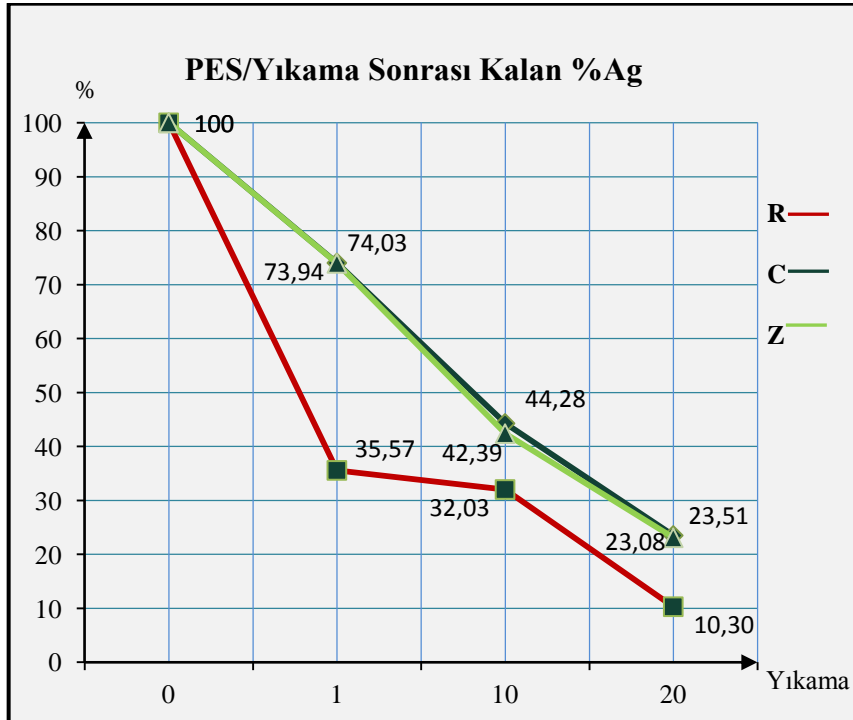
Uygulama yapılmış kumaşlarda bulunan gümüş miktarını belirleyebilmek için mikrodalga numune hazırlama ve ICP-OES cihazları kullanılmıştır. Apre ve apre sonrası yıkama işlemleri ile kumaşta bulunan gümüş miktarını belirleyebilmek için ilk olarak kumaşlar asitle parçalama işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem basamakları oluşturulurken birden çok yöntem denenmiş ve numunelere en

uygun, en az gümüş kaybı yaşanan yöntem seçilmiştir. Yakma işleminden sonra solüsyonların ICP-OES cihazında gümüş ölçümleri yapılmıştır. Yıkama işlemi ile kumaşta bulunan gümüşün salınacağı aşikardır. Yıkama sonrasında yapılan gümüş miktarı belirleme testlerinde aktif ajan yapısının ve ajanlarda kullanılan taşıyıcı sistemlerin salınma etkisi incelenmiştir.

ZAG antibakteriyel ajan uygulanmış pamuklu ve polyester kumaşların gümüş ölçümü yapılmış, çıkan sonuçlar ile kumaş üzerinde bulunacak teorik değerler hesaplanıp karşılaştırılmıştır. Bu miktar hesaplanırken kumaşın solüsyon alma miktarı, kullanılan apre solüsyonu, apre solüsyonunda bulunan gümüş miktarı hesaplanarak yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda pamuklu kumaşlarda teorik olarak hesaplanan gümüş miktarı ile hazırlanan kumaşların ölçüm sonuçları yakın bulunmuştur. Polyester kumaşlardaki ölçüm sonuçları ise teorik değerinden biraz altında çıkmıştır. Bu farkın kumaş homojenizasyonu ve işlem basamakları sırasında oluşabilecek problemlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ölçümler sonucunda R kodlu antibakteriyel ajan ile işlem görmüş pamuklu ve polyester kumaşların 20 yıkama sonrasında sahip oldukları gümüş miktarının %91'e yakın bölümünü kaybettiği görülmüştür. Kumaşların sahip oldukları gümüşün büyük bir kısmını ilk yıkama sonrasında kaybettikleri belirlenmiştir. Aynı durum C kodlu antibakteriyel ajan ile işlem görmüş kumaşlarda da görülmektedir. Pamuklu kumaşlarda kaybedilen gümüş miktarı ilk yıkama sonrasında yaklaşık olarak %50 civarında iken yirmi yıkama sonrasında %90 seviyesine çıkmıştır. Polyester kumaşlarda ise ilk yıkama sonrasında kaybedilen miktar, pamuklu kumaşlarla aynı değerde iken 20 yıkama sonrasında %77 seviyesine çıkmıştır. ZAG kodlu antibakteriyel ajan ile işlem görmüş kumaşlarda yıkama işlemleri sonrasında doğrusal bir azalmanın olduğu ve ortalama %75 civarında gümüş kaybettiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yıkama dayanımı en yüksek pamuklu kumaşlar ZAG kodlu antibakteriyel ajan ile işlem görmüş olanlardır. Yıkama dayanımı en yüksek polyester kumaşlar ise ZAG ve C kodlu antibakteriyel ajan ile apre yapılmış olanlardır. 1, 10 ve 20 yıkama sonrasında R, C ve ZAG kodlu pamuklu ve polyester kumaşların yüzeyinde kalan % Ag miktarı karşılaştırmalı grafik halinde Şekil 8.1 ve 8.2'de sunulmuştur.



Şekil 8.1. Pamuklu kumaşlarda yıkama sonrası kalan %Ag miktarı



Şekil 8.2. Polyester kumaşlarda yıkama sonrası kalan %Ag miktarı



## KAYNAKLAR

- Benn T. M. ve Westerhoff P. (2008), "Nanoparticle Silver Released Into Water From Commercially Available Sock Fabrics," *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4133-39.
- Bilberg, K., Malte, H., Wang, T. ve Baatrup, E., (2009), Silver Nanoparticles and Silver Nitrate Cause Respiratory Stress In Eurasian Perch (*Perca fluviatilis*), *Aquatic Toxicology*, 96, 159-165.
- Chae, Y.J., Pham, C.H., Lee, J., Bae, E., Yi, J. ve Gu, M.B. (2009), "Evaluation of The Toxic Impact of Silver Nanoparticles on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*)," *Aquatic Toxicology*, 94, 320-32.
- Chio C.P., Chen, W.Y., Chou, W.C., Hsieh, N.H., Ling, M.P. ve Liao, C.M. (2012), Assessing the potential risks to zebrafish posed by environmentally relevant copper and silver nanoparticles, *Science of the Total Environment*, 420, 111-118.
- Çavdar, A. (2009), *Tekstil sektöründe kullanılacak gümüş içerikli nano boyutlu biyo antimikrobiyal malzemelerin geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dastjerdi, R. ve Montazer, M. (2010), "A Review On The Application of Inorganic Nano-Structured Materials In The Modification Of Textiles: Focus On Anti-Microbial Properties Colloids and Surfaces," *Biointerfaces*, 79, 5-18.
- Deepak, V., Kalishwaralal, K., Pandian, S.R.K. ve Gurunathan, S. (2011), "An Insight into the Bacterial Biogenesis of Silver Nanoparticles, Industrial Production and Scale-up", *Metal Nanoparticles in Microbiology*, (Ed: Rai, M. ve Duran, N.), Springer, Berlin, Almanya, 17-35.
- Drake P.L. ve Hazelwood, K.J. (2005), "Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review, " *Ann. Occup. Hyg.*, 49, 575-585.
- Fernandez, A., Soriano, E., Hernandez-Munoz, P. ve Gavara, R. (2010), "Migration of Antimicrobial Silver from Composites of Polyactide with Silver Zeolites," *Journal of Food Science*, 75/3, 186-193.

- Gao, Y. ve Cranston, R. (2008), "Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles," *Textile Research Journal*, 70/1, 60-72.
- Garcia A., Delgado L., Torà J.A., Casals E., González E., Puntos V., Font X., Carrera J. ve Sánchez A. 2012, Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 64-72.
- Geranio L., Heuberger M. ve Nowack B. (2009), "The Behavior Of Silver Nanotextiles During Washing," *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8113–18.
- Heine, E., Knops, H.G., Schaefer, K., Vangeyte, P. ve Moeller, M. (2007), "Antimicrobial Functionalisation of Textile Materials," *Multifunctional Barriers for Flexible Structure*, (Ed: Hull, R., Osgood, R.M., Parisi, J. ve Warlimont, H.), Springer Series in Materials Science, New York, A.B.D., 23-38.
- Hwang, H. ve Dasari, T., (2010), The Effect of Humic Acids on The Cytotoxicity of Silver Nanoparticles to A Natural Aquatic Bacterial Assemblage, *Science of the Total Environment*, 408(23), 5817-23.
- Kathirvelu, S., D'Souza, L. ve Dhurai, B. (2008), "Nanotechnology applications in textiles," *Indian J.Sci.Technol.*, 1/ 5, 1-10.
- Khaydarov, R.R., Khaydarov, R.A., Estrin, Y., Evgrafova, S., Scheper, T., Endres, C. ve Cho, S.Y. (2008), "*Silver Nanoparticles*", *Nanomaterials: Risk and Benefits*, Springer Science, Faro, Portugal.
- Kulthong K., Srisung S., Boonpavanitchakul K., Kangwansupamonkon W. ve Maniratanachote R. (2010), "Determination Of Silver Nanoparticles Release From Antibacterial Fabrics Into Artificial Sweat," *Particle an Fiber Toxicology*, 7/8, 1-9.
- Kumar, R. ve Münstedt, H. (2005), "Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites," *Biomaterials*, 26/14, 2081-2088.
- Lapresta-Fernandez, A. ve Fernandez, A. (2012), Nanoecotoxicity effects of engineered silver and gold nanoparticles in aquatic organisms, *Trends in Analytical Chemistry*, 32, 40-59.

- Lorenz, C., Windler, L., Goetz, N.V., Lehmann, R.P., Schuppler, M., Hungerbühler, K., Heuberger, M. ve Nowack, B. (2012), "Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles," *Chemosphere*, 89/7, 817-824.
- Nowack, B. (2009)., *Science for Environmental Policy European Commission: Washing Nanotextiles: Can Nanosilver Escape From Clothes?*, DG ENV News Alert, 178, Bristol.
- Nowack, B., Krug, H.F. ve Height, M. (2011), "120 Years of Nanosilver History : Implications For Policy Makers," *Environmental Science and Technology*, 45, 1177-1183.
- Rai, M., Yadav, A. ve Gade, A. (2009), "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," *Biotechnology Advances*, 27, 76-83.
- Sawhney, A.P.S., Condon, B., Singh, K.V., Pang, S.S., Li, G. ve Hui, D. (2008), "Modern applications of nanotechnology in textiles," *Textile Research Journal*, 78/8, 731-739.
- Simoncic, B. ve Tomsic, B. (2010), "Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles- A Review," *Textile Research Journal*, 80/16, 1721-1737.
- Tolaymat, T.M., Badawy, A.M.E, Genaidy, A., Scheckel, K.G., Luxton, T.P. ve Suidan, M. (2010), "An evidence-based environmental perspective of Manufactured Silver Nanoparticles in Synthesis and Applications: A Systematic Review and Critical Appraisal of Peer-reviewed Scientific Papers," *Science of the Total Environment*, 408, 999-1006.
- Uddin, A.J.(2010), "Novel technical textile yarns," *Technical Textile Yarns: Industrial and Medical Applications*, (Ed: Alagirusamy, R. Ve Das, A.), Woodhead Publishing, Cambridge, Birleşik Krallık, 282-287.
- Üreyen, M.E., Doğan, A. ve Koparal, A.S. (2012), "Antibacterial functionalization of cotton and polyester fabrics with a finishing agent based on silver-doped calcium phosphate powders," *Textile Research Journal*, 82/17, 1731-1742.
- Üreyen, M.E., Çavdar, A., Koparal, A.S. ve Doğan, A. (2008), "Yeni Geliştirilen Gümüş Katkılı Antimikrobiyal Tekstil Kimyasalı ve Bu Kimyasal ile İşlem

Görmüş Kumaşların Antibakteriyel Performansları,” Tekstil ve Mühendis,  
69/15, 25-31.G