

**T. C.
ULUDAG ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUK, POLIAMİD VE POLİESTER ESASLI TEKSTİL MATERYALLERİNDE
ANTİMİKROBİYEL BİTİM UYGULAMALARI ÜZERİNE BİR ARASTIRMA**

MEHMET ORHAN

**DOKTORA TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA - 2007

T. C.
ULUDAG ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUK, POLIAMİD VE POLİESTER ESASLI TEKSTİL MATERYALLERİNDE
ANTİMİKROBİYEL BITİM UYGULAMALARI ÜZERİNE BİR ARASTIRMA

MEHMET ORHAN

DOKTORA TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 25.01.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Dilek KUT Prof.Dr. Habib DAYIOĞLU Prof.Dr. Pervin ANIS
(Danışman)

Prof.Dr. Asli HOCKENBERGER

Yrd.Doç.Dr. Aysun CİRELİ

ÖZET

Bu alısmada, tekstil endüstrisinde antibakteriyel amaçlı uygulanan kimyasal ürünler kullanıldığında pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların performans ve antibakteriyel özelliklerinde meydana gelen değişimler araştırılmış ve farklı aplikasyon tekniklerinin kullanılmasının işlem üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla kumaslar, konvansiyonel emdirme-kurutma-fikse teknigi yardimiyla antibakteriyel kimyasallar, antibiyotik (amoksina), zeytin yapragi ekstrakti (oleuropein) ve çapraz baglayici kimyasal maddeler ile isleme sokulmustur. Aynı zamanda plazma ve elektrospin teknikleri uygulanarak elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Kimyasal maddelerin yapılarını araştırmak için FTIR-ATR analizleri kullanılmış ve işlem görmüş kumas yüzeylerinin SEM resimleri degerlendirmeler için incelenmiştir. Son olarak, tüm kumasların mukavemet, renk değişimi ve antibakteriyel özellikleri ölçülerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Birinci bölümde çalışmanın amacı, ikinci bölümde ise tekstillere yönelik antibakteriyel uygulamalar ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar anlatılmıştır. Üçüncü bölümde, deneysel çalışmada kullanılan kumaslar, antibakteriyel kimyasallar ve çapraz baglayici kimyasal maddeler, cihazlar, test organizmaları, yöntemler, kimyasal analizler ve aplikasyon teknikleri verilmiştir. Dördüncü bölümde deneysel çalışmaların sonuçları verilerek degerlendirmeler yapılmıştır.

Çalışma sonuçları, antibakteriyel uygulamaların kumasların antibakteriyel etkinlik ve kalıcılık özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Özellikle apraz baglayici kimyasal maddeler ile işlem ve plazma tekniklerinin kullanımı, antibakteriyel bitim işleminin kullanımında esitli kazanımlar sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel kimyasallar, çapraz bağlanma, elektrospin, plazma, antibakteriyel degerlendirme, işlem kalıcılığı.

ABSTRACT

This study investigates the changes in performance and antibacterial properties of the cotton, polyamide, polyester, and micro polyester fabrics when treated with chemicals applied for antibacterial activity in the textile industry and evaluates the effects of different application techniques. For this purpose, the fabrics are treated with antibacterial chemicals, antibiotic, olive leaf extract (Oleuropein), and crosslinking chemicals through conventional pad-dry-cure application technique. Besides, the results obtained when applying the electrospin and plasma techniques are determined. The analysis of FTIR-ATR is used to investigate the chemical structures and the SEM photos from treated fabric surface are also considered for evaluations. Finally, the various performance properties of treated fabrics such as strength, color change and antibacterial properties are measured with relevant methods and comparisons are done.

The first section gives the purpose of the study. The theoretical and experimental studies on antibacterial applications in textiles are given in the second chapter. The third chapter gives materials, antibacterial and crosslinking chemicals, measuring devices, test microorganisms, methods, chemical analyzes, application techniques used in the experimental study. The results and comments are given in the fourth section.

The results of the study show that antibacterial applications are effective on the antibacterial efficiency and durability of fabrics. Crosslinking chemicals and plasma applications give some advances in antibacterial applications.

Keywords: Antibacterial chemicals, crosslinking, electrospin, plasma, antibacterial evaluation, durability of treatment.

İÇİNDEKILER	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKILER	iii
SIMGELER DIZINI	vi
SEKILLER DIZINI	vii
ÇİZELGELER DIZINI	xi
1. GIRIS	1
2. KAYNAK ARASTIRMASI	5
2.1. Mikroorganizmaların Özellikleri	5
2.1.1. Bakteriler	6
2.1.1.1. Bakterilerin Sınıflandırılmaları ve İsimlendirilmeleri	6
2.1.1.2. Bakterilerin Makroskopik (Koloni) Biçimleri	7
2.1.1.3. Bakterilerde Üreme	8
2.2. Mikroorganizmaların Tekstiller Üzerinde Etkileri	9
2.3. Antimikrobiyel Tekstil Uygulamaları	14
2.3.1. Antimikrobiyel Tekstil Lifleri	17
2.3.2. Antimikrobiyel Bitim İşlemleri	21
2.3.3. Antimikrobiyel Maddeler	23
2.3.4. Antimikrobiyel Kimyasallar ve Bitim İşlemleri için Önemli Gereksinimler	28
2.4. Antimikrobiyel Terimlerin Tanımlanması ve Aralarındaki Farklar	36
2.5. Antimikrobiyel Maddelerin Etki Mekanizmaları	38
2.6. Antimikrobiyel Etkinliğin Test Edilmesi	43
2.7. Antimikrobiyel Etkinliğin Test Edilmesinde Kullanılan Mikroorganizmalar	47

3. MATERYAL VE YÖNTEM	49
3.1. Materyal	50
3.1.1. Kumaslar	50
3.1.2. Antibakteriyel Bitim Kimyasallari	53
3.1.3. Antibiyotik	54
3.1.4. Oleuropein	55
3.1.5. Çapraz Baglayicilar	55
3.1.6. Deneylerde Kullanilan Cihaz ve Düzenekler	56
3.1.7. Antibakteriyel Degerlendirmelerde Kullanilan Test Organizmalari	58
3.2. Yöntem	59
3.2.1. Emdirme Yöntemi ile Yapilan Denemeler	59
3.2.1.1. Antibakteriyel Bitim Denemeleri	60
3.2.1.2. Antibiyotik Denemeleri	60
3.2.1.3. Oleuropein Denemeleri	61
3.2.1.4. Çapraz Baglayici Denemeleri	61
3.2.2. Plazma Yöntemi ile Yapilan Denemeler	62
3.2.3. Elektrospin Yöntemi ile Yapilan Denemeler	63
3.3. Kumas Özelliklerinin Degerlendirilmesi	64
4. ARASTIRMA SONUÇLARI	67
4.1. Emdirme Yöntemi ile Yapilan Denemeler	67
4.1.1. Antibakteriyel Bitim Denemeleri	67
4.1.1.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri	68
4.1.1.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri	71
4.1.1.3. Denemeler Sonrasi Kopma Mukavemeti Degerleri	74
4.1.1.4. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri	78
4.1.1.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri	82
4.1.2. Antibiyotik Denemeleri	91
4.1.2.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri	93
4.1.2.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri	94
4.1.2.3. Denemeler Sonrasi Kopma Mukavemeti Degerleri	96
4.1.2.4. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri	98
4.1.2.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri	100

4.1.3. Oleuropein Denemeleri	104
4.1.3.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri	104
4.1.3.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri	106
4.1.3.3. Denemeler Sonrasi Kopma Mukavemeti Degerleri	108
4.1.3.4. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri	109
4.1.3.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri	111
4.1.4 Çapraz Baglayici Denemeleri	115
4.1.4.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri	117
4.1.4.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri	119
4.1.4.3. Denemeler Sonrasi Kopma Mukavemeti Degerleri	121
4.1.4.4. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri	124
4.1.4.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri	125
4.2. Plazma Yöntemi ile Yapilan Denemeler	131
4.2.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri	134
4.2.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri	138
4.2.3. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri	143
4.2.4. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri	144
4.3. Elektrosprin Yöntemi ile Yapilan Denemeler	147
4.3.1. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri	149
4.3.2. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri	
5. TARTISMA	152
KAYNAKLAR	161
TESEKKÜR	
ÖZGEÇMİS	

SIMGELER DIZINI

a*	: Kirmizi-yesil eksen
b*	: Sari-mavi eksen
AB	: Antibiyotik
AEM	: AEM 5772/5 bitim kimyasali
BTCA	: 1,2,3,4-bütantetrakarboksilik asit
CA	: Sitrik asit
CIE	: Uluslar Arasi Aydinlatma Komisyonu
CIELAB	: CIE (1976) renk uzayi
CFR	: Federal Yönetmelikler Kodu (Code of Federal Regulations)
CFU/ml	: Mililitrede olusan bakteri koloni sayisi
CPSC	: Tüketici Ürün Güvenligi Komisyonu (Consumer Product Safety Commission)
<i>E.coli</i>	: <i>Escherichia coli</i>
EPA	: Çevre Koruma Ajansi (Environmental Protection Agency)
FDA	: Gida ve İlaç İdaresi (Food and Drug Administration)
GA	: Gallik asit
L*	: Açiklik-koyuluk eksen
??	: CIELAB renk farki
MA	: Maleik asit
MIC	: Minimum engelleme konsantrasyonu (Minimum inhibition concentration)
MPET	: Mikro poliester
OLE	: Oleuropein
PA	: Poliamid
PET	: Poliester
PLZ	: Plazma
PMK	: Pamuk
RBM	: Ruco-Bac MED bitim kimyasali
<i>S.aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
SHP	: Sodyumhipofosfit (NaH_2PO_2)

SEKILLER DIZINI**Sayfa No**

Sekil 2.1. Farkli antimikrobiyel etkinlikler	36
Sekil 3.1. Pamuklu kumas için hidrojen peroksit agartma prosesi	51
Sekil 3.2. Poliamid kumas için boyama prosesi	52
Sekil 3.3. Poliester kumas için boyama prosesi	52
Sekil 3.4. Triklosan	53
Sekil 3.5. Alkoksisilan kuaterner amonyum	54
Sekil 3.6. Penisilin	54
Sekil 3.7. Oleuropein	55
Sekil 3.8. Diener Pico düşük basınç plazma sistemi	63
Sekil 3.9. Elektrospin düzenegi	63
Sekil 4.1. Agartma ve antibakteriyel bitim islemlerinden sonra pamuk lif yüzeyleri	69
Sekil 4.2. Antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliamid lif yüzeyleri	69
Sekil 4.3. Antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliester lif yüzeyleri	70
Sekil 4.4. Antibakteriyel bitim islemlerinden sonra mikro poliester lif yüzeyleri	70
Sekil 4.5. Agartma ve antibakteriyel bitim islemlerinden sonra pamuklu kumas FTIR analizleri	72
Sekil 4.6. Antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliamid kumas FTIR analizleri	72
Sekil 4.7. Antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliester kumas FTIR analizleri	73
Sekil 4.8. Antibakteriyel bitim islemlerinden sonra mikro poliester kumas FTIR analizleri	73
Sekil 4.9. Agartma ve farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim islemlerinden sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti degerleri	74
Sekil 4.10. Antibakteriyel bitim islemleri ardından yapılan farkli sicakliklardaki kurutmalardan sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti degerleri	76
Sekil 4.11. Antibakteriyel bitim islemleri ardından yapılan farkli sürelerdeki kurutmalardan sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti degerleri	76
Sekil 4.12. Farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların kopma mukavemeti degerleri	77
Sekil 4.13. Agartma ve farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim islemlerinden sonra pamuklu kumasın antibakteriyel degerleri	84

Sekil 4.14. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sıcaklıklardaki kurutmalardan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel değerleri	85
Sekil 4.15. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sürelerdeki kurutmalardan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel değerleri	86
Sekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri	87
Sekil 4.17. Ağartma ve antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış pamuklu kumasin yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	88
Sekil 4.18. Antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	89
Sekil 4.19. Antibiyotik uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester lif yüzeyleri	93
Sekil 4.20. Antibiyotik uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri	94
Sekil 4.21. Antibiyotik uygulandıktan sonra poliamid kumas FTIR analizleri	95
Sekil 4.22. Antibiyotik uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester kumasların FTIR analizleri	96
Sekil 4.23. Farklı konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların kopma mukavemeti değerleri	97
Sekil 4.24. Farklı konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuklu dokuma kumasların antibakteriyel değerleri	100
Sekil 4.25. Farklı konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra poliamid poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri	101
Sekil 4.26. Antibiyotik uygulanmış pamuklu kumasin yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	102
Sekil 4.27. Antibiyotik uygulanmış poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	103
Sekil 4.28. Oleuropein uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların lif yüzeyleri	105
Sekil 4.29. Oleuropein uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri	106
Sekil 4.30. Oleuropein uygulandıktan sonra poliamid kumas FTIR analizleri	107
Sekil 4.31. Oleuropein uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester kumasların FTIR analizleri	107

Sekil 4.32. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların kopma mukavemeti değerleri	108
Sekil 4.33. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel değerleri	111
Sekil 4.34. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra poliamid poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri	112
Sekil 4.35. Oleuropein uygulanmış pamuklu kumasın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	113
Sekil 4.36. Oleuropein uygulanmış poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri	114
Sekil 4.37. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuk lif yüzeyleri	118
Sekil 4.38. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuk lif yüzeyleri	119
Sekil 4.39. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri	120
Sekil 4.40. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri	120
Sekil 4.41. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti değerleri	122
Sekil 4.42. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772 ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti değerleri	123
Sekil 4.43. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel değerleri	126
Sekil 4.44. 5 g/L polikarboksilik asit ve farklı mol oranlarında SHP uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel değerleri	127
Sekil 4.45. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772 ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel değerleri	128
Sekil 4.46. Polikarboksilik asit uygulandıktan sonra pamuklu kumasın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	130
Sekil 4.47. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772 ve polikarboksilik asit uygulanmış pamuklu kumasın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri	130

Sekil 4.48. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuk lif yüzeyleri	134
Sekil 4.49. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliamid lif yüzeyleri	136
Sekil 4.50. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester lif yüzeyleri	137
Sekil 4.51. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri	139
Sekil 4.52. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliamid kumas FTIR analizleri	140
Sekil 4.53. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester kumasların FTIR analizleri	142
Sekil 4.54. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel değerleri	145
Sekil 4.55. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri	146
Sekil 4.56. Elektrosprey islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel değerleri	150
Sekil 4.57. Elektrosprey islemi uygulandıktan sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri	151

ÇİZELGELER DIZINI**Sayfa No**

Çizelge 2.1. Tibbi önem taşıyan mikroorganizmaların karşılaştırılması	5
Çizelge 2.2. Mikroorganizmalar ve etkileri	13
Çizelge 2.3. Antimikrobiyel lif üreticileri ve lif özellikleri	20
Çizelge 2.4. Antimikrobiyel bitim işlemi görmüş tekstiller ve uygulama alanları	22
Çizelge 2.5. Tekstillere antimikrobiyel özellik kazandırmada kullanılan kimyasallar	26
Çizelge 2.6. Ticari olarak kullanılan antimikrobiyel bitim kimyasalları	27
Çizelge 2.7. Özel antimikrobiyel ürünler için gereksinimler	38
Çizelge 2.8. Tekstillerin antimikrobiyel etkinliğini belirlemek için kullanılan yöntemler	44
Çizelge 2.9. Antimikrobiyel etkinliğini belirlemek için kullanılan mikroorganizmalar	48
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kumaslar ve özellikleri	50
Çizelge 3.2. Pamuklu kumaş için hidrojen peroksit ağartmasında kullanılan kimyasallar	51
Çizelge 3.3. Polikarboksilik asit esaslı çapraz bağlayıcılar	56
Çizelge 3.4. Emdirme yönteminde kullanılan işlem parametreleri	59
Çizelge 3.5. Kumaş özellikleri ve kullanılan standartlar	64
Çizelge 4.1. Ağartma ve farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra pamuklu kumaşın renk değerleri	79
Çizelge 4.2. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sıcaklıklardaki kurutmalardan sonra pamuklu kumaşın renk değerleri	80
Çizelge 4.3. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sürelerdeki kurutmalardan sonra pamuklu kumaşın renk değerleri	81
Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid kumaşın renk değerleri	81
Çizelge 4.5. Farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliester kumaşın renk değerleri	82
Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra mikro poliester dokuma kumaşların renk değerleri	82
Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuklu kumaşın renk değerleri	98
Çizelge 4.8. Farklı konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra poliamid kumaşın renk değerleri	99

Çizelge 4.9. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra poliester kumasin renk degerleri	99
Çizelge 4.10. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra mikro poliester kumasin renk degerleri	99
Çizelge 4.11. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri	110
Çizelge 4.12. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra poliamid kumasin renk degerleri	110
Çizelge 4.13. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra poliester kumasin renk degerleri	110
Çizelge 4.14. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra mikro poliester kumasin renk degerleri	110
Çizelge 4.15. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri	124
Çizelge 4.16. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772 ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri	125
Çizelge 4.17. Plazma islemi ve ardindan antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri	143
Çizelge 4.18. Plazma islemi ve ardindan antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliamid kumasin renk degerleri	144
Çizelge 4.19. Plazma islemi ve ardindan antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliester kumasin renk degerleri	144
Çizelge 4.20. Plazma islemi ve ardindan antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra mikro poliester kumasin renk degerleri	144
Çizelge 4.21. Elektrosprey islem parametreleri	148
Çizelge 4.22. Elektrosprey uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri	149
Çizelge 4.23. Elektrosprey uygulandıktan sonra poliamid kumasin renk degerleri	149
Çizelge 4.24. Elektrosprey uygulandıktan sonra poliester kumasin renk degerleri	149
Çizelge 4.25. Elektrosprey uygulandıktan sonra mikro poliester kumasin renk degerleri	149

1. GIRIS

Günümüzde tüketicilerin kalite bilinçlerinin artmasından dolayı tekstiller için daha çok sağlık ve konfor konuları üzerine bir beklenti olmaktadır. Bunun sonucu olarak, çeşitli endüstri alanlarında uzun süreden beri kullanılan ve mikroorganizmaların tekstil yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalabilmelerini önlemek amacıyla yapılan antimikrobiyel uygulamalar hızla yaygınlaşmaktadır.

Tekstiller, geniş yüzey alanı ve nem tutma özelliğine sahip olduğundan mikrobiyel büyüme için mükemmel ortam oluştururlar. Bu şartlar, mikroorganizmaların biyofilm olusturmasına ve hızla gelişmesine olanak sağlar. Özellikle doğal lifler üzerinde hızla gelişen mikroorganizmalar, mukavemet, tutum ve fonksiyonel özelliklerde kayıplara, küflenmelere, kötü kokulara, görüntü ve renk bozukluklarına, çirkinleştirici lekeler, ürün kullanım ömrünün azalmasına ve tüketici sağlığı üzerinde potansiyel tehlikelere neden olur ve tekstil ürününü hijyenik ve estetik bakımdan kullanılamaz hale getirebilir.

Mikroorganizmaların tekstillerde olusturduğu sorunlar nedeniyle tekstil terbiyesi alanında çalışan araştırmacılar antimikrobiyel işlemler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda, bakteri ve diğer mikroorganizmaları öldüren veya üremelerini engelleyen kimyasal maddelerin tekstil yüzeyi üzerine aktarılması amaçlanmıştır ve bu konuda başarı sağlanmıştır.

Farklı mikroorganizmalarla kontamine edilmiş materyaller ile ilgili araştırmalarının sonucu olarak, 1940' li yılların başlarında tekstillere antibakteriyel kimyasallar uygulanmaya başlamıştır. Bu konuyla ilgili ilk çalışmalar, farklı kimyasallar ile işlem görmüş tekstillerin bakterisid ve bakteriyostatik özelliklerini belirleyen güvenilir bir test yönteminin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır (Rowell ve Young 1978).

I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar, askerlerin giydiği antimikrobiyel işlem görmüş üniformaların ikincil yara enfeksiyonlarını azalttığını keşfetmişlerdir. II. Dünya Savaşı sırasında ise, çadırlar, musambalar ve kamyon örtüleri yaygın olarak pamuklu kumaslardan yapıldığından bu durum özellikle Güney Pasifik Bölgesi' nde

büyük bir sorun yaratmış ve kumaşların mikrobiyel saldırılar sonucu çürümelerine karşı önlemler alınmasını gerektirmiştir. Bu sorun nedeniyle Amerikan Ordusu, 1940' li yılların başlarında tropikal ve yarı tropikal bölgelerde kullanılan tekstillerden izole edilen mantar, bakteri, maya ve algler ile ilgili veriler toplamış ve askeri kumaşlara klorlanmış vakslar, bakir ve antimon tuzlarının karışımlarını uygulamıştır. II. Dünya Savaşı sonrası ve 1950' lerin sonlarında, 8-hidroksikuinolin tuzları, bakir naftalat, bakir amonyum florid ve klorlanmış fenoller gibi bileşikler pamuklu kumaşlarda fungusid olarak kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalar, Tekstil Mikrobiyolojisi Bilim Alanı' nın gelişiminde etkili olmuştur. Araştırma araç ve gereçleri ile donatılmış laboratuvarlarda, tekstil mikroorganizmaları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, Amerikan askerlerinin çeşitli türdeki ayakkabı bacakları test edilmiş ve tüm iklim koşulları altında sadece poliamid esaslı bacakların zararlı hasarat ve organizmalara karşı dayanıklı olduğu bulunmuştur (Hall 1978, Rowell ve Young 1978).

Kısaca özetleyecek olursak, tekstillere uygulanan antimikrobiyel işlemler, insan sağlığına zararlı bakteri, mantar ve diğer mikroorganizmaların tekstil yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalabilmelerini önlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu amaçla kullanılan antimikrobiyel maddeler, antik çağlarda Mısır mumyalarında ve benzer amaçlı olarak diğer kültürlerde de kullanılmıştır. Dünya üzerinde mikroorganizmaları öldüren binlerce kimyasal madde bulunur. Bunlar genellikle bitkisel ve hayvansal özler, arsenik, kurşun, kalay, civa, gümüş gibi doğal maddelerdir. Tekstiller üzerinde kullanılan antimikrobiyel maddelerin birçoğunun, gıda ve kozmetik sektöründen geldiği bilinmektedir. Uzun zamandır kullanılan bu kimyasallar, toksikolojik bakımdan güvenli olup test edilerek tekstillere uygulanmaktadır.

Günümüzde mikroorganizmaları yok etmede kullanılan birçok yöntem vardır. Ancak bunların çoğu, uygulamada insan ve çevreye karşı toksik olabilmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrisinde kullanılacak bir antimikrobiyel yöntem, sadece mikroorganizmaları öldürmekle kalmamalı, aynı zamanda insan ve çevre açısından güvenli olmalı, tekstil materyalinin diğer özelliklerini de eksi yönde etkilememelidir.

Antimikrobiyel bitim islemlerinde, tekstil ürününe çektirme, emdirme, vakumla aplikasyon, maksimum flotte aplikasyonu, aktarma, püskürtme, köpükle aplikasyon, plazma ve kaplama yöntemlerinden birinin yardimiyla antimikrobiyel maddeler aktarilarak mikroorganizmalarin etkinlikleri durdurulur. Antimikrobiyel maddenin tekstil ürününe aktarilabilmesi için suda çözünür olması gerekmektedir; bu da islemin yikamaya dayanimini azaltarak belli yikama sayilari sonunda etkinliklerini kaybetmelerine yol açmaktadır. Dolayisiyla, yapılan çalismalarin çogu antimikrobiyel islemlerin yikama dayanimlarini arttirmaya yöneliktir. Tüm antimikrobiyel bitim islemi uygulamalarinin yikamaya dayaniksiz oluslari ve belli yikama sayilari sonunda etkinliklerini kaybetmeleri, sorunun tam olarak giderilmesini engellemistir.

Mikroorganizmalarin tekstiller üzerinde neden oldugu zararlar, sadece hasar görmüş lif veya kumaslar ile ölçülmez. Olusan zarar, küçük çapta ve önemsizmiş gibi görünse de materyalin fiyat kaybini da beraberinde getirmektedir. Zarari anlamak ve önleyebilmek için tür bakımından zengin bir sinif teskil eden bu mikroorganizmalarin çok iyi taninmasi ve yasam biyolojileri hakkında yeterli bilgiye sahip olunmasi gerekmektedir. Ancak bu suretle, zararlara karsi alinacak tedbirleri ve kullanılacak etkili maddeyi en uygun sekilde seçebiliriz.

Yukarida anlatilan konular isigi altinda yapilan bu çalismada, emdirme, plazma ve elektrospin gibi farkli aplikasyon teknikleri ile pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslara antibakteriyel etkinlik kazandirilmasi, bu etkinliklerin iyilestirilmesi ve yikamalara karsi dayanimlarinin arttirilmasi amaçlanmistir.

Bu dogrultuda, her biri ayri bir adimda yapilmak üzere emdirme yöntemi ile farkli mekanizmalarla çalisan antibakteriyel kimyasal maddeler, amoksisilin trihidrat içerikli antibiyotik ve zeytin ekstraktından elde edilen oleuropein kumaslara aktarilmistir. Bu çalismalara ek olarak, özellikle antibakteriyel islem görmüş pamuklu kumaslarin etkinliklerinin iyilestirilmesi ve yikamalara karsi dayanimlarinin arttirilmasi amaciyla emdirme yöntemi kullanarak bitim islemi reçetelerinde antibakteriyel bitim kimyasallari ile birlikte karboksilik asit esasli çapraz baglayicilar denenmistir.

Aynı zamanda, özellikle sentetik esaslı kumaslarda antibakteriyel kimyasalların etkinliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla bitim işlemi öncesi oksijen (O₂) kullanarak plazma işlemi yapılmış ve ardından bu kumaslara emdirme yöntemi ile farklı mekanizmalarla çalışan antibakteriyel kimyasal maddeler aktararak denemeler yapılmıştır.

Benzer biçimde, sentetik esaslı kumaslarda antibakteriyel kimyasalların etkinliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla kumaslara elektrosprey işlemi ile farklı mekanizmalarla çalışan antibakteriyel kimyasal maddeler aktararak denemeler yapılmıştır.

Tüm bu denemelerin sonunda, kumaların SEM fotoğrafları alınmış, FTIR-ATR spektrum analizleri yapılmış, mukavemet, renk, yıkama öncesi ve sonrası antibakteriyel etkinlik değerleri ölçülerek kumaş performans özellikleri arasındaki farklar yorumlanmıştır.

2. KAYNAK ARASTIRMASI

2.1. Mikroorganizmaların Özellikleri

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

Tıbbi önem taşıyan mikroorganizmalar arasındaki farklar, Çizelge 2.1.'de ayrıntılı şekilde gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Tıbbi önem taşıyan mikroorganizmaların karşılaştırılması

Özellikler	Virüsler	Bakteriler	Mantarlar	Protozoonlar
Ortalama ölçüler (µm)	0,02-0,2	1-5	3-10	15-25 Protozoon
Nükleik asit	DNA veya RNA	DNA + RNA	DNA + RNA	DNA + RNA
Çekirdek tipi	Yok	Prokaryotik	Ökaryotik	Ökaryotik
Ribozom	Yok	70 S	80 S	80 S
Mitokondri	Yok	Yok	Var	Var
Dis yüzey yapısı	Protein kapsid ve lipoprotein zarf	Peptidoglikanlı sert duvar	Kitinli sert duvar	Esnek membran
Hareket	Yok	Bazılarında var	Yok	Pek çoğunda var
Çoğalma şekli	İkiye bölünmez	İkiye bölünerek (eseysiz)	Bölünerek (eseyli veya eseysiz)	İkiye bölünerek (eseyli veya eseysiz)

Kaynak: G. Mutlu, Temel ve Klinik Mikrobiyoloji, 1999, 5 s.

Mikroorganizmalar, her türlü çevre koşulunda bulunabilirler. Bazı mikroorganizmalar, -180°C ' den $+100^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar sıcaklıklara ve 1' den 13' e kadar olan pH' lara dayanabilirler. Tekstiller için önemli olan birçok bakteri, $30-37^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında optimal gelişim gösterirken, yine birçok mantar için optimal gelişim sıcaklığı $25-30^{\circ}\text{C}$ ' dir.

Bunun yanında, $100-1.000$ mikroorganizma/ cm^2 ' lik seviyenin altında bir popülasyona sahip olan bakteriler ve mantarlar, temiz insan derisinde her zaman mevcuttur. Bu aralıkta yer alan mikroorganizmalar, hem sağlık açısından hem de kötü koku oluşturma açısından zararsızdır.

Mikroorganizmalar, bir miktar nem ve besin varlığında gelişmeye başlar, uygun koşullar altında bu gelişme hızla devam eder ve şiddetli koşullar altında bile varlıklarını sürdürürler. Örneğin tek bir bakteri ile basıldığında, yaklaşık 9 saat sonra 6 milyar bakteri meydana gelir ve bu değer yeryüzünde yaşayan insanların sayısına eşittir. Yukarıdaki durum, kirlenmeyi düşük ve emniyetli bir seviyede tutmak için uygun bir korumanın ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır (Studer 1999, Böhringer ve ark. 2000, Lindemann 2000, Menezes 2002).

2.1.1. Bakteriler

2.1.1.1. Bakterilerin Sınıflandırılmaları ve İsimlendirilmeleri

Bakteriler, sıcaklık ve nem varlığında çok hızlı gelişen tek hücreli mikroorganizmalardır. Bakterileri, morfolojilerini (biçimlerini) temel alarak sınıflandırmak son derece zordur. Bazıları; başta *Cyanobacteria* ve *Actinomyces* olmak üzere, her ne kadar şekilleri gereği sınıflandırmaya izin vermeyecek ölçüde çok karmaşık morfolojiye sahip iseler de genelde oldukça küçük ve basit şekillere sahiptirler. Şekillerinin yanı sıra, biyokimyasal ve geliştikleri koşullara göre de tanımlanmış ve sınıflandırılmışlardır. Bakteriler için uluslararası geçerli bir sınıflandırma mevcut değildir, ancak ilki 1923 yılında yayınlanmış olan Bergey'in

siniflandirmasi, günümüzde esas alınmaktadır. Bu sınıflandırmada bir bakteri türü, iki isimle adlandırılır. Bunlardan ilki cins (genus) adı olup büyük harfle başlar ve genellikle Latince kökenlidir. Bu cins isim, mikroorganizmayı bulanın adını veya morfolojik, fizyolojik veya diğer özelliklerini gösterir. İkinci isim ise, tür (species) adı olup küçük harfle yazılır. Bu isim, mikroorganizmanın çeşitli özelliklerini (koloni rengi, yerleştiği yer, oluşturduğu hastalık, biçim vb.) yansıtır. Her iki isim de italik olarak yazılır (Kiliçturgay ve ark. 1994, Arda 1997, Kayser ve ark. 2002).

Bunun yanında bakterileri, gram-pozitif, gram-negatif, spor oluşturan ve spor oluşturmeyen olmak üzere alt bölümlere ayırabiliriz. Bu ayrımı, 1884 yılında bakterilerin farklı duvar yapılarının olduğunu keşfeden Danimarkalı patolojist Gram yapmıştır (Böhringer ve ark. 2000, Lindemann 2000, Menezes 2002, Ramachandran ve ark. 2004).

2.1.1.2. Bakterilerin Makroskopik (Koloni) Biçimleri

Kati ve özellikle plak şeklindeki besi yerlerine uygun koşullarda (ısı, süre, rutubet, oksijen vs.) ekimi yapılan bakteriler, kısa bir zaman içinde gözle görülebilen koloniler meydana getirirler. Bakteri türleri, kendilerine özel renk, koku, büyüklük ve yapıda kolonilere sahiptirler. Aynı bakteri, aynı besi yerinde ve ortam koşullarında her zaman aynı karakterde koloniler meydana getirirler. Büyüklüğüne göre değişmek üzere, bir kolonide milyonlarca veya milyarlarca mikroorganizma bulunabilir (Bilgehan 1994).

Bazı bakteriler (*Escherichia coli*, *Pemphigus vulgaris*, *Bacillus subtilis* vb.), uygun koşullar altında 24 saat sonunda oldukça büyük ve gözle görülebilir koloniler meydana getirmelerine karşın, bazı bakteriler ise (*Brusellalar*, *Korinebakteriler* vb.) ancak 3-4 günden sonra görülebilecek düzeye ulaşan koloniler oluştururlar (Arda 1997).

2.1.1.3. Bakterilerde Üreme

Bakterilerin en büyük avantajı, hızlı gelişim oranlarına sahip olmalarıdır. Tek bir hücrenin bölünmesinden oluşan iki yeni hücre, ana hücrenin üreme hızı ile üremeye devam ederler. Bu nedenle, bir kültür içindeki hücrelerin sayısı, zamanla logaritmik olarak artar ve bu kültürdeki hücrelerin herhangi bir andaki üreme hızları, mevcut hücre sayısı ile doğru orantılıdır. Birçok bakteri, optimum beslenme ve çevre koşulları altında her 20-30 dakikada bölünebilir ve yeni jenerasyonlar üretebilirler. Uygun koşullar altında ve 8 saatlik süre sonunda, tek bir bakteriden 1.6 milyon bakteri oluşabilir. Koşulların uygunluğu devam ettiği sürece, çoğalma da sürekli olur ⁽¹⁾ (Service 1998, Vural 1999).

Bakteriler, basit ikiye bölünme yoluyla eşeysiz olarak ürerler ve sayıları logaritmik olarak (1, 2, 4, 8, 16...) artar. Logaritmik gelişim, aşağıdaki ifade ile tanımlanır:

$$N = 2^n \cdot N_0$$

Burada N_0 , başlangıç popülasyonunun büyüklüğü, n jenerasyonların sayısı ve N son andaki popülasyon büyüklüğüdür. Jenerasyon süresi, bir çoğalma siklusu (bir hücreden iki hücrenin oluşması) için gerekli olan süre olarak tanımlanır. Bu süre, türden türe büyük farklılık gösterir. Hızlı üreyen bakteriler için in vitro (yapay ortamda) koşullarda jenerasyon süresi, 15-30 dakika iken, in vivo (canlı dokularda) koşullarda bu süre saatlerce sürebilir. Mikroorganizmaların hücre sayıları, jenerasyon süreleri ile doğru orantılı olarak artar. Jenerasyon süresi, doğal olarak ortamın içerdiği besin maddelerinin miktarına da bağlıdır. Mikroorganizmaların gelişimi, sadece besin maddelerinin tedarigi ile değil aynı zamanda uygun çevre koşullarının varlığıyla da ilişkilidir. Bu faktörlerin etkileri, türler arasında farklılık göstermektedir ⁽¹⁾ (Kayser ve ark. 2002, Vural 1999).

(1) <http://www.wsu.edu:8080/~hurlbert/pages/Chap4.html>

2.2. Mikroorganizmaların Tekstiller Üzerinde Etkileri

Mikroorganizmalar, soluduğumuz havada, vücudumuzda, toprakta ve temas ettiğimiz bütün yüzeylerde bulunabilirler. Beslenme kaynağı, yeterli sıcaklık ve nem oranı, gelişmeleri için gerekli olan şartları oluşturur. İnsan vücudunun birçok bölgesinde mikroskopik organizmalar bulunur. Derimiz, sayısız mikroorganizma ile kusatılmıştır ve bunların çoğu deri floramızı ve doğal koruma tabakamızı oluşturur. Aynı zamanda, normal floranın bir üyesi olarak kabul edilen mikroorganizmaların neden olduğu fırsatçı enfeksiyonlar, bazı koşullar altında sık karşılaşılan bir sorundur. Bakteriler, normal floranın en sık rastlanan üyeleridir, özellikle mukozalarda bulunur ve anaerob bakteriler birçok bölgede baskın mikroorganizmalardır. Derimiz, gram-pozitif olarak *Staphylococci* ve farklı *Coryne* bakterileri ile çevrelenmiştir. *Escherichia coli* gibi gram-negatif bakteriler, diskimizde bulunur. Koltuk altlarımız ve genital bölgelerimizin yanı sıra kafa derimiz, yüzümüz, avuç içlerimiz, ayak tabanlarımız, el ve ayak parmaklarımız gibi derimiz üzerinde yüksek nem içeren bölgeler de mikroorganizmalar oldukça uygun koşullar sağlarlar. Bu bölgeler, aynı zamanda tekstiller tarafından da kaplanmıştır. Aktif faaliyet halinde iken vücudumuzdaki bölgesel sıcaklık değişimleri, mikroorganizmaların çoğalmalarını tetikleyen diğer bir unsurdur. Vücutta bakteri ve mantar üremesinde, vücut sıcaklığının yanı sıra, ter bezlerinden salgılanan terin miktarı ve kimyasal içeriği de büyük önem taşır. Vücuttaki ter oluşumu, bakteri ve mantar üremesi ve gelişmesi için ideal koşulları sağlar. İnsan vücudunda tüm vücut yüzeyine dağılmış olarak 2-3 milyon adet ter bezi bulunur ve cilt üzerindeki ter bezi yoğunluğu, cm^2 başına 100-400 adet arası değişir. Salgılanan terin %99'unu su oluştururken, aynı zamanda ter içerisinde sodyum klorür, potasyum, üre ve protein gibi maddeler de bulunur. Vücuttan çıkan sıvı, ilk anda yağlı ve kokusuzdur. Ancak cilt yüzeyindeki bakteri florasında yerleşik halde bulunan bakteriler, insan terini karboksilik asitler, aldehitler ve aminler gibi kötü kokulu bileşiklere (izo valerik asit; ayak kokusunun oluşmasına, amonyak; ter ve vücut kokusunun oluşmasına ve üre de tahris edici kokuların oluşmasına neden olur) dönüştürerek hoş olmayan

kokularin ortaya çıkmasına neden olurlar. rnegin, *Staphylococcus aureus*' un karakteristik vücud kokusu olduğu dsnlen 3-metil-2heksenoik asit olusturduguna inanılmaktadır. Gram-negatif bakteri *Proteus vulgaris*' in ise amonyak olusturmak için üreyi kullandığı bilinmektedir. Aynı zamanda, halılar üzerindeki küfler de koku olusumuna neden olurlar.

Derimiz üzerinde mikroorganizmaların büyümelerini destekleyen nem, sıcaklık ve besin (yağ, protein, seker, ter, üre, deri kalintıları vb.) gibi kosullar, benzer sekilde tekstiller üzerinde de vardır. Bu kosullar, deri ile temas sonucu çok kısa bir giyim süresi sonunda bile mikroorganizmaların tekstil yüzeylerine nüfuz etmesine ve bakterilerin sayısal olarak hızla artmasına olanak sağlar. Birçok durumda hos olmayan kokuların olusumu, aslında kontrolsüz bakteri büyümesinden kaynaklanmaktadır.

Tekstiller zerindeki bakteriyel büyümeye yönelik yapılan güncel alımlarda, yaygın olarak kullanılan tekstil materyallerinin çok yüksek miktarda hastalık yapıcı mikroorganizmalara ev sahipliğı yaptığı görülmüstür. Pamuk gibi doğal liflerin suyu seven (hidrofilik) ve gözenekli yapısı, su, oksijen ve besin maddelerini tutarak bakteriyel büyüme için mükemmel bir ortam sağladığından, sentetik mamllerden daha fazla mikrobiyel saldırıya ve çoğalmaya maruz kalır. Bu durum, mikroorganizmaların biyofilm olusturmasına ve hızla gelişmesine olanak sağlar. Tekstiller üzerinde hızla gelişen mikroorganizmalar, hos olmayan kokuların olusmasına, görüntü ve renk bozukluklarına, irkinleştirici lekeler (perde, halı veya çadırlarda küfler leke olusturur; birçok bakteri kolonisi, isik ve UV radyasyondan korunmak amacıyla normal yıkamayla uzaklaştırılmayan renkli pigmentler üretir), tutum, elastisite, mukavemet gibi fonksiyonel özelliklerde kayba (zellikle pamuk ve yn içerikli ürünlerde), kumasın bozulmasına (bazı mikroorganizmalar, kumaş üzerinde bulunan bitim kimyasalları ile beslenir ve bazı mantarlar ise pamuk veya lateksi sindirebilir) ve kullanım ömrünün azalmasına (zellikle pamuk ve yn içerikli ürünlerde) neden olarak tekstillere zarar verebilir (Service 1998, Studer 1999, Böhringer ve ark. 2000, Lindemann 2000, Chen 2001, Mao ve Murphy 2001, Thiry 2001, Menezes 2002).

Bakteriler, gümüşbalıkçilin veya güvelerin yaptigi gibi bitkisel veya hayvansal lifleri sindiremezler. Dogrudan veya dolayli olarak, liflerin besleyici kismilarindan en iyi sekilde yararlanabilmelerini saglayan enzimler üretirler. Bakterilerin hasara neden olacak miktarlarda bu enzimleri salgilayabilmeleri için çevre kosullarinin (özellikle isi, isik, rutubet, pH, oksijen ve karbondioksit miktarlari) üreme ve gelismelerine uygun olmasi gerekir.

Mikroorganizmalar, yeteri kadar rutubet içermeyen kuru çevrelerde yasayamazlar ve en çok nemli materyaller üzerinde barinirlar. Özellikle nemli yerlerde, ıslak materyallere nazaran daha hizli çoğaldıkları ve daha fazla zarara neden oldukları söylenebilir. Genel olarak bakteriler, mantarlardan daha fazla rutubete gereksinim duyarlar. %80-95 rutubet içeren tekstil materyalleri, anaerobik bakterilerin faaliyetleri için çok uygun bir ortam olustururken, %50-75 rutubet içeren materyallerde daha çok aerobik bakteriler faaliyet gösterir.

Çevre rutubeti %10' un altina düstüğünde, birçok bakteri grubunun hayati faaliyetleri yavaslar ve durur. Buna karsilik, rutubetin daha düşük olduğu yerlerde korunan selüloz esasli kagit ve kitapların mikroorganizmalar tarafından az miktarda da olsa bozulduğu görülür. Tekstil materyalleri üzerinde barinan bakterilerin beslenmesi ve üremesi için en az %10 oranında rutubet içermesi gereklidir. Aynı sekilde mantarların yasaması ve üremesi için de %7 oranında rutubete ihtiyaç vardır. Tekstil materyallerinin içerdigi rutubet miktarı arttikça, üzerlerinde bulunan mikroorganizmaların da arttigi söylenir. Fleming ve Thaysen tarafından yapılan gözlemede, çevre sıcakligi ve diger kosullar aynı kaldigi halde, %10 oranında rutubet içeren 1 gram pamukta 120.000.000 mikroorganizmanın bulunduğu saptanmış ve daha sonra rutubet %20' ye çıkarıldığında mikroorganizma sayısının 1.112.000.000 adede ulastigi görülmüştür.

Genel olarak, mantarların optimum yaşam isilerinin 28°C, bakterilerin ise 37°C civarında olduğu göz önüne alındığında, çevre isisinin mikroorganizmaların yasama, beslenme, üreme ve özellikle enzimatik faaliyetleri üzerinde büyük etkisi olduğu söylenebilir. Örneğin çevre isisi, ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonunu degistirir. Çevre isisinin artması ile ortam reaksiyonu asidik, azalması ile de ortam

reaksiyonu bazik olur. Dogada yaygin olarak bulunan mezofil bakteriler, tekstil materyallerine zarar verdikleri gibi, çogü kez sicakkanlilara patojen etki yaparlar. Yüksek isi ortaminda yasamaya uyum saglamis termofil bakteriler de rutubetli ve kötü sartlarda depolanmis tekstil materyallerinde yanma olayina neden olurlar.

Mikroorganizmalarin, aydinlik ortamlarda etkinliklerini kaybetmelerinden dolayi, tekstil materyallerine zarar vermeleri için her seyden önce ortamın karanlık olması ve aynı zamanda ortamda gerekli isi ve rutubetin bulunması gereklidir.

Mikroorganizmalar, besinlerini organik veya inorganik maddelerden temin ederler. Buldukları ortamda, hazır ve özellikle karisik gıda maddelerinin bir arada olması enzimatik etkilerini hem kolaylastirir hem de artırir.

Mikroorganizmalar, biyolojik respirasyonları için az veya çok oksijene gereksinim duyarlar ve bazı durumlarda tamamen oksijensiz sartlarda gelisebilirler. Mantarlar, mutlak suretle oksijene muhtaçtır. Bu nedenle, tekstil materyallerine zarar veren bazı yüksek mantarlar, miselleri ile liflerin tabakaları arasına bazen de hücre içine kadar girerek oradaki oksijenden faydalanabilir ve sonuç olarak tekstil materyallerinin fiziksel ve kimyasal yapılarının degismesine neden olurlar (Mauersberger 1954, Harmancıoglu 1973).

Viskoziteyi azaltması, fermantasyon ve küf olusturması sonucu mikroorganizmalar, boyama, baskı ve bitim işlemleri gibi üretim süreçlerini de olumsuz yönde etkileyebilirler. Aynı zamanda mikroorganizma gelişimi, insan sağlığı üzerinde olası tehlikelere neden olabilir. Bazı durumlarda mikroorganizmaların gelişmesi, hijyenik ve estetik olan bir materyalin kullanılamaması anlamına gelebilir. Bu nedenle bakteri veya mantarlardan kaynaklanan mikrobiyolojik bozunmalar, nemli çevrelerdeki yaygın sorunlardan biridir ^(1, 2) (Service 1998, Studer 1999, Lindemann 2000, Chen 2001, Thiry 2001, Menezes 2002).

(1) www.resil.com/articles

(2) <http://www.gemsan.com/bulten34.pdf>

Yukarıda belirtilen sorunlara ek olarak, hastalık etkeni olan bakterilerin, kötü koku oluşturan bakterilerin ve küf mantarlarının kumaş yüzeyleri üzerine tutunması sonucunda tekstil materyalleri taşıyıcı olabilmektedir. Bu nedenle, hastane ve otellerde yaygın olarak kullanılan birçok tekstil ürünü, tıbbi amaçlı malzemeler, cerrahi elbiseler, hastane perdeleri, hemşire elbiseleri, yer kaplamaları ve yatak malzemeleri, havlular ve işçi üniformaları gibi giysilerin antimikrobiyel işlev kazanması gereklidir (Asker 1989, Sun ve Xu 1998, Studer 1999, Lindemann 2000, Hart 2001, Thiry 2001, Menezes 2002).

Bakteri, maya ve mantarların insan vücudu ve tekstiller üzerindeki etkileri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Mikroorganizmalar ve etkileri

Mikroorganizma türü		İnsan vücuduna etkileri		Tekstillere etkileri		
		Koku		Çorap	İç giyim	Pantolon
Bakteri	<i>Staphylococcus aureus</i> (Patojenik)	+	Akut irin, toksik sok, endokardit, irin ve apse oluşumu, fibrin pıhtılaşması, ateşli enfeksiyonlar	+	+	
	<i>Staphylococcus epidermidis</i> (Az patojenik)	+	Cerrahi yara enfeksiyonları, vücut kokusu			
	<i>Bacillus subtilis</i> (Genellikle patojenik değil)		Göz enfeksiyonu (Konjonktiv)	+	+	+
	<i>Escherichia coli</i> (Az patojenik)	+	Ülser, idrar yolları enfeksiyonu	+	+	+
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Patojenik)		Yara ve yanık, akciğer, orta kulak ve çoklu enfeksiyonlar		+	+
	<i>Proteus vulgaris</i> (Az patojenik)			+		
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (Patojenik)	+	Zatürre ve idrar yolları enfeksiyonu		+	+
Maya	<i>Candida albicans</i>		Agzda mantar oluşumu, çocuk bezi kızarıklığı	+	+	
Küf	<i>Trichophyton interdigitale</i>		Atletik ayak enfeksiyonu	+		
	<i>Aspergillus niger</i>		Halsizlik, renk bozulması	+	+	

Kaynak: Rowell ve Young, Modified Cellulosics, 1978, 361 p.

2.3. Antimikrobiyel Tekstil Uygulamaları

Tekstil materyalleri, mikroorganizmaların yüzeye tutunmasına, taşınmasına ve bunlardan kaynaklanan hastalıkların iletilmesine neden olduğundan özellikle tıbbi ve hijyenik alanda kullanılmaları durumunda, antimikrobiyel fonksiyonlara sahip olmalıdır. Tekstillerdeki bakteriyel büyüme üzerine yapılan çalışmalarda, yaygın olarak kullanılan tekstil materyallerinin çok sayıda patojen mikroorganizmaya ev sahipliği yaptığı görülmüştür ve aynı zamanda hastane personelinin ellerinden veya giysilerinden metisiline dirençli *Staphylococcus aureus* (MRSA)' un bulması sonucu hasta enfeksiyonlarının yayıldığı belirlenmiştir.

Tekstiller üzerine yerleşen ve burada hızla üreyen mikroorganizmalar, hem tekstil ürününe hem de kullanıcının sağlığına zarar verirler. Bu durum, özellikle hastane, otel, okul ve halka açık yerlerde ciddi sorunların ortaya çıkmasına neden olabilir. Bununla birlikte, bakterileri yok etme tehlikesi nedeniyle günlük kıyafetlerimizde antimikrobiyel özellikte giysiler kullanmamız önerilmemektedir. Antimikrobiyel tekstiller, kesinlikle özel bir pazar grubu için uygundur (Thiry 2001).

Tekstillere uygulanan antimikrobiyel işlemler, insan sağlığına zararlı bakteri, mantar ve diğer mikroorganizmaların tekstil yüzeylerinde yerleşmelerini veya çoğalmalarını önlemek amacıyla yapılır. Antimikrobiyel tekstiller, antimikrobiyel maddenin lif çekimi sırasında eklenerek polimer yapı içerisine hapsedilmesi veya bitim işlemleri yardımıyla tekstil materyaline aktarılması ile elde edilirler.

Tekstillerde antimikrobiyel kimyasalların kullanımı, antik çağlara kadar uzanmaktadır. Mısır, Yunan, Roma ve Pers medeniyetleri, çok çeşitli antimikrobiyel kimyasallar kullanarak tıbbi tekstiller geliştirmişlerdir. 1935 yılında Alman bilim adamı Domagk' in kватerner amonyum tuzu esaslı bir antimikrobiyel kimyasal geliştirmesini takiben bu konuyla ilgili çalışmalarda artış gözlenmiştir. I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar, antimikrobiyel işlem görmüş üniformaların ikincil yara enfeksiyonlarını azalttığını keşfetmişlerdir. Farklı mikroorganizmalarla kontamine edilmiş materyallerle ilgili araştırmaların sonucu olarak, 1940' li yılların başlarında tekstillere antibakteriyel kimyasallar uygulanmaya başlanmıştır. II. Dünya Savaşı

sirasinda ise, yaygin olarak pamuklu kumaslardan yapilan çadırlar, musambalar ve kamyon örtülerinin kullanimi özellikle Güney Pasifik Bölgesi' nde büyük bir sorun yaratmistir. Bu nedenle Amerikan Ordusu, tropikal ve yari tropikal bölgelerde kullanılan tekstillerden izole edilen mantar, bakteri, maya ve algler ile ilgili veriler toplamis ve klorlanmis vakslar, bakir ve antimon tuzlarinin karisimlarini askeri kumaslara uygulamistir. II. Dünya Savasi sonrasi ve 1950' lerin sonlarında, 8-hidroksikuinolin tuzlari, bakir naftalat, bakir amonyum florid ve klorlanmis fenoller gibi bilesikler pamuklu kumaslarda fungisid olarak kullanilmistir. Daha sonraki yillarda, tekstillere ve kullanicilarina karsi mikrobiyel saldirinin önlenmesi, tüketici ve üreticiler açısından artan bir önem kazanmistir. Günümüzde, antimikrobiyel kimyasallar ile islem gören tekstil materyalleri birçok alanda kullanilmakla birlikte, güncel uygulamalar özellikle tibbi, hijyen ve estetik amaçli yapilmaktadir (Hall 1978, Rowell ve Young 1978, Ramachandran ve ark. 2004).

Daha önce degindigimiz mikroorganizmalarin tekstiller üzerinde olusturdugu sorunlar nedeniyle, tekstil terbiyesi alaninda çalisan arastirmacilar antimikrobiyel islemler üzerine yogunlasmistir. Bu çalismalarda, bakteri ve diger mikroorganizmalari öldüren veya üremelerini engelleyen kimyasal maddelerin tekstil yüzeylerine aktarilmasi amaçlanmis ve bu konuda basari saglanmistir.

Antimikrobiyel uygulamalar, tekstil materyallerinde zarara neden olan bakteri ve mantarlara karsi ürünün korunmasindan daha çok kullanıcı ve tüketicilerin korunmasına yöneliktir. Bu alanda kullanılan tekstilleri,

➤ Hastanelerde ve halka açık kurumlarda sorun yaratan hastalik yapici ve/veya parazitik mikroorganizmalarin büyümelerini baskilayan veya onlari öldüren tibbi islem görmüs tekstiller

➤ Deri ve buna bagli enfeksiyonlari engelleyen hijyenik olarak modifiye edilmiş tekstiller

➤ Vücut terinde bulunan ve koku olusumuna neden olan bakterileri baskilayan veya öldüren estetik amaçli islem görmüs tekstiller seklinde siniflandirabiliriz.

Sonuç olarak, antimikrobiyel uygulamalar çeşitli endüstri alanlarında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tekstillere yönelik çalışmalar ise, son yıllarda giderek önem kazanmıştır. Günümüzde mikroorganizmaları yok etmede kullanılan ve çoğu uygulamada insan ve çevreye karşı toksik olabilen birçok yöntem vardır. Bu nedenle tekstil endüstrisinde kullanılacak bir antimikrobiyel uygulama, sadece mikroorganizmaları öldürmekle kalmamalı, aynı zamanda insan ve çevre bakımından güvenli olmalı, tekstil materyalinin diğer özelliklerini eksi yönde etkilememelidir (Rowell ve Young 1978, Baser 1995, Seong 1999, Böhringer ve ark.2000, Lindemann 2000, Thiry 2001, Menezes 2002).

Antimikrobiyel işlemlerin diğer bir amacı, tekstilleri mikroorganizmaların özellikle de mantarların zararlarından korumaktır. Bu nedenle üniformalar, çadırlar, koruyucu tekstiller, teknik tekstiller, jeo tekstiller ve daha sonra perdeler, dösemeler ve banyo takımları gibi ev tekstilleri, antimikrobiyel kimyasal maddeler kullanılarak bitim işlemine tabi tutulurlar. Günümüzde bitim işlemi uygulamaları dış giyim, sağlık, spor ve günlük giysileri de içine alacak şekilde kullanım alanını genişletmiştir. Antimikrobiyel bitim işlemlerindeki yeni teknolojiler, dokusuz yüzey sektöründe özellikle tıbbi tekstil uygulamalarında başarıyla kullanılmaktadır. Aynı zamanda, antimikrobiyel özelliklere sahip olacak şekilde üretilen tekstil lifleri tek başlarına veya diğer lifler ile karışım halinde kullanılmaktadır. Bu lifler, sadece ilaç, sağlık ve tıbbi uygulamalarda değil aynı zamanda günlük kullanım ve teknik tekstil materyallerinin üretimlerinde de kullanılmakta olup gıda, ilaç, otomotiv ve ayakkabı endüstrilerini kapsayacak biçimde geniş uygulama alanları bulmuştur (Böhringer ve ark.2000, Ramachandran ve ark. 2004).

2.3.1. Antimikrobiyel Tekstil Lifleri

Terbiye ve bitim işlemleri ile antimikrobiyel maddelerin kimyasal veya fiziksel yöntemler kullanılarak lif veya kumas üzerinde olusturulması sonucu, tekstillere kolaylıkla antimikrobiyel özellikler kazandırılabilir. Bu işlemler sırasında, antimikrobiyel maddenin tekstil materyaline aktarılabilmesi için suda çözünür yapıda olması, yapılan işlemin yıkama dayanımını azalttığından dolayı buradaki en önemli nokta, işlemin yıkamaya karşı dayanımı olmalıdır. Bununla birlikte antimikrobiyel maddeler, herhangi bir kovalent bağ oluşturmaksizin materyale aktarıldıysa, belirli bir zaman sonra veya yıkama etkisiyle tamamen yapıdan uzaklaşacaktır. Sonuç olarak, antimikrobiyel bitim işlemlerinin belirli yıkamalardan sonra etkinliklerini kaybetmeleri, sorunun tam olarak giderilmesini engellemiştir.

Yukarıda belirtilen sorunlardan dolayı, lif üretimi sırasında antimikrobiyel kimyasalların eklenmesiyle antimikrobiyel özelliğe sahip lifler üretilmeye başlanmıştır. Bu yöntemin en büyük avantajı, elde edilen antimikrobiyel korumanın dayanıklı olmasıdır. Aynı zamanda, bu özelliğe sahip liflerde belirli bir zamandan sonra antimikrobiyel özelliğin kaybolması gibi bir sorun da söz konusu değildir. Böylece, terbiye ve bitim işlemleri ile elde edilenden çok daha kalıcı ve tekrar gerektirmeyen antimikrobiyel etki sağlanmaktadır.

Antimikrobiyel lifler, en çok tıp, koruyucu sağlık ve hijyen sektörlerinde kullanılmaktadır. Hastalık yapan mikroorganizmaların en son istenecekleri yerler hiç şüphesiz ki hastanelerdir. Bu alanlarda kullanılacak liflerin toksik, alerjik ve kanserojenik olmaması gereklidir. Ayrıca fiziksel ve kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişim olmaksizin sterilize edilmelidir ⁽¹⁾. Son zamanlarda bakteriyostatik lifler ve iplikler, özellikle çok sayıda polyester, akrilik ve viskon liflerinin üretildiği Japonya' da görülmekte olup üretimleri hızla artmaktadır. Bu liflerin çoğu, gümüş, bakır ve çinko metal kompleks esaslı antimikrobiyel kimyasal maddeler içermektedir (Baser 1995).

(1) <http://www.gemsan.com/bulten34.pdf>

Lif çekim teknolojisinde antimikrobiyel madde, düzeden geçirilmeden önce polimer veya lif çekim çözeltisi içerisine eklenir. Antimikrobiyel maddenin özellikleri lif çekim koşulları (partikül çapı, ısı ve kimyasal dayanımı, polimerle herhangi bir etkileşimlerinin olmaması) ile uyumlu olmalıdır. Antimikrobiyel maddenin çekim adımında eklenmesiyle üretilen liflerin antimikrobiyel etkinlikleri daha uzun süreli olmakta, bazı liflerde bu özellik ürünün kullanım ömrü boyunca korunmaktadır.

Sentetik veya rejenere liflere antimikrobiyel özellikler kazandırmak için organik veya inorganik katkı maddelerinin eklenmesi, pratikte yaygın bir şekilde yapılmakta ve birçok antimikrobiyel lifte kalıcı veya yarı kalıcı organik moleküller kullanılmaktadır. Aşağıda belirtilen üretim aşamalarında, çeşitli antimikrobiyel kimyasal maddeler eklenerek liflere bu özellikler kazandırılabilir:

- Polimerizasyon reaksiyonu sırasında polimer modifikasyonu
- Çekim işlemi sırasında özel bileşiklerin eklenmesi
- Lifin son işlemleri

Polimer modifikasyonunun kullanımı, antimikrobiyel lif elde edilmesinde uygulanabilir olmasına karşın, özel polimerizasyon tesisleri gerektirdiğinden pahalıdır. Kimyasal maddelerin lif içerisinde veya üzerinde çözünmesi, uygulanan kimyasal yöntemlerden biridir. Çözünme, akrilik, poliamid, polivinilklorid, selüloz asetat, polipropilen ve polietilen gibi sentetik ya da rejenere lifler için kuru veya yaş çekim banyosuna kimyasal maddelerin eklenerek kimyasal modifikasyonla veya doğal ve sentetik liflerin çözelti ile emdirilmesiyle başarılır. Selülozik lifler, yüzeyde karboksilik ve sülfonik asit grupları oluşturup daha sonra katyonik germisidlerle işlem yapılması temeline dayanan farklı bir strateji kullanılarak modifiye edilirler.

Genel olarak, antimikrobiyel lif elde edilirken çözücü içine antimikrobiyel madde ilavesi yapılır ve çözülme tamamlandıktan sonra sürekli karıştırılarak homojenlik sağlanır. Çözelti, düzelerden püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır ve lif elde edilir. Poliester ve poliamid lif üretiminde yüksek çekim sıcaklığı gerektiğinden lif adımında antimikrobiyel madde ilavesi yapmak zordur ve kullanılacak antimikrobiyel maddenin bu sıcaklıklara dayanması gerekir.

Kullanılan antimikrobiyel madde miktarı, hedeflenen mikroorganizmalara, ürünün tüketim süresine, ürünün kompozisyonuna ve istenen fonksiyonlara bağlı olarak %15 ile %100 arasında olmaktadır.

Life eklenen kimyasalın antimikrobiyel etkinliği ve dayanıklılığı:

- Çözünürlüğe veya dispers olabilirliğe bağlı olarak, lif içerisindeki aktif madde konsantrasyonu
- Adisyon fazı veya lifin termofiksaj adımı sırasında aktif maddenin termal stabilitesi
- Lif ve aktif madde arasındaki kimyasal bağların stabilitesi
- Solvent ve/veya deterjanlara dayanım
- Lifin içerisinden yüzeye migrasyon kapasitesi
- Toksikite ve işlem maliyeti gibi faktörlere bağlı olarak değişir ^(1, 2) (Böhringer ve ark.2000, Lindemann 2000, Thiry 2001, Menezes 2002).

Antimikrobiyel liflerden elde edilen ürünlerin performansı, lif tipi ve kullanılan karışım oranları, diğer bileşenlerin varlığı (binder madde gibi), üretim yöntemi, kullanım şartları (ıslak ve kuru tekrarlı yıkamalar veya durulamalar gibi), farklı temizleme kimyasallarının kullanımı gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir.

Antimikrobiyel lifler, günümüzde dokusuz yüzey ürünlerinde olduğu kadar konvansiyonel tekstillerin üretiminde de kullanılmaktadır. Konvansiyonel tekstillerde antimikrobiyel lifler, çoraplarda, iç çamasırlarında, spor giysilerde, ayakkabı astarlarında, halılarda ve banyo döşemelerinde kullanılırken dokusuz yüzey uygulamalarında temizlik bezleri, yatak malzemeleri, filtreler, ayakkabı ve kişisel hijyen amaçlı ürünlerde kullanılmaktadır ^(1, 2).

Son zamanlarda, fiziksel olarak yüzeyleri modifiye edilmiş ve herhangi bir antimikrobiyel katkı maddesi içermeyen pseudo-antimikrobiyel etkiye sahip hidrofobik lifler geliştirilmiştir (Mucha ve ark. 2002).

(1) <http://www.resil.com/articles>

(2) www.bttg.co.uk

Antimikrobiyel lif üretiminde en çok triklosan, kitosan ve basta gümüş, bakır ve çinko olmak üzere çeşitli metal iyonları kullanılmaktadır. Çizelge 2.3.' de, antimikrobiyel amaçlı kullanılan lifler ve üreticileri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Antimikrobiyel lif üreticileri ve lif özellikleri

Firma	Ürün adı	Ürün özellikleri
Akzo Nobel, Hollanda	Diolen Bactekiller ®	Poliester (metal iyonları içeren zeolit)
American Fibers, A.B.D.	Innova ®	Poliiolefin (triklosan)
Asahi Chemical, Japonya	Cashmilon ®	Akrilik (metal iyonları)
Asahi Chemical, Japonya	Deogreen®	Akrilik (metal iyonları)
Courtaulds, İngiltere	Amicor ®	Akrilik (triklosan)
Courtaulds, İngiltere	Courtek M ®	Akrilik
Crespi, İtalya	Actiguard ®	Poliiolefin (tiyokarboksilik asit-metilester)
Daiwabo, Japonya	Deometafi ®	Viskon
Dupont, A.B.D.	MicroFree ®	Poliamid (gümüş, bakır oksit ve çinko silikat)
Fiber Technology, A.B.D.	Salus ®	Poliiolefin (triklosan)
Foss, A.B.D.	FossFibre ®	Poliester (gümüş)
Fujiibo Holdings Inc., Japonya	Chitopoly ®	Polinozik ve kitosan (gümüş veya zirkonyum zeolit, kitosan)
Hoechst-Celanese, Almanya	Microsafe AM ®	Asetat (triklosan)
Kanebo, Japonya	Bactekiller ®	Poliamid (gümüş-bakır zeolit)
Kanebo, Japonya	Liverfresh ®	Poliamid (zeolit ve gümüş)
Kanebo, Japonya	Lufnen VA ®	Modakrilik
Milliken, A.B.D.	Novaron ®	(gümüş-zirkonyum fosfat)
Montefibre, İtalya	Terital Saniwear ®	Poliester (gümüş)
Montefibre, İtalya	Leacril Saniwear ®	Akrilik (gümüş)
Moplefan, İtalya	Meraklon SR-AB ®	Polipropilen
Noble, A.B.D.	X-Static ®	Poliamid ve poliester (gümüş)
Novaceta, İngiltere	Silfresh ®	Asetat (triklosan)
Rhovyl, Fransa	Rhovyl AS ®	Polivinilklorür lifi, (triklosan)
Swicofil AG, İtalya	Crabyon ®	Viskon (kitosan)
Sterling, A.B.D.	Bio-Fresh ®	Akrilik (triklosan)
Toho Rayon, Japonya	Sunkrone ®	Viskon
Unifi, A.B.D.	A.M.Y. ®	Poliester (gümüş seramik)

Kaynaklar: <http://centrum.vslib.cz>, www.aegisenv.com, www.agion-tech.com, www.amicor.co.uk, www.avecia.com, www.bio-shield.com, www.cibasc.com, www.clariant.com, www.daiwabo.co.jp, www.fossmfg.com, www.fujiibo.co.jp, www.halosource.com, www.lenzing.com, www.microban.com, www.montefibre.it, www.rohmhaas.com, www.sterlingfibers.com, www.ultra-fresh.com.

2.3.2. Antimikrobiyel Bitim İşlemleri

Birçok tekstil ürününe yapılan mikrobiyel saldırıların, çok sık yıkamalar sonucunda bile (kaynama sıcaklığında yapılan yıkamalar hariç) engellenemediği bilindiğinden, günümüzde çok çeşitli antimikrobiyel bitim kimyasalları geliştirilmiştir.

Antimikrobiyel bitim işlemlerinde, çektirme, emdirme, vakumla aplikasyon, maksimum flotte aplikasyonu, aktarma, püskürtme, köpükle aplikasyon ve kaplama yöntemlerinden birinin yardımıyla tekstil ürününe antimikrobiyel maddeler aktararak mikroorganizmaların etkinlikleri durdurulur. Emdirme, püskürtme ve kaplama işlemleri, sanayide en yaygın kullanılan antibakteriyel kimyasal aplikasyon yöntemleridir. Aynı zamanda parti boyamalarında lif içerisine antimikrobiyel maddenin daha iyi penetre olabileceği varsayımı ve böylece işlem kalıcılığının geliştirilmesi amacı ile boyama işlemi sırasında da antimikrobiyel madde çözeltiye eklenebilir. Halojenleştirilmiş salisilik asit, anilidler, organotin bileşikler, kuarterner amonyum bileşikler, organosilikon kuarterner amonyum tuzları ve kuarterner amonyum sülfonamid türevleri gibi organik esaslı bileşikler, bitim işlemlerinde en çok kullanılan antimikrobiyel maddelerdir (Yang 2000, Seventekin ve ark. 2001).

Antimikrobiyel bitim işlemlerinin aşağıdaki amaçları gerçekleştirmesi önemlidir:

- Patojenik mikroorganizmaların neden olduğu çapraz enfeksiyonları önlemek
- Mikroorganizmaların saldırılarını kontrol etmek
- Patojenlerin taşınması ve yayılmasını önlemek
- Mikroorganizmaların oluşum tekrarını önemli ölçüde sınırlandırmak
- Tekstil ürünlerini lekelenme, renk değişimi, solma ve kalite kayıplarından korumak
- Terin mikrobiyel bozunmasının sonucu ortaya çıkan koku oluşumunu azaltmak
- Mikrobiyel lif bozunmasının sonucu oluşan performans özelliklerindeki kayıpları önlemek (Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002, Holme 2002, Ramachandran ve ark. 2004).

Çizelge 2.4.' de antimikrobiyel bitim işlemlerinin baslıca kullanım alanları listelenmiştir.

Çizelge 2.4. Antimikrobiyel bitim işlemi görmüş tekstiller ve uygulama alanları

Tip	Günlük giysiler	Açık Hava	Teknoloji	Ev tekstilleri
Destek çorapları	Ayakkabılar	Ceketler	Duvar askıları	Perdeler
Yastıklar İdrar tutucular	Çoraplar Tisörtler	Çadırlar Üniformalar	Çati kaplamaları Jeotekstiller	Örtüler Kumaslar
Antidekubitus parçalar	Takim kitleri	Koruyucu giysiler	Baca filtreleri	Banyo paspasları
Yatak dolgu materyalleri	Kosu giysileri	Sentetik çimler	Otomobil dösemeleri	İç çamasırları
Implantlar ve cerrahi sargılar		Güneslikler	Dis cephe astarları	Halılar

Kaynaklar: Mucha ve ark. Antimicrobial Finishes and Modifications, 2002, s.148-151.

Tekstillere uygulanan antimikrobiyel işlemler ile tekstil materyalinin mikroorganizmalar tarafından oluşacak olumsuz etkilerden korunmasını ve böylece performans özelliklerinin kalıcılığını sağlamak amaçlanmaktadır. Mikroorganizmaların üremesi için elverişli olan zemine uygulanan antibakteriyel işlemler ile mikroorganizmaların gelişmeleri önlenerek koruyucu etki sağlanır. Hem bakteriler hem de mantarlara karşı etkili olan antimikrobiyel bitim işlemleri yardımıyla ter, kati yağlar ve sabun kalıntılarının, bakteri ve mantarlar tarafından bozunması önlenir. Böylece rahatsız edici ter kokusu, çürüme ve küf kokuları ortaya çıkmaz. Düşük mikrobiyel dayanıma sahip olduğundan ve insan vücuduna zarar verme olasılığından dolayı, pamuklu kumaslara antimikrobiyel bitim işlem yapılması gereklidir. Jeotekstiller, üniformalar, tenteler ve teknik tekstiller, çati kaplamaları, dis cephe astarları ve duvar kagıtlarının hepsine antimikrobiyel maddeler kullanılarak bitim işlemi yapılır. Perdeler, örtüler, banyo paspasları gibi ev tekstillerine de benzer şekilde bitim işlemi uygulanır. Dis giyim, sağlık ve spor amaçlı kullanılan tekstillerin gelişimine bağlı olarak patojenik mikroorganizmaların taşınmasının-yayılmasının önlenmesi ve koku kontrol-deodorantlama kapsamında iki yeni fonksiyonel özellik daha ortaya çıkmıştır. Deodorantlama etkisi, tekstil üzerindeki terin mikrobiyel bozunmasının önlenmesini içerir. Böylece koku

maddesinin serbest kalması engellenir. Tekstil ürünleri genel olarak terlemenin oluştuğu ve doğrudan deriyle temas eden bölgelerde giyildiğinden buralarda mikroorganizmaların yok edilmesi gerekli değildir; bununla birlikte terlemeyi önlemek için metabolik özelliklerinin engellenmesi yeterlidir.

Tüm anlatılanlarla birlikte tekstillere uygulanan bitim işleminin yararlarını kısaca özetlersek:

- Kumaşlara tazelik kazandırır
- Mikroorganizmaların neden olduğu kokuları yok eder
- Mikrobiyel büyümenin neden olduğu lekeleri kontrol eder
- Mikroorganizmaların büyümesini kontrol ederek tekstilin kullanım ömrünü uzatır
- Birçok tekstil materyalinin tutumunu iyileştirir
- Deri tahrişi ve deri hastalıklarının oluşumunu önler (Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002, Holme 2002, Menezes 2002, Ramachandran ve ark. 2004).

2.3.3. Antimikrobiyel Maddeler

Antimikrobiyel madde, bakteri, küf, maya ve mantar gibi mikroorganizmaları öldüren (bakterisid) veya büyüme, çoğalma veya etkinliklerini engelleyen (bakteriyostatik) doğal, sentetik veya yarı sentetik kimyasal olarak tanımlanabilir. Tekstillere antimikrobiyel özellik kazandırmak için pratikte her sınıftan kimyasal bileşik kullanılabilir. Günümüzde, EPA (U.S.A. Environmental Protection Agency-A.B.D. Çevre Koruma Ajansı) tarafından formülasyonları tescillenmiş 5.000' in üzerinde hem bakteri hem de mantarlara karşı güçlü etkinlik gösteren antimikrobiyel kimyasal madde olmasına karşın, bütün mikroorganizmalara karşı aynı derecede etkin kimyasal maddelerin sayısı oldukça azdır ⁽¹⁾ (Service 1998, Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002).

(1) www.vanson.com

Antimikrobiyel maddeler, mikroorganizmalara karsi materyallerin korunmasi ve saklanmasi amaciyla binlerce yildir kullanilmaktadir. Eski Misirlilar, mumya sargilarini korumak için baharat, inorganik tuzlar ve otlar kullanmislardir. 3.000 yil önce Persler, tekstil materyallerinde gümüs kullanarak antibakteriyel tıbbi tekstiller geliştirmislerdir. Yine Romalilar, sargi bezlerinde kullandıkları gümüse antimikrobiyel özelliginden dolayı "sihirli iyilestirici" demislerdir. Büyük Cyrus, savasa giden askerlerinin yanlarında sadece temiz ve güvenli su içmelerini sağlayacak gümüs taslar almalarına izin vermistir. Eski Yunanlılar, yumusakçaların ve mikroorganizmaların neden olduğu kirlenmeleri ve tortu olusumlarını azaltmak için kayıklarının alt kısımlarına bakir paneller yerlestirmislerdir.

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

Tekstillere uygulanan antimikrobiyel maddelerin çoğunun, daha önce gıda ve kozmetik sektöründe kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin, tekstil bitim işlemlerindeki uygulamalar kozmetik endüstrisine göre daha düşük konsantrasyonlarda yapılmaktadır. Bu maddeler, toksikolojik bakımdan güvenli olup test edilerek kullanılmaktadır ⁽³⁾ (Service 1998, Seong ve ark. 1999, Bohringer 2000, Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002).

(1) <http://www.gemsan.com/bulten34.pdf>

(2) <http://www.x-staticfiber.com/SalesGuide.pdf>

(3) <http://www.resil.com/articles>

Kozmetik sanayinde ter önleyici, güzel koku yayma, kötü kokuları maskeleye ve azaltma amaçlı olarak antibakteriyel kimyasal maddeler etkili şekilde kullanılmaktadır. Bu maddeler, terde bulunan yağları parçalayıp düşük molekül ağırlığa sahip yağ asitlerini oluşturan bakterileri kontrol eder. Ter kokusunun kontrolü için aynı teknoloji yardımıyla tekstil endüstrisinde de antibakteriyel kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte antibakteriyel kimyasal maddeler, insan derisine de saldırabildiğinden tekstil uygulamalarında bu tür kimyasalların kullanımına sınırlı sayıda izin verilmiştir (Hasebe ve ark. 2001).

1935 yılında Domagk, kuarterner amonyum tuzu esasına dayanan önemli bir antimikrobiyel madde sınıfı geliştirmiştir. Daha sonraki yıllarda, tekstillere ve kullanıcılarına karşı mikrobiyel saldırıların önlenmesi, tüketici ve üreticiler açısından artan bir önem kazanmıştır. Başlangıçta yapılan ilk çalışmalar, inorganik bileşikler (bakır ve diğer organometalik tuzlar) üzerine olmuştur. Daha sonra, polihalojenlenmiş fenoller ve onların esterleri ve bisfenoller gibi organik bileşikler kullanılmıştır. Selülozik kumaşlara mikrobiyel direnç kazandırmak için başlangıçta kadmiyum, bakır, krom, civa, kalay ve çinko tuzları veya organometalik bileşikler, fenoller ve farklı fenol türevleri, amonyum veya fosfor bileşikleri, amino-formaldehit bileşikleri, katran ve farklı katran türevleri kullanılmıştır. Organo metalikler, fenoller, kuarterner amonyum tuzları ve organo silikonlar, tekstiller için önemli antimikrobiyel kimyasal sınıflarıdır. Birinci nesil antimikrobiyel kimyasallar olarak bakır naftalat, bakır 8-kuinolinat, feniciva trimetil amonyum laktat, tributil kalayoksit, diklorfen, iyodo propinil butil karbamat ve diiodometil p-sülfon kullanılmasına karşın bu kimyasalların çoğunun kullanımı sınırlandırılmıştır. Ağır metal tuzları, toksik olmaları ve çevre etkilerinden dolayı tercih edilmezler. Diklorfenler, toksikolojik etkilerinden dolayı bu tür uygulamalar için uygun değildir. Aynı zamanda, bu antimikrobiyel kimyasalların çoğunun kalıcılığı çok zayıftır. Kumaşlar tarafından absorbe edilen polihexametilen biguanid, kumaşlara kovalent bağlarla bağlanan silil kuarterner amonyum tuzları ve hipoklorit ile etkinleşen hidantoin, diğer bitim reçineleri ile birlikte kumaşa emdirilen klorfenol eterler ve organo kalay bileşikleri, lif üretiminde kullanılan gümüş ve gümüş zeolitler, çinko silikatlar, antimikrobiyel lif

üretiminde kullanılan kitosan, son geliştirilen antimikrobiyel kimyasallardır. Konuya ilişkin son yaklaşımlar, pamuklu kumaşların boyanmasında kullanılan ve antimikrobiyel kimyasallar içeren reaktif boyaların sentezlenmesi üzerinedir (Service 1998, Seong ve ark. 1999, Lindemann 2000, Mucha ve ark. 2002).

Çizelge 2.5.' de, ticari olarak kullanılan formülasyonlar listelenmiştir.

Çizelge 2.5. Tekstillere antimikrobiyel özellik kazandırmada kullanılan kimyasallar

Tip	Örnek
Alkoller	
Aldehitler	Glutaraldehit, formaldehit, formaldehit yayan ajanlar, o-fitalaldehit
Aminler, amidler, anilidinler	Heksetidin, sülfanil amid
Antibiyotikler	Neomisin sülfat
Anyonik gruplara sahip heteroçiklik bileşikler	Arilamido-metilen-8-hidroksikuinolin
Biguanidinler	Klorheksidin, aleksidin, polimerik biguanidinler
Kuaterner amonyum bileşikleri	Kuaterner amonyum tuzu içeren organik silikon, oktadesildimetil (3-trimetiloksipropil) amonyum klorit, kuaterner amonyum tuzu, didesildimetil amonyum klorit, heksadesilpiridiyum klorit, setildimetilbenzil amonyum klorit, polioksialkiltrialkil amonyum klorit
Halojen yayan ajanlar	Klorin yayan ajanlar, iyodin ve iyodoforlar
Fenoller ve tiyofenoller	Halojenlenmiş difenil eterler (triklosan), halofenolikler ve bisfenol bileşikleri, heksaklorofen, biozol, timol, alkilenbisfenol sodyum tuzu
Metal bileşikleri	Gümüş, gümüş nitrat, , gümüş silikat, sodyum silikat, alüminyum silikat, gümüş sülfat, çinko, bakır
Nitrofuranlar	B-(5-nitro-2-furil) akrolen, tetrahidrofuran
Organometallikler	Civalanmış alil s- triazin
Peroksijenler	Hidrojen peroksit, perasetik asit
Üre ve üre bileşikleri	
Zeolitler	Gümüş zeolit
Çeşitli bileşikler	Klorofil, kitosan, plopolis, hinokiçiol

Kaynaklar: McDonnells ve Russell, Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance, 1999, s. 147-179.

Rowell ve Young. Modified Cellulosics, 1978, s. 361.

Böhringer ve ark., Antimicrobial Textiles, 2000, s. 12-26.

Çizelge 2.6.' da, ticari olarak kullanılan antimikrobiyel bitim kimyasalları listelenmiştir.

Çizelge 2.6. Ticari olarak kullanılan antimikrobiyel bitim kimyasalları

Firma	Ürün adı	Ürün özellikleri
Aegis, A.B.D.	Microbe-Shield ®	Kuaterner silikon
Agion, A.B.D.	Agion ®	Gümüş zeolit kompleksi
Avecia, İngiltere	Reputex 20 ®	Poliheksametilen biguanid hidroklorit
Bayer, Almanya	Preventol ®	Tebukonazol
Bayer, Almanya	Solbrol ®	Para-hidroksi-benzoat esterleri/parabenler
Bioshield, A.B.D.	Bioshield ®	Kuaterner silikon
Ciba, İsviçre	Irgaguard ®	Triklosan
Ciba, İsviçre	Tinosan AM ®	Triklosan
Clariant, İsviçre	Sanitized ®	Triklosan (5-klor-2-(2,4-diklorfenoksi)-fenol ve 2-N-oktil-izotiazolin-3-one.)
Daiwa, Japonya	Hyfresh Range ®	Üçlü amonyum tuzları
Dow Corning, İngiltere	Q-5700 ®	Silan içerikli kuaterner amin
Foss, A.B.D.	FossFibre ®	Gümüş zeolit kompleksi
Kanebo, Japonya	Bactekiller ®	Gümüş-bakir veya gümüş-çinko zeolit
Kuray, Japonya	Sanitan ®	Tersiyer amonyum tuzları
Microban, A.B.D.	Microban ®	Triklosan
Morton, A.B.D.	Bio-Pruf ®	Gümüş iyonları
Nisshinbo, Japonya	Peach fresh ®	Üçlü amonyum tuzları
Rohm Et Haas, A.B.D.	Kathon ®	Metilkloroisotiazolinon ve metilisotiazolinon
Rudolf, Almanya	Ruco-bac MED ®	Triklosan
Sanitized AG, İsviçre	Sanitized ve Actigard ®	Halojenlenmiş fenoksi türevi ve isotiazolinon bileşiği
Thomson, Kanada	Ultra-Fresh ®	Triklosan, diiyodometil p-tolilsülfon, izotiazolonlar, kuaterner amonyum bileşikleri
Toyobo, Japonya	Biosil ®	Tersiyer amonyum bileşikleri içeren organik silikonlar
Vanson, A.B.D.	Halosource N-halamine ®	Klorin
Zeneca, İsviçre	Reputex 20 ®	Poli heksametilen biguanid hidroklorit
Zeneca, İsviçre	Vantocil IB ®	Poli heksametilen biguanid hidroklorit

Kaynaklar: www.aegisenv.com, www.agion-tech.com, www.amicor.co.uk, www.avecia.com, www.bayer.com, www.bio-shield.com, www.cibasc.com, www.clariant.com, www.daiwabo.co.jp, www.fossmfg.com, www.fujibo.co.jp, www.gemsan.com, www.halosource.com, www.lenzing.com, www.microban.com, www.montefibre.it, www.resil.com, www.rohmhaas.com, www.ultra-fresh.com.

2.3.4. Antimikrobiyel Kimyasallar ve Bitim İşlemleri için Önemli Gereksinimler

Antimikrobiyel kimyasallardan ve bitim işlemlerinden en iyi faydayı sağlamak amacıyla aşağıdaki gereksinimler karşılanmalıdır.

- Mikroorganizmalara karşı geniş aralıkta kullanım süresi boyunca etkili olma
- İstenmeyen mikroorganizmalara karşı seçici etkinliğe sahip olma
- Renksiz ve kokusuz olma
- Güneş ışınlarına, hava şartlarına, yıkamaya, kuru temizlemeye, sıcak ütülemeye, yağ ve kuru sürtme haslığına, ton haslığına karşı dayanım
- Normal uygulama koşullarına ve ışınlarına dayanabilme
- Boyalar, yardımcı kimyasallar ve diğer kimyasal maddeler ile uyumluluk
- Üretici, tüketici ve çevreye karşı toksik ve zararlı etkilerin olmaması
- Kumaş kalitesi üzerinde olumsuz etki yapmadan kolaylıkla uygulanabilme
- Vücut sıvılarına karşı dayanım
- Kabul edilebilir düzeyde nem iletim özellikleri
- Kabul edilebilir maliyet ve düşük miktarlarda kullanım, pazarlanabilirlik
- Sterilizasyon ve dezenfeksiyon işlemlerine karşı dayanım

Pratik olarak düşünüldüğünde, herhangi bir antimikrobiyel madde uzun zaman aralığında ve yüksek konsantrasyonda kullanıldığında mikroorganizmalara karşı etkili olabilmektedir. Ancak bu kimyasalın başarısı, bes performans parametresinin-maliyet, güç (öldürme yeteneği ve etki alanı), direnç ve dayanım, öldürme hızı ve konsantrasyon- optimizasyonuna bağlıdır. Antimikrobiyel bitim kimyasalları, stabilite gereksinimlerine uyum sağlamalı ve tüketici sağlığına karşı bir risk oluşturmamalıdır. Aktif madde, zamana bağlı olarak ve yıkamayla uzaklaşmamalı, kuru temizlemeye dayanıklı olmalı ve deri ile temas eden tekstiller için terlemeye karşı kullanılabilir olmalıdır. Bu özelliklerin yanında koku, asındırma etkisi, formülasyonda kimyasal değişkenlik, tutarsız ürün performansı, çevresel toksiklik, biyolojik bozunabilirlik, ters dermatolojik etki ve insan vücuduna hassasiyet gibi özellikler de kimyasal maddenin kullanılabilirliğini belirler. Tüm bu olumsuz özellikler, etkili bir bileşimin kullanımını ciddi şekilde sınırlayabilir. Bu

nedenle, antimikrobiyel bitim islemleri için önerilen kimyasalların birçoğu, ticari başarı sağlayamamış veya üretimleri durdurulmuştur ⁽¹⁾ (Rowell ve Young 1978, Mucha ve ark. 2002, Ramachandran ve ark. 2004).

Kalıcılık, antimikrobiyel uygulamalar için en önemli faktörlerden biridir. Antimikrobiyel etki oluşturmak aslında o kadar da zor değildir. Toksikolojik olarak kabul edilebilir düzeyde birçok madde halen kullanılmaktadır. Ancak bitim islemleri için ana sorun, antimikrobiyel etki açısından birbiriyle tutarlı kalıcılıktır. Kumaşlara uygulanan herhangi bir kimyasal antimikrobiyel bitim işleminde su ana kadar tutarlı bir kalıcılık görülmemiştir.

Antimikrobiyel maddenin salınım miktarı ve buna bağlı olarak yıkama ve kuru temizlemeye karşı kalıcılık, yoğunlukla ürün tipi ve son kullanım yerine bağlı olarak değişir. Aynı biçimde bakım ve temizlik işlemleri de kalıcılık üzerinde önemli rol oynar. Tüketiciler, ürünü belirtilen şekilde kullanmazlarsa veya önerilen yöntemlere göre temizlemezlerse antimikrobiyel özellikte kayıplar gözlenebilir.

Tekstiller, yıkanabilme ve yeniden kullanılabilme gibi önemli bir özelliğe sahiptir. Bu nedenle, antimikrobiyel işlem görmüş bir tekstil ürünü kullanım ömrü boyunca bu özelliğe sahip olmalıdır. Evlerde kullanılan antimikrobiyel işlem görmüş halı ve kilimler için sadece temizleme veya sampuanlamaya karşı kalıcılık istenirken, günlük giysiler, iç çamaşırları, örtüler, kiliflar, havlular ve döşemelikler için çoklu yıkamalara karşı kalıcılık istenir.

Sonuç olarak konuyla ilgili çalışmalar, antimikrobiyel bitim işlemlerinin yıkama dayanımlarının iyileştirilmesine yönelik olmaktadır. Buna karşın, tüm antimikrobiyel bitim işlemi uygulamalarının yıkamaya dayanıksız olmaları ve belirli yıkamalar sonunda etkinliklerini kaybetmeleri, sorunun tam olarak giderilmesini engellemiştir ^(2, 3) (Rowell ve Young 1978, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

(1) <http://www.vanson.com>

(2) <http://www.resil.com/articles>

(3) <http://www.gemsan.com/bulten34.pdf>

Tekstillerde yıkama dayanımı sağlamak zor bir işlemdir. Bu nedenle, antimikrobiyel maddeler için farklı stratejiler geliştirilmiştir. Liflere uygulanan antimikrobiyel maddeler için, lif yüzeyinde kendiliğinden çapraz bağlanma gerçekleşirse sonuç olarak yıkama dayanımı sağlanmış olur. Bu tür yüzey uygulamaları, tüm liflere uygulanabilir. Özetle yıkama dayanımı, antimikrobiyel maddelerin afinitesine veya polimerik ürünler kullanılıyorsa polimerin tekstil yüzeyi ile yaptığı bağ kuvvetine bağlıdır. Teorik olarak kimyasal bağ oluşturarak yüzeye bağlanma, kalıcılık sağlamada en iyi yoldur ve bu tür bir bağlanma selüloz, yün ve poliamid lifleri üzerinde oldukça etkilidir. Ancak bu yöntemin etkili olması için, lif üzerinde reaktif grupların bulunması gerekir.

Pamuklu materyallerde yıkamaya karşı dayanım sağlamak için yalnızca iki seçenek vardır; antimikrobiyel maddeyi tekstil materyali üzerine yerleştirmek (muhtemelen polimerik ürünler ile birlikte) veya antimikrobiyel maddeyi tekstil materyaline fikse etmek için bağ oluşturabilecek bir kimyasal madde kullanmak. Yıkama dayanımı eldesinde, pamuk üzerinde yeterince dayanıklı antimikrobiyel etki sağlamak için yeni kimyasalların tasarlanması ve geliştirilmesi de söz konusu olabilir. Ancak bu tür çalışmalar, son derece maliyetli olabilmektedir. Sonuç olarak, yıkama dayanımını etkileyen birçok faktör incelendiğinde, pamuklu mamüllerde kalıcı antimikrobiyel etkinliğin kazanılması için kullanılan seçeneklerin çok sınırlı olduğu görülmektedir (Mao 2001).

Yapılan antimikrobiyel uygulamalarda, deri üzerinde bulunan bakterilerin ölmesi kesinlikle iyi değildir. Bu durum, derinin koruyucu tabakası açısından ciddi sorunlara neden olabilir ve deri hücreleri kimyasal maddelerden olumsuz yönde etkilenebilir. Kuvvetli antimikrobiyel maddelerin kullanılması, her iki hücre tipine de zarar verebileceğinden bu kimyasalların seçici etkinliğe sahip olması istenir. Antimikrobiyel madde, hedef mikroorganizmaların tamamı üzerinde kontrol edici özellikte olmalı, ancak doğal deri florasi gibi hedef dışı mikroorganizmalar üzerinde olumsuz etki göstermemelidir. Seçici toksisite, kimyasal madde seçiminde karar verici faktörlerden biridir. Çok seçici bir antimikrobiyel madde, genellikle mikroorganizmanın özel bir metabolik işlevini engelleyerek etki gösterir. Bu

durumda mikroorganizma popülasyonu, doğal olarak farklı mekanizmalara sahip özel metabolik tepkimeler oluşturabilen soylar geliştirir ve antimikrobiyel maddeden etkilenmeyen mikroorganizma sayısında artış olur. Kimyasalın etkinliği ne kadar çok özelleştirilirse, mikroorganizmaların direnç geliştirmesi de o oranda artar. Diğer taraftan, bileşimin öldürme etkisi ne kadar genel ise mikroorganizmaların direnç geliştirme olasılığı o kadar az olur. Antimikrobiyel amaçlı uygulamalar, mikroorganizmaları öldürmekten çok deri üzerinde çoğalmasını azaltmalı veya durdurmalıdır. Bunun yanında, antimikrobiyel madde olarak antibiyotiklerin kullanılması tehlikeli olup bakteriler arasında direnç gelişimine, çok tehlikeli ve öldürücü bakterilerin oluşumuna neden olabilir. Tekstillere yönelik uygulanan antimikrobiyel kimyasalların hiçbirisi, antibiyotik olarak kullanılmadığından bakteriyel direnç gerçek bir sorun değildir. Bu yorumlar, genellikle el sabunları ve losyonlarda yaygın olarak kullanılan triklosan üzerinde yoğunlaşmıştır. Yine de yaygın olarak kullanılan antimikrobiyeller, özel metabolik mekanizmalar kullandığından bazı mikroorganizmalar bu kimyasalların etkinliklerine karşı bağışıklık geliştirmişlerdir. Özellikle konvansiyonel (bağ yapmayan) antimikrobiyel maddeler özel mikroorganizmalara karşı etkili olmalarına rağmen, geniş etki alanına sahip değildir; sadece birkaç bakteri türüne karşı etkili olup küf, maya ve mantarlara karşı etkili değildir. Yüzeyden salınım yaparak uzaklaştıklarından, tekstil yüzeyinde etkin madde miktarı zamanla azalır ve etkin olamayacakları seviyeye iner. Bu durumda, mikroorganizmalar antimikrobiyellere karşı direnç geliştirerek bağışıklık kazanırlar. Aynı zamanda, kumaş yüzeyinden salınım yaparak etki gösteren antimikrobiyel bitim kimyasalları deri içerisine nüfuz edebileceğinden veya yararlı mikroorganizmaları yok edebileceğinden alerjik reaksiyonlara neden olabilirler ve son olarak bitim kimyasallarına karşı mikroorganizmalar direnç geliştirebilirler. Özetle, ideal bir antimikrobiyel bitim kimyasalı tekstil yüzeyi ile moleküler olarak bağ yapılmalıdır ^(1, 2) (Service, 1998, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Antimikrobiyel işlevin en önemli parçası, antimikrobiyel etkinliğin hızıdır. İşlem görmüş kumaşların antimikrobiyel işlevi, hızlı olmalı ve mikroorganizmalara

karsi seçici olmalıdır. Birçok antimikrobiyel kimyasal madde, 18 saatlik temas süresi içerisinde antimikrobiyel islev sağlayabilir; maddenin tam fayda saglamasi için çok daha hizli bir etki gereklidir. Yine de ürünün son kullanım alaninin, her zaman göz önünde bulundurulmasi gereklidir. Eger istenen kötü kokulari kontrol etmek ise, güç önem kazanirken, etki hizi ihmal edilebilir. Buna karsin, temizleme-kurulama-silme amaçli bir tekstil ürünü için hiz önemlidir. Hiz, antimikrobiyelin etki spektrumu ile yakindan ilgilidir. Örneğin klorun hizi ve etki spektrumuna diger hiçbir biyosid sahip degildir; bakterileri, mantarlari, mayalari, küfleri ve hatta virüsleri dahi öldürmektedir. Birçok antimikrobiyel, teknolojik olarak kullanisli olmalarina karsin, orta derece biyosiddir. Antimikrobiyel maddelerin birçogu, hem bakteri hem de mantarlara karsi güçlü etkinlik gösterir. Ancak tüm mikroorganizmalara karsi ayni derecede etkiye sahip antimikrobiyel madde oldukça nadir bulunur. Örneğin triklosan, hem gram-pozitif bakteriler hem de gram-negatif bakterilere karsi etkilidir. Yine de bazı kuaterner amonyum klorür esasli bilesikler, gram-pozitif bakterilere karsi gram-negatif bakterilerden daha etkilidir. Bu nedenle, ideal bir antimikrobiyel madde bakterilerin, mayaların ve mantarların çoğunluguna karsi etki göstermeli, buna karsin insanlara, hayvan ve bitkilere karsi kesinlikle zararsiz olmalıdır (Thiry 2001).

Diger bitim kimyasallari ile antimikrobiyel bitim kimyasallarinin uyumlu olmasi, burusmazlik ve güç tutusurluk gibi diger ekstra özelliklerin elde edilmesinde önemli rol oynar. Çoklu isleve sahip bitim islemleri, bazı durumlarda antimikrobiyel tekstillerin elde edilmesinde avantaj saglar. Antibakteriyel ve güç tutusur pamuklu kumas üretiminde, melamin reçineleri ile birlikte fosfor fosfonyum tuzlarının kullanimi bu duruma örnek olarak verilebilir. Ayni zamanda tek banyolu uygulamalarda, antimikrobiyel maddenin diger boyarmaddeler, kimyasallar, yardimci kimyasallar ve bitim kimyasallari ile uyumlulugu her zaman kontrol edilmelidir (Rowell ve Young 1978, Holme 2002).

(1) <http://www.gemsan.com/bulten34.pdf>

(2) <http://www.resil.com/newsletter>

İlk bakışta, tekstiller üzerinde antimikrobiyel özelliklerin elde edilmesi kolay gibi gözükse de bunun için antimikrobiyel maddenin tam olarak formüle edilmesi, bu formülasyon ile tekstillere uygulanması, tekstilin iyi antimikrobiyel özellik göstermesi, güvenlik kaydının ispatlanması ve son olarak uygun otoritelerden tescillenmesi gerekir. Antimikrobiyel bitim işlemlerinde güvenlik kavramı, ürünü kullanacak olan kişinin güvenliğini, ürünü üretecek işçinin güvenliğini ve çevrenin güvenliğini kapsar. Kullanılan antimikrobiyel kimyasallarda toksik ve olumsuz dermatolojik etkilerin olmaması istenir. Çevresel endişeler, birçok antimikrobiyel bileşimin piyasadaki kalkmasına veya çok daha pahalıya üretilmelerine neden olmuştur. Günümüzde piyasadaki birçok antimikrobiyel madde, çevresel sorumlulukla üretilmektedir. Yeni ürünlere yönelik araştırmalar, pamuk ve polyester kumaşlarda kalıcılığın sağlanması ve magnezyum hidroperoksit gibi çevreye zararsız kimyasalların geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Birçok etkili antimikrobiyel kimyasalın çevresel kaygılar nedeniyle pazardan kalkması, tekstillere yönelik kimyasalların kullanılabilirliğini sınırlamıştır. Buna karşın, küresel ısınma, yaşlı nüfustaki artış ve artan enfeksiyon hastalıklarının iletiminden dolayı, bu kimyasal maddelere çok daha büyük gereksinim vardır. 20-40°C arasındaki sıcaklıklarda birçok mikroorganizma en üst düzeyde üreme gösterdiğinden özellikle küresel sıcaklıktaki artış korkutucudur. Bu nedenle, yukarıdaki riskleri azaltmak için yeni antimikrobiyel kimyasallar ve farklı yöntemler geliştirilmelidir (Rowell ve Young 1978, Vigo ve Leonas 1999, Thiry 2001, Mao 2001).

Güvenlik ve toksikolojik açıdan bağ yapmayan antimikrobiyellerin kimyasal yapısı önemlidir. Örneğin, organokalay içeren kimyasallar tüketici sağlığı, atıklarının çevreye ve uygulamayı yapan kişiye olan etkisi açısından büyük bir dikkatle ele alınmalıdır. Organosilikon kullanılarak üretilen antimikrobiyel çoraplarla ilgili yapılan çalışmalarda, bu ürünlerin kullanıcı güvenliği standartlarını karşılayarak EPA tarafından onaylandığı belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada, %3' lük heksaklorfen içeren viskoz rayon esaslı tekstil materyallerini 3 hafta boyunca düzenli kullanan kişilerde ürüne karşı herhangi bir alerjik deri reaksiyonu gözlenmemiştir (Rowell ve Young 1978, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Antimikrobiyel kimyasallar, patojenik mikroorganizmaların asiri çoğalmasını kontrol etmede önemli role sahiptir. Buna karşın, kullanılan antimikrobiyel kimyasalların ve mekanizmaların tasarımı ve uygulanmasıyla ilgili birçok sorun vardır. İlk olarak, birçok durumda geniş aralıkta mikroorganizmaları kontrol etmek için sadece birkaç yaklaşım kullanılabilir. Genellikle geniş aralıkta etkili olan bir antimikrobiyel kimyasal, çok toksiktir ve etkili olabilmesi için yüksek konsantrasyonlarda kullanılması gerekir. İkinci olarak, bakteri ve mantarların ekosistem ve vücudumuzdaki önemli çevrimlerde çok kritik rolleri olmasından dolayı tüm bakteri ve mantarların tamamen yok edilmesi hedeflenmemeli, bunun yerine asiri çoğalmaları kontrol edilmelidir. Antimikrobiyel özellik için asiri çoğalmanın en aza indirildiği durumda, potansiyel sorunların da en aza ineceği temeline dayalı bir yaklaşım gereklidir (Service 1998, Thiry 2001).

Antimikrobiyel bitim işlemi görmüş tekstillerin pazarlanabilirliği, kimyasal maddenin olumlu özelliklerinin yanında ürünün düşük fiyatlı olmasına da bağlıdır. Aynı zamanda, tekstil materyali antimikrobiyel bitim işlemine ait yürürlükteki düzenlemeleri de karşılamak zorundadır. Bu tür bilgiler, farklı CFR (Code of Federal Regulations-Federal Yönetmelikler Kodu) altındaki güncel Federal Kayıtlar' a danışılarak bulunabilir. EPA, pestisidlerde olduğu gibi tekstil materyallerine antimikrobiyel kimyasal maddelerin kullanımını da çok sıkı şekilde denetlemektedir. Tekstillere uygulanan kimyasal maddenin performansına yönelik olarak üretici tarafından ortaya atılan iddialar varsa, sadece EPA kılavuzları ve düzenlemeleri takip edilmelidir. Bununla birlikte, yara iyileşmesini sağlayan ve yaşayan doku üzerinde mikroorganizmaların gelişmesini sona erdirecek antimikrobiyel kimyasal maddenin kullanılabilirliği ile ilgili bir iddia varsa, FDA (Food and Drug Administration-Gıda ve İlaç İdaresi) materyalin antiseptik olarak denenmesini ister. Ayrıca, çocuk geceliklerine ve yatak materyallerine uygulanan antimikrobiyel bitim işleminin CPSC (Consumer Product Safety Commission-Tüketici Ürün Güvenliği Komisyonu) tarafından oluşturulan güç tutusurluk standartlarına uygun olması da gereklidir (Rowell ve Young 1978).

Antimikrobiyel maddeler, uygun konsantrasyonlarda mikroorganizmaları öldürme veya üremelerini durdurma özelliğine sahip olduklarından kullanım amaçlarına göre seçilmelidir. Kimyasal maddenin yapısı, etkilenmesi istenen mikroorganizma tipleri, çevre şartları, sıcaklık, pH konsantrasyonu, uygulama süresi ve organik maddelerin varlığı gibi faktörler kimyasal maddenin etkinliğini olumsuz yönde etkileyebilirler. Bu nedenle, ticari uygulamalarda çevre şartlarından en az düzeyde etkilenen bir kimyasal maddenin seçilmesi gerekir.

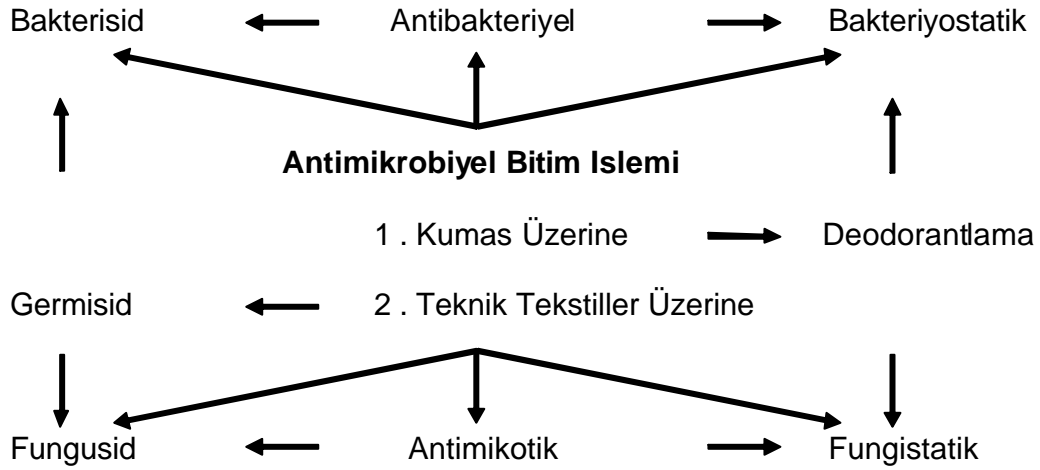
Yukarıda açıklanan gereksinimlere ek olarak, salınım yapan antimikrobiyel kimyasallar yüzey ile temas halinde olduklarından işlem uygulanacak lifin nem tasınım özelliğine dikkat etmek gerekir. Bu özellik, engelleme ilkesine göre çalışan bitim kimyasalları için uygun değildir. Örneğin, polimerik çinko peroksitleri ve heksaklorfen ile işlem gören pamuk/sentetik karışımlarında pamuğun antibakteriyel özelliğinin daha yüksek olması, pamuğun daha iyi nem tasınım özellikleri ile ilişkilendirilmektedir (Rowell ve Young 1978).

Birçok antimikrobiyel kimyasal madde, lif esaslı ürünler için sentetik lif üretim proseslerine veya bölgesel uygulamalar için emdirme veya çektirme gibi standart tekstil proseslerine uygun olacak şekilde tasarlanır. Antimikrobiyel işlemler, tekstil fabrikalarında yaygın yapılan bir proses olmalı ve kolayca tekstillere uygulanmalıdır. Belirli uygulamalar ve prosesler için doğru antimikrobiyel kimyasal maddenin seçilmesi, maksimum fayda sağlanması açısından çok önemlidir. Örneğin, bazı antimikrobiyeller poliester gibi sentetik lifler için olumlu sonuçlar verirken, bazıları da sadece pamuk gibi doğal lifler üzerinde etkilidir. Yine bazı antimikrobiyel işlemler, ısıl fiksaj gibi yüksek sıcaklığın uygulanması gereken işlemlere karşı uzun ömürlü değildir. Bununla birlikte, uygulamanın üniformluğuna ve tutarlılığına da dikkat etmek gerekir. Kumaş üzerine alınılacak doğru çözelti miktarı, üretim sonrasında ürünün etkinliği açısından çok önemlidir. Aynı zamanda, işlemler sırasında pH seviyelerini düzenli kontrol etmek gerekir. Kumaş üzerinde kalan ağartma işlemi kalıntıları, kumaşa alınacak kimyasal miktarını azaltarak işlemin etkinliğini düşürebilir. Ayrıca, formülasyon stabilitesini ve ürünün üniform uygulanmasını sağlayacak gereksinimler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Yapılan pazar araştırmaları, tüketicilerin bakterilere karşı korunmaktan daha çok kötü kokulara neden olan mikroorganizmalara karşı korunmayı tercih ettiklerini göstermektedir. Bu nedenle, antimikrobiyel ürünlerden daha çok kötü kokuları kontrol etmeleri ve tazeliklerini uzun süre korumaları istenmektedir ⁽¹⁾ (Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

2.4. Antimikrobiyel Terimlerin Tanımlanması ve Aralarındaki Farklar

Dünya üzerinde, mikroorganizmaları öldüren binlerce kimyasal madde bulunmaktadır. Bu kimyasalların antimikrobiyel etkinliklerini ifade etmek için tekstil endüstrisinde ve birçok kaynakta farklı terimler kullanılmıştır. Bakterisid, bakteriyostatik, fungusid, fungistatik veya biyosid ve biyostatik terimleri en yaygın kullanılan örneklerdir. Bu terimleri açıklamak ve aralarındaki farkı anlamak için Şekil 2.1.'i kullanılabilir.



Şekil 2.1. Farklı antimikrobiyel etkinlikler (Mucha ve ark. 2002)

Bakteri, küf, maya ve mantar gibi mikroorganizmaların canlılığı üzerindeki olumsuz etki, genel olarak antimikrobiyel etkinlik olarak tanımlanır. Özetle, mikroorganizmaların büyümesini durduran, mikrobiyel kolonilerin oluşumunu önleyen ve mikroorganizmaları yok eden tüm etkinlik ilkelerini kapsayan ortak bir terimdir. Bu etkinlik, bakteri veya mantarların üzerinde etkili olduğunda sırasıyla antibakteriyel ve antimikotik etkinlik olarak tanımlanır. Aynı zamanda, mikrobiyel büyümeyi engellemek için aktif maddenin etkili olduğu durum statik veya sidal etki derecesi olarak tanımlanabilir. Mikrobiyostatik (bakteriyostatik/fungistatik) terimi, özel bir mikroorganizma popülasyonunun büyümesini popülasyonu yok etmeden veya önemli miktarda arttırmadan geçici olarak engelleyen etki ve mikrobiyosid (bakterisid/fungisid) terimi ise, mikroorganizma popülasyonunu tamamen veya büyük ölçüde öldüren etki olarak tanımlanır. Mantarlarla ilgili olarak benzer şekilde fungistatik ve fungisid terimleri kullanılır. Bununla birlikte, mikroorganizma cinsine ve antimikrobiyel madde konsantrasyonuna bağlı olarak etki dereceleri farklılık gösterdiğinden bu maddeler kesin biçimde mikrobiyostatik veya mikrobiyosid olarak tanımlanamazlar. Mikrobiyostatik ve mikrobisid etkinlik arasındaki seçim, tekstil materyalinin son kullanım yerine göre yapılmalıdır. Hastane ve benzeri yerlerde kullanılan birçok üründe, çapraz enfeksiyonların önlenmesi amacıyla germisid etkinlik istenirken, diğer ürünlerde sadece mikrobiyostatik etkinlik yeterlidir. Günümüzde kullanılan birçok antimikrobiyel kimyasal madde, etki açısından statik özelliğe sahiptir ve sadece mikrobiyel büyümeyi engelleyecek biçimde aktif görev yaparlar (Rowell ve Young 1978, Lindemann 2000, Holme 2002, Mucha ve ark. 2002).

Tekstil materyallerinin kullanım amaçlarına yönelik olarak antimikrobiyel kimyasallardan beklenen etkinlik özellikleri Çizelge 2.7.' de verilmistir.

Çizelge 2.7. Özel antimikrobiyel ürünler için gereksinimler

Kullanım yeri	Etkinliğin kalıcılığı	Etkinlik türü	İslev
Hali ve kilimler	Temizleme ve sampuanlama	Statik	Hijyenik
Dis giyim	Yıkama veya kuru temizleme	Statik	Estetik
İç çamasiri	Yıkama	Statik veya sid	Estetik, hijyenik
Kagit havlular veya dokular	Yıkama	Statik	Hijyenik
Yatak çarsaflari veya örtüleri	Yıkama veya kuru temizleme	Statik	Hijyenik
Çoraplar	Yıkama	Statik	Hijyenik
Havlular	Yıkama	Statik	Hijyenik
Çocuk bezleri veya tıbbi bezler	Yıkama veya salinim	Statik veya sid	Hijyenik
Kullanilip atılan hastane malzemeleri	Salinim	Sid	Tıbbi
Kullanilip atılmayan hastane malzemeleri	Yıkama	Sid	Tıbbi

Kaynak: Rowell ve Young, Modified Cellulosics, 1978, s. 361.

2.5. Antimikrobiyel Maddelerin Etki Mekanizmaları

Antimikrobiyel terimi, mikroorganizmalara karsi tekstil materyallerine degisken koruma dereceleri saglayan genis aralıktaki teknolojileri tanımlar. Bu tanımlamaya karsin, mikroorganizmaların saldırılarına karsi dirençli olmak her zaman antimikrobiyel etkinliğin sonucu degildir. Mikrobiyel büyümenin olmaması da her zaman iyi biyosid etkinliğin olduğunu göstermez. Özellikle birçok sentetik esaslı tekstil materyali, mikroorganizmaların saldırılarına yapısal olarak dirençli olmasına karsin biyosid özelliğe sahip degildir. Bu nedenle, antimikrobiyel etkinliği pasif etki ve aktif etki olmak üzere ikiye ayrılabiliriz.

➤ Pasif etkili materyaller, özel biyoaktif içeriğe sahip degildir. Tekstil üzerindeki mikrobiyel kolonizasyon, sadece lifin yüzey yapısı (nilüfer -lotus effect- etkisi veya mikro bölge yapısal yüzeyler) tarafından engellenir ve mikroorganizmaların hücre yapıları etkilenmeksiz lif yüzeyine tutunması önlenir. Bu durum (yüzeye

tutunamama etkisi), mikroorganizmaların yaşam koşulları üzerinde olumsuz bir etkiye neden olur.

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

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

- i. Yüzeiden salinim (konvansiyonel antimikrobiyeller)
- ii. Yüzeide ile bağlanma
- iii. Yeniden oluşturma (rejenerasyon)

Antimikrobiyelerin çoğunluğu, yüzeiden salinim mekanizması ile etki gösterirler ve bu kimyasallar tarım uygulamalarında yıllardır kullanılmaktadır. İster bitim işlemi ile kumaşlara uygulansın, ister lif içerisine ekstrüde olsun, isterse de bir bender içerisine yerleştirilsin, salinim yapan antimikrobiyelerin yapacağı işlev aynıdır. Bütün durumlarda, tekstil yüzeyinden antimikrobiyel madde yayılır, öldürücü bir alan veya engelleme bölgesi oluşturur ve bu alan içerisine gelen mikroorganizmalar yok edilir. Bu tip antimikrobiyel maddeler, uygulamadan sonra yüzeiden salinim yaparak çalışma süreleri boyunca yavaşça etkinliklerini kaybettiklerinden dolayı tekstil yüzeyi üzerindeki aktif madde miktarı zamanla azalır ve etkin olamayacağı seviyeye iner. Bu durumda, mikroorganizmalar antimikrobiyellere karşı direnç kazanırlar ve mutasyon yardımıyla mikroorganizmaların daha güçlü bir soy oluşturma olasılığı artar. Sürekli salinim nedeniyle işlemin yıkamaya karşı dayanımı sınırlıdır. Kullanım ömrü ve kalıcılık etkilerinin yanında, tekstillerde kullanıldığında deriyle temas ettiklerinden ve normal deri bakterilerini olumsuz etkilediklerinden döküntü, kasıntı ve diğer deri tahrislerine neden olabilecek yan etkilere de sahiptirler. Konvansiyonel (bağ yapmayan) antimikrobiyel maddeler, genellikle spesifik organizmalara karşı etkili olup geniş spektruma sahip değildir. Örneğin, birkaç bakteri türü üzerinde etkili olmalarına

ragmen teorik olarak tüm bakterilere karsi etki gösterdikleri kabul edilse bile küf, maya ve mantarlara karsi etkili degillerdir. Güvenlik ve toksikolojik açidan bu tip antimikrobiyeller ile çalisirken dikkatli olunmalidir. Örneğin, pek çok organokalay esasli antimikrobiyel kimyasalin hem çevre hem de uygulamayi yapan kisiler ve tüketiciler üzerinde olumsuz etkileri vardir (Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Yüzey ile baglanma mekanizmasinda antimikrobiyel madde, polimerizasyon sonrasinda tekstil yüzeyi ile moleküler bag yaptigindan yüzeyden uzaklasmaz (salinim yapmaz) ve engelleme bölgesi olusturmaz. Böylece, mikroorganizmalarin adaptasyonuna neden olan kosullar ortaya çikmaz. Antimikrobiyel maddenin etkili olabilmesi için, tekstil ile mikroorganizmalarin temas halinde olması gerekir ve sadece yüzeye temas eden mikroorganizmalar yok edilir. Temas sonucu antimikrobiyel madde öncelikle hücre membranini keseş, daha sonra pozitif yükü yardimiyla hücre içerisindeki biyokimyasallara elektrik akimi vererek mikroorganizmayı öldürür. Antimikrobiyel madde, zamana bagli olarak yüzeyden uzaklasmadigindan ve hücre zarina etki ederek mikroorganizmayı yok ettiginden etkin madde miktarı azalmaz, etkinlik kaybolmaz ve islem kalici olur. Antimikrobiyel madde, materyal üzerinde kaldigindan deri florasına geçmez, dolayisiyla deride bulunan normal bakterileri etkilemez, kasinti veya tahrişlere neden olmaz. Bu mekanizma, üretim sirasinda veya son kullanimlarda insan sagligi veya çevresel sorunlara neden olmaksizin yirmi bes yıldır kullanılmaktadır. Antimikrobiyel etki, kumasin kullanım süresi boyunca islevini sürdürmekle birlikte, bu etki 40 yıkamaya kadar da dayanikli olmaktadır. Bu tür uygulamalar, dayanikliligin önemli oldugu ve insan vücudu ile temas eden tekstillerde kullanılmaktadır (Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Yeniden olusturma (rejenerasyon) mekanizmasi, 1962 yilinda Gagliardi tarafından gelistirilmistir. Yeniden olusturma mekanizmasinda, biyosid olarak halamin bilesikleri kullanilir ve sadece istenen kalicilik ve rejenerasyon fonksiyonlari elde edilmez, ayni zamanda halamin yapilarindan dolayi genis araliktaki mikroorganizmalara karsi da mükemmel etkinlik elde edilir. Halamin bilesikleri, organik yapıdaki azot ve halojenin (özellikle klor) çeşitli kimyasal

tepkimleri sonucu olusan ve antimikrobiyel özellik gösteren kloraminlerden elde edilir. Halamin bileşikleri, yüzme havuzlarında ve içme suyu filtrelerinde çok iyi yenilenebilir dezenfektan özellik gösterir. Halamin olusum tepkimesi, tersinirdir ve klor agartmasi kullanilarak aktive edilir. Heteroçiklik yapıdaki halaminler, selüloz ile bağ yapabilirler. Klor ve brom gibi halaminler, birçok kimyasal yapıyı yükseltgeyebilen artı yüklü halamin bağları içerdiğinden kendiliginden biyosid özelliğe sahiptir. Mikroorganizmanın hücre duvarını oksitleyerek ve geçirgenliklerini değiştirerek antimikrobiyel etki gösterirler ve geniş aralıkta patojenik mikroorganizmalara karşı etkilidirler. İşlemin ilk adımında, biyosid halamin bileşikleri kumasa uygulanır ve daha sonra yıkama sırasında agartma kimyasalının (klor) etkisi veya UV ışığının fotokimyasal etkisi ile kovalent bağlar koparılarak rejenerasyon sağlanır. Mekanizmaya göre, biyosid bileşikleri öncelikle selülozik materyallere kovalent bağlarla bağlanır, klorlu yıkama işlemi ile potansiyel biyosid gruplarına sahip hidantoin türevleri, halamin yapılarına dönüşür ve daha sonra redoks tepkimesi gibi tersinir bir kimyasal tepkime sonucu biyosid fonksiyonunun aktivasyonu ve yeniden olusumu gerçekleşir. Aktivasyon tepkimesi, işlem görmüş kumaların seyreltik klor çözeltisi ile agartılması ve ardından basitçe yıkanması ile gerçekleştirilir. Böylece, kumaların biyosid özellikleri yeniden oluşturulur. Antibakteriyel madde miktarı (rezervi), belirli bir degerde olmasına karşın model teorik olarak sınırsız antimikrobiyel kimyasal rezervine sahiptir. İşlem görmüş kumaların biyosid özellikleri, 50 standart yıkama sonunda devam etmekte ve 11 kez seyreltik klor agartması ile yeniden oluşturulabilmektedir. Bununla birlikte, halamin yapısı kumaların boyanmasında önemli sınırlamalar getirir. Ayrıca, bu mekanizmanın poliamid ve poliester gibi kimyasal olarak inert sentetik liflerde kullanılması zordur; sadece pamuk ve pamuk karışımlarında başarılı sonuçlar vermiştir. Hidantoin bileşiği ile yapılan işlem, pamuğun yapısına oldukça zararlı olan asidik şartlar altında gerçekleşmektedir. Benzer biçimde, agartma çözeltisindeki aktif klor kumaların mukavemeti üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Sonuç olarak bu faktörler, işlem görmüş kumaların mekanik özelliklerini olumsuz

yönde etkilemektedirler ⁽¹⁾ (Sun ve Xu 1998, Sun ve Xu 1999, Sun ve Xu 1999, Kim ve Sun 2001).

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

(1) www.resil.com/articles

(2) www.aegisasia.com/cati.html

(3) www.microbeshield.com

(4) www.textileindustries.com

2.6. Antimikrobiyel Etkinliğin Test Edilmesi

Antimikrobiyel etkili ürünlerin ortaya çıkmasından günümüze kadar, birçok standart tanımlanmasına karşın her yöntem kendi yaklaşıma ve uygulama alanına sahip olmuştur. Bu nedenle, farklı antimikrobiyel tekstil materyallerine özgü bir test protokolü bulunmamaktadır. Bu testlerden herhangi ikisi, aynı antimikrobiyel tekstil materyalini tanımlamak için uygulansa bile farklı sonuçlar elde edilebilir.

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

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

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

(1) www.nonwovens-industry.com/sept981.htm

(2) www.resil.com/articles

(3) www.snaimpex.com/v4i2news4-5.htm

Bazi önemli antimikrobiyel etkinlik test yöntemleri, önemli özellikleri ile birlikte Çizelge 2.8.' de listelenmiştir.

Çizelge 2.8. Tekstillerin antimikrobiyel etkinliğini belirlemek için kullanılan yöntemler

Gösterim	Baslık	Kaynak	Değerlendirme
SN 195920-1992	Tekstil kumasları: antibakteriyel etkinliğin belirlenmesi-agar salinim plak testi	İsviçre	Agar salinim testleri, yarı kantitatif
SN 195921-1992	Tekstil kumasları: antimantar etkinliğin belirlenmesi-agar salinim plak testi	İsviçre	
AATCC 30 -1993	Tekstil malzemelerinin antimantar etkinliğinin değerlendirilmesi: tekstil malzemelerinin küf ve çürüme dayanımı	ABD	
AATCC 147 -1993	Tekstil malzemelerinin antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesi: paralel çizgi yöntemleri	ABD	
AATCC 90-1982	Kumasları antibakteriyel etkinliğinin belirlenmesi: agar plaka yöntemi	ABD	
AATCC 174-1993	Halıların antibakteriyel etkinliğinin belirlenmesi	ABD	
JIS L1902 -1998	Tekstiller için antibakteriyel test yöntemi	Japonya	
AATCC 100-1998	Tekstil ürünlerine antibakteriyel bitim işlemleri: değerlendirme	ABD	Hidrofilik lifler için belirleme testi, kantitatif
SN 195924-1983	Tekstil kumasları antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesi: mikroorganizma sayım yöntemi	İsviçre	
Shake Flask Test	Antibakteriyel tekstillerin test yöntemi	Japonya, ABD	
Afnor XP G 39-010 -2000	Tekstillerin özellikleri-antibakteriyel özelliklere sahip tekstil ve polimerik yüzeylerin belirlenmesi ve antibakteriyel etkinliğin ölçülmesi	Fransa	
JIS Z 2911 -1992	Mantar dayanımı için test yöntemleri	Japonya	Tortu (kirlenme) testleri, topraga gömme testleri
ISO 846- 1997	Plastikler- mikroorganizmaların etki değerlendirilmesi	Uluslararası	
ISO 11721-1 -2001	Tekstiller- selüloz esaslıların dirençlerinin belirlenmesi	Uluslararası	
Yeni yöntemler	ISO TC38 WG23: Antibakteriyel etkinlik testi, CEN TC248 WG13: Tekstiller-antibakteriyel etkinliğin ölçülmesi-salinim plak testi		

Kaynak: Rowell ve Young, Modified Cellulosics, 1978, s. 361.

Mucha ve ark., Antimicrobial Finishes and Modifications, 2002, s.148-151.

Ramachandran ve ark., Antimicrobial Textiles-An Overview, 2004, s.42-47.

<http://centrum.vslib.cz/centrum/itsapt/prezentace/wp2/multifunctional%20textiles.pdf>

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

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

yöntemleri mevcuttur (Service 1998, Lindemann 2000, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

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

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

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

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

1. Başlangıç mikroorganizma popülasyonunda önemli miktarda artış
 2. Temas süresinin başlangıcında kontrol örneği ile antimikrobiyel ürünün bakteri gelişiminin önlenmesi açısından karşılaştırılması
 3. Temas süresinin başlangıcında asılan bakteri sayısının azalması.
- Buradaki 2 ve 3. durumlar, biyoaktif ürünün antimikrobiyel etkisini gösterir ve bu iki performansı ayırt etmek için biyostatik ve biyosid terimleri kullanılır.

% Bakteri azalması aşağıdaki formül kullanılarak belirlenir.

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

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

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

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

2.7. Antimikrobiyel Etkinliğin Test Edilmesinde Kullanılan Mikroorganizmalar

Tekstil materyalleri, antimikrobiyel etkinliği belirlemek için çeşitli mikroorganizmalar (özellikle bakteri ve mantarlar) ile etkileşime sokulur. Bu amaçla kullanılan gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler Çizelge 2.9.'da belirtilmiştir.

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

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

Çizelge 2.9. Antimikrobiyel etkinliğini belirlemek için kullanılan mikroorganizmalar

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

a. İlk 6 örnek, gram-pozitif, diğerleri gram-negatif bakterilerdir.

Kaynak: Rowell ve Young, Modified Cellulosics, 1978, s. 361.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan deneysel çalismalar pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslara antibakteriyel etkinlik kazandırılması, bu etkinliklerin iyileştirilmesi ve yıkamalara karsi dayanımlarının arttırılması amacıyla emdirme, plazma ve elektrospin gibi farklı aplikasyon tekniklerinin uygulanması adimlarından olusmaktadır.

Her biri ayrı bir adımda yapılmak üzere emdirme yöntemi ile aşağıdaki denemeler yapılmıştır:

- ⇒ İki farklı mekanizma (yüzeiden salınım yapan ve yüzey ile bağ yapan) ile çalışan antibakteriyel bitim kimyasallarının kumaslara uygulanması
- ⇒ Amoksisilin trihidrat içerikli antibiyotigin kumaslara uygulanması
- ⇒ Zeytin ekstraktından elde edilen oleuropeinin kumaslara uygulanması
- ⇒ Antibakteriyel işlem görmüş pamuklu kumasların etkinliklerinin iyileştirilmesi ve yıkamalara karsi dayanımlarının arttırılması amacıyla bitim işlemi reçetelerinde antibakteriyel bitim kimyasalları ile birlikte karboksilik asit esaslı çapraz bağlayıcılar kullanarak kumaslara uygulanması.

Lif yüzeylerinde reaktif fonksiyonel grupların oluşturulması / sayısının arttırılması ve dolayısıyla antibakteriyel kimyasalların etkinliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla O₂ (oksijen) kullanarak plazma işlemi uygulanmış ve ardından bu kumaslara emdirme yöntemi ile farklı mekanizmalarla çalışan antibakteriyel kimyasal maddeler aktararak denemeler yapılmıştır.

Benzer biçimde, emdirme yöntemiyle yapılan uygulamalarda yüksek kimyasal madde tüketimini azaltmak ve sentetik materyallerde alınan flote oranını arttırmak amacıyla elektrospreyleme işlemi ile farklı mekanizmalarla çalışan antibakteriyel kimyasal maddeler kullanılarak denemeler yapılmıştır.

Denemelerin sonunda, kimyasalların kumas üzerinde ne şekilde tutunduklarını, hangi gruplar üzerinden bağlandıklarını ve yüzeyde oluşan modifikasyonları görebilmek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiş ve FTIR-ATR spektrum analizleri yapılmıştır. Daha sonra kumasların mukavemet, renk, yıkama öncesi ve sonrası antibakteriyel etkinlik değerleri ölçülerek kumas performans özellikleri arasındaki farklar yorumlanmıştır.

3.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller aşagıdaki gibi incelenmiştir:

- Kumaslar
- Antibakteriyel bitim kimyasalları
- Antibiyotik
- Oleuropein
- Çapraz bağlayıcılar
- Deneylerde kullanılan cihaz ve düzenekler
- Antibakteriyel değerlendirmelerde kullanılan test mikroorganizmaları

3.1.1. Kumaslar

Yapılan deneylerde, üç farklı hammadde grubunu temsil etmeleri ve günümüzde yatak örtüleri, iç çamasırları ve günlük giysilerin üretiminde yaygın kullanıma sahip olmaları nedeniyle materyal olarak pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester liflerinden yapılan kumaslar seçilmiştir. Çizelge 3.1.' de, çalışmalarda kullanılan kumaslara ait özellikler verilmiştir.

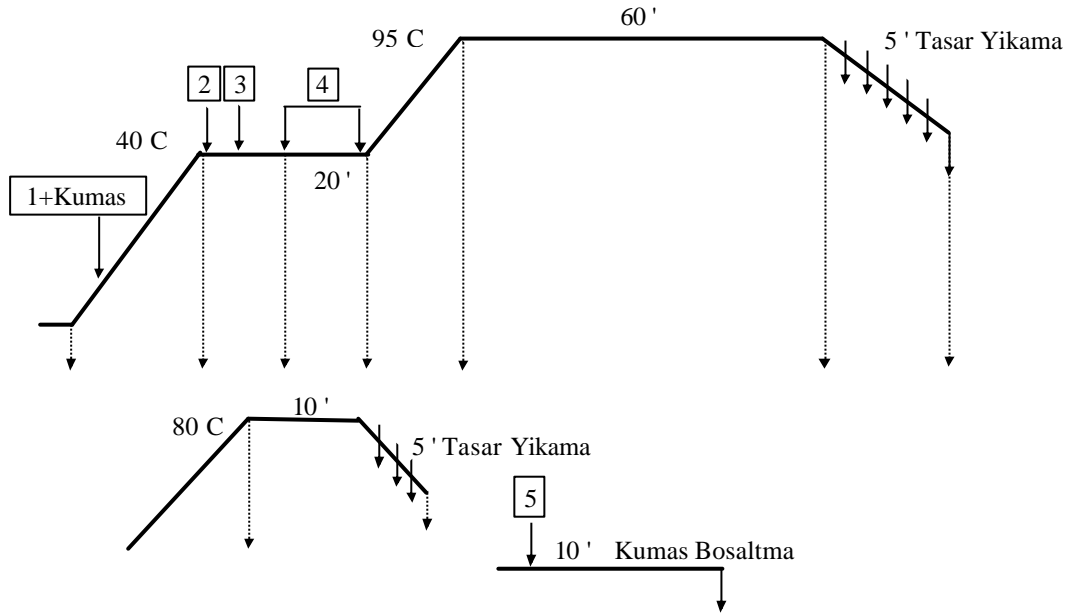
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kumaslar ve özellikleri

Kumas	Lif içeriği	Kumas	Örgü tipi	Sıklık (çözgü/cm-atki/cm)	Kalınlık (mm)	Gramaj (g / m ²)
Pamuk (PMK)	% 100	Dokuma	Bezayagi	26 x 20	0,18	110
Poliamid (PA)	% 100 (70/24 FLAT)	Dokuma	Bezayagi	46 x 29	0,18	62
Poliester (PET)	% 100 (75/36 FLAT)	Dokuma	Bezayagi	39 x 28	0,10	60
Mikropoliester (MPET)	% 100 (70/72 TEX)	Dokuma	Bezayagi	39 x 33	0,20	99

Deneysel çalışmada, değerlendirme aşamasında kolaylık sağlaması aşışından çözgü ve atki numaraları, sıklıkları, örgü yapıları ve gramajları birbirine yakın kumaslar kullanılmıştır. Pamuklu dokuma kumas, Saray Örne

Tekstil' den, poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslar ise Faniteks Tekstil' den temin edilmistir.

Pamuklu dokuma kumasa yapilan islemler ve kullanılan kimyasallar Sekil 3.1. ve Çizelge 3.2.' de gösterilmistir. Pamuklu kumas iç çamasirlarında ve yatak örtülerinde kullanılmak üzere üretildiginden kumasa sadece ön terbiye islemi uygulanmistir. Kumasin ön terbiyesi, Yesim Tekstil' de yaygin olarak kullanılan hidrojen peroksit agartma reçetesi seçilerek 1:10 çözelti orani olacak sekilde çektilme yöntemine göre yapilmistir. Ön terbiye banyosu, 95°C' ye kadar isitilip bu sicaklikta 60 dakika kalinarak islem tamamlanmistir. Daha sonra kumas, durulanmis ve santrifüjlenerek 150°C' de kurutulmudur.

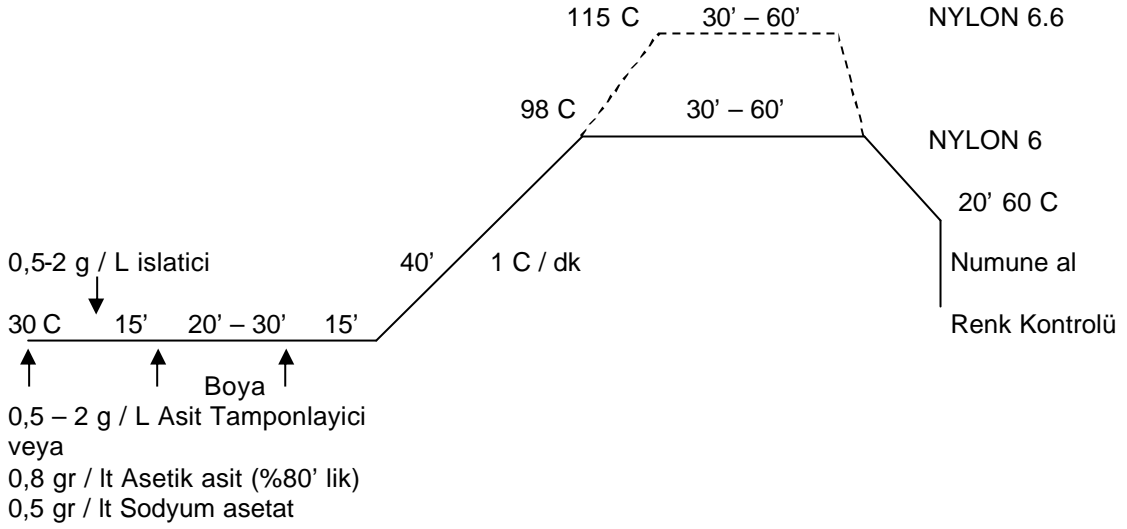


Sekil 3.1. Pamuklu kumas için hidrojen peroksit agartma prosesi

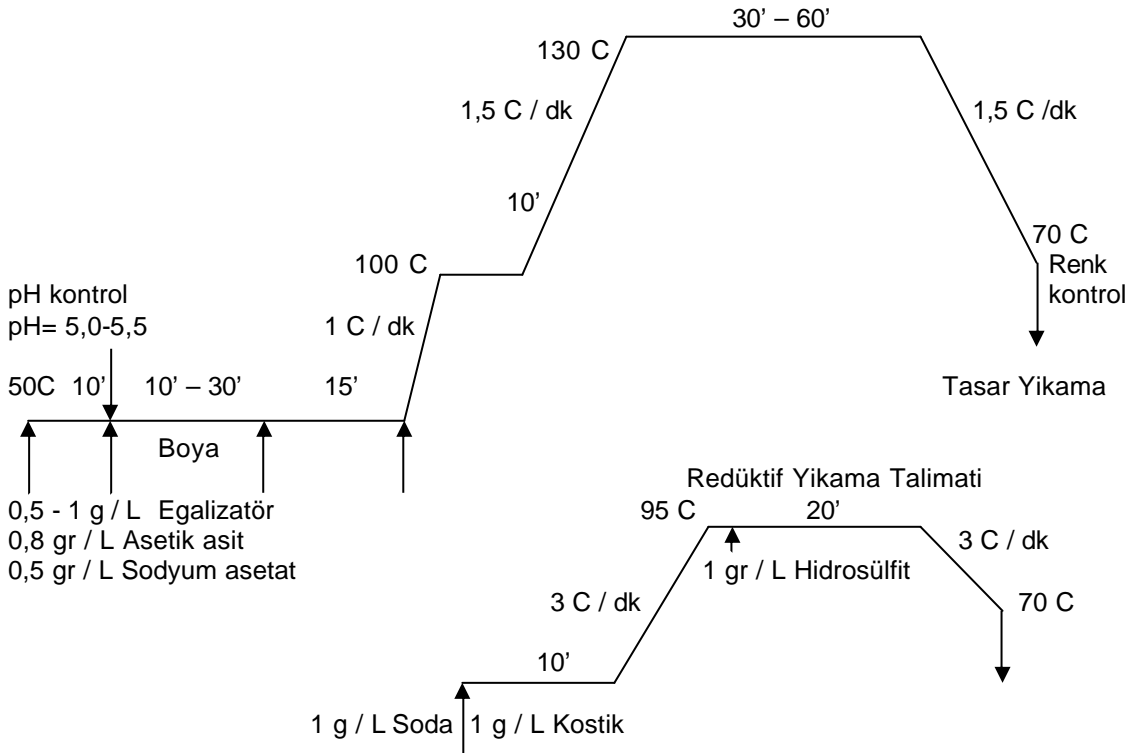
Çizelge 3.2. Pamuklu kumas için hidrojen peroksit agartmasında kullanılan kimyasallar

Islem kodu	H ₂ O ₂ Agartmasi	Oran
1	Iyon tutucu	% 0,5
1	Islatici	% 1,0
1	H ₂ O ₂ stabilizatörü	% 1,5
2	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	% 4,0
3	Sivi kostik	% 4,0
3	Asetik Asit	% 0,2
4	Optik beyazlatıcı (noniyonik stilben-triazin türevi)	% 0,2
5	pH düzenleyici	% 1,0

Poliamid dokuma kumas hasil sökme, halat formunda boyama, yas açma ve fiksaj işlemlerinden geçerek son şeklini almıştır. Kumasa uygulanan boyama prosesi Sekil 3.2.' de verilmistir.



Sekil 3.2. Poliamid kumas için boyama prosesi



Sekil 3.3. Poliester kumas için boyama prosesi

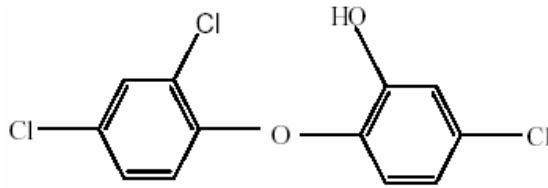
Poliester dokuma kumas hasil sökme, açık en levent boyama ve fiksaj işlemlerinden geçerek son şeklini almıştır. Kumasa uygulanan boyama prosesi Sekil 3.3.' de verilmistir.

Mikro poliester kumas fırçalama, hasil sökme, açık en levent boyama ve fiksaj işlemlerinden geçerek son şeklini almıştır. Kumasa uygulanan boyama prosesi, poliester kumasa uygulanan ile aynı olup Sekil 3.3.' de verilmistir.

3.1.2. Antibakteriyel Bitim Kimyasalları

Antibakteriyel uygulamalarda kimyasal maddenin etki mekanizması göz önünde bulundurularak Rudolf-Duraner firmasının Ruco-Bac MED ve Gemsan firmasının AEM 5772/5 antibakteriyel bitim kimyasalları seçilmiştir.

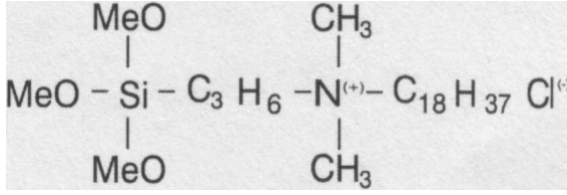
Ruco-Bac MED, yüzeyden salınım mekanizması ile çalışan non-iyonik difenilalkan türevi (triklosan) bir kimyasaldır (Sekil 3.4.). Her çeşit tekstil lifi için kalıcı antibakteriyel, antimantar ve antiallerjik etki gösterir. Özellikle deri ile temas eden tekstiller için uygundur. Berrak ve renksiz sıvıdır, yoğunluğu 20⁰C' de yaklaşık 1 gr/cm³ dür. Ilık ve soğuk suda kolayca seyreltilir, sert suya, klor ve tuzlu suya, yüksek kurutma sıcaklıklarına, kuru temizlemeye ve yıkamaya karşı dayanıklıdır. Boyamadan sonra kumaların sürtünme, ter ve ısı etkilerini etkilemez.



Sekil 3.4. Triklosan

AEM 5772/5, yüzey ile bağlanma mekanizması ile çalışan alkoksisilan kuaterner amonyum (3-(trimetoksisili) propiloktadesildimetil amonyum klorür) yapısında bir kimyasaldır (Sekil 3.5.). Her türlü pamuk, sentetik ve bunların karışım haldeki kumalarına uygulanabilir. Küf, maya, mantar, gram-pozitif ve gram-negatif bakterileri kapsayan geniş bir spektrumda mikroorganizmalara karşı etkilidir. Kumas üzerinde migrasyona uğramaz, buharlaşmaz, çevreye yayılmaz, cilde ve diğer maddelere geçmez 40 yıkamaya kadar dayanıklıdır.

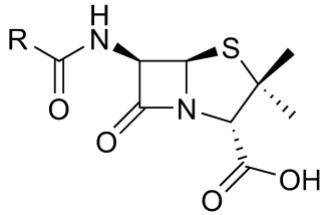
Çektirme, emdirme ve püskürtme yöntemi ile kolaylıkla kumasa uygulanabilir. Uygulandığı lifin yapısına zarar vermez, kumasın tutumunu iyileştirir. Renksiz veya çok uçuk sarı rengi vardır. pH:3-5 olduğundan iyonik yapısı katyoniktir. Yoğunluğu yaklaşık 1 gr/cm³' dür. Suda her oranda çözünebilir. 150°C' nin üzerinde kurutma yapılırsa, kumalarda hafif sararma görülebilir. Diğer bitim ürünleri ile birlikte kombine edilebilir. Ürünün katyonik yapısından dolayı antibakteriyel etkinlikte kayıp olmaması için sadece nonyonik ve katyonik malzemeler ile birlikte kullanılması önerilir.



Sekil 3.5. Alkoksisilan kuaterner amonyum

3.1.3. Antibiyotik

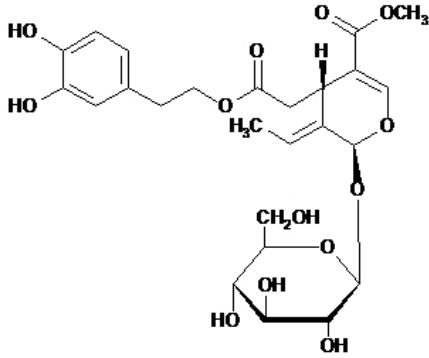
Diğer bir antibakteriyel uygulamada ise, tıbbi alanda yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu (özellikle *S. aureus* ve *E. coli* ' ye karşı etkili) penisilinler sınıfından (yarı sentetik) amoksisilin trihidrat içerikli (ticari isim Amoksina) antibiyotik seçilmiştir (Sekil 3.6.). Kullanılan antibiyotikte 16 tablet bulunmaktadır; her tablet 500 mg amoksisiline eşdeğer amoksisilin trihidrat içermektedir. Yapılan çalışmalarda, antibiyotigin toksisitesine rastlanılmamıştır.



Sekil 3.6. Penisilin

3.1.4. Oleuropein

Bir sonraki uygulamada, dogal antibakteriyel kimyasal madde olmasindan dolayi oleuropein kullanilmistir (Sekil 3.7.). Bu ürün, Extrasynthese (Fransa) firmasi tarafından zeytin yapraginin ekstraksiyonu ile elde edilmistir. Oleuropein, kimyasal sinif olarak iridoidler içerisinde yer alır. Formülü, $C_{25}H_{32}O_{13}$ ve molekül ağırlığı 540,53 g / mol' dür.

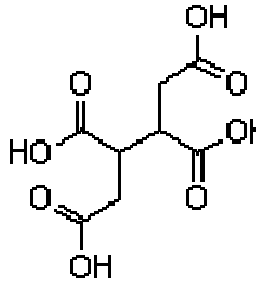
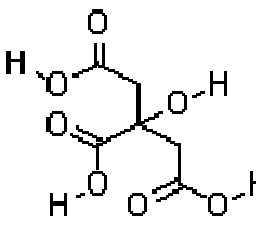
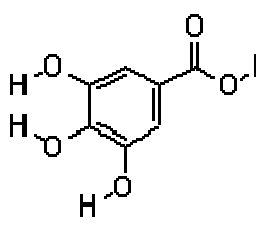
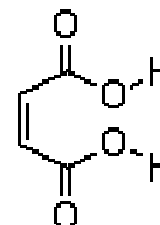


Sekil 3.7. Oleuropein

3.1.5. Çapraz Bağlayıcılar

Karboksilik asitlerin, yüksek sıcaklıklarda selüloz molekülleri ile ester tip çapraz bağ oluşturma ve antibakteriyel etkinlik sağlama özelliklerinden yararlanmak amacıyla deneysel çalışmalarda Çizelge 3.3.' de ayrıntılı biçimde gösterilen 1, 2, 3, 4-bütantetrakarboksilik asit, sitrik asit, gallik asit ve maleik asit kullanılmistir. Bu asitlerin, fosfor içeren asitlerin inorganik tuzlar ile birlikte kombine kullanımlarında etkili çapraz bağlanma yaptığı bilindiginden reçetelere katalizatör olarak sodyumhipofosfit (NaH_2PO_2 -SHP) eklenmiştir.

Çizelge 3.3. Polikarboksilik asit esaslı çapraz bağlayıcılar

Kullanılan asit	Formülasyon	Molekül şekli	Formül ağırlığı	Firma
1, 2, 3, 4- Bütantetrakarboksilik asit (BTCA)	$C_8H_{10}O_8$		234,16 g / mol	Fluka
Sitrik asit mono hidrat (CA)	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$		210,12 g / mol	Sigma-Aldrich
Gallik asit mono hidrat (GA)	$C_7H_6O_5 \cdot H_2O$		188,12 g / mol	Sigma-Aldrich
Maleik asit (MA)	$C_4H_4O_4$		116,07 g / mol	Merck

3.1.6. Deneyleerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

Ham haldeki pamuklu dokuma kumasların agartılması, Yesim Tekstil' de Teknik Makine marka overflow tipi numune boyama makinesinde çektirme yöntemine göre yapılmıştır. Poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslar, tüm işlemleri yapılmış ve boyanmış şekilde temin edilmiştir.

Kumaslara emdirme yöntemiyle yapılan antibakteriyel bitim işlemleri, Rudolf-Duraner Laboratuvarı' nda Mathis marka laboratuvar tipi fularda

gerçekleştirilmiştir. Bitim işlemleri sonrasında kumaşların kurutma ve kondenzasyon işlemleri, Mathis marka etüvde yapılmıştır.

Plazma yöntemi ile yapılan denemeler, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Biyopolimer Laboratuvarı'nda Diener Pico marka plazma sistemi ile O₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrospin yöntemi ile yapılan denemeler, Sabancı Üniversitesi Doga Bilimleri Mühendisliği Polimer Laboratuvarı'nda Univentör 801 marka siringa pompasından oluşan düzenekle yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

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

İşlemler sonrasında kumaşlarda meydana gelen renk farklılıklarını belirlemek amacıyla Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Macbeth ColorEye MS2020 reflektans spektrofotometresi ve D65/10 aydınlatıcısı kullanılmıştır.

Mukavemet testlerine hazırlık olarak kumaş kalınlıklarının ölçümünde Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan James H. Heal kumaş kalınlık ölçüm aleti kullanılmıştır.

Dokuma kumaşların mukavemet ölçümleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan ve sabit uzama (CRE) prensibine göre çalışan 4301 Model Instron mukavemet test cihazında yapılmıştır.

Emdirme yöntemine göre antibakteriyel bitim kimyasalları, antibiyotik, oleuropein ve çapraz bağlayıcılar ile yapılan ve plazma yöntemine göre O₂ ile yapılan işlemler sonrasında, kumaş ve lif yüzeylerinde kimyasal madde yerleşimlerinin karşılaştırılması, lifler ve kimyasal maddeler arasında oluşan çapraz bağlanmaların belirlenmesi ve lif yüzeylerinde oluşan morfolojik değişimlerin incelenmesi amacıyla TÜBİTAK-MAM' da farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Çalışmada, 300.000 kez büyütme yapabilen ve 10 nanometre ayırt etme gücüne sahip Jeol JSM 6060 marka

elektron mikroskobu kullanılmıstır. SEM alısmalarından önce kumaslar, 3 dakika süresince altın ile kaplanarak iletken hale getirilmiş ve farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıstır.

alısmada kullanılan antibakteriyel kimyasalların molekül yapılarının açıklanması amacıyla kimyasallardan ve işlem görmüs kumaslardan alınan FTIR analizleri, TÜBİTAK-BTAL' da numunelerin infrared radyasyonla dörder kez taranması ile elde edilen ortalama spektrumun, oda sıcaklığında $4000-650\text{ cm}^{-1}$ tarama aralığında 4 cm^{-1} znrlkle kaydedilmesiyle alınmıstır. Analizler, Perkin-Elmer Spectrum 2000 Explorer marka FTIR cihazı ve Pike Miracle marka ATR donanımı içeren sistem ile potasyum bromür (KBr) pelet içinde yapılmıstır.

AATCC Test Yöntemi 100-1999 ile yapılan antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesine yönelik testler, Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Bölümü Bakteriyoloji Laboratuvarı' nda gerçekleştirilmiştir. Mikroorganizma kültürlerinin saklanmasıda -40°C ' de alışan Juan VX 100 ve -20°C ' de alışan Senocak marka derin dondurucular, bu kültürlerin canlandırılmasında Colombia marka kanlı agar besiyeri, bakteri yoğunluğunun belirlenmesi için %0,9' luk İzotonik (Sodyum klorür), $5 \times 15\text{ cm}$ ' lik düz tabanlı cam tüpler ve BD Crystal Spec/Becton Dickinson marka spektrofotometre, seri sulandırmalar için $100\ \mu\text{l}$ ve $1000\ \mu\text{l}$ ' lik Eppendorf marka mikropipetler, Nichiryo marka dispenser ve $5 \times 15\text{ cm}$ ' lik yuvarlak tabanlı cam tüpler, kültürlerin besiyerlerine ekimi için BD Mller Hinton II agarlar kullanılmıstır. Antibakteriyel değerlendirme sırasında kullanılan metal aletlerin, kavanozların, beherlerin, tüplerin ve kumaş numunelerinin sterilizasyonunda Nüve OT 4060 marka otoklav ve yine deneyler sırasında kullanılan aletlerin kurutulmasında Nüve marka Pastör firini kullanılmıstır.

3.1.7. Antibakteriyel Değerlendirmelerde Kullanılan Test Organizmaları

Hastalık yapıcı gram-pozitif bir bakteri olan *S. aureus*, hastanelerde çapraz enfeksiyonun ana nedenlerinden olup en sik değerlendirilen bakteri örneklerinden biridir. Aynı zamanda, cerrahi enfeksiyonlara %19 oranında *S. aureus* ve %11 oranında da *E. coli* neden olduğundan antibakteriyel

değerlendirmelerde test organizması olarak gram-pozitif *S. aureus* (ATCC 6538) ve gram-negatif *E. coli* (ATCC 35218) bakteri suları seçilmiştir. Bu sülardan *E. coli*, Marmara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden, *S. aureus* ise Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Bölümü'nden temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Emdirme Yöntemi ile Yapılan Denemeler

Emdirme yöntemi, günümüzde tekstil uygulamalarında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, tekstil ürünü kimyasal madde veya maddeler içeren bir çözelti (flotte) ile emdirilir. Emdirilen kumastaki flottenin fazlası, tekne dışındaki silindirler arasından sıkılarak uzaklaştırılır ve bu çözelti yeniden emdirme teknesine döner. Böylece, kumasa aktarılan flotte ile birlikte kimyasal maddeler de düzgün bir şekilde kumasa aktarılmış olur.

Emdirme yönteminin klasik makinesi fularddir. Bu aplikasyon yönteminde emdirme süresi son derece kısadır. Ancak bu süre, 4 saniyenin altına da düşmemelidir; emdirme sırasında kumastaki havanın çıkarak flottenin onun yerini almasına yetecek minimum bir süre verilmelidir. Aksi durumda, düzgün bir aplikasyon yapılması mümkün olmaz.

Emdirme yönteminde alınan flotte çok önemlidir. Sıkma silindirlerinin basıncı, kumasin lif cinsi ve doku yapısı, kumasin gördüğü ön terbiye işlemleri, kumas geçiş hızı, flotte sıcaklığı ve emdirmede kullanılan yardımcı (islatici) maddeler gibi faktörler alınan flotte miktarını etkilemektedir. Bu nedenle, emdirme yöntemiyle yapılan tüm uygulamalarda Çizelge 3.4.'de kumas tiplerine göre ayarlanmış silindir sıkma basınçları ve alınan flotte oranları kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Emdirme yönteminde kullanılan işlem parametreleri

Kumas tipi	Silindir sıkma basıncı (bar)	Alınan flotte oranı (% AF)
PAMUK	3,5	80
POLIAMID	0,5	60
POLİESTER	0,5	30
MIKRO POLİESTER	3,5	85

3.2.1.1. Antibakteriyel Bitim Denemeleri

Kimyasal maddenin etki mekanizması göz önünde bulundurularak Rudolf-Duraner firmasının Ruco-Bac MED ve Gernsman firmasının AEM 5772/5 antibakteriyel bitim kimyasalları ile emdirme yöntemine göre uygulamalar yapılmıştır.

Konsantrasyon, sıcaklık ve süre gibi işlem parametrelerinin optimum şartlarının belirlenmesi amacıyla üretici firma görüşleri doğrultusunda sırasıyla 45, 60 ve 80 g/L kimyasal madde konsantrasyonları, 150, 160 ve 170°C kurutma sıcaklıkları ve 3, 4 ve 5 dakika kurutma süreleri seçilerek Ruco-Bac MED ile denemeler yapılmıştır.

Benzer şekilde, işlem parametrelerinin optimum şartlarının belirlenmesi amacıyla üretici firma görüşleri doğrultusunda sırasıyla 40, 50 ve 60 g/L kimyasal madde konsantrasyonları, 130, 140 ve 150°C kurutma sıcaklıkları ve 3, 4 ve 5 dakika kurutma süreleri seçilerek AEM 5772/5 ile denemeler yapılmıştır.

3.2.1.2. Antibiyotik Denemeleri

Deneyisel çalışmalarımızda, referans olması açısından penisilinler sınıfından geniş spektrumlu ve amoksisilin trihidrat içerikli antibiyotik kullanılmıştır. Daha önce bu tür bir antibiyotik kumaşlar üzerinde denenmemesi ve dolayısıyla elimizde konu ile ilgili veri olmaması nedeniyle kimyasal madde konsantrasyonları, kurutma sıcaklıkları ve kurutma süreleri örnek antibakteriyel bitim işlemlerine benzer olacak şekilde seçilmiştir. Emdirme yöntemine göre antibiyotik 30, 50 ve 80 g/L konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlanarak deney kumaşlarına uygulanmış ve kumaş tiplerine göre Çizelge 3.4.'deki işlem parametreleri kullanılmıştır. Daha sonra işlem gören kumaşlar, 140°C kurutma sıcaklığında 6 dakika süresince kurutulmuştur.

3.2.1.3. Oleuropein Denemeleri

Bir sonraki deneysel çalismamızda, dogal antibakteriyel kimyasal madde olmasından ve gıda sektöründe kullanilmasina karsin tekstillere uygulanmamis olmasından dolayi zeytin yapraginin ekstraksiyonu ile elde edilen oleuropein kullanilmistir. Antibiyotik uygulamalarinda oldugu gibi, daha önce oleuropeinin kumaslar üzerinde denenmemesi ve dolayisiyla elimizde konu ile ilgili veri bulunmaması nedeniyle kurutma sicakliklari ve kurutma süreleri örnek antibakteriyel bitim islemlerine benzer olacak sekilde seçilmistir. Emdirme yöntemine göre oleuropeinin 1/50 ve 1/100 oranında sulandırilmis çözeltileri hazirlanarak deney kumaslarina uygulanmis ve kumas tiplerine göre Çizelge 3.4.' deki islem parametreleri kullanilmistir. Daha sonra islem gören kumaslar, 140⁰C kurutma sicakligında 6 dakika süresince kurutulmustur.

3.2.1.4. Çapraz Baglayici Denemeleri

Polikarboksilik asitlerin, selüloz molekülleri ile ester tip çapraz bag olusturma ve antibakteriyel etkinlik saglama özelliklerinden yararlanmak amacıyla deneysel çalismalarda çapraz baglayici olarak BTCA, CA, GA ve MA kullanilmistir. Bu asitler ile antibakteriyel etkinligin iyilestirilmesi ve yıkamalara karsi dayanimlarinin arttirilmesi hedeflenmistir.

Ilk olarak, konvansiyonel burusmazlik reçetelerinde kullanılan asit oranlari referans alinarak antibakteriyel etki için optimum asit konsantrasyonlarinin belirlenmesine yönelik çalismalar yapilmistir. Bu dogrultuda 90, 60, 30, 15, 10 ve 5 g/L' lik asit çözeltileri, Çizelge 3.4.' deki islem parametreleri kullanilarak emdirme yöntemi yardimiyla pamuklu kumasa uygulanmistir. Bu asitlerin, fosfor içeren asitlerin inorganik tuzlar ile birlikte kombine kullanimlarında etkili çapraz bag olusturdugu bilindiginden katalizatör olarak sodyumhipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-SHP}$, asit-katalizör 1mol:1mol oranında) kullanilmistir. Emdirme islemi sonrasında kurutma ve kondenzasyon adimlari, örnek burusmazlik bitim islemi uygulamalarındaki gibi kurutma 85⁰C' de 5 dakika ve kondenzasyon 180⁰C' de 90 saniye olacak sekilde yapilmistir.

Aynı zamanda, asit:katalizör oranının antibakteriyel işlem üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla 5 g/L polikarboksilik asit çözeltisi hazırlanarak 1mol:1mol, 1mol:2mol ve 1mol:3mol oranlarında SHP katılarak Çizelge 3.4.'deki işlem parametreleri kullanılarak emdirme yöntemi yardımıyla pamuklu kumasa uygulanmıştır. Emdirme işlemi sonrasında kurutma ve kondenzasyon adımları, örnek burusmazlık bitim işlemi uygulamalarındaki gibi kurutma 85⁰C' de 5 dakika ve kondenzasyon 180⁰C' de 90 saniye olacak şekilde yapılmıştır.

Optimum karboksilik asit konsantrasyonları belirlendikten sonra, hem kullanılan antibakteriyel kimyasal madde konsantrasyonunda azalma sağlanması hem de antibakteriyel etkinliğin yıkama dayanımının artırılması amacıyla Ruco-Bac MED' in 50 g/L ve AEM 5772' nin 40 g/L' lik çözeltisi (genel reçetelerde sırasıyla 60 g/L ve 50 g/L kullanılmıştır, burada konsantrasyon azaltılmıştır) ile polikarboksilik asit çözeltileri tek banyoda hazırlanarak pamuklu kumasa uygulanmıştır. Çizelge 3.4.'deki işlem parametreleri kullanılarak emdirme yöntemi ile yapılan denemeler sonrasında kurutma ve kondenzasyon adımları antibakteriyel maddelerin özellikleri göz önüne alınarak kurutma 85⁰C' de 5 dakika ve kondenzasyon 140⁰C' de 6 dakika olacak biçimde yapılmıştır.

3.2.2. Plazma Yöntemi ile Yapılan Denemeler

Pamuklu ve sentetik kumaşların lif yüzeylerinde reaktif fonksiyonel gruplar oluşturulması/sayısının artırılması, bu gruplar yardımıyla antibakteriyel bitim kimyasallarının malzeme yüzeyine bağlanmasının sağlanması/hidrofobik liflerde kumasa alınan düşük flote oranını artırılması ve bu sayede işlem etkinliğinin iyileştirilmesi amacıyla Şekil 3.8' de gösterilen plazma sistemi ile O₂ plazma denemeleri yapılmıştır. Plazma işlem parametreleri, daha önce yapılan plazma çalışmaları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. 10x10 cm boyutlarında kesilen kumaşlar, vakum kamarasında 0,8 mbar basınçta 20 dakika süresince mikrodalga (2,45 GHz) jeneratör ile üretilen O₂ plazma ortamında bekletilmiştir. Plazma işlemi öncesi ve sonrasında, argon (Ar) gazı ile ortam ve kumaş üzerindeki safsızlıklar temizlenmiştir.

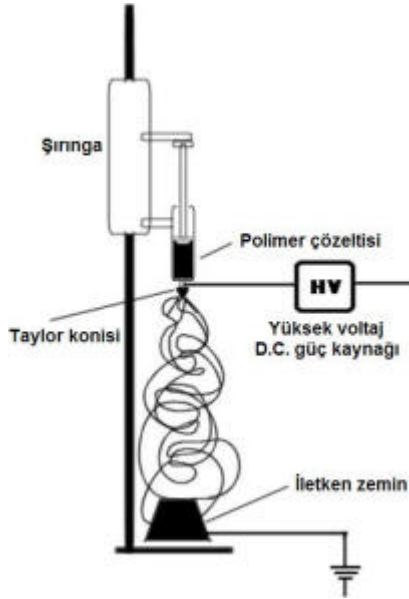


Sekil 3.8. Diener Pico düşük basınç plazma sistemi

Plazma işlemi sonrasında antibakteriyel işlem etkinliğinde oluşan değişimlerin araştırılması amacıyla Ruco-Bac MED' in 60 g/L ve AEM 5772' nin 50 g/L' lik çözeltisi hazırlanarak emdirme yöntemi ile kumaşlara uygulanmıştır. Kumaşlar, antibakteriyel maddelerin özellikleri dikkate alınarak 140⁰C' de 6 dakika olacak biçimde kurutulmuştur.

3.2.3. Elektrospin Yöntemi ile Yapılan Denemeler

Antibakteriyel bitim kimyasallarının emdirme yöntemiyle aktarılması sırasında yüksek kimyasal madde tüketimini azaltmak ve sentetik materyallerde alınan flotte oranını arttırmak amacıyla Sekil 3.9' da gösterilen elektrospin düzenegi ile çalışmalar yapılmıştır.



Sekil 3.9. Elektrospin düzenegi

Ruco-Bac MED' in 60 g/L ve AEM 5772/5' in 50 g/L konsantrasyonlarına göre hazırlanan ve elektrospin düzeneginin siringasi içine koyulan 1,5 ml' lik antibakteriyel bitim kimyasali, 12 kV voltaj uygulanarak 10 cm uzaklıktaki kolektör (iletken zemin) üzerine yerlestirilen 12x12 cm boyutlarındaki kumasa dogru püskürtülmüştür. Univentör 801 siringa pompası, siringadan disari akis hizini 0,15 ml/dak degerinde sabit tutmustur. Aplikasyon sonrası kumaslar, 140°C' de kurutma sicakligında 6 dakika süresince kurutulmustur.

3.3. Kumas Özelliklerinin Degerlendirilmesi

Aplikasyonlar sonrasında kumas özellikleri, Çizelge 3.5.' de verilen standartlar yardimiyla ölçülmüştür.

Çizelge 3.5. Kumas özellikleri ve kullanılan standartlar

Ölçüm	Standart	Düzenek / Cihaz	Ölçüm Yeri
Gramaj	TSE 251	James H. Heal Kumas Kesme Sablonu	U.Ü.Tekstil Müh. Bölüm Laboratuvarları
Kalinlik	ASTM D-1777	James H. Heal Kumas Kalinlik Ölçeri	U.Ü.Tekstil Müh. Bölüm Laboratuvarları
Kopma mukavemeti	ASTM D1682-64	Instron Mukavemet Test Cihazı	U.Ü.Tekstil Müh. Bölüm Laboratuvarları
Renk degerleri	AATCC 173	Macbeth Reflektans Spektrofotometresi	U.Ü.Tekstil Müh. Bölüm Laboratuvarları
Yıkama	AATCC 124-1996	Beko Çamasir Makinesi	Yesim Tekstil AS Laboratuvarı
Antibakteriyel etkinlik	AATCC 100-1999	---	U.Ü.Mikro. ve Enf.Hast. Bölüm Laboratuvarı

Mukavemet testlerine hazirlik olarak kontrol ve deney numuneleri %65±2 rutubet ve 24±3 °C (76±6 °F) sicaklıkta 24 saat kondisyonlanmıstır.

Kumasların gramaj ölçümleri, TSE 251 test yöntemine göre numune boyutları 150x150mm, sablon alanı 100cm², gramaj birimi g/cm² olacak biçimde yapılmıstır. Sonuçlar, elde edilen 5 ölçümün ortalamasıdır.

Mukavemet testlerine hazirlik olarak kumas kalinlikleri, ASTM D-1777 (1975) test yöntemi kullanılarak yapılmıstır. Test alanı 1 cm² ve hassasiyeti 0,01 mm olup cihazın en düşük basınç degeri 10 g/cm²' dir. Elde edilen sonuçlar, 5 ölçümün ortalamasıdır.

Dokuma kumasların mukavemet ölçümleri, ASTM D1682-64 test yöntemine göre atki ve çözgü yönü doğrultusunda yapılarak bulunmuştur. 60x350 mm boyutlarında kesilen 5 adet kontrol ve deney numunelerinin genişlikleri tel çekme suretiyle 50 mm' ye indirilmiştir. Mukavemet test cihazı, sabit uzama prensibine göre çalışmakta olup çeneler arası mesafesi 200 mm' ye ayarlanarak numune biri sabit diğeri hareketli olan iki çene arasına sıkıştırıldıktan sonra, yük hücresi 5 kN, çene hızı 100 mm/dakika ve kopma zamanı 30 ± 5 saniye olacak şekilde kopuncaya kadar çekilmiştir. Elde edilen sonuçlar, mukavemet birimi MPa ve uzama birimi % uzama olacak şekilde 5 ölçümün ortalamasıdır.

Kumalarda meydana gelen renk farklılıklarını belirlemek için AATCC 173 test yöntemi kullanılmıştır. Bu standartta CIELAB renk uzayında yapılan renk ve renk farkı değerlendirilmesi, standart aydınlatıcıdan gönderilen ışığın görünür bölgedeki (400-700 nm dalga boyu aralığı) yansıma miktarına dayanmaktadır ve renkli yüzeyden yansıyan ışık miktarını değiştiren etkiler renk farkına sebep olmaktadır. Renk farkı, belli koşullar altında iki renk arasındaki farkın büyüklüğü ve karakteridir; kısaca renk farkı, ton, kroma veya açıklıktaki değişimin göstergesidir. Kumalardaki renk farkı ölçümleri, antibakteriyel uygulamalar öncesi ve sonrası alınmıştır. Renk farkı değeri (ΔE veya ΔE), CIELAB renk farkı formülasyonuna göre hesaplanan değerdir ve Reflektans Spektrofotometresi' nde her numuneden 5 ölçümün ortalaması olup her ölçüm sonrasında kumaş 90° döndürülmüştür.

Antibakteriyel işlemlerin yıkamaya karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla, AATCC 124-1996 (sadece antibakteriyel test için) test yöntemi kullanılarak kumaşlar 10, 25 ve 50 kez yıkanmıştır. Çamaşır makinesi içerisine, 1,8 kg çamaşıra karşılık 90 g deterjan koyarak 60°C ' de yıkama yapılmıştır. Çamaşır yıkama makinesi, su seviyesi 68 L, hız 179 rpm, yıkama zamanı 12 dakika, dönüş hızı 645 rpm, son dönüş 6 dakika olacak şekilde programlanmıştır. Yıkama sonrasında kumaşlar, serbest şekilde kurutulmuştur.

Bakteri ekimi yapılacak olan kumaşların ve deney sırasında kullanılacak diğer malzemelerin sterilizasyonu için, basınçlı buhar sterilizasyon yönteminden faydalanılmış ve doymuş su buharı ile çalışan Nüve OT 4060 marka otoklav

kullanılarak 3 atm basınç altında 121°C sıcaklıkta 1 saat süre ile sterilizasyon işlemi yapılmıştır.

Kumaşların antibakteriyel etkinlik değerlendirilmeleri, AATCC 100-1999 test yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu test yöntemi, antibakteriyel etkinlik derecesini kantitatif olarak belirleyen bir prosedürdür. Antibakteriyel etkinlik değerlendirilmesinde, gram-pozitif bakteri susu olarak *S. aureus* (ATCC 6538) ve gram-negatif bakteri susu olarak *E. coli* (ATCC 35218) seçilmiştir. Bu yöntem gereği, 38 mm çapında kesilen 4 adet test ve kontrol kumaş örnekleri, 3 atm basınç altında 121°C sıcaklıkta 1 saat süre ile sterilize edildikten sonra örnekler 1,0 ± 0,1 mL'lik bakteri (1 McFarland standart yoğunlukta; 1,5-3x10⁸ bakteri koloni oluşum birimi (CFU)) kültür çözültüsü aktarılır, 100±1mL'lik steril distile su eklenir, sert bir biçimde çalkalanır ve "0 temas süresi" için distile su ile seri sulandırmalar yapılarak Muller-Hinton II agar besiyerine ekimler yapılır. Örnekler, 37°C' de 24 saat inkübe edildikten sonra "24 saat temas süresi" için distile su ile seri sulandırmalar yapılarak Muller-Hinton II agar besiyerine ekimler yapılır. Inkübasyondan sonra, agar plakaları üzerindeki bakteri kolonileri sayılır ve bakteri sayısındaki % azalma aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

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

A : 24 saat süresince inkübe kavanozdaki inoküle işlem görmüş test örneklerinden geriye kalan bakteri sayısı.

B : Inokülasyondan sonra ("0" temas zamanında) kavanozda hemen inoküle işlem görmüş test örneklerinden geriye kalan bakteri sayısı.

Hesaplanan % miktar, ne kadar yüksek ise, antibakteriyel etkinlik o kadar yüksektir.

4. ARASTIRMA SONUÇLARI

4.1. Emdirme Yöntemi ile Yapılan Denemeler

Gerek tekstil işletmelerinde çok yaygın kullanılması gerekse kullanılan kimyasal maddelerin aplikasyonuna uygun olması nedeniyle emdirme yöntemi seçilmiştir. Yapılan uygulamalarda kumaslar, içerisinde kimyasal çözelti bulunan tekneye daldırılıp iki silindir arasından geçirilerek sikilmistir. Silindirlerin sıkma basıncı, kumaş türü ve alınan flotte miktarı göz önünde bulundurularak ayarlanmıştır (Çizelge 3.4.). Bu adımdan sonra fiksaj işleminin gerçekleşmesi için kumaslar kurutulmuştur.

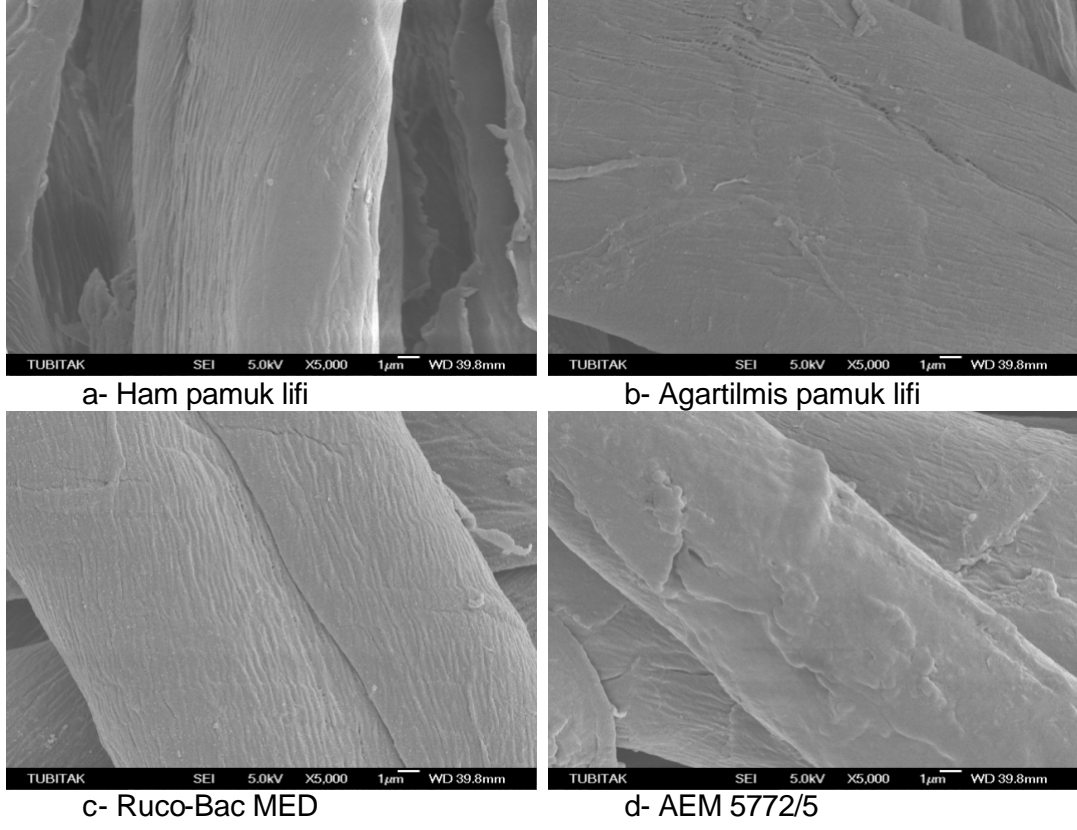
4.1.1. Antibakteriyel Bitim Denemeleri

Konsantrasyon, sıcaklık ve süre gibi işlem parametrelerinin optimum şartlarının belirlenmesi amacıyla öncelikle pamuklu kumaş üzerinde her iki antibakteriyel kimyasal madde ile denemeler yapılmıştır. Kimyasal madde konsantrasyonları Ruco-Bac MED için konsantrasyonlar 45, 60 ve 80 g/L, kurutma sıcaklıkları 150, 160 ve 170°C ve kurutma süreleri 3, 4 ve 5 dakika ve AEM 5772/5 için ise konsantrasyonlar 40, 50 ve 60 g/L, kurutma sıcaklıkları 130, 140 ve 150°C ve kurutma süreleri 3, 4 ve 5 dakika olarak seçilmiştir. Denemeler sonunda sentetik kumaşların farklı konsantrasyon uygulamalarında kurutma sıcaklığı ve kurutma süreleri, Ruco-Bac MED için 150°C' de 5 dakika ve AEM 5772/5 için 140°C' de 5 dakika olacak şekilde belirlenmiş ve tüm uygulamalar bu şekilde yapılmıştır.

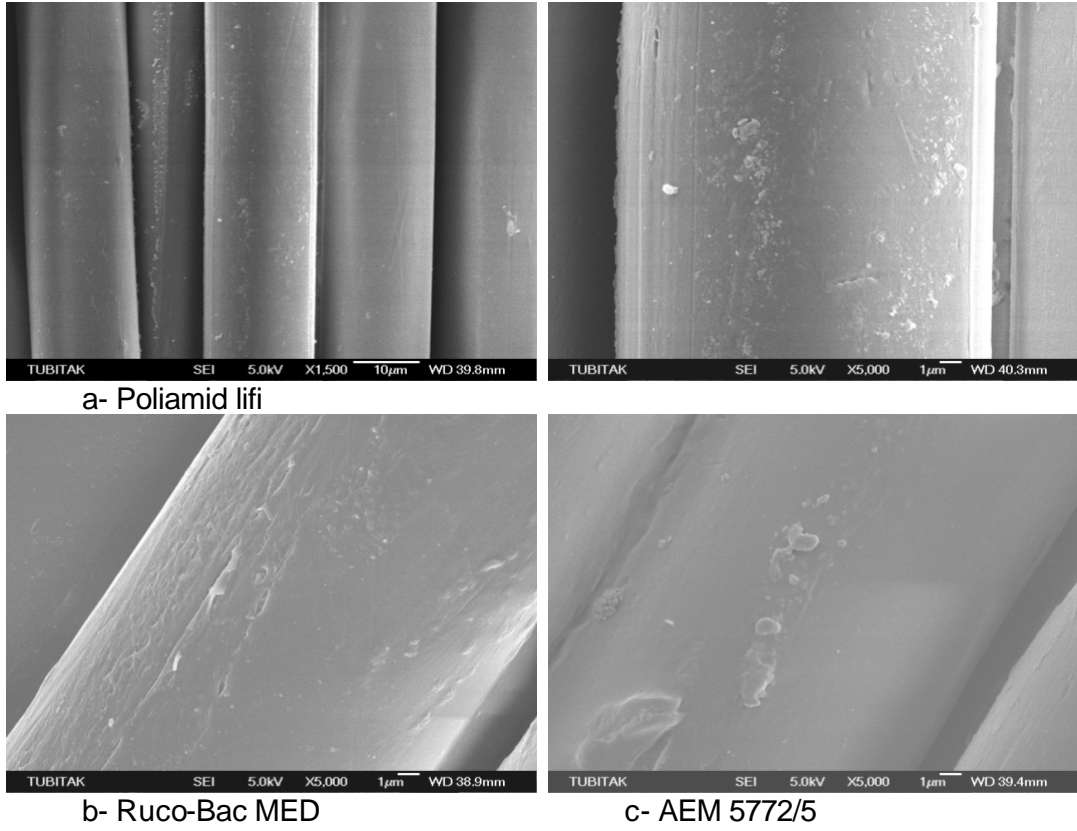
4.1.1.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri

Ham, agartilmis ve bitim islemi uygulanmis pamuklu kumasin SEM görüntüleri Sekil 4.1.' de verilmistir. Bilindigi gibi, pamuk lifi dogal lifler arasinda selüloz açısından en saf olanidir. Dogal pigmentler, protein, pektin, kül, yag ve vaks gibi safsizliklar, daha çok lifin primer tabakasinda ve özellikle de kütikulada yer almaktadır. Primer tabaka, diger iki tabakaya oranla %90 oraninda farkli yapıya sahip oldugundan pamuk lifinin ön terbiyesi ilk etapta primer tabakaya yönelik olmalıdır. Lif ağırlığının %4-12' sini oluşturan yabancı maddelere, pamugun toplanması sırasında toz, tohum parçacıkları, bitki yaprak döküntüleri gibi safsizliklar ve dokuma makinesinde %8-10 kadar yag ve hasil maddeleri eklenir ki, bu da ön terbiye işlemleri sonunda yaklaşık %20 oranında ağırlık kaybı demektir (Duran ve Önes 1990). SEM görüntüleri incelendiğinde, ham pamuk lifi üzerinde ve çevresinde var olan safsizliklar net bir biçimde görülmektedir. Lif yapısında çok sayıda ve çok miktarda bulunan safsizlikları uzaklaştırmak amacıyla yapılan agartma işleminden sonra lif yüzeyindeki bu bileşenlerin uzaklaştığı ve dolayısıyla yüzeydeki fibriler yapının ve yüzey üzerindeki kusurların daha da belirginleştiği söylenebilir. Ham pamuk lifi, görünebilen birçok kanal içeren daha kaba ve pürüzlü bir yüzeye sahipken agartilmis lif daha temizdir ve fibriler yapısı açıkça görülmektedir. Agartma işleminden sonra uygulanan Ruco-Bac MED' in lif yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturduğu, AEM 5772/5' in ise reaktif organosilan yapısı nedeniyle yüzey ile tutunacak şekilde polimerizasyon gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

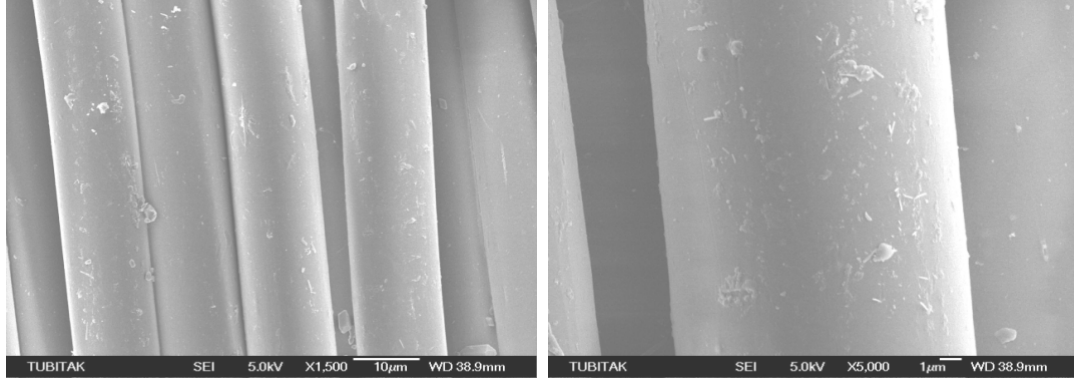
Sekil 4.2., 4.3. ve 4.4.' deki SEM görüntülerinde poliamid, poliester ve mikro poliester liflerinin uzunlamasına görünümü düzgün silindir şeklindedir. Lif yüzeyleri, düz ve parlaktır. Kesit görüntüleri ise hemen hemen yuvarlaktır. Ayrıca, lif yüzeylerindeki safsizliklar açıkça görülmektedir. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra her iki kimyasal maddenin sentetik lif yüzeylerine tutunduğu görülmektedir. Esit büyütmelelerde normal ve mikro poliester fotoğraflarına bakıldığında ise aynı kimyasal yapıya sahip iki lif arasındaki lif boyutlarındaki farklar açıkça seçilmektedir (Moncrieff 1969, Tarakçioğlu 1986, Piskin 1987, Collier ve Tortora 2000, Hockenberger 2004).



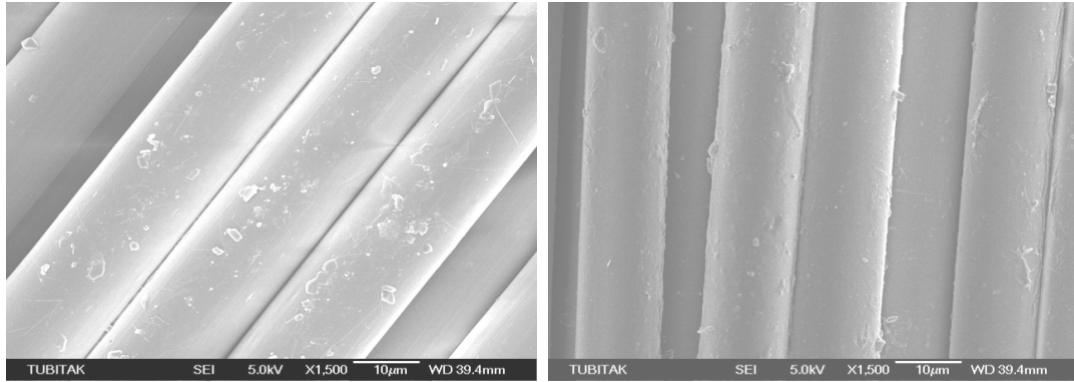
Sekil 4.1. Agartma ve antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra pamuk lif yüzeyleri



Sekil 4.2. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid lif yüzeyleri

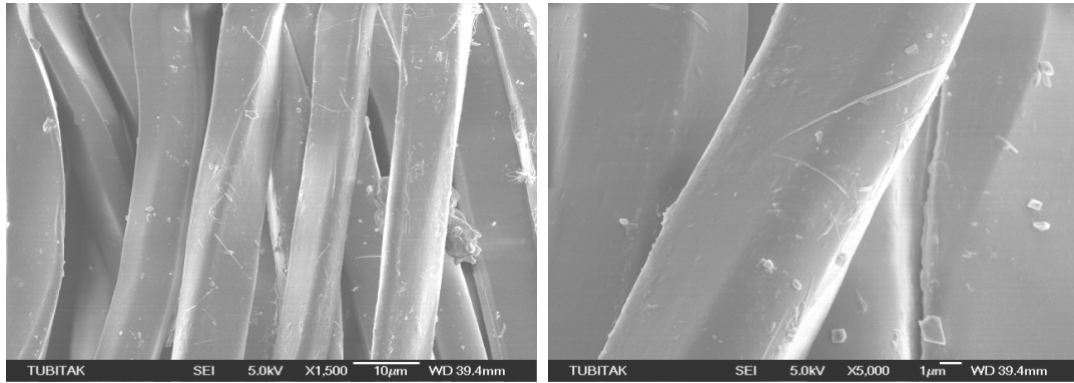


a- Poliester lifi

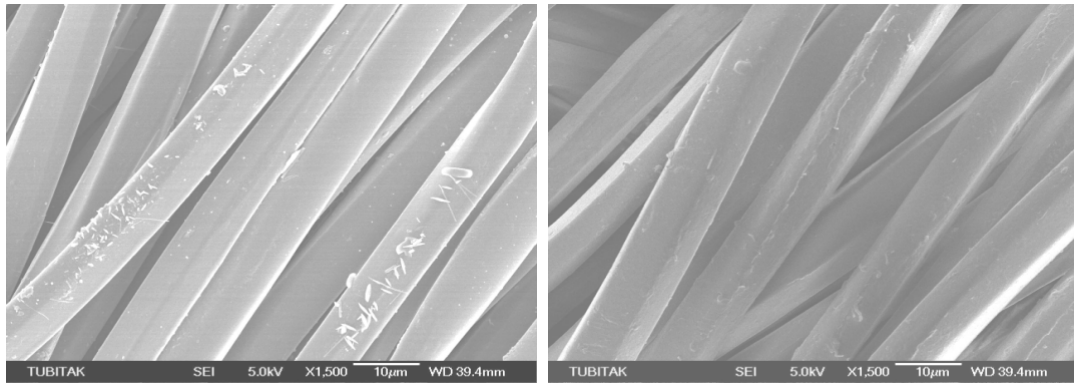


b- Ruco-Bac MED

c- AEM 5772/5

Sekil 4.3. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliester lif yüzeyleri

a- Mikro Poliester lifi



b- Ruco-Bac MED

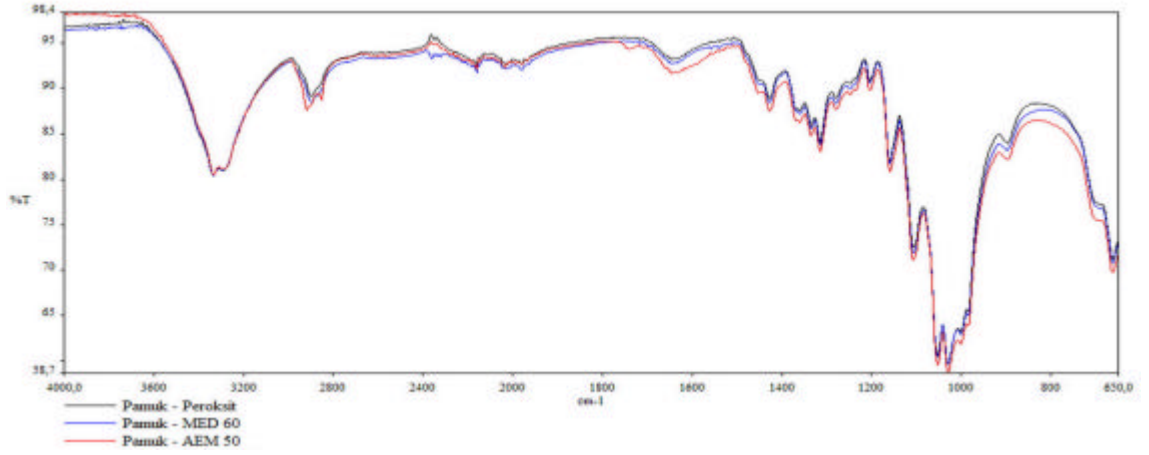
c- AEM 5772/5

Sekil 4.4. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra mikro poliester lif yüzeyleri

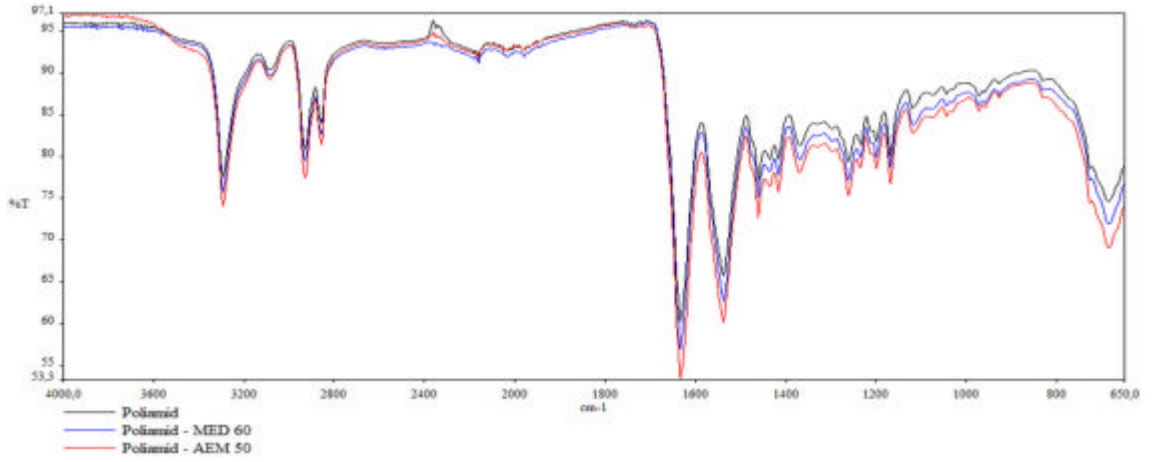
4.1.1.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri

Agartilmis ve ardından antibakteriyel islem görmüs pamuklu kumasin FTIR spektrumlari Sekil 4.5.' de görülmektedir. Spektrumda O-H ve C-H gerilme (3333 , 2910 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1645 , 1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160 , 1107 ve 1030 cm^{-1}) bandlari dikkat çekmektedir. 1645 cm^{-1} ' de transmitans bandindaki degisim, hidroksil gruplarinin sekil degistirme (deformasyon) titresiminden kaynaklanmaktadır. 2910 ve 1645 cm^{-1} bandlarindaki degisimler, antibakteriyel uygulamalar sonrasi kimyasalların pamugun serbest hidroksil gruplarina baglandigini göstermektedir (Kato ve ark. 1999). Her iki antibakteriyel bitim isleminden sonra herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çikmamasina karsin AEM 5772/5' in reaktif organosilan yapisindan dolayi spektrumdaki etkisi daha fazla olmustur. Bu ise, kimyasal maddenin pamuk lifine daha fazla tutundugu seklinde açıklanabilir.

Sekil 4.6.' da poliamid kumas spektrumu incelendiginde, O-H ve C-H gerilme (3295 , 2932 ve 2858 cm^{-1}), C=O (karbonil) gerilme, N-H ve C-H bükülme, C-C ve C-O gerilme (1634 , 1539 , 1463 , 1369 , 1262 , 1200 , 1169 , 1120 ve 687 cm^{-1}) bandlari dikkat çekmektedir. 687 cm^{-1} bandi, polimerin CH_2 gruplarindan, 1050 ve 1100 cm^{-1} yakinlarindaki iki yogun band, $(\text{CO})_2\text{NC}$ imid deformasyonundan, 1120 ve 1200 cm^{-1} bandlari, eter baglarindan, 1263 ve 1369 cm^{-1} bandlari, C-OH ve CN imid gruplarindan, 1463 (amid-I bandi, C=C gerilmesi) ve 1539 (amid-II bandi, C=C gerilmesi) cm^{-1} bandlari, karakteristik amid gruplarindan, 1634 cm^{-1} bandi, karbonil (C=O) fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Lifen karakteristik gruplari, 2162 ve 1634 cm^{-1} ' de transmitans bandlarinda ortaya çikmektedir (Cooper ve ark. 1997, Novak ve ark. 2006). Poliamid, kimyasal olarak stabil bir lif oldugundan polimerik zincir üzerinde reaksiyon olusumu zordur. Bu nedenle, spektrumda antibakteriyel islemden kaynaklanan herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çikmamaktadır. Ancak band yogunlugundaki degisimler, kimyasalların life tutundugunu göstermektedir. Pamuklu kumasta oldugu gibi poliamid kumasta da AEM 5772/5' in spektrumlardaki degisimi daha fazla olmustur.



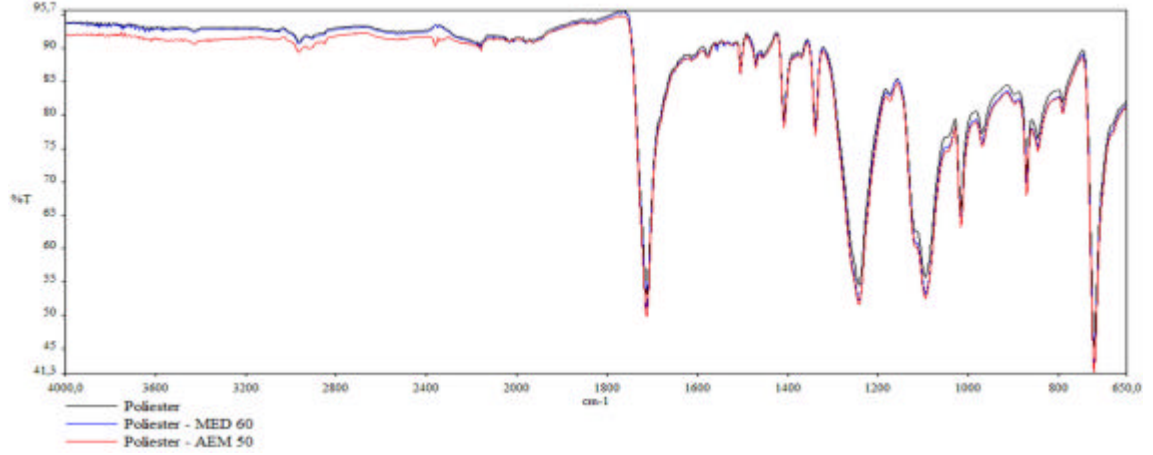
Sekil 4.5. Agartma ve antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra pamuklu kumas FTIR analizleri



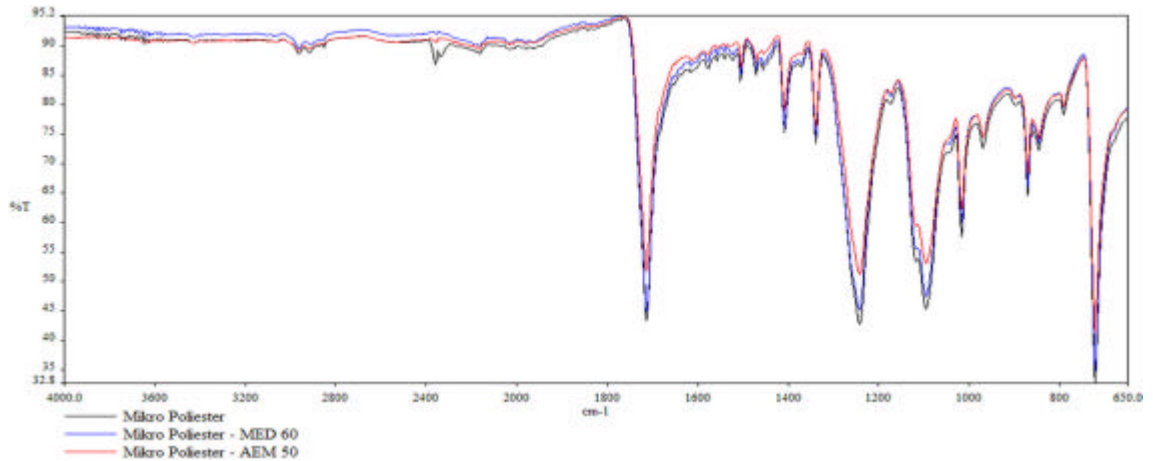
Sekil 4.6. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid kumas FTIR analizleri

Sekil 4.7. ve 4.8' deki poliester ve mikro poliester kumasların FTIR spektrumu incelendiğinde, lifin yapısında az su bulunması nedeniyle pamuk ve poliamid spektrumlarından farklı olarak 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde O-H ve C-H gerilmelerinden kaynaklanan bandlar görülmemektedir. Poliester yapısındaki benzen halkası da 2969 cm^{-1} ' de =C-H gerilme titreşimine neden olmaktadır. Lifin karakteristik grupları, C=O (karbonil) ve C-O gerilme (1713, 1243, 1096, ve 1017 cm^{-1}) ve aromatik substitüye (970, 872 ve 847 cm^{-1}) bandlarında ortaya çıkmaktadır. Zincirdeki uç birim (son) hidroksil gruplarının varlığından dolayı O-H gerilmesine bağlı olarak 2161 cm^{-1} ' de bir band oluşmaktadır (Lyman ve Wijelath 1999, Gupta ve ark. 2000).

Normal ve mikro poliester spektrumları karşılaştırıldığında hemen hemen aynı bandların olduğu buna karşın mikro poliesterin daha derin (keskin) bandlar yaptığı görülmektedir. Bu bandlar, lif yapısının normal poliester göre daha stabil olduğunu işaret etmektedir.



Sekil 4.7. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliester kumas FTIR analizleri



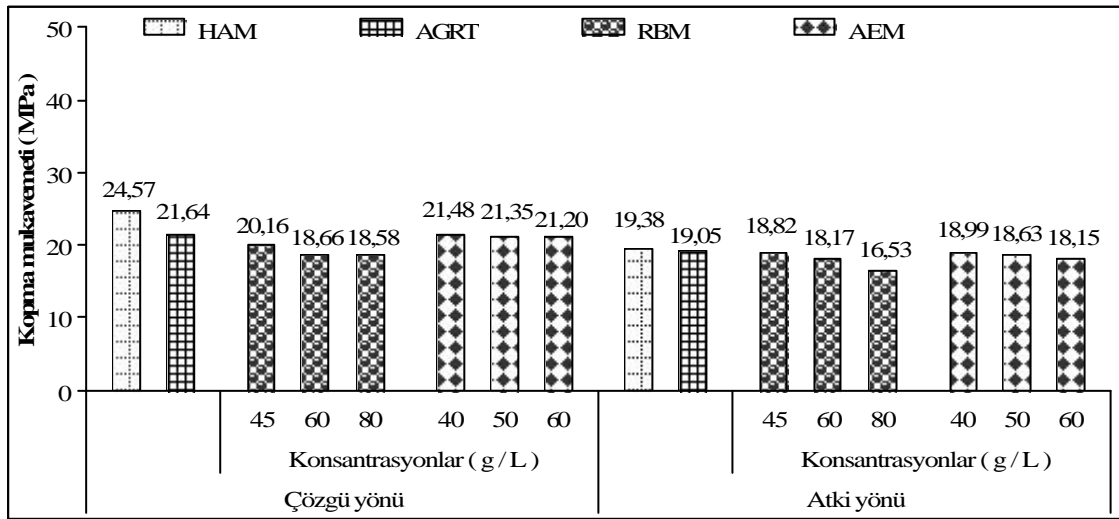
Sekil 4.8. Antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra mikro poliester kumas FTIR analizleri

Benzen halkalarının ve trans-trans konformasyonundaki karbonil gruplarının varlığı nedeniyle poliester makromolekülleri arasında güçlü çekim kuvvetleri bulunur. Bu nedenle, lifin stabil bir molekül yapısı vardır. Sonuç olarak soğuk ve sıcak su, hidrofob karakterli olan ve %0,4 higroskopik nem içeren lifin içerisine giremez. Sulu çözelti şeklinde hazırlanarak kumasa uygulanan her iki antibakteriyel işleminden sonra, benzer bandlar görülmekte ve bandlarda önemsiz farklar oluşmaktadır. Poliamid ve pamuklu kumalarda olduğu gibi burada da AEM 5772/5' in spektrumlarındaki değişimi daha fazla olmuştur (Tarakçıoğlu 1986, Piskin 1987, Jerg ve Baumann 1996, Hockenberger 2004).

4.1.1.3. Denemeler Sonrasi Kopma Mukavemeti Degerleri

Ham pamuklu kumasin hidrojen peroksit ile agartilmasi sirasinda hidrojen peroksitin aktive olmasi için yüksek alkali ortam gereklidir. Bu durum, pamukta agirlik kaybina ve mukavemet azalmasina neden olur. Ayni zamanda, aktivatör olarak sodyum hidroksit kullanildiginda lif zarar görebilir. Tüm bu etkenler göz önüne alindiginda, agartma isleminde selüloz makromoleküllerini olusturan glikoz yapitalari farkli derecelerde yükseltgenerek kismen parçalandigindan (ortalama polimerizasyon derecesi azaldigindan) kumasin kopma mukavemeti degerlerinde kayiplarin olmasi dogaldir. Tüm bunlara ek olarak, agartma sirasinda en büyük sorun lif ile agartma kimyasallari arasinda olusan radikal tepkimelerinden kaynaklanmaktadır. Radikal tepkimeleri, selüloz iskeletini etkilemekte ve polimerizasyon derecesinde azalmaya (polimerizasyon derecesindeki azalma, kopma mukavemetinde azalmaya) neden olmaktadır (Buschle-Diller ve ark. 1998).

Sekil 4.9.' da agartma isleminde sonra kumasin çözgü yönünde %11,93 (24,57 MPa' dan 21,64 MPa' a) ve atki yönünde ise %1,70' lik (19,38 MPa' dan 19,05 MPa' a) mukavemet kaybi görülmektedir. Mukavemet kayiplarinin fazla olmaması, katalitik zararın olmadığını ve agartmanın düzgün yapıldığını göstermektedir.



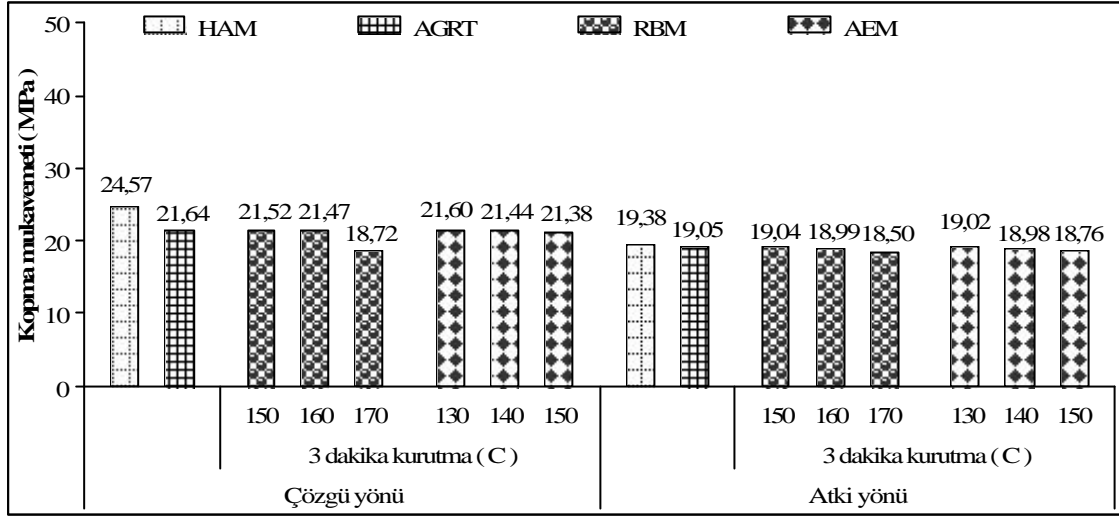
Sekil 4.9. Agartma ve farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra pamuklu kumasin kopma mukavemeti degerleri

Agartma islemi ardından her iki antibakteriyel kimyasal madde ile yapılan bitim işlemleri sonrasında artan konsantrasyona bağlı olarak kumasin kopma mukavemetlerinde azalmaların olduğu görülmektedir. Şekil 4.9.' da Ruco-Bac MED' in artan konsantrasyonu ile birlikte hem çözgü hem de atki yönlerinde mukavemet kayıplarının arttığı (80 g/L' de sırasıyla %14,14 ve %13,23) gözlenmiştir. Buna karşın, Storch ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada dikis ipliklerinin triklosan ile işlem gördükten sonra fiziksel özelliklerinin ve performans karakteristiklerinin değişmediğini belirtmişlerdir. Benzer biçimde, AEM 5772/5' in artan konsantrasyonu ile birlikte hem çözgü hem de atki yönlerinde mukavemet kayıplarının az da olsa arttığı (60 g/L' de sırasıyla %2,03 ve %4,72' ye) gözlenmiştir. Alkoksisilan içerikli bir ürün olmasından dolayı (özellikle katyonik yumuşatıcılarda kullanıldığında olduğu gibi) aplikasyon sonrasında mamülün iç yapısında kayganlığa yol açarak kumastaki lif/lif sürtünme direncini azaltması ve mukavemet kayıplarına neden olması doğaldır. Sonuç olarak, her iki antibakteriyel kimyasal maddenin artan konsantrasyonlarına bağlı olarak kumasin atki ve çözgü yönlerindeki kopma mukavemetlerinde kabul edilebilir seviyelerde azalmalar olmaktadır. Fakat, AEM 5772/5' in mukavemet üzerine etkisinin daha az olduğu görülmektedir.

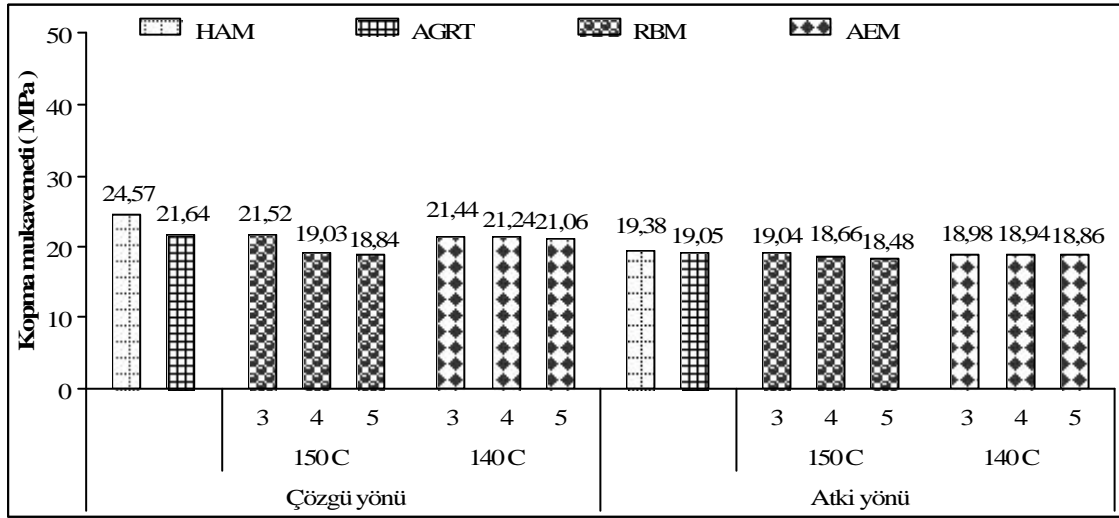
Ruco-Bac MED' in 60g/L' lik ve AEM 5772/5' in 50g/L konsantrasyonları temel alınarak kumasa antibakteriyel bitim işlemleri uygulanmış ve ardından farklı sıcaklıklarda yapılan kurutmalar sonrasında kumasin kopma mukavemeti değerleri Şekil 4.10.' da verilmiştir. Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5 ile kurutma sıcaklık artışına bağlı olarak kumasin kopma mukavemetlerinde belirgin azalmalar görülmemektedir. Hem çözgü hem de atki yönlerindeki kopma mukavemeti değerlerindeki en büyük kayıplar, Ruco-Bac MED ile işlem sonrası 170⁰C sıcaklıkta, AEM 5772/5 ile işlem sonrası 150⁰C sıcaklıkta yapılan kurutma adiminde gerçekleşmiştir.

Pamuklu kumas, Ruco-Bac MED için 150⁰C ve AEM 5772/5 için 140⁰C sabit kurutma sıcaklıkları seçilerek farklı sürelerde kurutulmuştur. Şekil 4.11.' de, kurutma süreleri artışına bağlı olarak Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5 uygulamalarında kumasin atki ve çözgü yönlerindeki kopma mukavemetlerinde

azalmalar çok düşük düzeyde gerçekleşmektedir. Yine de bu azalmaların güvenilir bir aralık içerisinde yer aldığı görülmektedir.



Sekil 4.10. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sıcaklıklardaki kurutulardan sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti değerleri

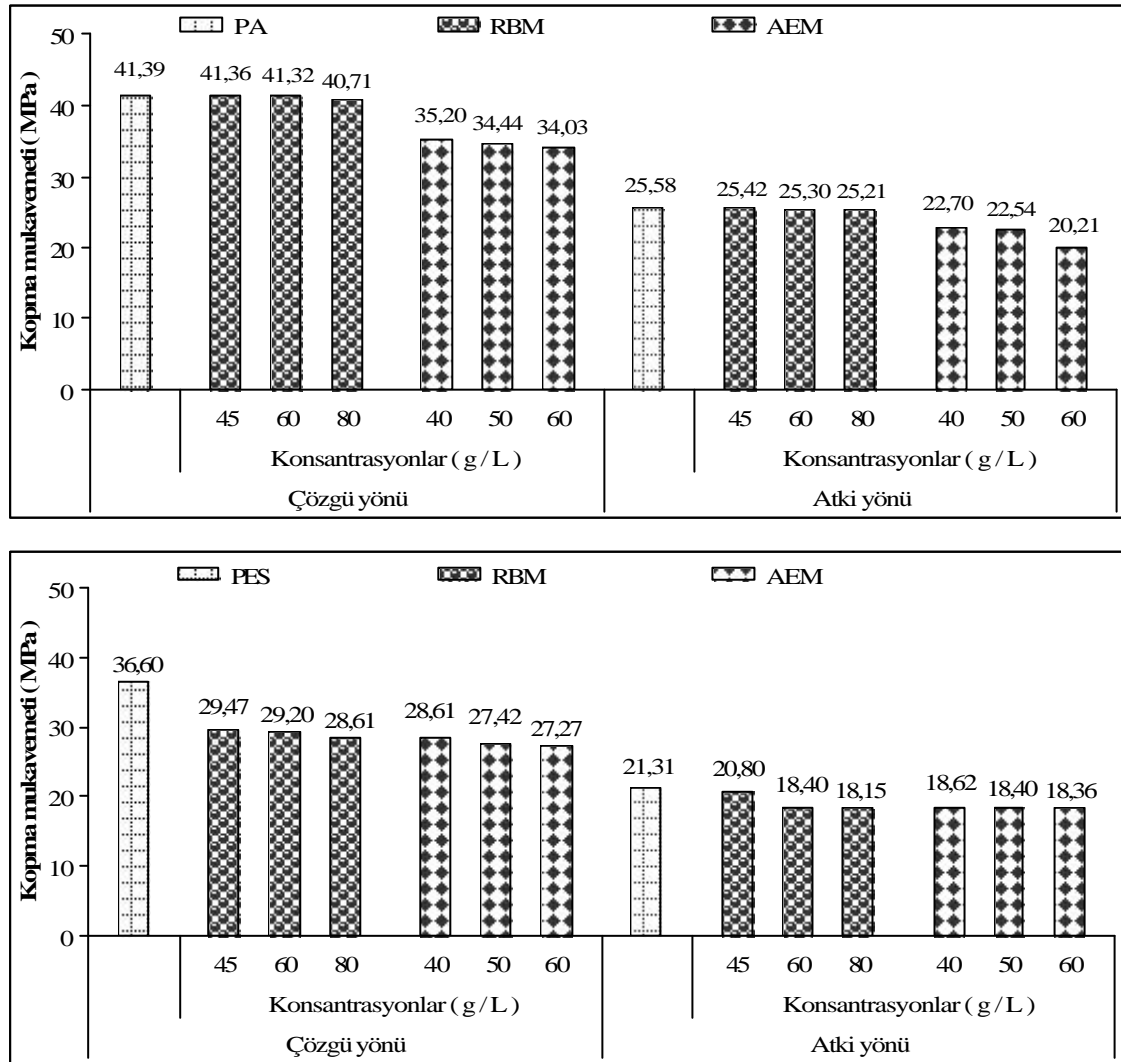


Sekil 4.11. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sürelerdeki kurutulardan sonra pamuklu kumasın kopma mukavemeti değerleri

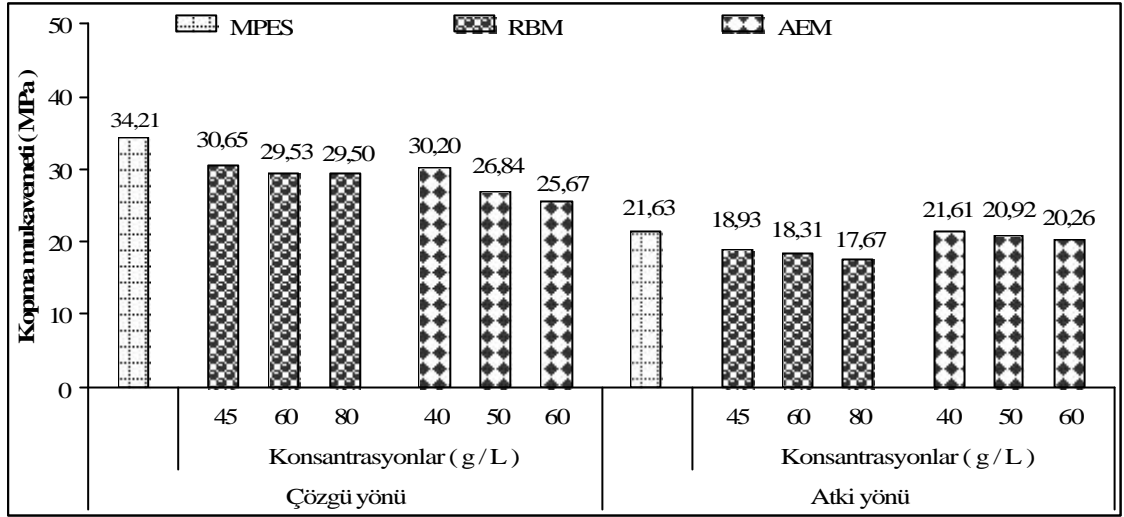
Poliamid lifi, mukavemetli bir lif olarak bilinir ve iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Sadece yüksek sıcaklıklarda veya gün ışığında sararmayla birlikte, oksidatif degradasyona uğrar ve mukavemetinde kayıplar meydana gelir. Sekil 4.12.'deki sonuçlar incelendiğinde, kimyasal madde konsantrasyon artışına bağlı olarak kumasın hem atkı hem de çözgü yönü mukavemetlerinde azalmalar olmaktadır. Buradaki en büyük kayıplar AEM 5772/5 uygulamalarında (60 g/L'

de çözgü yönü için %17,78 ve atki yönü için %20,99) ortaya çıkmıştır (Moncrieff 1969, Collier ve Tortora 2000, Hockenberger 2004).

Poliester lifi, poliamid ve polipropilen lifleri gibi son derece iyi mukavemet özelliğine sahip olmasına karşın, özellikle çözgü yönünde önemli kayıplar söz konusudur. Şekil 4.12.' de, her iki antibakteriyel kimyasal madde ile yapılan bitim işlemleri sonrasında artan konsantrasyona bağlı olarak atki ve çözgü yönlerindeki kopma mukavemetlerinde azalmaların olduğu görülmektedir (Tarakçıoğlu 1986, Piskin 1987, Hilden 1991, Goldstein 1993, Jerg ve Baumann 1996, Stibal ve ark. 1996, Hockenberger 2004).



Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumalarının kopma mukavemeti değerleri



Sekil 4.12 (Devam). Farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslarin kopma mukavemeti degerleri

4.1.1.4. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri

Ham pamuklu kumasa yapılan hidrojen peroksit agartmasi ve farkli konsantrasyonlarda uygulanan antibakteriyel bitim islemleri sonrasında kumasta meydana gelen ve Macbeth Reflektans Spektrofotometresi' nde D65/10⁰ aydinlatici ile alinan ölçümlerle belirlenen CIELAB renk uzayina göre renk degerleri ve beyazlik indisi Çizelge 4.1.' de görülmektedir. Dogal liflerin kahverengi sarimtirak rengini, konjuge çift baglar içeren organik bileşiklerin olusturdugu düşünölmektedir. Kumas üzerinde bulunan bu dogal pigmentlerin, agartma islemleri ile bozusterularak uzaklastirilmasi ve dekolorizasyon için çift baglarinin kirlenmesi gerekir. Bu renkli yapılar, oksidatif agartma ile renksiz bileşiklere bozunur, renklerini kaybeder ve parçalanirlar (çift baglarin oksidasyonu sonucu epoksi bileşikleri olur. Bu bileşikler de kolayca diollere hidroliz olur) (Anis 1998). Hidrojen peroksidin, pamuk pigmentlerini okside ederek liflerin beyazlik ve parlakliginda artis sagladigi bilinmektedir. Çizelge incelendiginde, agartma sonrasi CIELAB renk uzayini olusturan a* ve b* degerlerinde belirgin bir degisim oldugu görülmektedir. Ayni zamanda, agartma reçetesine optik beyazlatıcı ekledigimizden beyazlik ve parlaklik degerlerinde ek bir artis beklenmektedir. Bu durum, L* eksenindeki degerin ve beyazlik indisi degerinin artmasi ile açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak, agartma islemi sonrasında kumasın renk değerlerindeki değişim özellikle b^* eksenindeki değişimden kaynaklanmaktadır. Ham kumas rengi, kırmızı ve sarıda iken optik beyazlatıcı ve hidrojen peroksidin etkisiyle bu renk sarıdan maviye kırmızıdan yeşile doğru gitmekte ve beklendiği gibi parlaklıkta ve beyazlık indis değerlerinde artış olmaktadır.

Çizelge 4.1. Agartma ve farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra pamuklu kumasın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
HAM	78,91	0,30	8,66	---	53,84
AGRT	84,52	-0,56	0,88	9,62	80,17
RBM 45 g/ L	84,41	-0,87	2,29	1,44	74,95
RBM 60 g/ L	84,22	-0,84	2,46	1,62	74,33
RBM 80 g/ L	83,50	-0,81	2,47	1,90	73,68
AEM 40 g/ L	84,46	-0,64	1,41	0,54	78,28
AEM 50 g/ L	84,37	-0,64	1,51	0,65	77,92
AEM 60 g/ L	84,03	-0,65	1,50	0,79	77,59

Antibakteriyel bitim işlemi uygulanan kumasın L^* , a^* ve b^* değerlerinde, özellikle Ruco-Bac MED' in artan konsantrasyonuna bağlı olarak değişimler olmaktadır. Kumas rengi, yeşil ve sarıya doğru gitmekte, dolayısıyla renk farkı ($dE > 1$) oluşmakta ve beyazlık indisi azalmaktadır. AEM 5772/5, alkoksizilan içeren bir ürün olmasından dolayı uygulama sonrasında mamülde sararmaya neden olabilmektedir. Bununla birlikte, AEM 5772/5' in konsantrasyonunun artması ile renk değerlerinde belirgin bir değişim olmamasına karşın, dE değerinin 1' e yaklaştığı ve beyazlık indis değerinin azaldığı görülmektedir. Beyazlık indis değerlerinde, agartma sonrasında beklendiği gibi artış tespit edilmistir. Ancak bu değer, hem Ruco-Bac MED hem de AEM 5772/5 ile işlem sonrasında artan konsantrasyona bağlı olarak azalmaktadır. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında, artan konsantrasyona bağlı olarak Ruco-Bac MED' in AEM 5772/5' e göre kumasın renk ve beyazlık değerleri üzerinde daha fazla olumsuz etkiye sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Antibakteriyel bitim işlemleri ardından farklı sıcaklıklarda 3 dakika kurutulan pamuklu kumasa ait renk değerleri ve beyazlık indisi Çizelge 4.2.' de verilmistir. Artan sıcaklıklar ile birlikte, Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5' in uygulandığı kumasin rengi yeşil ve sarıya doğru gitmekte ve renk farkı oluşmaktadır. Ruco-Bac MED' de bu fark, kabul edilen değerin üstünde ($dE > 1$) iken AEM 5772/5' de kabul edilebilir değerin altında olmasına karşın artan sıcaklığa bağlı olarak 1' e yaklaşmaktadır. Aynı zamanda, Ruco-Bac MED uygulamalarında artan sıcaklıklar kumasin beyazlık indisi değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. AEM 5772/5 uygulamalarında ise bu etki, belirgin bir biçimde görülmemektedir. Özetle, artan sıcaklıklara bağlı olarak kumasin renk ve beyazlık değerleri üzerinde Ruco-Bac MED AEM 5772/5' e göre daha fazla olumsuz etkiye sahiptir.

Çizelge 4.2. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sıcaklıklardaki kurutmalardan sonra pamuklu kumasin renk değerleri

	D65 / 10				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,88	9,62	80,17
RBM 60 g/ L -150-3	84,28	-0,47	1,01	0,28	79,84
RBM 60 g/ L -160-3	83,90	-0,56	1,39	0,79	78,07
RBM 60 g/ L -170-3	83,80	-0,65	2,02	1,35	75,77
AEM 50 g/ L -130-3	84,17	-0,47	0,97	0,37	79,86
AEM 50 g/ L -140-3	83,91	-0,48	1,18	0,67	78,93
AEM 50 g/ L -150-3	83,80	-0,51	1,30	0,83	78,34

Çizelge 4.3.' de sabit kurutma sıcaklıkları altında farklı sürelerde kurutulan pamuklu kumaş özellikleri incelendiğinde, her iki antibakteriyel bitim kimyasali için artan kurutma süreleri ile L* değerlerinde belirgin bir değişim olmazken, a* ve b* değerlerinde ise artışlar görülmektedir. Kumaş rengi, a* ve b* değerlerindeki değişimlerden dolayı yeşil ve sarıya doğru gitmektedir. Kurutma süreleri nedeniyle dE artmasına karşın bu değerler kabul edilebilir seviyelerdedir. Aynı zamanda, artan kurutma süreleri ile birlikte kumasin beyazlık indisi değerlerinde azalmalar görülmektedir.

Çizelge 4.3. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sürelerdeki kurutmalardan sonra pamuklu kumasın renk değerleri

	D65 / 10				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,88	---	80,17
RBM 60 g/ L -150-3	84,28	-0,47	1,01	0,28	79,84
RBM 60 g/ L -150-4	84,24	-0,61	1,26	0,47	78,63
RBM 60 g/ L -150-5	84,24	-0,72	1,56	0,75	77,40
AEM 50 g/ L -140-3	83,91	-0,48	1,18	0,67	78,93
AEM 50 g/ L -140-4	83,88	-0,59	1,49	0,88	77,65
AEM 50 g/ L -140-5	83,90	-0,61	1,47	0,84	77,68

Çizelge 4.4., 4.5. ve 4.6.' da antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış sentetik kumaların renk değerleri ve beyazlık indisleri verilmiştir. Her iki antibakteriyel maddenin artan konsantrasyonlarının kumaların L*, a* ve b* değerlerini az da olsa değiştirdiği görülmektedir. Kumalara alınan flote miktarının az olması, bu değişimlerin sınırlı seviyede kalmasını sağlamış, renk farkının oluşmasını ve beyazlık indislerinde belirgin azalmaları önlemiştir. Özetle, sentetik kumaların renk ve beyazlık değerleri üzerinde her iki antibakteriyel maddenin artan konsantrasyonlarının olumsuz etkisinin olmadığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid kumasın renk değerleri

	D65 / 10				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PA	19,62	0,31	-1,36	---	24,63
RBM 45 g/ L	19,40	0,29	-1,25	0,25	24,01
RBM 60 g/ L	19,39	0,27	-1,22	0,28	23,85
RBM 80 g/ L	19,26	0,27	-1,21	0,39	23,72
AEM 40 g/ L	19,36	0,32	-1,32	0,23	24,28
AEM 50 g/ L	19,34	0,34	-1,29	0,30	24,23
AEM 60 g/ L	19,23	0,36	-1,27	0,41	24,12

Çizelge 4.5. Farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim islemlerinden sonra poliester kumasin renk degerleri

	D65 / 10				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
PET	23,72	0,37	-2,06	---	30,99
RBM 45 g/ L	23,56	0,34	-1,88	0,24	30,23
RBM 60 g/ L	23,47	0,31	-1,79	0,37	29,79
RBM 80 g/ L	23,31	0,31	-1,64	0,59	29,15
AEM 40 g/ L	23,76	0,38	-1,99	0,08	30,89
AEM 50 g/ L	23,81	0,41	-1,99	0,12	30,99
AEM 60 g/ L	23,88	0,42	-1,78	0,33	30,47

Çizelge 4.6. Farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim islemlerinden sonra mikro poliester kumasin renk degerleri

	D65 / 10				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
MPET	17,52	0,29	-2,04	---	24,50
RBM 45 g/ L	17,41	0,31	-1,90	0,17	24,05
RBM 60 g/ L	17,36	0,45	-1,84	0,29	24,24
RBM 80 g/ L	17,24	0,48	-1,52	0,61	23,24
AEM 40 g/ L	17,44	0,30	-2,02	0,08	24,40
AEM 50 g/ L	17,37	0,33	-1,90	0,20	24,05
AEM 60 g/ L	17,30	0,33	-1,82	0,31	23,75

4.1.1.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri

Agartma islemi ve farkli konsantrasyonlarda uygulanan antibakteriyel bitim islemleri ardindan pamuklu kumasin antibakteriyel test sonuclari Sekil 4.13.' de verilmistir. Selüloz esasli liflere uygulanan agartma islemlerinin temel amaci, lif yapısında bulunan safsizliklari uzaklastirmaktir. Hidrojen peroksit, ilk olarak 1878 yilinda ortaya çikmis ve günümüzde ön terbiye islemlerinde agartma kimyasali olarak yaygin sekilde kullanilmaktadir. Hidrojen peroksit, tibbi uygulamalarda dezenfeksiyon, sterilizasyon ve antisepsiler için iyi bilinen bir biyosiddir. Virüsler, bakteriler, mayalar ve bakteri sporlarına karsi genis spektrumda etki gösterir (Buschle-Diller ve ark. 1998, Mcdonnell ve Russell 1999).

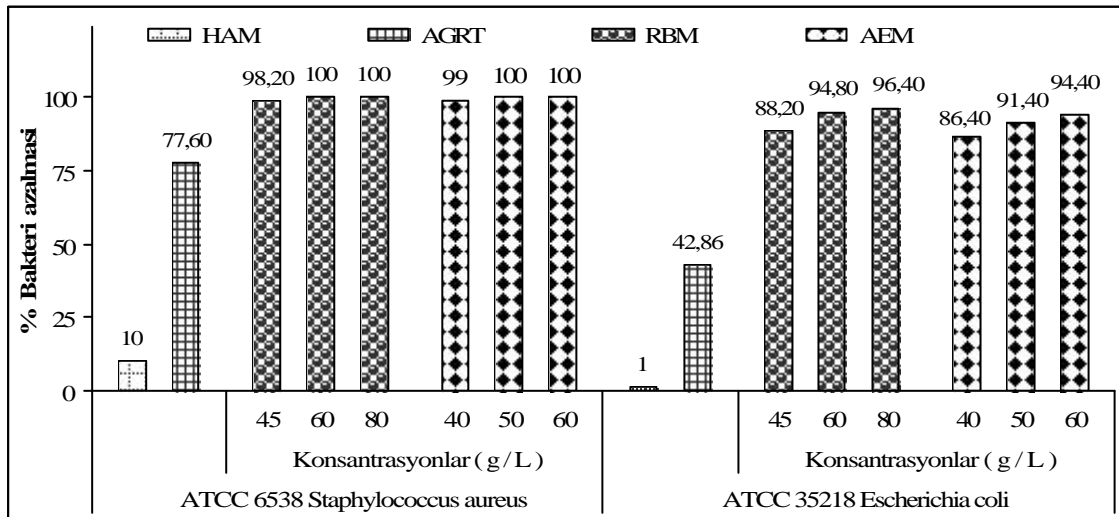
Beklendiği gibi her iki bakteri türünün; özellikle de *E. coli* 'nin ham pamuklu kumas üzerinde hızla gelişme (sayılamayacak kadar çok bakteri) gösterdiği belirlenmiştir. Ağartma adimından sonra, hidrojen peroksidin dezenfektan (serbest hidroksil radikalleri (.OH) oluşturmak suretiyle lipid, protein ve DNA içeren temel hücre bileşenlerine saldırarak oksidan gibi davranmaktadır) etkisi ile % bakteri azalma değerleri sırasıyla %10' dan %77,60' a ve %1' den %42,86' ya çıkararak iyileşme göstermiştir (Buschle-Diller ve ark. 1998, McDonnell ve Russell 1999). Literatür sonuçları ile benzer biçimde, hidrojen peroksidin özellikle gram-pozitif bakterilere (*S. aureus*) karşı daha etkili olduğu bulunmuştur. Yine de bu değerler, mikrobiyel koruma için uygun değildir. Birçok mikroorganizmanın eksponansiyel gelişimlerini geciktirmek amacıyla bu değerlerin en azından %99 olması gerekmektedir.

Mikroorganizmaların üremelerini, klor içeren kimyasal maddelerle çok düşük konsantrasyonlarda çalışarak yavaşlatabilmek mümkündür. Bu nedenle, klor içerikli ürünler sterilizasyon, dezenfeksiyon ve antibakteriyel uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem Ruco-Bac MED hem de AEM 5772/5, klor içerikli antibakteriyel etki gösteren bitim kimyasallarıdır.

Ruco-Bac MED, triklosan türevli antimikrobiyel bitim kimyasal maddesidir. Triklosan, prokaryot ve ökaryotik hücrelere karşı farmakolojik etkiler gösterir ve özellikle prokaryotlara karşı geniş bir aralıkta etkilidir. Triklosan, enoil-acil taşıyıcı protein redüktaz (ENR-Fab I) enziminin engellenmesi sonucu fosfolipid, lipopolisakkarit ve lipoprotein sentezi gibi lipid biyosentezinin bloklanması suretiyle yağ asidi biyosentezini engeller. Ökaryotlarda asil etki, hücre zarı üzerinde gerçekleşir. Elektro-kimyasal etki ile hücre duvarına sızmak ve hücre duvar yapısını bozmak suretiyle bakterinin hücre zarını aralayarak mikroorganizmanın gelişmesini engelleyecek şekilde etki gösterir. Bakterilerin hücre duvarları delindiğinden önemli metabolitleri dışarıya sızar. Hücre içerisine giren triklosan, hücrenin metabolik fonksiyonlarıyla birleşerek bakterinin büyümesine veya üremesine engel olur (Regos ve Hitz 1974, Harper ve ark. 1979, McMurphy ve ark. 1998, Heath ve ark. 1998, Levy ve ark. 1999, McDonnell ve Russell 1999, Heath ve ark. 1999, Roujeinikova ve ark. 1999, Stewart ve ark. 1999, Jones ve ark. 2000, Toprakkaya ve ark. 2005).

AEM 5772/5, yine yapısında klor bulunan alkoksisilan kuarterner amonyum (3-(trimetoksisili) propiloktadesildimetil amonyum klorür) içerikli antimikrobiyel bitim kimyasal maddesidir. Mikroorganizmalar, doğrudan organofonksiyonel silan ile temas ettiğinde hücre membrani klorun etkisiyle parçalanır, artı yüklü azot sayesinde elektrik akimi verilerek hücrenin yaşam işlevleri durdurulur ve hücre öldürülür^(1, 2) (Bükey 1995, Holme 2002).

Antibakteriyel işlemler sonrasında, her iki antibakteriyel kimyasal madde için artan konsantrasyonlara bağlı olarak kumasin % bakteri azalma değerleri iyileşme göstermiştir. *S. aureus*' a karşı %100' lük azalma oranları ile Ruco-Bac MED' in 60 ve 80g/L ve AEM 5772/5' in ise 50 ve 60g/L konsantrasyonlarında, *E. coli* ' ye karşı %96,40' lik azalma oranı ile Ruco-Bac MED' in 80g/L ve %94,40' lik azalma oranı ile AEM 5772/5' in 60g/L konsantrasyonlarında en yüksek değerler elde edilmiştir. Gram negatif bakterilerin dış membrani, antibakteriyel kimyasalların girişini sınırlayıcı bir engel olarak davrandığından bu bakterilerin sporla üremeyen ve mikobakteriyel olmayan gram pozitif bakterilere karşı antiseptikler ve dezenfektanlara karşı daha dirençli olduğu bilinmektedir. Bu sonuçlara göre, triklosanin birçok gram negatif organizmaya karşı daha az etkili olduğunu söyleyebiliriz (McDonnell ve Russell 1999).

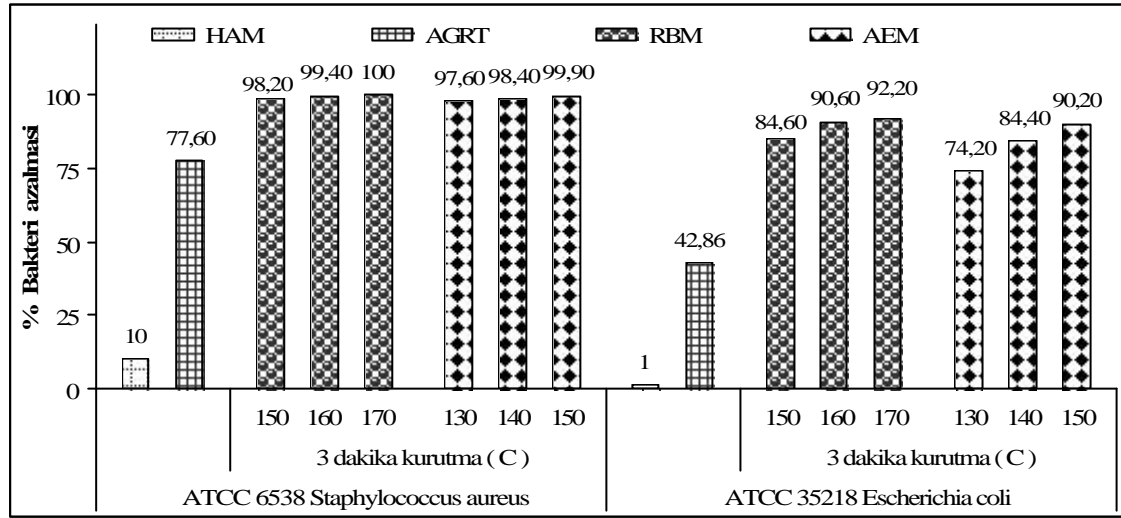


Sekil 4.13. Ağartma ve farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra pamuklu kumasin antibakteriyel değerleri

(1) www.bioshield.com

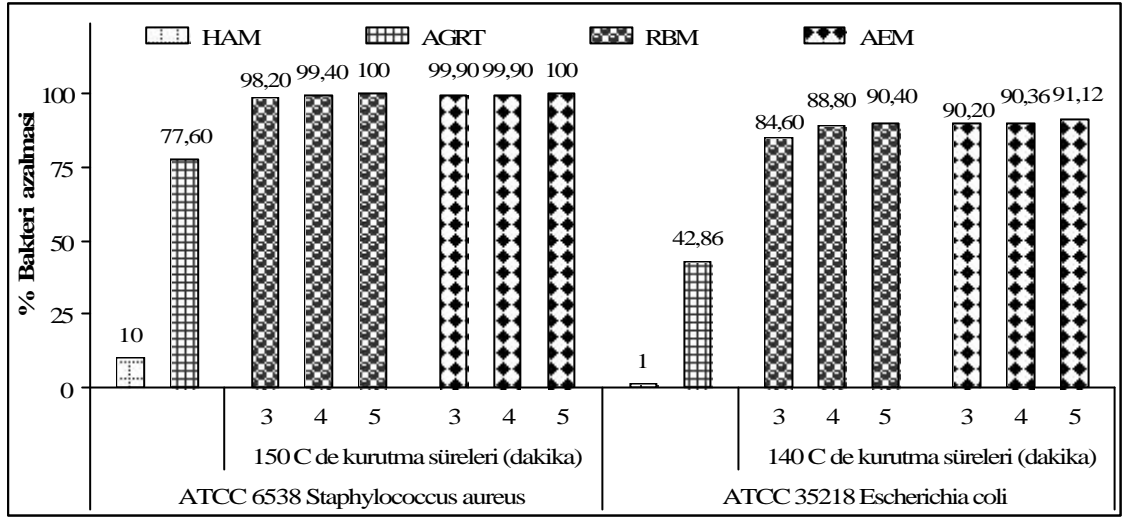
(2) www.aegisasia.com

Sekil 4.14.' de her iki antibakteriyel kimyasal madde için artan kurutma sıcaklıklarına bağlı olarak kumasin antibakteriyel değerlerinde artış görülmüştür. *S. aureus*' a karşı %100' lük azalma oranı ile Ruco-Bac MED için 170°C ve %99,90' lük azalma oranı ile AEM 5772/5 için 150°C, *E. coli* ' ye karşı %92,20' lük azalma oranı ile Ruco-Bac MED için 170°C ve %90,20' lük azalma oranı ile AEM 5772/5 için 150°C kurutma sıcaklıklarında en yüksek antibakteriyel etkinlik değerleri elde edilmiştir.



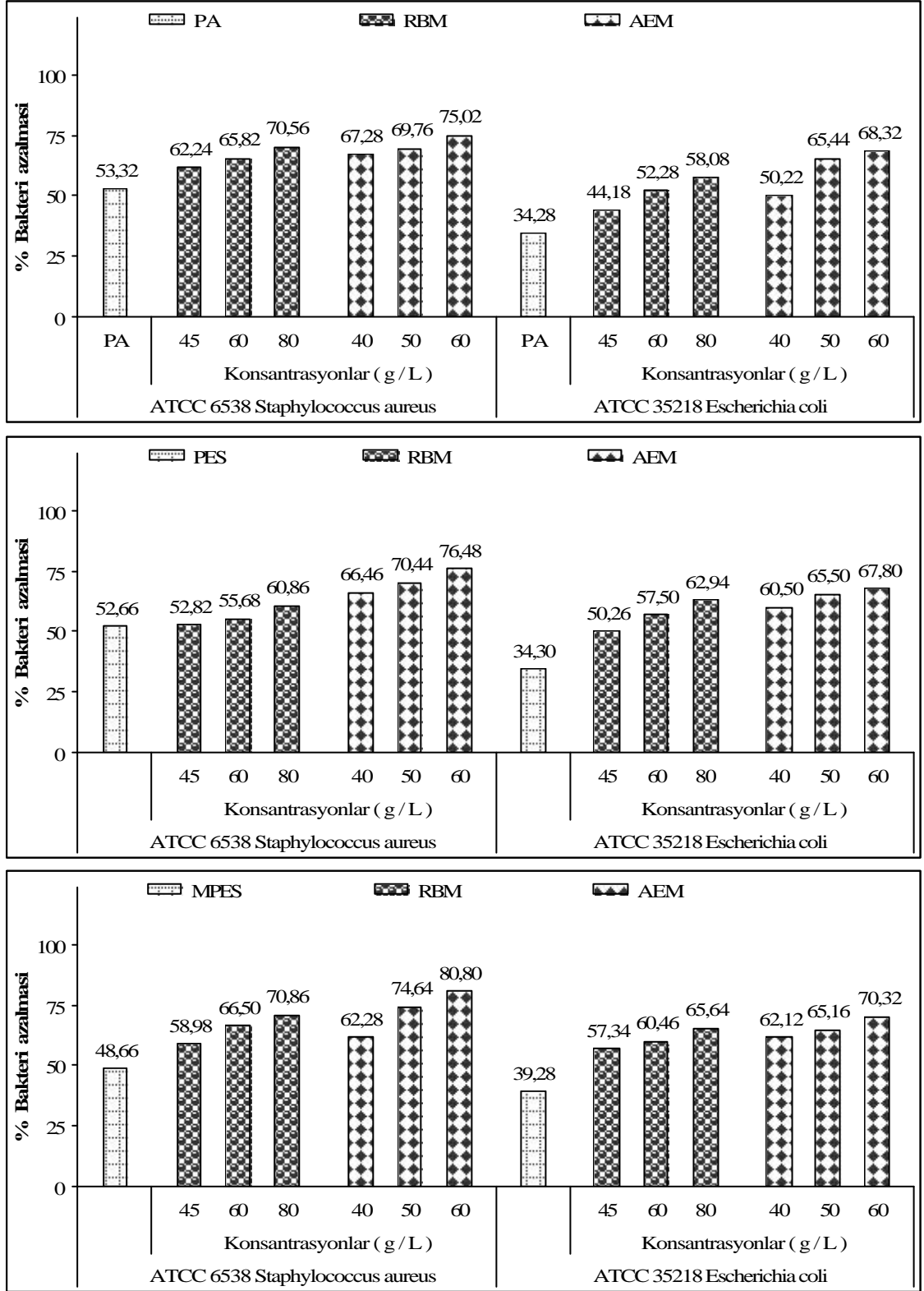
Sekil 4.14. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sıcaklıklardaki kurutulmalardan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel değerleri

Sekil 4.15.' de gösterilen % bakteri azalma değerleri ise, her iki antibakteriyel kimyasal madde için artan kurutma sürelerine bağlı olarak az da olsa bir artış göstermiştir. Hem *S. aureus*' a hem de *E. coli* ' ye karşı Ruco-Bac MED için 150°C' de 5 dakika ve AEM 5772/5 de 140°C' de 5 dakika kurutma sürelerinde en yüksek antibakteriyel etkinlik değerleri elde edilmiştir.



Sekil 4.15. Antibakteriyel bitim işlemleri ardından yapılan farklı sürelerdeki kurutmalardan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel değerleri

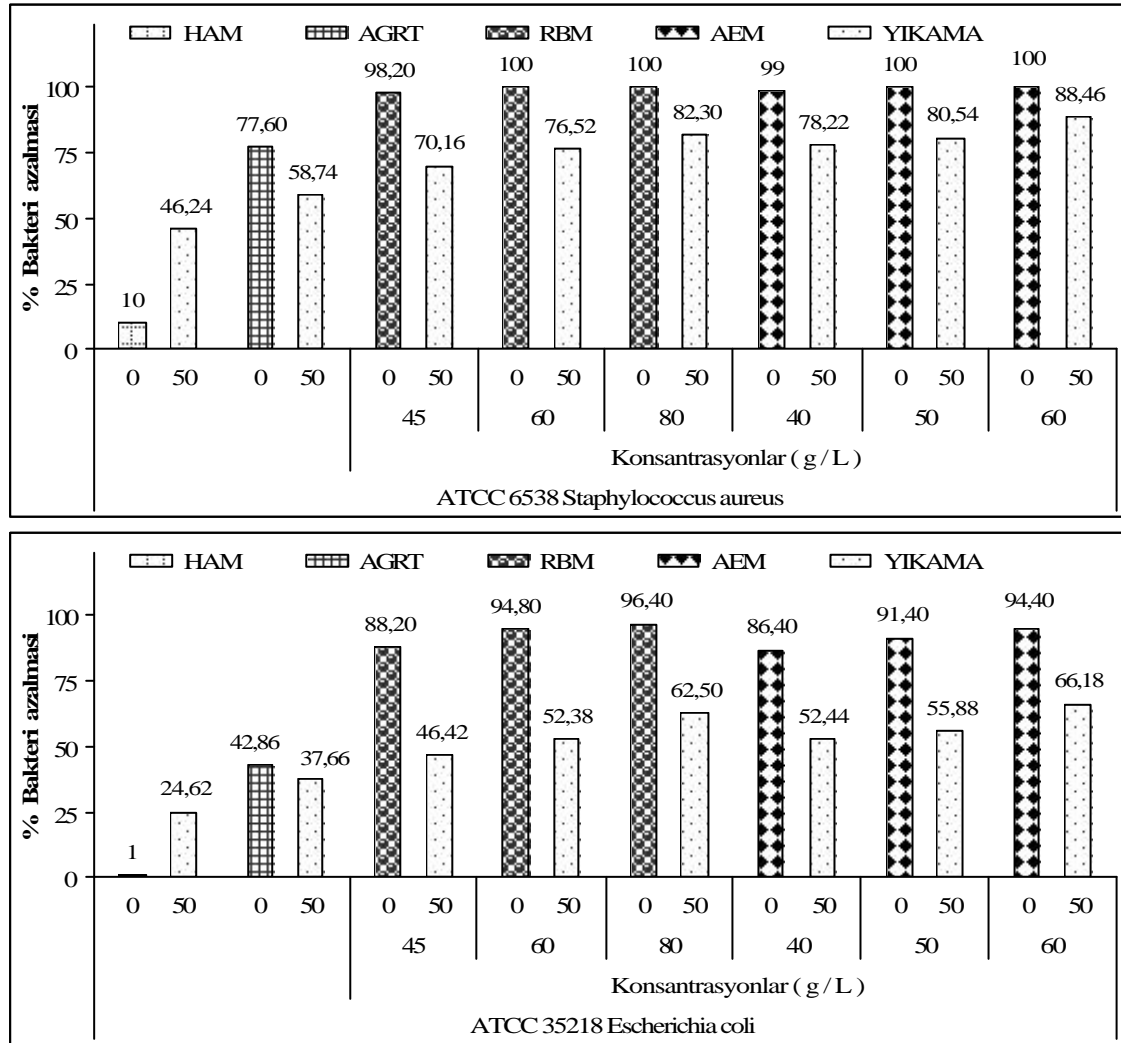
Yapılan birçok çalışmada, poliamid ve poliester gibi sentetik liflerin mikroorganizmalara karşı dayanıklı olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara benzer biçimde, bitim işlemi uygulanmamış sentetik kumaşların antibakteriyel değerlerinin pamuklu kumaş (sirasıyla %10 ve %1) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu Sekil 4.16.' da görülmektedir. Her iki antibakteriyel madde ile işlemden sonra ise, *S. aureus* ve *E. coli* 'ye karşı Ruco-Bac MED' in 80g/L ve % AEM 5772/5' in 60g/L konsantrasyonlarında en yüksek değerler elde edilmiştir. Buna karşın, bu değerler güvenilir bölgenin çok altında yer almaktadır. Özellikle poliamid ve mikro poliester kumaşlarda alınan flote oranlarının (sirasıyla %60 ve %80) yeterli olmasına karşın işlemin başarısız olması, kurutma adımında fiksaj etkisinin zayıf kalmasından (lifler ile kararlı (kuvvetli) bağlar yapamamasından) ve lif yüzeyinde minimum engelleme konsantrasyonuna ulaşamamasından kaynaklanmaktadır (Moncrieff 1969, Tarakçıoğlu 1986, Piskin 1987, Hilden 1991, Goldstein 1993, Jerg ve Baumann 1996, Stibal ve ark. 1996 Collier ve Tortora 2000, Hockenberger 2004).



Sekil 4.16. Farkli konsantrasyonlarda antibakteriyel bitim işlemlerinden sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri

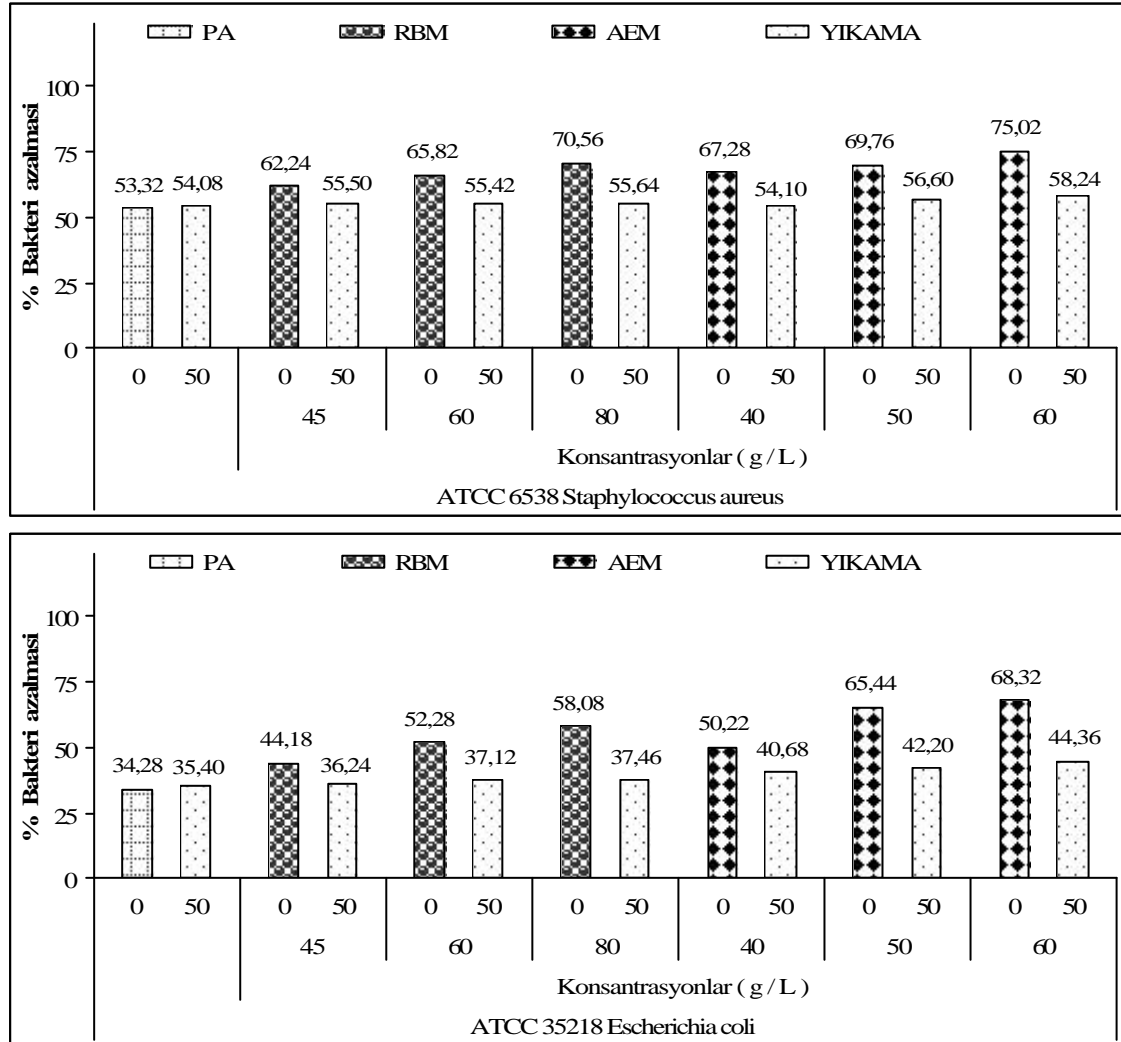
Antibakteriyel kimyasalların yıkamaya karşı dayanımlarını belirlemek için AATCC Test Yöntemi 124-1996 (sadece antibakteriyel test için) kullanılarak kumaşlara 50 tekrarlı yıkama işlemi yapılmıştır.

Yıkamalar sonrasında pamuklu kumaşın test sonuçları Şekil 4.17.'de verilmiştir. Yıkama işleminin fiziksel ve kimyasal temizleme etkisinden dolayı her iki bakteriye karşı ham kumaşın antibakteriyel değerinde artış olduğu gözlenmiştir. Ağartma ve bitim işlemi uygulanmış kumaşın % bakteri azalma değerleri ise, yıkamaya bağlı olarak azalma göstermiştir. Yüksek konsantrasyon antibakteriyel uygulamalarında kayıpların daha az olduğu bulunmuştur. Burada AEM 5772/5' in pamuk lifine daha kuvvetli tutunduğu ve antibakteriyel etkisinin yıkamalara karşı daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

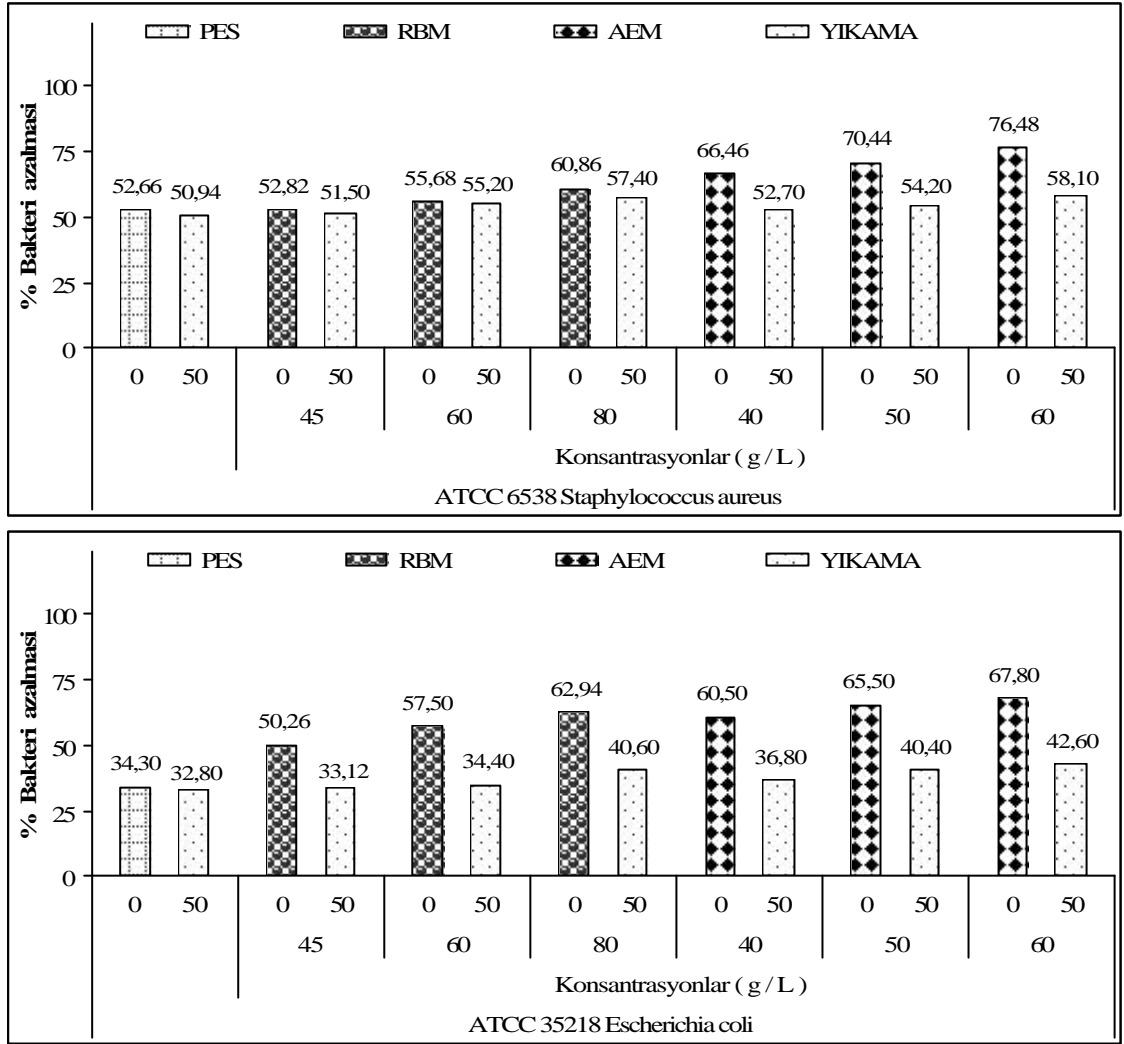


Şekil 4.17. Ağartma ve antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış pamuklu kumaşın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

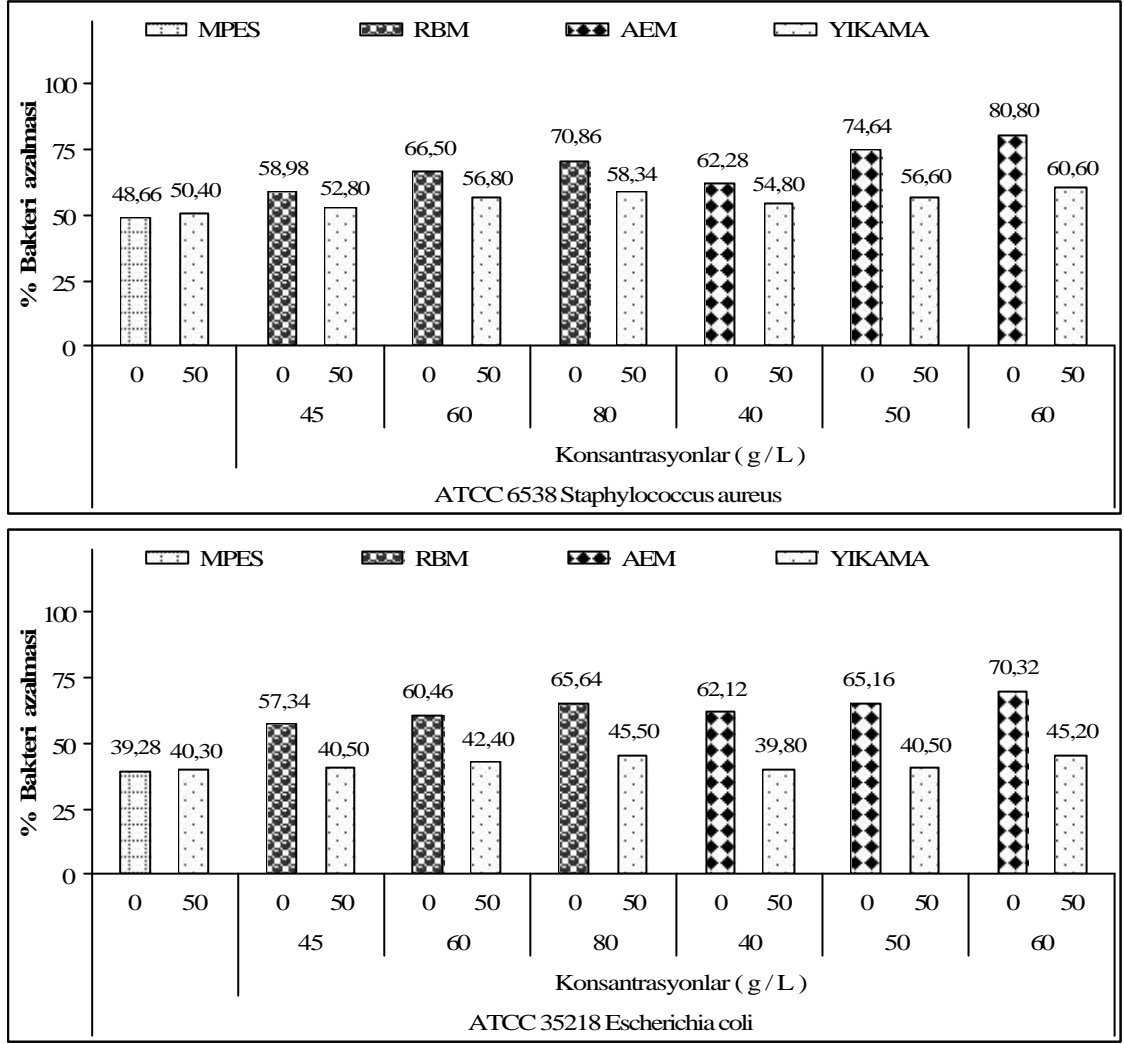
Sekil 4.18.' de sirasiyla yikamalar sonrasında poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslarin antibakteriyel test sonuqlari verilmistir. Her iki bakteriye karsi islem görmemis sentetik kumaslarin antibakteriyel degerinde (pamuklu kumastan farkli olarak) belirgin bir degisim gözlenmemistir. Bitim islemi uygulanmis kumaslarin % bakteri azalma degerleri ise yikamaya bagli olarak önemli derecede azalmistir. Tüm sentetik kumaslarin yikamalar sonrasında antibakteriyel degerlerinin düşük olması, kumas üzerine alınan flote miktarinin az olması ile birlikte her iki kimyasal maddenin life daha zayıf bağlar (ikincil bağlar) ile bağlandığı ve yikama ile yüzeyden kolayca uzaklaştığı şeklinde açıklanabilir.



Sekil 4.18. Antibakteriyel bitim islemi uygulanmis poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslarin yikamalar sonrasında antibakteriyel degerleri



Sekil 4.18 (Devam). Antibakteriyel bitim islemi uygulanmis poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslarin yikamalar sonrasinda antibakteriyel degerleri



Sekil 4.18 (Devam). Antibakteriyel bitim islemi uygulanmis poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslarin yikamalar sonrasinda antibakteriyel degerleri

4.1.2. Antibiyotik Denemeleri

Antibiyotikler hakkındaki gelismeler, enfeksiyon hastaliklarinin etkenleri hakkındaki bilgilerin gelismesine paralel olarak 19. yüzyilin ikinci yarısında baslamistir. 20. yüzyilin baslarında Ehrlich tarafından yapılan basarili çalismalar, birçok antibiyotigin bulunmasında baslangiç olmuştur. 1929 yılında Londra' da, Sir Alexander Fleming tarafından *Penicillium Notatum* adli küfte keşfedilen penisilinlerin bulunusu antibiyotik çağını baslatmıştır. Bu madde, ilk olarak 1911 yılında bir İskandinavlı tarafından tanımlanmış olmakla beraber o yıllarda iyileştirici gücü bilinmemekteydi. 1945 yılında Fleming ile birlikte Nobel

Ödülünü kazanan Oxford' lu Florey ve Chain, penisilin kitle halinde elde edilebilmesini temin etmişlerdir.

Bütün penisilinlerde temel yapı, 6 amino penisilanik asittir. Antibakteriyel etki için, bu yapının bozulmaması gerekir. Penisilinler, bakteri duvarının yapısını önlemek suretiyle bakteri ölümüne neden olurlar. Özellikle, gram pozitif bakterilere (stafilokoklar, streptokoklar, pnömonokoklar, difteri mikrobi, frengi mikrobi, gonokok ve meningokoklara) karşı etkili olup, verem basili ve gram negatif basillere karşı etkili değildirler. Bakterilerin toksinlerini yok edemediklerinden dolayı, bakteri toksinleriyle meydana gelen hastalıklara (tetanos, sarbon, difteri gibi) karşı da etkili değildirler. Penisilinler, en yaygın kullanılan geniş spektrumlu antibiyotiklerden biridir. Alerjik reaksiyonlar hariç tutulacak olursa, yine de antibiyotik ilaçların en az zararlı olanlarıdır.

Tekstillere yönelik kullanılan biyositler, antibiyotiklere göre daha geniş aralıkta etkilidir. Antibiyotikler, spesifik hücre içi hedeflere yönelirken, biyositler çoklu hedeflere yönelir. Bu nedenle, tekstil sanayinde antimikrobiyel olarak antibiyotiklerin kullanılması tehlikeli olup mikroorganizmaların direnç gelişimine, çok tehlikeli ve öldürücü mikroorganizmaların oluşumuna neden olabilir. Tekstillere uygulanan antimikrobiyel kimyasalların hiçbirisi, antibiyotik olarak kullanılmadığından bakteriyel direnç gerçek bir sorun değildir ^(1, 2, 3, 4) (Service, 1998, Thiry 2001, Mucha ve ark. 2002).

Tekstil sanayinde hiç uygulama alanı olmamasına karşın, deneysel çalışmalarımızda referans olması açısından penisilinler sınıfından hem *S. aureus*' a hem de *E. coli* ' ye karşı etkili olan ve amoksisilin trihidrat içerikli antibiyotik seçilmiştir. 30, 50 ve 80 g/L konsantrasyonlarda antibiyotik çözeltileri hazırlanarak pamuklu ve sentetik kumaşlara uygulanmış ve daha sonra kumaşlar 140°C kurutma sıcaklığında 5 dakika süresince kurutulmuştur.

(1) <http://www.gemsan.com/bulten34.pdf>

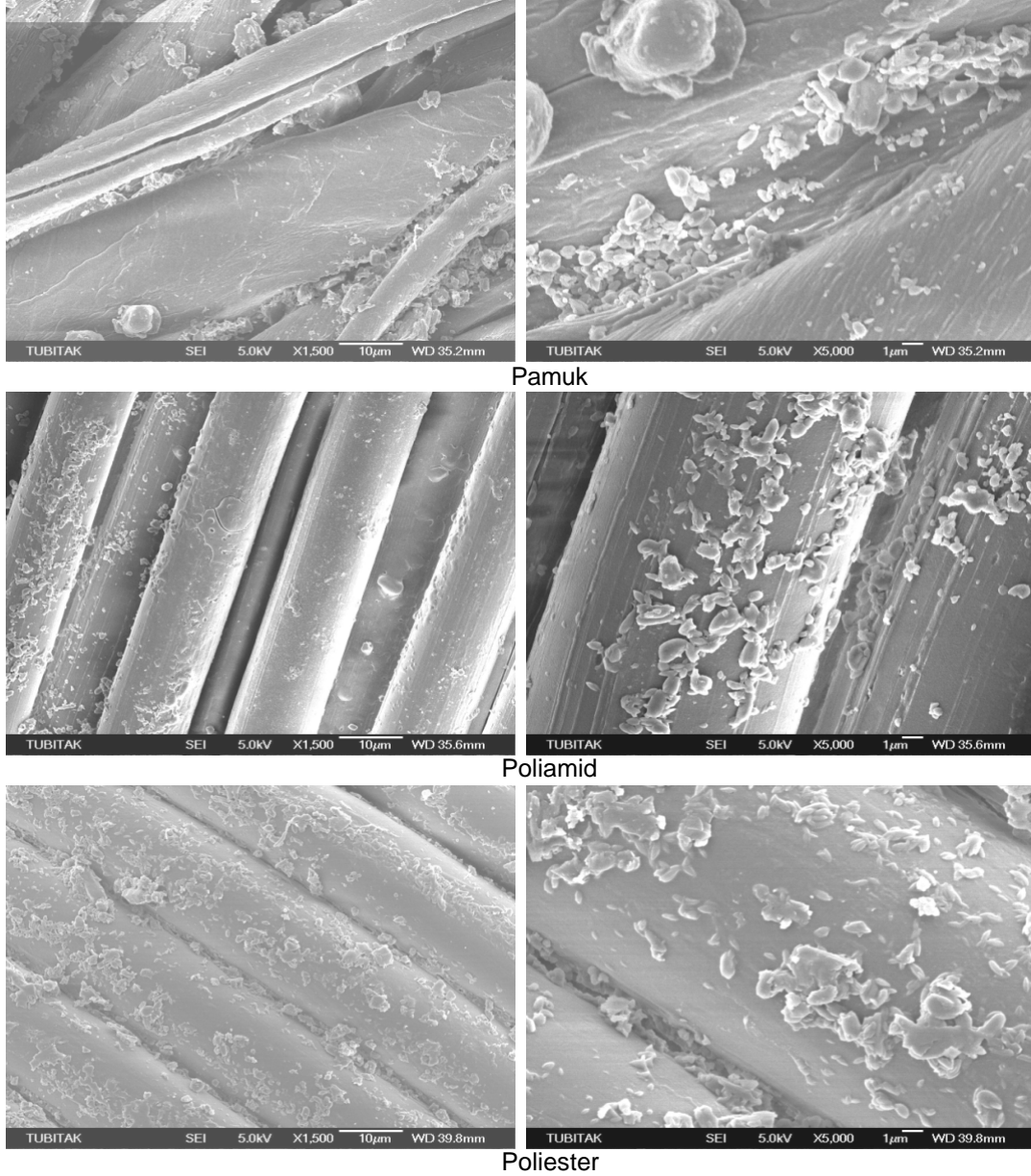
(2) <http://www.resil.com/newsletter>

(3) <http://aciltip.50g.com/sempozyum/antibiyot.doc>

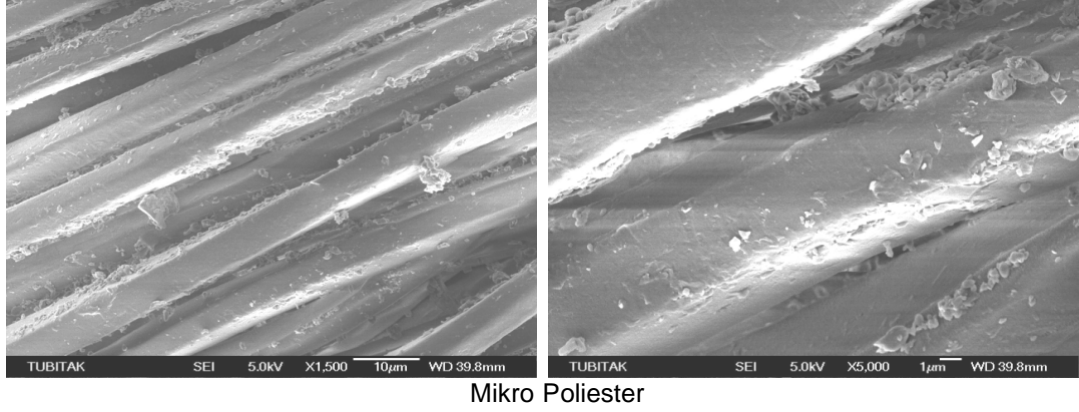
(4) <http://tr.wikipedia.org/wiki/Penicillium>

4.1.2.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri

Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5' in pamuk ve sentetik lif yüzeylerine tutunduğu SEM resimleri göz önüne alındığında, Sekil 4.19.' da antibiyotik ve lifler arasında herhangi bir tutunmanın gerçekleşmediği ve antibiyotik lif yüzeylerinde parçacıklar şeklinde dağıldığı görülmektedir.



Sekil 4.19. Antibiyotik uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester lif yüzeyleri

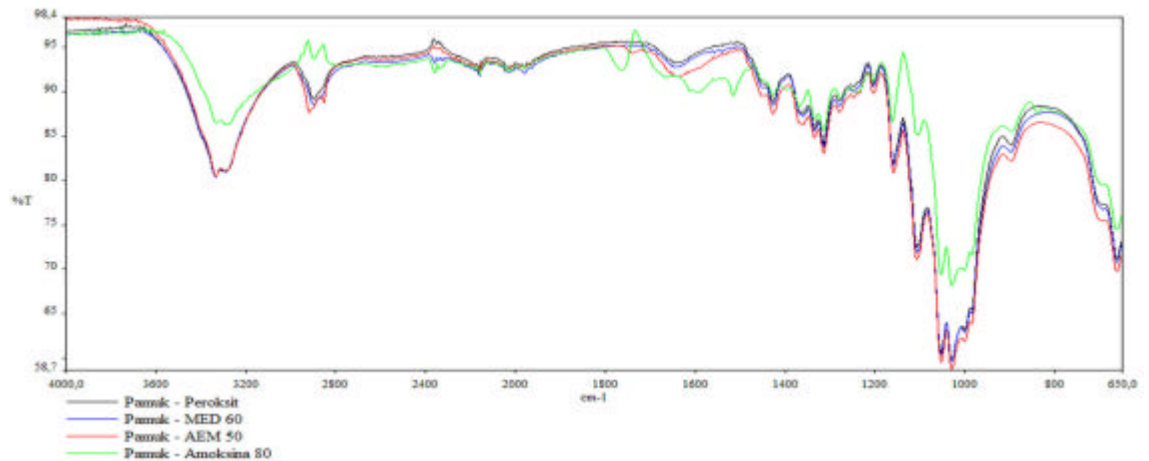


Mikro Poliester

Sekil 4.19 (Devam). Antibiyotik uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester lif yüzeyleri

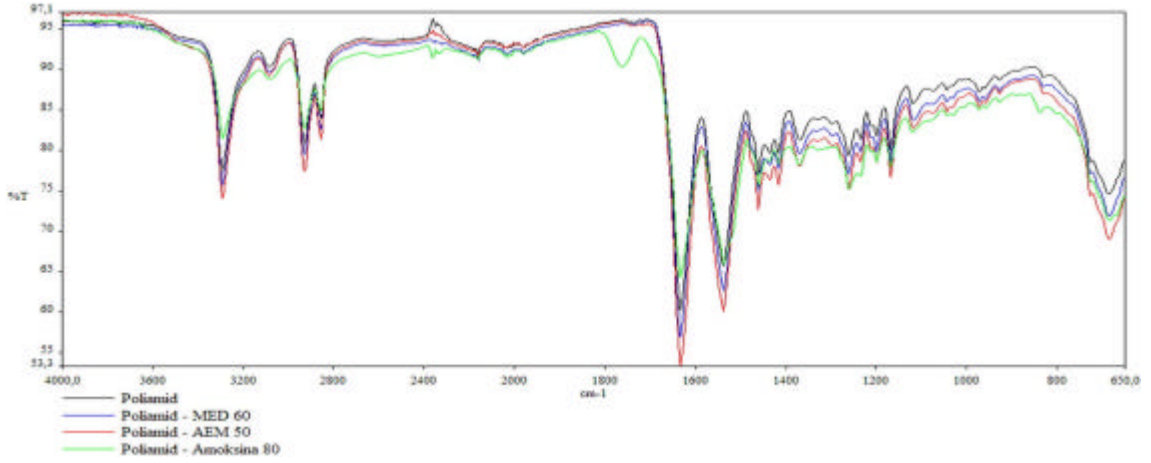
4.1.2.2. Denemeler Sonrası FTIR Analizleri

Sekil 4.20. incelendiğinde, pamuklu kumasa antibiyotik uygulandıktan sonra O-H ve C-H gerilme (aynı zamanda asit (COOH) ve bağ yapmış primer (CH₂-OH), 3290, 2390 ve 2160 cm⁻¹), amid (CONH₂) ve karbonil bölgesinde görülen ester gerilme (C=O, 1766 cm⁻¹), karbonil bölgesinde görülen ester gerilme (1590 ve 1516 cm⁻¹), O-H ve C-H bükülme (1315 cm⁻¹), C-C ve C-O gerilme (1054 ve 1030 cm⁻¹) bandlarında değişimlerin olduğu görülmektedir. En belirgin fark, 2390 cm⁻¹ bölgesinde görülen asit, 1766 cm⁻¹ amid ve ester gerilme ve 1516 cm⁻¹ ester gerilme bandlarından kaynaklanmaktadır.



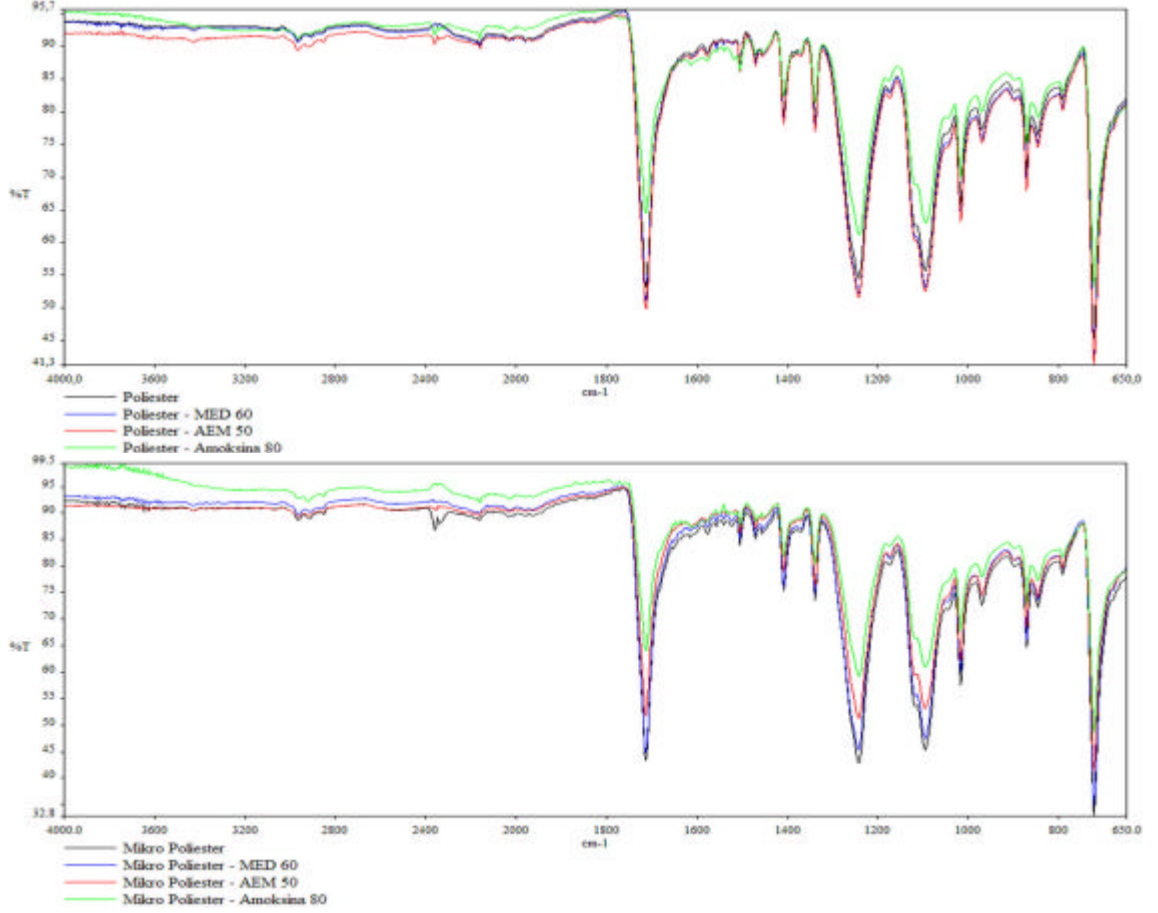
Sekil 4.20. Antibiyotik uygulandıktan sonra pamuklu kumasa FTIR analizleri

Poliamid kumasa antibiyotik uygulandığında O-H ve C-H gerilme (3292 , 2930 ve 2857 cm^{-1}), amid (CONH_2) ve karbonil bölgesinde görülen ester gerilme ($\text{C}=\text{O}$, 1762 cm^{-1}), C=O (karbonil) gerilme, N-H ve C-H bükülme, C-C ve C-O gerilme (1634 , 1538 , 1463 , 1371 , 1261 , 1200 , 1169 ve 684 cm^{-1}) bandlarında değişimlerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.21). Kumasta oluşan en belirgin fark, 2390 cm^{-1} bölgesinde görülen asit ve 1762 cm^{-1} amid ve ester gerilme bandlarından kaynaklanmaktadır. 3600 - 2800 cm^{-1} bölgesindeki bandlarda transmittans artışı, O-H ve C-H grup sayısının arttığını, 1800 - 650 cm^{-1} bölgesindeki bandlarda transmittans azalması ise, antibiyotik lifte tutulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.21. Antibiyotik uygulandıktan sonra poliamid kumaş FTIR analizleri

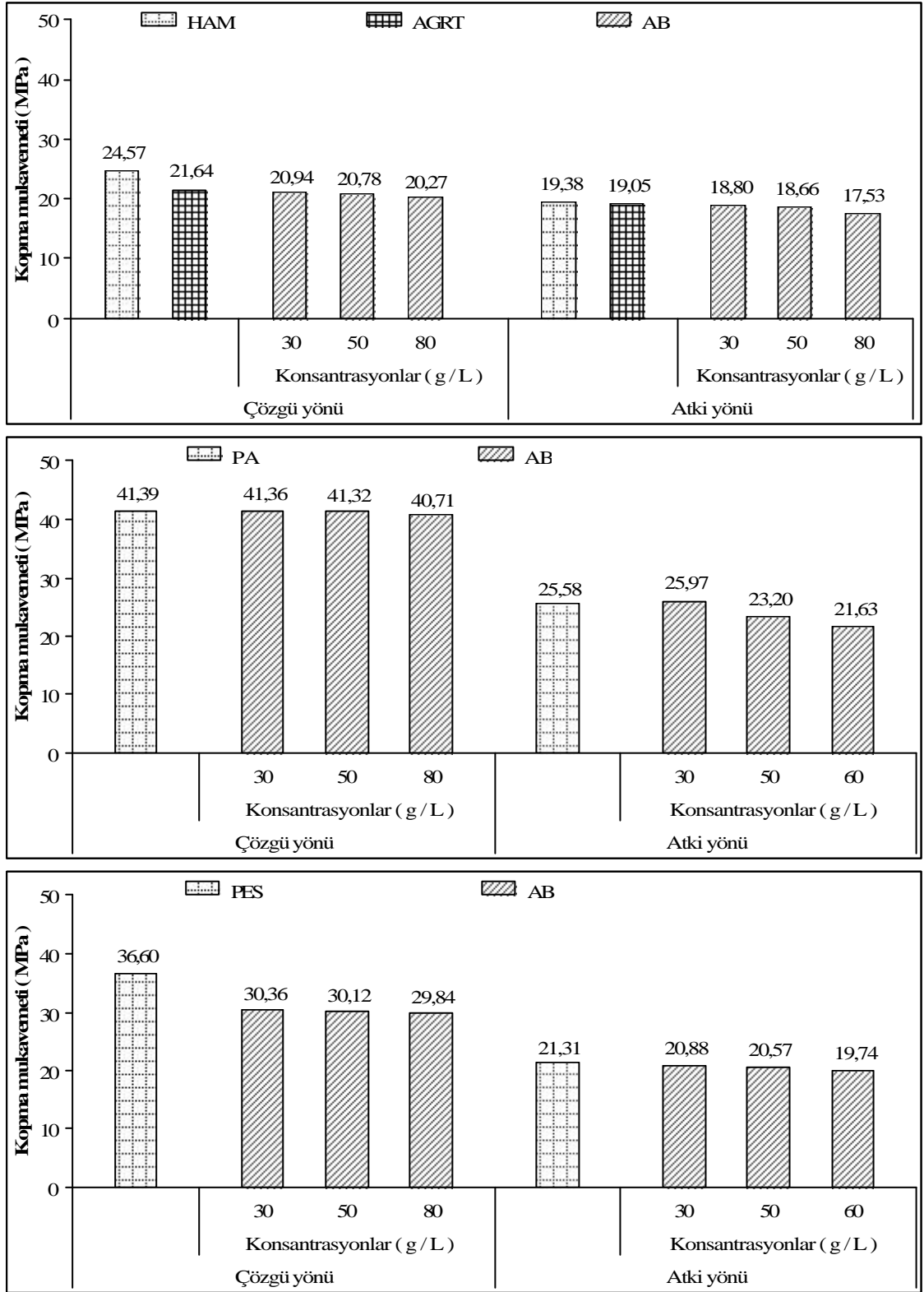
Şekil 4.22.' de antibiyotik uygulanmış poliester ve mikro poliester kumaşların spektrumları incelendiğinde, lifin stabil molekül yapısından dolayı işlemde kaynaklanan herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmamaktadır. C=O (karbonil) ve C-O gerilme (1713 , 1243 , 1096 , ve 1017 cm^{-1}) ve aromatik substitüye (970 , 872 ve 847 cm^{-1}) bandlarında önemsiz farklar oluşmaktadır. 3600 - 2800 cm^{-1} ve 1600 - 650 cm^{-1} bölgelerindeki bandlarda transmittans artışı, fonksiyonel grup sayılarının arttığını göstermektedir.



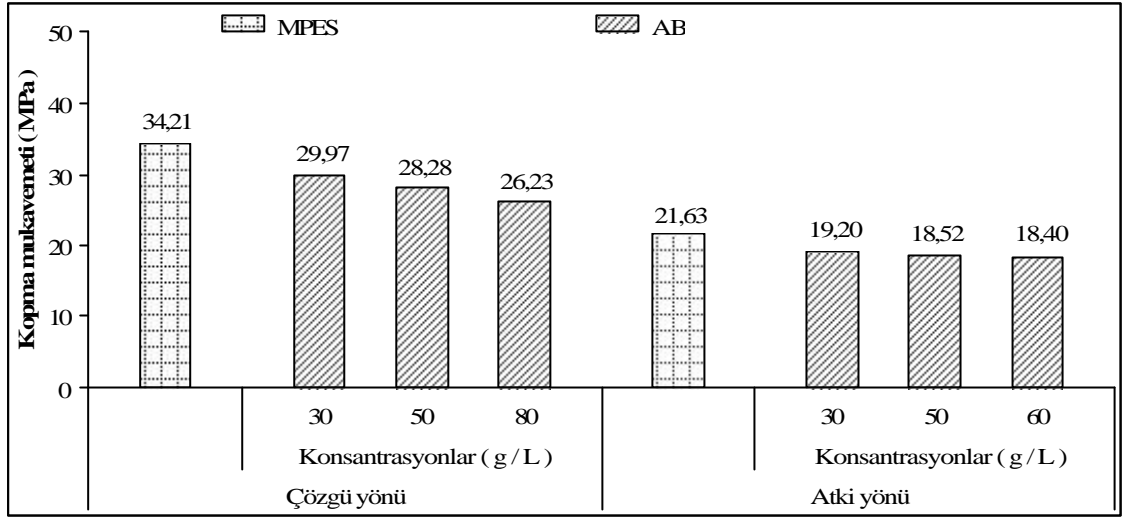
Sekil 4.22. Antibiyotik uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester kumasların FTIR analizleri

4.1.2.3. Denemeler Sonrası Kopma Mukavemeti Değerleri

Sekil 4.23. incelendiğinde, pamuklu ve sentetik kumaslara antibiyotik uygulaması sonrasında artan konsantrasyona bağlı olarak kumasların hem çözgü hem de atki yönlerindeki kopma mukavemeti değerlerinde bir miktar azalma olmakla birlikte belirgin bir değişim gözlenmemiştir. En büyük kayıplar 80 g/L konsantrasyon uygulamalarında gerçekleşmiştir. Yine de bu azalmaların güvenilir bir aralık içerisinde yer aldığı görülmektedir.



Sekil 4.23. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumaların kopma mukavemeti değerleri



Sekil 4.23 (Devam). Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların kopma mukavemeti degerleri

4.1.2.4. Denemeler Sonrası Renk Değerleri

Çizelge 4.7. incelendiğinde, artan konsantrasyona bağlı olarak antibiyotik uygulanan kumaşın a^* ve b^* değerlerinde büyük değişimler olduğu görülmektedir. L^* değeri artmasına karşın, kumaş rengi yeşil ve sarıya doğru gitmekte, renk farkı ($dE > 1$) oluşmaktadır. L^* değeri artmasına karşın kumaşın yüksek beyazlık indisi işleminden sonra azalmaktadır. Burusmazlık işlemlerinde kullanılan asitlerin (özellikle sitrik asidin), beyaz ve pastel renkte boyanmış kumaşlarda sararma etkisinin olduğunu bilinmektedir (Lu ve Yang 1999, Yang ve ark. 2002). Kumasta oluşan sararmanın ve beyazlık indisindeki azalmanın, antibiyotik yapısında bulunan asit kökünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuklu kumaşın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,88	---	80,17
AB 30 g/ L	86,21	-3,17	9,97	9,60	46,79
AB 50 g/ L	86,36	-4,13	13,63	13,36	33,08
AB 80 g/ L	87,49	-4,89	16,85	16,81	22,27

Benzer şekilde konsantrasyon artisiyla birlikte sentetik kumaslarin a^* ve b^* degerlerinde büyük değisimler görölmektedir. Çizelge 4.8., 4.9. ve 4.10.' a göre, kumaslarin renkleri yeşil ve sarıya doğru gitmekte ve renk farki ($dE > 1$) olusmaktadır. Poliamid ve mikro poliester kumalarda L^* degerinin artmasıyla beyazlık indisi de bir miktar artarken poliester kumasta azalma olmaktadır. Kumaların renk değerlerinde görölen varyasyonlar, aplikasyon sırasında kumas yüzeylerinde olusan bölgesel beyazlanmalardan kaynaklanmaktadır. Bu beyazlanmalar, antibiyotigin kumasa emdirilmesinden sonra kurutma adımı ardından ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.8. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra poliamid kumasın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PA	19,62	0,31	-1,36	---	24,63
AB 30 g/ L	20,94	-0,14	-1,64	1,42	25,44
AB 50 g/ L	22,51	-0,20	-1,50	2,93	26,41
AB 80 g/ L	24,67	-0,23	-1,26	5,08	27,76

Çizelge 4.9. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra poliester kumasın renk değerleri

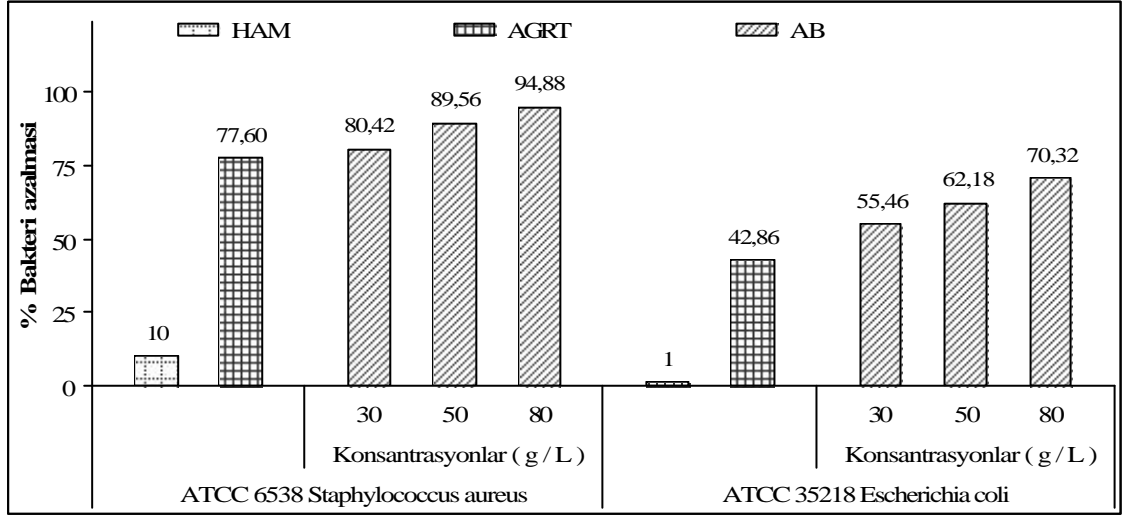
	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PET	23,72	0,37	-2,06	---	30,99
AB 30 g/ L	23,14	0,18	-1,24	1,02	27,40
AB 50 g/ L	25,04	-0,11	-0,90	1,82	27,41
AB 80 g/ L	27,17	-1,04	-1,01	3,87	27,08

Çizelge 4.10. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra mikro poliester kumasın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
MPET	17,52	0,29	-2,04	---	24,50
AB 30 g/ L	17,96	0,53	-1,75	0,58	24,80
AB 50 g/ L	18,14	0,36	-1,85	0,65	24,77
AB 80 g/ L	19,56	0,28	-1,81	2,05	25,23

4.1.2.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri

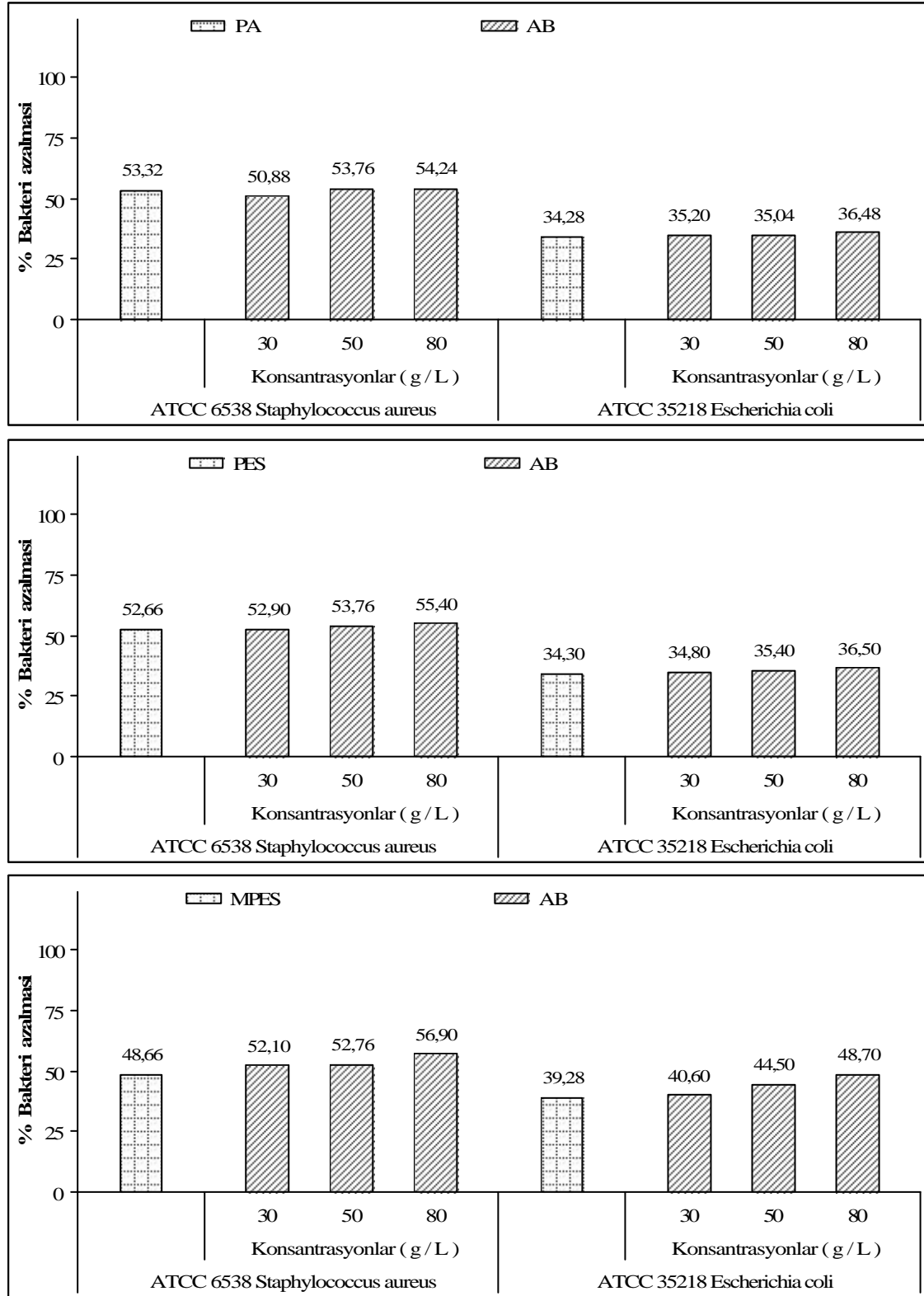
Sekil 4.24. incelendiginde, antibiyotik uygulamalarından sonra artan konsantrasyonlara bagli olarak kumaslarin % bakteri azalma degerlerinde artislar olmaktadır. *S. aureus*' a karsi %94,88 ve *E. coli* ' ye karsi %70,32' lik azalma oranini ile 80g/L konsantrasyonda en yüksek degerler elde edilmistir. Penisilinler, bakteri duvar yapimini önlemek suretiyle bakterilerin ölümüne neden olurlar. Özellikle, gram pozitif bakterilere karsi etkili olup verem basili ile gram negatif basillere etkili degildirler. Literatür çalismalarına benzer biçimde, antibiyotigin gram negatif mikroorganizmalara karsi daha az etkili oldugu bulunmustur. Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5' in pamuk lifleri ile etkilesimleri göz önüne alindiginda antibakteriyel etkinlikteki azalmalar antibiyotigin liflere kuvvetli sekilde tutunamamasindan ve lif yüzeyinde parçaciklar seklinde dagilmasindan kaynaklanmaktadır.



Sekil 4.24. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra pamuklu kumasın antibakteriyel degerleri

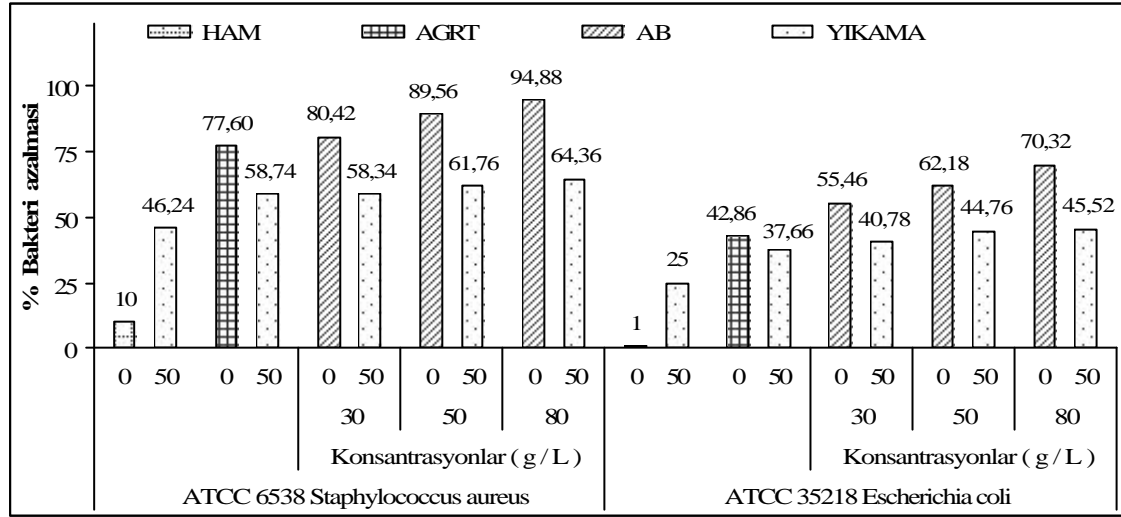
Sekil 4.25. incelendiginde, antibiyotik uygulamalarından sonra artan konsantrasyonlara bagli olarak kumaslarin % bakteri azalma degerlerinde belirgin bir artis gözlenmemistir. Her iki bakteriye karsi etkinlik, yetersiz düzeyde kalirken 80g/L konsantrasyon uygulamasında en yüksek degerler elde edilmistir. İşlemin başarısız olması, antibiyotigin sentetik liflere kuvvetli tutunamamasindan, lif yüzeyinde parçaciklar seklinde dagilmasindan ve lif

yüzeyinde yeterli madde konsantrasyonuna (minimum engelleme konsantrasyonuna-MIC) ulaşamamasından kaynaklanmaktadır.



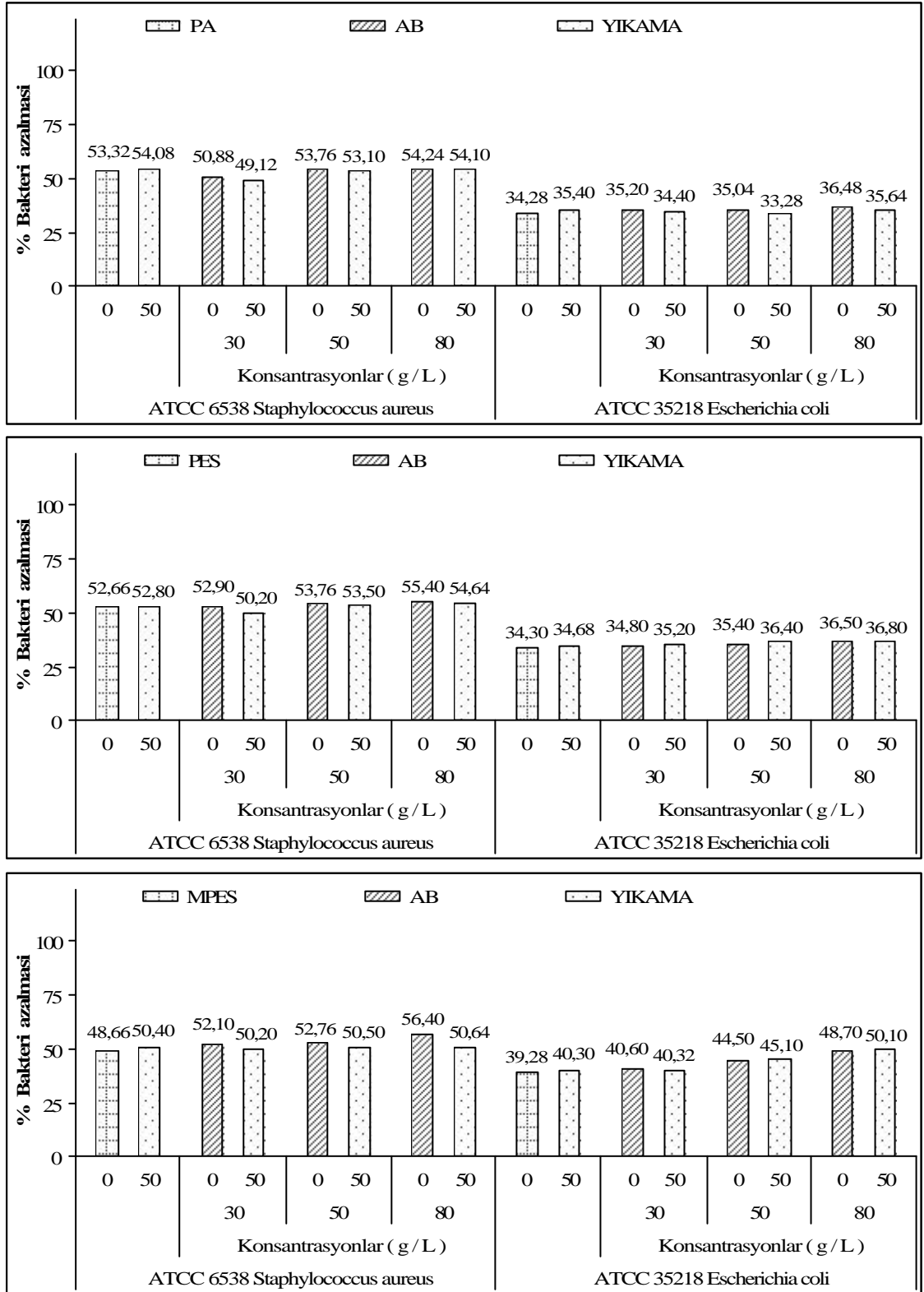
Sekil 4.25. Farkli konsantrasyonlarda antibiyotik uygulandıktan sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasin antibakteriyel degerleri

Sekil 4.26.' da gösterildiği gibi, antibiyotik uygulanmış pamuklu kumasin % bakteri azalma değerleri 50 yıkama sonunda özellikle *E. coli*' ye karşı azalma göstermiştir. Yüksek konsantrasyon uygulamalarında, antibakteriyel etkinlik açısından kayıpların (*S. aureus*' a karşı %64,36 ve *E. coli* 'ye karşı %45,52) daha az olduğu bulunmuştur. Bu değerlerin düşük olması, lif ile antibiyotik madde arasında kuvvetli bir tutunma olmadığını göstermektedir. SEM görüntüleri ve FTIR-ATR analizleri, bu sonucu desteklemektedir. Özet olarak, antibiyotik uygulanmış kumasin 50 yıkama sonunda güvenilir aralık dışında değerler verdiği ve dayanımlarının önemli derecede azaldığı söylenebilir.



Sekil 4.26. Antibiyotik uygulanmış pamuklu kumasin yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

Sekil 4.27.' de antibiyotik uygulanmış sentetik kumaların 50 yıkama sonunda % bakteri azalma değerlerinde çalışılan tüm konsantrasyonlar için her iki bakteriye karşı azalma göstermiştir. Bu değerlerinin düşük olması, lifler ile antibiyotik madde arasında kuvvetli bir tutunma olmadığını ve yıkamalar ile antibiyotik yüzeyden uzaklaştığını göstermektedir. SEM görüntüleri ve FTIR-ATR analizleri, bu sonucu desteklemektedir.



Sekil 4.27. Antibiyotik uygulanmis poliamid, poliester ve mikro poliester kumaslarin yıkamalar sonrasında antibakteriyel degerleri

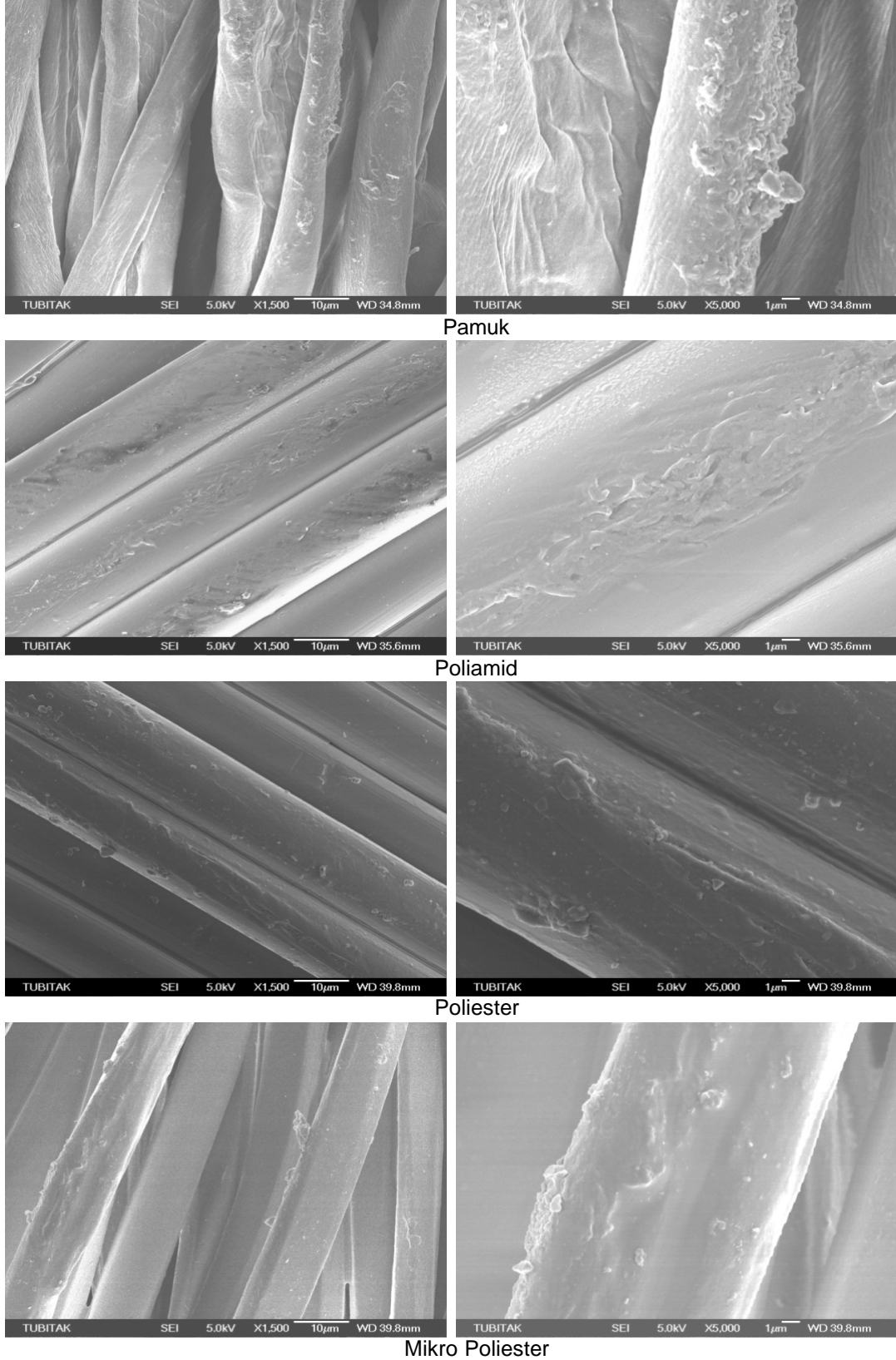
4.1.3. Oleuropein Denemeleri

Dogal antibakteriyel kimyasal madde olmasından ve gıda sektöründe kullanılmasına karsin tekstillere uygulanmamis olmasından dolayı zeytin yapraginin ekstraksiyonu ile elde edilen oleuropein kullanilmistir. Oleuropein, kimyasal sinif olarak iridoidler içerisinde yer alır. Daha çok zeytin yapraginda bulunan oleuropeinin (60-90 mg/g) antimikrobiyel kimyasal madde olarak görev yaptigi birçok bilimsel arastirmada kaydedilmistir. Oleuropeinin yapısında bulunan elenolik asit ve kalsiyum elenolat, birçok mikroorganizma grubuna karsi antimikrobiyel özellige sahiptir ve dogal antibiyotik olarak bilinmektedir (Uylaser ve ark. 2000, Sanchez ve ark. 2001, De Castro ve ark. 2002).

Deneyisel çalismalarimizda, oleuropeinin 1/50 ve 1/100 oranında sulandırilmis çözeltileri hazirlanarak pamuklu ve sentetik kumaslara uygulanmis ve daha sonra islem gören kumaslar 140⁰C kurutma sicakligında 6 dakika süresince kurutulmustur.

4.1.3.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri

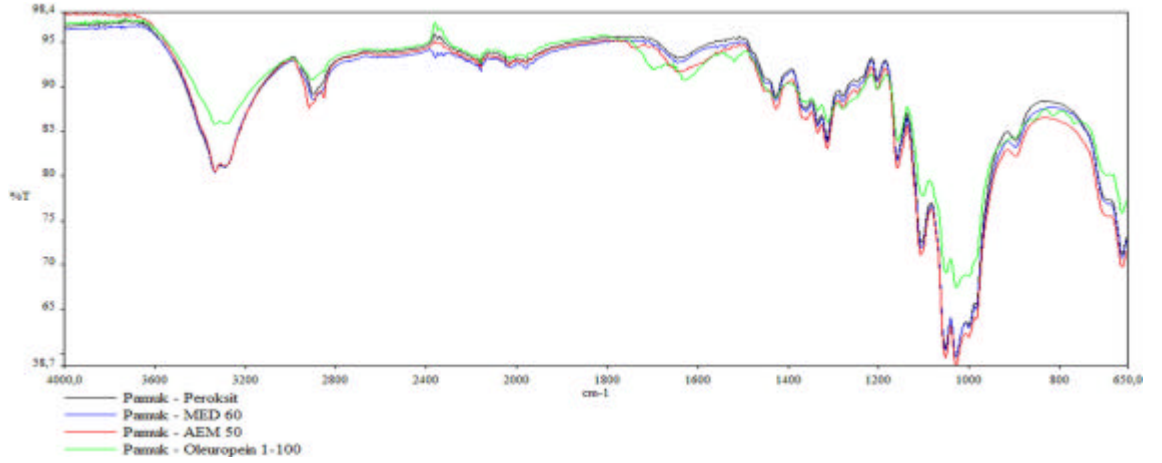
Sekil 4.28.'deki SEM görüntüleri incelendiginde, Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5 uygulamalarına benzer biçimde, oleuropeinin pamuk life tutundugu ve lif yüzeyinde ince bir film tabakasi olusturdugu görülmektedir. Bu durum, oleuropeinin yapısında bulunan çok sayıdaki asit ve hidroksil gruplarının pamugun serbest hidroksil gruplari ile reaksiyona girerek lif yüzeyine tutundugu seklinde açıklanabilir. Sentetik liflerin SEM görüntülerinde, benzer biçimde oleuropeinin liflere tutundugu ve lif yüzeylerinde ince bir film tabakasi olusturdugu görülmektedir.



Sekil 4.28. Oleuropein uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester lif yüzeyleri

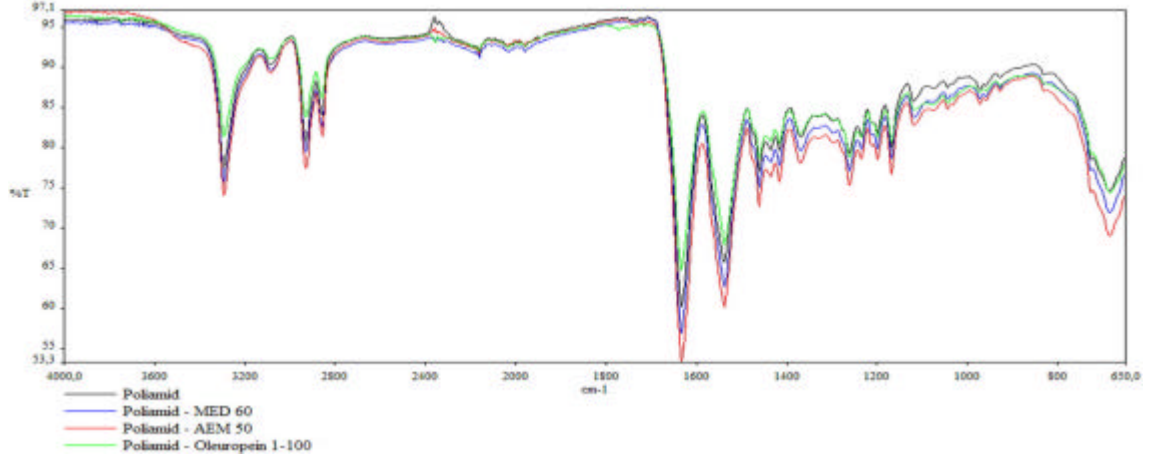
4.1.3.2. Denemeler Sonrasi FTIR Analizleri

Sekil 4.29.' da pamuklu kumasa oleuropein uygulandıktan sonra, O-H ve C-H gerilme (ayni zamanda asit (COOH) ve bag yapmis primer (CH₂-OH) veya aromatik alkol (C₆H₆-OH), 3333, 2900 ve 2160 cm⁻¹), karbonil bölgesinde görülen ester gerilme (1633 cm⁻¹), O-H ve C-H bükülme (1312 cm⁻¹), C-C ve C-O gerilme (1158 ve 1029 cm⁻¹) bandlarında degisimlerin olduğu görülmektedir. Özellikle 1766 ve 1516 cm⁻¹ bölgesindeki degisim, islem sonrasi oleuropeinin yapısında bulunan asit ve hidroksil gruplarının pamugun serbest hidroksil gruplarına tutundugunu göstermektedir.

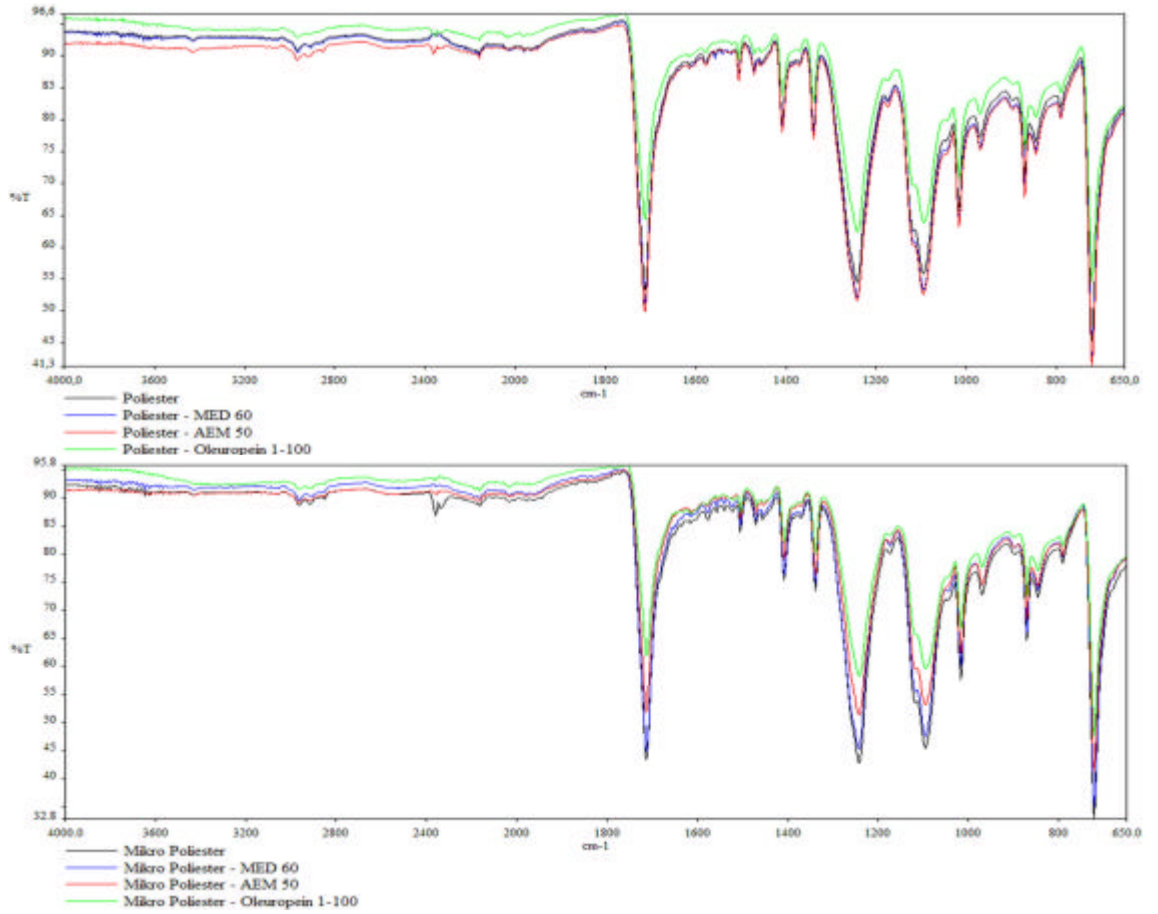


Sekil 4.29. Oleuropein uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri

Sekil 4.30.' da oleuropein uygulanan poliamid kumas spektrumunun, antibakteriyel bitim islemi uygulanmis kumasın spektrumları ile benzer bandlar yaptigi görülmektedir. Kumasa deuropein uygulandıktan sonra, O-H ve C-H gerilme (3295, 2932 ve 2858 cm⁻¹), C=O (karbonil) gerilme, N-H ve C-H bükülme, C-C ve C-O gerilme (1634, 1539, 1463, 1369, 1262, 1200, 1169, 1120 ve 687 cm⁻¹) bandlarında degisimlerin olduğu görülmektedir. 3600-2800 ve 1600-650 cm⁻¹ bölgelerindeki bandlarda transmitans artisi, O-H, C-H, C-O gibi fonksiyonel grup sayilarinin arttigini, 1900-1680 ve 1100-650 cm⁻¹ bölgelerindeki bandlarda transmitans azalması ise, oleuropeinin yapısında bulunan asit ve hidroksil gruplarının poliamid lifine tutundugunu göstermektedir.



Sekil 4.30. Oleuropein uygulandıktan sonra poliamid kumas FTIR analizleri



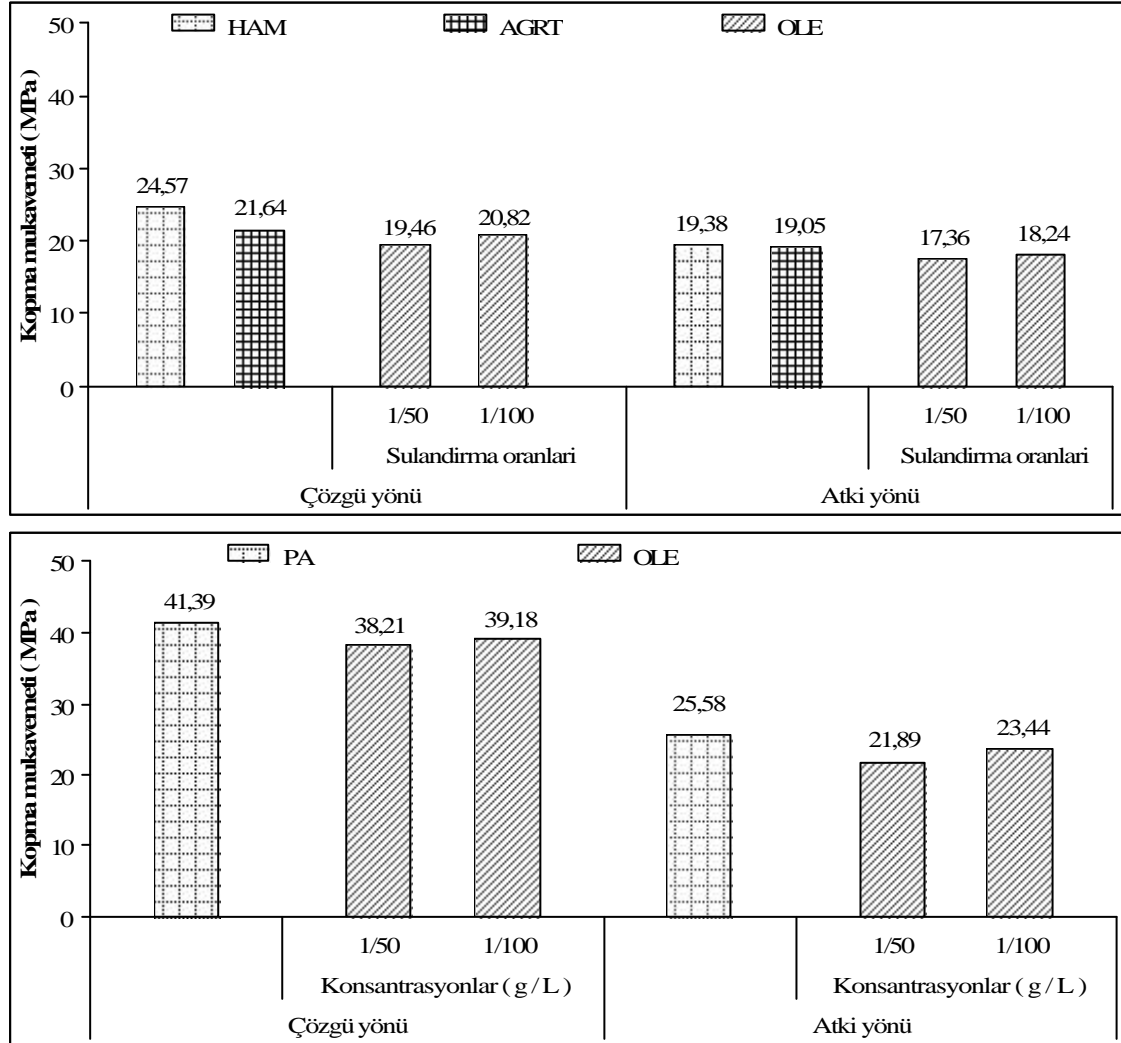
Sekil 4.31. Oleuropein uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester kumasların FTIR analizleri

Sekil 4.31.' de, oleuropein uygulanmış poliester ve mikro poliester kumasların spektrumları incelendiğinde, lifin stabil molekül yapısından dolayı işlemde kaynaklanan herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmamaktadır. C=O (karbonil) ve C-O gerilme (1713, 1243, 1096, ve

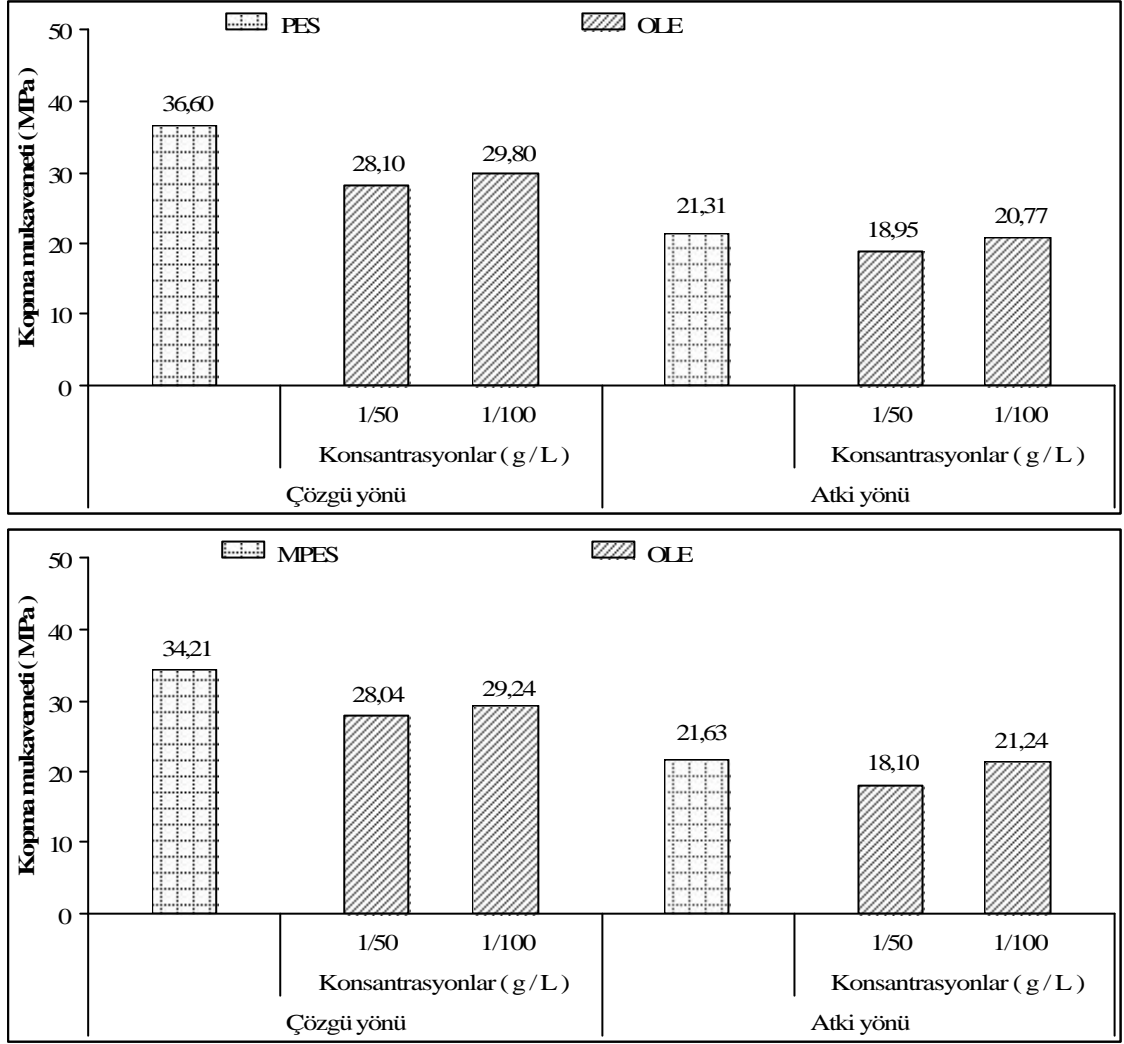
1017 cm^{-1}) ve aromatik substitüye (970, 872 ve 847 cm^{-1}) bandlarında önemsiz farklar olmaktadır. 3600-2800 ve 1600-650 cm^{-1} bölgelerindeki bandlarda transmittans artışı, fonksiyonel grup sayılarının arttığını göstermektedir.

4.1.3.3. Denemeler Sonrası Kopma Mukavemeti Değerleri

Sekil 4.32.' de verilen kopma mukavemeti sonuçlarına göre, artan oleuropein konsantrasyonuna bağlı olarak pamuklu ve sentetik kumaşların hem çözgü hem de atkı yönlerindeki kopma mukavemetlerinde az da olsa azalmaların olduğu gözlemlenmiştir. Buradaki en büyük kayıplar, 1/50 oranında sulandırma ile hazırlanan çözelti uygulamalarında gerçekleşmiştir. Yine de bu azalmaların güvenilir bir aralık içerisinde yer aldığı görülmektedir.



Sekil 4.32. Farklı konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumaşların kopma mukavemeti değerleri



Sekil 4.32 (Devam). Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların kopma mukavemeti değerleri

4.1.3.4. Denemeler Sonrası Renk Değerleri

Çizelge 4.11.' e bakıldığında, artan konsantrasyona bağlı olarak oleuropein uygulanan pamuklu kumaşın CIELAB renk uzayını oluşturan L*, a* ve b* değerlerinde değişimler olduğu görülmektedir. Kumaş rengi, kırmızı ve sarıya doğru gitmekte, dolayısıyla renk farkı ($dE > 1$) oluşmakta ve beyazlık indisi azalmaktadır. Asidik ürünlerin beyaz renkteki kumaşlarda sararma etkisi olduğu bilindiğinden, oluşan sararmanın ve beyazlık indisindeki azalmanın oleuropeinin kimyasal yapısı içerisinde bulunan asit kökünden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Çizelge 4.11. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,88	---	80,17
OLE 1 / 50	74,21	0,19	18,98	20,84	17,84
OLE 1 / 100	74,04	0,42	16,92	19,18	24,54

Benzer sekilde konsantrasyon artisiyla birlikte sentetik kumaların L*, a* ve b* degerlerinde degisimler görülmektedir. Çizelge 4.11., 4.12. ve 4.13.' e göre, kumaların renkleri kirmizi ve sariya dogru gitmekte ve renk farki (dE>1) olusmaktadır. L* degerinin azalmasıyla birlikte beyazlik indisi de azalmaktadır.

Çizelge 4.12. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra poliamid kumasin renk degerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
PA	19,62	0,31	-1,36	---	24,63
OLE 1 / 50	18,54	0,24	-1,50	1,10	23,76
OLE 1 / 100	18,72	0,08	-1,40	0,93	23,16

Çizelge 4.13. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra poliester kumasin renk degerleri

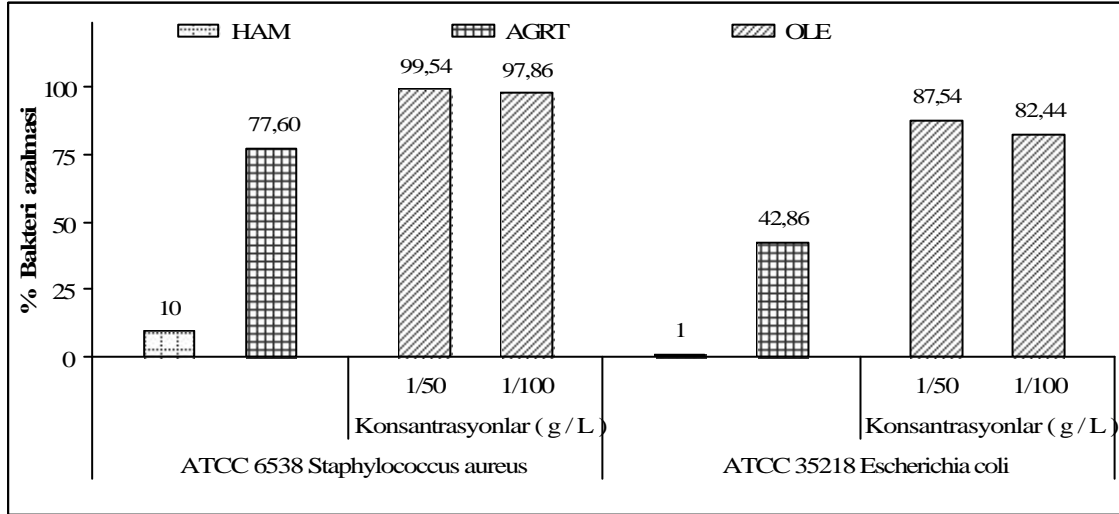
	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
PET	23,72	0,37	-2,06	---	30,99
OLE 1 / 50	22,44	0,20	-1,19	1,55	26,61
OLE 1 / 100	22,44	0,36	-1,35	1,46	27,57

Çizelge 4.14. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra mikro poliester kumasin renk degerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
MPET	17,52	0,29	-2,04	---	24,50
OLE 1 / 50	15,06	0,40	-1,79	2,48	21,63
OLE 1 / 100	15,17	0,42	-1,93	2,36	22,22

4.1.3.5. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri

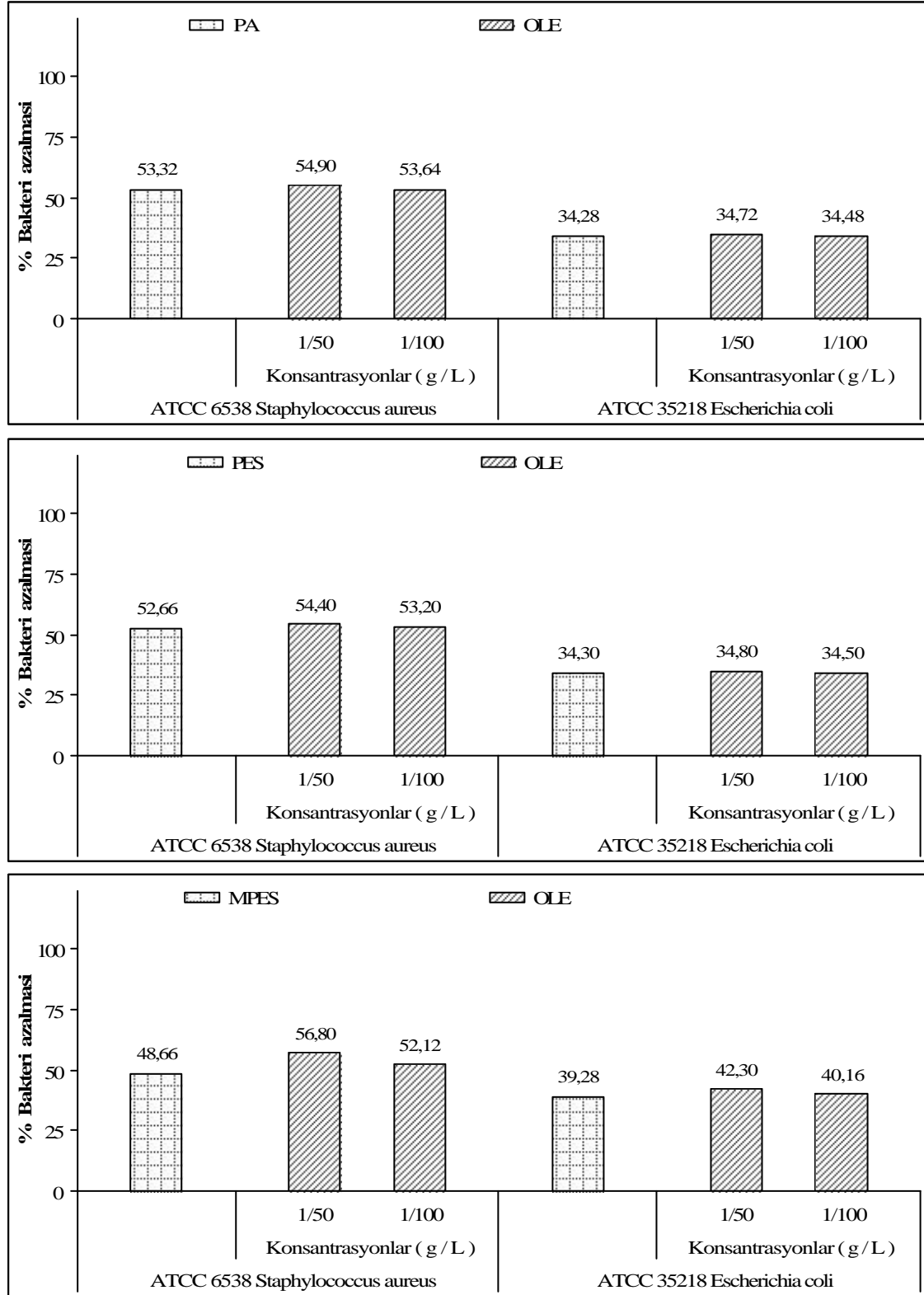
Sekil 4.33.'deki % bakteri azalma degerleri, artan konsantrasyona bagli artis göstermistir. *S. aureus*' a karsi %99,54 ve *E. coli* ' ye karsi %87,54' lük azalma oranı ile 1/50 oranında yapılan sulandırmalarda en yüksek degerler elde edilmistir. Sekoiridoidler (oleuropein ve türevleri), önemli polifenol gruplarından biridir. Hücre membranındaki lipid çift katmanı bozmak suretiyle bakteri ve mikromantarların gelişmesini engeller veya geciktirirler. Oleuropeinin yapısında bulunan elenolik asit ve kalsiyum elenolat, birçok mikroorganizma grubuna karsi antimikrobiyel özelliğe sahiptir (Uylaser ve ark. 2000, Sanchez ve ark. 2001, De Castro ve ark. 2002). Bu sonuçlar, antibiyotik uygulamaları ile karşılaştırıldığında oldukça iyidir. SEM görüntüleri ve FTIR-ATR analizleri incelendiğinde, oleuropeinin pamuk lifine tutunduğu ve lif yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturduğu görülmektedir. Bu durum, hem kimyasal maddenin antibakteriyel etkinliğinde hem de kalıcılığında önemli rol oynamaktadır.



Sekil 4.33. Farklı konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra pamuklu kumaşın antibakteriyel degerleri

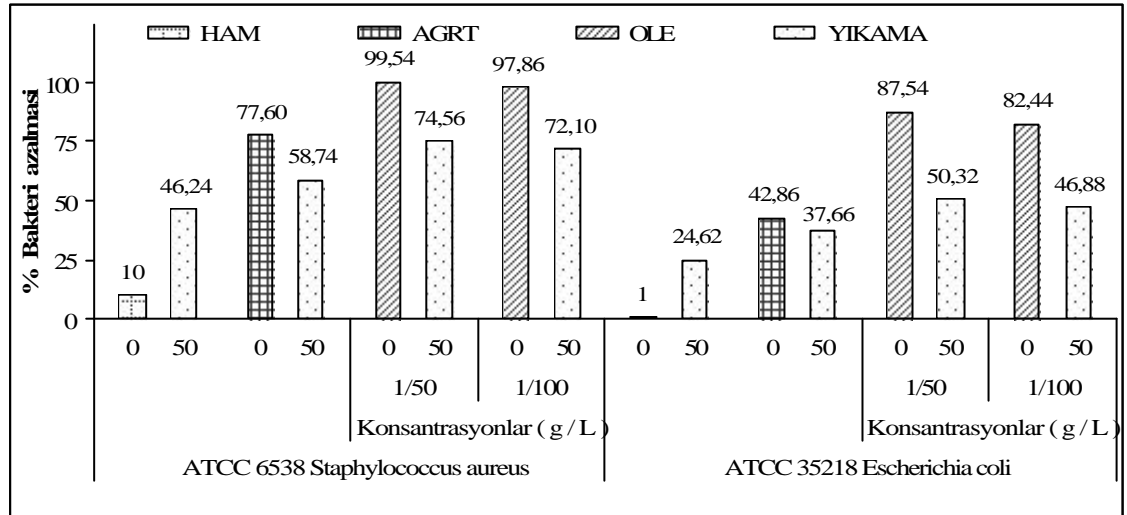
Sekil 4.34. incelendiğinde, sentetik kumaşlara oleuropein uygulamalarından sonra artan konsantrasyonlara bagli olarak kumaşların % bakteri azalma degerlerinde belirgin bir artis gözlenmemistir. *S. aureus*' a ve *E. coli* ' ye karsi 1/50 oranında yapılan sulandırmalarda en yüksek degerler elde edilmistir. İşlemin başarısız olması, oleuropeinin lif yüzeyine tutunmasına

karsin yüzeyde minimum engelleme konsantrasyonuna ulasilmamasindan kaynaklanmaktadır.



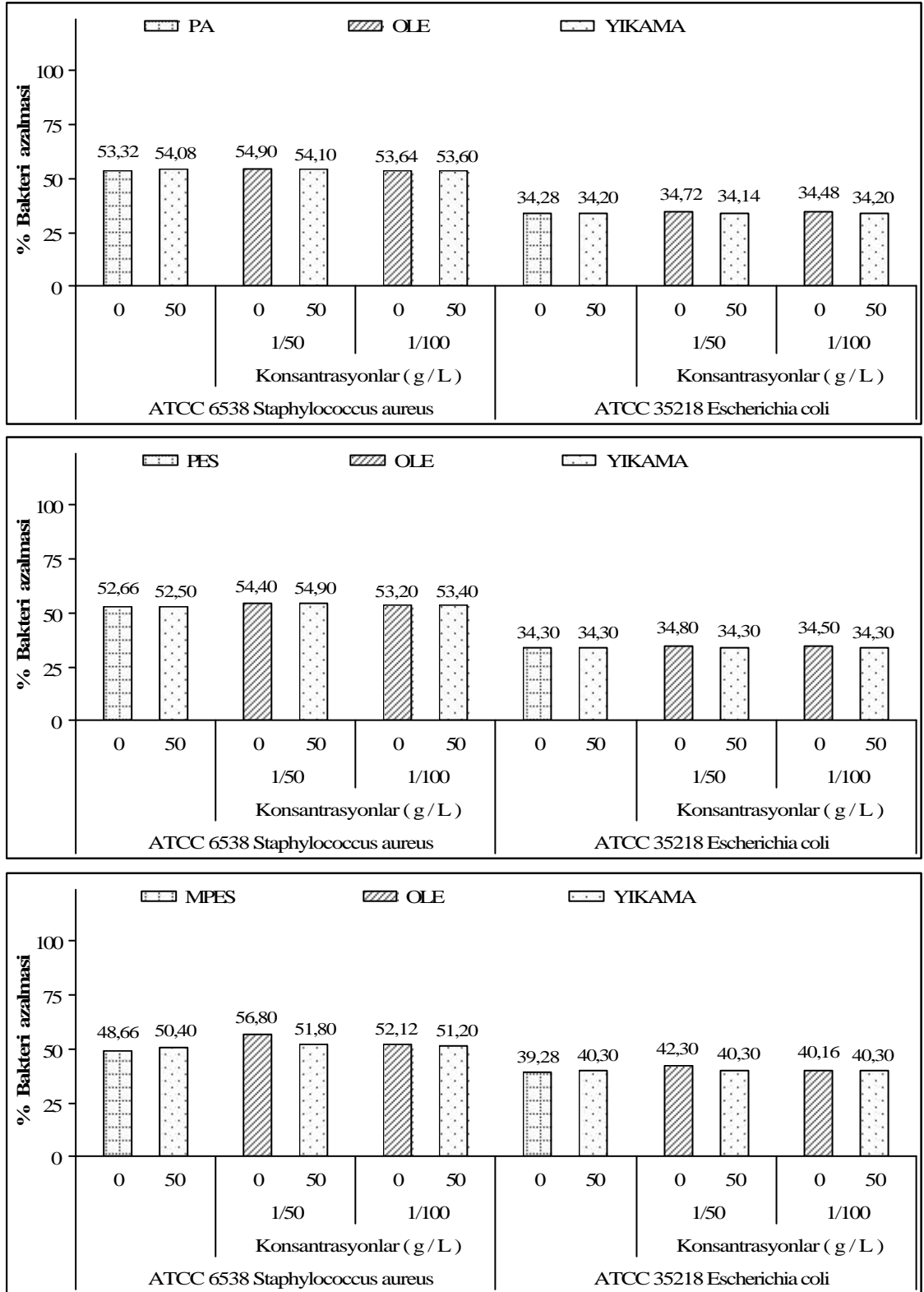
Sekil 4.34. Farkli konsantrasyonlarda oleuropein uygulandıktan sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasin antibakteriyel degerleri

Sekil 4.35. incelendiğinde, 1/50 ve 1/100 seyreltme oranları ile yapılan çalışmalarda yıkamalardan sonra % bakteri azalması açısından gerek *S. aureus*' a gerekse *E. coli* ' ye karşı belirgin bir farklılık görülmemektedir. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyon uygulamalarında antibakteriyel etkinlik açısından kayıpların (*S. aureus*' a karşı %74,56 ve *E. coli* ' ye karşı %50,32) daha az olduğu bulunmuştur. Yıkamalar sonrasındaki bu değerlerin, antibiyotik uygulanmış kumaşlara nazaran daha yüksek olması, lif ile kimyasal madde arasında bir bağlanma olduğunu göstermektedir. Bu durum, hem kimyasal maddenin antibakteriyel etkinliğinde hem de kalıcılığında önemli rol oynamaktadır. Yine de oleuropein uygulanmış kumaşların, 50 yıkama sonunda güvenilir aralık dışında değerler verdiği ve dayanımlarının önemli derecede azaldığı söylenebilir.



Sekil 4.35. Oleuropein uygulanmış pamuklu kumaşın yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

Sekil 4.36.' da gösterildiği gibi, oleuropein uygulanmış sentetik kumaşların % bakteri azalma değerleri, 50 yıkama sonunda belirgin bir değişim göstermemiştir. Sentetik kumaşlarda oleuropein yüzeye yeterince güçlü tutunamadığından her iki bakteriye karşı davranışı pamuklu kumaşta gözlemlendiği kadar etkili olamamıştır. Sonuç olarak bu değerlerin düşük olması, lif ile oleuropein arasında kuvvetli bir tutunma olmadığını ve yıkamalar ile oleuropeinin yüzeyden uzaklaştığını göstermektedir.



Sekil 4.36. Oleuropein uygulanmış poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

4.1.4. Çapraz Bağlayıcı Denemeleri

Yüksek üretim gücü, verimlilik ve düşük işlem maliyetleri gibi avantajlara sahip emdirme yöntemi ile tekstillere kolayca antibakteriyel özellikler kazandırılmaktadır. Ancak elde edilen etki, tekrarlı yıkamalara karşı düşük dayanım gösterir. Bu nedenle, antibakteriyel etkinin kalıcılığı önemlidir. Kalıcılığı iyileştirmek için birçok yaklaşım kullanılmaktadır. Örneğin polimerin aktif grupları (selülozdaki hidroksil grupları) ile tepkimeye girebilen çeşitli fonksiyonel grupları içeren küçük moleküllü çapraz bağlayıcılar, antibakteriyel kimyasal maddeler ile birlikte aynı reçetede uygulanabilir.

1988 yılında Welch, katalizör olarak fosfat içeren bir asidin alkali metal tuzu kullanıldığında özellikle BTCA ve CA gibi üç veya daha fazla karboksil grubuna sahip asitlerin pamukla etkili çapraz bağlar oluşturduğunu belirtmiştir (Welch 1988, Welch 1992). Birçok çalışma, polikarboksilik asit ile selülozun esterifikasyon tepkimesinin ilk olarak çiklik anhidrid oluşması ve ardından selüloz makro molekülündeki hidroksil grubuyla ester oluşması şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir. Böylece, selülozik liflerin içerisinde üç boyutlu çapraz ağ yapısı meydana gelmektedir. Aynı zamanda, asit ve katalizör kullanılarak makromoleküllerdeki hidroksil gruplarının sayısı ve reaktivliğinin geliştirildiği belirtilmektedir. En reaktif polikarboksilik asitler, bes üyeli anhidrid halkaları oluşturabilirler. Polikarboksilik asit, selüloz ile çapraz bağ yapığında bir anhidrid halkası selülozun bir hidroksil grubu ile esterleştikten sonra bir esterleşmemiş karboksil grubu kalır. Bu nedenle, her asit molekülünde en az üç karboksilik asit grubu olmalıdır. Örneğin BTCA, iki veya daha fazla ester bağı oluşturabildiğinden iki molekülü etkili şekilde çapraz bağ ile bağlayabilir. MA ve tartarik asit, molekül başına sadece iki karboksil grubuna sahiptir ve selüloz molekülüne uç kısımlardan tutunur. Yine de karboksilik asitlerin tümü, selüloz ile tepkimeye girmez. Yapılan araştırmalarda, 19 farklı polikarboksilik asidin sıcaklık ve katalizör varlığında selüloz ile ester tipi çapraz bağ oluşturduğu belirlenmiştir. BTCA, 1,2,3-propantrikarboksilik asit ve CA burusmazlık işlemlerinde yaygın kullanılan polikarboksilik asitlerdir. BTCA'nin yüksek maliyeti, ticari uygulamalarda kullanımını sınırlandırmıştır. Bu nedenle ucuz

olduklari için maleik asit, sitrik asit ve tartarik asit gibi asitler kullanılmaktadır (Frick ve ark. 1982, Welch 1982, Laemmermann 1992, Welch 1992, Zhou ve ark. 1993, Schramm ve ark. 1997, Yang ve ark. 1997, Gu ve Yang, 1998, El-Tahlawy, 1999, Schramm 2000, Yang ve ark. 2000, Yang ve Wang 2000, Xu 2000, Wei 2000, Hsieh ve ark. 2003, Shekarriz ve ark. 2003, Hsieh ve ark. 2004, Qian ve Sun 2004, Martel ve ark. 2005, Wang ve Chen 2005, El-tahlawy ve ark. 2006, Hebeish ve ark. 2006, Kittinaovarat ve ark. 2006, Luo ve ark. 2006, Wang ve ark. 2006,).

Sonuç olarak karboksilik asitlerin yüksek sıcaklıklarda selüloz molekülleri ile ester tip çapraz bağ oluşturma ve antibakteriyel etkinlik sağlama özelliklerinden yararlanmak amacıyla deneysel çalışmalarda Çizelge 3.3.' de ayrıntılı biçimde gösterilen BTCA, CA, GA ve MA kullanılmıştır. Bu asitlerin, fosfor içeren asitlerin inorganik tuzlar ile birlikte kombine kullanımlarında etkili çapraz bağlanma yaptığı bilindiğinden reçetelere katalizatör olarak sodyumhipofosfit (NaH_2PO_2 -SHP) eklenmiştir.

İlk olarak, konvansiyonel burusmazlık reçetelerinde kullanılan asit oranları referans alınarak antibakteriyel etki için optimum asit konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda 90, 60, 30, 15, 10 ve 5 g/L' lik asit çözeltileri hazırlanarak emdirme yöntemi yardımıyla kumaşlara uygulanmıştır. Bu asitlerin, fosfor içeren asitlerin inorganik tuzlar ile birlikte kombine kullanımlarında etkili çapraz bağlanma yaptığı bilindiğinden katalizatör olarak SHP (asit:katalizör oranı 1mol:1mol) kullanılmıştır. Kurutma ve kondenzasyon adımları, örnek burusmazlık bitim işlemi uygulamalarındaki gibi yapılmıştır. 90, 60 ve 30 g/L' lik asit çözeltileri ile yapılan deneysel çalışmalarda, antibakteriyel etkinlik değerleri yüksek çıktığından dolayı, madde miktarını azaltmak ve optimum karboksilik asit konsantrasyonları belirlemek amacıyla 15, 10 ve 5 g/L' lik asit çözeltileri ile çalışmalar yapılmıştır.

İkinci olarak, optimum karboksilik asit konsantrasyonları belirlendikten sonra, hem kullanılan antimikrobiyel kimyasal madde konsantrasyonunda azalma sağlanması hem de antimikrobiyel etkinliğin yıkama dayanımının iyileştirilmesi amacıyla Ruco-Bac MED' in 50 g/L ve AEM 5772/5' in 40 g/L' lik

çözeltisi (genel reçetelerde sirasıyla 60g/L ve 50g/L kullanılmıstır, burada konsantrasyon azaltılmıstır) ile polikarboksilik asit çözeltileri tek banyoda hazırlanarak kumaslara uygulanmıstır. Antibakteriyel maddelerin proses gereksinimleri göz önüne alınarak, kurutma 85⁰C' de 5 dakika ve kondenzasyon 140⁰C' de 6 dakika olacak biçimde yapılmıstır.

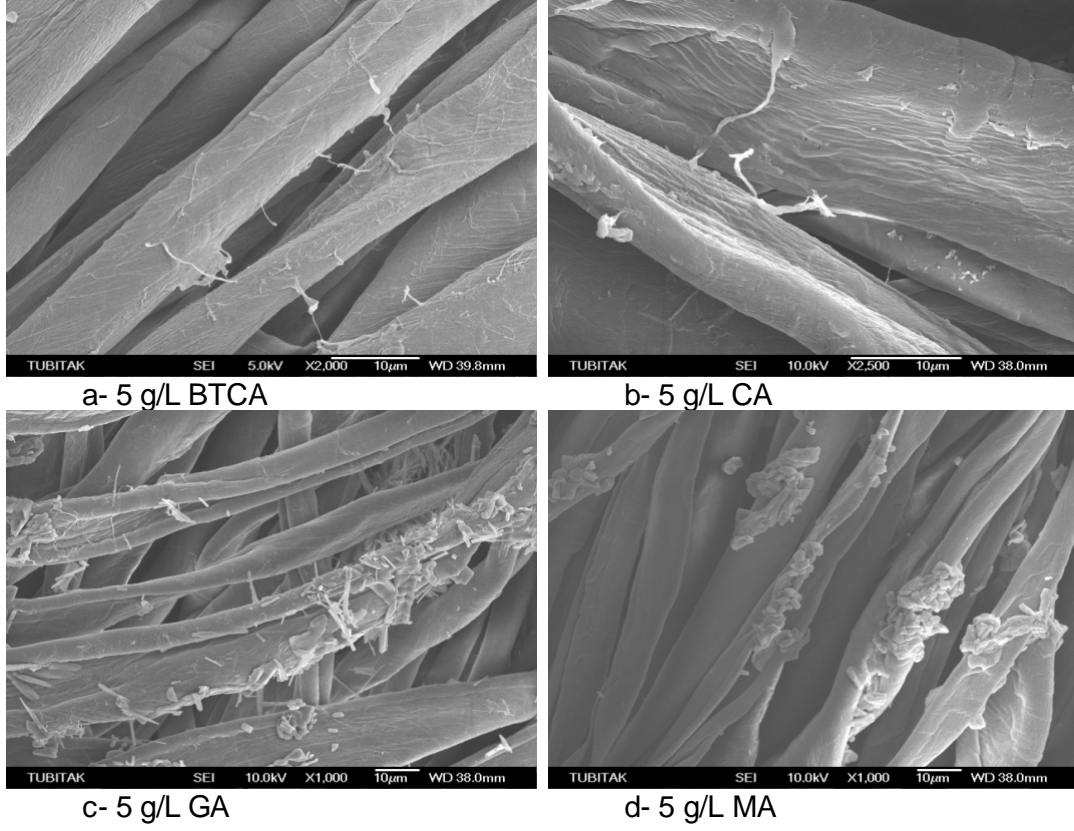
SEM görüntülerinin, FTIR-ATR analizlerinin, mukavemet, renk değerleri ve antibakteriyel sonuçlarının incelenmesi sırasında Ruco-Bac MED uygulamaları dikkate alınmıstır. AEM 5772/5 için aynı işlem adımları uygulanmış ve benzer sonuçlar bulunmuştur. Bu nedenle, tekrarlardan kaçınmak için bazı çalışma sonuçları burada verilmemiştir.

4.1.4.1 Denemeler Sonrası SEM Görüntüleri

Sekil 4.37.' deki SEM görüntülerinde, BTCA ve CA' nin lif yüzeylerine tutunduğu açıkça görölmektedir. Üç ya da daha fazla karboksil grubuna sahip polikarboksilik asitlerin katalizör olarak fosfat içeren bir asidin alkali metal tuzları varlığında ve ılıman koşullarda selülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girerek çapraz ağ yapısı oluşturuğu bilinmektedir. Burada BTCA' nin CA' ya göre daha fazla tutunması, yapısındaki karboksilik asit sayısının fazlalığından kaynaklanmaktadır; BTCA dört karboksilik asit grubu içerdığından iki veya daha fazla ester bağı oluşturabilmektedir. GA ve MA' in ise, selülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girdiği ancak düzgün bir tutunmanın gerçekleşmediği görölmektedir. Bu durum, iki asitin molekül başına daha az karboksil grubuna sahip olduğu ve selüloz molekülüne üç kısımlardan tutunduğu biçiminde açıklanabilir.

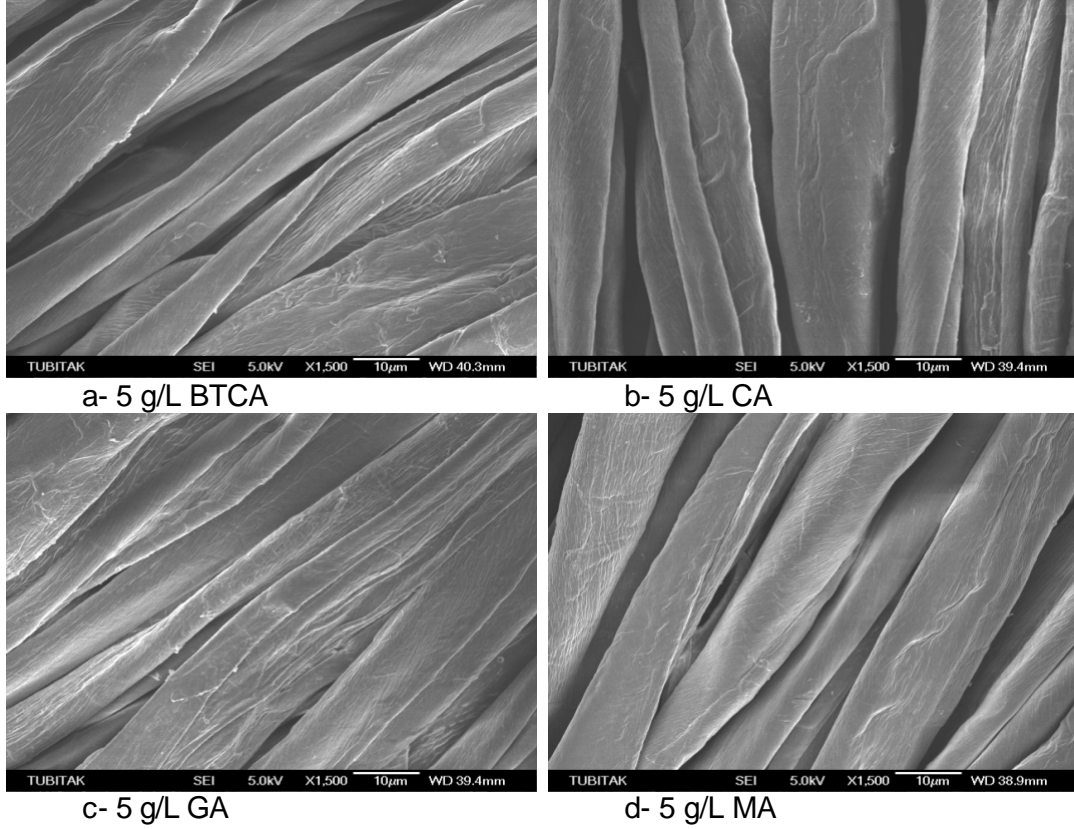
Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile polikarboksilik asitlerin selülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girdiği görölmektedir. Aynı zamanda, karboksilik asitlerle yapılan birçok çalışmada özellikle kondenzasyon sıcaklığının artmasıyla oluşan ester miktarında ve dolayısıyla bağ sayısında artış olduğu rapor edilmiştir (Yang 1997, Yang ve Wang 2000, Shekarriz ve ark. 2003, Hsieh ve ark. 2004, Qian ve Sun 2004, Martel ve ark. 2005, Wang ve

Chen 2005, El-tahlawy ve ark. 2006, Hebeish ve ark. 2006, Kittinaovarat ve ark. 2006, Wang ve ark. 2006).



Sekil 4.37. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuk lif yüzeyleri

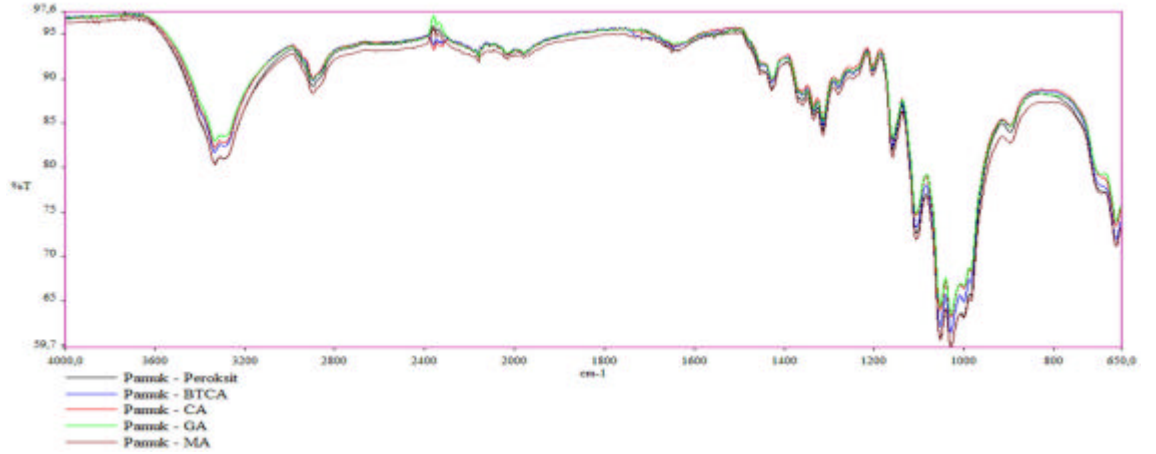
Sekil 4.38.' de, tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asitler ile işlemlerden sonra pamuk lif yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. BTCA ve CA' nin pamuk liflerine tutunduğunu, GA ve MA' in ise selülozün hidroksil grupları ile reaksiyona girdiğini ancak düzgün bir tutunmanın oluşmadığını belirttik. Tek banyoda Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asit uygulamalarında, pamuk lifleri üzerinde tutunma etkisi açıkça görülememektedir. Öncelikle polikarboksilik asitlerin selüloza tutunduğu, daha sonra Ruco-Bac MED' in tüm yüzeyi kapladığı düşünülmektedir (Toprakkaya ve ark. 2005).



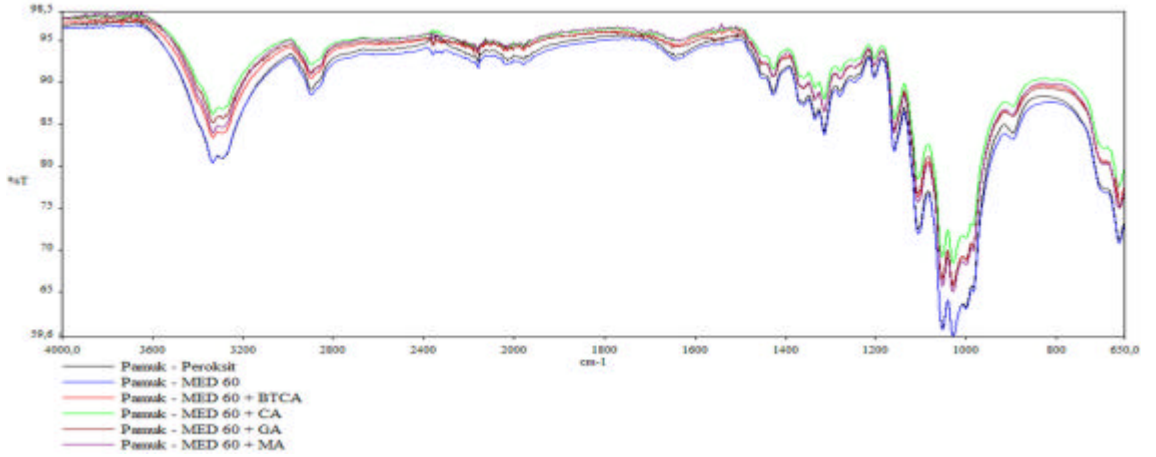
Sekil 4.38. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuk lif yüzeyleri

4.1.4.2 Denemeler Sonrası FTIR Analizleri

Sekil 4.39.' da, polikarboksilik asit ile işlem görmüş pamuklu kumasın FTIR-ATR spektrumları verilmiştir. Polikarboksilik asitler ile işlemlerden sonra, O-H ve C-H gerilme (3336 , 2900 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1646 , 1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160 , 1108 ve 1030 cm^{-1}) bandları dikkat çekmektedir. 3336 ve 1646 cm^{-1} deki yoğun band, hidrojen bağlı karboksilik asitten kaynaklanan O-H ve C=O gerilimleridir ve 1646 cm^{-1} de transmitans bandındaki değişim, hidroksil gruplarının şekil değiştirme (deformasyon) titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1315 ve 1030 cm^{-1} deki iki band, hidrojen bağlı karboksilik asitin düzlem dışındaki O-H deformasyonu ve C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Kato ve ark. 1999). Sonuç olarak, 3600 - 2800 ve 1200 - 800 cm^{-1} bandlarındaki değişim, işlem sonrasında OH grup sayısının arttığını, 1646 cm^{-1} bandındaki değişim ise polikarboksilik asitlerin pamuğun serbest hidroksil gruplarına bağlandığını göstermektedir.



Sekil 4.39. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri



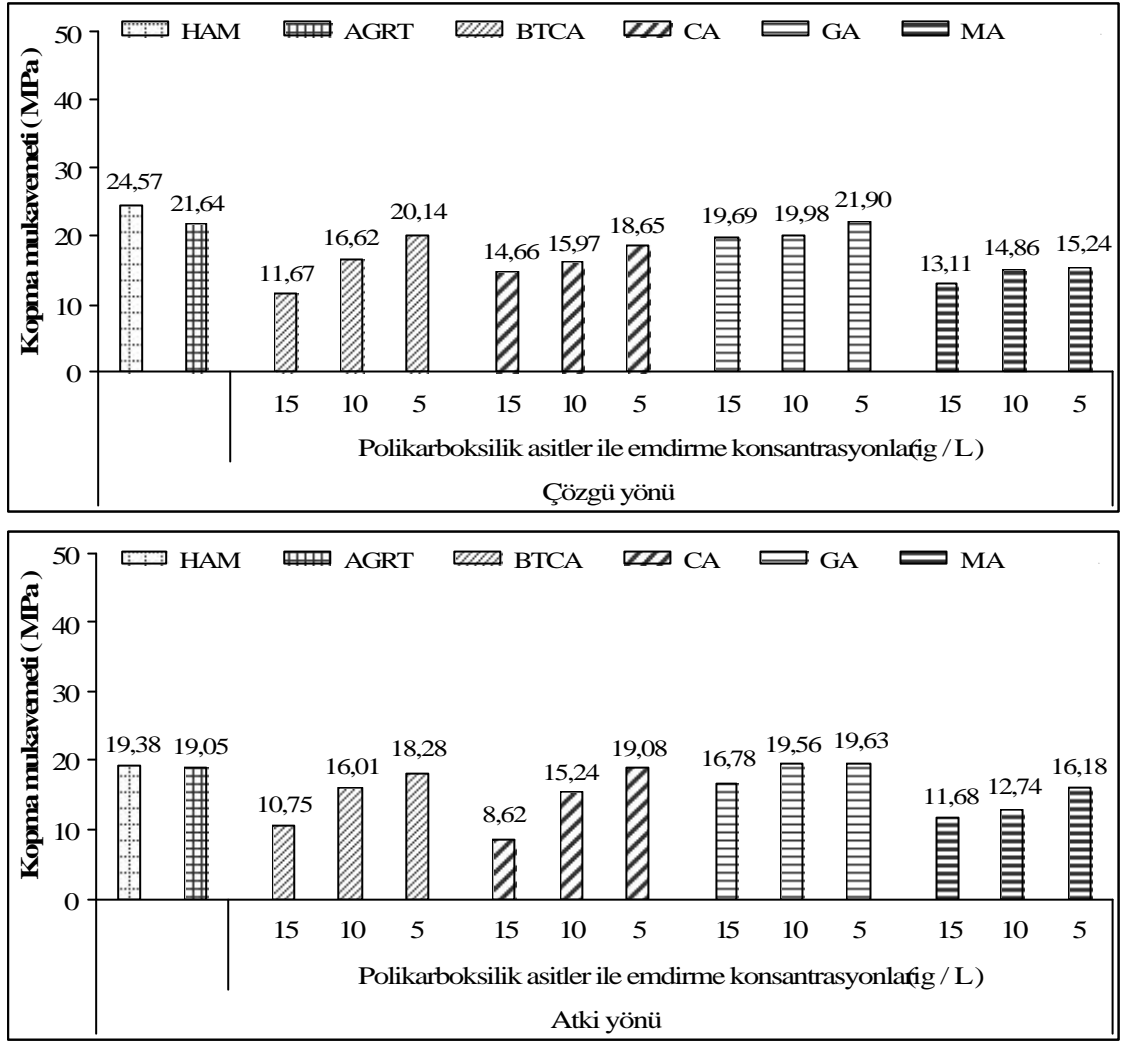
Sekil 4.40. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri

Sekil 4.40.' de, tek banyoda Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asit ile işlem görmüş pamuklu kumasın FTIR-ATR spektrumları verilmiştir. İşlemden sonra oluşan bandlar, Sekil 4.39. ile benzerlik göstermektedir. O-H ve C-H gerilme (3335 ve 2902 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160 , 1108 ve 1030 cm^{-1}) bandları dikkat çekmektedir. 1315 ve 1030 cm^{-1} ' deki iki band, hidrojen bağlı karboksilik asitin düzlem dışındaki OH deformasyonu ve C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2161 ve 1645 cm^{-1} ' deki O-H bandlarının tamamen kapandığı görülmektedir. Özetle, tek banyoda Ruco-Bac MED ve polikarboksilik asit ile işlem görmüş pamuklu kumasın FTIR-ATR spektrumlarındaki değişimin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, 2161 ve 1645 cm^{-1} ' deki OH bandlarının tamamen kapanmasından dolayı antibakteriyel kimyasal maddenin ve polikarboksilik asitlerin pamuğun serbest hidroksil gruplarına daha fazla tutunduğu şeklinde açıklanabilir.

4.1.4.3 Denemeler Sonrasi Kopma Mukavemeti Degerleri

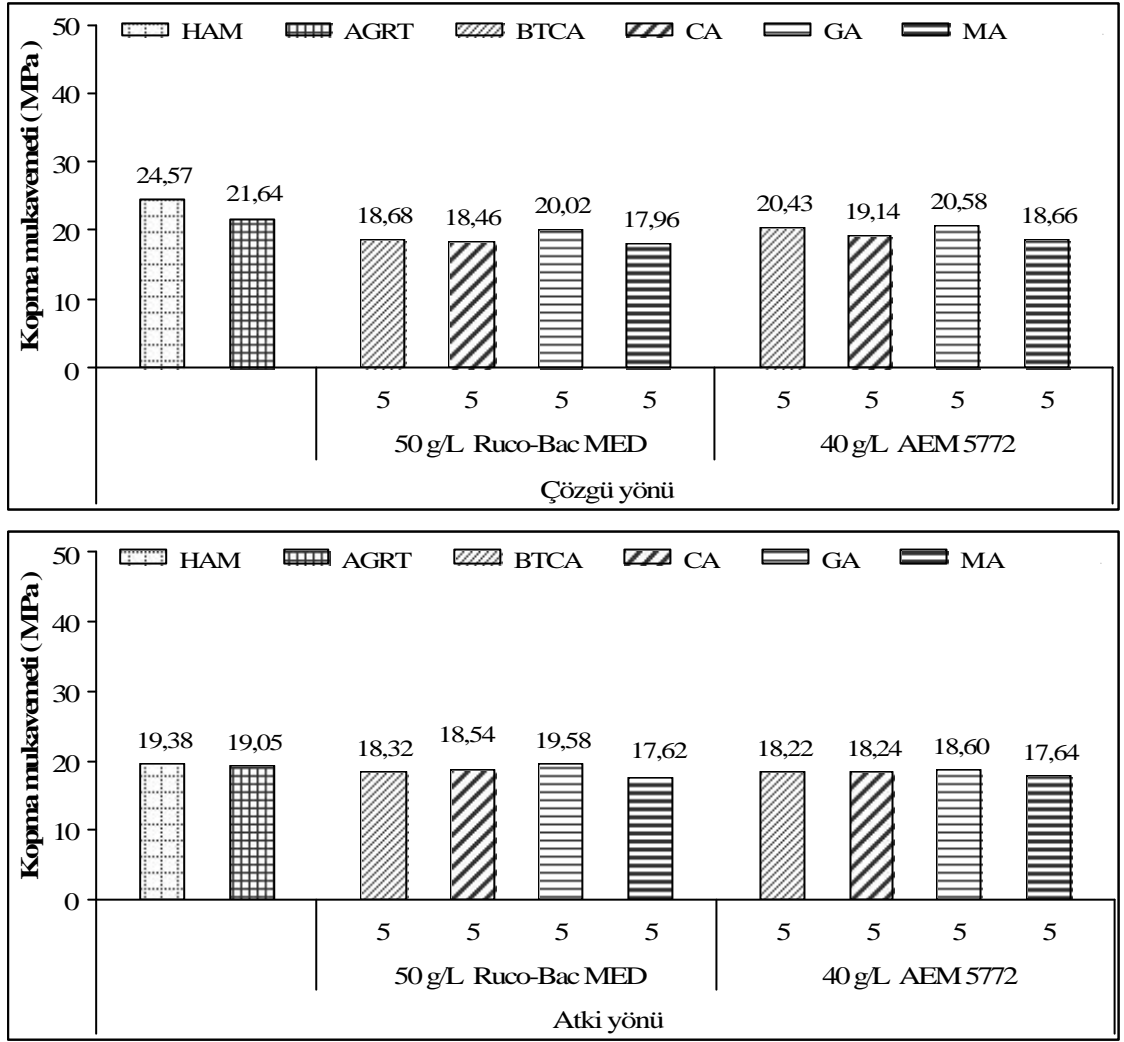
Polikarboksilik asitlerin pamuklu kumaslara uygulanmasi sirasinda, islemin asidik ortamda yapilmasi ve yüksek sicaklikta kurutma ve kondenzasyon adimlarinin olmasi, pamuk lifinde hidrolitik zarara neden olmaktadır. Bu islem ozellikleri göz önüne alindiginda, asitlerin artan konsantrasyonu ile birlikte kumasin kopma mukavemetlerinde azalmalar olmaktadır. Sekil 4.41.' de, kumasin çözgü yönündeki kopma mukavemetleri incelendiginde, en az kaybin GA uygulamalarinda (5 g/L konsantrasyonda %1,19' luk bir iyilesme), en çok kaybin ise MA uygulamalarinda (5 g/L konsantrasyonda %41,99' luk azalma) oldugu görülmektedir. Polikarboksilik asitler ile hazirlanan çözeltilerin pH degerleri, düşükten yüksege sirasiyla MA, CA, BTCA ve GA seklinde siralanmaktadır. Mukavemet degerlerindeki azalmalara bakildiginda, pH degerleri ile ters orantili olacak sekilde bir siralamanin oldugu ve büyükten küçüğe sirasiyla GA, BTCA, CA ve MA seklinde siralandigi belirlenmistir. Bundan dolayi, çözelti pH' lari ile kumas mukavemetleri arasinda bir iliskilendirme yapilabilir.

Atki yönündeki mukavemet kayiplari incelendiginde, çözgü yönündeki sonuçlara benzer biçimde, asitlerin azalan konsantrasyonuna bagli olarak kopma mukavemetlerindeki kayiplarin daha düşük oranda gerçeklestigi gözlenmistir. Kullanilan asitler içerisinde kopma mukavemetinde en büyük kayip, 5 g/L konsantrasyonda MA uygulamalarinda %17,74' lük azalma ile, en az kayip ise, 5 g/L konsantrasyonda GA uygulandiginda %2,95' lik azalma ile gerçekleşmistir.



Sekil 4.41. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin kopma mukavemeti degerleri

Sekil 4.42.'deki çözüğü yönündeki degerler incelendiginde, hem Ruco-Bac MED hem de AEM 5772/5 için en büyük kaybin daha önceki uygulamalardaki gibi yine MA ile yapılan çalismalarda (sirasiyla 17,96 MPa-%20,49 ve 18,66 MPa-%15,97) görülmüştür. Burada, her iki antibakteriyel kimyasalin GA ile uygulamalarinda mukavemet açisindan kayiplar olmasina karsin, en yüksek degerler elde edilmistir. Atki yönündeki degerler incelendiginde ise, çözüğü yönünde elde edilen sonuçlara benzer biçimde en büyük kayiplar MA uygulamalarinda, en düşük kayiplar ise GA uygulamalarinda elde edilmistir.



Sekil 4.42 Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772/5 ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin kopma mukavemeti degerleri

Sonuç olarak, hem polikarboksilik asitler ile tek basına çalışmalarda hem de polikarboksilik asitler ve antibakteriyel bitim kimyasalları ile kombineli şekilde çalışmalarda işlem şartlarından (asidik ortam ve yüksek sıcaklıkta kurutma-kondenzasyon işlemleri) dolayı düşük konsantrasyonlarda bile çözelti pH' larını düzenli kontrol edilerek dikkatli çalışmak gereklidir. Pamuklu kumasin çözgü ve atkı degerleri incelendiğinde, düşük konsantrasyonlarda ortaya çıkan kayıpların güvenilir bir aralık içerisinde yer aldığı görülmektedir.

4.1.4.4 Denemeler Sonrasi Renk Degerleri

Çizelge 4.15.' deki veriler incelendiğinde, polikarboksilik asitler ile işlem sonrasında her asit için kumasın açıklık-koyuluğu ile ilgili olan L* değeri artarak kumasın rengi beyaza yaklaşılmaktadır. Buna karşın, a* ve b* değerlerindeki değişimlerden dolayı, kumalarda dikkate değer bir renk farkının (dE>1) olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, azalan konsantrasyon (5 g/L) ile birlikte L*, a*, ve b* değerlerinde fazla değişimlerin olmadığı ve GA uygulaması dışında renk farkının ortaya çıkmadığı söylenebilir. Sonuç olarak, asitler kendi aralarında karşılaştırıldığında en az renk farkının sırasıyla BTCA, CA, MA ve GA uygulamalarında ortaya çıktığını söyleyebiliriz. Beyazlık indis değerlerinde, azalan konsantrasyon (5 g/L) ile birlikte tüm asitler için azalmalar olmuş ve en düşük değerler sırasıyla GA, MA, CA ve BTCA uygulamalarında elde edilmiştir.

Çizelge 4.15. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,89	---	80,17
BTCA 15 g/L	87,49	-0,25	0,12	3,09	86,38
10 g/L	88,08	-0,22	0,66	3,59	85,44
5 g/L	84,37	-0,43	1,17	0,35	76,11
CA 15 g/L	88,04	-0,34	0,23	3,59	86,33
10 g/L	87,92	-0,37	0,30	3,46	85,91
5 g/L	84,50	-0,52	1,34	0,46	76,03
GA 15 g/L	87,67	-0,18	0,42	3,21	85,87
10 g/L	87,42	-0,15	0,45	2,97	85,62
5 g/L	83,36	-0,52	1,84	1,50	68,68
MA 15 g/L	87,94	-0,36	0,57	3,44	85,15
10 g/L	88,11	-0,23	0,10	3,69	87,27
5 g/L	84,68	-0,53	1,33	0,48	75,63

Çizelge 4.16.' da, tek banyoda polikarboksilik asitler ile her iki antimikrobiyel bitim kimyasalının pamuklu kumalara uygulanması sonrasında her asit için L*, a* ve b* değerlerinde (AEM 5772/5 ile GA uygulaması dışında) dikkate değer değişimler gözlenmemiştir. Bu nedenle, kumalarda renk farkı

(dE>1) oluşmamıştır. Beyazlık indisi incelendiğinde, benzer biçimde her asit için dikkate değer değişimler olmamaktadır.

Çizelge 4.16. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772/5 ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk değerleri

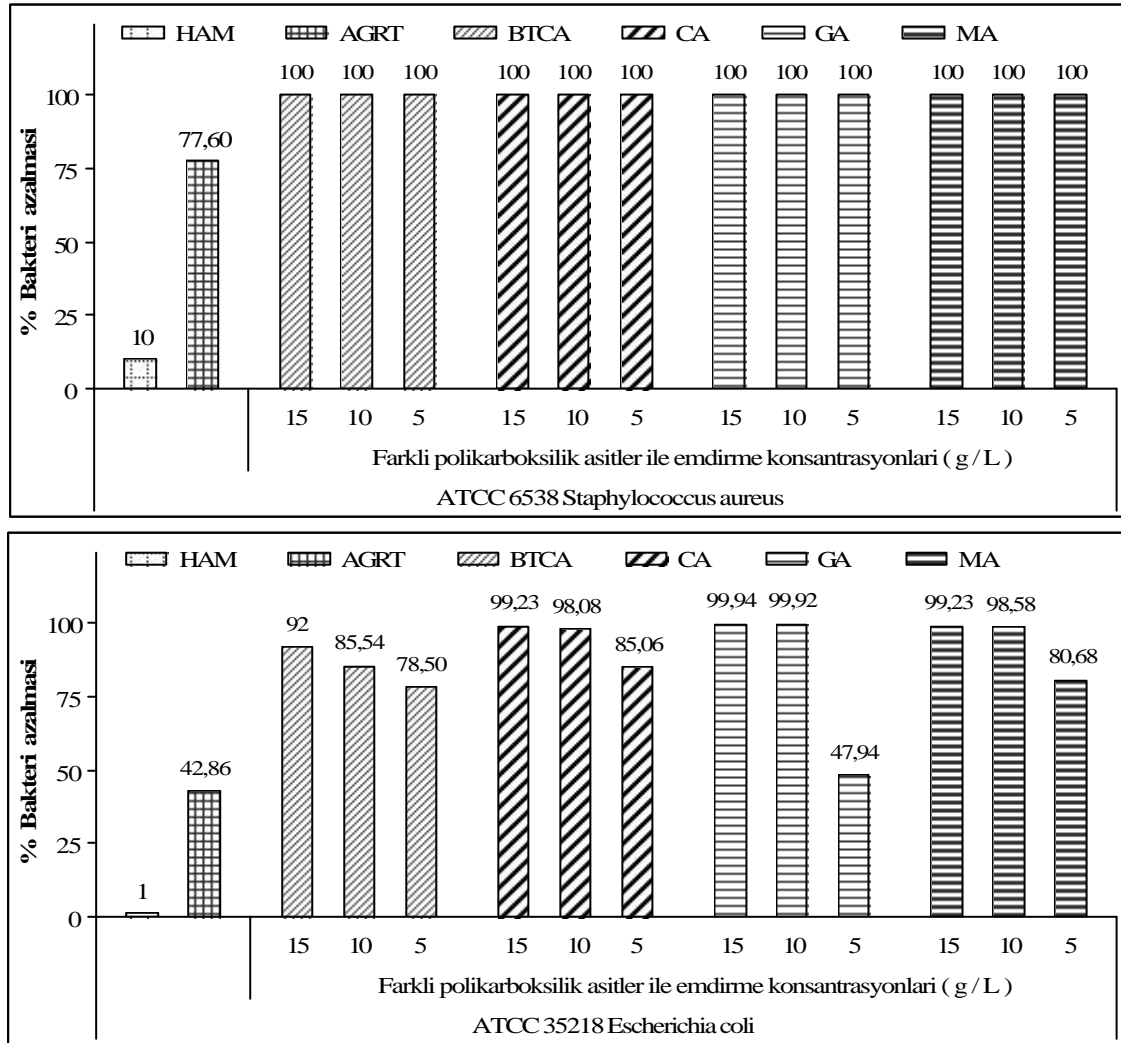
	D65 / 10 ⁰				Stensby Beyazlık Indisi
	L*	a*	b*	dE	
PMK	84,52	-0,56	0,89	---	80,17
RBM 50 + BTCA 5	85,02	-0,42	0,81	0,53	81,34
RBM 50 + CA 5	84,80	-0,46	0,86	0,31	80,86
RBM 50 + GA 5	84,21	-0,40	0,97	0,36	80,09
RBM 50 + MA 5	84,83	-0,46	0,90	0,33	80,75
AEM 40 + BTCA 5	84,54	-0,44	1,13	0,28	79,84
AEM 40 + CA 5	84,55	-0,49	1,22	0,34	79,45
AEM 40 + GA 5	83,70	-0,22	1,54	1,10	79,41
AEM 40 + MA 5	84,64	-0,45	1,01	0,21	78,41

4.1.4.5 Denemeler Sonrası % Bakteri Azalma Değerleri

90, 60 ve 30 g/L' lik asit çözeltileri ile yapılan deneysel çalışmalarda, antibakteriyel etkinlik değerleri yüksek çıktığından madde miktarını azaltmak ve optimum karboksilik asit konsantrasyonları belirlemek amacıyla 15, 10 ve 5 g/L' lik asit çözeltileri ile çalışmalar yapılmıştır. İşlemler ardından yapılan antibakteriyel test sonuçları, Şekil 4.43.' de verilmektedir.

Kullanılan asitlerin düşük konsantrasyonlarda *S. aureus*' a karşı etkili (%100) olmalarına karşın, azalan asit konsantrasyonuna bağlı olarak *E. coli* ' ye karşı etkinliklerinde büyük düşüşler görülmektedir. En yüksek etkinlikler, sırasıyla CA (pH 2,75), MA (pH 2,00), BTCA (pH 2,98) ve GA (pH 3,88) uygulamalarında elde edilmiştir. Bilindiği gibi, sıcaklık, pH, oksijen, tuz konsantrasyonu ve besin gibi birçok faktör mikroorganizmaların üremesini ve metabolik fonksiyonlarını etkilemektedir. Bakteriler de birçok organizma gibi, hücreleri içerisinde fizyolojik bir pH' a gereksinim duyarlar. Birçok bakteri, pH 6-8 arasında gelişim gösterir (pH 4' ün altında üreyemez ve genellikle asidik pH' tan daha çok alkali pH' larda canlılıklarını sürdürürler). İnsan ve hayvanlara patojen bakteriler, hafif bazik olan pH 7,40' a uyum sağlamışlardır (minimum,

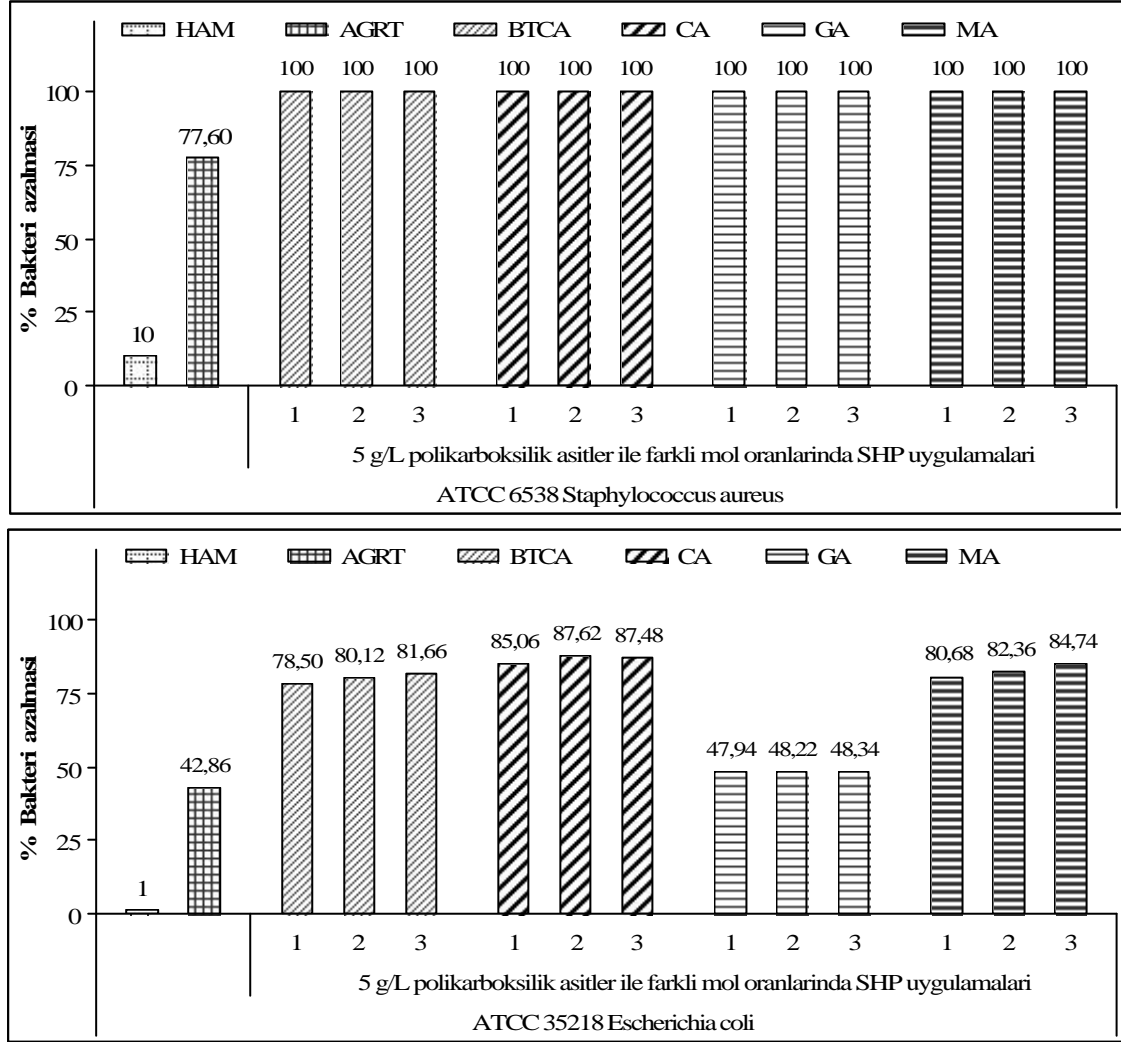
optimum ve maksimum pH degerleri sirasiyla *S. aureus* için 4.0, 6.0-7.0, 9.3 ve *E. coli* için 4.4, 6.0-7.0, 9.0' dur) (Mossel ve ark. 1995). Polikarboksilik asitler, pH seviyesini düşürerek antibakteriyel etki sağlarlar. Aynı zamanda, hücre membranındaki lipidlerle tepkimeye girerek lipid çift katmanını bozarlar ve proteinlerin üç boyutlu yapısını parçalayarak denatüre olmalarına neden olurlar. Bu asitler, en çok gram-pozitif mikroorganizmalar üzerinde etkilidirler (Gücin ve Dülger 1995, Schmidt 1997, Mucha ve ark. 2002) ve yaptığımız deneysel çalışmalarda da sonuçlar bu yönde çıkmıştır.



Sekil 4.43. Polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel degerleri

Antibakteriyel işlem üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisini araştırmak için 5 g/L polikarboksilik asit çözeltisi hazırlanarak 1mol:1mol, 1mol:2mol ve 1mol:3mol oranlarında SHP katılarak emdirme yöntemi ile

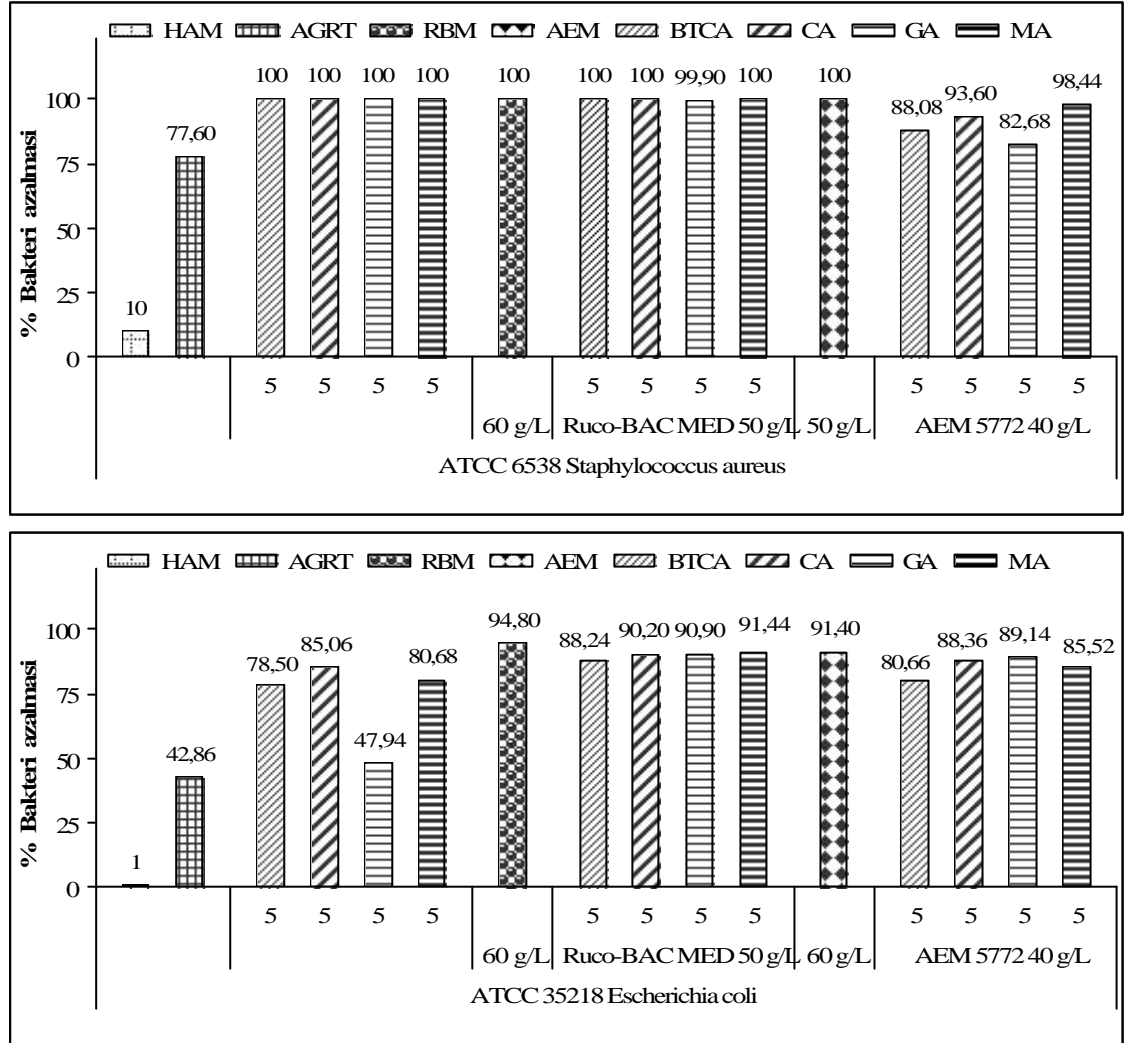
kumalara uygulanmıştır. Emdirme işlemi sonrasında, kurutma ve kondenzasyon işlemleri yapılmıştır. Uygulanan işlemlerin antibakteriyel test sonuçları, Şekil 4.44.' de verilmiştir.



Şekil 4.44. 5 g/L polikarboksilik asit ve farklı mol oranlarında SHP uygulandıktan sonra pamuklu kumaların antibakteriyel değerleri

Kullanılan asitlerin düşük konsantrasyonlarda bile *S. aureus*' a karşı etkili olduğunu belirttik. Katalizörün mol oranı arttıkça *S. aureus*' a karşı antibakteriyel etkinlik, tüm asitler için %100 bulunmuştur. Aynı zamanda, artan katalizör mol oranı ile birlikte tüm asitler için *E. coli* ' ye karşı antibakteriyel etkinlikte iyileşmelerin olduğu görülmektedir. En yüksek antibakteriyel etkinlikler, sırasıyla CA, MA, BTCA ve GA uygulamalarında elde edilmiştir. Burada, çapraz bağ oluşum reaksiyonlarında seçilecek katalizör tipinin ve miktarının önemli olduğu bir kez daha görülmüştür. Artan katalizör

miktari ile daha fazla asidin pamuk lifine tutundugu ve dolayisiyla daha iyi antibakteriyel özellik gösterdiği söylenebilir.

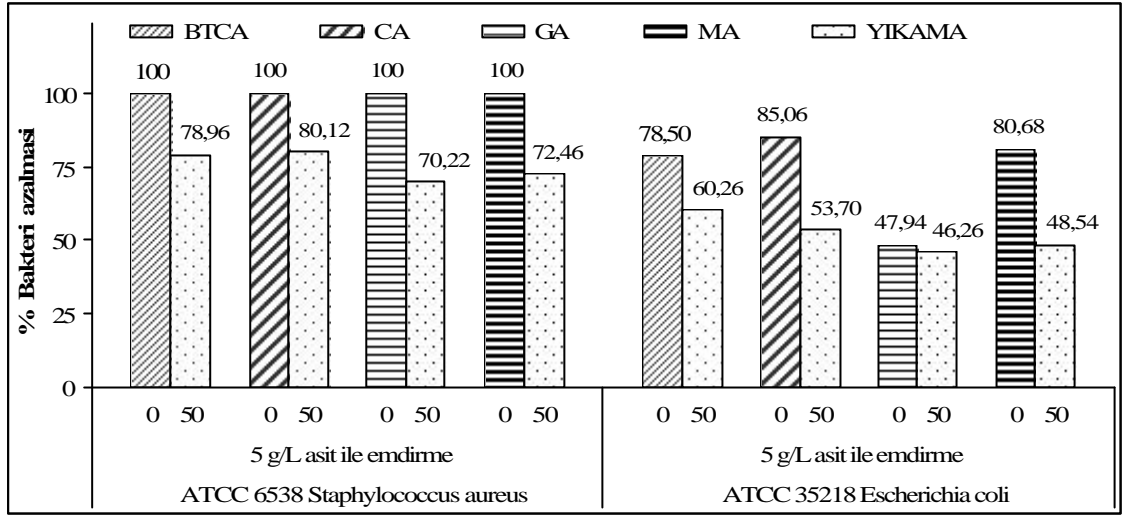


Sekil 4.45. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772/5 ve polikarboksilik asitler uygulandıktan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel degerleri

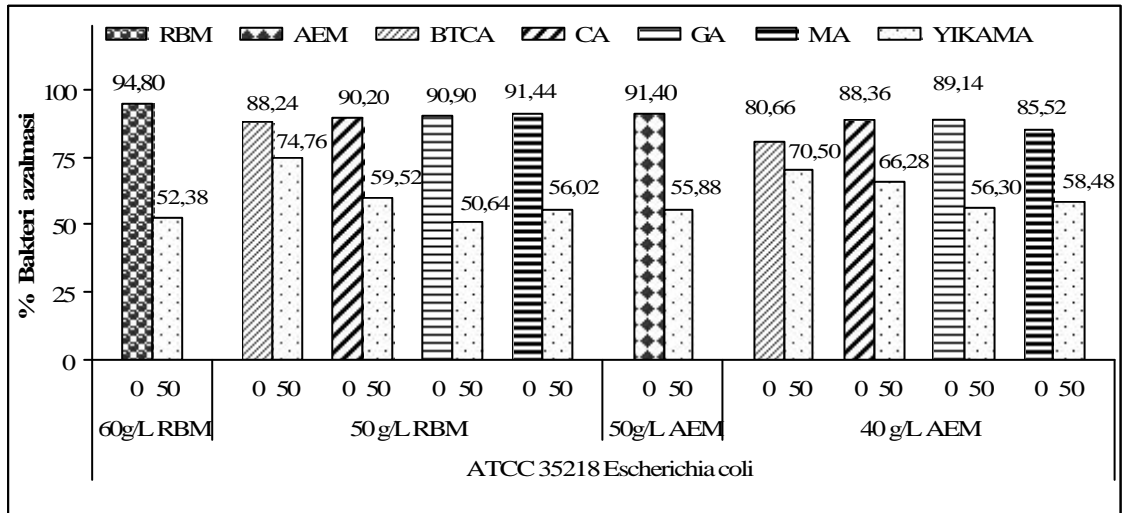
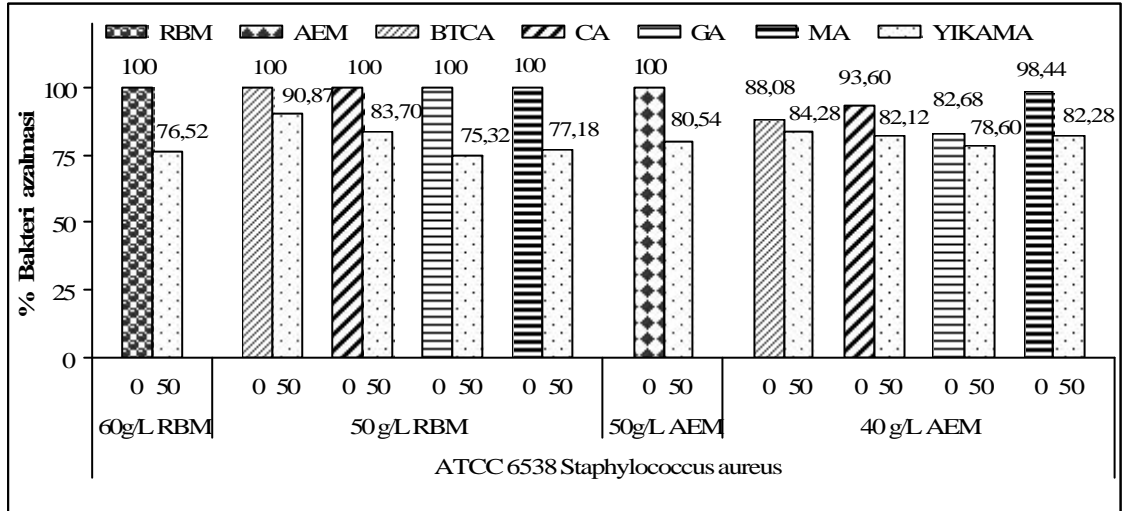
Sekil 4.45.' deki gibi antibakteriyel kimyasallar, tek baslarında uygulandıklarında her iki bakteriye karşı oldukça etkili olurken reçeteye polikarboksilik asit ilavesi yapıldığında her iki antibakteriyel kimyasalın etkinliğinde azalmalar görülmüştür. Bunun nedeni, noniyonik yapıdaki Ruco-Bac MED ve hafif katyonik yapıdaki AEM 5772/5' in çözelti pH değerlerinin nötr ve hafif bazikten asidikliğe doğru kaymasından dolayı antibakteriyel kimyasalların stabilitelelerinde ve çalışma pH' larında (dolayisiyla etki mekanizmalarında) meydana gelen bozulmalardan kaynaklanabilir.

Polikarboksilik asitler ile işlem gören pamuklu kumasin 50 yıkama sonunda *S. aureus*' a karşı daha iyi sonuçlar vermesine karşın, genel olarak antibakteriyel değerlerinde önemli kayıpların olduğu görülmektedir (Şekil 4.46.). *S. aureus*' a karşı en iyi değerler, BTCA ve CA uygulamalarında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar, *E. coli* ' ye karşı antibakteriyel etkinlik değerlerinde de görülmektedir. Tekstil uygulamalarında yüksek maliyet sorununa karşın, özellikle burusmazlık bitim işlemlerinde çapraz bağlayıcı olarak BTCA oldukça etkilidir ve ciddi mukavemet kayıplarının önlenmesinde de başarılı olmuştur (Yang ve ark. 1997). BTCA, dört karboksilik asit grubu ve bir vinil çift bağına sahiptir. İki veya daha fazla ester bağı oluşturabildiğinden, iki makromolekülü daha etkili şekilde çapraz bağ ile bağlayabilir. CA ise, üç karboksilik asit grubuna sahiptir ve hiç vinil çift bağı içermez. Bu nedenle, CA ve sisakonitik asit (CAA) gibi asitlerin ikinci karboksil grupları selüloz esterifikasyonunda ilk karboksil gruplarına göre daha az reaktif olduğundan çapraz bağlama etkileri BTCA kadar iyi değildir. Ayrıca, maleik ve tartarik asit, molekül başına sadece iki karboksil grubuna sahiptir ve selüloz molekülüne uç kısımlarından tutunur (Andrews 1990, Trask-Morrel 1991, Choi ve ark. 1993, Bertoniere 1994, Choi ve Welch 1994, Yang ve Wang 1996,). Sonuç olarak, lif ile kimyasal maddenin çok sayıda ve sağlam şekilde çapraz bağ yapması, elde edilecek etkinin kalıcılığı açısından önemlidir. Sonuçlarımıza göre, antibakteriyel etkinin yıkamaya karşı dayanımı açısından en iyi sonuçlar, BTCA ve CA uygulamalarında elde edilmiştir.

Daha önce Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5 ile yapılan çalışmalarda, her iki madde ile işlem gören kumasin antibakteriyel etkinliklerinin 50 yıkama sonunda güvenilir aralık dışında değerler verdiği ve dayanımlarının önemli derecede azaldığı görülmüştü. Şekil 4.51.' deki gibi kullanılan antibakteriyel kimyasallar, tek baslarında uygulandıklarında her iki bakteriye karşı oldukça etkili olurken, reçeteye karboksilik asit ilavesi yapıldığında bu kimyasalların etkinliğinde azalmalar görülmüştür. Bununla birlikte, yıkama dayanımı arttırmak için eklenen polikarboksilik asitler (özellikle BTCA, CA ve MA uygulamalarında), 50 yıkama sonunda güvenilir aralık dışında değerler vermesine karşın, her iki bakteriye karşı antibakteriyel etkinliklerde iyileşme sağlamıştır.



Sekil 4.46. Polikarboksilik asit uygulanmış pamuklu kumasin yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri



Sekil 4.47. Tek banyoda 50 g/L Ruco-Bac MED, 40 g/L AEM 5772/5 ve polikarboksilik asit uygulanmış pamuklu kumasin yıkamalar sonrasında antibakteriyel değerleri

Sonuç olarak, antibakteriyel bitim reçetesine eklenen polikarboksilik asitlerin, hem Ruco-Bac MED hem de AEM 5772/5' i pamuk lifi ile daha kuvvetli bağlar ile bağladığı ve işlemin yıkamalara daha dayanıklı olduğu (FTIR-ATR sonuçlarıyla da benzer biçimde) söylenebilir. Düşük konsantrasyonlarda sağlanan bu iyileşmenin, yüksek konsantrasyon uygulamalarında daha iyi sonuçlar vereceği kesindir.

4.2. Plazma Yöntemi ile Yapılan Denemeler

Düşük işlem maliyetleri, kısa işlem süreleri ve klor veya çözügen gibi atıklardan kaçınma avantajları ile çevre dostu bir yöntem olan plazma işlemi günümüzde artan bir öneme sahiptir. Aynı zamanda, plazma ile kuru sistemde tek aşamada çalışma olanı birçok avantaj sağlamaktadır. Plazma işlemi izleyen yas işlemlerde gereken kimyasal miktarındaki azalma, kimyasalların boya banyosundan daha iyi alınması, yas işlem süresinin kısılması, gerekli yas işlem sıcaklığında azalma gibi etkiler doğal olarak enerji, kimyasal ve su tasarrufu sağlamaktadır. Yas işlemler, liflerin içerisine doğru penetrasyona dayanırken plazma işlemlerinde sadece yüzeyde reaksiyon gerçekleşmektedir. Elde edilen özellikler yaklaşık 100Å civarındaki yüzey tabakasıyla sınırlanmakta ve dolayısıyla tekstil materyalinin mekanik özelliklerine zarar vermeksizin (iç yapıda herhangi bir etki oluşmaz ve polimer özellikleri etkilenmez) yüzey özelliklerinin değişimi söz konusudur. Plazma işlemi ile tekstil yüzeyine hidrofilik-hidrofobik özellikler kazandırılabilir, tutusma özelliği azaltılabilir, sentetik liflerin boyanması oldukça zorken, reaktif polar grupların yüzeyde oluşturulmasıyla boyarmadde alımı iyileştirilebilir, flor içeren plazmadan tıbbi uygulamalarda yararlanılabilir (Radetic 2000, Özdoğan 2003, Hegemann ve Fischer 2004).

Bir maddeye, sürekli olarak enerji verildiğinde, maddenin sıcaklığı artar ve katı halden sıvı hale ve daha sonra gaz haline dönüşür. Sisteme enerji verilmeye devam edilirse daha sonraki bir aşama olarak gazın nötr atomları ve molekülleri negatif veya pozitif yüklü iyonlara, negatif yüklü elektronlara ve diğer radikallere parçalanmaktadır. Bu yüklü parçacıkların karışımı, plazma olarak

adlandırılmaktadır. Teknolojik olarak plazma, kısmen iyonize edilmiş gaz anlamına gelmektedir. Maddenin 4. hali olarak adlandırılır ve çok çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Plazma polimerizasyonunda işlem, klasik yöntemlerden farklı olarak tek asamada ve çok kısa sürelerde gerçekleştirilmekte ve yine klasik yöntemlerden farklı olarak çözücüler, baslatıcılar, stabilizatörler gibi birçok kimyasal madde kullanılmadığından ürün çok saf olmakta ve rahatlıkla tıbbi amaçlar için de kullanılmaktadır (Öktem 1996).

Plazma uygulaması, tekstil materyallerinin polimerik, metalik veya seramik malzemelerle kaplanması, temizlenmesi, asindirilmesi ve fonksiyonel (hidroksil, karboksil vb) gruplarla yüzey özelliklerinin modifikasyonunda ve aktivasyonunda kullanılan (yüzey özelliklerini kontrollü biçimde etkilerken materyalin fiziki özelliklerinde değişime yol açmayan) kısa süreli ve çevre dostu bir uygulama tekniğidir (Özdoğan 2003, Hegemann ve Fischer 2004).

Tekstil materyallerinin hidrofobik özellikleri üzerine yapılan çeşitli çalışmalar, plazma uygulaması sonrası yüzey ıslanabilirliğinin artırılabilirliğini, efektif gözenek boyutlarının büyüyerek kumaslardaki kapılar davranışının geliştiğini ve bu sayede yas işlemlerdeki kimyasalların penetrasyonunun arttığını göstermiştir. Farklı plazma gazlarının (oksijen, azot, argon, hava) denendiği bu çalışmalarda, mikrodalga (MW) ve radyofrekans (RF) plazma düzeneklerinde oksijen gazı ile yapılan uygulamalarda, hidrofilitenin en üst düzeyde olduğu görülmüştür. Bu durum, lif yüzeyinde ek kimyasal bağların oluşmasıyla ilişkilendirilmiştir. Plazma oksidasyon reaksiyonları, polimer yüzeyine tutunan ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar (-OOH, -OH, -C=O gibi) oluşturur. Bu gruplar, hidrofilik özelliklerin gelişmesinde önemli rol oynarlar. Pamuk, viskon ve keten esaslı farklı yüzey yapılarına ve farklı yüzey ağırlıklarına sahip liflerin ve farklı dokuma konstrüksiyonlarının hidrofilitesine ilişkin yapılan araştırmalarda, plazma işlemi ile liflerin ıslanabilirlik özelliklerinde bir iyileşme olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, özellikle emdirme-buharlama ya da emdirme-bekletme yöntemleri gibi sürekli boyama ve baskı proseslerinde, boyarmadde veriminde bir artış olduğu gibi, boyarmaddenin flotteden alınma kinetiğinde de bir artış sağlanmaktadır. Bu şekilde, kostikleme

ya da alkali ön terbiye işlemlerindeki ekolojik açıdan zararlı tekstil yardımcı maddelerinin kullanımı da azaltılabilmektedir.

Pamuk lifine plazma uygulandığında, damla yayılma testi ve emme hızı değerlendirildiğinde, hidrofilitik özelliklerde net bir iyileşme olduğu görülmektedir. Plazma etkisinin sürekliliğini kontrol etmek amacıyla damla yayılma testi, 4 hafta sonunda yeniden yapıldığında, materyalin hidrofilitesinin değişmeden olumlu yönde devam ettiği gözlenmiştir.

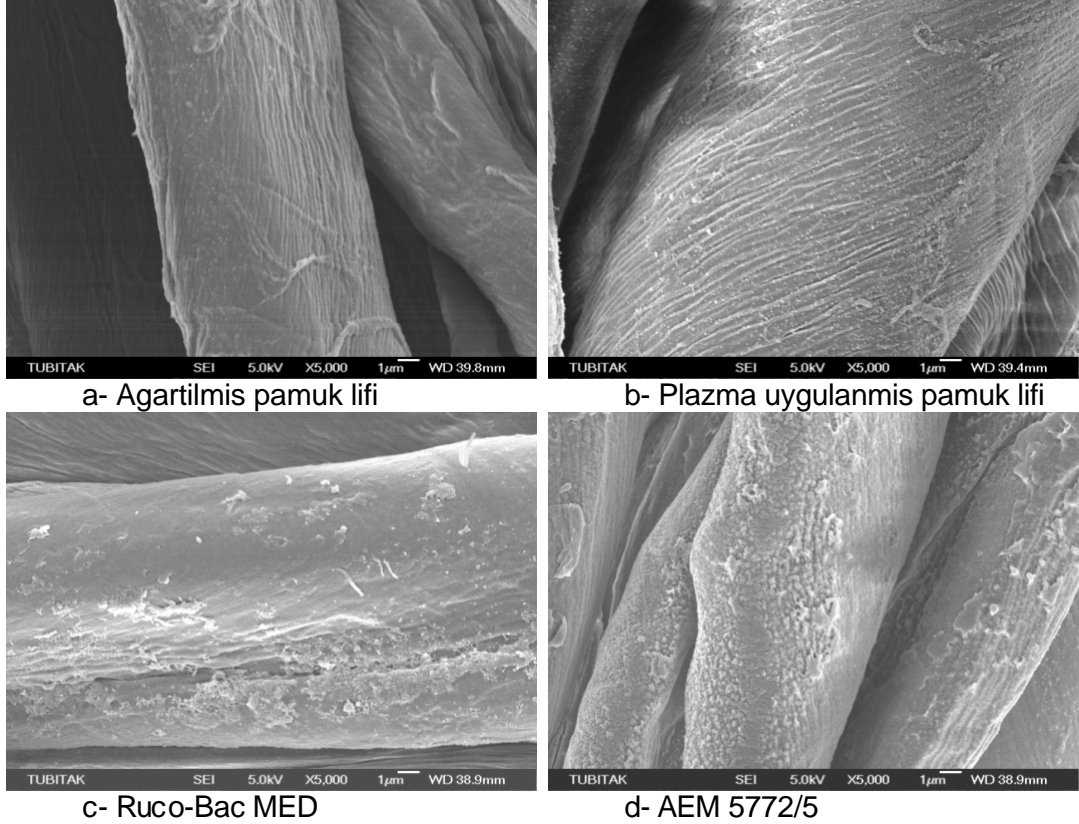
Hidrofilitenin boyama kinetiği üzerine etkisinin araştırılması amacıyla, laboratuvar ölçeğinde emdirme-soguk bekletme yöntemine göre reaktif boyarmaddelerle ve emdirme-buharlama yöntemine göre direkt boyarmaddelerle boyanmış pamuklu dokuma kumaşlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ağartılmış pamuklu dokuma kumaşa yapılan plazma işlemi sonucunda kumaşın hidrofilitesinde iyileşme sağlanmış ve boyama işlemlerinde daha koyu renk tonlarına ulaşılmıştır. Görsel izlenim, renk farklılıklarının ölçümü ile de onaylanmıştır ⁽¹⁾ (Wang ve ark. 2001, Vesa 2001, Hegemann ve Fischer 2004, Sun ve Stylios 2004, Hegemann 2005, Pichal ve ark. 2005).

Yukarıdaki deneysel çalışmalar dikkate alınarak çalışmalarımızda, plazma işlemi ile lif yüzeylerinde fonksiyonel grupların oluşturulması, bu gruplar yardımıyla antimikrobiyel bitim kimyasallarının malzeme yüzeyine daha fazla bağlanmasının sağlanması ve emdirme yöntemiyle yapılan uygulamalarda yüksek kimyasal madde tüketiminin azaltılması amaçlanmıştır. İşlemler sonrasında, numune boyutlarının ve sayılarının uygun olmaması nedeniyle mukavemet ve yıkama testleri yapılamamıştır.

(1) <http://www.tekstilci.kolayweb.com/arastirma92.htm>

4.2.1. Denemeler Sonrasi SEM Görüntüleri

Sekil 4.48.' de plazma uygulanmis pamuklu kumasin SEM görüntüleri verilmiştir. Plazma, birçok uyarılmış parçacık içerir ve bu parçacıkların sebep olduğu asindirma etkisi uygulama yüzeyini kalıcı biçimde modifiye eder. Bu nedenle, plazma uygulaması sonrası lif yüzey morfolojisinde (lif matriksinde) değişimler beklenir. Benzer biçimde Sun ve Stylios (2005) çalışmalarında, 1 dakika süresince oksijen plazması uygulanmış pamuklu kumasin yüzey pürüzlülüğünün arttığını belirtmişlerdir. SEM görüntüleri incelendiğinde, reaktif plazma gazinin (oksijen) asindirma etkisi ile plazma sonrası pamuk lif yüzeyinde pürüzlü ve kanallı bir yapının olduğu görülmektedir. Görüntüler, yüzeyin plazma sonrası daha pürüzlü hale geldiğini desteklemektedir. Yüzey morfolojisindeki bu değişim, islanabilirlik üzerinde küçük de olsa etkili olmaktadır. Plazma sonrasında yapılan antibakteriyel bitim işlemlerinde alınan flote oranının %80' den %89,50' ye çıktığı görülmüştür.



Sekil 4.48. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra pamuk lif yüzeyleri

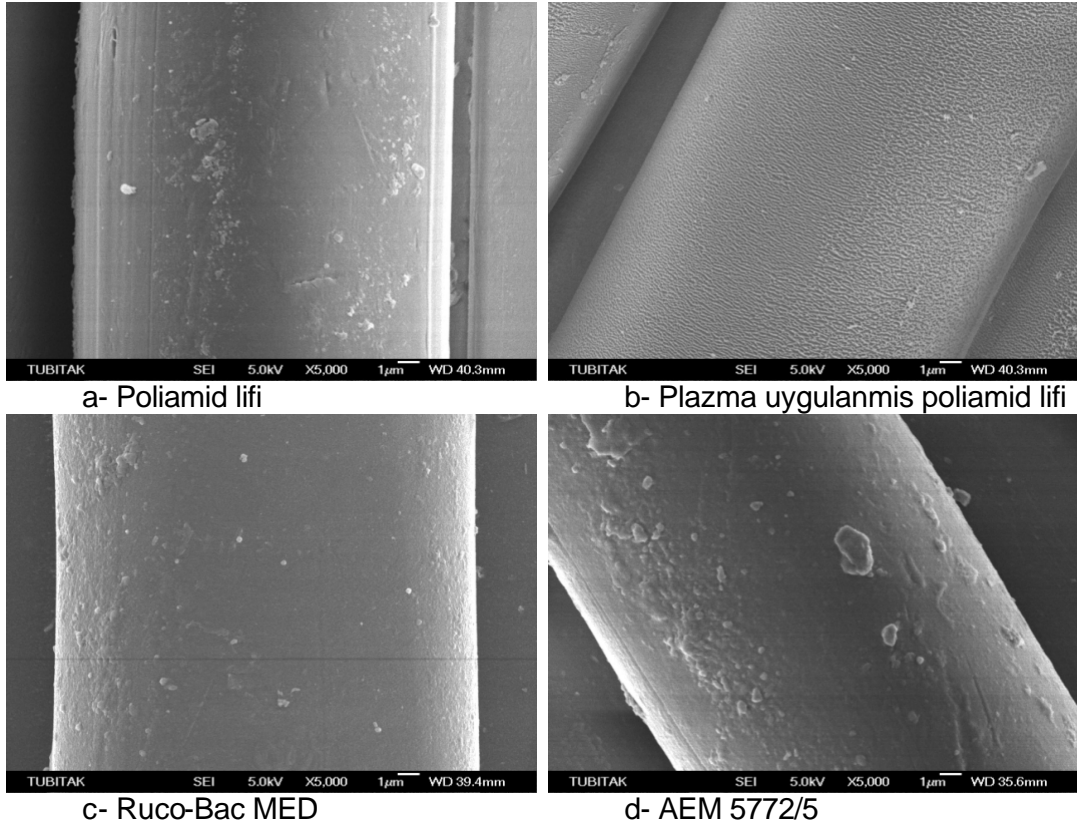
Plazma islemi ardından antibakteriyel bitim islemi uygulanmış pamuklu kumasin SEM görüntülerinde ise, işlem sonrasında uygulanan Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5' in lif yüzeyinde film tabakası oluşturduğu ve pürüzlü lif yapısının tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Yüzey morfolojisindeki değişimin sonucu olarak plazma sonrasında yapılan antibakteriyel bitim işlemlerinde alınan flote oranının arttığı gözlenmiştir.

Sekil 4.49.' da, plazma işleminden sonra poliamid lif yüzeyi ağ benzeri desende birçok derin ve geniş çatlak ile kaplanmıştır. İşlem sonrasında, pürüzlü ve asinmiş lif yüzeyi açıkça görülmektedir. Lif yüzeyindeki asinmaya paralel olarak plazma öncesi lif yüzeyinde görülen safsızlıkların plazma sonrası parçalandığı belirlenmiştir. Bu durum, plazma işleminin lif üzerinde belirli bir temizleme etkisinin olduğunu göstermektedir. Yüzey morfolojisindeki bu değişimler, ıslanabilirlik üzerinde de etkili olmaktadır. İyileşen ıslanabilirlik, polar grup sayısındaki artış, yüzey oksidasyonu ve artan yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan çalışmalar, plazma sırasında yüzey üzerinde birçok hidrofilik (polar) grubun (NH, CN, N=N, C=O, COOH, C-OH, CHO gibi) oluşmasından dolayı sentetik liflerin yüzey ıslanabilirliğinin arttığını ve hidrofilik bir lif yüzeyi elde edildiğini göstermiştir (Öktem ve ark. 2000, Inagaki ve ark. 2003, Joong 2003, Yip ve ark. 2004).

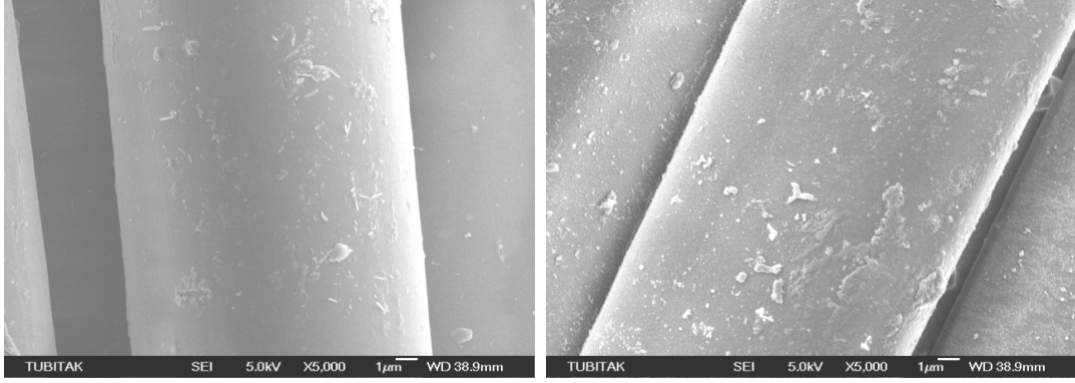
Plazma islemi ardından antibakteriyel bitim islemi uygulanmış poliamid kumasin SEM görüntülerinde ise, işlem sonrasında uygulanan Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5' in lif yüzeyinde film tabakası oluşturduğu ve pürüzlü lif yapısının tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Yüzey morfolojisindeki değişimin sonucu olarak plazma sonrasında yapılan antibakteriyel bitim işlemlerinde alınan flote oranının %60' dan %65' e çıktığı görülmüştür.

Sekil 4.50.' de, plazma işleminden sonra poliester ve mikro poliester lif yüzeyindeki asinmayla birlikte plazma öncesi yüzeyde görülen ve yüzey oligomerleri olarak tanımlanan safsızlıkların parçalandığı görülmektedir. Bu durum, plazma işleminin lif üzerinde belirli bir temizleme etkisinin olduğunu göstermektedir. İşlem sonrasında, pürüzlü ve asinmiş lif yüzeyi açıkça belli olmaktadır. Yüzey morfolojisindeki bu değişimler, ıslanabilirlik üzerinde de etkili olmaktadır. Poliester ve polipropilen gibi düşük ıslanabilirliğe (daha az hidrofilik

veya diger deyle daha fazla hidrofobik) sahip lifler, ön terbiye, boyama ve bitim gibi sulu ortamlarda yapılan islemlerde elde edilecek etkide kayiplara neden olurlar. Yüzey islanabilirliği, doğrudan yüzey enerjisi ile ilgilidir. Plazma isleminin, birçok polimerik yüzeyin islanabilirliğini geliştirdiği bilinmektedir. Pek çok farklı deneysel çalışmada, islanabilirliği iyileştirmek için farklı plazmalar (He, O₂, N₂, NH₂, CO₂, hava) uygulanarak poliester kumasların modifikasyonu araştırılmıştır. Tüm bu çalışmalar, plazma sırasında ve sonrasında kumaş yüzeyinde birçok hidrofilik grubun oluştuğunu ve poliester kumasların yüzey islanabilirliğinin arttığını göstermiştir. Oksijen plazması uygulanan poliesterde, çapraz bağlanma tepkimeleri, benzen halkası ve ester gruplarının yıkımından, etilen birimleri ve benzen halkasının birlesiminden ve peroksit oluşumundan beklenmektedir. Poliesterin çapraz bağlanması, benzen halkasından hidrojen çıkararak oluşan iki benzen halkası radikalının yeniden birlesmesi ile gerçekleşir (Militky ve ark.1991, Öktem ve ark. 2000, Inagaki ve ark. 2003, Joong 2003, Yip ve ark. 2004).

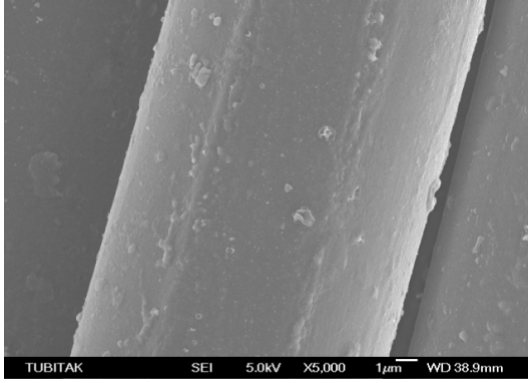


Sekil 4.49. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra poliamid lif yüzeyleri

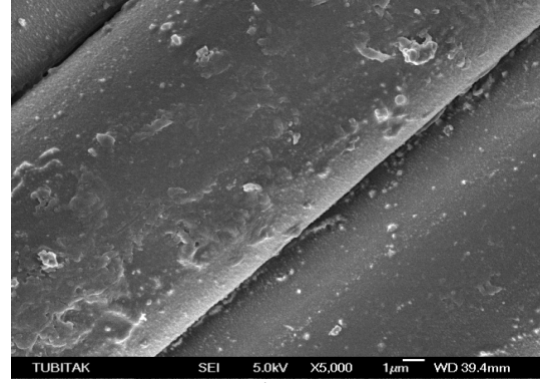


a- Poliester lifi

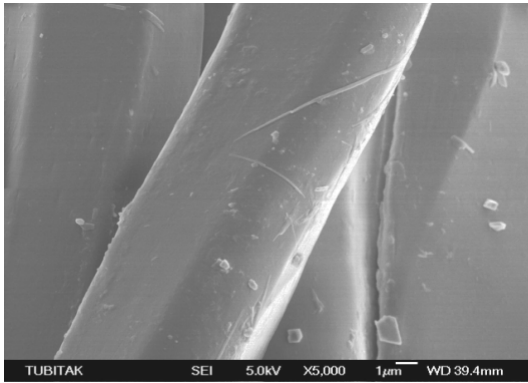
b- Plazma uygulanmis poliester lifi



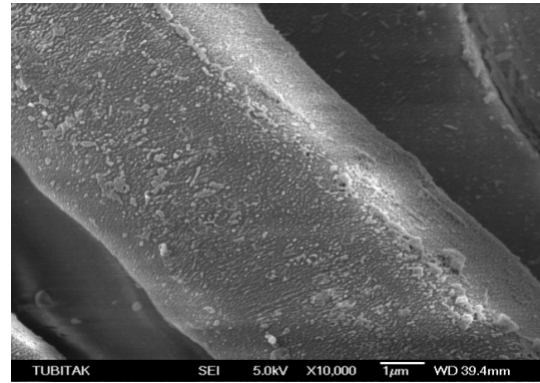
c- Ruco-Bac MED



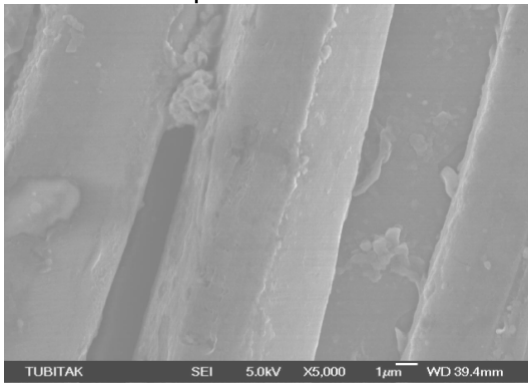
d- AEM 5772/5



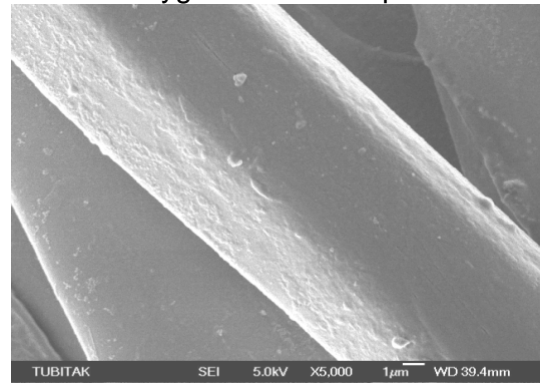
e- Mikro poliester lifi



f- Plazma uygulanmis mikro poliester lifi



g- Ruco-Bac MED



h- AEM 5772/5

Sekil 4.50. Plazma islemi ve ardindan antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra mikro poliester lif yüzeyleri

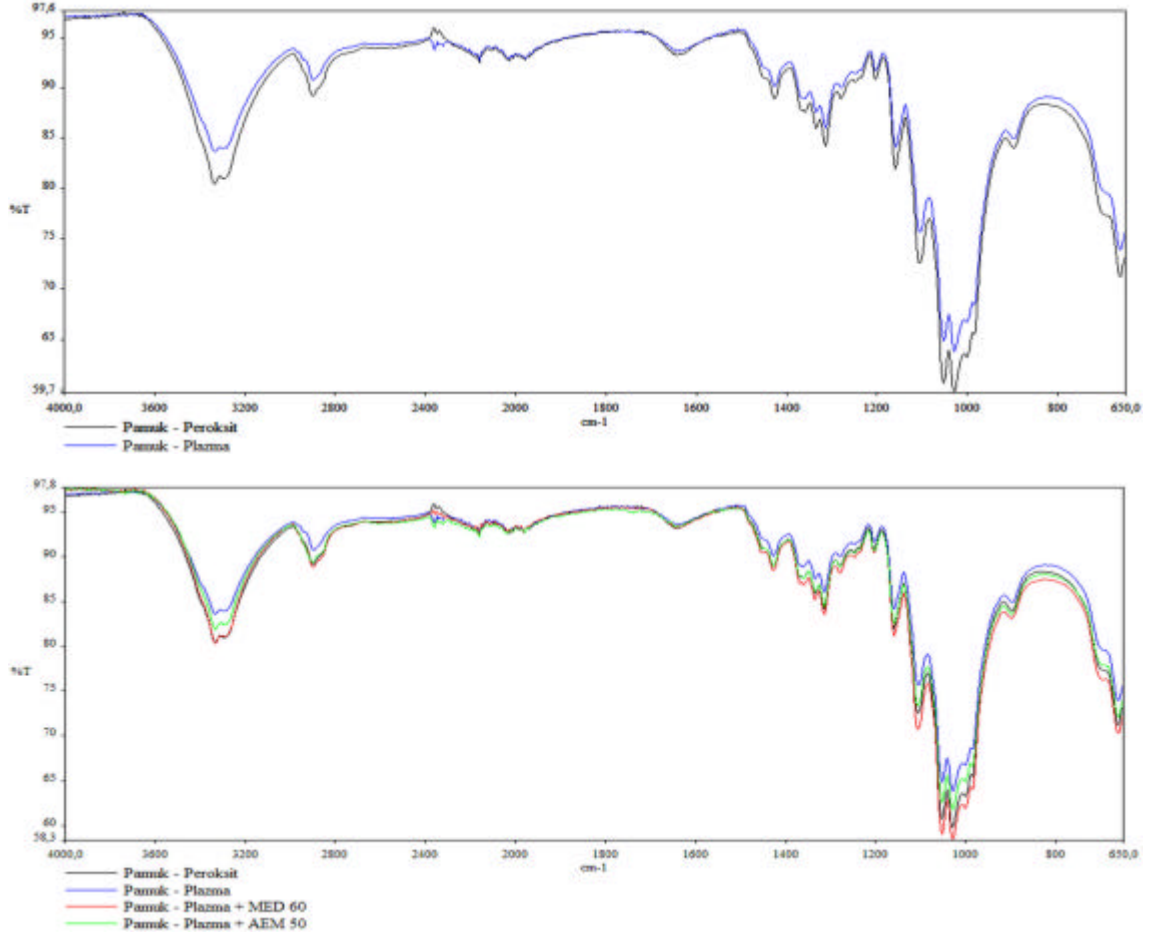
Plazma islemi ardından antibakteriyel bitim islemi uygulanmış poliester ve mikro poliester kumaşların SEM görüntülerinde, işlem sonrasında uygulanan Ruco-Bac MED ve AEM 5772/5' in lif yüzeyinde film tabakası oluşturduğu ve pürüzlü lif yapısının tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Yüzey morfolojisindeki değişimin sonucu olarak, plazma sonrasında yapılan antibakteriyel bitim işlemlerinde alınan flote oranının poliester için %30' dan %37,50' ye mikro poliester için %85' den %88' e çıktığı görülmüştür.

4.2.2. Denemeler Sonrası FTIR Analizleri

Sekil 4.51.' de, plazma uygulandıktan sonra pamuklu kumaşın FTIR-ATR spektrumları görülmektedir. İşlemden sonra, O-H ve C-H gerilme (3336, 2899 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1645, 1428 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160, 1107 ve 1029 cm^{-1}) bandlarında değişimler olmaktadır. İşlem sonrası 3600-2800 ve 1200-800 cm^{-1} bandlarındaki değişim, işlem sonrasında O-H grup sayısının arttığı ve lif yüzeyinde aktif grupların oluştuğu şeklinde yorumlanabilir.

Plazma sonrasında antibakteriyel bitim islemi uygulanan pamuklu kumaşın FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde, O-H ve C-H gerilme (3334, 2901 ve 2161 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1645, 1427 ve 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160, 1108 ve 1030 cm^{-1}) bandlarında değişimler olmaktadır. İşlemden sonra, 3600-2800 ve 1200-800 cm^{-1} bandlarındaki değişim, her iki kimyasal maddenin pamuğun serbest hidroksil gruplarına tutunduğunu göstermektedir.

Poliamid kumaşa plazma uygulandıktan sonra O-H ve C-H gerilme (3295, 2932 ve 2858 cm^{-1}), C=O (karbonil) gerilme, NH ve C-H bükülme, C-C ve C-O gerilme (1634, 1539, 1463, 1369, 1262, 1200, 1169, 1120 ve 687 cm^{-1}) bandlarında değişimlerin olduğu görülmektedir (Sekil 4.52.). Yapılan kimyasal çalışmalar, oksijen plazması sonrasında birçok hidroksil ve karboksilik asit fonksiyonel grubun oluşmasından dolayı poliamidin yüzey oksijen içeriğinin arttığını göstermiştir. Bu gruplar, amid zincirindeki bağ kırılmasının sonucu oluşur ve çoğunlukla poliamiddeki hidrokarbon veya karbonil grupları ile yer

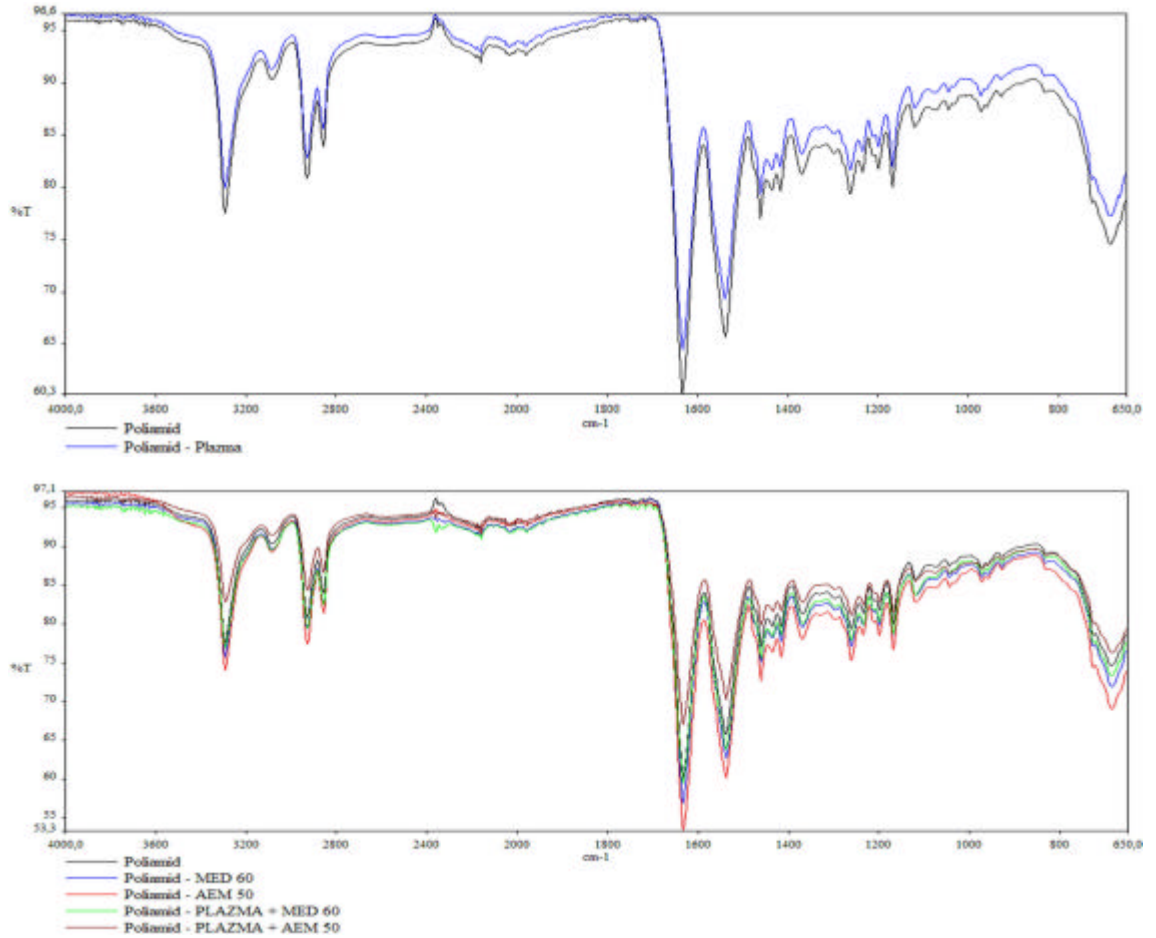


Sekil 4.51. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumas FTIR analizleri

değistirir. Plazma islemi uygulanmış polimerlerde, kuvvetli ara yüzey etkileşimlerinin olduğu belirlenmiştir. İşlemden sonra, bağlanma enerjisinin artmasını takiben CONH' deki hidrojen atomu diğer atom veya gruplar ile yer değistirir. Genelde oksijen plazma islemi ile polimer yüzeyler üzerinde islanabilirliği iyileştiren C-O, C=O, COOH, COO, OCOO gibi farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşur. Aynı zamanda, hidrofilik gruplar içeren oksijen oluşumundan dolayı işlemden sonra yüzey oksidasyonu görülebilir. Oksijen plazma islemi, mukavemet azalması üzerinde oldukça etkilidir. Lif yüzeyindeki morfoloji değisimi ile ilgili kanıt olmamasına karşın lif mukavemetindeki azalma modifiye olmamış katman ile modifiye olmuş katman arasında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak yüzeyin kötüleşmesinden kaynaklanabilir. Aynı zamanda yüksek enerjili oksijenli ortam, foto-oksidatif olarak lifi parçalarken liflerdeki karboksil grubu sayısı artmakta amino grubu sayısı azalmaktadır.

Zarar görmüş liflerde oluşan oligomerlerin ucunda adipik asit, pirol ve formik asit grupları belirlenmiştir. Bu durum, zararın NH grubuna komşu CH_2 grubunda oluşan radikallerle başladığını ve sonra NH-C-O grubunda kopmalar olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, oksijen plazması uygulanan poliamid kumasın mukavemet özelliklerinde (gerilme enerjisi ve uzayabilirlik) azalmalar belirlenmiştir (Joong 2003, Yip ve ark. 2004).

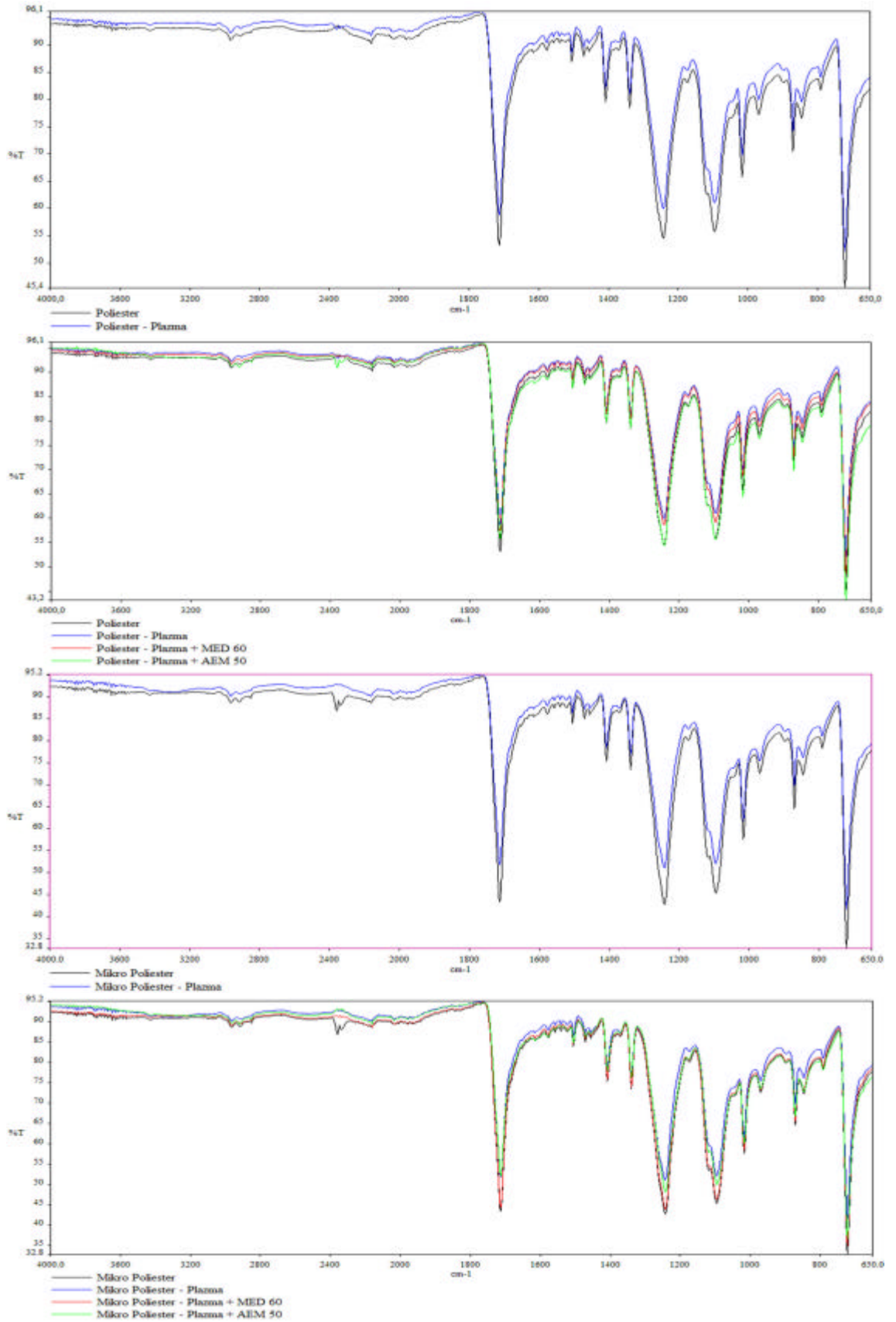
Plazma işlemi sonrasında antibakteriyel bitim işlemleri uygulanan poliamid kumasın FTIR-ATR spektrumlarında benzer bandlar görülmekte ve önemsiz farklar oluşmaktadır. Antibakteriyel işlemlerden sonraki değişimler, kimyasalların life tutunduğunu göstermektedir. Pamuklu kumasta olduğu gibi poliamid kumasta da AEM 5772/5' in spektrumlardaki değişimi daha fazla olmuştur. Bu işe, kimyasal maddenin life daha fazla tutunduğunu şeklinde açıklanabilir.



Sekil 4.52. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra poliamid kumaş FTIR analizleri

Poliester ve mikro poliester kumasların spektrumları incelendiğinde, plazma işleminden kaynaklanan herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmamaktadır (Şekil 4.53.). C=O (karbonil) ve C-O gerilme (1713, 1243, 1096, ve 1017 cm^{-1}) ve aromatik substitüye (970, 872 ve 847 cm^{-1}) bandlarında önemsiz farklar oluşmaktadır. Ancak, 3800-3200 cm^{-1} bandında belirgin değişimler görülmektedir. Oksijen plazması ile değişimin, polar yüzeye neden olan oksijen esaslı olması beklenmektedir. En önemli işlevsel grupların hidroksil ve hidroperoksit grupları olduğu düşünülse de keton, aldehid ve karboksilik asit gibi farklı gruplar da oluşabilir. Zincirdeki uç birim (son) hidroksil gruplarının varlığından dolayı, O-H gerilmesine bağlı olarak 2969 ve 2161 cm^{-1} de bir band oluşmaktadır. Plazma işlemi sonrasında, hidroksil işlevindeki artışa paralel olarak bu bandın yoğunluğunda artış görülmektedir. Benzer biçimde, plazma işlemi sırasında oluşan ve hidroksil bölümleri (hidrojen bağı) gösteren 3200-4000 cm^{-1} deki geniş bandlar, işlem görmüş kumasta artmıştır. Bu durum, yüzeyde hem morfolojik değişimlerin hem de önemli kimyasal değişimlerin olduğuna kanıttır. Yüzeyde yapılan kimyasal ölçümler, yüzeyin oksijen içeriğinin arttığını ve hidroksil, hidroperoksitler, karbonil ve karboksil gruplarının oluştuğunu göstermektedir. Plazma işlem zamanının artırılması ile oksijen içeren C=O, OH ve OOH gibi polar fonksiyonel grupların sayısında artış olmaktadır (Lyman ve Wijelath 1999, Gupta ve ark. 2000).

Poliester ve mikro poliester kumalara plazma sonrası yapılan antibakteriyel işlemlerden kaynaklanan herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni pikler ortaya çıkmamaktadır. C=O (karbonil) ve C-O gerilme (1713, 1243, 1096, ve 1017 cm^{-1}) ve aromatik substitüye (970, 872 ve 847 cm^{-1}) bandlarında önemsiz farklar oluşmaktadır. Antibakteriyel işlemlerden sonraki değişimler, kimyasalların life tutulduğunu göstermektedir.



Sekil 4.53. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra poliester ve mikro poliester kumasların FTIR analizleri

4.2.3. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri

Plazma sonrasi lif yüzey morfolojisinde görülen degisimlerden (yüzey pürüzlülüğünün artisi) dolayi isigin yansima davranisindaki farklılaşmaya bagli olarak kumasin Reflektans Spektrofotometresinde ölçülen renk bilgisi degerlerinde degisimlerin olacagini düşünölmektedir. Çizelge 4.17.' de göröldüğü gibi plazma islemi sonrasinda, L* degeri, azalirken, a* ve b* degerleri artarak kumas rengi yesil ve sariya dogru gitmektedir. Yine de islemden dolayi renk farki ($dE>1$) olusmamakta, buna karsin beyazlik indis degeri azalmaktadır.

Plazma islemi ardindan yapilan antibakteriyel bitim islemlerinden sonra, L*, a* ve b* degerleri artis göstererek kumas rengi yesil ve sariya dogru gitmektedir. Bununla birlikte, dogal olarak renk farki ($dE>1$) olusmakta ve beyazlik indis degeri azalmaktadır.

Çizelge 4.17. Plazma islemi ve ardindan antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumasin renk degerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlik Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,88	---	80,17
PLAZMA	84,38	-0,71	1,60	0,74	77,47
PLAZMA + RBM 60	84,92	-0,98	3,34	2,53	71,94
PLAZMA + AEM 50	84,71	-0,96	4,68	3,82	67,77

Çizelge 4.18., 19. ve 20.' de, plazma islemi ve sonrasinda antibakteriyel bitim islemleri uygulanan sentetik kumasların renk degerleri ve beyazlik indisleri verilmistir. Plazma sonrasi yüzey morfolojisinde görülen degisimler isigin yansima davranisindaki farklılaşmaya bagli olarak L* degeri azalirken, kumasların renkleri sariya dogru gitmektedir. Yine de islemden dolayi poliester kumas disinda renk farki ($dE>1$) olusmamakta, buna karsin beyazlik indis degerleri azalmaktadır. Plazma islemi ardindan yapilan antibakteriyel bitim islemlerinden sonra ise, L* degerlerinde fazla degisim olmazken poliester kumas disinda renk farki olusmamistir. Beyazlik indis degerlerinde de önemli degisimler gözlenmemistir.

Çizelge 4.18. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra poliamid kumasın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PA	19,62	0,31	-1,36	---	24,63
PLAZMA	18,79	0,34	-1,39	0,84	23,68
PLAZMA + RBM 60	19,39	0,27	-1,22	0,27	23,86
PLAZMA + AEM 50	19,34	0,34	-1,29	0,29	24,24

Çizelge 4.19. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra poliester kumasın renk değerleri

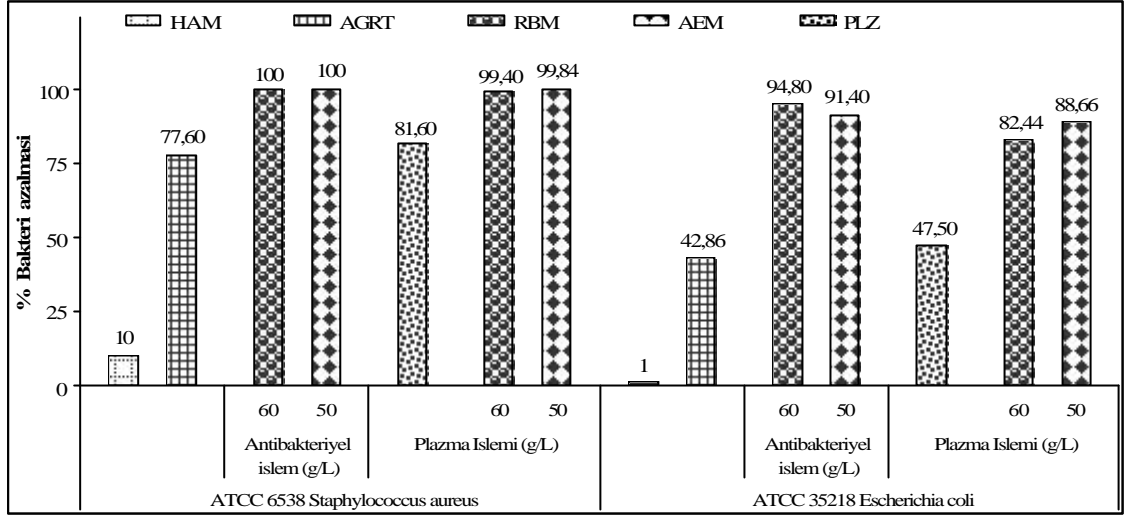
	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PET	23,72	0,37	-2,06	---	30,99
PLAZMA	20,92	0,64	-1,40	2,89	27,04
PLAZMA + RBM 60	20,88	0,57	-1,22	2,97	26,25
PLAZMA + AEM 50	20,74	0,54	-1,21	3,10	25,99

Çizelge 4.20. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra mikro poliester kumasın renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
MPET	17,52	0,29	-2,04	---	24,50
PLAZMA	17,17	0,16	-1,93	0,39	24,02
PLAZMA + RBM 60	17,36	0,52	-1,89	0,32	24,58
PLAZMA + AEM 50	17,44	0,53	-1,82	0,33	24,51

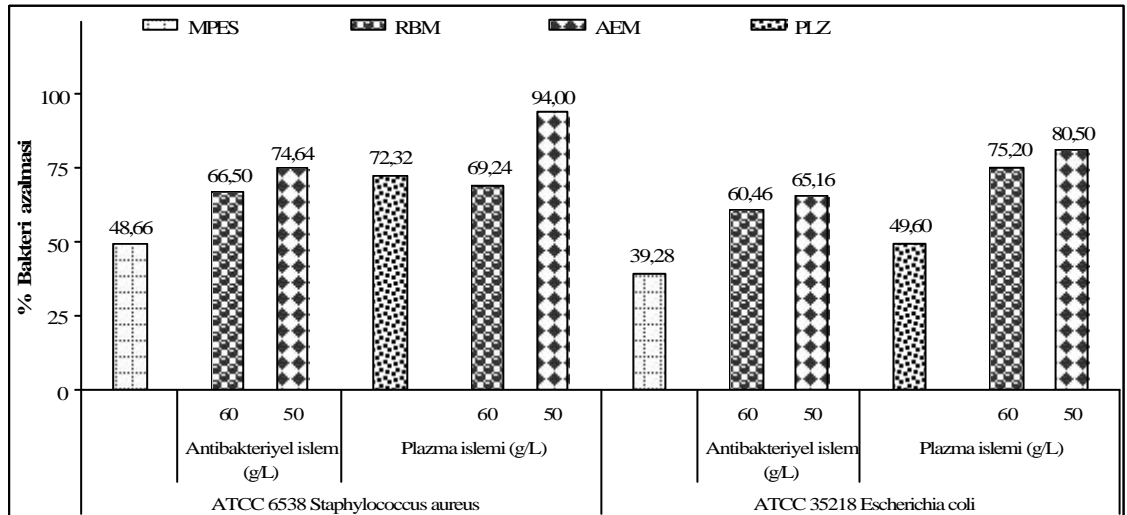
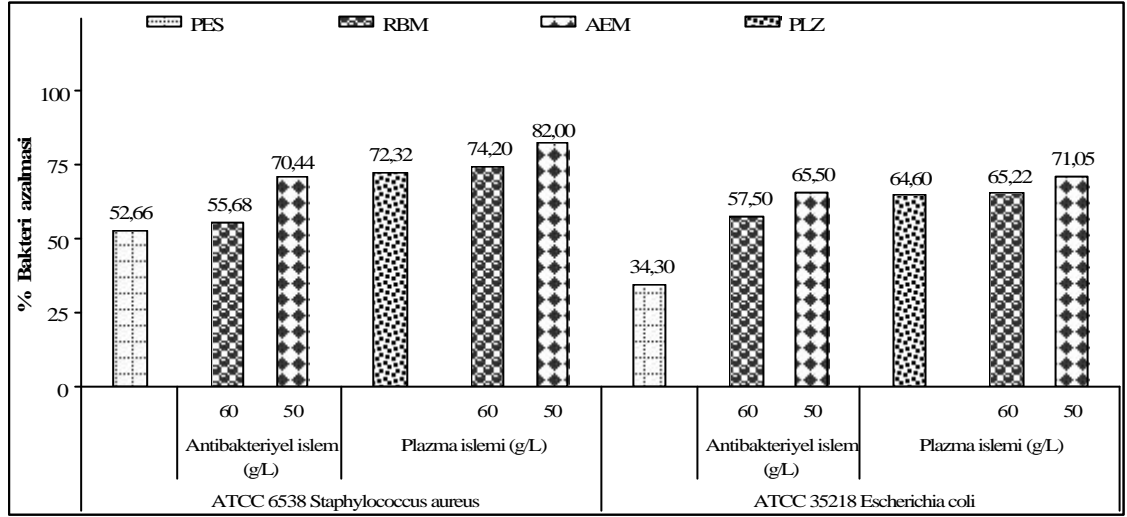
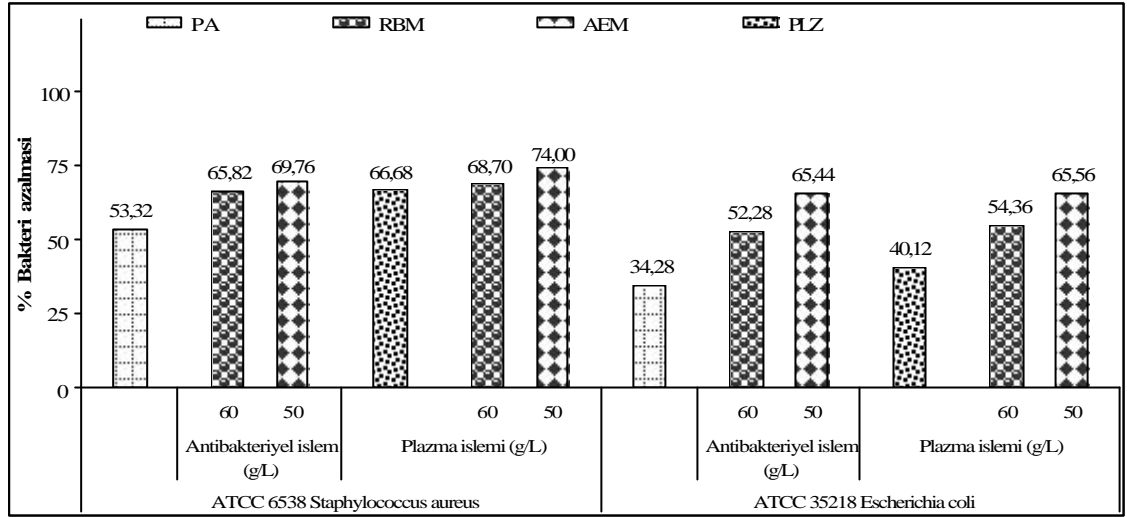
4.2.4. Denemeler Sonrası % Bakteri Azalma Değerleri

Sekil 4.54.' de, plazma işlemi sonrasında pamuklu kumasın her iki bakteriye karşı etkinlik değerlerinde az da olsa artış (sırasıyla %81,60 ve %47,50) görülmüştür. Plazma sonrasında lif yüzeyinde oluşan COOH, OOH ve OH gibi fonksiyonel grupların antibakteriyel etkinlik değerlerinde artışa neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Daha sonra antibakteriyel işlemler uygulandığında ise beklenen etkinin tersine, antibakteriyel etkinliklerde bir miktar gerilemeler olmaktadır. Numune sayısının yetersizliğinden dolayı plazma işleminin yıkamaya karşı dayanımı test edilememiştir.



Sekil 4.54. Plazma islemi ve ardından antibakteriyel bitim islemi uygulandıktan sonra pamuklu kumasin antibakteriyel degerleri

Sekil 4.55' de, plazma islemi sonrasında sentetik kumasların her iki bakteriye karşı etkinlik degerlerinde artış görülmüştür. Bu durum, plazma sonrasında lif yüzeyinde oluşan ve oksijen içeren fonksiyonel grupların antibakteriyel etkinlik degerlerinde artışa neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Kumaslara antibakteriyel kimyasal madde uygulandığında ise pamuklu kumasta görülen azalmanın yerine antibakteriyel etkinliklerde iyileşmeler olmaktadır. Plazma işleminden sonra, özellikle AEM 5772/5' in lif yüzeye daha fazla tutunduğunu ve böylece antibakteriyel etkinliklerde artışa neden olduğu şeklinde açıklanabilir. Numune sayısının yetersizliğinden dolayı plazma işleminin yıkamaya karşı dayanımı test edilememiştir.



Sekil 4.55. Plazma işlemi ve ardından antibakteriyel bitim işlemi uygulandıktan sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumasların antibakteriyel değerleri

4.3. Elektrospın Yöntemi ile Yapılan Denemeler

Elektrospın, polimer eriyiginin yüksek elektrik alanına püskürtülmesi olarak tarif edilebilir. Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya isi ile eritilir. Bir ucu kapalı ve daralan, diğer ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin (kapilar tüp) içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisine / eriyigine ve pipetin açık ucunun yakınındaki bir toplayıcı levhaya gerilim uygulanır. Meydana gelen büyük elektrik kuvvetleri, eriyigin yüzey gerilimini yenerek bir eriyik demetinin (jetinin) çıkmasını sağlar. Bu yüklü jet çekilerek uzatılır, elektrik alanında hızlandırılır, jet stabilitesinin bozulmasının ardından bir yüzeyde toplanır. Elektrospın yöntemi, üretim için az miktarda polimer eriyigine ihtiyaç duyduğundan hızlı ve basit bir prosesdir. Elektrospın üzerine yapılan çalışmalarda, farklı pH değerlerinde çözücüler kullanılarak molekül ağırlıkları 10.000-300.000 arasında değişen çok sayıda polimerden lif üretilmiştir (Warner ve ark. 2001, Hsieh ve ark. 2003, Ko 2003). Elektrospın prosesi, lif yüzeyini nanometre incelikte tabakayla kaplamak veya farklı polimer, lif ve parçacıkların bir araya getirildiği ultra-ince yüzeyler üretmek amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin gümüş kaplamalı bir lif, yüksek elektrik iletimine, oldukça düşük statik elektriklenmeye sahip olur. Ayrıca antibakteriyel ve antifungisid özellik kazanır. Toray Ind. (Japonya), konvansiyonel tipten 1000 kez daha ince, higroskopik nemi pamuktan daha fazla olan poliamid lifi üretmiştir. Benzer şekilde Kanebo Ltd. (Japonya), yüzeyini bir kaç nanometre kalınlıkta bir film tabakasıyla kaplayarak konvansiyonel poliester lifinin higroskopik nemini 30 kat arttırmıştır (1, 2). Jalili ve ark. (2005), elektrospın düzeneginde üretilen nano liflerin düzgün yönlendirilmesinde en önemli faktörün uygulanan elektrik alanı olduğunu, güç kaynagından sağlanan 11 kV ve üzeri elektrik değerlerinde yönlenmenin düzgün olmadığını göstermişlerdir. Acatay ve ark. (2003), değişik konsantrasyonlarda kuarterner amonyum tuzu içeren perflorlanmış polimerler sentezlemiş ve bunlardan elektrospın yöntemi ile tülbent yüzeyler üretmiştir. Polimer içinde kuarterner amonyum tuzu oranı arttıkça elde edilen tülbent yüzeyin tüylülüğünün arttığı görülmüştür. Tülbent yüzeylerin *E. coli* 'ye karşı antibakteriyel etkinliği incelendiğinde ise, %25 kuarterner amonyum tuzu içeren

polimerden elektrospin yöntemi ile elde edilen yüzeyin yüksek tüylülükte ve yüksek antibakteriyel etkinlikte olduğu bulunmuştur.

Antimikrobiyel bitim kimyasallarının emdirme yöntemiyle uygulamalarında yüksek kimyasal madde tüketimini azaltmak ve düşük banyo oranını arttırmak amacıyla elektrospin düzenegi yardımıyla elektrosprey denemeleri yapılmıştır. Ruco-Bac MED' in 60 g/L ve AEM 5772/5' in 50 g/L konsantrasyonlarına göre hazırlanan ve elektrospin düzeneginin siringasi içine koyulan 1,5 ml' lik çözelti 12 kV voltaj uygulanarak 10 cm uzaklıktaki kolektör (iletken zemin) üzerine yerleştirilen 12x12 cm boyutlarındaki kumasa doğru püskürtülmüştür. Üniventör 801 siringa pompası, siringadan dışarı akış hızını 0,15 ml/dak değerinde sabit tutmuştur. Denemeler, 1,5 mL emülsiyonun uygulaması tamamlanincaya kadar sürdürülmüştür. Uygulama sonrası kumaşlar, 150°C'de kurutma sıcaklığında 6 dakika süresince kurutulmuştur. Elektrospin düzeneginde kullanılan çalışma parametreleri Çizelge 4.21.' de verilmektedir. İşlem sonrasında alınan flotte miktarı, %4 olarak belirlenmiştir.

Bununla birlikte, numune boyutlarının uygun olmaması nedeniyle mukavemet testleri yapılamamış ve aynı zamanda numune sayısının yetersizliğinden dolayı elektrosprey işleminin yıkamaya karşı dayanımı test edilememiştir. İşlemin antibakteriyel etki açısından başarısız olması nedeniyle kumaşların SEM görüntüleri ve FTIR-ATR analizleri incelenmemiştir.

Çizelge 4.21. Elektrosprey işlem parametreleri

Aplikasyon	Akış hızı (μ L/dak)	Elektrik alan büyüklüğü (kV)	Uygulama süresi (dakika)
60 g/L Ruco-Bac MED	15	10	40
50 g/L AEM 5772/5	15	10	40

(1) www.empa.ch

(2) www.textileinfo.com/en/tech/nano/index.html

4.3.1. Denemeler Sonrasi Renk Degerleri

Çizelge 4.22., 4.23., 4.24. ve 4.25' de görüldüğü gibi elektrosprey işlemi sonrasında pamuklu ve sentetik kumaların L*, a* ve b* değerlerinde dikkate değer değişimler görülmemektedir. Kumasa aldirılan flotte miktarlarının çok düşük seviyelerde olmasından dolayı kumasta renk farkı ($dE < 1$) oluşmamakta ve beyazlık indis değerleri de hemen hemen aynı kalmaktadır. Sonuç olarak, kumaların renk ve beyazlık değerleri üzerinde elektrosprey işlem etkisinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.22. Elektrosprey uygulandıktan sonra pamuklu kumaların renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PMK	84,52	-0,56	0,88	---	80,17
ELEKTROSPREY+RBM 60	84,48	-0,53	0,86	0,06	80,31
ELEKTROSPREY+AEM 50	84,20	-0,51	0,90	0,32	79,98

Çizelge 4.23. Elektrosprey uygulandıktan sonra poliamid kumaların renk değerleri

	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PA	19,62	0,31	-1,36	---	24,63
ELEKTROSPREY +RBM 60	19,50	0,30	-1,32	0,13	24,36
ELEKTROSPREY +AEM 50	19,44	0,33	-1,29	0,20	24,30

Çizelge 4.24. Elektrosprey uygulandıktan sonra poliester kumaların renk değerleri

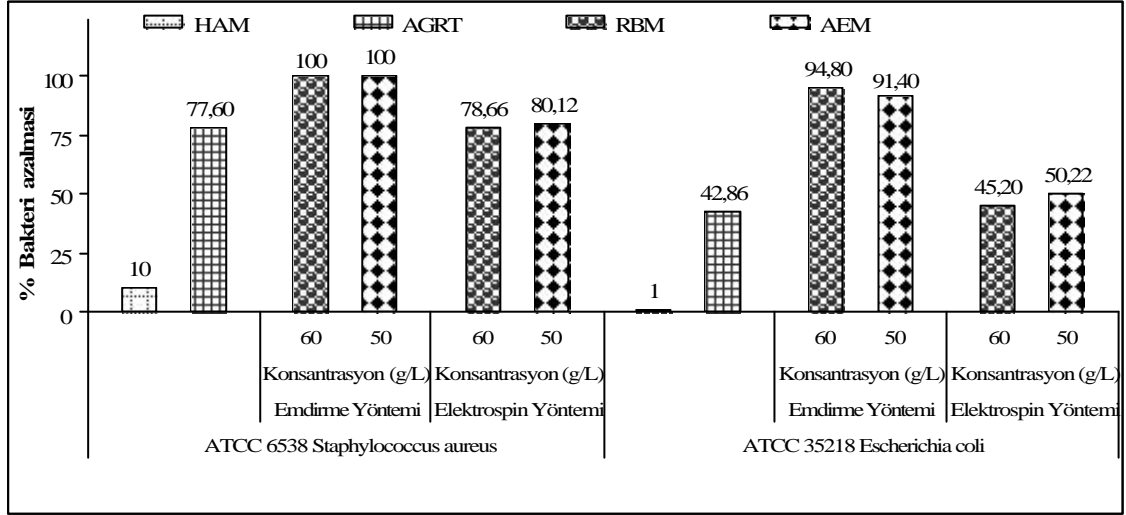
	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
PET	23,72	0,37	-2,06	---	30,99
ELEKTROSPREY +RBM 60	23,60	0,36	-2,00	0,13	30,68
ELEKTROSPREY +AEM 50	23,52	0,35	-1,91	0,25	30,30

Çizelge 4.25. Elektrosprey uygulandıktan sonra mikro poliester kumaların renk değerleri

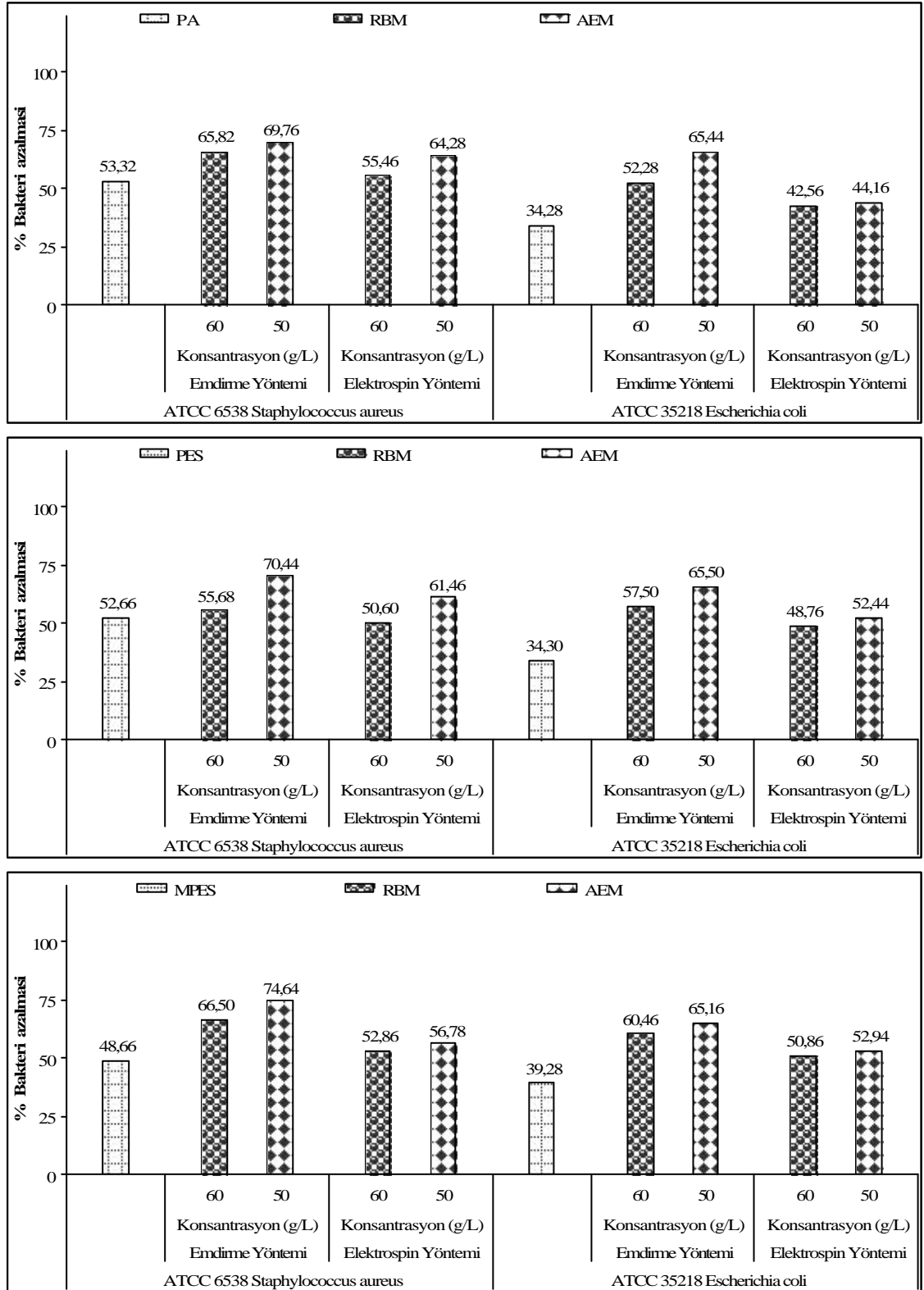
	D65 / 10 ⁰				
	L*	a*	b*	dE	Stensby Beyazlık Indisi
MPET	17,52	0,29	-2,04	---	24,50
ELEKTROSPREY +RBM 60	17,48	0,25	-2,00	0,07	24,23
ELEKTROSPREY +AEM 50	17,42	0,20	-1,90	0,19	23,72

4.3.2. Denemeler Sonrasi % Bakteri Azalma Degerleri

Pamuklu ve sentetik kumaslara elektrosprey düzeneginde yapılan aplikasyonlar sonrasi antibakteriyel test sonuclari Sekil 4.56. ve 4.57.' de verilmistir. Islem sonrasi kumaslarin antibakteriyel etkinliklerinde çok az artis olmaktadır. Bununla birlikte, ayni kimyasalların emdirme yöntemiyle yapılan uygulamaları ile karşılaştırıldığında etkinliklerde belirgin azalmaların olduğu görülmektedir. Kimyasal maddenin antibakteriyel özelliğinin etkili olabilmesi için belirli bir konsantrasyona ulaşması gerekmektedir. İşlem öncesi ve sonrasında yapılan kumaş ağırlık ölçümleri incelendiğinde, kumaslara yeterince çözelti aldiramadığımız belirlenmiştir. Bu nedenle, işlemin başarısız olduğunu söyleyebiliriz.



Sekil 4.56. Elektrosprey işleminin uygulandıktan sonra pamuklu kumaşın antibakteriyel değerleri



Sekil 4.57. Elektrosprey işlemi uygulandıktan sonra poliamid, poliester ve mikro poliester kumaların antibakteriyel değerleri

5. TARTISMA

Günümüzde tüketicilerin kalite bilinçlerinin artmasından dolayı tekstillere yönelik sağlık ve konfor konuları üzerinde beklentiler oluşmuştur. Bu beklentiler içerisinde özellikle antimikrobiyel uygulamalar ön plana çıkmaktadır. Antimikrobiyel işlem gören tekstil materyalleri baslıca tıbbi, estetik ve hijyen amaçlı uygulamalarda kullanılmakta olup çeşitli endüstri alanlarında hızla yaygınlaşmaktadır. Buna karşın, vücudumuzda bulunan ve doğal floramızı oluşturan mikroorganizmaları yok etme tehlikesinden dolayı günlük kıyafetlerimizde antimikrobiyel özellikte giysiler kullanmamız önerilmemektedir; unutulmamalıdır ki antimikrobiyel tekstiller özel bir pazar grubu için üretilmektedir.

Tekstillere antimikrobiyel işlemlerin uygulanması, antik çağlara kadar uzanmaktadır. Özellikle I. Dünya Savaşı'ndan sonra, bu tür uygulamaların hızla arttığı, yeni üretim tekniklerinin geliştirildiği ve yeni kimyasal maddelerin sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca konuyla ilgili yapılan ilk çalışmalar içerisinde tekstillerin bakterisid ve bakteriyostatik özelliklerini belirlemek için güvenilir bir test yönteminin geliştirilmesi de yer almaktadır.

Antimikrobiyel tekstiller, teknik olarak aktif maddenin lif çekimi sırasında çözeltiye eklenmesi veya bitim işlemleri yardımıyla tekstil materyaline aktarılması ile elde edilirler. Aktif maddenin çekim adimında eklenmesiyle üretilen liflerin antimikrobiyel etkinlikleri daha uzun süreli olmaktadır. Ancak bu yöntemde, aktif madde özellikleri ile lif çekim koşullarının uyumlu olması gibi birçok sınırlayıcı parametre bulunmasından dolayı üretim sırasında çok dikkatli çalışılması gerekir. Ayrıca bazı uygulamalarda, özel polimerizasyon tesisleri gerektiğinden pahalı bir yöntemdir. Antimikrobiyel bitim işlemleri ise, daha ucuz ve uygulanması daha kolay bir yöntem olup tekstil ürününe çektirme, emdirme, püskürtme, köpükle aplikasyon ve kaplama yöntemlerinden birinin yardımıyla antimikrobiyel maddeler aktararak mikroorganizmaların etkinlikleri durdurulur veya mikroorganizmalar yok edilir. Antimikrobiyel maddenin tekstil ürününe aktarılabilmesi için suda çözünür olması, bu işlemin yıkama dayanımını azaltmaktadır. Kimyasal maddelerin yıkamaya olan dayanımları, bu yöntemin en

hassas noktasini olusturmaktadır. Konuyla ilgili yapılan çalismaların çoğu, bu işlemlerin yıkama dayanımlarını arttırmaya yöneliktir. Yine de antimikrobiyel bitim işlemlerinin yıkamaya dayanıksız olmaları ve belirli yıkama sayıları sonunda etkinliklerini kaybetmeleri sorunun tam olarak giderilmesini engellemiştir. Bu yöntemin hassas diğer bir noktası ise, kullanılan kimyasalların çevreye karşı toksikliğidir. Bu nedenle tekstil endüstrisinde kullanılacak bir antimikrobiyel kimyasal madde, sadece mikroorganizmaları öldürmekle kalmamalı aynı zamanda insan ve çevre açısından güvenli olmalıdır.

Bu çalışmada, materyal olarak pamuk, poliamid, poliester ve mikro poliester kumaşlara antibakteriyel etkinlik kazandırmak ve yıkamalara karşı dayanımlarını arttırmak amacıyla emdirme, plazma ve elektrospin gibi farklı uygulamalar kullanılmış ve işlemlerin etkileri asama asama incelenmiştir. Triklosan içeren antimikrobiyel madde, kuaterner amonyum içeren antimikrobiyel madde, penisilin içeren antibiyotik, iridoid sınıfından oleuropein ve karboksilik asit esaslı çapraz bağlayıcı kimyasal maddeler emdirme yöntemi ile kumaşlara uygulanmıştır. Plazma yönteminde, kumaşlara ilk olarak oksijen plazması uygulanmış ve ardından triklosan ve kuaterner amonyum içeren antimikrobiyel maddeler emdirme yöntemi ile kumaşlara aktarılmıştır. Elektrospin yönteminde, triklosan ve kuaterner amonyum içeren antimikrobiyel maddelerin çözeltileri hazırlanarak spreyleme ile kumaşlara uygulanmıştır. Denemelerin sonunda, kumaşların SEM fotoğrafları çekilmiş, FTIR-ATR spektrum analizleri yapılmış, mukavemet, renk, yıkama öncesi ve sonrası antibakteriyel etkinlik değerleri ölçülerek kumaş performans özellikleri arasındaki farklar yorumlanmıştır.

Kimyasal maddelerin emdirme yöntemi ile kumaşlara uygulanması ardından pamuklu ve sentetik kumaşlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, antibiyotik dışındaki kimyasal maddelerin lif yüzeylerine tutunarak ince bir film tabakası oluşturduğu gözlemlenmiştir; antibiyotik ve lifler arasında herhangi bir kimyasal bağlanmanın gerçekleşmediği ve antibiyotik lif yüzeylerinde parçacıklar şeklinde dağıldığı görülmüştür. Plazma uygulanmış kumaşlara ait SEM görüntüleri, reaktif plazma gazının lif yüzeylerini asindirdiğini ve uygulandığı yüzeyi kalıcı biçimde modifiye ettiğini ortaya koymuştur. Bu

nedenle, plazma uygulaması sonrası liflerin yüzey morfolojilerinde (lif matriksi) değişimler olmuş ve dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünde artışlar gözlenmiştir. Lif yapısında görülen bu değişimler, ışığın yansıma davranışında meydana gelen farklılaşma şeklinde kendini göstermiştir. Aynı zamanda yüzey pürüzlülüğü, islanabilirlik üzerinde etkili olmuş ve kumaslara adirilan flote oranlarında artışlar tespit edilmiştir.

Emdirme sonrası kumaların FTIR spektrumlarında, işlemlerden kaynaklanan herhangi bir modifikasyonun belirtisi olacak yeni bandlar ortaya çıkmamıştır. Özellikle kuaterner amonyum içerikli kumaların spektrumları, antimikrobiyel bitim kimyasallarının liflere tutunduğunu ortaya koymuştur. Antibiyotik ve oleuropein uygulandıktan sonra kumaların transmitans bandlarındaki artış lif yüzeyindeki fonksiyonel grup sayılarının arttığını göstermiştir. Ayrıca, polikarboksilik asit ile işlem görmüş pamuklu kumaşın spektrumlarındaki değişim, polikarboksilik asitlerin pamuğun serbest hidroksil gruplarına daha fazla tutunduğu şeklinde açıklanmıştır. Plazma sonrası pamuklu kumaşta OH grup sayısının arttığı ve lif yüzeyinde aktif grupların olduğu söylenebilir. Poliamid kumaş ile yapılan çalışmalarda, oksijen plazması sonrasında birçok hidroksil ve karboksilik asit fonksiyonel grubun olduğu ve yüzeydeki oksijen içeriğinin arttığı görülmüştür. Poliester ve mikro poliester kumaların spektrumları incelendiğinde, hidroksil islemindeki artışa paralel olarak bu bandın yoğunluğunda artış belirlenmiştir. Yüzeyde yapılan kimyasal ölçümler, hidroksil, hidroperoksitler, karbonil ve karboksil gruplarının olduğunu ve poliamid kumaşta olduğu gibi yüzeyin oksijen içeriğinin arttığını kanıtlamıştır (Lyman ve Wijelath 1999, Gupta ve ark. 2000).

Pamuklu kumaş üzerinde triklosan ve kuaterner amonyum içerikli antimikrobiyel maddelerin optimum şartlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, artan konsantrasyon, kurutma sıcaklığı ve kurutma sürelerinin kumaların kopma mukavemetlerini azalttığı belirlenmiştir. Pamuklu ve sentetik kumaşlara antibiyotik ve oleuropein uygulamaları sonrasında ise artan konsantrasyona bağlı olarak kopma mukavemeti değerlerinde bir miktar azalma olmakla birlikte belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Polikarboksilik asitlerin pamuklu kumaşlara uygulanması sırasında, işlemin asidik ortamda yapılması ve

yüksek sıcaklıkta kurutma ve kondenzasyon adımlarının olması liflerde hidrolitik zararın oluşmasına neden olmuştur. İşlem özellikleri dikkate alındığında, asitlerin artan konsantrasyonu ile birlikte kopma mukavemetlerinde azalmalar ortaya çıkmıştır. Kopma mukavemetleri incelendiğinde, en az kaybın GA uygulamalarında, en çok kaybın ise MA uygulamalarında olduğu görülmüştür. Mukavemet değerlerindeki azalmalara bakıldığında, pH değerleri ile ters orantili olacak şekilde bir sıralamanın olduğu ve büyükten küçüğe sırasıyla GA, BTCA, CA ve MA şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. Bundan dolayı, çözelti pH'ları ile kumaş mukavemetleri arasında bir ilişkilendirme yapılmıştır. Sonuç olarak emdirme yöntemi ile yapılan uygulamalardan sonra artan kimyasal madde konsantrasyonlarına bağlı olarak kumaşların kopma mukavemeti değerlerinde azalma olmakla birlikte yine de bu azalmaların güvenilir bir aralık içerisinde yer aldığı görülmüştür. Oksijen plazma işlemi uygulanmış kumaşlarda, kuvvetli ara yüzey etkileşimlerinin olduğu belirlenmiştir. İşlemden sonra hidrojen atomu, diğer atom veya gruplar ile yer değiştirmiş, ıslanabilirliği iyileştiren C-O, C=O, COOH, COO, OCOO gibi fonksiyonel gruplar oluşmuştur. Aynı zamanda yüzeyde oluşan ve oksijen içeren gruplar nedeniyle kumaşlarda oksidasyon meydana gelmiştir ve bu durum kumaş mukavemetleri üzerinde oldukça etkili olmuştur. Mukavemet azalması, modifiye olmamış katman ile modifiye olmuş katman arasında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak yüzeyin kötüleşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca yüksek enerjili oksijenli ortam, lifleri foto-oksidatif olarak parçalayarak mukavemet üzerinde ek bir olumsuz etki yaratmıştır. Mukavemet ölçümleri yapılmamış olsa da oksijen plazması uygulanan kumaşların mukavemetlerinde azalmalar beklenmektedir. Kumaşların elle yapılan yırtılma testinde işlem görmemiş kumaşlara göre daha kolay yırtıldığı gözlemlenmiştir (Joong 2003, Yip ve ark. 2004).

Triklosan kullanılarak emdirme yöntemi ile yapılan pamuklu kumaş uygulamalarında artan konsantrasyon ve kurutma sıcaklıklarını takiben L* ve a* değerleri değişerek renk farkı oluşmuş ve beyazlık indisi azalmıştır. Kurutma süreleri ise, kumaşın renk değerlerinde belirgin değişimlere neden olmamıştır. Yapısında alkoksilan bulunmasına karşın kuaterner amonyum uygulamalarında aplikasyon sonrasında artan konsantrasyon, kurutma

sicakliklari ve sürelerinin kumaslarin renk degerlerinde olumsuz etki yapmadigini görüyoruz. Antibiyotik ve oleuropein uygulanan kumalarda konsantrasyon azaltildiginda bile renk farki olusmus ve beyazlik indisi azalmistir. Polikarboksilik asitler ile islem sonrasında tüm konsantrasyonlarda L* ve ardından beyazlik indisi degerlerinde önemli azalmalar belirlenmistir. Her asit için en düşük konsantrasyonda a*, ve b* degerlerinde degisimlerin fazla olmadigi ve GA uygulaması disinda renk farkinin ortaya çikmadigi söylenebilir. Burusmazlik islemlerinde kullanılan asitlerin beyaz ve pastel renkte boyanmis kumalarda sararma etkisinin olduğu bilindiginden (Lu ve Yang 1999, Yang ve ark. 2002) antibiyotik, oleuropein ve polikarboksilik asitlerin yapılarında bulunan asit kökleri sararmaya, renk farkına ve beyazlik indisinde azalmaya neden olmuştur. Plazma sonrası lif yüzey morfolojisinde görülen degisimlerden (yüzey pürüzlülüğünün artışı) dolayı isigin yansıma davranışındaki farklılaşmaya bağlı olarak kumaslarin renk degerlerinde degisimlerin olacağı düşünülse de poliester kumaş disinda renk farki olusmamış ve beyazlik indisinde önemli degisimler gözlenmemiştir. Poliester kumaşta oluşan bu olumsuz etkinin, yüzeyin ve yüzeydeki boyarmaddelerin fazla oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kumaya aldirılan flotte miktarlarının çok düşük seviyelerde olmasından dolayı elektrosprey islemi sonrasında kumaslarin renk degerlerinde dikkate deger degisimler görülmemiştir.

Antibakteriyel test sonuçları değerlendirildiğinde beklendiği gibi her iki bakteri türünün, özellikle de *E. coli* 'nin ham pamuklu kumaş üzerinde hızla gelişme gösterdiği belirlenmiştir. Ağartma adimından sonra, hidrojen peroksidin dezenfektan etkisi ile % bakteri azalma degerleri iyileşme göstermiştir (Buschle-Diller ve ark. 1998, McDonnell ve Russell 1999). Yine de bu degerler, mikrobiyel koruma için uygun değildir. Birçok mikroorganizmanın eksponansiyel gelişmelerini geciktirmek amacıyla bu degerin en azından %99 olması gerekmektedir. Triklosan ve alkoksisilan içeren antibakteriyel kimyasal maddelerin yüksek konsantrasyon, kurutma sıcaklığı ve kurutma sürelerindeki uygulamalarında en iyi antibakteriyel degerler elde edilmiştir. Yapılan birçok çalışmada, poliamid ve poliester gibi sentetik liflerin mikroorganizmalara karşı dayanıklı olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara benzer biçimde, islem

uygulanmamış sentetik kumaşların antibakteriyel değerlerinin pamuklu kumaş ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Her iki antibakteriyel madde ile yüksek konsantrasyon uygulamalarında sentetik kumaşlarda en iyi değerler elde etmemize karşın bu değerler güvenilir bölgenin (%99) çok altında yer almıştır. Özellikle poliamid ve mikro poliester kumaşlarda alınan flote oranlarının yeterli olmasına karşın işlemin başarısız olması kurutma adımında fiksaj etkisinin zayıf kalmasından ve lif yüzeyinde minimum engelleme konsantrasyonuna ulaşamamasından kaynaklanmıştır. Aynı şekilde sentetik kumaşlara antibiyotik ve oleuropein uygulamalarından sonra % bakteri değerleri güvenilir bölgenin çok altında bulunmuştur. Buna karşın her iki kimyasal madde (özellikle oleuropein) pamuklu kumaşın antibakteriyel etkinliğinde önemli iyileşmeler sağlamıştır. Hücre membrani üzerinde etkili olan polikarboksilik asitler, düşük konsantrasyonlarda bile her iki bakteriye karşı oldukça iyi sonuçlar vermiştir. En yüksek etkinlikler, çözelti pH değerleri ile ilişkilendirilerek sırasıyla CA (pH 2,75), MA (pH 2,00), BTCA (pH 2,98) ve GA (pH 3,88) uygulamalarında elde edilmiştir. Bununla birlikte, artan katalizör mol oranı ile tüm asitlerin antibakteriyel etkinliklerinde iyileşmelerin olduğu görülmüştür. Triklosan ve alkoksisisilan içerikli antibakteriyel kimyasal maddeler tek başlarında uygulandıklarında her iki bakteriye karşı oldukça etkili olurken reçeteye polikarboksilik asit ilavesi yapıldığında her iki antibakteriyel kimyasalın etkinliğinde azalmalar görülmüştür. Asit eklenmesinden sonra çözelti pH değerlerinin nötr ve hafif bazikten asidliğe doğru kayması ve dolayısıyla antibakteriyel kimyasalların stabilitelerinde ve çalışma pH' larında (etki mekanizmalarında) meydana gelen bozulmalar nedeniyle bu azalmaların ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Plazma işlemi sonrasında lif yüzeylerinde oksijen içeren grupların oluşması sonucu kumaşların her iki bakteriye karşı etkinlik değerlerinde artışlar görülmüştür; bu artışlar sentetik kumaşlarda daha fazla dikkat çekmektedir. Bu işlem ardından yapılan triklosan ve alkoksisisilan içerikli antibakteriyel kimyasal madde uygulamalarında pamuklu kumaş değerinde azalma görülürken sentetik kumaşlarda iyileşmeler olmuştur. Pamuklu ve sentetik kumaşlara elektrospin düzeninde yapılan uygulamalar sonrası antibakteriyel etkinliklerde çok az artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte,

triklosan ve alkoksisilan içerikli antibakteriyel kimyasal maddelerin emdirme yöntemiyle yapılan uygulamaları ile karşılaştırıldığında etkinliklerde belirgin kayıpların olduğu görülmüştür. Kimyasal maddenin antibakteriyel özelliğinin etkili olabilmesi için kumaş üzerinde belirli bir konsantrasyona ulaşması gerektiğinden işlem öncesi ve sonrasında yapılan kumaş ağırlık ölçümleri incelendiğinde kumaşlara yeterince çözelti aldiramadığımız belirlenmiştir. Bu nedenle, işlemin başarısız olduğunu söyleyebiliriz.

Antibakteriyel kimyasalların yıkamaya karşı dayanımlarını belirlemek için işlem görmüş kumaşlara 50 tekrarlı yıkama işlemi yapılmıştır. Numune sayısının yetersizliğinden dolayı plazma ve elektrosprey işlemlerinin yıkamaya karşı dayanımları test edilememiştir. Yıkama işleminin fiziksel ve kimyasal temizleme etkisi nedeniyle her iki bakteriye karşı ham pamuklu kumaşın antibakteriyel değerinde artış olduğu gözlenmiştir. Yıkamalara bağlı olarak ağartma işlemi ve triklosan ve alkoksisilan ile bitim işlemi uygulanmış kumaşın % bakteri azalma değerlerinde kayıplar tespit edilmiştir. Buna karşın, yüksek konsantrasyon uygulamalarında bu kayıpların daha az olduğu bulunmuştur. Her iki bakteriye karşı işlem görmemiş sentetik kumaşların antibakteriyel değerinde pamuklu kumaştan farklı olarak belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Triklosan ve alkoksisilan ile bitim işlemi uygulanmış sentetik kumaşların % bakteri azalma değerleri yıkamaya bağlı olarak önemli derecede azalmıştır. Yıkamalar ardından antibiyotik ve oleuropein uygulanmış pamuklu kumaşın antibakteriyel değerlerinde belirgin azalmalar görülmüş, sentetik kumaş uygulamalarında ise en düşük değerler elde edilmiştir. Bu durum, lifler ile kimyasal maddeler arasında kuvvetli bir bağlanma olmadığına işaret etmektedir. Polikarboksilik asitler ile işlem gören pamuklu kumaşın antibakteriyel değerlerinde de 50 yıkama sonunda önemli kayıpların olduğu görülmüştür. Her iki bakteriye karşı en iyi değerler literatür çalışmalarındaki sonuçlara benzer biçimde BTCA ve CA uygulamalarında elde edilmiştir. Daha önce triklosan ve alkoksisilan ile yapılan çalışmalarda, her iki madde ile işlem gören kumaşın antibakteriyel etkinliklerinin 50 yıkama sonunda güvenilir aralık dışında değerler verdiği ve dayanımlarının önemli derecede azaldığı görülmüştü. Bununla birlikte, yıkama dayanımı arttırmak için azaltılmış antibakteriyel bitim kimyasalları içeren aynı reçeteye

eklenen polikarboksilik asitler (özellikle BTCA, CA ve MA uygulamalarında), 50 yıkama sonunda her iki bakteriye karşı pamuklu kumasin antibakteriyel etkinliklerinde önemli iyileşmeler sağlamıştır.

Kullanılan bitim kimyasallarının oldukça iyi antibakteriyel değerler vermesine karşın çevreye karşı toksikliği incelendiğinde elde edilen etkinin iki tarafı keskin kılıç gibi olduğu görülmüştür. Triklosan ve alkoksisilan içerikli kimyasalların atık sularında biyolojik oksijen indeksi (TS-6060), kimyasal oksijen indeksi (TS-6060), askıda kati madde (TS-7094 EN 872), yağ-gres, deterjan, pH, toplam sülfür, fenol, toplam krom, bakır ve çinko ölçümleri ISKI tarafından yapılmıştır. Bu ölçümler, Çevre ve Orman Bakanlığı'nin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği dikkate alınarak incelendiğinde her iki kimyasalın çok toksik ve atık yükünün fazla olduğu bulunmuştur (Sengül ve Türkman 1998). Ayrıca bu yönetmelikte tekstil sanayi için kirlilik parametresi olarak tanımlanan Balık Biyodeneği'nde tüm balıkların canlı kalabildiği en küçük seyrelme değerinin (Zehirlilik Seyreltme Faktörü-ZSF) 4 (1 hacim atık su + 3 hacim seyreltme suyu) olması gerekmektedir. Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda yapılan Balık Biyodeneği sonucunda, her iki kimyasal maddenin atık suyunun ZSF değerinin 25 olduğu durumda bile deney başladıktan 30 dakika sonra bütün balıkların öldüğü gözlemlenmiştir (Sengül ve Türkman 1998). Bu nedenle az flote aldırma yöntemine göre çalışan minimum aplikasyon teknikleri kullanarak veya çektirme yöntemine göre düşük flote oranlarında çalışarak antibakteriyel kimyasalların kullanım miktarı azaltılmalı ve ortaya çıkan atıklar arıtılmalıdır. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemleri, bu kimyasallardan olumsuz etkileneceğinden yüksek oranlarda seyreltme ile birlikte sisteme düşük oranlarda dozajlama yapılmalıdır. Böylece atık yükü düşürülerek biyolojik arıtma sistemi çalıştırılabilir.

Tüm sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde triklosan, alkoksisilan, antibiyotik ve oleuropeinin emdirme yöntemi ile yapılan uygulamalarında özellikle pamuklu kumaşların mukavemet ve renk değerlerinde bir miktar kayıplar görünse de oldukça iyi antibakteriyel değerler elde edilmiştir. Benzer biçimde polikarboksilik asitlerin tek basına ve antibakteriyel bitim kimyasalları ile yapılan kombine çalışmalarında da oldukça iyi sonuçlar bulunmuştur. Aynı

zamanda bu çalışmalarda yıkamaya karsi dayanımlarda önemli iyileşmeler gözlenmiştir. Sentetik kumaşların lif karakteristiklerinden dolayı emdirme yöntemi ile yapılan uygulamalarda önemli başarılar kaydedilememiştir. Buna karsin plazma işleminin sonrasında özellikle sentetik kumaşların etkinlik değerlerinde artışlar görülmüştür.

Bu çalışmada verilen farklı aplikasyon teknikleri ve farklı antibakteriyel kimyasal maddelerin performans özellikleri ve antibakteriyel değerleri ileriki aşamalarda konunun daha ayrıntılı araştırılması ve uygulamalarda antibakteriyel kimyasal maddelerin daha sağlıklı seçilmesi konusunda yardımcı olacaktır. Çalışma sonuçlarına göre, antibakteriyel uygulamalarına yönelik olarak aşağıdaki önerilerde bulunulabilir:

➤ Triklosan uzun süreden beri antimikrobiyel uygulamalarda kullanıldığından mikroorganizmaların direnç gelişmesini önlemek amacıyla bu kimyasalın yerine farklı yapıda antimikrobiyel kimyasallar tercih edilmelidir.

➤ Kuaterner amonyum tuzları ile yapılan uygulamalarda başarılı sonuçlar elde edildiğinden bu tuzların farklı türevleri kullanılarak daha etkin antimikrobiyel kimyasal maddeler sentezlenebilir.

➤ Benzer biçimde doğal bir antimikrobiyel ürün olan oleuropeinin farklı türevleri kullanılarak daha etkin antimikrobiyel kimyasal maddeler sentezlenebilir.

➤ Ticari uygulamalarda halen başarılı biçimde kullanılan gümüş ve gümüş bileşikleri farklı aplikasyon teknikleri ile kombine edilebilir.

➤ Emdirme yöntemi ile yapılan uygulamalarda işlemin yıkama dayanımlarını arttırmak için antimikrobiyel kimyasal maddeler ile birlikte uygun çapraz bağlayıcılar kullanılabilir.

➤ Oksijen plazması ile elde edilen etkinin daha da iyileştirilebilmesi için farklı reaktif plazma gazları denenebilir.

➤ Özellikle çevre güvenliği açısından düşük florite oranında çalışan sistemler ile antimikrobiyel kimyasalların kullanım miktarı azaltılmalı ve ortaya çıkan atıklar arıtılmalıdır.

KAYNAKLAR

- ACATAY, K., E. SIMSEK, M. AKEL ve Y. MENCELOGLU. 2003. Electrospinning of Low Surface Energy Quaternary Ammonium Salt Containing Polymers and Their Antibacterial Activity. NATO-Advance Study Institute (ASI) Nanoengineered Nanofibrous Materials. Antalya:97-10 p.
- AKSIT, F. 1999. Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. S. Ustaçelebi (Editör). Günes Tip Kitabevi, Istanbul. s. 113-116.
- ALLEN, S.J., P.D. AUER, ve M.T. PAILTHORPE. 1995. Microbial Damage to Cotton. *Textile Research Journal*, 65(7):379-385.
- ANDREWS, B.A.K. 1990. Nonformaldehyde DP Finishing of Cotton with Citric Acid. *Textile Chemist and Colorist*, 22(9):63-67.
- ARDA, M. 1997. Temel Mikrobiyoloji. Medisan Yayınevi, Ankara, 480 s.
- ASKER, G.1989. Giysilerde Olusabilecek Rahatsız Edici Kokuların Önlenmesi Üzerine Bir Çalışma. No:9750 (yayınlanmamış):11-19.
- BASER, I., I. USTA, ve V. ÖZYAZGAN. 1995. Tipta Kullanılan Tekstil Materyalleri. *Tekstil&Teknik*, Mayıs:97-100.
- BERTONEIRE, N.R., W.D. KING, ve C.M. WELCH. 1994. Effect of Catalysts on The Pore Structure and Performance of Cotton Cellulose Crosslinked with Butanetetracarboxylic Acid. *Textile Research Journal*. 64:247-255.
- BHARGAVA, H.N. ve P.A. LEONARD. 1996. Triclosan: Applications and Safety. *American Journal of Infection Control*, 24(3):209-218.
- BILGEHAN, H. 1994. Temel Mikrobiyoloji ve Bağışıklık Bilimi. Baris Yayınları Fakülteler Kitabevi, İzmir, 589 s.
- BOHRINGER, A., J. RUPP ve A. YONENAGA. 2000. Antimicrobial Textiles. *International Textile Bulletin*, 5:12–26.
- BUER, A., S.C. UGBOLUE ve S.B. WARNER. 2001. Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, 71(4):323-328.
- BUSCHLE-DILLER, G., Y. EL MOGAHZY, M.K. INGLESBY ve S.H. ZERONIAN. 1998. Effects of Scouring with Enzymes, Organic Solvents, and Caustic Soda on The Properties of Hydrogen Peroxide Bleached Cotton Yarn. *Textile Research Journal*, 68(12):920-929.
- ÇAY, A. ve K. DURAN. 2004. Chitosanın Tekstilde Kullanım Olanakları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1:25-27.

CHEN, H.L. 2001. Microwave Radiation Decontamination of Mildew Infected Cotton. *Textile Research Journal*, 71(3):247-245.

CHEN, J.C. ve C.C. CHEN. 2001. Crosslinking of Cotton Cellulose with Pre-Reacted DMDMDHEU-AA Part I: Physical Properties of Treated Fabrics. *Textile Research Journal*, 71(6):514-518.

CHOI, H.M., C.M. WELCH ve N. MORRIS. 1993. Nonphosphorous Catalysts for Formaldehyde-Free DP finishing- of Cotton with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, Part I: Aromatic N-Heterocyclic Compounds. *Textile Research Journal*, 63:650-657.

CHOI, H.M. ve C.M. WELCH. 1994. Saturated and Unsaturated Carboxylic-Acid Salts as Curing Additives for BTCA Treatment of Cotton. *Textile Chemist and Colorist*, 26(6):23-27.

COLLIER, B.J. ve P.G. TORTORA. 2000. Understanding Textiles. Prentice-Hall International Limited, London. 576 p.

COOPER, J.B., B. JULIAN, H. MORRISON, P. SONG, S. ABLIN ve J. ZHENG. 1997. Surface Characterization of Pulsed UV-laser Modified Polyamide Films. *Thin Solid Films*, 303:180-190.

ÇOLAK, D. 1999. Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. S. Ustaçelebi (Editör). Günes Tip Kitabevi. Istanbul. s. 81-89.

DE CASTRO, A., A. MONTANO, F.J. CASADO, A.H. SANCHEZ ve L. REJANO, 2002. Utilization of *Enterococcus casseliflavus* and *Lactobacillus pentosus* as Starter Cultures for Spanish-Style Green Olive Fermentation. *Food Microbiology*, 19:637-644.

DELUCCA, A.J. ve M.S. PALMGREN. 1986. Mesophilic Microorganisms and Endotoxin Levels on Developing Cotton Plants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 47(8):437-442.

DURAN, K. ve M. ÖNES. 1990, Pamuklu Tekstil Mamullerinde Ön Terbiye İşlemleri Sirasında Meydana Gelen Katalitik ve Asidik Zararlar. *Tekstil&Teknik*, Ekim:106-107.

EDWARD, M. 2002. Antimicrobial Finishing For Specialty Textiles. *International Dyer*, December:13-16.

EL-TAHLAWY, K.F., M.A. EL-BENDARY, A.G. ELHENDAWY, ve S.M. HUDSON. 2006. The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 60(4):421-430.

ENGLAND, L.S., H. LEE ve J.T. TREVORS. 1995. Recombinant and Wild Type *Pseudomonas Aureofaciens* Strains Introduced Into Soil: Effect on Cellulose and Straw Decomposition. *Molecular Ecology*, 4:221-230.

FISHER, G. 2001. European Fiber Producers Show New Trends at Paris Expofil, *International Fiber Journal*, 2001, February:18.

FRICK, J.G. JR., J. ROBERT J. ve J. HARPER Jr.,1982. Crosslinking Cotton Cellulose with Aldehydes. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(3):983-988.

GOKANI, V.N., P.B. DOCTOR ve S.K. GHOSH. 1987. Isolation and Identification of Gram Negative Bacteria from Raw Baled Cotton and Synthetic Textile Fibers with Special Reference to Environmental GNB and Endotoxin Concentrations of Textile Mill. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 48(6):511-514.

GOLDSTEIN, H.B. 1993. Mechanical and Chemical Finishing of Microfabrics. *Textile Chemist & Colorist*, 25(2):16-21.

GU, X.H. ve C.Q. YANG. 1998. FT-IR and FT-Raman Spectroscopy Study of The Cyclic Anhydride Intermediates for Esterification of Cellulose: I. Formation of Anhydrides without a Catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 24(9):979-996.

GUPTA, B., J. HILBORN, C.H. HOLLENSTEIN, C.J.G. PLUMMER, R. HOURIET ve N. XANTHOPOULOS. 2000. Surface Modification of Polyester Films by RF Plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 78:1083-1091.

GÜCİN, F. ve B. DÜLGER. 1995. Genel Mikrobiyoloji Laboratuar Kilavuzu, Bursa: Uludag Üniversitesi Matbaasi, s. 119-136.

GÜLAY, Z. 1999. Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. S. Ustaçelebi (Editör). Günes Tip Kitabevi, İstanbul. s. 91-108.

HALL, A.J. 1969. A Student's Textbook of Textile Science. Textile Book Service, New Jersey, p. 26-37.

HARMANCIOGLU, M. 1973. Lif Teknolojisi - Dokuma Maddelerinin Genel Özellikleri, Cilt. 1, Ege Üniversitesi Matbaasi, İzmir. s. 137-170.

HARPER, H. A., V.W. RODWELL ve P.A. MAYES. 1979. Regulation of Carbohydrate and Lipid Metabolism (Lange Medical Publications, Los Altos, California), 370 p.

HART, T. ve P. SHEARS. 2001. Tip Mikrobiyolojisi. Nobel Tip Kitabevleri Ltd Sti, İstanbul. s. 1-79.

HASEBE, Y., K. KUWAHARA, ve S. TOKUNAGA. 2001. Chitosan Hybrid Deodorant Agent for Finishing Textiles, *AATCC Review*, November:23-27.

HEATH, R.J., Y.T. YU, M.A. SHAPIRO, E. OLSON ve C.O. ROCK. 1998. Broad Spectrum Antimicrobial Biocides. *Journal of Biological Chemistry*, 273(46):30316-30320.

HEATH, R.J., J.R. RUBIN, D.R. HOLLAND, E. ZHANG, M.E. SNOW ve C.O. ROCK. 1999. Mechanism of Triclosan Inhibition of Bacterial Fatty Acid Synthesis. *Journal of Biological Chemistry*, 274(16):11110-11114.

HEBEISH, A., M. HASHEM, A. ABDEL-RAHMAN, Z.H. EL-HILW. 2006. Improving Easy Care Nonformaldehyde Finishing Performance Using Polycarboxylic Acids via Precationization of Cotton Fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4):2697-2704.

HEGEMANN, D. ve A. FISCHER. 2004. Plasma Functionalization of Textile Materials. *International Textile Congress*, Universitat Politecnica de Catalunya:225-238.

HEGEMANN, D. 2005. Plasma Polymers and Related Materials. Mehmet MUTLU (Editor in Chief). Hacettepe University Pres, p.191-200.

HILDEN, J. 1991. The Effect of Fibre Properties on The Dyeing of Microfibers. *International Textile Bulletin Dyeing Printing Finishing*, 37(3):19-26.

HOCKENBERGER, A., 2004. Tekstil Fizigi. Alfa Basim Yayin Ltd. Sti. s.256.

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

HSIEH, Y.L. ve J. MERRY. 1986. The Adherence of *Staphylococcus Aureus*, *Staphylococcus Epidermidis* and *Escherichia Coli* on Cotton, Polyester and Their Blends. *The Journal of Applied Bacteriology*, 60(6):535-544.

HSIEH, Y.L., S.B. WARNER ve H.S. GIBSON. 2003. Nano-Porous Ultra-High Surface Area Fibers. *National Textile Center*, C03-CD01.3 p.

HSIEH, S.H., W.H. CHEN ve L.L. WEI. 2003. A Spectroscopic Analysis of The Reaction Mechanism of Polycarboxylic Acids' Crosslinking with Chitosan and Cotton Fabric. *Cellulose Chemistry and Technology*. 37(5-6):359-369.

HSIEH, S.H., Z.K. HUANG, Z.Z. HUANG ve Z.S. TSENG. 2004. Antimicrobial and Physical Properties of Woolen Fabrics Cured with Citric Acid and Chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5):1999-2007.

INAGAKI, N., S. TASAKA ve H. KAWAI. 2003. Surface Modification of Aromatic Polyamide Film by Oxygen Plasma. *Journal of Applied Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry*, 33(12):2001-2011.

INFANTE, M.R., M. DIZ, A. MANRESA, A. PINAZO ve P. ERRA. 1996. Note: Microbial Resistance of Wool Fabric Treated with Bis-Quats Compounds. *The Journal of Applied Bacteriology*, 81(2):212-216.

JAY, J.M. 2000. Modern Food Microbiology (6th edition). Apsen Publishers, Gaithersburg (MD), p 679

JALILI, R., M. MORSHED ve S.A., HOSSEINI. 2005. The Effect of Voltage on Electrospinning of PAN Nanofibres as Uniaxially Aligned Fibers. *8Th Asian Textile Conference*, AmirKabir University of Technology, Tehran: 1p.

JERG, G. ve J. BAUMANN. 1996. Polyester Microfabrics: A New Generation of Microfbrics. *Textile Chemist & Colorist*, 22(12):12-14.

JONES, R.D., H.B. JAMPANI, J.L. NEWMAN ve A.S. LEE. 2000. Triclosan: A Review of Effectiveness and Safety in Health Care Settings. *American Journal of Infection Contro*, April, 28(2):184-196.

JOHANSSON, C. 1999. Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. S. Ustaçelebi (Editör). Günes Tip Kitabevi, İstanbul. s. 24-33.

JOONG, H.Y. 2003. Characterization of Atmospheric Pressure Plasma Interactions with Textile/Polymer Substrates. Doktora Tezi (Yayınlanmamış).

KATO, K., V.N. VASILETS, M.N. FURSA, M. MEGURA, Y. IKADA, Y., ve K. NAKAMAE. 1999. Surface Oxidation of Cellulose Fibers by Vacuum Ultraviolet Irradiation. *Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, February 37(3):357-361.

KAYSER, F.H., K.A. BIENZ, J. ECKERT ve R.M. ZINKERNAGEL. 2002. Tibbi Mikrobiyoloji. Nobel Tip Kitapevleri Ltd. Sti., İstanbul, s. 23-159.

KILIÇTURGAY, K., F. GÖKIRMAK, O. TÖRE, S. GEDİKOĞLU, G. GÖRAL ve S. HELVACI. 1994. Klinik Mikrobiyoloji. K. Kiliçturgay (ed). Nobel Tip Kitapevleri Ltd. Sti., İstanbul, s.1-4.

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

KIM, Y.H. ve G. SUN. 2002. Functional Finishing of Acrylic and Cationic Dyeable Fabrics: Intermolecular Interactions. *Textile Research Journal*, December 72(12):31052-31056.

KITTINAOVARAT, S., P. KANTUPTIM ve T. SINGHABOONPONP. 2006. Wrinkle Resistant Properties and Antibacterial Efficacy of Cotton Fabrics Treated with Glyoxal System and with Combination of Glyoxal and Chitosan System. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(2):1372-1377.

KO, F. 2003. Nanofiber Technology. NATO-Advance Study Institute (ASI) Nanoengineered Nanofibrous Materials, Antalya: 1-18 p.

KOUZNETSOV, D.A., A.A. IVANOV, P.R. VELETSKY, V.L. CHARSKY ve O.S. BEKLEMISHEV. 1996. A Laboratory Model for Studying Environmentally Dependent Chemical Modifications in Textile Cellulose. *Textile Research Journal*, 66(2):111-114.

KUT D, M. ORHAN, C. GÜNESOĞLU ve C. ÖZAKIN. 2005. Effects of Environmental Conditions on The Antibacterial Activity of Treated Cotton Knits. *AATCC Review*, Vol.3, October:25-28.

LAEMMERMANN, D. 1992. New Possibilities for Non-Formaldehyde Finishing of Cellulosic Fibers. *Melliand Textilber*, Vol.73 March:274 - 279.

LEVY, C.W., A. ROUJEINIKOVA, S. SEDELNIKOVA, P.J. BAKER, A.R. STUITJE, A.R. SLABAS, D.W. RICE ve J.B. RAFFERTY. 1999. Molecular Basis of Triclosan Activity. *Nature*, April, 398(6726):383-384.

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

LU, Y. ve C.Q. YANG. 1999, Fabric Yellowing Caused By Citric Acid As A Crosslinking Agent For Cotton. *Textile Research Journal*, 69(9):685-690.

LUO, J. ve Y. SUN. 2006. Acyclic N-halamine-based Fibrous Materials: Preparation, Characterization, and Biocidal Functions. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44:3588-3600.

LYMAN, D.J. ve J.M. WJELATH.1999. Vascular graft healing: I. FTIR Analysis of An Implant Model for Studying The Healing of A Vascular Graft. *Journal of Biomedical Materials Research*, 48(2):172-186.

MAO, J.W. ve L. MURPHY. 2001. Durable Freshness for Textiles. *AATCC Review*, Vol. 1, November:28-31.

MAO, A.W. 2002. Durable Antimicrobial Finish for Cotton with New Technology, *AATCC Review*, December:15-17.

MARTEL, B., D. RUFFIN, M. WELTROWSKI, Y. LEKCHIRI ve M. MORCELLET. 2005. Water-Soluble Polymers and Gels from The Polycondensation between Cyclodextrins and Poly(Carboxylic Acid)S: A Study of The Preparation Parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(2):433-442.

MAUERSBERGER, H.R. 1954. Matthews' Textile Fibers- Their Physical, Microscopic, and Chemical Properties. H.R. Mauersberger (Editör). John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. p. 43-990.

MCDONNELL, G. ve A.D. RUSSELL. 1999. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clinical Microbiology Reviews*, January (1):147-179.

MCMURRY, L.M., M. OETHINGER ve S.B. LEVY. 1998. Triclosan Targets Lipid Synthesis. *Nature*, 394(6693):531-532.

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

MOSSEL D.A.A, J.E.L. CORRY, C.B. STRUIJK CB ve R.M. BAIRD. 1995. Essentials of The Microbiology of Foods: A Textbook for Advanced Studies. Chichester (England): John Wiley and Sons. 699 p.

MONCRIEFF, R.W. 1969. Man-made Fibres. London (England): John Wiley and Sons. 722 p.

MUCHA, H., D. HOFER, S. ASSFALG ve M. SWEREV. 2002. Antimicrobial Finishes and Modifications. *Melliand International*, 8:148-151.

MUTLU, G., 1999. Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. S. Ustaçelebi (Editör). Günes Tip Kitabevi., Istanbul. s. 3-21.

NAKASHIMA, T., Y. SAKAGAMI, H. ITO ve M. MATSUO. 2001. Antibacterial Activity of Cellulose Fabrics Modified with Metallic Salts. *Textile Research Journal*, 78(8):688-694.

NOVAK, I., M. STEVIAR ve I. CHODAK. 2006. Surface Surface Energy and Adhesive Properties of Polyamide 12 Modified by Barrier and Radio-Frequency Discharge Plasma. *Monatshefte für Chemie*, 137:943–952.

ÖKTEM, T. ve S. TEKEOGLU. 1999. Yeni Antimikrobiyel Sentetik Lifler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2:94-100.

ÖKTEM, T., N. SEVENTEKIN, H. AYHAN ve E. PISKIN. 2000. Modification of Polyester and Polyamide Fabrics by Different in Situ Plasma Polymerization Methods. *Turkish Journal of Chemistry*, 24:275-285.

ÖKTEM, T. ve N. SEVENTEKİN. 2004. Nano Lifler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1:8-10.

ÖZDOĞAN, E. 2003. Selüloz Esaslı Liflerin Katyonize Edilerek Boyama ve Baskı Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi (Yayınlanmamış). Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. s.67-69.

PICHAL, C., J. KOLLER, L. AUBRECHT, T. VATUNA ve P. SPATENKA. 2005. Plasma Polymers and Related Materials. M. Mutlu (Editor in Chief). Hacettepe University Press, p. 201-207.

PISKIN, E. 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılap Kitapevi. s. 199.

QIAN, L. ve G. SUN. 2004. Durable and Regenerable Antimicrobial Textiles: Improving Efficacy and Durability of Biocidal Functions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4):2588-2593.

RADETIC, M. ve D. JOCIC. 2000. The Effect of Low Temperature plasma Pretreatment on Wool Printing. *AATCC & American Dyestuff Reporter*, 32(4):55-60.

RAMACHANDRAN, T., K. RAJENDRAKUMAR ve R. RAJENDRAN. 2004. Antimicrobial Textiles-An Overview. *The Institutional of Engineerings (India) Journal-TX*. Vol.84, August:42-47.

RAY, B. 1996. Fundamental Food Microbiology. Boca Raton (FL): CRC Press. 516 p.

REGOS, J ve H.R. HITZ. 1974. Investigations on The Mode of Action of Triclosan, A Broad Spectrum Antimicrobial Agent. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene. Erste Abteilung Originale. Reihe A: Medizinische Mikrobiologie und Parasitologie*, March, 226(3):390-401.

ROUJEINIKOVA, A, C.W. LEVY, S. ROWSELL, S. SEDELNIKOVA, P.J. BAKER, C.A. MINSHULL, A. MISTRY, J.G. COLLS, R. CAMBLE, A.R. STUITJE, A.R. SLABAS, J.B. RAFFERTY, P.A. PAUPTIT, R. VINER ve D.W. RICE. 1999. Crystallographic Analysis of Triclosan Bound to Enoyl Reductase. *Journal of Molecular Biology*, 294(2):527-535.

ROWELL, R.M. ve R.A. YOUNG. 1978, Modified Cellulosics. Academic Press, New York. 361 p.

SCHMIDT, M. 1997. Nms-Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları. Nobel Tıp Kitabevleri Ltd Sti, İstanbul. s. 61-3

SANCHEZ, A.H., L. REJANO, A. MONTANO ve A. CASTRO, 2001. Utilization at High pH of Starter Cultures of *Lactobacilli* for Spanish-Style Green Olive Fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 67:115-122.

SCHRAMM, C., B. RINDERER ve O. BOBLETER. 1997. Nonformaldehyde DP Finishing with BTCA-Evaluation of The Degree of Esterification by Isocratic HPLC. *Textile Chemist and Colorist*, 29(9):37-41.

SCHRAMM, C., B. RINDERER ve O. BOBLETER. 1998. Quantitative Determination of BCTA Bound to Cellulose by means of Isocratic HPLC, *Textile Research Journal*, 68:821-827.

SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2000. Hypophosphites as Catalysts in Durable Press Finishing with Polycarboxylic Acids, *Textile Chemist and Colorist*, 32(9):37-40.

SEONG, H.S., J.P. KIM ve S.W. KO. 1999. Preparing Chito-Oligosaccharides as Antimicrobial Agents for Cotton. *Textile Research Journal*, 69(7):483-488.

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

SEVENTEKIN, N., T. ÖKTEM ve S. TEKEOGLU. 2001. Tekstilde Antimikrobiyel Madde Kullanimi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 4:217-224.

SHEKARRIZ, S., P. COHEN, C.M. CARR, R. MITCHELL ve C. JONES. 2003. Surface Chemical Analysis of 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid Modified Cotton. *Journal of Materials Science*, 38(13):2945-2951.

SIMPSON, M.E. ve P.B. MARSH. 1982. Bacterial Counts on Commercial Raw Cotton from The U.S. Crop of 1980. *Textile Research Journal*, 52(1):1-92.

STEWART, M. J., S. PARIKH, G. XIAO, P. TONGE ve C. KISHER. 1999. Structural Basis and Mechanism of Enoyl Reductase Inhibition by Triclosan. *Journal of Molecular Biology*, 290:859-865.

STIBAL, W., U. KEMP ve S. THIEL. 1996. Modern Technology for The Production of PET-POY, especially with regard to Microfilaments. *Chemical Fibres International*, 46(9):229-296.

STORCH, M., H. SCALZO, S. VAN LUE ve G. JACINTO. 2002. Physical and Functional Comparison of Coated VICRYL* Plus Antibacterial Suture (Coated Polyglactin 910 Suture with Triclosan) with Coated VICRYL* Suture (Coated Polyglactin 910 Suture). *Surgical Infections*, Vol 3, December:65-77.

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

SUN, G. ve X. XU. 1998. Durable and Regenerable Antibacterial Finishing of Fabrics: Biocidal Properties. *Textile Chemist & Colorist*, Vol. 30, June:26-30.

- SUN, G. ve X. XU. 1999. Durable and Regenerable Antibacterial Finishing of Fabrics: Fabric Properties. *Textile Chemist & Colorist*, Vol. 31, January:21-24.
- SUN, G. ve X. XU. 1999. Durable and Regenerable Antibacterial Finishing of Fabrics: Chemical Structures. *Textile Chemist & Colorist*, Vol. 31, May:31-35.
- SUN, D. ve G.K. STYLIOS. 2004. Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics. *Textile Research Journal*, 74(9):751-756.
- SUN, D. ve G.K. STYLIOS. 2005. Investigating the Plasma Modification of Natural Fiber Fabrics-The Effect on Fabric Surface and Mechanical Properties. *Textile Research Journal*, 75(9):639-644.
- SENGÜL, F. ve A. TÜRKMAN. 1998. Su ve Atıksu Analizleri. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayinlari, Izmir, s.285-286.
- TARAKÇIOĞLU, I., 1986. Tekstil Terbiyesi ve Makinalari. Poliester Liflerin Üretimi ve Terbiyesi, Cilt 3.
- THIRY, M.C. 2001. Small Game Hunting: Antimicrobials Take The Field. *AATCC Review*, Vol.1, No.11, November:11-17.
- TRASK-MORREL, B.J. ve B.A.K. ANDREWS. 1991. Thermoanalytical Characteristics of Polycarboxylic Acids Investigated as Durable Press Agents For Cotton Textiles. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(2):511-521.
- UÇARCI, Ö. 1990. Mikroorganizmaların Pamukluya Verdigi Zararlar ve Bunların Önlenmesi Yollarının Arastirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi* (yayınlanmış), Izmir. s.97.
- UYLASER, V., M. KORUKLUOĞLU, D. GÖÇMEN, A. YILDIRIM VE I. SAHİN, 2000. Yesil Zeytin Üretiminde Farkli Çesit ve Uygulamaların Ürün Kalitesine Etkisi. *Türkiye 1.Zeytincilik Sempozyumu*, 6-9 Haziran, Bursa, 220-226.
- VESA, P.2001. The Modification of Poleyster Fabric Properties by Low-Temperature, Low-Pressure Plasma Treatment. *Tecnitex 2001 Autex Conference*, The University of Minho, Portugal:190-194.
- VIGO, T., G.F. DANNA, M. CLARK ve C.M. WELCH. 1977. Antibacterial Cotton Fabrics Containing Peroxide Complexes of Zirconyl Acetate. *Textile Chemist and Colorist*, Vol.9, No.4, April :28-31.
- VIGO, T.L., G.F. DANNA ve W.R. GOYNES. 1999. Affinity and Durability of Magnesium Peroxide-Based Antibacterial Agents to Cellulosic Substrates. *Textile Chemist and Colorist*, Vol.31, No.1, January:29-33.

VIGO, T.L. ve K. LEONAS. 1999. Antimicrobial Activity of Fabrics Containing Crosslinked Polyethylene Glycols, *Textile Chemist and Colorist*, Vol.1, No.1, April:42-46.

VIGO, T.L., D.V. PARIKH ve G.F. DANA. 2001. Improved Durability of Peroxide-Based Antibacterial Agents on Fabrics. *AATCC Review* Vol.1, November:40-44.

VURAL, T. 1999. Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. S. Ustaçelebi (Editör). Günes Tip Kitabevi., Istanbul. s. 35-44.

WANG, D., Y. LIN, Y. ZHAO ve L. GU. 2004. Polyacrylonitrile Fibers Modified by Nano-Antimony-Doped Tin Oxide Particles. *Textile Research Journal*, 74(12):1060-1065.

WANG, C.C. ve C.C. CHEN. 2005. Physical Properties of Crosslinked Cellulose Catalyzed with Nano Titanium Dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97(6):2450-2456.

WANG, C., J.C. CHEN, W.H. YAO, C.C. CHEN. 2006. Crosslinking of Cotton Cellulose in The Presence of Alpha-Aminoacids Part III: Pore Structures. *Textile Research Journal*, 76(4):336-342.

WARD, D. 1999. Rhoyl Extends Its Line of Antibacterial, Antimite Fibers, *International Fiber Journal*, February:26.

WARNER, S.B. 1994. Fiber Science. Prentice-Hall, NJ. 400 p.

WARNER, S.B., A. BUER, S.C. UGBOLUE, G.C. RUTLEDGE ve M.Y. SHIN. 2001. A Fundamental Investigation of the Formation and Properties of Electrospun Fibers. *National Textile Center*, M98-D01. 9 p.

WEI W. 1999. Nonformaldehyde Wrinkle-free Garment Finishing of Cotton Slacks *Textile Chemist and Colorist*, Vol.31, (1):34 -38.

WELCH, C. M. ve G.F. DANA. 1982. Glyoxal as a NonNitrogenous Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Cotton, *Textile Research Journal*, 52(2):149-157.

WELCH C.M. 1982. Durable Press Finishing of Cotton with N-Methylolacrylamide Using Non-Peroxidic Polymerization Initiators, *Textile Research Journal*, 52(8):529-537.

WELCH, C.M. 1983. Glyoxal as a Formaldehyde-free Durable Press Reagent for Mild Curing, *Textile Research Journal*, 53:181-186.

WELCH, C.M. 1992. Formaldehyde-Free Durable Press Finishes. *Review of Progress in Coloration*, 22:32-41.

WELCH C.M. 1998. Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents.1. Catalyst, Additive, and Durability Studies, *Textile Research Journal*, 58(8):480-486.

WYATT, B.G. ve C.E. HEINTZ. 1982. Capsule-Producing Coryneform Bacteria Associated with Stickiness in Cotton. *Textile Research Journal*, 52(8):518-523.

XU, W. ve Y. LI. 2000. Crosslinking Analysis of Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing of Cotton Fabrics and Strength Retention Improvement. *Textile Research Journal*, 70(7):588-592.

YANG, C.Q. ve X.L. WANG. 1996. Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study. *Textile Research Journal*, 66(9):593-603.

YANG, C.Q. ve X. WANG. 1996. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids. II. Comparison of Different Polycarboxylic Acids. *Journal of Applied Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry*, 34:1573-1580.

YANG, C.Q., X.L. WANG ve I.S. KANG. 1997. Ester Crosslinking of Cotton Fabric by Polymeric Carboxylic Acids and Citric Acid. *Textile Research Journal*, 67(5):334-342.

YANG, C.Q., L. XU, S. LI ve Y. JIANG. 1998. Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Combining Polymers of Maleic Acid with Citric Acid. *Textile Research Journal*, 68(5):457-464.

YANG, Y., L. CORCORAN, K. VORLICEK ve S. LI. 2000. Durability of Some Antibacterial Treatments to Repeated Home Launderings. *Textile Chemist and Colorist*, Vol 32, No 4, April:44-49.

YANG, C.Q., W. WEI ve G.C. LICKFIELD. 2000. Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric, Part II: Comparison of Crosslinking Agents with Different Molecular Structures and Reactivity. *Textile Research Journal*, 70(2):143-147.

YANG, C.Q., W. WEI ve D.B. MCILWAINE. 2000. Evaluating Glutaraldehyde as a Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, 70(3):230-236.

YANG, C.Q. ve D.J. WANG. 2000. Evaluating Ester Crosslinking of Cotton Fabric by A Polycarboxylic Acid Using Acid-Base Titration. *Textile Research Journal*, 70(7):615-620.

YANG, CQ, Y.P. LU ve G.C. LICKFIELD. 2002. Chemical Analysis of 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, *Textile Research Journal*, 72(9):817-824.

YIP. Y., K. CHAN, K.M. SIN ve K.S. LAU. 2004. Comprehensive study of polymer fiber surface modifications Part 2: low-temperature oxygen-plasma treatment. *Polymer International*, 53(6):634-639.

ZHANG, Z., L. CHEN, J. J, Y. HUANG ve D. CHEN. 2003. Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan. *Textile Research Journal*, 73(12):1103-1106.

ZHOU, Y.J., P. LUNER, P. CALUWE, ve B. TEKIN. 1993. Products of Papermaking, US. Patent 5:759-210.

ZIKELI, S. 2002. SeaCell® Active- a New Cellulosic Fiber with Antimicrobial Properties. Avantex-In Forum and Symposium for High-tech Apparel Textiles, Frankfurt-Germany, May 13-15.

TESEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım sırasında gösterdiği ilgi ve destek için danışmanım Doç.Dr. Dilek KUT' a,

Lisans eğitimimden günümüze kadar üzerimde büyük emekleri bulunan Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. Halil Rifat ALPAY başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma,

Çalışmalarımda değerli katkıları ve yönlendirmelerinden dolayı Yrd.Doç.Dr. Aysun CIRELİ ve Prof.Dr. Asli HOCKENBERGER' e,

Büyük desteklerini gördüğüm Kerim BAYRAM, Cem ACUR, Ali TÜRKMEN ve Mustafa ÇÖLKESEN başta olmak üzere tüm Yesim Tekstil çalışanlarına,

Deneyisel çalışmalarımda verdikleri desteklerden dolayı Adnan SAKA, Adnan GÜR ve Hülya ÖZ başta olmak üzere tüm Rudolf-Duraner/Bursa ve Nesrin KAYATÜRK başta olmak üzere tüm Gemsan çalışanlarına,

Mikrobiyolojik testlerin gerçekleştirilmesinde laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan U.Ü. Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları Anabilim Dalı Başkanlığı' na, yardım ve desteklerinden dolayı Prof.Dr. Suna GEDIKOGLU, Doç.Dr. Cüneyt ÖZAKIN, Yrd.Doç.Dr. Melda SINIRTAS ve Sağlık Teknisyeni Nuran AKGÜL başta olmak üzere tüm bölüm çalışanlarına,

Elektrospin denemelerinde değerli yardımlarından dolayı Sabancı Üniversitesi' nden Doç.Dr. Yusuf MENCELOGLU, Eren SIMSEK ve Kazım ACATAY' a, Plazma düzeneginde çalışmamı sağlayan Hacettepe Üniversitesi' nden Prof.Dr. Mehmet MUTLU ve laboratuvar çalışma ekibine,

Destek ve yardımları için Cem GÜNESOGLU, Nalan KAHRAMAN, Mine AKGÜN ve M.Oguz KESİMCI başta olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma,

Eğitim hayatım boyunca gösterdikleri ilgi, yardım, destek ve sabırları için sevgili babam Hasan ORHAN, melek yüzlü annem Sevim ORHAN ve ailenin afacan çocuğu kardesim Ziya ORHAN' a,

Tüm sıkıntılarımı kolaylastıran, beni sabir ve sevgiyle destekleyen sevgili esim Dr. Meltem ORHAN ve canım oğlum Cüneyt Ege ORHAN' a sonsuz teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİS

1975 yılında Bursa' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 1993 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü' nde lisans öğrenimine başladı. 1997 yılındaki mezuniyetinin ardından özel sektörde çalıştıktan sonra, 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans eğitime ve Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Tekstil Bilimleri Bilim Dalı' nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2001 yılında Yüksek Lisans' ni tamamlayarak Yüksek Mühendis olmaya hak kazandı. 2001 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı' nda doktora öğrenimine başladı. Halen Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.