

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

FARKLI FORMLARDAKİ KİTOSAN
BİYOPOLİMERİNİN YÜN LİFLERİNE UYGULANMA
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Görkem ŞAHAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aslı DEMİR

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 621.02.00
Sunuş Tarihi: 15.01.2014

Bornova-İZMİR
2014

Görkem ŞAHAN tarafından tezi olarak sunulan “Farklı Formlardaki Kitosan Biyopolimerinin Yün Liflerine Uygulanma Olanaklarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 15.01.2014 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	:
Raportör Üye	:
Üye	:

ÖZET

FARKLI FORMLARDAKİ KİTOSAN BİYOPOLİMERİNİN YÜN LİFLERİNE UYGULANMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ŞAHAN, Görkem

Yüksek Lisans Tezi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aslı DEMİR

Ocak 2014, 121 sayfa

Kitosan dünyada en çok bulunan ikinci biyopolimer olan kitinin en önemli türevidir. Bu yenilenebilir kaynaktan daha etkili bir şekilde yararlanmak için kitosanın boyutlarını küçültme çalışmaları son yıllarda hız kazanmaya başlamıştır. Kitosanın boyutunu küçültmek için birçok yöntem kullanılmasına rağmen iyonik jelleşme yöntemi kolay olması ve toksik kimyasal madde kullanımı gerektirmemesi nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir.

Çevre bilinci ve tüketici farkındalığı, günümüzde tekstil terbiyesinde uygulanan geleneksel kimyasal işlemler yerine çevre dostu yeni teknolojilerin kullanımını gündeme getirmiştir. Ekolojik yöntemler olarak atmosferik plazma ve enzimatik işlem tekstil terbiyesinde çok önemli bir yere sahiptir.

Bu tez çalışmasında; ham, enzim veya/ve plazma ile işlem görmüş yünlü kumaşların boyama, haslık, çekmezlilik ve mukavemet gibi özellikleri üzerinde kitosan ve nanokitosanın etkisi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Antimikrobiyal aktivite deneylerinde gümüş yüklü nanokitosan partikülleri de kullanılmıştır. Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan ile işlem gören yün liflerinin antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: nanokitosan, kitosan, yün, plazma, enzim.

ABSTRACT**A RESEARCH ABOUT THE UTILIZATION OF CHITOSAN
BIOPOLYMER IN VARIOUS FORMS WITH WOOL FIBERS**

ŞAHAN, Görkem

MSc in Textile Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aslı DEMİR

January 2014, 121 pages

Chitosan is the most important derivative of chitin which is the second most abundant biopolymer in the world. To take advantage of this renewable resource more effectively, size reduction efforts has begun to gain momentum in recent years. 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.

Environmental concerns and consumer awareness has brought prominence to eco-friendly new technologies as an alternative to the traditional chemical processes in textile finishing today. As two of the ecological methods, the atmospheric plasma method and enzymatic method have a very significant place among the rest of the textile finishing processes.

In this study, the use of chitosan and nanochitosan are investigated on untreated, enzyme or/and plasma treated wool fabrics. The effects of chitosan and nanochitosan are compared in regards to their performances such as dyeing, fastness, anti-shrinkage properties and strenght. For the antimicrobial property activity test, silver loaded nanochitosan particles are also used. Chitosan, nanochitosan and silver loaded nanochitosan treated wool fabrics of antimicrobial activity are invesigated.

Key Words: nanochitosan, chitosan, wool, plasma, enzyme.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında fikirleri, önerileri ve tecrübeleriyle beni doğru şekilde yönlendiren, karşılaştığım bütün zorluklarda benden destek ve anlayışını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Aslı DEMİR'E sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim sırasında başta akademik olmak üzere her konuda bana yardımcı olan hocalarım Sayın Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN'e, Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN'a ve Doç. Dr. Tülay GÜLÜMSER'e, bu çalışmanın oluşturulmasında, parçacıkların sentezlenmesinde, parçacık analizlerinin yapılmasında ve değerlendirilmesinde büyük emek harcayan ve yardımcı olan Ar. Gör. Yavuz GÖKÇE'ye, antimikrobiyalite deneylerine katkı sağlayan Prof. Dr. Mustafa ATEŞ'e, deney ve testlerin gerçekleştirilmesi sırasında bana yardımcı olan Ar. Gör. Ebru BOZACI'ya, Ar. Gör. Burcu KARACA'ya, Ar. Gör. Buket ARIK'a, Y. Kimyager Pelin SEÇİM'e, Y. Kimyager Fatma GÜNDÜZ'e, Y. Kimyager Gönül YAVUZ'a, Tek. Serap KARAMARTİNLER'e, Teknis. Ebru ADIŞEN'e, Tek. Fatma PALAZ'a, Fiziksel ve Kimyasal Tekstil Muayeneleri laboratuvarlarında bulunan cihazların kullanımına izin veren Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkez Müdürü Prof. Dr. Faruk BOZDOĞAN'a, fiziksel testlerde yardımlarını esirgemeyen Seyhan YAŞAR ve Gülsüm ŞAİR OMUR'a, öğrencilik hayatım boyunca eğitimime katkısı olan bütün öğretmen ve hocalarıma, ayrıca bana destek veren tüm arkadaş ve dostlarıma teşekkürü borç bilirim.

Her konuda beni destekleyen, yüreklendiren ve her zaman yanımda olan canım annem Gönül BALCAN ve canım kardeşim Gökhan ŞAHAN başta olmak üzere bütün aileme, olumsuz anlarımda bütün sabırla beni dinleyen, moral veren ve desteğini her zaman hissettiğim Uğur Ömer KOCAMIŞ'a gönül dolusu sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1.GİRİŞ.....	1
2.KİTİN VE KİTOSAN	3
2.1 Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı.....	3
2.2 Kitin ve Kitosanın Üretimi	5
2.3 Kitin ve Kitosanın Temel Özellikleri	7
2.4 Kitosanın Yapısal Özellikleri	7
2.5 Kitosanın Kullanım Alanları	10
2.6 Kitosanın Çözünürlüğü.....	11
2.7 Kitosan ve Türevleri	12
2.8 Kitosanın Antimikrobiyal Etkinliği.....	13
2.9 Kitosanın Formları	21

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.9.1 Nanokitosan.....	21
2.9.2 Hidrojeller	25
2.9.3 Filmler/membranlar.....	26
2.9.4 Lifler.....	26
3.YÜN LİFLERİ	29
3.1 Yünün Terbiyesi.....	32
3.2 Yünde Keçeleşmezlik Bitim İşlemleri İçin Kullanılan Yöntemler	33
3.2.1 Enzim kullanımı	33
3.2.2 Plazma teknolojisi kullanımı	34
3.2.3 Kitosan kullanımı	37
4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39
4.1 İyonik Jelleşme Yöntemine İlişkin Çalışmalar	39
4.2 Nanokitosanın Tekstil Endüstrisinde Kullanımına İlişkin Çalışmalar	42
5.MATERYAL VE YÖNTEM	48
5.1 Materyal	48
5.1.1 Kumaş.....	48
5.1.2 Kimyasal maddeler ve bakteriler.....	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1.3 Boyarmaddeler	49
5.1.4 Cihazlar ve makineler.....	49
5.2 Yöntem	50
5.2.1 Enzimatik işlem.....	50
5.2.2 Plazma işlemi	50
5.2.3 Kombinasyon işlem.....	52
5.2.4 Nanokitosanın iyonik jelleşme yöntemine göre sentezi.....	52
5.2.5 Gümüş yüklü nanokitosan sentezi.....	52
5.2.6 Kitosan uygulaması	52
5.2.7 Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan uygulaması	53
5.2.8 Boyama işlemleri.....	53
5.3 Nanokitosan Karakterizasyonuna Yönelik Analizler	54
5.3.1 FTIR analizi.....	54
5.3.2 DLS analizi.....	55
5.3.3 TEM analizi	55
5.3.4 UV-Vis analizi.....	55
5.4 Değerlendirmede Kullanılan Test Yöntemleri	55

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.4.1 Hidrofilite ölçümü	56
5.4.2. Ağırlık kaybı	56
5.4.3 Renk ölçümü	56
5.4.4 Haslık testleri.....	58
5.4.5 Boyut değişimi testi.....	58
5.4.6 Hava geçirgenliği testi.....	58
5.4.7 Sürtünme katsayısı testi.....	58
5.4.8 Kopma mukavemeti testi.....	59
5.4.9 Antimikrobiyal aktivite testi.....	59
5.4.10 SEM analizi	60
6.BULGULAR	61
6.1 Nanokitosan ve Gümüş Yüklü Nanokitosana İlişkin Bulgular	61
6.1.1 Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın DSL analizi	61
6.1.2 Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın FTIR analizi	67
6.1.3 Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın UV-Vis analizi	68
6.1.4 Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın TEM analizi.....	70
6.2. Yünlü Kumaşlarda Ön İşlem Koşullarına İlişkin Sonuçlar.....	72

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2.1 Enzimatik işlem sonuçları	72
6.2.2 Argon plazma işlem sonuçları	73
6.2.3 Enzim ve argon plazma kombinasyonunun sonuçları	74
6.3 Yünlü Kumaşlarda Kitosan ve Nanokitosan Uygulamalarının Sonuçları.....	75
6.3.1 Hidrofilite sonuçları	76
6.3.2 Renk ölçümü sonuçları	78
6.3.3 Haslık sonuçları	86
6.3.4 Boyut değişimi sonuçlar	90
6.3.5 Hava geçirgenliği sonuçları	94
6.3.6 Sürtünme katsayısı testi sonuçları	97
6.3.7 Kopma mukavemeti sonuçları	100
6.3.8 Antimikrobiyal aktivite sonuçları	101
6.3.9 SEM analizi sonuçları	103
7.GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	106
KAYNAKLAR DİZİNİ	109
ÖZGEÇMİŞ.....	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 N-asetilglukozamin ve glukozamin monomerleri.....	3
2.2 Kitin, kitosan ve selülozun yapısı	4
2.3 Kitinin polimorfolojik formları.....	5
2.4 Deniz kabukluları ve mantarlardan kimyasal yolla kitin eldesi.....	6
2.5 Kitosanın deasetilasyonu.....	8
2.6 Kitosanın fonksiyonel grupları.....	8
2.7 pH'ın kitosanın çözünürlüğüne etkisi	12
2.8 Kitosan ve kitinin potansiyel reaksiyon grupları	12
2.9 Kitosan hidrojenleri	25
3.1 Yün lifinin yapısı	30
3.2 Yündeki para ve ortokorteks görünümü.....	31
3.3 Yünün keçeleşme durumu.....	32
3.4 Proteinin enzimatik parçalanması	34
3.5 Maddenin dört hali	35
3.6 Plazmada bulunan türler.....	36
3.7 Kitosan konsantrasyonunun artışıyla yün lifinin kaplanma derecesi.....	37
3.8 Kitosanın yün lifini kaplaması	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Nanokitosan partiküllerinin oluşumu	39
4.2 Kitosanın iyonik çapraz bağlanma mekanizması	41
5.1 Atmosferik plazma cihazının şematik görüntüsü	51
5.2 Reaktif boyarmaddeleri ile boyama grafiği.....	53
5.3 Asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği.....	54
5.4 Antibakteriyel test yöntemi AATCC 147-1998	60
6.1 Kitosanın TPP ile çapraz bağlanma mekanizması	62
6.2 Nanokitosanın oluşumuna ortam pH'nın etkisi.....	63
6.3 Kitosan/TPP oranının (w/w) nanokitosan oluşumuna etkisi.....	64
6.4 Optimum koşullarda sentezlenen nanokitosanın boyut dağılımı	65
6.5 Optimum koşullarda sentezlenen gümüş yüklü nanokitosanın boyut dağılımı	66
6.6 Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın FTIR analizi.....	67
6.7 Optimum gümüş derişiminin UV-vis analizi	68
6.8 Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın UV-vis analizi....	69
6.9 5 dk boyunca dağıtılan nanokitosan partikülleri	70
6.10 20 dk boyunca dağıtılan nanokitosan partikülleri	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.11	20 dk boyunca dağıtılan gümüş yüklü nanokitosan partikülleri 71
6.12	Enzimatik işlemlili kumaşların kapilar yükselme değeri..... 73
6.13	Plazma işlemlili kumaşların kapilar yükselme değeri..... 74
6.14	İşlemsiz kumaşların K/S değeri 79
6.15	Enzimatik işlemlili kumaşların K/S değeri 79
6.16	Plazma işlemlili kumaşların K/S değeri..... 80
6.17	Kombinasyon işlemlili kumaşların K/S değeri..... 80
6.18	İşlemsiz kumaşların K/S değeri 81
6.19	Enzimatik işlemlili kumaşların K/S değeri 82
6.20	Plazma işlemlili kumaşların K/S değeri..... 82
6.21	Kombinasyon işlemlili kumaşların K/S değeri..... 83
6.22	İşlemsiz kumaşların alan çekmesi değeri..... 91
6.23	Enzimatik işlemlili kumaşların alan çekmesi değeri..... 92
6.24	Plazma işlemlili kumaşların çekmesi değeri 92
6.25	Kombinasyon işlemlili kumaşların alan çekmesi değeri..... 93
6.26	İşlemsiz kumaşların hava geçirgenliği değeri..... 94
6.27	Enzimatik işlemlili kumaşların hava geçirgenliği değeri..... 95

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.28	Plazma işlemlili kumaşların hava geçirgenliği değerleri..... 95
6.29	Kombinasyon işlemlili kumaşların hava geçirgenliği değerleri..... 96
6.30	İşlemsiz kumaşların sürtünme katsayısı değerleri..... 97
6.31	Enzimatik işlemlili kumaşların sürtünme katsayısı değerleri..... 98
6.32	Plazma işlemlili kumaşların sürtünme katsayısı değerleri 98
6.33	Kombinasyon işlemlili kumaşların sürtünme katsayısı değerleri..... 99
6.34	İşlemsiz yün lifi..... 104
6.35	Kitosan ve nanokitosan uygulanan yün lifleri..... 104
6.36	Enzim+plazma sonrası kitosan ve nanokitosan uygulanan yün lifleri.104

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kitin ve kitosanın temel özellikleri	9
2.2 Kitosanın yapısal parametreleri ve özellikleri arasındaki ilişki	9
2.3 Kitosanın kullanım alanları	10
2.4 Kitosanın çeşitli asitlerde çözünürlüğü	11
2.5 Kitosanın belirli mantar türlerine karşı MIC değerleri	14
2.6 Kitosanın belirli bakteri türlerine karşı MIC değerleri	14
2.7 Kitosan ve kitin lifleri	28
5.1 Kumaş	48
5.2 Kimyasal maddeler ve bakteriler	48
5.3 Boyarmaddeler	49
5.4 Cihazlar ve makineler	49
5.5 Enzimatik işlem koşulları.....	50
6.1 Enzimatik işlemlenmiş kumaşların hidrofilité değerleri	72
6.2 Enzimatik işlemlenmiş kumaşların ağırlık ve mukavemet kaybı değerleri....	73
6.3 Plazma işlemlenmiş kumaşların hidrofilité değerleri	74
6.4 Kombinasyon işlemlenmiş kumaşların hidrofilité değerleri	75
6.5 Kombinasyon işlemlenmiş kumaşların kapilar yükselme değerleri	75

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
6.6	İşlemsiz kumaşların hidrofilité değérleri	76
6.7	Enzimatik işlemlé kumaşların hidrofilité değérleri	76
6.8	Plazma işlemlé kumaşların hidrofilité değérleri	77
6.9	Kombinasyon işlemlé kumaşların hidrofilité değérleri	77
6.10	İşlemsiz kumaşların WI, YI, BI değérleri	84
6.11	Enzimatik işlemlé kumaşların WI, YI, BI değérleri	85
6.12	Plazma işlemlé kumaşların WI, YI, BI değérleri	85
6.13	Kombinasyon işlemlé kumaşların WI, YI, BI değérleri	86
6.14	Reaktif boyarmaddeye ilişkin yıkama haslığı değérleri	87
6.15	Reaktif boyarmaddeye ilişkin sürtme ve ışık haslığı değérleri	88
6.16	Asit boyarmaddeye ilişkin yıkama haslığı değérleri	89
6.17	Asit boyarmaddeye ilişkin sürtme ve ışık haslığı değérleri	90
6.18	Kitosan ve nanokitosan işlemlé kumaşların kopma mukavemetleri	100
6.19	Antibakteriyel aktivite sonuçları	102

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
WI	Beyazlık indisi
YI	Sarılık indisi
BI	Parlaklık indisi
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
GlcN	2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoz
GlcNAc	2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukopiranoz
CTS	Kitosan
CSN	Nanokitosan
Ag-CSN	Gümüş yüklü nanokitosan
RF	Gül kokusu
RF-NPs	Gül kokusu kapsüle edilmiş nanokitosan
OF	Osmanthus (çay yağı) kokusu
OF-NPs	Osmanthus kapsüle edilmiş nanokitosan
MW	Molekül ağırlığı
DA	Deasetilasyon derecesi
MIC	Minimum İnhibitör Konsantrasyonu
PEG	Polietilen glikol
PAMAM	Katyonik hyperbranched dendrimeri
CMCTS	Karboksimetil kitosan

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MPEG	Polietilen glikol aldehit
LPS	Lipopolisakkarit
PG	Peptidoglikan
TA	Teikoik asit
DMDHEU	Dimetilol-4-5-dihidroksietilenüre
TPP	Sodyumtripolifosfat
GPTMS	3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan
MAM	Metakrilik asit
BTCA	1,2,3,4-Butantetrakarboksilik asit
MTG	Mikrobiyal transglutaminazı
SHP	Sodyum hipofosfit
AATCC	Amerikan Tekstil Kimyacıları ve Boyacıları Birliği
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
FT-IR	Kızılötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Biyopolimerler (doğal polimerler), biyolojik olarak üretilen ve işlevsel özelliklere sahip olan polimerlerdir. Sentetik polimerlerden farklı yapıları ve özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadır. Biyopolimerler nanoteknolojide ve biyomimetik malzemelerin sentezlenmesinde anahtar rolü oynamaktadır. Biyopolimerik yapıların geliştirilmesi, doğal polimerlerle ilgili pazar şansını önemli oranda yükseltmektedirler. Biyopolimerler özellikle spesifik uygulamalarda ihtiyaç duyulan boşlukları doldurmada, ancak bazı sentetik polimerlerin çok ucuza üretilme şansı doğal polimerlerin 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.

Proteinler (örneğin; kollajen, jelatin, vb), polisakkaritler (selüloz, nişasta, dekstran, kitin, vb) ve polinükleotidler (DNA ve RNA) başlıca biyopolimerlerdir. (Gümüşderelioglu, 2002)

Bir polisakkarit olan kitin 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 üretilmektedir. Fakat sentezlenen miktar çok az olduğundan üretimi ticari olarak kitinin alkali deasetilasyonuna dayanmaktadır. (Roberts, 1992; Lim et al., 2003)

Kitin ilk kez 1811 yılında Fransız botanikçi Henri Bracannot tarafında mantarlarda bulunmuştur. 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. Roughet, 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 deniz ürünleri üreticileri tarafından atık olarak bırakılmaktadır. Bu geri dönüştürülebilir atıkların kullanımı ise kitin ve kitosan bilimsel ve teknolojik anlamda önemli hale getirmektedir. Özellikle kitosan, sahip olduğu biyobozunurluk, biyouyumluluk, antimikrobiyal aktivite, toksik olmaması ve çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri ile büyük bir potansiyel teşkil etmektedir. Kitosan, eczacılık ve medikal, tekstil, atık su arıtımı, biyoteknoloji, kozmetik, gıda ve ziraat olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. (Lim et al., 2003)

Kitin ve kitosan, tekstil endüstrisinde özellikle pamuk, ipek ve yün gibi doğal liflerin yüzey modifikasyonunda ve performans özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanım alanı bulmaktadır. (Enescu, 2008; Davarpanah et al., 2009; Simoncic and Tomsic, 2010)

Bu tez çalışmasının birinci kısmında iyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan sentezi gerçekleştirilmiş, partiküllerin karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci kısmında ise yün liflerinin boyanabilirlik, keçeleşmezlik gibi özellikleri üzerinde kitosan ve nanokitosanın etkileri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Antimikrobiyal aktivite deneyleri için gümüş yüklü nanokitosan partikülleri de kullanılmıştır. Bu deneylerde kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin yünlü kumaşların antimikrobiyal aktivitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

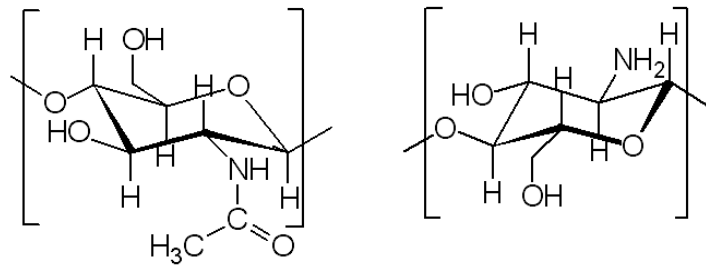
2. KİTİN VE KİTOSAN

2.1. Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı

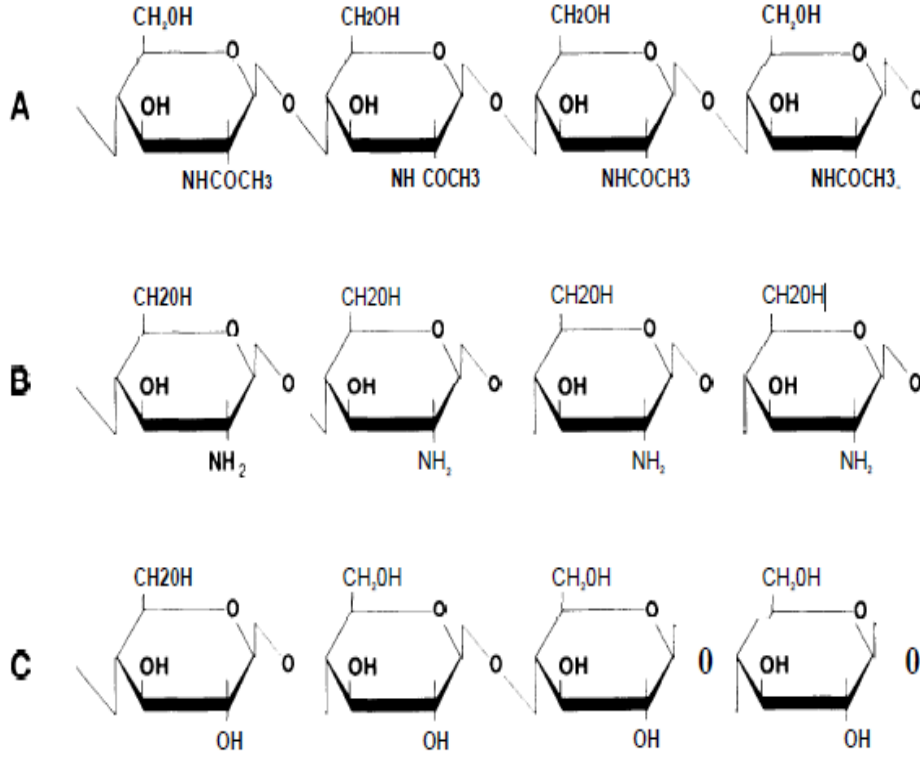
Kitin; selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci yenilenebilir polimerdir. Omurgasızların, kabukluların, böceklerin dış iskeleti, küf ve mayaların hücre duvarının temel bileşenidir. Koruyucu ve destekleyici olarak dış iskeletin oluşumunda görev almaktadır. (Kumar, 2000)

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, 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz (GlcN) ve 2-asetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoz (GlcNAc) monomerlerinin β-(1,4) bağları ile bağlanmasıyla oluşan lineer polisakkaritlerdir. 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 2.1. N-asetilglukozamin ve glukozamin monomerleri (Jocic, 2008)

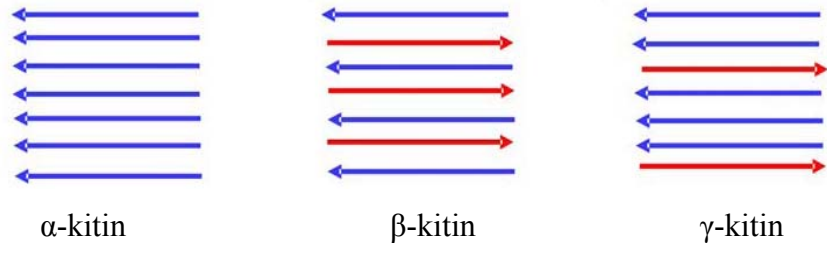


Şekil 2.2. a) Kitin b) Kitosan c) Selülozun yapısı (Herdman, 1993)

Kitin, yapısal olarak selüloza çok benzese de, selülozdan farklı özellikler göstermektedir Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi, C-2 pozisyonunda selülozda hidroksil grubu (-OH), kitinde asetamid grubu (-NHCOCH₃) ve kitinin en önemli türevi olan kitosanda ise amin grubu (-NH₂) bulunmaktadır. (Demir, 2009)

Bilindiği gibi, kitin polimorfolik özellik göstermektedir. Kitinin polimorfolik formları birbirini izleyen katmanlardaki sıralı zincirlerin dizilimi ve polaritesine göre farklılık göstermektedir. Kitinin kaynağına bağlı olarak α ve β olmak üzere iki form bulunmaktadır. Üçüncü form olarak γ -kitin de tanımlanmıştır. Yapılan çalışmalar, γ -kitinin α -kitinin bir varyasyonu olduğunu göstermiştir.

α -kitinde paralel bir dizilim göstermektedir. β -kitin zincirler zıt yönde oryante olmuş ve paralel olmayan bir dizilim göstermektedir. Üçüncü form olan γ -kitin iki paralel zincir bir paralel olmayan zincir dağılımı göstermektedir. (Rinaudo, 2006; Mourya, 2008)

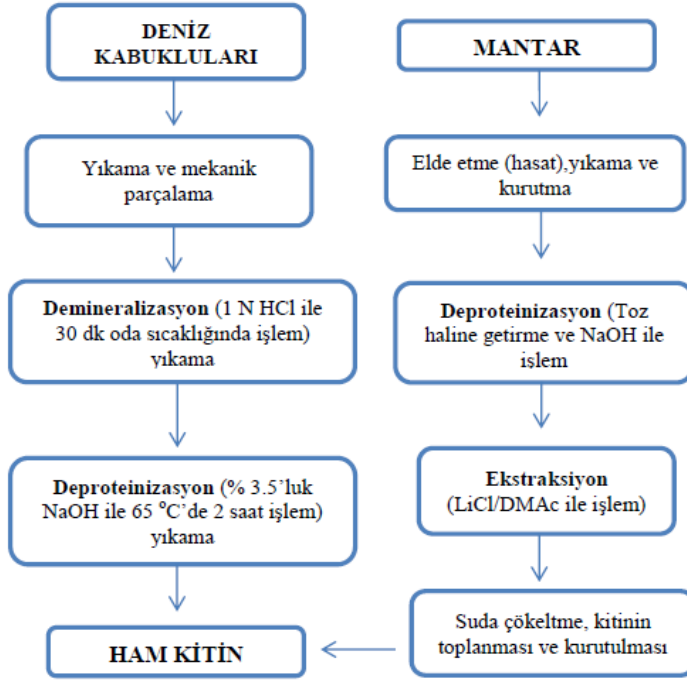


Şekil 2.3. Kitinin polimorfolojik formları (Kumirska, 2011)

Kitinin bu üç konfigürasyonu 10^6 tür tarafından biyosentez ile gerçekleştirilmesine rağmen, α -kitinin sentezi kabuklu canlıların dış iskeletinden, β -kitinin sentezi mürekkep balıklarından, γ -kitin sentezi ise küf ve mantarlardan gerçekleştirilmektedir. α -kitinin en yaygın, β -kitinin ise en reaktif ve çözünenlere karşı yüksek afiniteye sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca, β -kitin kolaylıkla α -kitine dönüştürülebilmektedir. Kitosanın genellikle α -kitin yapısındaki kitinden sentezlendiği bilinmektedir. (Kumirska, 2011)

2.2. Kitin ve Kitosanın Üretimi

Kitin eldesi, karides ve yengeç kabukları ve bazı mantar türlerinin hücre duvarından deproteinasyon ve deminerilizasyon içeren birkaç işlemle gerçekleştirilmektedir. Bu işlemlerde, kitinin protein, mineral ve pigmentlerden uzaklaştırılarak, kimyasal yollarla farklı deasetilasyon derecelerinde saf olarak elde etmek amaçlanmaktadır. Kitinin deasetilasyonu sonucu başlıca türevi olan kitosan elde edilmektedir.



Şekil 2.4. Deniz kabukluları ve mantarlardan kimyasal yolla kitin eldesi (Demir, 2007)

Deproteinizasyon için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, Ca(HSO₃)₂, Na₃PO₄ ve Na₂S gibi çeşitli kimyasal maddeler denenmiştir. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda en uygun olan maddenin NaOH olduğu görülmüştür. Bu amaçla deasetilasyon işleminde 1M NaOH çözeltisi kullanılmaktadır. NaOH, kitinin kısmen deasetillenmesine ve biyopolimerin hidrolize olması sonucu molekül ağırlığının azalmasına neden olmaktadır. İşlem herhangi bir sorun olmaksızın yerine getirildiği takdirde kitinin protein içeriği % 1 civarında kalmaktadır. Ayrıca, pepsin, papain, tripsin, ve proteaz gibi proteolitik enzimler de protein uzaklaştırma amacıyla kullanılmaktadır.

Deproteinizasyon, aynı zamanda kitine belli bir kalite de kazandırmaktadır. Ardından deasetile işleminde yapılmaktadır. Son olarak kitosan % 2'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. Kitosan da kitinin türevi olduğundan katyonik özellik göstermektedir. Bu biyopolimerler, polielektronik davranış, farklı pH aralıklarında çözünbilme, film formu oluşturma, metal iyonlarını kelatlama gibi özelliklere sahiptirler. (Larry, 1998; Dutta, 2002; Mourya, 2008)

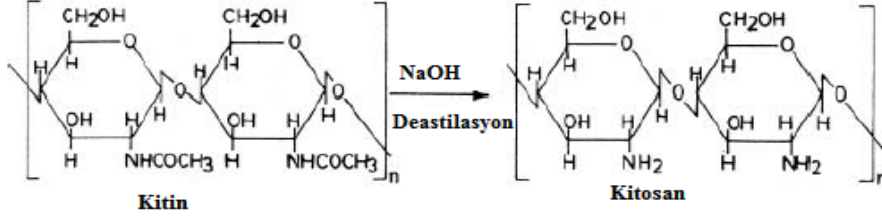
Kitin yüksek oranda hidrofobik, su ve birçok organik çözügede çözünmeyen yapısal bir polisakkarittir. Kitin hegzaflozoprapanol, hegzaflozaseton ve % 5 lityum klorür içeren dimetilasetamid çözeltilerinde çözünmektedir. Kitosan ise asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünmektedir.

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

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

2.4. Kitosanın Yapısal Özellikleri

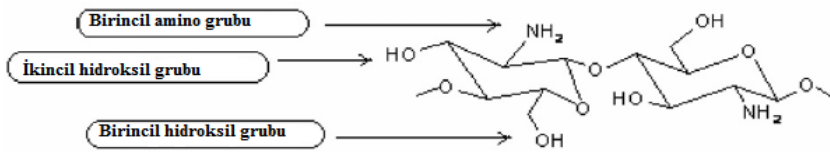
Kitosan farklı viskozite, molekül ağırlığı (50.000-2.000.000 Dalton) ve deasetilasyon derecelerine (% 40-98) sahiptir. Deasetilasyon derecesi, deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glikozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon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



Şekil 2.5. Kitosanın deasetilasyonu (Dutta, 2002)

Deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı polimerin biyolojik ve kimyasal özelliklerini direkt olarak etkilemektedir. Genellikle ticari olarak kitosan düşük ve yüksek molekül ağırlığında kitosan 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 de polimer zincirindeki serbest amino gruplarını kontrol etmektedir. Serbest amino grupları kitosana pozitif yük vermektedir. Amino ve hidroksil grupları ise kitosanı yüksek oranda reaktif bir polisakkarit haline getirmektedir. Kitosanın sahip olduğu bu pozitif yük, negatif yüklü moleküller ile elektrostatik etkileşime girmesine olanak sağlamaktadır. (Lee et al., 2009)



Şekil 2.6. Kitosanın fonksiyonel grupları (Mourya, 2008)

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

çözültüsünün hazırlandığı asit türüne bağlı olarak da viskozite değişmektedir. (Duman, 2004)

Genel olarak kitin ve kitosanın özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

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

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

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.

Çizelge 2.2. Kitosanın yapısal parametreleri ve özellikleri arasındaki ilişki (Dash, 2011)

(↑)Doğru Orantılı, (↓)Ters Orantılı

Özellik	Yapısal Özellik
Çözünürlük	↑ DD (Deasetilasyon Derecesi)
Kristallik	↓ DD
Biyobozunurluk	↓ DD, ↓ Molekül Ağırlığı
Viskozite	↑ DD
Biyoyumluluk	↑ DD
Antimikrobiyellik	↑ DD, Molekül Ağırlığı
Penetrasyon etkisinin atışı	↑ DD
Antioksidan	↑ DD, ↓ Molekül Ağırlığı
Hemostatik	↑ DD

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'te kullanım alanları sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Kitosanın kullanım alanları (Struszczyk et al., 2001;Synowiecki et al., 2003; Shahidi and Abuzaytoun, 2005; Stevens, 2005; Demir, 2009)

Endüstriyel Alan	Uygulama
Atık su iyileştirme	-Metal iyonlarının uzaklaştırılması -Protein, boya, aminoasit, organik bileşikler tutulması
Çevresel temizleme	-Radyoaktif atıkların uzaklaştırılması
Tarım	-Tohum kaplama -Gübre -Kontrollü toprak kimyasalı salınım -Böcek öldürücüler -Parazit öldürücüler
Biyoteknoloji	-Enzimin immobilizasyonu -Protein ayrılması -Hücre geri kazanımı -Hücre immobilizasyonu
Kozmetik	-Nemlendirici -Saç bakımı -Cilt bakımı -Ağız bakımı -Banyo losyonu
Membran	-Geçirgenlik kontrolü -Ters osmoz
Biyomedikal	-Yara iyileştirici -Antikanser tedavi uygulamaları -Kemik iyileştirici -Cerrahi dikişler -Diş uygulamaları -İlaç salım sistemleri -Göz içi ve kontakt lensler -Pıhtılaşma etkeni -Eczacılık
Tekstil	-Antimikrobiyal özellik kazandırması -Yünlü kumaşlarda çekmezlik sağlaması -Reaktif boyamada tuz miktarını azaltması -Pamuğa asit boyarmaddelerle boyanabilirlik kazandırması

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 çözümler veya seyreltik asitlerde çözünmesini zorlaştıran molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını yapısında bulunduran yarı kristalin bir polimerdir. Çok sayıda çözümlerde çözülmediği 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 çözünmektedir. Buna karşın H₂SO₄ gibi çift bazlı mineral asitlerde çözünmemektedir. Amino grupları nedeniyle, pH değişimi meydana geldiğinde kitosanın yapı ve özelliklerinin büyük oranda değiştiği görülmektedir. Kitosanı çözmek için genellikle asetik asit ve formik asit kullanılmaktadır. (Hudson and Jeckins, 2001)

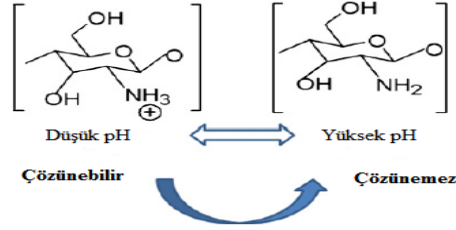
Çizelge 2.4. Kitosanın çeşitli asitlerde çözünürlüğü (Hon, 1996)

(+): Çözünür, (-): Çözünmez

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

Düşük pH'da aminler protonlanmakta ve kitosan pozitif yük kazanmaktadır. Bu şekilde kitosan suda çözümlenen katyonik polielektrolit olmaktadır. Diğer

yandan, 6.5'dan yüksek pH derecelerinde kitosanın amin gruplarının protonlanma derecesi düşmekte, polimer pozitif yüklerini kaybetmekte ve çözünemeyen forma geçmektedir. (Cho et al., 2000)

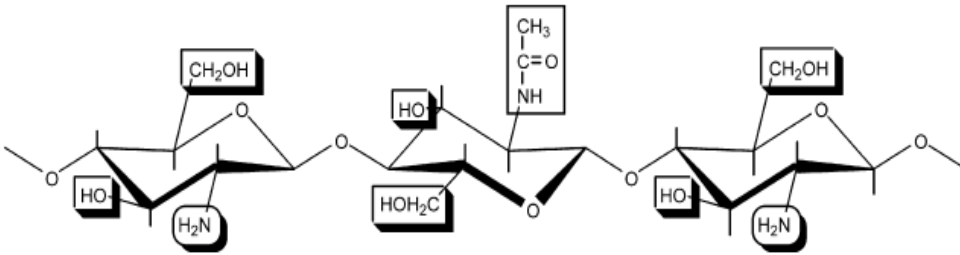


Şekil 2.8. pH'ın kitosanın çözünürlüğüne etkisi (Dash, 2011)

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, polikatyonik yapıdan polianyonik yapıya dönüşebilme, nano yapıların kendiliğinden oluşabilmesi amacıyla türevleri üretilmektedir. (Sarmiento et al., 2011)

Kitosan birincil amino grup, birincil ve ikincil hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar kitosanı kovalent ve iyonik modifikasyonlar için uygun hale getirmektedir. Bu kimyasal modifikasyonlar sayesinde, kitosanın mekanik ve biyolojik özelliklerinde değişiklikler elde edilebilmektedir. (Kim et al., 2008; Fouda, 2005)



Şekil 2.9. Kitosan ve kitinin potansiyel reaksiyon grupları (Pillai, 2009)

Kitosan türevlerine ilişkin literatüre bakıldığında, ağırlıklı olarak antimikrobiyal etkinlik sağlamada kullanıldığı görülmüştür. Bunlar;

- Kitosan Tuzları
- Kuarterner Kitosan Türevleri
- Karboksialkillenmiş 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 türevleri özellikle suda çözünürlük ve antibakteriyel aktivite açısından büyük önem taşımaktadır. Modifiye edilmemiş kitosan katyonik özellik göstermektedir ve kimyasal maddelerle oluşturduğu güçlü kimyasal bağlar pH:6.5'tan itibaren azalmaktadır. Suda çözünürlüğünün zayıf asidik ortamlarla sınırlı olması çoklu yıkamalarda sorun yaratmaktadır. Sulu çözeltideki çözünürlüğünü artırma kitosanın molekül ağırlığını ve viskozitesini azaltarak, antibakteriyel aktivitesini geliştirme ise deasetilasyon derecesini artırarak sağlanmaktadır. (Eldin Mohy, 2008; Sajomsong, 2009; Aly et al., 2010; Jou, 2011)

2.8. Kitosanın Antimikrobiyal 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 polimerizasyon derecesi, lipid veya protein gibi bileşiklerin ortamda bulunması gibi faktörlerden etkilenir.

Çizelge 2.5. Kitosanın belirli mantar türlerine karşı MIC değerleri (Rabea et al., 2003)

Mantar Türü	MIC^a (ppm)
Botrytis cinerea	10
Fusarium oxysporum	100
Drechstera sorokiana	10
Miconectriella nivalis	10
Piricularia oryzae	5000
Rhizoctonia solani	1000
Trichophyton equinum	2500

Çizelge 2.6. Kitosanın belirli bakteri türlerine karşı MIC değerleri (Rabea et al., 2003)

Bakteri Türü	MIC^a (ppm)
Agrobacterium tumefaciens	100
Bacillus cereus	1000
Corinebacterium michiganence	10
Erwinia sp.	500
Erwinia carotovora subsp.	200
Escherichia coli	20
Klebsiella pneumoniae	700
Micrococcus luteus	20
Pseudomonas fluorescens	500
Staphylococcus aureus	20
Xanthomonas campestris	500

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, polikatyonik 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 maddelerini absorblamakta ve hücrenin fizyolojik etkinliğini engelleyerek hücrenin ölmesini sağlamaktadır. (Zheng et al., 2000; Liu et al., 2000; Helander et al., 2001; Liu et al., 2001, Zheng and Zhu, 2003)

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, hidrofilik yapıda, bakteri hücrelerini koruyan lipopolisakkarit (LPS) içeren dış membrana sahiptir. Bakterinin dış membranı makromoleküller ve hidrofobik 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., 2008a)

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. 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 edilebilmektedir. 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 taşıması beklenmektedir. Bu anlamda, kitosan medikal, gıda ve tekstil gibi insan sağlığı ile direk etkileşimde olan alanlarda antimikrobiyal malzeme olarak kullanılmaktadır. (Kenawy et al., 2007)

Son yıllarda antimikrobiyal tekstil yüzeylerinin oluşturulmasında kitosan kullanımının gittikçe yaygınlaştığı görülmektedir. Özellikle doğal lifler 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. Bu konuda yapılan çalışmalara kısaca bakılacak olursa:

Öktem (2003), pamuk ve pamuk/poliester karışımı kumaşlara çapraz bağlayıcı olarak DMDHEU kullanımıyla kitosanı applike etmiştir. Kumaşların antibakteriyel etkinliği test edildiğinde *E. Coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı 15 yıkamaya kadar antibakteriyel etkinliğin devam ettiği belirtilmiştir. K/S değerlerinden olgun olan ve olgun olmayan pamuk liflerinin boyanabilirlik özelliklerindeki farklılığın kitosan aplikasyonu bile giderildiği görülmüştür.

Demir (2007), kitosanın tek başına ve farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı ile çeşitli fiksaj koşullarında antimikrobiyal etkinliği ve yıkama dayanımları incelemiştir. Kitosan ile *E. Coli* ve *S. aureus* bakteri türlerine karşı iyi bir antimikrobiyal etki elde edilmiştir. Kitosan, gram negatif bakterilere gram pozitif bakterilerden daha fazla bağlanmıştır. Bu bağlanmanın artan kitosan konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı belirtilmiştir. Sonuçlarından, DMDHEU ve kitosan kombinasyonunun çoklu yıkamalara karşı, tek başına

kitosan kullanımına kıyasla çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Fiksaj sıcaklığı olarak 160°C yıkamaya karşı daha etkili sonuç vermiştir.

Alonso ve arkadaşları (2009), önceden UV koruyucu özellik kazandırılan selüloz liflerine tek başına kitosan ve çapraz bağlayıcı ile birlikte kitosan applike etmişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda sitrik asit (çapraz bağlayıcı) ve katalizör (sodyum hipofosfat) uygulamaları yapılmış, kovalent bağlanma için en uygun konsantrasyonlar seçilmiştir. Life bağlanan kitosan miktarının, kitosan konsantrasyonunun artması ile arttığı, % 1 kitosan konsantrasyonunda % 0.99 miktarında life fikse olduğu belirtilmiştir. Kitosan aplikasyonunun liflerin boyanabilirlik özelliklerini geliştirdiği, ancak reaktif boyarmaddeler ile boyanan numunelerin K/S değerlerinde çok önemli bir artış meydana getirmediği görülmüştür. İşlem gören pamuk liflerinin antibakteriyel etkinliğinin neredeyse % 100'e ulaştığı, 25 yıkamadan sonra *S. aureus* ve *K. Pneumoniae* bakterilerine karşı sırasıyla % 91, % 93 oranında antibakteriyel etkinlik sağlandığı belirtilmiştir.

Joshi ve arkadaşları (2011), kitosani çok tabakalı kaplama tekniği ile pamuklu kumaşlara uygulamışlardır. Kaplama yapılan tekstil yüzeyleri esneklik, gözeneklilik, hava geçirgenliği, antibakteriyel etkinlik açısından incelenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, ara yıkama aşamalarında yapılan ultrasonifikasyon işleminin lif yüzeyine tutunamayan polielektrotları uzaklaştırmada etkili olduğu, böylece lif yüzeyinde düzgün bir kaplama etkisi yarattığı görülmüştür. Hava geçirgenliği testi, çok tabakalı kaplama tekniği ile kaplanan yüzeylerin geleneksel kaplama teknikleri ile karşılaştırıldığında lif yüzeyinin gözenekli yapısını bozmadığı bu nedenle de işlemsiz kumaşın sahip olduğu tutum özelliklerini taşıdığını göstermiştir.

Shanmugasundaram ve arkadaşı (2011), pamuk ve organik pamuklu kumaşlara kitosan-sodyum alginat ve sodyum-kalsiyum alginat ve ikisinin karışımını applike ederek düz örgü yapısında bandajlar hazırlamışlardır. SEM görüntülerinden bandajların polimer çözeltileri ile düzgün bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Tetrasiklin hidroklorür, rifampin ve kloramfenikol gibi antibiyotikler hassasiyet testi için seçilmiş ve polimer kaplı kumaşlara uygulanmıştır. İlaçların

% 90-95 oranında kumaşa aplike olduğu belirlenmiştir. *S. aureus* ve *Proteus* bakterilerine karşı yapılan antibakteriyellik testinden kitosan-sodyum alginat-kalsiyum alginatın rifampin ve kloramfenikol ile oluşturduğu bileşiklerinin en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Bu bandajların yara tedavisi için uygun olduğu belirtilmiştir.

Viju ve arkadaşı (2011), farklı konsantrasyonda hazırladığı kitosan çözeltilerini örgü ipek dikiş yapılarına uygulamışlardır. Dinamik sürtünme katsayısı, çekme ve dikiş özelliklerini ve antibakteriyel etkinliğini incelemişlerdir. Normal yük altında, kitosan ile işlem gören örneklerin sürtünme katsayısının işlemsiz kumaşa göre daha düşük olduğu ölçülmüştür. Hem çekme hem de dikiş dayanımının kitosan konsantrasyonunun artması ile arttığı görülmüştür. SEM fotoğrafları incelendiğinde kitosanın ipek liflerinin yüzeyini düzgün bir şekilde kapladığı belirlenmiştir. Antibakteriyel etkinliğin kitosan konsantrasyonu arttıkça arttığı belirtilmiştir.

Arık ve arkadaşı (2011), 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 belirlenmiştir. Bununla birlikte, kitosan/silisyumdioksitin de kombinasyonunun aynı şekilde kitosan veya silisyumdioksit uygulanmasına göre daha etkili olduğu saptanmıştır. Yıkama işleminden sonra, kombine edilen kaplamalar en iyi sonuçları vermiştir.

Sophonvachiraporn ve arkadaşları (2011), hidrofobik polietilentereftalat esaslı dokuma kumaşların yüzeyini hidrofilleştirmek için dielektrik bariyer deşarj plazma işlemi uygulamışlardır. Oksijen içeren polar grupların artmasıyla yüzey hidrofil hale gelmiştir. Ardından karides kabuklarından kitin ekstrakte ederek kitosan sentezlemiş ve kitosan asetat 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 etkisi yarattığı 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 sağladığı belirtilmiştir.

Hebeish ve arkadaşları (2011), farklı molekül ağırlığında kitosan elde etmek için pektinaz enzimi kullanılarak kitosanı hidroliz etmişlerdir. Elde edilen kitosan ve bütatetrakarboksilik asitin (BTCA) içeren çözelti hazırlanmış ve pamuklu kumaşlara emdirme yöntemine göre uygulanmıştır. Pamuklu kumaşlara yüksek yüksek oranda kırışmazlık sağladığı aynı zamanda yüzey pürüzlülüğü ve sertlik gibi konfor özelliklerinde de önemli kayıp olmadığı belirtilmiştir. Gram negatif, gram pozitif ve küflere karşı 10 yıkamadan sonra bile çok iyi bir antimikrobiyal etkinlik sağlandığı belirtilmiştir.

Teli ve arkadaşı (2012), karides kabuklarından kitini ekstrakte ettikten sonra kitosan sentezlemişlerdir. Sentezlenen kitosanın FTIR analizi yapılmış, molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi ve azot içeriğini ölçülmüştür. Elde edilen kitosanın düşük molekül ağırlığında kitosan olduğu, azot içeriği ve deasetilasyon derecesinin neredeyse ticari kitosan ile aynı olduğunu belirtilmiştir. Sentezlenen kitosan bambu rayon liflerine akrilik asit kullanılarak aşılama reaksiyonu uygulanmıştır. SEM analizinden lifin yüzeyinde düzgün bir kaplama yapıldığı görülmüştür.

Periolatto ve arkadaşları (2012), kitosan/2-hidroksi-2-metilfenilpropan-1-bir (fotoinhibitör) bileşimini pamuk ve ipek kumaşlara uygulamışlardır. Kaplama süresi ve sıcaklıkları değiştirilerek farklı denemeler yapılmış, bu şekilde bileşiklerin lif üzerine alınma verimliliği ölçülmüştür. İpek liflerinden hazırlanan örneklerin verimliliğinin neredeyse % 100'e yakın olduğu belirlenmiştir. İpek lifinin yapısında bulunan aromatik amino asitlerden dolayı UV ışık saçılımının pamuk liflerinden daha fazla olduğu görülmüştür. Non-iyonik ve iyonik esaslı deterjanlarla 5 yıkama yapılmıştır. Non-iyonik deterjanla yıkanan pamuk ve ipek liflerinin daha yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. *E.coli* bakterisine karşı hem ipek hem de pamuklu kumaşlarda daha iyi bir yıkama dayanımı elde edilmiştir.

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 bakterilerine karşı iyi bir antibakteriyel etkinlik elde edilmiştir.

2.9. 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)

2.9.1. 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.

2.9.1.1. Emülsiyon çapraz bağlama yöntemi

Bu yöntem, kitosanın fonksiyonel amino grupları ile çapraz bağlayıcının uygun reaktif gruplarının çapraz bağlanması prensibine dayanmaktadır. Yağ fazda kitosan emülsiyesi, (water-in-oil) yağ fazda kitosanın sulu çözeltisinin emülsiyeye edilmesiyle hazırlanır. Uygun yüzey aktif madde sulu damlacıkların stabilize 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 bağlayıcıların tamamen uzaklaştırılmaması da bir diğer dezavantajdır.

2.9.1.2. Cöktürme / toplama yöntemi

Bu yöntem, kitosanın fizikokimyasal özelliğinin kullanılması prensibine dayanmaktadır. Bilindiği gibi, kitosan bazik ortamda çözünmez fakat bazik çözelti ile temasa 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.

2.9.1.3. 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, sprey akış hızı, püskürtme basıncı, hava giriş kısmının sıcaklığı ve çapraz bağlayıcı miktarı gibi parametrelerin kontrol edilmesi gereklidir. Bu yöntem nanopartiküllerden ziyade mikropartiküllerin üretiminde kullanılmaktadır.

2.9.1.4. 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 boyutunda 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.

2.9.1.5. 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.

2.9.1.6. 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 üretilmektedir. 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 kazandırmaktadır. Hızlı dinamik denge bu damlacıkların boyut, polidispersite ve termodinamik kararlılığını sürdürmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde, ters miselleri hazırlamak için yüzey aktif madde organik çözümlerde çözünür. Ardından kitosanın sulu çözeltisi ters misel ortama sürekli karıştırılarak eklenir. Yüzey aktif maddeler ortamdaki saflaştırma ile uzaklaştırılır, nanoparçacıklar elde edilir.

2.9.1.7. Eleme yöntemi

Agnihotri ve Aminabhavi 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 glüteraldehit eklenerek kitosan ile çapraz bağlanmasını sağlar ve kalın jelimsi kütle oluşmaktadır. Mikropartikülleri oluşturmak için, yapışkan olmayan jel kütlesi uygun büyüklükte gözeneklere sahip elekten geçirilmektedir. Mikropartiküller reaksiyona girmeyen fazla glüteraldehiti uzaklaştırmak için NaOH çözeltisi ile yıkanır, kurutulmaktadır.

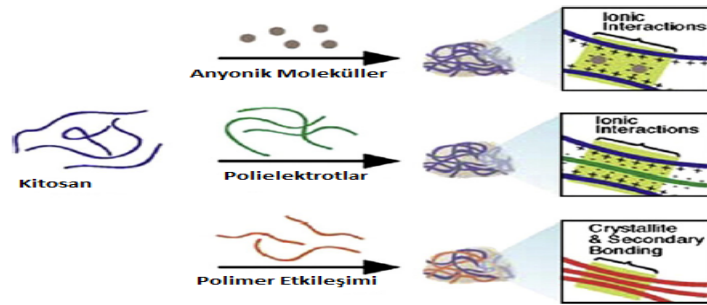
2.9.1.8. Emülsiyon çözgen difüzyon yöntemi

İlk olarak Niwa tarafından keşfedilen bu yöntem, organik çözgen ile suyun kısmi karıştırılabilirlik özelliğine dayanmaktadır. W/O emülsiyonu, stabilize maddesi (i.e. poloxamer) 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 çözgen kullanımı gibi dezavantajlara sahiptir. (Tiyaboonchai 2003; Agnihotri et al., 2004; Gökçe, 2008; Dash et al., 2011)

2.9.2. 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 zincirlere 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.

Hidrojellerin stabilitesini sağlamak için çapraz bağlama yöntemiyle çeşitli sistemler üretilmiştir. Bu şekilde kitosan/alginat kitosan/karboksimetil-selüloz sistemleri üretilmiştir. (El-hefian et al., 2011; Dash et al., 2011)



Şekil 2.24. Kitosan hidrojelleri (Dash et al., 2011)

2.9.3. *Film/Membranlar*

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

Membranlar yüksek deasetilasyon derecesinde daha yüksek çekme dayanımı ve yüksek uzama kopması göstermektedir. % 75 deasetilasyon derecesinde daha yüksek geçirgenlik ve su absorpsiyonu sağladığı belirtilmektedir. Ayrıca düşük molekül ağırlığı ile kıyaslandığında yüksek molekül ağırlığında olan kitosandan üretilen membranların da yüksek kopma dayanımı ve yüzde uzamasının daha fazla olduğu belirtilmektedir. (El-hefian et al., 2011)

2.9.4. *Lifler*

Kitosan liflerinin üretimine ilişkin ilk çalışma 1980 yılında yapılmıştır. Lif üretimi için % 3'lük kitosan, % 0.5'lik asetik asit içinde çözülmüş ve düzelerden geçirildikten sonra % 5 NaOH banyosu içerisine gönderilmiştir. Bu şekilde 2.44 g/den mukavemet ve % 10.8 kopma uzamasına sahip lifler elde edilmiştir. Benzer proses, % 3'lük kitosan % 1 asetik asit çözeltisi içerisinde % 2 Na-lauril sülfat ilave ederek elde edilmiştir (Mitsubishi Rayon Co. Ltd, Japanese Patent 811129 37). Ayrıca çözgen olarak diklorasetik asit ve koagülant olarak $\text{CuCO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ kullanılarak da kitosan lifleri elde edilmiştir (Fuji Spinning Co. Ltd, Japanese Patent 59116418). Başka bir çalışmada (Qin 1996), kitosan için çözgen olarak üre-asetik asit karışımı denenmiştir. Koagülasyon banyosu % 5 NaOH'dan oluşmaktadır. Bu şekilde 3.2 denye, 12.2 g mukavemet ve % 17.2'lik kopma uzamasına sahip lif elde edilmiştir.

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

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

Hirano ve arkadaşı (2000), kitosanı asetik asit içerisinde çözmüş ve çeşitli koagülasyon banyolarında (bakır sülfat + amonyak çözeltisi, etilenglikol + NaOH ve Na_2SO_4 veya sodyum asetat içeren çözeltiler) koagüle etmişlerdir. Araştırmacılar, kitosanı tropokollajen ile işleme sokarak modifiye kitosan liflerini elde etmişlerdir. Tropokolajen (% 50) ve kollajen, üçlü heliks yapısında peptid zincirinden oluşmakta ve bağlayıcı dokularda bulunmaktadır. Aynı zamanda kan için de uyumlu hale getirilmiş olan bu lifler, insan ve hayvanlar için yapay doku ve sargı bezlerinde kullanımı için uygun hale getirilmiştir.

Min ve arkadaşları (2004), elektrospinning yöntemi ile kitin ve kitosan lifleri elde etmiştir. Bilindiği gibi elektrospinning yönteminde, polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulanmakta ve elektriksel olarak yüklenmiş jetler oluşturulmaktadır. Bu jetler daha sonra kurutulmakta, bir levha üzerinde toplanmakta ve böylece nanolif üretilmektedir. Nanolifler, yüzey alanlarının büyük olması ve son derece yüksek gözenekli yapıları sebebiyle çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Ağırlıkça % 3-6 kitin ve HFIP (1, 1, 1, 2, 2, 2-hekzafloro-2-propanol) çözgen olarak kullanılarak, elektrospinning yöntemi ile elde edilen lifler, daha sonra % 40 NaOH ile deasetillemeye tabi tutulmuş, yıkandıktan sonra, vakum altında kurutulmuş ve kitosan nanolifleri elde edilmiştir. Bu yöntem ile farklı deasetilleme derecelerine sahip lifler de elde edilmiştir. Bunun için çözgen olarak % 2-4'lük asetik asit, lif çöktürme banyosu olarak da $\text{CuSO}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ veya $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ karışımı kullanılmıştır. Elde edilen lif, bakır-kitosan karışımı şeklinde olup sonraki aşamalarda bakırın uzaklaştırılması ile geriye sadece kitosan lifi kalmaktadır.

Çizelge 2.7. Kitosan ve kitin lifleri (Demir, 2007)

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

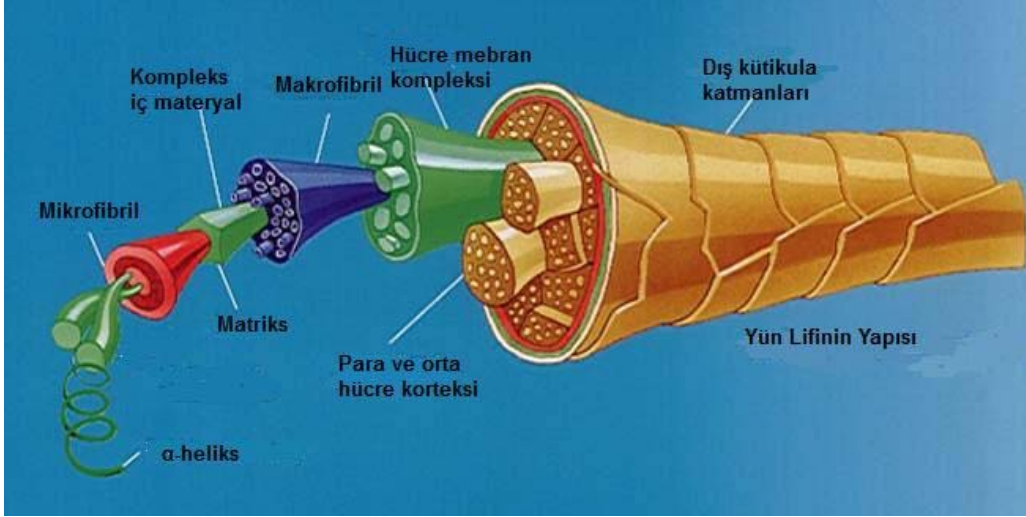
3. YÜN LİFLERİ

Yün insanların iplik yapımında kullandığı en eski doğal liflerden birisidir ve tarih boyunca kazandığı önemi sürdürmektedir. Yün lifleri ve dolayısıyla yünlü mamuller, ipek hariç diğer doğal ve yapay liflere ve bunlardan yapılan mamullere göre oldukça daha değerlidir. (Tarakçıoğlu, 1972)

Bir protein lifi olan yünün esası protein maddeleridir. Protein makromolekülleri amino asitten oluşmaktadır ve protein makromoleküllerinin cinsine göre 30 değişik aminoasidin birleşmesiyle oluşmaktadır. Yünü oluşturan keratin makromolekülünde 22 değişik α -amino asit bulunmaktadır. (Seventekin, 2004)

Yün keratininde en fazla bulunan α -amino asit kökenlerinin; glutamin asit (ve glutamin), sistin, loysin (ve isoloyisin), serin, arjinin, prolin, glisin, asparajin asit (ve asparajin), threonin, valin, tirozin, alanin, fenilalanin ve lisin olduğu görülür. Alanin, valin, lösin ve fenilalanin grupları hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu aminoasitler protein zincirlerinde meydana getirdikleri yan gruplar vasıtasıyla su, tuz, asit ve alkalilerle birleşebilmektedirler. (Tarakçıoğlu, 1972; Harmancıoğlu, 1974)

Yün keratinindeki aminoasitler içerisinde gerek nicelik ve gerekse de makromoleküller arasında kovalent bağ oluşturabilmesi nedeniyle en önemlisi sistin amino asitidir. Sistin yapıtaşının makromoleküller içerisinde yerleşimi farklı şekillerde olabileceği gibi, lifler içerisindeki dağılımı ve hatta çeşitli yün tiplerindeki niceliği de farklılıklar göstermektedir. Liflerin kükürt niceliğini saptayarak sistin niceliği hakkında fikir yürütmek mümkündür. Çünkü yündeki kükürdün çok büyük bir kısmı sistin yapıtaşına ait olup, az bir kısmı sistein, metionin, lantionin ve sistein asidi gibi diğer kükürtlü aminoasit yapıtaşlarına aittir. Bir yün lifinin enine kesiti incelendiğinde, Epidermis (Kutikula, pul tabakası), korteks ve medulla (mıh kanalı) tabakaları olmak üzere üç tabakadan oluştuğu görülmektedir.



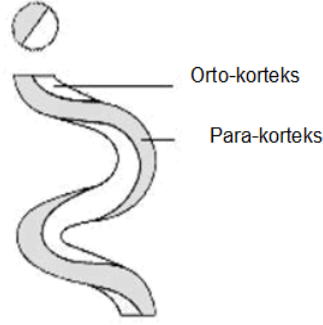
Şekil 3.1. Yün lifinin yapısı

(http://www.wool.com/Topmaking_Fibre-Modification.htm)

Epidermis tabakası lifin en dış yüzeyidir. Lifin mikroskop altında görünen yüzeyi bu tabakadır. Birbiri üzerine kapanan pul şeklinde hücrelerden ibarettir ve yün lifinin tanınmasında karakteristiktir. Pulların serbest uçları dışa doğru çıkıntı yapar. Bu tabaka elyafın iç kısmının korunmasına yardım eder ve ona bir miktar sertlik verir. Epidermis tabakası epikütikula, ekzokütikula ve endokütikula tabakalarından oluşmaktadır. En dışta bulunan 3-10 nm kalınlığındaki epikütikula zarının normal yün keratininden farklı olan bazı özellikleri vardır ve epikütikula zarı en dışta bulunduğundan, bu farklı özellikler tüm yün lifinin özelliklerini etkilemektedir. Lifler arası sürtünmenin beklenmeyen derecede düşük olması, lif yüzeyinin yüksek derecede hidrofob olması epikütikula zarının varlığından ileri gelmektedir. Diğer taraftan gerek hava koşulları, gerekse mekanik zorlamalar sonucu liflerin üzerindeki epikütikula zarı yer yer uzaklaştığından, liflerin yüzeyi kimyasal maddelere ve enzimlere karşı yer yer farklı özellikler gösterebilir.

Korteks tabakası lifin ana parçasıdır ve ortalama % 90'ını oluşturmaktadır. Yünün dayanıklılığı, elastik özellikleri, doğal rengi ve boyanabilme yeteneği, bu kortikal hücrelerin yapısı ile ilgilidir. Kortikal hücrelerin boyu 100 mikron, çapı ise 2,5 mikronmetredir. Elyaf eksen boyunca birbirine paralel bir şekilde sıralanmaktadır. Korteks hücreleri, yapılarındaki keratinin farklı modifikasyonda olması ve farklı miktarlarda sistin içermeleri nedeniyle; kimyasal dayanıklılığı ve izoelektrik nokta gibi değer özellikleri farklı bilateral yapı nedeniyle iki ayrı

bölümden oluşmaktadır. Kimyasal reaktif ve enzimlere daha az dayanıklı olan bölgeye ortokorteks, daha dayanıklı olan bölgeye parakorteks denilmektedir.



Şekil 3.2. Yündeki para ve ortokorteks görünümü
(<http://gernot.xarch.at/weave/wool.html>)

Medula tabakası, korteks tabakasının orta kısımlarında, elyaf boyunca uzanan ve medula hücreleri ile gevşek şekilde doldurulmuş dar bir kanaldır. Bu kanalın çapı hayvanların ırkına yapısına ve bakım durumuna göre büyük farklılıklar göstermektedir. Lif kabalaştıkça mih kanalının kalınlaştığı ve lif inceldikçe yavaş yavaş ortadan kalkarak mikroskop altında görülemez hale geldiği söylenebilmektedir. (Mangut ve Karahan, 2005)

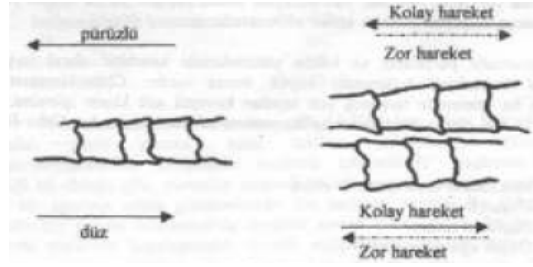
Yün lifleri bilinen bütün doğal ve kimyasal lifler arasında en fazla çeşitte makromoleküller arası çekim kuvvetlerinin var olduğu liflerdir. Yün liflerinde makromoleküller arasında var olan bağları dört grupta incelemek mümkündür. Bunlar; kovalent bağlar, tuz bağları, hidrojen köprüleri ve apolar bağlardır.

Yün keratininde en önemli bağ disülfür bağları olup, hidrojen bağlarından çok daha sağlamdırlar. Kükürt içeren ve bir diamino-dikarboksilli asit olan sistin, iki ayrı makropeptid zincirini disülfür köprüsü üzerinden bağlayarak kovalent bağ oluşturmaktadır. Bu yolla iki protein molekülünün kükürtleri arasında çok sağlam bir kükürt köprüsü kurulmuş ve kuvvetli bir bağ meydana getirilmiş olmaktadır. Bu bağ, esası keratin olan ve yün liflerinin teknolojik özellikleri bakımından büyük önem taşıyan bir bağdır. (Seventekin, 2004; Harmancıoğlu, 1974)

3.1. Yünün Terbiyesi

Yün lifleri, üst yüzey yapısındaki pulcuk tabakası nedeniyle keçeleşme eğilimi, yaş işlem sonucunda kumaşta meydana gelen kesit şişmesi ve iç gerilimler nedeniyle de çekme eğilimi göstermektedir. Bu iki durum yünlü tekstil mamullerinde istenmeyen özelliklerdir. Yünlü kumaşların çekme eğilimi, üretim sırasında az gerilimli makineler ile çalışma, ara dinlendirme yapma, kumaş taşıma sistemleri kullanma gibi önlemlerle azaltılabilmektedir.

Yünün keçeleşme eğilimine; pul tabakasının varlığı, yünün kimyasal yapısı ve liflerde esneme büzüşme ve tekrar eski haline dönebilme yeteneği gibi faktörler etki etmektedir.



Şekil 3.3. Yünün keçeleşme durumu (Karahana, 2007)

Pul tabakası, yün liflerinin kökten uca veya uçtan köke farklı sürtünme dirençlerine sahip olmasını sağlayarak, liflerin sadece bir yönde hareket etmelerine neden olmaktadır. Her iki yöndeki sürtünme dirençleri arasındaki farklılık “yönlenmiş sürtünme etkisi” olarak açıklanmaktadır.

$$\text{Yönlenmiş sürtünme etkisi} = \text{Uçtan köke sürtünme katsayısı} - \text{Kökten uca sürtünme katsayısı}$$

Keçeleşme anında yünün yapısını oluşturan keratin kimyasal değişime uğramaktadır. İşlem yünün yapısındaki köprü bağlarının kopması ve lifin plastiki şekil verilebilecek hale gelmesi keçeleşmede önemli rol oynamaktadır. Yün liflerinin tek yönlü ilerlemeleri, keçeleşme işlemi sırasında sıkışıp büzüşükleri yerden fırsat buldukları anda esneyip eski durumlarına geri dönebilme

yeteneklerine bağlıdır. Bu da içinde buldukları ortamın koşullarına bağlıdır. Keçeleşme sonucu çekme yalnız yün ve yün karışımı kumaşlarda, yünün özel morfolojik yapısı gereği ortaya çıkmaktadır.

Yünlü mamullerde keçeleşmelik sağlayan işlemlerin esasları;

- Yünün pul tabakasını etkisizleştirmek
- Liflerin esneme-büzüşme ve eski haline geri dönme yeteneklerini kısıtlamak
- Liflerin hareketliliğini kısıtlama veya kök doğrultusundaki tek yönlü hareket yeteneklerini en aza indirme şeklindedir.

Bu amaçla başlıca keçeleşmezlik işlemleri ise; yükseltgeme, katma (polimer oluşturma), kombine ve fiziksel yöntemler olarak sınıflandırılabilir. (Çoban, 1999; Karahan, 2007) Son yıllarda enzim, plazma ve kitosan kullanımı yün terbiyesinde hem ekolojik hem de yeni biyoteknolojik yöntemler olmalarıyla dikkat çekmektedir. Bu şekilde hem yünün keçeleşme eğilimi azaltılmakta hem de yünün özelliklerinin gelişmesi sağlanabilmektedir.

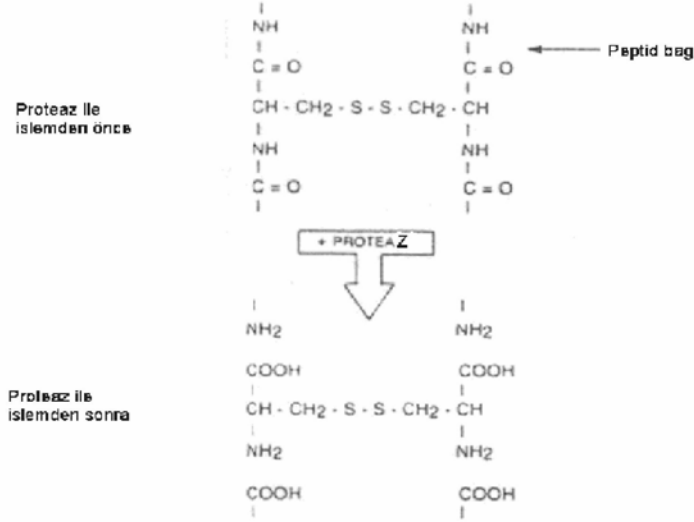
3.2. Yünde Keçeleşmezlik Bitim İşlemleri İçin Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Enzim kullanımı

Yünün yapısındaki ve pulcuk tabakasındaki yağ asitleri ve yüksek miktarda disülfid köprüleri yün lifi yüzeyini yüksek derecede hidrofob yapıdadır. Özellikle yünün baskısında ve boyanmasında yün yüzeyinin bu hidrofob karakteri rahatsız eder. Hidrofil boyarmaddelerin life difüzyonu engellenir. Yün liflerine uygulanan enzimatik işlemlerle deri artıkları, yün yağı ve bitkisel artıklar uzaklaştırılmaktadır. Bunun yanında yün yüzeyi modifiye edilerek hem hidrofilitik, keçeleşmezlik sağlanmakta hem de parlak bir görünümle yumuşak bir tutum elde edilmektedir. (Körlü ve Altay, 2009; Duran vd., 2007)

Proteazlar veya proteolitik enzimler, protein molekülündeki belli peptid bağlarının hidrolize edilmesini katalizlemektedir. Proteazlar güçlü enzimler olup, yünlü mamullere keçeleşmezlik özelliği sağlamada ve boyarmadde alımını

arttırmada yararlanılmaktadır. Bu enzim grubu pektin veya polipeptid moleküllerini organik asit ve amine ayırmaktadır. (Sarışık ve Onar, 2003)



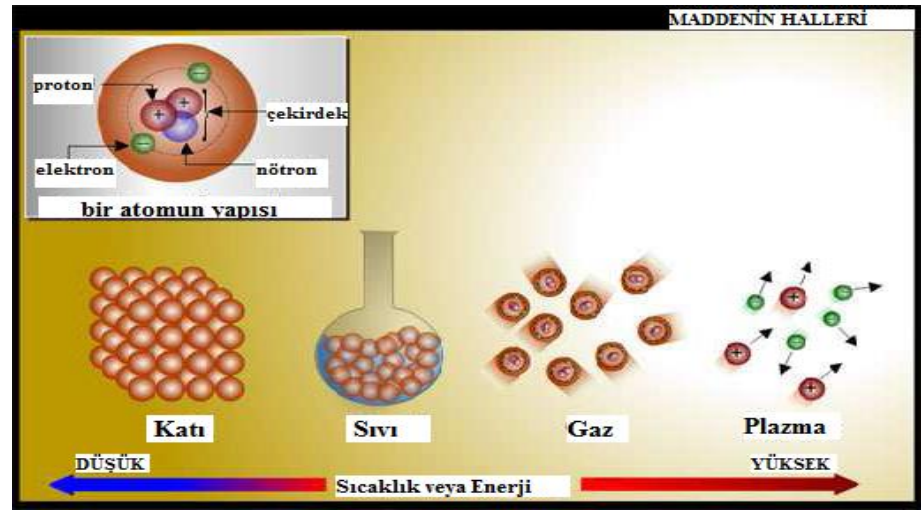
Şekil 3.4. Proteinin enzimatik parçalanması (Onar, 2003)

Enzimler, lifin iç kısımlarına nüfuz ederek hücre duvarı kompleksindeki endokutikula ve proteinleri hidrolize etmektedir. Ancak işlem kontrollü bir şekilde yapılmazsa, lifler tamamıyla zarar görebilmektedir. Çünkü proteazlar genellikle büyük molekülü yapılar olup, kutikula tabakasının arasına penetre olarak şişirmekte ve hücre membranıyla temas ederek yün lifine zarar vermektedirler. (Heine et al., 1995; Jovancic et al., 1998)

3.2.2. Plazma teknolojisinin kullanımı

Plazma, maddenin en yüksek enerjiye sahip olan dördüncü halidir. Maddenin bu hali ilk kez 1879 yılında Sir William Crookes tarafından tanımlanmış ve "ışık yayan madde" olarak isimlendirilmiştir. "Plazma" tanımı ise ilk kez 1928 yılında Irving Langmuir kullanmıştır. Langmuir plazma ismini, bir elektriksel boşalımın iyonlaşmış gaz içeren iç bölgesini isimlendirmek için kullanmıştır. Daha sonraları bu tanım; maddenin, çok sayıda gaz atom ve/veya molekülünün elektriksel olarak yüklenmiş ya da iyonlaşmış durumda bulunduğu, eşit sayıda zıt yüklü parçacığı içeren ve dolayısıyla net yükü sıfır olan ve elektriği

iletken halini belirtecek biçimde genişletilmiştir. Plazma, elektriksel olarak nötr olan ve rastgele doğrultularda hareket eden yüklü parçacıklar topluluğudur. Sabit basınç altında, gaz halindeki bir maddenin sıcaklığı oldukça fazla arttırılırsa, gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopmakta ve gaz atomları serbest hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrılarak maddenin dördüncü halini, “PLAZMA” yı meydana getirmektedir. (http://www.nasa.gov/images/content/147515main_phases_large.jpg)



Şekil 3.5. Maddenin dört hali (Shishoo, 2007)

Plazma, Thompson tarafından 1962’de; maddenin dördüncü hali olup, temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlardan, iyonlardan gaz atomlarından ve moleküllerinden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanmıştır.

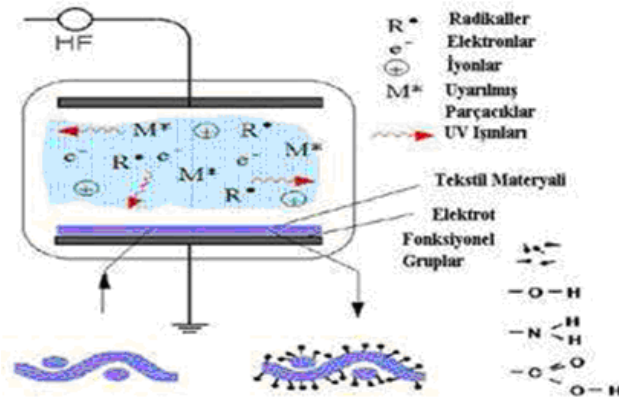
Plazma, maddenin gaz haline yakın gözükmemektedir. Fakat iki faz arasındaki önemli farklılıklar şu şekildedir:

- Gazlar elektriği iletmezken plazma iyi bir elektriksel iletkenidir. Bunun nedeni gazlar nötral parçacıklardan, plazma ise iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır.
- Gazlar boşluğu doldurma eğiliminde olmasına rağmen, plazmalarda toplanma eğilimi vardır.

- Gazlarda moleküller ve atomlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf iken, plazmalarda yüklü parçacıklar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri çok uzak mesafelerde bile etkili olmaktadır.

- Plazma elektromanyetik dalgalarla etkileşim halinde olmasının yanı sıra kendisi de elektromanyetik alan oluşturabilmektedir. (Morent et al., 2008)

Plazma ortamında Şekil 3.6.'de görüldüğü gibi elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, metastable atomlar, nötr atom veya moleküller bulunabilmektedir.



Şekil 3.6. Plazmada bulunan türler (Cornelius, 2009)

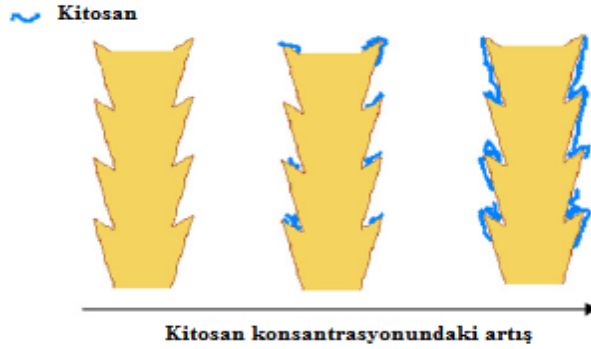
Plazma işlemi sırasında; plazmayı oluşturan türler arası çarpışmalardan çıkan enerji sonucu yüzeyde bulunan bazı bağlar kopmakta, radikaller oluşmakta ve buna bağlı olarak yüzeyde modifikasyonlar meydana gelmektedir. Plazma işlemleri sonucu genel olarak meydana gelen modifikasyonlar; yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama ve çapraz bağlanmadır.

Plazma işleminde kullanılan gaza göre yüzeyde bulunan organik atıkların uzaklaştırılması sağlanabilmektedir. Ayrıca yüzeydeki zayıf bağların kopması ile oluşan iyon ve radikaller gaz fazında buharlaşabilen ürünler oluşturabilmektedir. Bu durumda yüzeyde aşınmalar meydana gelmekte ve yüzey alanı artmaktadır. Polimerin yapısında meydana gelen parçalanmalar sonucu ortaya çıkan reaktif gruplar arasında çapraz bağlanmalar da oluşabilmektedir. Hatta plazma ortamında kullanılan gaz çeşidi ve karışımına bağlı olarak yüzeyde ince bir film tabakası oluşturmak da mümkündür (Karahana, 2007; Yaman, 2008)

Plazma işleminin yün liflerine uygulanmasıyla lif yüzeyinde meydana gelen aşınma sonucunda; OH, C=O, COOH gibi hidrofilik gruplar artmakta, sistin bağları sisteik aside dönüşmekte, endokütikula ve hücre zar kompleksi modifiye olmakta, yağ asitlerinin kovalent bağlarla bağlandığı F tabakası olarak bilinen tabakada bulunan kovalent bağlarla bağlanmış yağ asitleri ve epikutikula (10–30 Å) kısmen parçalanmaktadır. Bu şekilde, yün liflerinin çekmezlik ve hidrofilite, elastikiyet, kopma mukavemeti/uzaması, boyanabilirlik ve basılabilirlik özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır.

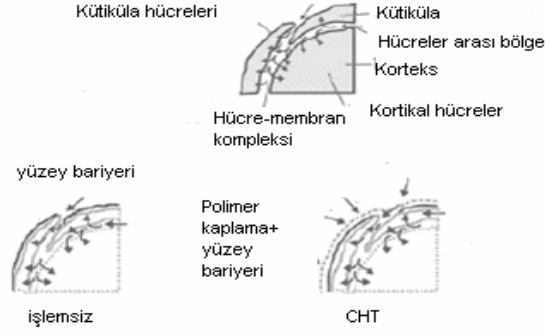
3.2.3. Kitosan kullanımı

Yünlü mamullerde sentetik polimerlerin yerine kitosan biyopolimeri kullanımıyla başta kimyasal ve biyolojik uyumluluğu olmak üzere diğer polimerlere göre pek çok avantajı da ön plana çıkmaktadır. Kitosan yün liflerine uygulandığında, lif yüzeyindeki pul tabakası polimerle kaplanmakta ve liflerin farklı yönlere hareket etme istekleri kısıtlanmaktadır. Yapılan çalışmalar, kitosanın çekmezlik açısından oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir (Holme, 2002)



Şekil 3.7. Kitosan konsantrasyonunun artışıyla yün lifinin kaplanma derecesi (Vilchez et al., 2009)

Kitosan yün liflerine aynı zamanda daha iyi boyanabilirlik özelliği kazandırmaktadır. Boyama sırasında, lif yüzeyinde bulunan kitosana amin grupları üzerinden bağlanan boyarmadde zamanla life doğru migrasyona uğramakta ve boşalan kısımlara yeniden boyarmadde anyonları bağlanarak daha fazla miktarda boyarmadde life bağlanmaktadır.



Şekil 3.8. Kitosanın yün lifini kaplaması (Jocic et al., 2005)

Şekil 3.8’de işlem görmemiş ve kitosan ile işlem görmüş yün liflerine boyarmadde alımı görülmektedir. Kitosan ile işlem görmüş yünde boyama mekanizması, sadece lif içine doğrudan difüzyon ile gerçekleşmemektedir. Kitosan işlemlili yünde boyarmaddenin bağlanabileceği grup sayısı daha fazla olduğundan, işlem görmemiş göre boyarmaddeyi daha hızlı bir şekilde almaktadır. Aynı zamanda, yüzeydeki kitosan da, boyarmaddenin ileri aşamalarında boyarmaddenin life migrasyonunu da kolaylaştırmaktadır. (Demir, 2007) Kitosan ile işlem gören yün lifleri hem daha fazla miktarda boyarmaddeyi yapısına bağlayacak, hem de yüzeye bağlanacak boyarmaddeler zamanla içeri nüfus edeceğinden işlemsiz yün lifine göre daha koyu renkte boyanmasını sağlayacaktır.

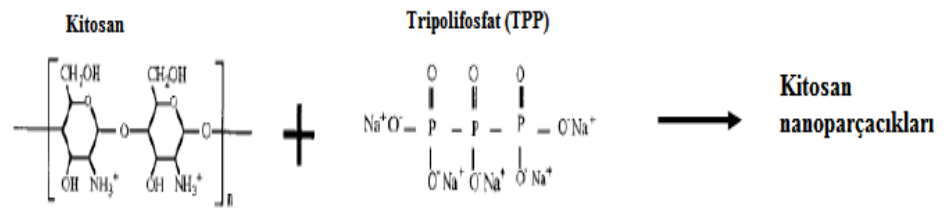
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında kitosanın nano formu sentezlenmiştir ve tekstil yüzeylerine aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Nanokitosanı sentezlemek için pek çok yöntem bulunmasına karşın iyonik jelleşme yöntemi en çok kullanılan yöntemdir.

4.1. İyonik Jelleşme Yöntemine İlişkin Çalışmalar

İyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezi ilk olarak 1997 yılında Calvo ve arkadaşları tarafından yapılmıştır ve hala bu konu ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Aşağıda iyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezine ilişkin araştırmalar sunulmaktadır.

Calvo ve arkadaşları (1997), hidrofil yapıda nanokitosan parçacıkları sentezlemiş, bu partiküllerin proteinlerin tutulması ve kontrollü salımındaki etkilerini incelemişlerdir. Katyonik polisakkarit kitosan, yüksüz blok kopolimer polietilen oksit ve polietilen oksit-polipropilen oksit polimer olarak kullanılmıştır. Oluşan kitosan nano parçacıklarının 250-1000 nm aralığında olduğu belirtilmiştir. Bilindiği gibi iyonik jelleşme yöntemi kitosanın katyonik grupları ile polianyonun negatif grupları arasındaki etkileşime dayanmaktadır. Nanokitosan, sıvıdan jel fazına geçişle oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Nanokitosan partiküllerinin oluşumu (Calvo et al., 1997)

% 0.05, % 0.1, % 0.5 ve % 1 (w/v) derişimlerdeki kitosan, asetik asit çözeltilerinde çözülmüştür. Asetik asit derişimi, tüm deneylerde, kitosaninkinden 1.75 kat fazla olacak şekilde kullanılmıştır. Ayrıca, % 0.05, % 0.1, % 0.5 ve % 1 (w/v) derişiminde TPP çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan TPP çözeltileri (0.25,

1.0, 2.0, 2.5 ve 3 ml) oda sıcaklığında manyetik karıştırma altında 5 mL'lik kitosan çözeltisine eklenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda, üç farklı sistem oluşmuştur. Bunlar; berrak çözelti, bulanık süspansiyon ve kümeleşmelerdir. Sentezledikleri en küçük nanoparçacığın büyüklüğünün 260 nm olduğunu belirtmişlerdir. En küçük parçacık büyüklüğünü en düşük derişimlerle çalışarak elde etmişlerdir.

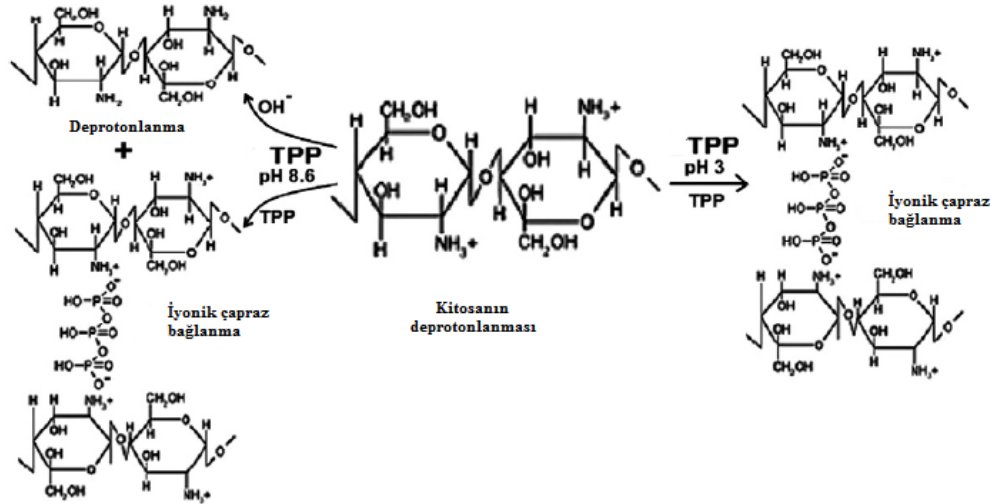
Lee ve arkadaşları (2004), kitosanın hidrofobik yapısını hidrofil hale getirmek ve parçacık yayılmasını engellemek için kitosanın çeşitli fonksiyonel gruplarını modifiye etmişlerdir. Kitosani metanol ortamında homojen şartlar altında bütanoik, hegzanoik ve benzoik anhidrit ile N- açilleyerek açilleme derecesini belirlemişlerdir. N-açil kitosan nanopartiküllerini dondurarak kurutmuş ve parçacık boyutu, zeta potansiyeli analizleri yapmışlardır. N-açil nanokitosan parçacık boyutunun 160-200 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu partiküllerin biyouyumluluk gösterdiğide saptanmıştır.

Hu ve arkadaşları (2006), 10-100 nm aralığında kitosan nanopartikülleri sentezlemişler ve bu nanopartikülleri sulu bir çözeltiden bir asit boyarmaddesi olan Asit Yeşili 27'yi uzaklaştırmak için absorplayıcı olarak kullanmışlardır. Absorplama kapasitesini 2103.6 mg/g olarak hesaplamışlardır.

Du ve arkadaşları (2009), Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{2+} metal iyonu yüklü nanokitosan sentezlemiş ve *St. Aureus*, *E. Coli* ve *S. choleraesuis* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlileri incelenmiştir. Partiküllerin boyutları sırasıyla 90.29, 121.9, 210.9, 102.3 ve 95.81 nm olarak ölçülmüştür.

Dudhani and Kosaraju (2010), bioadhesif nanokitosan partiküllerini, nanokitosana catechinin enkapsüle edilmesi ile sentezlemişlerdir. Nanokitosan partiküllerinin büyüklüğü 110 nm, enkapsüle edilmiş partiküllerin 130 nm olarak ölçülmüştür. TEM analizi partiküllerin düzgün ve küresel formda olduğunu, FTIR ve DSC analizlerinden catechin ve partiküller arasında önemli bir etkileşimin olmadığı, enkapsülasyondan sonra çapraz bağlanmadığı anlaşılmıştır. Fakat enkapsüle edilmiş nanokitosan partiküllerinin salınım için uygun bir madde olduğu belirtilmiştir.

Pati ve arkadaşları (2011), iyonik jelleşme yöntemine göre fosfat içeriği farklı kitosan-TPP lifleri geliştirmişlerdir. Lifler farklı pH aralığında TPP ile yaş eğirme yöntemiyle hazırlanmıştır. TPP banyosunun pH'nın iyonik jelleşme ve liflerin fiziko-kimyasal özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu belirtilmiştir. Banyo pH değerleri 3, 7 ve 8.6 olduğunda bağlanma yüzdesi sırasıyla % 84.9, % 76.2 ve % 68.1 olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.2. Kitosanın iyonik çapraz bağlanma mekanizması (Pati et al., 2011)

Rajendran ve arkadaşları (2011), içme suyunu saflaştırma işleminde nanokitosan/poliüretan köpük kullanmışlardır. Nanopartiküller 25-35 nm aralığında bir dağılım göstermişlerdir. Nanokitosan ile işlem gören yüzeylerde bakteriyel azalma % 100 iken, tek başına poliüretan % 58.33'lük bir azalma göstermektedir. Nanokitosan/poliüretan yüzeylerin saflaştırma teknolojisinde etkili olduğu ve antibakteriyel su filtresi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Ing ve arkadaşları (2012), kitosan ve nanokitosanın *Candida albicans*, *Fusarium solani* ve *Aspergillus niger*'e karşı antifungal etkinliğini araştırmışlardır. Kitosan nanopartikülleri düşük ve yüksek molekül ağırlığında ve trimetil kitosan ile sentezlenmiştir. Kullanılan kitosan/trimetil kitosan konsantrasyonunun artması ile partikül büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Partiküllerin zeta potansiyeli +22 ile +55mV arasında değişkenlik göstermiştir. *Aspergillus nige*'in yüksek molekül ağırlığındaki kitosan ile hazırlanan

nanokitosanın en yüksek konsantrasyonunda bile fungal etkinliğini koruduğu belirtilmiştir. Trimetil kitosandan elde edilen nanopartiküllerin antifungal etkinliğinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirtilmiştir.

4.2. Nanokitosanın Tekstil Endüstrisinde Kullanımına İlişkin Çalışmalar

Tez çalışmasında, nanokitosan sentezi iyonik jelleşme yöntemine göre yapılacaktır. Böylece kolay bir şekilde nanokitosan sentezi gerçekleştirilmiş olup aynı zamanda çapraz bağlayıcılardan kalabilecek zehirlilikte azaltılmış olacaktır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, nanokitosanın tekstil endüstrisinde kullanımı ile ilgili araştırmaların kısıtlı sayıda olduğu tespit edilmiştir. Tez kapsamında iyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezi gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, aşağıda hem iyonik jelleşme hem de diğer yöntemlerde sentezlenen nanokitosanın tekstil endüstrisinde kullanımına ilişkin literatür özetleri sunulmuştur.

Jarupaiboon ve arkadaşları (2007), yüksek, orta ve düşük molekül ağırlığında kitosan kullanarak iyonik jelleşme yöntemine göre eugenol (karanfilden (*Eugenia Caryophyllis*) ekstrakte edilen esansiyel yağın ana bileşeni) içeren nanokitosan parçacıkları sentezlemiş ve pamuklu kumaşlara emdirme yöntemine göre applike etmiştir. % 95 deasetilasyon derecesinde parçacık boyutu 171.33 nm olarak ölçülmüştür. Kitosan konsantrasyonu arttığında çözeltide çökme meydana geldiği için optimum kitosan:TPP oranının 4:1 olarak belirlenmiş ve parçacık boyutu 154.55 nm olarak ölçülmüştür. % 0.57 eugenol yüklü parçacıkların stabilitesini 60 gün boyunca koruduğu belirlenmiştir. Parçacıklardan salınan madde miktarının ilk 10 saat içinde çok hızlı olduğu ve ilerleyen zamanda bu hızın azaldığı ve ağırlık kaybının % 100'e yaklaştığı hesaplanmıştır. Eugenol yüklü nanokitosan parçacıklarının toz akarlarına karşı etki gösterdiği tutma etkisinin % öeugenol miktarına ve toz akarları ile temas süresi bağlı olduğu görülmüştür. 24 ve 48 saat sonundaki % ölen toz akarı miktarı hesaplanmıştır. Yüksek oranda eugenol içeren nanoparçacıkların daha etkili olduğu, 48 saatin sonunda pamuklu kumaşların yüksek oranda toz akarı öldürdüğü görülmüştür. Parçacıklarla direk temas ile karşılaştırıldığında pamuklu kumaşların daha az toz

akarı öldürmesinin, kumaştan eugenolün daha kontrolü salınması olduğu belirtilmiştir.

Gouda and Hebeish (2010), nanokitosan parçacıklarını iyonik jelleşme yöntemine göre, bakır oksit-kitosan nanokompozitini (CuO/Kitosan nanokompozit) ise sulu çözelti ile hazırlamıştır Parçacık boyutları nanokitosanın 10 nm ve CuO/Kitosan nanokompozitin ise 20 nm olarak ölçülmüştür. SEM analizine göre parçacıkların kumaşın yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Antibakteriyel teste bakıldığında işlemsiz, nanokitosan ve CuO/Bakır nanokompoziti ile işlem gören pamuklu kumaşlar *St. Aureus* bakterisine karşı sırasıyla % 0, % 80 ve % 90, *E.Coli* bakterisine karşı sırasıyla % 0, % 70, % 96 antibakteriyel etkinlik gösterdiği saptanmıştır. Yıkama dayanımı testleri sonucunda 30 yıkamanın sonunda nanokitosan ve CuO/Bakır nanokompoziti ile işlem gören pamuklu kumaşlar *St. Aureus* bakterisine karşı % 70, %88, *E.Coli* bakterisine karşı sırasıyla % 60, % 80 antibakteriyel etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

Ali ve arkadaşları (2010), nanokitosan partiküllerini pamuklu kumaşlara çok tabakalı kaplama (layer-by-layer) tekniği ile uygulamış ve kumaşların antibakteriyel etkinliğini tespit etmişlerdir. Nanokitosan partikülleri iyonik jelleşme yöntemine göre hazırlanmıştır ve partüküllerin karakterizasyonu yapılmıştır. Kaplamalarda ise polikasyon olarak nanokitosan partikülleri polianyon olarak polisitiren sülfonat kullanılmıştır. Partiküllerin yaklaşık olarak 115 nm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinden partiküllerin küresel formda olduğu tespit edilmiştir. Kitosan ve nanokitosan ile işlem gören kumaşların renk verimliği ve antibakteriyel aktiviteleri karşılaştırıldığında, nanokitosan ile işlem gören kumaşların K/S ve antibakteriyel aktivite değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Kaplama ve emdirme yöntemine göre kumaşlara aplike edilen nanopartiküllerin hava geçirgenliği ve mukavemet değerlerinin emdirme yönteminde düştüğü belirtilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2010), düşük molekül ağırlığındaki kitosanın molekül ağırlığını indirgeyerek iyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezlemiştir. İşlem görmemiş, kitosan ile işlem gören ve nanokitosan ile işlem gören

kumaşların antibakteriyel etkinliğine bakıldığında nanokitosanın antibakteriyel etkinliği arttırdığı ve nanokitosan konsantrasyonu artırıldığında etkinliğinde arttığı görülmüştür. Alan çekmesi değerlerine bakıldığında ise, nanokitosan ile işlem gören yünlü kumaşların daha iyi çekmezlik özelliklerine sahip olduğu, nanokitosan konsantrasyonu artırıldığında, daha iyi çekmezlik değerleri elde edildiği ve çözgü yönünde çekmezliğin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Yıkamaya karşı antibakteriyellik ve çekmezlik değerlerinin nanokitosan ile işlem gören kumaşlarda daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Lu ve arkadaşları (2010), nanokitosan dispersiyon çözeltisini iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlemiş ve *Antheraea Pernyi* ipeğine emdirme yöntemine göre applike etmişlerdir. İpek kumaşların antibakteriyellik, buruşmazlık, beyazlık indeksi ve mekanik özellikleri üzerinde 1,2,3,4 bütan tetra karboksilik asit (BTCA), sodyum hipofosfit (SHP) ve kitosan konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Nanokitosan parçacıklarının boyutlarının 15-40 nm arasında değiştiği, ortalama parçacık boyutunun 20.8 nm ve polidispersite indeksinin 0.43 olduğu belirlenmiştir. TEM analizlerinden parçacıkların küresel formda olduğu görülmüştür. Nanokitosan ile işlem gören kumaşların kitosan ile işlem gören ve işlemsiz kumaşlara göre en yüksek antibakteriyel etkinlik sonuçlarını verdiği, 20 yıkamadan sonra *St. Aureus* bile antibakteriyel etkinliğinin % 90'dan fazla olduğu belirlenmiştir. Nanokitosan ile işlemin kumaşların kopma mukavemeti ve buruşmazlık özelliğini geliştirdiği, nanokitosanın kumaşın beyazlık indeksini olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir.

Ali ve arkadaşları (2011), nanokitosan parçacıklarını iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlemiş ve ayrıca bu yöntemle sentezlenen nanokitosana gümüş iyonları yükleyerek gümüş yüklü nanokitosan (Ag-CSN) parçacıkları elde etmiştir. CSN parçacıklarının boyutu, polidispersite indeksi, zeta potansiyeli ve antibakteriyel aktivitesi sırasıyla 115.5 nm, 0.211, 13.35 mV, % 36 ve Ag-CSN parçacıklarının ise 165.8 nm, 0.342, 2.97 mV ve % 49 olarak ölçülmüştür. Poliester kumaşlar önce alkali işleme tabi tutulmuş, ardından % 0.2 konsantrasyonda CSN ve Ag-CSN çektirme yöntemine göre kumaşlara applike edilmişlerdir. Gümüş yüklü parçacıkların nanokitosana göre daha etkili olmasının

nedeninin gümüş ve nanokitosanın sinerjik etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Hu ve arkadaşları (2011), nanokitosan parçacıklarını iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlemişlerdir. Ayrıca çeşitli uçucu olan ve olmayan bileşenleri içeren gül kokusu laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Sentezlenen gül kokusu (RF) ve gül kokusu kapsüle edilmiş nanokitosan parçacıklarını (RF-NPs) pamuklu kumaşlara uygulamışlardır. CS-NPs'nin ortalama çapı, polidispersite indeksi ve zeta potansiyeli sırasıyla 115.3 nm, 0.213, 25.32 mV, RF-NPs'nin ise 138.0 nm, 0.110, 10.20 mV olarak ölçülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde, RF-NPs'nin RF'ye göre kumaş üzerinde daha çok bulunduğu fakat RF-NPs'lerin küçük boyutları ve büyük yüzey alanı nedeniyle çabuk aglomere olduğu görülmüştür. Pamuklu kumaşlara RF-NPs, sadece RF'ye göre daha çok bağlandığı bulunmuştur. Bu durumun kitosanın ve pamuğun hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının etkisi olduğu düşünülmektedir. 20 yıkamadan sonra bile RF-NPs ile işlem gören pamuklu kumaşlardan salınan gül kokusunun oluşumu için kullanılan gaz fazındaki ana bileşen maddesinin salınım miktarının, sadece RF ile işlem gören kumaşlardan göre daha az olduğu görülmektedir. Aplikasyon işleminden 10 gün sonra ise, RF'den salınan koku miktarının %94,94 olduğu RF-NPs'den salınan koku miktarının ise % 54,72 olduğu görülmüştür. Gül kokusu yüklü nanokitosan parçacıklarının daha iyi bir sürekli salınım özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

Hu ve arkadaşları (2012), Osmanthus (çay yağı) kokusu (OF) ile nanokitosan (CS-NPs) sentezlenerek koku içeren nanokitosan parçacıkları (OF-NPs) kompleks koaservasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen parçacıklar pamuklu dokuma kumaşa applike edilmiştir. Sentez sonucunda küresel yapıda 130 nm çapında üniform şekilde disperse olan parçacıklar elde edilmiştir. OF'nin CS-NPs ile hidrojen bağları sonucu etkileşime girdiği belirlenmiştir. OF-NPs'nin termal stabilitesinin OF'nin stabilitesinden % 12.05 daha fazla olduğu saptanmıştır. Böylece, OF-NPs'lerin yüksek sıcaklık altında koku salınımının yavaş olduğu ve kokunun kumaş üzerinde kalma süresinin arttığı belirlenmiştir. OF-NPs ile pamuklu kumaşın hidroksil grubu arasındaki etkileşimden dolayı iyi bir yıkama dayanımı olduğu fakat işlem gören pamuklu kumaşlardaki kokunun

çok uzun süre kalmadığı gözlemlenmiştir. GC-MS analizine göre OF ile işlem gören pamuklu kumaşların yıkama dayanımının zayıf olduğu, OF kokusunun yapısında bulunan uçucu özellikteki bileşenlerden dolayı sadece OF ile işlem gören pamuklu kumaşların yıkama dayanımının zayıf olduğu görülmüştür. OF-NPs ile işlem gören pamuklu kumaşlarda ise OF'nin bütün koku bileşeni tespit edilmiştir. Nanokitosanın kokuyu iyi bir şekilde hapsediği görülmüştür. Nanokitosan ile nanokapsülasyonun koku salınımı için iyi bir yöntem olduğu saptanmıştır.

Suresh ve arkadaşları (2012), yengeç kabuklarındaki kitinden kitosan elde etmişlerdir. Nanokitosan, kitosanın ultrasonifikasyonu ile hazırlanmıştır. Parçacıkların 50-60 nm, aglomere olması durumunda 100-200 nm boyutunda olduğu saptanmıştır. Ham, kitosan ve nanokitosanla işlem gören kumaşlara bakıldığında, kitosan ile işlem gören organik pamuklu kumaşların boyanabilirliklerini önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Nanokitosanın daha büyük yüzey alanı ve daha az kristalin yapısı olması ayrıca nano boyutta kitosanın amorf bölge miktarının arttırmasıyla kitosana göre kumaşların boyanabilirlik özelliği üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Nanokitosan miktarının arttırılması ile boya alımının daha da çok artacağı görülmüştür. Nanokitosan ile işlem görmüş organik pamuklu kumaşlar ile kitosan ile işlem gören kumaşlar karşılaştırıldığında, nanokitosan ile işlem gören kumaşların maksimum boya alımı, parlaklık, iyi yüzey modifikasyonu ve daha düzgün bir yüzeye sahip olma özelliğine sahip olduğu saptanmıştır.

Hebeish ve arkadaşları (2013), nanokitosan partiküllerini potasyum persülfatı katalizör olarak kullanarak farklı konsantrasyonda kitosan ve metakrilik asit ile sentezlemişlerdir. Nanokitosanların oluşması metakrilik asit (MMA) ile kitosanın polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Partiküllerin boyutları sırasıyla 230 nm, 297 nm ve 350 nm olarak ölçülmüştür. İnorganik-organik yapıda bir madde olan 3-glisidiloksiopropiltrimetiloksilan (GPTMS) çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak pamuklu kumaşlara uygulamışlardır. Nanokitosan konsantrasyonunun artması ile antimikrobiyal aktivitenin arttığı saptanmıştır.

Chattopadhyay ve arkadaşı (2013), kitosan ve penta sodyum tripolifostat kullanarak iyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezlemiştir. Önce kitosan nitroz asiti aracılığıyla indirgenerek 5 farklı molekül ağırlığında kitosan elde edilmiş, ardından bu 5 farklı kitosandan nanokitosan sentezlenmiştir. Farklı molekül ağırlığına sahip 5 kitosandan üretilen nanokitosanların parçacık boyutları 319.4, 271.6, 231, 195.2 ve 110.74 nm olarak ölçülmüştür. SEM görüntülerinden kitosanın pamuk liflerini film gibi kapladığı, 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. C.I. Direct Red 81 ve C.I. Direct Blue 71 ile yapılan boyamalarda nanokitosanın kitosana göre pamuk liflerinin boyanabilirlik özelliklerini arttırdığı, boyutunun küçüldükçe boyanabilirliğin özellikle asidik ortamda daha fazla geliştiği görülmüştür. Antimikrobiyal teste bakıldığında ise nanokitosanın antimikrobiyal aktiviteyi kitosana göre daha fazla arttırdığı, özellikle gümüş-nanokitosan kombinasyonlarının en iyi sonuçları verdiği belirtilmiştir.

Vellingiri ve arkadaşları (2013), nanokitosan partiküllerini iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlemişler ve % 100 pamuk, viskon ve poliester kumaşlara applike etmişlerdir. Elde edilen partikül boyutlarının 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 45-50 yıkamadan sonra bile antimikrobiyal etkinliğin devam ettiği görülmüştür. Ayrıca nanokitosan ile işlem gören kumaşların çekme mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve hava geçirgenliği değerlerinde işlemsiz kumaşa göre % 12-% 20 oranında artış olduğu belirtilmiştir. Nanokitosanla yapılan bu antimikrobiyal kaplamanın çevre dostu, ucuz ve stabil olduğu yapılan çevre testleri ile kanıtlanmıştır.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kumaş

Ön yıkama yapılmış hidrofob kumaş kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan kumaşın diğer özellikleri Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Kullanılan kumaş özellikleri

Lif Cinsi	m ² Ağırlığı	Sıklık (tel/cm)		İplik Numarası		Kumaş Yapısı
		Çözüğü	Atkı	Çözüğü	Atkı	
%100 Yünlü	190	31	26	30/1	40/1	2/2 Dimi

Çalışmada yünlü kumaşlara kitosan ve nanokitosan uygulaması öncesi argon plazma, enzim ve argon-enzim kombinasyonu ile ön işlem yapılmıştır.

5.1.2. Kimyasal maddeler ve bakteriler

Denemelerde kullanılan kimyasal madde ve bakterilerin listesi Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve bakteriler

Kimyasal Madde ve Bakteriler	Firma
Orta molekül ağırlıklı kitosan (MMW)	Molekül Ağırlığı : 200.000 Deasetilasyon Derecesi : %85,5 Sigma Aldrich
Sodyum tripolifosfat (TPP)	Sigma Aldrich
Asetik asit (CH ₃ COOH)	(%80)
D (+) Trehaloz dihidrat	Fluka (%99,5)
Proteaz enzimi (Perizym AFW)	Dr. Petry
Perlavin N10 (Non-iyonik Islatıcı)	Dr. Petry
<i>Staphyococcus Aureus</i> (Gram Pozitif Bakteri)	ATCC 6538
<i>Escherichia Coli</i> (Gram Negatif Bakteri)	ATCC 8437
<i>Klebsiella Pneumoniae</i> (Gram Negatif Bakteri)	ATCC 4352

5.1.3. Boyarmaddeler

Denemelerde kullanılan boyarmaddelerin listesi Çizelge 5.3 'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Kullanılan boyarmaddeler

Boyarmadde	Firma
Supranol Rot BL 01 (Z.A.B.) (Acid Rot)	Dystar
Realan Rot G (Reactive)	Dystar

5.1.4. Cihazlar ve makineler

Denemelerde kullanılan cihazların ve makinaların listesi Çizelge 5.4'te görülmektedir.

Çizelge 5.4. Kullanılan cihazlar ve makinalar

Cihaz	Model/Marka
pH-Metre	J.P. Selectra
Terazi	Scaltec
Plazma Cihazı	--
Magnetik Karıştırıcı	Ika-Combing-RCO
Fulard	Rapid
Etüv	Ataç
Boyama	Termal
Santrifüj	Hettich Zentrifugen Universal 16
Ultrasonik Homojenizatör	Sonic Vibra Cell CV-18
Liyofilizatör	Christ
UV-Vis Cihazı	Scinco-S-3100
FTIR	Shimadzu FTIR-8040
DSL	Malvern Zetasizer Nano Series Nano-S Malvern Zetasizer 3000 HSA
SEM	Philips XL-30S FEG
TEM	FEI Tecnai G2 Spirit Bio(TWIN)
Renk Ölçüm Cihazı	Hunter Lab Color Quest II
Spektral Fotometre	UV-1201 Spektrofotometre UV-VIS Shimadzu
Hava Geçirgenliği	FX 3300
Sürtünme Katsayısı	Frictorq
Wascator	James Heal

5.2. Yöntem

Yün lifinin yüzeyine anyonik karakter kazandırarak kitosan ve nanokitosanın bağlanabilirliğini arttırmak amacıyla enzimatik işlem, argon plazma işlemi ve enzim-plazma kombinasyonları uygulanmıştır.

5.2.1. Enzimatik işlem

Enzimatik işlem, yünlü kumaşlara Çizelge 5.5’de belirtilen çalışma koşullarında uygulanmıştır.

Çizelge 5.5. Enzimatik işlem koşulları

Enzim	0.5-1-2 g/L
pH	8
Islatıcı	0,4 g/lt
Sıcaklık	70 °C
Süre	60 dk.
Denaturasyon	pH=4, (40 °C/Formik Asit)

Enzimatik işlem sonrası elle sıkma yapılmış, ardından kumaş üzerinde kalmış olması muhtemel enzimler denature edilmiştir. 70°C’de 5 dk yıkama işleminin ardından oda sıcaklığında kurutulmuştur.

5.2.2. Plazma işlemi

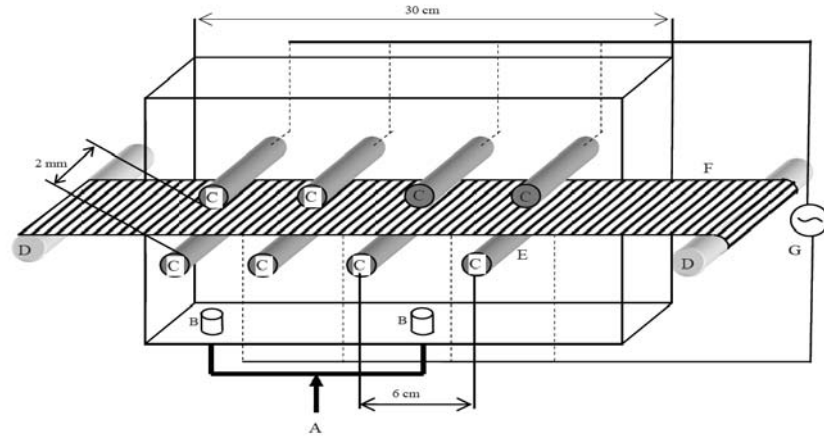
Yapılan denemelerde kullanılan laboratuvar tipi glow deşarj atmosferik plazma cihazı; 2005 yılında Tübitak-TAM 2004-07 numaralı proje kapsamında tasarlanıp hayata geçirilmiştir.

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 boşlukları bulunmaktadır. Plazma işleminde kullanılacak gazın plazma ünitesine girişi; ünite tabanında bulunan gaz girişinden sağlanmakta olup, üniteye giren gaz miktarı regülatör vasıtası ile sabitlenmektedir. Plazma uygulamaları esnasında oluşan gaz çıkışı,

plazma ünitesinin içinde bulunduğu çeker ocak havalandırma tertibatı ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır.

Plazma ünitesinde; birbirlerinden 40 mm mesafe ile bulunan 17 mm çapında 4 elektrot çifti bulunmaktadır. Elektrot çiftlerindeki elektrotlardan biri dielektrik materyal (quartz) ile kaplanarak daha homojen bir plazma ortamının elde edilebilmesi adına 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 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. 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

Denemelerde argon gazı (% 99.99 saflıkta) kullanılmıştır. Argon, plazma işlemlerinde kabinin içine sabit debide gönderilmiştir. Yünlü kumaşlar 130 Watt güç altında 1, 5 ve 10 pasaj işleme tabi tutulmuştur. Numunelerin plazmaya maruz kalma süreleri 1 pasaj sonunda 4 sn, 5 pasaj sonunda 20 sn ve 10 pasaj sonunda 40 sn olmuştur.

5.2.3. Kombinasyon işlem

Optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen optimum enzim miktarı ve optimum plazma işlem parametrelerinin kumaşa uygulanması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

5.2.4. Nanokitosanın iyonik jelleşme yöntemine göre sentezi

Nanokitosan sentezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Ar. Gör. Yavuz GÖKÇE tarafından gerçekleştirilmiştir. Nanokitosan sentezinde çapraz bağlayıcı olarak TPP kullanılmış ve iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlenmiştir. İyonik jelleşme yöntemine göre sentezlenen nanokitosan partikülleri, baz kalıntılarını uzaklaştırmak için saf su ile yıkanıp santrifüjlenmiştir. Partiküllerin fiziksel ve kimyasal olarak kararlılıklarını koruyabilmesi için yapılarındaki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla liyofilizasyon işlemi uygulanmıştır. Kararsızlık durumunu ortadan kaldırmak için özel katkı maddeleri kullanılarak donma ve kurutma adımlarında gerilimlerden korunma sağlanmaktadır. Bu amaçla en çok tercih edilen maddeler ise trehaloz, sukroz, glukoz ve mannitol gibi şekerlerdir. Tez çalışması kapsamında trehaloz kullanılmıştır. Çünkü diğer şekerlere göre daha az higroskopluk, iç bağların yokluğu ile dondurarak kurutma sırasında nano partiküllerin oluşumuna daha esnek olarak izin vermektedir. (Gökçe, 2008)

5.2.5. Gümüş yüklü nanokitosan sentezi

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

5.2.6. Kitosan uygulaması

Yünlü kumaşlar, % 2 asetik asit (CH_3COOH) içerisinde çözülerek hazırlanan % 0,05, % 0,1 ve % 0,2'lik konsantrasyondaki kitosan çözeltileri ile AF= % 90 olacak şekilde emdirilmiş, 80 °C'de 5 dk. kurutulmuş ve 100 °C'de kondanse edilmiştir.

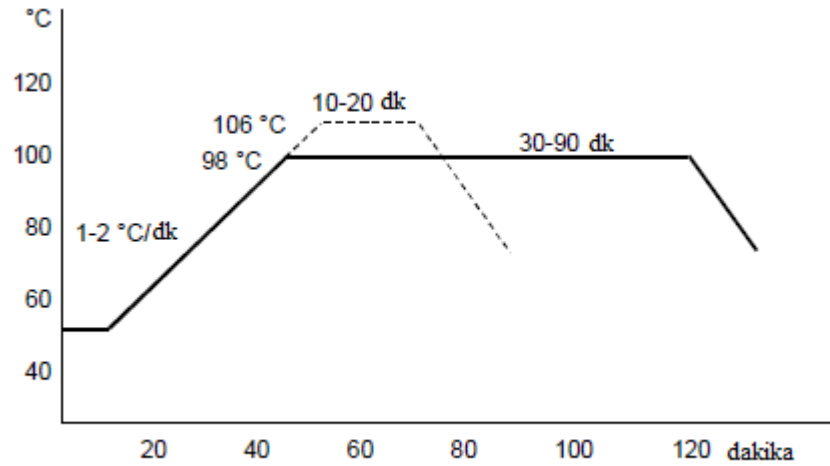
5.2.7. Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan uygulaması

İyonik jelleşme yöntemine göre hazırlanan nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partikülleri saf su içinde ultrasonik prob ile 20 dk. muamele edildikten sonra tekstil yüzeylerine applike edilmiştir. Yünlü kumaşlar, % 0,05, % 0,1 ve % 0,2'lik konsantrasyonda hazırlanan nanokitosan çözeltileri ile AF=% 90 olacak şekilde emdirilmiş, 80 °C'de 5 dk. kurutulmuş ve 100 °C'de kondanse edilmiştir.

5.2.8. Boyama işlemleri

5.2.8.2. Yün reaktif boyarmaddesi ile boyama

Boyamalar pH 4.5-5 (% 60 Asetik Asit ile) ortamda % 2 boyarmadde ve 1-2 gr/lit sodyum sülfat kullanılarak Şekil 5.2'de verilen grafiğe göre yapılmıştır.

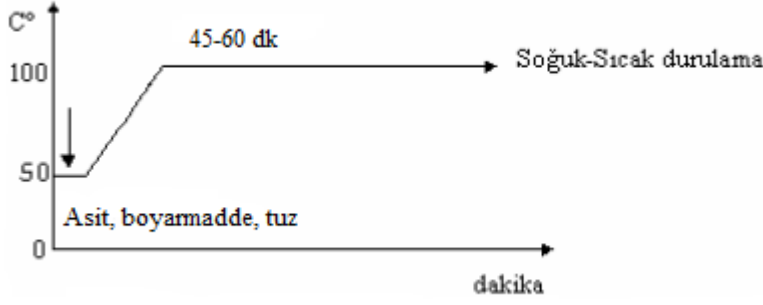


Şekil 5.2. Reaktif boyarmaddesi ile boyama grafiği

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

5.2.8.1. Zayıf asit boyarmaddesi ile boyama

Boyamalar pH= 5,5-6 (Zayıf asidik ortam) ortamda, % 2 boyarmadde ve % 10 Na₂SO₄ kullanılarak Şekil 5.3'deki grafiğe göre yapılmıştır. Boyama sonrası taşar, sıcak ve soğuk durulamalar yapılmıştır.



Şekil 5.3. Asit boyarmaddesi ile boyama grafiği

5.3. Nanokitosanın Karakterizasyonuna Yönelik Analizler

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 kullanılmıştır ve nanokitosanın parçacık büyüklüğü üzerinde ortam pH'ı ve kitosan/TPP oranının etkisi incelenmiştir. Çeşitli karakterizyon yöntemleriyle partiküllerin özellikleri incelenmiştir.

5.3.1. FTIR analizi

Nanokitosan parçacıkları, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Analizler Shimadzu FTIR-8040 marka spektrofotometrede KBr-kitosan oranı 50:1 olacak şekilde tabletler hazırlanarak 4000 – 400 cm⁻¹ dalga sayısında, 16 çözünürlükte ve 30 kez taranarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. 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 tekrarlanmıştır. Alınan sonuçlar ortalama sonuçlardır.

5.3.3. TEM analizi

Sentezlenen nanokitosan parçacıkların morfolojileri FEI Tecnai G2 Spirit Bio(TWIN) Yüksek Kontrastlı Transmisyon Elektron Mikroskobu ile belirlenmiştir. Dondurarak kurutulmuş nanokitosan parçacıklarının bir kısmı 3 ml etilalkolde ses ötesi dalgalar ile dağıtılmıştır. Örnek çözeltinin bir damlası 400 mesh karbon film kaplı bakır ızgara üzerine damlatılıp oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Kuruma işleminden sonra 80 kV'de analiz gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. UV-Vis analizi

UV-vis spektroskopisi veya spektrofotometre, ultraviyole görünür spektral bölgesinde absorbans ya da 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) Scinco-S-3100 UV-vis cihazı ile örneklerin analizi yapılmıştır.

5.4. Değerlendirmede Kullanılan Test Yöntemleri

Argon plazma, enzim ve argon-enzim kombinasyonu ile ön işlem gören ardından kitosan ve nanokitosan applike edilen kumaşlarda işlemin etkinliğini belirlemek için, çeşitli testler yapılmıştır. Değerlendirmelere tabi tutulmadan önce % 65 bağıl nem ve 20°C'de 24 saat kondisyonlanmıştır. Ölçümler 5 tekrarlı yapılmış olup, verilen sonuçlarda ortalama değerler dikkate alınmıştır.

5.4.1.Hidrofilite ölçümü

Damla emilim ve kapilarite yükselme yönteminde kullanılan saf suyun renklendirilmesinde, suya afinitesi olmayan potasyumdikromat kullanılmıştır.

5.4.1.1.Damla emilim yöntemi

Hidrofillite TS 866'ya göre belirlenmiştir. Bu standarda göre, tekstil malzemelerinin su emme özelliği, suyu emme süresi esas alınarak belirlenmektedir. Yöntem, tekstil malzemesi üzerine damlatılan su damlalarının emilme süresinin ölçülmesine dayanmaktadır. Ölçümde 21±3 °C sıcaklığında damıtık su, kasnak, büret (1 ml suyu 15–25 damlada damlatabilen), kronometre kullanılmaktadır.

5.4.1.2.Kapilarite ölçümü

Kapilarite ölçümü DIN 53924'e göre belirlenmiştir. 25x3 cm boyutunda kesilen numunelere 2±0,1 gr'lık bakır tel ağırlıklar tutturulmuş ve bir cetvel yardımıyla içinde % 1'lik potasyumdikromat çözeltisi bulunan 250 ml'lik behere 1 cm daldırılıp, 30,60 ve 90 sn bekletilmiştir. Ardından bu süreler sonunda suyun dokuma kumaşlar için çözgü yönünde aldığı yol ölçülmüştür.

5.4.2. Ağırlık kaybı

Yünlü kumaşların % ağırlık kaybı aşağıda belirtilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = (\text{ilk ağırlık} - \text{son ağırlık} / \text{ilk ağırlık}) \times 100$$

5.4.3.Renk ölçümü

5.4.3.1.K/S değerleri ölçümü

Boyama renk verimini tespit edebilmek amacıyla boyanmış kumaşların 400-700 nm'lik spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon dalga boyunda % R (remisyon) değerleri ölçülmüştür. Ölçümler Hunter Color Quest II marka

bilgisayarlı renk ölçüm cihazında standart 10 deg/D₆₅ ışığı kullanılarak ölçümler yapılmış ve bu ölçümlerin ortalamaları alınarak renk verimi (K/S) ve değerleri bulunmuştur.

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

K : Işık Absorbsiyon Katsayısı

S : Işık Saçılma Katsayısı

R : Remisyon derecesi

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

5.4.3.2.Beyazlık indeksi ölçümü

İşlem gören ve görmeyen kumaşların beyazlık indeksleri (CIELAB) HunterLab Color Quest II spektralfotometre kullanılarak standart 10 deg/D₆₅ ışığı kullanılarak ölçülmüştür.

5.4.3.3.Sarılık indeksi ölçümü

İşlem gören ve görmeyen kumaşların sarılık indeksleri (CIELAB) Hunter Lab Color Quest II spektralfotometre kullanılarak 2 deg/C/ASTM D 1925 standardına göre ölçülmüştür.

5.4.3.4.Parlaklık indeksi ölçümü

İşlem gören ve görmeyen kumaşların sarılık indeksleri (CIELAB) Hunter Lab Color Quest II spektralfotometre kullanılarak 2 deg/C/452/ISO 2470 standardına göre ölçülmüştür.

5.4.4. Haslık Testleri

5.4.4.1 Yıkama haslığı testi

Yıkama haslığı ISO C 06 standardına göre yapılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi akmanın ve renk değişiminin değerlendirilmesine dair iki farklı gri skala kullanılarak yapılmıştır.

5.4.4.2 Sürtme haslığı testi

Sürtme haslığı ISO 105 X 102 standardına göre kuru ve yaş olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Değerlendirilmede iki farklı gri skala kullanılmıştır.

5.4.4.3 Işık haslığı testi

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

5.4.5. Boyut değişimi testi

31 nolu IWS Test Metodunda belirtildiği gibi ISO 6330 5A programına göre Wascator cihazında yapılmıştır. Numuneler yıkama öncesi işaretlenmiş ve yıkama sonunda % alan değişimleri belirlenmiştir.

5.4.6. 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.

5.4.7. Sürtünme katsayısı testi

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

5.4.8. *Kopma mukavemeti testi*

% 65 relatif nem ve 20 °C sıcaklıkta 24 saat kondisyonlanan kumaşların kopma mukavemeti LLOYDX LR5K cihazı ile ISO 13934-1 standardına göre yapılmıştır.

5.4.9. *Antimikrobiyal aktivite testi*

Kumaşların antibakteriyel aktiviteleri, AATCC 147-1998 yöntemine göre test edilmiştir.

AATCC 147-1998 yönteminde, gram pozitif S.aureus bakterisi ve gram negatif E.coli ve K.pneumoniae bakterileri, içerisinde besi yeri (Agar) bulunan petri kaplarına paralel çizgiler halinde aşılanmaktadır. Aktivitesi tespit edilmek istenen kumaş 2,5 cm x 5 cm boyutlarında kesilerek, aşılanan bakteri kolonileri ile temas edecek şekilde yerleştirilmektedir. Bakteriler kumaş üzerinde kolaylıkla üreyebilsinler diye 37 °C’de 24 saat süre ile etüvde bekletilmektedir. 24 saatlik sürenin sonunda, kumaş üzerinde ve çevresinde bakteri ürememişse kumaşın antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu ifade edilmektedir. Eğer antibakteriyel madde, tekstil yüzeyine, agara difüzyonu engelleyecek şekilde (örneğin kovalent olarak) bağlandıysa inhibisyon alanının oluşması beklenmemelidir. Ancak antibakteriyel madde, agara yayılabiliyorsa inhibisyon alanı belirginleşmekte ve bu alan antibakteriyel aktivitenin potansiyeli veya etken maddenin salım oranı hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olmaktadır.

% Bakteri azalması aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmektedir.

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

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

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

Burada hesaplanan % oran ne kadar yüksek ise antibakteriyel etkinlik de o kadar yüksek demektir. (Arık, 2013)

Bir lopluk aşrdan 5 adet çizgi çekilerek steril agar kabının üzerine yerleştirilir



Test edilecek örnek, bu çizgilerin üzerine bastırılır.



Kuluçkalar 37 °C
Sıcaklıkta 24 saat
Bekletilir.



Antibakteriyel olmayan kumaş sonucu



Antibakteriyel olan kumaş sonucu

Şekil 5.4. Antibakteriyel test yöntemi AATCC 147-1998

5.4.10. SEM analizi

İşlem gören ve görmeyen kumaşların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu Philips XL-30S FEG ile incelenmiştir. Analiz öncesinde numuneler, iletkenliğin artırılması için ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. SEM analizlerinde hidrofilite, boyut değişimi, boyanabilirlik ve antibakteriyellik açısından en iyi sonuçlar verenler ile en kötü sonuçları verenler kullanılmıştır.

6. BULGULAR

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde nanokitosan partikülleri iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlenmiştir. İyonik jelleşme yöntemi ilk kez 1997 yılında Calvo ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yöntem kitosanın katyonik amino grupları ile TPP, kalsiyum tuzları gibi anyonik kimyasallar yada çapraz bağlayıcıların arasındaki etkileşimine dayanmaktadır. Kitosan ile çapraz bağlayıcı arasındaki moleküleri ve moleküller arası bağlar sayesinde kitosan nanokitosan partikülleri kendiliğinden oda koşullarında oluşmaktadır. Kitosanın yapısındaki amino gruplar katyonik olduğundan, nanokitosan partikülleride katyonik özellikte olmaktadır. (Zhigang, 2007; Gökçe, 2008)

İkinci bölümünde ise enzim, plazma ve kombinasyonları uygulanan yünlü kumaşlara nanokitosan ve kitosan uygulaması gerçekleştirilmiştir. İki form arasındaki farklar çeşitli açılardan karşılaştırılmıştır.

6.1. Nanokitosan ve Gümüş Yüklü Nanokitosana İlişkin Bulgular

Bu tez çalışmasında kullanılan nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partikülleri Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Sn. Ar. Gör. Yavuz GÖKÇE tarafından sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. 6.1'de anlatılan kısımların bir kısmı, (sayfa 61-72 arası) Sn. Ar. Gör. Yavuz GÖKÇE tarafından yapılan çalışmalardan alınmıştır.

6.1.1. Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın DLS analizi

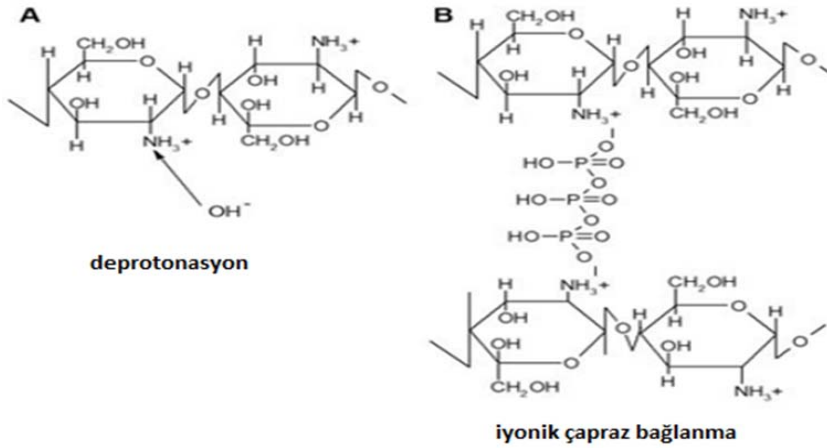
6.1.1.1. Nanokitosanın sentezinde pH'ın etkisi

Asidik ortamda, kitosanın amin grupları pozitif yüklenir ve bu kitosana yüksek bir yük yoğunluğu sağlar. Kitosan molekülünün yüzeyindeki bu yük yoğunluğu çözelti pH'ına son derece bağlıdır. Sodyum tripolifosfat ise ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) suda çözüldüğünde hidroksil ve fosfor iyonlarına ayrılmaktadır.

Kitosanın çapraz bağlanabilmesi için katyonik bölgelerin ve ortamda negatif yüklerin bulunması gerekmektedir. TPP de çok değerlikli bir anyon olarak kitosanın pozitif yüklü amino gruplarıyla çapraz bağlanabilmektedir. TPP içeren

bazik faz ($\text{pH} = 7-9$) kitosan içeren asidik faza ($\text{pH} = 4-6$) eklendiğinde, kitosanın pozitif yüklü amino grupları ile TPP'nin negatif yüklü fosfor grupları arasında oluşan moleküliçi ve moleküllerarası bağlar sayesinde nanokitosan oluşumu kendiliğinden gerçekleşmektedir. Asidik ve bazik çözeltilerin hacimleri değiştirilerek farklı özelliklerde nanoparçacıklar elde edilebilir. Yani kitosan-TPP nano partiküllerinin oluşturulduğu iyonik çapraz bağlanma yöntemi pH duyarlıdır. Bu özellik kullanılarak ortam pH'nın değiştirilmesi ile nanokitosanın oluşumu ve özellikleri ayarlanabilir. (Bhumkar and Pokharkar, 2006; Gökçe, 2008; Li and Huang, 2012; Mocanu et al., 2013)

Kitosanın TPP ile çapraz bağlanma mekanizması, Şekil 6.1'te gösterildiği gibi ya deprotonasyon (H^+ ayrılması) ya da iyonik etkileşim ile gerçekleşebilmektedir. Kitosan, asidik pH'larda TPP ile iyonik olarak, bazik pH'larda ise deprotonasyon mekanizması ile çapraz bağlanmaktadır. Kitosan ve TPP arasındaki elektrostatik etkileşme sonucu moleküliçi ve moleküllerarası bağların oluşumu, katyonik ve anyonik bölgelerin oluşmasına bağlıdır. Bu durumda eklenen TPP'nin pH'si de büyük rol oynamaktadır. (Bhumkar and Pokharkar, 2006; Gökçe, 2008; Pati et al., 2012).

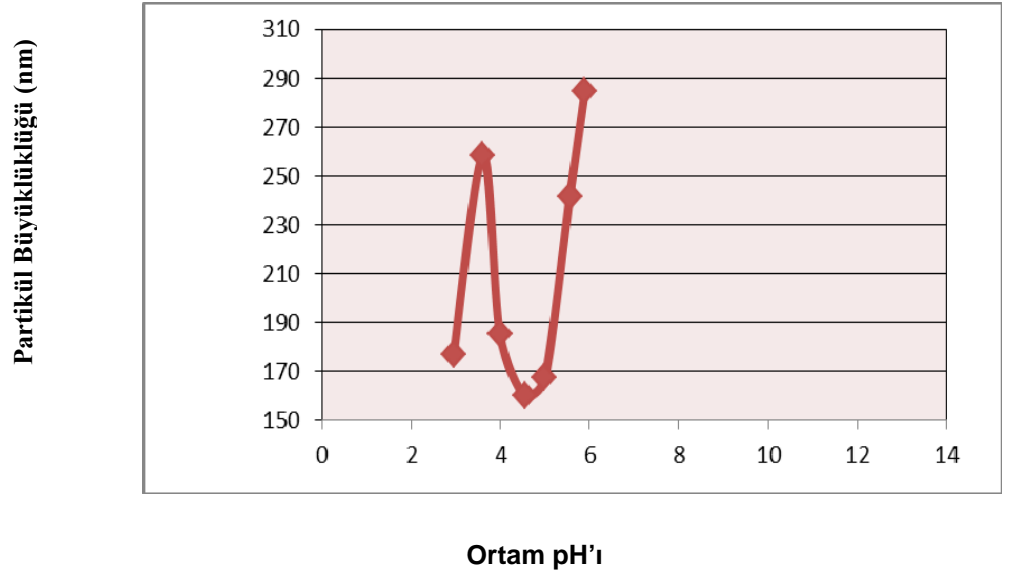


Şekil 6.1. Kitosanın TPP ile çapraz bağlanma mekanizması (Bhumkar and Pokharkar, 2006)

pH çapraz-bağlanma miktarında ve tipinde değişikliğe neden olabilir. Çünkü, eklenen TPP derişimi düşük pH'de olduğunda (örneğin $\text{pH} = 3$) ortamda sadece fosfor iyonları bulunacaktır. Tam aksine; eklenen TPP yüksek pH'de ise (örneğin $\text{pH} = 9$) ortamda fosfor iyonlarının yanında OH^- iyonları da yer alacaktır.

Bu durumda, hem OH⁻ hem de fosfor iyonları kitosanın –NH⁺₃ grubu ile birleşmeye çalışacaktır. Sonuç olarak; çapraz bağlanma tipi ve miktarı değişmiş olacaktır. OH⁻ iyonlarının kitosana çapraz-bağlanması deprotonasyon ile gerçekleşirken P₃O₁₀⁶⁻ iyonlarının kitosana bağlanması iyonik etkileşim ile olmaktadır. (Gökçe, 2008)

Ortam pH'ının değişmesiyle nanokitosan oluşumu Şekil 6.2'te verilmiştir. Nanopartikül boyutu 10–1000 nm aralığında değişmektedir. (Kreuter, 2001) Şekil 6.4'de görüldüğü gibi, asidik ortamda nanopartikül oluşumu görülmektedir. En küçük parçacıkların pH:4.6-4.8 aralığında çalışıldığında elde edildiği ve ortalama 160 nm boyutunda olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Nanokitosanın oluşumuna ortam pH'nın etkisi

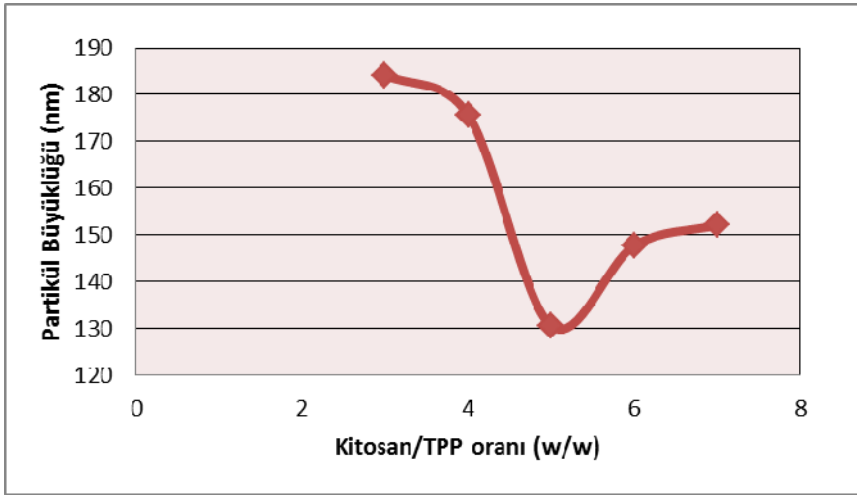
Şekil 6.2'den de anlaşıldığı üzere, partikül boyutu pH :4.8-6'dan itibaren ani bir artış göstermektedir. Bu durum, parçacıkların yüzeyindeki protonlanma derecesinin düştüğünü göstermektedir. Parçacıklar arasındaki elektrostatik itmenin azalması ile parçacık birleşme olasılığı arttırmaktadır. İyonik etkileşim ile oluşan nanopartikül oluşumu iyonik etkileşimin azalması ile yerini nano partiküllerin birleşmesine bırakmaktadır. pH'ın 2'den 5'e yükselmesiyle ise, kitosanın amino gruplarının deprotonlanması artarmaktadır. Deprotonlanma ile kitosanın amino grupları ile TPP'nin fosfat grupları arasında daha fazla iyonik etkileşim meydana gelmektedir. (Zhang et al., 2004; Gökçe, 2008)

Nanokitosan sentezinde en küçük partiküllerin elde edildiği pH değeri 4.6-4.8 olduğundan optimum pH değeri olarak bu aralık seçilmiş ve devam deneyleri bu pH aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.1.1.2. Nanokitosanın sentezinde kitosan/TPP oranının etkisi

İyonik jelleşme yöntemine göre nanokitosan sentezini gerçekleştiren Calvo ve arkadaşları (1997) nanokitosanın hazırlanabilmesi için kitosan/TPP oranının önemli olduğunu belirtmiştir. En küçük partiküllerin kitosan /TPP oranının 5:1 olduğu ortamda oluştuğu belirtilmiştir.

Tez kapsamında, kitosan/TPP oranının (w/w) nano partiküllerin oluşum ve büyüklüğüne etkisini incelemek için ortam pH'ı (4.6-4.8) ve kitosan miktarı sabit tutulmuştur. TPP miktarı değiştirilerek nanokitosanlar sentezlenmiştir.



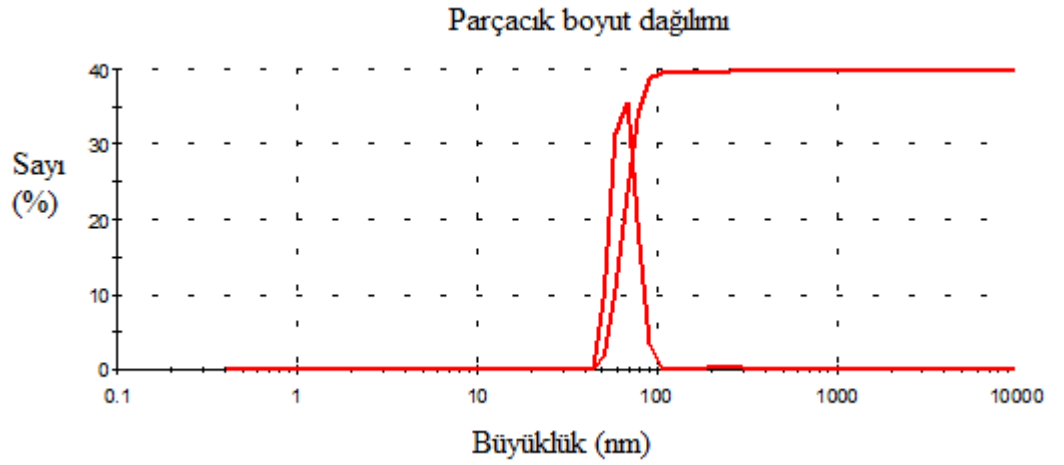
Şekil 6.3. Kitosan/TPP oranının (w/w) nanokitosan oluşumuna etkisi (pH: 4.7)

Şekil 6.3'ten de görüldüğü gibi, TPP kitosanın amino grupları ile 5 iyonik çapraz bağlama noktası yaptığı için kitosan/TPP oranının 5:1 olması halinde, TPP'nin fosfat grupları ile kitosanın amino grupları en etkili şekilde çapraz bağlanacağından muhtemel en yoğun parçacık yapısı oluşmaktadır. Oran 6:1 olduğunda çapraz bağlanma daha az etkilidir bu nedenle nano partikül büyüklüğünde artışa neden olurken; oran 4:1 olduğunda ise kısmi çapraz bağlanma nedeniyle partikül büyüklüğü artmaktadır. (Gökçe, 2008)

Nanokitosan sentezinde en küçük partiküllerin elde edildiği kitosan/TPP oranı 5:1 olduğundan, optimum kitosan/TPP oranı olarak seçilmiş ve devam deneyleri bu oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1.1.3. Optimum parametrelerle sentezlenen nanokitosanların DLS analizi

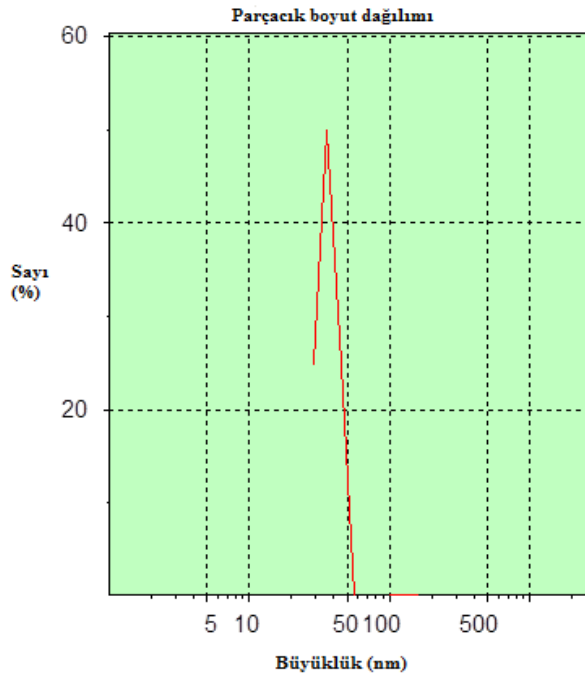
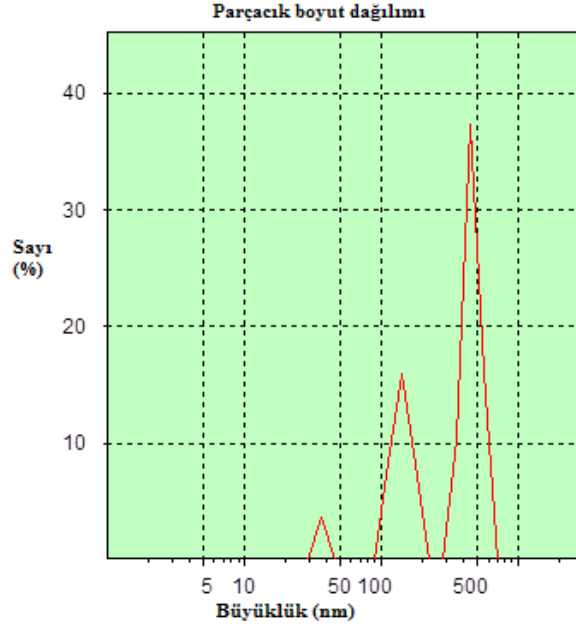
Şekil 6.4'te pH: 4.6-4.8'de kitosan/TPP oranı 5:1 olacak şekilde 25 °C sıcaklıkta trehaloz eklenerek sentezlenen nanokitosan partiküllerinin parçacık boyutu verilmektedir.



Şekil 6.4. Optimum koşullarda sentezlenen nanokitosanın boyut dağılımı

Nanokitosan partiküllerinin süspansiyonu 5 dakika sesötesi dalgalarla etkileştirilmiştir. Görüldüğü gibi partikül dağılımı 43,82 – 105,7 nm arasında değişmektedir. Parçacıkların % 98,64'ü 105,7 nm (106 nm)'nin altında olduğu görülmektedir. Kitosan nanoparçacıklarının ortalama parçacık çapı 69,92 nm'dir.

Elde edilen nanokitosan partiküllerine gümüş yüklenerek gümüş yüklü nanokitosan partikülleri sentezlenmiştir. Şekil 6.5 a,b'de optimum koşullara göre sentezlenen gümüş yüklü nanokitosan partiküllerine ilişkin parçacık dağılımı verilmiştir.

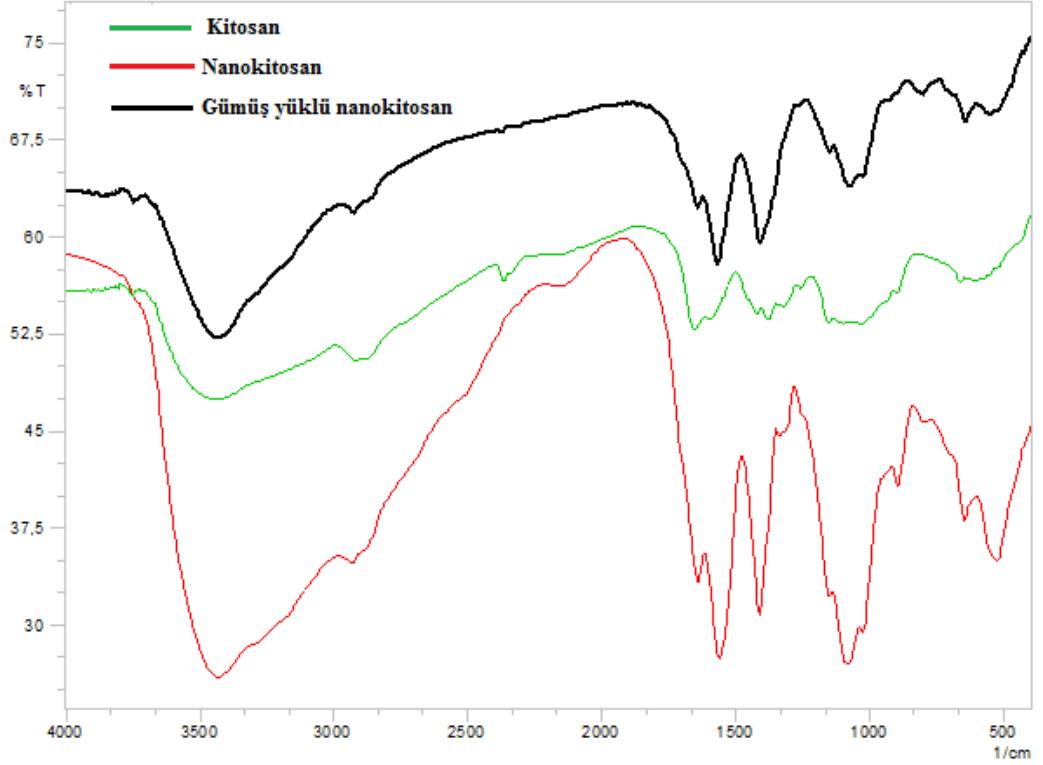


Şekil 6.5 a,b. Optimum koşullarda sentezlenen gümüş yüklü nanokitosanın boyut dağılımı

Gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin süspansiyonu 5 dakika sesötesi dalgalarla etkileştirilmiştir. Gümüş yüklü kitosan nanoparçacıklarının % 89,60'ı 105,7 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Parçacık dağılımı 58,77-141,8 nm aralığında değişmektedir. Ortalama parçacık çapı ise 89,2 nm'dir.

6.1.2. Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın FTIR analizi

Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin yapısal özelliklerini analiz etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin FTIR spektrumları Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



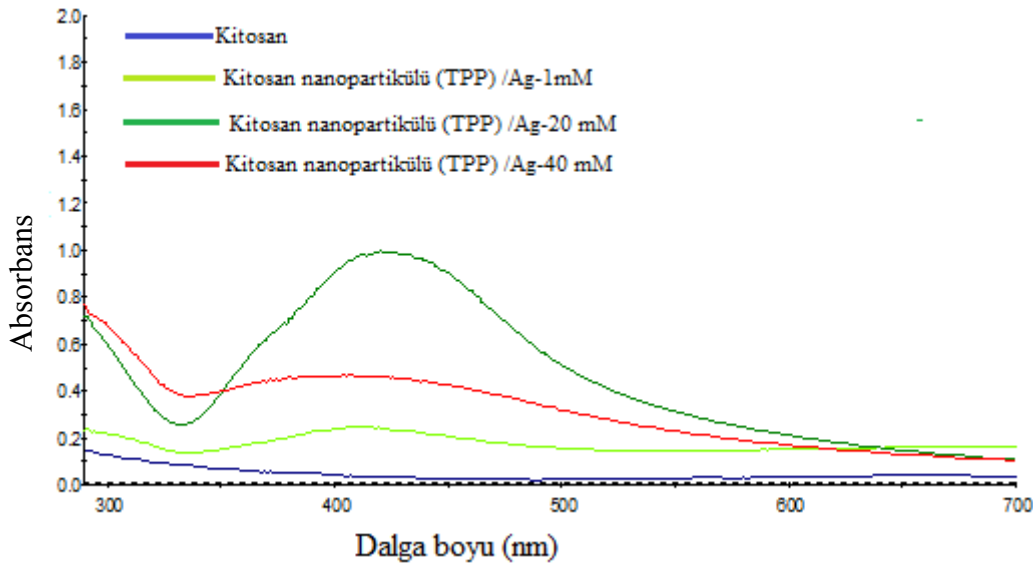
Şekil 6.6. Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın FTIR analizi

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi 3448 cm deki pik, hidroksil ve moleküler içi hidrojen bağlarına karşılık gelmektedir. Birincil aminler de 3400-3500cm de pik vermektedir. 3448 cm deki pik NH_2 , O-H gerilimi ve hidrojen bağlarının birleşmiş pikidir. Kitosan nanopartiküllerinde bu pik 3448 cm den 3433 cm'e kaymıştır. Bu hidrojen bağlarının arttığını göstermektedir. 1381 cm de yer alan pik kitosanın asetil grubuna aittir. 960-1100 cm civarında ise C-O-C simetrik gerilimine ait pik yer almaktadır. Saf kitosanda 1651 cm de bulunan CONH_2 ve 1597 cm de bulunan NH_2 bantlarının şiddetleri azalmış ve 1643-1558 cm de iki yeni pik belirmiştir. Bu amonyum ve fosfat gruplarının çapraz bağlandığını göstermektedir. 1000 ile 1350 cm deki pik yoğunluğunun azalması, gümüş ile

kitosanın birleşmesi nedeniyle nanogümüş yüklü nanokitosan partiküllerinde C-N gerilim ve bükülmesinden kaynaklanmaktadır. Kitosan nanoparçacıkları için 1643 ve 1558 cm de görülen CONH₂ ve NH₂ bantlarına ait piklerin şiddeti gümüş yüklü kitosan nanoparçacıklarına ait örneklerde düşmüştür. Bu azalma gümüşün azot atomlarına bağlanmasına dayandırılmaktadır. Gümüşün molecüler yapıya bağlanması ile N-H bağlarının titreşim şiddeti azalmaktadır. (Xu and Du, 2002; Qi et al., 2004a; Gökçe, 2008; Wei et al., 2009; Ali et al., 2011)

6.1.3. Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın UV-vis analizi

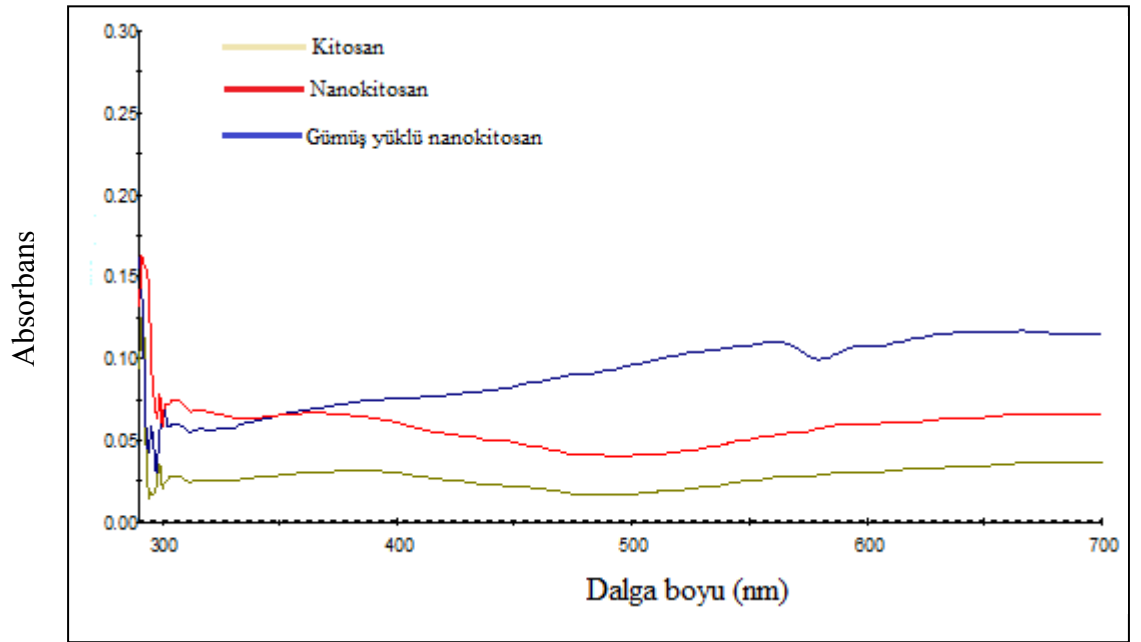
Gümüş yüklü nanokitosan partikülleri için optimum gümüş derişimini belirlemek amacıyla UV-vis analizi yapılmıştır. Normal şartlarda gümüş UV analizi ile analizlenmemektedir. Ancak nanoboyuttaki gümüşün görünür bölgede spektrumu alınabilmektedir. Bu tamamen gümüşün nanoboyuttaki özel bir durumudur. Bu nedenle üretilen örneklerde gümüşün nano boyuta indirgenip indirgenmediği bu analiz ile anlaşılabilir. Nanoboyutta olduğunda spektrumda pik alınabilmektedir.



Şekil 6.7. Optimum gümüş derişiminin UV-vis analizi

Küresel gümüş yüklü nanokitosan partikülleri 390-420 nm dalga boyu aralığında pik vermektedir. Kitosan bu dalga boyu aralığında herhangi bir pik vermemektedir. 1 mM'lik örneklerde nanopartikül oluşumu görülmektedir. Fakat

derişim düşük olduğu için oluşan gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin sayısı azdır. Derişim 20 mM'a çıkarıldığında nanopartikül miktarı artmaktadır. Bu nedenle pikin şiddeti de artmaktadır. Pik şiddetindeki artışın sürekli olup olmadığını kontrol etmek amacıyla 40 mM'lık örnekler hazırlanmıştır ve pikin şiddetini düştüğü gözlemlenmiştir. En uygun derişim olarak 20 mM seçilmiş ve bu derişim üzerinden gümüş yüklü nanokitosan partikülleri sentezlenmiştir. Hazırlanan örneklerin rengi derişime bağılı olarak değişmektedir. Derişim arttıkça açık sarıdan koyu turuncuya doğru değişim gözlenmektedir. Örneklerin hiçbirinde çökme gözlemlenmemiştir.



Şekil 6.8. Kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın UV-vis analizi

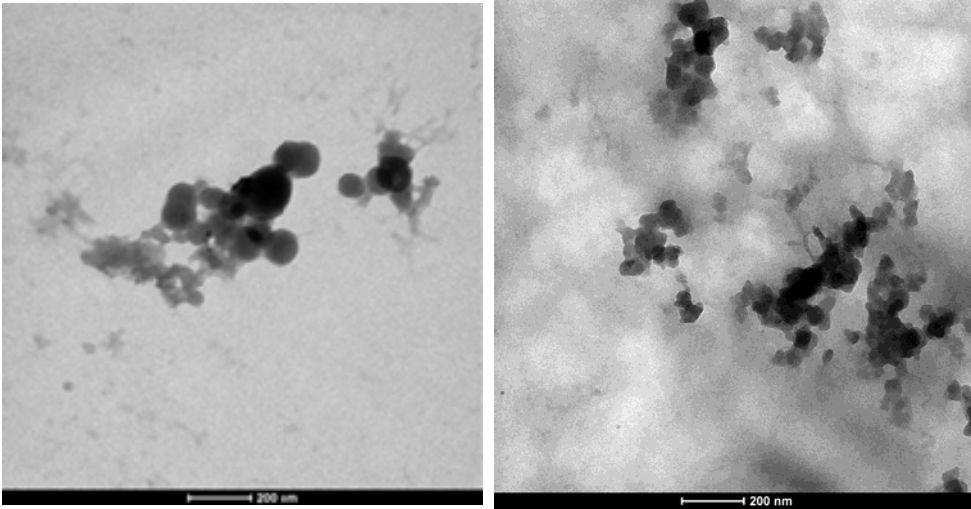
Şekil 6.8'de kitosan, nanokitosan ve optimum gümüş derişimi belirlenmiş gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin UV-vis analizi verilmiştir. UV-vis analizi yapmadan önce dondurularak kurutulan nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan örnekleri analiz öncesi 50 ml saf suda ultrasonifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. UV-vis analizi için ise 50 ml'lik çözülden 3 ml çözelti alınarak analiz yapılmıştır. Ultrasonifikasyon nedeni ile düşük derişimde madde ile analiz yapıldığından piklerde fark edilebilir ölçüde düşüş meydana gelmiştir. Bu nedenle

400 nm civarındaki pik ve o pik ayrılmadan başka bir pikle birleşerek 700 nm'ye kadar devam ettiği gözlemlenmiştir.

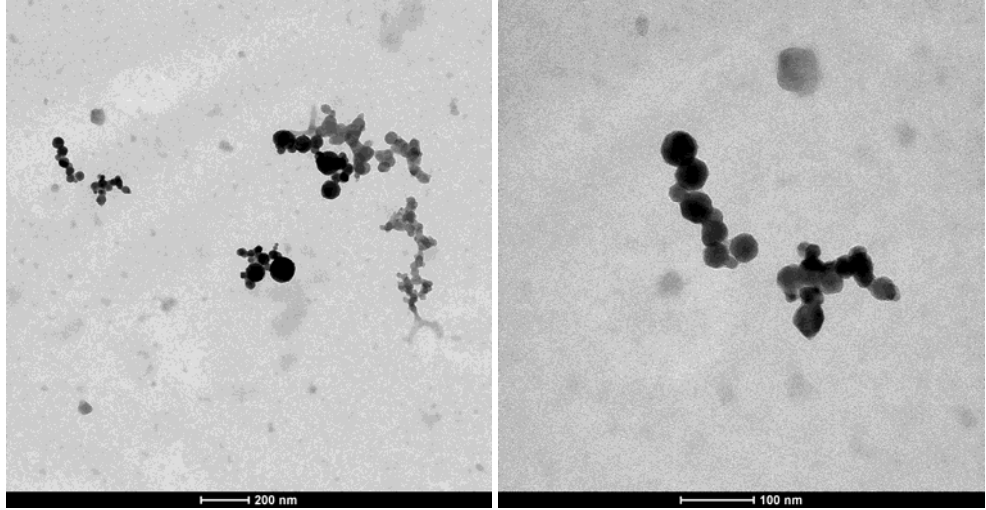
6.1.4. Nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosanın TEM analizi

İyonik jelleşme yöntemine göre sentezlenen nanokitosan partiküllerinin en büyük sorunun düşük mekanik özellik göstermeleri dolayısıyla kolayca birleşme eğiliminde olmalarıdır. Bu sorunu çözmek için trehaloz kullanılmış ve ses ötesi dalgalar ile partikül birleşmeleri dağıtılmıştır. (Calvo et al.,1997; Lopez-Leon et al., 2005; Borges et al., 2005; Gökçe, 2008)

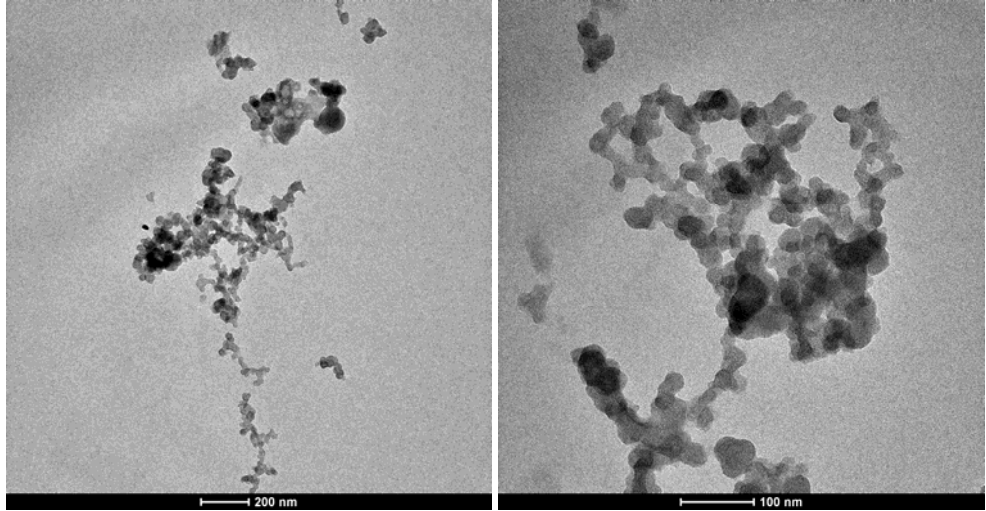
Nanokitosan partikülleri sulu ortamda birleşmektedir ve parçacık analizinin yapıldığı cihaz tarafından bu kütleler daha büyük parçacıklar olarak algılanmaktadırlar. Bunu engellemek için partiküller sulu ortamda ultrasonik probe ile dağıtılmıştır.



Şekil 6.9. 5dk boyunca dağıtılan nanokitosan partikülleri



Şekil 6.10. 20 dk boyunca dağıtılan nanokitosan partikülleri



Şekil 6.11. 20 boyunca dağıtılan gümüş yüklü nanokitosan partikülleri

Şekil 6.9'dan açıkça görüldüğü gibi 5 dk ultrasonik probe ile dağıtılan partiküllerin birbiri ile tamamen birleşerek büyük bir yığın oluşturdukları gözlemlenmektedir. Bu nedenle daha uzun süre ultrasonik prob ile dağıtılmaları gerekmektedir. Şekil 6.10 ve 6.11'de ise 20 dk ultrasonik probe ile dağıtılan örneklerin daha iyi dağılım gösterdikleri görülmektedir. Çünkü ultrasonik probe ile çözeltiliye içeriden bir etki verilmekte ve partikül birleşmeleri etkili bir şekilde dağıtılabilmektedir. Sürenin uzaması ile daha üniform bir dağılım göstermektedirler. (Gökçe, 2008)

TEM görüntüleri ile DSL analizleri karşılaştırıldığında parçacık büyüklüğü dağılımı ile paralel sonuçlar vermiştir. Ayrıca TEM analizinden de görüldüğü gibi nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin küresel formdadır ve hemen hemen düzgün bir şekilde dağılım göstermektedir.

6.2. Yünlü Kumaşlarda Ön İşlem Koşullarına İlişkin Sonuçlar

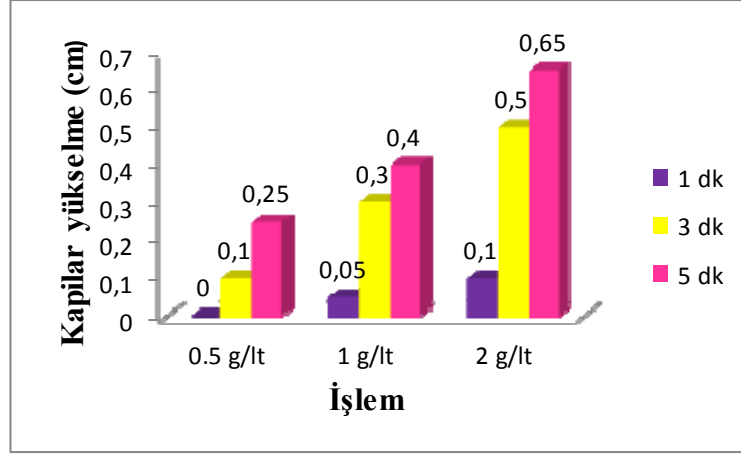
Yünlü kumaşlara kitosan ve nanokitosanın bağlanabilirliklerini arttırmak için liflerin yüzeyleri modifiye edilmiştir. Bu modifikasyonun amacı; yünün yüzeyini anyonikleştirerek, katyonik yapıdaki polimerin lif yüzeyi ile etkileşimi arttırmaktır. Bu amaçla enzim ve/veya plazma ile işlem yapılmıştır. Optimum enzim konsantrasyonu ve plazma işlem parametreleri hidrofilitate testleri ile belirlenmiştir.

6.2.1. Enzimatik işlem sonuçları

Optimum enzim konsantrasyonu damla emilim ve kapilar yükselme sonuçlarına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.1’de damla emilim testi, Şekil 6.12’de ise kapilar yükselme yöntemine göre enzim ile işlem gören kumaşların hidrofilitate değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Enzimatik işlemlenmiş kumaşların hidrofilitate değerleri

İşlem	Hidrofilitate (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
Enzim (0,5 g/l)	1387 sn
Enzim (1 g/l)	886 sn
Enzim (2 g/l)	534 sn



Şekil 6.12. Enzimatik işlemlenmiş kumaşların kapilar yükselme değerleri

Enzimatik işlem, hidrofiliten açısından ham kumaşa göre iyileşme sağlamıştır. Fakat enzimatik işlem yün liflerinde aynı zamanda ağırlık ve mukavemet kaybına neden olmaktadır. Lifin ağırlık kaybının % 2-5, mukavemet kaybının ise % 15-20 sınırları içinde olması beklenmektedir. (Breier R., 2000) Hidrofiliten sonuçlarına bakıldığında 2 g/Lt enzim konsantrasyonunda en iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür. Çizelge 6.2'den de görüldüğü üzere, bu sonuç ağırlık ve mukavemet kaybı açısından da desteklenmektedir. Enzimatik ön işlem için optimum miktar 2 g/Lt seçilmiş ve denemelere bu konsantrasyon ile devam edilmiştir.

Çizelge 6.2. Enzimatik işlemlenmiş kumaşların ağırlık ve mukavemet kaybı değerleri

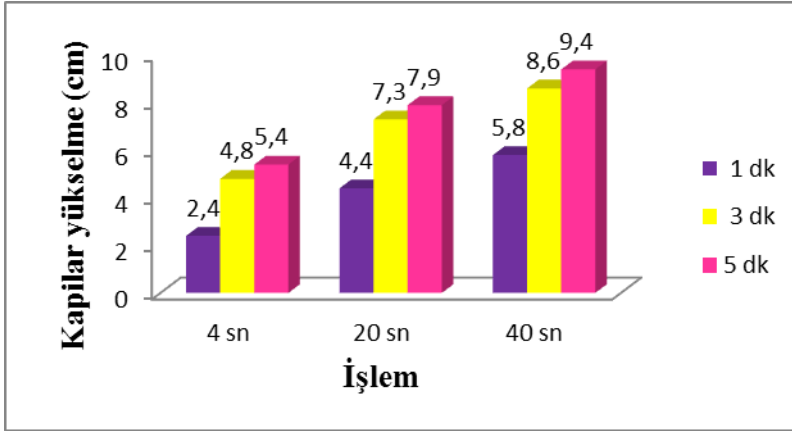
İşlem	Ağırlık Kaybı (%)	Mukavemet Kaybı (%)
Enzim (0,5 g/ L)	3.2	5.8
Enzim (1 g/L)	3.9	6.3
Enzim (2 g/L)	4.3	8.8

6.2.2. Argon plazma işlem sonuçları

Optimum plazma işlem koşulları damla emilim ve kapilar yükselme sonuçlarına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.3'de damla emilim testi, Şekil 6.13'de ise kapilar yükselme yöntemine göre plazma ile işlem gören kumaşların hidrofiliten değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.3. Plazma işlemlenmiş kumaşların hidrofiliteleri

İşlem	Hidrofilitesi (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
130 W 4sn	2,07
130 W 20 sn	1
130 W 40 sn	1



Şekil 6.13. Plazma işlemlenmiş kumaşların kapılar yükselme değerleri

Hidrofilitesi test sonuçlarından görüldüğü gibi, plazma lifin hidrofilitesini önemli derecede arttırmaktadır. Plazma işleminin aşındırıcı etkisi sayesinde lif yüzeyinde bulunan hidrofob tabakanın kısmen parçalanması, mikro çatlaklar ve oyukların oluşması, yüzeyin polaritesinin artmasına neden olmaktadır ve dolayısıyla hidrofilitesi de artmaktadır. (Karahan, 2007; Yaman, 2008)

İşlem süresinin artması ile hidrofilitesi artmaktadır. Fakat işlem süresinin 20 sn'den 40 sn'ye yükselmesiyle çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle enerji ve zaman sarfiyatı da düşünülerek denemelere 20 sn işlem parametresi ile devam edilmiştir.

6.2.3. Enzim ve argon plazma kombinasyonunun sonuçları

Optimum enzim-plazma işlem koşulları ile yapılan kombinasyonların da damla emilim ve kapılar yükselme ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 6.4'de damla

emilim testine, Çizelge 6.5’de ise kapılar yükselme yöntemine göre plazma ile işlem gören kumaşların hidrofilitate değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.4. Kombinasyon işlemleri kumaşların hidrofilitate değerleri

İşlem (Kombinasyonlar)	Hidrofilitate (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
Enzim + Argon	1
Argon + Enzim	1

Çizelge 6.5. Kombinasyon işlemi gören kumaşların kapılar yükselme değerleri

İşlem Kombinasyonlar	Kapilarite (cm)		
	1 dakika	3 dakika	5 dakika
İşlemsiz	0	0	0
Enzim + Argon	5,6	8,5	10,2
Argon + Enzim	4,8	7,1	8,4

Sonuçlardan da görüldüğü gibi, damla emilim testlerin de bir fark görülmezken, kapılar yükselmede kombinasyon sırasının değişmesiyle kapılar yükselmenin dolayısıyla hidrofilitenin arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeninin, enzimatik işlem ile pul tabakası bir miktar uzaklaştığından yün lifine plazma işlemi uygulandığında, sarf edilen enerji pul tabakasını uzaklaştırmaktan ziyade lifin yüzeyinde daha çok hidrofilye grup oluşturduğu için olduğu düşünülmektedir. Kombinasyon işlem parametreleri önce 2 g/lt enzimatik işlem ardından 130 Watt güçte 20 sn plazma işlemi olarak belirlenmiştir.

6.3. Yünlü Kumaşlarda Kitosan ve Nanokitosan Uygulamalarının Sonuçları

Ön işlem görmüş ve işlemsiz yünlü kumaşlara kitosan ve nanokitosan aplikasyonu gerçekleştirildikten sonra çeşitli açılardan bu iki kitosan formunun ve konsantrasyonun kumaşların özellikleri üzerinde yarattığı etki incelenmiştir.

6.3.1. Hidrofilite sonuçları

İşlemsiz, enzim ve/veya plazma ile modifiye edilen yünlü kumaşlara % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 konsantrasyonlarda kitosan ve nanokitosan aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. İki formun ve konsantrasyon derecesinin yün liflerinin hidrofilite değerlerinde yarattığı değişim incelenmiştir.

İşlem görmeyen yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hidrofilite değerlerindeki değişim Çizelge 6.6'da görülmektedir.

Çizelge 6.6. İşlemsiz kumaşların hidrofilite değerleri

İşlem	Hidrofilite (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
% 0.05 K	922,8
% 0.05 NK	507,4
% 0.1 K	795,9
% 0.1 NK	322,7
% 0.2 K	613,1
% 0.2 NK	193,2

Enzimatik işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hidrofilite değerlerindeki değişim Çizelge 6.7'de görülmektedir.

Çizelge 6.7. Enzimatik işlemlenmiş kumaşların hidrofilite değerleri

İşlem	Hidrofilite (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
E+% 0.05 K	452,8
E+% 0.05 NK	230,6
E+% 0.1 K	318,3
E+% 0.1 NK	107,2
E+% 0.2 K	162,5
E+% 0.2 NK	39,6

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hidrofilitte değerlerindeki değişim Çizelge 6.8’de görülmektedir.

Çizelge 6.8. Plazma işlemlili kumaşların hidrofilitte değerleri

İşlem	Hidrofilitte (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
P+% 0.05 K	17,7
P+% 0.05 NK	7,2
P+% 0.1 K	15,4
P+% 0.1 NK	4,5
P+% 0.2 K	8,9
P+% 0.2 NK	1,7

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hidrofilitte değerlerindeki değişim Çizelge 6.9’da görülmektedir.

Çizelge 6.9. Kombinasyon işlemlili kumaşların hidrofilitte değerleri

İşlem	Hidrofilitte (sn)
İşlemsiz	Hidrofob (>1800)
E+P+% 0.05 K	9,3
E+P+% 0.05 NK	2,9
E+P+% 0.1 K	7,4
E+P+% 0.1 NK	1,7
E+P+% 0.2 K	4,6
E+P+% 0.2 NK	1

Sonuçlardan da görüldüğü gibi hem kitosan hem de nanokitosan yün liflerinin hidrofilitte değerlerini geliştirmektedir. Konsantrasyon derecesinin artması ile hidrofilitte değerlerinin daha fazla geliştiği görülmektedir. Özellikle nanokitosanın kitosana göre daha etkin sonuçlar verdiği görülmektedir. Hidrofob yapıdaki yün lifi ön işlem ardından % 0.2 konsantrasyonda işlem gördüğünde tamamen hidrofil hale gelmiştir. Bunun nanopartiküllerin küçük boyutta ve yüzey

özelliklerinin farklı olmasının yanı sıra fiziksel ve kimyasal özelliklerinin üstün olmasının etkisi olduğu düşünülmektedir. (Du et al., 2009)

Ayrıca enzim ve/veya plazma ile ön işlemin kitosan ve nanokitosanın yün lifine bağlanabilirliğini arttırdığı görülmektedir. (Demir, 2007) Ön işlemler ile yün lifinin yapısı anyonikleşmiş ve katyonik biyopolimer kitosanın ve nanokitosanın life bağlanabilirliği artmıştır.

6.3.2. Renk ölçümü sonuçları

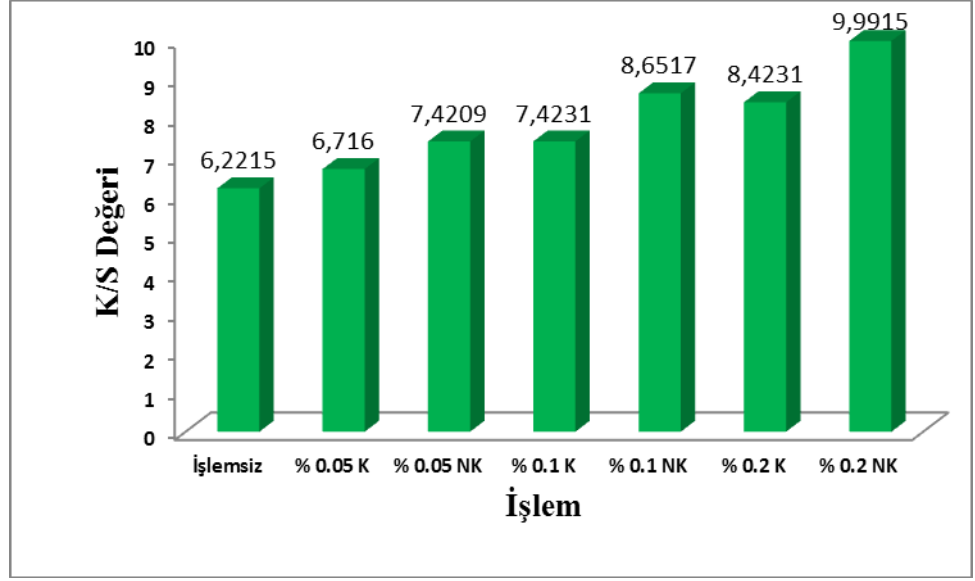
Literetür araştırmasında belirtildiği gibi, kitosan ve nanokitosanın tekstil mamüllerinin renk verimini artırmaktadır. (Wang et al., 2011; Ali et al., 2011; Suresh et al., 2012; Hebeish et al., 2013; Chattopadhyay and Inamdar; 2013) Yün liflerinde, kitosanın amin grupları ile yünün amin gruplarının sinerjik etkisiyle boyarmaddenin life bağlandığı gruplar arttığı için renk verimi artmaktadır ve buna ilişkin çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

İşlemsiz, enzim ve/veya plazma ile modifiye edilen yünlü kumaşlara % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 konsantrasyonlarda kitosan ve nanokitosan uygulaması gerçekleştirilmiştir. İki formun ve konsantrasyon derecesinin yün liflerinin asit ve yün reaktif boyarmaddeleri ile boyanabilirliği, beyazlık, sarılık ve parlaklık değerlerinde yarattığı değişim incelenmiştir.

6.3.2.1. Yün reaktif boyarmaddesi ile yapılan boyamalar

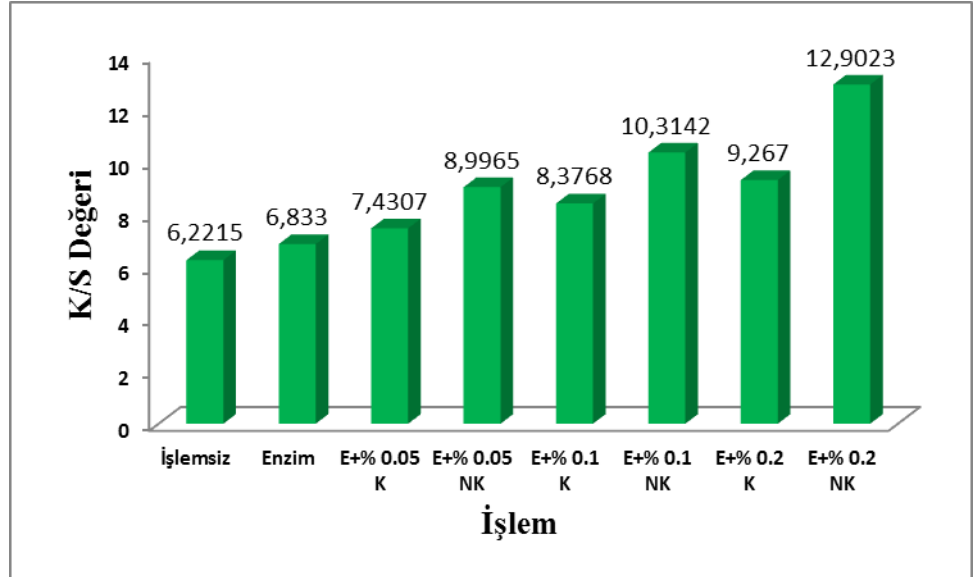
Reaktif boyarmaddeler son yıllarda yün ve poliamid lifleri için de gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Bu boyarmaddeler diğer tüm boyarmaddelerden farklı olarak, lifle kovalent bağ yapabilme özelliğine sahiptir. Sülfo grupları sayesinde yünün (+) yüklü amonyum gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanmalarının yanı sıra, yündeki amino ve tioalkol gruplarına kovalent olarak da bağlanabilmektedir. (Yurdakul ve Atav, 2006)

İşlemsiz yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan uygulamasından sonra reaktif boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.14'de görülmektedir.



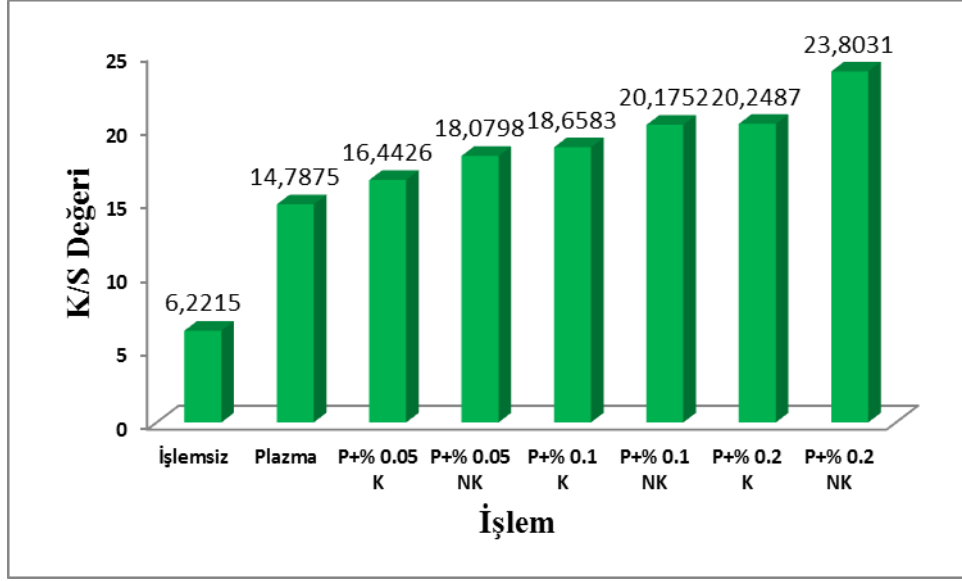
Şekil 6.14. İşlemsiz kumaşların K/S değerleri

Enzimatik işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra reaktif boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.15’de görülmektedir.



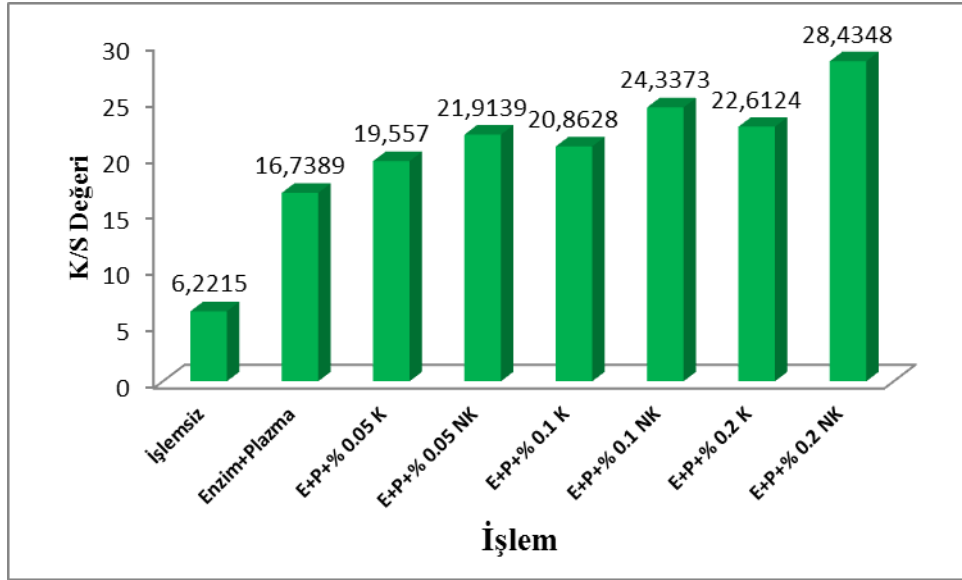
Şekil 6.15. Enzimatik işlemlili kumaşların K/S değerleri

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra reaktif boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.16’da görülmektedir.



Şekil 6.16. Plazma işlemlili kumaşların K/S değerleri

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra reaktif boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.17’de görülmektedir.



Şekil 6.17. Kombinasyon işlemlili kumaşların K/S değerleri

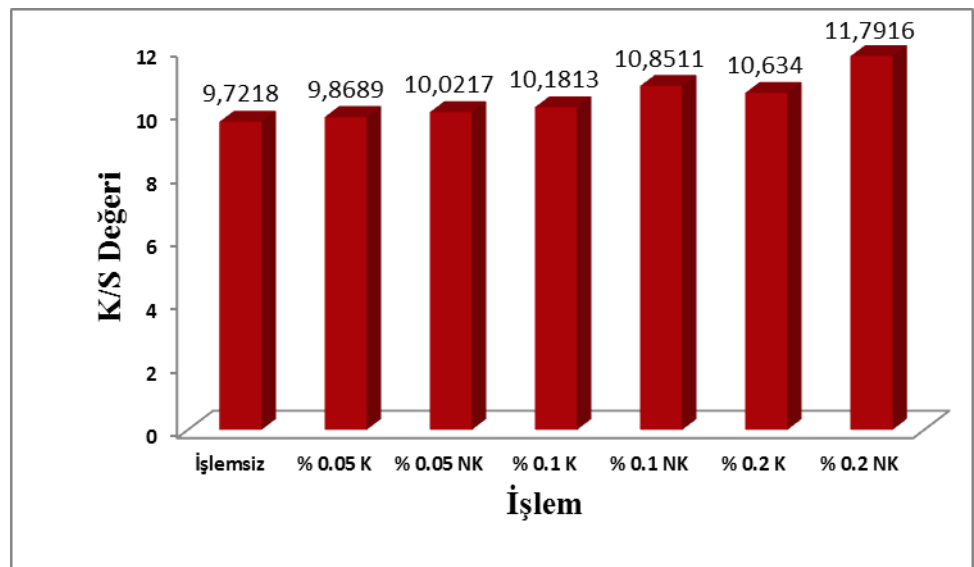
Reaktif boyamada kovalent bağlanma amin grubu üzerinden gerçekleştiğinden buna bağlı olarak renk verimi de artış göstermektedir. (Demir, 2007) Reaktif boyarmadde yapılan boyama sonuçları hem kitosan hem

nanokitosan yünün boyanabilirliğini arttırdığını göstermiştir. Kitosan ve nanokitosan konsantrasyonunun artması ile boyanabilirlikte büyük bir gelişme olmuştur. Nanokitosanın geniş yüzey alanı ve yüzey enerji sayesinde çok sayıda amino grubunu yapısında bulundurmaktadır, bu sayede boyarmadde ile nanopartikül arasındaki absorpsiyon kapasitesi artmakta ve boyanabilirliğe etkisi kitosana göre daha büyük olmaktadır. (Wang et al., 2011; Ali et al., 2011; Suresh et al., 2012; Hebeish et al., 2013; Chattopadhyay and Inamdar, 2013) Ön işlem gören ve işlemsiz kumaşlar karşılaştırıldığında, en etkin sonuçların enzim+plazma kombinasyonlarında olduğu görülmektedir.

6.3.2.2. Asit boyarmadde ile yapılan boyamalar

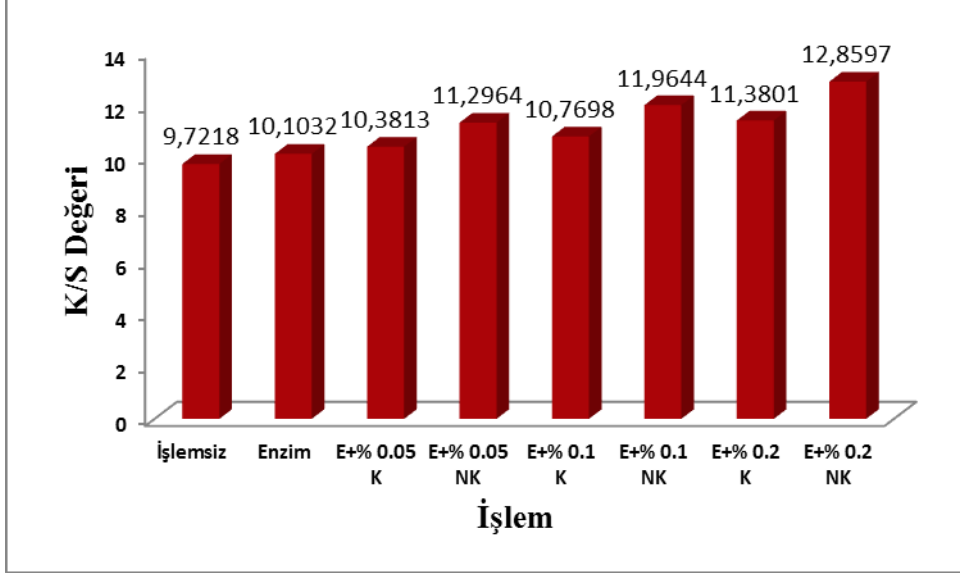
Zayıf asidik ortamda boyanan boyarmaddeler büyük moleküllü olduğundan lifler tarafından alınması ve boyanması diğer tip boyarmaddelere oranla daha zordur. (Yurdakul ve Atav, 2006) Kuvvetli asidik ortamda boyanan boyarmaddelere ile karşılaştırıldığında, amin grubu sayısındaki artışın boyamaya etkisinin daha belirgin olacağı düşünülerek zayıf asidik ortamda çalışan boyarmaddeler denenmiştir.

İşlemsiz yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra asit boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.18'de görülmektedir.



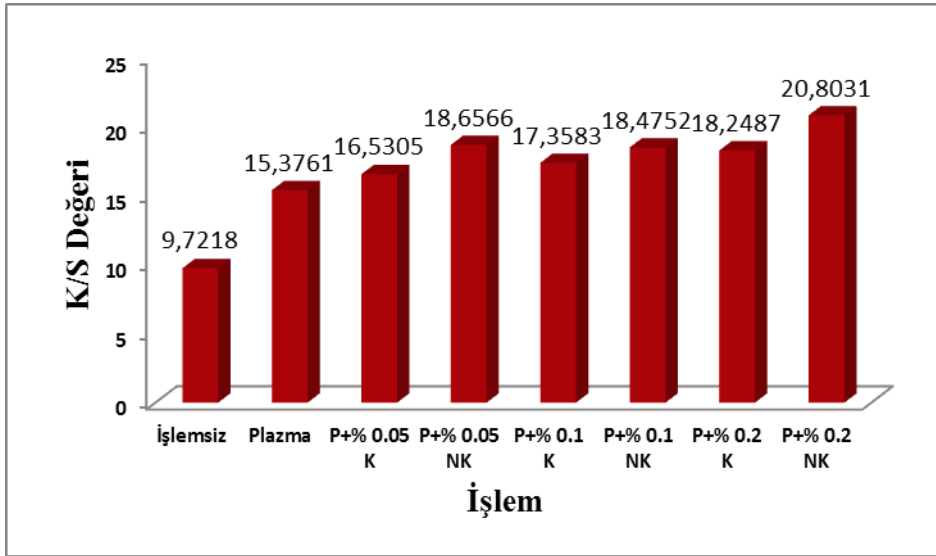
Şekil 6.18. İşlemsiz kumaşların K/S değerleri

Enzimatik işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra asit boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.19'da görülmektedir.



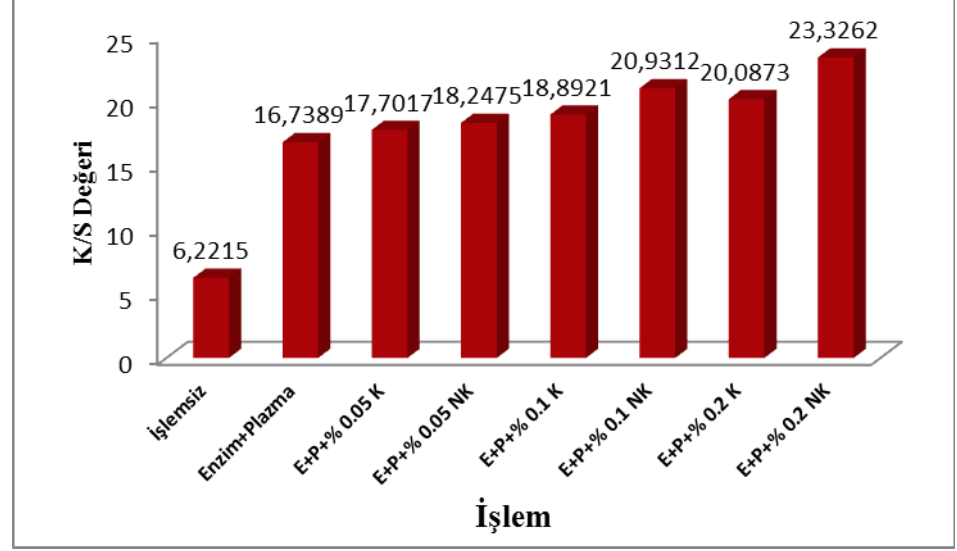
Şekil 6.19. Enzimatik işlemlili kumaşların K/S değerleri

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra asit boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.20'de görülmektedir.



Şekil 6.20. Plazma işlemlili kumaşların K/S değerleri

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra asit boyarmadde ile yapılan boyama sonuçları Şekil 6.21’de görülmektedir.



Şekil 6.21. Kombinasyon işlemli kumaşların K/S değerleri

Yün asit boyarmaddesi yapılan boyama sonuçlarından hem kitosan hem nanokitosan yünün boyanabilirliğini arttırmıştır. Kitosan ve nanokitosan konsantrasyonunun artması ile boyanabilirlikte çok büyük bir gelişme olmamıştır. Nanokitosanın geniş yüzey alanı ve yüzey enerji sayesinde çok sayıda amino grubunu yapısında bulundurmaktadır. Bu nedenle boyarmadde ile nanopartikül arasındaki absorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu sayede boyanabilirliğe etkisi kitosana göre daha fazla olmaktadır. (Wang et al., 2011; Ali et al., 2011; Suresh et al., 2012; Hebeish et al., 2013; Chattopadhyay and Inamdar, 2013) Ön işlem gören ve işlemsiz kumaşlar karşılaştırıldığında, en etkin sonuçların enzim+plazma kombinasyonlarında olduğu görülmektedir.

Düşük pH değerlerinde kitosanın amino gruplarının protonlanması ile daha çok anyonik boyarmadde ile birleşebilmektedir. (Zhang, 2007) Bu nedenle asidik ortamda gerçekleştirilen boyamalarda daha yüksek bir verim alınacağı düşünülmektedir. Reaktif ve asit boyarmaddeleri ile gerçekleştirilen boyamalar karşılaştırıldığında, reaktif boyarmaddesi ile boyamalarda daha yüksek verim elde

edilmiştir. Bunun nedenin, pH ve reaktif boyamanın kovalent bağlar üzerinden gerçekleştirilmesi olduğu düşünülmektedir.

6.3.2.3 Beyazlık, sarılık ve parlaklık derecesi sonuçları

İşlemsiz, enzim ve/veya plazma ile modifiye edilen yünlü kumaşlara % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 konsantrasyonlarda kitosan ve nanokitosan aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. İki form ve farklı konsantrasyon derecelerinde işlem gören numunelerin beyazlık, sarılık ve parlaklık değerlerinde meydana gelen etkiler araştırılmıştır.

İşlemsiz yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra beyazlık, sarılık ve parlaklık değerleri sonuçları Çizelge 6.10'da görülmektedir.

Çizelge 6.10. İşlemsiz kumaşların WI(beyazlık), YI (sarılık) ve BI (parlaklık) değerleri

İşlem	WI	YI	BI
İşlemsiz	7,19	23,29	54,85
% 0.05 K	6,74	23,08	54,62
% 0.05 NK	6,88	23,15	54,40
% 0.1 K	6,34	22,23	54,15
% 0.1 NK	6,55	22,38	52,32
% 0.2 K	5,92	23,83	54,84
% 0.2 NK	6,18	22,83	54,77

Enzimatik işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra beyazlık, sarılık ve parlaklık değerleri sonuçları Çizelge 6.11'de görülmektedir.

Çizelge 6.11. Enzimatik işlemlili kumaşların WI (beyazlık), YI (sarılık) ve BI (parlaklık) değerleri

İşlem	WI	YI	BI
İşlemsiz	7,19	23,29	54,85
Enzim	10,17	21,22	56,92
E+% 0.05 K	9,11	21,42	56,37
E+% 0.05 NK	9,41	21,36	56,27
E+% 0.1 K	8,89	21,49	56,26
E+% 0.1 NK	8,99	21,24	56,48
E+% 0.2 K	8,59	21,74	56,53
E+% 0.2 NK	8,67	21,26	55,41

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra beyazlık, sarılık ve parlaklık değerleri sonuçları Çizelge 6.12’de görülmektedir.

Çizelge 6.12. Plazma işlemlili kumaşların WI (beyazlık), YI (sarılık) ve BI (parlaklık) değerleri

İşlem	WI	YI	BI
İşlemsiz	7,19	23,29	54,85
Plazma	6,87	23,68	54,65
P+% 0.05 K	6,21	23,45	54,72
P+% 0.05 NK	6,10	23,51	54,48
P+% 0.1 K	5,64	21,78	54,41
P+% 0.1 NK	5,82	22,03	54,73
P+% 0.2 K	4,89	24,16	48,06
P+% 0.2 NK	5,33	21,73	54,79

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra beyazlık, sarılık ve parlaklık değerleri sonuçları Çizelge 6.13’de görülmektedir.

Çizelge 6.13. Kombinasyon işlemleri kumaşların WI (beyazlık), YI (sarılık) ve BI (parlaklık) değerleri

İşlem	WI	YI	BI
İşlemsiz	7,19	23,29	54,85
Enzim+Plazma	7,26	21,39	55,82
E+P+% 0.05 K	6,33	22,51	55,77
E+P+% 0.05 NK	6,43	22,6	56,02
E+P+% 0.1 K	6,07	21,54	55,29
E+P+% 0.1 NK	6,11	21,31	55,76
E+P+% 0.2 K	5,68	22,81	53,67
E+P+% 0.2 NK	5,91	22,67	55,5

Sonuçlardan da görüldüğü gibi kitosan ve nanokitosan aplikasyonu ile beyazlık değerlerinde düşüş, sarılık ve parlaklık değerlerinde artış olmakla birlikte değişimin çok fazla olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, düşük konsantrasyon derecelerinde çalışmaktan dolayı olduğu düşünülmektedir.

6.3.3. Haslık sonuçları

Boyamanın etkinliğini belirlemek amacıyla numunelerin yıkama, sürtme ve ışık haslıkları değerlendirilmiştir.

6.3.3.1. Yün reaktif boyarmaddesi boyamalarının haslık sonuçları

Çizelge 6.14. Reaktif boyarmaddeye ilişkin yıkama haslığı değerleri

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4-5	5	5	4-5
Enzim	5	5	5	4-5	5	5	4-5
Plazma	5	5	5	4-5	5	5	4-5
Enzim+Plazma	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.1 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+0.1 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.1 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.1K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
P+0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+P+0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	5
E+0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5
P+0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+P+0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 6.15. Reaktif boyarmaddeye ilişkin sürtme ve ışık haslığı değerleri

İşlem	Sürtme Haslığı		Işık Haslığı
	Kuru	Yaş	
İşlemsiz	5	4-5	6
Enzim	5	4-5	6
Plazma	5	4-5	6
Enzim+Plazma	5	4-5	6
0.05 K	5	4-5	6
E+0.05 K	5	4-5	6
P+0.05 K	5	4-5	6
E+P+0.05 K	5	4-5	6
0.05 NK	5	4-5	6
E+0.05 K	5	4-5	6
P+0.05 K	5	4-5	6
E+P+0.05 K	5	4-5	6
0.1 K	5	4-5	6
E+0.1 K	5	4-5	6
P+0.1 K	5	4-5	6
E+P+0.1 K	5	4-5	6
0.1 NK	5	4-5	6-7
E+0.1 NK	5	4-5	6-7
P+0.1 NK	5	4-5	6-7
E+P+0.1 NK	5	4-5	6-7
0.2 K	5	4-5	6
E+0.2 K	5	4-5	6
P+0.2 K	5	4-5	6
E+P+0.2 K	5	4-5	6
0.2 NK	5	4-5	6-7
E+0.2 NK	5	4-5	6-7
P+0.2 NK	5	4-5	6-7
E+P+0.2 NK	5	4-5	6-7

6.3.3.2. Asit boyarmaddesi boyamalarının haslık sonuçları

Çizelge 6.16. Asit boyarmaddeye ilişkin yıkama haslığı değerleri

İşlem	Renk Değişimi	Akma					
		Asetat	Co	PA	PES	PAC	Wo
İşlemsiz	5	5	5	4-5	5	5	4-5
Enzim	5	5	5	4-5	5	5	4-5
Plazma	5	5	5	4-5	5	5	4-5
Enzim+Plazma	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.05 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.05 NK	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.1 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+0.1 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.1 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.1K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
P+0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+P+0.1 NK	5	5	5	5	5	5	5
0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	5
E+0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
P+0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
E+P+0.2 K	5	5	5	4-5	5	5	4-5
0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5
P+0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5
E+P+0.2 NK	5	5	5	5	5	5	5

Çizelge 6.17. Asit boyarmaddeye ilişkin sürtme ve ışık haslığı değerleri

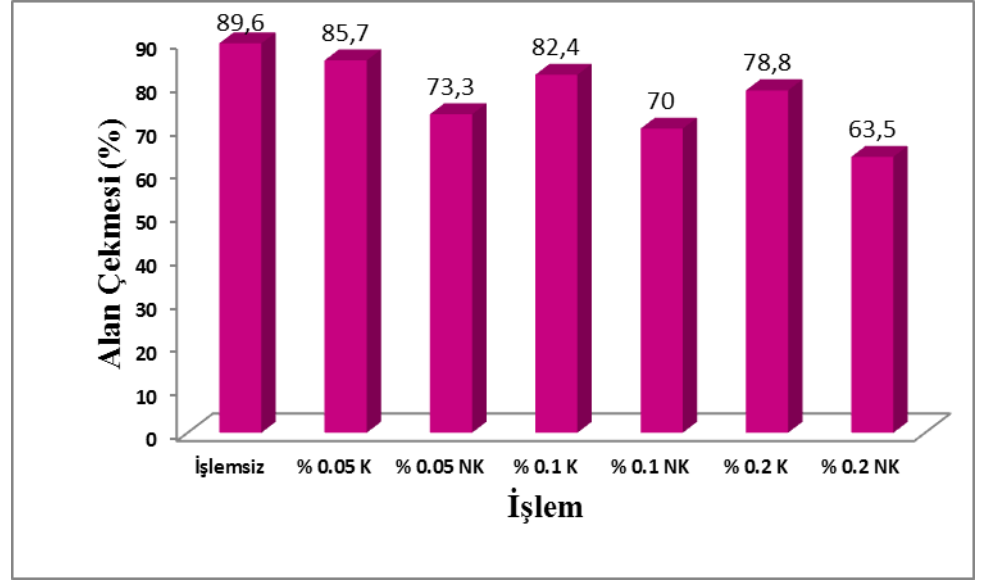
İşlem	Sürtme Haslığı		Işık Haslığı
	Kuru	Yaş	
İşlemsiz	5	4-5	6
Enzim	5	4-5	6
Plazma	5	4-5	6
Enzim+Plazma	5	4-5	6
0.05 K	5	4-5	6
E+0.05 K	5	4-5	6
P+0.05 K	5	4-5	6
E+P+0.05 K	5	4-5	6
0.05 NK	5	4-5	6
E+0.05 K	5	4-5	6
P+0.05 K	5	4-5	6
E+P+0.05 K	5	4-5	6
0.1 K	5	4-5	6
E+0.1 K	5	4-5	6
P+0.1 K	5	4-5	6
E+P+0.1 K	5	4-5	6
0.1 NK	5	4-5	6-7
E+0.1 NK	5	4-5	6-7
P+0.1 NK	5	4-5	6-7
E+P+0.1 NK	5	4-5	6-7
0.2 K	5	4-5	6
E+0.2 K	5	4-5	6
P+0.2 K	5	4-5	6
E+P+0.2 K	5	4-5	6
0.2 NK	5	4-5	6-7
E+0.2 NK	5	4-5	6-7
P+0.2 NK	5	4-5	6-7
E+P+0.2 NK	5	4-5	6-7

6.3.4. Boyut değişimi sonuçları

Kitosanın yünün boyut değişimine etkisine ilişkin çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen nanokitosanın boyut değişimine etkisine ilişkin sadece bir çalışma bulunmaktadır. Ön işlem ardından nanokitosan aplikasyonun boyut değişime etkisine bir çalışma ise daha önce yapılmamıştır. Bu açıdan, kitosan ve nanokitosan aplikasyonu öncesinde yapılan enzim ve/veya plazma işlemleriyle homojen ve etkin bir aplikasyon elde edilmeye çalışılmıştır. İşlemsiz, enzim

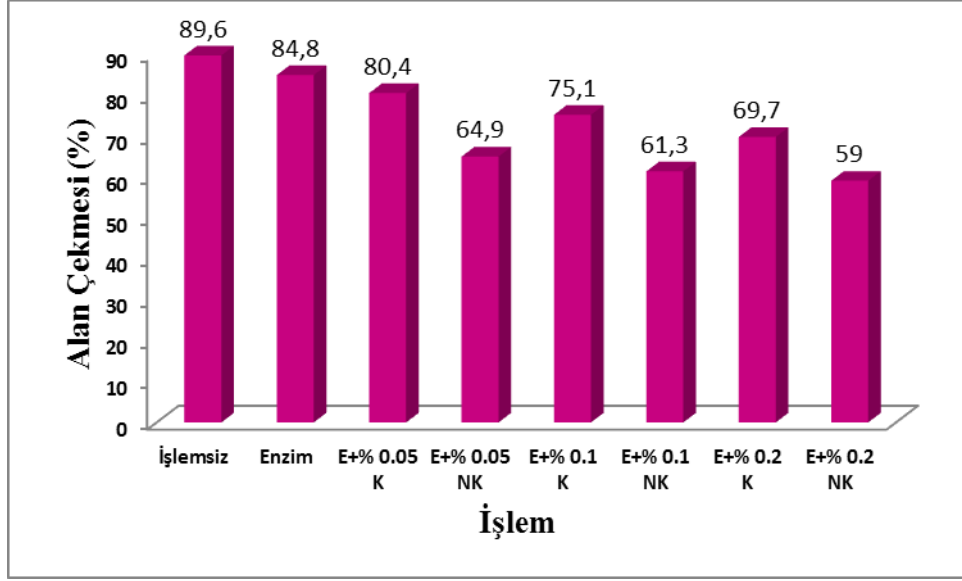
ve/veya plazma ile modifiye edilen ynl kumaşlara % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 konsantrasyonlarda kitosan ve nanokitosan aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. İki formun ve konsantrasyon derecesinin yn liflerinin boyut değişiminde yarattığı değişim incelenmiştir.

İşlemsiz ynl kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra boyut değişimi sonuçları Şekil 6.22’de görülmektedir.



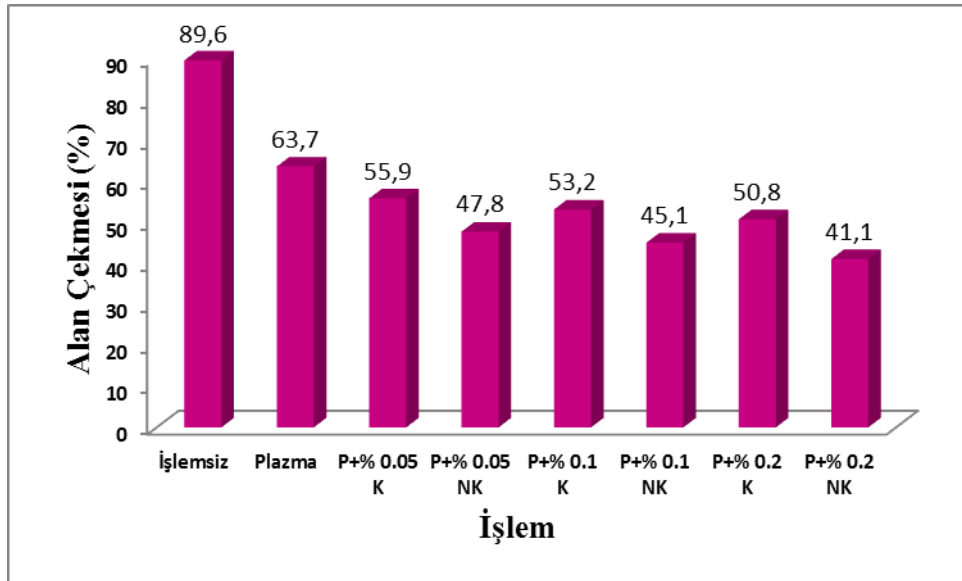
Şekil 6.22. İşlemsiz kumaşların alan çekmesi değerleri

Enzimatik işlem gören ynl kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra boyut değişimi sonuçları Şekil 6.23’de görülmektedir.



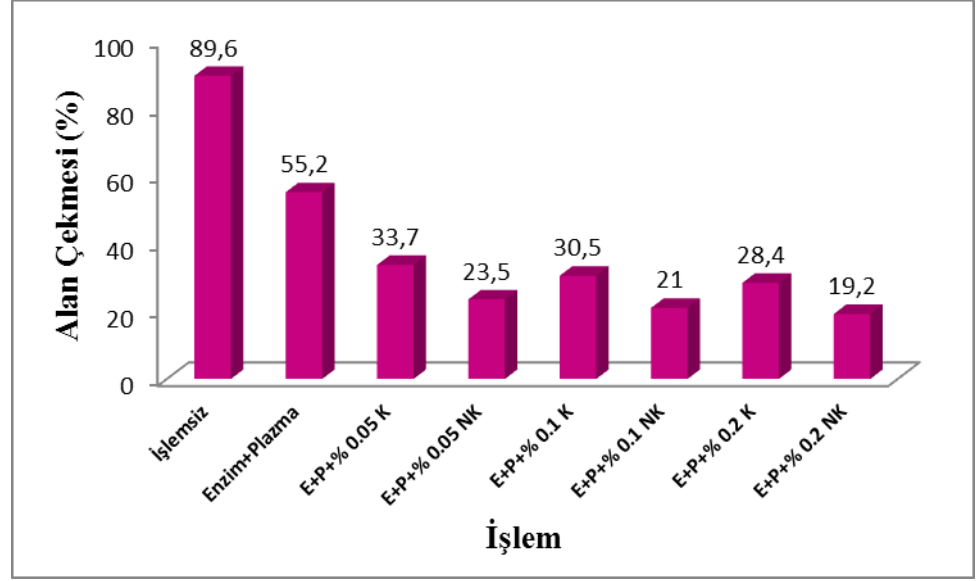
Şekil 6.23. Enzimatik işlemlenmiş kumaşların alan çekmesi değerleri

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan uygulamasından sonra boyut değişimi sonuçları Şekil 6.24'de görülmektedir.



Çizelge 6.24. Plazma işlemlenmiş kumaşların alan çekmesi değerleri

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan uygulamasından sonra boyut değişimi sonuçları Şekil 6.25'de görülmektedir.



Şekil 6.25. Kombinasyon işlemlili kumaşların alan çekmesi değerleri

Alan çekmesi sonuçlarından hem kitosan hem nanokitosan yünün çekmezlik değerlerini arttırmıştır. Kitosan ve nanokitosan konsantrasyonunun artması ile büyük bir gelişme olmuştur. İşlemsiz bir kumaş işlem gören kumaşa göre hem çözgü hem de atkı yönünde daha fazla çekme eğilimi göstermektedir. İşlem görmüş bir lifin yüzeyi kitosan ile membran tabakası şeklinde kaplanmış olmaktadır. (Liu, 1997). Kitosan kalın bir film olarak yün lifini kaplamasına rağmen kitosandan ziyade nanokitosanın çekmezlik özelliği kazandırması daha iyidir. (Yang et al., 2010) Bunun nanokitosanın geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir.

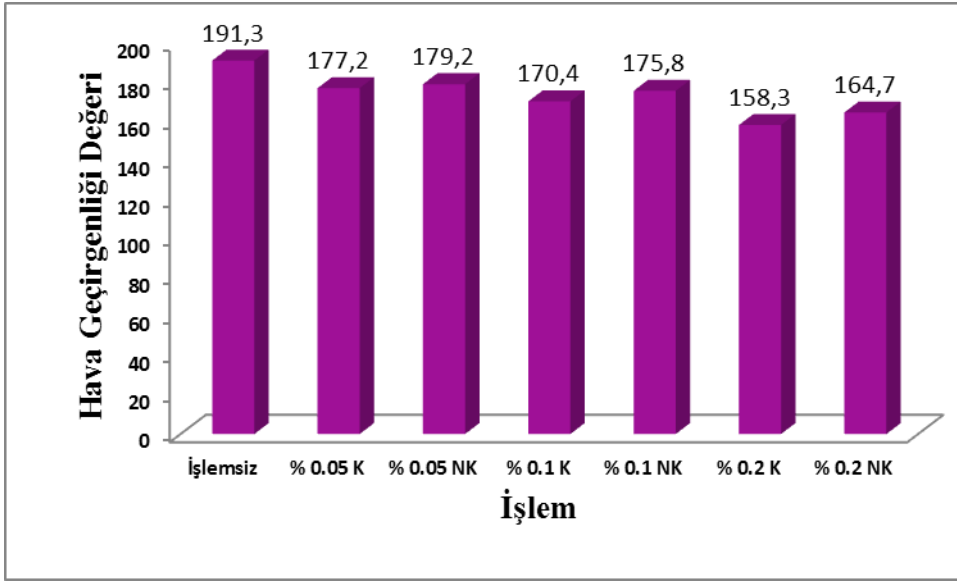
Ön işlem gören ve işlemsiz kumaşlar karşılaştırıldığında, plazma ve enzim+plazma kombinasyonlarında en etkin sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Plazma işlemi sonunda yün liflerinin yüzeyinde yeni hidrofil gruplar olduğundan yüzeydeki hidrofob tabakanın kısmen uzaklaştığından yüzeydeki pulcukların plazmanın aşındırıcı etkisi ile eskisine kıyasla daha yuvarlak bir hal almakta ve keçeleşme azalmaktadır. Kombinasyonlarda ise daha düzgün bir yüzeye sahip olan yünün pul tabakası plazma etkisiyle daha fazla aşındırılma etkisi yaratılmakta ve bu kumaşlarda keçeleşme azalmaktadır. Bu nedenle etkin ön işlemlerden sonra kitosan ve nanokitosan uygulaması gerçekleştirildiğinde, bu kumaşlarda keçeleşme daha fazla azalmaktadır.

6.3.5. Hava geçirgenliği sonuçları

Hava geçirgenliği, havanın lif, iplik ve kumaş yapısı içerisinde geçebilme yeteneğini tanımlamaktadır. Aynı zamanda vücut ve giysi arasında kalan havanın dışarı iletilmesi ile de ilgili bir kavramdır. Bu özellik lif, iplik ve kumaş yapısına bağlıdır. (Karahan, 2007)

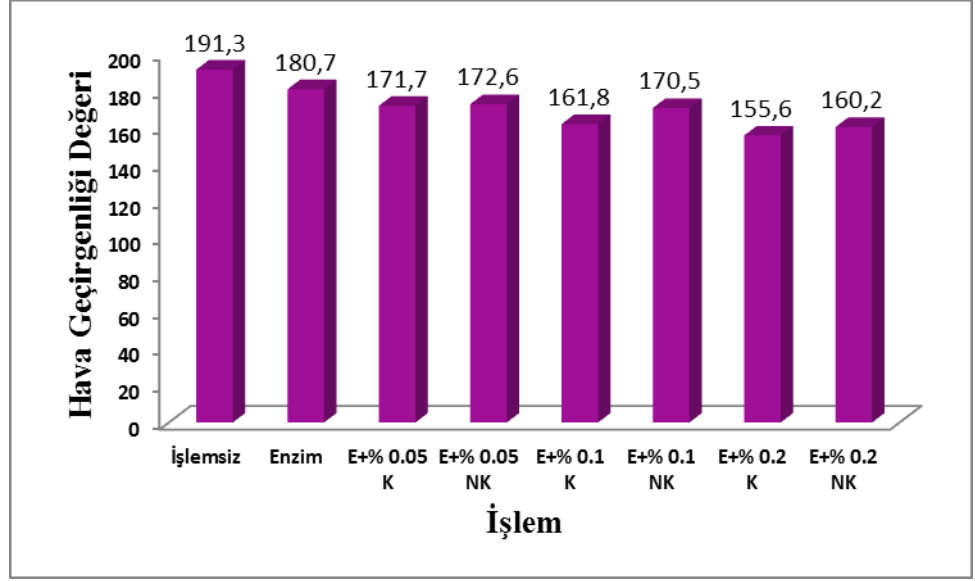
İşlemsiz, enzim ve/veya plazma ile modifiye edilen yünlü kumaşlara % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 konsantrasyonlarda kitosan ve nanokitosan aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. İki formun, konsantrasyon derecesinin ve ön işlem etkilerinin yün liflerinin hava geçirgenliğinde yarattığı değişim incelenmiştir.

İşlemsiz yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hava geçirgenliği sonuçları Şekil 6.26'da görölmektedir.



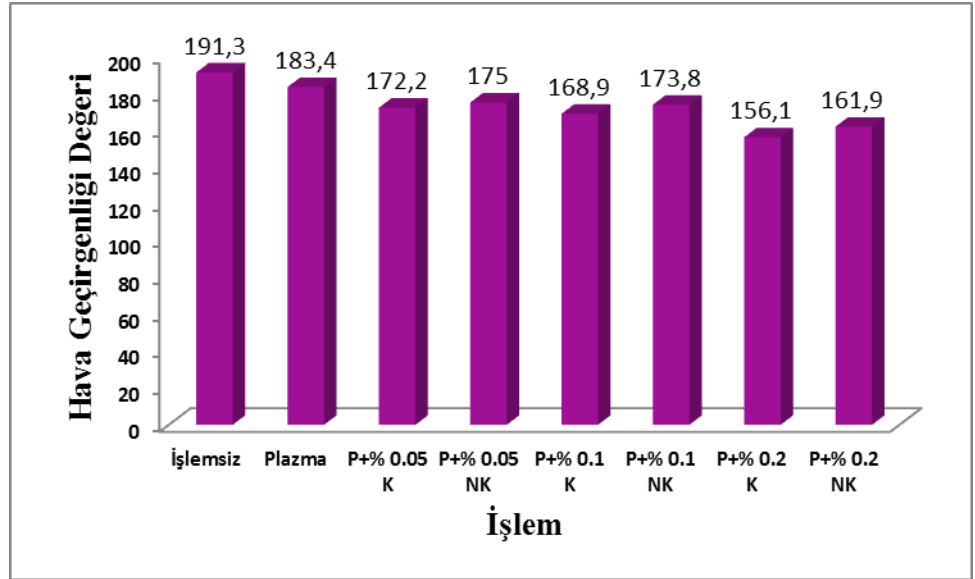
Şekil 6.26. İşlemsiz kumaşların hava geçirgenliği değerleri

Enzimatik işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hava geçirgenliği sonuçları Şekil 6.27'de görölmektedir.



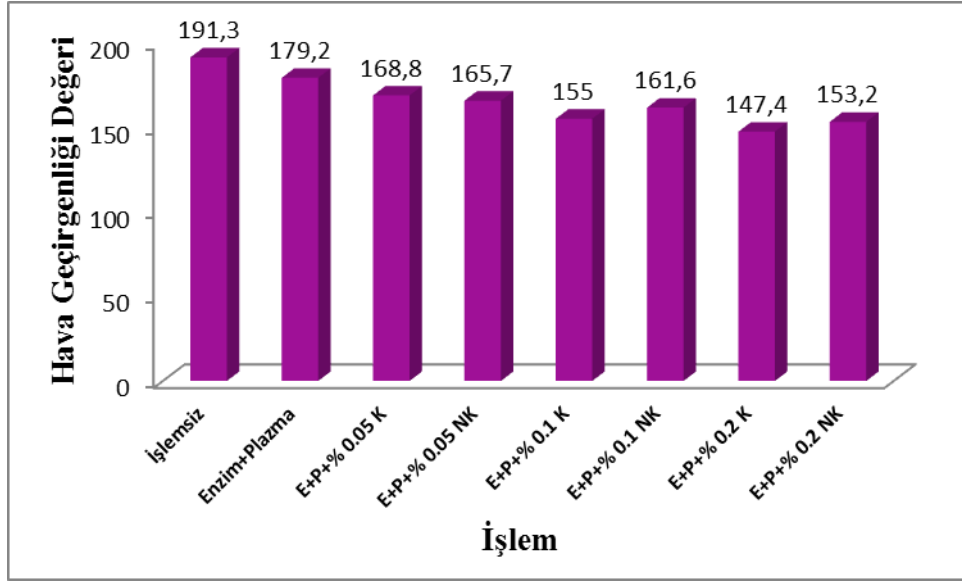
Şekil 6.27. Enzimatik işlemlenmiş kumaşların hava geçirgenliği değerleri

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hava geçirgenliği sonuçları Şekil 6.28’de görülmektedir.



Şekil 6.28. Plazma işlemlenmiş kumaşların hava geçirgenliği değerleri

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra hava geçirgenliği sonuçları Şekil 6.29’da görülmektedir.



Şekil 6.29. Kombinasyon işlemlili kumaşların hava geçirgenliği değerleri

Hava geçirgenliği sonuçlarından hem kitosan hem nanokitosan yünün hava geçirgenliğini azalttığı görülmüştür. Kitosan ve nanokitosan konsantrasyonunun artması ile daha büyük bir azalma meydana gelmiştir. Özellikle kitosan ile işlem gören numuneler de bu düşüşün daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin, kitosanın nanokitosana göre lifin yüzeyini daha kalın bir tabaka ile kaplamış olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Plazma işlemi gören kumaşların izolasyon özelliği işlem görmeyen kumaşa kıyasla daha yüksektir. Atmosferik plazma işlemi ile yüzeyde aşınma meydana gelmekte, pürüzlülük ve kumaş yapısında tutulan hava miktarı artmaktadır. Yapıda tutulan hava, iyi bir izolasyon ortamı oluşturmakta ve ısı kaybını önlemektedir. (Karahana, 2007) Plazma işlemi sonunda, lifin hava tutma kapasitesi artmakta ve hava geçirgenlik değerleri azalmaktadır. Enzimatik işlem yün liflerinde ise hava geçirgenliğini düşürmektedir. Fakat düzgün bir yüzey olan enzim işlemlili yüzeye plazma uygulandığında plazma bu yüzeyde daha fazla aşındırma etkisi uygulamaktadır. Plazma, enzim işlemlili yüzeyde daha fazla kılcal boşluk oluşturmakta ve bu durum kılcal boşluklarda tutulan hava miktarını bu kumaşlarda arttırmaktadır. Bu yüzden enzim+plazma kombinasyonunun ardından hava geçirgenliği değeri en düşük değerlere sahip olmaktadır. Kitosan ve

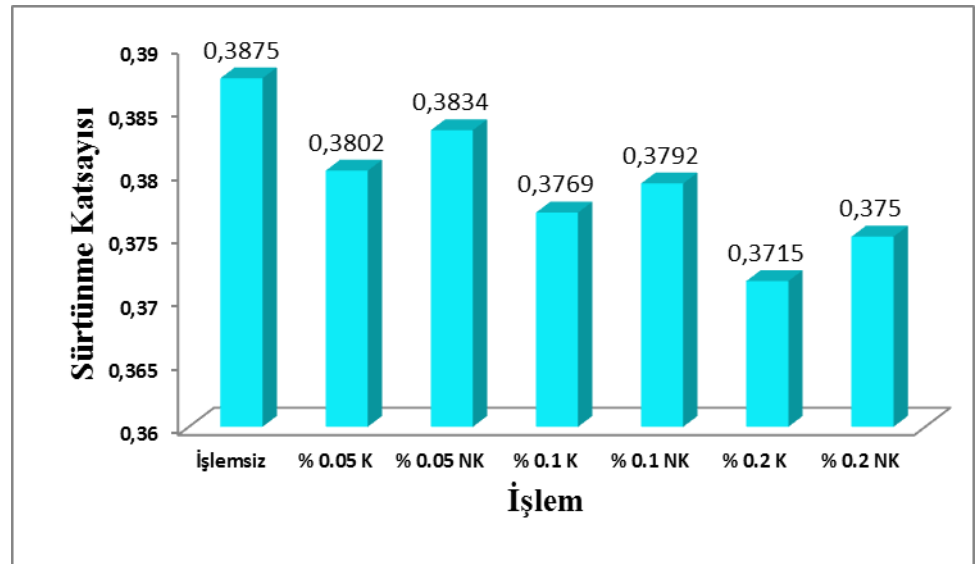
nanokitosan uygulaması, bütün ön işlemlerden sonra hava geçirgenliği değerlerini daha fazla düşmüştür ve yünün hava tutma kapasitesini geliştirmiştir.

6.3.6. Sürtünme katsayısı sonuçları

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

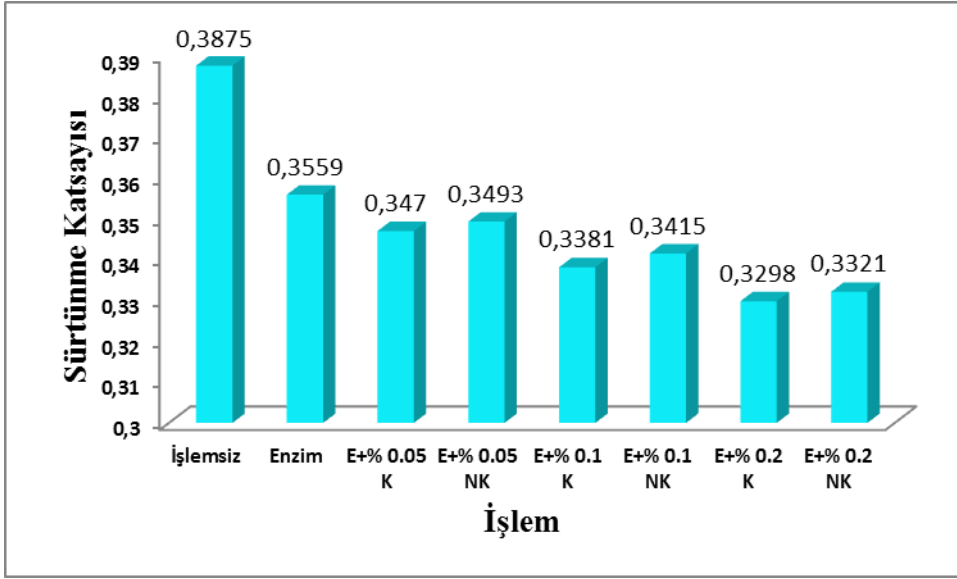
İşlemsiz, enzim ve/veya plazma ile modifiye edilen yünlü kumaşlara % 0.05, % 0.1 ve % 0.2 konsantrasyonlarda kitosan ve nanokitosan uygulaması gerçekleştirilmiştir. İki formun, konsantrasyon derecesinin ve ön işlem etkilerinin yün liflerinin sürtünme katsayısında yarattığı değişim incelenmiştir.

İşlemsiz yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan uygulamasından sonra sürtünme katsayısı sonuçları Şekil 6.30'da görülmektedir.



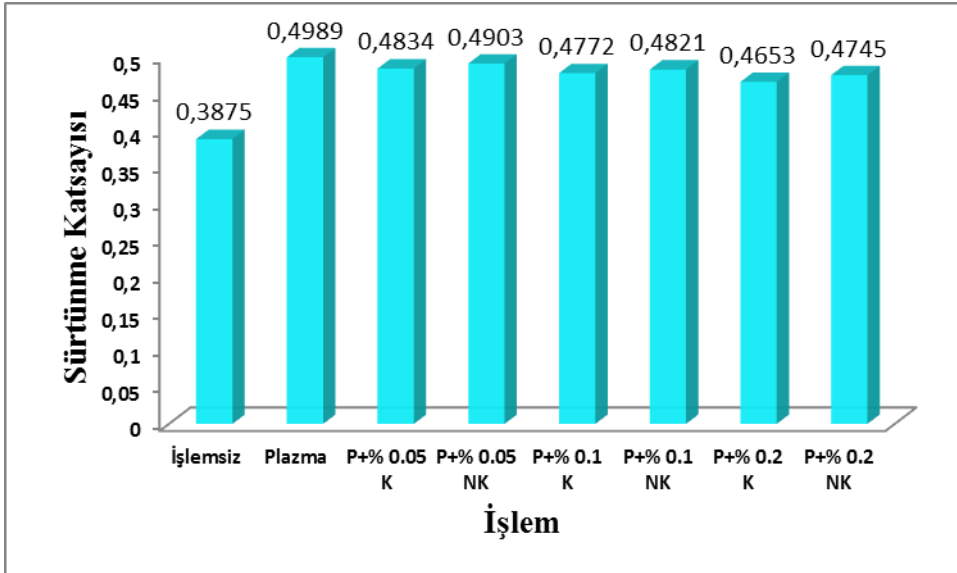
Şekil 6.30. İşlemsiz kumaşların sürtünme katsayısı değerleri

Enzimatik işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra sürtünme katsayısı sonuçları Şekil 6.31’de görülmektedir.



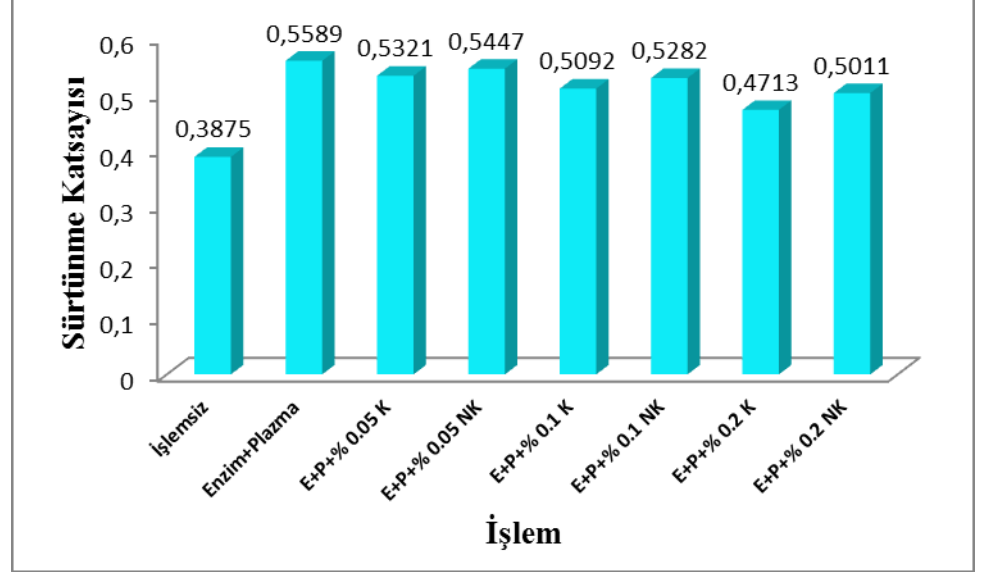
Şekil 6.31. Enzimatik işlemlili kumaşların sürtünme katsayısı değerleri

Plazma ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra sürtünme katsayısı sonuçları Şekil 6.32’de görülmektedir.



Şekil 6.32. Plazma işlemlili kumaşların sürtünme katsayısı değerleri

Enzim-plazma kombinasyonu ile işlem gören yünlü kumaşların kitosan ve nanokitosan aplikasyonundan sonra sürtünme katsayısı sonuçları Şekil 6.33'de görülmektedir.



Şekil 6.33. Kombinasyon işlemleri kumaşların sürtünme katsayısı değerleri

Sürtünme katsayısı sonuçlarından hem kitosan hem nanokitosanın lifin yüzeyini düzgün şekilde kapladığını görülmektedir. Buna bağlı olarak sürtünme katsayısında düşüş meydana gelmiştir. (Raghunathan and Subramaniam, 2006; Zhigang, 2007) Kitosan ve nanokitosan konsantrasyonunun artmasıyla sürtünme katsayısında düşüş artmaktadır. Özellikle kitosan ile işlem gören numuneler de bu düşüşün daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin, nanokitosanın kitosana göre lifin yüzeyini daha ince ve düzgün bir şekilde kaplamış olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Ön işlem etkisine bakıldığında, ham kumaş yüzeyinde pul tabakası enzimatik işlem ile aşındırılmıştır ve düzgün bir yüzey haline gelen yün lifinin sürtme katsayısı düşmüştür. Plazma işlemi ile yüzeyde mikro oyuklar ve çukurlar arttığı için yüzey pürüzlülüğü artmakta buna bağlı olarak sürtme katsayısında artmaktadır. Düzgün bir yüzey olan enzim işlemleri yüzeye plazma uygulandığında plazma bu yüzeyde daha fazla pürüzlülük etkisi yaratmaktadır. Ön işlemler

ardından yapılan kitosan ve nanokitosan uygulamaları ise sürtünme katsayısında azalma meydana getirmiştir.

6.3.7. *Kopma mukavemeti sonuçları*

Kitosan ve nanokitosan kaplamaların yün liflerinin yüzeyinde meydana getirdiği fiziksel değişimi karşılaştırabilmek için numunelerin kopma mukavemeti değerleri ölçülmüştür.

Çizelge 6.18 Kitosan ve nanokitosan işlemlili kumaşların kopma mukavemeti değerleri

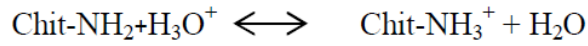
İşlem	Kopma Mukavemeti (N)	
	Atkı Yönü	Çözümlü Yönü
İşlemsiz	457,60	572,13
Enzim	438,23	553,27
Plazma	444,12	569,67
Enzim+Plazma	416,30	531,08
0.05 K	460,81	577,29
E+0.05 K	438,15	555,01
P+0.05 K	446,20	571,31
E+P+0.05 K	419,15	533,98
0.05 NK	463,34	583,44
E+0.05 NK	442,59	558,11
P+0.05 NK	449,23	574,33
E+P+0.05 NK	421,19	536,72
0.1 K	468,12	581,67
E+0.1 K	441,08	557,22
P+0.1 K	449,23	573,65
E+P+0.1 K	421,45	535,92
0.1 NK	479,97	599,10
E+0.1 NK	448,60	562,38
P+0.1 NK	457,89	578,14
E+P+0.1 NK	430,54	540,77
0.2 K	482,25	593,76
E+0.2 K	445,54	560,28
P+0.2 K	453,80	576,03
E+P+0.2 K	426,14	539,22
0.2 NK	504,58	621,41
E+0.2 NK	449,18	570,04
P+0.2 NK	461,19	586,61
E+P+0.2 NK	436,24	549,69

Sonuçlardan görüldüğü gibi kitosan ve nanokitosan yün lifinin kopma mukavemetini arttırmaktadır. Hem kitosan hemde nanokitosan lif yüzeyini bir film tabaka halinde kaplamaktadır. Özellikle nanokitosan lifin iç bölgelerine daha çok girebildiğinden mukavemet üzerinde daha etkilidir. Konsantrasyonun artışı ile mukavemet değerleri artış göstermektedir. Nanokitosanın bu etkisi pamuk, poliester ve viskoz liflerinde de görülmektedir. (Villingiri et al., 2013)

Ön işlemlerde ise özellikle enzimatik işlem kumaşların mukavemet değerlerini plazma işlemine göre daha fazla düşürmüştür. Ön işlemlerle düşen mukavemet kitosan ve nanokitosan uygulaması sonrası gelişmiştir. Mukavemet değerlerine bakıldığında, sınır değerler içinde yer aldığı görülmektedir.

6.3.8. Antimikrobiyal aktivite sonuçları

Kitosan kendine özgü polikasyonik özelliğinden dolayı, antibakteriyel aktivite için aktif madde olarak kullanılmaktadır. Kitosan, genellikle yüksek pH'ta düşük çözünürlüğünden dolayı, sadece asidik ortamda antibakteriyel özelliğini göstermektedir. Asidik ortamda kitosanın NH₂ grupları, asit protonunu alarak -NH₃⁺ gruplarına dönüşmektedir. (Demir, 2007; Arık, 2013)



Bilindiği gibi gümüş iyonunun antimikrobiyal aktivitesine ilişkin birçok mekanizma öne sürülmektedir. Kısaca özetlenecek olursa; gümüş mikroorganizmalara üç farklı yolla zarar verebilmektedir. Bunlar; hücre duvarının modifiye edilmesi, DNA ve RNA fonksiyonlarının engellenmesi ve protein mekanizmasının bozulması şeklindedir. Bu üç farklı mekanizma, efektif mikroorganizma kontrolü ve bakteriyel direnç riskinin çok düşük olması gibi avantajları beraberinde getirmektedir. (Bozaci, 2013)

Kitosan yüksek konsantrasyon da tekstil malzemelerine antimikrobiyal etkinlik kazandırmakta fakat tek başına özellikle bandaj, sargı bezi gibi medikal tekstillerde yavaş salım özelliği gösterememektedir. Gümüş de çok iyi bilinen bir antimikrobiyal madde olmasına karşın gümüş nano partiküllerinin düşük yüzey

yoğunluğu nedeniyle tekstil yüzeylerine antimikrobiyal etkinlik kazandırması konusunda problemler vardır. (Ali et al., 2011) Tez çalışması kapsamında, bu iki antimikrobiyal maddeden en iyi şekilde yararlanmak için nanokitosan partiküllerine gümüş iyonları yüklenmiştir.

% 0.05 ve % 0.2 olmak üzere iki 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 (*Escherichia Coli* (ATCC 8437)) ve (*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 435)) bakterileri kullanılmıştır.

Çizelge 6.19. Antibakteriyel aktivite sonuçları (% Azalma)

İşlem	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>K. Pneu.</i>
İşlemsiz	-	-	-
% 0.05 K	35,20	51,54	10,89
% 0.05 NK	43,74	72,46	22,13
% 0.5 Ag-NK	59,16	79,29	34,38
% 0.2 K	63,15	85,83	33,73
% 0.2 NK	94,86	89,56	51,16
% 0.2 Ag-NK	96,38	97,66	66,62
E+P+ %0.05 K	58,88	79,35	19,93
E+P+%0.05 NK	77,45	88,27	34,92
E+P+%0.05 Ag-NK	84,82	91,33	48,43
E+P+%0.2 K	80,64	89,21	48,54
E+P+%0.2 NK	90,35	99,98	68,62
E+P+%0.2 Ag-NK	99,27	99,99	84,24

Kitosan, gram negatif bakterilere gram pozitif bakterilerden daha fazla bağlanmıştır. Gram negatif bakterilerin hücre duvarı daha hidrofil yapıda olduğu tespit edilmiştir. Gram negatif bakterilerin hücre zarı çok daha fazla negatif yüklü tür bulundurduğu için, gram pozitif bakterilere kıyasla daha fazla miktarda kitosanı bünyesine bağlayacağından antibakteriyel etkinlik çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. (Demir, 2007)

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

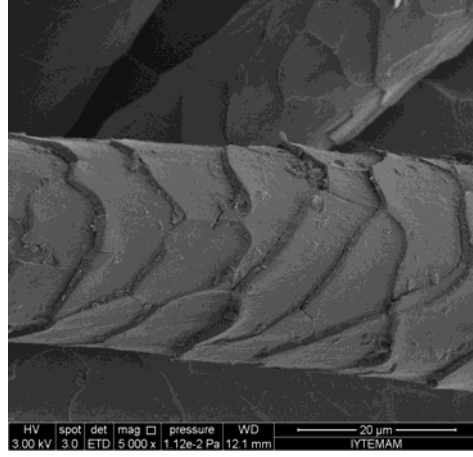
Gümüş yüklü nanokitosan ile işlem gören yün liflerinde gümüş iyonları ve kitosan nanopartikülerinin sinerjik etkisi ile antimikrobiyal aktivitede büyük oranda gelişme görülmüştür. Normal kitosana kıyasla sağlanan bu etkinin nanokitosanın küçük boyutu ve geniş yüzey alanı sayesinde olduğu düşünülmektedir.

Nanokitosan+gümüş kombinasyonunda, kitosan stabilize edici madde görevi görerek, gümüş iyonlarının okside olmasını engellemiştir. Yün lifinin yüzeyinde çapraz bağlayıcı madde gereksiz etkin bir bağlanmanın bu şekilde sağlandığı düşünülmektedir. Gümüş iyonlarının zaman içerisinde salınım yaparak etkin bir antimikrobiyal göstermesi kitosan nanopartikülleri ile sağlanmıştır.

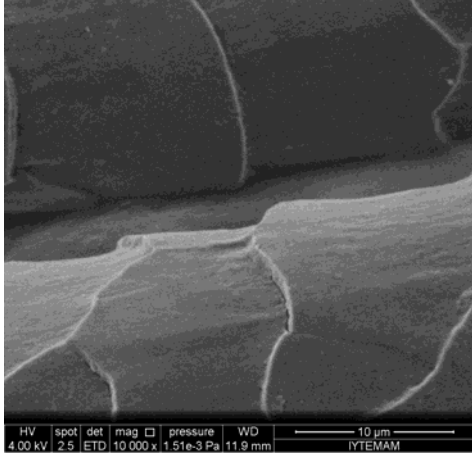
Ön işlem gören kumaşların antimikrobiyal aktivitesinin ise işlemsiz kumaşlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. Ön işlemlerin kitosan, nanokitosan ve nano gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin yün liflerine bağlanabilirliğini arttırdığından en etkin sonuçlar bu kumaşlarda elde edilmiştir. Genel olarak;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

6.3.9. SEM analizi sonuçları

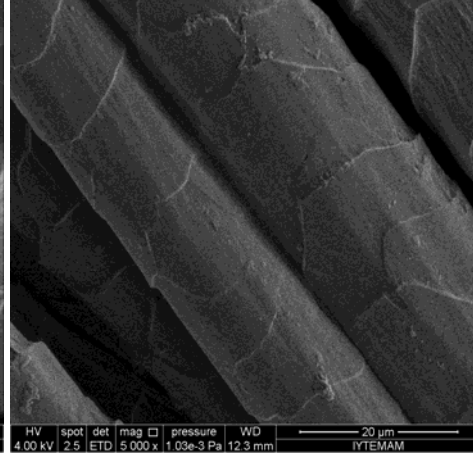
Kitosan ve nanokitosan aplikasyonunu arttırmak için yapılan enzim ve/veya plazma işleminin ve aplikasyonların yün lifinin yüzeyinde meydana getirdiği modifikasyonu SEM fotoğrafları ile gözlemlenmiştir.



6.34. İşlemsiz yün lifi

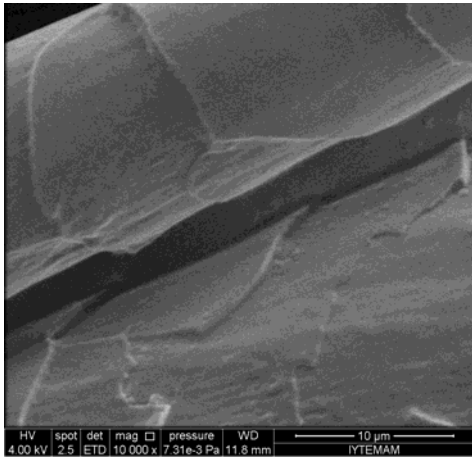


a

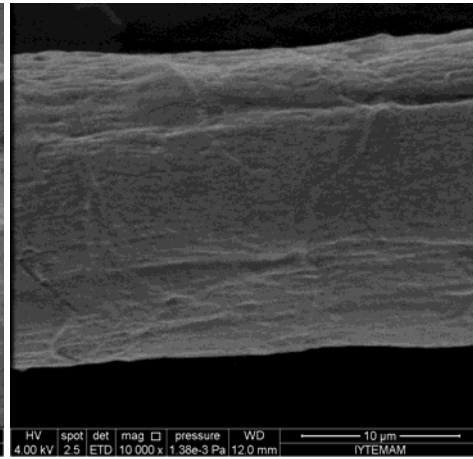


b

6.35. Kitosan ve nanokitosan uygulanan yün lifleri a) Kitosan b) Nanokitosan



c



d

6.36. Enzim+plazma sonrası kitosan ve nanokitosan uygulanan yün lifleri

c) Kitosan d) Nanokitosan

SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi, işlemsiz yün lifine kitosan ve nanokitosan aplikasyonu sonucu pul tabasında bir miktar maskelenme olmuştur. Böylece life herhangi bir mekaniki zarar vermeden keçeleşme etkisi azaltılmıştır. Yapılan ön işlemler ile aplikasyonların etkisi arttırılmıştır. Görüldüğü gibi enzim+plazma+nanokitosan aplikasyonu ile yünün pul tabası tamamen maskelenmiştir. Bu da nanokitosanın ne kadar üniform bir şekilde applike edildiğini göstermektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, iyonik jelleşme yöntemine göre pH: 4.6-4.8'de kitosan/TPP oranı 5:1 olacak şekilde 25 °C sıcaklıkta nanokitosan partikülleri sentezlenmiştir. Nanokitosan partiküllerinin süspansiyonu 5 dakika sesötesi dalgalarla etkileştirilmiştir. 43,82 – 105,7 nm arasında nanokitosan partikülleri elde edilmiştir. Parçacıkların % 98,64'ünün 105,7 nm (106 nm)'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Kitosan nanoparçacıklarının ortalama parçacık çapı 69,92 nm'dir. Antibakteriyellik denemeleri için gümüş yüklü nanokitosan partikülleri de sentezlenmiştir. Gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin süspansiyonu da 5 dakika sesötesi dalgalarla etkileştirilmiştir. Gümüş yüklü kitosan nanoparçacıklarının % 89,60'sının 105,7 nm'nin altında olduğu saptanmıştır. Parçacık dağılımı 58,77-141,8 nm aralığındadır. Gümüş yüklü kitosan nanoparçacıklarının ortalama parçacık çapı 89,2 nm'dir.

Hem kitosan hem de nanokitosan yün liflerin hidrofilité değerlerini geliştirmiştir. Konsantrasyon derecesinin artması ile hidrofilité değerlerinin daha da geliştiği görülmüştür. Özellikle nanokitosan kitosana göre daha etkin sonuçlar vermiştir. Hidrofob yapıdaki yün lifi enzim+plazma ardından % 0.2 konsantrasyonda nanokitosan ile işlem görüdüğünde tamamen hidrofil hale gelmiştir.

Yün reaktif ve asit boyarmaddesi ile gerçekleştirilen boyamalarda, hem kitosan hem de nanokitosan ile işlem gören kumaşların boyama verimliliğinin arttığı görülmüştür. Enzim+plazma+kitosan/nanokitosan ile işlem gören kumaşların boyama verimliliğini daha büyük oranda geliştirmiştir. Reaktif ve asit boyarmaddeleri ile gerçekleştirilen boyamalar karşılaştırıldığında, pH ve kovalent bağların etkisiyle reaktif boyarmaddesi ile boyanan kumaşlarda daha yüksek verim elde edilmiştir.

Kitosan ve nanokitosan aplikasyonu yünlü kumaşların çekmezlik özelliğini geliştirmiştir. Özellikle plazma ve enzim+plazma kombinasyonlarında en etkin sonuçlar elde edilmiştir. Plazma işlemi sonunda yün liflerinin yüzeyinde yeni hidrofil gruplar oluşturmaktadır. Yüzeydeki hidrofob tabaka kısmen uzaklaştığından

yüzeydeki pulcukların plazmanın aşındırıcı etkisi ile eskisine kıyasla yüzey daha yuvarlak bir hal almaktadır. Kombinasyonlarda ise daha düzgün bir yüzeye sahip olan yün liflerinin plazma etkisiyle daha fazla aşındırılması nedeniyle iyi sonuçlar verdiği düşünülmektedir. Bu etkin ön işlemlerin ardından kitosan ve nanokitosan uygulanması ile lifin yüzeyi ince bir membran tabakası ile kaplandığından liflerin alan çekmesi azalmıştır. Özellikle nanokitosanın geniş yüzey alanı ile bu etki artmıştır.

Hava geçirgenliği sonuçlarından hem kitosan hem nanokitosan yünün hava geçirgenliğini azaltmıştır. Kitosan ve nanokitosan konsantrasyonunun artması ile daha büyük bir azalma meydana gelmiştir. Kitosanın nanokitosana göre lifin yüzeyini daha kalın bir tabaka ile kaplamış olmasından dolayı özellikle kitosan ile işlem gören numuneler de bu düşüşün daha fazla olduğu gözlenmiştir. Kumaşın hava tutma kapasitesini arttırdığı ve buna bağlı olarak hava geçirgenlik değerlerini azalttığı için enzim+plazma kombinasyonu ardından uygulanan aplikasyonlarda hava geçirgenliği değerleri büyük bir azalma göstermiştir.

Kitosan ve nanokitosan aplikasyonu ile ön işlem gören kumaşların tümünün sürtünme katsayısında düşüş meydana getirmiştir. Konsantrasyonun artması sürtünme katsayısındaki bu düşüşü daha da belirginleşmiştir. Nanokitosan liflerin yüzeyini daha ince ve düzgün bir tabaka ile kapladığından kitosana göre sürtünme katsayısındaki düşüş daha az miktarda olmuştur.

Kitosan ve nanokitosan yün lifinin kopma mukavemetini arttırmaktadır. Hem kitosan hem de nanokitosan lif yüzeyini bir film tabaka halinde kaplamaktadır. Özellikle nanokitosan lifin iç bölgelerine daha çok girebildiğinden mukavemet üzerinde daha etkilidir. Konsantrasyonun artışı ile mukavemet değerleri artış göstermektedir. Nanokitosanın bu etkisi pamuk, poliester ve viskoz liflerinde de görülmektedir.

Kitosan, nanokitosan ve nanogümüş yüklü nanokitosan kumaşlara antimikrobiyal özellik kazandırmıştır. Kumaşların antimikrobiyal etkinliği gümüş yüklü nanokitosan>nanokitosan>kitosan olacak şekilde değişmektedir. Nanokitosanın küçük boyutu ve geniş yüzey alanı, gümüş yüklü nanokitosanın da

nanokitosanın sahip olduğu özelliklerin yanı sıra gümüş ve kitosan nanopartikülerinin sinerjik etkisi ile yün liflerine antimikrobiyal aktivite sağlamada etkili olmuştur. Ön işlemlerin kitosan, nanokitosan ve gümüş yüklü nanokitosan partiküllerinin yün liflerine bağlanabilirliğini arttırdığından en etkin sonuçlar bu kumaşlarda elde edilmiştir.

SEM fotoğraflarından, işlemsiz yün lifine kitosan ve nanokitosan uygulaması sonucu pul tabasında bir miktar maskelenme olduğu görülmüştür. Böylece life herhangi bir mekaniki zarar vermeden keçeleşme etkisi azaltılmıştır. Yapılan ön işlemler ile uygulamaların etkisi artırılmıştır. Görüldüğü gibi enzim+plazma+nanokitosan uygulaması ile yünün pul tabası tamamen maskelenmiştir. Bu da nanokitosanın çok üniform bir şekilde uygulanabildiğini göstermiştir.

Literatürde, nanokitosanın tekstil endüstrisinde kullanımına ilişkin henüz az sayıda çalışma mevcuttur. Bundan sonraki çalışmalarda, kitosanın farklı türevlerinden sentezlenen nanokitosanın partiküllerinin farklı doğal liflere uygulanarak etkilerinin değerlendirilmesi planlanmaktadır. Özellikle medikal tekstil alanında yeni uygulamalar açısından önemli olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdel-Mohsen, A.M., Aly, A.S., Hrdina, R., Montaser, A.S. and Hebeish, A.,** 2012, Biomedical textiles through multifunctionalization of cotton fabrics using innovative methoxy polyethylene Glycol-N-Chitosan graft copolymer, *Journal Polymer Enviroment*, 20, 104-116pp.
- 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.
- Aiba, S.,** 1992, Studies on chitosan: 4. Lysozymic hydrolysis of partially N-acetylated chitosans, *Int. J. Macromol.*, 14, 225–228pp.
- Ali, S.W., Joshi, M. and Rajendran, S.,** 2010, A novel self-assembled antimicrobial coating on textiles using chitosan nanoparticles, Proceedings of the Annual International Conference & Exhibition, 116p.
- 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.
- Alonso, D., Gimeno, M., Olayo, R., Vázquez-Torres, H., Sepúlveda-Sánchez, J.D. and Shirai, K.,** 2009, Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles, *Carbohydrate Polymers*, 77:536–543pp.
- 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. and Seventekin, N.,** 2011, Evaluation of Antibacterial and Structural Properties of Cotton Fabric Coated By Chitosan/Titania and Chitosan/Silica Hybrid Sol-Gel Coatings, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 107-115s.
- Arık, B.,** 2013, Kitosanın Farklı Aplikasyon Yöntemleri Uygulanarak Medikal Tekstillerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 236s.
- Bhumkar, D.R. and Pokharkar, V.B.,** 2006, Studies on Effect of pH on Cross-linking of Chitosan with Sodium Tripolyphosphate: A Technical Note, *AAPS Pharm Sci Tech*, 7(2), Article 50, 6p.
- Borges, O., Borchard, G., Verhoef, J.C., de Sousa, A. and Junginger, H.E.,** 2005, Preparation of coated nanoparticles for a new mucosal vaccine delivery system, *International Journal of Pharmaceutics*, 299, 155–166pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bozacı, E.**, 2013, Antimikrobiyal tekstil yüzeylerinin oluşturulabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 200s.
- Breier R.**, 2000, Rein enzymatische Antifilzausrüstung von Wolle nach dem Lanazym-Verfahren, *Melliand Textilberichte*, 4. 1p.
- 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*, 63, 125–132pp.
- Chattopadhyay, D. and Inamdar, M.S.**, 2013, Improvement in properties of cotton fabric through synthesized nano-chitosan application, *Indian Journal of Fibre&Textile Journal*, 38, 14-21pp.
- Cheba, B.A.**, 2011, Chitin and Chitosan: Marine Biopolymers with Unique Properties and Versatile Applications, *Global Journal of Biotechnology & Biochemistry*, 6, 149-153pp.
- 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.
- Cho, Y.W., Chung, S.H., Yoo, G., Ko., S.W.**, 1999, Water soluble chitin as a wound healing accelerator, *Biomaterials*, 20, 2139-2145 pp.
- 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.
- Cornelius, C. E.**, 2009, Novel Applications of Atmospheric Pressure Plasma on Textile Materials, MSc Thesis, North Caroline State University, 380p.
- Csaba, N., Köping-Höggard, M. and Alonso, M.J.**, 2009, Ionically crosslinked chitosan/tripolyphosphate nanoparticles for oligonucleotide and plasmid DNA delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 382:205-214pp.
- Çoban, S.**, 1999, Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi Yayını, İzmir, 314s.
- 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.**, 2007, Tekstil Terbiyesinde Chitin ve Chitosan Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 219s.
- Demir, A. ve Seventekin, N.**, 2009, Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları , *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* , 2, 92-103s.
- Demir, A. Öktem, T. ve Seventekin, N.**, 2008, Kitosanın tekstil sanayiinde antimikrobiyal madde olarak kullanımının araştırılması, *Tekstil ve konfeksiyon*, 2,194-202s.
- Du, W.L., Niu, S.S., Xu, Y.L., Xu, Z.R. and Fan, C.L.**, 2009, Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions, *Carbohydrate Polymers*, 75, 385–389pp.
- Dudhani, A.R. and Kosaraju, S.L.**, 2010, Bioadhesive chitosan nanoparticles: Preparation and characterization, *Carbohydrate Polymers*,81, 243–251pp.
- Duman, S.S. ve Şenel, S.**, 2004, Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10 (3-4), 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.
- Duran, K., Bozacı, E., ve Karahan, A.**, 2007, Proterin Esaslı Mamüllerin Enzimatik Ön Terbiyesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, Cilt:3,187-190s.
- 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*, C42, 3, 307–354pp.
- Eldin Mohy, M.S., Soliman, E.A., Hashem, A.I., and Tamer, T.M.**, 2008, Antibacterial Activity of Chitosan Chemically Modified with New Technique, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 22(3), 125-137pp.
- 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-Shafei, A.M., Fouda, M.M.G., Knittel, D., and Schollmeyer, E.**, 2008, Antibacterial activity of cationically modified cotton fabric with carboxymethyl chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1289-1296pp.
- ElShafei, A. and Abou-Okeil, A.**, 2011, ZnO/carboxymethyl chitosan bionanocomposite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric, *Carbohydrate Polymers*, 83, 920–925pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Enescu, D., 2008, Use of Chitosan in Surface Modification of Textile Materials, *Roumanian Biotechnological Letters*, 13(6):4037-4048pp.

Fouda, M.M., 2005, Use of natural polysaccharides in medical textile applications, Doktora tezi, University of Duisburg-Essen,121p.

Fu, X., Shen, Y., Jiang, X., Huang, D., Yan, Y., 2011, Chitosan derivatives with dual-antibacterial functional groups for antimicrobial finishing of cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 85, 221–227pp.

Gaffer,H.E., Gouda, M. and Abdel-Latif, E., 2013, Antibacterial activity of cotton fabrics treated with sulfadimidine azo dye/chitosan colloid, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 42 no. 4 392-399pp.

Gao, Y. and Cranston, R., 2008, Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles, *Textile Research Journal*, 78(1):60–72pp.

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.

Genta, I., P. Giunchedi, F. Pavanetto, B. Conti, P. Perugini and U. Conte, R.A.A. Muzzarelli, and M.G.Peter, 1997. Eds.; Chitin Handbook; Atec: Italy, 391pp.

Giri Dev, V.R. and Subramaniam, V., 2006, Studies on frictional on behaviour of chitosan coated fabrics, *AUTEX Research Journal*, Vol. 6, No. 4.

Gouda, M. and Hebeish, A., 2010, Preparation and evaluation of CuO/Chitosan nanocomposite for antibacterial finishing cotton fabric, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 39, No. 3, 203-214pp.

Gökçe, Y., 2008, Kitosan nanoparçacıklarının sentezlenmesi, Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 81s.

Gümüşderelioğlu, M., 2002, Biyomalzemeler,Bilim ve Teknik, Temmuz,1-3s.

Hancock, S., 1991, Mozes, N., Handley, P.S., Busscher, H.J., Rouxhet, P.G. (Eds.), Cell surface analysis, VCH Publishers, Weinheim, 23pp.

Harmancıoğlu, M., 1974, Lif Teknolojisi (Yün ve Deri Ürünü Diğer Lifler), Ege Üniversitesi Ziraat Fak. Yayını, İzmir, 131s.

Hebeish, A., Sharaf, S. and Farouk, A., 2013, Utilization of chitosan nanoparticles as a green finish inmultifunctionalization of cotton textile, *International Journal of Biological Macromolecules*, 60, 10– 17pp.

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.

Heine, E. and H. Hocker, 1995, Enzyme treatments for wool and cotton. *Rev Prog Coloration*, 25: 57-63pp.

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.

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

Hu, Z.G., Zhang, J., Chan, W.L. and Szeto, Y.S., 2006, The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles, *Polymer*, 47, 5838-5842 pp.

Hu, J., Xiao, Z.B., Zhou, R.J., Ma, S.S., Li, Z. and Wang, M.X., 2011, Comparison of compounded fragrance and chitosan nanoparticles loaded with fragrance applied in cotton fabrics, *Textile Research Journal*, 81(19) 2056–2064pp.

Hu, J., Xiao, Z.B., Ma, S.S., Zhou, R.J., Wang, M.X. and Li, Z., 2012, Properties of osmanthus fragrance-loaded chitosan–sodium tripolyphosphate nanoparticles delivered through cotton fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 3748–3754pp.

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ing, L.Y., Zin, N.M., Sarwar, A. and Katas, H., 2012, Antifungal activity of chitosan nanoparticles and correlation with their physical properties, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Biomaterials, Article ID 632698, 9p.

Jarupaiboon, S., Rungsardthong, K., Sramala, I., Kangwansupamonkon, W., Puttipipatkachorn, S. and Ruktanonchai, U., 2007, Improved anti-dust mite properties of textiles by eugenol loaded chitosan nanoparticles, Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems January 16 - 19, Bangkok, Thailand.

Jocic, D., 2008, Smart textile materials by surface modification with biopolymeric systems, RJTA, 12, 2,58-65pp.

Jocic, D., Vilchez, S., Topalovic, T., Molina, R., Navarro, A., Jovancic, P., Julia, M.R. and Erra, P., 2005, Effect of Low-Temperature Plasma and Chitosan Treatment on Wool Dyeing with Acid Red 27 ,*Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2204–2214pp.

Joshi, M., Khanna, R., Shekhar, R. and Jha, K., 2011, Chitosan Nanocoating on Cotton Textile Substrate Using Layer-by-Layer Self-Assembly Technique, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2793–2799pp.

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.

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.

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, 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*, 26, 1–21pp.

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.

Körlü, A. ve Altay, P., 2009, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3, 2, 81-91s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- Lee, D.W., Powers, K. and Baney, R.**, 2004, Physicochemical properties and blood compatibility of acylated chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 58, 371-377 pp.
- L. Hench Larry**, 1998, *Biomaterials*, 19, 1419pp.
- Li, J. and Huang, Q.**, 2012, Rheological properties of chitosan-tripolyphosphate complexes: From suspensions to microgels, *Carbohydrate Polymers*, 87:1670-1677pp.
- 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*, C43, 2, 223-269pp.
- Lim, L.Y. and L.S. Wan, Dev. Drug**, 1995, *Ind. Pharm.*, 21-839pp.
- Liu, C. T.**, 1997, One step method of wool shrink-proof. *Wool Textile Journal*, 5, 47-50pp.
- 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*, 79, 7, 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.
- Lopez-Leon, T., Carvalho, E.L.S., Seijo, B., Ortega-Vinuesa, J.L. and Bastos-Gonzalez, D.**, 2005, Physicochemical Characterization of Chitosan Nanoparticles: Electrokinetic and Stability Behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 344-351pp.
- Lu, Y.H., Chen, Y.Y., Lin, H., Wang, C. and Yang, Z.D.**, 2010, Preparation of chitosan nanoparticles and their application to *Antheraea pernyi* Silk, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 3362-3369pp.
- Madhavan, P.**, 1992, Chitin, chitosan and their novel applications, Science Lecture series, CIFT, Kochi, p1.
- Mangut, M., Karahan, N.**, 2011, *Tekstil Lifleri*, Ekin Kitabevi Yayınları, 4. Baskı, Bursa 311s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mi, F-L., Shyu, S-S., Lee, S-T. and Wong, T-B.**, 1999, Kinetic Study of Chitosan Tripolyphosphate Complex Reaction and Acid-Resistive Properties of the Chitosan-Tripolyphosphate Gel Beads Prepared by in-Liquid Curing Method, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37:1551–1564pp.
- 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.
- Mocanu, G., Nichifor, M., Mihai, D. and Oproiu, L.C.**, 2013, Bioactive cotton fabrics containing chitosan and biologically active substances extracted from plants, *Materials Science and Engineering, C*, 33:72–77pp.
- Momenzadeh, H., Khosravi, A., Tehrani-Bagha, A. R. and Gharanjig, K.**, 2011, Removal of a reactive dye from aqueous solution using nano-chitosan emulsion, *Journal of Color Science and Technology*, 5(1);1-10pp.
- Morent, R., De Geyter, N., Verschuren, J., De Clerck, K., Kiekens, P. and Leys, C.**, 2008, Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surface & Coating Technology*, 202:3427-3449pp.
- Mourya V.K. and Inamdar, N.N.**, 2008, Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1013–1051pp.
- Muzzarelli, R.**, 1973, Chitosan, in: R.Muzzarelli (Ed.), *Natural Chelating Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 144-176pp.
- Nasr, H.E., Sayyah, S.M., Essa, P.M., Samaha, S.H. and Rabie, A.M.**, 2009, Utilization of acrylates emulsion terpolymer with chitosan as a finishing agent for cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 76, 36-45pp.
- Onar N.**, 2003, Protein Lifleriniim (Yün, İpek) Terbiyesinde Enzimlerin Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 128s.
- Orhan, M.**, 2007, Pamuk, Poliamid ve Poliester Esaslı Tekstil Materyallerinde Antibakteriyel Bitim Uygulamaları Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 175s.
- Öktem, T.**, 2003, Surface treatment of cotton fabrics with chitosan, *Coloration Technology*, 119, 241-246pp.
- Pati, F., Adhikari, B. and Dhara, S.**, 2011, Development of chitosan–tripolyphosphate fibers through pH dependent ionotropic gelation, *Carbohydrate Research*, 346,2582–2588pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Peniche, C., W. Arguelles-Monal, H. Peniche and N. Acosta, 2003, Macromol. Biosci. 3-511pp.

Periolatto, M., Ferrero, F. and Vineis, C., 2012, Antimicrobial chitosan finish of cotton and silk fabrics by UV-curing with 2-hydroxy-2-methylphenylpropane-1-one, *Carbohydrate Polymers*, 88:201–205pp.

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.

P. Jovancic, D. Jovic, and J. Dumic, 1998, The efficiency of an enzyme treatment in reducing wool shrinkage, *J. Text. Inst.*, Part 1: Fibre Sci. Text. Techn., 89, 390-400pp.

Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C. and Zou, X., 2004a, Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Research*, 339, 2693-2700pp.

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.

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*, 4, 6, 1457-1465pp.

Rajendran, R., Balakumar, C., Radhai, R. and Devaki, N., 2011, Potential of Nanochitosan-Coated Inert Substrate as an Antibacterial Water Filter, *International Journal of Nanoscience*, 10, 1 & 2, 213-216pp.

Ranjbar-Mohammadi, M., Arami, M., Bahrami, H., Mazaheri, F. And Mahmoodi, N.M., 2010, Grafting of chitosan as a biopolymer onto wool fabric using anhydride bridge and its antibacterial property, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 397–403pp.

Ravi Kumar, M.N.V., 2000, A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-20pp.

Rinaudo, M., 2006, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31, 603–632pp.

Roberts, G., 1998, Chitin Chemistry, 2nd ed.; MacMillan: London, UK.

Roberts, GAF. 1992, Structure of chitin and chitosan. In: Roberts GAF, editor. Chitin chemistry. Houndmills: Macmillan, p. 1–53pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sajomsang, W., Gonil, P. and Tantayanon, S.,** 2009, Antibacterial activity of quaternary ammonium chitosan containing mono or disaccharide moieties: Preparation and characterization, *International Journal of Biological Macromolecules*, 44, 419-427pp.
- Sarmiento, 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.
- Seventekin, N.,** 2004, Tekstil Kimyası, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayını, İzmir, 110 s.
- Shahidi, F. and Abuzaytoun R.,** 2005, Chitin, chitosan, and coproducts: chemistry, production, applications and health effects, *Adv Food Nutr Res*, 49: 93-135pp.
- Shanmugasundaram, O.L. and Mahendra Gowda, R.V.,** 2011, Development and characterization of cotton, organic cotton flat knit fabrics coated with chitosan, sodium alginate, calcium alginate polymers, and antibiotic drugs for wound healing, *Journal of Industrial Textiles*, 0(00) 1–20pp.
- Shishoo, R.,** 2007, Plasma Technologies for Textiles, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, XX- XXI pp.
- Simoncic, B. and Tomsic, B.,** 2010, Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles – A Review, *Textile Research Journal*, 80(16):1721-1737pp.
- 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.
- Sophonvachiraporn, P., Rujiravanit, R., Sreethawang, T., Tokura, S., and Chavadej, S.,** 2011, Surface Characterization and Antimicrobial Activity of Chitosan-Deposited DBD Plasma-Modified Woven PET Surface, *Plasma Chem Plasma Process*, 31, 233–249pp.
- 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*, 4, 256–260pp.
- Stevens, W.F.,** 2005, Chitin and Chitosan: Production and application research Asian Institute of Technology 1994-2004, *J Met Mater Miner*; 15(1): 73-81pp.
- Struszczyk, H., Orlikowski, B.L. and Skrzypczak, C.,** 2001, Chitosan in the control of soil-borne pathogens, *Chitin Enzymology*, 197-205pp.
- Synowiecky, J. and Al-Khateeb, A. N.,** 2003, Production, Proper linkages, and some new applications of chitin and chitosan, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43,2, 145-171pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tarakçioğlu, I.**, 1983, 'Protein (Yumurta akı) Liflerinin Terbiyesi', Tekstil Terbiyesi ve Makineleri, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 472s.
- Teli, M.D. and Sheikh, J.**, 2012, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon, *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 5, 1195–1200pp.
- Tharanathan, RN. and Kittur, FS.**, 2003, Chitin – the undisputed Biomolecule of great potential, *Critical reviews in food science and nutrition*, 43,1, 61-87pp.
- Tiyaboonchai, W.**, 2003, Chitosan Nanoparticles : A Promising System for Drug Delivery, *Naresuan University Journal*, 11(3): 51-66pp.
- Varesano, A., Vineis, C., Aluigi, A. and Rombaldoni, F.**, 2011, Antimicrobial polymers for textile products, Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, 99-110pp.
- 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.
- Viju, S. and Thilagavathi, G.**, 2011, Effect of chitosan coating on the characteristics of silk-braided sutures, *Journal of Industrial Textiles*, 42(3) 256–268pp.
- Vilchez, S., Manich, A.M., Jovancic, P. and Erra, P.**, 2008, Chitosan contribution on wool treatments with enzyme, *Carbohydrate Polymers*, 71, 515–523pp.
- Wang, C., Lin, H. and Chen, Y.Y.**, 2011, Study on the preparation of steady-state chitosan nanoparticle as silk-fabric finishing agent, *Advanced Materials Research*, 175-176, 745-749pp.
- Wei, D., Sun, W., Qian, W., Ye, Y. and Ma, X.**, 2009, The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity, *Carbohydrate Research*, 344, 17, 2375-2382pp.
- Xu, Y.M. and Du, Y.M.**, 2002, Effect of molecular structure of chitosan on protein delivery properties of chitosan nanoparticles, *International Journal of Pharmaceutics*, 250:215-226pp.
- Yaman, N.**, 2008, Atmosferik plazma kullanılarak sentetik liflerinin yüzeysel özelliklerinin değiştirilmesi üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, Ege Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 336s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yang, H-C., Wang, W-H., Huang, K-S. and Hon, M-H., 2010, Preparation and application of nanochitosan to finishing treatment with anti-microbial and anti-shrinking properties, *Carbohydrate Polymers*, 79:176-179pp.

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.

Yurdakul, A. ve Atav, R., 2006, Boya Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayını, İzmir.

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

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

Zhao, X., Qiao, Z.Z. and He, J.X., 2010, Preparation of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Application in Antimicrobial Finish of Wool Fabric, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 5, 3,16-24pp.

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

http://www.nasa.gov/images/content/147515main_phases_large.jpg [2013]

http://www.wool.com/Topmaking_Fibre-Modification.htm [2013]

<http://gernot.xarch.at/weave/wool.html> [2013]

ÖZGEÇMİŞ

T.C. vatandaşı olan Görkem ŞAHAN, 09.07.1989 yılında Balıkesir’de doğdu. İlköğretimi Balıkesir’de, liseyi Balıkesir Zühtü Özkardaşlar Lisesi’nde tamamladı. 2006 yılında Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümünde yüksek öğrenimine başladı. 1 yıl İngilizce hazırlık sınıfına devam etti. 2010-2011 eğitim öğretim yılının güz döneminde Liberec Teknik Üniversitesi’nde (Çek Cumhuriyeti) Erasmus Öğrenci Değişim Programı’na katıldı. 2011 yılında Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği ve Anadolu Üniversitesi İşletme bölümü eğitimlerini tamamlayarak mezun oldu. Aynı yıl Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Şuan Ar-ge mühendisi olarak özel sektörde çalışmaktadır.