

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

TEKSTİL TERBİYE İŞLEMLERİNDE
NANOKİTOSAN KULLANIMI

Merve TÜREMEN

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Aslı DEMİR

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 14.08.2017

Bornova-İZMİR

2017

Merve TÜREMEN tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Tekstil Terbiye İşlemlerinde Nanokitosan Kullanımı ” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14/08/2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Tülay Gülümser

Raportör Üye : Doç. Dr. Aslı Demir

Üye : Doç. Dr. Rıza Atav

İmza



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tekstil Terbiye İşlemlerinde Nanokitosan Kullanımı” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

14 / 08 / 2017

İmzası

Merve TÜREMEN



ÖZET**TEKSTİL TERBİYE İŞLEMLERİNDE NANOKİTOSAN****KULLANIMI**

TÜREMEN, Merve

Yüksek Lisans Tezi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aslı DEMİR

Ağustos 2017, 163 sayfa

Birçok sektörde olduğu gibi tekstil endüstrisinde de giderek artan çevre kirliliği, endüstriyel atıkların toksikolojik etkileri ve doğal kaynakların giderek tükenmesinin yansımaları sonucu, çevre dostu üretim yöntemleri ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerin kullanımı ön plana çıkmıştır.

Canlılara karşı toksik olmayan, biyobozunur ve biyouyumluluğa sahip olan kitosan tekstil endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmuştur. Nanoteknolojinin hayatımıza girmesiyle birlikte kitosandan daha etkin bir şekilde yararlanmak için boyutu küçültülerek daha az miktarda kullanarak daha etkili sonuçlar veren nanokitosan elde edilmiştir. Kitosanın boyutunu küçültmek için birçok yöntem kullanılmasına rağmen iyonik jelleşme yöntemi kolay olması ve toksik kimyasal madde kullanımı gerektirmemesi nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir.

Bu tez çalışmasında; farklı formlardaki kitosan (nanokitosan ve kitosan-metal nanokompozit) ile normal (makro) boyuttaki kitosani klasik terbiye işlemlerine alternatif çevreci yöntemler olan atmosferik plazma ve sol jel yöntemleriyle pamuklu ve yünlü kumaşlara uygulanmıştır. İşlem görmüş kumaşlar fiziksel ve kimyasal açıdan (FTIR, SEM, XPS, mukavemet, sürtünme katsayısı, hava geçirgenliği, haslık ve boyanma özellikleri vb.) değerlendirilerek karşılaştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: biyopolimer, kitosan, nanokitosan, yün, pamuk, atmosferik plazma, sol-jel.

ABSTRACT**NANOCHITOSAN USAGE ON TEXTILE FINISHING****APPLICATIONS**

TÜREMEN, Merve

MSc in Textile Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aslı DEMİR

August 2017, 163 pages

Because of constantly increasing environmental pollution, toxicological effects of industrial waste and the reflection of decreasing natural resources, environmental friendly manufacturing methods and usage of biopolymers obtained from sustainable resources became an important issue in textile industry.

Chitosan has several application areas in textile industry because of its biodegradability, biocompatibility and nontoxicological effects on living organisms. With the introduction of nanotechnology into our lives, nanochitosan particles were obtained in order to take the advantage of macro-sized chitosan more effectively. Therefore, more effective results were achieved by using less amount of chitosan. Although there are several methods to reduce the size of chitosan, ionic gelation is most the commonly used method because it is an easy method and it does not require the use of toxic chemicals

In this study; to make the application of different forms of chitosan (nanochitosan and chitosan-metal nanocomposites) and normal (macro) sized chitosan onto the cotton and wool fabrics by environmental friendly methods such as plasma and sol gel as an alternative to conventional finishing methods. The treated fabrics are compared to physically and chemically (FTIR, SEM, XPS, strength, friction coefficient, air permeability, colour fastness and dyeing properties, etc.).

Keywords: biopolymer, chitosan, nanochitosan, wool, cotton, sol-gel, atmospheric plasma.

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimden bu yana beni her konuda destekleyen ve yüksek lisans yapmaya teşvik eden, her zaman beni fikirleri, önerileri ve tecrübeleriyle doğru şekilde yönlendiren, karşılaştığım bütün zorluklarda benden destek ve anlayışını esirgemeyen, örnek aldığım çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Aslı DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim sırasında akademik ve olmak üzere her konuda bana yardımcı olan değerli hocalarım Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN'e, Prof. Dr. Esen ÖZDOĞAN'a ve Doç. Dr. Tülay GÜLÜMSER'e, bu çalışmanın oluşturulmasında, parçacıkların sentezlenmesinde ve parçacık analizlerinin yapılmasında ve değerlendirilmesinde büyük emek harcayan ve yardımcı olan Ar. Gör. Dr. Yavuz GÖKÇE'ye teşekkürlerimi sunarım. Her zaman desteğini, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Dr. Fatma GÜNDÜZ BALPETEK'e ve tüm fiziksel ve kimyasal tekstil muayeneleri laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca her ihtiyacım olduğunda yanımda olarak bana destek olan arkadaşlarım Merve ÇELEBİ, Ayşe ATEŞ, Elifcan DUMAN ve Ece Aybike ALA'ya teşekkürü borç bilirim.

Her konuda olduğu gibi bana yüksek lisans yapmam konusunda destek olan bugünlere güçlü bir şekilde gelmemi sağlayan babam Mehmet TÜREMEN'e, sevincimi, üzüntümü paylaştığım beni her konuda motive eden annem Mukaddes TÜREMEN'e ve her kararında arkamda olan ve daima olacağını bildiğim abim Abdurrahman TÜREMEN'e, dualarıyla her zaman yanımda hissettiğim babaanneme ve teyzeme kucak dolusu sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışması sırasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a (Proje no: 216M055) ve Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje no: 16MÜH 041) teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ	1
2. KİTİN –KİTOSAN.....	5
2.1. Kitin Ve Kitosanın Kimyasal Yapısı	5
2.2. Kitin ve Kitosanın Üretimi.....	7
2.3. Kitin ve Kitosanın Temel Özellikleri.....	8
2.4. Kitosanın Yapısal Özellikleri.....	8
2.5. Kitosanın Kullanım Alanları.....	10
2.6. Kitosanın Çözünürlüğü	11
2.7. Kitosan ve Türevleri	12
2.8. Kitosanın Antibakteriyel Etkinliği.....	13
2.9.Kitosanın Tekstilde Kullanımı	17
2.10. Kitosanın Formları	19
2.10.1. Hidrojeller	19
2.10.2. Film/Membranlar.....	19
2.10.3. Lifler.....	19
2.11. Nanokitosan	20
3. UYGULAMA YÖNTEMLERİ.....	25
3.1. Atmosferik Plazma Yöntemi.....	25
3.1.1. Atmosferik Plazma Yönteminin Tekstilde Kullanımı.....	27
3.1.2. Atmosferik Plazma Yönteminin Avantajları.....	28
3.2. Sol jel yöntemi	28
3.2.1. Sol-jel yönteminin tekstil sanayinde kullanımı	31
3.2.2. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları.....	32

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	35
5. MATERYAL – YÖNTEM.....	43
5.1. Materyal	43
5.1.1. Kullanılan Kumaşlar.....	43
5.1.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
5.1.3.Boyarmaddeler	44
5.1.4.Bakteriler.....	44
5.1.5. Kullanılan Cihazlar ve Makineler	45
5.2.Yöntem.....	46
5.2.1. Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi	46
5.2.2. Kitosan-Gümüş Nanoparçacıklarının Sentezi	47
5.2.3. Kitosan, Nanokitosan ve Gümüş Yüklü Nanokitosanın Kumaşlara Uygulaması.....	48
5.2.4. Atmosferik Plazma Yöntemi	49
5.2.5. Sol jel yöntemi	50
5.2.6 Kombine Yöntemler	51
5.2.7. Boyama işlemleri.....	51
5.3. Karakterizasyon Analizleri	52
5.3.1.Nanokitosan Partiküllerinin Karakterizasyon Analizleri	52
5.3.2. Kumaşlara Yapılan Karakterizasyon Analizleri.....	53
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	61
6.1. Nanokitosan ve Gümüş Yüklü Nanokitosana İlişkin Karakterizasyon Testlerine Ait Bulgular	61
6.1.1. UV-Vis Analiz Sonuçları	61
6.1.2. DLS Analizleri	64
6.2. Kumaşlar ve Çözeltilere Ait Karakterizasyon Analizleri	67
6.2.1. Micro CT Analizi Sonuçları	67
6.2.2. Viskozite Ölçümü Sonuçları.....	67
6.3. Plazma Ön İşlem Koşullarına İlişkin Sonuçlar	68
6.3.1. Hidrofilite Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	68
6.3.2. Renk Ölçümü Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	69

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
6.4. Pamuklu Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar	73
6.4.1. Boyama Sonuçlarının Değerlendirilmesi	73
6.4.2. Hidrofilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi	75
6.4.3. Beyazlık İndeksi Ölçümü Sonuçlarının Değerlendirilmesi	78
6.4.4. FTIR spektroskopisi analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	79
6.4.5. SEM Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	81
6.4.6. Haslık Testleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi	88
6.4.7. Hava Geçirgenliği Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	89
6.4.8. Sürtünme Katsayısı Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	90
6.4.9. Kopma Mukavemeti Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	91
6.4.10. Antibakteriyel Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi	92
6.4.11. Yıkama Dayanımı Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	94
6.4.12. XPS Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	96
6.5. Yünlü Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar	107
6.5.1. Boyama Sonuçlarının Değerlendirilmesi	107
6.5.2. Hidrofilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	109
6.5.3. Beyazlık indeksi Ölçümü Sonuçlarının Değerlendirilmesi	112
6.5.4. FT-IR Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	113
6.5.5. SEM Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	115
6.5.6. Haslık Testlerinin Değerlendirilmesi	123
6.5.7. Hava Geçirgenliği Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	124
6.5.8. Sürtünme Katsayısı Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	125
6.5.9. Patlama Mukavemet Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	126
6.5.10. XPS Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	127
7. GENEL SONUÇ	139
8. ÖNERİLER	143
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	145
ÖZGEÇMİŞ.....	163

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kitin içeriği	5
2.2 N-asetilglukozamin ve glukozamin monomerleri	6
2.3 Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı	6
2.4 a) Kitin b) Kitosan c) Selülozun yapısı.....	6
2.5 Kimyasal yolla kitin ve kitosan eldesi	7
2.6 Kitosanın deasetilasyonu	9
2.7 pH'ın kitosanın çözünürlüğüne etkisi	12
2.8 Kitosan ve kitinin potansiyel reaksiyon grupları	12
3.1 Maddenin Halleri	26
3.2 Plazma Ortamında Oluşan Türler	27
3.3 Sol-jel Sürecinin Şematik Gösterimi	29
3.4 Sol Jel Yöntemiyle Edilen Ürünler	31
3.5 Sol Jel Kaplamalar İle Tekstil Materyaline Kazandırılan Bazı Fonksiyonel Özellikler	32
5.1 İyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan eldesi.....	47
5.2 Atmosferik plazma cihazının şematik görüntüsü	49
5.3 Yünlü kumaşların uygulanmasına ilişkin şematik gösterim.....	51
5.4 Pamuklu kumaşların uygulanmasına ilişkin şematik gösterim.....	51
5.5 Asit boyarmaddeleriyle ile boyama grafiği	52
5.6 Linitest Cihazı.....	59
6.1 Farklı derişimlerde hazırlanan gümüş nanoparçacıklarına ait UV-Vis spektrumları	63
6.2 Gümüş nanoparçacıklarının kararlılıklarının zamanla değişimi (24 saat).....	63
6.3 Uygun kararlılık özelliği gösteren gümüş nanoparçacıklarına ait spektrumlar	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.4 Kitosan nanoparçacıklarının parçacık boyut dağılımları	65
6.5 Farklı kitosan derişimlerinde hazırlanan gümüş nanoparçacıklarına ait parçacık boyut dağılımları	66
6.6 Farklı kuvvette asit boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaşlara ait K/S değerleri	70
6.7 Farklı kuvvette asit boyarmaddelerle boyanan yünlü kumaşlara ait K/S değerleri	72
6.8 Zayıf Asidik Ortamda Boyanmış Pamuklu Kumaşların K/S değerleri	74
6.9 Pamuklu kumaşlara ait kapilar yükselme değerleri	77
6.10 Pamuklu kumaşlara ait beyazlık indekslerinin sonuçları	78
6.11 İşlemsiz, P(A) ve P(H) ön işlemlili pamuklu kumaşların FTIR spektrumları	79
6.12 İşlemsiz, S işlemlili pamuklu kumaşların FTIR spektrumları	80
6.13 İşlemsiz, K ve NK işlemlili pamuklu kumaşların FTIR spektrumları	80
6.14 İşlemsiz pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	82
6.15 Kitosan işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	82
6.16 Sol gel işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	83
6.17 P(A) işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	83
6.18 P(A) - K -S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	84
6.19 NK - S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	84

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.20 P(A) - K işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	85
6.21 P(A) - S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	85
6.22 NK işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	86
6.23 P(A)-NK -S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	86
6.24 P(A)-NK işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	87
6.25 S - K işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	87
6.26 Pamuklu kumaşlara ait hava geçirgenliği ölçüm sonuçları	89
6.27 Pamuklu kumaşlara ait sürtünme katsayısı ölçüm sonuçları	90
6.28 Pamuklu kumaşlara ait kopma mukavemeti ölçüm sonuçları	91
6.29 P(A), K, S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları	97
6.30 K, P(A)+K, P(A)+K+S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları	97
6.31 S, P(A)+S, P(A)+K+S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları	98
6.32 NK, P(A)+NK, P(A)+NK+S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları	98
6.33 İşlemsiz Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği	101
6.34 K işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği	101

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.35 NK işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği-	102
6.36 S işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği	102
6.37 P(A) işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği	103
6.38 P(A)+K işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	103
6.39 P(A)+S işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	104
6.40 P(A)+NK işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	104
6.41 P(A)+NK+S işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	105
6.42 P(A)+K+S işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	105
6.43 Z.A.O da boyanmış yünlü kumaşlara ait K/S değerleri.....	107
6.44 Yünlü kumaşlara ait kapilarite yöntemi ölçüm sonuçları	111
6.45 Yünlü kumaşlara ait beyazlık indekslerinin sonuçları.....	112
6.46 Amid bağlarının gösterimi (Gallagher,2005)	113
6.47 İşlemsiz, P(A) ve P(H) ön işlemlili yünlü kumaşların FTIR spektrumları	113
6.48 İşlemsiz, S işlemlili yünlü kumaşların FTIR spektrumları	114
6.49 İşlemsiz, K ve NK işlemlili yünlü kumaşların FTIR spektrumları.....	114
6.50 İşlemsiz yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	116
6.51 P(A) işlemlili yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.52 K işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	117
6.53 P(A)- K-S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	117
6.54 S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	118
6.55 P(A)- S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	118
6.56 P(A)-NK- S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	119
6.57 NK - işlemsiz ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	119
6.58 P(A)- NK işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	120
6.59 P(A)- K işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	120
6.60 S- K işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	121
6.61 NK-S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	121
6.62 Ynl kumaşlara ait hava geçirgenliği ölçüm sonuçları.....	124
6.63 Ynl kumaşlara ait sürtünme katsayısı ölçüm sonuçları	125
6.64 Ynl kumaşlara ait patlama mukavemeti değerleri	126
6.65 P(A), K, S ve işlemsiz ynl kumaşlara ait survey spektrumları	128
6.66 S, P(A)+S, P(A)+K+S ve işlemsiz ynl kumaşlara ait survey spektrumları	128
6.67 K , P(A)+K, P(A)+K+S ve işlemsiz ynl kumaşlara ait survey spektrumları	129

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.68 NK , P(A)+NK, P(A)+NK+S ve işlemsiz yünlü kumaşlara ait survey spektrumları.....	129
6.69 İşlemsiz yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	131
6.70 K işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	131
6.71 NK işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	132
6.72 S işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	132
6.73 P(A) işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	133
6.74 P(A)+K işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	133
6.75 P(A)+NK işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	134
6.76 P(A)+S işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	134
6.77 P(A)+K+S işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	135
6.78 P(A)+NK+S işlemlili yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kitin ve kitosanın temel özellikleri	10
2.3 Kitosanın kullanım alanları	11
5.1 Denemelerde kullanılan kumaşların özellikleri	43
5.2 Kullanılan kimyasal maddeler	44
5.3 Denemelerde kullanılan boyarmaddeler	44
5.4 Antibakteriyel analiz için kullanılan bakteriler	44
5.5 Kullanılan cihaz ve makineler	45
5.6 Sol Jel Yönteminde Kullanılan Reçete Bileşimi	50
5.7 Kullanılan asidik boyarmaddeler ve pH aralıkları	52
6.1 Micro CT analizi sonuçları	67
6.2 Viskozite Ölçüm Sonuçları	68
6.3 İşlemsiz ve plazma işlemlili pamuklu kumaşlara ait hidrofilité değerleri	68
6.4 İşlemsiz ve plazma işlemlili yünlü kumaşlara ait hidrofilité değerler	69
6.5 Pamuklu Kumaşların Damlatma Yöntemine Göre Ölçüm Sonuçları	75
6.6 Pamuklu kumaşlara ait ışık, yıkama ve sürtünme haslığı sonuçları	88
6.7 Pamuklu kumaşlara ait antimikrobiyal aktivite testi sonuçları	93
6.8 Pamuklu kumaşlara ait antimikrobiyal aktivite testi sonuçları (1 ve 5 yıkama sonrası)	95
6.9 Pamuk liflerinin yapılarında bulduğu elementler ve dalga boyu aralıkları	96
6.10 Pamuk kumaşlara ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi atomik yüzde sonuçları (Atomik %)	99

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)ÇizelgeSayfa

6.11 X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) C 1s için bağlanma enerjisi değerleri	100
6.12 Yünlü kumaşlara ait damlatma yöntemi ölçüm sonuçları	109
6.13 Yünlü kumaşlara ait ışık, yıkama, sürtünme haslığı sonuçları	123
6.14 Yün liflerinin yapılarında bulunan elementler ve dalga boyu aralıkları....	127
6.15 Yünlü kumaşların, X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi sonuçları (Atomik %).....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AATCC	Amerikan Tekstil Kimyacıları ve Boyacıları Birliği
DLS	Dinamik Işık Saçınımı
FTIR	Kızılötesi Fourier Dönüşüm (Spektroskopisi)
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
K	Kitosan
NK	Nanokitosan
S	Sol-jel
NK+S	Nanokitosan + Sol-jel
K+S	Kitosan + Sol-jel
P(H)	Plazma (Hava)
P(A)	Plazma (Argon)
P(H)+K	Plazma (Hava) + Kitosan
P(H)+S	Plazma (Hava) + Sol-jel
P(H)+ NK	Plazma (Hava) + Nanokitosan
P(H)+S+NK	Plazma (Hava) + Sol-jel-Nanokitosan
P(H)+S+K	Plazma (Hava) + Sol-jel-Kitosan
P(A)+K	Plazma (Argon) +Kitosan
P(A)+NK	Plazma (Argon) + Nanokitosan
P(A)+S	Plazma (Argon) + Sol-jel
P(A)+S+NK	Plazma (Argon) + Sol-jel - Nanokitosan
P(A)+S+K	Plazma (Argon) + Sol-jel -Kitosan

1. GİRİŞ

Polimerler endüstriyel ekonomilerde ve doğal hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda, endüstriyel uygulamalarda kullanılan, çevre ve insan sağlığına zararlı, geri dönüşümü olmayan, petrol esaslı ve pahalı polimerler yerine biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan ve doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler daha çok tercih edilmektedir. Biyopolimerlerin büyük bir kısmı (polisakkaritler, proteinler ve polinükleotitler) bakteri, alg ve fungus gibi canlı mikroorganizmalar tarafından doğal olarak üretilmektedir. Canlı organizmalar tarafından doğada sentezlenen bu polimerik yapılar biyofarmasötik açıdan ilgi çekici olmuştur (Aydın, 2011).

Birçok sektörde olduğu gibi tekstil endüstrisinde de giderek artan çevre kirliliği, endüstriyel atıkların toksikolojik etkileri ve doğal kaynakların giderek tükenmesinin yansımaları sonucu, çevre dostu üretim yöntemleri ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerin kullanımı ön plana çıkmıştır.

Biyopolimerler canlı organizmalar tarafından üretilen ve işlevsel özelliklere polimerlerdir. Selüloz, nişasta, kitin, proteinler, peptidler, DNA ve RNA biyopolimerlere örnek olarak gösterilebilir. Sayılan bu biyopolimerler sırasıyla şeker, amino asit ve nükleotid adı verilen monomerlerden oluşmaktadır (Mohanty ve ark., 2005).

Biyopolimerlerin özellikleri, üretildikleri hammaddelerin cinsinden ve bunun yanı sıra üretildikleri ortamların fizyolojik koşullarında yapılacak olan kimyasal modifikasyonlardan da etkilenmektedir. Bu etkileşimler, biyopolimerlerin nem, su dayanımı, saydamlık, yüksek ısıya karşı dayanım gibi bazı belirgin özellikleri yönünden belirleyici olmaktadır. Biyopolimerlerin karakteristik özellikleri, bu materyallerin nasıl bir uygulamada yani hangi endüstriyel proste kullanılabileceğini belirlemektedir (Seviour and Kristiansen 1983).

Biyopolimerler sentetik polimerlerden farklı yapıları ve özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadır. Biyopolimerler nanoteknolojide ve biyomimetik malzemelerin sentezlenmesinde çok önemli rol oynamakta ve biyopolimerik yapıların geliştirilmesi ile doğal polimerlerle ilgili pazar şansını önemli oranda yükseltmektedirler. Biyopolimerler özellikle spesifik

uygulamalarda ihtiyaç duyulan boşlukları doldurmakta, ancak bazı sentetik polimerlerin çok ucuza üretilme şansı doğal polimerlerin yaygın olarak kullanımını etkilemektedir. Fermentasyon ve saflaştırma teknolojilerinde elde edilen gelişmeler ve ucuz doğal hammaddelerin sağlanması sonucu, petrol bazlı sentetik polimerlerin yerine doğal polimerlerin kullanımının artması beklenmektedir.

Bir polisakkarit olan kitin doğada selülozdan sonra dünyada en çok bulunan biyopolimerdir. Kitin karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabukluların ana bileşeni olarak dış kabuklarında, ayrıca yumuşakça ve böceklerin dış iskeleti ve bazı mantarların hücre duvarında bulunmaktadır. Kitinin en önemli türevi olan kitosan ise sadece Mucoraceae mantar türü tarafından üretilmekte fakat bu miktarın çok az olması nedeniyle kitosanın üretimi sadece ticari olarak kitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilmektedir (Lim et al., 2003; Roberts, 1992).

Kitin ilk kez 1811 yılında Fransız botanikçi Henri Bracannot tarafından mantarlarda bulunmuştur (Muzeralli et al., 2002). 1823 yılında başka bir Fransız bilim adamı A. Odier, kitini böceklerden izole ederek Yunanca zarf, kılıf anlamına gelen 'chitine' adını vermiştir. 1859 yılında kimyacı C. Rouget, bazı kimyasal reaksiyonlarla kitinin suda çözülebilen forma geçtiğini bulmuştur. 1870 yılına gelindiğinde de, bu modifiye olmuş kitine "kitosan" adı verilmiştir. (Cheba, 2011)

Yengeç ve karides kabukları deniz ürünleri üreticileri tarafından atık olarak çevreye bırakılmaktadır. Geri dönüştürülebilen bu atıkların değerlendirilmesi ise kitin ve kitosanı bilimsel ve teknolojik anlamda kullanımı önemli hale getirmektedir. Özellikle kitosan sahip olduğu biyobozunurluk, biyoyumluluk, antimikrobiyal aktivite, toksik madde ve kanserojen madde gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri ile büyük bir potansiyele sahiptir. Kitosan, eczacılık ve tıp, tekstil, atık su arıtımı, biyoteknoloji, kozmetik, doku mühendisliği, gıda ve ziraat olmak üzere pek çok alanda kullanım potansiyeline sahiptir. (Lim et al., 2003).

Kitin ve kitosan, tekstil endüstrisinde ise özellikle pamuk, ipek ve yün gibi doğal liflerin yüzey modifikasyonunda ve performans özelliklerinin

iyileştirilmesi gibi bir çok alanda kullanım alanı bulmaktadır (Davarpanah et al., 2009; Enescu, 2008; Simoncic and Tomsic, 2010).

Bu tez çalışmasında; farklı formlardaki kitosan (nanokitosan ve kitosan-metal nanokompozit) ile normal (makro) boyuttaki kitosan klasik terbiye işlemleri yerine alternatif daha çevreci yöntemler olan atmosferik plazma ve sol jel yöntemleriyle pamuklu ve yünlü kumaşlara uygulanmıştır. İşlem görmüş kumaşlar fiziksel ve kimyasal açıdan (FTIR, SEM, XPS, mukavemet, sürtünme katsayısı, haslık ve boyanma özellikleri vb.) değerlendirilerek karşılaştırılacaktır. Ayrıca kitosan, nanokitosan ve kitosan-gümüş nanopartikülleri ile işlem gören pamuklu ve yünlü kumaşların antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir.



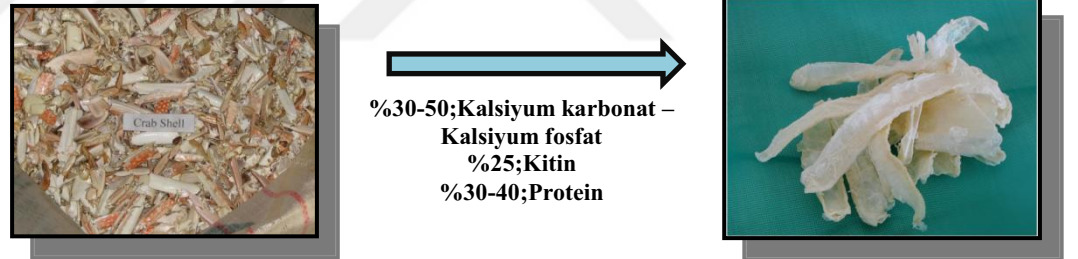


2. KİTİN –KİTOSAN

2.1. Kitin Ve Kitosanın Kimyasal Yapısı

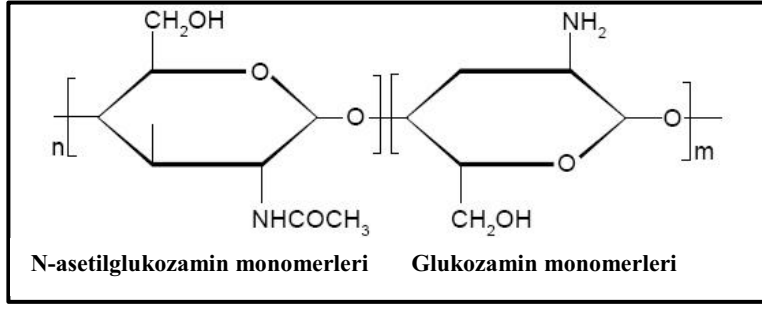
Kitin; selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci yenilenebilir biyopolimerdir. Omurgasızların, kabukluların, böceklerin dış iskeleti ve küf ile mayanın hücre duvarının temel bileşeni olup ,koruyucu ve destekleyici olan dış iskeletin oluşumunda yer almaktadır. (Kumar et al., 2004; Olcay,2015)

Dünyada yıllık üretimi oldukça fazla olan kitinin esas kaynağı deniz kabukluları, funguslar ve böceklerdir. Yengeç, istakoz ve karides gibi deniz hayvanlarının kabuk kısmı %30-40 protein, %30-50 kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ile %20-30 kitinden oluşmaktadır. (İmamoğlu, 2011) Kitin ve kitosan selüloza (%1,25) kıyasla yüksek azot yüzdesi (% 6,89) sayesinde ticari ilgi görmektedir. Bu, kitini önemli bir kenetleme etkeni haline getirmektedir (Muzzarelli, 1973) Şekil 2.1’de kitinin içeriğinde bulunan maddeler verilmektedir.

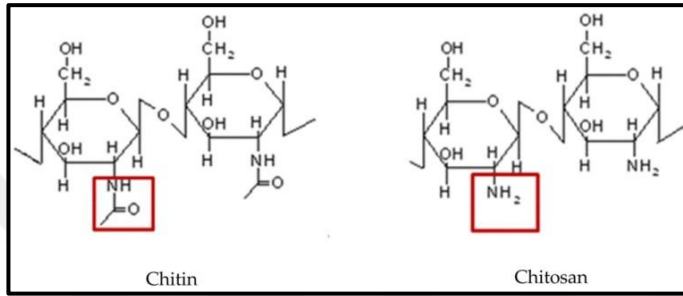


Şekil 2.1 Kitin içeriği

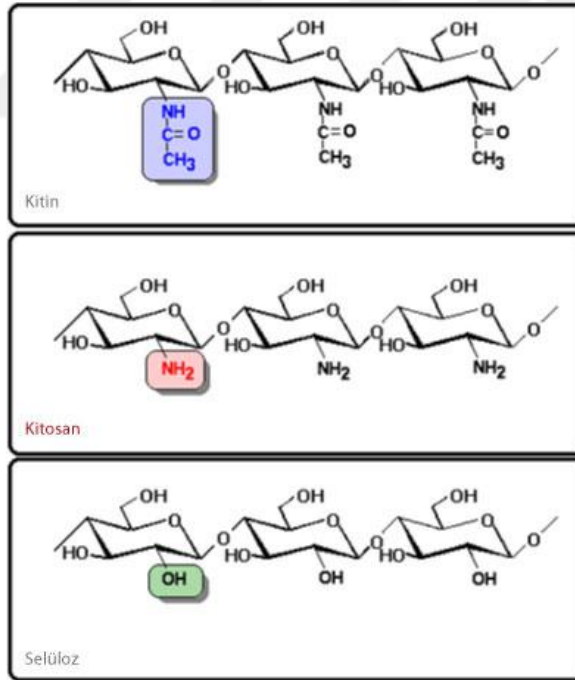
Kitin ve kitosan, 2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoz (GlcN) ve 2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukopiranoz (GlcNAc) monomerlerinin β -(1,4) bağları ile bağlanması sonucu oluşan lineer polisakkarittirlerdir. Kitin yüksek oranda 2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukopiranoz (GlcNAc) monomeri içerirken, kitosan ise esasen 2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoz (GlcN) monomeri içermektedir. (Roberts,1992; Muzaralli, 1973; Aiba, 1992)



Şekil 2.2 N-asetilglukozamin ve glukozamin monomerleri (Ahmed and Aljaeid 2016)



Şekil 2.3 Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı (Stamford et al., 2013)

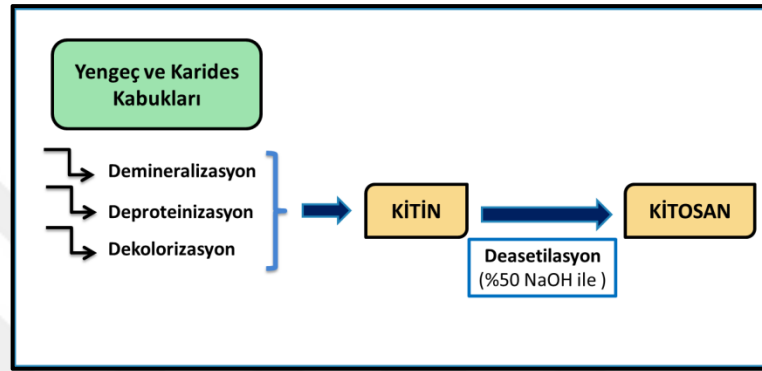


Şekil 2.4 a) Kitin b) Kitosan c) Selülozun yapısı (Herdman, 1993)

Kitin, yapısal olarak selüloza çok benzese de, selülozdan farklı özellikler göstermektedir (Şekil 2.4) C-2 pozisyonunda selülozda hidroksil grubu (-OH), kitinde asetamido grubu (-NHCOCH₃) ve kitinin en önemli türevi olan kitosanda ise amin grubu (-NH₂) bulunmaktadır. (Demir, 2009)

2.2. Kitin ve Kitosanın Üretimi

Kitin, karides ve yengeç kabukları ve bazı mantar türlerinin hücre duvarından deproteinasyon ve deminerilizasyonunu içeren birkaç işlemden geçirilmesiyle elde edilmektedir. Bu işlemler sırasında kitin protein, mineral ve pigmentlerden uzaklaştırılarak, kimyasal yollarla, farklı deasetilasyon derecelerinde saf olarak elde edilmektedir. Kitinin deasetilasyonu sonucu başlıca türevi olan kitosan elde edilmektedir.



Şekil 2.5 Kimyasal yolla kitin ve kitosan eldesi

Şekil 2.5’de kimyasal yollarla yengeç ve karides kabuklarından kitin eldesi yer almaktadır. Kitinin deproteinizasyonu için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, Ca(HSO₃)₂, Na₃PO₄ ve Na₂S gibi çeşitli kimyasal maddeler ile çalışılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda en uygun olan maddenin NaOH olduğu görülmüştür. Bu amaçla deasetilasyon işleminde 1M NaOH çözeltisi kullanılmaktadır. NaOH, kitinin kısmen deasetillenmesine ve biyopolimerin hidrolize olması sonucu molekül ağırlığının azalmasına neden olmaktadır. İşlem yerine getirildiği takdirde kitinin protein içeriği % 1 civarında kalmaktadır. Ayrıca, bazı proteolitik enzimler de (pepsin, papain, tripsin, ve proteaz gibi) protein uzaklaştırma amacıyla kullanılmaktadır.

Deproteinizasyon, aynı zamanda kitine belli bir kalite de kazandırmaktadır. Ardından deasetilasyon işlemi yapılmaktadır. Son olarak kitosan % 1’lik asetik asit çözeltisi ile ekstrakte edilip ardından filtre edilmekte, destile suda çöktürülüp kurutulmakta ve depolanmaktadır. (Demir, 2009)

2.3.Kitin ve Kitosanın Temel Özellikleri

Doğada bulunan selüloz, dekstrin, pektin, alginik asit, agar, agaroz ve karagenan gibi çoğu polisakkarit asidik ya da nötral yapıda olmasına rağmen kitin, lineer katyonik heteropolimerdir. Kitosanda kitinin türevi olduğundan katyonik yapıdadır. Bu biyopolimerler, farklı pH aralıklarında çözünme, film formu oluşturma, metal iyonlarını şelatlama gibi özelliklere sahiptirler. (Larry, 1998; Dutta, 2002; Mourya, 2008)

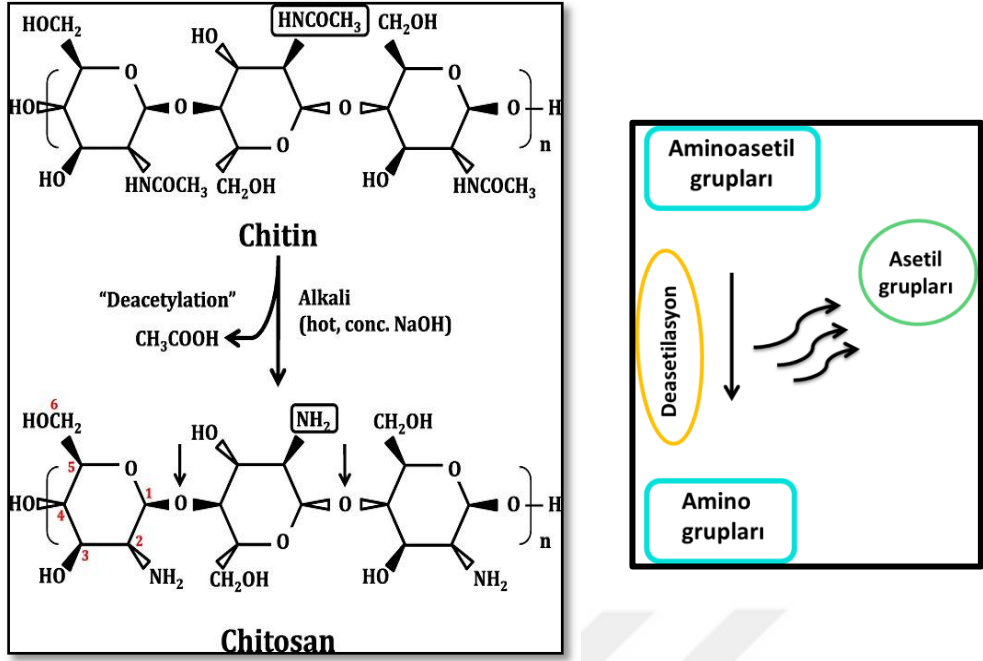
Kitin yüksek oranda hidrofobtur. Su ve birçok organik çözücüde çözünmeyen yapısal bir polisakkarittir. Kitin heksaflorizopropanol, heksafloraseton ve % 5 lityum klorür içeren dimetilasetamid çözeltilerinde çözünmektedir. Kitosan asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünmektedir.

Kitosanın azot içeriği desasetilasyona bağlı olarak, %5 ile %8 arasında değişmektedir. Kitosanın yapısındaki azot ise birincil alifatik amino gruplarında bulunmaktadır. Kitosan aminlerle Schiff baz ve N-asetilasyon reaksiyonlarını gerçekleştirebilmektedir. (Madhavan, 1992; Dunn et al.,1992; (Demir, 2007)

Kitosanın kitine göre iki önemli avantajı olduğu görülmektedir. Bunlardan birincisi kitini çözmek için son derece toksik özellikte çözümler kullanılmasına karşın kitosanın seyreltik asitlerde çözünmesi, ikincisi ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır. (Demir, 2007)

2.4.Kitosanın Yapısal Özellikleri

Kitosan farklı viskozite, molekül ağırlığı (50.000-2.000.000 Dalton) ve deasetilasyon derecelerine (%40-98) sahiptir. Deasetilasyon derecesi, deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glikozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi, kitinin kaynağına, izolasyon yöntemine, sodyum hidroksit ile işlem görme süresine, konsantrasyonuna ve işlem sırasındaki sıcaklığa bağlıdır. (Duman, 2004)



Şekil 2.6 Kitosanın deasetilasyonu (Raafat, and Sahl,2009)

Deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı polimerin biyolojik ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Genellikle ticari olarak kitosan düşük ve yüksek molekül ağırlığında kitosan olmak üzere gruplandırılmaktadır. Düşük molekül ağırlığındaki kitosan 20 kDa-190 kDa ve <75 deasetilasyon derecesi, yüksek molekül ağırlığındaki kitosan 190 kDa-375 kDa ve >75 deasetilasyon derecesi ile karakterize edilebilmektedir. (Dash, 2011)

Kitosanın özellikleri, işlem koşullarından büyük oranda etkilenmektedir, çünkü işlem koşulları deasetilasyon derecesini kontrol etmektedir. Deasetilasyon derecesi ise polimer zincirindeki serbest amino gruplarını kontrol etmektedir. Serbest amino grupları kitosana pozitif yük vermektedir. Amino ve hidroksil grupları kitosanı yüksek oranda reaktif bir polisakkarit haline getirmektedir. Kitosanın sahip olduğu bu pozitif yük ise negatif yüklü moleküller ile elektrostatik etkileşime girmesine olanak sağlamaktadır. (Lee et al., 2009)

Yüksek molekül ağırlığı ve dallanmamış düz yapısı kitosanı asidik ortamlarda mükemmel bir viskozite artırıcı madde yapmaktadır. Kitosan pseudoplastik davranış gösterir ve kayma hızının artması ile viskozite azalır. Kitosan konsantrasyonu arttıkça, ortam sıcaklığı azaldıkça veya kitosanın asetilasyon derecesi arttıkça kitosan çözeltisinin viskozitesi artar. Kitosan

çözeltilisinin hazırlandığı asit türüne bağlı olarak da viskozite değişmektedir. (Duman, 2004) Genel olarak kitin ve kitosanın özellikleri ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.1 Kitin ve kitosanın temel özellikleri (Pillai, 2009)

Özellik	Kitin	Kitosan
Molekül Ağırlığı	$(1-1.03) \times 10^6 - 2.5 \times 10^6$	$10^5 - 5 \times 10^3$
Deasetilasyon Derecesi	~ %10	% 60-90
Viskozite	-	200-2000
Nem İçeriği	-	6-7
Çözünürlük	DMAc-LiCl/TCA-MC	TCA-MC seyreltik asitleri

Her glikozamin grubu kitosan negatif yüzeylerle güçlü bir şekilde etkileşir. Bir çok metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedir. (Duman, 2004)

Kitin ve kitosanın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında, aynı zamanda biyolojik özellikleri de bu biyopolimerin kullanım alanlarını genişletmektedir. Özellikle tıp, eczacılık vb. alanlardaki kullanımlarında bu özellikler ön plana çıkmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi, deasetilasyon için kullanılan işlem koşulları da polimerin molekül ağırlığını ve deasetilasyon derecesini (DD) belirlemektedir. DD ve molekül ağırlığı, polimerin biyolojik ve kimyasal özelliğini büyük oranda etkilemektedir.

2.5.Kitosanın Kullanım Alanları

Kitin ve kitosanın en büyük avantajı yenilenebilir bir kaynak olması ve çevre dostu olan doğal bir biyopolimer olmasıdır. Bu özellikleri ile son yıllarda birçok farklı sektörde kullanım alanı bulmuştur. Çizelge 2.3’de kullanım alanları sunulmuştur.

Çizelge 2.2 Kitosanın kullanım alanları

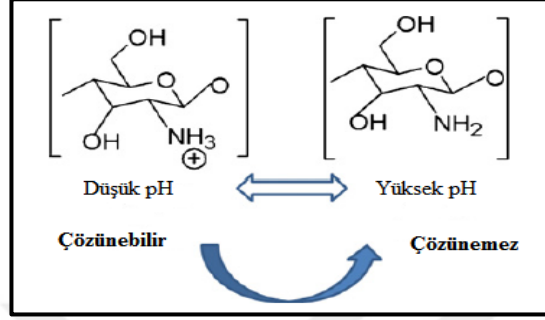
Su Arıtımı	Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon	Kozmetik	Saç şekillendirici, nemlendirici yapımında (nemlendirici kremlerde)
	Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı		Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi
Biyoteknoloji	Enzim immobilizasyonunda		Aftershave, deodorantlarda koku giderici madde
Ziraat	Bitki katkı maddesi	Medikal Alan	Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında
	Antimikrobiyal madde		Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde (yara tedavisini % 30 oranında hızlandırmaktadır)
	Bitki tohumu kaplanması		Yanık tedavisinde iyileştirme etkisi,
	Gübre yapımı, İnsektisid ve nematositlerde		Kanı pıhtılaştırıcı madde
Gıda Sektörü	Doğal kıvamlaştırıcı		Antikoagülant ve antitrombojenik materyaller (sülfatlanmış-kitin türevleri olarak)
	Yiyecek katkı maddesi		Kontakt lens yapımı
	Hipokolestrolemik madde (zayıflama maddesi)		İlaç salami
	Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi		

2.6.Kitosanın Çözünürlüğü

Kitosanın çözünürlük özelliği kimyasal modifikasyon, film ve lif oluşturma gibi özellikleri açısından çok önemlidir. Bilindiği gibi kitin ve kitosan saf suda çözünmemektedir. Kitin, ılıman koşullarda organik çözenler veya seyreltik asitlerde çözünebilmesini zorlaştıran molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını yapısında bulunduran yarı kristalin bir polimerdir. Çok sayıda çözümlenemeyen saptanmasına karşın, bunların pek çoğu toksik ve korozif özellik göstermektedir.

Kitosan ise kitinin aksine serbest amin gruplarının pH:6.5'un altında protonlanmasıyla seyreltik mineral ve organik asitlerde kolaylıkla çözünebilme, buna karşın H₂SO₄ gibi çift bazlı mineral asitlerde çözünmemektedir. Amino grupları nedeniyle, pH değişimi meydana geldiğinde kitosanın yapı ve özelliklerinin büyük oranda değiştiği görülmektedir. Kitosani çözmek için en fazla asetik asit ikincil olarak da formik asit kullanılmaktadır. (Hudson and Jeckins, 2001)

Düşük pH'da aminler protonlanmakta ve kitosan pozitif yük kazanmaktadır. Bu şekilde kitosan suda çözünebilir katyonik polielektrolit olmaktadır. Diğer yandan, 6'dan yüksek pH derecelerinde kitosanın amin gruplarının protonlanma derecesi düşmekte, polimer pozitif yüklerini kaybetmekte ve çözünmeyen forma geçmektedir. (Cho et al., 2000)

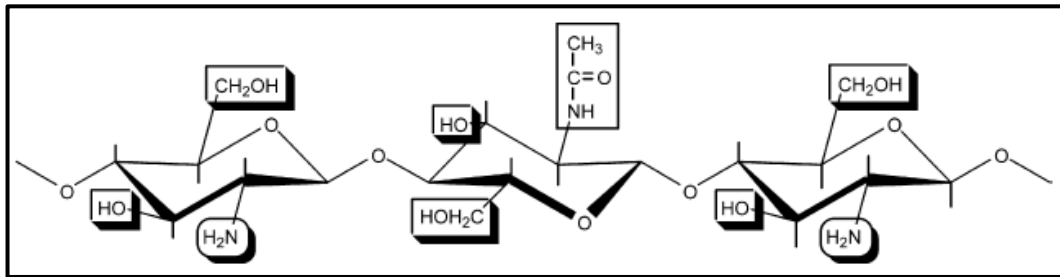


Şekil 2.7 pH'nın kitosanın çözünürlüğüne etkisi (Dash, 2011)

2.7. Kitosan ve Türevleri

Modifiye edilmemiş kitosanın etkisinin kısıtlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden, kitosanın türevleri kimyasal, biyolojik ve fonksiyonel avantajları sebebiyle modifiye edilmemiş haline göre önem kazanmıştır. Daha geniş bir pH aralığında daha iyi çözünürlük özelliği kazanma, polikasyonik yapıdan polianyonik yapıya dönüşebilme, nano yapıların kendiliğinden oluşabilmesi amacıyla türevler üretilmektedir. (Sarmiento et al., 2011)

Kitosan amino ve hidroksil grupları sayesinde kovalent ve iyonik modifikasyonlar için uygun bir yapıdadır. Bu kimyasal modifikasyonlar sayesinde, kitosanın mekanik ve biyolojik özelliklerinde değişiklikler elde edilebilmektedir. (Kim et al., 2008; Fouda, 2005)



Şekil 2.8 Kitosan ve kitinin potansiyel reaksiyon grupları (Pillai, 2009)

Kitosan türevleri literatüre bakıldığında ise, ağırlıklı olarak antimikrobiyal etkinlik sağlamada kullanıldığı görülmüştür. Bunlar;

- Kitosan Tuzları
- Kuarterner Kitosan Türevleri
- Karboksialkilenmiş Kitosan Türevleri
- Karbohidrat Bağlı Kitosan Türevleri
- Kitosan-Amino Asit Konjugatları
- Kitosan İyot Kompleksleri
- Kitosan-Dendrimer Hibrit
- Siklodekstrin Bağlı Kitosan

şeklinde gruplandırılabilir. (Demir vd.,2008)

Tekstil endüstrisinde, kitosan türevlerinin özellikleri suda çözünürlük ve antibakteriyel aktivite açısından büyük önem taşımaktadır. Modifiye edilmemiş halde kitosan katyonik özellik göstermektedir ve kimyasal maddelerle oluşturduğu güçlü kimyasal bağlar pH:6.5< sonra azalmaktadır. Suda çözünürlüğünün zayıf asidik ortamlarla sınırlı olması çoklu yıkamalarda sorun yaratmaktadır. Sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü arttırmak için kitosanın molekül ağırlığı ve viskozitesi azaltılmakta; antibakteriyel aktiviteyi geliştirme ise deasetilasyon derecesinin artırılmasıyla elde edilebilmektedir(Aly et al., 2010).

2.8.Kitosanın Antibakteriyel Etkinliği

Kitin ve kitosan, yosunlar, mantarlar, küfler ve bakteriler olmak üzere pek çok mikroorganizmaya karşı in vitro ve in vivo ortamda antimikrobiyal etkinliğe sahiptir. Ancak, bu antimikrobiyal aktivite kitosanın molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi, vb. gibi değişik faktörlerden etkilenmektedir.

Minimum inhibitör konsantrasyonu, belirli organizmalar için % 0.0018 ile % 1 aralığındaki konsantrasyon aralığıdır. Ortam pH'ı, kitosanın

polimerizyon derecesi, lipit veya protein gibi bileşiklerin ortamda bulunması gibi faktörlerden etkilenir.

Genellikle, kitosanın bakterisidal (bakteri öldürücü) ya da bakteriostatik (bakterilerin çoğalmasını engelleyici) özellik gösterdiği fakat aralarında çok önemli bir fark olmadığı düşünülmektedir. Son zamanlarda ise, kitosanın daha ziyade bakterisidal özellik gösterdiği belirtilmektedir.

Daha öncede belirtildiği gibi, kitosan C-2 pozisyonundaki glukozamin monomerlerinin asidik ortamda pozitif yüklenmesiyle kitinden daha iyi çözünebilirlik ve antibakteriyel etkinliğe sahiptir. Kitin, kitosan ve türevlerinin antimikrobiyal etkinliğine ilişkin çeşitli mekanizmalar ileri sürülmesine karşın, kesin bir bilgi ortaya konulamamıştır. (Rabea et al., 2003; Goy et al., 2009)

Birinci mekanizma, polikasyonik yapıya sahip olan kitosanın negatif yüklü komponentler (lipolisakkarit, mikroorganizmaların hücre zarındaki proteinler vs.) ile etkileşimi sayesinde mikroorganizmanın hücre zarının geçirgenliğini değiştirmektedir. Bu şekilde, yapısına besin alamayan mikroorganizma ölmektedir. İkinci mekanizma, kitosan hücre zarının yüzeyinde membran görevi görerek polimer tabakası şeklinde zarı kaplamakta ve mikroorganizmanın beslenmesini engellemektedir. Üçüncü mekanizma, düşük molekül ağırlığındaki kitosan mikroorganizmanın hücre yapısına girmekte ve burada DNA'ya bağlanmaktadır. Bu sayede, RNA ve protein sentezini engelleyerek, hücrenin yaşamsal faaliyetlerini engellemektedir. Son mekanizma ise, kitosan hücrenin elektronegatif yapıdaki maddeleri absorblamakta ve hücrenin fizyolojik etkinliğini engelleyerek hücrenin ölmesini sağlamaktadır (Helander et al. 2001; Zheng and Zhu, 2003; Liu et al., 2000; Liu et al., 2001)

Kitosanın antibakteriyel etkinliği üzerinde, kitosanın molekül ağırlığı (MW), deasetilasyon derecesi (DD), pH değeri ve sıcaklık etkilidir. Yapılan çalışmalar, molekül ağırlığı 10.000'den yüksek olan kitosanın daha iyi antibakteriyel etkinliğe sahip olduğunu ileri sürmektedir. pH derecesi de antibakteriyel etkinlik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. pH 5'te *E.coli* bakterisine karşı en iyi etkinlik gösterildiği belirtilmiştir. Deasetilasyon derecesinin artışı kitosanın amino grubu sayısını arttırdığından, daha yüksek

deasetilasyon derecesine sahip olacağından kitosan daha yüksek antibakteriyel etkinliğe sahiptir. (Zhigang, 2007)

Kitosanın antibakteriyel etkinliği, bakterileri hücrelerinin yüzey özellikleri ile de yakından ilgilidir. Bakteri yüzeyleri, yapısal olarak karmaşık, kimyasal olarak heterojendir ve yüzeyi küresel bir düzgünlük göstermemektedir. Pek çok bakteri kamçı benzeri çeşitli vücut uzantılarına sahiptir ve hatta bazıları hücre yüzeyini koruyan değişik polimerleri yapılarında bulundurmaktadır. Gram negatif ve gram pozitif bakterilerin de yüzeyleri birbirinden farklıdır. Gram negatif bakteriler, gram pozitif bakterilerden farklı olarak lipopolisakkarit içeren bir dış membrana sahiptir. Bu dış membran, makromoleküller ve hidrofobik bileşenler karşısında bariyer gibi davranmakta ve bu nedenle gram negatif bakteriler,

hidrofobik antibiyotiklere ve toksik ilaçlara karşı gram pozitif bakterilere göre nispeten daha fazla direnç göstermektedir (Hancock,1991; Kong et al., 2010)

Gram-negatif bakterileri, hidrofil yapıda, bakteri hücrelerini koruyan lipopolisakkarit (LPS) içeren dış membrana sahiptir. Bakterinin dış membranı makromoleküller ve hidrofob maddelere karşı bir bariyer görevi görmekte böylece Gram-negatif bakterilerin dışarıdan gelen maddelere karşı bir stabilite göstermektedir. Lipit bileşenleri ve LPS moleküllerinin iç kabuğu iki değerlikli katyonlar ile elektrostatik etkileşim sağlayan ve LPS tabakasının stabilitesini koruyan anyonik gruplara (fosfat, karboksil) sahiptir. Etilendiamin tetra asetik asit gibi şelatlama maddeleri ile bu katyonlar uzaklaştırılırsa LPS moleküllerinin serbest kalması ile birlikte bakterinin dış tabakası bozulur, bakteri hücresi zarar görür. (Helander et al.,1997; Kong et al., 2008)

Gram-pozitif ise hücre duvarlarında peptidoglikan (PG) ve teikoik asit (TA) bulundurmaktadır. TA'nın yapısındaki poli (gliserol fosfat) anyonlar hücre duvarının stabilitesini sağlamaktadır. Yani, Gram-negatif bakterilerinde LPS tabakasının üstlendiği görevi Gram-pozitif bakterilerinde TA yerine getirmektedir. TA, Gram-negatif bakterilerlerinin temel polianyonudur ve PG tabakası ile etkileşerek hücre duvarından geçiş yapabilmektedir. TA ve PG, peptidoglikan tabakanın N-asetilmuramitleri ile kovalant bağ yapabilirler ya da

glikolipitler aracılığıyla sitoplasmik tabakanın dış kısmına bağlanabilirler. (Hancock, 1991; Raafat et al., 2008)

Gram-negatif bakterilerin hücre yüzeyindeki negatif yük Gram-pozitif bakterilerinden daha fazla olduğu için, negatif bakterileri daha fazla kitosan absorbe edebilmektedir. Bu iki bakteri türü arasında farklılıklar olmasına rağmen, iki bakteri türü içinde antibakteriyel etkinliğin başlangıcı bakterinin hücre duvarındaki etkileşimler ile başlamaktadır. Kitosan ve kitosan türevlerini antibakteriyel basamakları;

- Kitosanın hücre duvarı tarafından absorpsiyonu
- Kitosanın bakterinin hücre duvarından difüzyonu
- Sitoplasmik membran tarafından absorpsiyon
- Sitoplasmik membranın bozulması
- Sitoplasmik membrandan besinlerin sızması
- Bakterinin ölümü şeklinde açıklanabilir. (Ikeda et al., 1984; Chung et al., 2004; Raafat et al., 2008)

İdeal bir antimikrobiyal polimerden; kolay ve ucuz bir şekilde sentezlenebilmesi, stabilitesini uzun süre koruyabilmesi, toksik olmaması, kısa bir sürede patojenik mikroorganizmalar ile etkileşime geçmesi gibi özellikleri taşınması beklenmektedir. Bu anlamda, kitosan medikal, gıda ve tekstil gibi insan sağlığı ile doğrudan etkileşimde olan alanlarda antimikrobiyal malzeme olarak kullanılmaktadır. (Kenawy et al., 2007)

Son yıllarda antimikrobiyal tekstil yüzeylerinin oluşturulmasında kitosan kullanımının gittikçe yaygınlaştığı görülmektedir. Özellikle doğal liflerin hidrofilik gözenekli yapıları ve nem taşıma özellikleri nedeniyle sentetik liflere göre mikrobiyal etkenlerden daha çok etkilenmektedir. (Ye et al., 2005) Bu nedenle özellikle doğal liflerden yapılan tekstil mamullerinin antimikrobiyal etkinliği daha fazla önem kazanmakla birlikte sentetik liflerde de kitosan kullanımı azımsanmamalıdır.

2.9.Kitosanın Tekstilde Kullanımı

Kitosanın tekstil sanayinde birçok amaç için kullanımı söz konusudur. Bunlar, antimikrobiyel özellik kazandırma, yünlü kumaşlarda çekmezlik sağlama, reaktif boyamada tuz miktarını azaltma, pamuklu kumaşın asit boyarmaddelerle boyanabilirlik kazanması, antistatik özellik kazandırma, deodorant maddesi olarak kullanılmaya başlanarak karşımıza çıkmaktadır.

Selülozun hidroksil grubu yerine kitosanda bulunan (+) yüklü amino grubu (-) yüklü mikroorganizma iyonlarını tutarak gelişmelerini engellemek için, kitosana antimikrobiyel etki kazandırmaktadır. Çok sayıda antimikrobiyel bitim işlemi maddeleri kuaterner amonyum grupları içermektedir ve kitosana bu grupların bağlanması sonucu antimikrobiyel aktivitesi artırılmaktadır (Olcay,2015).

Kitosan nano-kaplamalı antimikrobiyel kumaşların dayanıklı, düşük maliyetli ve çevredostu özellikte olduğu kanıtlanmıştır. Ancak bazı araştırmalar, nanoparçacıkları negatif bakteriyel hücre duvarına bağlamak için daha az pozitif yüke sahip olduğu için kitosan nanoparçacıklarının yığın kitosana kıyasla *S.aureus* üzerinde daha az inhibe edici etkisinin olduğunu göstermiştir. Bazı araştırmacılar ise kitosan nano parçacıklarının daha büyük yüzey alanı ve bakteri hücreleriyle boyut benzerliği sayesinde daha yüksek antibakteriyel etki sergilediğini ileri sürmüştür (Ali vd., 2011, Vellingiri vd., 2013, Hebeish vd., 2013).

Lim ve Hudson (2003) tarafından yapılan çalışmada kitosanın mikrop gelişimini önlediği gözlemlenmiştir. Antibakteriyel aktivite moleküler ağırlığı ve deasetilasyon derecesi tarafından etkilenebilmektedir. Antimikrobiyel mekanizma açık değildir fakat primeramin gruplarının negatif yüklü mikropların yüzeyindeki kalıntılarla etkileşim halinde olan pozitif yükler sağladığı kabul edilmektedir. Bu tür bir etkileşim hücre içi maddelerin sızıntısına neden olan hücre geçirgenliği ve hücre yüzeyinde büyük değişikliklere neden olmaktadır (Lim ve Hudson, 2003).

Antimikrobiyel etki konusunda kitosanın kullanıldığı öncelikli lif pamuk olmuştur. Pamuk lifleri üzerine yapılan ilk çalışma, antimikrobiyel etkinin bir

dizi mikroba karşı etkili olduğunu fakat terbiye işleminin dayanıklı olmadığını göstermiştir(Lim ve Hudson, 2003). Dayanıklılığı arttırmak için dimetiloldihidroksietilenüre (DMDHEU), sitrik asit, 1,2,3,4-bütantetrakarbonsilik asit (BTCA),glutarikdialdehit gibi kimyasallar kullanılarak kitosanın pamuğa çapraz bağlanması sağlanmaktadır (El-Tahlawy vd., 2005). Bu kimyasallar hidroksil grupları ile kitosanın pamuğa çapraz bağlanmasını sağlar. Pamuğun 50 üzeri yıkama dayanıklılığı ile antimikrobiyel aktiviteleri bazı çalışmalarda incelenmiştir Antibakteriyel aktivite 50 yıkamadan sonra %90 üzeri azalma seviyelerinde sürdürülmüştür. İşlenmiş yünün antimikrobiyel etkisi birçok çalışmada incelenmemesine rağmen kitosan boyutu değişmeyen bir polimer olarak yüne uygulanmaktadır (Onar ve Sariisik, 2004;Erra vd., 1999). Kitosanın kendine has antimikrobiyel aktivitesi göz önüne alındığında, çekmezlik davranışın ikili olarak antimikrobiyel fonksiyona neden olacağı öngörülmektedir. Yün lifi yüzeyinin hidrofobik ve reaktif olmayan doğası nedeniyle, kitosarla muamele ön işlemler(peroksit ile oksidasyon, proteaz sindirimi, plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu) içermektedir.

Kitosanın dayanıklı antimikrobiyel etki ve çekme direncine sahip olmasına rağmen bazı diğer fiziksel özelliklerle birlikte kumaş dokusunun olumsuz etkilenmesi de söz konusudur (Roberts ve Wood, 2001, Hsieh vd., 2004)

Kitosan, medikal tekstiller alanında önemli bir yere sahiptir. Japonya başta olmak üzere bir çok Asya ülkesinde 1960'lardan beri bu alanda çalışmalar devam etmektedir. Kitin ve kitosan ilaç ve gen aktarımı, yara iyileştirme ve doku mühendisliği gibi çeşitli biyomedikal uygulamalar için kolayca hidrojeller membranlar, nanolifler, mikro/nanopartiküller, ve süngerler olarak işlenebilmektedir.

Kitin ve kitosan, yara iyileşmesini hızlandırmada önemli rol oynamaktadır. Kitosan kanın pıhtılaşmasını önleyen heparin (- yüklü) ile polielektrolit kompleks oluşturma özelliği sayesinde yara iyileştirme üzerinde etkili olmaktadır. Oluşan biyopolimer temelli yapı ve beraberinde artan hücre büyüme faktörü sayesinde doku gelişimini desteklemektedir.(Olcay, 2015)

2.10. Kitosanın Formları

Kitosanın biyouyumlu, biyobozunur, iyi bir adhezyon ve sorpsiyon özelliğine sahip olması, birçok uygulama alanı için bu malzemeyi ilgi çekici hale getirmektedir. Kitosanın teknolojik yöntemlerle hidrojel, film gibi değişik formlara getirilebilmesi de bu artan ilginin sebeplerinden biridir. Kitosanın uygulama alanı göz önüne alınarak uygun fiziksel form seçilmektedir. (El-hefian et al., 2011)

2.10.1. Hidrojeller

Hidrojeller suda şişebilen üç boyutlu maddeler olarak tanımlanabilirler. Yapılarına büyük oranda su ve biyolojik akışkanları alabilmektedirler. Hidrojeller üç boyutlu yapılarını korumak için, hidrofilik polimer zincirleri hem kovalent bağlarla hem de elektrostatik, hidrofobik ya da Van der Waals gibi kovalent olmayan bağlar ile çapraz bağlanmaktadır. Kitosan hidrojelleri, kovalent, iyonik ve hidrojen bağları gibi çeşitli bağlarla oluşabilmektedir. pH, sıcaklık ve pH/sıcaklık hassasiyetine sahip hidrojeller üretilebilmektedir.

2.10.2. Film/Membranlar

Bilindiği gibi kitosan kolaylıkla film haline getirilebilmektedir, bu ise kitosanı kozmetik, kontakt lens, membran gibi uygulamalar için önemli bir malzeme haline getirmektedir.

2.10.3. Lifler

Kitosan antibakteriyel bitim işlemi maddesi olarak kullanılabilir gibi, doğrudan kitosan lifleri olarak da antibakteriyel etki sağlayabilmektedir. Örneğin, Crabyon® (kitosan ve viskon karışımı, TEC SERVICE) ve Chitopoly (kitosan ve polinozik lif karışımı (Fuji)) lifleri yapılarında kitosan içeren antibakteriyel liflerdir. Aynı zamanda kitosan lifler

halinde eğrilebilir fakat uygulamaları medikal kullanımlarda tıbbi gazlı bezler, dikişler ve sargılarla sınırlıdır.(Olçay,2015)

2.11. Nanokitosan

Kitosanın boyutu 0.1-10 mm arasında değişmektedir. Bu nedenle bu biyopolimeri endüstriyel uygulamalar için daha uygun hale getirmek için boyut küçültme çalışmaları yapılmaktadır. Çünkü boyutu küçültülen kitosanın adsorpsiyon kapasitesi, antimikrobiyal etki, ilaç salınım kapasitesi, antitümör etki ve biyodağılım vb. gibi özellikleri gelişmektedir. (Gökçe, 2008) Nanokitosan sentezi için farklı yöntemler kullanılmaktadır:

- Emülsiyon Çapraz Bağlama
- Çöktürme/Toplanma
- Sprey Kurutma
- Emülsiyon Damlacık Birleşme
- İyonik Jelleşme
- Ters Misel
- Eleme
- Emülsiyon-Çözgen Difüzyon yöntemleri kullanılmaktadır.

2.11.1.1. Emülsiyon çapraz bağlama yöntemi

Bu yöntem, kitosanın fonksiyonel amino grupları ile çapraz bağlayıcının uygun reaktif gruplarının çapraz bağlanması prensibine dayanmaktadır. Yağ fazda kitosan emülsiyonu, (water-in-oil) yağ fazda kitosanın sulu çözeltisinin emülsiyeye edilmesiyle hazırlanır. Uygun yüzey aktif madde sulu damlacıkların stabile edilmesi için kullanılır. Kararlı emülsiyon, damlacıkların katılaştırılması için uygun bir çapraz bağlayıcı kullanılarak çapraz bağlanır. Mikroküreler filtre edilir, alkol ile birkaç kez yıkanır ve kurutulur. Bu yöntemde, sulu damlacıkların

boyutunun kontrol edilmesiyle parçacık boyutu kontrol edilebilir. Son ürünün parçacık boyutu ise çapraz bağlayıcının derecesine bağlıdır. Bu yöntemin birkaç dezavantajı vardır. Sentezleme işlemlerinin zor olmasının yanı sıra aktif maddeler ile reaksiyona girebilen toksik çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır. Ayrıca, reaksiyona girmeyen çapraz bağlatıcıların tamamen uzaklaştırılmaması da bir diğer dezavantajdır.

2.11.1.2. Çöktürme / toplama yöntemi

Bu yöntem, kitosanın fizikokimyasal özelliğinin kullanılması prensibine dayanmaktadır. Bilindiği gibi, kitosan bazik ortamda çözünmez fakat bazik çözelti ile temas geçerse çöker ve toplanır. Kitosan çözeltisi toplanmış damlacıkların oluşumu için basınçlı hava düzeleri kullanarak sodyum hidroksit, NaOH-metanol yada etandiamin gibi alkali çözeltiye püskürtülür ve parçacıklar oluşur. Sıcak ve soğuk suyla parçacıklar ayrıştırılır ve saflaştırılır ardından filtreleme ve santrüjleme yapılır. Parçacık boyutunun kontrolü hava basıncındaki değişim ya da düze çapıyla sağlanır(Gökçe, 2008).

2.11.1.3. Sprey kurutma yöntemi

Sprey kurutma yöntemi toz, granül ya da aglomeratların üretiminde kullanılan ve iyi bilinen yöntemdir. Bu yöntem, sıcak hava akımıyla damlacıkların püskürtülerek kurutulması prensibine dayanır. Asetik asitte çözülerek hazırlanan kitosan çözeltisine ilave edilmek istenen kimyasal madde (ilaç, vb.) eklenir, kimyasal madde çözeltide çözünür ya da disperse edilir. Ardından bu çözeltiye uygun bir çapraz bağlayıcı eklenir. İstenen parçacık boyutunu elde edilebilmesi için düze çapı, püskürtme hızı ve basıncı, hava giriş kısmının sıcaklığı ve çapraz bağlayıcı miktarı gibi parametrelerin kontrol edilmesi gereklidir. Bu yöntem nanopartiküllerden ziyade mikropartiküllerin üretiminde kullanılmaktadır.

2.11.1.4. Emülsiyon damlacık birleştirme yöntemi

Tokumitsu tarafından geliştirilen bu yöntem hem emülsiyon çapraz bağlama hem de çöktürme/toplama yöntemlerinin kombinasyonudur. Kararlı

damlacıkların çapraz bağlanması yerine kitosan ve NaOH damlacıkları birleştirilerek çöktürme azaltılır. Birincisi sıvı parafin yağı ve kitosan, diğeri kitosan içeren NaOH çözeltisi olmak üzere iki ayrı emülsiyon hazırlanır. Emülsiyonlar yüksek hızda karıştırılır, bu şekilde her iki taraftaki damlacıklar rastgele çarpışır ve birleşir. Parçacıkların boyutu kitosanın deasetilasyon derecesinin azalması ile artar. Yüksek oranda deasetilasyon derecesine sahip bir kitosandan 452 nm boyutundan ilaç yüklü kitosan partikülleri üretilebilmektedir. Bu yöntemin verimliliği kitosanın serbest amino gruplarını bağlamak için kullanılan çapraz bağlayıcı olmaması durumunda kitosanın amino grupları arasındaki elektrostatik etkileşime bağlıdır.

2.11.1.5. İyonik Jelleşme Yöntemi

İyonik jelleşme yöntemi ile nanokitosanın sentezi ilk kez Calvo ve arkadaşları (1997) tarafından gerçekleştirilmiştir. Nanokitosan üretimi oldukça basit bir yöntem olması nedeniyle bir çok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Bu yöntem, kitosan partiküllerini hazırlamak için zıt yüklü makromoleküller arasındaki kompleksleşmenin kullanımına ve elektrostatik etkileşim ile kitosan ile çift taraflı fiziksel olarak bağlanan çapraz bağlayıcıların kullanımı prensibine dayanmaktadır. Örneğin, tripolifosfat (TPP) bir polianyondur ve elektrostatik kuvvetler ile katyonik kitosan ile etkileşime girebilmektedir. Öncelikle kitosan asetik asitte çözülür böylece kitosan katyonları elde edilir. Ardından polianyonik TPP çözeltisi kitosan çözeltisine sürekli karıştırma altında damla damla eklenir. Kitosanın katyonları ile TPP'nin anyonları arasındaki kompleksleşme kitosanın küresel formda iyonik olarak jelleşmesine neden olmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı düşük mekanik özelliklere sahip partiküllerin elde edilmesidir.

2.11.1.6. Ters misel yöntemi

Ters miseller, termodinamik olarak su, yağ ve yüzey aktif maddelerin kararlı sıvı karışımlarıdır. Homojen ve izotropiktirler. Konvansiyonel emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan nanopartiküller genellikle büyük (>200 nm) ve geniş bir boyut dağılımına sahiptirler. Dar boyut dağılımına sahip çok küçük polimerik nanopartiküller ters miseller kullanılarak üretilebilmektedir.

Ters misel damlacıklarının sulu çekirdeği bu partiküllerin üretiminde nanoreaktif olarak kullanılmaktadır. Ters misel damlacıkları genellikle 1-10 nm aralığındadır ve bu damlacıklar dar boyut aralığında hemen hemen hepsi aynı boyutta olacak şekilde dağılmaktadır. Bu ters misel sistemlerinin dinamik davranışları nanopartiküllere çok önemli özellikler sağlamaktadır. Hızlı dinamik denge bu damlacıkların boyut, polidispersite ve termodinamik kararlılığını sürdürmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde, ters miselleri hazırlamak için yüzey aktif madde organik çözümden çözünür. Ardından kitosanın sulu çözeltisi ters misel ortamına sürekli karıştırılarak eklenir. Yüzey aktif maddeler ortamdan saflaştırma ile uzaklaştırılır, nanoparçacıklar elde edilir.

2.11.1.7. Eleme yöntemi

Agnihotri ve arkadaşları(2004), tarafından kitosan mikropartiküllerini üretmek için geliştirilen yeni ve basit bir yöntemdir. Mikropartiküller yapışkan olmayan camsı hidrojellerin elde edilmesi için kitosanın çapraz bağlanması ardından elekten geçirilmesiyle hazırlanmaktadır. Önce kitosan % 4'lük asetik asitte çözünür, ardından gluteralehit eklenerek kitosan ile çapraz bağlanmasını sağlar ve ardından kalın jelimsi kütle oluşmaktadır. Mikropartikülleri oluşturmak için, yapışkan olmayan jel kütlesi uygun büyüklükte gözeneklere sahip elekten geçirilmektedir. Mikropartiküller reaksiyona girmeyen fazla gluteralehiti uzaklaştırmak için NaOH çözeltisi ile yıkanır, kurutulmaktadır.

2.11.1.8. Emülsiyon çözen difüzyon yöntemi

İlk olarak Niwa tarafından keşfedilen bu yöntem, organik çözen ile suyun kısmi karıştırılabilirlik özelliğine dayanmaktadır. Su/yağ emülsiyonu, stabilize maddesi içeren kitosan çözeltisine sürekli karıştırma ortamında organik fazda enjeksiyon yapılarak elde edilir, ardından yüksek basınçta homojenize edilir. Son olarak emülsiyon su ile seyreltilir. Polimerin çökmesi suyun içindeki organik çözgenin difüzyonu ile olmaktadır, bu difüzyon nanopartiküllerin oluşumunu sağlamaktadır. Bu yöntem, parçacıkların oluşumu sırasında organik çözen kullanımı gibi dezavantajlara sahiptir. (Gökçe, 2008; Tiyafoonchai 2003; Agnihotri et al., 2004; Dash et al., 2011)

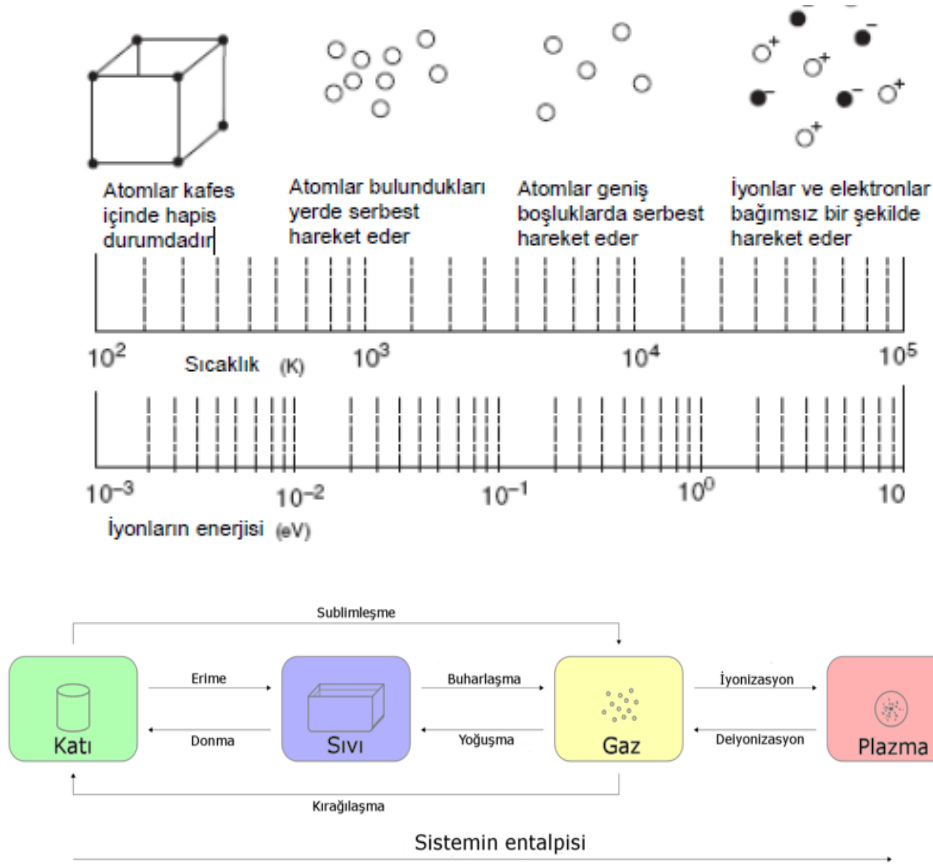


3. UYGULAMA YÖNTEMLERİ

3.1. Atmosferik Plazma Yöntemi

Yeni teknolojilerden birisi olan plazma teknolojisi, su gereksiniminin olmamasının yanı sıra, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, kısa işlem süresi, endüstriyel atığa sebep olmaması, tekstil materyalinin mekanik özelliklerine zarar vermemesi, işlemin sadece lif yüzeyinde etkili olması ve enerji tasarrufu sağlaması gibi avantajlar sağlamaktadır. Bunun yanısıra elde edilen modifikasyonların sonucu olarak, lif yüzeyinin kimyasal reaktivitesi, lifler arasındaki kohezyon, hidrofillik, boyanabilirlik, lif yüzeyinin kaplamalara ve matrislere adhezyonu artmaktadır. Lif yüzeyi temizlenmekte, kullanılan kimyasallar daha iyi nüfuz edebilmekte, mikro ve nano liflerin filtrasyon kapasitelerinde artma meydana gelmektedir. Kullanılan monomerlerin, bileşiklerin özelliğine göre; antimikrobiyellik, su, yağ, kir, kan iticilik, güç tutuşurluk, gibi yeni fonksiyonlar kazandırılırken, mamulün temel özellikleri değişmeden kalmaktadır.

Maddenin dördüncü hali olan plazmada radikaller, elektronlar, iyonlar, nötr atomlar, uyarılmış parçacıklar, UV ışınları bulunmaktadır. Herhangi bir yüzey, plazmaya maruz kaldığında bu türler tarafından bombardımana uğramaktadır. Bombardıman sonucu yüzeyde bazı bağlar kopmakta ve buharlaşan bazı türler plazma atmosferine katılmakta ve plazmanın kimyasal bileşimini etkilemektedir. Plazma içindeki türlerin meydana getirdiği etkileşimlere temelde iyon bombardımanı, UV radyasyonu, elektron bombardımanı, radikallerin etkileşimi ve nötr türlerin bombardımanı olarak sınıflandırabilmektedir (Karahana vd., 2007)



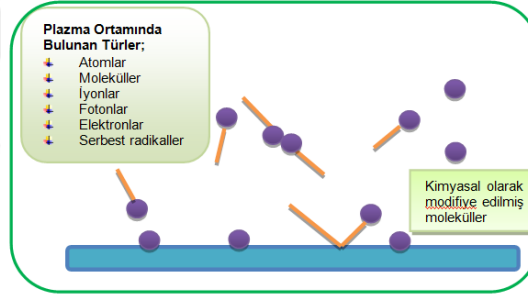
Şekil 3.1 Maddenin Halleri

Plazma, sıcaklığına göre sıcak veya soğuk; basıncına göre atmosferik veya vakum plazma olarak adlandırılabilir. Sıcak plazmada, elektronlar oldukça yüksek sıcaklığa sahip olup, tamamen veya bölgesel termodinamik bir denge söz konusu iken, soğuk plazma düşük sıcaklıklarda meydana gelmekte olup, termodinamik bir denge söz konusu değildir.

Plazmalar üretim yöntemlerine göre sınıflandırılabilir gibi, plazması elde edilen gazın sıcaklığına, basıncına, parçacık yoğunluğuna ve iyonlaşma derecelerine göre de sınıflandırılabilir. Basınca göre yapılan sınıflandırmada plazmalar vakum ve atmosferik olarak ikiye ayrılmaktadır. Her iki plazma da temizleme, aşılama, fonksiyonelleştirme gibi yüzey modifikasyonlarının elde edilmesinde kullanılabilir. Her iki işlem sonunda elde edilen modifikasyon etkinliği uyarılmış türlerin enerjisine bağlı olarak değişmektedir. Enerji ve substratla reaksiyona giren türlerin yoğunluğu dışında bu iki işlem arasında fark oluşturan diğer bir faktör deşarj sıcaklığıdır.

Bu etken kimyasal değişimlerin yanında ısı-termal değişimlerin oluşmasına neden olabilmektedir (Köse, 2010).

Vakum plazma, işlem kontrollü, kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir. En önemli dezavantajı pahalı olması, işlem görecekt materyal özelliklerinin cihaza bağımlı olması ve işlemin kesikli olmasıdır. Kapalı sistemlerde yarı sürekli çalışabilen donanımlar olsa da çok fazla yer kaplamakta, kapasitesi sınırlı olmakta ve ekonomik açıdan birçok uygulama için kullanılamamaktadır (Kral 1973; Gril 1993; Canup 2000; Nehra et al.,2005). Vakum plazmanın dezavantajlarından kaçınmak için son yıllarda cazip bir işlem haline gelen atmosferik plazma; atmosferik koşullar altında meydana gelen bir plazma çeşididir. Atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmadan ve açık en sürekli bir şekilde çalışabilmesidir. Yapılan çalışmalar yeni donanımların geliştirilmesi ve bu donanımların endüstriyel uygulanabilirliğinin sağlanması şeklindedir(Karahan,2007)



Şekil 3.2 Plazma Ortamında Oluşan Türler

3.1.1. Atmosferik Plazma Yönteminin Tekstilde Kullanımı

Günümüzde, tıp, elektronik, biyomedikal, malzeme, aşındırma veya sertleştirme teknolojisi, uzay sanayisinde, iletişim teknolojisi, arıtma sistemleri, otomotiv ve tekstil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Tekstil sanayinde klasik işlemler maliyeti artıran, çevre ve insan sağlığını tehdit eden ve en önemlisi dikkatli çalışılmadığında lifin temel özelliklerini bozma riski olan yöntemlerdir. Plazma yöntemi bu açıdan su gereksinimi olmaması, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, kısa işlem süresi, endüstriyel atığa sebep olmaması, materyalin mekanik özelliklerine zarar vermemesi, işlemin sadece lif yüzeyinde etkili olması ve enerji tasarrufu

sağlaması nedeniyle büyük avantaj sağlamaktadır (Verschuren and Kiekens; 2005).

Plazma işlemi sonrası meydana gelen modifikasyonlar yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlanma şeklinde meydana gelebilmektedir. Böylece lif yüzeyinin kimyasal reaktivitesi, lifler arasındaki kohezyon, hidrofilitik, boyanabilirlik, lif yüzeyinin kaplamalara ve matrislere adhezyonu artmaktadır. Kullanılan monomerlerin özelliğine göre; güç tutuşurluk, antimikrobiyellik, su, yağ, kir iticilik gibi yeni fonksiyonlar kazandırılırken mamulün temel özellikleri değişmeden kalmaktadır. Tüm bu avantajları nedeniyle plazma teknolojisi, birçok endüstri dalında olduğu gibi tekstil endüstrisinde de giderek artan oranda kullanılmaktadır.

3.1.2. Atmosferik Plazma Yönteminin Avantajları

Plazma işlemi ile yapılan yüzey modifikasyonlarının pek çok avantajı vardır. Bunlardan en önemlileri plazma işlemlerinin susuz ortamda gerçekleşmesi ve enerji tasarrufu sağlamasıdır. Plazma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin de konvansiyonel yöntemlerin aksine çok az olması, işlem sonrası yok denecek kadar az çevresel atık oluşturmasını sağlar (Kutlu, 2008). Plazma işlemlerinin bir diğer avantajı da modifikasyon veya fonksiyonelleştirme işlemlerinin malzemenin üst atomik katmanlarında en fazla 100Å derinliğe kadar gerçekleştirmesidir. Böylece yüzeyin özelliklerini değiştirirken ham maddeden gelen olumlu özellikler ile mekanik özellikleri etkilemez ve kullanılan malzemenin karakteristik özelliklerine zarar vermez (Poll et al., 2001).

3.2. Sol jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, ilk olarak, rastlantı sonucu 1846 yılında Ebelman tarafından keşfedilmiş, fakat o dönemlerde pek fazla ilgi görmemiştir. 1939 yılında SiO₂ ile film hazırlanabileceğini ortaya koyan Geffcken, önemli bir adım atmıştır. 1953 yılından sonra ise sol-jel yöntemi yaygınlaşmaya başlamıştır.

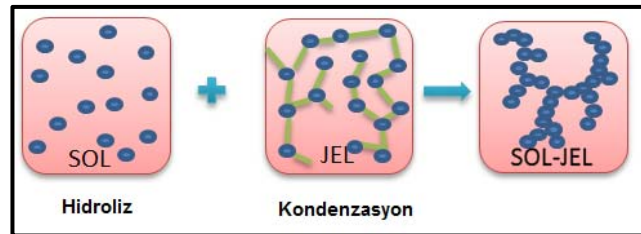
Sol-jel kelime anlamıyla, çözünme-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılmışı olarak kullanılmaktadır. Sol-jel kimyasında, Sol; Sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Katı

maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak durursa bu sisteme sol denilmektedir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmemektedir (Ghosh, 2006; Çelebioğlu vd., 2009).

Gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklere kolloid denmektedir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir. Kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeklere jel denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır (Çelebioğlu vd., 2009).

Sol jel tekniği, ultra-ince ya da küre formundaki tozlar, ince film kaplamalar, seramik lifler, mikro-gözenekli inorganik zarlar, tek parçalı ya da son derece gözenekli arojeller gibi çok çeşitli formlarda seramik ve cam malzemelerin hazırlanmasına olanak sağlayan kimyasal bir yöntemdir (Topel, 2014). Sol jel kimyasında, sol, sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonunu ifade etmektedir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi, yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmemektedir (Ghosh, 2006; Çelebioğlu vd., 2009).

Bu yöntem bir çözeltide (sol) bulunan metal alkoksitlerin hidrolizi ve zamanla polimerleşerek jel oluşturması şeklinde özetlenebilmektedir (Ghosh, 2006). Sol-jel yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmektedir.

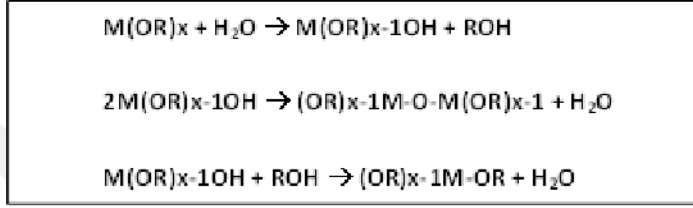


Şekil 3.3 Sol-jel Sürecinin Şematik Gösterimi

Sol-jel yöntemi, sıvı başlatıcıların hidrolizine ve kolloidal sol maddenin oluşmasına dayanmaktadır. Başlatıcılar, genel olarak organik silikat veya titan, zirkonyum veya vanadyum esaslı maddelerdir. İlk adımda sıvı halde herhangi bir

madde homojen bir şekilde çözelti veya süspansiyon olarak hazırlanmakta ve jelleştirme yapıldıktan sonra bu madde katılaştıran matris içerisine fiziksel olarak bağlanmaktadır (Ghosh, 2006; Arık vd., 2008; Xie et al., 2009).

Basit bir sol-jel reaksiyonu, asit veya baz katalizörlüğünde su ve çözgen (çoğunlukla alkol) ile metal alkoksitin karıştırılmasıyla başlamaktadır (Schramm et al., 2004). Genellikle hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları eş zamanlı meydana gelmektedir (Gupta and Kumar, 2008). Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarının kinetiği, aşağıdaki denklemler yardımıyla ifade edilmektedir.

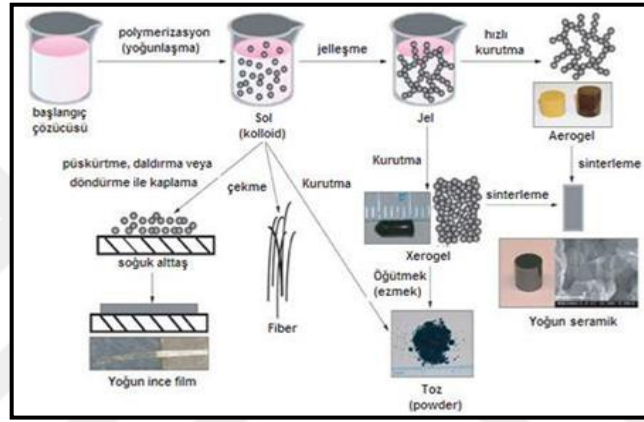


Burada M, metal cinslerini (Ti, Si, Al, Zr, vs.) ve R, alkil gruplarını (metil, butil, etil vs.) göstermektedir. Bu reaksiyonlar, çözeltide bir oksit iskeleti oluşturmaktadır. Atmosfere veya ısıya maruz bırakıldığında, çözelti jelleşmekte ve stabil hale gelmektedir (Mahltig et al., 2007; Ghosh, 2006).

Sol-jel işlemi sayesinde ağ oluşturan başlatıcı sol ile organik bileşenler kombine edilerek, iyi optik, mekanik, ısıl ve kimyasal stabilite gibi üstün özelliklere sahip organik-inorganik hibrit materyaller elde edilebilmektedir. Organik-inorganik hibrit materyallerinde, inorganik mineral, organik bileşenin matrisinin içinde toplanmakta ve organik fazla inorganik faz arasında H bağları ve kovalent bağlar oluşmaktadır (Hou and Chen, 2010).

Metal oksid nanosolü içeren bir çözelti ile tekstil materyallerinin muamelesinde; nanopartiküller oldukça yüksek yüzey-hacim oranı nedeniyle kondenzasyon ve agregasyon ile 3-boyutlu ağ yapısı kazanır ve ilk aşamada, tekstil materyali yüzeyinde çözücü içeren lyojel tabakası oluşur. İkinci aşamada, bu lyojel tabakası kaplamadan çözücüyü uzaklaştırmak için kurutma ve ısıl işlem görür. Son aşamada ise; çözücü molekülleri bulunmayan ve gözenekli bir yapıya sahip olan kserojel tabakası elde edilir. Tekstil materyallerinin kaplanmasında kullanılan, hidroliz ve kurutma koşulları; kaplama tabakalarının yoğunluğunu, gözenekliliğini, mekanik özelliklerini ve kırılmaların kritik

kalınlığını belirler. Asidik hidrolize uğrayan nanosoller, daha yoğun bir tabaka yapısı ve zayıf kuvvetlerle çapraz bağlanan kondenzasyon ürünleri verirler. Bazik hidrolize uğrayan nanosoller ise, daha büyük gözenekler ile partikül agregatları oluştururlar. Kaplama işlemi sonrasında yapılan ısıl muamele, iyi yapışma ve tekstil materyali üzerinde dayanıklı kaplama elde edilmesini sağlar. Yıkamaya dayanım ve mekanik özellikler tavlama sıcaklığının ve süresinin artırılması ile geliştirilir. Bununla birlikte, çoğu tekstil materyalleri için ısıl işlem sıcaklığı 180°C 'den daha yüksek olamaz, olursa ısıl parçalanma gerçekleşir.(Mete,2013)



Şekil 3.4 Sol Jel Yöntemiyle Edilen Ürünler (Şahin, 2011)

3.2.1. Sol-jel yönteminin tekstil sanayinde kullanımı

Sol-jel teknolojisi tekstil sanayinde; fotokromik, elektrokromik ve termokromik tekstil yüzeylerinin üretiminde, haslıkların geliştirilmesinde, bariyer, filtrasyon, adsorpsiyon ve seçici-geçirgenlik özelliklerinin modifikasyonunda, aşınma dayanımı, buruşmazlık, UV-koruyuculuk ve güç tutuşurluk özelliklerinin iyileştirilmesinde, süperhidrofob (kendi kendini temizleyen) ve antibakteriyel kumaşların üretiminde, tekstil atık sularındaki boyarmaddelerin fotokatalitik olarak renksizleştirilmesinde ve atık maddelerin parçalanmasında kullanım potansiyeline sahiptir. Sol-jel yönteminin tekstil sanayinde kullanımına ilişkin çeşitli çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Mahltig et al., 2005; Karatay vd., 2006; Cireli ve Onar; 2006; Cireli vd., 2006;

Çelik ve Ertürk, 2006; Onar vd., 2007; Cireli et al., 2007; Çelebioğlu vd., 2009; Pagliaro et al., 2009).



Şekil 3.5 Sol Jel Kaplamalar İle Tekstil Materyaline Kazandırılan Bazı Fonksiyonel Özellikler

Tekstil bitim işlemlerinde emdirme ve çektirme yöntemlerinde kullanılan konvansiyonel kaplama cihazlarında oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında bu kaplamalar hazırlanabilmektedir. Ayrıca daldırma-kaplama veya püskürtme gibi yöntemler ile de bu çözeltiler uygulanabilmektedir (Mete, 2013). Sol jel yöntemiyle, nano boyutta kaplanan filmlerle tekstil materyaline pek çok özellik tek bir proses ile kazandırılabilen ve böylece ilave fonksiyonel özellikler verilerek çok yönlü bir tekstil materyalinin üretimi sağlanabilmektedir. Sol jel teknolojisi tekstil sanayinde fotokromik, elektrokromik ve termokromik tekstil yüzeylerinin üretiminde, haslıkların geliştirilmesinde, bariyer, filtrasyon, adsorpsiyon ve seçici-geçirgenlik özelliklerinin modifikasyonunda, aşınma dayanımı, buruşmazlık, UV-koruyuculuk ve güç tutuşurluk özelliklerinin iyileştirilmesinde, süperhidrofob (kendi kendini temizleyen) ve antibakteriyel kumaşların üretiminde, tekstil atık sularındaki boyarmaddelerin fotokatalitik olarak renksizleştirilmesinde ve atık maddelerin parçalanmasında kullanım potansiyeline sahiptir (Mahltig et al., 2005; Karatay vd., 2006; Cireli ve Onar; 2006; Çelik ve Ertürk, 2006; Onar vd., 2007; Cireli et al., 2007; Çelebioğlu vd., 2009).

3.2.2. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Sol jel yöntemiyle düşük sıcaklıklarda çalışılabilmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelebilecek değişikliklerin kontrol altında tutulabilmesi sağlanmaktadır. Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşme moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından

sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir. Çalışma için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir. Organik çözeltiler kullanılabilir. Düşük sıcaklık uygulaması ile organik moleküller ya da boyarmaddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerler elde edilebilmektedir. Sol yapıların viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır. (Arık,2013)

3.2.2.2. Sol-jel yönteminin dezavantajları

Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büzülme veya çatlama meydana gelebilmektedir. Oksit ağında çok fazla miktarda gözenek bulunmakta ve bunlar kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmektedir. İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılması zor olmaktadır. Başlatıcı maddeler oldukça pahalı olabilmektedir (Arık vd., 2008; Arık,2013).



4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Daoud ve Xin (2004) titandioksit esaslı sol jel yöntemiyle elde edilen çözeltiyi ince film kaplama şeklinde pamuklu kumaşlara uygulamıştır. Kaplamanın fotokatalitik aktivitesi, antibakteriyel özellikleri aracılığıyla incelenmiştir. Kaplanan kumaşa, bakterilerin neredeyse tamamı yok olurken işlem görmemiş kumaşa bakteriler üremeye devam etmiştir. SEM analizlerinde, yaklaşık 20 nm çapında TiO₂ partiküllerinin olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda kaplanmış kumaşların UV koruyucu etkisi üzerinde de iyi etkiler elde edilmiştir.

Cireli vd. (2006) çalışmalarında plazma modifiye edilmiş polipropilen ve pamuklu kumaşları düşük sıcaklıkta karbon kserojelle üretilmiş sol jel çözeltileriyle kaplanmıştır. Gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılmasında adsorban olarak yaygın kullanım alanına sahip aktif karbon bileşenleri kullanmıştır. Çalışma sonucunda plazma yöntemiyle oksijen kullanılarak kumaş yüzeyindeki oksijen miktarı artırılmış ve uçucu organik bileşenlerden (VOC) arındırılıp nefes alabilen kumaş elde etmişlerdir.

Demir (2007), kitosan biyopolimerini tek başına ve farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcılar ile farklı fiksaj koşullarında antimikrobiyal etkinlik ve yıkama dayanımı açısından incelemiştir. Kitosan biyopolimeri ile *E. Coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı iyi bir antimikrobiyal etki elde edilmiştir. Ayrıca, DMDHEU ve kitosan kombinasyonunun çoklu yıkamalara karşı, tek başına kitosan kullanımına kıyasla çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. 160°C diksaj sıcaklığında yıkamaya karşı diğer sıcaklıklara kıyasla dah iyi sonuç vermiştir.

Karahan vd. (2008), çalışmalarında hava ve argon gazları ile plazma yönteminin yüzey modifikasyonu etkisi üzerine çalışmıştır. Pamuklu kumaşların etilendiamin ve trietilentetramin bileşikleri ile aşılandığı bu çalışmada, normal şartlarda asit boyarmaddeleri ile boyanamayan pamuklu kumaşlar boyanabilir hale gelmiş ve renk haslıkları açısından da değerlendirilmiştir.

Ali et al. (2010), çalışmalarında kitosan nano parçacıkları pamuklu kumaşlara çok tabakalı kaplama tekniği ile uygulamış ve kumaşları antibakteriyel etkinlikleri açısından değerlendirmiştir. kitosan nano parçacıkları iyonik jelleşme yöntemine göre hazırlanarak karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Gouda and Hebeish (2010), nanokitosan parçacıklarını iyonik jelleşme yöntemine göre, bakır oksit-kitosan nanokompozitini (CuO/Kitosan nanokompozit) sulu çözelti ile hazırlamıştır. Parçacık boyutları kitosan nano parçacıklarının 10 nm, CuO/Kitosan nanokompozitin 20 nm olarak tespit edilmiştir. Antibakteriyel açıdan değerlendirildiğinde işlemsiz, kitosan nano parçacıkları ve CuO/Bakır nanokompoziti ile işlem gören pamuklu kumaşların *S. Aureus* ve *E.Coli* bakterisine karşı antibakteriyel etkinlik gösterdiği saptanmıştır.

Viju ve arkadaşları (2011), çalışmalarında farklı konsantrasyonda hazırladıkları kitosan çözeltilerini örme yapıdaki ipekli kumaşların dikiş yapılarına uygulamışlardır. Sürtünme katsayısı, çekme ve dikiş özelliklerini ve antibakteriyel etkinliğinin incelemiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde kitosanın ipek liflerinin yüzeyini homojen şekilde kapladığı görülmüştür. Antibakteriyel aktivite ise kitosan konsantrasyonu arttıkça attığı belirtilmiştir.

Arık ve arkadaşları (2011), çalışmalarında sol-jel yöntemini kullanarak farklı oranlarda kitosan/titandioksit, kitosan/silisyumdioksit bileşiklerini pamuklu kumaşa uygulamışlardır. Kitosan/titandioksit çözeltilerinin kombinasyonu ile hazırlanan kaplamaları, titandioksit veya kitosan uygulanmış numunelerden daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Aynı zamanda, kitosan/silisyumdioksitin de kombinasyonunun aynı şekilde kitosan veya silisyumdioksit uygulanmasına göre daha etkili olduğu saptanmıştır. Yıkama işleminden sonra, kombine edilen kaplamalar daha iyi sonuçları verdiği belirtilmiştir.

Sophonvachiraporn ve arkadaşları (2011), hidrofobik PET esaslı dokuma kumaşların yüzeyini hidrofil hale getirmek için dielektrik bariyer deşarj plazma işlemi(DBD) uygulamışlardır. Oksijen içeren polar grupların artmasıyla kumaş hidrofil hale gelmiştir. Kitosan çözeltisi hazırlamışlardır. Polietilentereftalat esaslı dokuma kumaşların kitosan ile kaplanmasında,

sıcaklık, kitosan konsantrasyonu ve kitosanın deasetilasyon adımı sayısının etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın hiçbir etkisinin olmadığı, % 2 kitosanın (w/v) en fazla kaplama yaptığı ve üç kez yapılan deasetilasyonun kitosanın stabilitesini sağlamada en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. PET dokuma kumaşların *E. Coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı iyi bir antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür.

Onar vd. (2011) çalışmalarında pamuklu kumaşlara sol jel yöntemiyle su ve yağ itici, güç tutuşur özellik elde etmeyi amaçlamıştır. Bu amaçla organik olarak modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş silanlar ile ticari su ve yağ iticilik maddeleri ve güç tutuşur özellikteki ticari ürünlerini kullanarak istenen özelliklerde pamuklu kumaş üretmişlerdir. Kumaşlar yıkama işlemlerinden sonra su ve yağ iticilik özelliklerini korumaya devam etmiş ancak güç tutuşur özelliğini kaybetmiştir..

Bhat et al. (2011) yaptıkları çalışmada lifler üzerinde plazma yönteminin etkisini incelemişlerdir. Pamuklu kumaşlar üzerinde yapılan analizlerde plazma işlemi ile yüksek su itici özellikte hidrofob karakterde yüzeyler elde etmişlerdir. Aynı zamanda pamuklu kumaşların reaktif ve doğa boyalar kullanıldığında boyanma davranışlarını incelemiş ve geliştiği sonucunu almışlardır.

Teli ve arkadaşları (2012), kitosan sentezlemişler ve sentezlenen kitosanın FTIR analizi yapılarak, molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi ve azot içeriğini incelemişlerdir. Elde edilen kitosanın düşük molekül ağırlığında kitosan olduğu, azot içeriği ve deasetilasyon derecesinin ticari kitosana yakın olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen kitosan bambu esaslı rejenere selüloz liflerine akrilik asit kullanılarak aşılama reaksiyonu ile uygulanmıştır. SEM analizinden lifin yüzeyinde homojenkaplama elde edildiği görülmüştür.

Periolatto ve arkadaşları (2012), çalışmalarında kitosan/2-hidroksi-2-metilfenilpropan-1-bir (fotoinhibitör) bileşiğini pamuk ve ipek kumaşlara uygulamışlardır. Kaplama süresi ve sıcaklıkları değiştirilerek farklı denemeler yapılmış, bu şekilde bileşiklerin lif tarafından alınma verimliliğini incelemişlerdir. İpek lifleriyle hazırlanmış numunelerin verimliliğinin % 100'e yakın olduğu belirlenmiştir. İpek lifinin yapısında bulunan aromatik amino asitlerden dolayı UV ışık saçılımının pamuk liflerinden daha fazla olduğu

belirtilmiştir. Non-iyonik ve iyonik esaslı deterjanlarla 5 yıkama yapılmıştır. Non-iyonik deterjanla yıkanan pamuk ve ipek liflerinin daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. *E.coli* bakterisine karşı ipek vepamuklu kumaşlarda daha iyi bir yıkama dayanımı elde edilmiştir.

Farouk et al. (2012) Sol jel yöntemi ile üretilmiş inorganik-organik hibrit polimerlerin antibakteriyel etkisini kitosan-ZnO nanopartiküller ile gram negatif ve gram pozitif bakterilerine karşı incelenmiştir. 3 farklı molekül ağırlığında kitosan, sol jel bazlı inorganik-organik hibrit polimerler pamuk (%100) ve pamuk /poliester (%65/35) kumaşa uygulanmıştır. Bu çalışmada farklı molekül ağırlıklarındaki kitosan ZnO nanopartiküllerinin antibakteriyel aktiviteleri kitosanın molekül ağırlığı artışı ile doğru orantılı olarak arttığı ifade edilmektedir.

Hebeish et al. (2013), nanokitosan parçacıklarını potasyum persülfatı katalizör olarak kullanarak farklı konsantrasyonda kitosan ve metakrilik asit ile sentezlemişlerdir. İnorganik-organik yapıda bir madde olan (GPTMS) çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak pamuklu kumaşlara uygulamışlardır. Nanokitosan konsantrasyonunun artması ile antimikrobiyal aktivitenin arttığı saptanmıştır.

Vellingiri et al. (2013), nanokitosan partiküllerin sentezlemiş ve % 100 pamuk, viskon ve poliester kumaşlara applike etmişlerdir. Elde edilen partiküllerin 5-180 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Antimikrobiyal etkinlik testine bakıldığında pamuklu kumaşların yıkama dayanımının viskoz ve poliester liflerine göre daha iyi olduğu, *S. Aureus* ve *E. Coli* bakterilerine karşı daha iyi etkinlik gösterdiği ve 50 yıkamadan sonra bile antimikrobiyal etkinliğin devam ettiği görülmüştür. Nanokitosanla yapılan bu antimikrobiyal kaplamanın çevre dostu, ucuz ve stabil olduğu yapılan çevre testleri ile kanıtlanmıştır.

Chattopadhyay et al. (2013), kitosan ve penta TPP kullanarak iyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezlemiştir. SEM görüntülerinden kitosanın pamuk liflerini film gibi kapladığı ve nanokitosanın ise pamuk lifleri üzerinde daha farklı morfoloji sergilediği ve oldukça üniform bir film oluşturduğu gözlemlenmiştir. Kitosana göre nanokitosanın özellikle parçacık

boyutu küçüldükçe pamuk liflerinin mukavemetini arttırdığı, kopma esnasındaki uzamayı azalttığı belirlenmiştir. Antimikrobiyal teste bakıldığında ise nanokitosanın antimikrobiyal aktiviteyi kitosana göre daha fazla arttırdığı, özellikle gümüş-nanokitosan kombinasyonlarının en iyi sonuçları verdiği belirtilmiştir.

Kolarova et al. (2013) çalışmalarında pamuk liflerine argon gazı ile plazma yöntemi uygulamışlardır. Plazma işlemlili kumaşlar üzerinde yüzey aşınması, yüzey morfolojisinin değişmesi ve liflerin genişlemesine sebep olmuştur. Bunu yanında plazma modifiye edilmiş liflerin yüzeyinde su absorblama özelliğinin azaldığı görülmüştür.

Montarsolo et al. (2013), Pamuk ve poliester kumaşların yüzeylerinde sol jel tekniği kullanılarak su itici özellik oluşturulmuştur. Sol jel kaplamanın pamuk ve poliester kumaşların yüzeylerine olan adhesyonu, aşınma direncini ve yıkama haslığını geliştirmek için plazma ön işlemi kullanılmıştır. Plazma yüzey aktivasyonu ile kalama adhezyonu geliştirilmiş ve aşınma ve yıkama testleri başarılı olmuştur.

Vasiljevic et al. (2013), çalışmalarında selüloz liflerinin yüzey modifikasyonu için atmosferik plazma ve ardından emdirme yöntemiyle sol jel kaplama yaparak su ve yağ itici özellikte kumaş eldesi için sol jel yönteminde başlatıcı olarak organik ve inorganik hibrit floroalkil fonksiyonel siloksan (FAS) kullanarak pamuklu kumaşlarda lotus etkisine sahip kumaş yüzeyi elde etmişlerdir.

Gaffer ve arkadaşları (2013), sülfodiamin boyarmaddeleri sentezlemiş ve sentezlenen boyarmadde ile kitosanı homojenize ettikten sonra emdirme yöntemine göre pamuklu kumaşlara uygulamışlardır. Sülfodiamin/kitosan ile işlem gören pamuklu kumaşların SEM görüntülerinden kaplamanın düzgün ve homojen olduğu belirlenmiştir. Gram pozitif bakterilerine karşı Gram negatif bakterilerinden daha fazla antibakteriyel etkinlik elde edilmiştir.

Zhou ve arkadaşları(2014), kitosanın pamuklu kumaş üzerinde homojen kaplanmasını sağlamak için azot gazı ile plazma işlemi uygulanmıştır. Kitosan kaplı kumaş üzerinde azot içeren gruplara klor uygulanarak, sodyum hipoklorit klorlama ile antimikrobiyal hale getirilmiştir. Böylece antimikrobiyal özellik ve şarj yeteneği araştırılmıştır.

Mana and Kan (2014) çalışmalarında boyama işlemi öncesi oksijen plazma işlemi uygulanmış pamuklu kumaşlar üzerinde daha iyi renk kalitesi elde edilmesi üzerine çalışmışlardır. Aynı zamanda pamuklu kumaşlarda pigment uygulamalarının performansında sürtünmeye karşı renk haslıklarını geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır.

Abbasipoul et al. (2014), pamuk liflerinin yapısal özelliklerinden faydalanarak en başarılı yara örtüsü olan pamuklu gazlı bez üzerine çalışmışlardır. Konvansiyonel pamuklu gazlı beze kitosan/Ag/ZnO nanokompozitlerini uygulayarak modern yara örtüsü elde etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda kitosan/Ag/ZnO nanokompoziti ile kaplanmış pamuklu gazlı bezde kurutma süresi (%78), ve su emiliminde (%38) artış olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında antibakteriyel etkide %96 oranında sağlanmıştır.

Onar vd. (2015) çalışmalarında pamuklu kumaşların su ve yağ itici özelliğini geliştirmek için sol jel yöntemini kullanmışlardır. Yöntemin uygulanmasında nanosoller kumaşlar üzerinde konvansiyonel emdirme ve kurutma yöntemi kullanılarak uygulanmıştır.

Boukhriss et al. (2015), çalışmalarında pamuk, poliester, poliamid kumaşların yüzeyinde sol jel yöntemini uygulayarak silika bazlı hibrit kaplama ile liflerin su iticilik, termal dayanım ve mekanik özelliklerinin geliştirmişlerdir.

Kaliyamoorthi and Thangavelu (2015), çalışmalarında pamuk/poliamid 6.6 karışımı kumaşlarının boyama koşulları üzerine bir çalışma yapmışlardır. 50:50 pamuk/poliamid 6.6 bir kumaş için boyama işlemi bir veya iki boyarmadde ve bir veya iki banyoda gerçekleşmektedir. Atmosferik plazma ve nanokitosan ön işleminin boyanma yeteneği, haslıklar ve fizikokimyasal

özellikler üzerindeki etkisinin geliştirildiği görülmüştür. %0.3 kitosan nanopartükülle işlem gören pamuk/naylon numunesi yüksek K/S değeri, yıkama ve sürtünme haslığına sahip olmaktadır. Bu iyi haslık özelliklerine sahip ve çevre dostu olan bütünleşik boyama yöntemi yeni bir metot olarak sunulmaktadır.

Naebe ve arkadaşları(2016), helyumun veya helyum/oksijen karışımli atmosferik basınçli plazma uygulamasının kitosanın pamuklu kumaş üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Kumaşlar, bir kitosan dolgu işleminden önce plazma ile muamele edilmiştir. Pamuklu kumaşın antimikrobiyal aktivitesi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, plazma ön işleminin, fiziksel bağ ile pamuk yüzeyine kitosan adsorpsiyonunu geliştirdiğini ve kimyasal bağlanma etkileşimlerinin zayıf olduğunu göstermektedir. Plazma işlemi, lifleri fiziksel olarak değiştirmiş ve lifler üzerine dağıtılan kitosanın yüzey enerjisini ve kalınlığını arttırmıştır. XPS tarafından değerlendirildiğinde, helyum oksijen plazması, kitosan ve oksitlenmiş selüloz lifi arasındaki bağlanmayı geliştirebilmektedir.



5. MATERYAL – YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan Kumaşlar

Denemelerde, %100 pamuk şeker kasarlı bezayağı dokuma kumaş ve %100 ham yün interlok örme kumaş kullanılmıştır.

Tez kapsamında kullanılan dokuma ve örme kumaşların birim alan başına kütlesi (gramaj) sırasıyla ISO 3801 ve TSE 12127'ye göre, birim uzunluktaki iplik sayısı (sıklık) TS 250 EN 1049-2 standardına göre belirlenmiştir. (TS 250 EN 1049-2, 1996; TS EN 12127, 1999; ISO 3801, 1977;). Dokuma kumaşları oluşturan iplik numarası TSE 255'e, örme kumaşların iplik doğrusal yoğunluğu ise TS EN 14970 standardına göre belirlenmiştir (TS EN 14970, 2006; ISO 7211-5, 1984).

Çizelge 5.1 Denemelerde kullanılan kumaşların özellikleri

Kumaş	Gramaj	Sıklık	İplik Numarası
Dokuma Pamuk	150 g/m ²	Atkı: 20 tel/cm	Atkı: 20 Ne
		Çözü: 28 tel/cm	Çözü: 20 Ne
Örme Yün	251 g/m ²	----	45 Nm

5.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin listesi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde	Özellikleri ve Üretici firma
Orta molekül ağırlıklı kitosan (MMW)	Molekül Ağırlığı: 200.000 Deasetilasyon Derecesi: %85,5 Sigma Aldrich
Sodyum tripolifosfat (TPP)	Sigma Aldrich
D (+) Trehaloz dihidrat	Fluka (%99,5)
Asetik Asit (CH ₃ COOH)	% 100 (Merck)
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	% 96 (Merck)
Tetraetilortosilikat (TEOS) [Si(OC ₂ H ₅) ₄]	%98 (Aldrich)
Hidroklorik Asit (HCl)	% 37 (Carlo Erba)
Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄)	Merck
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃)	Merck

5.1.3.Boyarmaddeler

Denemelerde kullanılan boyarmaddelerin listesi Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Denemelerde kullanılan boyarmaddeler

Boyarmadde	C.I. No.	Firma
Telon Rot FRL (K.A.O.)	Acid Blue 324	Dystar
Telon Blau AFN (O.K.A.B.)	Acid Blue 264	Dystar
Supranol Rot BL 01 (Z.A.B.)	Acid Rot 260	Dystar

5.1.4.Bakteriler

Denemelerde, gram pozitif ve gram negatif olmak üzere iki tip bakteri kullanılmıştır. Kullanılan bakterilerin listesi Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Antibakteriyel analiz için kullanılan bakteriler

Bakteriler	Kodu
<i>Staphylococcus Aureus</i> (Gram Pozitif)	ATCC 6538
<i>Klebsiella Pneumoniae</i> (Gram Negatif)	ATCC 4352

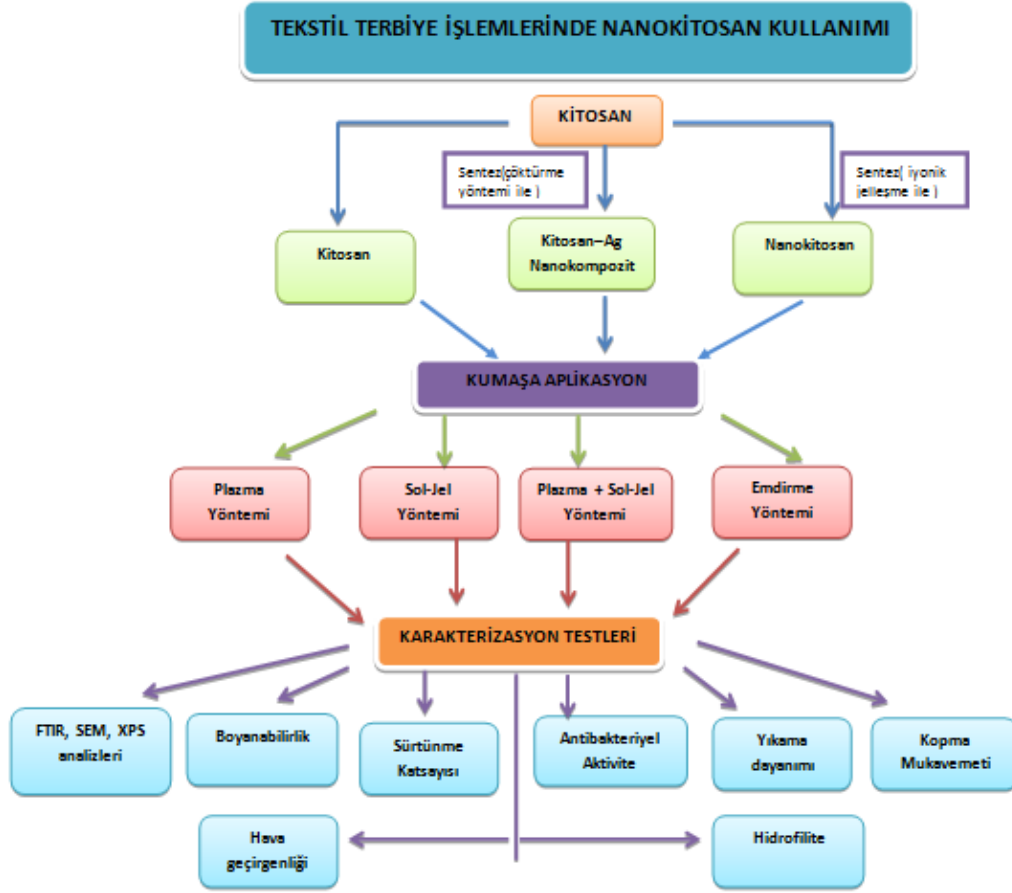
5.1.5. Kullanılan Cihazlar ve Makineler

Denemelerde kullanılan cihaz ve makinelerin listesi Çizelge 5.5'te görülmektedir.

Çizelge 5.5 Kullanılan cihaz ve makineler

Cihaz Adı	Marka
Atmosferik Plazma Cihazı	-
pH Metre	J.P. Selectra
Terazi	Shimadzu, Libror AE6-220
Boyama cihazı	Termal
Magnetik Karıştırıcı	Ika-Combimag-RCO
Fulard	Rapid
Gergefli Kurutucu	ATAÇ GK 40
Ultrasonik Homojenizatör	Hielscher –UP400S
Crockmeter	AATCC Atlas
ATR-FTIR	Perkin Elmer Spectrum 100
Spektrofotometre	HunterLab Ultra Scan PRO
Işık Haslığı Test Cihazı	SDL Atlas, Ci4000
Kopma Mukavemeti Test Cihazı	Zwick Z010
Taramalı Elektron Mikroskobu	Quanta 250FEG
X-Işını Fotoelektron Spektrometresi	Thermo Scientific K-Alpha
Linitest	Atlas
Hava Geçirgenliği test cihazı	FX 3300
Mukavemet Cihazı	Lloyd
Sürtünme Katsayısı test cihazı	Frictorq

5.2.Yöntem

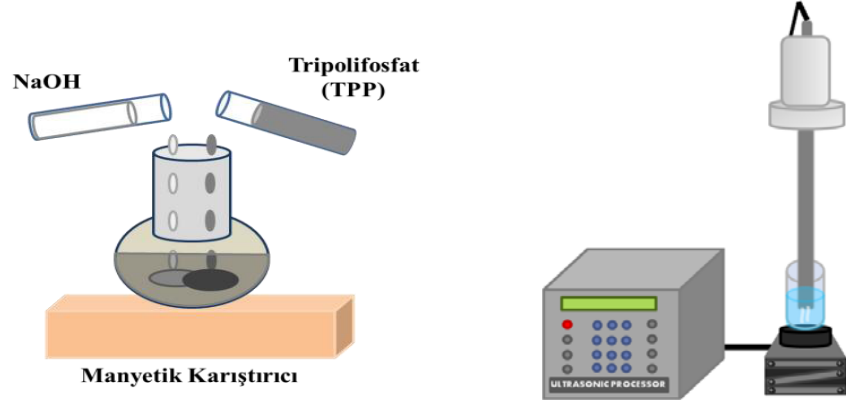


5.2.1. Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi

Nanokitosan sentezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ile yapılan multidisipliner çalışma sonucunda iyonik jelleşme yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.

Kitosan nanoparçacıkları (KNp) iyonik jelleşme yöntemine göre kitosan çözeltisi üzerine sodyum tripolifosfat (TPP) çözeltisinin eklenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde; % 1 (v/v) asetik asit içeren 350 ml asetik asit çözeltisinde % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 (w/v) olacak şekilde kitosan eklenir ve bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanır. Oluşan kitosan çözeltisinin pH değeri 10 M NaOH çözeltisi ile 4.6 değerine ayarlanır. Kitosan nanoparçacık oluşumu için 0.5 mg/ml derişimindeki 140 ml TPP çözeltisi karıştırılmakta olan kitosan çözeltisine damla damla eklenir. TPP

eklenmesi ile birlikte KNp kendiliğinden oluşur. Hazırlanan nanoparçacık süspansiyonu yarım saat karıştırılmaya devam edilir (Gökçe, 2008).

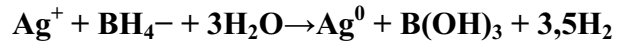


Şekil 5.1 İyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan eldesi

5.2.2. Kitosan-Gümüş Nanoparçacıklarının Sentezi

İyonik jelleşme yöntemine sentezlenen nanokitosan partiküllerine gümüş yüklenerek gümüş yüklü nanokitosan partikülleri sentezlenmiştir.

Gümüş nanoparçacıkları (AgNp), gümüş nitrat (AgNO₃) tuzunun sulu ortamda güçlü bir indirgeyici olan sodyum bor hidrür (NaBH₄) yardımı ile indirgenmesi sonucu sentezlenmiştir. Nanoparçacık sentezi sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli konuların başında, oluşan AgNp'nin kararlılığı gelmektedir. Gümüş nanoparçacıkları oda sıcaklığında gerçekleştirilen aşağıdaki tepkime doğrultusunda farklı derişimlerde AgNO₃ içeren çözeltiye NaBH₄ çözeltisinin yavaşça damlatılması sonucu sentezlenmektedir (Song vd. 2009).



Üretilen nanoparçacıkların yüzey enerjileri çok yüksek olduğundan sulu ortamda aglomerasyon eğilimi oldukça sık rastlanan bir durumdur. Tepkime ortamına bir kararlaştırıcı (stabilizatör) ilave edilerek aglomerasyonun önüne geçmek mümkündür. Eklenen stabilizatör nanoparçacıklarının yüzeyini kapladığı için parçacıklar arası etkileşim azaltılmış olur. Böylece, sentez süresince aglomerasyon önlenmiş olur (Badawy vd. 2010). AgNp aglomerasyonunu önlemek için sentez ortamına kararlaştırıcı olarak kitosan

eklenmiştir. Ortama eklenen kitosan derişimi değiştirilerek kararlaştırıcı derişiminin nanoparçacık oluşumuna etkisi incelenmiştir. AgNp sentezi kısaca aşağıdaki gibidir:

Kütlece % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 (w/v) kitosan içeren 300 ml çözeltiye (% 1 v/v asetik asit) en uygun derişimde (1.25 mM) AgNO₃ eklenir ve manyetik karıştırıcı yardımıyla çözelti karıştırılır. 5 dk karışma işlemi sonrasında 20 ml NaBH₄ çözeltisi damla damla kitosan-gümüş çözeltisine eklenir. NaBH₄ ilavesi ile AgNp kendiliğinden oluşmaya başlar. Hazırlanan nanoparçacık süspansiyonu en az 30 dk karıştırılmakta ve homojen hale getirilmektedir.

5.2.3. Kitosan, Nanokitosan ve Gümüş Yüklü Nanokitosanın Kumaşlara Uygulanması

Tez kapsamında yapılan denemelerde, nano ve makro boyuttaki kitosan partikülleri ile kitosan gümüş nanoparçacıkları klasik emdirme yöntemine göre emdirilmiştir. Ardından kitosan ve kitosan nanoparçacıkları alternatif ekolojik yöntemler olan plazma ve sol jel teknolojisi ile de kumaşlara uygulanmış ve sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

5.2.3.1. Nanokitosan ve Uygulanması

İyonik jelleşme yöntemine göre hazırlanan nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partikülleri kumaşa uygulanmadan önce çözelti içinde homojen halde dağıtılmaları amacıyla ultrasonik homojenizatör cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla, saf su içerisinde bulunan nanokitosan partikülleri ultrasonik prob ile 20 dk. muamele edildikten sonra tekstil yüzeylerine uygulanmıştır. % 0,05, % 0,1 ve % 0,2'lik konsantrasyonda hazırlanan nanokitosan çözeltileri ile AF= %80 olacak şekilde emdirilen kumaşlar, 80°C'de 5 dk. kurutulmuş ve ardından 130°C'de fikse edilmiştir.

5.2.3.2. Kitosan Çözeltisinin Hazırlanması ve Uygulanması

Pamuk ve yün kumaşlar, oda sıcaklığında % 1 asetik asit (CH₃COOH) içerisinde çözülerek hazırlanan % 0,05, % 0,1 ve % 0,2'lik konsantrasyondaki

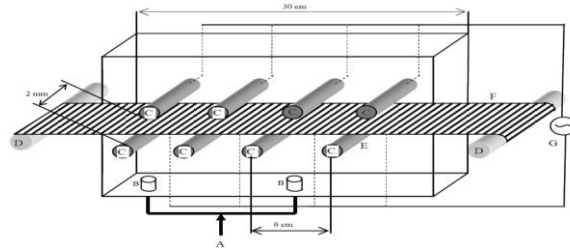
kitosan çözeltileri ile AF= %80 olacak şekilde emdirilmiş, 80°C’de 5 dk. kurutulmuş ve 130°C’de fikse edilmiştir.

5.2.4. Atmosferik Plazma Yöntemi

Yapılan denemelerde kullanılan laboratuvar tipi atmosferik plazma cihazı; alternatif akım altında çalışan dielektrik bariyer desarj (DBD) plazma cihazı olup Tübitak-TAM 2004-07 numaralı proje kapsamında tasarlanıp üretimi tamamlanmıştır.

Cihaz, plazma ünitesi ve kontrol panelinden oluşmaktadır. Kabin, işlem sırasında plazma içinde bulunan türlerin etrafa yayılmasını önlemektedir. Polikarbonat malzemeden yapılan ve kapalı bir hazne şeklinde olan plazma ünitesinin sağ ve sol yanlarında kumaş giriş-çıkış kısımları bulunmaktadır. Plazma ünitesinde, birbirlerinden 40 mm aralıkla yerleşmiş bulunan 17 mm çapında 4 elektrot çifti yer almaktadır. Elektrot çiftlerindeki elektrotlardan biri dielektrik materyal (quartz) ile kaplanarak daha homojen bir plazma ortamının elde edilebilmesi amacıyla kapasitör görevi görmektedir. Kumaşlar elektrot çiftleri arasından geçerken plazma ortamına maruz kalmaktadır. Plazma ünitesindeki elektrot çiftlerinin aktif olma durumu ve gücü, kumaşın elektrotlar arasından akış hızı kontrol paneli ile ayarlanmaktadır. Farklı güçlerde ve farklı kumaş akış hızları ile çalışmak mümkündür.

Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi atmosferik plazma cihazının şematik görüntüsü Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 Atmosferik plazma cihazının şematik görüntüsü (*)

*A: Proses gazı, B: Gaz girişi, C: Elektrotlar, D: Kumaş sarma mekanizması, E: Kuartz, F: Kumaş, G ve H: Elektriksel akım

İşlem gazı olarak argon gazı (% 99,99 saflıkta) ve hava kullanılarak 150 Watt basınç altına çalışılmıştır.

Plazma işleminin yün liflerine uygulanmasıyla lif yüzeyinde meydana gelen modifikasyon sonucunda; -OH, C=O, -COOH gibi hidrofil gruplar artmakta, sistin bağları sisteik aside dönüşmekte, endokütikula ve hücre zar kompleksi modifiye olmakta, yağ asitlerinin kovalent bağlarla bağlandığı F tabakası olarak bilinen tabakada bulunan kovalent bağlarla bağlanmış yağ asitleri ve epikutikula (10–30 A°) kısmen parçalanmaktadır. Bu sayede, plazma işlemi yün liflerinin çekmezlilik ve hidrofilite, kopma mukavemeti/uzaması, boyanabilirlik özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır (Şahan, 2013).

Kumaşlar atmosferik plazma yönteminin optimizasyonu için 150 Watt güç altında 20, 40 ve 60 saniye işleme tabi tutulmuştur. Numunelerin plazmaya maruz kalma süreleri, 20 saniye sonunda 5 pasaj, 40 saniye sonunda 10 pasaj ve 60 saniye sonunda 15 pasaj elektrotlar arası geçişe karşılık gelmektedir.

5.2.5. Sol jel yöntemi

Sol jel çözeltisi hazırlamak için çözücü olarak etanol, saf su ve asidik hidroliz için pH ayarlama amacıyla 0,01 N HCl çözeltisi kullanılmıştır.

TEOS (Tetra etil ortosilikat) ve Etanol (CH₃CH₂OH) Çizelge 5.6'da belirtilen miktarlarda eklenerek 5-10 dakika karıştırılmakta, ardından su ve 0.01 N HCl eklenerek karışım 20 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmektedir. Elde edilen çözelti kumaşlara, oda sıcaklığında emdirme yöntemiyle uygulanmaktadır.

Çizelge 5.6 Sol Jel Yönteminde Kullanılan Reçete Bileşimi

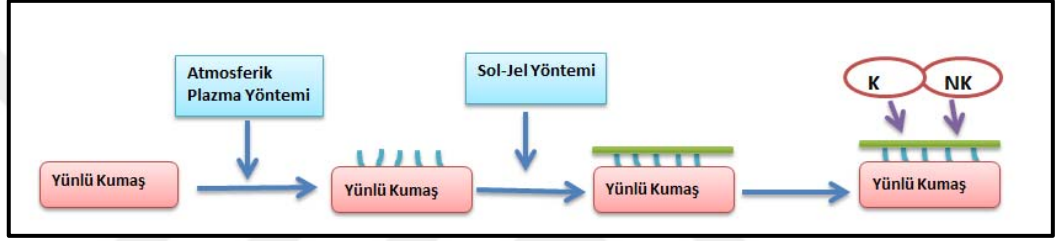
Sol-jel Çözeltisi Kimyasalları	Miktar (ml)
TEOS	15
Etanol	50
0,01 N HCl	10
Distile su	32

5.2.5.1. Emdirme, Kurutma ve Fiksaj İşlemi

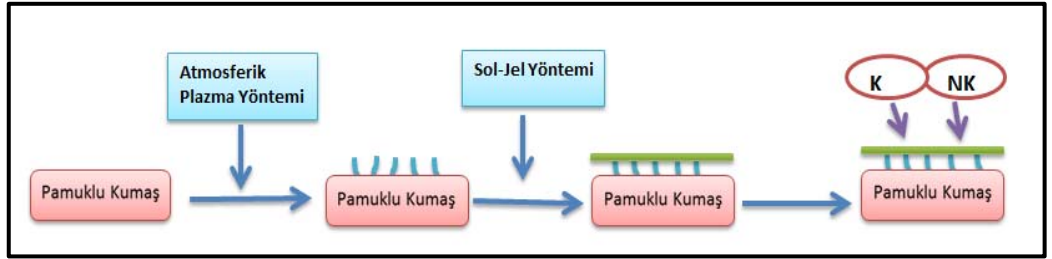
Kumaşlar, sol jel çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonra AF % 80 olacak şekilde emdirilmiştir. Ardından 80°C’de 5 dakika süreyle kurutulmuş ve 130 °C’de 3 dakika fikse edilmiştir.

5.2.6 Kombine Yöntemler

Kitosan ve nanokitosanın plazma ve sol jel yönteminin tek başına uygulanması sonrası, en iyi sonucu veren işlem koşulları belirlenmiştir. Ardından plazma+sol jel kombinasyonu şeklinde kumaşa uygulanmıştır.



Şekil 5.3 Yünlü kumaşlarda plazma ve sol jel kombinasyonu uygulanmasına ilişkin şematik gösterim

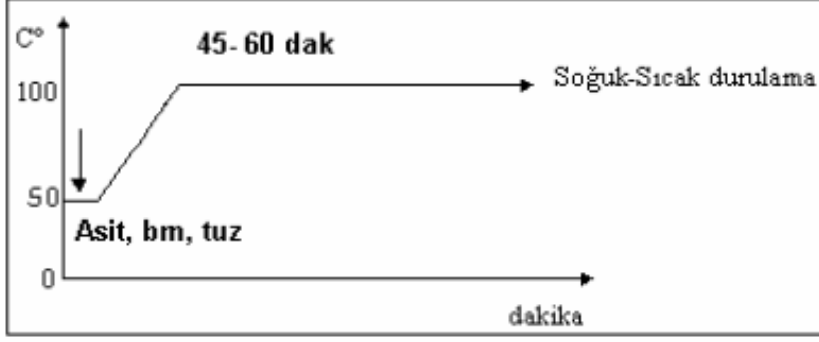


Şekil 5.4 Pamuklu kumaşlarda plazma ve sol jel kombinasyonu uygulanmasına ilişkin şematik gösterim

5.2.7. Boyama işlemleri

5.2.7.1. Asit boyarmaddeler ile boyama

Boyamalar zayıf, orta ve kuvvetli asidik ortamda % 2 boyarmadde ve % 10 Na₂SO₄ kullanılarak Şekil 5.5’deki grafiğe göre yapılmıştır. Boyama sonrası taşar, sıcak ve soğuk durulamalar yapılmıştır.



Şekil 5.5 Asit boyarmaddeleriyle boyama grafiği

Kullanılan asit boyarmaddelerinin ticari isimleri ve pH aralıkları Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Kullanılan asidik boyarmaddeler ve pH aralıkları

Boyarmadde Adı	pH Aralığı
Telon Rot FRL	pH 2-3
Telon Blau AFN	pH 4.5-5
Supranol Rot BL 01	pH 5.5-6

Boyama işlemi sonrası yapılan ard işlem uygulaması aşağıdaki şekildedir.



5.3. Karakterizasyon Analizleri

5.3.1. Nanokitosan Partiküllerinin Karakterizasyon Analizleri

Kitosan nano partiküllerinin oluşumuna kitosan/TPP oranı (w/w), ortam pH'ı, kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi gibi parametrelerin etki ettiği belirtilmiştir (Zhang et al., 2004; Gan et al., 2005) Tez kapsamında orta molekül ağırlığında kitosan kullanılmış olup nanokitosanın parçacık

büyükülüğü üzerinde ortam pH'ı ve kitosan/TPP oranının etkisi incelenmiştir. Çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle partiküllerin özellikleri incelenmiştir.

5.3.1.1. Dinamik Işık Saçılması (DLS) analizi

Nanokitosan parçacıklarının büyüklük dağılımlarını belirlemek üzere Zeta sizer (MALVERN Zetasizer Nano Series Nano-S) cihazı kullanılmıştır. Sistem, ışık saçılması (Dynamic Light Scattering, DLS) prensibine dayanmaktadır. DLS analizleri ile ortalama parçacık büyüklüğü ve parçacık büyüklük dağılımı belirlenecek olan örnekler için elde edilen sonuçlar her bir örnek için 10 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır.

5.3.1.2. UV-Vis analizi

UV-vis spektroskopisi veya spektrofotometre, ultraviyole görünür spektral bölgesinde absorbans yada reflektans için kullanılmaktadır. Bunun için görünür ve bitişik (yakın-UV ve yakın NIR) aralıklarda ışık kullanılmaktadır. Görünür bölgedeki absorbans ya da reflektans direk olarak ilgili kimyasalın algılanan rengini etkilemektedir (Skoog et al., 2007). Scinc4.7o-S-3100 UV-vis cihazı ile örneklerin analizi yapılmıştır.

5.3.2. Kumaşlara Yapılan Karakterizasyon Analizleri

5.3.2.1. Hidrofilite Ölçümü

Hidrofilite ölçümü, damlatama ve kapilarite yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.1.1. Damlatma Yöntemi

İşlemlenmiş ve işlemlenmemiş kumaşların damlatma yöntemine göre hidrofilite testleri TS 866 standardına göre belirlenmiştir. Yöntem, tekstil malzemesi üzerine damlatılan su damlalarının emilme süresinin ölçülmesine dayanmaktadır. Ölçüm, uygun sıcaklıklarda (21 ± 3 °C) damıtık su, kasnak ve büret (1 ml suyu 15–25 damlada damlatabilen), kronometre kullanılarak

yapılmaktadır. Her numune için 10 ölçüm yapılmakta, sonuçların aritmetik ortalaması alınmaktadır. Suyun emilme süresi ne kadar küçükse pamuklu tekstil malzemesinin su emme özelliği o kadar iyidir. 5 saniyeden daha kısa süreler iyi bir su emme özelliği olarak kabul edilmektedir. 60 saniye üzerinde emilim olmaması halinde numune “hidrofob” olarak kabul edilmektedir.

5.3.2.1.2. Kapilarite Yöntemi

Tekstil materyallerinde sıvıların tekstil lifi boyunca kendiliğinden olan hareketi “kapilarite”olarak tanımlanmaktadır. Özellikle plazma modifikasyonu kumaş içinde, lif boyunca kapilar boşluklar meydana getirmekte olup hidrofilite testlerinde bu yöntemin kullanılması daha uygun olmaktadır. Bu nedenle her iki yöneme göre hidrofilite testi yapılmıştır.

Kapilarite testleri, DIN 53924 standardına göre yapılmıştır. Deney için gerekli olan malzemeler beher, cetvel, kronometre ve %1 lik potasyum kromat çözeltisi kullanılmıştır. 60 dk. sonrasında çözeltinin kumaş yüzeyi boyunca yükselmesi (cm) ölçülmektedir. Yükselme ne kadar fazlaysa, numunenin suyu emme derecesi o kadar yüksek anlamına gelmektedir.

5.3.2.2. Renk Ölçümü

5.3.2.2.1 Renk Verimi (K/S) değerleri ölçümü

Renk verimini tespit edebilmek amacıyla boyanmış kumaşların 400-700 nm’lik spektral bölgede reflektans değerleri ölçülmektedir. Bunun için spektrofotometre cihazı ölçülen bu değerlerde aşağıda verilen Kubelka-Munk denklemi kullanılarak renk verimi değerleri hesaplanmaktadır. Ölçümler Hunter Color Quest II marka bilgisayarlı renk ölçüm cihazında her numune için 3 ölçüm yapılarak ve bu ölçümlerin ortalamaları alınarak renk verimi (K/S) ve renk değişimi (ΔE) değerleri bulunmuştur.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K : Işık Absorbsiyon Katsayısı

S : Işık Saçılma Katsayısı

R : Remisyon değeri

Kubelka-Munk eşitliğinde, K/S değerinin yüksek olması boyama verimliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

5.3.2.2.2. Beyazlık indeksi ölçümü

Kumaşların beyazlık derecesi, HunterLab UltraScan PRO spektrofotometresi kullanılarak ASTM E313'e göre ölçülmüştür. İşlemsiz kumaş referans kabul edilmiştir. Standart $D65/10^\circ$ ışığı kullanılarak ölçülmüştür.

5.3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri için numuneler öncelikle iletkenliğin artırılması için Emitech K550X otomatik püskürtme makinesi ile ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. Ardından, Quanta FEG 250 SEM cihazı (15 kV hızlanma gerilimi) ile SEM analizi yapılmıştır.

5.3.2.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümleri için Perkin Elmer marka Spektrum 100 model FTIR-ATR (attenuated total reflectance) cihazı kullanılmıştır. İşlemlenmiş ve işlemlenmemiş numunelerin kimyasal bileşimi, bağ oluşumları ve yer değiştiren bağlar, 4000 ile 800 cm^{-1} tarama aralığında Fourier Dönüşümü İnfrared (kızılötesi) Spektroskopisi (FT-IR) ile incelenmiştir.

5.3.2.5. Haslık Testleri

Yıkama haslığı testi

Yıkama haslığı ISO C06 standardına göre 40°C'de yapılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi akmanın ve renk değişiminin değerlendirilmesine dair iki farklı gri skala kullanılarak yapılmıştır.

Sürtme haslığı testi

Sürtme haslığı ISO 105 X 102 standardına göre kuru ve yaş olmak üzere iki şekilde yapılmıştır.

Işık haslığı testi

Boyalı kumaşların ışık haslıkları ölçümü, ISO 105 B02'ye göre Xenotest Alpha marka ışık haslığı cihazında yapılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesinde mavi yün skala kullanılmıştır.

5.3.2.6. Hava geçirgenliği testi

Hava geçirgenliği testi FX 3300 cihazı ile TSE 393 standardına göre yapılmıştır. 100 Pascal basınç altında, 20 cm² alanda gerçekleştirilmiştir. Her numune için 5 ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır.

5.3.2.7. Sürtünme Katsayısı Testi

Kinetik sürtünme katsayısı Frictorq cihazı ile ölçülmüştür. Her numune için 5 ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır.

5.3.2.8. Kopma ve Patlama Mukavemeti testi

% 65 relatif nem ve 20°C sıcaklıkta 24 saat kondisyonlanan pamuklu kumaşların kopma mukavemeti LLOYDX LR5K cihazı ile ISO 13934-1 standardına göre, yönlü kumaşların patlama mukavemeti James Heal Truburst 610 cihazı ile ISO 2960 standardına göre belirlenmiştir.

5.3.2.9. Antimikrobiyel Aktivite Tayini

Çeşitli kimyasallar ile işlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşların antibakteriyel aktiviteleri AATCC 100- 2007 standardına göre Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Mikrobiyoloji Analiz Laboratuvarı'nda (MİKAL) test edilmiştir.

AATCC 100 yöntemine göre antibakteriyel aktivite tayini yönteminde, kumaş numunelerinden yaklaşık 5 cm çapında diskler kesilerek sterilize edilmektedir. Geri kazanımı hesaplayabilmek için işlem görmemiş bir tekstil örneği ya da 0. temas süresi uygulanan örnek kullanılmaktadır. Seçilen test mikroorganizmaları besi yeri (agar) ortamında 37+/-2°C'de 24 saat inkübe edilmektedir. 24 saatlik kültürden fizyolojik tuzlu su ile 1-2x10⁵ CFU olacak şekilde bakteri süspansiyonu hazırlanmakta ve homojen bir şekilde karışması sağlanmaktadır. Ardından bakteri süspansiyonundan 1 ml alınarak tekstil örnekleri üzerine aktarılmakta ve örnekler 37°C'de 24 saat inkübe edilmektedir. Örneklerden biri inokülasyonun hemen ardından, diğerleri ise inkübasyon sonrası, içerisinde 100 ml steril nötralize edici ajan (Lesitin, Tween 80) içeren şişe içerisine aktarılmaktadır. 1 dakika kuvvetli bir şekilde çalkalanarak homojen bir şekilde karıştırılarak seri seyreltik çözeltiler hazırlanmaktadır. Hazırlanan dilüsyonlardan 1 ml alınarak petri kaplarına aktarılmakta ve üzerine 15 ml kadar besi (Tryptic Soy Agar) ilave edilmektedir. Besiyeri ortamı katılaştıktan sonra inkübatöre kaldırılarak, 37°C'de 24 saat inkübe edilmektedir. İnkübasyonun ardından petrilere üreyen koloniler sayılmakta ve sayım sonuçları aşağıdaki formüle yerleştirilerek % azalma hesaplanmaktadır.

% Bakteri azalması aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmektedir.

$$R = [(B - A) / B] \times 100$$

R= Bakteri azalma oranı (%)

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

B = "0" temas süresindeki CFU/ml (mililitrede oluşan bakteri koloni sayısı)
(AATCC 100-2007)

5.3.2.10. XPS Analizi

Yapılan işlemler sonrası kumaşların yüzeyinde meydana gelen etkilerin belirlenmesi için X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri K-Alfa (Thermo Scientific) cihazı ile Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Cihaz, 300 µm boyut ve 26.04 W (12.4 kV x 2.1 mA) güç değerinde, monokromatik $AlK\alpha$ (1486.68 eV) X-ışını kaynağına sahiptir. En fazla bulunan elementlerin yüksek çözünürlüklü spektrumları, 0.5 eV'lik spektral çözünürlükle 50 eV'lik geçiş enerjisi kullanılarak elde edilmiştir. Tüm ölçümler, 10^{-6} Pa (10^{-8} mbar) basınçlı bir UHV bölmesinde yapılmıştır.

5.3.2.11. Viskozite Ölçümü

Kullanılan kitosan ve nanokitosan çözeltileri ile uygulama yöntemi olarak kullanılan sol jel yöntemi çözeltisinin kumaş yüzeyiyle olan davranışlarını inceleyebilmek için çözeltilerin viskozite ölçümleri yapılmıştır.

Viskozite ölçümü Brookfield Viscometer DV-I Prime Modeli cihazda yapılmıştır. Tüm çözeltilerin viskoziteleri aynı sıcaklık koşullarında, 20 rpm devirde ve aynı spindile (2 numaralı) ile ölçülmüştür.

5.3.2.12. Micro CT Ölçümü

Kullanılan çözeltileri hapsedebilme yeteneğinin belirlenebilmesi için denemelerde kullanılan kumaşların gözeneklerini ölçmede Micro CT analizi kullanılmıştır.

Micro CT ölçümleri Scanco Medical µ50 cihazı ile Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Uygulama parametreleri 45 kV enerjide, 200 µA yoğunluk altında, 600 ms entegrasyon süresi, 10.2 mm çapında, Voxel boyutu 4.4 µm ve hava filtresi ile yapılmıştır. Bu parametrelerde kumaş tarandıktan sonra

kumaşın gözeneklilik yüzdesi belirleme, 3D modelleme ve gözenek dağılımı çıkarma analizleri cihazın kendi yazılımında gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.13. Yıkama Dayanımı

Yapılan işlemlerin yıkama dayanımını değerlendirmek için AATCC Atlas Linitest Plus cihazında ISO 105-C01:1989 E standardına göre yıkama testi uygulanmıştır. Test numuneleri 5 g/l'lik sabun çözeltisiyle 60°C'de 30 dakika boyunca işlem görmüştür. Daha sonra 10 dakika boyunca soğuk saf su ile durulama yapılmıştır ve etüvde 60°C'yi geçmeyecek sıcaklıklarda kurutulmuştur. Yıkamaların yapıldığı Linitest cihazı Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6 Linitest Cihazı



6. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, nano ve makro boyuttaki kitosan partikülleri ynl ve pamuklu kumaşlara klasik emdirme yönteminin yanı sıra alternatif çevreci yöntemler olan plazma ve sol jel teknolojileri ile de uygulanmıştır. Plazma yöntemi, ön işlem olarak uygulanmıştır. Plazma yönteminin kullanılmasında optimum işlem koşullarının belirlenmesi için kumaşlar 150 W güç altında 20, 40, 60 saniyeye süreyle işleme tabi tutulmuştur. İşlem gazı olarak hava ve argon gazı seçilmiştir. Yapılan deneylerle optimum koşulların belirlenmesi için hidrofilitte testi ve boyama işlemi uygulanmış ve ardından çalışılacak gaz ve sreye karar verilmiştir. Boyama işlemlerinde, pamuğun kitosan partikülleri ile işlem sonrası katyonik karakter kazanması nedeniyle, işlem etkinliğini en iyi Şekilde belirleyebilmek için asit boyarmaddeler seçilmiştir. Zayıf, orta ve kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddelerle farklı pH'larda boyama yapılmış ve optimum boyama pH değeri belirlenmiştir. Optimum işlem koşulları belirlenen plazma yöntemi tek başına ve sol jel yöntemiyle kombinasyon halinde pamuk ve ynl kumaşlara makro ve nanoboyuttaki kitosan ve gümüş yüklü nanokitosa biyopolimerleri uygulanmıştır. İşlem görmüş kumaşların fiziksel ve kimyasal karakterizasyon testleri (mukavemet, boyama, haslıklar, SEM, XPS, FTIR gibi) yapılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir.

6.1. Nanokitosa ve Gümüş Yüklü Nanokitosa İlişkin Karakterizasyon Testlerine Ait Bulgular

Kitosa-gümüş nanoparçacıklarının sentezi için DLS'nin yanı sıra UV-Vis analizleri de gerçekleştirilmiştir.

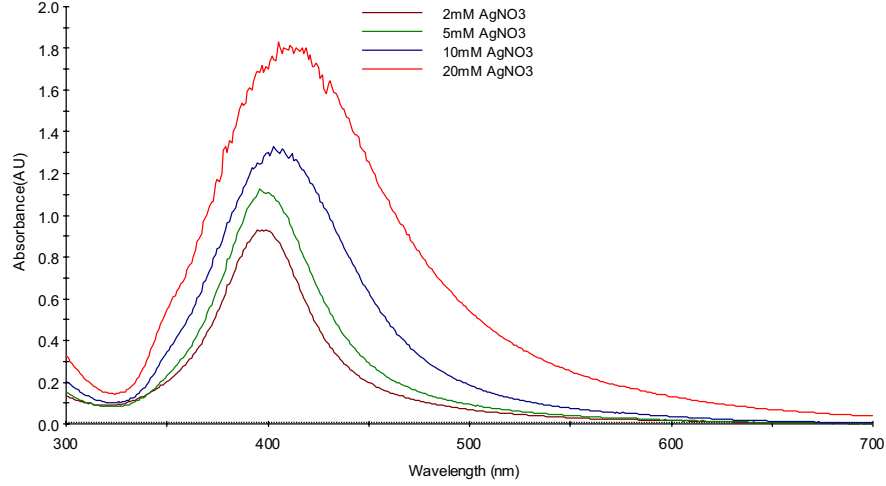
6.1.1. UV-Vis Analiz Sonuçları

Parçacıkların UV-Vis analizleri Scinco (S-3100) UV-Vis Spektrofotometresi yardımıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Taze hazırlanan örneklerden 1 ml alınarak 1:3 oranında seyreltilmiş ve 300-700 nm dalga boyu aralığında tarama gerçekleştirilmiştir.

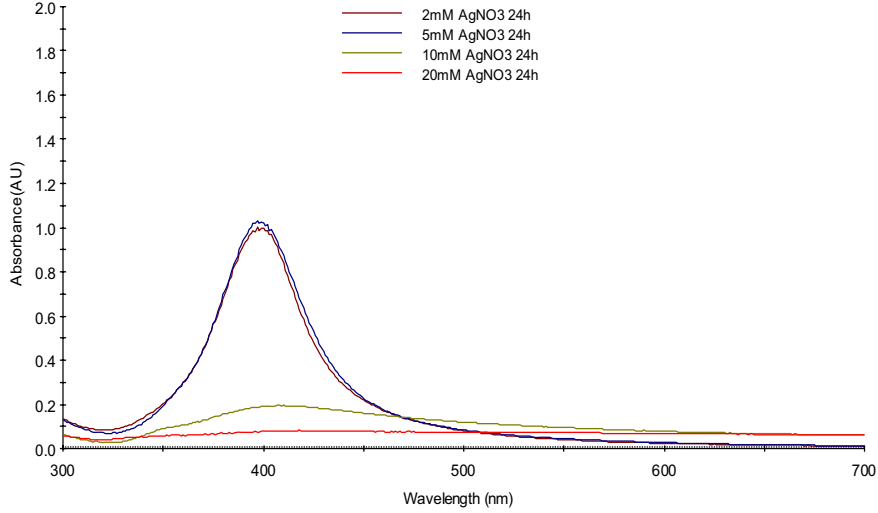
Kumaşlara uygulanacak gümüş nano parçacıklarının hazırlanması amacıyla öncelikle en uygun AgNO_3 derişiminin belirlenmesi hedeflenmiştir. 2 mM, 5 mM, 10 mM ve 20 mM farklı başlangıç AgNO_3 derişimlerinde örnekler hazırlanarak UV-Vis analizleri yapılmıştır. Gümüş nano parçacıkları, bu çalışma kapsamında denenen en yüksek kitosan derişimi olan % 0.2'lik kitosan çözeltisi ile hazırlanmıştır. En uygun AgNO_3 derişimi belirlenirken hazırlanan nanoparçacıkların kararlı bir halde ortamda kalmaları dikkate alınmıştır. Nanoparçacıkların kararlı yapıda olup olmadıkları UV-Vis analizi ile kolaylıkla belirlenebilmektedir.

Gümüş nanoparçacıkları, görünür bölgede karakteristik pik vermektedirler. Genel olarak hazırlanan nanoparçacıklarının büyüklüğüne ve şekline bağlı olarak 390-740 nm aralığında pik verdikleri saptanmıştır (Huang ve Xu, 2010). Küresel şekle sahip gümüş nanoparçacıkları için ise genel olarak 390-530 nm aralığında karakteristik yüzey plazmon rezonans piki gözlenmiştir (Agnihotri vd. 2014).

Şekil 6.1'de dört farklı derişimde hazırlanan nanoparçacıklara ait spektrumlar görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde başlangıç AgNO_3 derişiminin artmasıyla elde edilen absorbans değerinin de arttığı saptanmıştır. Ancak parçacıkların kararlı halde ortamda bulduklarının tespiti için aynı süspansiyonlar 24 saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. 24 saat sonunda örnekler yeniden analiz edilerek Şekil 6.2'deki spektrumlar elde edilmiştir. 24 saat sonrasında 10 mM ve 20 mM başlangıç derişimlerinde hazırlanan nanoparçacıklara ait spektrumlarda absorbans değerinin ciddi oranda düştüğü ve sifıra yaklaştığı görülmektedir. 5 mM başlangıç derişimi ile hazırlanan örneklerin absorbans değerinde de çok az bir azalma olduğu görülmesine rağmen nanoparçacıkların kararlı bir şekilde ortamda kaldıkları söylenebilir.

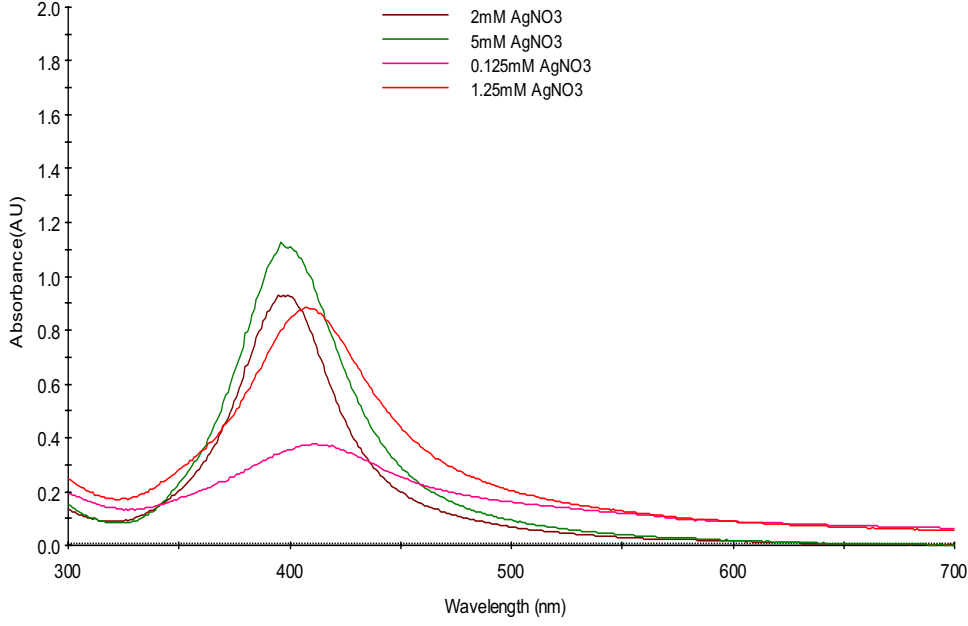


Şekil 6.1 Farklı derişimlerde hazırlanan gümüş nanoparçacıklarına ait UV-Vis spektrumları



Şekil 6.2 Gümüş nanoparçacıklarının kararlılıklarının zamanla değişimi (24 saat)

Bu nedenle, çalışılabilir AgNO_3 derişimi üst sınırının 5 mM olabileceği düşünölmüştür. Ancak, 5 mM derişimde hazırlanan örneklerin kumaşla etkileşimi sonrasında kumaşta renk değişimi gözleendiği için bu derişim değeri de uygun bulunmamıştır. Uygun derişimi belirlemek amacıyla derişim değeri 0.125 mM ve 1.25 mM olacak şekilde yeni denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonrasında çalışılabilir en uygun derişim değerinin 1.25 mM olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.3'de kararlılık açısından uygun olan derişimlerde hazırlanan nanoparçacıklara ait spektrumlar yer almaktadır.



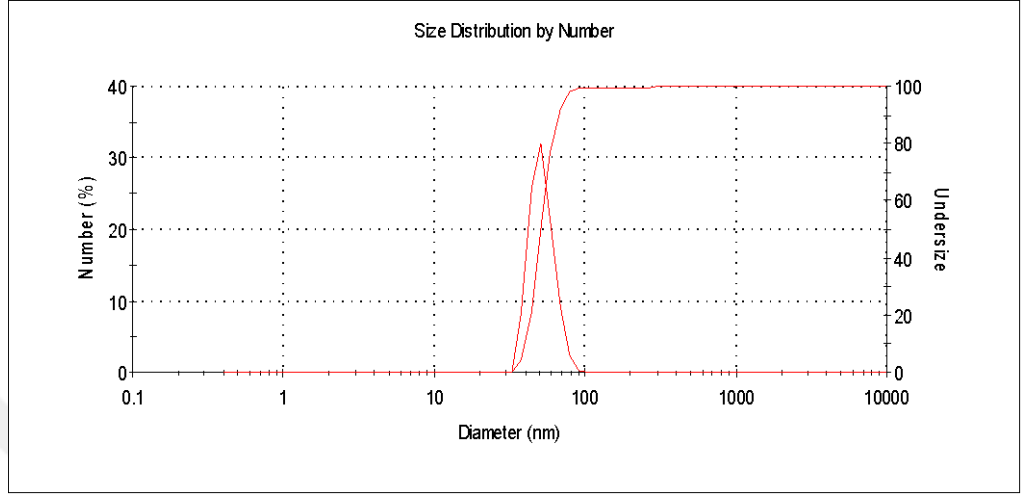
Şekil 6.3 Uygun kararlılık özelliği gösteren gümüş nanoparçacıklarına ait spektrumlar

Şekil 6.3'ten de görüleceği gibi 2 mM'dan daha düşük derişimde çalışıldığında, elde edilen spektrumlardaki pikler daha yüksek dalgaboylarına kaymıştır. Dalga boyunun yükselmesi oluşan nanoparçacıkların boyutlarının da yükseldiğini göstermektedir. Elde edilen spektrumlar oluşan nanoparçacıkların küresel olduğuna ışık tutmaktadır. Piklerin 398 nm'den 413 nm'ye kayması ise küresel nanoparçacıkların çaplarının arttığını göstermektedir. Derişimin azalması sonucu ortaya çıkan bu durum, derişimin gümüş nanoparçacık boyutu üzerine etkisini destekleyici niteliktedir.

6.1.2. DLS Analizleri

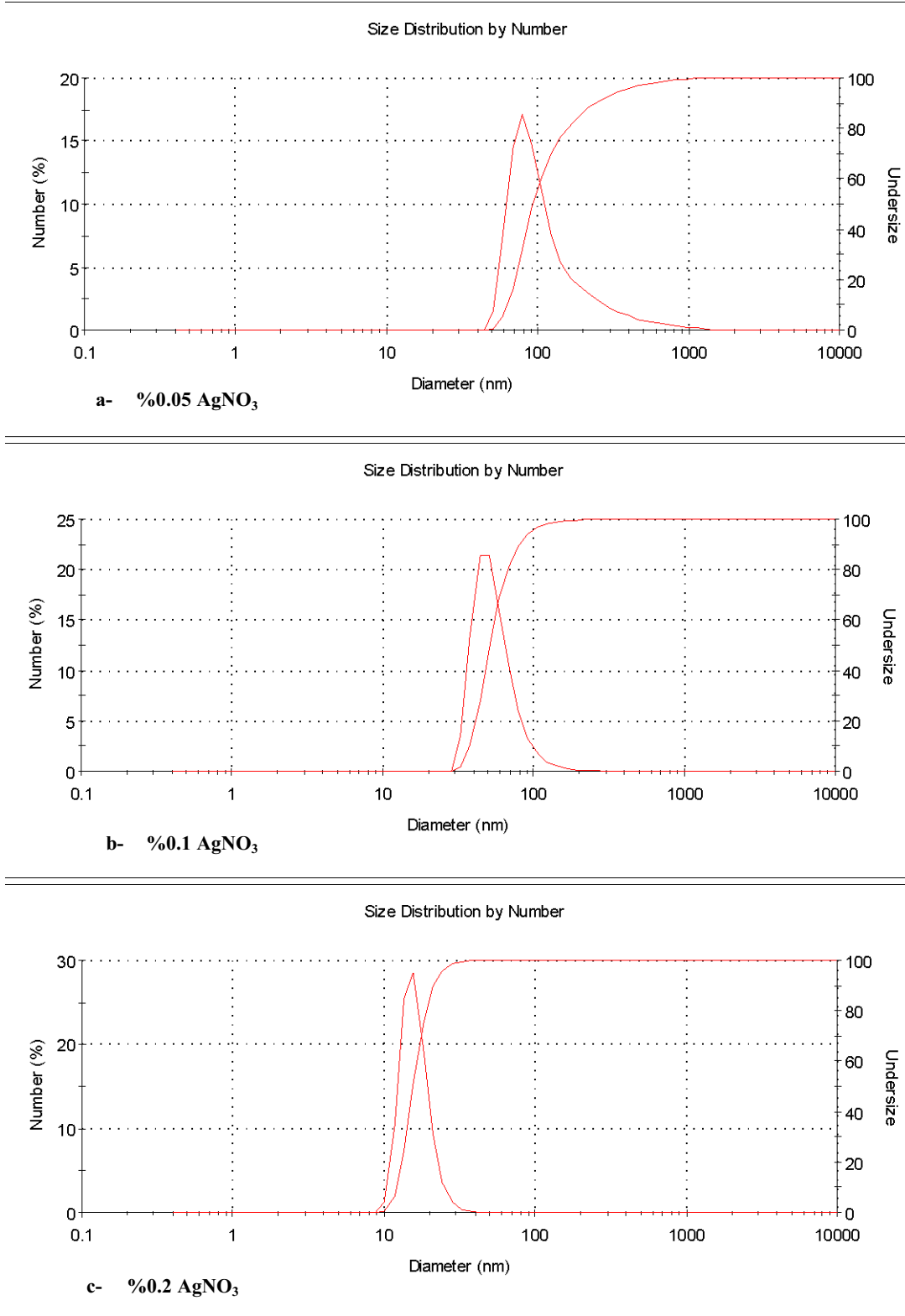
Kitosan nanoparçacıkları ile gümüş nanoparçacıklarının boyut ve parçacık boyut dağılımı analizleri Dinamik Işık Saçınımı (DLS, Dynamic Light Scattering) yöntemine göre ZetaSizer Nano-S model (Malvern, UK) cihaz yardımıyla yapılmıştır. Hazırlanan nanoparçacık süspansiyonları seyreltilerek 1 ml örneğin 90° tarama açısında, 633 nm dalgaboyunda ve 25 °C sıcaklıkta ölçümleri alınmıştır.

İyonik jelleşme yöntemi ile 4.6 pH değerinde ve 5:1 kitosan:TPP oranı kullanılarak sentezlenen kitosan nanoparçacıklarına ait parçacık boyut dağılımı Şekil 6.4'te verilmiştir. Parçacıkların ortalama büyüklüğü 52 nm olup toplam parçacıkların sayıca % 99'u 90 nm'nin altındadır.



Şekil 6.4 Kitosan nanoparçacıklarının parçacık boyut dağılımları

1.25 mM AgNO_3 derişiminde farklı kitosan derişimleri kullanılarak hazırlanan gümüş nanoparçacıklarına ait parçacık boyut dağılımları Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Parçacık boyut dağılımları incelendiğinde kitosan derişiminin artmasıyla oluşan parçacıklara ait boyut dağılımlarının daha dar bir aralığa sahip oldukları görülmektedir. Kitosan, gümüş nanoparçacık oluşumunda kararlılaştırıcı görevini üstlendiği için kitosan içeriğinin azalması sonucu gümüş nanoparçacıkları kararlılıklarını kaybetmekte ve aglomere olmaktadır. En düşük kitosan derişimi olan % 0.05'lik kitosan derişimi ile sentezlenen nanoparçacıkların ortalama parçacık çapı 135 nm olup parçacıkların sayıca yaklaşık % 60'ı 100 nm'nin altındadır. Kitosan derişimi % 0.1'e çıkarıldığında ortalama parçacık çapı 57 nm'ye düşmektedir. Bu derişimde parçacıkların sayıca % 96'sı 100 nm'nin altındadır. Son olarak çalışılan en yüksek kitosan derişiminde (% 0.2) nanoparçacıkların en dar parçacık boyut dağılımına sahip oldukları tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu 16 nm olup parçacıkların sayıca % 99'u 30 nm'nin altındadır. Elde edilen boyut dağılımı oldukça dar olduğundan daha yüksek kitosan derişiminin denenmesine ihtiyaç duyulmamıştır.



Şekil 6.5 Farklı kitosan derişimlerinde hazırlanan gümüş nanoparçacıklarına ait parçacık boyut dağılımları

Kitosan kararlılık sağlayıcı olarak görev yaptığı için sentezlenen gümüş nanoparçacıklarının kararlılıklarının sağlanmış olması oldukça önemlidir. Nanoparçacık büyüklüğünün nanoparçacıkların antibakteriyel özelliklerine etkisi bilinmektedir. Bu nedenle % 0.2'lik kitosan ile hazırlanan parçacıkların antibakteriyel çalışmalarda daha iyi performans vermesi beklenmektedir.

6.2. Kumaşlar ve Çözeltilere Ait Karakterizasyon Analizleri

6.2.1. Micro CT Analizi Sonuçları

Pamuklu ve yünlü kumaşlara yapılan Micro CT analizi sonucunda elde edilen kalınlık, gözenek çapı ve porozite değeri (%) sonuçları Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1 Micro CT analizi sonuçları

	Yünlü kumaş	Pamuklu kumaş
Taranan alan (cm)	0,5043 cm	0,5043 cm
Kalınlık (mm)	1,016 mm	0,268 mm
Ortalama gözenek çapı (μm)	169,5 μm	56,9 μm
Yüzde porozite değeri (%)	% 82,2	% 62,5

Kumaş gözenekliliği açısından değerlendirildiğinde, makro boyuttaki kitosana göre daha geniş yüzey alanına sahip kitosan nano partiküller bir araya gelerek (aglomere olarak) her iki kumaş türünde de gözeneklerin içerisinde hapsolmaktadır. Ayrıca, yünlü kumaşların porozite değeri pamuklu kumaşa göre daha fazla olduğu için daha fazla miktarda biyopolimer kumaş yüzeyine uygulanmaktadır. Yünlü kumaşlarda elde edilen etkilerin daha belirgin bir şekilde görülmesinde bu durumun da katkısı olmaktadır.

6.2.2. Viskozite Ölçümü Sonuçları

Makro ve nano boyuttaki kitosan çözeltilerinin kumaş gözeneklerine yerleşmesini incelemek amacıyla viskozite ölçümleri yapılmıştır. Kitosan,

nanokitosan çözeltileri ile uygulama yöntemi olarak kullanılan sol jel çözeltilisinin viskozite ölçüm sonuçları Çizelge 6.2' de yer almaktadır.

Çizelge 6.2 Viskozite Ölçüm Sonuçları

	Kitosan	Nanokitosan	Sol jel
Viskozite değeri (pa/sn)	28	4	8
Sıcaklık (°C)	27	27	27
Devir (rpm)	20	20	20

Çizelge 6.2.'deki sonuçlardan da görüldüğü gibi, en düşük viskozite nanokitosan çözeltilisinde, en yüksek ise makro kitosan çözeltilisinde elde edilmiştir. Bu durum, nano partiküllerin kumaş üzerinde daha ince bir film tabakası oluşturması ve daha fazla partikülün kumaş gözeneklerinin içine hapsolmesini da açıklamaktadır. SEM fotoğraflarından da açık bir şekilde görüldüğü gibi kaplamaların yüzeyde oluşturduğu kalınlık ve gözeneklere yerleşmesi viskozite değerlerine paralellik göstermektedir.

6.3. Plazma Ön İşlem Koşullarına İlişkin Sonuçlar

Plazma işleminin optimum koşullarını belirlemek amacı ile pamuklu ve yünlü kumaşlara hidrofilitate (damlatma) ve boyama testleri yapılmıştır.

6.3.1. Hidrofilitate Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Pamuklu ve yünlü kumaşlara 150 W güç altında hava ve argon gazları ile 40 ve 60 sn. süreyle yapılan plazma işlemleri sonunda elde edilen hidrofilitate (damlatma) sonuçları Çizelge 6.3 ve 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6.3 İşlemsiz ve plazma işlemleri pamuklu kumaşlara ait hidrofilitate değerleri

İşlem	Hidrofilitate (sn)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz pamuk	Hidrofob	
20 sn. plazma	5,5	1,9
40 sn. plazma	1,6	1,1
60 sn. plazma	1,2	0,9

Çizelge 6.4 İşlemsiz ve plazma işlemlili ynl kumaşlara ait hidrofiliteler değerleri

İşlem	Hidrofiliteler (sn)	
	Hava Plazma	Argon Plazma
İşlemsiz yn	Hidrofob	
20 sn.plazma	3,1	1,8
40 sn. plazma	1,9	1,4
60 sn. plazma	1,3	1,1

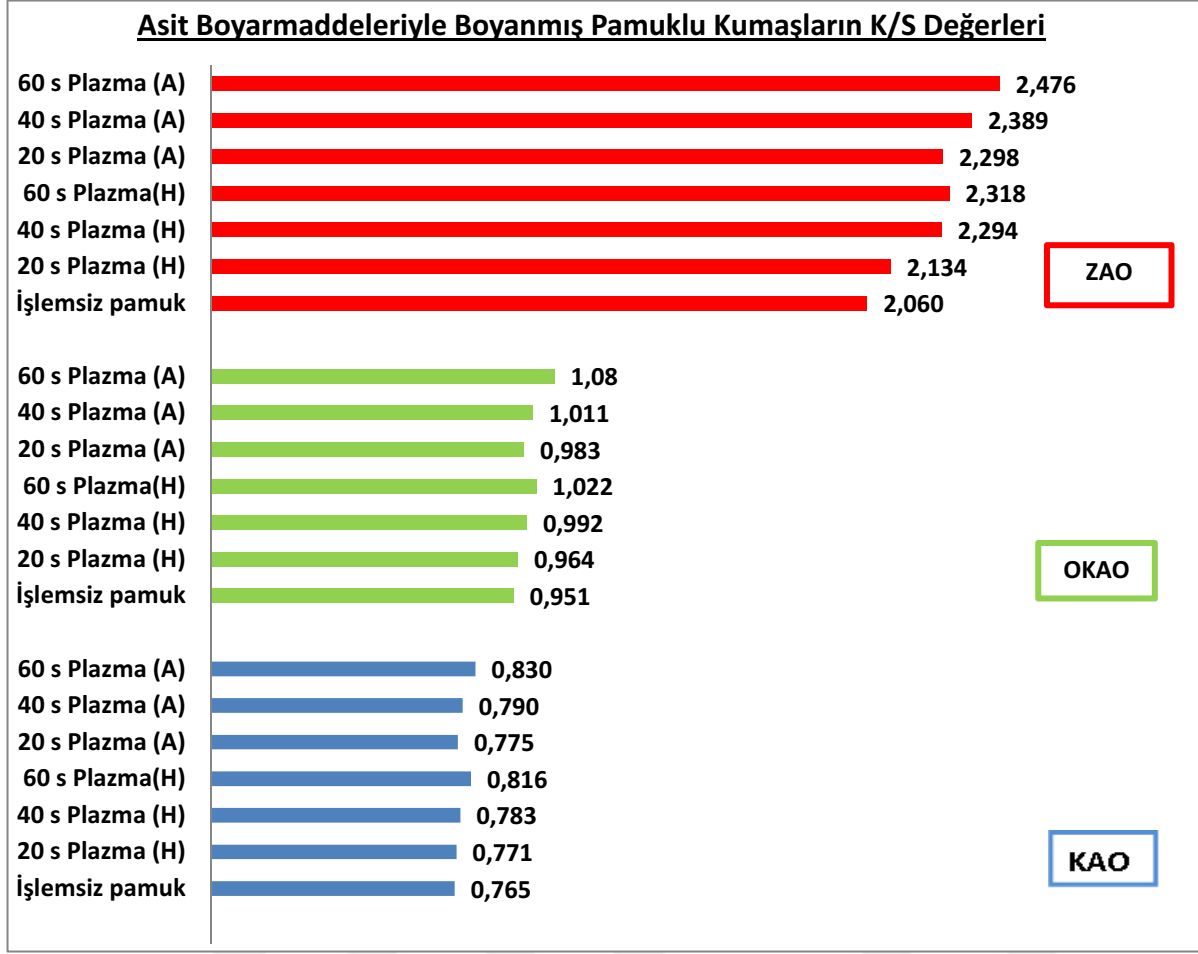
Plazma işleminin aşındırıcı etkisiyle yüzeyde bulunan hidrofob tabakanın belirli miktarda parçalanması ile yüzeyde aşınmalar oluşmakta, fonksiyonel grupların açığa çıkması sonucu polaritesi artmakta buna bağlı olarak hidrofiliteler değerlerinde artış gözlenmektedir. (Wong et al., 2001, Sun et al., 2004). Çizelge 6.3 ve 6.4'deki sonuçlardan da grldği gibi, hidrofob yapıdaki pamuk ve ynl kumaşların atmosferik plazma işlemi sonucunda hidrofiliteleri artmaktadır. Bu nedenle, işlemsiz kumaşa göre daha kısa sürede damla emilimi gerçekleşmektedir. İşlem süresinin artması ile daha kısa sürede damlanın kumaş yüzeyine yayıldığı görülmektedir.

Plazma ortamında işlem gazı olarak argon kullanılması halinde, hava plazmaya kıyasla ortamda daha fazla iyon bulunmaktadır. Ayrıca, argonun iyon çapının büyük olması nedeniyle, plazma işlemi sonucu materyal yüzeyinde daha baskın Şekilde oksidasyon ve aşınma meydana gelmektedir. Böylece kumaş yüzeyi tarafından daha kısa sürede damla absorplanmakta ve hidrofili hale gelmektedir (Tübitak-TAM-2004-07). Bu durum, argon gazı altında çalışılan plazmayla işlem gören kumaşların hidrofiliteler değerlerinin hava plazmaya göre daha iyi sonuçlar göstermesini de açıklamaktadır.

Yapılan hidrofiliteler testi sonucunda, 60 sn. süreyle plazma işlemi çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

6.3.2. Renk lm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı tiplerdeki asit boyarmaddeleriyle boyanan plazma işlemi görmüş pamuklu ve ynl kumaşların renk ölçüm sonuçlarına göre K/S değerleri sonuçları Şekil 6.6' da verilmektedir.



Şekil 6.6 Farklı tipte asit boyarmaddeleriyle boyanan pamuklu kumaşlara ait K/S değerleri

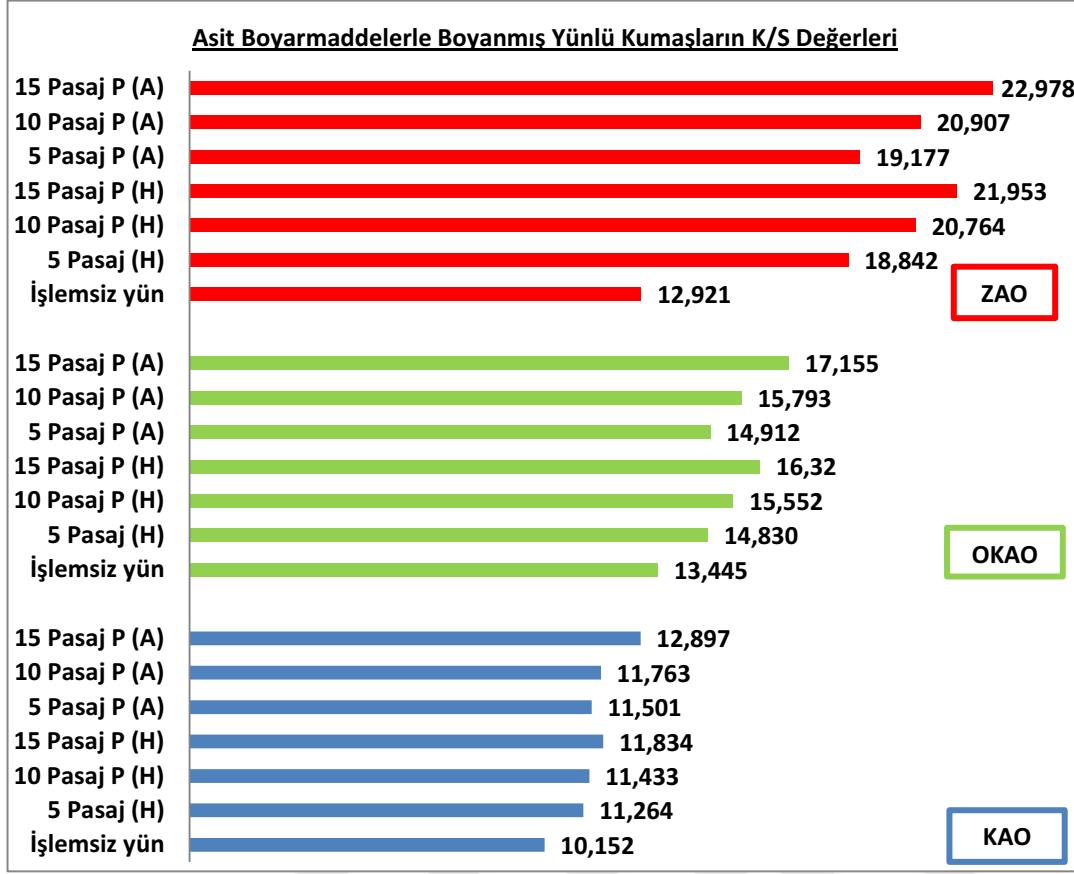
Atmosferik plazma işlemi, yüzeyin kimyasal ve/veya fiziksel bileşimini değiştirmekte, yüzeyde bulunan hidrofob tabakayı kısmen parçalayarak uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu parçalanma sonunda hidrofilite değeri artmakta, boyarmadde difüzyonu ve penetrasyonu artmaktadır (Kan and Yuen, 2006).

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi pamuk liflerinin boyanabilirliğine olumlu yönde etki etmektedir. İşlem süresinin artması ile boya verimi de artmaktadır. Aynı zamanda argon gazı ile yapılan işlemlerde havaya göre daha iyi etki sağlandığı görülmüştür. Bu durum plazma etkisi ile oluşan yüzey modifikasyonu ile açıklanabilmektedir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi plazma ön işlemi sonunda lif yüzeyinde mikro çatlaklar ve aşınmalar (oyuklar) meydana gelmektedir. Bu değişimler, boyarmaddenin life daha kolay bir şekilde nüfus etmesini sağlamaktadır.

Kullanılan boyarmaddenin işlem etkinliği belirleme açısından önemi oldukça fazladır. Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi, zayıf asidik ortamda boyayan boyarmaddelerle (dinkleme tipi) yapılan boyama sonucu elde edilen verim, diğerlerine kıyasla daha yüksektir. Bu durumun boyarmaddenin molekül yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Dinkleme tipi boyarmaddeler diğer asit boyarmaddelerine oranla daha büyük boyuta sahiptir. Plazma etkisiyle oluşan modifikasyon, büyük molekül olan dinkleme tipi boyarmaddelerin etkisini desteklemektedir. Orta kuvvette asidik ortamda boyayan boyarmaddeler (yarı dinkleme) ve kuvvetli asidik ortamda boyayan boyarmaddelerin (egaliz tipi) molekül büyüklüğü zayıf asidik ortamda boyayan asit boyarmaddelerine kıyasla daha küçük olduğu için plazma modifikasyonunun bu tür boyarmaddelerinin penetrasyonuna çok fazla bir etkisi olmamakta, herhangi bir işlem olmadan da lifler arasındaki boşluklara girebilmektedirler. (Lewis, 1992).

Zayıf, orta ve kuvvetli asidik ortamlarda boyayan asit boyarmaddeleriyle farklı pH değerlerinde yapılan boyama işlemlerinde; optimum pH olarak zayıf asidik ortamda yapılan boyamalarda daha koyu renkler elde edilmiştir. İşlemsiz kumaşa kıyasla K/S oranlarında daha yüksek artış (% 20, 2) elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonra yapılan çalışmalara zayıf asidik ortamda boyayan boyarmadde ile devam edilmiştir.



Şekil 6.7 Farklı kuvvette asit boyarmaddelerle boyanan yünlü kumaşlara ait K/S değerleri

Atmosferik plazma işlemi, yün liflerinin yüzeyinde bulunan hidrofob yağ tabakası ve dolayısıyla pul tabakasını kısmen parçalanıp, uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bunun sonucunda hidrofilite ve boyarmadde difüzyonu ve penetrasyonu artmaktadır (Karahan, 2007). İşlem sonunda lif yüzeyinde gözlenen değişimler, bu durumu açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekil 6.7’de görüldüğü gibi, atmosferik plazmanın yün liflerinin boyanabilirliğine de olumlu etkisi bulunmaktadır. Pamuk liflerinde elde edilen etkiye benzer şekilde, uygulanan işlem süresinin artması boyama işleminin etkinliğini arttırmaktadır.

Şekil 6.7’den de açık bir şekilde görüldüğü gibi, zayıf asidik ortamda boyayan boyarmaddelerle (dinkleme tipi) yapılan boyama sonucu elde edilen verim diğer asit boyarmaddelerine göre daha yüksektir. Bu durumun pamuk liflerindeki benzer şekilde boyarmaddenin molekül yapısından kaynaklandığı düşünülmekte olup plazma modifikasyonu daha büyük moleküllü olan dinkleme tipi boyarmaddelerin etkisini desteklemektedir. (Lewis, 1992).

Yünlü kumaşlar farklı pH değerlerinde yapılan denemeler sonrasında da optimum pH değeri olarak pH 5.5-6 seçilmiştir.

6.4. Pamuklu Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar

Pamuk ve yünlü kumaşlara uygulanacak plazma işlemi için optimal koşulların belirlenmesinin ardından yapılan esas denemelere geçilmiş olup sonuçları aşağıda verilmektedir.

6.4.1. Boyama Sonuçlarının Değerlendirilmesi

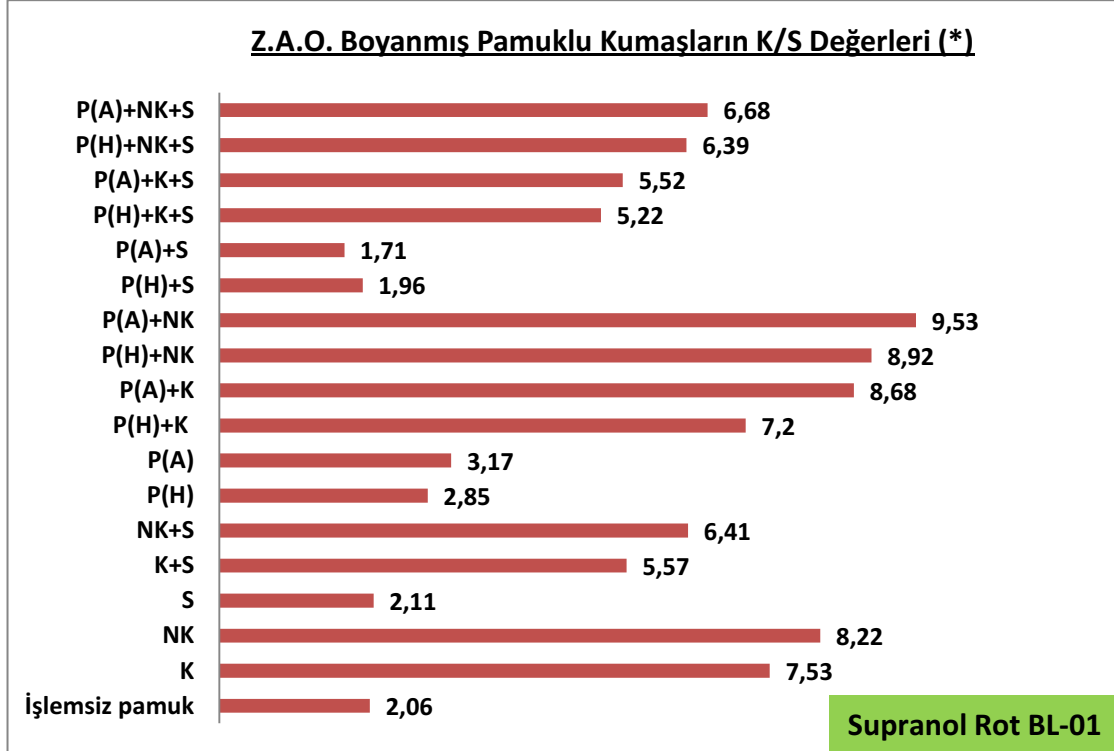
Pamuğun sulu çözeltilerdeki negatif zeta potansiyeli nedeniyle, anyonik boyarmaddelerin afinitesi oldukça düşmektedir. En uygun reaktif boyarmaddeler bile orta derecede afiniteye sahiptir. Bu afinite eksikliğini gidermek, anyonik boya ve selüloz arasındaki negatif yüklü engeli azaltmak, çekimi sağlamak için özellikle reaktif boyarmaddelerde geleneksel çektirme boyamalarında yüksek miktarlarda elektrolit (sodyum sülfat veya sodyum klorür) ilave edilmesi gerekmektedir. Diğer yandan boyama sırasında selüloz ile reaksiyona girmeyen boyarmaddenin büyük kısmı banyoda kalmakta ve hidrolize uğramaktadır. Fikse olmamış boyarmaddeleri uzaklaştırmak için çok sayıda durulama ve yıkama gerekmekte, bunların sonucu olarak boyahane atık sularında önemli miktar kimyasal ve boyarmadde kalmaktadır. Atık sudaki boyarmadde, yüksek derişimdeki tuz ve diğer kimyasal maddeler boyama maliyetlerini, arıtıma giden atık su yükünü ve arıtma maliyetlerini artırmaktadırlar. Boyanmış kumaşların yaş haslık özelliklerini iyileştirmek için kumaşlara polimer yapıdaki fiksaj maddeleri uygulanmaktadır.

Kullanılan boyarmaddelerin pamuk lifine olan afinite eksikliğinin üstesinden gelmenin, gerekli elektrolit miktarını yok etmek veya azaltmanın bir diğer yolu boya-kumaş etkileşimini artırmak için pamuğu modifiye etmektir. Bütün bu problemlerin üstesinden, anyonik boyaların pamuğa afinitesi artırılarak gelinebilir. Bunun için, life ön işlem uygulayarak katyonikleştirerek veya aminleştirerek, pamuk liflerine katyonik yükler yüklemek ve böylece pamuğun anyonik boyalara substantivitesini geliştirmek için bir çok çalışma yapılmış, birçok kimyasal incelenmiştir. Selülozik esaslı lifin katyonik olması, normal

kullanılan boyarmaddelerle boyanabilirliğini artırırken, katyonik pamuk ile aynı rengi tutturabilmek için daha az miktarda boyarmadde gerekmektedir. Ayrıca, yün, ipek ve poliamid liflerinin boyanmasında kullanılan asit boyarmaddeleri ile de boyanabilir hale gelmektedir (Yurdakul ve Atav, 2006;Tübitak-TAM-2004-07).

Yukarıda bahsedilen avantajları nedeniyle, çalışmanın bu kısmında pamuklu kumaşlar kitosan ve nano kitosan ile katyonikleştirilmiştir. Bu amaçla daha etkili sonuç alabilmek için önce atmosferik plazma işlemi uygulanarak yüzey aktive edilmiş ardından katyonik yapıdaki biyopolimer ile katyonikleştirilmiştir. Atmosferik plazma işlemi pamuğun daha etkili bir şekilde katyonize olması için klasik emdirme yöntemine alternatif ve çevreci bir yöntem kullanılarak aktive edilerek kumaşa uygulanmıştır. Böylece, normal koşullarda asit boyarmaddelerle boyanamayan pamuklu kumaşlar kitosanın etkisiyle boyanabilir hale gelmiştir. Bu durum, işlemlili ve işlemsiz kumaşların K/S değerlerinden de açık bir şekilde görünmektedir.

Nano ve makro boyuttaki kitosanın farklı yöntemlerle uygulanması ardından yapılan boyama sonuçları Şekil 6.8’de verilmektedir.



* K:Kitosan, NK:Nanokitosan, S:Sol jel P(A): Argon Plazma, P(H): Hava Plazma

Şekil 6.8 Zayıf Asidik Ortamda Boyanmış Pamuklu Kumaşların K/S değerleri

Kitosan çözeltisinin viskozitesi nano boyuttaki kitosan çözeltisine göre daha fazladır (Çizelge 6.2). Bu nedenle nanokitosan daha etkili bir şekilde lif yüzeyine tutunabilmekte nanopartiküllerin de etkisiyle daha derinlere ulaşabilmektedir. Plazma ön işlemi sonrası bu tutunma miktarının daha fazla olduğu boyama sonuçları ile de doğrulanmaktadır. Nanokitosan açısından incelendiğinde, nano partiküllerin daha geniş yüzey alanına sahip olması sebebiyle boyamada renk verimi üzerine etkisi daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kumaş gözenekleri içerisine daha iyi bir şekilde yerleşmesi etkinliğin artmasına olumlu yönde etki etmektedir.

Bunun yanı sıra sol jel yöntemiyle elde edilen sonuçlara bakıldığında sol jel çözeltisi lif yüzeyinde ince bir film tabaka meydana getirmesi ve su itici özelliği nedeniyle boyama sonuçlarında sol jel ile yapılan kombinasyonlarda K/S değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. Bu durum beklenen bir sonuçtur.

Atmosferik plazma işlemi ile yapılan hava ve argon gazı açısından değerlendirildiğinde ise argonun iyon çapının büyük olması nedeniyle, plazma işlemi sonucu materyal yüzeyinde daha etkili şekilde oksidasyon ve aşınma meydana gelmektedir. Böylece yüzeyde oluşan fonksiyonel grup sayısı artmaktadır. Dolayısıyla boyarmaddenin bağlanabileceği daha fazla grup oluşmaktadır (Karahana vd, 2008). Bu nedenle argon plazma işlemlili kumaşların renk verim değerleri daha yüksektir.

6.4.2. Hidrofilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İşlemlili ve işlemsiz kumaşların hidrofilite ölçümleri damlatma ve kapilarite yöntemlerine göre analiz edilmiş olup sonuçları Çizelge 6.5' de verilmektedir.

5.4.2.1.Damlatma Yöntemi Sonuçları

Çizelge 6.5Pamuklu Kumaşların Damlatma Yöntemine Göre Ölçüm Sonuçları (*)

Numune	Hidrofilite (sn)
İşlemsiz Pamuk	Hidrofob (300sn.)

K	60
NK	75
S	Hidrofob
P (H)	4
P (A)	2
P (H)+K	38
P (H)+NK	55
P (H)+S+K	Hidrofob
P (H)+S+NK	Hidrofob
P (H)+S	98
P (A)+K	18
P (A)+NK	37
P (A)+S	81
P (A)+S+NK	120
P (A)+S+K	111
NK+S	Hidrofob
K+S	Hidrofob

* K:Kitosan, NK:Nanokitosan, S:Sol jel P(A): Argon Plazma, P(H): Hava Plazma

Çizelge 6.5'deki sonuçlardan da görüldüğü gibi, hidrofob yapıdaki pamuk kumaşların atmosferik plazma işlemi sonucunda hidrofiliteleri artmaktadır. Bu nedenle, işlemsiz kumaşa göre daha kısa sürede damla emilimi gerçekleşmektedir. İşlem süresinin artması ile daha kısa sürede damlanın kumaş yüzeyine yayıldığı görülmektedir.

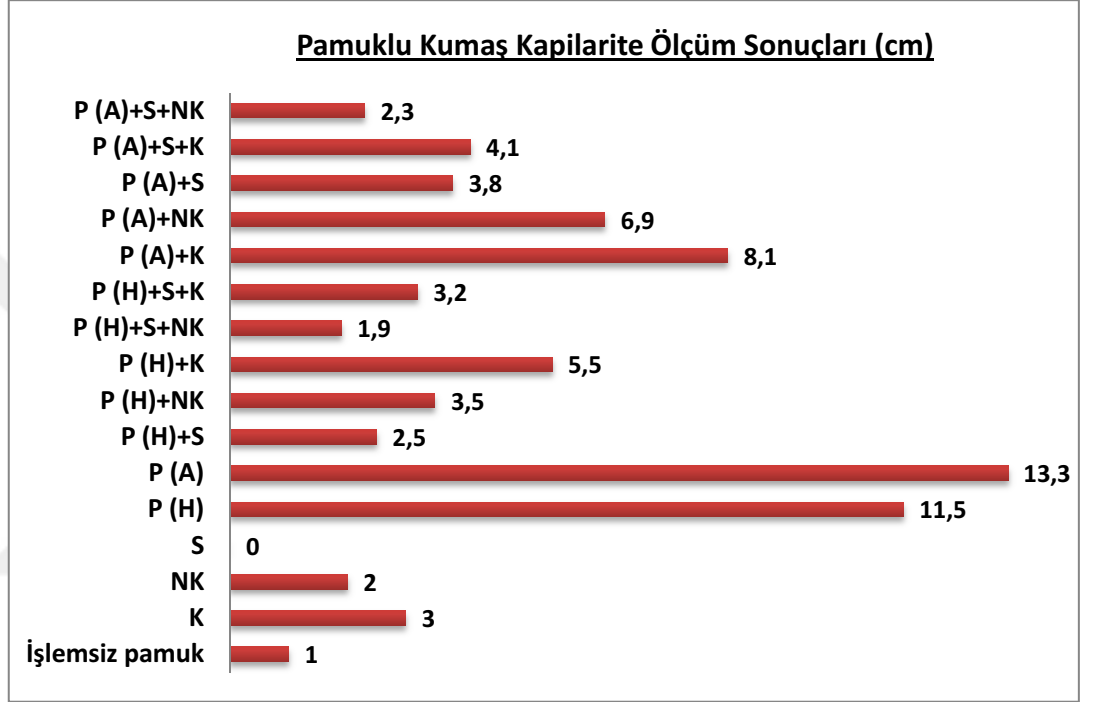
Kitosan, nanokitosan ve sol jel çözeltileri kumaş yüzeyinde oluşturduğu ince film tabakalar şeklinde kaplanmıştır. Silika sol gibi basit inorganik nanosoller, pamuk ve diğer selülozik malzemeler gibi doğal lif malzemelerinin bazılarında çok daha hidrofobtur. Bu sayede bu basit sollar bile böyle malzemelerin absorpsiyonunu etkileyebilmektedir (Mete, 2013).

Sol jel çözeltisi silika jel yapısı nedeniyle sol jel matrislerinin yüzeyde oluşturduğu kaplama ile yüzeyde hidrofob davranış göstermektedir(Mete, 2013).

Kitosan ve nanokitosan uygulamalarında en iyi hidrofilitik değeri argon plazma ile elde edilmiştir.

5.4.2.2. Kapilarite Yöntemi Ölçüm Sonuçları

İşlem görmüş ve görmemiş kumaşların kapilarite ölçüm sonuçları Şekil 6.9'da verilmektedir.



* K:Kitosan,NK:Nanokitosan, S:Sol jel P(A):Plazma Argon, P(H):Plazma Hava

Şekil 6.9 Pamuklu kumaşlara ait kapilarite yükselme değerleri (cm)

Yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi işlemsiz pamuklu kumaşların kapilaritesini artırmaktadır. Kapilaritedeki bu artış, plazmanın aşındırıcı etkisi sonucu yüzeyde oluşan mikro çatlaklar ve oyukların kapilariteyi azaltıp, suyun lif boyunca ilerlemesini kolaylaştırması ile açıklanabilmektedir (Wong et al., 2001, Sun et al., 2004). Kullanılan gazlar karşılaştırıldığında argon plazmanın daha etkili olduğu görülmektedir.

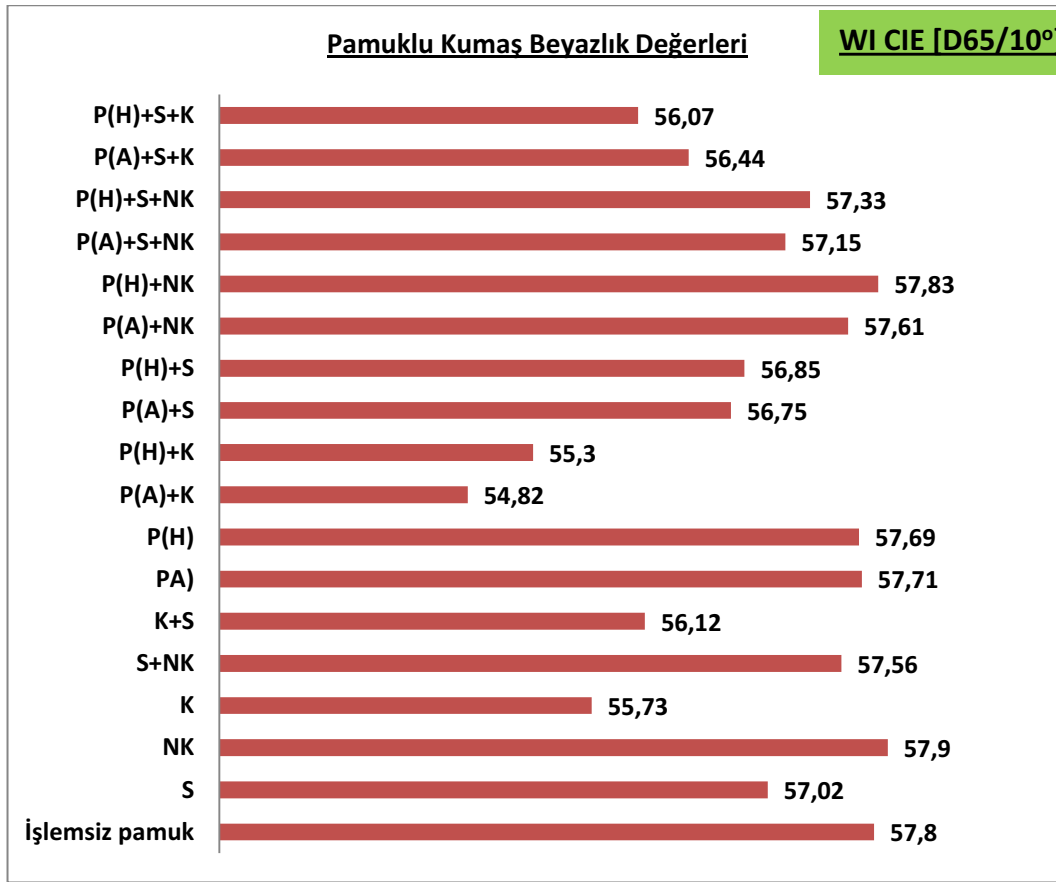
Kapilarite ölçümünün bir diğer avantajı da işlem homojenliğinin bir göstergesi olmasıdır. Plazma işleminin homojen olması halinde kapilarite kumaşın her yerinde benzer seviyede ve hızda artmaktadır. Benzer durum numune sonuçlarında da gözlemlenmiştir.

Sol jel yöntemiyle kitosan ve nanokitosan uygulaması sonrası kumaş yüzeyi ince film tabaka ile kaplanmıştır. Kumaş yüzeyi sol jel yöntemiyle uygulama sonrası çözeltinin silika jel yapısı nedeniyle hidrofob hale gelmiştir.

Kitosan ve nanokitosan uygulamalarında ise en iyi hidrofilitik değeri argon plazma ile elde edilmiştir.

6.4.3. Beyazlık İndeksi Ölçümü Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İşlem görmüş kumaşların beyazlık/sarıklık indekslerinin WI CIE [D65/10°] e göre ölçüm sonuçları Şekil 6.10'da verilmektedir.



*K:Kitosan, NK:Nanokitosan, S:Sol jel P(A):Plazma Argon, P(H):Plazma Hava

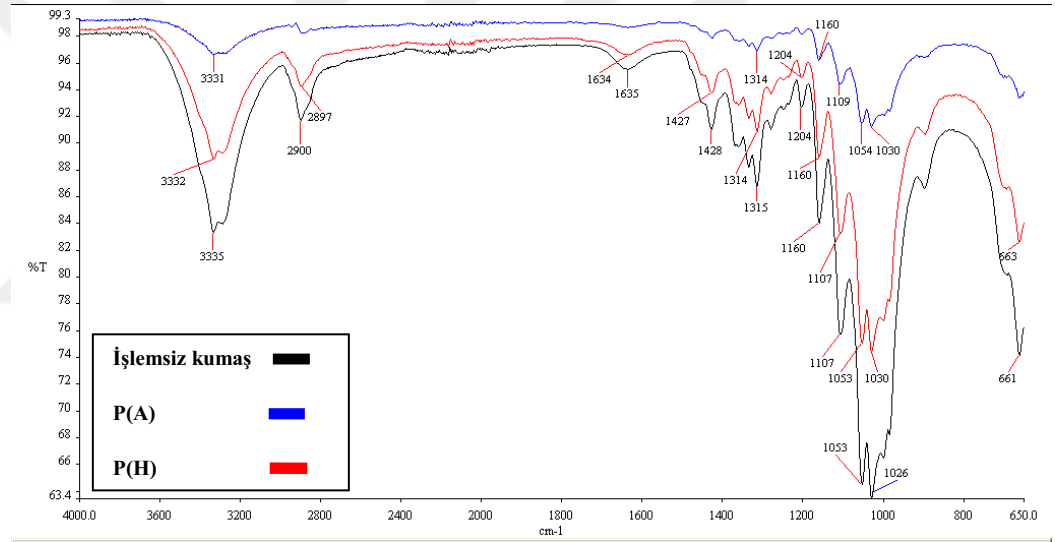
Şekil 6.10 Pamuklu kumaşlara ait beyazlık indekslerinin sonuçları

Pamuklu kumaşların kendine özgü doğal rengi nedeniyle beyazlık değerleri yünlü kumaşlara göre daha yüksektir. Kitosan ile işlem gören kumaşlarda, kitosanın amin gruplarından kaynaklanan bir miktar sarılık etkisi gözlenmekte ve bu da beyazlık indeksinde bir düşüşe neden olmaktadır. Elde

edilen beyazlık indekslerindeki düşme kabul edilebilir sınırlarda olup, yapılan sonraki işlemler için herhangi bir sakınca yaratmamaktadır.

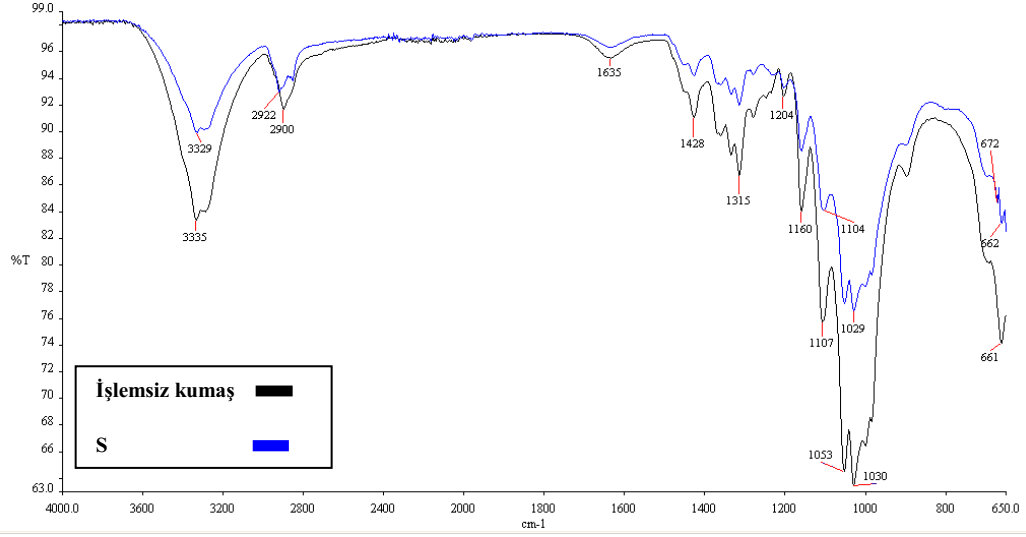
6.4.4. FTIR spektroskopisi analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Plazma ve sol jel yöntemleriyle pamuklu kumaşa uygulanan kitosan ve nanokitosan biyopolimerlerinin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimi saptamak için kumaşlara ATR/FT-IR analizleri yapılmıştır. İşlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşlar üzerinde Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 6.11-6.12-6.13’de verilmiştir.



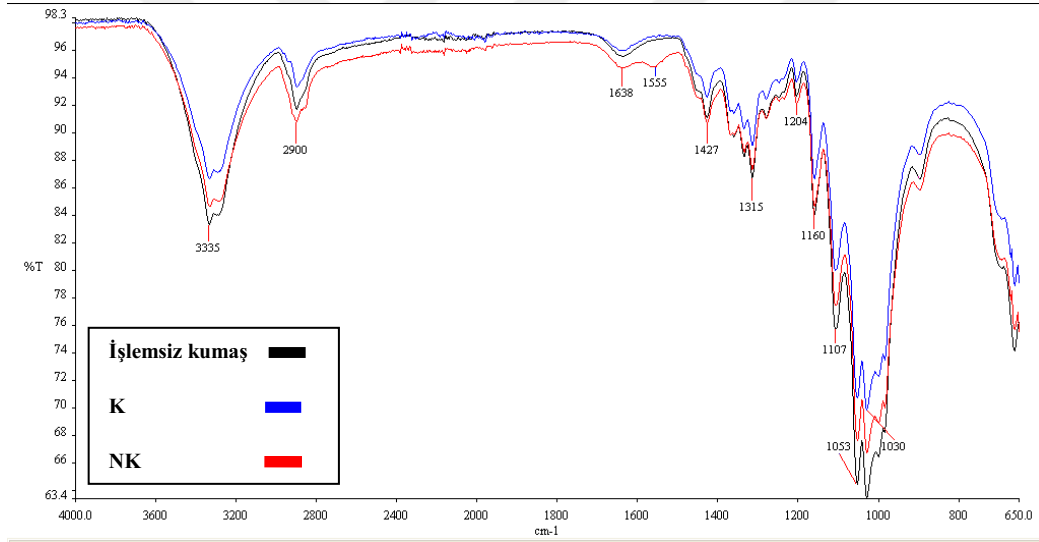
*P(A): Argon Plazma , P(H):Hava Plazma

Şekil 6.11 İşlemsiz, P(A) ve P(H) ön işlemlenmiş pamuklu kumaşların FTIR spektrumları



*S:Sol jel

Şekil 6.12 İşlemsiz, S işlemlı pamuklu kumaşların FTIR spektrumları



*K:Kitosan, NK: Nanokitosan

Şekil 6.13 İşlemsiz, K ve NK işlemlı pamuklu kumaşların FTIR spektrumları

Pamuk liflerinde görülen $3550-3100 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan geniş pikler, selülozun hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarına ait karakteristik piklerdir. $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki C-H gerilme pikine aittir. $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin ise asimetric COO- veya C=O piki ile olduğu düşünülmektedir. 1426 cm^{-1} 'de bulunan pikin CH makaslama piki olduğu, 1315 cm^{-1} ve 1204 cm^{-1} bölgesinde bulunan piklerin C-O pikleri olduğu, 1160 cm^{-1} 'de bulunan pikin C-O-C piki olduğu düşünülmektedir. 1030 cm^{-1} civarında maksimum veren

kuvvetli absorpsiyon bandı selülozun (C-C, C-O ve C-O-C titreşimleri) fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır (Dilsiz,2016; Balpetek, 2017; Lawson ve Hsieh, 2000;Uğur ve Sarıışık 2015; Hartzell-Lawson and Hsieh, 2000, Pastore and Kiekens, 2001).

FTIR spektrumlarının 3300, 1050 ve 1035 cm^{-1} civarında çok belirgin pikler verdiği, 2900 cm^{-1} dolaylarında ise diğerlerine nazaran az olmakla birlikte yine de belirgin pikler verdiği görülmektedir. Tüm bu pikler pamuk liflerindeki selüloz yapısı ile ilişkilidir (Dilsiz,2016; Lawson ve Hsieh, 2000).

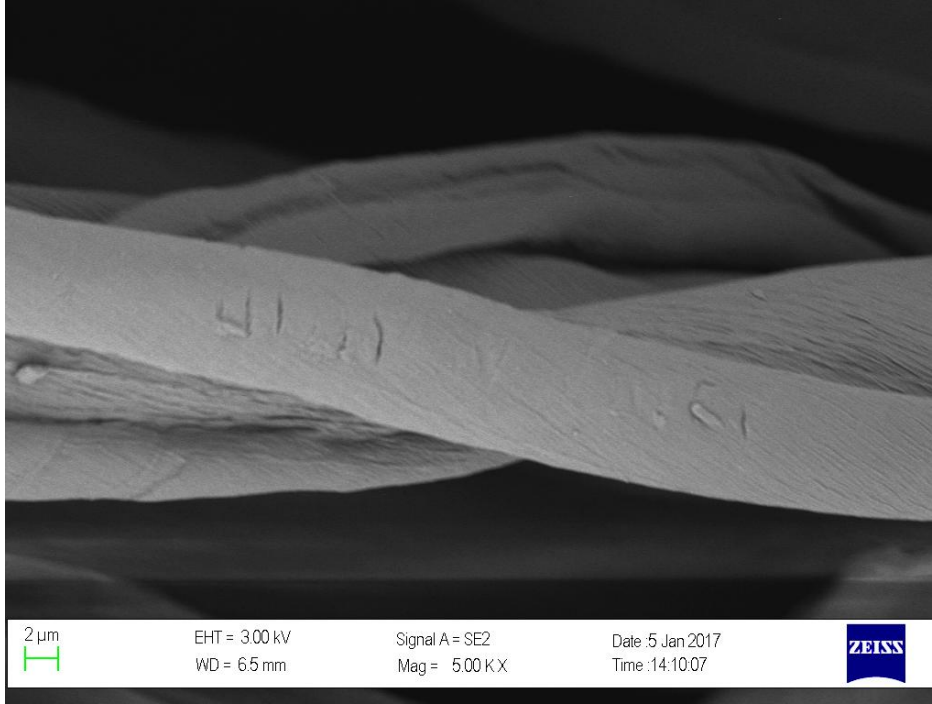
Pamuk liflerine ait karakteristik piklerin ,3550-3100 cm^{-1} 'deki OH, 2900 cm^{-1} 'deki CH, 1600-1650 cm^{-1} 'deki asimetrik COO- ve 1315 cm^{-1} 'deki CH pikleri olduğu yukarıda belirtilmişti. Plazma işlemi görmüş numuneler de bu karakteristik piklere sahiptir. 2800- 3000 cm^{-1} bölgesindeki C-H titreşimi, lif yüzeyinde bulunan vaks miktarıyla ilişkilidir. 2919 cm^{-1} civarında farklı bir pike sahip olduğu görülmektedir. Simetrik CH₂ titreşimine ait olan (uzun alkil zinciri) bu pikin, işlem sonunda yüzeydeki vaksların parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kitosan işlemi görmüş pamuklu kumaşlara ait pikler, amid I (C=O gerilme piki), 1680–1630 cm^{-1} , amid II (N–H bükülme piki), 1635–1535 cm^{-1} ve amid III (C–N gerilme piki), 1400-1315 cm^{-1} bağlarını absorbands değerlerinde artış gözlenmiştir (Wang et al., 2014; Naebe et al., 2016).

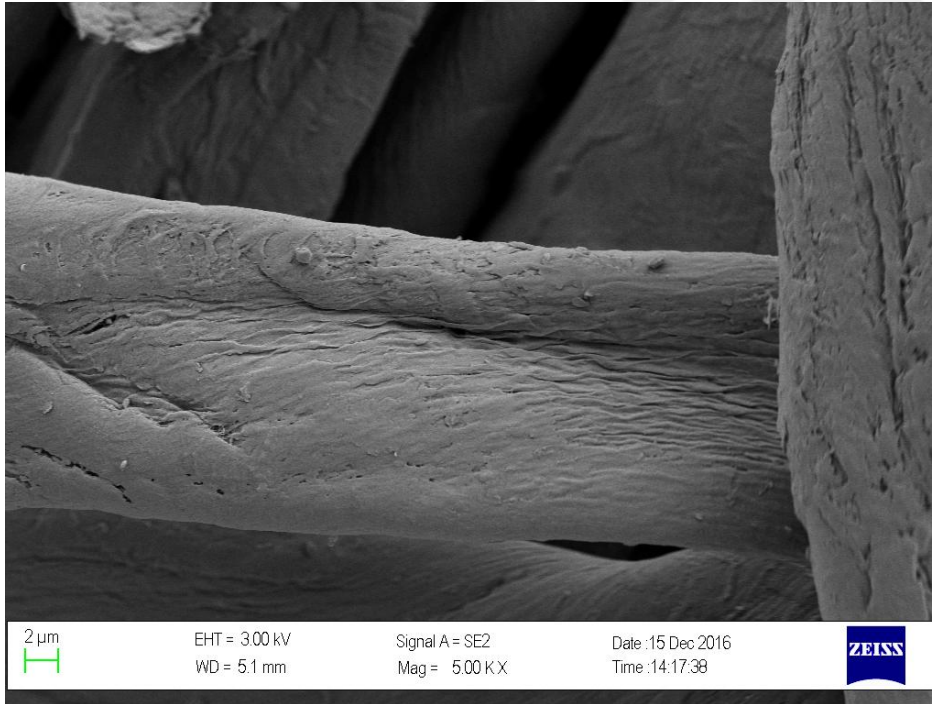
Genel olarak FTIR grafikleri incelendiğinde, işlem görmüş kumaşlardaki transmisyon değerlerinin işlemsiz kumaşa göre daha yüksek olması nedeniyle, kumaş yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların miktarının arttığı görülmektedir. Bu artış plazma işlemi görmüş kumaşlarda daha belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır.

6.4.5. SEM Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

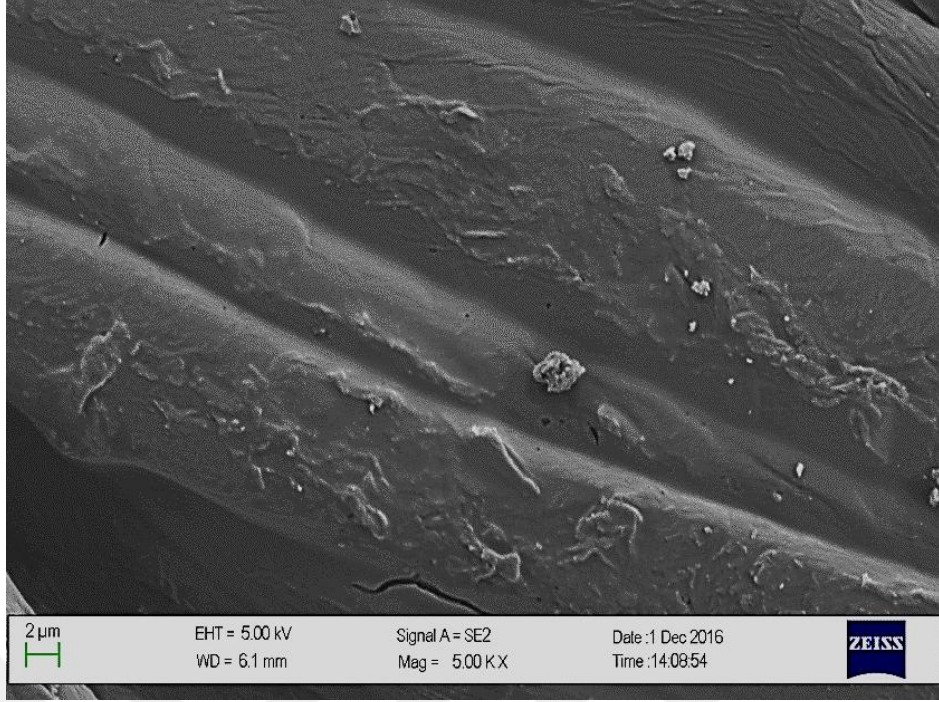
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri için numuneler öncelikle, Emitech K550X otomatik püskürtme makinesi ile altın ile kaplanmıştır. Daha sonra Quanta FEG 250 SEM cihazı (15 kV hızlanma gerilimi) ile SEM analizi yapılmıştır.



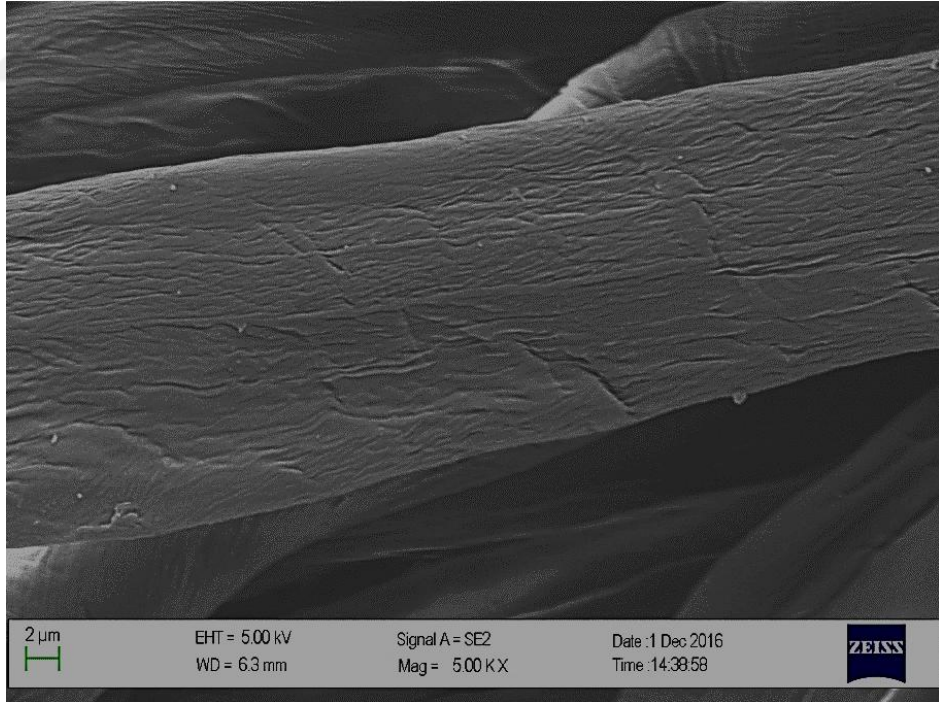
Şekil 6.14 İşlemsiz pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



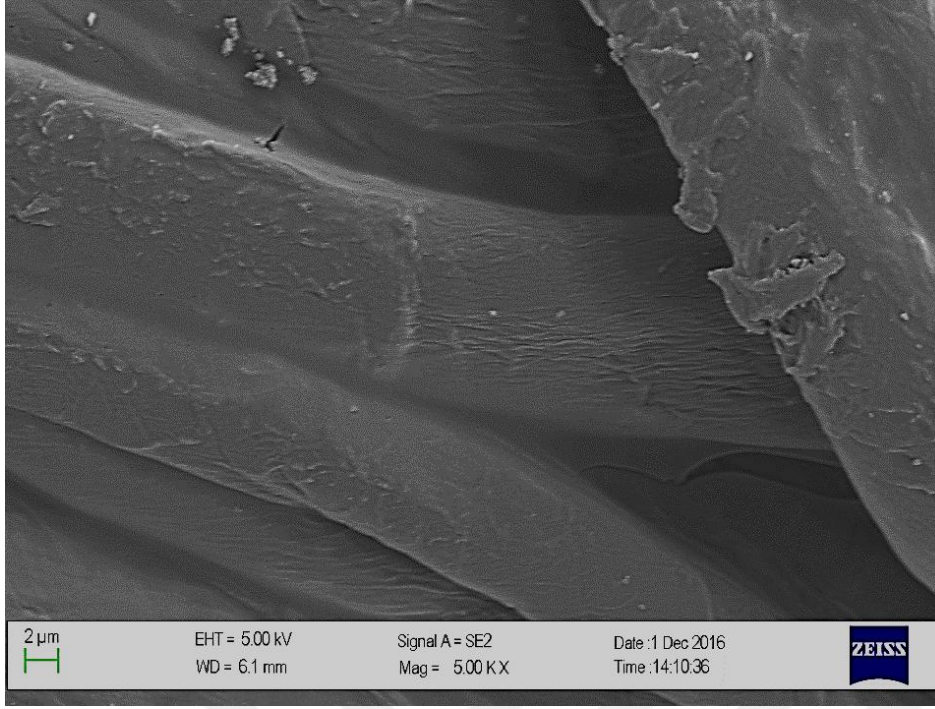
Şekil 6.15 Kitosan işlemlenmiş pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



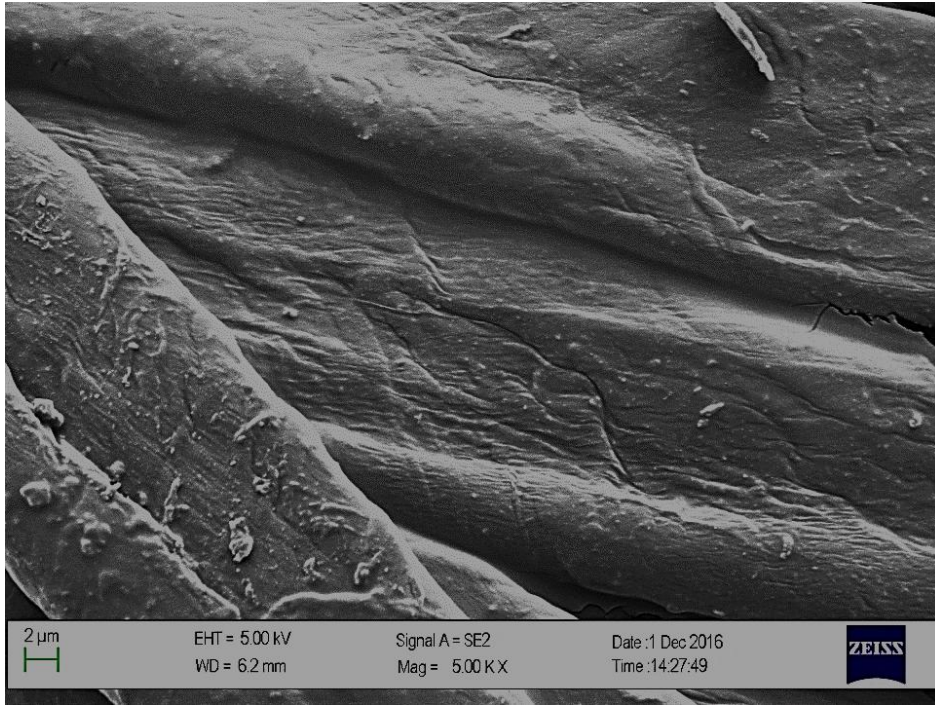
Şekil 6.16 Sol gel işlemlı pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



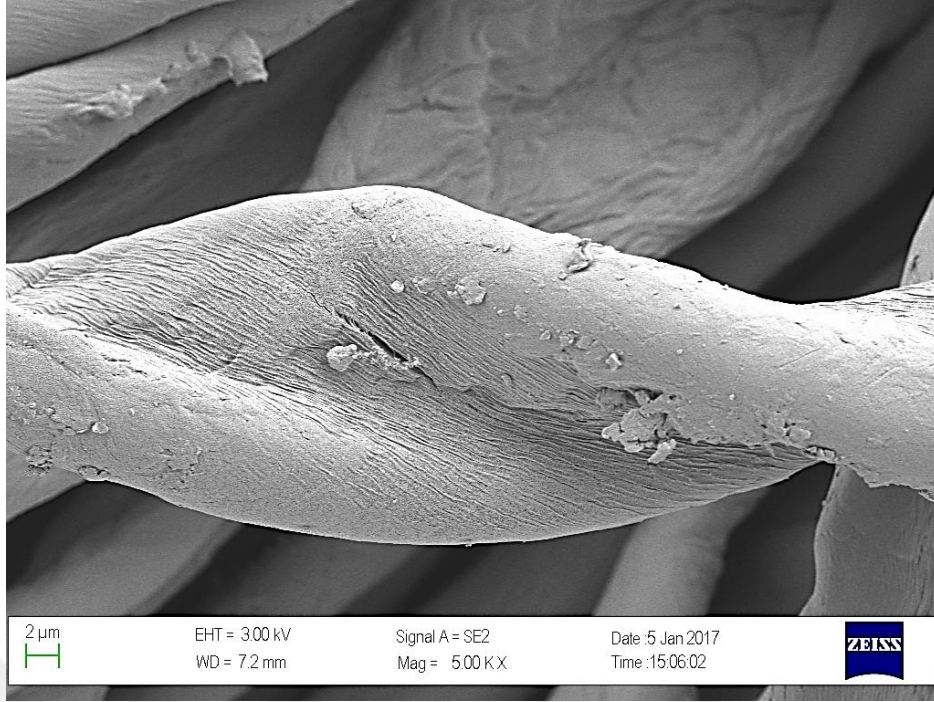
Şekil 6.17 P(A) işlemlı pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



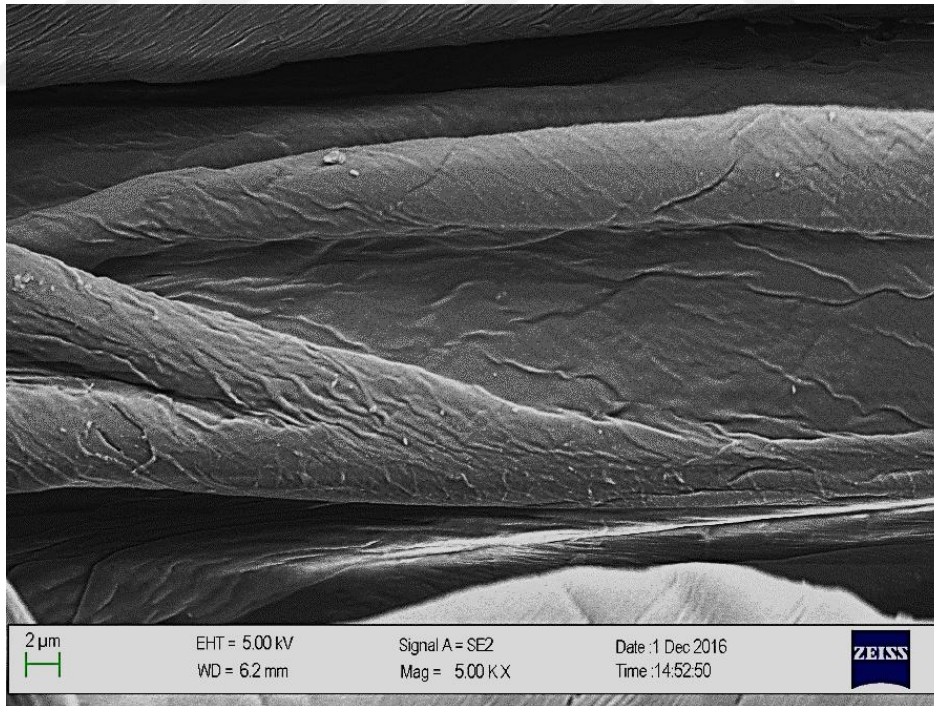
Şekil 6.18 P(A) - K - S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



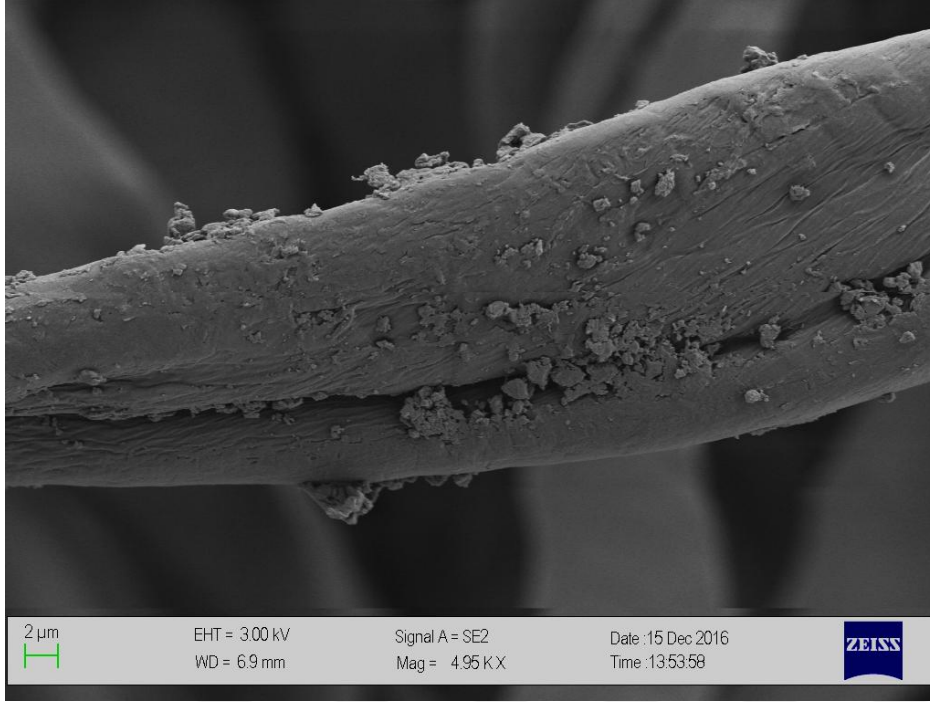
Şekil 6.19 NK - S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



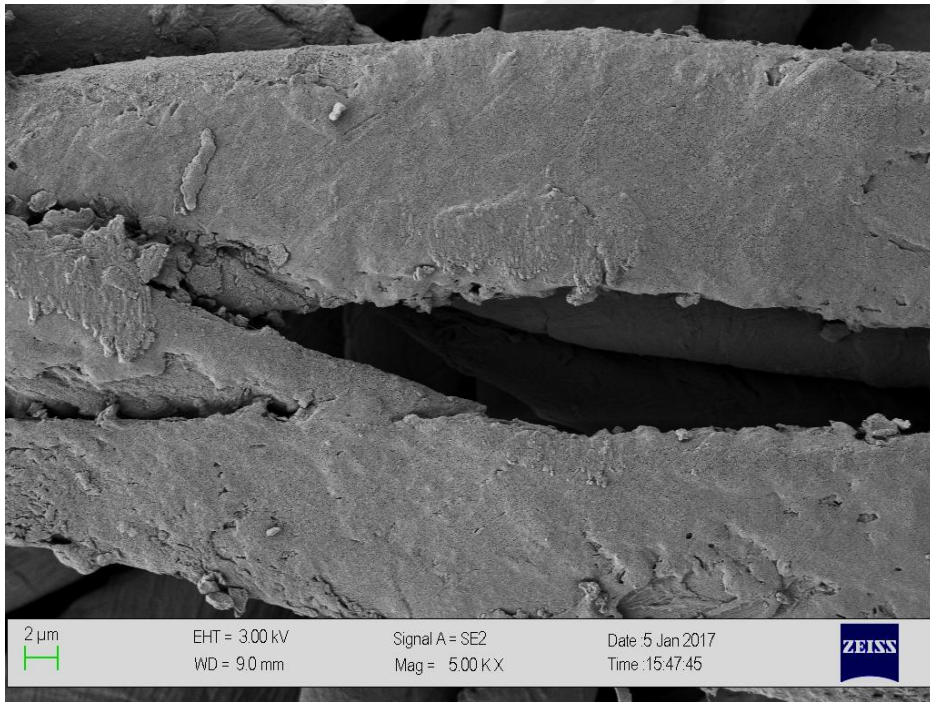
Şekil 6.20 P(A) - K işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



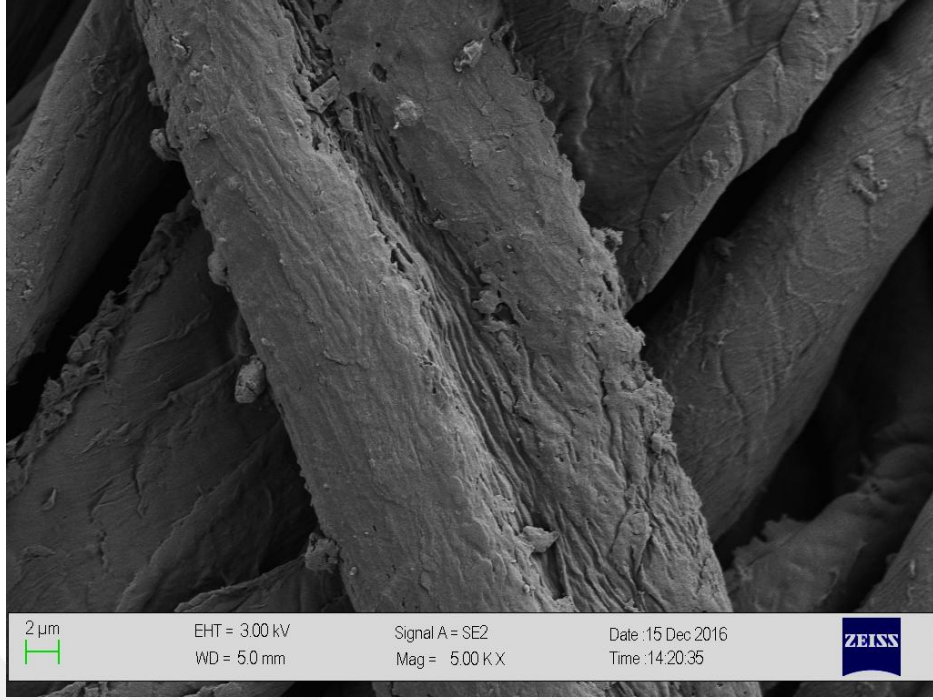
Şekil 6.21 P(A) - S işlemlili pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



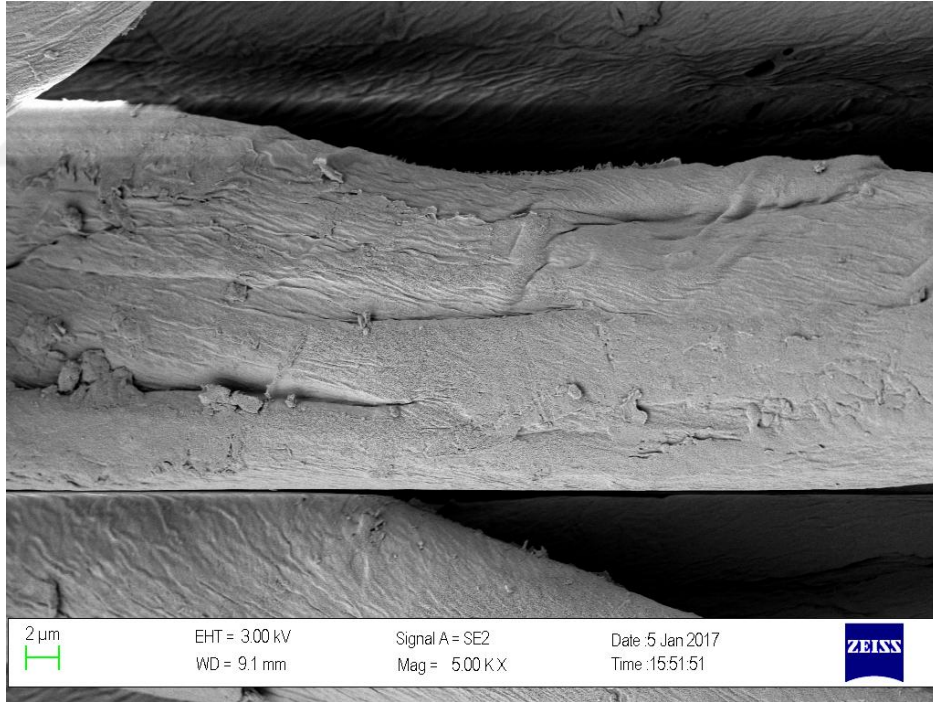
Şekil 6.22 NK işlemlı pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.23 P(A)-NK -S işlemlı pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.24 P(A)-NK işlemlenmiş pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.25 S - K işlemlenmiş pamuklu kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

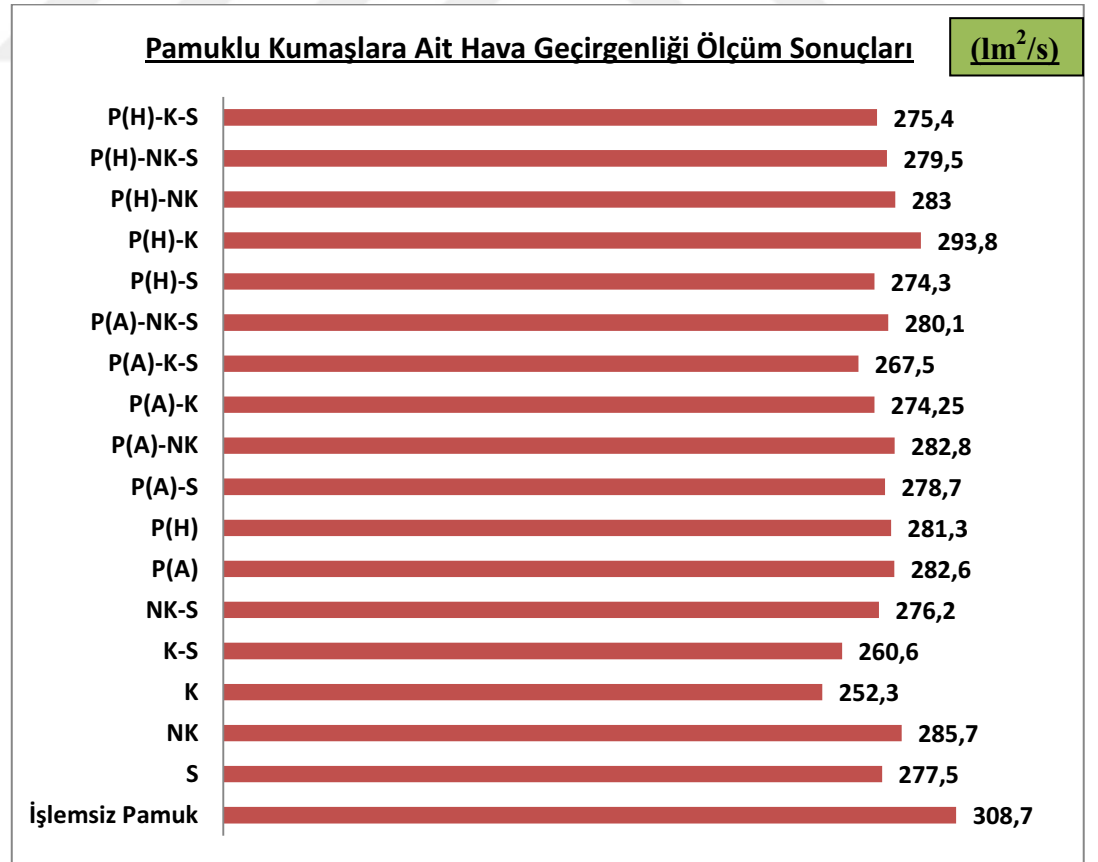
SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi kitosan, nanokitosan ve sol jel çözeltisi lif yüzeyinde kaplama etkisi göstermektedir. Ön işlem olarak uygulanan plazma yöntemi aşındırma etkisinden dolayı lif yüzeyinde mikro çatlaklar ve oyuklara neden olmuştur (Şekil 6.17) Plazma işleminin aşındırma etkisi

Çizelge 6.6’da görüldüğü üzere pamuk liflerinin asit boyarmaddeleriyle boyanma özelliği olmamasından dolayı işlemsiz kumaşın K/S değeri düşük (açık renkte boyanmış) olması nedeniyle ışık haslıkları, kumaş üzerinde çok az miktarda boyarmadde olduğu için düşük çıkmaktadır. Aynı nedenden ötürü, yıkama ve sürtünme haslığı değerleri yüksek çıkmaktadır.

Kitosan işlemlili kumaşlarda, katyonik yapıdaki kitosan anyonik yapıdaki pamuklu kumaş ile etkileşime girerek kumaşa katyonik karakter kazandırmakta, pamuklu kumaş anyonik boyarmaddelerle boyanır hale gelmektedir. Bu nedenle işlemsiz kumaşa göre koyu tonda boyanmaktadır. Sol jel çözeltisi yapılan aplikasyon sonrasında, kumaşın hidrofob karakterinden dolayı işlemsiz kumaşa yakın bir davranış sergilemektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde uygulanan işlemlerin, pamuklu kumaşların haslıkları üzerinde olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

6.4.7. Hava Geçirgenliği Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi



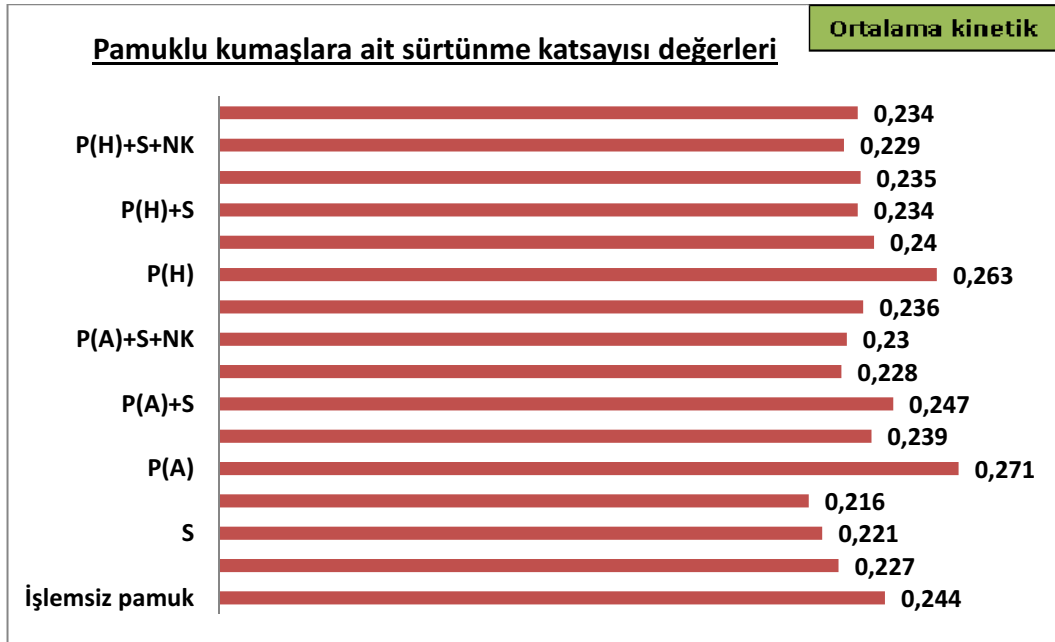
Şekil 6.26 Pamuklu kumaşlara ait hava geçirgenliği ölçüm sonuçları

Hava geçirgenliği, havanın lif, iplik ve kumaş yapısı içersinden geçebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır.

Atmosferik plazma işlemleri sonunda, kumaşın hava tutma kapasitesinin arttığı ve böylece hava geçirgenlik değeri azaldığı görülmüştür. Atmosferik plazma işlemi ile yüzeyde aşınma meydana gelmekte, pürüzlülük ile birlikte kapılar boşluklar artmakta ve sonuçta kumaş yapısında tutulan hava miktarı artmaktadır. Bu şekilde lifler arasındaki boşluklarda hapsedilen hava, iyi bir yalıtım ortamı oluşturmakta ve kumaş içinden geçecek serbest hava miktarını düşürmektedir. Plazma ile işlem gören kumaşlardaki hava geçirgenlik değeri azalma bu durumu açıklamaktadır.

Plazma yöntemiyle aşındırılan kumaş yüzeyi hidrofili hale gelmesinin ardından kitosan ve nanokitosan çözeltilerinin kumaşa uygulanmasıyla yüzeyde ince bir film tabaka oluşmakta ve böylece kumaş gözeneklerini tıkayarak hava geçirgenlik değeri düşüşe neden olmaktadır. Bu durum, kumaşa sol jel yöntemiyle kitosan ve nanokitosan partiküllerinin uygulanması durumunda daha belirgin bir şekilde karşımıza çıkmakta ve hava geçirgenliği değeri önemli ölçüde düşüşler meydana gelmektedir.

6.4.8. Sürtünme Katsayısı Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

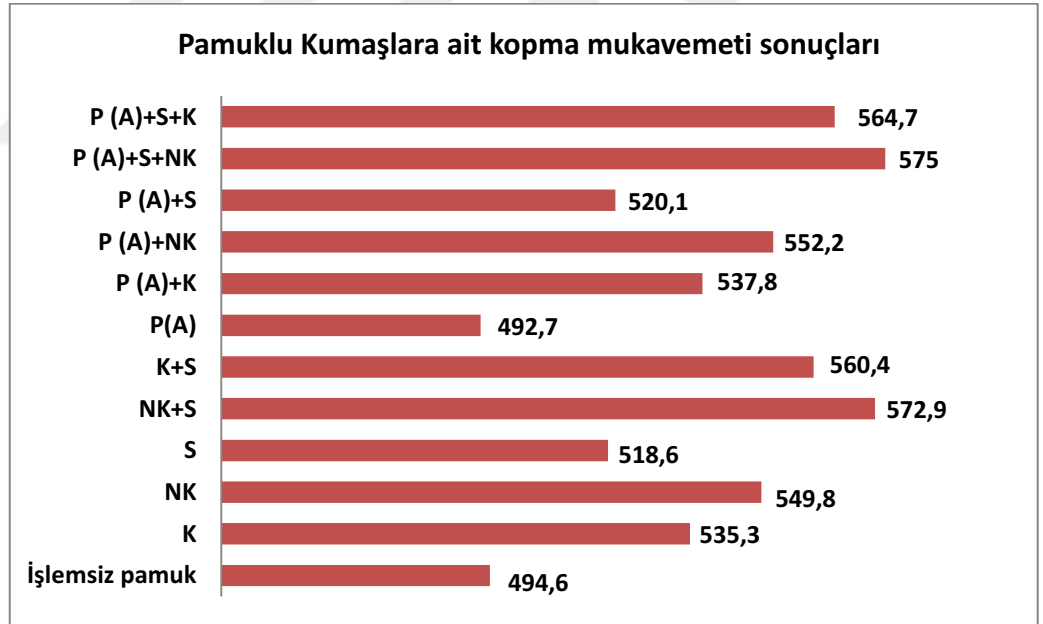


Şekil 6.27 Pamuklu kumaşlara ait sürtünme katsayısı ölçüm sonuçları

Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemi sonunda kinetik sürtünme katsayısı artmaktadır. İşlem süresinin ve uygulanan gücün artmasıyla sürtünme katsayısı, aşındırma etkisine bağlı olarak artmaktadır. Bu durum, tek başına biyopolimer uygulamasına kıyasla plazma ön işleminin ardından yapılacak kitosan ve nanokitosan uygulamasının daha etkin olmasını da desteklemektedir. Biyopolimer, aşındırılmış bir yüzeye daha sıkı ve daha fazla miktarda tutunacaktır. Boyama, antibakteriyellik ve hidrofilité sonuçları ile SEM fotoğrafları da bu durumu ortaya koymaktadır.

Plazma yöntemiyle aşındırılan kumaş yüzeyi hidrofil hale gelmesinin ardından kitosan ve nanokitosan çözeltilerinin kumaşa uygulanmasıyla yüzeyde ince bir film tabaka oluşmakta, pürüzlülük azalmakta ve böylece sürtünme katsayısı değerlerinde düşüşe neden olmaktadır.

6.4.9. Kopma Mukavemeti Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi



Şekil 6.28 Pamuklu kumaşlara ait kopma mukavemeti ölçüm sonuçları

Plazma işlemi, lif yüzeyinde 1000 °A düzeyinde etkili olmaktadır (Kan et al.,1998). İşlem sadece lif yüzeyinde etkili olduğu için materyalin temel özelliklerinden olan kumaş mukavemetine olumsuz yönde etki etmemektedir. Bu durum, Şekil 6.28'daki sonuçlardan da görülebilmektedir.

Kitosan ve nanokitosan çözeltilerinin sol jel yöntemiyle kumaşa uygulanmasıyla yüzeyde ince bir film tabaka oluşmaktadır. Pamuklu kumaşlarda kopma mukavemetinin yapılan kaplamalar sonrasında arttığı gözlenmiştir. Meydana gelen artışın kaplamalar ile lif yüzeyi arasındaki güçlü etkileşimden ve çapraz bağlanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.4.10. Antibakteriyel Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Katyonik özellikte biyopolimer olan kitosan birçok özelliğinin yanı sıra önemli bir antibakteriyel madde olarak karşımıza çıkmaktadır. Gümüş de çok iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir antibakteriyel maddedir. Buna karşın gümüş nano partiküllerinin düşük yüzey yoğunluğu nedeniyle tekstil yüzeylerine antibakteriyel etkinlik kazandırması konusunda problemler bulunmaktadır (Ali et al., 2011) Tez çalışması kapsamında, bu iki antibakteriyel maddeden en iyi şekilde yararlanmak için nanokitosan partiküllerine gümüş iyonları yüklenmiştir. Bu şekilde sinerjik bir etki elde edilmesi amaçlanmıştır.

% 0.05, %0.1 ve % 0.2 olmak üzere üç konsantrasyonda kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partikülleri kullanılarak yünlü kumaşların antibakteriyel aktivitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Bakteri olarak, gram pozitif (*Staphylococcus Aureus* (ATCC 6538)) ve gram negatif (*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352) bakterileri kullanılmıştır.

Çizelge 6.7 Pamuklu kumaşlara ait antimikrobiyal aktivite testi sonuçları

Numune	% Azalma	
	<i>S.aureus</i>	<i>K. Pneumonie</i>
İşlemsiz pamuk	-	-
%0,05 K	39,18	18,61
%0,05 NK	48,83	28,35
%0,1 K	52,44	26,60
%0,1 NK	75,53	60,43
%0,2 K	70,41	44,55
%0,2 NK	91,38	65,29
Gümüş nanoparçacıkları	83,78	89,72
%0,05 Kitosan gümüş nanoparçacıkları	89,24	94,89
%0,1 Kitosan gümüş nanoparçacıkları	95,60	96,98
%0,2 Kitosan gümüş nanoparçacıkları	98,34	99,99

Çizelge 6.7’de de görüldüğü gibi kitosan ile tüm bakteri türlerine karşı antibakteriyel etki elde edilmiştir. Bu etkinlik, artan kitosan konsantrasyonuna ve boyutunun küçülmesiyle doğru orantılı olarak artmakla birlikte artış oranı bakteri türüne göre farklılık göstermektedir.

Kitosan, gram pozitif bakterilere gram negatif bakterilerden daha fazla bağlanmıştır. Bu nedenle daha fazla miktarda kitosanı bünyesine bağlayacağından antibakteriyel etkinlik daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. (Demir, 2007)

Kitosan, ortamda oluşan gümüş nanoparçacıklarını kaplamaktadır. Ortada gümüş nanoparçacıkları etrafında ise kitosan yer almaktadır. Bu durum hem aglomerasyonu önlemekte (DLS analizlerinde de görüldüğü gibi daha fazla kitosanın çözünmesi ile daha dar boyutta nanokompozit parçacıkları sentezlenmektedir.) hem de kitosan ve gümüş nanoparçacıkları içeren kompozit örneklerinin daha yüksek antibakteriyel performans göstermesine yardım etmektedir.

Normal kitosana kıyasla sağlanan bu etkinin nanokitosanın küçük boyutu ve geniş yüzey alanı sayesinde olduğu düşünülmektedir.

Nanokitosan+gümüş kombinasyonunda, kitosanın stabilize edici madde görevi görerek, gümüş iyonlarının okside olmasını engellemiş ve lif yüzeyinde etkili olmuştur. Böylece, gümüş nanoparçacıkları zaman içerisinde salınım yaparak etkin bir antibakteriyel etkinlik göstermesi de kitosan nanopartikülleri ile sağlanmıştır.

Ön işlem gören kumaşların antibakteriyel aktivitesinin işlemsiz kumaşlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. Plazma ön işleminin kitosan, nanokitosan ve nano gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin pamuk liflerine bağlanabilirliğini arttırdığından en etkin sonuçlar bu kumaşlarda elde edilmiştir. Genel olarak; kumaşların antibakteriyel etkinliğinin gümüş yüklü nanokitosan > nanokitosan > kitosan olacak şekilde değiştiği görülmüştür.

6.4.11. Yıkama Dayanımı Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çizelge 6.8'deki sonuçlardan görüldüğü gibi, en iyi antibakteriyel etkinlik makro ve nano kitosan partiküllerinde % 0,2 konsantrasyonda elde edildiği için sonraki denemelere bu konsantrasyon ile devam edilmiş ve kumaşların yıkama dayanımları incelenmiştir.

Çizelge 6.8 Pamuklu kumaşlara ait antimikrobiyal aktivite testi sonuçları (1 ve 5 yıkama sonrası)

Numune	% Azalma		
	Yıkama sonrası	<i>S.aureus</i>	<i>K. Pneumonie</i>
İşlemsiz pamuk	-	-	-
K	0	70,41	44,55
	1	63,58	38,69
	5	50,32	28,12
NK	0	91,38	65,29
	1	82,96	57,25
	5	70,99	48,48
K -S	0	80,06	68,66
	1	73,26	62,59
	5	60,33	51,78
NK -S	0	95,69	75,30
	1	92,58	67,98
	5	81,36	55,86
P(A)-K	0	72,9	46,05
	1	64,84	40,01
	5	51,72	29,99
P(A)-NK	0	92,77	66,03
	1	83,91	58,66
	5	72,13	50,01
P(A)-K -S	0	85,12	72,61
	1	77,99	66,23
	5	69,01	55,41
P(A)-NK-S	0	98,66	75,30
	1	94,47	68,76
	5	85,42	53,75

Çizelge 6.8’deki yıkama dayanımı sonuçlarından da görüldüğü üzere 1 ve 5 yıkama sonucu en yüksek antibakteriyel etkinlik sol jel yöntemiyle uygulama sonrası elde edilmiştir.

6.4.12. XPS Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

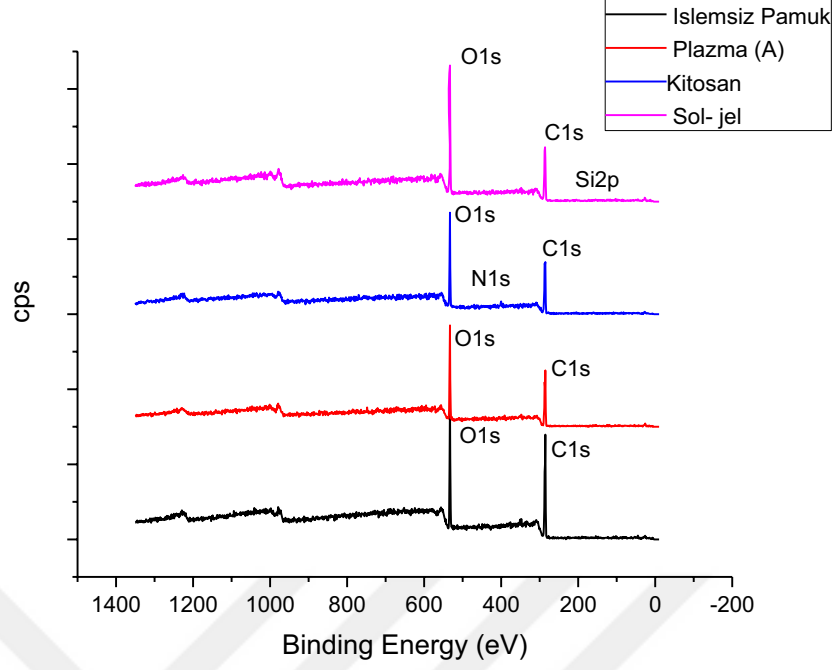
Ekolojik yöntemler olan sol jel ve plazma yöntemleri ve bunların kombinasyonu ile pamuklu ve yünlü kumaşa uygulanan farklı formlardaki kitosan biyopolimerinin uygulanmasıyla kumaşların yüzeyinde meydana gelen etkilerin belirlenmesi için X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri K-Alfa (Thermo Scientific) cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, 300 µm boyut ve 26.04 W (12.4 kV x 2.1 mA) güç değerinde, monokromatik $AlK\alpha$ (1486.68 eV) X-ışını kaynağına sahiptir. En fazla bulunan elementlerin yüksek çözünürlüklü spektrumları, 0.5 eV'lik spektral çözünürlükle 50 eV'lik geçiş enerjisi kullanılarak elde edilmiştir. Tüm ölçümler, 10⁻⁶ Pa (10⁻⁸ mbar) basınçlı bir UHV bölgesinde yapılmıştır.

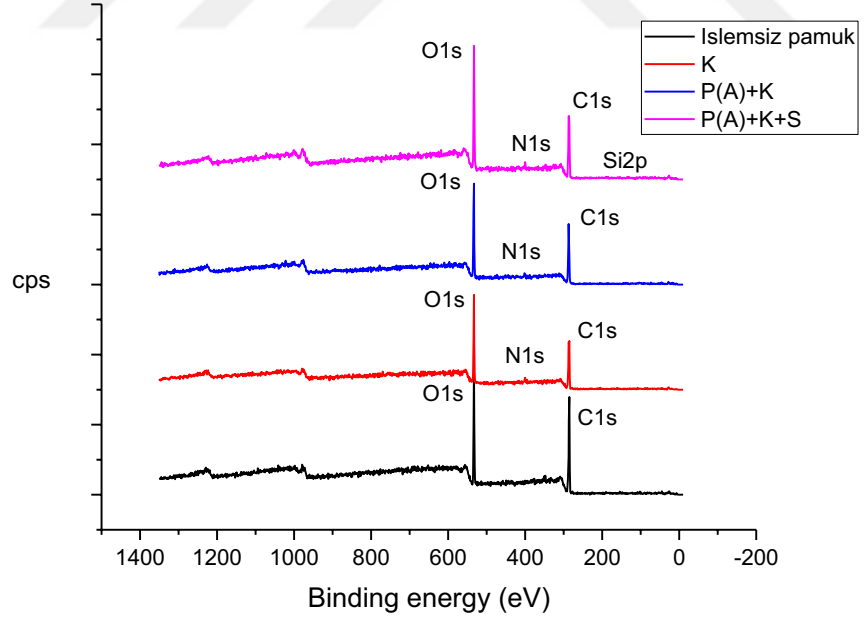
Pamuk liflerinin yapılarında buldukları elementler ve dalga boyu aralıkları Çizelge.6.9’de verilmektedir.

Çizelge 6.9 Pamuk liflerinin yapılarında buldukları elementler ve dalga boyu aralıkları

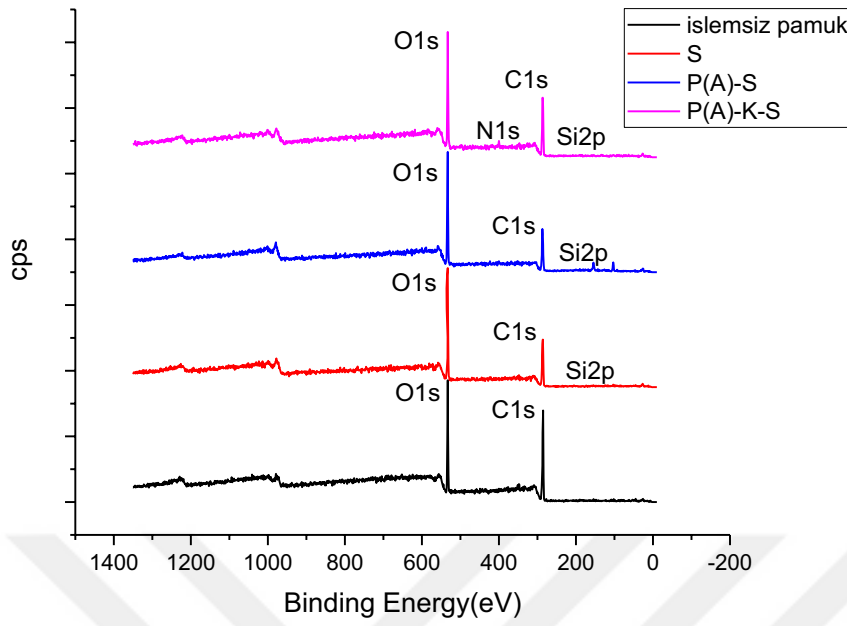
Elementler	Dalga Boyu Aralıkları
Karbon (C)	294,5 – 283,5
Azot (N)	408,3 – 398,1
Oksijen (O)	540,7 – 530
Silisyum(Si)	110,8-95,8



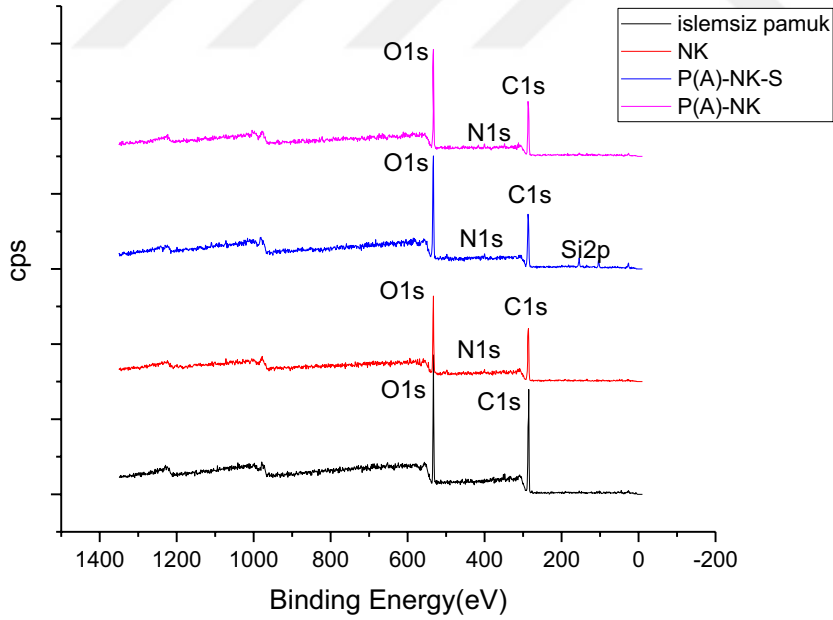
Şekil 6.29 P(A), K, S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları



Şekil 6.30 K, P(A)+K, P(A)+K+S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları



Şekil 6.31 S , P(A)+S, P(A)+K+S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları



Şekil 6.32 NK , P(A)+NK, P(A)+NK+S ve işlemsiz pamuklu kumaşlara ait survey spektrumları

Çizelge 6.10 Pamuk kumaşlara ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi atomik yüzde sonuçları (Atomik %)

Numune	C	O	N	Si	O/C
İşlemsiz pamuk	72,71	27,29	-	-	0,37
K	67,2	27,91	4,44	-	0,41
NK	66,79	28,75	4,9	-	0,43
S	63,16	35,85	-	0,99	0,57
P(A)	69,48	30,52	-	-	0,44
P(A)-K	63,17	32,4	4,43	-	0,51
P(A)-NK	63,01	32,25	4,74	-	0,51
P(A)-S	58,56	36,56	-	4,88	0,62
P(A)-NK-S	62,46	31,84	3,42	2,29	0,51
P(A)-K-S	62,71	32,05	3,66	1,58	0,51

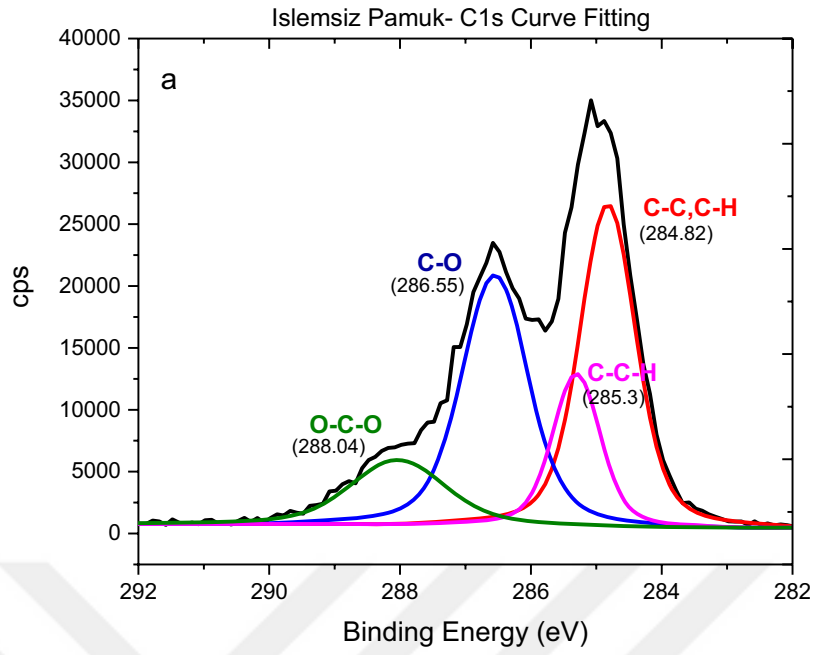
İşlemsiz pamuk kumaşın, XPS analizine göre pamuk kumaşta sadece karbon ve oksijen (C 1s ve O 1s) atomu bulunmaktadır. İşlem görmüş kumaşların survey grafikleri ve atomik yüzde değerlerinin olduğu tablo birlikte değerlendirildiğinde, kumaş yüzeyine kitosan uygulanmasıyla amin gruplarının varlığıyla azot (N1s) elementi, ve sol jel çözeltisiyle muamele sonucunda ise silisyum (Si2p) elementi pamuklu kumaş yüzeyinde görülmüştür.

Ayrıca XPS analizi sonucu çıkan atomik yüzdeler üzerinden hesaplanan O/C oranı açısından incelendiğinde, işlemsiz pamuklu kumaş için 0,37 olan O/C oranının işlem gören bütün kumaşlarda arttığını görmekteyiz. Bu da işlem gören kumaşlarda bulunan Oksijen (O1s) elementi miktarının arttığını göstermektedir.

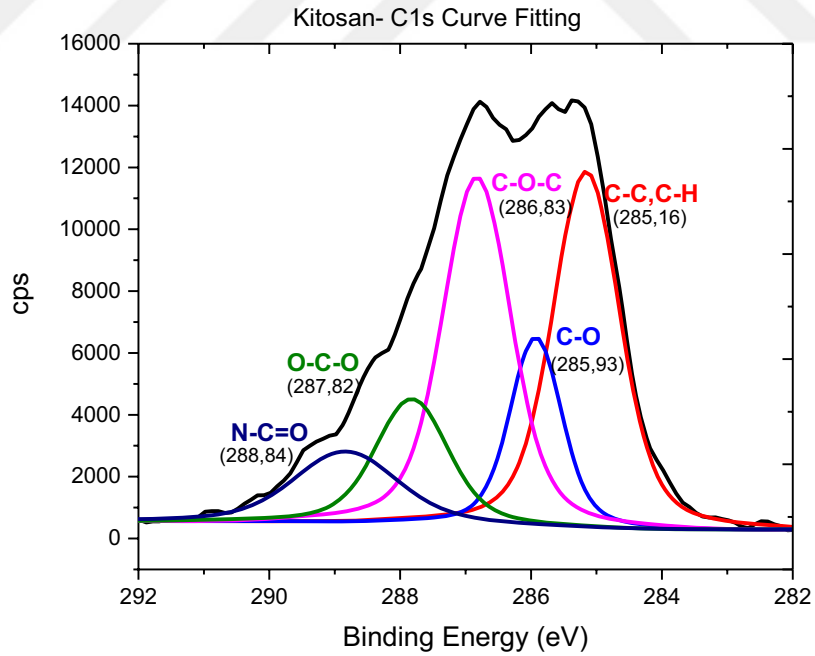
Plazma işleminin aşındırıcı etkisi sonucunda oluşan oksidasyonla beraber fonksiyonel gruplardaki artış O/C oranından da görülebilmektedir. En fazla O/C oranındaki artış ise tek başına ve plazma ön işlemiyle sol jel uygulanmış pamuklu kumaşlarda olduğunu görmekteyiz. Bu durum ise sol jel çözeltisinin kumaşa uygulanmasıyla beraber yapıdaki oksijen bağlarının (Si–O–Si) artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 6.11 X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) C 1s için bağlanma enerjisi değerleri
(Balpetek,2017)

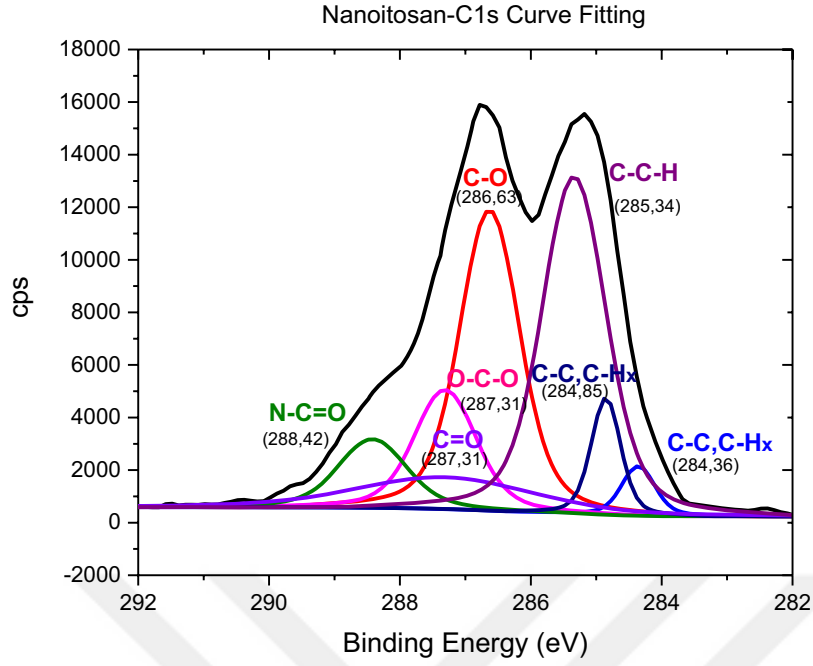
eV	Grup	Kaynak
284.4	C-C,C-H	Pongprayoon et al., 2005
284.7	C-C	Sasaki et al., 2016
284.8	C-C, C-H	Naebe et al., 2016; Wang et al., 2015
285.0	C-C, C-H	Mitchell et al., 2005; Topalovic et al., 2007
285,6	C-N/C-S	Oliveira et al.,2013
286	C-O	Pongprayoon et al., 2005
286.3	C-O, C-O-C	Naebe et al., 2016
286.5	C-O	Sasaki et al., 2016
286.6	C-O/C-N	Mitchell et al., 2005;Topalovic et al., 2007; Wang et al., 2015
287.5	O-C-O	Pongprayoon et al., 2005
287.8	O-C-O	Naebe et al., 2016
287.9	O-C-O	Sasaki et al.,2016
288	O-C-O	Mitchell et al., 2005
288.1	NH-C=O,O-C-O, C=O	Brack et al., 1996;Topalovic et al., 2007
288.8	COO (O-C=O)	Sasaki et al.,2016
289,5	C=O	Wang et al., 2015



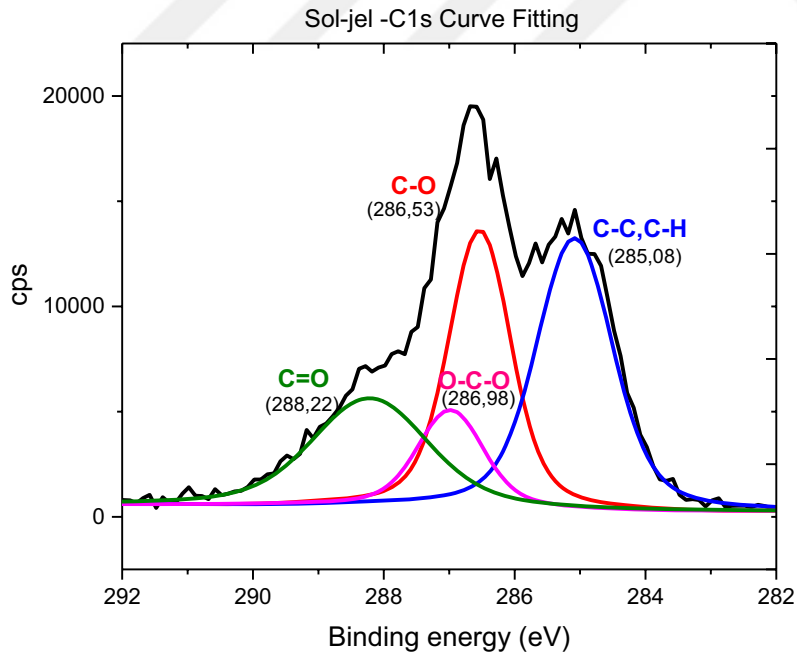
Şekil 6.33 İşlemsiz Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



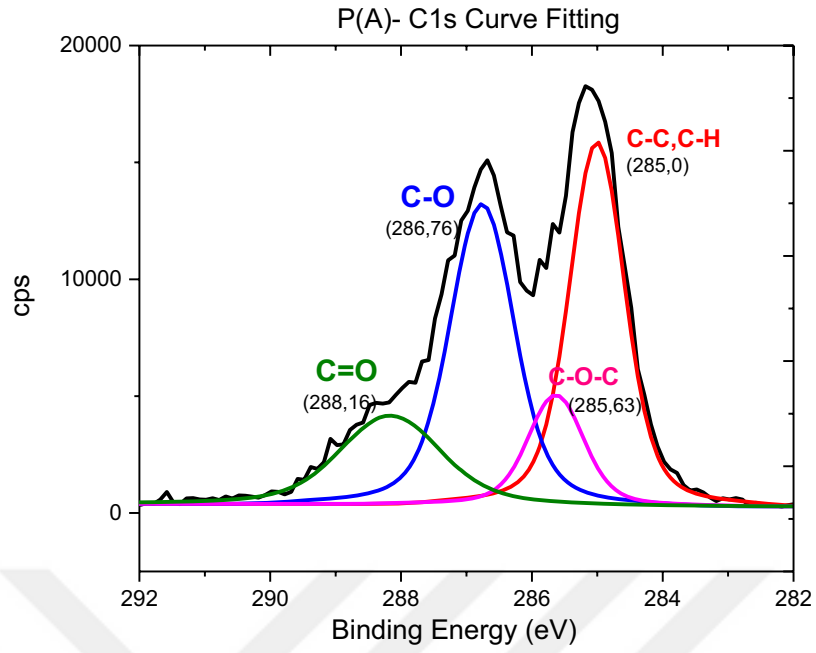
Şekil 6.34 K işlemlili Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



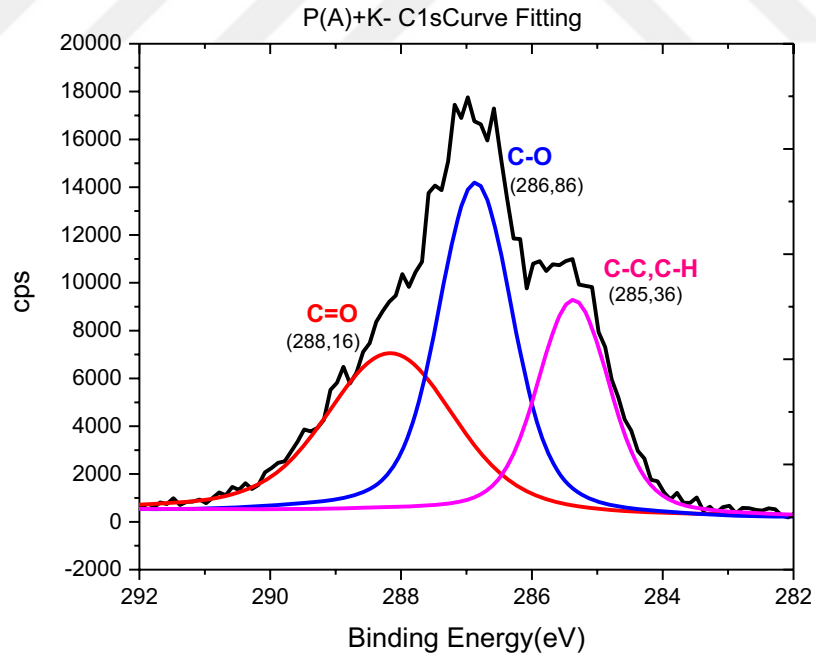
Şekil 6.35 NK işlemlenmiş Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği-



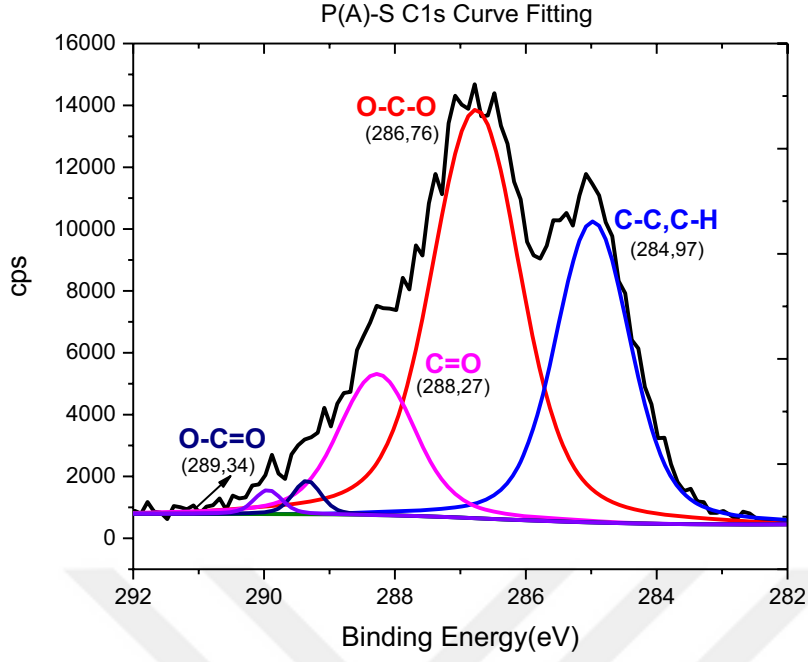
Şekil 6.36 S işlemlenmiş Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



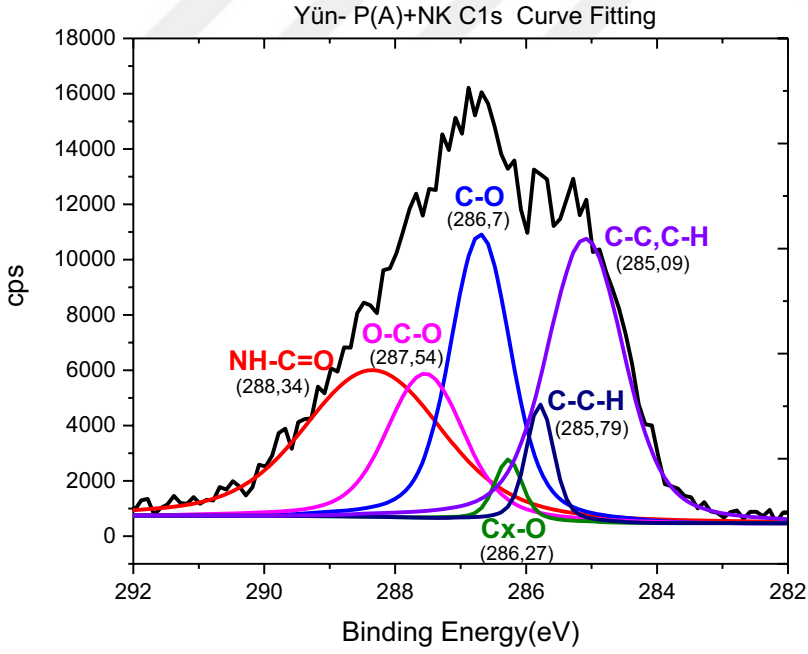
Şekil 6.37 P(A) işlemlenmiş Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



Şekil 6.38 P(A)+K işlemlenmiş Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği

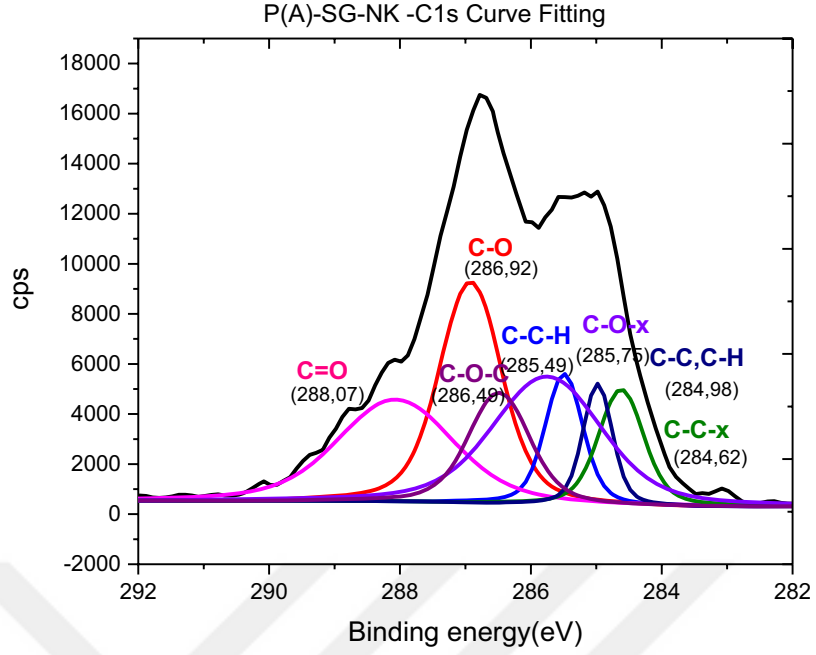


Şekil 6.39 P(A)+S işlemlı Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



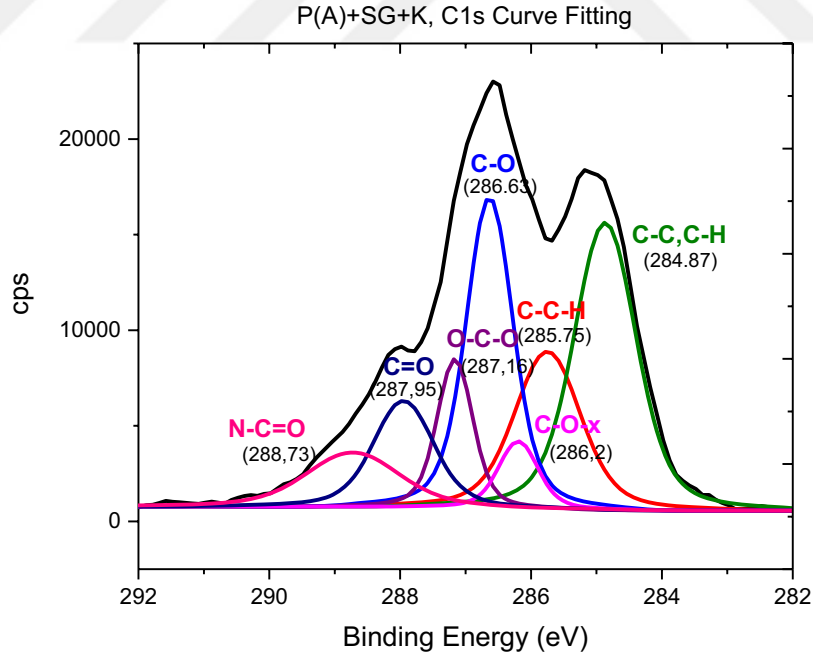
x: farklı fonksiyonel grup bağlanmış yapı

Şekil 6.40 P(A)+NK işlemlı Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



x: Farkli fonksiyonel grup baglanmis yapı

Şekil 6.41 P(A)+NK+S işlemlı Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



x: Farkli fonksiyonel grup baglanmis yapı

Şekil 6.42 P(A)+K+S işlemlı Pamuklu kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği

Pamuk kumaşın çözümlenmiş C 1s grafiğinde, 284-285 eV bağlanma enerjisine sahip pikin C-C/C-H bağına; 285-286 eV bağlanma enerjisindeki bağın C-C-H bağına, 286-287 eV bağlanma enerjisine sahip pikin C-O bağına;, 288-289 eV civarındaki bağlanma enerjisine sahip pikin ise C=O/O-C-O bağına ait olduğu ifade edilmektedir(Şekil 6.33).. Çözümlenmiş C 1s grafiklerinde, incelenen literatür araştırmalarında da görüldüğü üzere, piklerin temsil ettiği düşünülen bağlar işaretlenmiştir(Naebe et al., 2016; Wang et al., 2015, Kovac, 2011).

Plazma işlemi görmüş pamuklu kumaş için yapılan çözümlenmiş C 1s grafiğinde (Şekil 4.37), yüzey modifikasyonu etkisi gösteren plazma ön işlemi pamuk lifi yüzeyini aşındırma etkisi göstermiştir. Bu nedenle pikler işlemsiz kumaşla aynı etkiyi göstermekte sadece piklere ait bağlanma enerjisinde kayma gözlenmiştir. Bu kaymanın, plazma oksidasyonu sonucu yüzeyde meydana gelen okside olmuş yapıların artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, plazma işlemlili kumaşın O/C oranı (0,44) işlemsiz kumaşın O/C oranına göre (0,37) daha yüksek çıkmıştır. Plazma ön işleminin tek başına ve kombinasyon halinde uygulandığı tüm kumaş numenlerinde aynı etki görülebilmektedir.

Yapısında kitosan bulunduran pamuk kumaşın C 1s grafiği incelendiğinde (Şekil 4.38) baskın pik 284-285 eV bölgesinde (C-C/C-H/C-C-H bağlarının olduğu bölge) gözlenmektedir. Kitosanın yapısındaki amin gruplarının varlığıyla birlikte 288-289 civarındaki pikin N-C=O/O-C=O olduğu düşünülmektedir (Brack, 1996). Bu durum katyonik yapıdaki kitosan ile anyonik yapıdaki pamuk lifi arasında oluşan bağlanma mekanizmasını da açıklanabilmektedir.

Yapısında nanokitosan bulunduran pamuk kumaşın C1s grafiği incelendiğinde (Şekil 4.35) baskın pik kitosanda olduğu gibi 284-285 eV bölgesinde (C-C/C-H bağlarının olduğu bölge) gözlenirken nanokitosanın yüzey alanının daha fazla olması ve daha düşük viskoziteye sahip olması nedeniyle lif yüzeyi ile daha fazla etkileşimde bulunmaktadır. Bu nedenle farklı pikler gözlenmektedir.

Plazma+kitosan işlemlili pamuklu kumaşlara ait XPS grafikleri incelendiğinde, plazma işlemi sonucunda yüzeyde oluşan fonksiyonel grupların kitosanın pamuk liflerine bağlanabilirliğini desteklediği görülmektedir.

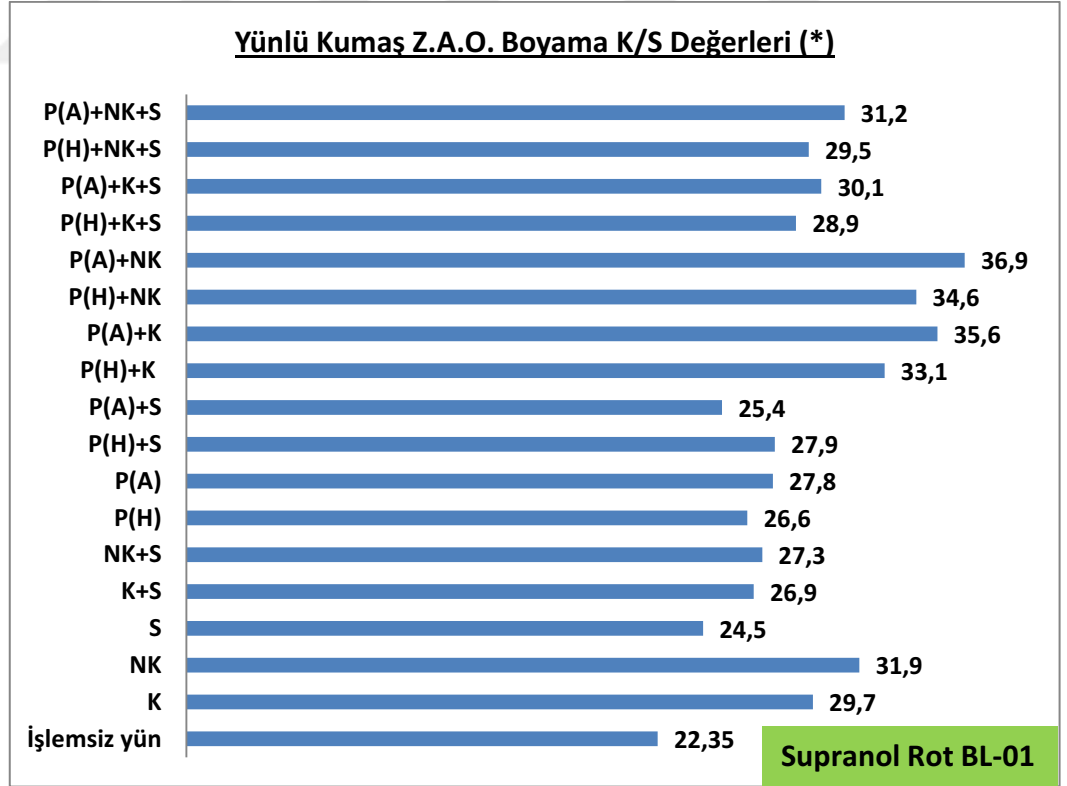
Grafiklerde görülebilen farklı bağ çeşitleri bu durumu daha net bir şekilde ortaya çıkarmaktadır. Benzer durum plazma+nanokitosan işlemlili kumaşlarda da görülmektedir.

Tek başına ve kombinasyon halinde sol jel yöntemi uygulanmış kumaşlar incelendiğinde, Si-O-Si bağlarının da etkisiyle O/C oranında artış görülmektedir. İşlemsiz kumaşta gözlenen baskın pikteki kaymanın, lif yüzeyindeki bulunan oksijen miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Emdirme yöntemine kıyasla, plazma ön işlemi sonrasında lif yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplara, sol jel yöntemiyle uygulanan kitosan/nanokitosanın daha fazla sayıda bağ yaparak yüzeye bağlandığı, Şekil 4.41 'de görülen bağ sayısındaki artıştan da anlaşılabilir.

6.5. Yünlü Kumaşlarla Yapılan Çalışmalar

6.5.1. Boyama Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucuna göre zayıf asidik ortamda boyayan boyarmaddelerle yapılan boyama sonuçları Şekil 6.43'de verilmektedir.



* K:Kitosan, NK:Nanokitosan, S:Sol jel P(A): Argon Plazma, P(H): Hava Plazma

Şekil 6.43 Z.A.O da boyanmış yünlü kumaşlara ait K/S değerleri

Zayıf asidik ortamda boyanan boyarmaddeler büyük moleküllü olduğundan lifler tarafından alınması ve boyanması diğer tip boyarmaddelere oranla daha zordur (Yurdakul ve Atav, 2006).

Yün lifleri normal koşullarda da asit boyarmaddeleriyle boyanabilmektedir. Şekil 6.43'de de görüldüğü gibi kitosan ve nanokitosan uygulanmış kumaşların K/S değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Yapılan boyama sonuçlarından, kitosanın amin grupları ile yünün amin gruplarının sinerjik etkisiyle boyarmaddenin life bağlandığı gruplar artmakta ve renk verimini arttırmaktadır. Nanokitosanın geniş yüzey alanı ve yüzey enerji sayesinde çok sayıda amino grubunu yapısında bulundurduğu için boyarmadde ile nanopartikül arasındaki absorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu sayede boyanabilirliğe etkisi kitosana göre bir miktar fazla olmaktadır. (Wang et al., 2011; Ali et al., 2011; Suresh et al., 2012; Hebeish et al., 2013; Chattopadhyay and Inamdar, 2013)

Plazma işlemi, yün liflerinin yüzeyinde bulunan pul tabakasını modifiye ederek hidrokarbon zincirini oksidasyona uğratmakta ve yeni hidrofil gruplar açığa çıkartmaktadır. Oksidasyon prosesi sonunda aynı zamanda polipeptid zinciri üzerinde sisteik asit oluşmaktadır. Plazma türleri lifin nano düzeyinde derinliklerine nüfuz etmesine rağmen (bu derinlik yüzeyde bulunan yağı uzaklaştırmak için yeterlidir) hücre membran kompleksindeki daha iç kısımlarda yer alan yağlar da belli dereceye kadar uzaklaştırılabilmektedir. Plazma ile yüzeyde oluşan anyonik gruplar ile katyonik karaktere sahip kitosanın yün lifine bağlanabilirliği artmaktadır (Demir,2007).

Atmosferik plazma işlemi ile yapılan hava ve argon gazı açısından değerlendirildiğinde ise argonun iyon çapının büyük olması nedeniyle, plazma işlemi sonucu materyal yüzeyinde daha baskın şekilde oksidasyon ve aşınma meydana gelmektedir. Böylece yüzeyde oluşan fonksiyonel grup sayısı artmaktadır. Dolayısıyla boyarmaddenin bağlanabileceği daha fazla grup oluşmaktadır. Bu nedenle argon plazma daha iyi sonuç vermektedir.

Kitosan çözeltisinin viskozitesi nano boyuttaki kitosan çözeltisine göre daha fazladır (Çizelge 6.2). Bu nedenle kitosan daha yoğun bir şekilde kumaş

yüzeyinde tutunmaktadır. Plazma ön işlemi sonrası bu tutunma miktarının daha fazla olduğu boyama sonuçları ile de doğrulanmaktadır.

Nanokitosan açısından incelendiğinde, nano partiküllerin daha geniş yüzey alanına sahip olması sebebiyle boyamada renk verimi üzerine etkisi daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kumaş gözenekleri içerisine daha iyi bir şekilde yerleşmesi etkinliğin artmasına olumlu yönde etki etmektedir.

Bunun yanı sıra sol jel yöntemiyle elde edilen sonuçlara bakıldığında sol jel çözeltisi lif yüzeyinde ince bir film tabaka meydana getirmesi nedeniyle boyama sonuçlarında sol jel ile yapılan kombinasyonlarda K/S değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. Bu durum beklenen bir sonuçtur.

6.5.2. Hidrofilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

6.5.2.1. Damlatma Yöntemi Sonuçları

Çizelge 6.12 Yünlü kumaşlara ait damlatma yöntemi ölçüm sonuçları

Numune	Hidrofilite (sn)
İşlemsiz Yün	Hidrofob (300 sn.)
K	Hidrofob
NK	Hidrofob
S	Hidrofob
NK+S	Hidrofob
K+S	Hidrofob
P (H)	60 sn.
P (A)	90 sn.
P (H)+K	Hidrofob
P (H)+S	Hidrofob
P (H)+NK	Hidrofob
P (H)+S+NK	Hidrofob
P (H)+S+K	Hidrofob
P (A)+K	Hidrofob
P (A)+NK	Hidrofob
P (A)+S	Hidrofob
P (A)+S+NK	Hidrofob
P (A)+S+K	Hidrofob

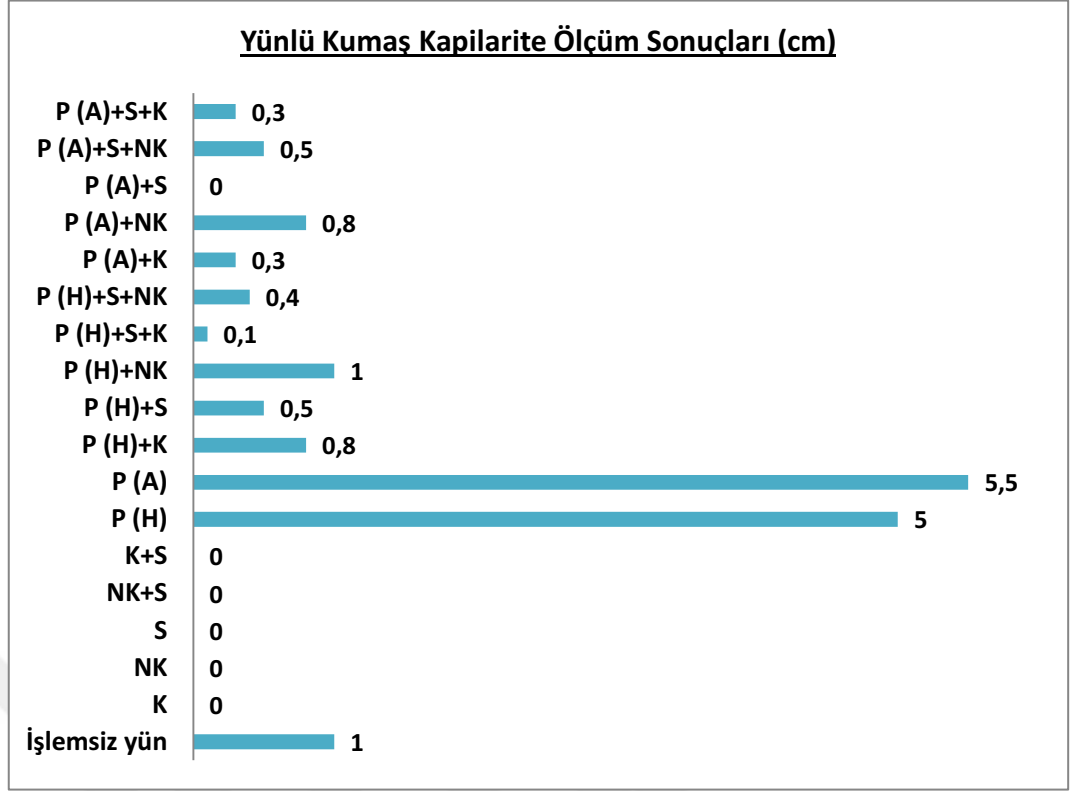
Plazma işleminin etkisiyle ynl kumaşların yüzeyindeki aşındırma etkisi nedeniyle yüzeyde fonksiyonel gruplar oluşmakta ve lifler hidrofил özellik kazanmaktadır. Plazma ortamında kullanılan gazı kıyasladığımızda bir soygaz olan argonun, atom çapının daha büyük olması nedeniyle yüzeyde hava ya göre daha fazla miktarda fonksiyonel grup oluşturması sonucu hidrofилite değerlerinin arttığı görülmektedir.

Plazma işlemiyle hidrofил hale gelen kumaş yüzeyi kitosan ve sol jel çözeltilerinin lif tarafından daha fazla alınmasını sağlamakta ve n işlemsiz olan kombinasyonlara göre daha hidrofob sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

Kitosan, nanokitosanın sol jel yöntemiyle kumaşlara uygulanması sonucu kaplama etkisi nedeniyle yüzeyde hidrofob özellik kazandırdığı düşünülmektedir. Aynı şekilde kitosan ve nanokitosan da yüzeyde oluşturduğu kaplama nedeniyle hidrofилite değerlerinde bir miktar düşüşe sebep olmaktadır.

6.5.2.1 Kapilarite Yöntemi Sonuçları

İşlem görmüş ve görmemiş ynl kumaşlar ait kapilarite ölçüm sonuçları şekil 6. 44'de yer almaktadır.



Şekil 6.44 Yünlü kumaşlara ait kapilarite yöntemi ölçüm sonuçları

Kullanılan potasyum bikromat çözeltisinin kapilar boşluklardan ilerlemesinin gözlemlendiği kapilarite testi sonuçları incelendiğinde, damlatma yöntemi paralel şekilde sonuçlar ortaya çıktığını görülmektedir.

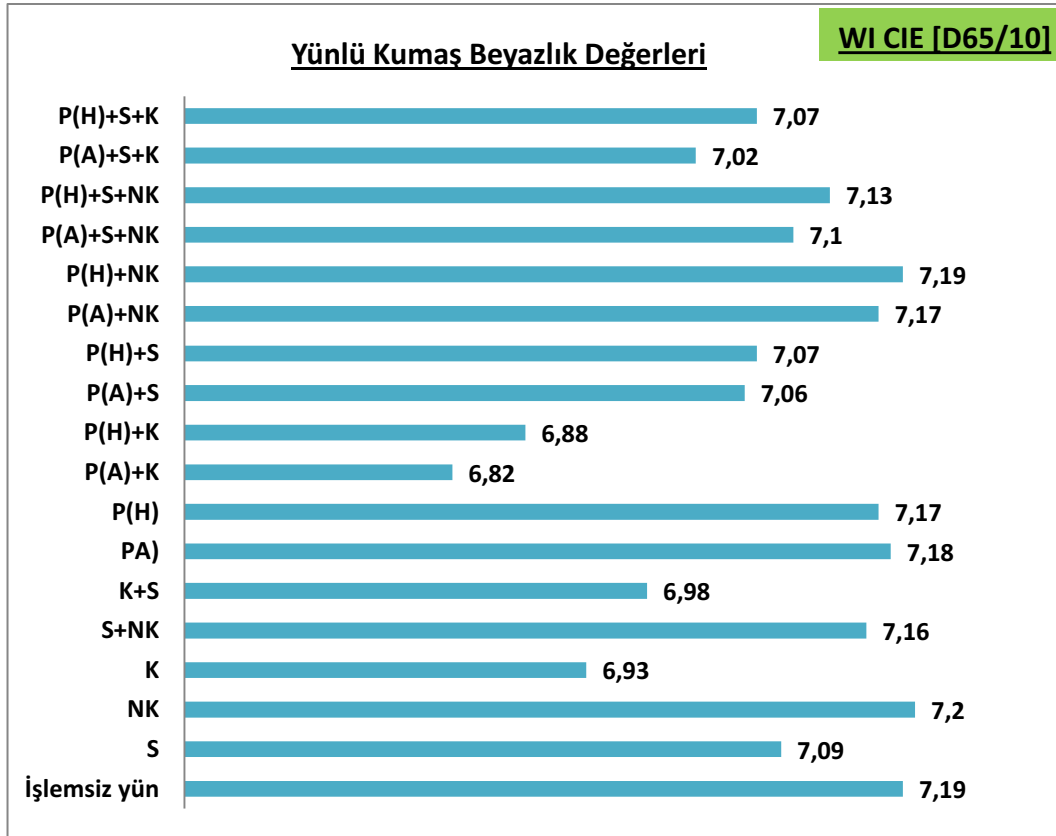
Şekil 6.44'deki sonuçlardan da görüldüğü gibi, atmosferik plazma işlemi işlemsiz yünlü kumaşların kapilaritesini artırmaktadır. Kapilaritedeki bu artış, plazmanın aşındırıcı etkisi sonucu yüzeyde oluşan mikro çatlakların ve oyukların kapilar basıncı azaltıp, suyun lif boyunca ilerlemesini kolaylaştırması ile açıklanabilmektedir (Wong et al., 2001, Sun et al., 2004). Kullanılan gazlar karşılaştırıldığında damlatma olduğu gibi argon gazı daha etkili bulunmuştur.

Kapilarite ölçümü, işlem homojenliğinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Eğer plazma işlemi homojen ise, kapilarite kumaşın her yerinde yakın seviyede ve hızda artmaktadır. Ölçüm yapılan numunelerde benzer durum (homojen yükselme) gözlenmiştir.

Sol jel yöntemiyle kitosan ve nanokitosan çözeltilerinin kumaş yüzeyine uygulanmasında pamuklu kumaşta elde edilen sonuçlara benzer etkiler elde edilmiştir.

6.5.3. Beyazlık indeksi Ölçümü Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İşlem görmüş kumaşların beyazlık/sarıklık indekslerinin WI CIE [D65/10] e göre ölçüm sonuçları Şekil 6.45’de verilmektedir.

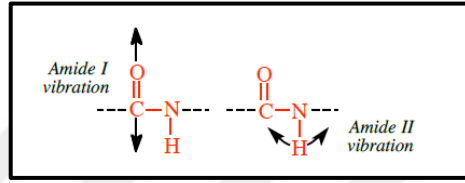


Şekil 6.45 Yünlü kumaşlara ait beyazlık indekslerinin sonuçları

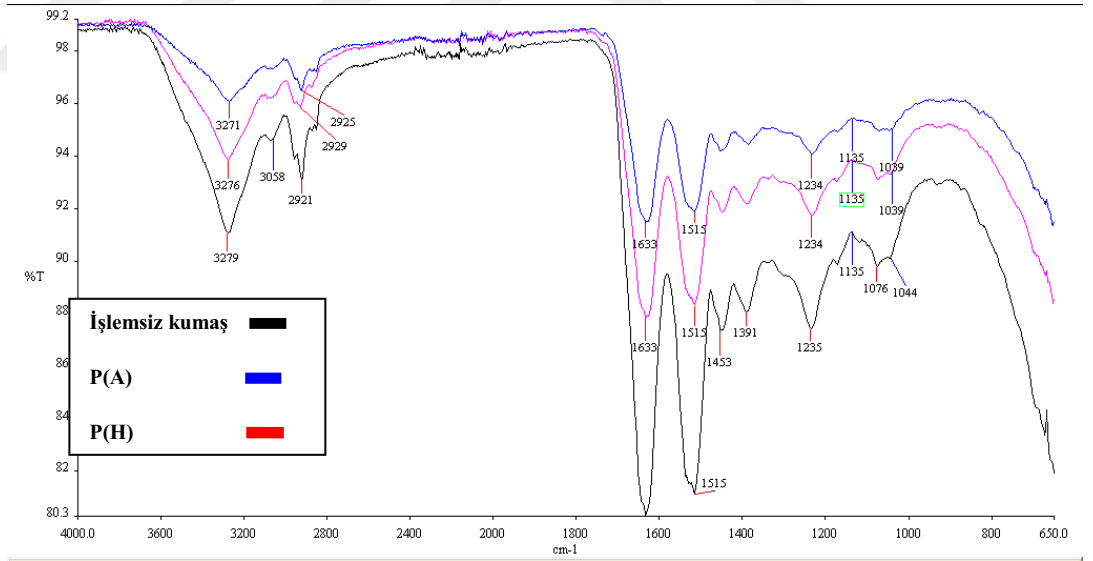
Yünlü kumaşların kendi yapısı gereği doğal bir sarılığa sahiptir. Kitosan ile işlem gören kumaşlarda, kitosanın amin gruplarından kaynaklanan sarılığı artmaktadır. Bu durum beyazlık indeksinde bir düşüşe neden olmaktadır. Elde edilen beyazlık indekslerindeki düşüşler kabul edilebilir düzeyde olup, sonraki işlemler için herhangi bir sakınca yaratmamaktadır.

6.5.4. FT-IR Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Plazma ve sol jel yöntemleriyle yünlü kumaşa uygulanan kitosan ve nanokitosan biyopolimerlerinin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimi saptamak için kumaşlara yapılan FTIR analizine ait spektrumlar Şekil 6.47, 6.48 ve 6.49’de verilmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşlar üzerinde Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR-ATR) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen belirgin FT-IR spektrumları grafikler Şekil 4.47’da verilmiştir.

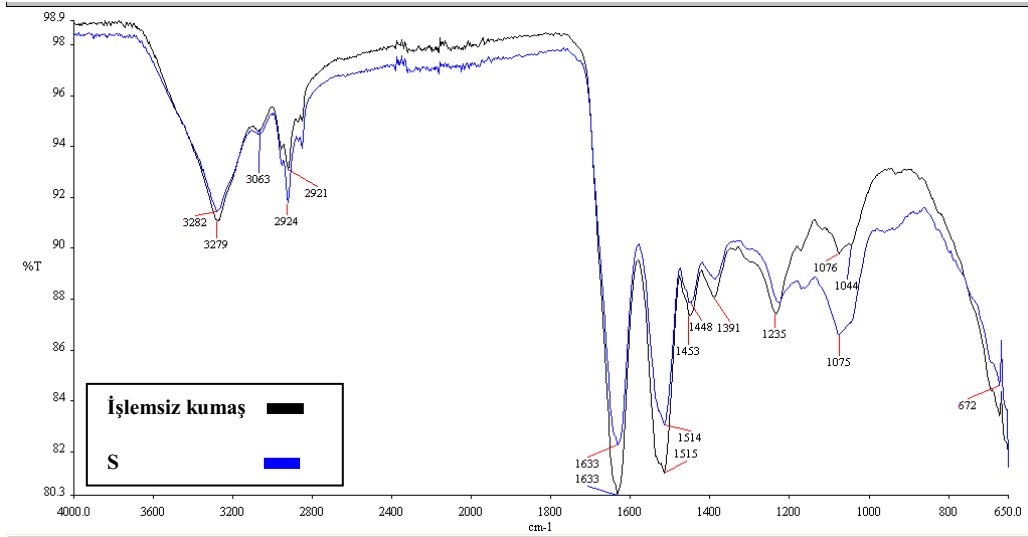


Şekil 6.46 Amid bağlarının gösterimi (Gallagher,2005)



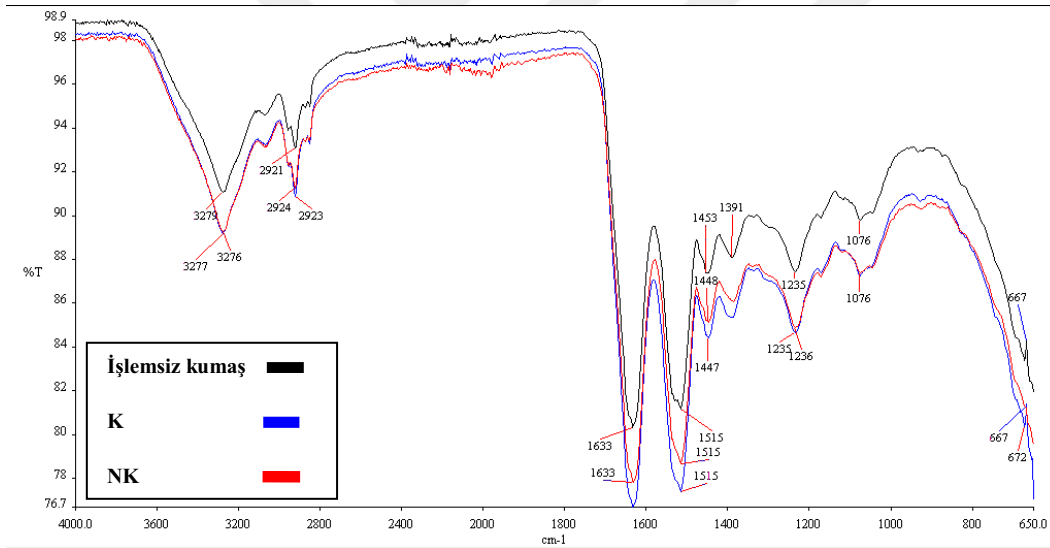
* P(A): Argon Plazma , P(H):Hava Plazma

Şekil 6.47 İşlemsiz, P(A) ve P(H) ön işlemlili yünlü kumaşların FTIR spektrumları



*S:Sol jel

Şekil 6.48 İşlemsiz, S işlemlü yünlü kumaşların FTIR spektrumları



*K:Kitosan, NK: Nanokitosan

Şekil 6.49 İşlemsiz, K ve NK işlemlü yünlü kumaşların FTIR spektrumları

Şekil 6.48'da görülen FTIR-ATR spektrumunda, yünlü kumaşa ait spektrumunda 3270 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} 'deki pikler, O-H, N-H ve C-H titreşimlerini; 1630 cm^{-1} amid I, 1514 cm^{-1} civarı amid II ve 1235 cm^{-1} civarı amid III titreşimlerini ifade etmektedir (Karahan, 2007; Hsieh et al., 2004, Vellingri et al., 2013).

Spektrumundan da görüldüğü gibi, Plazma işlemi sonunda 1076 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1} 'de iki pik bulunmaktadır. 1040 cm^{-1} 'deki band sistin bağlarının (Cy-S-S-Cy) oksidasyonu sonucu oluşan sisteik asidin (Cy-SO₃) S-O gerilme titreşimini ifade etmektedir. Yüzeyde sisteik asit gruplarının oluşması yüzeyin aktive olduğunu göstermektedir. Bu durum, yün liflerindeki hidrofilité ve boyanabilirlik artmasını desteklemektedir. (Karahana, 2007)

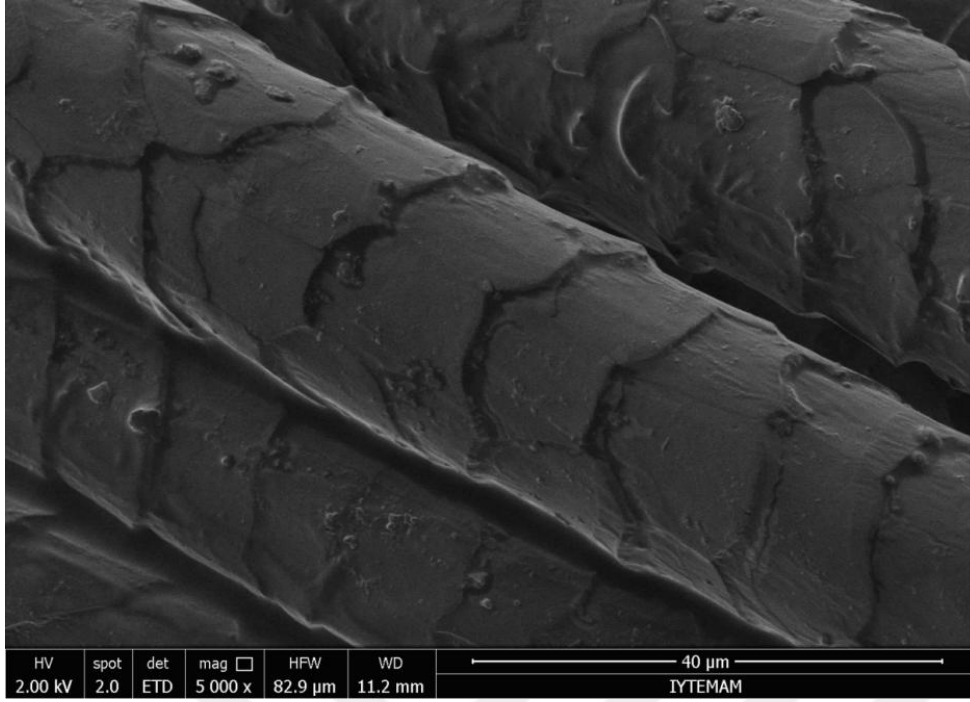
Nanokitosan ile kaplanan kumaş yüzeyinin FTIR spektrumlarında kitosandan farklı bir pik gözlenmemiştir. Sadece piklere ait kumaş yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların miktarının arttığı düşünülmektedir.

Sol jel kaplanmış kumaş yüzeyindeki FTIR pikleri ince film tabakadan dolayı çok belirgin bir fark yaratmamakla birlikte sadece 1070 civarındaki pikin şiddetinin arttığı görülmektedir.

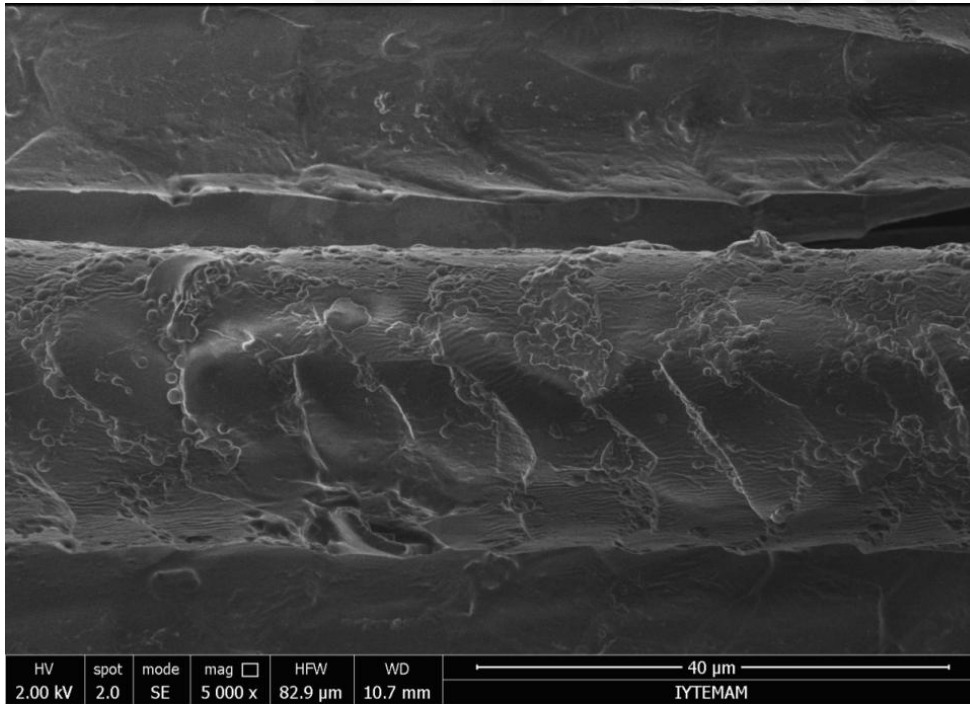
Genel olarak FTIR-ATR grafikleri incelendiğinde, işlem görmüş kumaşlardaki transmisyon değerlerinin daha yüksek olmasının, kumaş yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.5.5. SEM Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

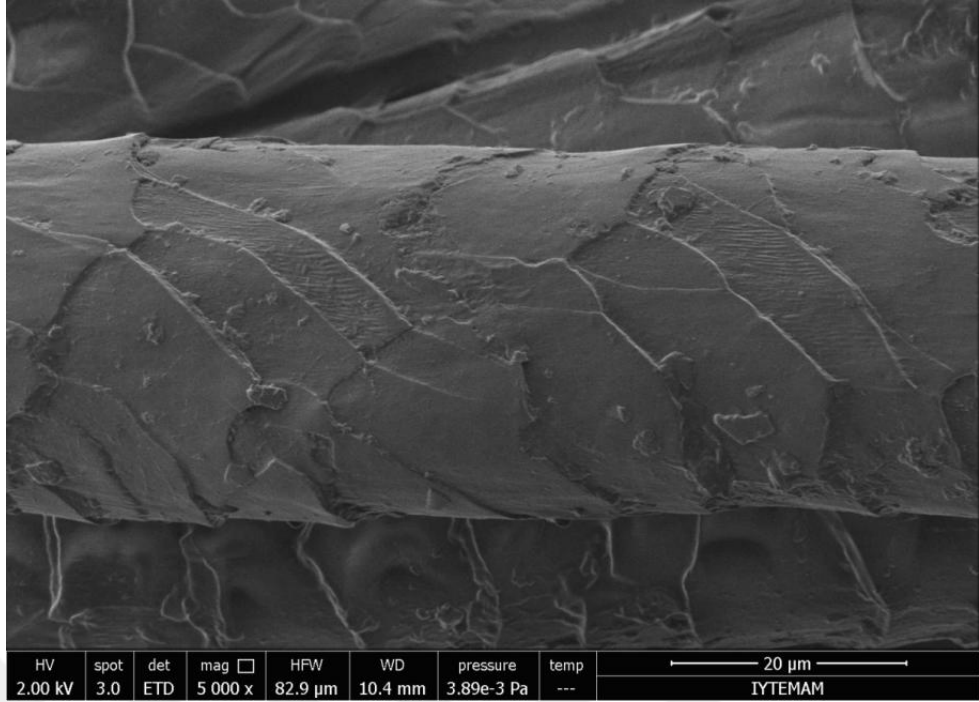
Farklı yöntemlerle biyoplimer uygulamaları ve ön işlemler sonucunda lif yüzeyinde meydana gelen değişimleri görsel olarak değerlendirebilmesi amacıyla, işlem görmüş ve görmemiş yüzeyler taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiştir. Numuneler ilk önce Emitech K550X otomatik püskürtme makinesi ile altın ile kaplanmıştır. Daha sonra Quanta FEG 250 SEM cihazı (15 kV hızlanma gerilimi) ile SEM analizi yapılmıştır.



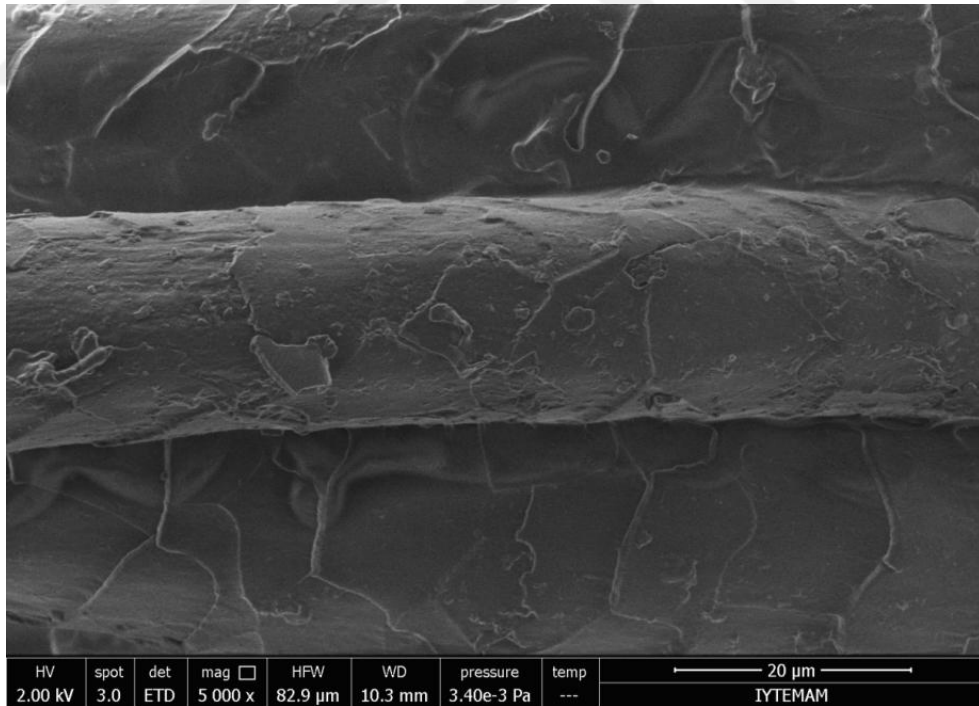
Şekil 6.50 İşlemsiz yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



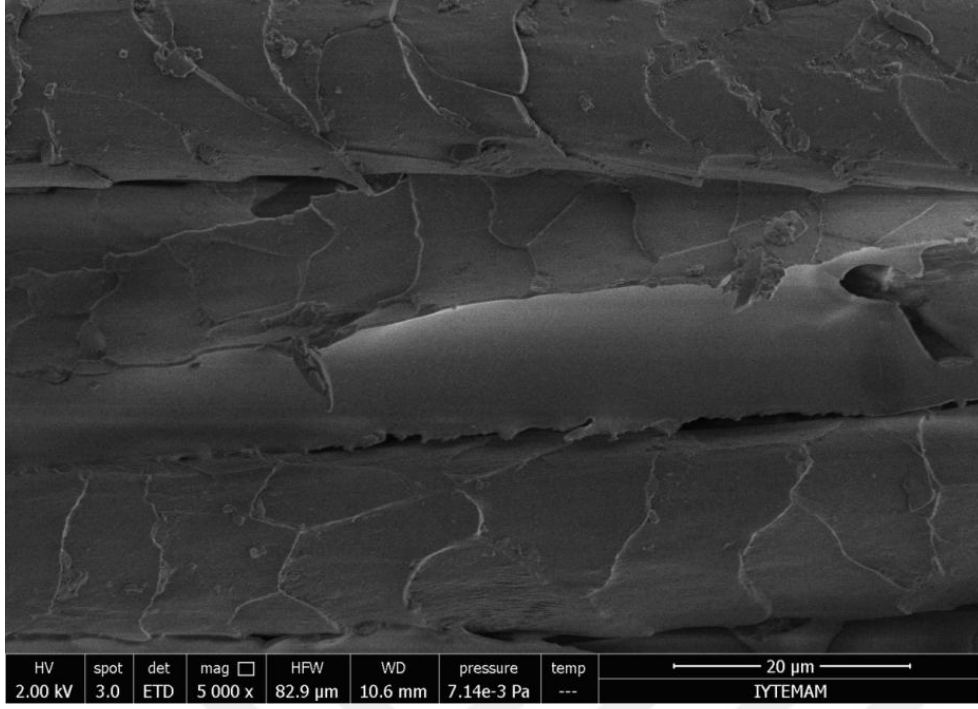
Şekil 6.51 P(A) işlemlü yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



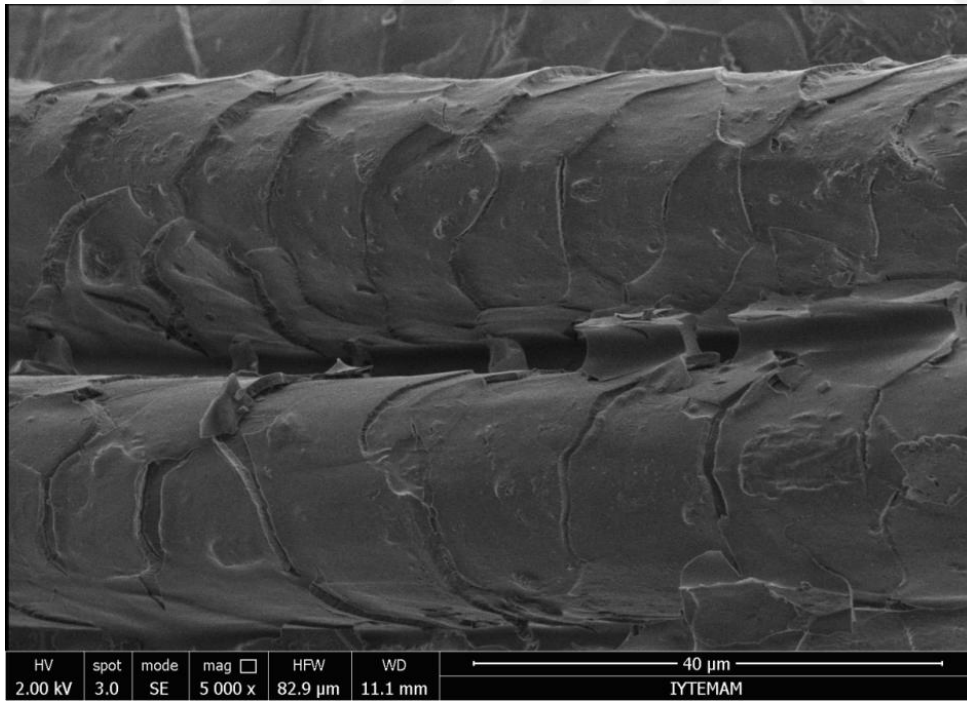
Şekil 6.52 K işlemlü yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



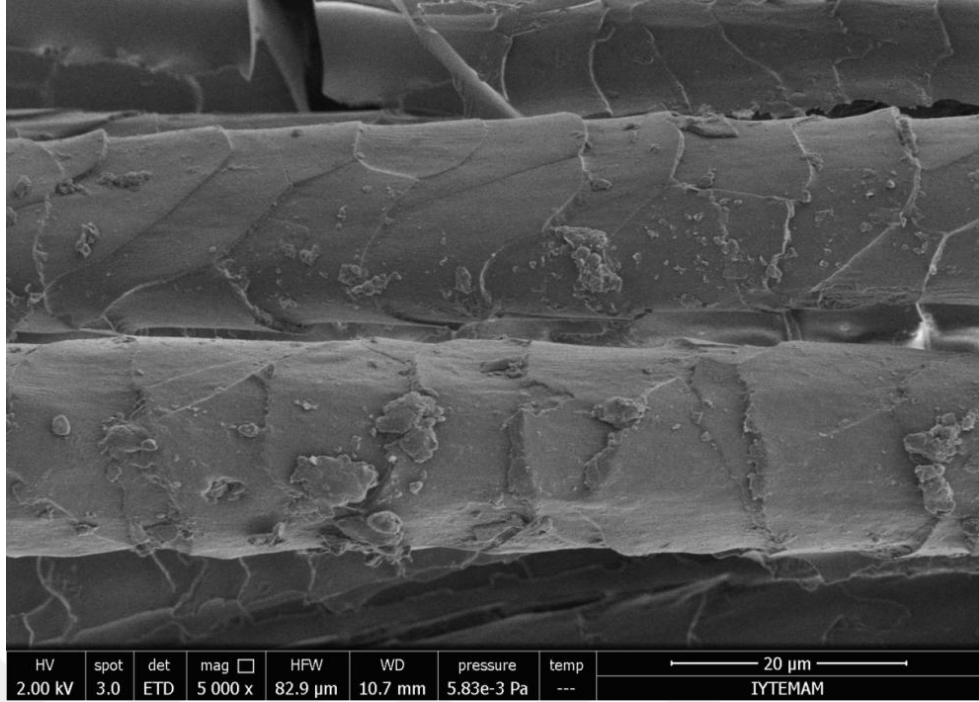
Şekil 6.53 P(A)- K-S işlemlü yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



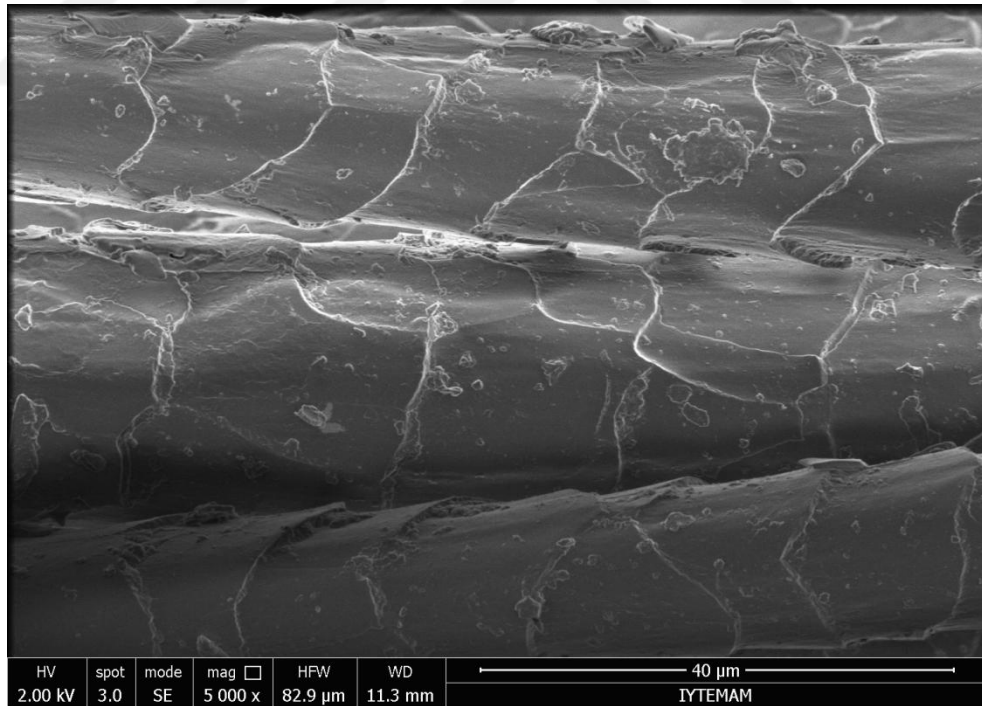
Şekil 6.54 S işlemlı yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



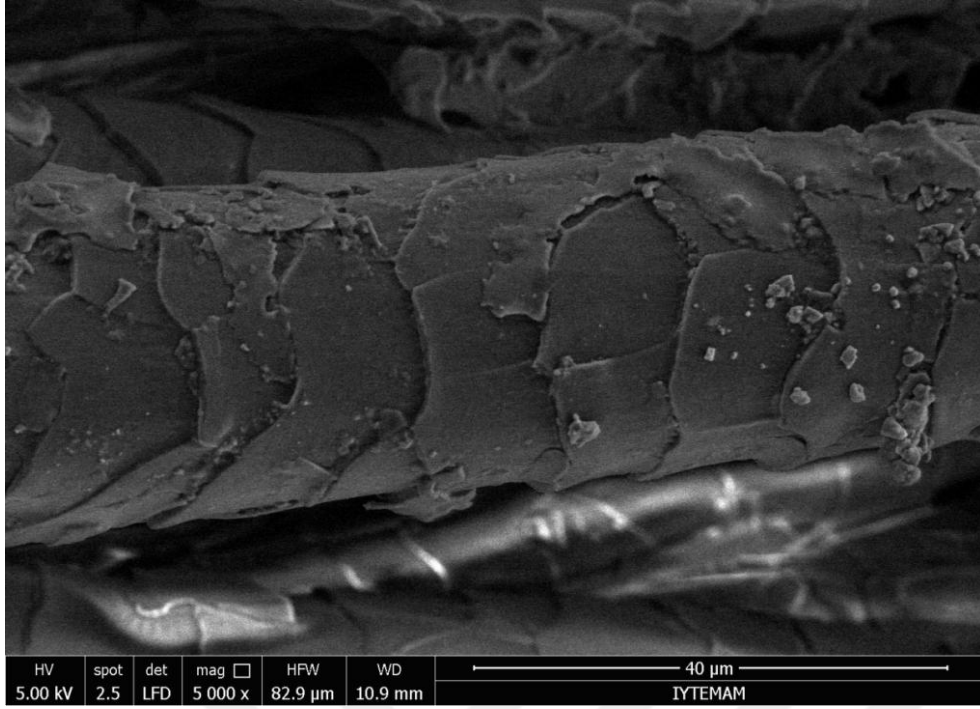
Şekil 6.55 P(A)- S işlemlı yünlü kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



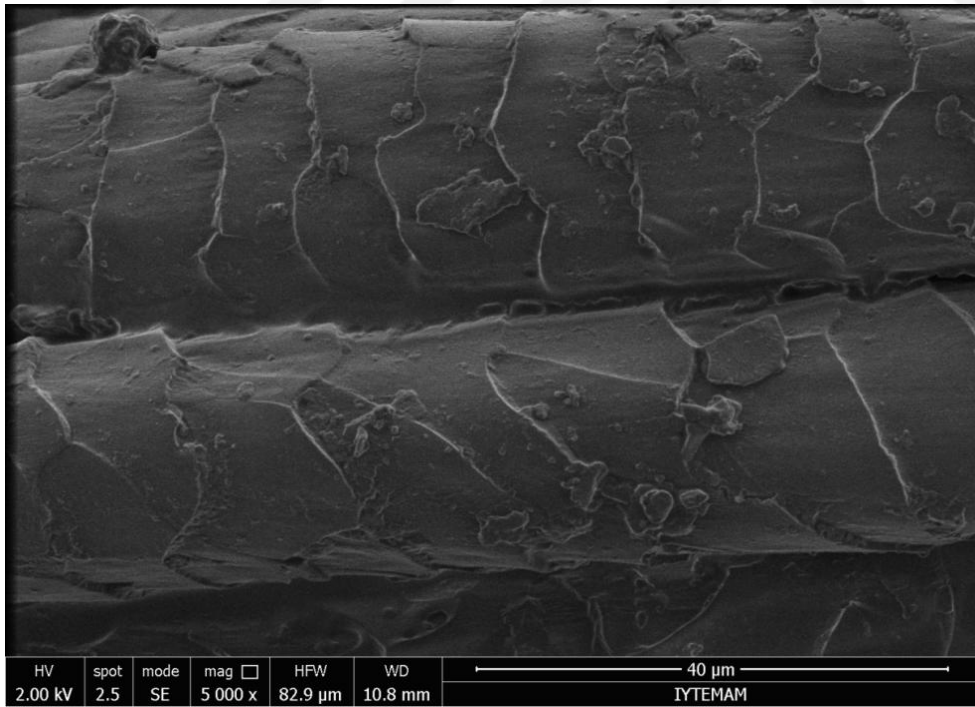
Şekil 6.56 P(A)-NK- S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



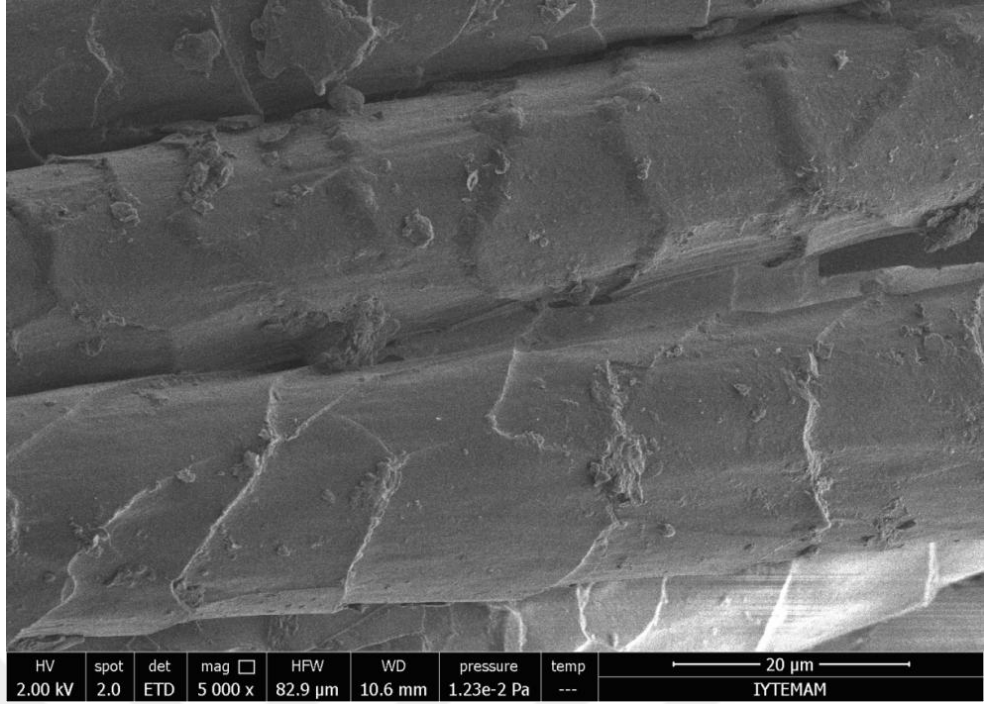
Şekil 6.57 NK - işlemsiz ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



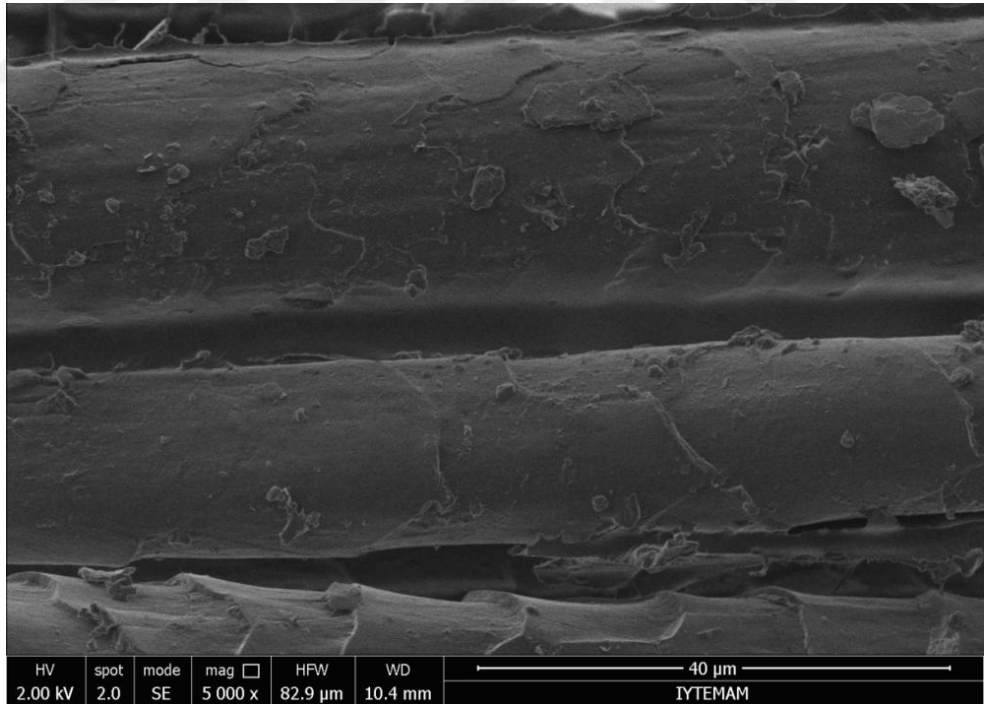
Şekil 6.58 P(A)- NK işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.59 P(A)- K işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.60 S- K işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.61 NK-S işlemlı ynl kumaşın taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi kitosan, nanokitosan ve sol jel yöntemiyle uygulama sonrası kaplama etkisi pul tabakası üzerinde net bir şekilde görülmektedir.

Atmosferik plazma işlemi sonunda yün liflerinin yüzeyinde meydana gelen aşınma ve pulcukların uç kısımlarındaki törpülenme-yuvarlanma etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Plazma ön işlemi ardından kitosan uygulanması ile yüzeyin, tek başına kitosan uygulamasına göre daha etkili bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Benzer durum, kitosan nano partiküllerin lif yüzeyine bir arada tutunması şeklinde de görülmektedir.

SEM görüntülerden de açık bir şekilde görüldüğü gibi argon plazma işlemi sonrası uygulanan biyopolimer sonucunda kumaşların daha iyi hidrofilitte, boyanabilirlik ve antibakteriyel etkinlik göstermesini kanıtlamaktadır.

Sol jel yöntemiyle uygulama sonrası lifler arasındaki boşlukları doldurduğu, yüzeyin kaplanmış formda olduğu görülmektedir. Kombine işlemler sonrası ise daha homojen ve yoğun bir kaplama etkisi ortaya çıkmaktadır.

6.5.6. Haslık Testlerinin Değerlendirilmesi

Yünlü kumaşların zayıf asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri ile boyama sonrası yapılan haslık testi sonuçları Çizelge 6.13’de verilmektedir.

6.5.6.1. Yıkama, Sürtünme ve Işık Haslığı Testi Sonuçları

Çizelge 6.13 Yünlü kumaşlara ait ışık, yıkama, sürtünme haslığı sonuçları

Numune	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı						Sürtünme Haslığı	
		WO	PAN	PES	PA	CO	CA	Kuru	Yaş
İşlemsiz yün	6-7	4	4	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5
K	7	4	4	4-5	4	4-5	4-5	4	4
NK	7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
S	6-7	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	3-4
P(A)+K	7	4	4-5	4	4	4	4-5	4	3-4
P(A)+NK	7	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	3-4
P(A)+S	6-7	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4
P(A)+K+S	7	4	4-5	4	4	4	4-5	4	4
P(A)+NK+S	7	4	4-5	4	4	4	4-5	4	4
P(H)+K	6-7	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3-4
P(H)+NK	6-7	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3-4
P(H)+S	7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
P(H)+K+S	7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
P(H)+NK+S	7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

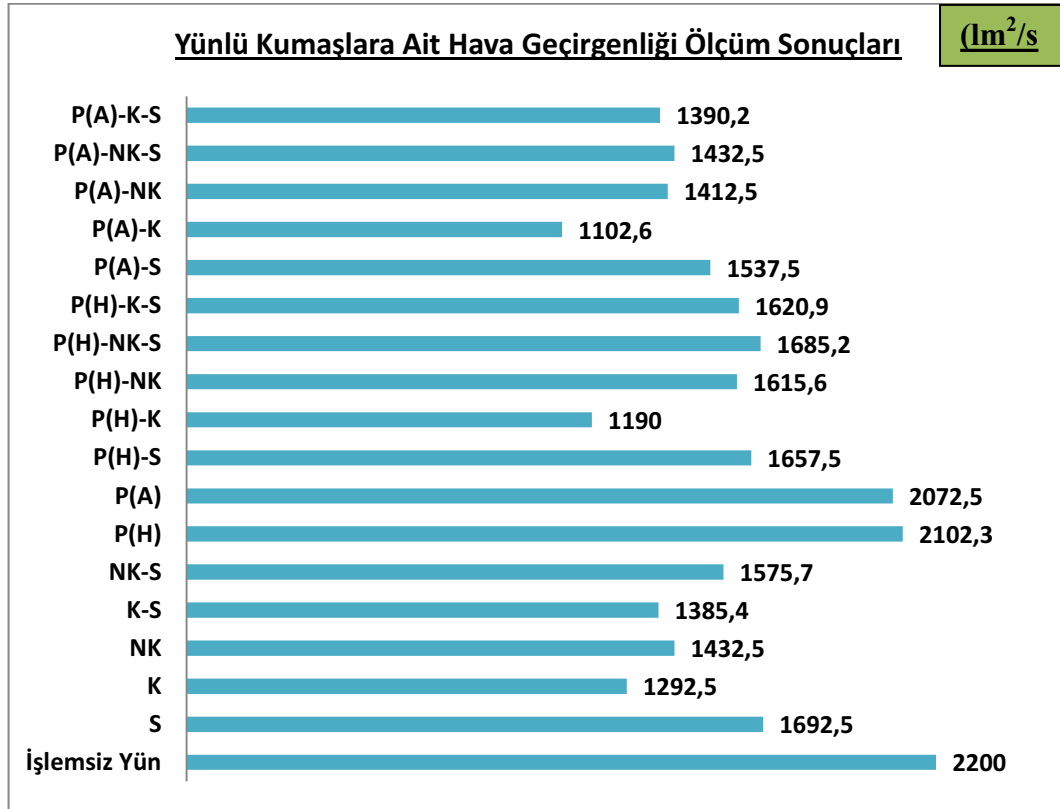
Çizelge 6.13’de de görüldüğü üzere yün liflerinin asit boyarmaddeleriyle boyanmasına bakıldığında, normal şartlarda da asit boyarmaddeleriyle boyanabilen yün liflerinin renk haslığı değeri çok iyi-orta seviyede değişmektedir. K/S değerleri göz önünde bulundurulduğunda, işlem görmüş kumaşların haslık değerlerinin olumsuz yönde etkilenmediği görülmektedir. Atmosferik plazma işlemi gören ve görmeyen kumaşların yıkama haslıkları arasında çok belirgin bir fark olmamakla birlikte işlem gören kumaşların haslıkları 0,5-1 puan arasında daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun

boyarmaddenin daha iyi bir şekilde penetre olmasından kaynakladığı düşünülmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde uygulanan tüm işlemlerin, yünlü kumaşların haslıkları üzerinde olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

6.5.7. Hava Geçirgenliği Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 6.62'deki grafikten de görüldüğü gibi kitosan nanokitosan ve sol jel yöntemiyle biyopolimer uygulaması, yünlü kumaşın yüzeyinde bir kaplama meydana getirdiği için genel olarak hava geçirgenliğini azaltmaktadır.



Şekil 6.62 Yünlü kumaşlara ait hava geçirgenliği ölçüm sonuçları

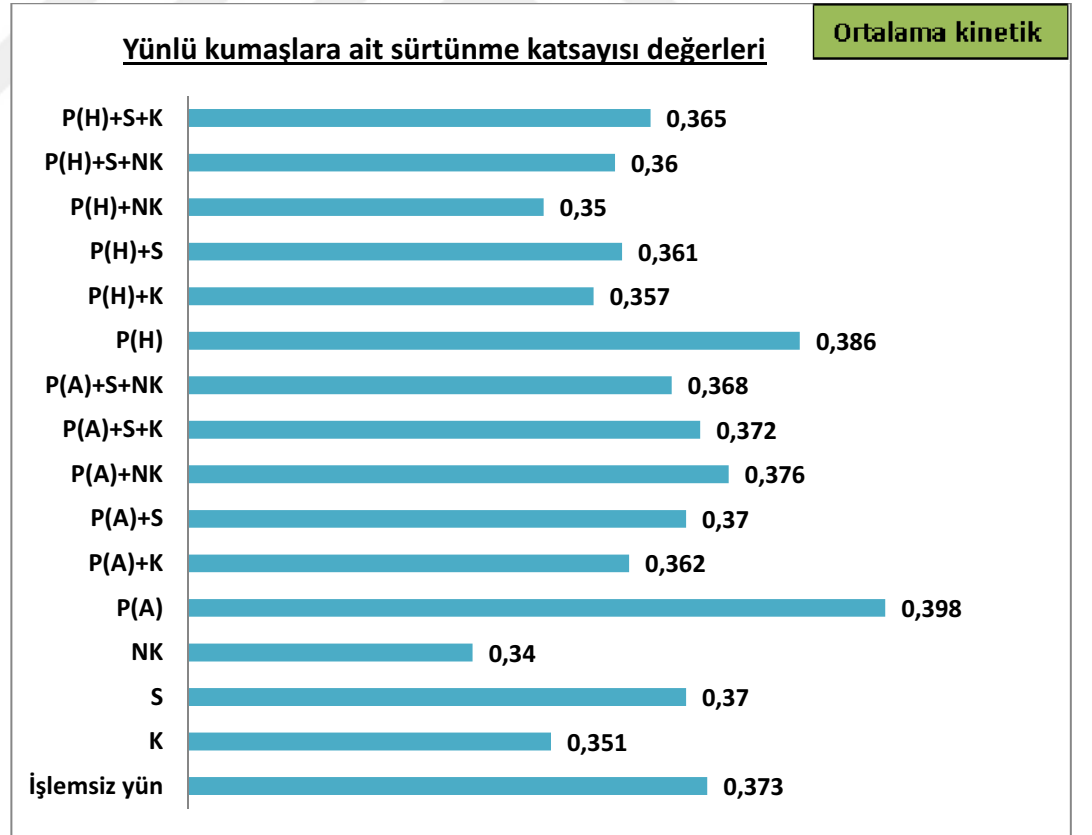
Plazma işlemi gören kumaşları açısından değerlendirildiğinde, işlemlenmiş kumaşların izolasyon özelliğinin işlem görmeyen kumaşa kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi atmosferik plazma işlemi sonucunda yüzeyde aşınma meydana gelmekte, pürüzlülük artmakta ve böylece kumaş yapısındaki kapilar boşluklar arasında tutulan hava miktarı artmaktadır. Bu şekilde tutulan hava, iyi bir izolasyon ortamı oluşturmakta ve ayrıca ısı kaybını da önlemektedir (Karahana, 2007). Böylece, plazma işlemi gören

kumaşların hava geçirgenlik değerleri azalmaktadır. Kullanılan açısından, argon gazı havaya göre daha etkili bulunmuştur.

Sol jel işlemlili kumaşlarda ise yüzey tamamen kaplandığı için hava geçirgenliği değerleri düşük çıkmaktadır.

6.5.8. Sürtünme Katsayısı Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yüzey sürtünme katsayısı, materyal yüzeyinin ne oranda pürüzlü olduklarını belirlemek amacıyla kullanılan bir kriterdir. Bir tekstil yüzeyini sürtünme katsayısının yüksek olması durumunda yapılacak herhangi bir bitim veya kaplama işleminin yüzeye olan adhezyonu artmakta olup, aşınma etkisine bağlı olarak artmaktadır. (Karahan, 2007) Kitosan ve nanokitosan uygulaması sonucunda lif yüzeyinin ne kadar üniform bir şekilde kaplandığı bu şekilde objektif olarak değerlendirilmeye çalışılmıştır.

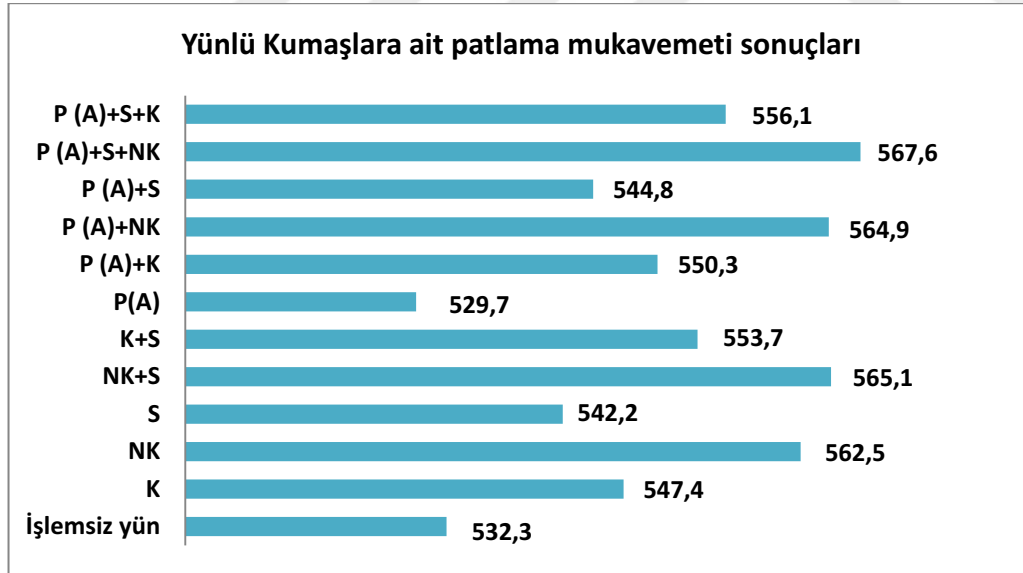


Şekil 6.63 Yünlü kumaşlara ait sürtünme katsayısı ölçüm sonuçları (ortalama kinetik)

Şekil 6.63'deki sürtünme katsayısı sonuçlarına bakıldığında, kitosan, nanokitosan ve sol jel çözeltilerinin lifin yüzeyini homojen şekilde kapladığı görülmektedir. Buna bağlı olarak yapılan işlem sonucunda ise kumaş yüzeyinde oluşan film tabası nedeniyle yüzey pürüzlülüğü azalmış ve sürtünme katsayısında düşüş meydana gelmiştir. (Zhigang, 2007). Özellikle kitosan ile işlem gören numunelerde bu düşüşün daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin, daha geniş bir yüzey alanına sahip nanokitosanın kitosana göre lifin yüzeyini daha ince ve düzgün bir şekilde kaplamış olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Bu durum SEM fotoğraflarından da görülebilmektedir.

Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma ön işlemleri sonunda yüzeydeki mikro çatlak ve oyuklar arttığı için pürüzlülük değeri artmakta buna bağlı olarak kinetik sürtünme katsayısı da yükselmektedir. İyon çapı ve oryamdaki iyon sayısının fazla olması sebebiyle argon plazma, hava plazmaya göre daha etkili bulunmuştur.

6.5.9. Patlama Mukavemet Sonuçlarının Değerlendirilmesi



Şekil 6.64 Yünlü kumaşlara ait patlama mukavemeti değerleri

Atmosferik plazma işleminin örme kumaşların kopma mukavemetine ne oranda etkisi olduğunu belirlemek amacıyla yapılan test sonuçları Şekil 6.64'de verilmektedir. Sonuçlardan da açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemleri sonunda her iki plazma işlemleri sonunda patlama mukavemetinde önemli

bir azalma meydana gelmemektedir. Bunun sebebinin işlemin sadece yüzeyde etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.5.10. XPS Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yünlü kumaş yüzeyinde uygulanan farklı formlardaki kitosan biyopolimerinin uygulanmasıyla meydana gelen etkilerin belirlenmesi amacıyla X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır.

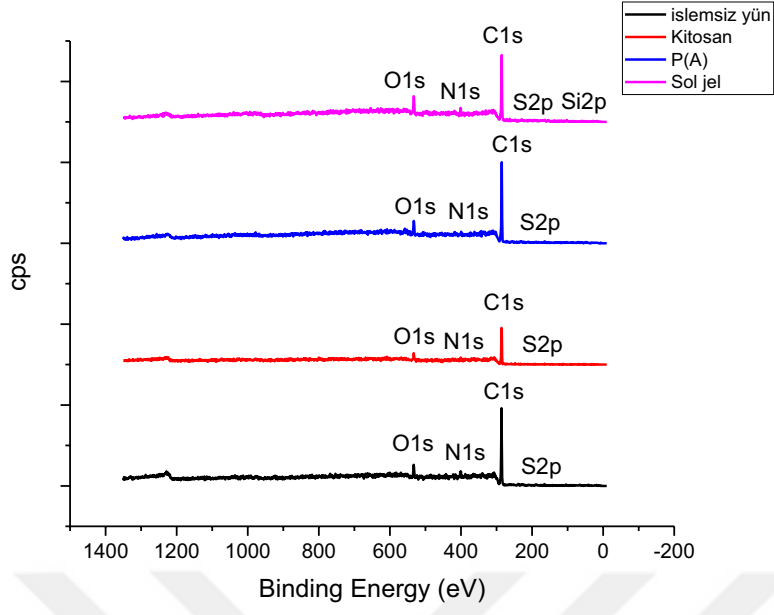
Yün liflerinin yapılarında buldukları elementler ve dalga boyu aralıkları Çizelge 6.14’de verilmektedir.

Çizelge 6.14 Yün liflerinin yapılarında bulunan elementler ve dalga boyu aralıkları

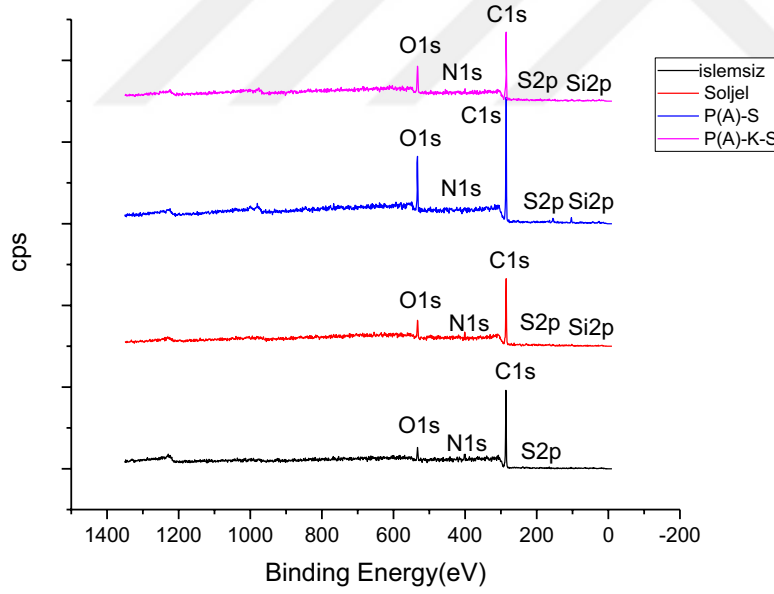
Elementler	Dalga Boyu Aralıkları
Karbon (C)	294,5 – 283,5
Azot (N)	408,3 – 398,1
Oksijen (O)	540,7 – 530
Silisyum(Si)	110,8 - 95,8
Kükürt(S)	175,8 - 157,8

Çizelge 6.15 Yünlü kumaşların, X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi sonuçları (Atomik %)

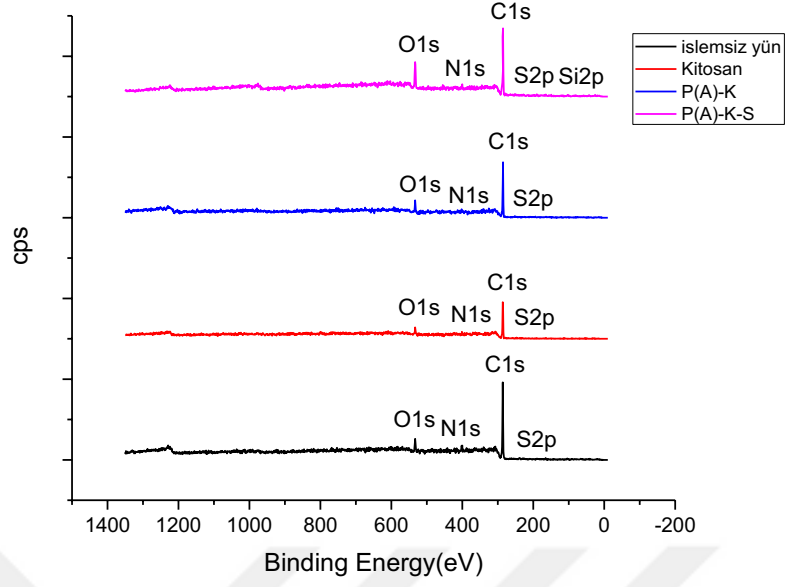
Numune	Atomik % Değeri					
	C	O	N	S	Si	O/C
İşlemsiz yün	85,26	6,87	7,09	0,78	-	0,08
K	83,95	8,99	7,00	-	-	0,10
NK	83,69	9,5	6,18	0,63	-	0,11
S	80,54	11,8	4,71	0,51	2,43	0,14
P(A)	82,06	9,46	7,93	0,55	-	0,09
P(A)-K	84,21	10,26	5,52	-	-	0,12
P(A)-NK	80,83	13,75	4,72	0,70	-	0,17
P(A)-S	75,33	15,46	3,86	0,93	4,42	0,20
P(A)-NK-S	78,40	13,48	4,36	0,60	3,15	0,17
P(A)-K-S	78,87	13,00	5,04	-	3,09	0,16



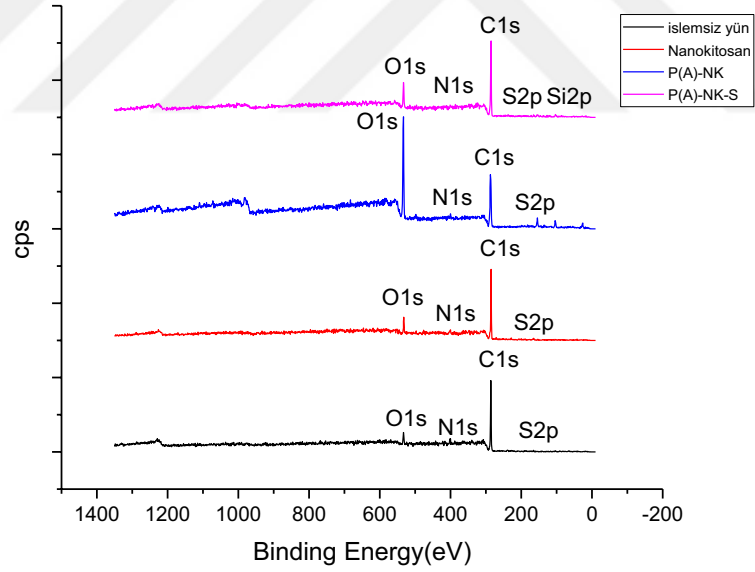
Şekil 6.65 P(A), K, S ve işlemsiz yünlü kumaşlara ait survey spektrumları



Şekil 6.66 S, P(A)+S, P(A)+K+S ve işlemsiz yünlü kumaşlara ait survey spektrumları



Şekil 6.67 K , P(A)+K, P(A)+K+S ve işlemsiz yünlü kumaşlara ait survey spektrumları



Şekil 6.68 NK , P(A)+NK, P(A)+NK+S ve işlemsiz yünlü kumaşlara ait survey spektrumları

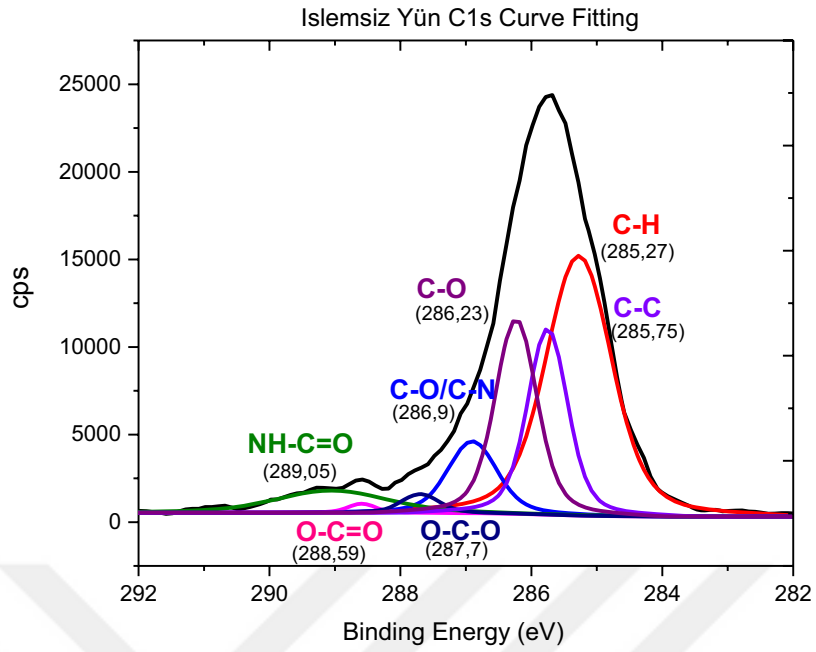
İşlemsiz yünlü kumaş üzerinde yapılan XPS analizi sonucunda yapısında bulunan karbon, oksijen, azot ve kükürt (C 1s, O 1s, N1s, S2p) atomları görülmektedir. XPS cihazında materyal üzerinde 10 nm derinliğe kadar analiz yapılabilmektedir. Ayrıca cihaz hassasiyeti % 0.5 değerinin altındaki atomik yüzde değerlerini hesaplayamamaktadır. Kitosan çözeltisinin viskozitesi yüksek

olması nedeniyle kumaş yüzeyinde daha kalın bir kaplama yüzeyi oluşmaktadır. Bu nedenle kitosanlı kombinasyonlarında kükürt tespit edilememiştir. Benzer sebepten ötürü işlemsiz yünün yapısında bulunan azot (N1s) miktarının kitosan uygulanmasıyla normal koşullarda artması beklenirken artmamasının nedeni de bundan kaynaklanmaktadır. Kitosan uygulaması sonrası tespit edilen azota ait (N1s) atomik yüzde değerleri ise sadece kitosana aittir.

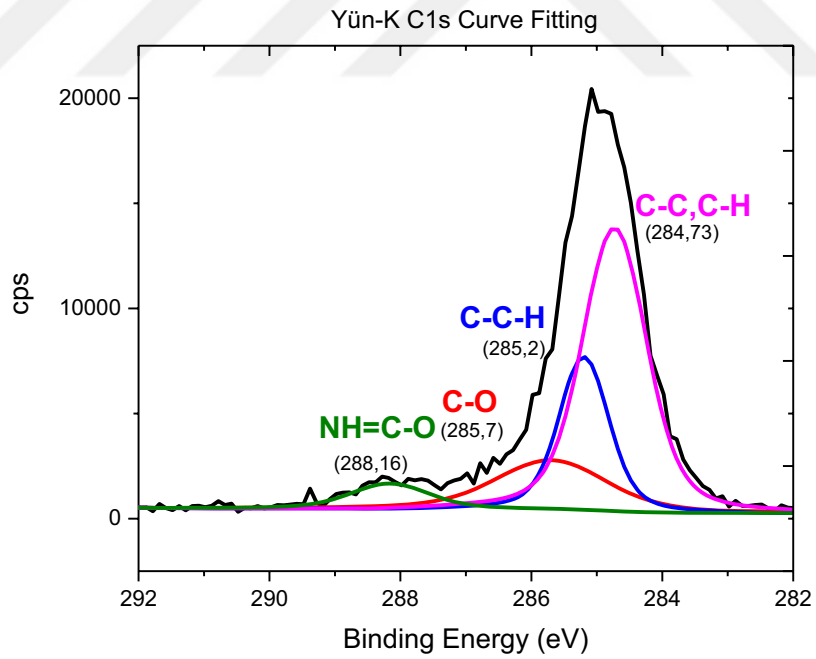
Plazma ön işlemleri uygulanmış kumaşlarda, işlemsiz kumaşa göre daha az oranda kükürt (S2p) (atomik % değeri) görülmektedir. Bu durum, plazmanın aşındırıcı etkisiyle sistin bağlarının oksidasyonu sonucu sisteik aside dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Plazma işlemleri kumaşların yapısındaki oksijen miktarındaki artış da bu durumu doğrulamaktadır. (Molinaa, et al., 2005; Kan et al., 2003).

İşlem görmüş kumaşların survey grafikleri ve atomik yüzdelerin olduğu tablo birlikte değerlendirildiğinde, sol jel uygulanmasıyla birlikte yünlü kumaş yüzeyinde silisyum (Si2p) elementi tespit edilmiştir.

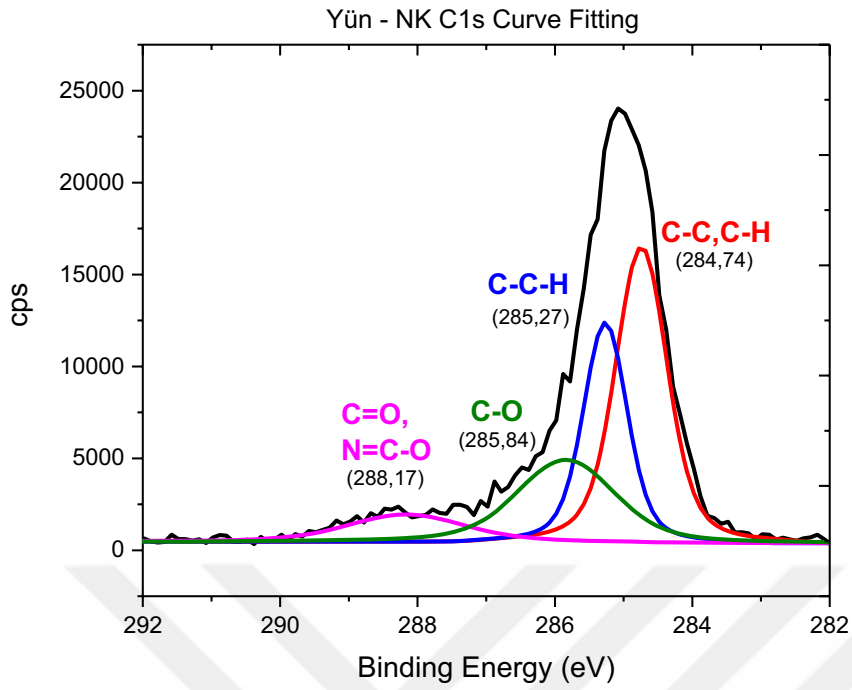
Plazma işleminin aşındırıcı etkisi sonucunda yün yüzeyinde bulunan hidrokarbon zincirlerinde oluşan oksidasyonla beraber fonksiyonel gruplardaki artış O/C oranından da görülebilmektedir. O/C oranındaki en büyük artışın tek başına ve plazma ön işlemiyle sol jel uygulanmış yünlü kumaşlarda olduğunu görmekteyiz. Bu durum ise sol jel çözeltisinin kumaşa uygulanmasıyla beraber yapıdaki oksijen bağlarının (Si-O-Si) artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



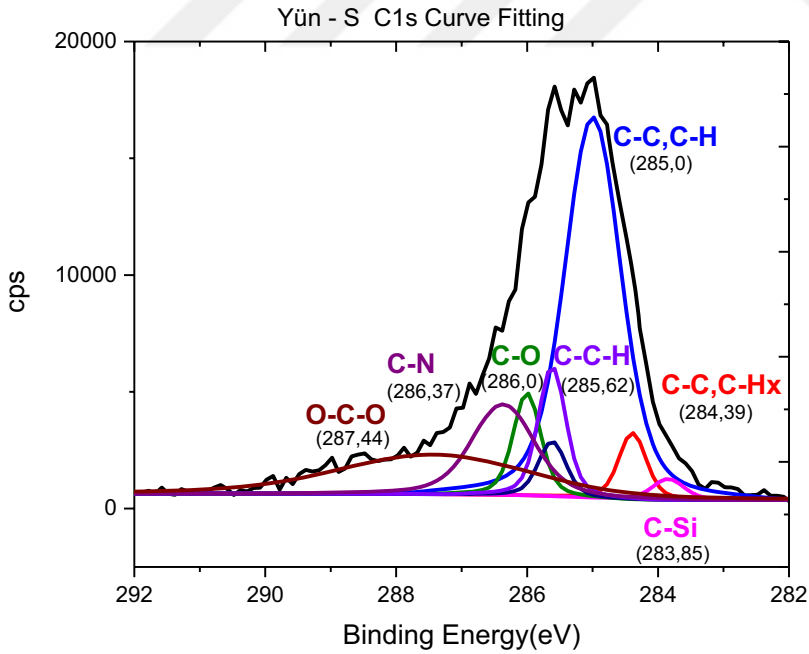
Şekil 6.69 İşlemsiz yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



Şekil 6.70 K işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği

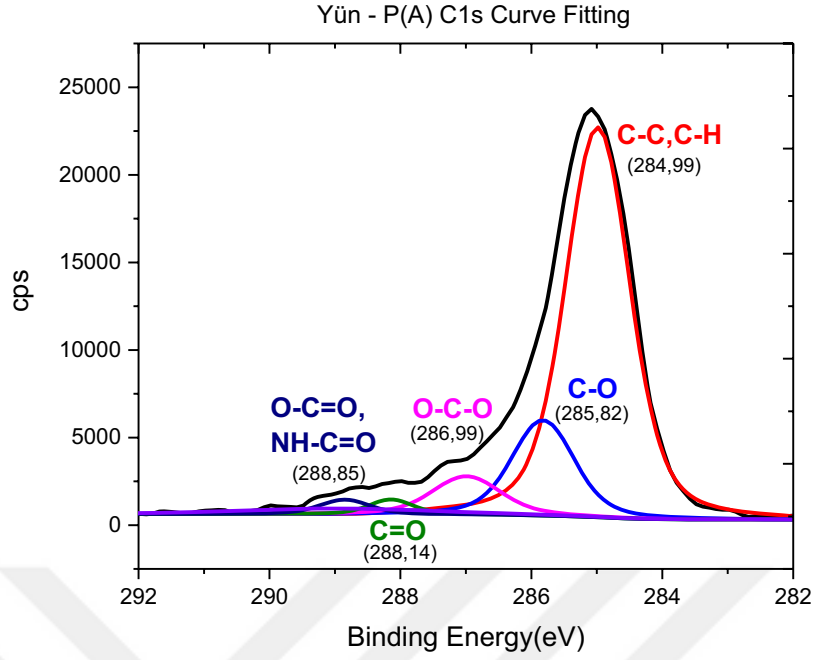


Şekil 6.71 NK işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği

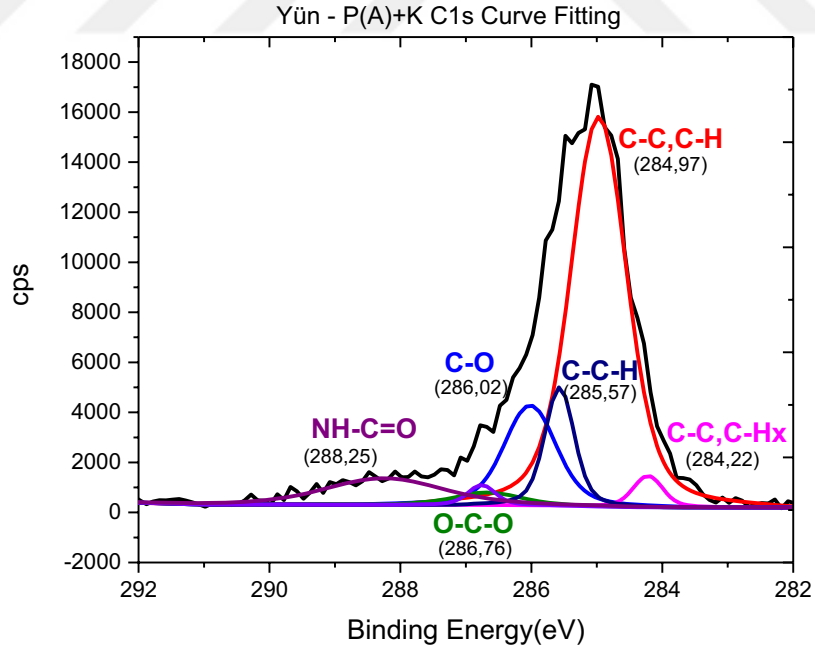


x: Farkli fonksiyonel grup bağlanmış yapı

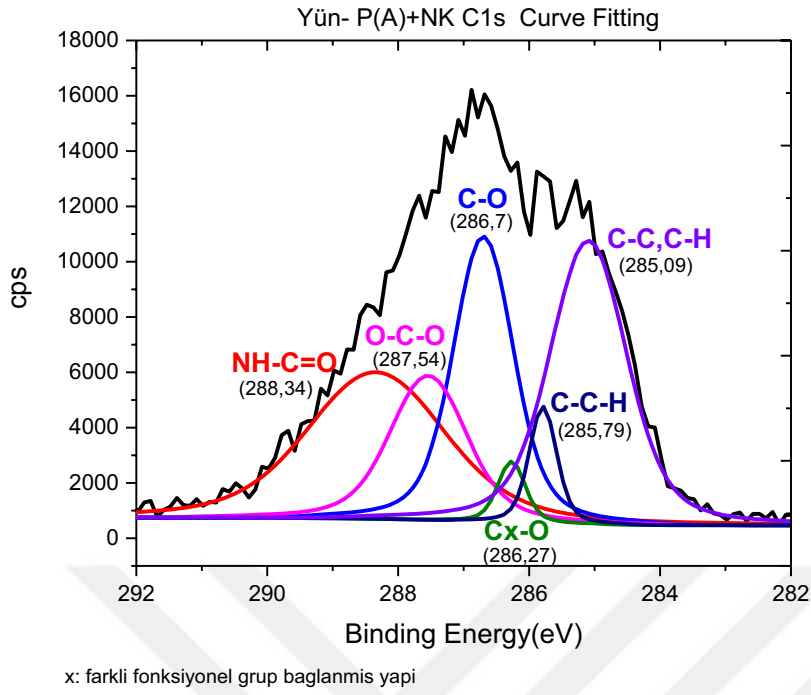
Şekil 6.72 S işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



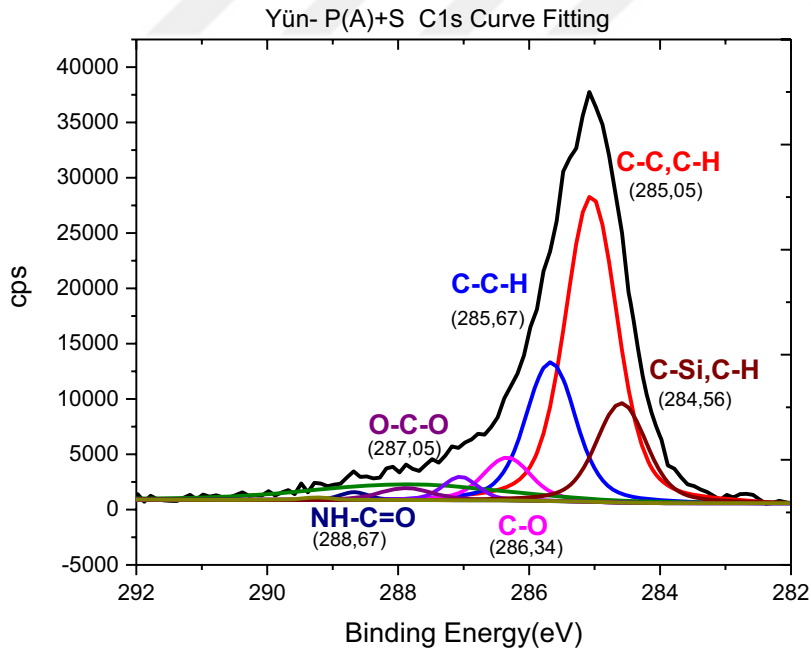
Şekil 6.73 P(A) işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



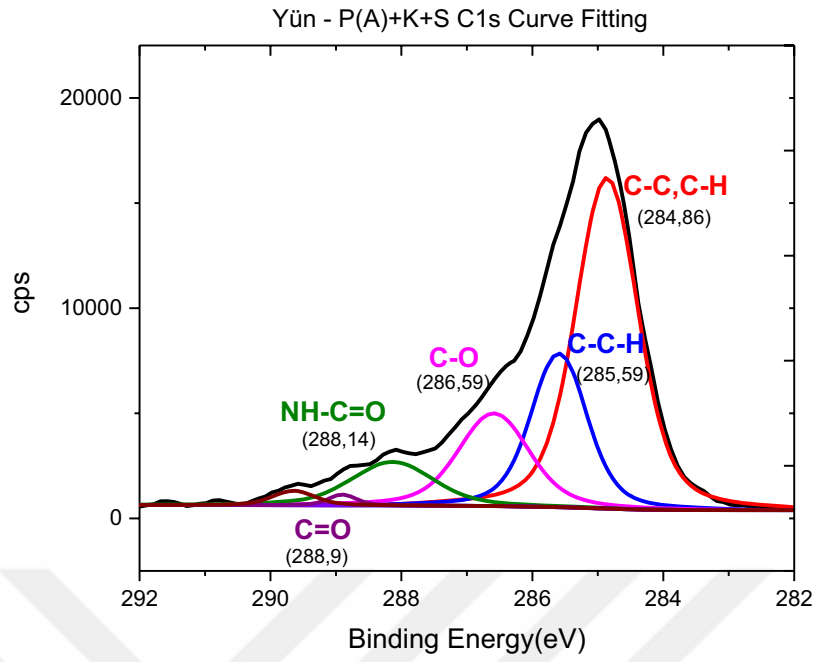
Şekil 6.74 P(A)+K işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



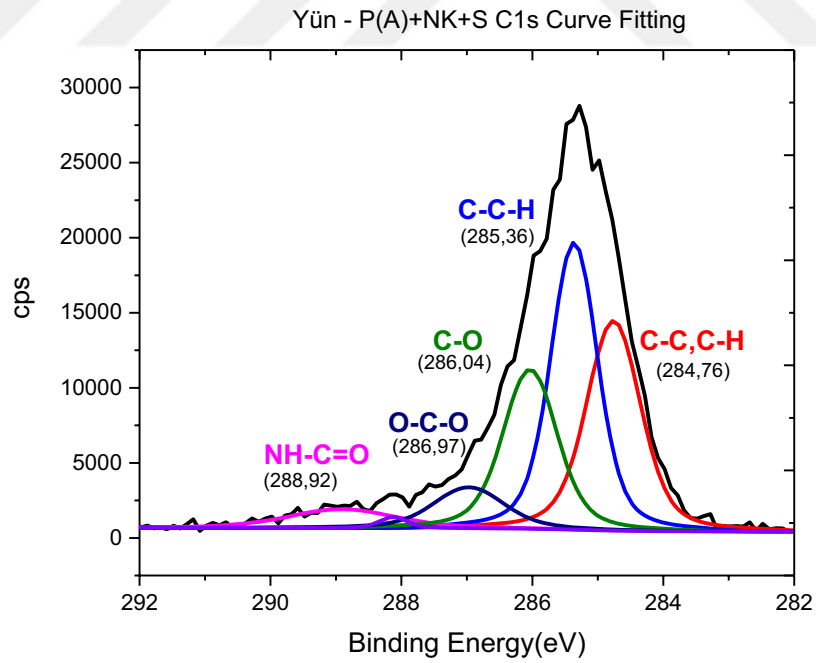
Şekil 6.75 P(A)+NK işlemlili yünli kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



Şekil 6.76 P(A)+S işlemlili yünli kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



Şekil 6.77 P(A)+K+S işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği



Şekil 6.78 P(A)+NK+S işlemlü yünlü kumaşa ait X-Işını fotoelektron spektroskopisi C 1s Curve Fitting grafiği

Yünlü kumaşın çözümlenmiş C1s grafiğinde, 284-285 eV bağlanma enerjisine sahip pikin C-C/C-H ya da C-S bağına; 286-287 eV bağlanma enerjisine sahip pikin C-O/C-N bağına; 285-286 eV bağlanma enerjisine ait pikin ise C-C-H bağından kaynaklanmaktadır(Şekil 6.69) (Oliveira et al., 2013; Wakida et al., 1993; Thomas et al., 2000; Karahan 2007). 288-289 eV civarındaki bağlanma enerjisine sahip pikler, NH-C=O/O-C-O/C=O bağlarına ait karakteristik pikleri göstermektedir (Wagner, et al., 1979; Brack et al., 1996; Kova, 2011). Ayrıca, plazma işlemi görmüş yünlü kumaş için yapılan çözümlenmiş C 1s grafiği incelendiğinde (Şekil 6.73), lifi yüzeyini aşındırma etkisi pik yoğunluğunun artmasından da anlaşılmaktadır. Plazma ön işlemi sonucunda yün yüzeyinde bulunan hidrokarbon zincirleri oksidasyona uğramakta, karboksilik asit miktarında artış meydana gelmekte ve buna bağlı olarak C-O ve C=O ile O-C=O pik yoğunlukları artmaktadır. Bu durum oksijen miktarındaki artışı da açıklamaktadır. (Molina, et al., 2005). Plazma ön işleminin tek başına ve kombinasyon halinde uygulandığı tüm kumaş numenlerinde aynı etkiler görülmüştür.

Tek başına ve kombinasyon halinde sol jel yöntemi uygulanmış yünlü kumaşlar incelendiğinde, Si-O-Si bağlarının da etkisiyle O/C oranında artış görülmektedir. Çözümlenmiş C 1s grafikleri incelendiğinde, plazma ön işlemi ile birlikte ve tek başına sol jel yöntemi uygulanmış kumaşlarda C-Si bağı açık bir şekilde görülmektedir (Mittal,2012).

Yapısında kitosan bulduran yünlü kumaşın C 1s grafiği incelendiğinde (Şekil 6.70), baskın pik 284-285 eV bölgesinde (C-C/C-H/C-C-H bağlarının bulunduğu bölge) gözlenmektedir. 288-289 civarındaki pikin, kitosan biyopolimerinin uygulanmasıyla birlikte NH-C=O /O-C=O bağlarının ortaya çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum makro ve nano kitosan ile yün lifi arasında oluşan bağları da kanıtlamaktadır.

Plazma+kitosan ve plazma+nanokitosan işlemleri kumaşlara ait XPS grafikleri incelendiğinde, plazma işlemi sonucunda yüzeyde oluşan fonksiyonel grupların makro ve nano boyuttaki kitosanın yün liflerine bağlanabilirliğini desteklediği görülmektedir. Pik şiddetindeki artış, nanokitosan uygulanmış kumaşlarda makro kitosana göre daha belirgindir. Bu durumun, nanokitosanın

yüzey alanının daha fazla olması ve daha düşük viskoziteye sahip olması nedeniyle lif yüzeyi ile daha fazla etkileşimde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.





7. GENEL SONUÇ

Tez kapsamında, tekstilde farklı alanlarda kullanılan kitosan biyopolimeri makro ve nano boyutta kullanılarak pamuklu ve yünlü kumaşlara farklı yöntemler (emdirme, plazma ve sol jel) ile uygulanmıştır.

İşlem öncesi ve sonrası kumaşlar, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından (FTIR, SEM, XPS, mukavemet, sürtünme katsayısı, hava geçirgenliği, haslık ve boyanma özellikleri) incelenerek partiküllerin ve uygulanan yöntemlerin etkinlikleri her iki kumaş türü için de ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak nano kitosan sentezi gerçekleştirilmiştir. Pamuklu kumaşlardaki en büyük sorunlardan birisi olan antibakteriyel aktiviteye etkisini gözlemek amacı ile ayrıca gümüş yüklü nanokitosan sentezlenmiştir. Kitosan uygulaması sonrası katyonik özellik kazandırılmış kumaşların asit boyarmaddeleri ile boyanabilirliği incelenmiştir. Makro ve nano boyuttaki kitosan partikülleri, klasik emdirme yönteminin yanı sıra alternatif olarak atmosferik plazma ve sol jel yöntemleri ile de yün ve pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Atmosferik plazma işlemi, genel olarak incelendiğinde yünlü ve pamuklu kumaş yüzeyinde meydana getirdiği aşınma etkisi sonucunda çatlakların ve mikro gözenekler ile kapılar kanalların oluşmasına neden olmuştur. Bu değişim işlemsiz ve işlemlili kumaşlara yapılan SEM analizlerinden de belirgin bir şekilde görülmektedir. Yüzey sürtünme katsayısının plazma işlemlili kumaşlarda artması ve hava geçirgenliği değerlerinin azalması aşınma etkisinin sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Plazma işlemi sonrasında, pamuklu ve yünlü kumaşları oluşturan liflerin yüzeyinde yeni fonksiyonel gruplar ve bağların oluştuğu FTIR-ATR ve XPS analizleri ile tespit edilmiştir. Bu değişim, boyama ve kapilarite değerlerinden de görülebilmektedir.

Plazma+kitosan ve plazma+nanokitosan işlemlili kumaşlara ait XPS grafikleri incelendiğinde, plazma işlemi sonucunda yüzeyde oluşan fonksiyonel grupların makro ve nano boyuttaki kitosanın yün liflerine bağlanabilirliğini desteklediği görülmektedir. Pik şiddetindeki artışın nanokitosan uygulanmış

kumaşlarda daha açık bir şekilde görülmesinin, daha düşük viskoziteye ve daha fazla yüzey alanına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pamuklu ve yünlü kumaşlara ait mukavemet değerlerinden de açık bir şekilde görüldüğü gibi atmosferik plazma işlemi sonunda kumaş mukavemetinde önemli bir azalma meydana gelmemektedir. Bu durumun, işlemin sadece yüzeyde (1000^oA) etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kitosan ve nanokitosanın kumaş yüzeyine uygulanmasında ekolojik bir yöntem olarak kullanılan plazma ön işlemi, klasik emdirme yöntemi ile uygulamaya kıyasla boyanabilirlik, hidrofilité, antibakteriyel etkinlik değerlerinde artışa neden olmuştur. Bu artış, yüzeyde meydana gelen değişimlerin sonucu olup tek işlem ile birçok özelliği bir arada bulunduran kumaş eldesi için önemli bir alternatif olarak düşünülmektedir.

Tekstilde su, yağ ve kir iticilik, güç tutuşurluk, UV ışınlarından koruma, antimikrobiyel özellik, boyama vb. özelliklerin kazandırılması amacıyla kullanılan sol jel yöntemi bu çalışmada kitosan partiküllerinin uygulanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla asidik koşullarda hazırlanan sol jel çözeltisi içine kitosan (makro ve nano) partikülleri ilave edilerek kumaşlara uygulanmış ve yukarıda bahsedilen özellikler açısından işlemlili ve işlemsiz kumaşlar karşılaştırılmıştır. Sol jel yöntemiyle uygulama sonucunda, herhangi bir çapraz bağlayıcı kullanılmadan 5 yıkamaya dayanıklı ve antibakteriyel özellikte pamuklu kumaşlar elde edilmiştir. Böylece, tek başına uygulandığında yıkama dayanımı düşük olan kitosan ve partikülleri, sol jel yöntemiyle yüzeyde meydana gelen film tabakası ile yüzeye hapsedilmekte ve yıkama dayanımı arttırılmaktadır. Plazma ön işlemi, kumaşların adhezyonunu arttırdığı için bu dayanıma olumlu yönde katkı sağlamaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde uygulanan işlemlerin, kumaşların haslık değerlerine olumsuz bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, nano boyutta sentezlenen kitosan ile makro boyuttaki kitosanın pamuklu kumaşlarda ilk defa kullanılması, atmosferik plazma ve sol jel yöntemlerinin ilk kez bir arada kullanılması çalışmanın yenilikçi yönünü oluşturmuştur. Makro büyüklükteki kitosanın, nanoyapıdaki kitosan ile

karşılaştırıldığında, hazırlama maliyeti bakımından kitosana göre biraz daha pahalı olmasına rağmen getirdiği katma değer ve performans artırıcı özelliği sayesinde birçok endüstri alanında olduğu gibi tekstilde de cazip bir malzeme olarak kullanılmasını sağlayacağı düşünülmektedir.





8. ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, nanokitosan sentezi yanı sıra kitosan-metal yüklü nanokompozitleri ile pamuklu ve yünlü kumaşlar üzerinde çeşitli etkiler elde edilmiştir. Yüksek lisans süreci kapsamında kimyasal temininde yaşanan sorunlar nedeniyle sadece metal olarak gümüş metali ile nanokompozit sentezlenerek kumaşa uygulanmış ve olumlu etkiler elde edilmiştir. Bu nedenle, benzer bir çalışmanın çinko gibi diğer metaller ile denenmesi ve UV koruma gibi birçok fonksiyonelliğe sahip tekstil ürünlerinin elde edilmesi önerilmektedir. Ayrıca, sol jel uygulamalarında TEOS yanısıra GPTMS(3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilane) gibi farklı kimyasallarla, kitosan ve nanokitosan kompozitleri ile elde edilen etkilerin yıkamaya karşı dayanımlarının artırılması incelenebilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agnihotri, S., Mukherji, S., Mukherji, S.** 2014. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy, *RSC Advances*, 4, 3974-3983.
- Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N. and Aminabhavi, T.M.,** 2004, Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 100, 5–28pp.
- Ahmed, T.A., Aljaeid, B.M,**2016: “Preparation, characterization, and potential application of chitosan, chitosan derivatives, and chitosan metal nanoparticles in pharmaceutical drug delivery” *Drug Design, Development and Therapy* , 10 ,483–507.
- Aiba, S.,** 1992, Studies on chitosan: 4. Lysozymic hydrolysis of partially N-acetylated chitosans, *Int. J. Macromol.*, 14, 225–228pp.
- Akan, T.,** 2006, Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri, *Elektronik Çağdas Fizik Dergisi*, Sayı: 4.
- Ali, S.W., Rajendran, S. and Joshi, M.,** 2011, Synthesis and characterization of chitosan and silver loaded chitosan nanoparticles for bioactive polyester, *Carbohydrate Polymers*, 83, 438–446pp.
- Aly, A.S., Mohsen-Abdel A.M., and Hebeish, A.,** 2010, Innovative multifinishing using chitosan-O-PEG graft copolymer/citric acid aqueous system for preparation of medical textiles , *The Journal of The Textile Institute*, Vol. 101, No. 1, 76–90pp.
- Arık, B.,** 2013, Kitosanın Farklı Aplikasyon Yöntemleri Uygulanarak Medikal Tekstillerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 236s.
- Arık, B., Demir, A., Özdoğan, E. ve Seventekin, N.,** 2008, Nanoteknolojik Sol-Jel Yöntemi ve Tekstil Sanayinde Uygulamaları, *Tekstil Terbiye Dergisi*, 4:7-20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Aydın,S.**, 2011.”Biyopolimerler ve kullanım alanları” Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Kayseri.
- Badawy A.M.E., Luxton T.P., Silva R.G., Scheckel K.G., Suidan M.T., Tolaymat T.M.** 2010. Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions, Environmental Science and Technology, 44 (4), 1260–1266.
- Balpetek,F.**, 2017.” Yeni Teknoloji Deterjanların Farklı Tekstil Yüzeylerinde Performanslarının Araştırılması” Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Brack, N., Lamb, R. Pham, D. and Turner, P.**,1996. XPS and SIMS Investigation of Covalently Bound Lipid on the Wool Fibre Surface, Surface And Interface Analysis, Vol. 24, 704-710.
- Calvo, P., Remunan Lopez, C., Vila-Jato, J. and Alonso, M.J.**, 1997, Novel Hydrophilic Chitosan–Polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 63, 125–132pp.
- Canup, L.K.**, Non Aqueous Treatment of Fabrics Utilizing Plasmas, 2000, A Thesis Submitted To The Graduate Faculty Of North Carolina State University In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Master Of Science Textile Engineering And Science, Raleigh.
- Çelebioğlu, A., Keleş, Y., Demir, H. ve Öztürk, E.** 2009.” Sol-Jel Tekniği ve Tekstil Uygulamaları”, Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Çelik, M., ve Ertürk, S.** 2006,”Kaplama Yüzeylerle Tekstil Materyallerin Kullanım Özelliklerinin Geliştirilmesi”, Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Chattopadhyay, D. and Inamdar, M.S.**, 2013, Improvement in properties of cotton fabric through synthesized nano-chitosan application, Indian Journal of Fibre&Textile Journal, Vol:38, 14-21pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Cheba, B.A.**, 2011, Chitin and Chitosan: Marine Biopolymers with Unique Properties and Versatile Applications, *Global Journal of Biotechnology & Biochemistry*, 6 (3): 149-153pp.
- Cho, Y.W., Chung, S.H., Yoo, G., Ko., S.W.**, 1999, Water soluble chitin as a wound healing accelerator, *Biomaterials*, Vol. 20, p. 2139-2145.
- Cho Y.W, Jang J, Park C.R. and Ko S.W.**, 2000, Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. *Biomacromolecules* 1:609–14p.
- Chung, Y.C., Su, Y.P., Chen, C.C., Jia, G., Wang, H.L., Wu, J.C.G., Lin, J.G.**, 2004. Relationship between antibacterial activity of chitosans and surface characteristics of cell wall. *Acta Pharmacologica Sinica*, 25, 932–936pp.
- Cireli A., Mutlu, M., Kutlu, B., Onar, N., Kayatekin, I., ve Çelik, E.** 2006. "Sol-Gel Coatings of Plasma Modified Polypropylene Fabric For Gas Defence", 3rd ECPC Conference, Poland.
- Cireli, A. ve Onar, N.** 2006. "Sol-Jel Yöntemiyle Pamuklu Kumaşların Boyanması", III. Ulusal Tekstil Boya ve Kimyasalları Kongresi, Çorlu/Tekirdağ.
- Cireli, A., Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Kayatekin, I., Kutlu, B., Çulha, O. ve Çelik, E.** 2007. "Development of Flame Retardancy Properties of New Halogen-Free Phosphorous Doped SiO₂ Thin Films on Fabrics", *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3747-3756.
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite R.M. and Chiellini, E.**, 2011, Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications, *Progress in Polymer Science*, 36, 981–1014pp
- Davarpanah, S., Mahmoodi, N.M., Arami, M., Bahrami, H. and Mazaheri, F.**, 2009, Environmentally friendly surface modification of silk fiber: Chitosan grafting and dyeing, *Applied Surface Science*, 255:4171–4176pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Demir, A. Öktem, T. ve Seventekin, N.**, 2008, Kitosanın tekstil sanayiinde antimikrobiyal madde olarak kullanımının araştırılması, *Tekstil ve konfeksiyon*, 2,194-202s.
- Demir, A. ve Seventekin, N.**, 2009, Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları , *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* ,Cilt: 3, No: 2, 92-103s.
- Demir, A.**, 2007, Tekstil Terbiyesinde Chitin ve Chitosan Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 219s.
- Dilsiz, F.Y.**, 2016".Pamuğa Kimyasal Modifikasyon Uygulayarak Multicolor Efektine Ve Antibakteriyellik Özelliğine Sahip Fonksiyonel Gömleklik Kumaş Eldesi" Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Duman, S.S. ve Şenel, S.**, 2004, Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10 (3-4), p. 62-72s.
- Dunn, E.T., Grandmaison, E.W. and Goosen, M.F.A.**, 1992, Applications and properties of chitosan, *Journal of Bioactive and Compatible Polymer*, 7, 370-397pp.
- Dutta, P.K., Ravikumar, M.N.V. and Dutta, J.**, 2002, Chitin and chitosan for versatile applications, *Journal of Macromolecular Science, Part C—Polymer Reviews*, Vol. C42, No. 3, pp. 307–354pp.
- El-Hefian, E.A., Nasef, M.M. and Yahaya, A.H.**, 2011, Chitosan Physical Forms: A Short Review, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(5): 670-677pp.
- El-Tahlawy, K. F., El-Bendary, M. A., Elhendawy, A. G., Hudson, S. M.**, (2005), "The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan", *Carbohydr. Polymer*, 60, 421–430.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Enescu, D., 2008,** Use of Chitosan in Surface Modification of Textile Materials, *Roumanian Biotechnological Letters*, 13(6):4037-4048pp.
- Erra, P., Molina, R., Jovic, D., Julia, M. R., Cuesta, A., Tascon, J. M. D., (1999),** “Shrinkage Properties of Wool Treated with Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer”, *Textil. Res. J.*, 69, 811–815.
- Fouda, M.M., 2005,** Use of natural polysaccharides in medical textile applications, Doktora tezi, University of Duisburg-Essen, 121p.
- Gallagher, W., 2005,** FTIR Analysis of Protein Structure, University of Wisconsin Eau Claire (Chem 455: Biochemistry Lab II).
- Gan, Q., Wang, T., Cochrane, C. and McCarron, P., 2005,** Modulation of Surface Charge, Particle Size and Morphological Properties of Chitosan–TPP Nanoparticles Intended for Gene Delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 44, 65–73pp.
- Ghosh, S.K., 2006,** Functional Coatings, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 357p.
- Goy, R.C., Britto, D. and Assis, O.B.G., 2009,** A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan, *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, 19:241-247pp.
- Gökçe, Y., 2008,** Kitosan nanoparçacıklarının sentezlenmesi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 81s.
- Grill, A., 1993,** Cold Plasma In Materials Fabrication, *IEEE pres*, New York, 256p.
- Gupta, R. and Kumar, A., 2008,** Bioactive materials for biomedical applications using sol–gel technology, *Biomedical Materials*, 3, 034005, 15p.
- Hancock, S., 1991,** Mozes, N., Handley, P.S., Busscher, H.J., Rouxhet, P.G. (Eds.), Cell surface analysis, VCH Publishers, Weinheim, 23pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Hebeish, A., Abdel-Mohdy, F.A., Fouda, M.M.G., Elsaid, Z., Essam, S., Tammam, G.H. and Drees, E.A.,** 2011, Green synthesis of easy care and antimicrobial cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 86:1684–1691pp.
- Helander, I.M., Wright, A.V. and Mattila-Sandholm, T.M.,** 1997, Potential of lactic acid bacteria and novel antimicrobials against Gram-negative bacteria, *Trends in Food Science and Technology*, 8, 146–150pp.
- Herdman, R.C.,** 1993, U.S. Congress, Office of Technology Assessment, Biopolymers: Making Materials Nature's Way-Background Paper, OTA-BP-E-102, Washington, DC: U.S. Government Printing Office, September.
- Hirano, S. and Hayashi, H.,** 2003, Some fragrant fibers and yarns based on chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 54, 131-136pp.
- Hirano, S., Nagamura, K., Zhang, M., Kim, K.K., Chung, B.G., Yoshikawa, M. and Midorikawa, T.,** 1999, Chitosan Staple Fibres and Their chemical modification with some aldehydes, *Carbohydrate Polymers*, 38, 293-298pp.
- Hirase R., Shikata T., Shirai M.,** 2004, Selective Formation Of Polyaniline On Wool By Chemical Polymerization, Using Potassium Iodate, *Synthetic Metals*, Vol. 146, p. 73–77
- Hou, A. and Chen, H.,** 2010, Preparation and characterization of silk/silica hybrid biomaterials by sol–gel crosslinking process, *Materials Science and Engineering B*, 167:124-128pp.
- Hsieh, S.H., Huang, Z. K., Huang, Z. Z., Tseng, Z. S.,** 2004, Antimicrobial and Physical Properties Of Woolen Fabrics Cured With Citric Acid And Chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 4, p. 1999–2007

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Hsieh, S.H., Huang, Z.K., Huang, Z.Z., Tseng, Z. S.**, 2004. “Antimicrobial and Physical Properties of Woolen Fabrics Cured with Citric Acid and Chitosan”, *J. Appl. Polymer Sci.*, 94, 1999–2007
- Huang, T., Xu, X.H.N.** 2010. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9867-9876.
- Hudson, S.W. and D.W., Jeckins**, 2001, Chitin and chitosan, *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3rd, Ed. Wiley Interscience.
- Ikeda, T., Tazuke, S.**, 1984, Biologically-active polycations.4. Synthesis and antimicrobial activity of poly(Trialkylvinylbenzylammonium chloride),
Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 185, 869–876pp.
- İmamoğlu, Ö.**, 2011. Biyokontrolde doğal ürünlerin kullanılması; Kitosan. *Turk Hij Den Biyol Derg.*; 68(4): 215-22.
- ISO 3801 (TSE 251)** Dokunmuş kumaşlar - Birim uzunluk ve birim alan kütlelerinin tayini, 1977.
- ISO 7211-5 (TSE 255)** Dokunmuş kumaşlar - İmal tarzı - Analiz metotları - Kumaştan çıkarılan ipliğin doğrusal yoğunluğunun tayini, 1984.
- Jou, C.H.**, 2011, Antibacterial activity and cytocompatibility of chitosan-N-hydroxy-2,3-propyl-N methyl-N,N-diallylammonium methyl sulfate, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88, 448– 454pp.
- Kan C., Yuen C. M.**, 2006, Dyeing behaviour of low temperature plasma treated wool, , *Plasma Process. Polymers*, Vol. 3, p. 627–635.
- Kan, C.W., Chan, K., Yuen C.W.M. and Miao M.H.**, 1998. *J. Mater. Proc. Technol.*, 83 ,180.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Kan,C Kwong,C and Marcus Y.C.,**2003. Surface Characterisation Of Low-Temperature Plasma Treated Wool Fibre, Autex Research Journal, Vol. 3, No4.
- Karahan A., Demir A., Özdoğan E., Öktem T., Seventekin N.,** 2007. “Plazma Teknolojisi ve Temel Özellikleri”, Tekstil Teknoloji Dergisi, Sayı 127, 16-124.
- Karahan A., Demir A., Özdoğan E., Öktem T., Seventekin N.,**2007. “Plazma Teknolojisi ve Temel Özellikleri”, Tekstil Teknoloji Dergisi, Sayı 128, ,102-109.
- Karahan, H.A.,** 2007, Atmosferik plazma kullanılarak doğal liflerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 239 s.
- Karahan, H.A., Özdoğan, E., Demir, A., Ayhan, H., Seventekin, N.,** 2008., Effects of atmospheric plasma treatment on the dyeability of cotton fabrics by acid dyes, *Coloration Technology* 124(2), pp. 106-110.
- Karatay, S., Temirlenk, S. ve Erdoğan, A.A.** 2006. ‘Nanosol Kaplanmış Tekstil Yüzeylerinde Yıkamanın Yaş Haslığına Etkisi ’, Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kenawy, E.R., Worley, S.D. and Broughton, R.,** 2007, The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review, *Biomacromolecules*, (8), 1359–1384pp.
- Kim J., Lewis D.M.,** 2002, The effect of various anti-setting systems in wool dyeing. Part 1: Hydrogen peroxide based systems, *Coloration Technology*, Vol. 118, p. 121–124
- Kim, I.Y., Seo, S.J., Moon, H.S., Yoo, M.K., Park, I.Y., Kim, B.C., and Cho, C.S.,** 2008, Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications, *Biotechnology Advances*, Vol:26, 1–21pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Kong, M., Chen, X.G., Liu, C.S., Liu, C.G., Meng, X.H. and Yu, L.J.,** 2008a. Antibacterial mechanism of chitosan microspheres in a solid dispersing system against *E. coli.*, *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 65, 197–202pp.
- Köse,M.,** 2010.” Teknik Tekstil Malzemeleri: Plazma Polimerizasyonu Tekniği İle İletken Lif Üretimi” Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İzmir.
- Kovac, J.,** 2011. Surface Characterization Of Polymers By Xps And Sims Techniques, *Materials and technology*,(45) 3, 191–197.
- Kral, N.A., Trivelpiece, A.W.,** 1973, Principles of plasma physics, *McGraw - Hill book company*, New York, p. 494
- Kumar, M.N.V.R., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., Domb, A.J.,** 2004, Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chem.*, 104, p. 6017-6084.
- Kutlu, B.** (2008). Plazma teknolojisi kullanılarak çeşitli doğal ve sentetik liflerin buruşmazlık ve güç tutuşurluk özelliklerinin geliştirilmesi. Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Larry,L.H.,** 1998, *Biomaterials*, 19, 1419pp.
- Lawson, H.M.M. and Hsieh, Y.,** 2000. Characterizing The Noncellulosics in Developing Cotton Fibers. *Textile Research Journal*, 70: 810-819.
- Lee, D.W., Lim, H., Chong, H.N., and Shim, W.S.,** 2009, Advances in Chitosan Material and its Hybrid Derivatives: A Review, *The Open Biomaterials Journal*, 1, 10-20pp
- Lewis D. M.,** Wool Dyeing, 1992, *The Society of Dyers and Coulorists*, Braddford, p.176-195
- Lim, S.H. and Hudson, S.M.,** 2003, Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemical, *Journal of Macromolecular Science, Polymer Review Part-C*, Vol. C43, No.2, 223-269pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Liu, X.F., Guan, Y.L., Yang, D.Z., Li, Z. and Yao, K.D.**, 2000, Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, no. 7, pp. 1324-1335pp.
- Liu, X.F., Nishi, N., Tokura, S. and Sakairi, N.**, 2001, Chitosan coated cotton fiber: Preparation and physical properties, *Carbohydrate Polymers*, 44, 233-238pp.
- Madhavan, P.**, 1992, Chitin, chitosan and their novel applications, Science Lecture series, CIFT, Kochi, p1.
- Mahltig, B. ve Textor, T.** 2006. "Combination of Silica Sol and Dyes on Textiles", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 39 (2), 111–118.
- Mahltig, B., Guttman E., Meyer, D.C., Reibold, M., Dresler, B., Günther, K., Fabler, D. and Böttcher, H.**, 2007, Solvothermal preparation of metallized titania sols for photocatalytic and antimicrobial coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 17:2367-2374pp.
- Mahltig, B., Haufe, H. ve Böttcher, H.** 2005, Functionalisation Of Textiles By Inorganic Sol-Gel Coatings, *Journal Of Materials Chemistry*, 15, 4385-4398.
- Mete, G.**, 2013. "Sol-Jel Teknolojisini Kullanarak Pamuklu Kumaşa Su, Yağ İticilik Ve Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Kazandırılması", Yüksek Lisans Tezi' Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Min, B.M., Lee, S.W., Lim, J.N., You, Y. and Lee, T.S.K.**, 2004, Chitin and chitosan nanofibres; electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibres, *Polymer*, 45, 7137-7142 pp.
- Mitchell, R., Carr, C. M., Parfitt, M., Vickerman, J. C. and Jones, C.**, 2005, Surface chemical analysis of raw cotton fibres and associated materials, *Cellulose*, 12:629–639.
- Mittal, V.**, 2012. *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*, Wiley, VCH.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Mohanty, A. K. Misr., M., Drzal, L. T., Selke, S. E., Harte, B. R, and Hinrichsen, G.** (2005). “Natural fibers, biopolymers and biocomposites: An introduction,” *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal (eds.), CRC Press, London.
- Molina, R., Jovančić, P., Comelles, F., Bertran, E., Erra P.,** (2002). Shrink resistance and wetting properties of keratin fibres treated by glow discharge , *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16:11, 1469-1485.
- Mourya V.K. and Inamdar, N.N.,** 2008, Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1013–1051pp.
- Muzzarelli, R.A.A., Tanfani, F., Emanuelli, M., Mariotti, S.N.,** 1982, (Carboxymethylidene) chitosans and N-(carboxymethyl) chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. *Carbohyd. Res.* 107, p.199 –214.
- Naebe, M., Li, Q., Onur, A. and Denning, R.,** 2016, Investigation of chitosan adsorption onto cotton fabric with atmospheric helium/oxygen plasma pre-treatment, *Cellulose*, 23:2129–2142.
- Nehra, S., Bhaumik, C.L., Mittal, M.L., Gulrajani, H.K., Dwivedi K.,** 2005, Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma Source and Its Application in Textile Processing, *Melliand International*, Vol. 11, p. 60–61
- Olçay, H.,** 2015, Kitin Ve Kitosanın Tekstil Ve Biyomühendislikte Uygulamaları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 14; 28, pp 63-84.
- Oliveira, F.R., Fernandes, M., Carneiro, N., and Souto, P.,** 2012. Functionalization of Wool Fabric with Phase-Change Materials Microcapsules After Plasma Surface Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128: 2638–2647.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Onar, N., and Sariisik, M.,** (2004), “Application of Enzymes and Chitosan Biopolymer to the Antifelting Finishing Process”, *J. Appl. Polymer Sci.*, 93, 2903–2908.
- Onar, N., Ebeoğlugil, M, F., Kayatekin, I., ve elik, E.** 2007, Low-Temperature, Sol-Gel Synthesized, Silver Doped Titanium Oxide Coatings to Improve Ultraviolet-Blocking Properties for Cotton Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 106:514–525.
- Özdemir.,Z.,** .2014. Kitin, Kitosanın Fonksiyonel Özellikleri ve Kullanım Alanları, *Kimya & Sanayi (Türk Kimya Derneği)*, Cilt 44, Sayı 232 .
- Pagliari, M., Ciriminna, R., and Palmisano, G.,** 2009, Silica-based hybrid coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 19:3116–3126pp.
- Pillai, C.K.S., Paul,W. and Sharma,C.P.,** 2009, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Progress in Polymer Science*, 34, 641–678pp.
- Poll, H. U., Schladitza, U. ve Schreiter, S.** (2001). Penetration of plasma effects into textile structures. *Surface & Coatings Technology*, 142-144, 489-493.
- Pongprayoon, T., Yanumet, N., O’Rear, E. A., Alvarez, W. E. and Resasco, D. E.,** 2005, Surface Characterization Of Cotton Coated By A Thin Film Of Polystyrene With And Without A Cross-Linking Agent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (2005), 307–315.
- Raafat, D., Bargaen, K.V., Haas, A. and Sahl, H.G.,** 2008. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound, *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 3764–3773pp.
- Raafat,D. and Sahl,H.G.,**2009. “Chitosan and its antimicrobial potential—A critical literature survey” *Microbial Biotechnology* 2(2), 186–201.
- Rabea, E.I., Badawy, M.E.T., Stevens, C.V., Smagghe, G. and Steurbaut, W.,** 2003, Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action, *Biomacromolecules*, Vol. 4, No. 6, 1457-1465pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Roberts, G.A.F., Wood, F A.**, 2001. "A Study of the Influence of Structure on the Effectiveness of Chitosan as an Anti-felting Treatment for Wool", *J. Biotechnol.*, 89, 297–304.
- Roberts, GAF.** 1992, Structure of chitin and chitosan. In: Roberts GAF, editor. *Chitin chemistry*. Houndmills: Macmillan, 1–53pp.
- Şahan, G.** 2013. "Farklı Formlardaki Kitosan Biyopolimerinin Yün Liflerine Uygulanma Olanaklarının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Şahin, S.** 2011. "Medikal Alanda Kullanılan Tekstillerde Antibakteriyel Etkiler İçin Sol-Jel Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Sarmento, B., Goycoole, F.M., Sosnik, A., and Neves, J.**, 2011, Chitosan and Chitosan Derivatives for Biological Applications: Chemistry and Functionalization, *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 1 page.
- Sasaki, K., Tenjimbayashi, M., Manabe, K. and Shiratori, S.**, 2016, Asymmetric Superhydrophobic/Superhydrophilic Cotton Fabrics Designed by Spraying Polymer and Nanoparticles, *Appl. Mater. Interfaces*, 8, 651-659.
- Schramm, C., Binder, W.H. and Tessadri, R.**, 2004, Durable Press Finishing of Cotton Fabric with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid and TEOS/GPTMS, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29:155-165pp
- Seviour, R.J. and Kristiansen, B.**, 1983. Effect of ammonium ion concentration on polysaccharide production by *Aureobasidium pullulans* in batch culture, *App. Microbiol. Biotechnol.*, 17:178-181.
- Simoncic, B. and Tomsic, B.**, 2010, Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles – A Review, *Textile Research Journal*, 80(16):1721-1737pp.
- Singla, A.K., Chawla, M.**, 2001, Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update, *JPP*, 53, 1047-1067.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R.**, 2007, Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. 169–173.
- Song K.C., Lee S.M., Park T.S., Lee B.S.** 2009. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, Korean Journal of Chemical Engineering, 26(1), 153-155.
- Srivastava V., Gusain D., Chandra S.** 2013. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO), Ceramics International, 39(8), 9803-9808.
- Stamford, T.C.M., Stamford-Arnaud, T.M., Medeiros Cavalcante, H.M., Macedo R.O., and Campos-Takaki, G.M.** 2013, Microbiological Chitosan: Potential Application as Anticariogenic Agent, Practical Applications in Biomedical Engineering, Dr. Adriano Andrade (Ed.), InTech,
- Sun, D., Stylos, G. K.**, 2004, Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics, *Textile Research Journal*, Vol. 74, No. 9, p. 751–756.
- Suresh, J, Gandhi, R.G.R., Selvam, S., Gowri, S. and Sundrarajan, M.**, 2012, Enhanced dyeability on modified organic cotton using nanochitosan derived from crab shells, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, Vol. 4, pp. 256–260pp.
- Thomas H. et al**, 2000, Proceedings 10 th International Wool Textile Research Conference, Aachen, Germany, CD ROM, PL-3.
- Tiyaboonchai, W.**, 2003, Chitosan Nanoparticles : A Promising System for Drug Delivery, *Naresuan University Journal*, 11(3): 51-66pp.
- Topalovic, T., Nierstrasz, V. A., Bautista, L., Jovic, D., Navarro, A. and Warmoeskerken, M.M.C.G.**, 2007. XPS and contact angle study of cotton surface oxidation by catalytic bleaching, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 296, Issues 1–3, Pp 76–85.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Topel, E.** 2014. "Sol-Jel Teknolojisi İle Tekstil Materyallerinin Boyanması ve Haslık Özelliklerinin Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- TS 250 EN 1049-2** Tekstil dokunmuş kumaşlar-Yapı analiz metotları-Kısım 2- Birim uzunluktaki iplik sayısının tayini, 1996.
- TS 393 EN ISO 13938-1:2002** Tekstil-Kumaşların Patlama Özellikleri-Bölüm 1: Patlama Mukavemetinin ve Patlama Gerilmesinin Tayini İçin Hidrolik Metot, 2002.
- TS EN 12127** Tekstil-Kumaşlar-Küçük numuneler kullanarak birim alan başına kütle tayini, 1999.
- TS EN 14970** Tekstil- Örülmüş kumaş- Tek iplikli örme kumaşlarda örgü ilmeği ve iplik doğrusal yoğunluğunun tayini, 2006.
- TS EN ISO 13934-1** Tekstil-Kumaşların gerilme özellikleri - Bölüm 1: En Büyük Kuvvetin ve En Büyük Kuvvet Altında Boyca Uzamanın Tayini - Şerit Metodu, 2013.
- TÜBİTAK-TAM**, 2004. "Atmosferik Plazma Tekniğinin Tekstil Malzemelerine Uygulanabilirliğinin Araştırılması" Proje No: 07.
- Uğur, Ş.S. and Sarişik, A.M.**, 2015. Deposition of nanoparticle multilayers to improve mechanical properties of denim fabrics. *The Journal of The Textile Institute*, 106(7), pp.718–724.
- Vellingiri, K., Ramachandran, T. and Senthilkumar, M.**, 2013, Eco-friendly application of nano chitosan in antimicrobial coatings in the textile industry, *Nanoscience and Nanotechnology*, 3(4): 75-89pp.
- Verschuren J., Herzele P.V., Clerck K.D. ve Kiekens P.** 2005,"Influence of Fiber Surface Purity on Wicking Properties of NeedlePunched Nonwoven After Oxygen Plasma Treatment", *Textile Research Journal*, 437-441.
- Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.;Mullenberg, G. E.**, 1979. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy;PerkinElmer: Eden Prairie, MN.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Wakida T., S. Tokino, S. N. H. Kawamura**, 1993, Surface Characteristics Of Wool And Poly(Etylene Terephtalate) Fabrics And Film Treated With Low Temperature Plasma Under Atmospheric Pressure, *Textile Research Journal*, Vol. 63, No.8, p. 433–438
- Wang Q., Fan X., Gao W., Chen J.**, 2007, Characterization of Bioscourd Cotton Fabrics Using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy Techniques, *Carbohydrate Research*, Vol. X, p. Xx
- Wang, M. She, Y., Xiao, Z. Hu J., Zhou, R. and Zhang, J.**, 2014. The green adsorption of chitosan tripolyphosphate nanoparticles on cotton fiber surfaces. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), pp.812–818.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Wong K. K., Tao X. M., Yuen W., M., Yeung K. W.**, 2001, Wicking Properties of Linen Treated with Low Temperature Plasma, *Textile Research Journal*, Vol. 71, pp. 49–56.
- Wu P.Y., Pike J., Zhang F., Chan S.W.** 2006. Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 3(4), 272-278.
- Xie, K., Yu, Y. ve Shi, Y.** 2009.”Synthesis and Characterization of Cellulose/Silica Hybrid Materials with Chemical Crosslinking”, *Carbohydrate Polymers*, 78, 799–805.
- Ye, W.J., Leung, M.F., Xin, J., Kwong, T.L., Lee, D.K.L. and Li, P.**, 2005. Novel core-shell particles with poly(n-butyl acrylate) cores and chitosan shells as an antibacterial coating for textiles, *Polymer*,46: 10538–10543pp.
- Yenici, G.**, 2012., pH’ a duyarlı kitosan jellerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, pp. 23.
- Yurdakul,A., Atav,R.**, 2006..Boya Baskı Esasları, Yayın Yeri: Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Zhang, H., Oh, M., Allen, C. and Kumacheva, E., 2004, Monodisperse chitosan nanoparticles for mucosal drug delivery, *Biomacromolecules*, 5:2461-2468pp.

Zheng, L.H. and Zhu, J.F., 2003, Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights, *Carbohydrate Polymers*, 54,527-530pp.

Zhigang, H., 2007, Chitosan Nanoparticles for Functional Textile Finishes, PhD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University, Institute of Textiles and Clothing, Hong Kong, 179pp.

Zhou, C.and Kan, C., 2014., Plasma-assisted regenerable chitosan antimicrobial finishing for cotton, *Cellulose* 21:2951–2962.



ÖZGEÇMİŞ

Merve TÜREMEN, 1991 yılında Denizli’de doğmuştur. Lise eğitimini Denizli Nevzat Karalp Anadolu Lisesi tamamlamıştır. 2009 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünü kazanmış, 2009-2010 eğitim öğretim yılında bir yıl Yabancı Diller Yüksek Okulunda İngilizce yabancı dil hazırlık eğitimi alarak, 2014 yılında Tekstil Mühendisliği terbiye opsiyonundan mezun olmuştur. 2012-2013 eğitim öğretim yılı güz döneminde Erasmus programını kazanarak Almanya/Mönchengladbach şehrinde Hochschule Niederrhein, University of Applied Sciences okulunda İngilizce eğitim görmüştür. Mezuniyet sonrası Tekstil Mühendisliği Bölümü Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine kabul edilmiştir. Şuanda 3001 Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında bir TÜBİTAK projesinde çalışmaktadır.