

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOKOMPOZİT YAPILI TEKSTİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Ayşin DURAL EREM

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

EYLÜL 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOKOMPOZİT YAPILI TEKSTİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Ayşin DURAL EREM
(503062801)**

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gülay ÖZCAN

EYLÜL 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503062801 numaralı Doktora Öğrencisi **Ayşin DURAL EREM**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NANOKOMPOZİT YAPILI TEKSTİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ ve ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Gülay ÖZCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr.Telem GÖK SADIKOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nihal SARIER
İstanbul Kültür Üniversitesi

Prof. Dr. Hale CANBAZ KARAKAŞ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe Merih SARIİŞİK
Dokuz Eylül Üniversitesi

Teslim Tarihi : **29 Haziran 2012**

Savunma Tarihi : **14 Eylül 2012**

Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Günümüzde antimikrobiyal tekstil malzemelerine olan ilgi giderek artmıştır. Kalıcı ve çevreye duyarlı yapıların eldesi ise nanokompozit üretimi ile söz konusudur. Bunun için antimikrobiyal nanokompozitlerin üretim parametreleri ve bu parametrelerin kullanım performanslarına etkilerinin çok iyi analiz edilmesi gerekmektedir.

Bu amaçla hem üreticilere hem de benzer çalışmalar yapmak isteyen araştırmacılara bir kaynak oluşturmak maksadıyla hazırlanan, deneysel araştırmalar ve bunların sonuçlarını içeren bu tezin ortaya çıkması sırasında, değerli yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülay Özcan'a çalışmanın ortaya çıkış aşamasında değerli katkıları olan Dekanımız Sayın Prof. Dr. Emel Önder Karaoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi araştırma projeleri destekleme fonu tarafından (BAP-32856) desteklenmiştir. Çalışmada antimikrobiyal nanokompozitlerin üretilmesi ve ısı özelliklerinin tespiti ERASMUS programı ile gidilen İsveç'teki Boras Üniversitesi Polimer Teknik Laboratuvarlar'ında yapılmıştır. Nanokompozitlerin üretimi ve ısı testleri sırasında yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mikael Skrifvars'a ve teknik desteğinden dolayı Sayın Haike Hilke'ye çok teşekkür ederim.

Nanokompozitlerin diğer karakterizasyon testleri TÜBİTAK BİDEB-2214 burs programı ile gidilen Amerika'daki Akron Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu testler sırasında desteğini ve bilgi birikimini, esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mükerrrem Çakmak'a çok teşekkür ederim.

Tezin Antimikrobiyal testlerinin yapılmasında bize laboratuvar desteği sağlayan Ekoteks Laboratuvarlar ve Gözetim Hizmetleri Ltd. Şti.'ye ve laboratuvar Teknik Müdürü Sayın Sevim Atmaca Razaq'a, deneylerin gerçekleşmesinde teknik destek sağlayan Sayın Emel Duran'a çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemdeki değerli katkılarından dolayı annem Senay Dural'a ve tüm çalışmam boyunca maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen her zaman yanımda olan babam Nebil Dural'a ve eşim Dr. Hasan Hakan Erem'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2012

Ayşin Dural Erem
(Tekstil Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	2
1.3 Hipotez	5
2. ANTİMİKROBİYAL TEKSTİLLER.....	7
2.1 Mikroorganizmalar	7
2.2 Antimikrobiyal Maddeler ve Etki Mekanizmaları	10
2.3 Tekstil Sektöründe Kullanılan Antimikrobiyal Maddeler.....	11
2.3.1 Triklosan	11
2.3.2 Kuarterner amonyum bileşikler	12
2.3.3 Polibiguanidler	13
2.3.4 N-halaminler	13
2.3.5 Kitosan	13
2.3.6 Metaller ve metal oksitler	14
2.3.6.1 Gümüş nanotanecikler.....	15
2.3.6.2 Titanyum dioksit nanotanecikler.....	16
2.3.6.3 Çinko oksit nanotanecikler.....	18
2.4 Tekstil Malzemelerine Antimikrobiyal Özellik Kazandırılması	18
2.4.1 Yapısı itibariyle antimikrobiyal özelliğe sahip lifler	19
2.4.1.1 Bambu lifleri	19
2.4.1.2 Kitin ve kitosan lifleri	19
2.4.2 Antimikrobiyal lif üretimi	20
2.4.3 Antimikrobiyal bitim işlemleri.....	23
2.5 Antimikrobiyal tekstillerin kullanım alanları	24
2.6 Tekstil malzemelerinin antimikrobiyal özellik tespiti.....	26
2.6.1 Agar difüzyon testi.....	27
2.6.2 Sayma testi	27
2.6.3 Gömme testi	29
3. NANOKOMPOZİTLER.....	31
3.1 Nanokompozitlerin Tanımı ve Amacı.....	32
3.2 Nanokompozit Üretimi.....	33
3.3 Nanokompozit Üretiminde Kullanılan Dolgu Malzemeleri	34
3.3.1 Nanotanecikler	34

3.3.2 Nanotüpler.....	40
3.3.3 Nanolifler	41
3.4 Nanokompozit Üretiminde Kullanılan Polimer Matrisler	42
3.4.1 Polipropilenin yapısı ve özellikleri	42
3.4.2 Poliamid 6' nin yapısı ve özellikleri	45
3.4.3 Poli (laktik asit)'in yapısı ve özellikleri	46
3.5 Tekstil Sektördeki Nanokompozit Uygulamaları	48
3.6 Tekstil Sektördeki Antimikrobiyal Nanokompozit Uygulamaları	49
4. MALZEME VE METOT.....	51
4.1 Malzeme.....	51
4.2 Metot.....	52
4.2.1 Deneysel çalışma planı.....	52
4.2.2 Numune hazırlama	53
4.2.2.1 Şerit üretimi.....	55
4.2.2.2 Lif üretimi	56
4.2.2.3 Film üretimi.....	57
4.2.2.4 Uygulanan bitim işlemleri	58
4.2.3 Karakterizasyon testleri	60
4.2.3.1 Isıl testler	60
4.2.3.2 Mekanik testler	62
4.2.3.3 X-ışını difraktometre (XRD) testleri	62
4.2.3.4 FT-IR analizleri	63
4.2.3.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	64
4.2.3.6 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri	65
4.2.3.7 Dinamik mekanik analiz (DMA).....	65
4.2.3.8 Su emicilik testleri.....	66
4.2.3.9 Antimikrobiyal testler	66
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	71
5.1 Üretilen Nanokompozit Yapısal Karakterizasyonu.....	71
5.1.1 XRD sonuçlarının değerlendirilmesi.....	71
5.1.2 FT-IR analiz sonuçları.....	77
5.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları	78
5.1.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları	89
5.2 Üretilen Nanokompozitlerin Isıl Karakterizasyonu.....	90
5.2.1 Isıl gravimetrik analiz (TGA).....	90
5.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	93
5.3 Üretilen Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri.....	104
5.3.1 Mukavemet test sonuçlarının değerlendirilmesi	104
5.3.2 Dinamik mekanik analiz (DMA).....	116
5.4 Su Emicilik Sonuçları.....	124
5.5 Antimikrobiyal Etkinlik Sonuçları	126
5.5.1 AATCC 147 standardına göre antimikrobiyal etkinlik sonuçları	126
5.5.2 ASTM E 2149 standardına göre antimikrobiyal etkinlik sonuçları	130
5.6 Kitosan Katkılı Numunelerin Test Sonuçları	136
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	151
KAYNAKLAR.....	157
EKLER.....	171
ÖZGEÇMİŞ.....	187

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Malzeme Test Birliği
AATCC	: Amerikan Tekstil Kimyacıları ve Renk Uzmanları Derneği
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi
XRD	: X-Işını Difraksiyon (Kırılım)
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikrokobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
CFU	: Koloni Oluşturan Birim
McF	: McFarland Bulanıklık Birimi
ANOVA	: Varyans Analizi
ds	: Serbestlik Derecesi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ticari olarak önem kazanan antimikrobiyal lifler	24
Çizelge 2.2 : Antimikrobiyal tekstillerin kullanım alanları	25
Çizelge 2.3 : Antimikrobiyal test metotları	26
Çizelge 4.1 : Numune üretiminde kullanılan polimer matrislerin özellikleri	51
Çizelge 4.2 : Numune üretiminde kullanılan dolgu taneciklerinin özellikleri	52
Çizelge 4.3 : Numune planı	53
Çizelge 4.4 : Numune kodları	53
Çizelge 4.5 : Matris türüne göre lif çekim parametreleri	57
Çizelge 5.1 : PP matrisli liflerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları	90
Çizelge 5.2 : PLA matrisli liflerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları	91
Çizelge 5.3 : PA 6 matrisli liflerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları	92
Çizelge 5.4 : PP matrisli filmlerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları	92
Çizelge 5.5 : PLA matrisli filmlerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları	93
Çizelge 5.6 : PP matrisli liflerin -50 °C ile 220 °C aralığındaki ısı özellikleri	94
Çizelge 5.7 : PP matrisli filmlerin -50 °C ile 220 °C aralığındaki ısı özellikleri	97
Çizelge 5.8 : PLA matrisli liflerin -20 °C ile 220 °C arasındaki ısı özellikleri	98
Çizelge 5.9 : PLA matrisli filmlerin -20 °C ile 220 °C arasındaki ısı özellikleri ...	100
Çizelge 5.10 : PA 6 matrisli liflerin 0 °C ile 260 °C arasındaki ısı özellikleri	101
Çizelge 5.11 : PP matrisli liflerin mekanik özellikleri	104
Çizelge 5.12 : PP matrisli filmlerin mekanik özellikleri	108
Çizelge 5.13 : PLA matrisli liflerin mekanik özellikleri	109
Çizelge 5.14 : PLA matrisli filmlerin mekanik özellikleri	112
Çizelge 5.15 : PA 6 matrisli liflerin mekanik özellikleri	113
Çizelge 5.16 : PP matrisli numunelerin DMA ile belirlenen Tg sıcaklıkları	117
Çizelge 5.17: PP matrisli liflerin su emicilikleri	124
Çizelge 5.18: PLA matrisli liflerin su emicilikleri	125
Çizelge 5.19: PA6 matrisli liflerin su emicilikleri	126
Çizelge 5.20: PP matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri	131
Çizelge 5.21 : PLA matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri	133
Çizelge 5.22 : PA 6 matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri	134
Çizelge 5.23 : Kitosan katkılı numunelerin TGA sonuçları	141
Çizelge 5.24 : Kitosan katkılı numunelerin ısı özellikleri	142
Çizelge 5.25 : Kitosan katkılı numunelerin mekanik özellikleri	145
Çizelge 5.26 : Kitosan katkılı PP matrisli numunelerin Tg sıcaklıkları	147
Çizelge 5.27 : Kitosan katkılı numunelerin su emicilik sonuçları	149
Çizelge A.1 : PP matrisli liflerin ısı değerlerinin standart sapmaları	172
Çizelge A.2 : PP matrisli numunelerin varyans (ANOVA) analizi sonuçları	172
Çizelge A.3 : PLA matrisli liflerin ısı değerlerinin standart sapmaları	173
Çizelge A.4 : PLA matrisli numunelerin varyans (ANOVA) analizi sonuçları	173
Çizelge A.5 : PA6 matrisli liflerin ısı değerlerinin standart sapmaları	174

Çizelge A.6 : PLA matrisli numunelerin varyans (ANOVA) analizi sonuçları	175
Çizelge B.1 : PP matrisli liflerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.....	176
Çizelge B.2 : PP matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.....	177
Çizelge B.3 : PLA matrisli liflerin mekanik değerlerinin standart sapmaları	178
Çizelge B.4 : PLA matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.....	179
Çizelge B.5 : PA 6 matrisli liflerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.....	180
Çizelge B.6 : PA6 matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları	181
Çizelge B.7 : PP matrisli filmlerin mekanik değerlerinin standart sapmaları	182
Çizelge B.8 : PP matrisli filmlerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.....	183
Çizelge B.9 : PP matrisli filmlerin mekanik değerlerinin standart sapmaları	184
Çizelge B.10 : PLA matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.....	185

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Gram pozitif bakteri hücresinin hücre zarfı	8
Şekil 2.2 : Gram negatif bakteri hücresinin hücre zarfı	9
Şekil 2.3 : Bakteriyostatik ve bakterisidlerin antimikrobiyal etkinlikleri	10
Şekil 2.4 : Triklosan bileşiği	12
Şekil 2.5 : Kitosanın eldesi ve yapısı	14
Şekil 2.6 : Ag iyonlarının bakteri hücreğine yaklaşması ve öldürmesi	15
Şekil 2.7 : Metal oksitlerin fotokatalitik döngüsü	16
Şekil 2.8 : TiO ₂ nanotaneceklerin bakteri hücreğini etkisiz hale getirmesi	17
Şekil 2.9 : Eriyikten lif çekim düzeneği	21
Şekil 2.10 : Elektro-üretim düzeneği	22
Şekil 3.1 : Tanecik boyutuna bağlı yüzey oluşumu	31
Şekil 3.2 : Nanotanecek üretiminde kullanılan mekanik aşındırma sistemleri	35
Şekil 3.3 : Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ile nanotanecek üretimi	36
Şekil 3.4 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi ile nanotanecek üretimi	36
Şekil 3.5 : TiO ₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları	38
Şekil 3.6 : ZnO taneciklerin kristalin yapılarındaki atom dağılımları	39
Şekil 3.7 : Ag taneciklerin kristalin yapılarındaki atom dağılımları	40
Şekil 3.8 : Polipropilenin kimyasal yapısı	42
Şekil 3.9 : Eriyikten lif çekimi	44
Şekil 3.10 : Poliamid 6'nın kimyasal yapısı	46
Şekil 3.11 : Poli (laktik asit)'in kimyasal yapısı	46
Şekil 4.1 : Numune üretiminde kullanılan DSM xplorer çift vidalı mikro ekstrüder	54
Şekil 4.2 : Şerit (a), lif (b) ve film(c) üretiminde kullanılan düzeler	54
Şekil 4.3 : Karışım şeridi üretim hattı	55
Şekil 4.4 : Lif formundaki numuneler için kullanılan üretim hattı	56
Şekil 4.5 : Film formundaki numuneler için kullanılan üretim hattı	57
Şekil 4.6 : Plazma cihazı ve çalışma mekanizması	58
Şekil 4.7 : Numunelerin ısı testlerinde kullanılan TGA cihazı	60
Şekil 4.8 : Numunelerin ısı testlerinde kullanılan DSC cihazı	61
Şekil 4.9 : Numunelerin mekanik testlerinde kullanılan Instron cihazı	62
Şekil 4.10 : Numunelerin kristalin yapılarının incelendiği Bruker XRD cihazı	63
Şekil 4.11 : Numunelerin kimyasal yapılarının incelendiği FT-IR cihazı	63
Şekil 4.12 : Numunelerin yüzey ve kesit mikrograflarının çekildiği SEM cihazı	64
Şekil 4.13 : Gümüş kaplamaların yapıldığı kaplama cihazı	64
Şekil 4.14 : Kullanılan nanotaneceklerin görüntülendiği TEM cihazı	65
Şekil 4.15 : Numunelerin modüllerinin belirlendiği DMA cihazı	66
Şekil 4.16 : Standart agar üzerine <i>Staphylococcus aureus</i> ekim işlemi	67
Şekil 4.17 : ASTM tampon çözeltilerin konulduğu çalkalamalı inkübatör	68
Şekil 4.18 : Inkübatör ve inkübasyon işlemi	69
Şekil 5.1 : PP ve PP/Ag liflerin 2 θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri	72

Şekil 5.2 : PP ve PP/TiO ₂ liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri	73
Şekil 5.3 : PP ve PP/ZnO liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri.....	73
Şekil 5.4 : PLA ve PLA/Ag liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri.....	74
Şekil 5.5 : PLA ve PLA/ TiO ₂ liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri	74
Şekil 5.6 : PLA ve PLA/ ZnO liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri	75
Şekil 5.7 : PA6 ve PA6/Ag liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri.....	76
Şekil 5.8 : PA6 ve PA6/TiO ₂ liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri.....	76
Şekil 5.9 : PA6 ve PA6/ZnO liflerin 2 Θ =0°- 45° aralığındaki XRD grafikleri	77
Şekil 5.10 : PP/Ag nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	79
Şekil 5.11 : PP/Ag nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	79
Şekil 5.12 : PP/TiO ₂ nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	80
Şekil 5.13 : PP/TiO ₂ nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	80
Şekil 5.14 : PP/ZnO nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.....	81
Şekil 5.15 : PP/ZnO nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	81
Şekil 5.16 : PLA/Ag nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	82
Şekil 5.17 : PLA/Ag nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	82
Şekil 5.18 : PLA/TiO ₂ nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	83
Şekil 5.19 : PLA/TiO ₂ nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	83
Şekil 5.20 : PLA/ZnO nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	84
Şekil 5.21 : PLA/ZnO nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.....	84
Şekil 5.22 : PA6/Ag nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	85
Şekil 5.23 : PA6/Ag nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.....	85
Şekil 5.24 : PA6/TiO ₂ nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	86
Şekil 5.25 : PA6/TiO ₂ nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.....	86
Şekil 5.26 : PA6/ZnO nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	87
Şekil 5.27 : PA6/ZnO nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	87
Şekil 5.28 : PP filmlerin yüzey mikrografları: (a) M1D2K4(F), (b)M1D3K4(F)	88
Şekil 5.29 : % 5 Ag içeren PP (M1D1K4) filmlerin yüzey migrografları.....	88
Şekil 5.30 : PLA filmlerin yüzey mikrografları: (a) M2D2K4(F), (b)M2D3K4(F) ..	88
Şekil 5.31 : %5 Ag içeren PLA (M2D1K4) filmlerin yüzey mikrografları.....	89
Şekil 5.32 : Nanotaneceklerin TEM mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	89
Şekil 5.33 : PP ve PP/Ag nanokompozit liflerin DSC grafikleri	95
Şekil 5.34 : PP ve PP/TiO ₂ nanokompozit liflerin DSC grafikleri	96
Şekil 5.35 : PP ve PP/ZnO nanokompozit liflerin DSC grafikleri.....	97
Şekil 5.36 : PLA ve PLA/TiO ₂ nanokompozit liflerin DSC grafikleri.....	99
Şekil 5.37 : PLA ve PLA/ZnO nanokompozit liflerin DSC grafikleri	100
Şekil 5.38 : PA6 ve PA6/Ag nanokompozit liflerin DSC grafikleri.....	102
Şekil 5.39 : PA6 ve PA6/TiO ₂ nanokompozit liflerin DSC grafikleri.....	103
Şekil 5.40 : PA6 ve PA6/ZnO nanokompozit liflerin DSC grafikleri	103
Şekil 5.41 : PP ve PP/TiO ₂ nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.....	105
Şekil 5.42 : PP ve PP/TiO ₂ nanokompozit liflerin Young modülü değerleri	106
Şekil 5.43 : PP ve PP/ZnO nanokompozit liflerin gerilim uzama grafikleri	106
Şekil 5.44 : PP ve PP/ZnO nanokompozit liflerin Young modülü değerleri	107
Şekil 5.45 : PLA ve PLA/Ag nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri	109
Şekil 5.46 : PLA ve PLA/Ag nanokompozit liflerin young modül değerleri	110
Şekil 5.47 : PLA ve PLA/TiO ₂ nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri ...	111
Şekil 5.48 : PLA ve PLA/ZnO nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.....	111
Şekil 5.49 : PA6 ve PA6/Ag nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri	113
Şekil 5.50 : PA6 ve PA6/Ag nanokompozit liflerin young modül değerleri	114
Şekil 5.51 : PA6 ve PA6/TiO ₂ nanokompozit liflerin gerilim uzama grafikleri.....	115

Şekil 5.52 : PA6 ve PA6/TiO ₂ nanokompozit liflerin Young modülü değerleri	115
Şekil 5.53 : PA6 ve PA6/ZnO nanokompozit liflerin gerilim uzama grafikleri.....	116
Şekil 5.54 : PA6 ve PA6/ZnO nanokompozit liflerin Young modül değerleri	116
Şekil 5.55 : PP ve PP/Ag nanokompozitlerin depolama modülleri	118
Şekil 5.56 : PP ve PP/TiO ₂ nanokompozitlerin depolama modülleri	119
Şekil 5.57 : PP ve PP/ZnO nanokompozitlerin depolama modülleri.....	119
Şekil 5.58 : PLA ve PLA/Ag nanokompozitlerin depolama modülleri.....	120
Şekil 5.59 : PLA ve PLA/TiO ₂ nanokompozitlerin depolama modülleri.....	121
Şekil 5.60 : PLA ve PLA/ZnO nanokompozitlerin depolama modülleri	121
Şekil 5.61 : PA ve PA 6/Ag nanokompozitlerin depolama modülleri.....	122
Şekil 5.62 : PA 6 ve PA 6/TiO ₂ nanokompozitlerin depolama modülleri.....	123
Şekil 5.63 : PA 6 ve PA 6/ZnO nanokompozitlerin depolama modülleri	123
Şekil 5.64 : % 5 Ag nanotanecik içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları	127
Şekil 5.65 : % 5 TiO ₂ nanotanecik içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları	128
Şekil 5.66 : % 5 ZnO nanotanecik içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları.....	128
Şekil 5.67 : % 5 Ag nanotanecik içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.....	129
Şekil 5.68 : % 5 TiO ₂ nanotanecik içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları	129
Şekil 5.69 : % 5 ZnO nanotanecik içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.....	130
Şekil 5.70 : Bitim işlemi görmüş PP/Ag numunelerin antimikrobiyal etkinliği	132
Şekil 5.71 : Bitim işlemi görmüş PP/ZnO numunelerin antimikrobiyal etkinliği ...	132
Şekil 5.72 : PLA/Ag nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği	133
Şekil 5.73 : PLA/ZnO nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği.....	134
Şekil 5.74 : PA6/Ag nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği.....	135
Şekil 5.75 : PA6/ZnO nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği	135
Şekil 5.76 : PP ve PP/kitosan liflerin 2 Θ =0°-45° aralığındaki XRD grafikleri	136
Şekil 5.77 : PLA ve PLA/kitosan liflerin 2 Θ =0°-45° aralığındaki XRD grafikleri ..	137
Şekil 5.78 : PA6 ve PA6/kitosan liflerin 2 Θ =0°-45° aralığındaki XRD grafikleri..	137
Şekil 5.79 : PP/kitosan kompozit liflerin yüzey mikrografları	138
Şekil 5.80 : PP/kitosan kompozit liflerin enine kesit mikrografları	138
Şekil 5.81 : PLA/kitosan nanokompozit liflerin yüzey mikrografları	139
Şekil 5.82 : PLA/kitosan nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları	139
Şekil 5.83 : PA6/kitosan kompozit liflerin yüzey mikrografları	140
Şekil 5.84 : PA6/kitosan nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.....	140
Şekil 5.85 : PP ve PP/kitosan kompozit liflerin DSC grafikleri	143
Şekil 5.86 : PLA ve PLA/kitosan kompozit liflerin DSC grafikleri.....	144
Şekil 5.87 : PA6 ve PA6/kitosan nanokompozit liflerin DSC grafikleri.....	144
Şekil 5.88 : PLA ve PLA/kitosan kompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri	146
Şekil 5.89 : PLA ve PLA/kitosan kompozit liflerin Young modül değerleri	146
Şekil 5.90 : PLA ve PLA/kitosan kompozitlerin depolama modülleri.....	148
Şekil 5.91 : PA6 ve PA6/kitosan kompozitlerin depolama modülleri.....	148
Şekil 5.92 : % 5 kitosan içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları.....	150
Şekil 5.93 : % 5 kitosan içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.....	150

SEMBOL LİSTESİ

T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_c	: Kristallenme Sıcaklığı
T_d	: Bozunma Sıcaklığı
ΔH_c	: Kristallenme Entalpisi
ΔH_m	: Erime Entalpisi
χ	: Kristalin Oranı
%R	: Mikroorganizma Azalma Yüzdesi
R²	: Regresyon Katsayısı
rpm	: Dakikadaki Dönüş Hızı

NANOKOMPOZİT YAPILI TEKSTİLLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

ÖZET

Günümüzde insanların toplu alanlarda geçirdikleri sürelerin artması ile mikroorganizmaların yayılması hızlanmış ve toplum sağlığı için ciddi bir tehdit haline gelmiştir. Bu durum araştırmacıları yeni antimikrobiyal maddeler geliştirmeye yöneltmiştir. Araştırmalar sırasında nano malzemelerin antimikrobiyal olarak kullanımı gündeme gelmiştir. Bu nanoteknoloji uygulamalarının çoğunda, nanotanecikler polimer matrisler için dağılarak fonksiyonel özelliklere sahip polimer nanokompozitler üretilmektedir. Bu yöntemle üretilen antimikrobiyal nanokompozitler tekstil uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Mikroorganizmalar insan vücudu ile çevresi arasındaki dengeli ortamında ihtiyacı olan nem, sıcaklık ve besine kolaylıkla ulaşarak hızla çoğalabilmektedir.

Bu hızlı ve kontrolsüz çoğalma sonucu mikroorganizmalar, kumaşların cilde temas ettiği noktalarda, istenmeyen kokulara, renk değişimlerine ve mukavemet kayıplarına sebep olabilmekte hatta patojen olanlar enfeksiyonlara yol açabilmektedir. Nano malzemelerin makro malzemelere göre daha gelişmiş fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri onların tekstil ve biyoteknoloji uygulamalarında kullanımlarını artırmıştır.

Bu alanlarda kullanılmak üzere metal nanotaneciklerinin üretimi önem kazanmıştır. Metal nanotaneciklerin dikkat çekici fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri büyük yüzey alanları ve yüksek reaktivitelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Gümüş nanotanecikler güçlü antimikrobiyal etkinlikleri ve düşük toksin özellikleri sayesinde antimikrobiyal maddeler olarak önem kazanmış metal nanotaneciklerin başında gelmektedir. Son yıllarda yapılan testler gümüşün, HIV virüslerinin hücrelere bağlamasını engellediğini göstermiştir. Gümüş ve gümüş nanotaneciklerin antimikrobiyal etki mekanizmasını anlamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında gümüş taneciklerin mikroorganizmaların hücre zarının yüzeyine bağlanarak hücre zarının geçirgenliğini artırıp ve hücrenin solunumunu düzenini bozduğu belirlenmiştir. Geriye kalan çalışmalar ise gümüş nanotaneciklerin hücre içine nüfuz ederek hücrenin enzim ve DNA üretimini engellediğini savunmaktadır. Gümüş nanotaneciklerin buradaki engelleme etkisi, saldıkları Ag^+ iyonlarının bakteri hücrelerinde (DNA) bulunan fosfor ve kükürt içeren bileşenlere bağlanması ile açıklanabilmektedir.

Antimikrobiyal nanotaneciklerin üretiminde ZnO ve TiO_2 gibi metal oksitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksit nanotaneciklerin antimikrobiyal etkinlikleri hem oksidasyon ve hem de aşındırma etkisi ile açıklanabilmektedir. Oksidasyon etkisinde, metal nanotanecikler kendi bant boşluklarına eşit veya daha büyük enerjiye sahip ışınları emdikleri zaman içerdikleri elektronlardan biri valans bandından iletken banda geçmekte ve bu sırada arkasında bir elektron boşluğu (delik) bırakmaktadır. Eğer bu ayrılma işlemi kararlı olursa, elektron ve delik taneciklerin yüzeyine göç edebilmekte ve redoks reaksiyonları yaparak hidrojen peroksit, oksijen ve hidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türleri elde edilmektedir.

Bu reaktifler, mikroorganizmaların hücre duvarlarındaki doymamış polifosfolipitlerine saldırmakta, hücre içindeki organik bileşikleri oksitlemekte veya hücrenin ölümüyle sonuçlanacak olan DNA hasarlarına sebep olmaktadır. Aşındırma etkisinde ise tanecikler mikroorganizmaların hücre zarını aşındırarak hücre içine difüzyonu arttırmakta ve bu da hücrenin canlılığını sürdürmesini engellemektedir.

En yaygın kullanılan metal oksitlerin başında çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO₂) gelmektedir. ZnO foto katalitik, optik, elektriksel, dermatolojik ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı farklı alanlarda kullanılmaktadır. TiO₂ ise oksidasyon gücü, düşük maliyeti, biyolojik ve kimyasal kararlılığı, uzun süreli ısı ve kimyasal aşınmaya karşı dayanımı nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda kullanıma en uygun yarı iletkenidir. TiO₂'in anataz fazı antimikrobiyal uygulamalarda kullanılmaktadır. Güçlü antimikrobiyal etkinlikleri nedeniyle metal ve metal oksit nanotanecikler, antimikrobiyal yüzeyler geliştirilmesi için yeni bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu taneciklerin polimerlerle karışma ve eğrilme olanakları incelenmektedir.

Bu tez çalışmasında, kalıcı antimikrobiyal özelliğe sahip, nanotanecik katkılı polimer nanokompozit lif ve filmlerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Tanecik katkısının, nanokompozitlerin antimikrobiyal özellikleri üzerindeki etkisi belirlendikten sonra bu taneciklerin malzemelerin yapısal, mekanik ve ısı özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu testler sonucunda nanokompozitlerin tekstil yüzeyi ve kaplama malzemesi üretiminde kullanım olanakları değerlendirilmiştir.

Kompozit lif ve filmler, kütlece % 0; 0,5; 1; 3; 5 oranında tanecik içerecek şekilde çift vidalı ekstrüderde eriyikten karıştırma yöntemi ile üretilmiştir. PP, PLA ve PA6 polimerleri matris olarak kullanılırken, Ag, TiO₂, ZnO nanotanecikler ile kitosan tanecikler dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. PP ve PLA polimer matrisler lif ve film formunda numuneler elde edilirken, PA6 matrislerden sadece lif formunda numuneler elde edilmiştir.

Liflerin antimikrobiyal etkinliği ASTM E 2149 standardına göre belirlenirken filmlerin antimikrobiyal etkinliği AATCC 147 standardına göre saptanmıştır. Her iki test metodunda da test bakterisi olarak *Staphylococcus aureus* (Gram pozitif) ve *Klebsiella pneumoniae* (Gram negatif) kullanılmıştır. PP polimer matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinliklerini belirleyebilmek için PP matrisli numunelere oksijen plazması ve kimyasal apre işlemleri uygulanarak hidrofilik özellik kazandırılmıştır.

Numunelerin yapısal, mekanik ve ısı özellikleri uygun karakterizasyon testleri (XRD, FT-IR, DSC, TGA, DMA, mukavemet testleri) ile belirlenmiştir. Numunelerin ısı analizleri için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve ısı gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. TGA taramaları oda sıcaklığı ile 700 °C aralığında 10 °C.d⁻¹ ısıtma hızı ile yapılmış ve sonucunda malzemelerin ısı kararlılıkları ile tanecik yüzdeleri belirlenmiştir. Daha sonra DSC testleri ile numunelerin geçiş sıcaklıkları ve kristalin oranları belirlenmiştir. DSC numuneleri, polimerler matrislere göre değişen sıcaklık aralıklarında (PP için -60 °C ile 220 °C PLA için -20 °C ile 200 °C ve PA6 için 0 °C ile 260 °C) önce 10 °C.d⁻¹ hızla ısıtılmış ve sonra 20 °C.d⁻¹ ile soğutulmuştur. Numunelerin kristalin yapılarının tespiti için X-Işını difraksiyon (XRD) profilleri Cu K α radyasyon (40 kV, 40 mA) kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin kimyasal yapıları ve bu yapıya taneciklerin etkisinin belirlenmesinde FT-IR cihazı kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile taneciklerin polimer matrisler içindeki dağılımlarını incelemek için 5-15 kV'lık ivmelenme voltajları ile 200–10000 X büyütme oranları kullanılmıştır. PP matrisli numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca germe-uzama modunda değişen sıcaklıklarda yapılan DMA analizleri ile numunelerin depolama ve kayıp modüllerinin değişimi belirlenmiştir. Instron mukavemet cihazı kullanılarak numunelerin gerilim, uzama ve Young modülleri saptanmıştır.

Antimikrobiyal testler, numunelerin antimikrobiyal etkinliklerinin içerdikleri tanecik miktarıyla doğru orantılı olarak arttığını göstermiştir. Antimikrobiyal testler sonucunda Ag ve ZnO nanotanecik katkılı numunelerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı etkin oldukları belirlenmiştir.

Diğer taraftan, yapılan testler numunelerin yapısal, mekanik ve ısı özelliklerinin polimer türüne göre değiştiğini göstermiştir. XRD sonuçlarına göre PP ve PA6 matrisli numuneler α fazında kristaller içeren yarı kristalin yapıda iken, PLA matrisli numuneler amorf yapıdadırlar. FT-IR analizleri sonucunda polimer matrislerin yapılarına eklenen taneciklerle kimyasal bağlar oluşturmadıkları görülmüştür. SEM mikrograflarında ZnO ve TiO₂ nanotaneciklerin polimer matrisler içinde oldukça homojen dağıldıkları ancak Ag nanotanecikler ile kitosan taneciklerin homojen dağılım gösteremedikleri ve açıkça görülebilen topaklar oluşturdukları saptanmıştır.

TGA testlerinde PP matrislere eklenen taneciklerin matrislerin bozunma sıcaklıklarını yükselterek ısıl kararlılıklarını arttırdıkları saptanmıştır. DSC analizlerinde PP matrislere eklenen ZnO nanotanecikler dışındaki taneciklerin PP matrislerin kristalin oranlarını düşürdükleri saptanmıştır. PP esaslı numunelerin mekanik özellikleri numunelere eklenen Ag nanotanecikler ile düşerken, diğer tanecikler ile artmaktadır. DMA testleri sonucunda PP matrisli numunelerin depolama ve kayıp modüllerinin tanecik katkısı ile arttığı saptanmıştır. PP matrisli numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarının ise eklenen tanecik miktarına bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. TGA ve DSC testleri, PLA matrisli numunelere eklenen taneciklerin numunelerin kristalin oranlarını ve ısıl kararlılıklarını düşürdüğü göstermiştir. Tanecik katkısı ile kristalin oranı düşen bu numunelerin mekanik özellikleri ve modül değerlerinde de belirgin bir düşüş saptanmıştır. PA6 matrislere eklenen taneciklerin matrislerin kristalin oranlarını düşürdükleri ve kristalin oranları düşen numunelerin mekanik özellikleri ile modül değerlerinin de düştüğü saptanmıştır.

Numunelerin ameliyat ipliği, meş, yara bezi, sargı bezi ve ameliyat örtüsü gibi tıbbi tekstiller başta olmak üzere, su ve gaz filtreleri, yer ve duvar döşemeleri gibi çeşitli teknik tekstillerin üretiminde kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

DESIGN AND DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE STRUCTURED TEXTILES PROVIDED WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES

SUMMARY

Nowadays, with the increase in the time spent in public places, the spread of microorganisms has accelerated and has become a serious threat to public health. This situation has led researchers to the development of new antimicrobial agents. During the investigation, nano-materials have been used as antimicrobial agents. Nanoparticle dispersion in the polymer matrices will result in polymer nanocomposites with various functional properties.

Antimicrobial nanocomposites produced by this method became widely used in textile applications. Microorganisms coexist in equilibrium with the human body and its surrounding environment and they can multiply quickly when they meet with their requirements, such as moisture, temperature, and nutrients. This rapid and uncontrolled multiplication can lead to unpleasant effects on textiles or wearers. They can create odor where the fabric is contact with skin, causing staining and loss of strength and even some of the microorganisms can cause cross infection by pathogens.

Due to advanced physical, chemical and biological properties of nano materials compared to macro scaled materials, their applications in textile and biotechnology areas increased. That's why, synthesis of noble metal (such as silver, gold and copper) nanoparticles has gained importance for textile and biotechnology. Owing to their large surface area and high reactivity compared with the bulk solid nano-sized metal particles exhibit remarkable physical, chemical and biological properties.

As they possess strong antibacterial properties and low toxicity, silver nanoparticles have been gained importance as antimicrobial agent and recently tests has shown that silver can be used to prevent HIV binding to host cells. There are a lot of studies to understand the mechanism of the antimicrobial effect of elemental silver and silver nanoparticles. Some of those studies determined that silver nanoparticles may attach to the surface of the microorganism cell membrane and disturbing permeability of cell membrane and respiration function of the cell. According to others, silver nanoparticles can also penetrate inside the microorganisms and inhibit production of enzyme or DNA. The inactivation mechanism of the silver nanoparticles may be explain by interaction of Ag^+ with phosphorous- and sulfur-containing compounds in the bacteria cell such as DNA.

Metal oxides, such as ZnO and TiO_2 nanoparticles, widely used in the production of antimicrobial agents. The mechanism of the antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles can be explained with both oxidation and abrasion effects. In the oxidation effect, metal oxide particles absorb a photon of energy equal to or greater than their band gap width, an electron may be promoted from the valence band to the

conduction band leaving behind an electronic vacancy or hole in the valence band. If this separation can be stable, the electron and hole may migrate to the surface, a redox reaction can occur, and reactive oxygen species can be obtained. These reactive species attack unsaturated polyphospholipids in the wall of the microorganism cell, they can oxidize the organic compounds of the microorganism cell, or they damage the DNA of the cell. In the abrasion effect, the particles cause abrasion on the cell membrane of microorganisms and the diffusion into the cell increases and the bacteria cannot stay alive.

Zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂) are the most widely used metal oxides. ZnO is used in different areas because of its unique photo catalytic, electrical, optical, dermatological, and antimicrobial properties. TiO₂ is one of the most suitable semi-conductor photo catalysis for wide spread application because of its strong oxidization power, lower cost, biological and chemical inertness, long term resistance against photo and chemical corrosion. Anatase form of TiO₂ is especially suitable for antimicrobial applications. Due to their antimicrobial activity, nano metal and metal oxides nanoparticles are new search area to develop new antimicrobial surfaces. Their possibility of intercalating and spinning with polymers are investigating.

In this thesis, aimed to produce particle loaded polymer composite fiber and films with permanent antimicrobial properties. After the determination of antimicrobial activity of the composite, the effect of particle on the structural, mechanical and thermal properties of composites were investigated. As a result of the tests, the possibility of usage as the textile surfaces and as the coating materials was evaluated.

The melt intercalation method is applied to prepare composite film and fibers, including 0, 0.5, 1, 3, 5 wt% filler content, using a twin screw extruder. While PP, PLA and PA6 polymers were used as polymer matrix, Ag, TiO₂, ZnO nanoparticles and chitosan particles were used as filler. While PP and PLA polymer matrices can be used to produce samples with fiber and film form, PA6 matrices can only be used to produce samples with fiber form.

To determine the antimicrobial activity, ASTM E 2149 standard was used for fibers and AATCC 147 standard was used for films. *Staphylococcus aureus* (Gram positive) and *Klebsiella pneumoniae* (Gram negative) were used as test bacteria for both samples. To evaluate the antimicrobial efficiency of the PP samples, cold plasma and chemical finishes were applied and the samples gained hydrophilic property.

Structural, mechanical and thermal properties of the samples were determined according to relevant tests (XRD, FT-IR, DSC, TGA, DMA, tensile tests). Differential scanning calorimeter (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA) were used for thermal analysis of the samples.

The TGA scans were recorded from room temperature to 700 °C at a scan rate of 10 °C.min⁻¹. to determine thermal stability and particle percentage. After that, DSC tests were performed to determine thermal properties and crystallinity of the samples. In DSC tests, the temperature Intervals were determined according to polymer matrixes. (from -60 °C to 220 °C for PP samples, from -20 °C to 200 °C for PLA samples and 0 °C to 260 °C for PA 6 samples) and the samples were heated at a scan rate of 10 °C.min⁻¹ and then cooling at a scan rate of 20 °C.min⁻¹ in between these intervals.

X-ray diffraction (XRD) profiles were obtained by using Cu K α radiation (40 kV, 40 mA) generated to determine crystalline structure of the samples. FT-IR was used to determine the chemical structure and bonds of the samples. In scanning electron microscopy (SEM), the particle distribution in the polymer matrices were investigated. For that, samples were examined at 5-15 kV of acceleration voltage to obtain approximately 200-10000X magnification. Dynamic mechanical analysis (DMA) were used to determine the glass transition (T_g) temperature of the polypropylene samples. In DMA tests, the storage and loss modulus of the samples were determined and glass transition temperatures were obtained from the peak of the loss modulus. DMA test were performed in stress-strain mode at different thermal intervals (from -60 °C to 120 °C for PP matrices, from 0 °C to 100 °C for PLA matrices and from 20 °C to 200 °C for PA 6 matrices). Instron tensile tester was used to determine stress, strain and Young's modulus of the samples.

Antimicrobial activity tests show that nanocomposite and composite samples exhibit antimicrobial efficiency related to their filler contents. An increase in the amount of particle causes an increase of the antimicrobial activity of the samples. According to antimicrobial tests results, Ag and ZnO nanoparticle loaded nanocomposites exhibit antimicrobial activity against both Gram positive and Gram negative bacteria. On the other hand, applied tests showed that structural, mechanical and thermal properties of the samples vary depend on their polymer matrices.

Depend on XRD results of samples with PA6 and PP polymer matrices have semi crystalline structure and the crystals have α -phase structure while PLA polymer matrices have amorphous structure. FT-IR results show that there are not any chemical bonds in between polymer matrices and particles. In SEM micrographs, the dispersion of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the polymer matrices is fairly homogenous, but the dispersion of Ag and chitosan particles is not so homogenous and the agglomeration of the particles can clearly observed from the micrographs.

According to TGA tests, thermal stability and decomposition temperatures of PP matrices increase with the addition of the particles. DSC analysis shows that the crystallinity of the PP matrices decreases with the filler content except ZnO nanoparticle content. ZnO nanoparticle causes increase in the crystallinity of the PP matrices. While the tensile properties of PP samples decreased with addition of Ag nanoparticles, tensile properties increased with addition of the other particles. Depend on DMA results, glass transition temperatures of the PP samples decrease with filler content. The storage and loss modulus of the PP samples increase while the filler content is increasing. The TGA and DSC analysis show that the thermal stability and the crystallinity of the PLA samples decrease with the filler content. The crystallinity of PA6 matrices decrease with addition of particles. The tensile properties and modulus of the PA6 samples were decrease as result of decline in crystallinity.

These obtained samples can be used in technical and medical applications, such as sutures, wound dressings, meshes, bandage, hospital clothes, water filters, gas filters, floor and wall covers.

1. GİRİŞ

Günlük hayatta temas ettiğimiz tüm yüzeylerde bulunan mikroorganizmalar, uygun sıcaklık, nem ve besin kaynaklarına ulaştıkları takdirde hızla büyüyüp çoğalarak çeşitli problemlere sebep olmaktadır [1, 2]. Tekstil malzemelerinin kullanımları ve depolanmaları sırasında ortaya çıkan ve mikroorganizmaların sebep olduğu kalite problemlerinin başında ise kötü kokular, istenmeyen renk değişimleri, lekelenmeler ve ani mukavemet kayıpları gelmektedir [3, 4].

Bu kalite problemlerinin önüne geçebilmek için tekstil malzemeleri antimikrobiyal maddeler kullanılarak mikroorganizmalara karşı dayanıklı hale getirilmektedir. Tekstil malzemelerine antimikrobiyal özellik kazandırmak üzere farklı yöntemler olmakla birlikte son yıllarda araştırmacılar daha ucuz, daha az zehirli yeni malzemelerle bu ihtiyacı karşılayacak çalışmalara yönelmiştir. Bu çalışmaların arasında polimer nanokompozit malzemeler dikkati çekmektedir. Tekstil malzemelerinin üzerinde mikroorganizmaların etkisinin azaltılması, ya antimikrobiyal maddenin lif çekimi esnasında polimere eklenmesi ya da antimikrobiyal maddenin lif, iplik ya da kumaşlara bitim işlemleri sırasında uygulanması ile mümkün olmaktadır [5, 1, 6, 3]. Antimikrobiyal bitim işlemleri tekstil malzemeleri üzerinde biriken mikroorganizmaların sebep olduğu kötü kokular, istenmeyen renk değişimleri, lekelenmeleri ve mukavemet kayıplarını önlemek için askeri kıyafetlerde, çadır, branda ve diğer teknik tekstillerde kullanılmaktadır. Zamanla kullanım alanları genişleyen ve günümüzde spor giyimde, sağlık ve hijyen sektöründe kullanılmaya başlayan bu apre yöntemleri, özellikle pedlerde, sargı bezlerinde, ameliyat ipliklerinde, gaz ve sıvı filtrelerinde, ayakkabı, giyim ve otomobil iç döşemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [3,4]. Ancak, antimikrobiyal bitim işlemleri, biyosit (mikroorganizmaları öldüren) maddeler kullanıldığı ve genellikle difüzyon mekanizması ile çalıştığı için kısa ömürlü, insan ve çevre sağlığına zararlıdır [2]. İnsanların günlük hayatta bu kadar yaygın olarak kullandıkları ürünlerin üretiminde insan ve çevre sağlığına yüksek oranda zararlı bileşenler içeren kimyasalların kullanılması, çevre sağlığını tehdit etmektedir.

Bilinçlenen toplumlarda insan ve çevre dostu antimikrobiyal tekstillere olan ihtiyacın giderek artması, dikkatleri gelişmekte olan kompozit teknolojisine çekmiştir. Bunun sonucunda kitosan gibi doğal ya da gümüş, çinko oksit ve titanyum dioksit gibi düşük toksin etkilere sahip taneciklerin kullanımı gündeme gelmiş ve bu taneciklerin polimer malzemelerin yapısına katılarak daha kalıcı antimikrobiyal etkinliğe sahip tekstil malzemelerinin üretilmesi araştırılmaya başlanmıştır. Bu ihtiyaç doğrultusunda söz konusu doktora çalışmasında gümüş, titanyum dioksit ve çinko oksit nanotanecikler ile kitosan tanecikler kullanılarak hijyen, tıbbi ve askeri alanda oldukça yaygın kullanılan polipropilen, poliamid 6 ve poli (laktik asit) polimer malzemelerinden nanokompozit üretimi ve bu yapılarda elde edilecek antimikrobiyal etkinin koruyuculuğu sorgulanacaktır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, antimikrobiyal özellikli kuvvetli ve kalıcı, özellikle bakterilere karşı bariyer işlevi görebilen, dayanıklı teknik tekstillerin tasarlanması ve geliştirilmesine esas oluşturabilecek, nanotanecik katkılı kompozitlerin sentezlenmesidir. Bu amaçla tanecik katkısının, elde edilen malzemelerin, tekstil, mekanik ve ısı özellikleri üzerindeki etkisi incelenerek, tekstil yüzeyi ve kaplama malzemesi üretiminde kullanım olanakları araştırılacaktır. Bu sayede günümüzde kullanılan apre yöntemlerinden farklı olarak; yıkama, sürtme gibi dış etkilere karşı daha dayanıklı antimikrobiyal özellikte tekstil yapılarının üretilmesi mümkün olacaktır. Çalışma sonucu elde edilen veriler ışığında, her bir malzeme için en iyi antimikrobiyal özelliği sağlayan tanecik yapısı tespit edilerek, yeni kompozit yapıda tekstil özelliklerinin de korunduğu uygun kombinasyonlar oluşturulmaya çalışılacaktır.

1.2 Literatür Araştırması

Son yıllarda farklı nanomalzemelerin antimikrobiyal uygulamalarda kullanım olanakları araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalarda nano boyutlu metal ve metal oksitler önem kazanmaktadır. Antimikrobiyal metallerin başında Ag nanotanecikler gelirken, metal oksitlerin başında ise TiO_2 ve ZnO nanotanecikler gelmektedir. Bu taneciklerin kullanım olanakları ile çok çeşitli çalışmalar mevcuttur. En dikkat çeken çalışmalar nanotaneciklerin polimer matrislerle beraber kullanıldığı kompozit

uygulamalarıdır. Damm, Münstedt, ve Rösh 2008’de yaptıkları çalışmada PA6/Ag nanokompozit ve mikrokompazitlerin antimikrobiyal etkinliğini ve bu etkinliği taneciklerin boyutunun etkisini araştırmışlardır. Nanokompozit yapıları üretmek üzere PA6 polimeri % 0,06 Ag nanotanecik ile doldurulurken, mikrokompazitleri üretmek için ise poliamid 6 polimeri % 1,9 Ag mikrotanecikler ile doldurulmuştur. Bu iki kompozitin antimikrobiyal etkinliği *Escherichia coli* üzerinde test edildiğinde nanokompozitin 24 saatte bakterileri tamamen yok ettiği görülmüş, mikrokompozitin ise 24 saatte bakterilerin % 80’ini ortadan kaldırdığı saptanmıştır. Ag⁺ iyonu salım testleri sonucunda nanokompozit malzemelerden salım yapan iyon miktarının daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu durumun nanotaneciklerin spesifik yüzey alanının daha büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca iyon salınım hızının tanecik miktarı arttıkça arttığı da belirlenmiş ve iyon salım hızı ile antimikrobiyal etkinlik arasında bir korelasyon olduğu bulunmuştur [7]. Kumar ve Münstedt’ de 2005 yılındaki çalışmalarında PA6/Ag kompozitlerin antimikrobiyal etkinliğini, Ag⁺ iyonlarının salınımını PA6 matris polimerinin kristalin yapısına bağlı olarak incelemişlerdir. Bu amaçla PA6 ve PA6/Ag kompozitin antimikrobiyal etkinliğini ASTM E2149 -01 metoduna göre test etmişlerdir. Yapılan testler sonucunda PA6/Ag kompozitin ancak 7. günden sonra antimikrobiyal etkinlik gösterdiği saptanmışlardır. Bu durumu suyun lifin içine girip, Ag⁺ iyonlarının salınmasını sağlaması için gerekli olan difüzyon zamanına bağlamışlardır. Ayrıca difüzyon zamanını belirleyen difüzyon hızının polimerlerin kristalin yapılarına bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Lifin kristalin oranı arttıkça difüzlenen su miktarı ve salım yapılan iyon miktarı düşmekte ve dolayısıyla kompozitin antimikrobiyal etkinliği bu durumdan olumsuz yönde etkilenmektedir [8]. Jeong ve arkadaşları yine 2005 yılında yaptıkları çalışmada PP/Ag mikro ve nanokompazitlerini üretmişlerdir. Bu kompozitlerin üretiminde çift vidalı ekstrüder kullanmış ve böylece daha homojen yapılar elde etmişlerdir. Ürettikleri kompozitlerin özelliklerini karakterizasyon testleri ve elektron mikroskobu ile belirlemişlerdir. Bu testler sonucunda kompozitlerin kristalin değerlerinin tanecik katkısı ile düştüğünü saptamışlardır. Ayrıca nanokompazitlerin daha yüksek antibakteriyel etkinliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Nanotanecikler çok düşük konsantrasyonlarda bile antibakteriyel etkinlik gösterirken, mikrotaneciklerin ancak % 0,5’in üzerindeki konsantrasyonlarda belirgin bir etkinlik gösterdiğini tespit edilmişlerdir [9]. Dastjerdi ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada Ag ve ZnO nanotanecik içeren PP karışım

granülleri ile saf PP granüllerini % 0,1; 0,2; 0,4 ve 0,6 oranlarında karıştırarak filamentler üretmiş ve bu filamentlere farklı bükümler ve çekimler vererek bunların üretim parametrelerini ve üretilen nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. Ayrıca elde edilen nanokompozitlerin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı etkinliğini AATCC 100 standardına göre test etmişlerdir. Eklenen nanotaneciklerin mekanik özellikleri çok fazla değiştirmeden antimikrobiyalıği arttırdığını saptanmışlardır [10]. Rawat ve arkadaşları 2007 yılında TiO₂ fotokatalitik kabuk ve nikel çekirdekten oluşan nanotanecikler kullanarak nanokompozit malzemeler üretmişler ve bu malzemelerin antimikrobiyal etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Ayrıca TiO₂ kendi kendini temizleme ve sterilize etme özelliklerini saptamışlardır. Bu çalışmada TiO₂' in antimikrobiyal etkinliğini redoks tepkimeleri sonucu oluşan hidroksil radikalleri ile açıklamışlardır [11]. Kubacka ve mesteklaşları TiO₂ ile isotaktik PP kullanarak nanokompozit filmler üretilmişler ve bu filmlerin yapısal özellikleri ile antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Testler sonucunda TiO₂'in polimer içinde homojen şekilde nano boyutta dağılmış olduğunu ve oluşan en büyük topağın 80 nm boyutunda olduğu belirlenmişlerdir. Ayrıca bu filmlerin kendi kendini sterilize etme özelliği gösterdiği ve Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı güçlü antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğunda saptanmışlardır. En yüksek antimikrobiyal etkinliği % 2'lik TiO₂ anastase içeren numunelerde tespit etmişlerdir [12]. Boccaccini ve arkadaşları çalışmalarında TiO₂ içeren Poli (D,L laktik asit) (PDLA) polimer matrisli kompozitler üretilip bunların özelliklerini saptamışlardır. % 0, % 5, % 20 oranlarında TiO₂ nanotaneciklerle doldurulan Poli (D,L laktik asit) nanokompozit filmler üretmişler ve bu filmleri karakterize etmek için SEM ve XRD kullanmışlardır Ayrıca invitro olarak biyoaktif özelliklerini ölçmek için SBF (simulated body fluid) sıvısına daldırıp 21 güne kadar bekletmişler ve bu süre içinde yüzey pürüzlülüğünün arttığını saptamışlardır. TiO₂ nanotaneciklerin tek başına ya da polimer matris içinde biyoaktif bir etkiye sahip olduğunu kanıtlayamamışlardır [13]. Son yıllarda kitosan da antimikrobiyal kompozit uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Lee, S., Cho, J. ve Cho, G. pamuklu ve nonwoven kumaşlar için kitosan ve floropolimer esaslı antimikrobiyal ve su itici bitim işlemlerini incelemişlerdir. Numune kumaşlara kitosan ve floropolimer maddeleri apre metotları kullanılarak uygulamışlardır. Üretilen numunelerin *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı antimikrobiyal etkinlikleri kantitatif olarak değerlendirmişler ve sadece kitosan ile işlem görmüş

numunelerde, koloni sayısında önemli bir azalma oranı tespit etmişlerdir. Özellikle % 1,1 kitosan konsantrasyonu ile iki kez işlem görmüş numunelerde, koloni sayısında % 90'ı aşan azalmalar gözlenmiştir. Numunelerin mekanik özelliklerinde ise, sadece kitosan ile işlem görmüş pamuklu ve nonwoven kumaşlarda kopma rijitliğinin arttığını belirlemişlerdir. Fakat bu özelliklerin floropolimer işleminden sonra düştüğünü saptamışlardır [14].

Teknik tekstillerde PP ve PA6 matrisli iplik ve filmler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedeni PP ve PA6 polimerlerin kolay işlenebilmesi ve kullanımları esnasında iyi performans sergilemeleridir. PLA ise petrol kaynaklarının giderek azalmaya başladığı günümüzde yeni bir doğal polimer olarak dikkat çekmektedir. Elde edilen veriler ışığında PP, PA6 ve PLA polimer matrislere TiO_2 , ZnO, Ag nanotanecekler ve kitosan tanecikler katılarak antimikrobiyal nanokompozit/kompozit yapılar üretilecek ve bu malzemelerin tekstil uygulamalarındaki kullanım olanakları incelenecektir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, polimer esaslı malzemelere yapıları itibarıyla antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla, eriyikten lif ve film çekimi sırasında polipropilen, poliamid 6 ve poli (laktik asit) polimer matrislerine gümüş, titanyum dioksit, çinko oksit nanotanecekler ile kitosan mikro tanecikler farklı konsantrasyonlarda katılarak tanecik katkılı nanokompozit ve kompozit tekstil malzemeleri üretilecektir. Üretilen numunelerin ısı ve mekanik özelliklerinde olumsuz değişimlere sebep olmadan kazandırılabilen antimikrobiyal etkinliğin tanecik konsantrasyonu ve tekstil yapısına katılma şekli ile ilişkisi değerlendirilerek tekstil yüzeylerinin korunduğu uygun yapılar elde edilecektir.

2. ANTİMİKROBİYAL TEKSTİLLER

Tekstillere antimikrobiyal özellik kazandırılmasının amacı hem tekstil ürünlerini hem de kullanıcılarını mikrobiyal saldırıların sonucunda oluşacak zararlardan korumaktır. Antimikrobiyal tekstillerin istenen performansı göstermeleri için belli özelliklere sahip olmaları gerekmektedir [1, 15, 16].

- Antimikrobiyal tekstillerin insan ve çevre sağlığına zararlı olmamaları
- İstenmeyen mikroorganizmalara karşı seçici etkinliğe sahip olmaları
- Yıkama, kuru temizleme ve ısı işlemlere karşı dayanıklı olmaları (özellikle tekrarlanan yıkamalar sonucu antimikrobiyal etkinliklerini uzun süre korumalıdır.)
- Uygulanan antimikrobiyal maddeler ve uygulama yöntemleri tekstil mamullerinin tutum, mukavemet gibi kalite özelliklerini ve görünümünü olumsuz yönde etkilememeli
- Tekstil malzemelerinin daha sonra göreceği üretim ve bitim işlemlerine uygun olmalı
- Sterilizasyon işlemlerine karşı dayanıklı olmalı
- Vücut sıvılarına karşı dayanıklı olmalıdır.

Antimikrobiyal tekstiller, günümüzde tıp ve hijyen uygulamalarında, gaz ve sıvı filtrelerinde, yapı malzemelerinde, otomobil sektöründe, ayakkabı ve giyim sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

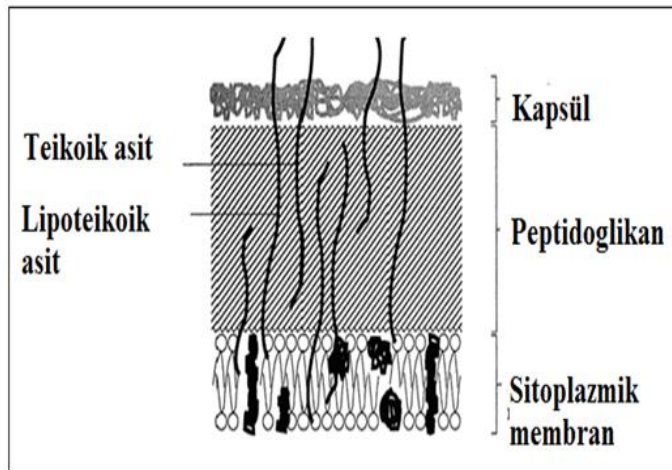
2.1 Mikroorganizmalar

Mikroorganizma çıplak gözle görülmeyecek kadar küçük canlılara verilen genel isimdir. Mikroorganizmaları bakteriler, mantarlar, virüsler ve algler olmak üzere dört grupta toplamak mümkündür. Tekstil malzemeleri için tehlike oluşturan en önemli mikroorganizmalar bakteriler ve mantarlardır. Bakteriler tekstil ürünlerinde istenmeyen kötü kokuların oluşmasına ve ürün mukavemetinde ani düşüslere sebep olurken mantarlar tekstil mamullerinde lekelenmelere ve istenmeyen renk değişimlerine sebep olmaktadır [4, 1].

Bakteriler tek hücreli prokaryotik mikroorganizmalardır. Büyüklükleri 0,1 µm – 10 µm arasında değişmektedir. Bakteriler şekillerine, boyanmalarına, beslenmelerine veya solunumlarına göre sınıflandırılabilir. En yaygın kullanılan sınıflandırma yöntemi boyanmalarına göre yapılan sınıflandırmadır. Boyanmalarına göre bakteriler, Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler diye ikiye ayrılmaktadır. Gram boyası ile boyandığında mavi-mor renk veren bakterilere Gram pozitif, pembe-kırmızı renk veren bakterilere ise Gram negatif bakteriler denilmektedir. 1884’de Danimarkalı fizikçi Christian Gram tarafından bulunan bu yöntem aşağıdaki basit aşamalardan oluşmaktadır [5, 6, 17].

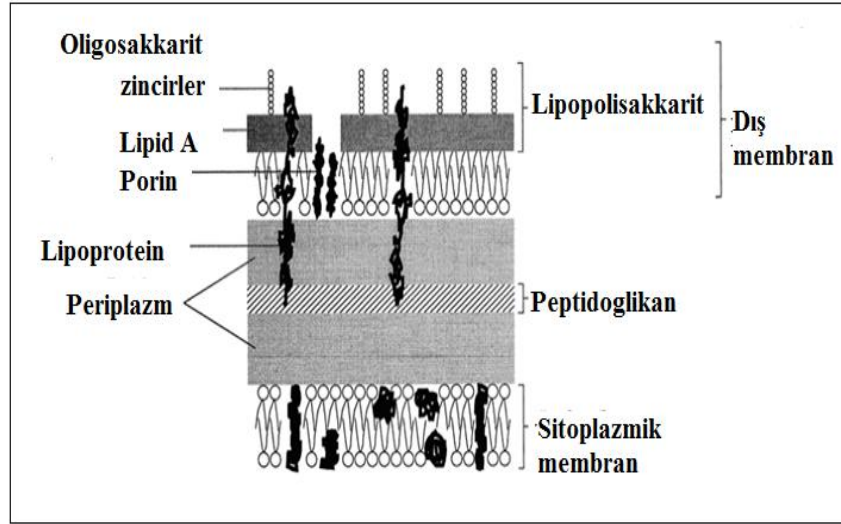
1. Bakteri hücresi cam lamel üzerine yerleştirilmekte ve özel bir madde olan kristal viyoleto ($C_{24}H_{28}N_3Cl$) diğer adı ile metil viyoleto 10B ($M_w = 393,958 \text{ g.mol}^{-1}$) ile lekelenip sonra suyla yıkanmaktadır.
2. İyot çözeltisi eklenip iyodun hücre içinde kristal-viyoleto ile bir bileşik oluşturması sağlanmaktadır.
3. % 50 alkol ve % 50 aseton eklenerek kristal viyoleto-iyot bileşiği çözülür.
4. Hücreler safranin ($C_{20}H_{19}NCl_4$) ($M_w = 350,85 \text{ g.mol}^{-1}$) denilen pembe-portakal flüoresan rengi bir boya ile tekrar lekelenip durulanıp mikroskoba yerleştirilmektedir.

Bakteriler mikroskop altında görünen renklerine göre ayrılmaktadır. Gram-pozitif bakteriler mikroskop altında mor renkte görünürken, Gram negatif bakteriler pembe renkte görünmektedir. Bu durum Gram negatif ve Gram pozitif bakterilerin Şekil 2.1. ve Şekil 2.2’de görülen farklı hücre duvarlarından ileri gelmektedir.



Şekil 2.1 : Gram pozitif bakteri hücresinin hücre zarfı [5].

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi Gram pozitif bakterilerin hücre çeperleri (20-80 nm) daha kalındır ve çok katmanlı peptidoglikan (mürain) polimeri ve bunun arasına dağılmış olan tekoik asit polimerlerinden oluşmaktadır. Gram pozitif bakterilerde hücre çeperinin bu kalın yapısından dolayı alkol ve aseton hücre içerisine nüfuz edemez ve hücrenin mor renkte görünmesini sağlayan kristal viyole-iyot bileşiği aynen korunur [17]. Şekil 2.2’de görülen Gram negatif bakterilerde ise oldukça ince bir peptidoglikan tabakası (7-8 nm) ve bu tabakanın üzerinde de lipopolisakkaritten oluşan ince bir dış zar bulunmaktadır. Bu yapı alkol ve asetonun kolayca hücreye nüfuz ederek kristal viyole-iyot bileşiğini çözüp uzaklaştırmasına ve safranini hücre içerisine girerek hücreyi pembe renge boyamasına sebep olmaktadır [5, 6].



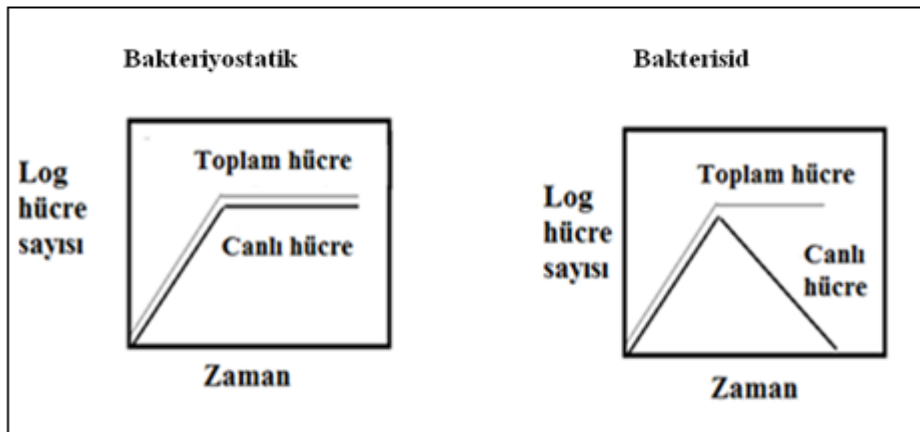
Şekil 2.2: Gram negatif bakteri hücresinin hücre zarfı [5].

Gram pozitif bakterilerin hücre duvarının tamamen uzaklaştırılması, sitoplazmik membran ve bakteri içeriğinden meydana gelen protoplastların oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Protoplastlar, küresel şekillerini koruyabilmek için izotonik bir ortama gereksinim duymaktadırlar. Hipotonik veya hipertonic ortamlarda bütünlüklerini koruyamamaktadırlar. Gram negatif bakterilerin hücre duvarları onları enzimatik harabiyete karşı doğal olarak dirençli kılan özel bir yapıya sahiptir. Hücre duvarı zarar görmüş hücreler ortam izoozmotik olmasa bile sferoplast (küresel şekil) halini almaktadırlar [5, 6, 17]. Mantar alemindeki organizmalar klorofil içermeyen ökaryot hücrelerdir. Mantar aleminin üyeleri mantarlar prokaryot bakteri hücrelerinden çok ökaryot memeli hücrelerine benzemektedirler. Mantarlar ile insanlar arasındaki filo genetik ilişki mantar hastalıklarının tedavisini güçleştirmektedir.

Mantarlar DNA, RNA veya protein sentezini engelleyen ilaçlar, insan hücreleri üzerinde benzer etki gösterebilmektedir. Hücre duvarı ve hücre membranları bakterilerden farklı özellik göstermektedir. Mantarlarda kitin, glukolar, mannalar ve karmaşık polisakkaritlerden meydana gelen sert bir hücre duvarı bulunmaktadır. Mantarlarda mantarın sitoplazmasını ve bunun içindeki organellerini içine alan ergosterol ($C_{28}H_{44}O$, $396,66 \text{ g.mol}^{-1}$) adı verilen bir sterolden oluşan hücre membranı bulunmaktadır. Memeli hücrelerinin membranlarına sterol kolesterol bulunurken bakteriler gibi prokaryot hücrelerde ise sterol bulunmamaktadır [5, 6, 17].

2.2 Antimikrobiyal Maddeler ve Etki Mekanizmaları

Antimikrobiyal maddeler mikroorganizmalara etki düzeylerine göre biyositler ve biyostatikler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır (Şekil 2.3). Bunlardan mikroorganizmalara öldürücü etkisi olanlara biyosit (bakterisid) önleyici etkisi olanlara biyostatik (bakteriyostatik) antimikrobiyal maddeler denilmektedir. Bakterisidler $pH < 1$ veya $pH > 13$ olduğu ortamlarda, genellikle yüksek sıcaklıklarda (60°C üzerinde) bakterileri öldürürken, bakteriyostatikler bakterilerin üremesini engellemektedir. Günümüzde kullanılan başlıca bakteriyostatikler, tetrasiklon ve sülfonamid gibi gruplar içeren kimyasallardır. Bakterisidler ise; aktif kloritler (hipokloritler), aktif oksijenler (peroksitler), iyot içeren malzemeler, yoğun alkoller (ethanol), fenol bileşenleri (triklosan, triklorfenol), katyonik yüzey aktif maddeler, metal tuzları (gümüş nitrat), güçlü asitler (H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4) olarak sıralanmaktadır [3]. Bu etki mekanizmalarına göre antimikrobiyal maddeler temasla etki gösteren ve difüzyonla etki gösteren antimikrobiyal maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2.3: Bakteriyostatik ve bakterisidlerin antimikrobiyal etkinlikleri [3].

Antimikrobiyal maddeler, mikroorganizmalara bu iki mekanizmadan birini kullanarak etki etmektedir. Temasla etki gösteren antimikrobiyal maddeler, bulundukları tekstil yüzeylerine mikroorganizmalar temas ettiği zaman etkin hale geçerek mikroorganizmaları etkisiz hale getirmektedir. Temasla etkin hale geçen antimikrobiyal maddeler daha dayanıklı, daha kalıcı ve insan sağlığı açısından daha güvenlidir [2].

Difüzyonla etki gösteren antimikrobiyal maddeler, bulundukları tekstil yüzeylerinden nemli dış ortama difüzlenerek mikroorganizmalara ulaşp onları etkisiz hale getirmektedir. Tekstil sektöründe kullanılan antimikrobiyal maddelerinin çoğu bu mekanizmaya göre çalışmaktadır. Ancak bu tip antimikrobiyal maddelerin dayanımları düşüktür ve kontrolsüz olarak difüzlendiklerinde genellikle organik esaslı oldukları için tekstil ürünlerini kullananlar için sağlık problemlerine sebep olmaktadır [2].

Bu mekanizmalar antimikrobiyal maddelerin mikroorganizmalara yaklaşmaları ile ilgilidir. Genel olarak antimikrobiyaller, mikroorganizmalara bir kere yaklaştıktan sonra mikroorganizmaların hücre zarına, protein sentezine ya da enzim reaksiyonlarına etki ederek hücrenin yaşamsal işlevlerinin bir kısmının ya da tamamının durmasına sebep olmaktadır [2, 3].

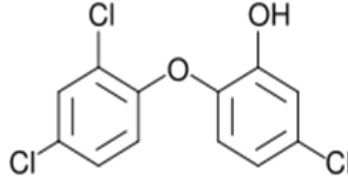
2.3 Tekstil Sektöründe Kullanılan Antimikrobiyal Maddeler

Tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan antimikrobiyal maddeler triklosan, kuarterner amonyum tuzları, polibiguanidler, N-halaminler, kitosan, metal ve metaloksitler olarak sıralanmaktadır.

2.3.1 Triklosan

Tekstil sektöründe en yaygın kullanılan antimikrobiyallerin başında triklosan gelmektedir. Triklosan, difenol eter türevi olarak bilinen 2,4,4'-trikloro-2' hidroksidifenol eterdir (Şekil 2.4). Triklosan suda çözünmediğinden difüzlenemez. Bu yüzden triklosan, mikroorganizmaların bulunduğu yüzeye temas etmesi ile etkinleşmekte ve mikroorganizmaları engellemektedir. Triklosan temas ettiği mikroorganizmaların hücre duvarını delip hücre bütünlüğünü bozarak onları etkisiz hale getirmektedir. Triklosan suda çözünmediği için tekstil yüzeylerine uygulanması sırasında dispergator ve bindere ihtiyaç duyulmaktadır [2, 3].

Kullanılan yardımcı maddelere rağmen triklosanın güvenli bir toksin profili vardır. Bu özelliğinden dolayı cilde temas eden ürünlerde tercih edilmektedir. Triklosan içeren antimikrobiyaller, çeşitli kimyasal firmaları tarafından farklı ticari isimler altında antimikrobiyal apre olarak halen üretilmektedir [2, 3].



Şekil 2.4: Triklosan bileşiği [2].

2.3.2 Kuarterner amonyum bileşikleri

Kuarterner amonyum tuzlarının da dahil olduğu katyonik yüzey aktif maddeler antiseptik ve dezenfektan olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır [2, 3, 15, 16]. Tekstil sektöründe antimikrobiyal madde olarak mono amonyum ve ikiz ya da dimerik amonyum yüzey aktif maddeleri alkil, alkilaril ve perflorlu hidrokarbon gruplarıyla birlikte kullanılmaktadır [18-20].

Kuarterner amonyum bileşikleri, hem Gram negatif hem de Gram pozitif bakterilere etki eden geniş spektrumlu antimikrobiyal maddelerdir [21]. Kuarterner amonyum bileşiklerinin antimikrobiyal etkinliği zincirinin uzunluğuna, içerdiği perflor bileşiklerine ve moleküldeki katyonik amonyum gruplarının sayısına bağlı olarak değişmektedir. Bileşiklerin antimikrobiyal etkinliği yapısında bulunan katyonik amonyum grupları ile mikroorganizmaların negatif yüklü hücre zarları arasındaki çekimle artmaktadır. Bu çekim sayesinde birbirlerine yaklaşan kuarterner amonyum bileşikleri ile mikroorganizmalar bir kompleks oluşmaktadır. Bu durum sonucunda kuarterner amonyum bileşikleri hücre zarının yaşamsal işlevlerini yerine getirmesini engellemekte ve hücre içindeki protein etkinliklerini durdurmaktadır [22, 23]. Ayrıca kuarterner amonyum bileşikleri, bakterilerin DNA yapılarına etki ederek bakterilerin çoğalmasını engellemektedir [24].

Kuarterner amonyum bileşikleri suda kolayca çözündükleri ve uygulandıkları tekstil yüzeyleri ile kimyasal bağ yapacak fonksiyonel grupları olmadığı için tekstil yüzeylerinden çok yüksek oranda difüzlenmektedir. Bu yüzden tekstil malzemeleri üzerindeki kalıcılıkları ve yıkama dayanımları yeterli düzeyde olmamaktadır [25-28].

2.3.3 Polibiguanidler

Polibiguanidler polimerik polikasyonik aminlerdir. Bu gruptaki en önemli antimikrobiyal 11 biguanid birimi içeren polihekzametilen biguanid (PHMB) dir. PHMB ilaç sektöründe yaygın olarak kullanılan bir antiseptik iken kuvvetli antimikrobiyal etkinliği ve düşük toksin özelliğinden dolayı tekstil sektöründe de bitim işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Uygulandıkları tekstil malzemelerine kalıcı bitim sağlayan PHMB bileşikleri, polikasyonik özellikleri sayesinde mikroorganizmaların hücre çeperlerindeki anyonik özellikteki fosfolipitlere bağlanarak hücre zarının geçirgenliğini artırmakta ve hücreyi öldürmektedir [2].

2.3.4 N-halaminler

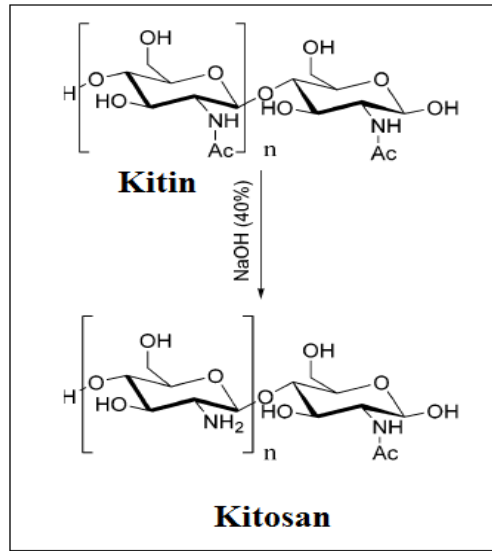
N-halaminler, nitrojen ile halojen arasında 1 veya 2 kovalent bağ bulunduran organik bileşiklerdir. N-halaminler bakteri, mantar ve virüslere karşı geniş spektrumlu antimikrobiyallerdir. Bu antimikrobiyallerin etkinliği yapıdaki hidrojenlere bağlanan N-Cl bileşiklerindeki klorların elektrofilikliğine bağlıdır. N-halaminler sulu ortamlarda tepkimeye girip ortama Cl^- iyonu salmaktadır. Ortama salınan Cl^- iyonları mikroorganizmaların yapısında bulunan alıcılara (akseptörlere) bağlanarak mikroorganizmaların enzimatik ve metabolik süreçlerine engel olmaktadır. Kalıcı antimikrobiyal bitim işlemleri geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar sırasında klorin içeren N-halamin bileşikleri kullanılarak geri dönüşümlü bitim işlemleri geliştirilmiştir [16].

Antimikrobiyal etkinliğini yitiren N-halaminler hipoklorit ile işlem gördüğünde yeniden eski etkinliğine kavuşmaktadır. Halaminler selüloz, poliamid, poliester lifleri başta olmak üzere çeşitli tekstil yüzeylerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [29-32].

2.3.5 Kitosan

Kitosan, deniz kabuklularından elde edilen doğal bir polisakkarit olan kitinin deasetilasyon ile üretilen bir türevidir (Şekil 2.5). Kitosanın, antimikrobiyal etkinliğinin yanında zehirli olmaması, biyolojik olarak uyumlu ve biyo-bozunur özellikte olması en önemli avantajlarıdır. Kitosanın tekstil malzemelerine antimikrobiyal etkinlik kazandırması, ya lif çekimi sırasında katkı maddesi olarak ya da bitim işlemleri sırasında apre kimyasalı olarak kullanılması ile mümkün olmaktadır [33-40].

Kitosan pozitif yüklüdür ve antimikrobiyal etkinliği de bu polikasyonik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Kitosanın yapısında bulunan pozitif yüklü amino grupları negatif yüklü bakteri yüzeylerine bağlanarak bakteri hücre zarının bütünlüğünü bozarak hücre geçirgenliğini artırmaktadır. Bu sayede hücre geçirgenliği artan bakteri etkisiz hale gelmektedir. Ayrıca kitosan mikroorganizmaların DNA'sına etki ederek hücrenin protein sentezini engellemektedir. Kitosanın antimikrobiyal etkinliği, ortalama molekül ağırlığına, deasetilasyon derecesine ve yapısındaki proton eklenen ve eklenmeyen amino grupları arasındaki orana bağlı olarak değişmektedir [37, 41, 42]. Genel olarak, molekül ağırlığı düştükçe veya deasetilasyon derecesi arttıkça kitosanın antimikrobiyal etkinliği artmaktadır [33].



Şekil 2.5: Kitosanın eldesi ve yapısı [43].

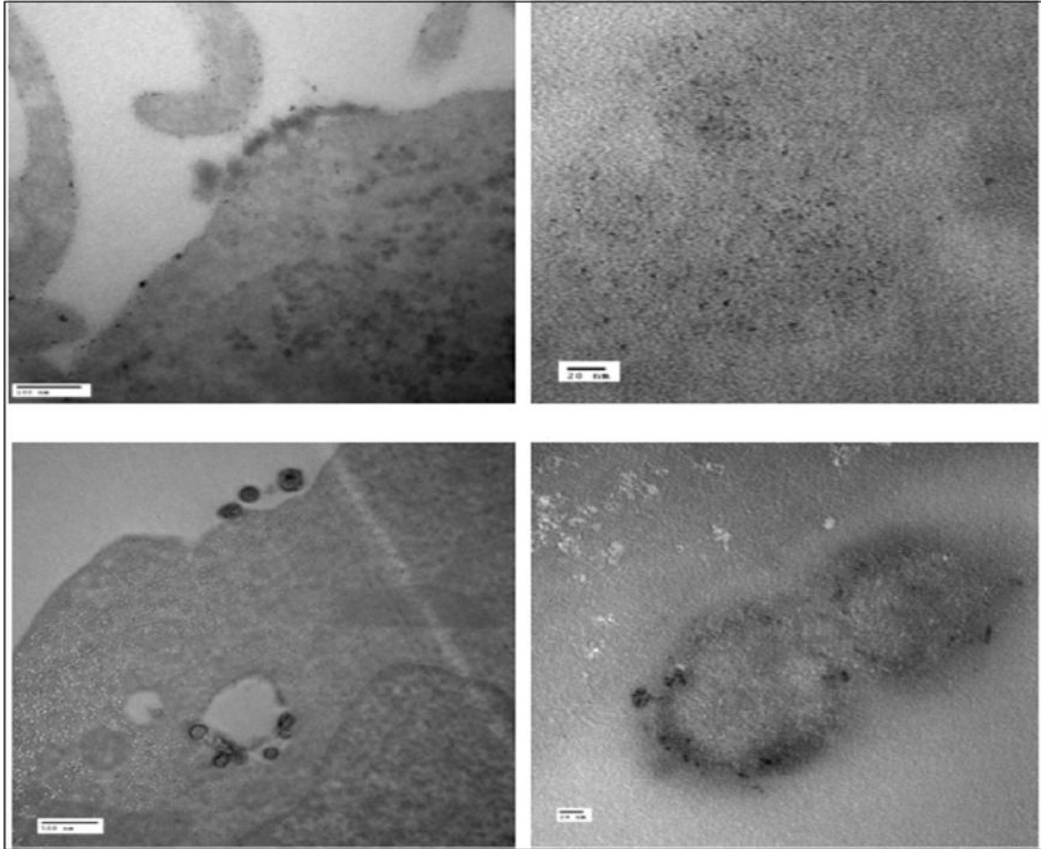
2.3.6 Metaller ve metal oksitler

Ağır metaller, genellikle zehirlidir ve proteinlere karşı afiniteleri yüksektir. Mikroorganizmalarla karşılaştıklarında, onların protein moleküllerine bağlanıp etkisiz hale getirmektedirler [44]. Nano boyutlu metal ve metal oksitler özellikle gümüş (Ag), titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO) ve Bakır II oksit (CuO₂) yeni nesil biyositlerin başında gelmektedir. Nanotaneciklerin kendine özgü kimyasal, elektriksel, optik ve biyolojik etkinlikleri vardır. Bu özellikler boyut, şekil, bileşim, kristalin yapı ve nanotaneciklerin kimyasal yapısına bağlı olarak farklılaşmaktadır [45-47]. Nanotaneciklerin boyutları küçüldükçe spesifik yüzey alanları artmaktadır. Spesifik yüzey alanı artan taneciklerin mikroorganizmalarla temas yüzeyleri arttığı için antimikrobiyal etkinlikleri artmaktadır [48].

2.3.6.1 Gümüş nanotanecikler

Gümüş (Ag) bileşikleri ve nano boyutlu gümüş tanecikleri bakteri, mantar ve virüslere karşı geniş spektrumlu antimikrobiyal etkinliğe sahip olmaları, toksin olmamaları nedeniyle tıbbi uygulamalarda ve implantlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [49]. Gümüş bileşikleri ve nanotaneciklerinin antimikrobiyal etkinliğinin, oluşturdukları Ag^+ iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bakteriler antibiyotiklere karşı kolayca direnç geliştirebildikleri halde gümüş iyonlarına karşı direnç geliştirmeleri pek rastlanan bir durum değildir [50].

Başlangıçta gümüşten salınan Ag^+ iyonları ile negatif yüklü bakteri hücresi arasında oluşan elektriksel çekim sonucunda Ag^+ iyonlarının hücre duvarına yaklaşp, hücre duvarı üzerinde delikler açtığı ve bu delikler sonucu hücre geçirgenliğinin kontrolsüz olarak artmasından hücrelerin öldüğü düşünülüyordu (Şekil 2.6). Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar, gümüşün hücresel enzimlere ve DNA'ya etki ederek bunları etkisiz hale getirdiğini göstermiştir. Ag^+ iyonlarının, mikroorganizmalardaki enzimlerin ve DNA'ların yapılarında bulunan tioller, karboksilatlar, amidler ve imidazoller gibi elektron taşıyan bileşiklere bağlanarak etkisiz hale getirdikleri saptanmıştır [10, 50].

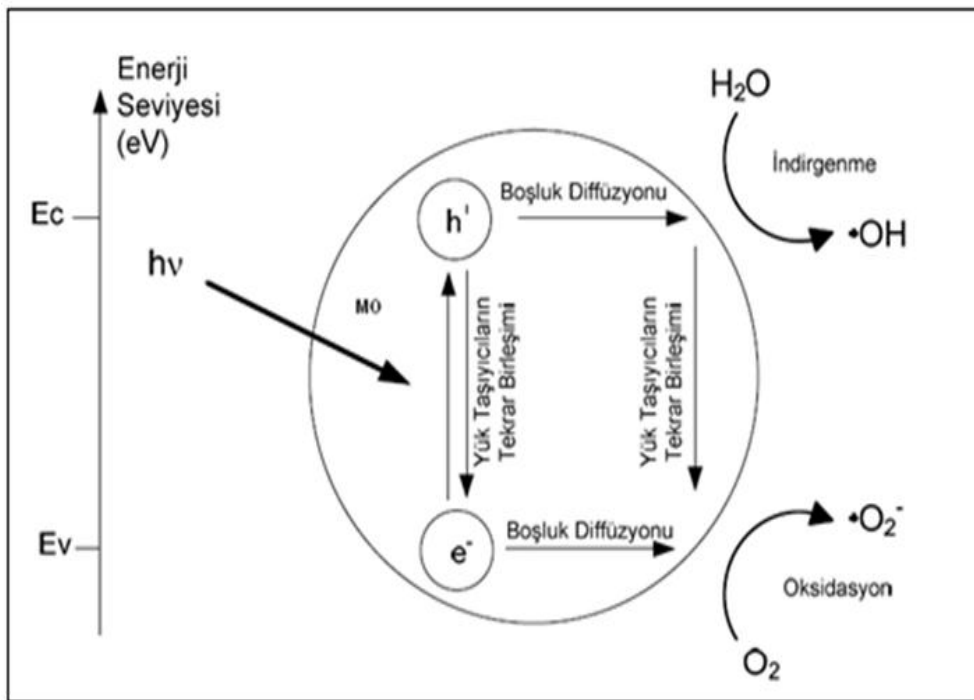


Şekil 2.6: Ag iyonlarının bakteri hücresine yaklaşması ve öldürmesi [51].

2.3.6.2 Titanyum dioksit nanotanecekler

Titanyum dioksit (TiO_2) nanotaneceklerin antimikrobiyal etkinliği redoks tepkimeleri sonucu oluşan hidroksil radikallerinden kaynaklanmaktadır. TiO_2 nanotanecekler uygun dalgaboyundaki (UV) ışığına maruz kaldıklarında bu ışınlarını emerek elektron (e^-) ve delik (h^+) çifti oluşturmaktadır. Bu e^- ve h^+ çiftleri taneceklerin yüzeylerine difüzlenererek ortamdaki su ve oksijen gibi reaktiflerle redoks tepkimesi başlatarak hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu oluşan hidroksil radikalleri mikroorganizmaların yapısındaki organik bileşikleri oksitleyerek mikroorganizmaları etkisiz hale getirmektedir [11]. Yarı iletken metal oksitler içinde bant boşluğu görünüş ışığa en yakın olan TiO_2 kolay bulunması ve toksin özellik göstermemesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [52]. TiO_2 gibi rutil ve anataz olmak üzere iki farklı kristalin yapıya sahip olan ve sadece anataz fazının fotokatalitik etkinliğe sahip olduğu bilinen malzemelerde kristalinlerin faz yapısı, faz saflığı oldukça önemlidir [53, 54].

Yarı iletken metal oksit yüzeylerde fotonların soğurulması bir fotokatalitik tepkime sisteminin ilk adımı olup, uygun enerjiye sahip, genellikle UV dalgaboyundaki fotonların malzeme tarafından soğurulması ile yarı iletken malzemelerin (MO) valens bandındaki elektronları, iletim bandına geçerek elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşturmaktadır (Şekil 2.7).

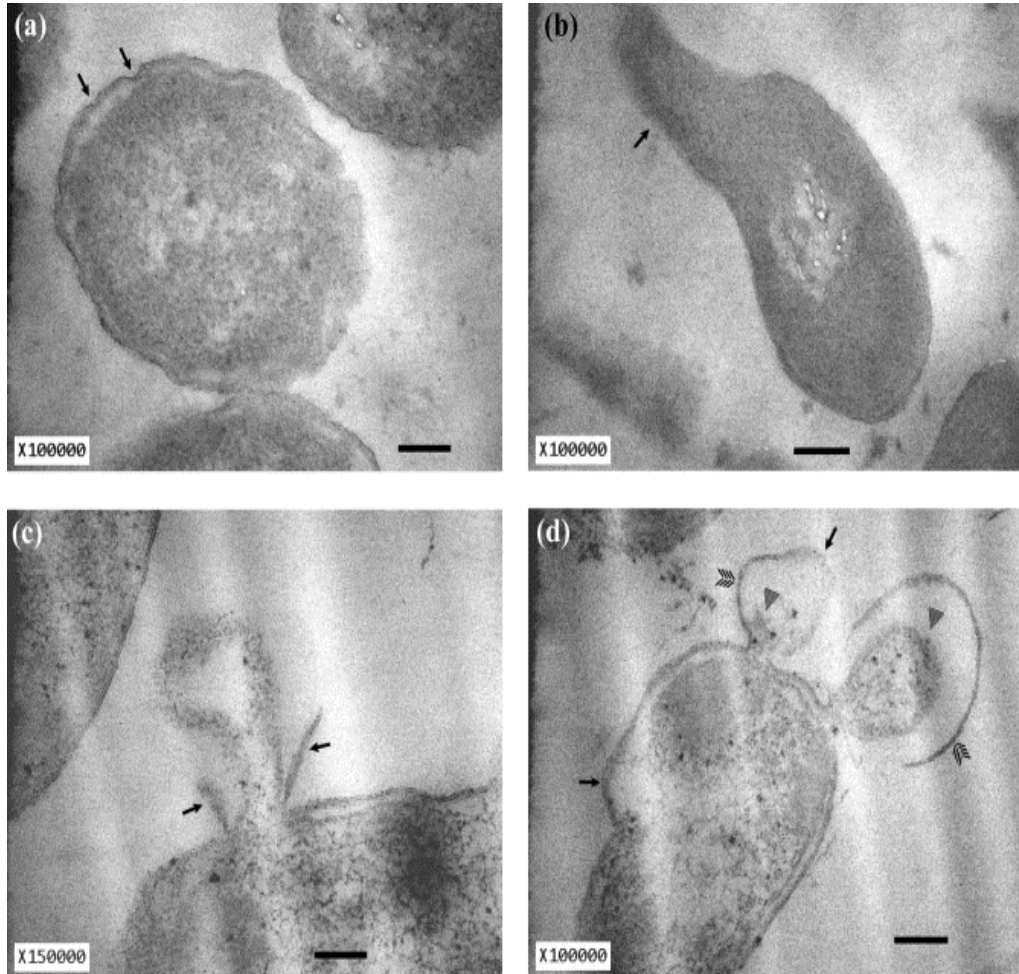


Şekil 2.7: Metal oksitlerin fotokatalitik döngüsü [56].

Yarı iletken metal oksit yüzeylerde fotonların soğurulması bir fotokatalitik tepkime sisteminin ilk adımı olup, uygun enerjiye sahip, genellikle UV dalgaboyundaki fotonların malzeme tarafından soğurulması ile yarı iletken malzemelerin (MO) valens bandındaki elektronları, iletim bandına geçerek elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşturmaktadır [53, 54]. Tutuklanma tepkimeleri sırasında elektronlar (e^-) için elektron alıcı ve boşluklar (h^+) ise elektron verici ile yani sahip oldukları yüklerle uyumlu olarak tepkimeler gerçekleşmektedir [53, 55].



Fotokatalitik işlemler sonucu ortaya çıkan O_2 , HO_2 ve özellikle OH radikalleri mikroorganizmaları etkisiz hale getirmektedir (Şekil 2.8). Bu radikaller bakterilerin yapısında bulunan organik bileşikleri oksitleyerek mikroorganizmaların ölmesini sağlamaktadır [57].



Şekil 2.8: TiO_2 nanotaneceklerin bakteri hücrelerini etkisiz hale getirmesi [58].

2.3.6.3 Çinko oksit nanotanecekler

Çinko oksit (ZnO) fotokatalitik, elektrik iletkenliğı ve UV absorpsiyonu yüksek, antimikrobiyal etkinliğe sahip, bakterilerden çok mantarlar üzerinde etkili önemli bir metal oksittir. Ayrıca ZnO insan ve hayvan hücrelerine karşı toksin olmayan biyolojik olarak uyumlu güvenli bir malzemedir. ZnO nanotanecekler bu özelliklerinden dolayı günlük yaşamda kozmetik ve medikal ürünler başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadırlar. ZnO nanotaneceklerin antimikrobiyal etki mekanizması tam olarak açıklanamamaktadır. Araştırmacılar iki olası etki mekanizması üzerinde durmaktadır.

Bu varsayımlardan ilkinе göre; ZnO nanotaneceklerinin yüzey pürüzlülüğüne dayandırılmaktadır. Yüzey pürüzlüğü yüksek olan ZnO nanotaneceklerinin bakteri hücrelerinin zarını mekanik olarak bozduğu ileri sürülmektedir [59-61].

İkinci varsayım ise ZnO nanotanecekler, UV ya da görünür ışığa maruz kaldığında elektron çiftleri yaymaktadır. Bu elektron çiftlerinin etkisiyle (2.2a), (2.2b), (2.2c), (2.2d), (2.2e)'deki reaksiyonlar gerçekleşmekte ve hidrojen peroksit üretilmektedir. Ortaya çıkan hidrojen peroksit bakteri ve mantar hücrelerine nüfuz ederek olanları öldürmektedir [59-61].



2.4 Tekstil Malzemelerine Antimikrobiyal Özellik Kazandırılması

Tekstil malzemelerine antimikrobiyal özellik kazandırılması üç şekilde mümkündür.

- 1) Tekstil malzemelerinin üretiminde yapısı itibariyle antimikrobiyal özelliğe sahip liflerin kullanılması
- 2) Tekstil malzemelerinin üretiminde kullanılan liflere lif çekimi esnasında antimikrobiyal özellik kazandırılması
- 3) Tekstil malzemelerine antimikrobiyal bitim işlemlerinin uygulanması

2.4.1 Yapısı itibariyle antimikrobiyal özelliğe sahip lifler

Kitosan, kitin ve bambu lifleri bilinen ve yaygın olarak kullanılan kendi kimyasal yapılarından dolayı antimikrobiyal özelliğe sahip olan liflerdir. Bu lifler içerdikleri antimikrobiyal maddeler ya da yüzey özellikleri vasıtasıyla mikroorganizmaları etkisiz hale getirmektedirler.

2.4.1.1 Bambu lifleri

Bambu bitkisi yüksek oranda selüloz içermesinden dolayı kağıt sektöründe 1700’lü yıllardan itibaren kullanılmaktadır. Tekstil sektörü için yeni kullanılmaya başlanan bambu lifleri hem rejenere hem de doğal lif üretimi için bir alternatiftir. Bambu lifleri üç aşamada elde edilmektedir. İlk olarak bambu belli bir basınca maruz bırakılıp kabaca ezilmektedir. İkinci aşamada ezilen bambu, liflere ayrılmakta ve üçüncü aşamada da bambu lifleri ince kabuklarından ayrıştırılmaktadır. Elde edilen bambu lifleri düşük hızda, düşük kohezyonda, uygun çekimde iplik haline getirilmektedir. Bambu liflerinin temel bileşenleri selüloz, yarı selüloz ve lignindir. Bu üç maddenin de yapı taşı dekstrozdur ve bambu lifinin % 90’ı dekstrozdandır. Bambu lifleri ayrıca yapılarında protein, yağ, meyve özü ve bambu kun adı verilen doğal antimikrobiyal maddeyi de içermektedir. Bambu lifleri düşük yoğunluklarının, yüksek mukavemet ve dayanım özelliklerinin yanı sıra asitlere karşı hassastır. Doğal ve sentetik liflerle her oranda karıştırılabilmektedir ve yaygın olarak giyim sanayinde kullanılmaktadır. Çünkü doğal bambu liflerinden elde edilen tekstil ürünleri mükemmel nem alımları ve yüksek hava geçirgenlikleri sayesinde giysi konforunu arttırmaktadır. Bambu ürünleri giysi ve ev tekstili dışında jeotekstillerde, endüstriyel uygulamalarda ve tıbbi tekstillerde de kullanılmaktadır [62, 63].

2.4.1.2 Kitin ve kitosan lifleri

Kitin ve kitosan böcek ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen doğal ve zehirsiz biyopolimerlerdir. Kitosan kitinin deasetile edilmesi sonucu elde edilmektedir. Hem kitosan hem de kitin lif üretiminde kullanılabilir. Her iki polimerden lif üretimi yaş çekim yöntemine göre yapılmaktadır. Bu yöntemde kitin ve kitosanlar uygun çözücülerde çözülme ve elde edilen çözelti süzülerek lif çekim banyosu içinde düzelerden çekilerek lif haline gelmesi sağlanmaktadır. Üretilen lifler belli bir gerilim altında yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Kitosan liflerin üretiminde çözücü olarak genellikle seyreltik asetik

asit, dikloroasetik asit ya da üre asetik asit karışımı kullanılırken kitin liflerinin üretiminde ise derişik sülfürik asit, derişik hidroklorik asit, lityum tiyosiyonat, kitin ksantogenat kullanılmaktadır. Çekim banyoları da farklılık göstermektedir. Kitosan liflerin üretiminde genellikle seyreltik sodyum hidroksit kullanılırken, kitin liflerinin üretiminde ise sodyum hidroksit yanında aseton etanol ya da çeşitli karışımlar çekim banyosu olarak kullanılmaktadır. Kitin ve kitosan liflerinin özellikleri üretim şekillerinden etkilenmekle birlikte tipik kitin ve kitosan liflerin mekanik özellikleri viskoz rayon liflerine benzemektedir. Yarı kristalin yapıda olan bu liflerin ısı özellikleri de selüloz liflerine benzemektedir. Bu lifler belli bir sıcaklığın üzerinde erimeden bozunmaktadırlar. Kitin ve kitosan lifleri antimikrobiyal, yara iyileştirici ve kan tutucu özelliklerinden dolayı süturlar, sargı bezleri gibi tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [64, 65]. Kitin ve kitosanın antimikrobiyal etkinliği temelde polikatyonik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Yapılarında bulunan pozitif yüklü amino grupları negatif yüklü bakteri yüzeylerine bağlanarak bakterilerinin hücre geçirgenliğini artırmaktadır. Hücre geçirgenliği artan bakteri etkisiz hale gelmektedir. Kitin ve kitosanın antimikrobiyal etkinliği, ortalama molekül ağırlığına, deasetilasyon derecesine ve yapısındaki proton eklenen ve eklenmeyen amino grupları arasındaki orana bağlı olarak değişmektedir [37, 41, 42].

2.4.2 Antimikrobial lif üretimi

Liflere antimikrobiyal özellik kazandırılması uygun antimikrobiyal maddelerin lifin yapısına katılması ile mümkündür. Liflere antimikrobiyal maddelerin katılması işlemi lif üretiminin polimerizasyon aşamasında ya da lif çekim aşamasında yapılabilmektedir.

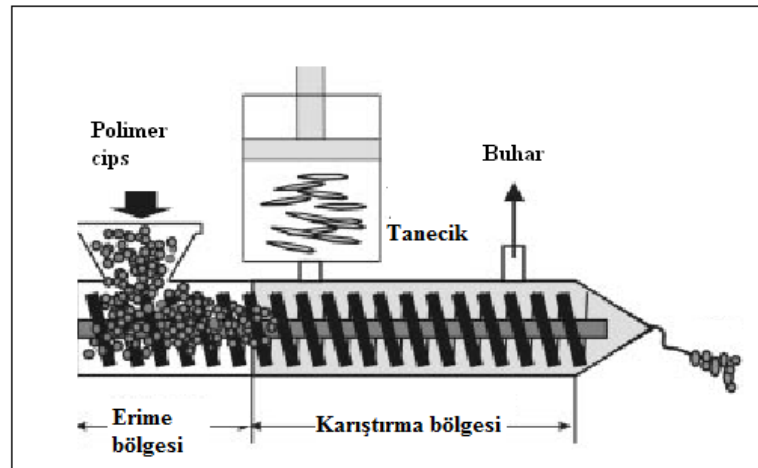
Polimerizasyon aşamasında lif çekilecek polimerlerin organik ya da inorganik antimikrobiyal maddeler kullanılarak antimikrobiyal hale getirilmesi pahalı bir yöntem olduğu için yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Sentetik lifler için en yaygın kullanılan yöntem antimikrobiyal maddelerin lif çekimi sırasında lif çekilecek polimere eklenmesi yöntemidir. Bu yöntem eriyikten lif çekimi metotlarında kullanıldığı gibi elektro lif çekim yönteminde de kullanılmaktadır. Bu yöntemle üretilen liflerin antimikrobiyal etkinliği daha kalıcı, yıkama ve aşınma dayanımları daha yüksektir. Antimikrobiyal maddelerin lif üretiminde kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir [3].

- Lifin çekiminde kullanılan polimer ile tepkime vermemeli
- Üretilen liflerin özelliklerini olumsuz yönde etkilememeli
- Yüksek sıcaklığa dayanıklı olmalı
- Çözücüdeki veya çekim banyosundaki kimyasallara karşı dayanıklı olmalı
- Liflere uygulanan bitim ve boyama işlemlerinden etkilenmemelidir.

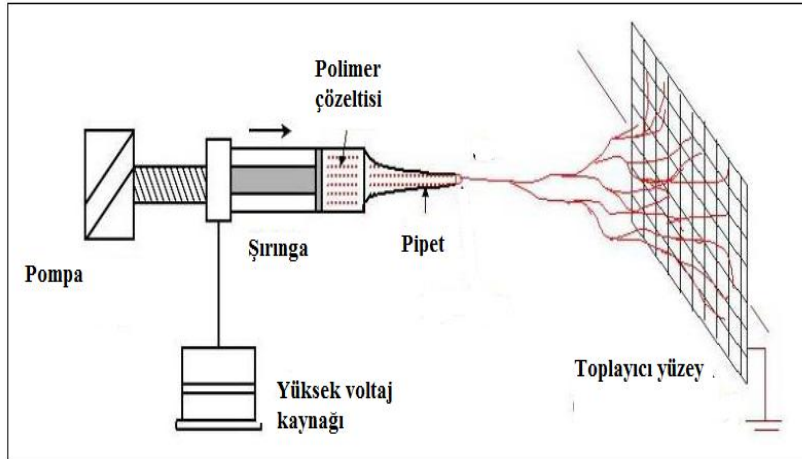
Eriyikten lif çekiminde antimikrobiyal maddeler ile polimer tanecikler uygun bir karıştırma hızında çalışan ve önceden polimerin çekim sıcaklığına ısıtılmış ekstrüdere birlikte beslenmektedir (Şekil 2.9). Besleme işleminden sonra polimer ve antimikrobiyal maddeler belli bir süre karıştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu karıştırma işlemi antimikrobiyal maddelerin polimer içinde homojen dağılması açısından önemlidir. Eğer antimikrobiyal maddeler polimer içerisinde yeterli seviyede homojen dağılım göstermezlerse elde edilen liflerin mukavemeti ve antimikrobiyal özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu tür kompozit lifler üretilirken homojen yapılar elde etmek için genellikle aynı ya da ters yöne dönen çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır [66, 67].

Çift vidalı ekstrüderler polimer içinde antimikrobiyal maddelerin topaklanmalarını engellerken besleme aşamasında oluşan topaklarını da kırarak daha düzgün dağılmalarını sağlamaktadır. Bu karıştırma işlemi üretilen son ürünün özellikleri açısından çok önemlidir. Karıştırma süresi ve hızı doğru belirlenmelidir. Karıştırma işlemi antimikrobiyal maddelerin topak oluşturmalarını engelleyebilecek ve önceden oluşan topaklarını kırabilecek kesme kuvvetlerinin oluşmasını sağlayacak hızlarda ve kullanılan polimerin bozunmasına olanak vermeyecek kadar kısa süre de yapılmalıdır [66, 67].



Şekil 2.9: Eriyikten lif çekim düzeneği [68].

Lif çekimi sırasında liflere antimikrobiyal özellik kazandırılması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Kalyon ve Olgun yaptıkları çalışmada eriyikten lif çekme metoduna göre triklosan polimerlerle karıştırarak ürettikleri kompozitlerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı antimikrobiyal etkinlik gösterdiğini saptanmışlardır [69]. Eriyikten çekim metodunda geleneksel antimikrobiyaller kullanılabileceği gibi nanotanecekler ve nanotüplerde kullanılabilmektedir. Hatta metal ve metal oksit esaslı nanotaneceklerin ve nanotüplerin sıcaklık ve kimyasal dayanımları daha yüksek olduğundan bu yöntemde kullanılmaları daha uygundur. Damm ve arkadaşları eriyikten lif çekim metodunu kullanarak gümüş nano ve mikro tanecikler içeren poliamid 6 kompozitler üretmişlerdir. Ürettikleri nanokompozitler ile kompozitlerin antimikrobiyal etkinliklerini karşılaştırmış ve nanokompozitlerin daha etkin olduğunu saptanmışlardır [7]. Yine Damerchely ve arkadaşları da eriyikten lif çekme metodunu kullanarak naylon 6 ve gümüş nanotanecekleri farklı konsantrasyonlarda ekstrüderde karıştırmış ve nanokompozit multifilamanlar üretmişlerdir. Elde ettikleri filamanların Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı etkin olduğunu saptanmışlardır [70]. Antimikrobiyal lif eldesinde kullanılan bir diğer yöntemde elektro çekim (electrospinning) yöntemidir. Elektro çekim yönteminde uygun çözücüde çözünen ya da uygun sıcaklıkta eritilen polimerler ile antimikrobiyal maddeler karıştırılarak lif çekim çözeltileri hazırlanmaktadır. Hazırlanan çekim çözeltileri çapları mikrometreden küçük düzelerden geçirilerek elektrik alan içerisinde yönlendirilip nanolif tülbentleri şeklinde toplayıcı yüzeyde biriktirilmektedir (Şekil 2.10). Son zamanlarda antimikrobiyal nanolif üretimi ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır.



Şekil 2.10: Elektro-üretim düzeneği [71].

2.4.3 Antimikrobiyal bitim işlemleri

Antimikrobiyal bitim işlemleri sayesinde lif, iplik, kumaş ya da son mamul tüm tekstil materyallerine antimikrobiyal özellik kazandırmak mümkündür. Antimikrobiyal bitim işlemleri sırasında apre banyoları içinde çözülmüş haldeki antimikrobiyal maddeler daldırma, fularlama-kurutma, spreyleme veya köpük yöntemlerinden biri kullanılarak tekstil mamullerine aktarılmaktadır. Ayrıca tekstil mamullerine yüzey kaplama metodu kullanılarak da antimikrobiyal özellik kazandırmak mümkündür. Antimikrobiyal bitim işlemleri üç temel gruba ayrılmaktadır [2, 3].

- Biyo-bozunmaya dayanıklı bitim işlemleri : Uzun ve kısa vadeli antimikrobiyal koruma sağlayarak malzemelerin bozunmalarını önleyen bitim işlemleridir.
- Hijyenik bitim işlemler : Enfeksiyon kontrolü sağlamak amacıyla patojen (hastalık yapıcı) bakterileri uzaklaştırmak için kullanılan bitim işlemleridir.
- Estetik bitim işlemler : Tekstil malzemelerini solma, lekelenme ve istenmeyen kokulara karşı koruyan bitim işlemleridir.

Tekstil malzemelerine uygulanacak bitim işlemlerine karar verirken mekanik ve ısı şartlar dikkate alınmalıdır. Antimikrobiyal bitim işlemleri yaygın olarak kullanılmalarına rağmen uzun vadede kalıcılıkları düşüktür. Bu işlemlerinin kalıcılığını artırmak için bağlayıcı ya da çapraz bağ yapıcı maddeler kullanmak, antimikrobiyal maddeleri lif matrisleri içine kapsüllemek, lif, iplik ya da kumaş yüzeyini kaplamak, liflerin kimyasal yapısını kovalent bağ oluşumuna olanak sağlayacak şekilde modifiye etmek gibi yöntemler geliştirilmiştir [3]. Antimikrobiyal bitim işlemlerinde kullanılan bitim kimyasallarının bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir [2, 3].

- Yıkama, kuru temizleme ve sıcak pres işlemlerine karşı dayanıklı olmalı
- İstenmeyen mikroorganizmalara karşı seçici etkinliğe sahip olmalı
- Üreticilere, kullanıcılara ve çevreye karşı zararlı etkiye sahip olmamalı
- Kimyasal işlemlere uygun olmalı
- Uygulanması kolay olmalı
- Kumaş kalitesini olumsuz yönde etkilememeli
- Sterilizasyona uygun olmalı

2.5 Antimikrobiyal tekstillerin kullanım alanları

Antimikrobiyal tekstiller tekstil endüstrisinin en önemli ve hızlı gelişen kollarından biridir. Antimikrobiyal tekstillerin geliştirilmesine antimikrobiyal liflerin geliştirilmesi ile başlanmıştır. Geliştirilen bu lifler genellikle sentetik liflerdir ve ağırlıklı olarak poliester, poliakrilik, polipropilen ve poliamid esastır.

Günümüzde de farklı firmalar tarafından farklı ticari isimlerle üretilen çok sayıda antimikrobiyal lif bulunmaktadır. Bu lifler teknik tekstiller başta olmak üzere bir çok tekstil mamülünde kullanılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan antimikrobiyal liflerden bazıları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Ticari önem kazan antimikrobiyal lifler [1, 76].

Polimer	Üretici	Ticari İsim
Poliester	Brilen	Bacterbril
	Trevira	Trevira Bioactive Microsafe
	Dupont	Coolmax Fresh FX
	Accordis	Amicor
Poliakrilik	Sterling	Biofresh
	Knebo	Biosafe
	Toyobo	Bactikiller
	Mitsubishi Montefiber	Leacril saniwear
Polipropilen	Asota	Asota AM sanitary
	Drake Extrusion	Gymlene
	Plasticizers	Permafresh
Poliamid	Kanebo	Livefresh
	R-STAT	R-STAT
	Nylstar	Merylskinlife
Asetat	Novaceta	Silfresh
	Celanse	Microsafe
Viskoz	Lenzing	Lenzing Viscose
Kitosan	Omikenshi	Crabyon
	Fuji	Chitopoly

Antimikrobiyal tekstiller, çadır, tente halat gibi küf ve mantara karşı koruma gerektiren dış mekan tekstilleri ile halı, döşemelik kumaş, banyo perdesi gibi ev tekstillerinde , çorap iç giyim ve spor giysileri gibi giyim ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda özel amaçlı sargı bezleri ve ameliyat ipliklerinde de antimikrobiyal tekstiller yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Antimikrobiyal tekstillerin kullanım alanları Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2: Antimikrobiyal tekstillerin kullanım alanları [2, 77].

Ürün tipi	Ürünler
Giysiler	Dış giyim İç giyim Yatak giysileri Çoraplar Şapka Eldiven
Ev tekstili	Yataklar Yorgan Battaniye Çarşaf Yastıklar Halılar Perdeler Masa örtüleri Havlular
Bebek ürünleri	İç giyim Dış giyim Yatak tekstilleri Sihhi giysiler Havlu
Spor giysileri	Dış giyim Çorap
Ev hayvanları için ürünler	Yatak Emici örtüler
Teknik tekstiller	Çadır ve tenteler İp ve halatlar Hava filtreleri Su filtreleri

2.6 Tekstil malzemelerinin antimikrobiyal özellik tespiti

Tekstil mamüllerinin antimikrobiyal etkinliğini belirlenmesi için çok çeşitli test metotları mevcuttur. Yaygın olarak kullanılan test metotları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3: Antimikrobiyal test metotları [2].

Test Metodu	Uygulama	Değerlendirme
AATCC 30-1993	Tekstil malzemelerinin mantar dayanımı	
AATCC 147-2011	Tekstil materyallerinin (paralel çizgi metodu) bakteri dayanımı	
ASTM E 2722 - 2009	Kumaş ve hava filtrelerinin bakteri dayanımı	Nicel (Agar Difüzyon)
BS EN ISO 20645-2004	Tekstil materyallerinin bakteri dayanımı	
SN 195920-1992	Kumaşların antibakteriyel etkinliğini	
JIS L 1902 -2008	Tekstil materyallerinin bakteri dayanımı	
AATCC 100-2004	Tekstil materyallerinin bakteri dayanımı	
ASTM E 2149-10	Tekstil materyallerinin bakteri dayanımı	Nitel (Sayma Testi)
BS ISO 22196-2011	Plastikler ve deliksiz yüzeylerin bakteri dayanımı	
BS EN ISO 20743:2007	Antibakteriyel bitim işlemi görmüş ürünlerin bakteri dayanımı	
JIS Z 2911-1992	Mantar dayanımını değerlendirme	
ISO 846-1997	Plastik malzemelerde mikroorganizmaların etkinliği	Nitel (Gömme testi)
ISO 11721-1-2001	Selüloz içeren kumaşların dayanımı	

2.6.1 Agar difüzyon testi

Agar difüzyon testi uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, hem mantar hem de bakterilerin test mikroorganizması olarak kullanılabilmesi, her çeşit tekstil mamülünün bu teste tabi tutulabilmesi dolayısıyla en çok tercih edilen test yöntemlerinden biridir. Test prosedürü beş temel basamaktan oluşmaktadır.

- Bakteri (mantar) kültürü 24 saat 37 °C’de besi ortamında tutulup seyreltilip 150 ml’lik bakteri çözeltilisi oluşturulmaktadır.
- Bakteri çözeltilisinden 5 ml alınıp agar tabağına konmaktadır.
- 25 mm çapındaki numuneler hazırlanıp, sterilize edilip agar tabağına yerleştirilmektedir.
- Bu agar tabağı bakteriler için 37 °C’de 18-24 saat, mantarlar içinse 28 °C’de 3-14 gün kuluçkaya (inkübasyona) bırakılmaktadır. (Kesin kuluçka süreleri bakteri ve mantar tipine göre değişmektedir.)
- Kuluçka evresinden sonra numunelerin etrafında görülen temiz önleme bölgesini oluşturan minimum antimikrobiyal madde konsantrasyonu (MIC) ya da halo (zon) denen temiz önleme bölgesinin mm cinsinden çapı ölçülerek veya kontrol numunesi ile karşılaştırılarak numunelerin antimikrobiyal etkinliği tespit edilmektedir [1-4].

Bu metodun tekstil uygulamalarında en yaygın kullanımı AATCC 147 standardında belirtilen tarzdır. AATCC 147 paralel çizgi metodunda, önceden hazırlanmış olan bakteri konsantrasyonlarından öze yardımıyla alınan bakteri çözeltilisi ile agar üzerinde sabit aralıklarla beş paralel çizgi çizilmektedir. Daha sonra numuneler agar üzerine bu çizgilerle temas edecek şekilde yerleştirilmekte ve 37 °C sıcaklıkta 24 saat inkübe edilmektedir. İnkübasyondan sonra numuneler aynı şekilde test edilen kontrol numuneleri ile karşılaştırılarak antimikrobiyal etkinlikleri nitel olarak belirlenmektedir [78].

2.6.2 Sayma testi

En yaygın kullanılan bir diğer test metodu da sayma testidir. Antimikrobiyal bitim işlemi görmüş tekstil ürünlerinin antimikrobiyal etkinlik derecesini nicel olarak ölçmede kullanılmaktadır. Bu nicel ölçümler genellikle bakteri sayısındaki yüzde azalma olarak belirlenmektedir. Test prosedürü genel olarak beş basamaktan oluşmaktadır.

- Biri kontrol grubu, diğeri test grubu olmak üzere 40 mm çapında iki adet test numunesi hazırlanmaktadır.
- Test numuneleri sterilize edilmektedir.
- 10^4 - 10^6 CFU.ml⁻¹ (CFU : koloniyi oluşturan birim sayısı)'lik bakteri kültürü test numunelerine aşılanmaktadır.
- Aşılanmanın hemen ardından ilk bakteri sayımı mikroskop ile gerçekleştirilmekte ve böylece başlangıçtaki bakteri miktarı elde edilmektedir.
- 6, 12, 18 ve 24 saatlik kuluçka evrelerinden sonra bakteri sayımı tekrarlanarak bakteri miktarındaki değişim belirlenmektedir.

Test numunesinde kuluçka evrelerinden sonra bakteri miktarında belirgin bir azalma olması kullanılan antimikrobiyal maddenin bakterisid etkisi olduğunu gösterirken, bakteri miktarında belirgin bir artış ya da azalmanın olmaması bakteriyostatik etkisi olduğunu göstermektedir [1- 4].

Tekstil uygulamalarında en yaygın kullanılan sayma testleri AATCC 100 ve ASTM E 2149 standartlarına göre uygulanan test metotlarıdır. AATCC 100 test metodunda test numuneleri işlem görmemiş kontrol numunesi ve antimikrobiyal etkisinden emin olunan kontrol numunesi ile beraber test edilmektedir. Bu test metodunda numuneler 10^5 CFU.ml⁻¹ yoğunluğundaki bakteri çözeltilisinin 1 ml'si ile ıslatılmakta ve ıslatılan numune daha sonra nötralizasyon çözeltilisi içine atılarak, karıştırılmaktadır. Nötralizasyon çözeltilisi belli oranlarda seyreltilerek agarlar üzerine ekilmektedir. Ekim yapılan tüm agarlar 37 °C'de 48 saat etüvde kuluçkaya bırakılmaktadır. 48 saatin sonunda agarlarda bulunan mikroorganizmalar sayılmakta ve sayım sonucu elde edilen değerler (2.3)'de gösterilen formüle yerleştirilerek mikroorganizma miktarındaki azalma yüzdesel olarak belirlenmektedir [79].

$$R \% = \frac{B-A}{B} \times 100 \quad (2.3)$$

R = oransal azalma,

B = başlangıçta numune ile temas etmiş olan çözeltideki mikroorganizma sayısı

A = numune ile 48 saat temas etmiş olan çözeltideki mikroorganizma sayısı

ASTM E 2149 standardına göre yapılan testlerde ASTM tampon çözeltisi içine bakteri ekimi yapılmakta ve numuneler yerleştirilmektedir. İçinde numune bulunan tampon çözeltinin başlangıç anında 1ml'si alınıp belirli oranlarda seyreltilip farklı agarlara ekim yapılmaktadır. Ekim yapılan agarlar 37 °C 24 saat kuluçkaya bırakıldıktan sonra agarlardaki bakteri miktarları sayılmaktadır. Aynı işlemler numune şişeleri kullanılan antimikrobiyal maddenin etkinliğine göre 1 ya da 24 saat 37 °C'de çalkalamalı inkübatörde çalkalandıktan sonra tekrarlanmaktadır. Elde edilen sayım sonuçları (2.4)'deki formüle yerleştirilerek antimikrobiyal etkinlik yüzdesi hesaplanmaktadır. Elde edilen oranın azalma yönünde olması numunenin antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir [80].

$$R \% = \frac{B-A}{B} \times 100 \quad (2.4)$$

R = oransal azalma,

B = başlangıçta numune ile temas etmiş olan çözeltideki mikroorganizma sayısı

A = 1 veya 48 saat temas etmiş olan çözeltideki mikroorganizma sayısı

Sayma testleri ile numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri sayısal büyüklükler şeklinde ifade edilebilmektedir. Ancak sayma yöntemleri ile agar difüzyon yöntemleri kıyaslandığında sayma yöntemlerinin uygulama zorluğu, yüksek maliyeti ve daha fazla süre gerektirmesi gibi dezavantajları olduğu görülmektedir [77].

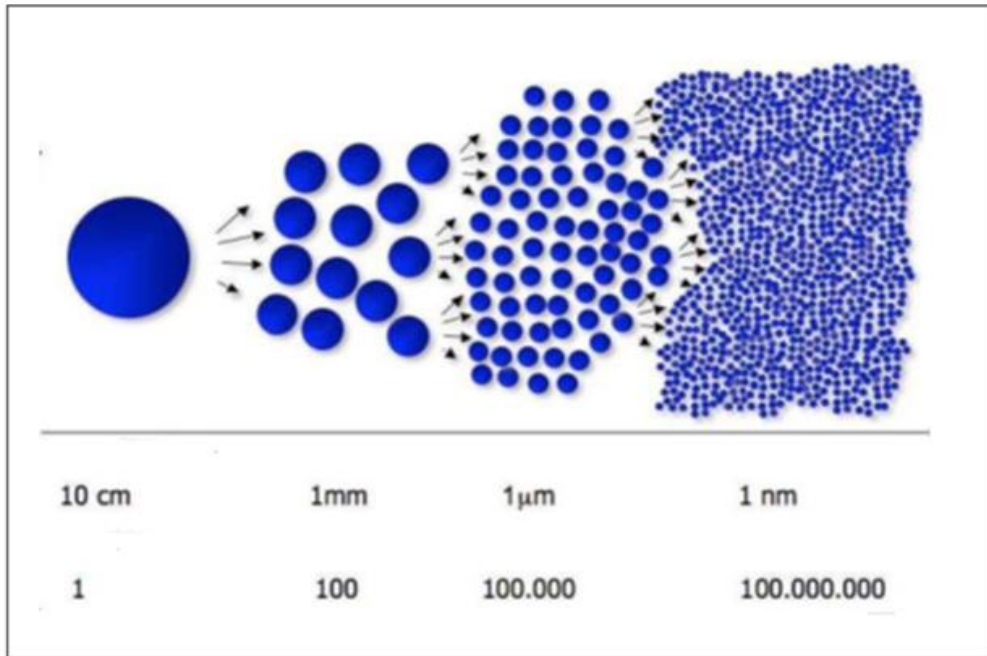
2.6.3 Gömme testi

Bu yöntem genelde mantarları için tercih edilmektedir. 20 numune 28 gün süreyle toprağa gömülme ve 28 günün sonunda ağırlık kayıpları ya da mukavemet kayıpları ölçülmektedir. Bu yöntem uzun zaman alan maliyetli bir yöntemidir [2].

3. NANOKOMPOZİTLER

Nanoteknoloji, metrenin milyarda biri ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$) mertebesindeki yani nano boyuttaki yapılarla ve işlemlerle ilgilenen disiplinler arası bir teknolojidir. Nanoteknoloji daha geniş bir tanımla, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliği yapılarak yeni ve farklı özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre boyutundaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi için, işlevsel malzemelerin ve sistemlerin geliştirilmesidir [81].

Boyutları 100 nm'nin altına indirilen malzemelerin farklı kimyasal, fiziksel ve fonksiyonel özellikler gösterdikleri saptanmıştır. Nano yapılar uzunluk olarak düşünüldüğünde ortalama 10-100 adet atom içeren sistemlere karşılık gelmektedir (Şekil 3.1). Bir nanometre içine yan yana ancak 2 ya da 3 atom sığmaktadır. Bu durumda yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano boyutta bir nesneyi oluşturmaktadır [82].



Şekil 3.1 : Tanecik boyutuna bağlı yüzey oluşumu [83].

Nano boyutlu malzemelerin yüzey davranışları kütleli malzemelerin davranışlarına göre farklılık göstermektedir. Malzemeleri nano boyuta indirmek için yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olarak bilinen iki temel strateji vardır.

Yukarıdan aşağı stratejisinde temelde fiziksel yöntemler kullanılmakta ve malzemeler mikro yapılardan başlayıp nano boyutlara küçültülmektedir. Malzemelerin boyutları küçültülürken tanecikler birbirlerinden ayrılmakta ve yüzeyleri genişlemektedir. Bu durum sistemin serbest enerjisini arttırarak sistemin kararlılığını düşürmektedir [83].

Aşağıdan yukarı stratejisinde ise atom veya moleküler haldeki bileşenlerden nano boyutlu karmaşık yapılar oluşturulmaktadır. Bu strateji ile elde edilen nano yapılar daha kararlı olduğu için nanoteknoloji ile ilgilenen kimya ve biyoloji dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır [83].

Malzemelerin, boyutları 100 nm'nin altına indiğinde kütleli malzemelere göre toplam hacim açısından çok yüksek oranda yüzey alanına sahip oldukları tespit edilmiştir. Yüzey alanlarının genişlemesi ile nanotaneciklerin birbiriyle olan etkileşimleri farklılaşmaktadır. Bu nedenle nanotaneciklerin kullanıldığı malzemelerin ağırlığı, sertliği, kimyasal ve ısı özellikleri değişebilmektedir [56]. Malzemelere kazandırdığı iyi ve yeni özellikler nedeniyle nanoteknoloji kompozit uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

3.1 Nanokompozitlerin Tanımı ve Amacı

Nanokompozitler, fazlarından birinin en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan çok fazlı sistemlerdir. Nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarından dolayı kompozit malzemelerden daha iyi özelliklere sahiptirler. Nanokompozitler tanecik, tabaka ve lif takviyeli olarak üretilebilmektedir. Nanokompozitlerde, matris malzemeleri ile takviye malzemelerinin birbirine temas ettikleri noktadaki ara yüzey alanları geleneksel kompozitlerden çok daha fazladır. Bu özelliklerinden dolayı matrislere eklenen takviye malzemeleri matrislerin özelliklerini belirgin şekilde geliştirmektedir [84].

Kompozitlerde polimer, metal, seramik ve türevleri matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak polimerler işleme kolaylıkları, mekanik özellikleri, esnek yapıları ve düşük yoğunlukları sayesinde kompozit malzemelerin üretiminde zamanla en yaygın kullanılan malzemeler olmuşlardır [85]. Polimer nanokompozitlerin özellikleri malzemelerin kimyasal özelliklerine, polimer zincirlerin düzenine ve hareketliliğine, polimerin kristalin oranına bağlı olarak değişmektedir [84].

Polimerik nanokompozitler elektronik ürünlerde, otomotiv ve uçak sanayilerinde, savunma ve enerji alanlarında kullanılmaktadır. İlk kullanılmaya başlanan kil polimer nanokompozitlerin saf polimerlerden çok daha üstün mekanik ve ısı özellikler gösterdikleri belirlenmiştir. Polimerler kendi yapıları gereği yalıtkan malzemeler olmalarına rağmen polimer matrislere katılan iletken tanecikler sayesinde iletken nanokompozitler haline getirilmişlerdir [85].

3.2 Nanokompozit Üretimi

Nanokompozitlerin üretiminde dolgu ve matris olarak bilinen iki temel bileşen vardır. Nanokompozit üretiminde kullanılan dolgu maddeleri genelde nano boyutlu bileşenlerdir ve bunlar tanecik, lif ya da tüp formlarında olabilmektedir. Matrisler ise bu nano dolguların yerleştiği tutunduğu yapılardır. Matris malzemesi olarak polimer, metal, seramik ve türevleri kullanılmaktadır.

En yaygın kullanılanlar nanokompozitler polimer matrisli olduğu için bu bölümde polimer matrisli nanokompozitlerin üretiminde kullanılan malzemeler ve üretim yöntemleri anlatılacaktır. Polimer nanokompozitlerin üretiminde aşağıda sıralanan yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır [86, 87].

- Eriyikten harmanlama
- Yerinde polimerizasyon
- Çözücü metodu

Eriyikten harmanlama yönteminde nano dolgular ile polimer matrisler ekstrüdere birlikte beslenmekte ve ekstrüderde nano tanecikler polimer eriyiği ile karıştırılarak nanokompozitler üretilmektedir. Burada önemli olan dolguların matris içinde homojen şekilde dağılmasıdır. Bu dağılmanın sağlanabilmesi için karıştırma işlemi sırasında yüksek kesme kuvvetleri yaratılmalıdır. Bu kuvvetlerin yaratılması için yüksek karıştırma hızlarına çıkılması ve ekstrüderlerde çift vida sistemi gerekmektedir [86, 87].

Yerinde polimerizasyon yönteminde nano boyutlu dolgu maddeleri polimerizasyon esnasında sıvı haldeki polimer monomerlerine direkt olarak eklenmektedir. Çözücü metodunda ise tolüen, kloroform ve asetonitril gibi çözücüler kullanılarak polimer çözeltileri hazırlanmakta ve nano dolgular bu şekilde elde edilen polimer çözeltilerine eklenerek nanokompozitler üretilmektedir [86, 87].

3.3 Nanokompozit Üretiminde Kullanılan Dolgu Malzemeleri

Nanokompozit üretiminde kullanılan dolgu malzemelerinin en önemlileri nanotanecikler, nanotüpler ve nanoliflerdir.

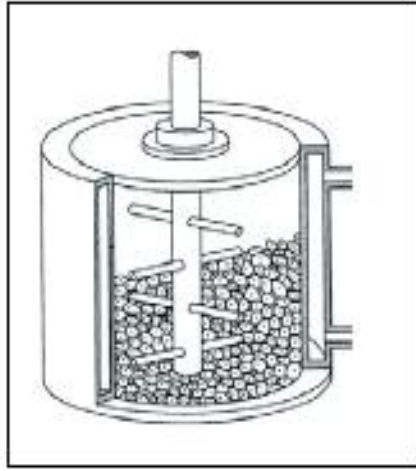
3.3.1 Nanotanecikler

Boyutları 100 nanometre (nm) ve altındaki taneciklere nanotanecikler denilmektedir. Nanotaneciklerin üretimleri esnasında katı taneciklerin boyutları küçültülürken, atom ve molekülleri de bu durumdan etkilenmekte ve daha büyük boyutlu hallerine göre farklı davranışlar sergilemektedir. Bu durumun, taneciğin atom ve molekülleri arasındaki bağların farklılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe tanecik yüzeyindeki atom ve molekül sayısı artmaktadır. Nanotaneciklerin fizikokimyasal ve morfolojik özellikleri, kullanılan başlangıç malzemesinin özelliklerinden etkilenmesine rağmen nanotanecikler başlangıç malzemelerinden daha farklı ve üstün yapısal, ısı, elektromanyetik, optik ve mekanik özellikler sergilemektedirler. Nanotanecikler boyutları sayesinde daha kolay emildiklerinden büyük boyutlu taneciklerden daha farklı difüzyon ve hapsolme özelliklerine sahiptirler [88].

Nanotaneciklerin yüzey alanları arttığı için çözünürlükleri ve reaktivlikleri de artarken, erime sıcaklıkları düşmektedir [89]. Kristalin malzemelerin sertliği yapıyı oluşturan kristallerin boyutları küçüldükçe artmaktadır. Bu nedenle kristalin yapıdaki nanotaneciklerin mukavemeti tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır [90]. Nanotanecikler, kendine özgü özellikleri sebebiyle yüzey aktif maddeler, aşınmaya karşı katkılar, süper iletkenler, yüksek aktiviteli katalizörler, özel teknolojiye sahip optik malzemeler, ilaç taşıyıcı sistemler ve özel teşhis aletleri gibi birçok farmakolojik ve teknolojik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadırlar [91, 92].

Nanotaneciklerin üretimi önceden de belirtildiği gibi aşağıdan yukarı (bottom up) veya yukarıdan aşağı (top down) yaklaşımlarına göre yapılmaktadır [83]. Yukarıdan aşağı yaklaşımı, genel olarak makro boyutlu hacimsel malzemelere dışarıdan mekanik işlemler ile enerji verilerek malzemelerin nano boyuta indirildiği yöntemleri içermektedir. Bu yaklaşımda en yaygın kullanılan yöntemlerden bazıları mekanik öğütme ve aşındırma. Mekanik aşındırma yönteminde, kaba taneli katı maddeler mekanik enerji kullanılarak ufalanmakta ve nanotanecik haline getirilmektedir [93-95].

Katı maddeye uygulanan mekanik enerji maddenin atom ve molekülleri arasındaki bağları kırarak malzemenin nanotanecek haline gelmesi sağlanmaktadır. Bu yöntem hem doğal hem de sentetik (organik veya inorganik) malzemelere uygulanabilmektedir. Bu uygulamalarda farklı yapılardaki bilyeli öğütücüler kullanılmaktadır (Şekil 3. 2). En yaygın kullanılan öğütücüler aşındırıcı, gezegen ve titreşimli öğütücüler ile yüksek enerjili bilyeli değirmenlerdir [93, 96].

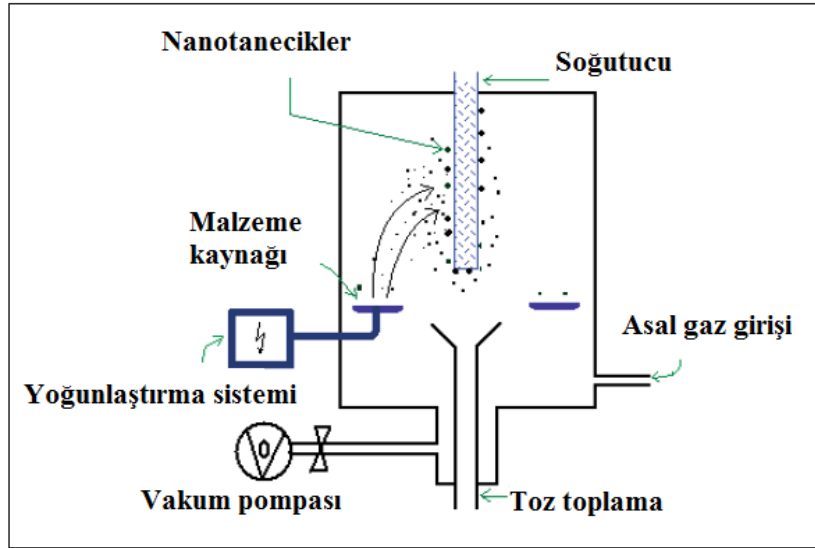


Şekil 3.2: Nanotanecek üretiminde kullanılan mekanik aşındırma sistemleri [96].

Nanotanecek üretiminde kullanılan bir diğer yaklaşım da aşağıdan yukarı yaklaşımdır. Bu yaklaşımda atomik ve moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek nanotanecek haline getirilmektedir. Nanotanecek üretiminde en yaygın kullanılan yöntemler; asal gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve spreyliz yöntemleridir [96].

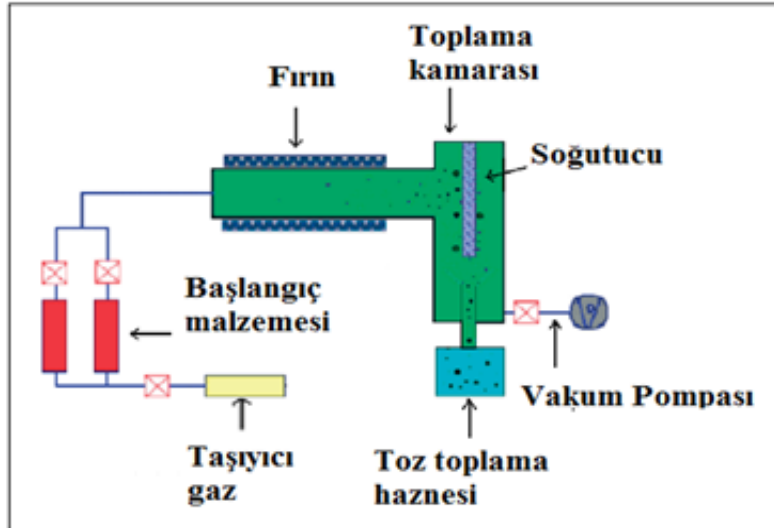
Asal gazdan yoğunlaştırma yöntemi nanotanecek üretiminde kullanılan en eski yöntemdir. Bu yöntemde Şekil 3.3’de gösterilen sistem kullanılmaktadır. Bu sistem öncelikle vakuma alınıp asal gaz (1-50 mbar) ile doldurulmakta ve sonra başlangıç malzemesi (nano boyuta getirilmek istenen malzeme) bir enerji kaynağı (ısı veya lazer) kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşan atomlar ve moleküller toplanarak ısı kaynağının yakınında atom kümeleri oluşturmakta ve buhar kaynağının üzerinde aşırı doymuşluğa ulaşmaktadır. Aşırı doymuşluğa ulaşan başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları sistem içindeki gaz molekülleri ile çarpışarak enerjilerini kaybetmekte ve çekirdeklenerek nanotanecekleri oluşturmaktadır.

Üretilen nanotaneciklerin boyutu başlangıç malzemesinin buharlaşma hızına, kullanılan gazın basıncına ve cinsine, taneciklerin sistemde kalma sürelerine göre değişmektedir [96].



Şekil 3.3: Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ile nanotanecik üretimi [96].

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi yüksek miktarda nanotanecik üretimi için tercih edilen bir yöntemdir [97]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak buhar fazına kolay geçebilen moleküller kullanılmaktadır. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi Şekil 3.4’de görülen düzeneğe gerçekleştirilmektedir



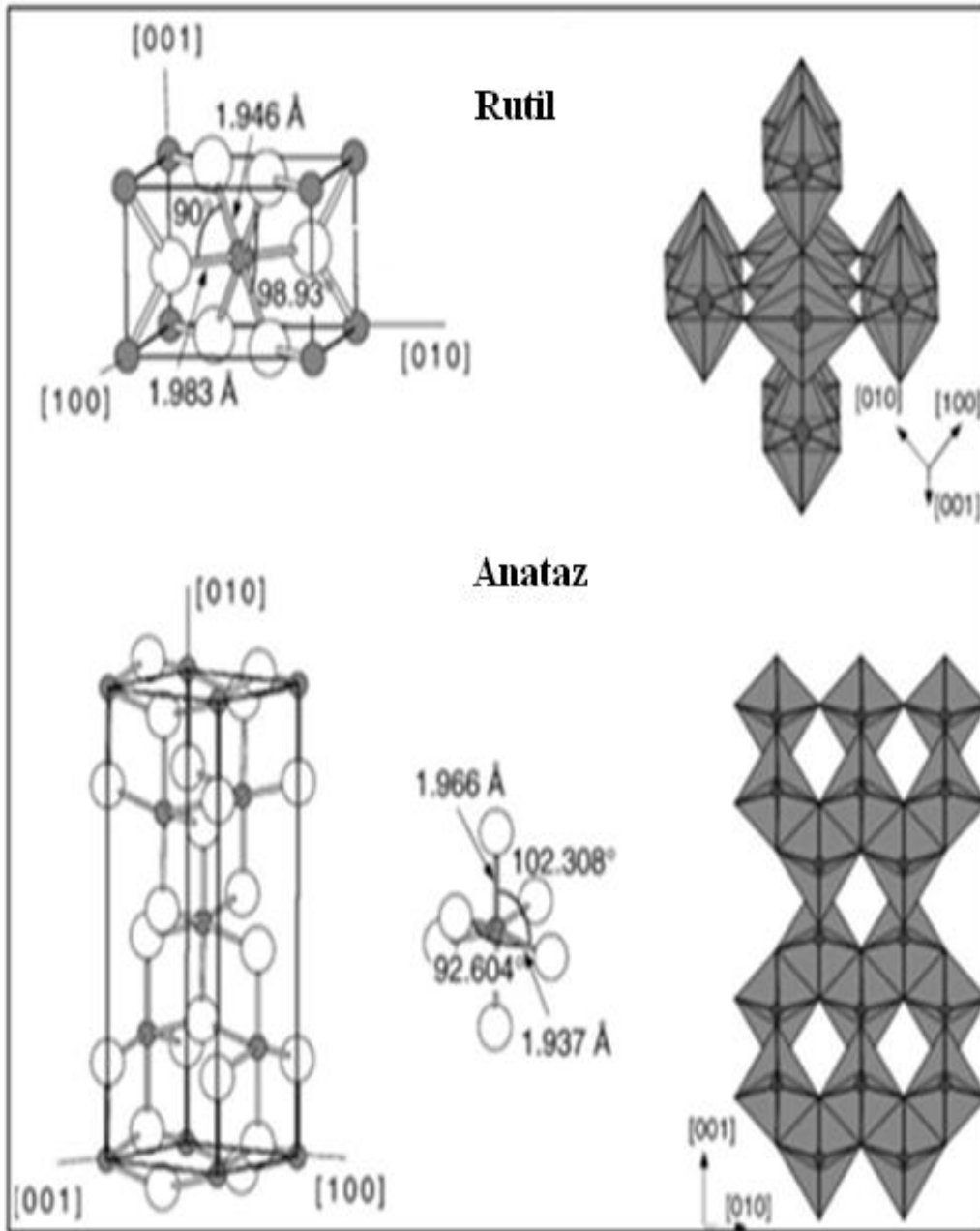
Şekil 3.4: Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi ile nanotanecik üretimi [96].

Düzeneğe beslenen başlangıç malzemesi gaz fazına geçmekte ve malzemenin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı sağlanarak malzemenin fırına taşınması sağlanmaktadır. Fırında gaz fazındaki malzeme ısı parçalanma ile nanotanecik

formuna dönüşmektedir. Taşıyıcı gaz olarak inert gazlar kullanılabildiği gibi aktif gazlar da (H_2 , CO ve CH_4) kullanılabilmektedir. Isıl parçalanma ile oluşan nanotanicikler fırın çıkışında toplama sistemleri kullanılarak toplanmaktadır. Bu yöntemde üretilen nanotaniciklerin morfolojisi, boyutu ve kristalin yapısı, başlangıç malzemelerinin özelliklerine, kullanılan gaz akış hızına, işlem sıcaklığına, taşıyıcı gaz türüne bağlıdır [93, 96]. Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi ile farklı kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nanotanicikler üretilmektedir. Bu yöntemde yüksek saflıkta metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır [98]. Bu yöntemde başlangıç çözeltisi yüksek frekanslı ultrasonik dalgalar kullanılarak aerosol formuna dönüştürülmektedir. Aerosol yüksek sıcaklık alanına girince ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin üzeri) içerdiği damlacıkların buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde olmakta ve nanotanicikler oluşmaktadır [96, 99]. Kil, metal ve metal oksit nanotanicikler tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Kil nanotanicikler elektriksel, ısı ve kimyasal dayanımları ile UV ışınlarını durdurma özelliklerinden dolayı tekstil mamullerine güç tutuşurluk, UV koruyuculuk ve anti korozyon özellikler kazandırmak için tercih edilmektedirler. TiO_2 , ZnO ve MgO gibi metal oksitler fotokatalitik, antimikrobiyal, elektrik iletkenlik, UV emicilik ve fotooksidasyon özelliklerine sahiptirler. Bu özelliklere sahip metal oksit nanotaniciklerin tekstil malzemelerine uygulanmaları sayesinde antimikrobiyal, kendi kendini temizleyen, UV koruyucu ve iletken tekstiller elde edilmektedir. Ag ve Au gibi metallerin nanotanicikleri antimikrobiyal ve yara iyileştirici özelliklerinden dolayı antimikrobiyal tekstillerin üretimi için uygundur.

Titanyum dioksit (TiO_2) nanotaniciklerin en önemli özelliği fotokatalitik etki ile çalışan fotokatalizörler olmalarıdır. Fotokatalizörler, termodinamik olarak mümkün ancak kinematik olarak çok yavaş olan tepkimelerin gerçekleşmesi için foton enerjisini reaktiflere aktararak tepkimeleri hızlandırmaktadır [83]. Güçlü oksitleyici etkisi olan TiO_2 kararlı yapısı ve toksin olması nedeniyle en çok tercih edilen fotokatalizörlerin başında gelmektedir. TiO_2 kendi bant boşluğuna denk enerjiye sahip ışığa maruz bırakıldığında fotokatalizör etkinlik göstererek valens bandındaki elektronların iletken banda sıçramasını sağlamaktadır. Bu sırada TiO_2 'in yüzeyinde elektron/boşluk çiftleri oluşmaktadır. Oluşan elektron/boşluk çiftleri yüklerine uygun moleküller ile tutulma tepkimeleri vermektedirler. Elektronlar çevredeki oksijenle birleşerek oluşturdukları O_2^- ve boşlukların çevredeki su molekülleri ile

oluşturdukları OH^- radikalleri TiO_2 yüzeyine temas eden herhangi bir organik molekülü karbondioksit (CO_2) ve suya (H_2O) dönüştürmektedir [56]. TiO_2 kristal yapısına göre anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı faza sahiptir (Şekil 3.5). Bu fazlardan anataz ve rutil fazlar fotokatalitik özelliğe sahiptir. Anataz faz (3,2 eV) rutil faza (3,0 eV) göre daha yüksek bant boşluğu enerjisine sahip olmasına rağmen birçok tepkimede rutil fazdan daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermektedir [83]. Brokit sadece düşük sıcaklıklarda kararlı halde olduğu için kullanışlı değildir. Rutil faz iyi elektriksel, ısı ve optik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Anataz faz ise nanoteknolojinin gelişmesi ile önem kazanmaya başlamıştır [101].

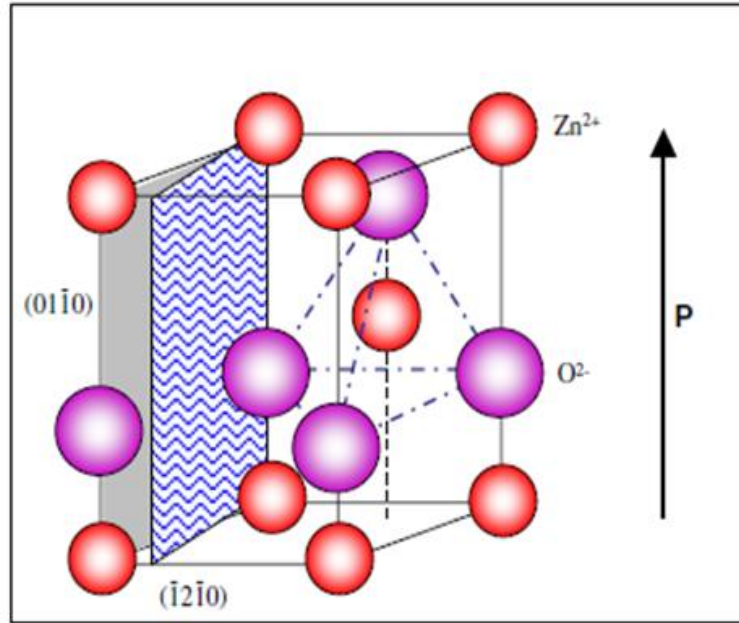


Şekil 3.5: TiO_2 kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları [100].

Titanyum dioksit, kendi kendini temizleme özelliğinden dolayı iç ve dış cephe boyalarında, yer döşemelerinde, perdelerde, koltuk yüzeylerinde, duvar kağıtlarında, hava ve su temizleme özelliklerinden dolayı filtre ve klimalarda, antimikrobiyal özelliklerinden dolayı tıbbi implantlar, hastane giysi ve tekstillerinde kullanılmaktadır [102]. TiO_2 nanokompozitlerin üretiminde ultrasonik spreyl, piroliz, kimyasal buhar ve asal gaz yoğunlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Çinko oksit (ZnO) nanotanecekler dermatolojik, antimikrobiyal, fotokatalitik ve elektriksel özelliklerinden dolayı çok farklı alanlarda kullanılmaktadır (Şekil 3.6). ZnO nanotaneceklerde TiO_2 nanotanecekler gibi fotokatalitiktirler ve geniş bir bant boşluğu enerjisine (3,37 eV) sahiptirler [56].

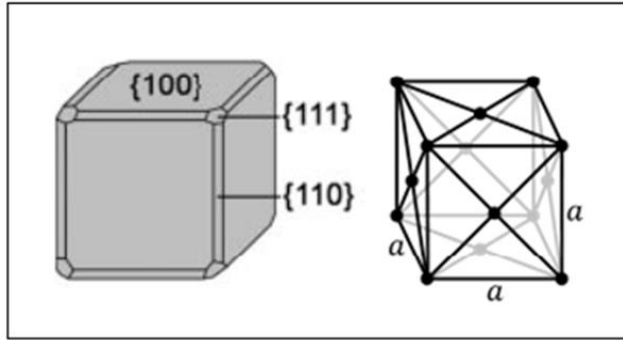
ZnO , 358 nm'den başlayıp UV'ye kadar uzanan oldukça geniş bir absorpsiyon bandına sahip olduğu için çok iyi UV absorpsiyon özelliği göstermektedir. UV dayanımı yanında kullanıldığı tekstillerin mekanik, optik ve elektrik özelliklerini de iyileştirmektedir. Ayrıca tekstillere antistatik özellik kazandırmak için ZnO nanotanecekler içeren bitim işlemleri uygulanmaktadır [103].



Şekil 3.6: ZnO taneciklerin kristallin yapılarındaki atom dağılımları [104].

Antimikrobiyal özelliğinden dolayı tıbbi tekstillerde, hastane tekstillerinde, kendi kendini temizleme özelliğinden dolayı iç ve dış boyalarda, döşemelerde, kamuya açık alanlardaki tekstillerde, su temizleme özelliğinden dolayı filtrelerde kullanılmaktadır. ZnO nanokompozitlerin üretiminde asal gaz yoğunlaştırma, ultrasonik spreyl, piroliz, kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Gümüş (Ag) nanotaneçiklerin kristalin yapıları Şekil 3.7’de görölmektedir. Gümüş, metal esaslı nanotaneçikler içinde en yaygın kullanılanların başında gelmektedir. Bu durum Ag’nin yüksek ısı ve elektrik iletkenliği yanında çok iyi antimikrobiyal özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ag nanotaneçikler, antimikrobiyal özellikleri yanında insan sağlığına zararlı olmamaları, ısıl kararlılıkları ve uçucu olmamaları nedeniyle kateter, sonda, diş implantları gibi çeşitli tıbbi implantlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sargı bezleri gibi yara bakım ürünleri de başlıca kullanım alanları arasındadır [105]. Ag nanotaneçiklerin üretiminde asal gaz ve kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır.



Şekil 3.7: Ag taneciklerin kristalin yapılarındaki atom dağılımları [106].

3.3.2 Nanotüpler

Nanotüp çapları nanometre mertebesinde olan çok ince tüplere verilen genel isimdir. En yaygın kullanılan nanotüpler karbon ve kil nanotüplerdir. Karbon nanotüpler, çapları nanometre boyutunda (1-100 nm) olan uzunlukları da milimetre mertebesine kadar çıkabilen tüp formunda yapılardır [107]. Karbon nanotüpler, tek çeperli ve çok çeperli nanotüpler olarak iki forma sahiptir. Ark boşaltma (deşarj) yöntemi ile ilk olarak çok çeperli karbon nanotüpler üretilmiş daha sonra üretim yöntemleri geliştirilerek, tek çeperli karbon nanotüpler üretimine başlanmıştır. Karbon nanotüplerin ark boşaltma (deşarj) yöntemi ile üretiminde, yaklaşık 10 kPa basınçtaki vakum çemberi uygun bir gaz (genellikle soy gaz) ile doldurulduktan sonra birbirine 1-2 mm aralıkla yerleştirilmiş 2 grafit elektroda 20-30 V’ luk doğru akım ark voltajı verilerek anyon elektrotta buharlaşma sağlanmaktadır. Bu esnada ortamdaki gaz içerisinde % 10 Fulleren içeren karbon isi katyon elektrotta birikerek karbon nanotüpleri oluşturmaktadır [107, 108]. Karbon nanotüpler iyi mekanik özelliklerinin yanında, yüksek ısı ve elektronik iletkenliğe sahiptirler. Bu yüzden karbon nanotüpler mukavemet gerektiren uygulamalarda ve iletken malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [109, 110].

Bir diğ er nanotüp uygulaması da alüminosilikat kill erinden oluşan içi boş kil nanot p lerdir. Bu nanot p ler i leri boş olması ve biyo-uyumlu olmaları sebebiyle, kontrollü ilaç salımı uygulamalarında, kemik implantlarında ve koruyucu kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [111].

3.3.3 Nanolifler

Nanolif, lif çapları nano boyutlardaki liflere verilen genel addır. Bir başka tanıma göre çapları 0,5 mikrondan küçük olan lifler nanolif olarak kabul edilmektedir [112]. Yüksek molekül oryantasyonuna sahip olmaları ve daha az yapısal kusur taşımalarından dolayı oldukça iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Çapları küçük olan nanoliflerin yüzey/hacim ve yüzey/k t le oranları yüksektir [81]. Geniş yüzey alanları sayesinde nanoliflerin iyonları, fonksiyonel grupları ve çok çeşitli nanotanecikleri tutma ve yayma kapasiteleri yüksektir [113]. Nanolifler tekstilde özellikle kir iticilik, su geçirmezlik, buruşmazlık gibi kumaş performans özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır [114]. Nanoliflerin  retiminde elektro çekim (elektrospinning), fibrilasyon, eritilerek dökme (melt blowing) ve bikomponent lif üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerin içinde en güvenilir olan yöntem elektro çekim yöntemidir. Bu yöntemde polimer uygun çözücüde çözülerek ya da ısı ile eritilerek çekim çözeltileri ya da eriyikleri hazırlanmaktadır. Elde edilen eriyik ya da çözelti bir şıringa yardımıyla toplayıcı yüzeye püskürtülmektedir. Bu işlem sırasında şıringadan çıkan liflerin toplayıcı yüzeyde biriktirilebilmesi için bu yüzeyde yüksek gerilim (50 kV) oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu gerilim sayesinde toplama yüzeyi üzerinde bir dokusuz yüzey tülbenti oluşmaktadır. Bu dokusuz yüzey incelendiğinde çapları 30 nm' den başlayıp mikron mertebelerine çıkan nanoliflerden i erdiğ  görülmektedir. Bu işlemin verimi genel olarak birim saatte birim düze deliğinden geçen gram cinsinden polimer miktarı ile ölçülmektedir. Poliamid, polilaktit, selüloz türevleri, polietilenoksit, polimer karışımlar ya da katı nanotanecikler içeren polimerler bu yöntem ile  retilenilmektedir [115]. Nanolif  retiminde kullanılan bir diğ er yöntem eritilerek dökme (melt blowing) yöntemidir. Bu yöntemle üretilen liflerin hem çapları (1 mikron ve üzerindedir) kalındır hem de liflerin uzunluğ  boyunca çok değ şkendir. Bu yüzden elde edilen liflerin mukavemetleri düşüktür Bu yöntemde polimer eritilmekte, s z ld kten sonra pompa yardımıyla lif çekim başlıklarına gönderilmektedir. Bu başlıklardan toplayıcı banda püskürtülürken bir yandan da lifler üzerine gönderilen hava ile lifler inceltilmektedir [116].

Bikomponent yönteminde, nanolif üretmek için polipropilen, poliamid 6 gibi asıl nanolif üretilen polimer ile sonradan çözülerek ortamdan uzaklaştırılabilecek bir polimer geleneksel lif çekim yöntemleri kullanılarak beraber lif haline getirilmektedir. Daha sonra çözülebilen polimer ortamdan uzaklaştırılarak nanolifler elde edilmektedir. Ama elde edilen liflerin incelikleri ve enine kesitleri üniform olmamaktadır [114, 116].

3.4 Nanokompozit Üretiminde Kullanılan Polimer Matrisler

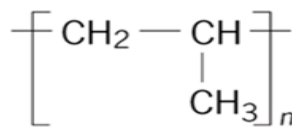
Dolgu parçacıklarının nanometre boyutunda olması sebebiyle nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir. Polimer matrisler içine eklenen çok düşük yoğunluktaki nanotanecekler bile polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde ciddi artışlara sebep olmaktadır. Polimerler işlenme kolaylıkları, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunlukları nedeniyle nanokompozit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nanokompozit üretimde en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerin başında polivinil klorür, poliüretan, politetrafloroetilen, polivinil alkol, polipropilen, polietilen, poliamid ve poliester türleri gelmektedir. Bu tez çalışmasında polimer matris olarak poliamid 6, polipropilen ve poli (laktik asit) yaygın kullanımları ve işlenme kolaylıkları göz önünde bulundurularak tercih edilmiştir.

3.4.1 Polipropilenin yapısı ve özellikleri

Polipropilen (PP) ticari olarak önem kazanmış stereo-regüler yapıdaki ilk polimerdir. Propilenin polimerleştirilmesi ile ilgili ilk yapılan çalışmalarda kristalleşemeyen, düşük polimerizasyon dereceli ataktik polipropilen elde edilmiştir. Stereo-regüler yapıda polipropilenin üretilmesi Ziegler–Natta katalizör sisteminin geliştirilmesi ile mümkün olmuştur.

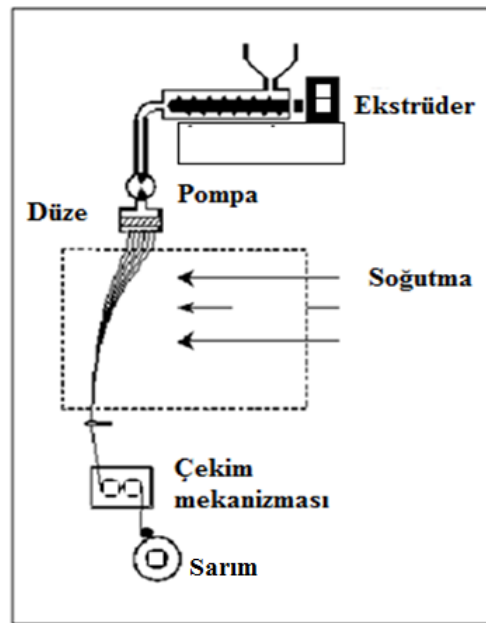
Polipropilen monomeri propilendir. Propilen gazolin elde edilmesi sırasında üretilen bir yan üründür ve kaynama sıcaklığı -47°C 'dir. Polipropilen üretilmesi için kullanılan propilen % 99,5 saflıkta olması gerekmektedir [117].



Şekil 3.8: Polipropilenin kimyasal yapısı [117].

Metil (CH_3) yan gruplarının polimer zinciri boyunca rastgele sıralandığı yapıya atatik polipropilen adı verilir. Atatik polipropilen kristalleşemediğinden lif üretiminde kullanılamaz. Metil yan gruplarının polimer zinciri boyunca belli bir düzende çift taraflı olarak dizildiği yapıya sindiyotaktik polipropilen denir. Ancak sindiyotaktik polipropilen özellikleri yeteri kadar iyi olmadığı için uygulamada önem kazanamamıştır. Metil yan grupları zincirin aynı tarafında belli bir düzende dizilmiş ise buna izotaktik polipropilen adı verilir. Yüksek mol kütleli izotaktik polipropilen kolay yönlendirilebildiği ve yüksek kristaliniteye sahip olduğu için lif ve film üretiminde kullanılmaktadır. İzotaktik polipropilen eldesinde çok çeşitli Ziegler – Natta katalizörleri kullanılmaktadır. Bu katalizörler içinde en yaygın kullanılanlar titanyum triklorür (TiCl_3) ve dietilalüminyum klorür (DEAC)'dür. Reaksiyonun başlatan genel olarak katalizörün metal klorürün bozunması ve organometalik bileşik ile alkillenmesidir. Bu iki bileşiğin karışımından aktif merkezler meydana gelmekte ve bu aktif merkezler kristallenmeyi sağlamaktadır. Propilen monomerleri bu aktif merkezlere katılarak polimerleşme reaksiyonunu başlatmaktadır. Bu reaksiyon istenen molekül ağırlığına ulaşılan kadar devam ettirilmekte ve istenen molekül ağırlığına ulaşıldığında zincir uzaması sonlandırılmaktadır. Bu sonlandırma işlemi için aktif hidrojen içeren bir bileşikle kullanılmaktadır. Polipropilenin polimerizasyon işlemi bir hidrokarbon seyreltici içinde süspansiyonda veya bir gaz fazlı reaktörde gerçekleştirilmektedir. Polipropilenin süspansiyonda polimerizasyonu yapıldığında katalizör yüksek saflıktaki heptan/heksan ile akışkan propilen ve seyreltici (n-heptan/heksan) ile polimerizasyon takına beslenmektedir. Tankın sıcaklığı $50-80\text{ }^\circ\text{C}$ ve basıncı da $2-4\text{ atm}$ arasında değişmektedir. Bu şekilde üretilen polipropilende kristalin yapı sürekli olarak oluşmakta ve katalizör yüzeyine katı olarak çökelmektedir. Bu çökeltme polimer yüksek viskoziteye gelene kadar devam etmektedir. Polipropilenin gaz faz reaktöründe polimerizasyonu sırasında katalizör ve propilen gazı reaktörün farklı kısımlarından beslenmekte ve propilen gazı ile katalizör birbirine temas ettiğinde polimerizasyon başlamaktadır. Polimerizasyon işlemi $90\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $30-35\text{ atm}$ 'lik basınç altında gerçekleşmektedir. Gaz fazı polimerizasyonunda üretilen polimerler monofilaman iplik üretimi için uygundur [117]. Polipropilen, yoğunluğu ($d=0,90\text{ g.cm}^{-3}$) düşük olan polimerlerden biridir. PP polimerleri yüksek kristalinite ve polar grup içermemektedir. PP polimerleri α -monoklinik, β -üç köşeli, γ - baklava biçimi olarak adlandırılan üç farklı kristalin forma sahiptir. Bu formlar içinde en kararlı olanı α formudur [118, 119].

Polipropilen gibi poliolefin polimerler genelde eriyikten lif çekme yöntemi ile lif haline getirilmektedir (Şekil 3.9). Polipropilen cipsleri 200 °C ve üzerindeki sıcaklıklara ısıtılan ekstrüdere beslendikten sonra eritilir. Bu erime esnasında ekstrüderin vidaları yardımı ile eriyik karıştırılarak düzelere doğru gönderilir. Polipropilen eriyiklerinin okside olma eğilimleri yüksektir. Bu eğilimi azaltmak için ortamdaki oksidatif maddeleri ve oksijeni uzaklaştırmak gerekir. Polipropilen lifleri düz, pürüzsüz ve mumsu bir görünüme sahiptir. Tekstilde kullanılan propilen liflerinin mukavemeti 0,3-0,8 N.tex⁻¹, uzaması % 15-35 arasında değişirken modülü değeri de 2-9 N.tex⁻¹ arasında değişmektedir [120].



Şekil 3.9: Eriyikten lif çekimi [121].

Rezilyansı yüksek olan PP son derece hafif bir lif olup, 0,91 g.cm⁻³ yoğunluk ile sentetik lifler arasındaki en düşük değere sahiptir. Nem absorpsiyonu % 0-0,05 arasında değişmektedir. Su alımı düşük olan polipropilen liflerinin yaş ve kuru özellikleri aynıdır [117]. Polipropilenin camsı geçiş ve erime sıcaklığı diğer termoplastik polimerlere göre daha düşüktür. Polipropilenin erime sıcaklığı 160-170 °C arasında değişmektedir. PP liflerin emicilik özelliği kılcal ıslanma sayesinde telafi edilmekte ve PP liflerden elde edilen giysilik kumaşların giyim konforu sağlamaktadır. PP liflerin kimyasallara asit ve bazlara karşı direnci yüksek olmasına karşın, 80 °C’de derişik ksilende veya kaynar sikloheksanda çözünmektedir. Polipropilen yaygın olarak kullanılan bir liftir. Halı ve diğer ev tekstillerinin üretiminde, giysi üretiminde, araba tekstillerinde, filtrelerde, halat ve ağ yapımında, jeotekstillerde, hijyen ürünlerinde ve tıbbi tekstillerde kullanılmaktadır [120].

3.4.2 Poliamid 6' nin yapısı ve özellikleri

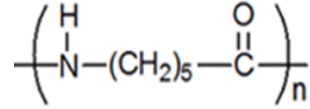
Polikaprolaktam olarak ta bilinen poliamid 6 (PA6)'ın monomeri kaprolaktamdır (Şekil 3.10). Kaprolaktam altı karbon atomundan oluşmaktadır ve bu karbon atomlarının bir ucunda amin grubu ve diğer ucunda da asit grubu bulunmaktadır. Kaprolaktam kömür katranının destille edilmesi ile ortaya çıkan sikloheksanon veya anilinden elde edilmektedir. Sikloheksanondan elde edilen oksim bileşiği Beckmann çevirmesi ile laktama dönüştürülmektedir. PA 6'nin üretiminde yüksek saflıkta laktam kullanılmaktadır. Halka yapısında olan kaprolaktam polimerleşerek PA6 polimerini oluşturmaktadır [117].

Kaprolaktamın polimerizasyonu iki ayrı şekilde yapılmaktadır. İlk yöntemde laktamın susuz ortamda katalizör ile ısıtılarak polimerleşmesi sağlanmaktadır. Bu polimerleşme sırasında alkali metal veya metal hidrürler katalizör olarak asetik anhidrit gibi açılma maddeleri de kokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimerizasyon hızı ve polimer mol kütlesi ortamdaki safsızlıklara karşı hassas olduğu için bu yöntem ticari olarak üretiminde kullanılamaz.

İkinci yöntemde ise PA6'nın sulu ortamda polimerizasyonudur. Bu amaçla, kaprolaktam 260 °C'ye su yanında ısıtılmaktadır. Bu işlem sırasında mol kütlesi kontrolü için asetik asit kullanılmaktadır. Tepkime başlangıcında su, halkalı monomerlerin hidroliz ederek amino kaproik asit eldesini sağlamaktadır. Bir süre sonra oluşan karboksil ve amin miktarı artmakta ve karboksil grupları katalizör işlevi görerek halka açılması hızlandırmaktadır. Kaprolaktamın yaklaşık %95'i bu tepkimeye girerek kısa polimer zincirleri oluşturmaktadır. Polimerin mol kütlesi 8000 ve 14000 g.mol⁻¹ aralığına olduğu bu aşamada kondensasyon, katılma ve halka açılması tepkimeleri birlikte yürümektedir. İkinci adımda ise öncelikle kondensasyon tepkimeleri ilerlemektedir. İlk aşamada oluşan kısa zincirlerin birbiriyle tepkimeye girmesi sağlanarak yüksek mol kütleli polimerlere dönüştürülmektedir. Son adımda da zincir sonlanması gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle lif üretimine uygun 20000 ve 36000 mol.g⁻¹ mol kütlesine sahip polimerler elde edilmektedir [119].

PA6 polimerleri α , γ olmak üzere iki kristal formuna sahiptir. Bu formlardan α daha kararlı yapıdadır. PA6 liflerin üretiminde eriyikten çekim, kuru çekim, yağ çekim, jel çekim, elektro çekim yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde en yaygın kullanılan eriyikten çekimdir. Bu yöntemde PA6 cipsleri 230 – 260 °C'ye ısıtılan eritilip düzelerden çekildikten sonra hava ile soğutulup oryante edilmektedir [122].

PA6 liflerin büyük çoğunluğu eriyikten lif çekme metoduna göre üretilmektedir. Kuru çekim işleminde polimer çözeltisi ekstrüderden geçirilip düzeden çekilir. Düzeden çekildikten sonra sıcak hava içinden geçirilerek çözücü buharlaştırılır ve polimer lifler elde edilir. Yaş çekimde ise ekstrüderden çekilen lifler koagülasyon banyosunda katılaştırılarak lifler elde edilir [122]. Ayrıca PA6 benzil alkolde çözülerek jelden çekim yöntem ile lif çekilir [123]. PA6 nano ve mikro lifler elde etmek için elektro lif çekim yöntemi kullanılmaktadır.

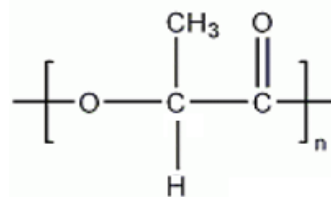


Şekil 3.10: Poliamid 6'nın kimyasal yapısı [117].

PA6 lifleri mikroskop altında boyuna görüntüsü camsı çubuk şeklinde ve enine kesidi de daireseldir. PA6'ın erime sıcaklığı 215–220 °C arasında değişmektedir. Liflerin yoğunluğu 1,14 g.cm⁻³ ve nem alımları % 4-4,5 arasındadır. PA 6'in asitlere ve kimyasallara karşı dayanımı iyidir ancak formik asitte ısıtıldığında çözünmektedir. [117]. PA 6 düşük ağırlığı, yüksek elastik toparlanma özelliği, düşük modülü, yüksek aşınma ve sürtünme dayanımı dolayısıyla giyim sektöründe ve endüstriyel tekstil ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Giyim endüstrisinde tüm giysilerin üretiminde kullanılabilmesine rağmen en yaygın kullanım alanı çorap üretimidir. Teknik tekstillerde ise balık ağı, yelken bezi, şemsiye kumaşı, halat konveyör bant, yazıcı şeridi, ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır. Ayrıca otomotiv sektöründe emniyet kemeri üretiminde ve lastiklerin güçlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [124].

3.4.3 Poli (laktik asit)' in yapısı ve özellikleri

Şekil 3.11'de formülü görülen poli (laktik asit) (PLA) doğal bir polimer olmamasına karşın PLA' nın yapıtaşı doğal bir madde olan laktik asit (CH₃CHOHCOOH)' dir [125].



Şekil 3.11: Poli (laktik asit)'in kimyasal yapısı [126].

Laktik asit, başlangıçta şeker pancarı, şeker kamışı ve mısırdan elde edilen glikozun fermantasyonu ile elde edilmektedir. Mısırdan glikoz elde edilmeye başlanması ile PLA polimerinin üretim maliyetleri düşmüş ve kullanımı yaygınlaşmıştır [125, 126]. Laktik asitten PLA üretiminde iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilki laktik asidin direk kondansasyonu iken, diğeri laktit halkasının halka açma işlemine (polimerizasyonuna) tabi tutulmasıdır. Direk kondensasyon yöntemi toksin çözeltilerin kullanımını gerektirdiği için, ekonomik, çevresel ve teknik sorunlara yol açmaktadır. Bu yüzden çok tercih edilen bir yöntem değildir. PLA'nın halka açma polimerizasyonu ile eldesinde ilk aşama düşük molekül ağırlıklı PLA ön polimerinin sentezlenmesidir. Ön polimer sulu laktik asidin sürekli kondansasyonu ile elde edilmektedir. Daha sonra ön polimer, kalay katalizör kullanılarak laktit karışımına dönüştürülmekte ve erimiş laktik karışımı saflaştırılarak yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilmektedir. Polimerizasyon sıcaklığı 180-210 °C arasında, polimerizasyon süresi ise 2-5 saat arasında değişmektedir. Laktik asit, α -hidroksi asittir ve asimetrik karbon atomları içermektedir. Laktik asitler, L- ve D- diye iki ayrı formu olan aktif bileşiklerdir. İki laktik asidin birleşmesi ile laktitler elde edilmektedir. Elde edilen laktitler, iki L-laktik asit içeriyorlarsa L-laktit (T_m 95-99°C), iki D-laktik asit içeriyorlarsa D-laktit (T_m 95-99 °C) her iki tip laktik asidi içeriyorlarsa mezo laktit (53-54 °C) olarak adlandırılırlar. Ticari olarak önem kazanan ve PLA genel adıyla bilinen aslında Poli (L-laktik asit) (PLLA) dir. PLLA polimeri büyük oranda L- laktik asit veya laktit içerirken düşük miktarda da D- laktik asit ya da laktit içermektedir. PLA' nın erime sıcaklığı içerdiği D-izomeriyle ters orantılı olarak artmakta ve genellikle 130-180 °C aralığında değişmektedir [127].

PLA'nın kristalin yapısı üç farklı formda (α , β , γ) kristalinden oluşmaktadır. PLA lifler eriyikten lif çekme metoduna üretilmektedir. Ancak PLA uzun süre erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldığında hızla bozunmaktadır. Bu yüzden PLA polimer cipsleri 190-200 °C'deki kapalı ekstrüdere argon gazı ile beslenmektedir. Böylece ekstrüderde oksijensiz bir ortam yaratılarak polimerin bozunması engellenmektedir. Ekstrüderde eritilip vidalar ve pompa vasıtasıyla düzelerden çekilen lifler soğuk hava akımı içinde soğutulup, çekim silindirlerine gönderilmektedir. Çekim silindirlerinde çekim uygulanarak PLA liflerin mekanik özelliklerinin gelişmesi sağlanmaktadır [127]. PLA liflerinin yüzeyleri düzgün, enine kesitleri daireseldir. PLA liflerin yoğunluğu 1,25 g.cm⁻³'dür. Yüksek modüllerine rağmen mukavemetleri 35-36 cN.tex⁻¹ kadardır [125].

PLA polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı 55-65 °C arasında iken, erime sıcaklığı ise 160-180 °C arasında değişmektedir. Hidroliz dayanımı söz konusu olduğu için boyama ve bitim işlemlerinde dikkatli çalışılması gerekmektedir. PLA lifleri ev tekstillerinde ve giyim endüstrisinde kullanılmasının yanında ıslak mendil, yüz temizleme pedleri, kadın pedleri gibi dokusuz yüzeylerde, implantlarda, filtrelerde ve ameliyat ipliği gibi tıbbi tekstillerde de kullanılmaktadır [125].

3.5 Tekstil Sektördeki Nanokompozit Uygulamaları

Çok fonksiyonlu tekstillerin üretiminde nanotaneçikler ilk olarak tekstil malzemelerine bitim işlemleri sırasında uygulanmaya başlanmıştır ancak tekstil malzemelerine bitim işlemleri sırasında uygulanan nanotaneçiklerin kalıcılığının çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun nanotaneçiklerin tekstil yüzeyleri ile yeterli bağ oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülerek taneçiklerin polimer matrislere hapsedilerek yani nanokompozit formunda tekstil malzemelerine üretimine başlanmıştır. Polimer nanokompozitler tekstil sektöründe çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır [103]. Bu amaçlar;

- UV koruma
- Su, yağ ve kir iticilik
- Antimikrobiyal etkinlik
- Biyo katalizörlük
- Biyo uyumluluk
- Elektrik iletkenliği
- Güç tutuşurluk
- Antistatik özellik kazandırma
- Aşınma dayanımı kazandırma
- Mukavemet özelliklerini arttırmak
- Nem alımını düzenleme olarak özetlenmektedir.

İlk ve en yaygın kullanım amacı, kendi kendini temizleyen yüzeyler olarak da bilinen su ve kir itici tekstil malzemeleri üretmektir. Kir itici tekstil malzemeleri üretmek için malzemelerinin yüzeylerine süper hidrofob özellik kazandırmak gerekmektedir.

Süper hidrofob olan yüzeyler üzerine gelen su damlalarını yüzey üzerinde kaymamakta yuvarlanarak ilerlemekte ve bu sırada su damlası ile birlikte ortamda bulunan kirleri de uzaklaşmaktadır. Bu tür süper hidrofob yüzeyler üretmek için hidrofob nanotanecekler ve polimerler kullanılmaktadır [128].

Tekstil malzemelerine UV koruma özelliği kazandırmak amacı ile de tekstil yüzeyleri polimer nanokompozit yapılara yönelinmiştir. UV koruma için yaygın kullanılan nanotanecekler çinko oksit, titanyum dioksit, silikon dioksit ve alüminyum oksit' dir. Bu nanotanecekler zararlı UV ışınlarını emerek ya da yansıtarak koruma sağlanmaktadır. İletken tekstil malzemeleri üretmek için iletken nanokompozitler kaplama ya da lif olarak kullanılmaktadır. Grafit, karbon, gümüş, nikel ve altın gibi iletken nanotanecekler poliestere, poliamid ve akrilik ile beraber kullanılarak iletken nanokompozitler üretilmektedir [103].

Benzer yöntemle güç tutuşur tekstiller elde etmek mümkündür. Güç tutuşur nanokompozitler üretmek için kil nanotanecekler, karbon nanotüpler ve karbon nanolifler kullanılmaktadır [129].

3.6 Tekstil Sektördeki Antimikrobiyal Nanokompozit Uygulamaları

Tekstil malzemelerine antimikrobiyal etkinlik kazandırmak için inorganik nanotanecekler ve bu nanotaneceklerden elde edilen polimer nanokompozitler kullanılmaktadır. Antimikrobiyal tekstil uygulamalarında TiO_2 , Ag, ZnO, Cu, Ga, Au nanotanecekler, karbon nanotüpler, nano kil en çok tercih edilen malzemelerdir. Bu antimikrobiyalı bilinen nanotaneceklerin tekstil malzemelerine uygulanması da en çok tercih edilen yöntemlerden başında nanokompozit uygulamaları gelmektedir. Antimikrobiyal nanotaneceklerin polimer matrislere karıştırılması sonu elde edilen lif veya filmler kullanılarak antimikrobiyal tekstil malzemeleri üretilmektedir [130].

Bu tez çalışmasında, yapıları itibarıyla kalıcı antimikrobiyal özelliğe sahip polimer esaslı malzemelerin üretilmesi amacıyla, eriyikten çekim işlemleri sırasında tekstilde en yaygın kullanılan polimerlerin başında gelen polipropilen ve poliamid 6 polimer matrisler ile petrol rezervlerinin bitmeye yüz tuttuğu günümüzde petrol kimya sanayi ürünü olmayan doğal monomerli poli (laktik asit) polimer matrislere, antimikrobiyal etkinliği yüksek ama insan sağlığına zararlı olmayan Ag, TiO_2 , ZnO nanotanecekler ile kitosan mikro tanecikler farklı konsantrasyonlarda katılarak tanecik katkılı nanokompozit ve kompozit tekstil malzemelerinin üretim olanakları araştırılmıştır.

Bu çalışmanın diğer çalışmalardan en belirgin farkı antimikrobiyal etkinliği önceden bilinen üç farklı nanotaneceğin aynı oranlarda aynı yöntem kullanılarak aynı polimer matrislere karıştırılması ile elde edilen lif ve filmlerin birbirleri ile karşılaştırılabilmesi ve böylece lif ve film formundaki antimikrobiyal nanokompozitler için en etkin nanotaneceğin belirlenmesidir. Ayrıca PLA gibi yeni nesil doğal monomerli bir polimerin tez çalışmasına eklenmesi ile bu polimerden nanokompozit üretim olanakları ve bu polimerden üretilen lif ve filmlerin ısı, mekanik ve yapısal özelliklerinin diğer polimerle karşılaştırılmasına olanak sağlanmıştır. Bunlarla birlikte PP matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinliklerini arttırmak için plazma yöntemi ve bitim işlemleri denenmiş ve anlamlı sonuçlar elde edilmiştir.

4. MALZEME VE METOT

Bu çalışmada, polimer matrislere eriyikten lif ve film çekimi esnasında antimikrobiyal etkinliğe sahip tanecikler katılarak antimikrobiyal nanokompozitler geliştirilmeye çalışılmıştır. Antimikrobiyal nanokompozitlerin üretilmesi ve ısı özelliklerinin tespiti İsveç'teki Boras Üniversitesi Polimer Teknik Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Üretilen numunelerin diğer karakterizasyon testleri ise Amerika'daki Akron Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında tamamlanmıştır. Numunelere kazandırılan antimikrobiyal özellikler Türkiye'deki Ekoteks Laboratuvarında test edilmiştir.

4.1 Malzeme

Lif ve film formundaki nanokompozitlerin üretiminde üç farklı polimer matris ile dört farklı dolgu maddesi kullanılmıştır. Numunelerin üretiminde kullanılan polipropilen (PP), poli(laktik asit) (PLA) ve poliamid 6 (PA6) polimer matrislerin özellikleri Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Numune üretiminde kullanılan polimer matrislerin özellikleri.

	PLA	PP	PA6
	Naturawork	Borealis	DSM Akulon
Polimer tipi	PLA 6201 D	HG 245 FB	F223-D
Eriyik akış indeksi (g.10 d^{-1})	15-30	26	10-45
Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	160-170	163	210
Eğirme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	190-200	200-210	230

Dolgu maddesi olarak kullanılan metalik gümüş (Ag), anataz fazdaki titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) nanotanecikler ile mikro boyutlu kitosan taneciklerin özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ag, TiO_2 ve ZnO nanotanecikler Sigma-Aldrich, ABD firmasından, kitosan tanecikler ise Acros Organics, Belçika'dan temin edilmiştir.

Çizelge 4.2: Numune üretiminde kullanılan dolgu taneciklerinin özellikleri.

Tanecik tipi	Ag	TiO ₂	ZnO	Kitosan
CAS No	7440-22-4	1317-70-0	1314-13-2	9012-76-4
Spesifik yüzey alanı (m ² .g ⁻¹)	5.0	200-220	15.0-25.0	~0.05
Tanecik boyutu (nm)	<100	<25	<100	>100
Erime noktası (°C)	960	1825	-	-

4.2 Metot

Bu tez çalışmasında antimikrobiyal etkinliğe sahip nano ve mikro tanecik katkı polimer kompozitlerin üretiminde eriyikten çekim metodu kullanılmıştır. Tanecik katkısının malzemelerin ısı karakteristik özellikleri üzerindeki etkisi, ısı gravimetrik analiz (TGA) (ASTM E1131-08) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) (ASTM D7426-08) analizleri ile incelenmiştir. Mekanik etki ise ASTM D3822-07 ve ASTM D882-10 standartlarına göre yapılan mekanik testler ile kontrol edilmiştir. Numunelerin kristalinitesi ve kimyasal yapıları sırasıyla X-ışını kırınım (XRD) analizleri ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) (ASTM E1421-99) ile belirlenmiştir. Numune yapılarındaki tanecik yerleşimini ve dağılımını tespit edebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Ayrıca tanecik katkısının numunelerin depolama ve kayıp modüllerine etkileri ile PP matrisli numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları dinamik mekanik analiz (DMA)(ASTM D7028-07e1) yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Numunelerin antimikrobiyal özellikleri AATCC 147-04 ve ASTM E 2149-01 standartlarına göre Gram negatif bakterilerden *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352) ve Gram pozitif bakterilerden *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) için tespit edilmiştir.

4.2.1 Deneysel çalışma planı

Üç farklı polimer matris dört farklı konsantrasyondaki dört farklı tip tanecik ile doldurularak 48 tip lif numunesi elde edilmiştir (Çizelge 4.3). PA6 polimeri film üretimine uygun viskoziteye sahip olmadığı için kullanılamamıştır. Kompozit filmlerin üretiminde diğer iki polimer matrisi kullanılarak 32 adet film numunesi üretilmiştir. Numunelerin üretiminde kullanılan tanecik yüzdeleri ön çalışmalar ile belirlenmiştir. Bu ön çalışmalarda üretilen numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri agar difüzyon testleri ile incelenmiş ve yeterli etkinliği sağlayan konsantrasyonlar belirlenmiştir.

Çizelge 4.3: Numune planı.

Dolgular	Polimer Matrisler		
	PP	PLA	PA6
Ag (%)	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5
TiO ₂ (%)	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5
ZnO (%)	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5
Kitosan (%)	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5	0,5; 1; 3; 5

Üretilen tanecik katkılı kompozitlerin karakteristik özellikleri ve kazandırılan yeni özelliklerin tespiti amacıyla deneysel tasarıma uygun olarak değişen tanecik konsantrasyonlarına göre kodlaması yapılmıştır (Çizelge 4.4). Bu kodlama sisteminde; M: Matris, D: Dolgu, K: Konsantrasyon anlamına gelmektedir. Ayrıca film formundaki numuneler (F) sembolü ile lif formundaki numunelerden ayrılmaktadır. Örneğin M1D1K4 numune kodu % 5 Ag içeren PP esaslı lif formundaki numuneyi ifade etmektedir.

Çizelge 4.4: Numune kodları.

	M	D	K
0			0
1	PP	Ag	0,5
2	PLA	TiO ₂	1
3	PA6	ZnO	3
4		Kitosan	5

M1D1K4: % 5 Gümüş içeren polipropilen lif

M1D1K4 (F): % 5 Gümüş içeren polipropilen film

4.2.2 Numune hazırlama

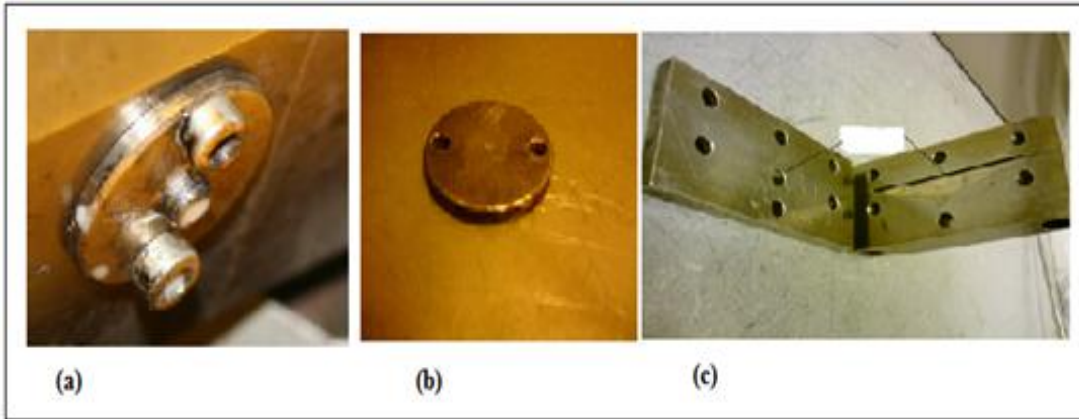
Numune üretiminden önce her bir polimer 10 g tartılarak hazırlanmıştır. Dolgu tanecikleri numune planına uygun gramajlarda tartılarak (%0,5 tanecik konsantrasyonu için 0,05 g , % 1 için 0,10 g % 3 için 0,31 g ve % 5 için 0,53 g olmak üzere) lif ve film üretimine geçilmiştir. Numunelerin üretiminde Şekil 4.1’de görülen DSM xplorer 15 ml çift vidalı mikro ekstrüder kullanılmıştır. Bu mikro ekstrüderin gövdesi maksimum 250 rpm hızla birbirine ters yönde dönen 16 cm uzunluğunda iki vidadan oluşmaktadır.

Sıcaklığı 350 °C'ye kadar çıkabilen ekstrüderin birbirinden bağımsız olarak ısıtılabilen besleme, karıştırma ve çekim bölümleri bulunmaktadır. Bu cihaz polimer matrislerle dolgu taneciklerinin karıştırılmasının yanı sıra bu karışımlardan lif ve film çekilmesinde de kullanılmaktadır.



Şekil 4.1: Numune üretiminde kullanılan DSM xplorer çift vidalı mikro ekstrüder.

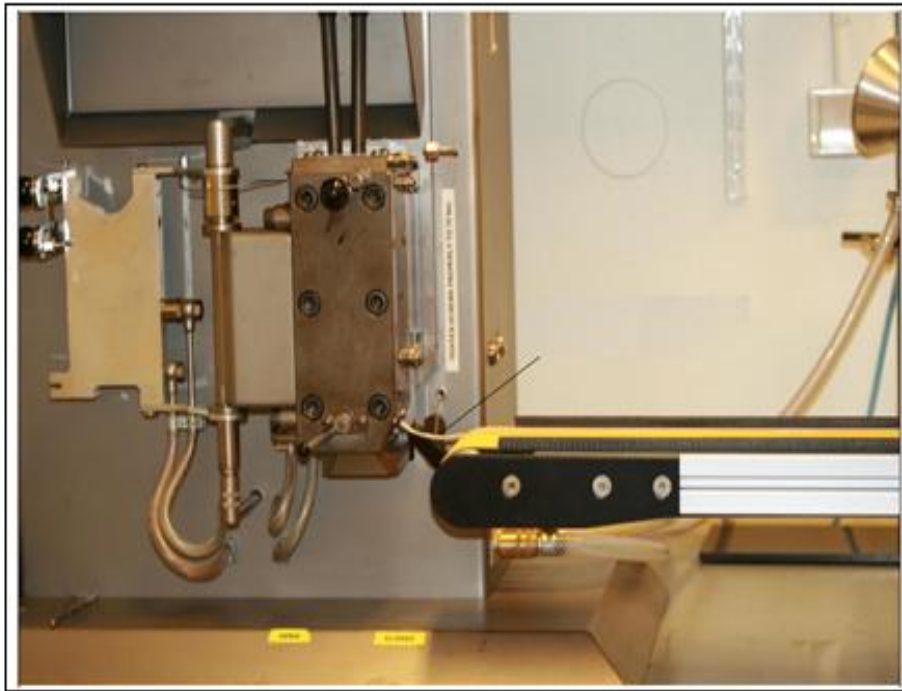
Kullanılan mikro ekstrüderin şerit, lif ve film çekimi için tasarlanmış farklı tiplerdeki düzeleri Şekil 4.2’de görülmektedir. Lif çekimi için farklı çaplara sahip tek delikli düzeler kullanılırken, film çekimi için dikdörtgen şeklinde kanallı düzeler (kalınlık: 0,2-0,6 mm; genişlik: 32 mm) kullanılmaktadır.



Şekil 4.2: Şerit (a), lif (b) ve film(c) üretiminde kullanılan düzeler.

4.2.2.1 Şerit üretimi

Polimer granülleri çekim işleminden önce üzerlerinde % 5 oranında nem kalacak şekilde kurutulmuşlardır. Bu kurutma işlemi 80 °C'ye ısıtılmış etüvde polipropilen için 2 saat, poli (laktik asit) ve poliamid 6 için ise 4 saatte gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminden sonra polimer granülleri ile antimikrobiyal taneciklerinin karışım şeritleri (masterbatch) üretilmiştir. İlk olarak PA6 matrisli karışım şeritleri hazırlanmıştır. Bu amaçla PA6 polimerinin çekim sıcaklığına (230 °C) ısıtılmış ekstrüdere 10 g polimer granülü ile üretilmek istenen numunenin konsantrasyon yüzdesine uygun gramajdaki dolgu taneciği 50 rpm vida hızında beslenmiştir. Besleme işlemi tamamlandıktan sonra vida hızı 100 rpm'e çıkartılarak 15 d karıştırma işlemi yapılmış ve eriyik haldeki karışım 1 mm çapındaki düzelerden çekilerek şerit haline getirilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Karışım şeridi üretim hattı.

Üretilen şeritler kesilerek karışım granülleri haline getirilmiştir. Bu işlemler istenen miktarda karışım granülü elde etmek için 5 kez tekrarlanmıştır. Besleme, karıştırma ve çekim işlemlerinin tümü polimerin bozunmasını önlemek için argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler, PP ve PLA polimer matrisli numuneler için 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışım granüller 80 °C'deki etüvde kurutularak çekim işlemi için hazır hale getirilmiştir.

4.2.2.2 Lif üretimi

Lif formundaki numunelerin üretimi için eriyikten lif çekme metodu kullanılmıştır. Eriyikten lif çekim işlemi Şekil 4.4’de görülen mikro ekstrüderde yapılmıştır. Başlangıçta numunelerin üretiminde iki basamaklı üretim yöntemi kullanılmıştır. İki basamaklı üretimde polimer ve tanecikler karıştırılarak karışım şeritleri elde edilmektedir. Elde edilen karışım şeritleri kesilerek karışım granülleri (masterbatch) çevrilmektedir. Karışım granülleri kurutulup lif ve film çekiminde kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemde polimer iki kez ısıtılma işlemi gördüğü için bozunabilmektedir. Bu yöntemde uygun üretim yapılırken 10 g karışım granülü, önceden polimerin çekim sıcaklığında ısıtılmış olan ekstrüdere beslenmiş ve 5 d karıştırılıp eriyikten lif ve film çekimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler kapalı bir sistemde tamamen oksijensiz ortamda argon atmosferinde yapılmasına rağmen özellikle PLA matrisli numuneler üretim sırasında bozunmuştur. Bu sebeple numunelerin iki kez ısıtılma işlemi görmesini engellemek amacıyla iki basamaklı üretim düşüncesinden vazgeçilmiştir.



Şekil 4.4: Lif formundaki numuneler için kullanılan üretim hattı.

Tek basamaklı üretimde, polimer granülleri ile dolgu tanecikleri ekstrüdere birlikte beslenmekte, ekstrüderde karıştırılıp film veya lif formuna getirilmektedir. Çizelge 4.5’de verilen sıcaklıklara ısıtılmış ekstrüdere 10 g polimer granül ile üretilmek istenen lifin dolgu konsantrasyonuna uygun gramajdaki (örneğin % 0,5 konsantrasyon için 0,05 g) dolgu taneciği 50 rpm vida hızında argon gazı ile beslenmiştir. Besleme işleminden sonra taneciklerin polimer içerisinde homojen olarak dağılmasını sağlamak için ekstrüderin vida hızı 100 rpm’e çıkartılarak eriyiğin

argon ortamında 15 d karışması sağlanmıştır. Daha sonra eriyik lif üretimi için kullanılan 0,8 mm çapındaki düzelerden geçirilip çekim silindirlerine gönderilmiştir. Burada lifler Çizelge 4.5’de gösterilen sıcaklıklarda ve hızlarda çalışan iki silindir arasından geçirilerek 3 oranında çekim almaları sağlanmıştır. Çekim işleminin düzgün şekilde gerçekleşmesi için çekim silindirlerinden ilkinin sıcaklığı kullanılan polimerin camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıkta, ikinci silindirin sıcaklığı ise genellikle oda sıcaklığında yakın tutulmaktadır. Çekim işleminden sonra lifler sabit hız ve gerilimle bobinlere sarılmıştır. Elde edilen ipliklerin iplik çapları yapı içindeki tanecik dağılımına bağlı olarak 70-90 µm arasında değişmektedir.

Çizelge 4.5: Matris türüne göre lif çekim parametreleri.

Matris tipi	Eriyikten Çekim sıcaklığı (°C)	I. Çekim silindirinin sıcaklığı (°C)	II. Çekim silindirinin sıcaklığı (°C)	I. Çekim silindirinin hızı (m/d)	II. Çekim silindirinin hızı (m/d)
PP	200	60	20	3	9
PLA	190	54	20	3	9
PA6	230	50	20	3	9

4.2.2.3 Film üretimi

PP ve PLA polimer granülleri mikro ekstrüder ve buna bağlı iki çekim silindiri kullanılarak film haline getirilmiştir. Film üretiminde kullanılan düzeler ve çekim silindirleri lif üretiminde kullanılanlardan farklıdır. Film üretiminde Şekil 4.5’de görüldüğü gibi düz düzeler ile küçük ve düşük hızlı silindirler kullanılmıştır.

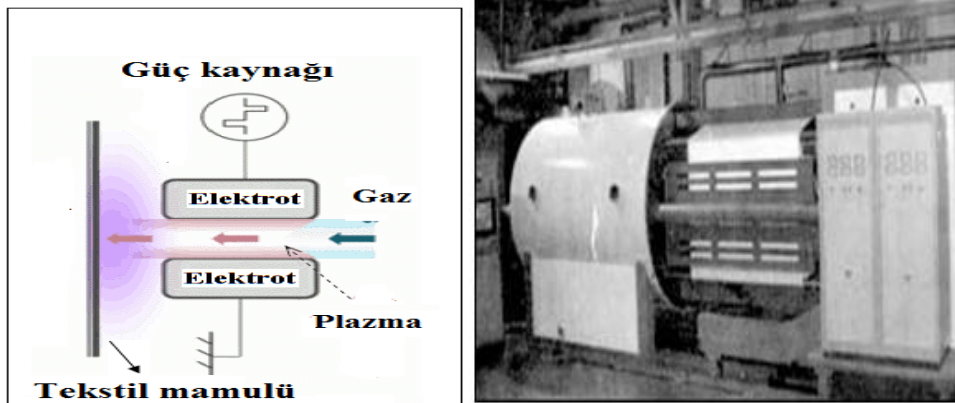


Şekil 4.5: Film formundaki numuneler için kullanılan üretim hattı.

PP ve PLA granülleri ile dolgu tanecikleri uygun gramajlarda argon gazı ortamında PP için 200 °C, PLA için 210 °C sıcaklıkta ve 50 rpm vida hızındaki ekstrüdere beslendikten sonra vida hızı 80 rpm'e çıkarılıp 10 d kadar karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra vida hızı 10 rpm'e düşürülmüş ve eriyik film üretimi için kullanılan düzeden geçirilerek hava akımı içinde soğutulmuştur. Çekim silindirlerinden geçirilerek istenen inceliğe gelmesi sağlanmıştır. Bu esnada ilk çekim silindirlerinin hızı 850 rpm iken ikinci silindirin hızı 50 rpm olarak ayarlanmıştır. Üretilen filmlerin incelikleri 20 µm ile 50 µm arasında değişmektedir. Polimerlerin bozunmasını önlemek için besleme ve karıştırma işlemleri argon atmosferinde yapılmıştır.

4.2.2.4 Uygulanan bitim işlemleri

Numunelere uygulanan antimikrobiyal testler sonucunda PP matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlik göstermedikleri tespit edilmiştir. Bu durumun tamamen hidrofob olan PP matrisin yeterli tanecik salımına müsaade etmemesinden kaynaklandığı düşünüldükçe, tanecik salımı artırmak amacı ile PP matrislerin hidrofilleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Üretilen PP malzemeler üç eşit parçaya ayrıldıktan sonra ilk parçası korunurken diğer iki parçadan biri plazma yöntemi diğeri kimyasal apre işlemi ile hidrofilik hale getirilmiştir. Şekil 4.6'da gösterilen plazma teknolojisi hem doğal hem de sentetik liflerin yüzeyini modifiye etmek amacıyla kullanılan yeni bir teknolojidir. Elektrik alan içinde bulunan gaz moleküllerine gerekli enerji verilerek plazma elde etmek mümkündür. Plazma; yüksek enerjili atomlar, moleküller, iyonlar, serbest elektron ve fotonlardan oluşan kısmi olarak iyonlaştırılmış gaz fazı olarak tanımlanabilir.



Şekil 4.6: Plazma cihazı ve çalışma mekanizması [131, 132].

Plazmalar ısı (sıcak) plazma ve ısı olmayan (soğuk) plazma olarak iki gruba ayrılmaktadır. Sıcak plazma yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir işlem olduğu için tekstil malzemeleri için uygun değildir. Bu yüzden tekstil malzemelerine oda sıcaklığı veya biraz üzerindeki sıcaklıklarda çalışılan soğuk plazma işlemi uygulanmaktadır. Plazma teknolojisi tüm organik, organo metalik ve inorganik ürünlere uygulanabilir olması, yüzey özelliklerini lifin yapısına zarar vermeden geliştirmesi ve çevreye dost bir yöntem olması dolayısıyla tercih edilmektedir. Şekil 4.6'de görüldüğü gibi plazma işleminin bir diğer önemli parametresi de kullanılan gazlardır. Plazma işlemlerinde argon, oksijen, nitrojen ve fluorokarbon gazları yaygın olarak kullanılmaktadır. Plazma işlemi ile malzeme yüzeylerinin nem alma özelliklerini değiştirmek için oksijen ve fluorokarbon gazları kullanılmaktadır. Oksijen gazı kullanıldığında malzeme yüzeylerinde O_2 içeren gruplar oluşturularak yüzeylerin hidrofilik özellik kazanması sağlanmaktadır. Fluorokarbonlar kullanıldığında ise malzeme yüzeyleri hidrofobik özellik kazanmaktadır [118]. Plazma teknolojinin başlıca kullanım amaçları,

- Malzemelere elektriksel özellik kazandırması
- Malzemelerin yüzeylerinin hidrofilleştirilmesi
- Malzemelerin boyanması ve baskı yapılması
- Malzemelerin sterilize edilmesi
- Malzemelerin mekanik özelliklerin geliştirilmesidir.

Bu çalışmada plazma işlemi ile numunelerin hidrofilleştirilmesi sağlanmıştır. Bu amaçla polipropilen numunelere soğuk plazma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sırasında O_2 gazı kullanılarak polipropilen numunelerin yüzeylerinde O_2 içeren gruplar oluşturularak hidrofili hale gelmeleri sağlanmıştır. Bu amaçla soğuk plazma cihazında ışık boşaltma yöntemi ile atmosferik basınçta düşük frekanslı yüksek voltaj (3500 V) altında elektron çiftleri kullanılarak plazma ortamı oluşturulmuş ve numunelerin her iki yüzeyi de bu plazma ortamından 15 m.d^{-1} hızla iki pasaj olarak geçirilmiştir. Kimyasal yöntemle hidrofilleştirme işleminde ise, silikon esaslı kimyasal yumuşatıcı Tubingal WET numunelere emdirilerek hidrofilik özellik kazanmaları sağlanmıştır. 20 g.l^{-1} olarak hazırlanan banyo % 70 banyo alımı sağlanacak şekilde 20°C 'de numunelere aktarılmıştır.

4.2.3 Karakterizasyon testleri

Üretilen numunelerin karakterizasyon özellikleri ısı, mekanik, X-ışını difraksiyon, FT-IR testleri ve taramalı elektron mikroskopu ile belirlenmiştir.

4.2.3.1 Isıl testler

Numunelerin ısı özelliklerinin belirlenmesi için ısı gravimetrik (TGA) testler ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testleri kullanılmıştır. Polimerlerin bozunma sıcaklıkları ve ısı kararlılıkları birbirinden farklıdır. Isı gravimetrik testlerde polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak birbirlerinden ayrılmaları sağlanmaktadır. Isı gravimetrik testler TGA Q500 cihazı kullanılarak ASTM E 1131-08 standardına göre 20 °C-700 °C sıcaklık aralığında 10 °C.d⁻¹ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 4.7). TGA testlerinde 10 mg sabit ağırlığa sahip numunelerin sıcaklığı 20 °C'den 700 °C'ye 10 °C.d⁻¹ ısıtma hızıyla yükseltirken numunelerin ağırlık kayıpları ölçülerek sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafikleri elde edilmektedir. Bu grafikler incelenerek polimerin içerdiği dolgu (özellikle inorganik madde) yüzdeleri ve bozunma sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Polimerlerin ağırlıklarının % 5'ini kayb ettikleri sıcaklık Td_{0,05} ve % 50'sini kayb ettikleri sıcaklık Td_{0,5} bozunma sıcaklığı olarak kabul edilmektedir [133].



Şekil 4.7: Numunelerin ısı testlerinde kullanılan TGA cihazı.

Çalışmada, DSC testleri Şekil 4.8'de gösterilen DSC Q1000 (TA) cihazı kullanılarak ASTM D7426-08 standardına göre 3 tekrarlı olarak yapılmıştır. Herbir polimer için farklı sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır. PP matrisli tüm numuneler -50 °C ile 220 °C aralığında, PLA matrisli numuneler -20 °C ile 220 °C aralığında PA 6 matrisli numuneler ise 0 °C ile 260 °C aralığında çalışılmıştır [134].



Şekil 4.8: Numunelerin ısı testlerinde kullanılan DSC cihazı.

Her bir polimer kendisine uygun sıcaklık aralığında $10\text{ }^{\circ}\text{C.d}^{-1}$ hızla ısıtılmış, $20\text{ }^{\circ}\text{C.d}^{-1}$ hızla soğutulmuştur. Numunelerin ısıtılması yani endotermik çevrimi sırasında camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları, erime (T_m) sıcaklıkları ve erime entalpileri (ΔH_m) belirlenmiştir. Numunelerin soğutulması yani ekzotermik çevrimi sırasında ise kristallenme sıcaklıkları ve entalpileri tespit edilmiştir. Ayrıca ölçülen entalpiler kullanılarak malzemelerin kristalin oranları hesaplanmıştır [134].

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{w_f \Delta H^0_m} \times 100 \quad (4.1)$$

PP ve PA6 matrisli numunelerin kristalin oranlarının hesaplanmasında (4.1) ile gösterilen formül kullanılırken PLA matrisli numunelerin kristalin oranlarının hesaplanmasında (4.2) ile gösterilen formül kullanılmıştır [134, 135].

$$\chi = \frac{1}{1-w_f} \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H^0_m} \times 100 \quad (4.2)$$

w_m : Ağırlık oranı

ΔH_m : erime entalpisi

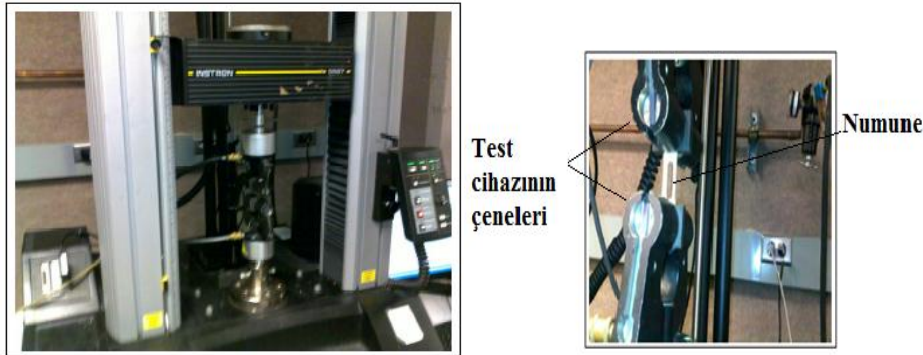
ΔH_c : Kristallenme entalpisi

ΔH^0_m : Polimerin %100 kristalin haldeki erime entalpisi

Her bir polimer farklı bir ΔH^0_m değerine sahiptir. ΔH^0_m değeri PP için 207 J.g^{-1} PLA için 93 J.g^{-1} ve PA6 için 190 J.g^{-1} 'dür [135-137].

4.2.3.2 Mekanik testler

Numunelerin son kullanım alanlarını belirlemede dikkate alınan en önemli özelliklerin başında mekanik özellikleri gelmektedir. Numunelerin mekanik özellikleri Şekil 4.9’da gösterilen Instron 5567 test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Lif formundaki numunelerin mekanik testleri ASTM D3822-07 standardına göre yapılırken, film formundaki numunelerin mekanik testleri ASTM D882-10 standardına göre yapılmıştır. Lif formundaki numuneler 25 mm uzunluğunda kesilip karton çerçeveler ile sabitlendikten sonra test cihazının çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Çeneler arasına yerleştirilen numunelerin çerçeveleri uzamaya izin verecek şekilde kesilerek numuneler 100 mm.d^{-1} hızla kopana kadar çekilmiş ve numunelerin kopma-uzama davranışları ve Young modülleri belirlenmiştir [138].



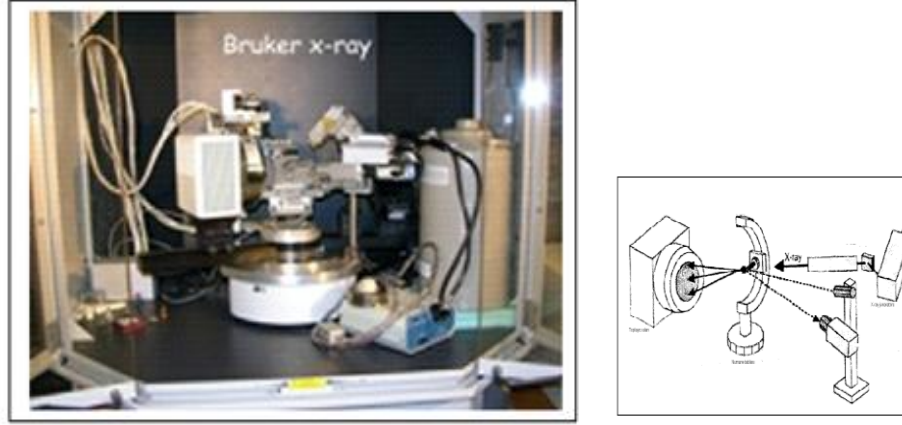
Şekil 4.9: Numunelerin mekanik testlerinde kullanılan Instron cihazı.

Film formundaki numuneler ise dikdörtgen (2,5 x 1 cm) şeklinde kesilip 5 x 5 cm boyutlarında hazırlanmış karton çerçevelere tutturulmuştur. Test cihazının çeneleri arasına karton çerçeveler yardımıyla düzgünce yerleştirilen numuneler çerçeveleri uzamaya izin verecek şekilde kesilerek 50 mm.d^{-1} hızla çekilmiş ve numunelerin kopma-uzama davranışları ile Young modülleri tespit edilmiştir. Hem lif hem de film formundaki numunelere mukavemet testleri 15 tekrarlı olarak uygulanmıştır [139].

4.2.3.3 X-ışını difraktometre (XRD) testleri

X-ışını difraktometre testleri, malzemelerin kristalin yapılarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde monokromatik X ışınları numuneye çarptıktan sonra aynı dalga boyunda, numunedeki elektron dağılımına göre saçılma yapmaktadır. Bu saçılma sonucu elde edilen X-ışını difraktometre sonuçları incelenerek numunelerin kristalin oranları ve kristalin yapıları belirlenmektedir.

X-ışını difraktometre testlerinde Şekil 4.10’da gösterilen Bruker AXS D8 Discover cihazı kullanılmıştır. Test numuneleri ışınlar üzerlerine dik gelecek şekilde cihaza yerleştirildikten sonra Bruker cihazı 120 saniye süreyle 40 kV ve 40 mA ile çalıştırılarak Cu K α tipi radyasyon ($\lambda=0,15406$ nm) ışıması yapması sağlanmıştır. Bu ışıma sonucu numunelerin X-ışını kırınım sonuçları elde edilmiş ve bu sonuçlar Gadds yazılımı ile analiz edilmiştir.



Şekil 4.10: Numunelerin kristalin yapılarının incelendiği Bruker XRD cihazı.

4.2.3.4 FT-IR analizleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FT-IR) yöntemi, polimerlerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Bu yöntemde farklı dalga boylarındaki ışınlar polimerlerin içinden geçirilerek emilim oranları belirlenmekte ve bu emilim oranları standart veriler ile karşılaştırılarak polimerlerin kimyasal bileşenleri saptanmaktadır. FT-IR analizleri ASTM E1421-99 standardına göre 500-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında Şekil 4.11’de gösterilen Thermo Scientific Nicolet 380 cihazı kullanılarak yapılmış ve emilim grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen grafikler numunelerin kimyasal yapılarını belirlemede kullanılmıştır [140].



Şekil 4.11: Numunelerin kimyasal yapılarının incelendiği FT-IR cihazı.

4.2.3.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Polimerlere eklenen taneciklerin polimer matris içindeki dağılımlarını incelemek amacıyla Şekil 4.12’de görülen JEOL JSM 5310 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 4.12: Numunelerin yüzey ve kesit mikrograflarının çekildiği SEM cihazı.

Liflerin hem boyuna hem de enine kesit görüntüleri, filmlerin ise yüzey görüntüleri alınmıştır. Enine mikroskop görüntüsü alınacak numuneler, sıvı nitrojen içine daldırılarak dondurulmuş ve donmuş haldeki numuneler, numune eni doğrultusunda kırılmıştır. Kırılan numuneler kırık yüzeyleri, diğer numunelerde görüntü alınmak istenen yüzeyleri üstte kalacak şekilde numune tutucularına iletken bant ve iletken yapıştırıcı yardımıyla sabitlenmiştir. Tutuculara sabitlenen numunelerin üst yüzeyleri gümüşle kaplanmıştır. Kaplama işlemi Şekil 4.13’de görülen Emitech K 575 X kaplama cihazı ile 45 dakikada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13: Gümüş kaplamaların yapıldığı kaplama cihazı.

Kaplanmış numuneler taramalı elektron mikroskobuna yerleştirilmiş, 5-15 kV arasında değişen ivmelenme voltajları ve 200-10000X arasında değişen büyütme oranları ile mikrografları çekilmiştir.

4.2.3.6 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Numunelerin üretiminde kullanılan nanotanecikleri görüntülemek ve boyutlarını belirlemek için Şekil 4.14'deki JEM 1200XII marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır.



Şekil 4.14: Kullanılan nanotaneciklerin görüntülendiği TEM cihazı.

Mikroskop analizlerinden önce nanotaneciklerin 0,1 gramı 5 ml tolüen içerisine konularak 15 dakika kadar ultrasonik su banyosunda çalkalanmış ve böylece nanotaneciklerin oluşturduğu topaklar kırılarak taneciklerin birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Tolüen içerisinde dağılmış haldeki nanotanecikler şırınga yardımı ile karbon filmli ızgaralara (grid) az miktarlarda damlatılarak emdirilmiştir. Bu ızgaralar 80 °C'de 12 saat kurutulduktan sonra geçirimli elektron mikroskobunda görüntülenmiştir. TEM'de görüntüleme esnasında 120 kilovolt (kV) ivmelenme hızı ile 80000 X kat büyütme oranları ile çekim yapılmıştır.

4.2.3.7 Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA testleri Şekil 4.15'de görülen DMA Q 800 (TA Instruments) cihazı kullanılarak ASTM D 7028-07e1 standardına göre yapılmıştır. DMA testleri gerilim uzama modunda 1 Hz titreşim frekanslı olarak her bir polimer için farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık aralıkları PP matrisli numuneler için -60 °C ile 120 °C, PLA matrisli numuneler için 0 °C ile 100 °C ve PA 6 matrisli numuneler içinse 20 °C ile 200 °C aralıklarında olmuştur. DMA testleri ile % 1 ve 5 dolgu konsantrasyonuna sahip numuneler ile kontrol (% 0 dolgu içeren) numunelerinin depolama ve kayıp modüllerindeki değişimler belirlenmiştir.

Ayrıca PP matrisli tüm numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC analizleri ile belirlenemediğinden DMA analizleri ile belirlenmiştir. DMA analizleri ile camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi esnasında kayıp modüllerinin en yüksek değere geldiği sıcaklık, numune moleküllerinin en serbest hareket ettiği camsı geçiş sıcaklığı olarak kabul edilmiştir [141].



Şekil 4.15: Numunelerin modüllerinin belirlendiği DMA cihazı.

4.2.3.8 Su emicilik testleri

Üretilen numunelerin emicilikleri ASTM D570-98(2010)e1'e göre yapılmıştır. Bu standartta uygun olarak lif formundaki numuneler 25,4 mm uzunluğunda kesilerek, film formundaki numuneler 76,2 x 25,4 mm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Numuneler etüvde 105-110 °C arasında 1 saat kurutulmuş ve desikatörde soğutulduktan sonra ağırlığı ölçülmüştür. Kuru ağırlığı belirlenen numuneler 23 ± 1 °C sıcaklıktaki saf suya daldırılarak 24 saat bekletilmiş sudan çıkarılan numunenin üzerindeki su bir bezle alınarak ağırlığı ölçülmüştür [142].

4.2.3.9 Antimikrobiyal testler

Numunelerin Gram negatif bakterilerden *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352) ve Gram pozitif bakterilerden *Staphylococcus aureus*'a (ATCC 6538) karşı antimikrobiyal etkinlikleri AATCC 147-04 ve ASTM E 2149- 01 standartlarına göre test edilmiştir. Numunelerin sterilizasyonu standartta gösterildiği şekilde etilen oksit ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler standarda uygun boyutlarda ve ağırlıklarda kesilerek mevcut sterilizasyon zarfları içine yerleştirilmiş ve sterilizasyon fırınında etilen oksit (C₂H₄O) gazı ile 60 °C sıcaklıkta % 30 bağıl nemde sterilizasyonları sağlanmıştır. İşlem 3 saatte tamamlanmıştır.

Film formundaki numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri AATCC 147-2004 standardına göre nitel olarak değerlendirilmiştir. Bu standartta ilk olarak katı besi yeri (agar) hazırlanmaktadır. Daha sonra bakteri stok çözeltisinden $1,0 \pm 0,1$ ml alınıp $9,0 \pm 0,1$ ml steril saf su ile seyreltilerek ekim yapılacak çözeltideki bakteri sayısının 10^5 CFU olması sağlanmaktadır [78].

Bu çözeltiden 4 mm'lik öze ile alınan bakteri kolonisi agar üzerine 60 mm uzunluğunda 5 paralel çizgi şeklinde ekilmektedir. Bu ekimde dikkat edilmesi gereken husus bakterinin öze ile tek seferde alınması ve çizilen çizgilerin birbirinden 10 mm kadar ayırık olmasıdır. 5 x 2,5 cm boyutundaki numuneler (filmler) iki kat halinde konulup hafifçe bastırılarak numune ile besi yerinin tamamen temas etmesi sağlanacak şekilde besi yerine yerleştirilmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16: Standart agar üzerine *Staphylococcus aureus* ekim işlemi.

Yerleştirme işleminden sonra petri kabının kapağı kapatılıp inkübatörde 37 ± 2 °C'de 24 saat inkübasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. İnkübasyon işleminden sonra, petri kabı inkübatörden çıkarılarak numunenin agara temas eden yüzeyindeki mikroorganizmaların durumu gözlenmektedir. Oluşan önleme bölgesi ya da bakteri üreme durumu kontrol numunesi ile karşılaştırılarak antimikrobiyal etkinlik tespit edilmektedir [78].

Numunelerin antimikrobiyal etkinliklerinin nicel olarak belirlenmesinde ise ASTM E2149-01 standardı kullanılmıştır. Bu standartta öncelikle KH_2PO_4 saf suda çözülerek ASTM tampon çözeltisi hazırlanmakta ve bu çözeltiden 50 ml alınarak çalkalama şişelerine dağıtılmaktadır. Sonra bakteri kültürü, bulanıklık katsayısı McF 7 (yaklaşık bakteri sayısı 10^8 CFU) olacak şekilde seyreltilmektedir.

Seyreltilen bakteri kültüründen $0,5 \pm 5$ ml alınıp ASTM tampon çözeltinin dağıtıldığı şişelere konularak bakteri ekimi yapıldıktan sonra lif formundaki numunelerin farklı bölgelerinden kesilen toplam 1 gram ağırlığında küçük parçalara ayrılmış numuneler şişelere konulup ağzı kapatılarak Şekil 4.17’de görülen çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmektedir. Çalkalamalı inkübatörde maksimum hızda 1 d çalkalanmaktadır. Bu sırada üç farklı seyreltme oranı (10^0 , 10^1 , 10^2) için üç adet seçici agar hazırlanmaktadır. Çalkalama işleminden sonra çalkalama şişesindeki çözeltilerden alınıp üç farklı (10^0 , 10^1 , 10^2) oranda seyreltilip, hazırlanan agarlara ekim yapılmaktadır. Ekim yapılan petri kapları ters yüz edilerek Şekil 4.18’de görülen inkübatörde 37°C sıcaklıkta 48 saat inkübe edilmesi sağlanmaktadır. 48 saat sonra inkübatörden alınan petri kaplarındaki mikroorganizma kolonileri sayılarak belirlenen en küçük koloni sayısı (genellikle 10^2 seyreltme oranındaki koloni sayısı) “0” temas süresindeki mikroorganizma sayısı olarak kabul edilmektedir [80].



Şekil 4.17: ASTM tampon çözeltilerin konulduğu çalkalamalı inkübatör.

Bu agara ekim işleminden hemen sonra numunelerin bulunduğu şişeler tekrar çalkalamalı inkübatöre yerleştirilerek maksimum hızda 24 saat çalkalanmaları sağlanmaktadır. 24 saatin sonunda çalkalamalı inkübatörden çıkarılan şişelerden çözelti alınıp aynı şekilde seyreltilip üç farklı seyreltme oranı için ekim yapılmakta ve ekim yapılan petri kapları ters yüz edilerek 37°C sıcaklıkta 48 saat inkübe edilmektedir (Şekil 4.18). 48 saat sonra inkübatörden alınan petri kaplarındaki mikroorganizma kolonileri sayılmakta ve en düşük koloni sayısı (genellikle 10^2 seyreltme oranındaki koloni sayısı) 24 saatlik temastan sonraki mikroorganizma sayısı olarak kabul edilmektedir [80].



Şekil 4.18: İnkübatör ve inkübasyon işlemi.

Elde edilen koloni sayıları (4.3) ile gösterilen formülde kullanılarak mikroorganizmaların azalma yüzdeleri hesaplanmaktadır. Bu azalma yüzdeleri aynı zamanda antimikrobiyal etkinlik yüzdeleri olarak da kabul edilmektedir.

$$\%R = \frac{B-A}{B} \times 100 \quad (4.3)$$

Bu formülde R yüzde azalmayı, B sıfır temas süresindeki mikroorganizma sayısını, A ise 24 saat sonundaki mikroorganizma sayısını CFU (koloni sayısı) cinsinden ifade etmektedir [80].

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın bu bölümünde farklı antimikrobiyal tanecikler kullanılarak üretilen lif ve film formundaki numunelere uygulanan karakterizasyon testlerinin sonuçları ve numunelerin Gram negatif ve Gram pozitif bakterilere karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkinlikleri incelenmiştir. Tanecik katkılı numuneler ve katkısız kontrol numunelerinin karakterizasyon özellikleri ve antimikrobiyal etkinlikleri tespit edilerek tanecik katkısının polimer malzemenin karakteristikleri üzerindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

5.1 Üretilen Nanokompozit Yapısal Karakterizasyonu

Üretilen numunelerin kristalin yapılarının belirlenmesi için X-ray difraksiyon (XRD) grafikleri, kimyasal yapıları ve yapılarında bulunan bağların belirlenmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır. Numunelerin yüzeylerindeki ve enine kesitlerindeki tanecik dağılımlarının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılırken, polimer matrislerin yapılarına katılan nanotaneceklerin görüntülenmesi ve boyutlarının belirlenmesi içinde geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır.

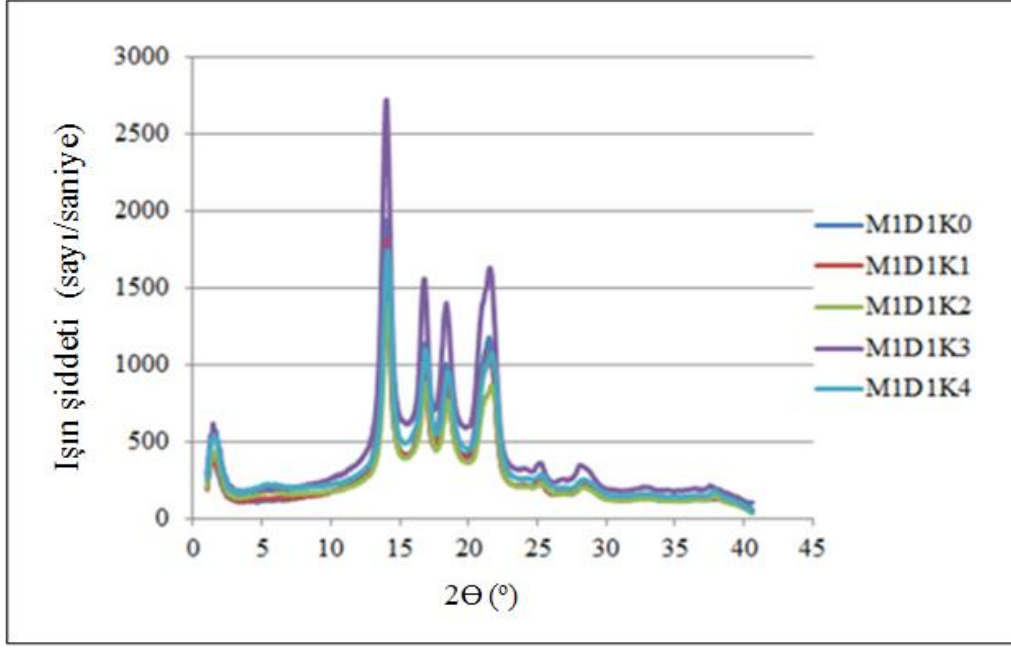
5.1.1 XRD sonuçlarının değerlendirilmesi

Numuneler, X-ışını difraktometre kullanılarak üzerine gönderilen ışınları, polimer matrisin ve matrislere eklenen her bir taneciğin kristalin yapısına bağlı olarak farklı şiddetlerde yansıtmaktadır. Bu polimer kompozitlerin bu özelliklerinden dolayı kristalin oranları ve kristalin yapıları belirlenebilmektedir.

PP matrisli numunelerin XRD sonuçları

PP polimerden elde edilen lifler ve filmler genellikle yarı kristalin özelliktedir ve kristalin fazları α , β ve γ olarak adlandırılan üç farklı forma sahiptir [120]. Tanecik içermeyen saf PP liflerin Şekil 5.1’de görülen XRD grafikleri incelendiğinde yarı kristalin yapıda oldukları ve $2\Theta = 10,00^\circ$ ile $2\Theta = 30,00^\circ$ aralığında altı belirgin pike sahip oldukları görülmektedir. Bu aralıkta yansıma yapan PP polimerlerin kristalin

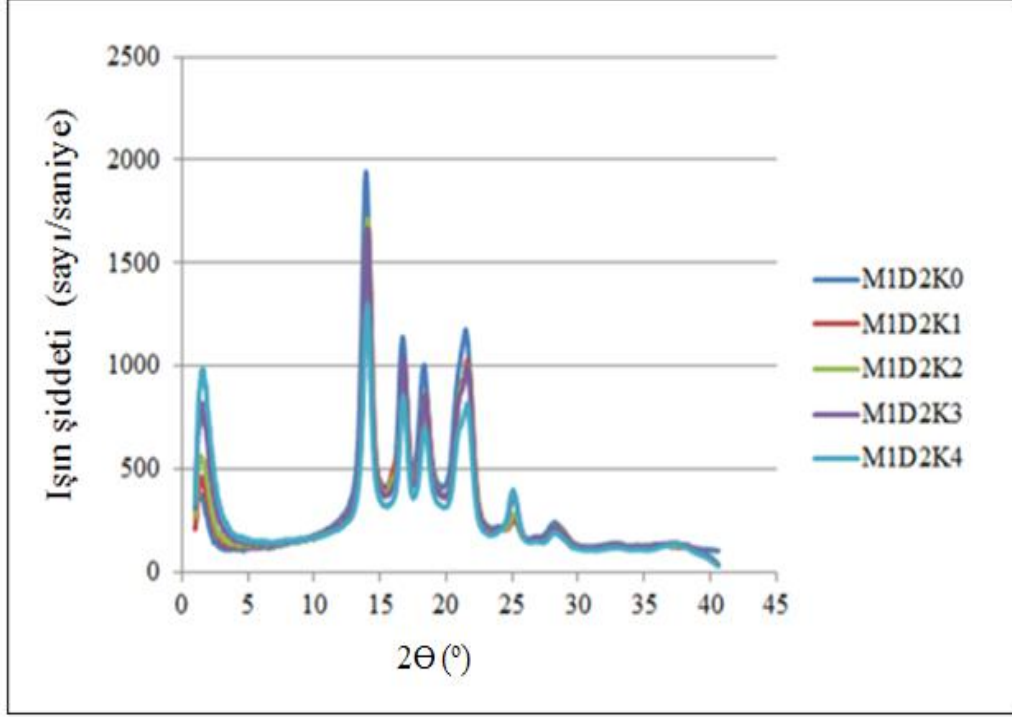
fazlarının α formunda olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir [120, 143]. Ag nanotanecik eklendikten sonra PP polimer matrislerin XRD grafiklerindeki değişim Şekil 5.1’de görülmektedir. PP matrislerin Ag nanotanecikler eklendikten sonra kristalin yapılarında bir değişiklik olmadığı α -kristalin formlarını korudukları belirlenmiştir. Ayrıca kristalin oranı yüksek olan PP matrislerde nanotaneciklerden kaynaklanan yansımalar çok belirgin olarak görülemese de $2\Theta=38,00^\circ$ noktasında hafif bir yansıma piki gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1: PP ve PP/Ag liflerin $2\Theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

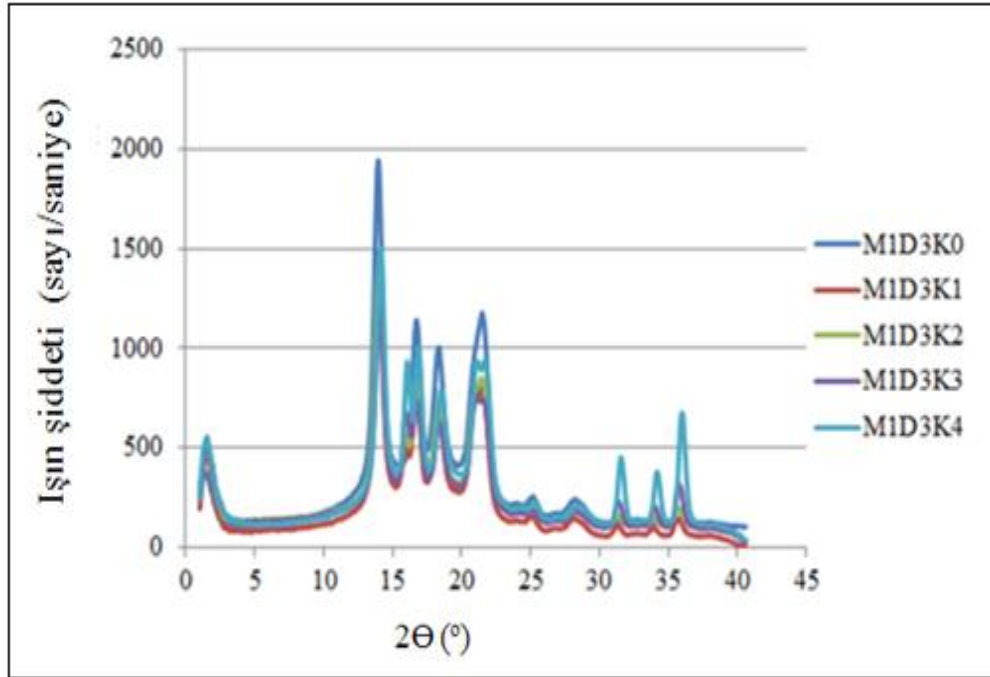
Ag nanotanecikler eklendikten sonra oluşan ve Ag nanotaneciklerin miktarına bağlı olarak yükselen bu piki Ag nanotaneciklerden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Benzer şekilde Khann ve arkadaşları 2005’de yaptıkları çalışmada Ag nanotaneciklerin $2\Theta=38,00^\circ$ noktasında yansıma piki oluşturduklarını belirlemişlerdir [144].

PP/TiO₂ nanokompozit liflerin XRD grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde, PP matrisin α kristalin formunu koruduğu ve TiO₂ nanotaneciklerin kristalin yapılarından kaynaklanan yansıma piklerinin $2\Theta = 25,00^\circ$ noktasında çok belirgin olmasa da gözlemlenebildiği görülebilmektedir (Şekil 5.2). Xia ve arkadaşları da benzer bulgulara ulaşmışlar ve TiO₂ nanotaneciklerin $2\Theta = 25,00^\circ$ noktasında pik yaptığını tespit etmişlerdir [145]. PP matrisli liflere eklenen ZnO nanotaneciklerin matrislerin α -kristalin formlarını bozmadıkları $2\Theta = 10,00^\circ$ ve $2\Theta= 30,00^\circ$ aralığında görülen piklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.2: PP ve PP/TiO₂ liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

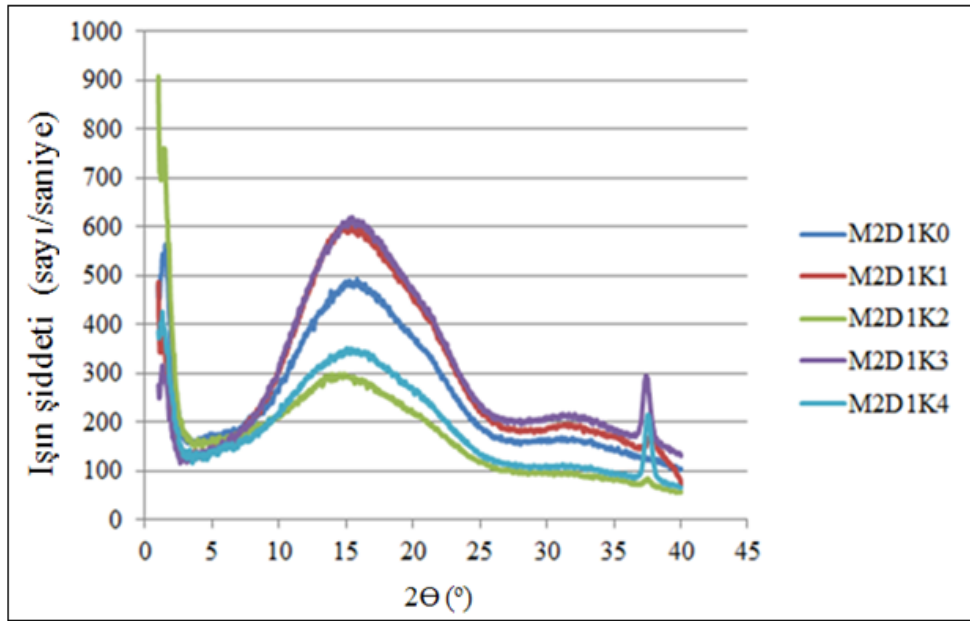
ZnO nanotanecekler eklendikten sonra $2\theta = 31,00^\circ$, $2\theta = 34,00^\circ$, $2\theta = 36,00^\circ$ yeni pikler olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.3). Zhao ve arkadaşlarda benzer şekilde ZnO nanotaneceklerin $2\theta = 31,00^\circ$, $2\theta = 34,00^\circ$, $2\theta = 36,00^\circ$ noktalarında yansımalar yaptığını saptanmışlardır [146].



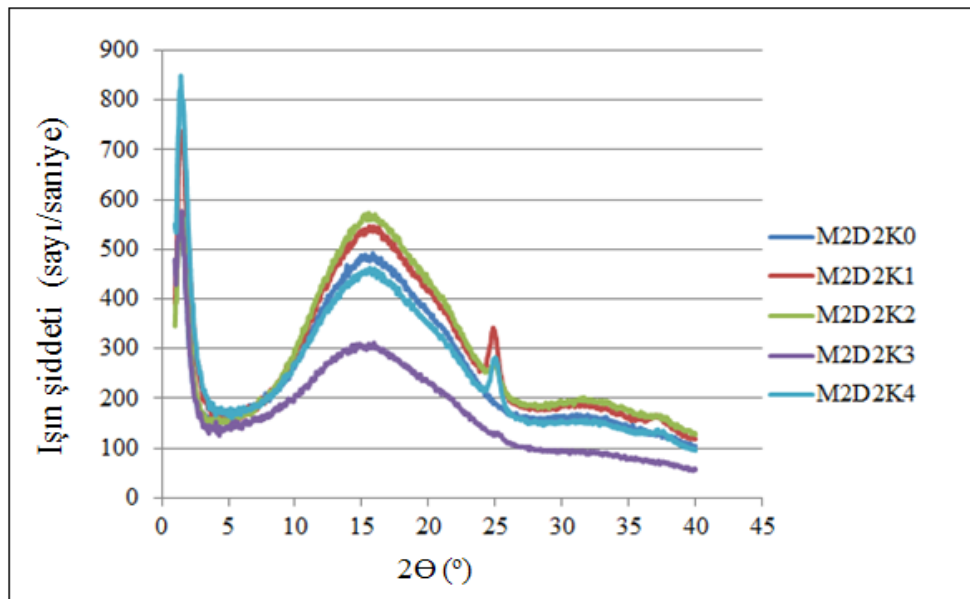
Şekil 5.3: PP ve PP/ZnO liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

PLA matrisli numunelerin XRD sonuçları

XRD grafiklerinden PLA matrisli liflerde matristen kaynaklanan herhangi bir pik gözlemlenemediği için amorf yapıda oldukları tespit edilmiştir. Şekil 5.4, 5.5, ve 5.6 PLA matrislerin XRD grafiklerini göstermektedir. Gümüş ve TiO_2 içeren PLA nanokompozit liflerin XRD grafikleri incelendiğinde matrislere eklenen Ag nanotaneciklerin $2\theta = 38,00^\circ$ [144] noktasında TiO_2 nanotaneciklerin ise $2\theta = 25,00^\circ$ [145] noktasında tanecik miktarı ile doğru orantılı olarak yükselen yansıma pikleri oluşturdukları saptanmıştır.

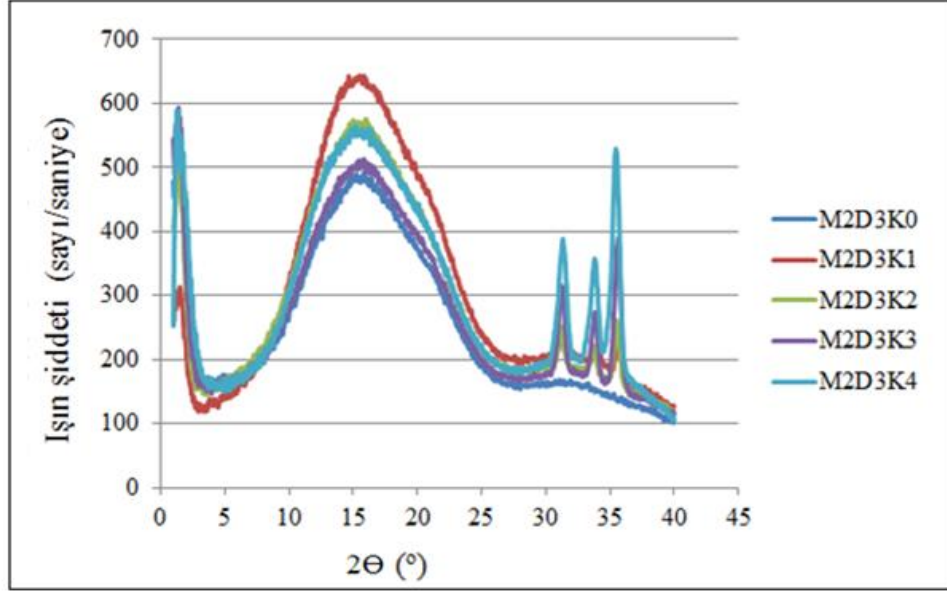


Şekil 5.4: PLA ve PLA/Ag liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.



Şekil 5.5: PLA ve PLA/ TiO_2 liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

PLA/Ag ve PLA/TiO₂ nanokompozitlere benzer şekilde ZnO içeren PLA nanokompozit liflerin $2\Theta = 31,00^\circ$, $2\Theta = 34,00^\circ$, $2\Theta = 36,00^\circ$ [146] noktalarında pikler oluştuğu gözlemlenmiştir.

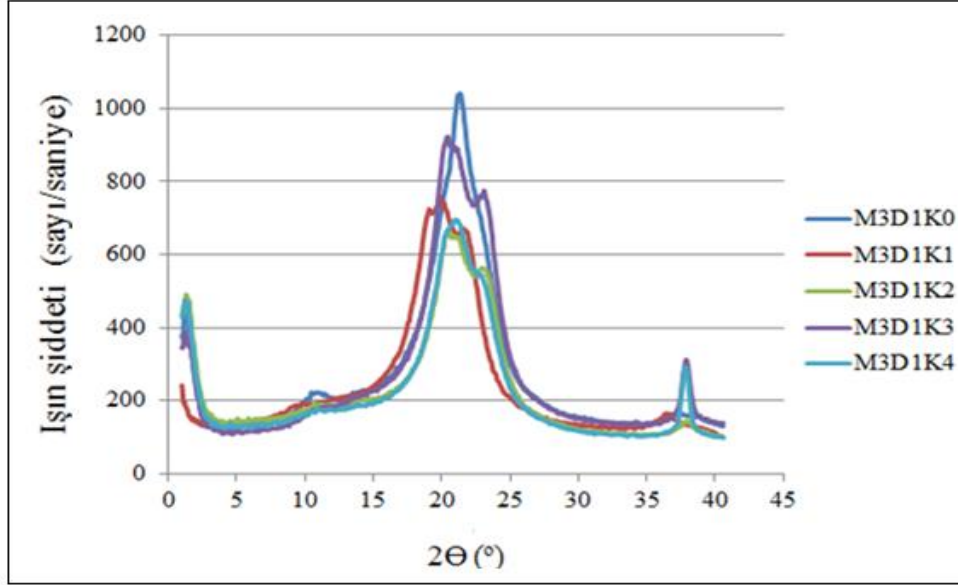


Şekil 5.6: PLA ve PLA/ ZnO liflerin $2\Theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

PA 6 matrisli numunelerin XRD sonuçları

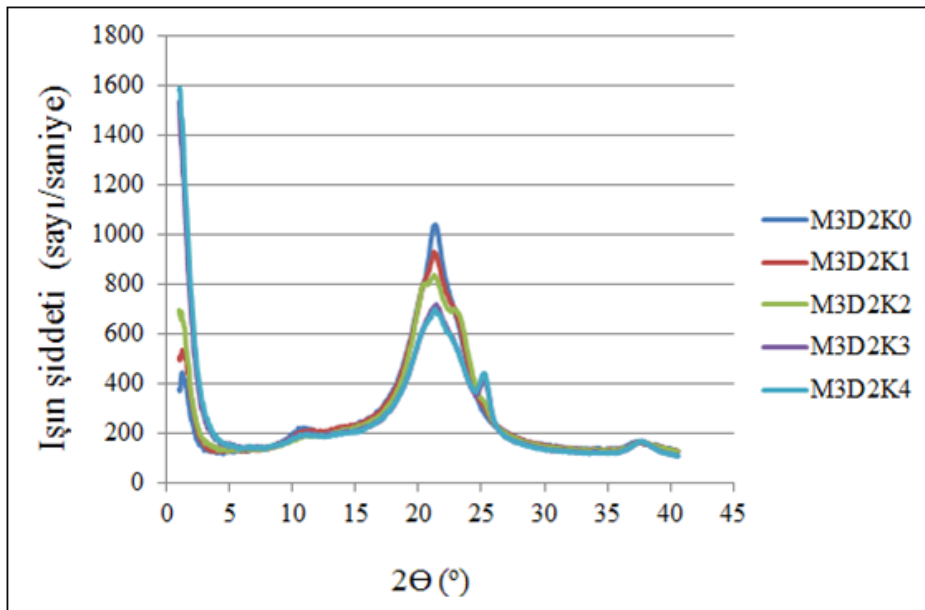
PA 6 matrisli numunelerin XRD grafikleri incelendiğinde yarı kristalin yapıda oldukları görülmektedir (Şekil 5.7). PA 6 polimerlerin yapısında bulunan kristalin fazları α - ve γ -kristalin fazı olarak bilinen iki farklı forma sahiptir. Kristalin fazların bu iki farklı formu PA 6 polimerlerinin içerdiği amid ve karboksil gruplarında bulunan hidrojen bağlarının farklı davranışlar sergilemesinden kaynaklanmaktadır. α -kristalin fazındaki hidrojen bağları daha kuvvetli olduğundan bu formdaki kristallerin yüksek sıcaklıklarda dahi γ -kristalin fazına sahip kristallerden daha kararlı olduğu bilinmektedir [124]. Şekil 5.7'deki XRD grafikleri incelendiğinde PA6 matrise ait en belirgin pikin $2\Theta = 21,00^\circ$ [147, 148] noktasında görüldüğü yani PA 6 liflerin α -fazı baskın lifler olduğu görülmektedir. Ag nanotaniciklerin eklenmesinden sonra PA 6 matrisin $2\Theta = 21,00^\circ$ noktasındaki pikine ek olarak $2\Theta = 23,10^\circ$ noktasında bir pik daha oluşturduğu görülmüştür (Şekil 5.7). Oluşan bu yeni pikin de PA6 matrisin yapısındaki α -kristalin fazlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu gözlem Ag nanotaniciklerin PA 6 matrislerin kristalin yapılarında değişikliğe yol açmadığını göstermiştir. Bu durum yapılan DSC analizleri ile de doğrulanmıştır. Yapılan DSC analizlerinde erime sıcaklığında tek pik oluşması malzemede tek kristalin fazın baskın olduğunun göstergesidir.

Bu bulgular Vasanthan ve Ergungor'un çalışmalarında da desteklenmektedir [147, 148]. Yapıya katılan Ag nanotanecekler $2\theta = 38,00^\circ$ [144] noktasında Ag miktarı arttıkça yükselen bir pik göstermiştir.



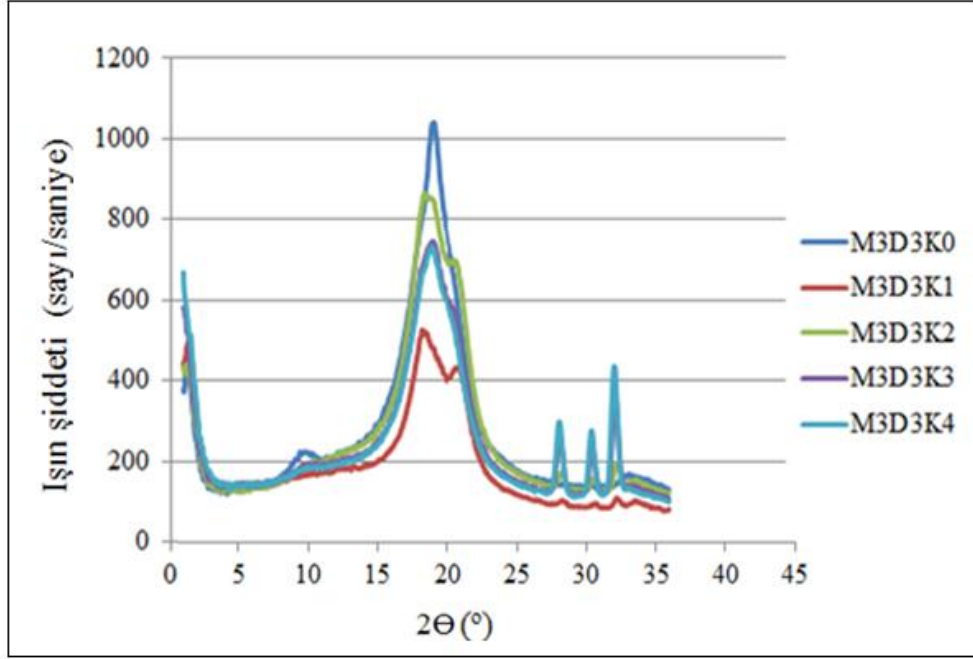
Şekil 5.7: PA6 ve PA6/Ag liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

TiO₂ nanotaneceklerin PA 6 matrislere eklenmesi ile $2\theta = 25,00^\circ$ [145] noktasında keskin bir pik olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.8). Bu pikin TiO₂ nanotaneceklerin sahip olduğu kristallerin yansımalarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Yapıya katılan TiO₂ nanotaneceklerin PA 6 matrislerin α -kristalin fazlarını değiştirmedeği de gözlemlenmiştir.



Şekil 5.8: PA6 ve PA6/TiO₂ liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

ZnO nanotanecekler PA 6 matrislere eklendikten sonra da PA 6 matrislerin α -kristalin fazı baskın yapılarını korudukları yani kristalin yapılarında bir değişiklik olmadığı saptanmıştır (Şekil 5.9). Bununla birlikte matrislere eklenen ZnO nanotaneceklerin yapısında bulunan kristallerin $2\Theta = 31,00^\circ$, $2\Theta = 34,00^\circ$, $2\Theta = 36,00^\circ$ [146] noktalarında yansımalara sebep olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.9: PA6 ve PA6/ZnO liflerin $2\Theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

Film formundaki numunelerin XRD grafikleri incelendiğinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. PLA matrisli filmler amorf yapıda oldukları için XRD grafiklerinde matristen kaynaklanan belirgin bir pik saptanmamıştır. PP matrisli filmlerin α - kristalin yapıda oldukları $2\Theta = 10,00^\circ$ ile $2\Theta = 30,00^\circ$ arasında oluşan yansıma piklerinden anlaşılmıştır. Her iki polimer matris için de yapılarına eklenen Ag ($2\Theta = 38,00^\circ$), TiO_2 ($2\Theta = 25,00^\circ$) ve ZnO ($2\Theta = 31,00^\circ$, $2\Theta = 34,00^\circ$, $2\Theta = 36,00^\circ$) nanotaneceklerin yansıma pikleri belirgin şekilde görülmüştür..

5.1.2 FT-IR analiz sonuçları

FT-IR tekniğinde polimerleri oluşturan moleküllerin bağlarının titreme, eğilme ve bükülme gibi hareketleri için emdiği enerjiler ölçülerek, bu polimerlerin yapısındaki bağlar ve fonksiyonel gruplar belirlenmektedir. PP matrislerin FT-IR spektrumları incelendiğinde $3000-2700 \text{ cm}^{-1}$ ile $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralıklarında pikler oluşturduğu tespit edilmiştir. Benzer pikler Quin ve arkadaşları tarafından da bulunmuştur [149].

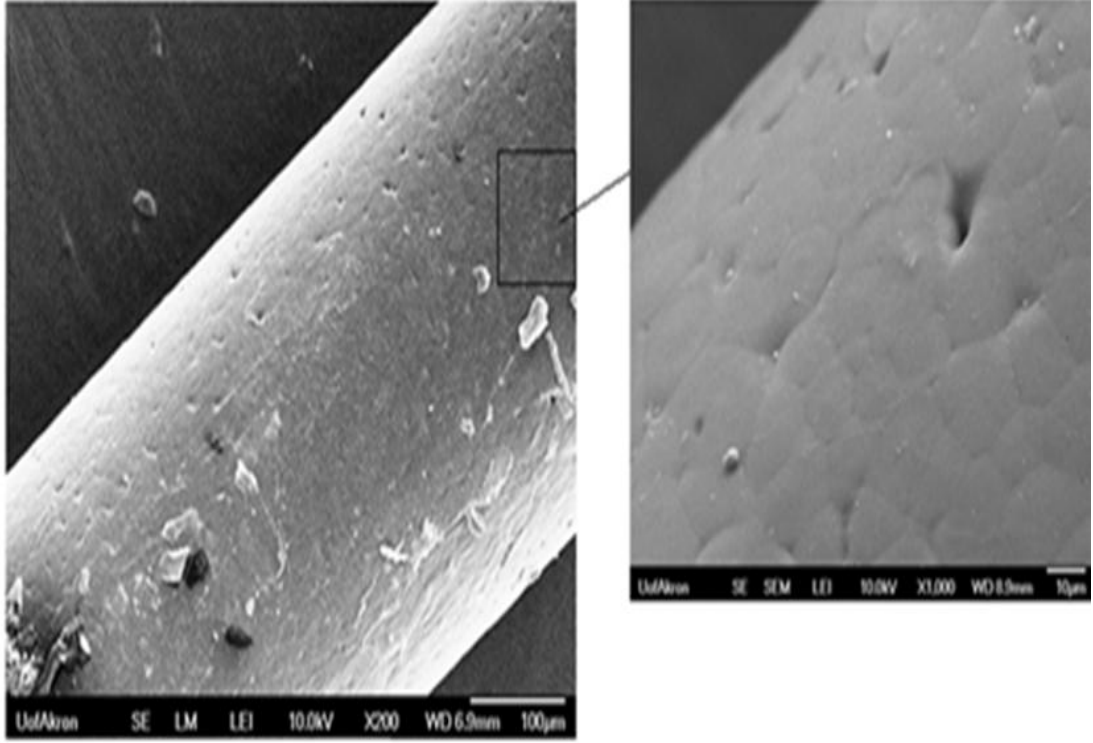
Buna göre piklerden ilkinin PP'nin yapısında bulunan C-H bağlarının gerilmesinden, ikinci pikin ise C-H bağlarının deformasyonundan kaynaklandığı anlaşılmıştır. PLA matrislerin FT-IR grafikleri incelendiğinde $1800-1700\text{cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında pikler olduğu gözlemlenmiştir. Bu pikler PLA matrislerin yapısındaki karboksil ($\text{C}=\text{O}$) esterlerinin gerilmesinden kaynaklanmaktadır. $1400-1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H bağlarının deformasyonu sonucu absorbsiyon pikleri oluşmuştur. $1200-1030\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında C-O bağlarının gerilmesinden, $870-850\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C-C bağlarının gerilmesinden dolayı pikler olduğu belirlenmiştir. Tsuji ve arkadaşları da PLA matrisli numunelerin FT-IR analizlerinde benzer sonuçlara ulaşmışlardır [150]. PA 6 matrisli numunelere uygulanan FT-IR testleri sonucunda PA6 matrislere eklenen taneciklerin matrislerle kimyasal bağlar oluşturmadığı görülmüştür. PA6 matrisli numunelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyları arasında absorbsiyon miktarının arttığı saptanmıştır. Bu artış PA6 matrislerin yapısında bulunan N-H bağlarının gerilmesine bağlıdır. Bununla beraber PA 6 matrislerin yapısında bulunan C-H bağlarının gerilmesi sonucunda $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ve $1700-1300\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralıklarında absorbsiyon pikleri görülmüştür. Wu ve arkadaşlarının PA 6 matrislere uyguladıkları FT-IR analizleri sonucunda benzer bağlar ve bağ hareketleri tespit etmişlerdir [151].

Ayrıca numunelere uygulanan FT-IR analizleri sonucu polimer matrisler ile bu matrislere eklenen tanecikler arasında herhangi bir bağ yapısının oluşmadığı da tespit edilmiştir. Polimer matrislere eklenen ZnO ve TiO_2 kendi yapılarında bulunan O-Ti-O ve Zn-O bağlarından dolayı absorbsiyon pikleri oluşturmuşlardır. Bu pikler TiO_2 için $500-800\text{ cm}^{-1}$ [152] aralığında gözlemlenirken ZnO için $900-420\text{ cm}^{-1}$ [153] aralığında gözlemlenmiştir.

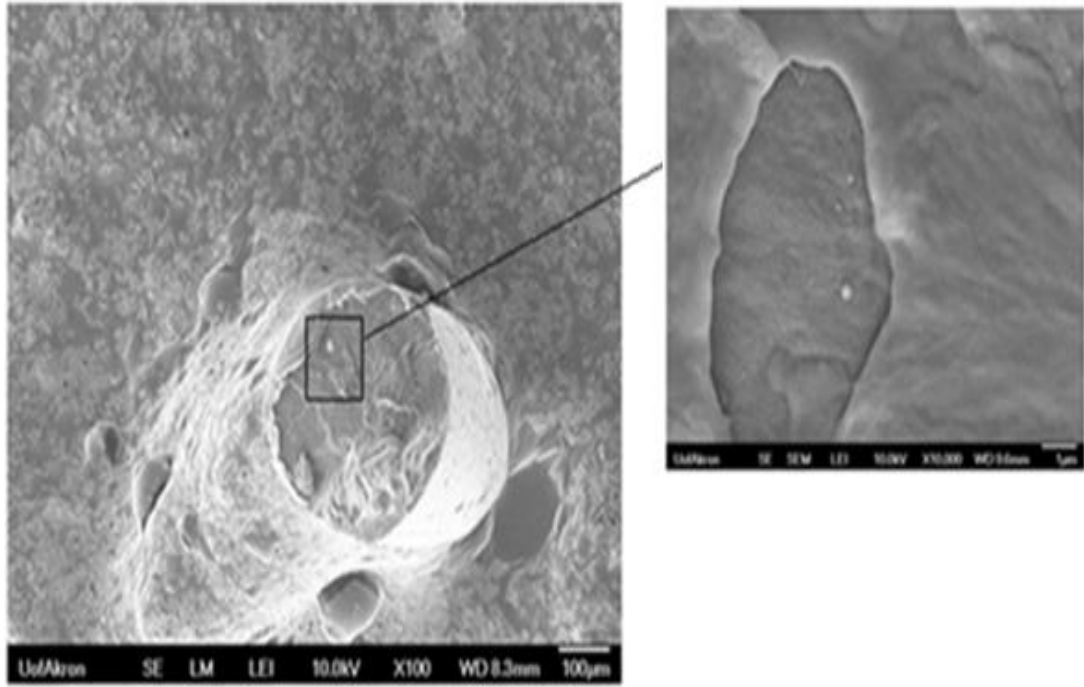
5.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

Yapıya katılan taneciklerin liflerin yüzeyindeki ve enine kesitindeki dağılımlarını belirlemek için en yüksek tanecik miktarına sahip (% 5 tanecik içeren) liflerin yüzeyleri ve enine kesitleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Ag içeren PP matrisli nanokompozit liflerin Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de gösterilen mikrografları incelendiğinde Ag nanotaneciklerin apolar özellikteki PP matris içinde ve yüzeyinde yeteri kadar homojen dağılmadığı daha çok matris yüzeyinde ve içinde belirgin topaklanmalar oluşturdukları gözlenmiştir.

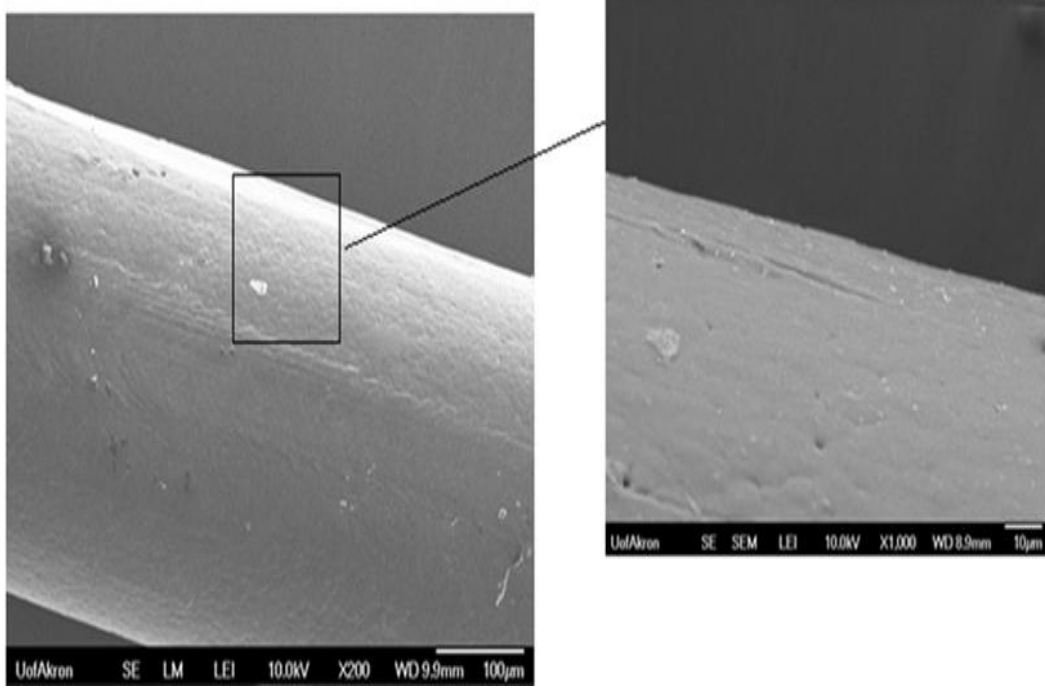


Şekil 5.10: : PP/Ag nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

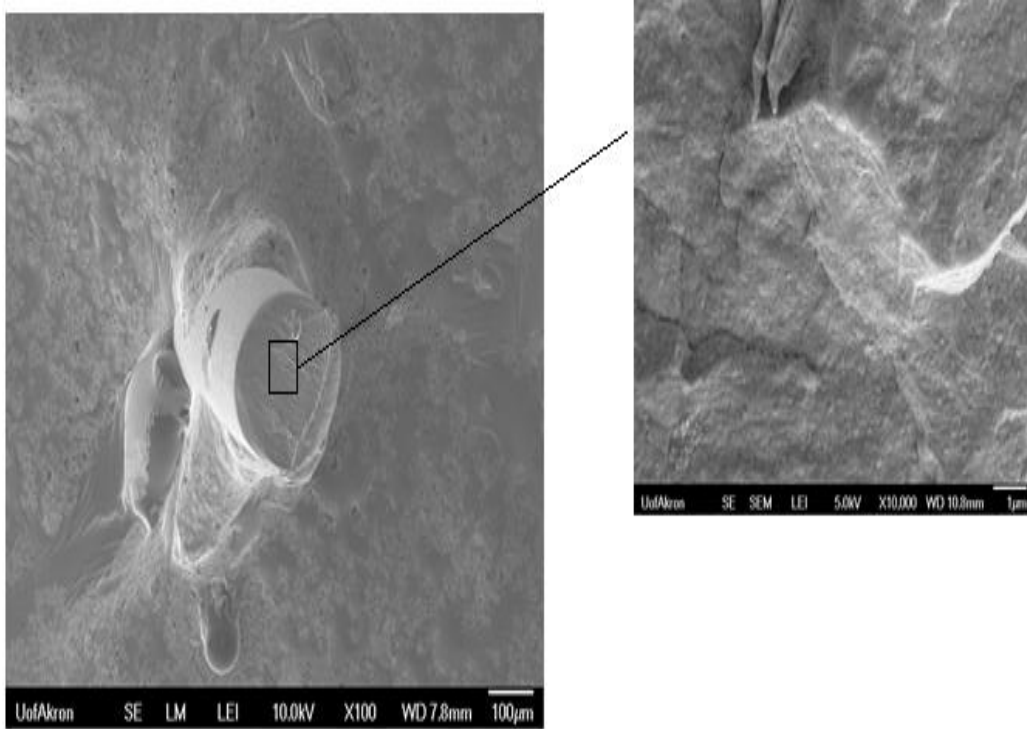


Şekil 5.11: PP/Ag nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

TiO₂ katkılı PP matrisli nanokompozit liflerin yüzey ve enine kesit mikrografları Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’de verilmiştir. TiO₂ nanotaneceklerin PP polimer matrislerin yüzeylerinde ve enine kesitlerinde matrislerin apolar yapılarına rağmen oldukça homojen dağıldığı gözlenmiştir.

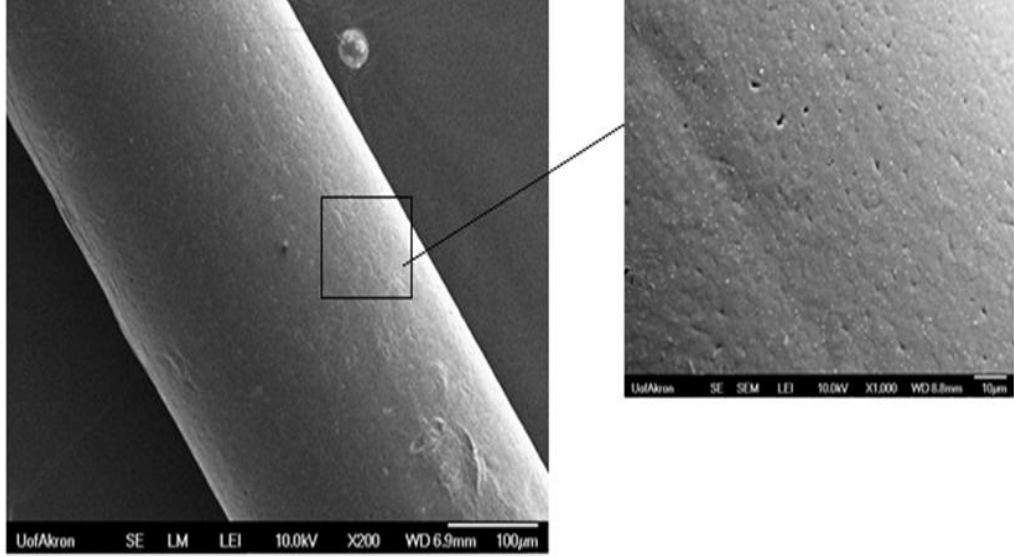


Şekil 5.12: PP/TiO₂ nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

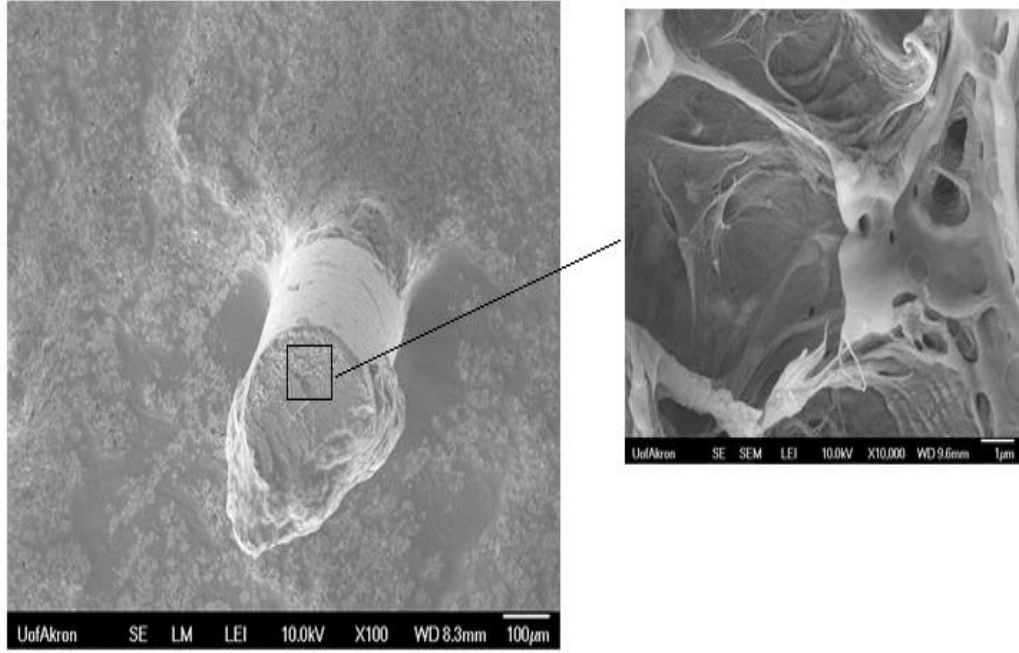


Şekil 5.13: PP/TiO₂ nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

ZnO içeren PP matrisli nanokompozit liflerin yüzeylerinin ve enine kesitlerinin mikrografları Şekil 5.14 ve 5.15’de gösterilmektedir. Bu mikrograflar incelendiğinde ZnO nanotaneceklerin apolar yapıdaki PP matris içinde oldukça homojen dağıldığı ama buna rağmen yer yer topaklanmalar oluşturduğu görülmektedir.

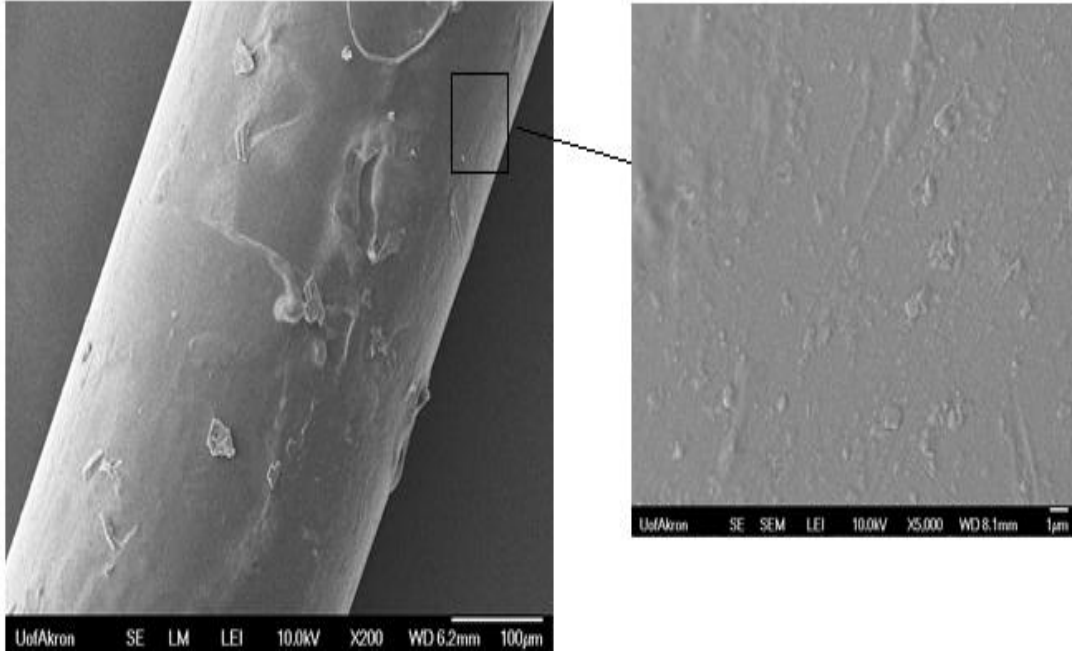


Şekil 5.14: PP/ZnO nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

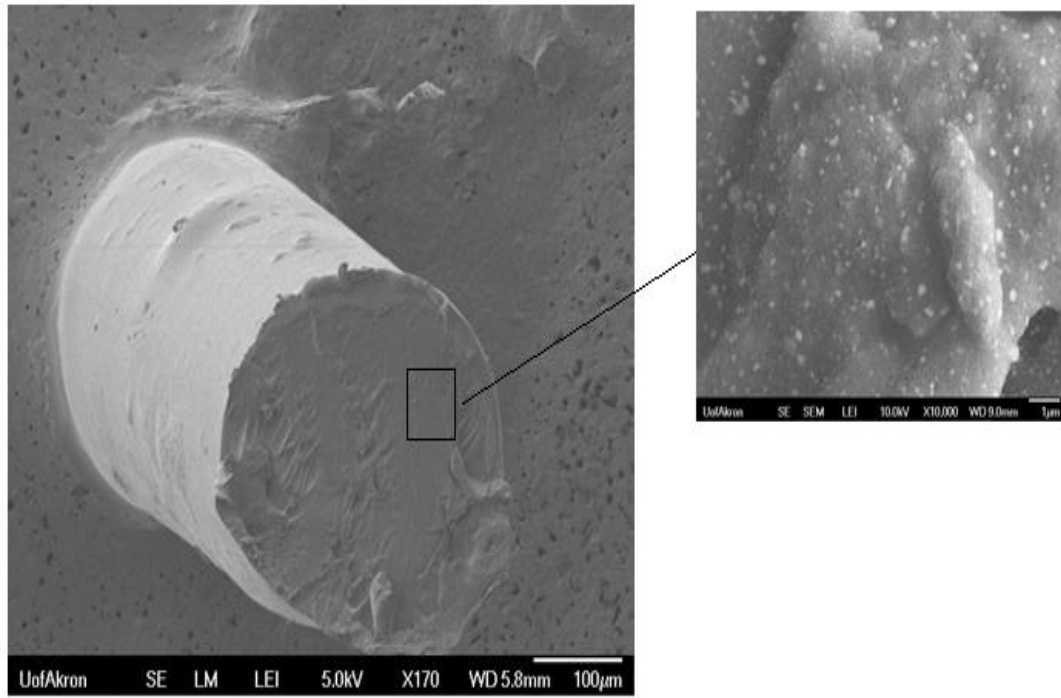


Şekil 5.15: PP/ZnO nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

PLA matrisli liflere eklenen taneciklerin yapı içindeki dağılımları, liflerin yüzey ve enine kesitlerinin SEM mikrografları incelenerek belirlenmiştir. Ag katkılı PLA matrisli nanokompozit liflerin mikrografları Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de gösterilmiştir. Mikrograflar incelendiğinde nanotaneceklerin liflerin yüzeyinde ve enine kesitinde oldukça homojen olarak ancak yüksek oranda topaklanmalar oluşturarak dağıldıkları saptanmıştır. Metal nanotanecekler arasındaki yüksek çekim kuvvetleri, Ag nanotaneceklerin yapı içinde ve yüzeyinde bu topaklanmaları oluşturmalarına sebep olmaktadır.

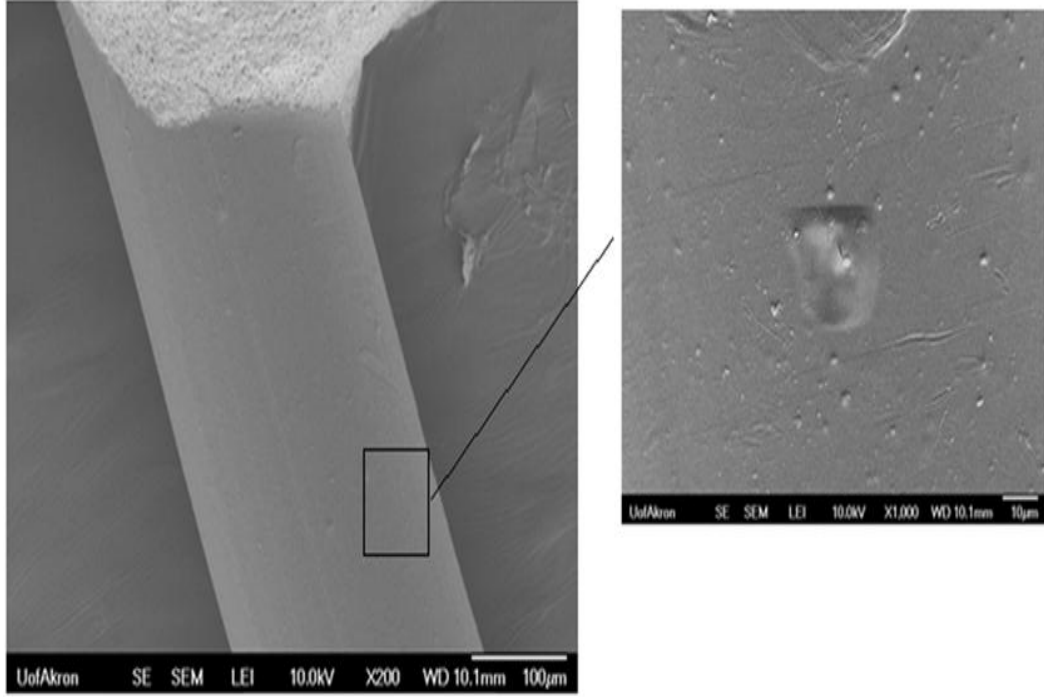


Şekil 5.16: PLA/Ag nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

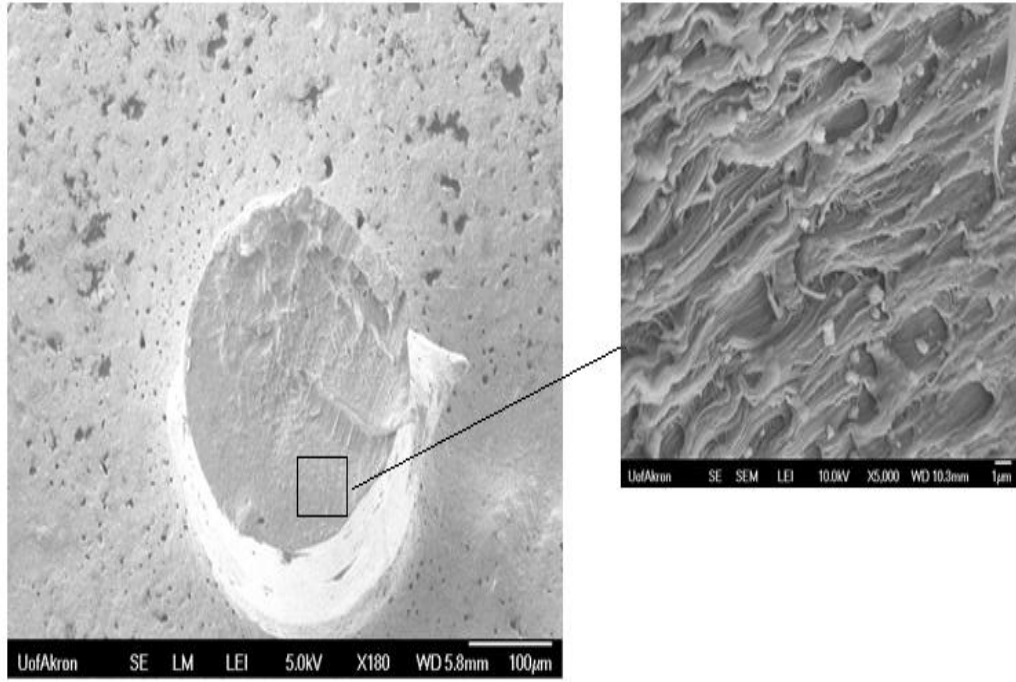


Şekil 5.17: PLA/Ag nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

TiO₂ içeren PLA nanokompozit liflerin Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da gösterilen yüzey ve enine kesit mikrografları incelendiğinde TiO₂ nanotaneciklerin amorf yapıdaki PLA matrisler içerisinde ve yüzeyinde topaklanmalar oluşturduğu ve yapı içinde bu topaklar halinde dağıldığı belirlenmiştir. Bu durum nanotaneciklerin boyutları küçüldükçe topaklanma eğilimlerinin artmasına bağlanmıştır.

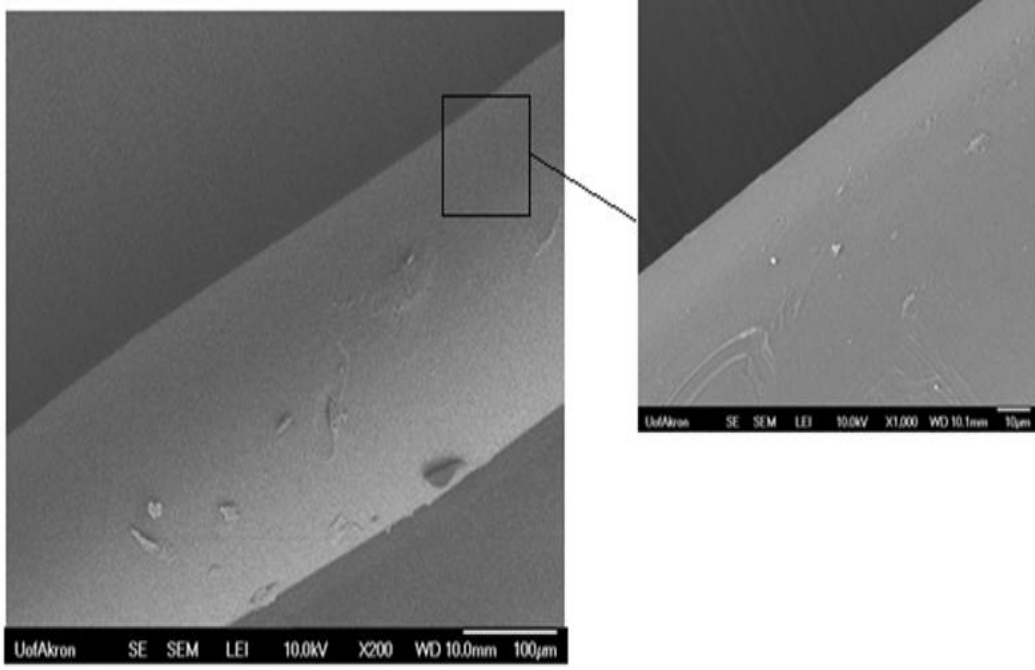


Şekil 5.18: PLA/TiO₂ nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

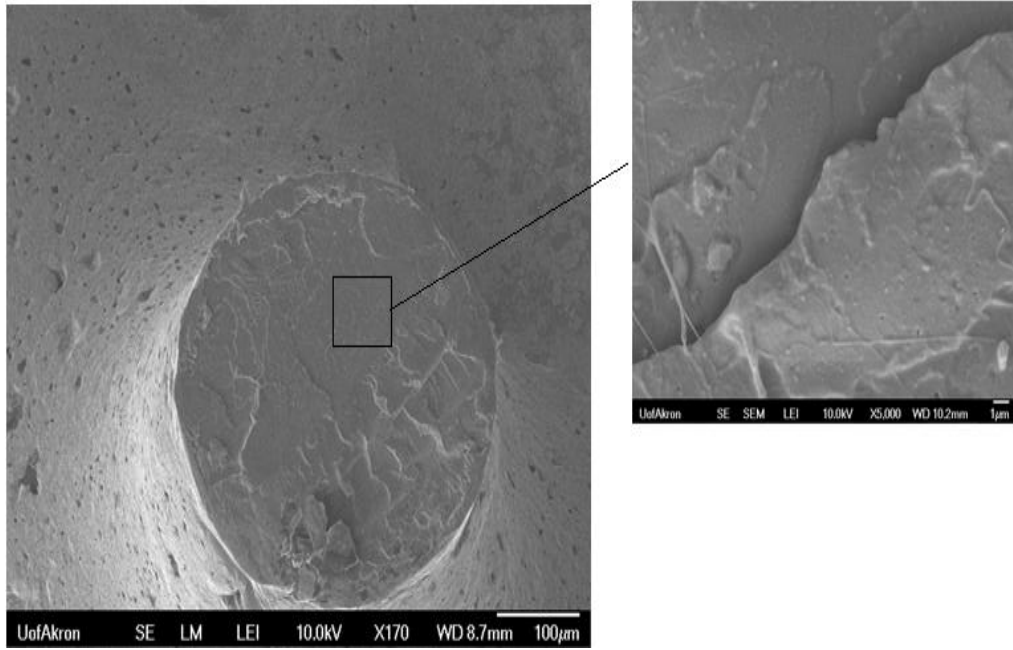


Şekil 5.19: PLA/TiO₂ nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

ZnO nanotaneceklerin PLA matrisli liflerin içerisinde ve yüzeylerinde dağılımları Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'deki yüzey ve enine kesit mikrograflarında görülmektedir. Bu mikrograflar incelendiğinde ZnO nanotaneceklerin topaklanmalar oluşturmalarına rağmen TiO₂, Ag ve kitosan taneciklere göre PLA matris içerisinde daha homojen dağıldıkları belirlenmiştir.

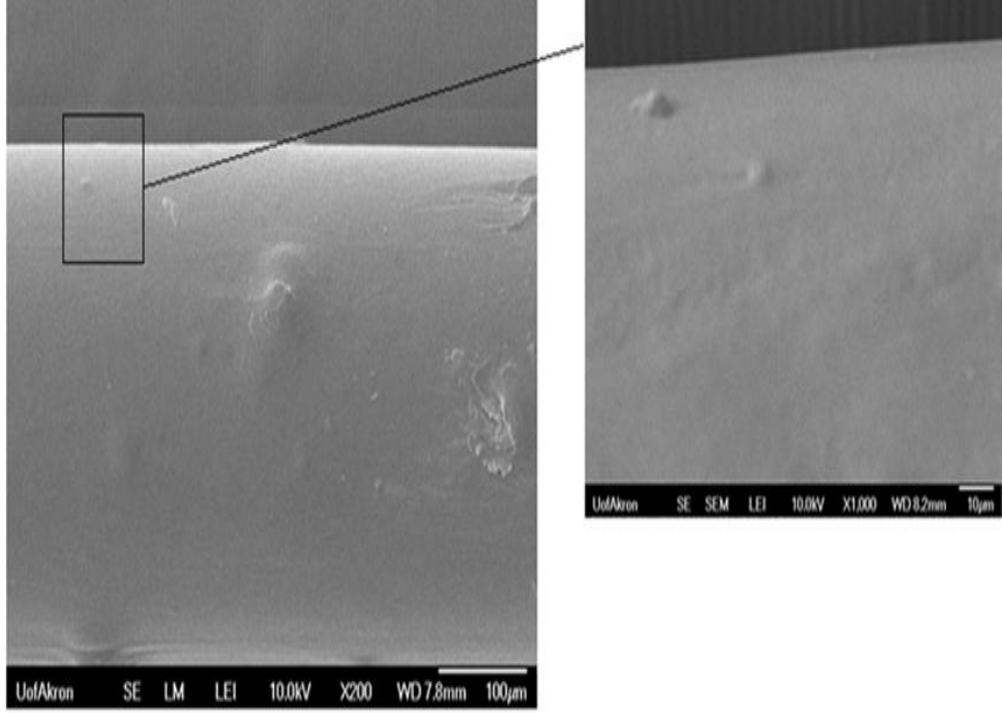


Şekil 5.20: PLA/ZnO nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

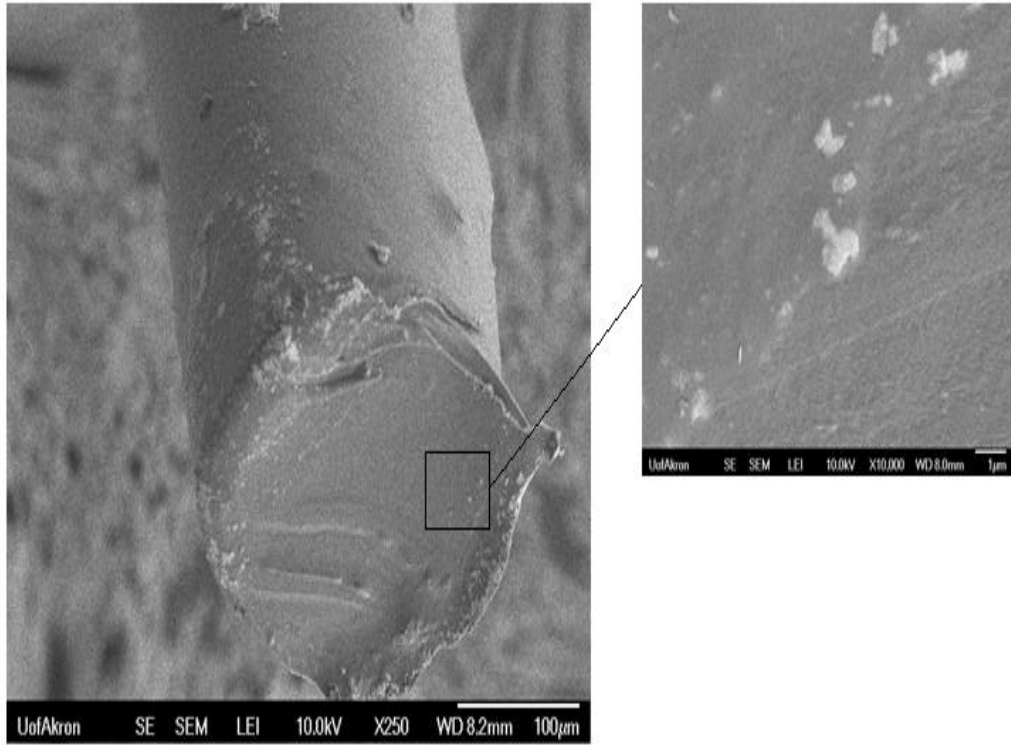


Şekil 5.21: PLA/ZnO nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

PA 6 matrisli nanokompozit liflerin yüzeyleri ve enine kesitleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendiğinde taneciklerin PA 6 matrisli liflerin yüzey ve enine kesitlerinde topaklanma eğiliminde oldukları görülmüştür. Ag katkılı PA 6 matrisli nanokompozit liflerin SEM mikrografları incelendiğinde nanotaneceklerin liflerin yüzeyinde ve enine kesitinde belirgin topaklanmalar oluşturduğu görülmektedir (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23).

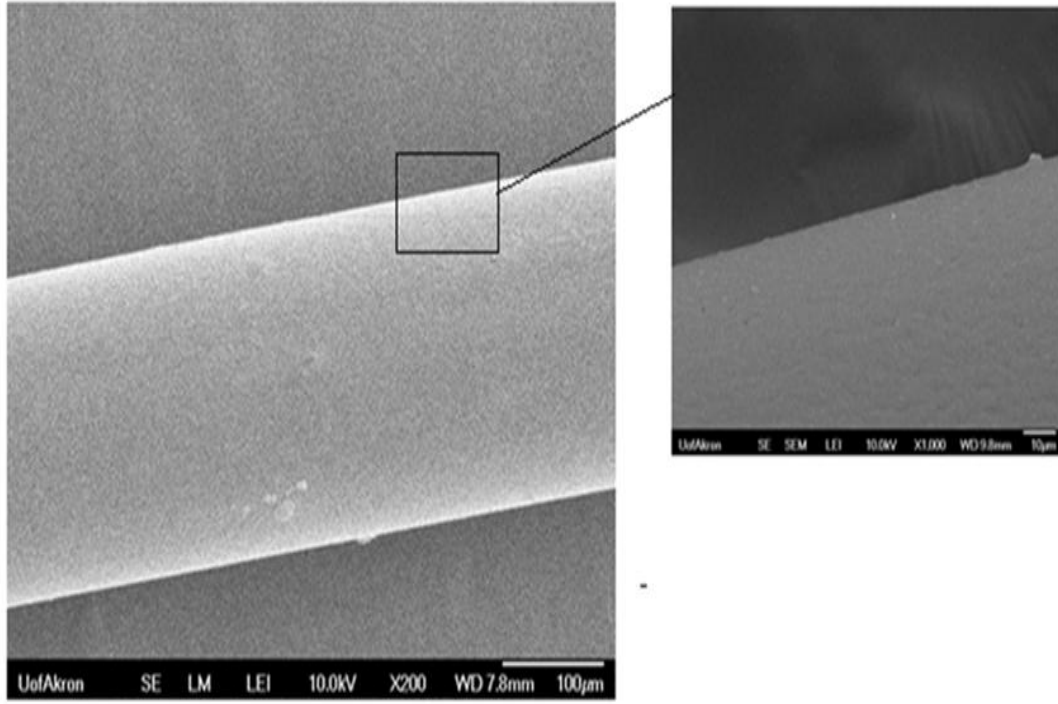


Şekil 5.22: PA6/Ag nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

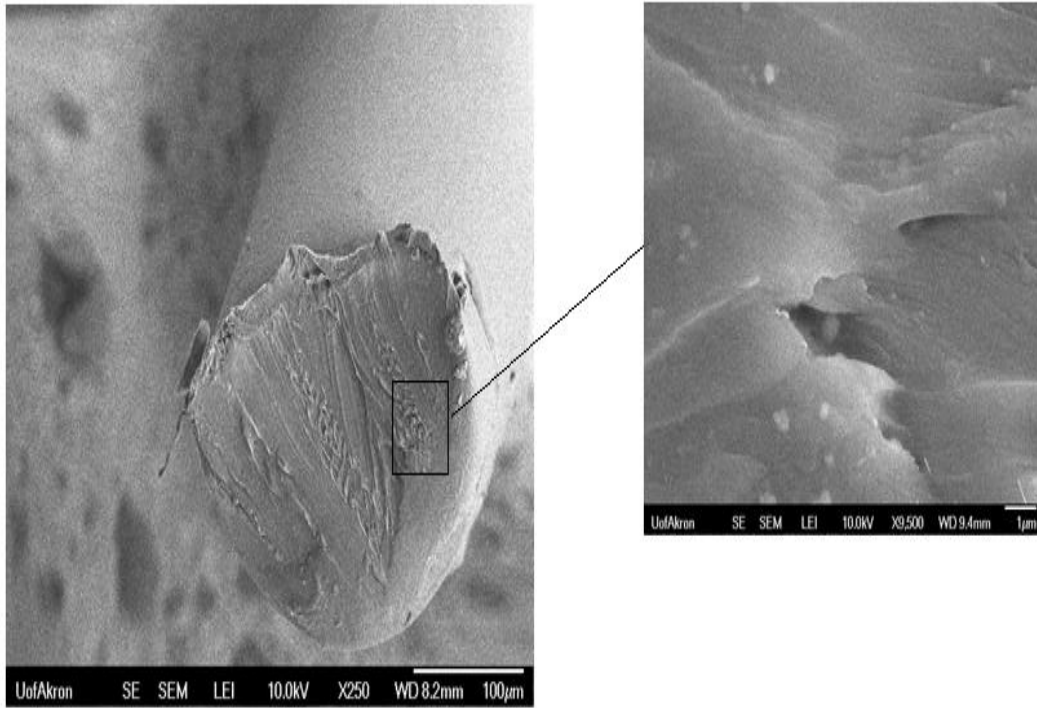


Şekil 5.23: PA6/Ag nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

TiO₂ katkılı PA 6 liflerin yüzey ve enine kesit mikrografları incelendiğinde TiO₂'in tanecik boyutundan ($p_s < 25$ nm) dolayı topaklanma eğiliminin yüksek olduğu ve bu yüzden yapı içinde yer yer topaklanmalar oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 5.24 ve Şekil 5.25).

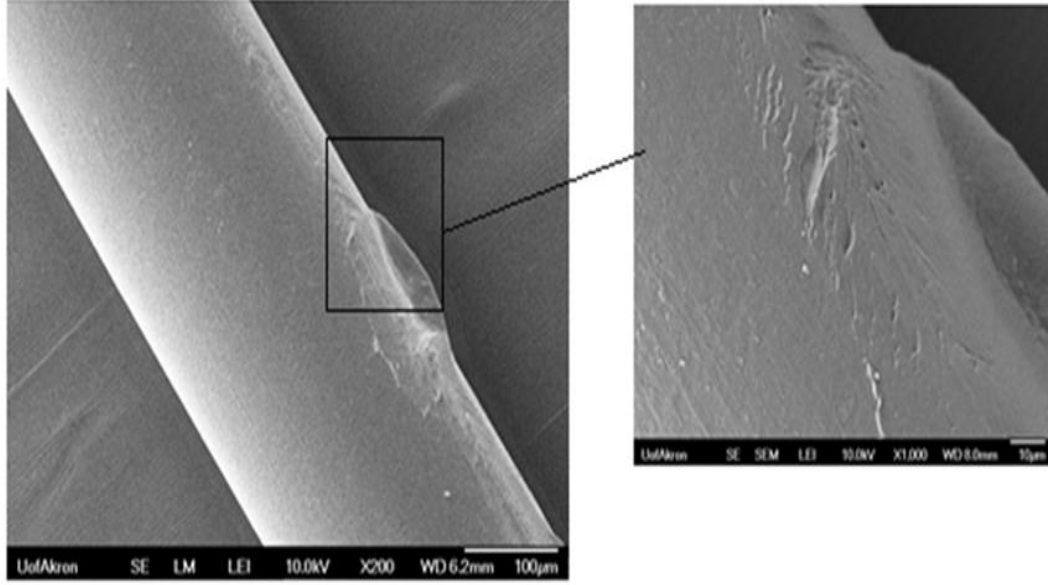


Şekil 5.24: PA6/TiO₂ nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

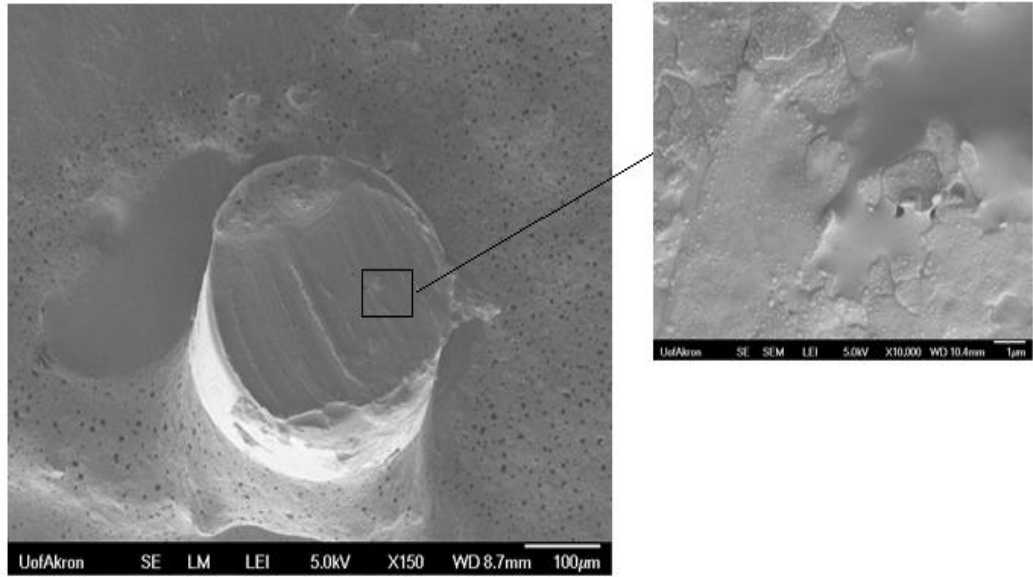


Şekil 5.25: PA6/TiO₂ nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

ZnO içeren PA6 nanokompozit liflerin mikrografları Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de gösterilmektedir. Nanokompozit liflerin hem enine kesit hem de yüzey mikrografları incelendiğinde nanotaneceklerin matris içerisinde oldukça homojen dağıldıkları görülmektedir.

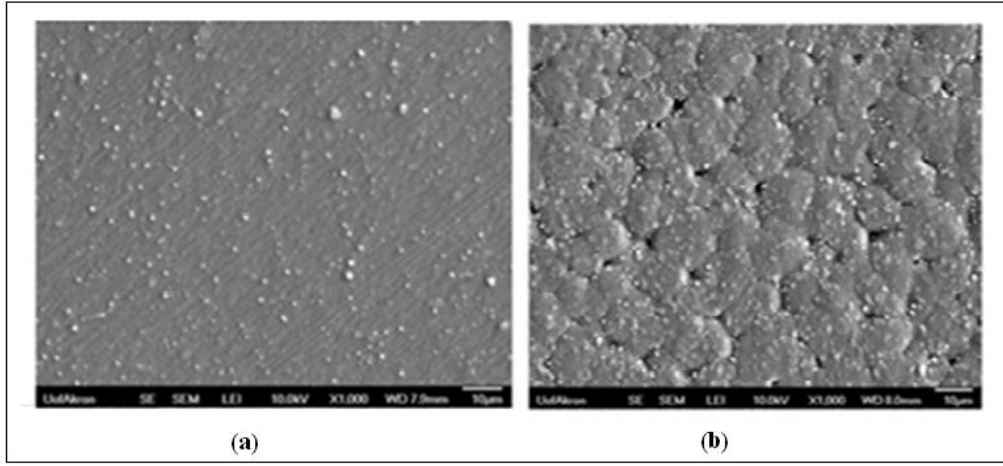


Şekil 5.26: PA6/ZnO nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

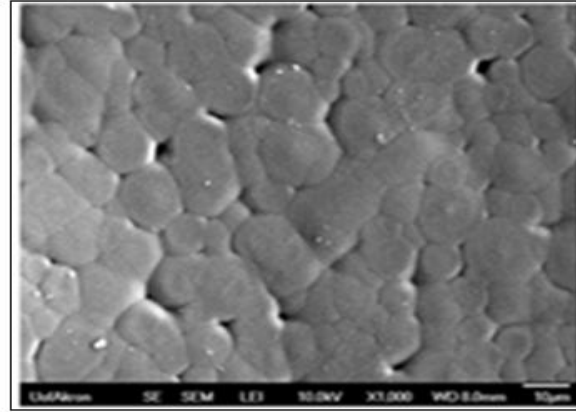


Şekil 5.27: PA6/ZnO nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

Film haline getirilen PP ve PLA matrisli % 5 tanecik içeriğine sahip numunelerin yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenerek taneciklerin polimer matrisler içindeki dağılımları belirlenmiştir. Şekil 5.28’de görülen SEM mikrografları incelendiğinde, ZnO ve TiO₂ nanotanecek katkı PP matrisli filmlerde nanotaneceklerin yer yer topaklanmalar oluşturmalarına rağmen filmlerin yüzeylerinde oldukça homojen olarak dağıldıkları gözlenmiştir. Ag nanotanecek içeren PP filmlerde ise nanotaneceklerin homojen olarak dağılmadıkları, büyük topaklanmalar oluşturarak filmlerin belli bölgelerinde yoğunlaştıkları gözlenmiştir (Şekil 5.29).

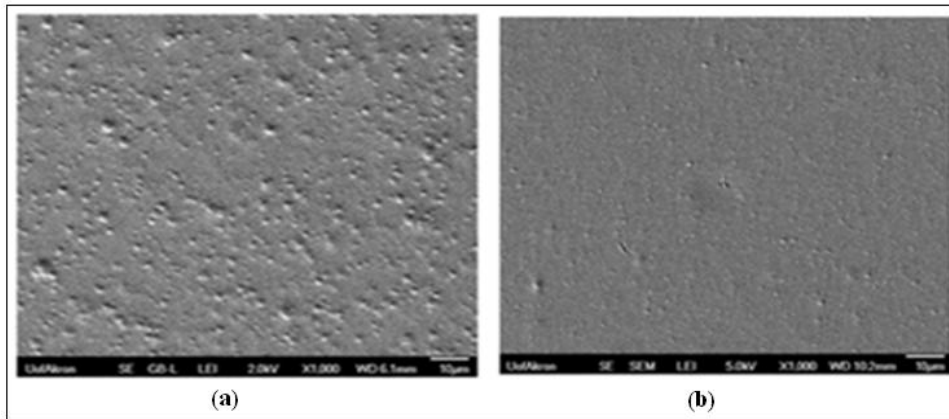


Şekil 5.28: PP filmlerin yüzey mikrografları: (a) M1D2K4(F), (b) M1D3K4(F).



Şekil 5.29: % 5 Ag içeren PP (M1D1K4) filmlerin yüzey mikrografları.

PLA filmlere eklenen Ag, TiO₂ ve ZnO nanotaneceklerin film yüzeylerindeki dağılımları Şekil 5.30 ve 5.31’de görülmektedir. PLA matrisli filmlere eklenen ZnO ve TiO₂ nanotanecekler film yüzeylerinde homojen olarak dağıldıkları belirlenmiştir. Ag katkılı PLA filmlerde ise taneciklerin topaklanarak filmlerin yüzeylerinde belli bölgelerde yoğunlaştığı saptanmıştır.



Şekil 5.30: PLA filmlerin yüzey mikrografları: (a) M2D2K4(F), (b) M2D3K4(F).

5.1.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analiz sonuçları

Ag 120kV 20000x 100 nm

TiO₂ 120kV 80000x 20 nm

ZnO 120kV 20000x 100 nm

89

5.2 Üretilen Nanokompozitlerin Isıl Karakterizasyonu

Numunelerin ısı özelliklerini belirlemek ve tanecik katkısının matrislerin ısı özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla ısı gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testleri uygulanmıştır.

5.2.1 Isıl gravimetrik analiz (TGA)

TGA testleri, tanecik katkısının numunelerin bozunma sıcaklıklarını nasıl etkilediğini ve numunelerin içerdikleri inorganik maddelerin yani taneciklerin yüzdesini belirlemek için yapılmıştır. TGA testleri sırasında numuneler oda sıcaklığından 700 °C'ye 10 °C.d⁻¹ ısıtma hızı ile ısıtılmış ve bu esnada her bir numune için sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi grafikleri elde edilmiştir. Tanecik katkılı numuneler ile kontrol numunelerinin TGA grafikleri karşılaştırılarak tanecik katkısının numunelerin bozunma sıcaklıklarına ve ısı kararlılıklarına etkisi saptanmıştır. Numunelerin bozunma sıcaklıkları Td_{0,05} ve Td_{0,5} olarak iki aşamada incelenmiştir. Bu sıcaklıklardan Td_{0,05} numunelerin % 5 kütle kaybına uğradığı sıcaklığı ifade ederken, Td_{0,5} numunelerin % 50 kütle kaybına uğradığı sıcaklığı ifade etmektedir. TGA testleri yardımıyla numunelere eklenen taneciklerin miktarı ve oranı tespit edilmiştir. PP matrisli numunelerin TGA testleri sonucunda belirlenen bozunma sıcaklıkları ve tanecik miktarları Çizelge 5.1'de görülmektedir.

Çizelge 5.1: PP matrisli liflerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları.

Numune	Td _{0,5} (°C)	Td _{0,05} (°C)	Tanecik yüzdesi (%)
M1D1K0	436,58	363,56	0,06
M1D1K1	445,18	366,53	0,57
M1D1K2	447,03	369,75	0,95
M1D1K3	467,16	400,34	3,06
M1D1K4	471,99	423,37	4,86
M1D2K0	436,58	363,56	0,06
M1D2K1	437,47	372,45	0,49
M1D2K2	454,51	376,44	0,98
M1D2K3	478,86	453,68	3,08
M1D2K4	483,08	460,08	4,74
M1D3K0	436,58	363,56	0,06
M1D3K1	441,37	368,70	0,43
M1D3K2	449,71	373,76	1,04
M1D3K3	466,08	396,84	2,94
M1D3K4	464,69	397,39	4,99

Yapılan TGA testleri, PP matrislere eklenen nanotaneceklerin matrislerin bozunma sıcaklıklarını yükselterek ısı kararlılıklarını arttırdığını göstermiştir. Matrisler ile nanotanecekler arasında oluşan ara yüzeyler, gönderilen ısıнын bir kısmının nanotanecekler tarafından soğurulmasını sağlayarak yapının ısı kararlılığını 1 arttırmıştır.

PLA matrisli liflerin TGA testleri sonucunda belirlenen bozunma sıcaklıkları ve tanecik miktarları Çizelge 5.2’de gösterilmiştir. TGA testleri sonucunda, Ag ve TiO₂ nanotaneceklerin PLA matrislerin bozunma sıcaklıklarını ve ısı kararlılıklarını arttırdığı, ZnO nanotaneceklerin ise düşürdüğü saptanmıştır. Ag ve TiO₂ nanotanecekler amorf yapıdaki PLA matrislerle ara yüzeyler oluşturarak matrislere gönderilen ısıнын bir kısmını soğurarak bozunma sıcaklıklarını arttırken, ZnO nanotanecekler yeterli ara yüzeyleri oluşturamadıkları ve matrislerin kristalin oranlarını düşürdükleri için numunelerin ısı kararlılıklarını ve bozunma sıcaklıklarını düşürmüşlerdir.

Çizelge 5.2 PLA matrisli liflerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları.

Numune	Td _{0,5} (°C)	Td _{0,05} (°C)	Tanecik yüzdesi (%)
M2D1K0	366,13	332,02	0,01
M2D1K1	374,56	337,02	0,53
M2D1K2	373,96	339,63	0,96
M2D1K3	375,37	336,76	3,00
M2D1K4	378,85	341,54	5,01
M2D2K0	366,13	332,02	0,01
M2D2K1	369,51	345,32	0,59
M2D2K2	370,44	349,57	1,03
M2D2K3	374,26	351,89	3,38
M2D2K4	380,12	351,81	5,38
M2D3K0	366,13	332,02	0,01
M2D3K1	329,28	290,64	0,50
M2D3K2	324,44	290,43	1,03
M2D3K3	304,40	263,82	2,40
M2D3K4	300,89	256,16	4,96

PA6 matrisli liflerin TGA testleri sonucunda belirlenen bozunma sıcaklıkları ve tanecik miktarları Çizelge 5.3’de gösterilmiştir. PA6 matrisli numunelere eklenen Ag nanotaneceklerin polimer matrislerin bozunma sıcaklıkları ve ısı kararlılıklarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Ag nanotaneceklerin PA6 matrisler ile ara yüzeyler oluşturarak gönderilen ısıнын bir bölümünü soğurmalarına bağlanmıştır.

PA6 matrislere eklenen ZnO ve TiO₂ nanotaneciklerin ise PA6 matrislerin kristalin oranlarını düşürerek bozunma sıcaklıklarının ve ısıl kararlılıklarının düşmesine sebep olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.3: PA 6 matrisli liflerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları.

Numune	Td _{0,5} (°C)	Td _{0,05} (°C)	Tanecik yüzdesi (%)
M3D1K0	457,37	377,90	0,04
M3D1K1	456,51	380,81	0,52
M3D1K2	459,68	384,02	1,08
M3D1K3	460,71	390,10	3,04
M3D1K4	459,16	395,36	4,94
M3D2K0	457,37	377,90	0,04
M3D2K1	455,25	351,68	0,54
M3D2K2	451,90	356,62	1,34
M3D2K3	440,50	250,57	3,03
M3D2K4	428,94	209,00	4,82
M3D3K0	457,37	377,90	0,04
M3D3K1	456,26	377,67	0,48
M3D3K2	456,53	377,79	1,15
M3D3K3	456,05	370,42	3,18
M3D3K4	446,93	370,10	4,83

PP matrisli filmlerin bozunma sıcaklıkları ve tanecik yüzdeleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4: PP matrisli filmlerin 20 °C-700 °C aralığındaki TGA sonuçları.

Numune	Td _{0,5} (°C)	Td _{0,05} (°C)	Tanecik yüzdesi (%)
M1D1K0(F)	363,56	436,58	0,02
M1D1K1(F)	372,88	450,88	0,48
M1D1K2(F)	384,97	457,60	1,12
M1D1K3(F)	398,86	466,08	3,00
M1D1K4(F)	404,71	464,77	4,94
M1D2K0(F)	363,56	436,58	0,02
M1D2K1(F)	366,44	446,05	0,52
M1D2K2(F)	402,95	471,34	1,16
M1D2K3(F)	459,32	482,12	2,94
M1D2K4(F)	460,29	481,25	5,05
M1D3K0(F)	363,56	436,58	0,02
M1D3K1(F)	370,26	446,54	0,56
M1D3K2(F)	382,09	458,69	1,01
M1D3K3(F)	384,81	463,75	2,99
M1D3K4(F)	377,99	455,75	5,09

PP filmlere eklenen tanecikler ile matrisler arasında oluşan temas yüzeyleri filmlere uygulanan ısınn matris ve tanecikler arasında paylaşılmasını sağlayarak filmlerin bozunma sıcaklıklarının artmasına neden olmuştur.

PLA filmlerinin TGA test sonuçları Çizelge 5.5’de görölmektedir. TGA verileri incelendiğinde Ag nanotaneçiklerin filmlerin bozulma sıcaklıklarını arttırırken TiO₂ ve ZnO nanotaneçiklerin bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü gözlenmiştir. Bu durum Ag nanotaneçiklerin PLA matrislerle temas yüzeyleri oluşturarak gönderilen ısınn bir kısmını soğurmasına, diğere nanotaneçiklerin ise amorf yapıdaki PLA matrislerle yeteri kadar temas yüzeyi oluşturamamasından kaynaklandığı söylenebilir. Lif ve film formundaki numunelerin TGA testleri ile tespit edilen tanecik oranları deney planının amacına ulaştığını göstermiştir.

Çizelge 5.5: PLA matrisli filmlerin 20 °C-700 °C aralığndaki TGA sonuçları.

Numune	Td _{0,5} (°C)	Td _{0,05} (°C)	Taneçik yüzdesi (%)
M2D1K0(F)	366,13	332,02	0,03
M2D1K1(F)	365,50	336,99	0,51
M2D1K2(F)	363,23	338,01	0,97
M2D1K3(F)	365,59	338,91	3,10
M2D1K4(F)	370,72	339,80	4,92
M2D2K0(F)	366,13	332,02	0,03
M2D2K1(F)	369,77	320,04	0,58
M2D2K2(F)	382,33	327,15	1,01
M2D2K3(F)	383,82	327,76	3,09
M2D2K4(F)	387,82	330,08	5,10
M2D3K0(F)	366,13	332,02	0,03
M2D3K1(F)	326,94	288,08	0,54
M2D3K2(F)	314,28	273,45	1,06
M2D3K3(F)	305,09	261,34	3,09
M2D3K4(F)	298,06	251,16	5,14

5.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DSC testleriyle elde edilen grafikler incelenerek numunelerin camsı geçiş (Tg), erime (Tm), kristallenme (Tc) sıcaklıkları ile erime (ΔH_m) ve kristallenme (ΔH_c) entalpileri belirlenmiştir.

Elde edilen entalpi değereeri kullanılarak numunelerin kristalin oranları (χ) saptanmıştır. Tanecik katkılı numuneler ile kontrol numuneleri kıyaslanarak tanecik katkısının numunelerin ısııl davranışlarına ve kristalin oranlarına etkisi tespit edilmiştir.

Lif formundaki numuneler için DSC analizleri üç tekrarlı olarak yapılmış ve elde edilen veriler JMP 10 istatistik programı kullanılarak % 95 güven aralığına göre tek yönlü varyans analizi (ANOVA) testleri ile değerlendirilmiştir.

PP matrisli numunelerin DSC sonuçları

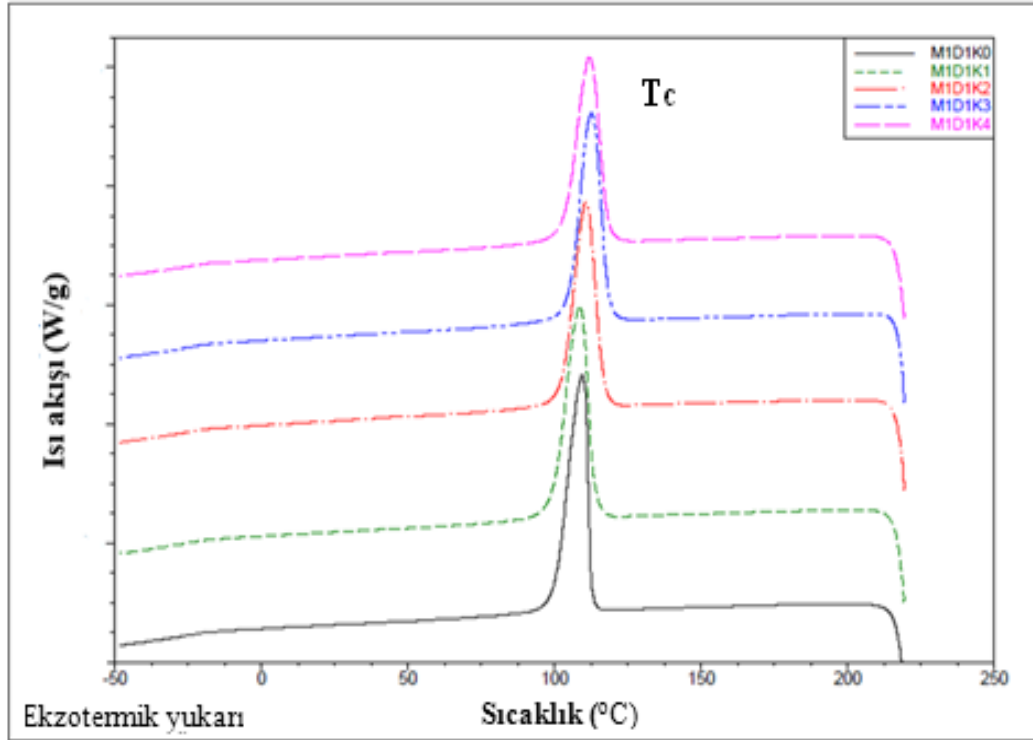
PP matrisli liflerin DSC testleri sonucunda elde edilen T_m , T_c , ΔH_m , ΔH_c ve χ değerlerinin ortalamaları Çizelge 5.6’da görülmektedir. PP matrisli numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC yöntemi ile tespit edilemediği için camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek üzere DMA testleri uygulanmıştır. PP matrisli liflere uygulanan ANOVA sonuçları EK A’de verilmiştir.

Çizelge 5.6: PP matrisli liflerin -50 °C ile 220 °C aralığındaki ısı özellikleri.

Numune	Erime sıcaklığı T_m (°C)	Kristallenme sıcaklığı T_c (°C)	Erime entalpisi ΔH_m (J/g)	Kristallenme entalpisi ΔH_c (J/g)	Kristalin oranı χ (%)
M1D1K0	167,16	109,42	92,24	97,94	46,90
M1D1K1	167,81	109,17	86,44	94,58	41,76
M1D1K2	167,67	110,91	85,88	79,72	41,49
M1D1K3	167,38	111,82	82,18	87,23	39,62
M1D1K4	167,07	111,97	82,76	88,20	39,09
M1D2K0	167,16	109,42	92,24	97,94	46,90
M1D2K1	167,88	109,69	87,53	93,27	42,28
M1D2K2	167,62	112,00	89,59	95,03	43,28
M1D2K3	167,32	115,84	89,01	99,22	43,01
M1D2K4	166,98	116,60	89,68	98,66	43,33
M1D3K0	167,16	109,42	92,24	97,94	46,90
M1D3K1	167,23	109,74	87,65	94,59	41,86
M1D3K2	167,46	111,22	84,54	93,38	41,56
M1D3K3	167,42	114,15	83,28	88,14	40,23
M1D3K4	166,52	111,79	82,86	90,52	40,03

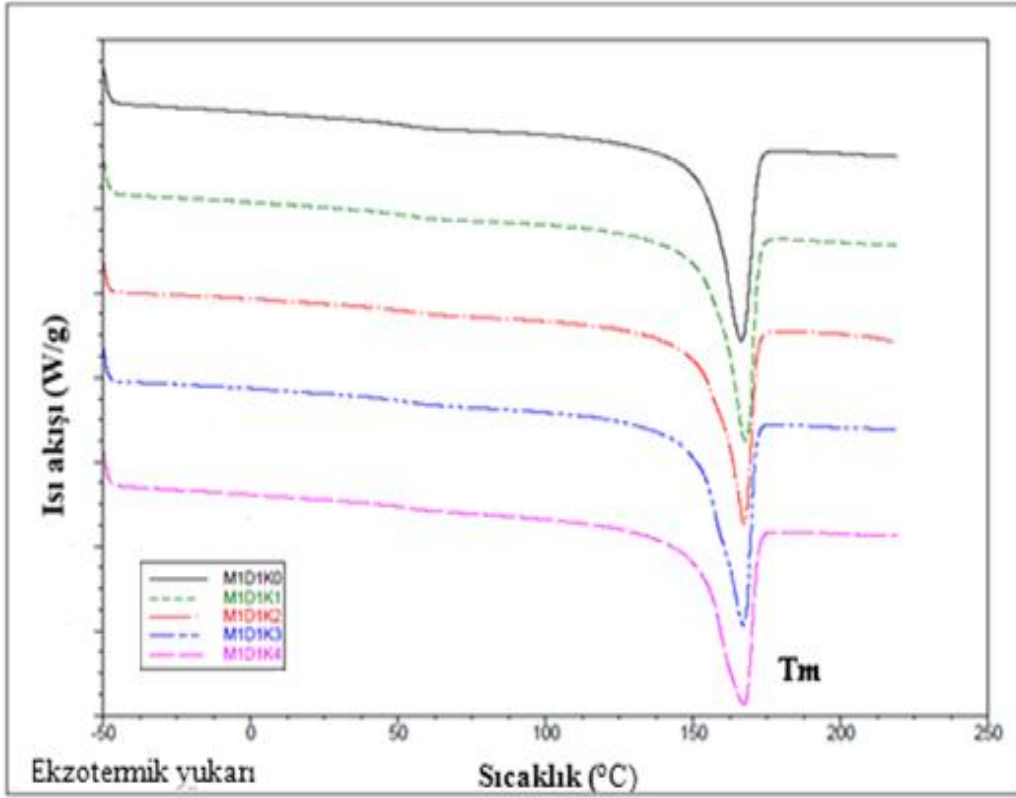
PP/Ag nanokompozit liflerin ısı özellikleri incelendiğinde numunelere eklenen Ag nanotaneciklerin numunelerin T_m sıcaklıkları, ΔH_m ve ΔH_c entalpilerinde anlamlı bir değişime sebep olmadığı sadece kristalin oranı ve kristallenme (T_c) sıcaklıklarını değiştirdiği saptanmıştır ($p < 0,0001$, $R^2 = 0,90$; $p = 0,0025$, $R^2 = 0,78$). Nanokompozitlerin T_c sıcaklıklarının nanotanecik miktarı arttıkça yükseldiği % 5 oranında tanecik içeren numunelerin T_c sıcaklıklarının % 2,33 oranında yükseldiği kristalin oranlarının ise % 16 oranında düştüğü saptanmıştır.

Şekil 5.33’de de görülen T_c sıcaklığındaki artış Ag nanotaneceklerin soğutma çevrimi esnasında matris içerisindeki ısıyı hızla soğurarak matrisin hızlı soğumasını ve daha erken kristallenmesini sağlaması ile açıklanmaktadır. Kristalin oranındaki düşüşte Ag nanotaneceklerin ısı iletimini hızlandırarak kristalin oluşum süresini kısaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Chae ve Kim 2005’de yaptıkları çalışmada benzer şekilde Ag nanotaneceklerin PP matrislerin kristallenme sıcaklıklarının arttırdığını belirlemişler ve bu durumu Ag nanotaneceklerin PP matrislerin heterojen kristallenme eğilimlerini artırmasına bağlamışlardır [154].



Şekil 5.33: PP ve PP/Ag nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

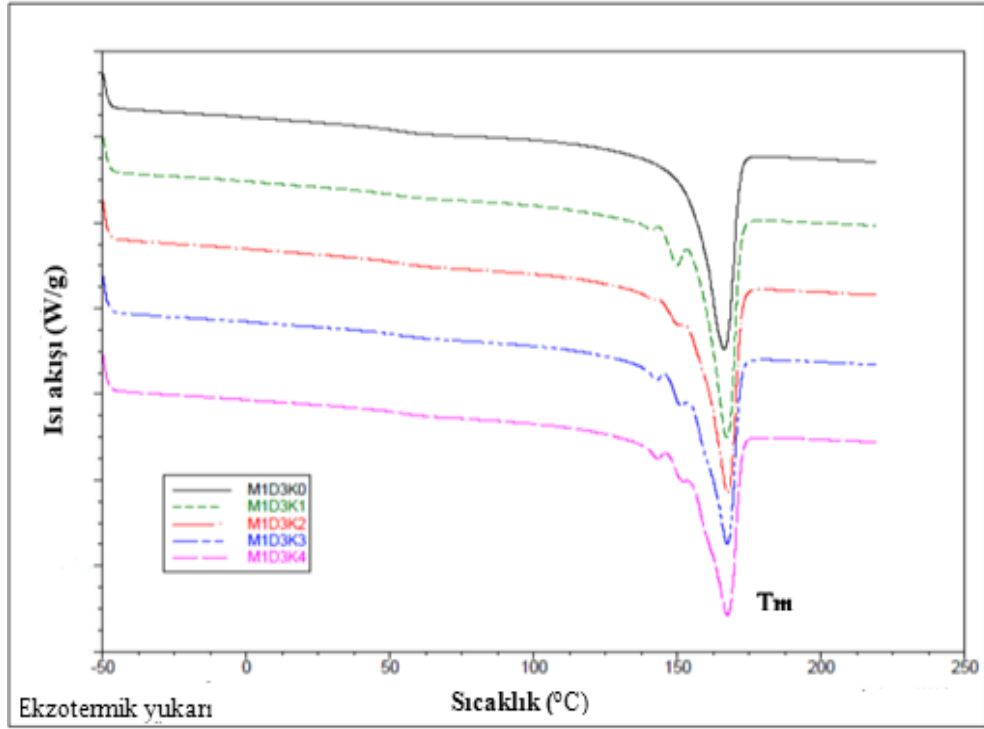
PP/TiO₂ nanokompozit liflerin DSC sonuçları incelendiğinde entalpi değerlerinde ve kristalin oranlarında anlamlı bir değişim saptanamamış ancak T_c sıcaklıklarında % 95 oranında anlamlı bir artış gözlenirken, T_m sıcaklıklarında % 64 oranında anlamlı bir düşüş olduğu saptanmıştır ($p=0,001$; $p=0,025$). PP matrislere eklenen TiO₂ taneciklerin miktarı % 5’e çıktığında numunelerin T_c sıcaklıkları % 6,15 oranında artırırken, numunelerin T_m sıcaklıkları da 167,16 °C’den 166,98 °C’ye düşmüştür. Bu durum PP matrislere eklenen TiO₂ nanotaneceklerin yapı içerisinde ısı iletimini hızlandırmasına bağlanmıştır (Şekil 5.34). Altan ve arkadaşları bu bulgulardan farklı olarak TiO₂ nanotaneceklerin PP numunelerin kristalin oranlarını düşürdüğünü ama geçiş sıcaklıklarını değiştirmedigini belirlemişlerdir [155].



Şekil 5.34: PP ve PP/TiO₂ nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

PP/ZnO nanokompozit liflerin erime sıcaklıkları ve entalpilerinde anlamlı bir değişim olmadığı sadece yapıya katılan ZnO nanotaneçiklerin Tc sıcaklıklarını artırdığı ve kristalin oranlarını düşürdüğü belirlenmiştir. PP matrislerin Tc sıcaklıklarında % 79 oranında anlamlı bir artışa sebep olan ZnO nanotaneçikler, soğutma işlemi sırasında üzerlerine daha fazla ısı alarak matrislerin daha hızlı soğumasını ve erken kristallenmelerini sağlayarak Tc sıcaklığını 109,42 °C'den 111,79 °C'ye yükseltmişlerdir ($p=0,0017$). Şekil 5.35'de görüldüğü üzere ZnO nanotaneçikler matrislerin kristalin oranlarında da (χ) anlamlı bir düşüşe sebep olmuşlardır ($p<0,0001$, $R^2=0,96$). PP matrislerin yapısına katılan ZnO nanotaneçiklerin miktarı % 5'e ulaştığında, nnaokompozit yapının yapının kristalin oranları % 14 oranında azalmaktadır.

PP lifler üretimleri sırasında yapılarına katılan ZnO nanotaneçikler nedeniyle hızlı soğuyarak daha kısa sürede kristallenme işlemini tamamlamışlardır. Kristallenme sürelerinin kısalması yapı içinde oluşan krsitalin miktarlarını azalmaktadır. Altan, Yıldırım ve Uysal yaptıkları çalışmada bu bulgulara benzer şekilde PP matrisli numunelere katılan ZnO nanotaneçiklerin PP matrislerin kristalin oranlarını düşürdüğünü tespit etmişlerdir [155].



Şekil 5.35: PP ve PP/ZnO nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

Film formundaki numunelerin miktarları kısıtlı olduğu için DSC analizleri filmlerin farklı bölgelerinden kesilen tek numune ile gerçekleştirilmiştir. PP filmlerin ısı özellikleri Çizelge 5.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7: PP matrisli filmlerin -50 °C ile 220 °C arasındaki ısı özellikleri.

Numune	Erime sıcaklığı T _m (°C)	Kristallenme sıcaklığı T _c (°C)	Erime entalpisi ΔH _m (J/g)	Kristallenme entalpisi ΔH _c (J/g)	Kristalin oranı χ (%)
M1D1K0(F)	109,34	166,43	94,51	86,38	41,73
M1D1K1(F)	110,78	165,53	92,44	83,44	40,32
M1D1K2(F)	109,72	166,44	93,79	82,74	39,97
M1D1K3(F)	110,20	165,21	87,77	79,53	41,86
M1D1K4(F)	113,15	165,26	96,61	84,63	40,86
M1D2K0(F)	109,34	166,43	94,51	86,38	41,73
M1D2K1(F)	109,71	164,16	98,60	94,22	45,52
M1D2K2(F)	110,91	167,16	96,88	87,25	42,15
M1D2K3(F)	112,75	165,87	87,01	79,05	42,03
M1D2K4(F)	115,36	166,98	97,45	83,87	40,52
M1D3K0(F)	109,34	166,43	94,51	86,38	41,73
M1D3K1(F)	109,66	165,85	91,21	77,44	37,41
M1D3K2(F)	110,26	166,39	97,31	80,33	38,80
M1D3K3(F)	111,03	165,61	88,24	82,26	39,69
M1D3K4(F)	111,23	165,23	94,21	83,94	40,55

PP matrisli filmlerin DSC sonuçları incelendiğinde filmlere yapılan nanotanecek katkısının ısı davranışları üzerinde etkili olabileceği söylenebilir. Çalışmada sınırlı sayıda numune incelenebildiği için tanecik katkısının etkisi tam olarak belirlenememiştir.

PLA matrisli numunelerin DSC sonuçları

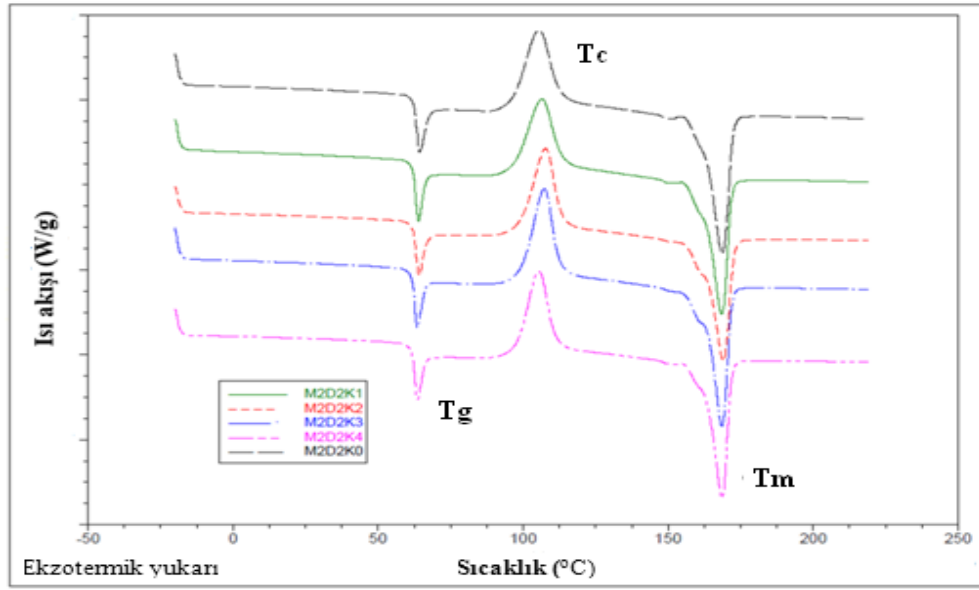
PLA matrisli liflerin DSC analizleri sonucu elde edilen ısı özellikleri Çizelge 5.8’de istatistiksel analiz sonuçları EK A’da gösterilmiştir. PLA matrislere eklenen taneciklerin numunelerin ısı özelliklerine etkisi DSC analizleri sonucunda elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ile belirlenmiştir.

Çizelge 5.8: PLA matrisli liflerin -20 °C ile 220 °C arasındaki ısı özellikleri.

Numune	Camsı geçiş sıcaklığı T _g (°C)	Erime sıcaklığı T _m (°C)	Kristallenme sıcaklığı T _c (°C)	Erime entalpisi ΔH _m (J/g)	Kristallenme entalpisi ΔH _c (J/g)	Kristalin oranı χ (%)
M2D1K0	60,92	167,96	107,85	45,30	29,46	17,02
M2D1K1	60,76	168,11	109,41	47,98	32,56	16,58
M2D1K2	61,47	168,43	110,42	41,53	27,79	15,87
M2D1K3	61,52	168,69	109,56	42,20	29,83	13,31
M2D1K4	61,42	168,54	110,95	45,95	33,00	13,02
M2D2K0	60,92	167,96	107,85	45,30	29,46	17,02
M2D2K1	60,95	168,53	109,97	44,57	31,33	14,18
M2D2K2	61,01	168,40	109,71	42,36	29,46	13,88
M2D2K3	61,09	168,19	107,98	42,94	30,63	13,25
M2D2K4	61,07	168,31	108,35	42,17	31,36	11,63
M2D3K0	60,92	167,96	107,85	45,30	29,46	17,02
M2D3K1	60,26	168,10	111,29	47,36	33,53	14,94
M2D3K2	59,71	167,68	110,76	44,75	32,77	13,00
M2D3K3	58,15	166,61	109,68	44,40	34,55	11,63
M2D3K4	56,14	164,54	111,65	46,06	36,52	10,26

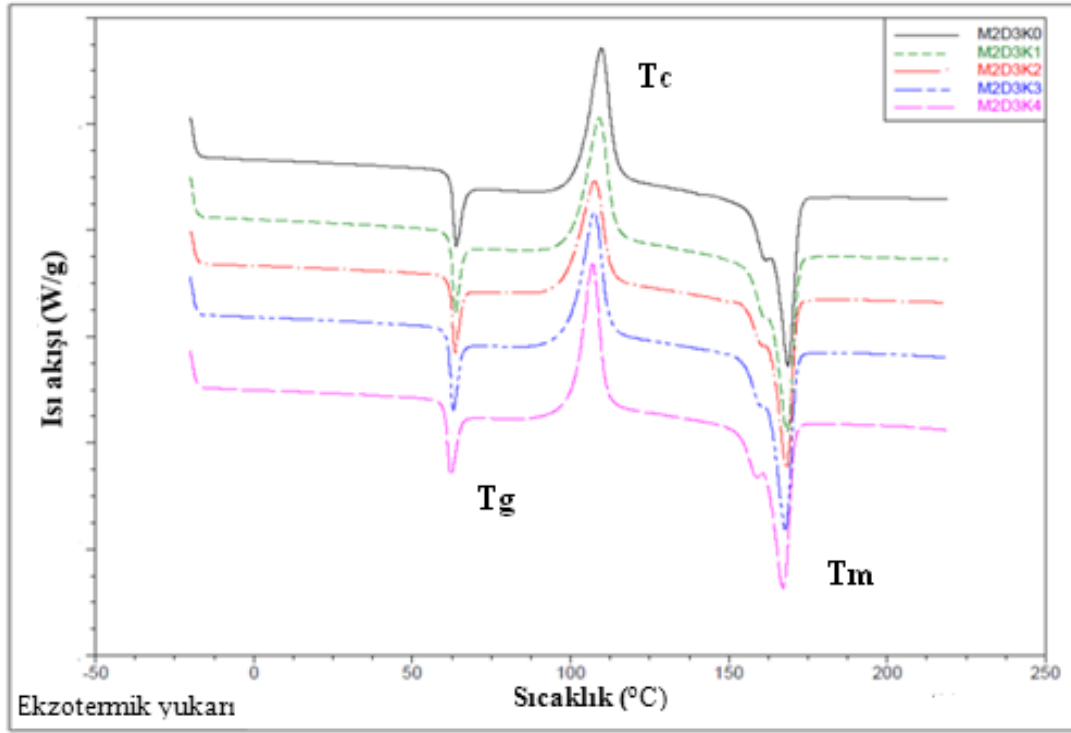
PLA/Ag nanokompozit liflerin ısı özellikleri incelendiğinde matrislere eklenen Ag nanotaneceklerin matrislerin kristalin oranlarında ve ısı özelliklerinde anlamlı bir değişime sebep olmadığı saptanmıştır. Fortunati ve arkadaşları da benzer bulgulara ulaşmış ve Ag nanotaneceklerin PLA matrislerin ısı özelliklerinde değişime sebep olmadığını belirlemişlerdir [136]. PLA/TiO₂ nanokompozit liflerin ısı özellikleri incelendiğinde ise PLA matrislere eklenen TiO₂ nanotaneceklerin matrislerin ısı özelliklerinde anlamlı bir değişime sebep olmadığı ancak kristalin oranlarını belirgin şekilde düşürdüğü saptanmıştır (p=0,029; R²=0,63).

Üretilen saf PLA liflerin kristalin oranları % 17,02 iken, yapıya eklenen TiO_2 nanotanecekler ile yapının kristalin oranları % 11,6' e kadar düşmüştür (Şekil 5.36). Liflerin üretimi sırasında TiO_2 nanotanecekler PLA matris içindeki ısı iletimini hızlandırarak numunelerin daha hızlı soğumasını sağlamışlardır. Hızlı soğuyan PLA matrislerin kristallenme süreleri kısalmıştır ve bu durum yavaş kristallenen PLA matrislerin kristalin oranlarını düşürmüştür. Bu bulgular literatürde de [152] desteklenmiştir. TiO_2 nanotaneceklerin PLA zincirlerin yapısını bozarak zincir arasındaki mesafeleri artırıp kristalin oranlarını ve T_m sıcaklıklarını düşürdüklerini ifade etmişlerdir [152].



Şekil 5.36: PLA ve PLA/ TiO_2 nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

DSC testleri sonunda PLA/ ZnO nanokompozitlerin kristalin oranlarında, ΔH_c entalpilerinde, T_g ve T_m sıcaklıklarında değişimler saptanmıştır (Şekil 5.37). ZnO nanotanecekler eklendikten sonra PLA matrislerin kristalin oranlarında görülen düşüş ZnO nanotaneceklerin lif çekimi sırasında ısı iletimini hızlandırarak matrislerin daha hızlı soğumasını sağlaması ve kristallenme sürelerini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. ($R^2=0,78$ $p = 0,0024$). Kristalin oranları düşen numunelerin, T_g ve T_m sıcaklıklarındaki düşüşlerin de sırasıyla % 98 ve % 94 oranlarında anlamlı olduğu saptanmıştır ($p < 0,0001$). Geçiş sıcaklıklarındaki düşüş ile ΔH_c 'deki artış ($R^2=0,76$ $p=0,0041$) PLA matrislerin kristalin oranlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. PLA/ ZnO nanokompozitlerle ilgili bir başka çalışmada ise bu bulgularımızdan farklı olarak nanotaneceklerin PLA matrislerin kristalin oranlarını arttırdığı saptanmıştır [156].



Şekil 5.37: PLA ve PLA/ZnO nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

Film formundaki numunelerin miktarları kısıtlı olduğu için DSC analizleri filmlerin farklı bölgelerinden kesilen tek numune ile gerçekleştirilmiş ve PLA filmlerin ısı özellikleri Çizelge 5.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 5.9: PLA matrisli filmlerin -20 °C ile 220 °C arasındaki ısı özellikleri.

Numune	Camsı geçiş sıcaklığı T _g (°C)	Erime sıcaklığı T _m (°C)	Kristallenme sıcaklığı T _c (°C)	Erime entalpisi ΔH _m (J/g)	Kristallenme entalpisi ΔH _c (J/g)	Kristalin oranı χ (%)
M2D1K0(F)	62,98	168,26	106,53	28,88	42,11	14,22
M2D1K1(F)	62,82	168,35	109,12	33,51	44,73	12,05
M2D1K2(F)	62,62	168,59	109,87	29,33	38,61	12,19
M2D1K3(F)	62,56	168,98	110,81	36,13	47,14	11,84
M2D1K4(F)	62,30	168,56	106,78	33,93	43,48	10,27
M2D2K0(F)	62,98	168,26	106,53	28,88	42,11	14,22
M2D2K1(F)	62,44	167,61	104,74	28,71	40,89	13,17
M2D2K2(F)	62,34	168,44	105,68	34,12	44,56	13,44
M2D2K3(F)	61,86	168,05	106,60	31,74	44,56	14,09
M2D2K4(F)	61,58	167,63	104,30	30,94	43,79	13,82
M2D3K0(F)	62,98	168,26	106,53	28,88	42,11	14,22
M2D3K1(F)	62,23	168,58	111,17	37,79	50,90	14,09
M2D3K2(F)	61,88	168,03	110,04	37,93	51,60	14,12
M2D3K3(F)	60,81	166,08	106,78	40,61	51,66	11,80
M2D3K4(F)	59,84	164,81	106,63	38,95	47,38	9,06

PLA matrisli filmlerin DSC sonuçları incelendiğinde filmlere yapılan nanotanecik katkısının ısı davranışları üzerinde etkili olabileceği söylenebilir. Çalışmada sınırlı sayıda numune incelenebildiği için tanecik katkısının etkisi tam olarak belirlenememiştir.

PA6 matrisli numunelerin DSC sonuçları

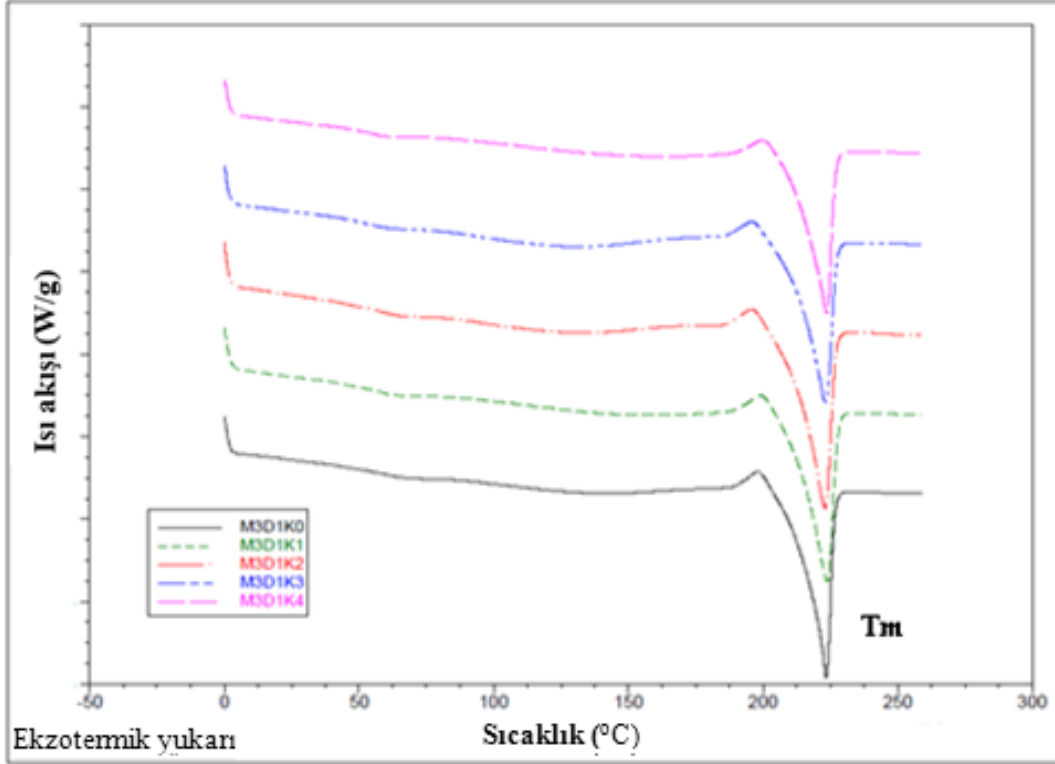
PA6 matrisli liflerin ısı özellikleri Çizelge 5.10'da verilmiştir. PA6 matrislere eklenen taneciklerin numunelerin ısı özelliklerine etkisi verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları EK A'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.10: PA6 matrisli liflerin 0 °C ile 260 °C arasındaki ısı özellikleri.

Numune	Camsı geçiş sıcaklığı T _g (°C)	Erime sıcaklığı T _m (°C)	Kristallenme sıcaklığı T _c (°C)	Erime entalpisi ΔH _m (J/g)	Kristallenme entalpisi ΔH _c (J/g)	Kristalin oranı χ (%)
M3D1K0	45,04	223,26	186,43	74,17	70,03	47,55
M3D1K1	44,82	223,11	186,17	67,57	70,68	43,31
M3D1K2	44,79	223,06	186,28	67,65	66,54	43,37
M3D1K3	43,67	222,88	186,37	64,09	66,44	41,24
M3D1K4	43,57	222,76	186,62	64,04	68,90	41,05
M3D2K0	45,04	223,26	186,43	74,17	70,03	47,55
M3D2K1	44,96	222,73	186,27	65,30	69,08	41,86
M3D2K2	44,37	222,58	186,26	65,02	66,55	41,42
M3D2K3	43,08	221,68	184,89	64,71	62,49	41,48
M3D2K4	42,86	221,91	184,99	64,57	66,23	41,39
M3D3K0	45,04	223,26	186,43	74,17	70,03	47,55
M3D3K1	45,68	223,15	186,78	68,34	69,27	43,80
M3D3K2	44,84	223,29	186,52	65,51	65,48	41,99
M3D3K3	43,21	223,32	186,34	63,42	63,52	40,66
M3D3K4	42,16	223,48	186,14	59,76	67,44	38,31

PA6/Ag nanokompozit liflerin Şekil 5.38'de görülen DSC grafikleri incelendiğinde PA 6 matrislere eklenen Ag nanotaneciklerin numunelerin kristalin oranları ile erime entalpilerinde belirgin bir düşüşe sebep oldukları belirlenmiştir ($p=0,0006$; $R^2= 0,83$; $p=0,0005$; $R^2= 0,84$). PA6 matrisli liflere % 5 oranında eklenen Ag nanotanecikler liflerin kristalin oranlarını % 47,55'den % 41,05'e düşürürken, erime entalpilerini de 74,17 J.g⁻¹'den 64,04 J.g⁻¹'e düşürmüştür. Bu durum eriyikten lif çekimi işlemleri esnasına PA6 matrislere eklenen Ag nanotaneciklerin matris içinde ısı iletimini hızlandırarak kristallenme sürelerini düşürmesine bağlanmıştır. Kristalin oranı azalan liflerin erime için gerek duydukları ısı miktarı da azaldığından ΔH_m değerleri de düşmüştür.

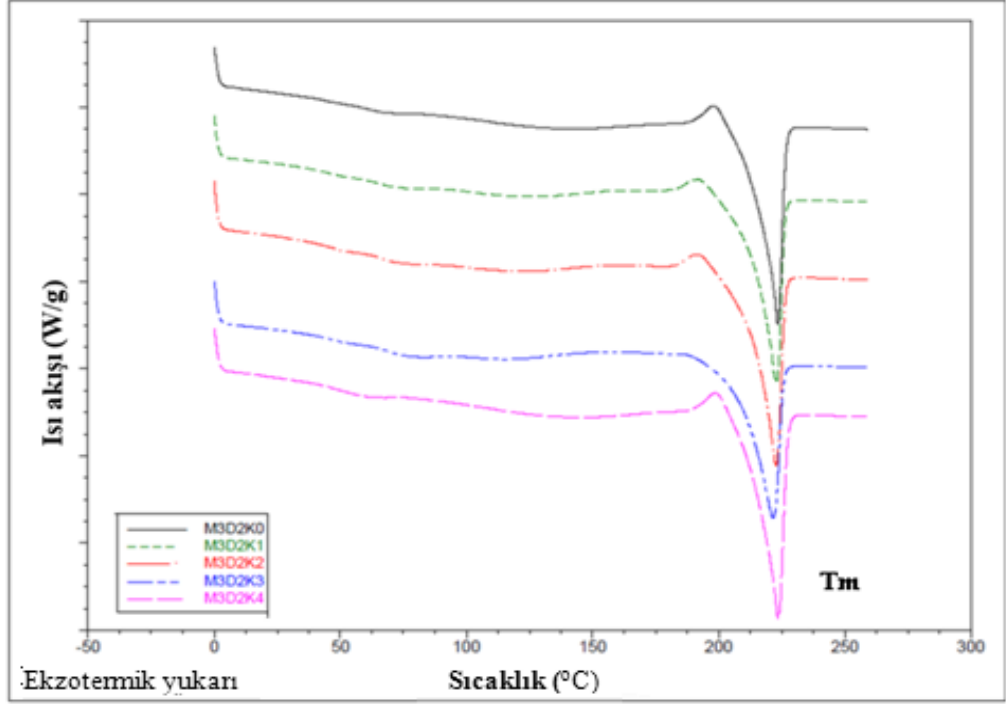
Benzer çalışmaları olan Yazdanshenas ve Damerchely'de benzer bulgular elde etmişlerdir. Yazdanshenas ve Damerchely [135] kristalin oranındaki düşüşü Ag nanotaneceklerin PA6 matrisin kristalin oluşumunu topaklanarak önlemesine bağlamışlardır.



Şekil 5.38: PA6 ve PA6/Ag nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

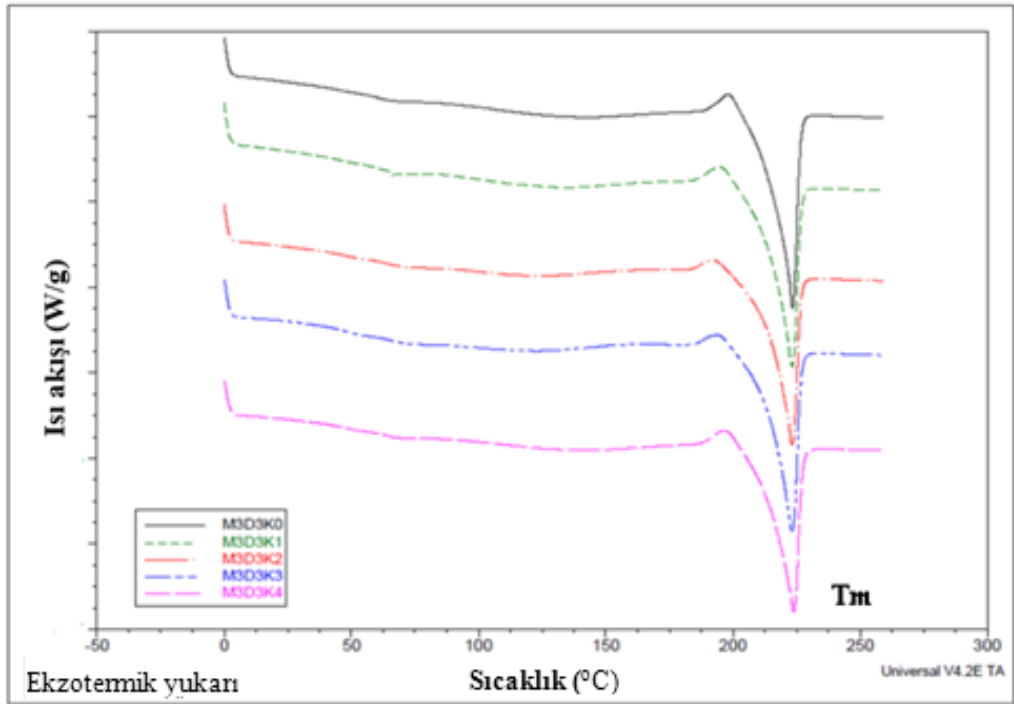
PA6/TiO₂ nanokompozit liflerin Şekil 5.39'da gösterilen DSC grafikleri incelendiğinde PA6 matrislere eklenen TiO₂ nanotaneceklerin matrislerin kristalin oranlarında anlamlı bir düşüşe sebep olduğu saptanmıştır ($p = 0,0093$; $R^2 = 0,71$). PA6 matrisli liflere eklenen % 5 TiO₂ nanotanecek, liflerin kristalin oranını % 47,55'den % 41,39'a düşürmüştür.

PA6 matrisli liflere eklenen ZnO nanotanecekler liflerin kristalin oranlarında anlamlı bir düşüşe sebep olmuşlardır ($p=0,0021$; $R^2=0,78$). ZnO katkısı ile PA6 matrisli liflerin kristalin oranları % 38,31'e kadar düşmüştür. PA6 matrislerin nanotanecek katkısıyla kristalin oranlarının düşmesi genel olarak lif üretim aşamasında PA6 matrislere eklenen nanotaneceklerin liflerin soğuma hızını artırarak kristallenme sürelerini kısaltmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Kristalin oranı düşen PA6/TiO₂ ve PA6/ZnO nanokompozit liflerin ΔH_m entalpilerin de düşüş gözlemlenmiştir ($p=0,0101$; $R^2=0,71$; $p=0,0021$; $R^2=0,78$).



Şekil 5.39: PA6 ve PA6 / TiO₂ nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

PA6/ZnO nanokompozit liflerin grafikleri Şekil 5.40’da görülmektedir. Literatürde PA6 matrislerle çalışan Cho ve Paul matrislere eklenen nanotaneceklerin onların kristalin oranlarını düşürdüğünü buna karşın kristallenme hızını arttırarak Tc sıcaklıklarını yükselttiğini tespit etmişlerdir [157].



Şekil 5.40: PA6 ve PA6 / ZnO nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

5.3 Üretilen Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

5.3.1 Mukavemet test sonuçlarının değerlendirilmesi

Mukavemet testleri ile numunelerin kopma gerilimleri, kopma uzamaları ve Young modülleri belirlenmiştir. Bu mekanik özellikler numunelerin kullanım performansları açısından oldukça önemlidir. Özellikle numunelerin Young modülleri kuvvet altında elastik şekil değiştirmelerinin ölçüsü kullanım performanslarının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Numunelerin mekanik özellikleri belirlenirken film ya da lif formunda olmalarına bağlı olarak farklı standartlar kullanılmıştır. Lif formundaki numunelerin mekanik özellikleri ASTM D3822-07 standardına göre, film formundaki numunelerin mekanik özellikleri ise ASTM D 822-10 standardına göre tespit edilmiştir. Üretilen numunelerin Young modülleri, kopma uzamaları ve gerilimlerindeki değişimler JMP 10 istatistiksel analiz programı kullanılarak % 95 güven aralığı içinde ANOVA testleri ile değerlendirilmiştir. Numunelere ait ANOVA sonuçları EK B’de verilmiştir.

PP matrisli numunelerin mukavemet özellikleri

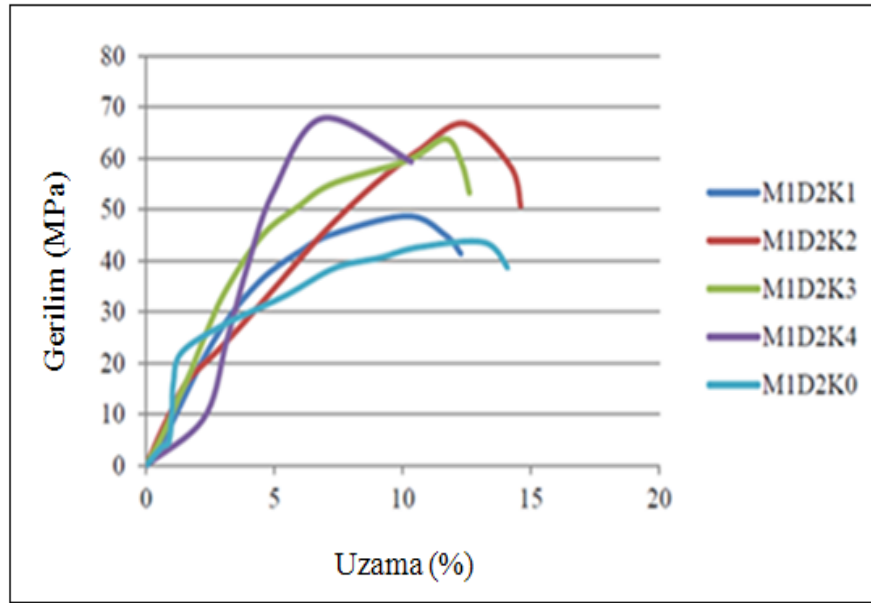
PP matrisli numunelerin dolgu tipi ve miktarına göre mekanik özelliklerindeki değişim Çizelde 5.11’de görülmektedir.

Çizelge 5.11: PP matrisli liflerin mekanik özellikleri.

Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
M1D1K0	43,11	14,53	797,22
M1D1K1	43,50	10,56	1294,93
M1D1K2	43,14	12,90	1054,81
M1D1K3	39,15	13,44	955,63
M1D1K4	35,87	13,66	919,97
M1D2K0	43,11	14,53	797,22
M1D2K1	46,37	11,51	1434,83
M1D2K2	50,96	13,41	1677,74
M1D2K3	53,95	10,84	1795,40
M1D2K4	59,39	10,45	2112,77
M1D3K0	43,11	14,53	797,22
M1D3K1	50,98	15,51	1163,13
M1D3K2	49,67	15,27	1155,76
M1D3K3	49,08	14,33	1256,82
M1D3K4	50,45	19,09	1274,53

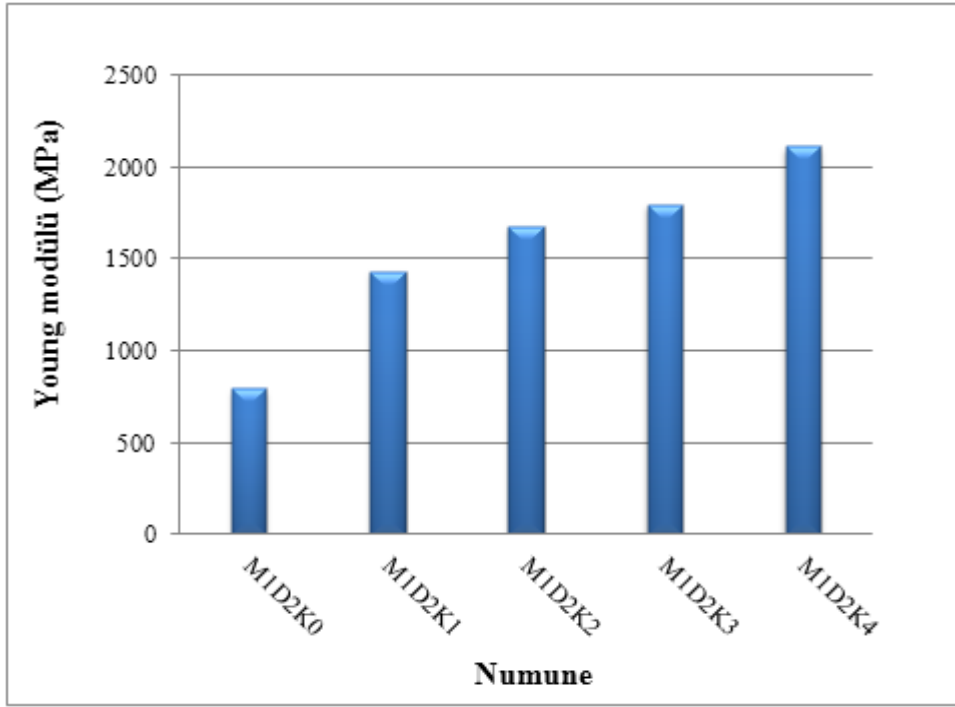
Ag içeren PP nanokompozit liflerin mekanik özellikleri incelendiğinde, sadece kopma gerilimlerindeki değişimlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p<0,0001$; $R^2=0,69$). Ag içeriği arttıkça PP/Ag nanokompozitlerin kopma gerilimlerinin 35,87 MPa'a kadar düştüğü gözlenmiştir. Kopma gerilimlerindeki düşüşlerin matris içerisinde topaklanan Ag nanotaneciklerin matris-tanecik ara yüzeylerini azaltması ve üzerlerine gelen gerilimin düzgün dağılımına engel olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Liang ve arkadaşları [158] yaptıkları çalışmada PP matrislere eklenen Ag nanotaneciklerin matris ile yeterli temas yüzeyleri yaratamadıkları gerekçesiyle nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde herhangi bir değişime yol açmadığını ifade etmişlerdir.

TiO₂ içeren PP matrisli liflerin Şekil 5. 41'de gösterilen gerilim-uzama grafikleri incelendiğinde liflerin gerilim altında kaldıklarında uzama eğiliminde oldukları saptanmıştır.



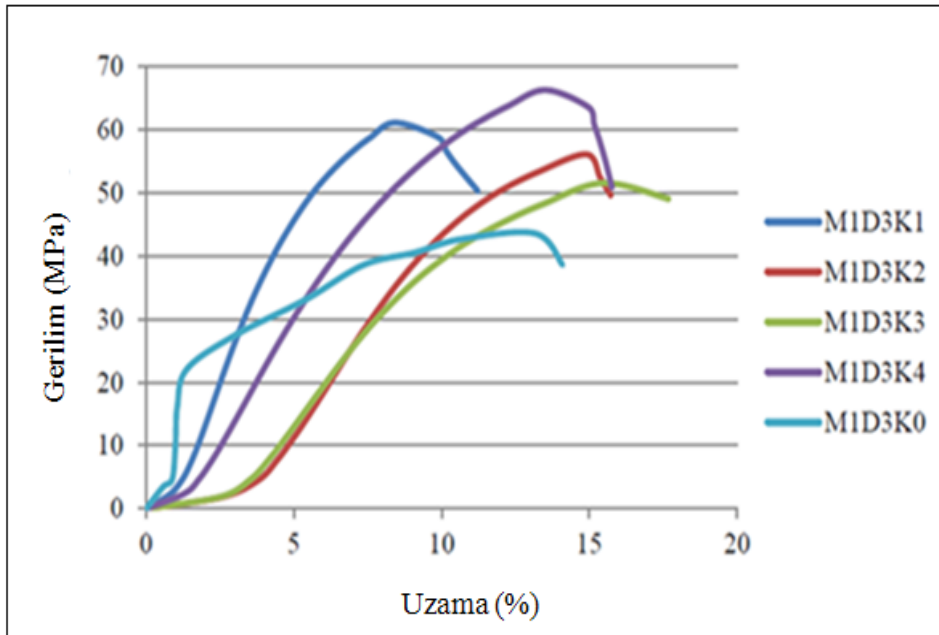
Şekil 5.41: PP ve PP/TiO₂ nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.

Bu davranış TiO₂ miktarına bağlı olarak değişmektedir. Liflerin kopma noktasındaki gerilim ve uzama değerlerinin tanecik miktarına bağlı değişimleri istatistiksel olarak analiz edildiğinde TiO₂ miktarı arttıkça kopma gerilimlerinde gözlenen artışın anlamlı olduğu saptanmıştır ($p<0,0001$; $R^2=0,73$). PP matrisli liflere eklenen TiO₂ nanotanecikler liflerin kopma gerilimlerini 59,39 MPa'a kadar arttırmıştır. PP liflere eklenen TiO₂ nanotanecikleri nanokompozit liflerin Young modüllerinde ($p<0,0001$, $R^2=0,92$) anlamlı bir artışa sebep olmuştur (Şekil 5.42). TiO₂ nanotanecik katkısı ile liflerin Young Modülleri 797,22 MPa'dan 2112,77 MPa'a yükselmiştir.



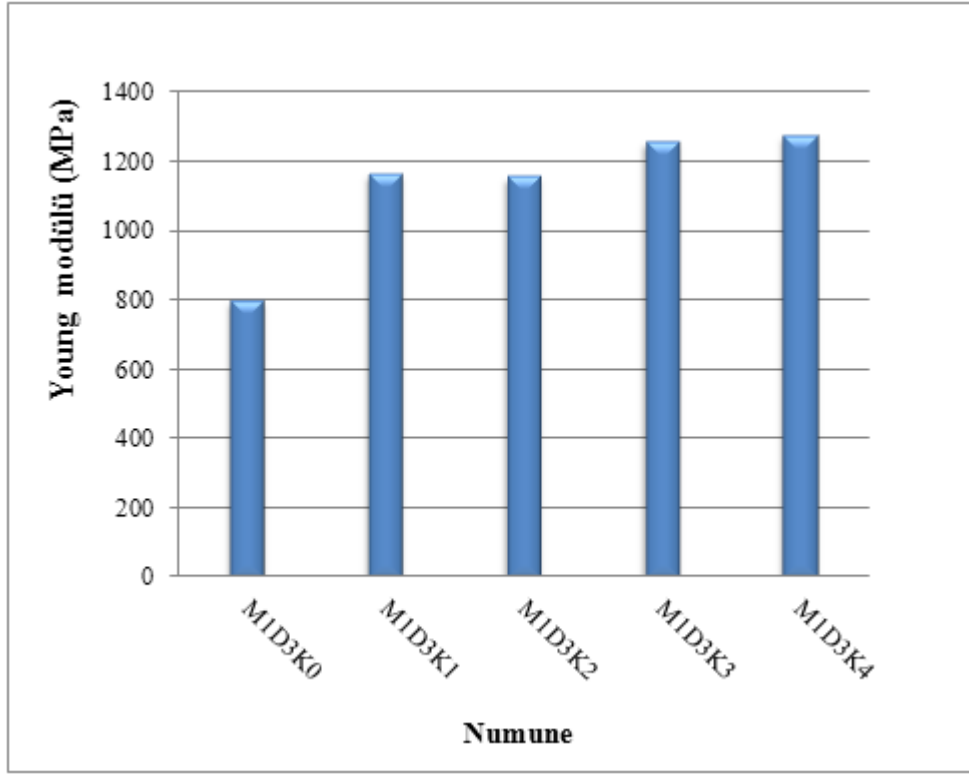
Şekil 5.42: PP ve PP/TiO₂ nanokompozit liflerin Young modülü değerleri.

ZnO içeren PP nanokompozit liflerin Şekil 5.43'deki gerilim-uzama grafikleri incelendiğinde yapıya eklenen nanotaneceklerin yapının kopma gerilim ve uzama değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Numunelerin kopma gerilim ve uzamaları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde kopma gerilimindeki bu artışın anlamlı olduğu görülmüştür ($p < 0,0001$, $R^2 = 0,77$). ZnO nanotaneceklerin eklendiği liflerin kopma gerilimleri % 18 artmıştır.



Şekil 5.43 : PP ve PP/ZnO nanokompozit liflerin gerilim uzama grafikleri.

PP/ZnO liflerin Young modülleri ($p < 0,0001$, $R^2 = 0,72$) artan ZnO içeriğiyle birlikte anlamlı şekilde artmıştır (Şekil 5.44). PP matrisli liflerin Young modülleri 97,22 MPa iken, % 5 ZnO nanotanecek katkılı PP liflerin Young modülleri 1274,53 MPa'dır. Bu durum polimer matris içinde homojen dağılan ZnO nanotaneceklerin yüksek miktarda ara yüzeyler oluşturarak gerilimin yapı içinde dengeli paylaşılmasını sağlaması ile açıklanabilir.



Şekil 5.44: PP ve PP/ZnO nanokompozit liflerin Young modülü değerleri.

TiO₂ nanotanecek katkısının PP nanokompozit liflerin mekanik özelliklerine etkisini ile ilgili çalışmalarında Esthappan, Kuttappan ve Joseph [159] benzer şekilde TiO₂ nanotaneceklerin matrislerin mukavemetini arttırdığını ve bu artışın nanokompozit yapı üzerine gelen gerilimlerin dengeli paylaşılmasına bağlı olduğunu açıkladıkları görülmüştür. Zhao ve Li [160] ise PP/ZnO nanokompozitlerin içerdikleri ZnO nanotanecek miktarı artıkça daha sünek davranış sergilediklerini ve uzama mukavemetlerinin çok yüksek değerlere çıktığını belirlemişlerdir.

Film formundaki numuneler kısıtlı miktarda üretildiği için mukavemet testleri 5 numune üzerinden değerlendirilmiştir. PP matrisli filmlerin Young modülleri, kopma uzama ve gerilimlerinin ortalama değerleri Çizelge 5.12'de görülmektedir. PP matrisli numunelerin istatistiksel analiz sonuçları EK B'de verilmiştir.

PP matrisli filmlere eklenen Ag nanotanecekler (kopma gerilimi için $R^2=0,55$; $p=0,0024$, Young modülü için $R^2=0,81$; $p<0,0001$) matrislerin mekanik özelliklerinde belirgin düşüslere sebep olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.12: PP matrisli filmlerin mekanik özellikleri.

Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
M1D1K0	28,64	8,68	1463,16
M1D1K1	20,93	8,40	986,81
M1D1K2	27,89	5,37	1790,32
M1D1K3	23,31	5,93	886,31
M1D1K4	18,61	4,75	817,22
M1D2K0	28,64	8,68	1463,16
M1D2K1	22,19	5,85	1423,24
M1D2K2	40,26	2,39	2709,35
M1D2K3	19,51	3,33	2297,70
M1D2K4	34,22	4,85	1164,22
M1D3K0	28,64	8,68	1463,16
M1D3K1	18,78	4,11	382,21
M1D3K2	15,02	6,24	540,34
M1D3K3	15,17	3,05	500,03
M1D3K4	31,20	7,31	1313,54

PP matrisli numunelere eklenen ZnO (kopma gerilimi için $R^2= 0,60$; $p=0,0007$, Young modülü için $R^2= 0,61$; $p=0,0005$) ve TiO_2 (kopma gerilimi için $R^2= 0,68$; $p=0,0007$, Young modülü için $R^2=0,58$; $p=0,013$) nanotanecekler birbirine benzer etki göstererek başlangıç konsantrasyonlarında (% 3 dahil olmak üzere) PP matrislerin mekanik özelliklerini belirgin şekilde düşürürken, % 3'ün üzerindeki konsantrasyonlarda matrislerin mekanik özelliklerini arttırmaya başlamıştır. Bu durum başlangıçta yeterli ara yüzey oluşturmamayan nanotaneceklerin, miktarları arttıkça oluşan ara yüzeylerin de artmasıyla açıklanmıştır.

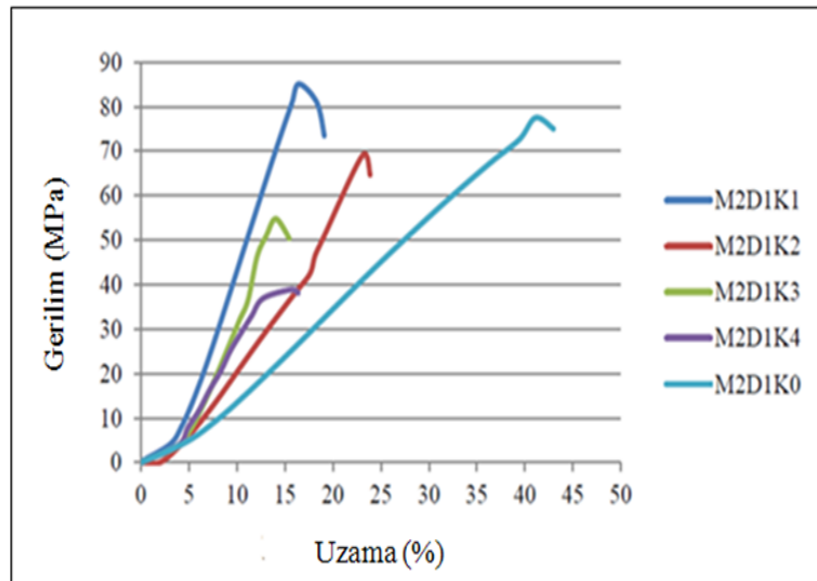
PLA matrisli numunelerin mukavemet özellikleri

PLA matrisli numunelerin içerdikleri tanecik tipine ve miktarına bağlı mekanik özellikleri Çizelge 5.13'de görölmektedir. Ag katkılı PLA nanokompozit liflerin Şekil 5.45'de gösterilen gerilim-uzama grafikleri incelendiğinde Ag taneciklerin liflerin gerilim ve uzama değerlerini düşürdüğü saptanmıştır. Yapılan istatistiksel analizler hem kopma gerilimi hem de kopma uzamasındaki düşüşlerin anlamlı olduğunu göstermiştir ($p<0.0001$, $R^2 =0,84$).

Çizelge 5.13: PLA matrisli liflerin mekanik özellikleri.

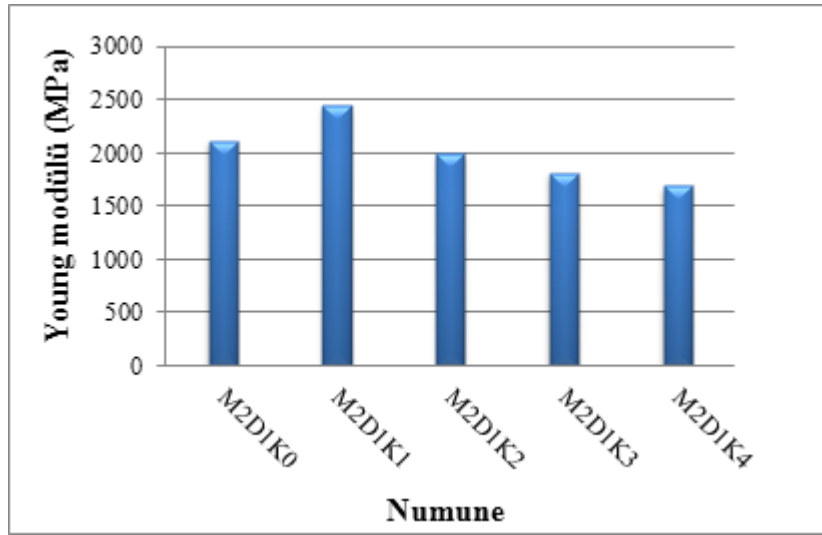
Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
M2D1K0	75,46	42,15	2117,08
M2D1K1	72,17	19,68	2440,92
M2D1K2	64,67	23,16	1989,89
M2D1K3	50,36	15,89	1815,16
M2D1K4	38,10	16,72	1686,18
M2D2K0	75,46	42,15	2117,08
M2D2K1	43,39	29,18	1827,49
M2D2K2	54,03	29,78	1986,55
M2D2K3	61,58	32,61	2173,80
M2D2K4	64,91	30,46	3077,82
M2D3K0	75,46	42,15	2117,08
M2D3K1	48,17	31,74	1643,41
M2D3K2	37,37	26,19	1442,96
M2D3K3	34,51	26,18	1682,72
M2D3K4	24,22	19,87	1288,88

PLA matrisli liflere eklenen Ag nanotanecekler liflerin kopma gerilimlerini 72,15 MPa'dan 38,10 MPa'a kadar düşürürken, kopma uzamalarını da % 42,15'den % 16,72'ye düşürmüştür. PLA matrislere eklenen Ag nanotanecekler amorf yapıdaki matris içersinde topaklanarak hem polimer tanecik ara yüzeylerini azaltarak hem de yapı içinde daha kırılğan zayıf noktalar yaratarak liflerin kopma gerilimini düşürmüşlerdir. Ayrıca Ag nanotanecekler PLA matrislerin zincir mobilitesini düşürerek kopma uzamalarının azalmasına sebep olmuşlardır ($p<0.0001$, $R^2=0.93$).



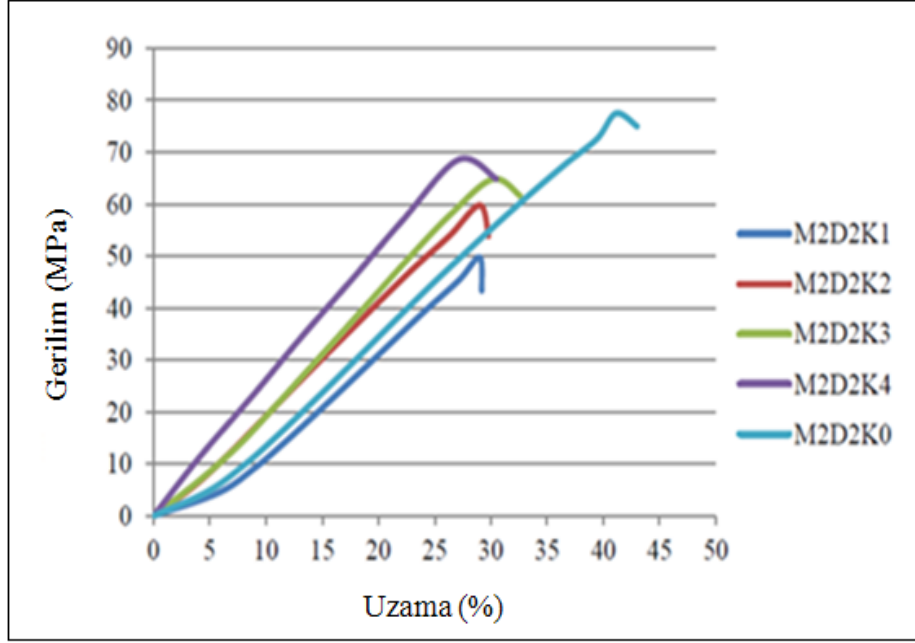
Şekil 5.45: PLA ve PLA/Ag nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.

Ag içeren PLA nanokompozit liflerin Young modülleri istatistiksel olarak incelendiğinde % 51 oranında anlamlı bir değişim saptanmıştır ($p<0,0001$). Ag nanotanecikler % 0,5 ve altındaki konsantrasyonlarda matrisler ile ara yüzeyler oluşturarak Young modülünü artırmalarına rağmen % 1 ve üzerindeki konsantrasyonlarda yapı içinde topaklanarak ara yüzeyleri azalmış ve Young modülünü de düşürmüşlerdir (Şekil 5.46). % 5 Ag nanotanecik içeren PLA matrisli liflerin Young modüllerinin yaklaşık % 44 oranında düştüğü saptanmıştır. Fortunati ve arkadaşları da benzer şekilde PLA matrislere eklenen Ag nanotaneciklerin nanokompozit yapıların mekanik özelliğini olumsuz yönde etkilediğini belirlemişlerdir. Bu durumu Ag nanotaneciklerin yapı üzerinde rastgele rijit bölgeler oluşturmaya bağlanmışlardır [136].



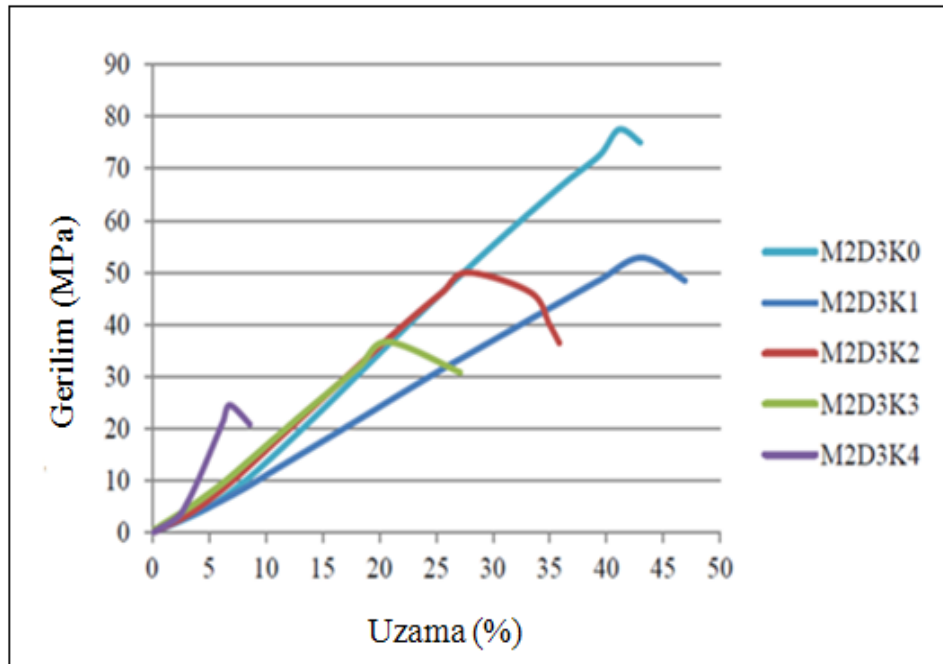
Şekil 5.46: PLA ve PLA/Ag nanokompozit liflerin young modül değerleri.

TiO₂ içeren PLA nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri incelendiğinde PLA matrislere eklenen TiO₂ nanotaneciklerin matrislerin kopma gerilimlerini ve uzamalarını düşürdüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.47). Kopma uzama ve gerilimleri istatistiksel olarak değerlendirildiğinde ise gerilim ve uzama değerlerindeki düşüşün anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p<0,0001$; $R^2=0,83$; $p<0,0001$; $R^2=0,67$). PLA/TiO₂ nanokompozit liflerin kopma gerilimlerinde görülen düşüş TiO₂ nanotaneciklerin matrislerin yapısındaki zincirleri birbirinden uzaklaştırarak oluşturdukları boşluklar ile açıklanırken, kopma uzamasındaki düşüş nanotaneciklerin matrislerin moleküler mobilitelerini azaltmasına bağlanmıştır. Farklı olarak Nakayama ve Hayashi [152] PLA matrislere eklenen TiO₂ nanotaneciklerin matrislerin mekanik özelliklerinde herhangi bir değişime sebep olmadığını çalışmalarında iddia etmişlerdir.



Şekil 5.47: PLA ve PLA/TiO₂ nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.

ZnO katkılı PLA nanokompozit liflerin Şekil 5.48’de gösterilen gerilim-uzama grafikleri incelendiğinde kopma gerilim ve uzama değerlerinin nanotanecekler eklendikten sonra düştüğü belirlenmiştir. Matrislere eklenen ZnO nanotanecekler PLA matrislerin rijitliğini artırarak kopma gerilimi ve uzamalarında istatistiksel olarak anlamlı bir düşüşe sebep olmuşlardır ($p < 0,0001$, $R^2 = 0,78$; $p < 0,0001$, $R^2 = 0,69$).



Şekil 5.48: PLA ve PLA/ZnO nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.

Nanoatencik katkısı ile PLA liflerin kopma gerilimleri 24,22 MPa kadar düşerken, kopma uzamaları da % 19,87'ye kadar inmiştir. PLA/ZnO nanokompozitlerin Young modülleri de ZnO nanotanecek miktarı arttıkça azalmıştır. Ancak bu azalmanın istatistiksel olarak anlamlılık derecesi oldukça düşüktür ($R^2 = 0,45$).

PLA matrisli filmlerin mekanik özelliklerinin ortalama değerleri Çizelge 5.14'de istatistiksel analiz sonuçları ise EK B'de verilmiştir. PLA matrisli filmlere eklenen Ag nanotanecekler matrislerin mekanik özelliklerinde anlamlı bir değişime sebep olmadığı görülmüştür. TiO_2 nanotaneceklerin PLA matrisli filmlerin yapısını rijitleştirerek kopma gerilimlerini anlamlı şekilde düşürdüğü saptanmıştır ($R^2 = 0,54$; $p=0,0023$). TiO_2 nanotanecek içeren PLA matrislerin kopma uzamaları ve Young modüllerinde anlamlı bir değişim saptanmamıştır.

Çizelge 5.14: PLA matrisli filmlerin mekanik özellikleri.

Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
M2D1K0	57,02	4,33	2634,60
M2D1K1	44,08	3,54	1928,94
M2D1K2	44,31	3,76	2233,18
M2D1K3	35,54	3,29	2121,44
M2D1K4	48,46	3,85	1879,03
M2D2K0	57,02	4,33	2634,60
M2D2K1	50,54	2,91	2573,20
M2D2K2	40,26	2,39	2527,37
M2D2K3	35,56	2,87	2094,29
M2D2K4	31,56	2,27	2573,46
M2D3K0	57,02	4,33	2634,60
M2D3K1	59,96	3,40	3471,72
M2D3K2	17,83	0,20	1619,78

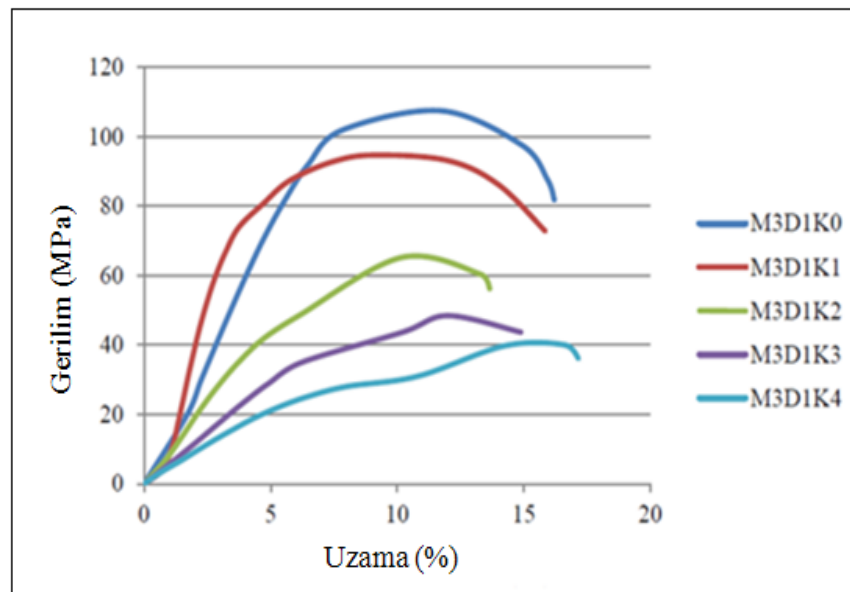
ZnO nanotaneceklerin ise benzer şekilde PLA matrisli filmlerin rijitliğini arttırarak onları kırılğan hale getirdiği ve mekanik özelliklerinde düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir (kopma gerilimi için $R^2 = 0,94$; $p < 0,0001$, Young modülü için $R^2 = 0,92$; $p < 0,0001$ ve kopma uzaması için $R^2 = 0,93$; $p < 0,0001$). ZnO nanotanecekler nanokompozit filmlerin kırılğanlıklarını çok yüksek oranda arttırdıkları için % 3 ve % 5 konsantrasyonda nanotanecek içeren PLA filmlerin mukavemet testleri gerçekleştirilememiştir.

PA6 matrisli numunelerin mukavemet özellikleri

PA6 matrisli liflerin içerdikleri tanecik türü ve miktarına göre değişen mekanik özellikleri Çizelge 5.15’de gösterilmektedir. İstatistiksel analiz sonuçları EK B’de verilmiştir. Ag içeren PA6 nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri Şekil 5.49’da verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde PA 6 matrislere eklenen nanotanecek miktarı artıkça matrislerin kopma gerilimlerinin düştüğü saptanmıştır.

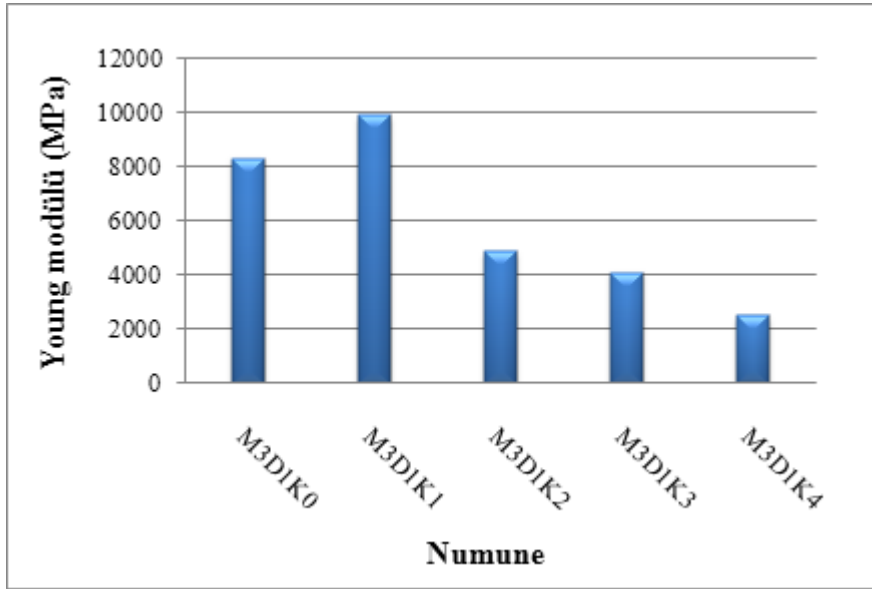
Çizelge 5.15 PA6 matrisli liflerin mekanik özellikleri.

Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
M3D1K0	81,83	29,54	8324,84
M3D1K1	71,07	15,86	9948,83
M3D1K2	56,31	13,62	4871,66
M3D1K3	43,44	14,07	4113,10
M3D1K4	36,62	17,16	2508,29
M3D2K0	81,83	29,54	8324,78
M3D2K1	39,27	37,79	4491,95
M3D2K2	38,53	44,13	2575,51
M3D2K3	38,03	31,70	1986,45
M3D2K4	41,87	21,52	1876,46
M3D3K0	81,83	29,53	8324,84
M3D3K1	40,59	17,99	2474,71
M3D3K2	38,47	16,52	2653,27
M3D3K3	43,93	18,42	2438,01
M3D3K4	46,00	16,20	3054,98



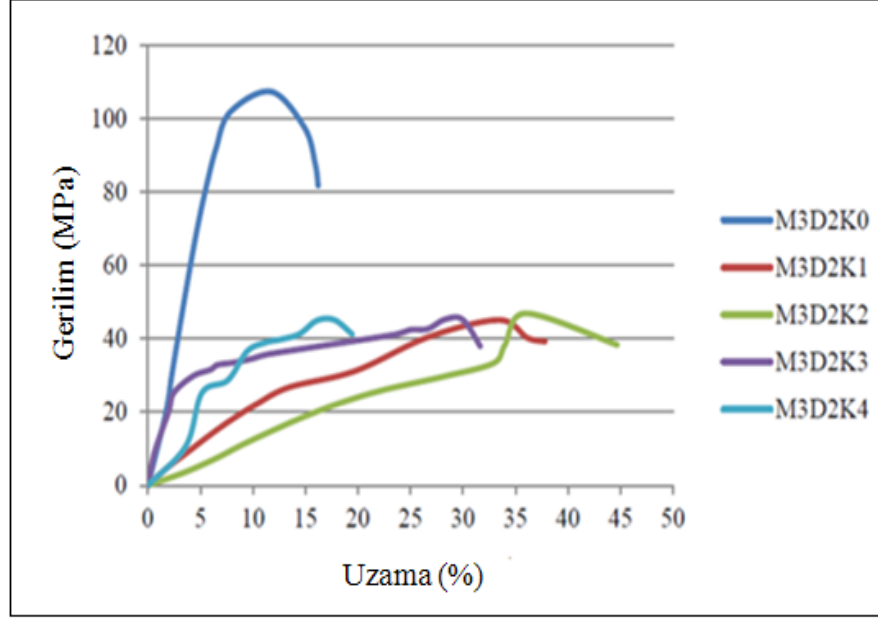
Şekil 5.49: PA6 ve PA6/Ag nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.

Nanotanecek içermeyen PA6 liflerin kopma gerilimleri 81,83 MPa iken, % 5 nanotanecek içeren PA6 liflerin kopma gerilimlerinin 36,62 MPa olduğu görülmüştür. Numunelerin kopma uzama ve gerilimlerinin istatistiksel analizi kopma gerilimlerindeki düşüşün $R^2=0,69$ ile anlamlı olduğunu göstermiştir ($p<0,0001$). Ag nanotanecekler PA6 matris içinde toplanarak matris tanecik temas yüzeylerinin azalmasına ve buna bağlı olarak liflerin kopma gerilimleri ve Young modüllerinin düşmesine sebep olmuştur (Şekil 5.50) Literatürde Kumar ve Münstedt'de Ag tanecik katkılı PA6 matrislerin kopma gerilimleri ve kopma uzamalarında benzer sonuçlara ulaşırken, Young modüllerinde herhangi değişim olmadığını belirtmişlerdir [8].

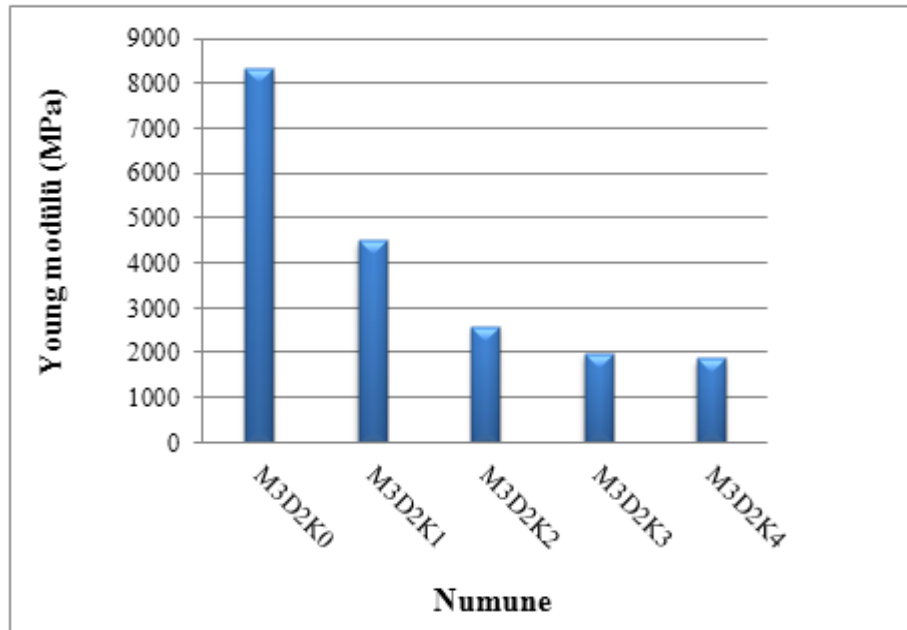


Şekil 5.50: PA6 ve PA6/Ag nanokompozit liflerin young modül değerleri.

PA6/TiO₂ nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri Şekil 5.51'de gösterilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde PA6 matrislere TiO₂ nanotaneceklerin yapıdaki artan konsantrasyonları ile birlikte nanokompozit liflerin gerilimlerini düşürürken, uzamalarını katkısız yapıya göre arttırdığı gözlenmiştir. Numunelerin kopma uzama ve gerilimleri istatistiksel olarak analiz edildiğinde kopma gerilimlerindeki azalmanın anlamlı olduğu saptanmıştır ($p<0,0001$; $R^2=0,726$). Numunelerin Young modülleri de ($p<0,0001$, $R^2=0,73$) belirgin bir azalma göstermiştir (Şekil 5.52). Nanotanecek katkısı ile PA6 liflerin Young modülleri 8324,78 MPa'dan 1876,46 MPa'a indiği saptanmıştır. Bu azalma TiO₂ nanotaneceklerin yapı içinde toplanarak temas yüzeyini azalmasından kaynaklanmaktadır.

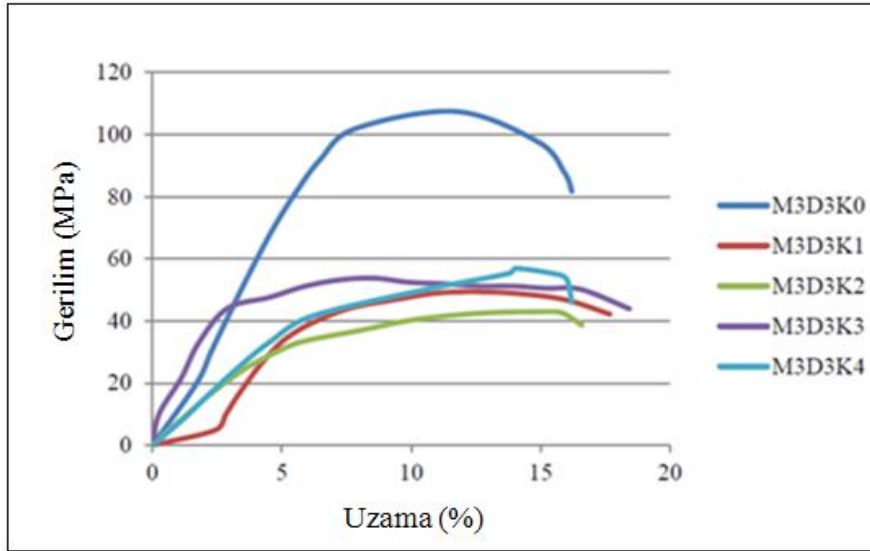


Şekil 5.51: PA6 ve PA6/TiO₂ nanokompozit liflerin gerilim uzama grafikleri.

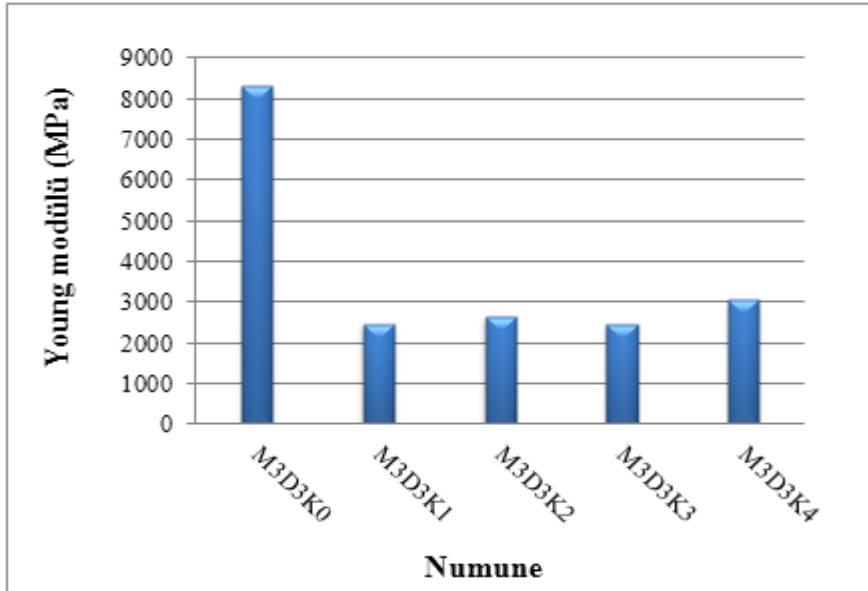


Şekil 5.52: PA6 ve PA6/TiO₂ nanokompozit liflerin Young modülü değerleri.

ZnO nanotanecek içeren PA6 nanokompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri Şekil 5.53'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde ZnO nanotanecek katkısı ile PA6 liflerin kopma gerilimlerinin % 43 oranında düştüğü görülmüştür. ZnO nanotaneceklerin topaklanarak tanecik matris ara yüzeylerini düşürerek numunelerin kopma gerilimlerinde anlamlı bir düşüşe sebep olmuşlardır ($p < 0,0001$, $R^2 = 0,77$). Numunelerin Şekil 5.54'de gösterilen Young modülleri incelendiğinde ZnO katkısının modül değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir ($p < 0,0001$, $R^2 = 0,92$).



Şekil 5.53: PA6 ve PA6/ZnO nanokompozit liflerin gerilim uzama grafikleri.



Şekil 5.54: PA6 ve PA6/ZnO nanokompozit liflerin Young modül değerleri.

5.3.2 Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA analizlerinin uygulanma amacı, numunelerin depolama ve kayıp modüllerini inceleyerek sıcaklık ve gerilim altındaki davranışlarını belirlemektir. Numunelerin depolama modülleri elastik davranışların belirlemede kullanılırken, kayıp modülleri viskoz davranışlarını belirlemede kullanılmaktadır. Çalışmada üretilen katkısız polimer matrisler ile % 1 ve % 5 tanecik katkılı kompozit numunelerin DMA analizleri ile depolama ve kayıp modülleri belirlenmiş ve bu modüller karşılaştırılarak tanecik katkısının numunelerin kullanım performanslarına etkileri belirlenmiştir.

PP matrislin numunlerin DMA sonuçları

DMA testleri ile depolama ve kayıp modülleri yanında camsı geçiş sıcaklıkları da belirlenebilmektedir. Camsı geçiş (Tg) sıcaklıklarının DMA testleri ile belirlenmesi PP matrisli numuneler için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Çünkü PP matrisli numunelerin Tg sıcaklıklarını DSC analizleri sırasında görmek oldukça zordur. Ancak DMA analizleri sırasında kayıp modüllünün pik yaptığı noktadaki sıcaklık matris içindeki makromoleküllerin en fazla hareket ettikleri Tg geçiş noktası olarak kolaylıkla görülebilmektedir [161].

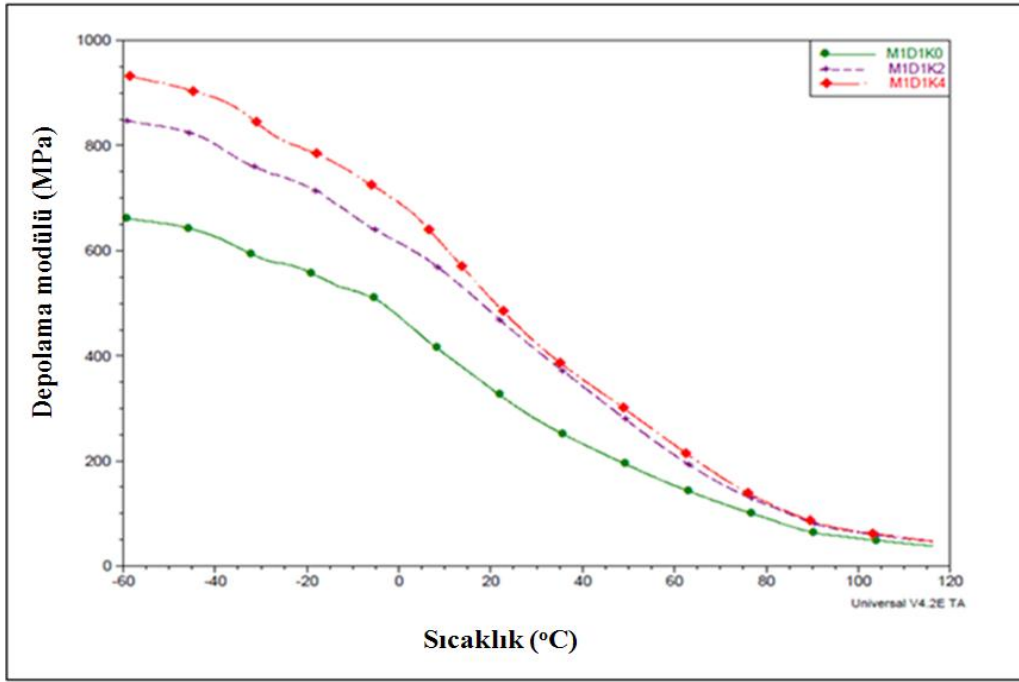
PP matrisli numunelerin kayıp modülleri incelendiğinde katkısız kontrol numunelerinin kayıp modülleri 15 MPa civarında iken, tanecik katkısı ile kayıp modüllerinin arttığı saptanmıştır. Ag ve TiO₂ katkıları ile numunelerin kayıp modülleri 30 MPa'a çıkarken, ZnO nanotanecek katkısı ile numunelerin kayıp modülleri 40 MPa'ın üzerine çıkarmıştır. PP matrisli numunelerin DMA testleri ile belirlenen Tg sıcaklıkları Çizelge 5.16'da gösterilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde PP matrislere eklenen taneciklerin matrislerin Tg sıcaklıklarını düşürdüğü saptanmıştır. Bu düşüş taneciklerin ısı iletimini hızlandırmasına bağlanmaktadır.

Çizelge 5.16: PP matrisli numunelerin DMA ile belirlenen Tg sıcaklıkları.

Numune	Tg (°C)
M1D1K0	20
M1D1K1	20
M1D1K2	16
M1D1K3	13
M1D1K4	12
M1D2K0	20
M1D2K1	17
M1D2K2	13
M1D2K3	9
M1D2K4	3
M1D3K0	20
M1D3K1	20
M1D3K2	14
M1D3K3	12
M1D3K4	4

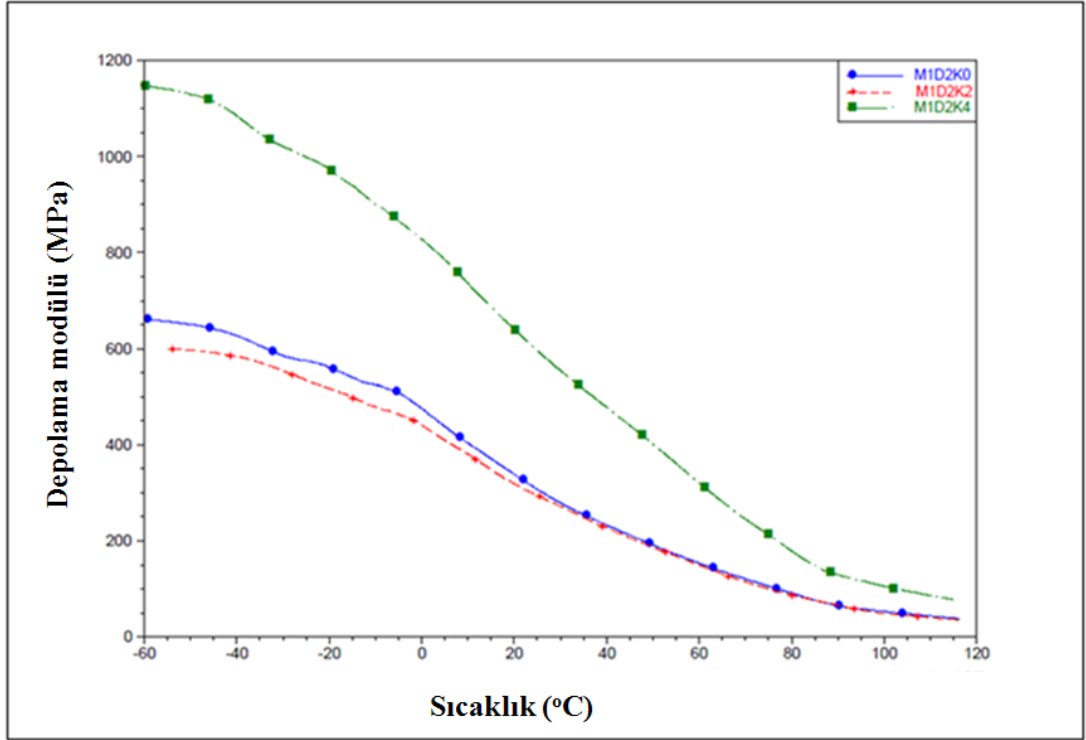
Ag katkılı PP nanokompozitlerin depolama modülleri katkısız PP matrislerden deneyin yapıldığı tüm sıcaklık aralıkları (-60 °C ile 120 °C) için daha yüksek olduğu ve yapının içerdiği tanecik miktarı artıkça depolama modülünün de arttığı Şekil 5.55'de görülmektedir.

Bu durum yapı içerisinde dağılmış ve polimerlerle temas haline olan nanotaneceklerden kaynaklanmaktadır. Polimerler ile temas halinde olan Ag nanotanecekler polimerlerin üzerindeki gerilimlerin bir kısmını kendi üzerlerinde depolamaktadır. Ayrıca yapıya katılan Ag nanotanecekler yapı içindeki sürtünmeleri arttırarak kayıp modüllerini de etkilemektedir. Katkısız PP matrislerin kayıp modülleri 15 MPa'dır. Nanotanecek katkısının PP/Ag nanokompozitlerin kayıp modüllerini arttırdığı görülmektedir.

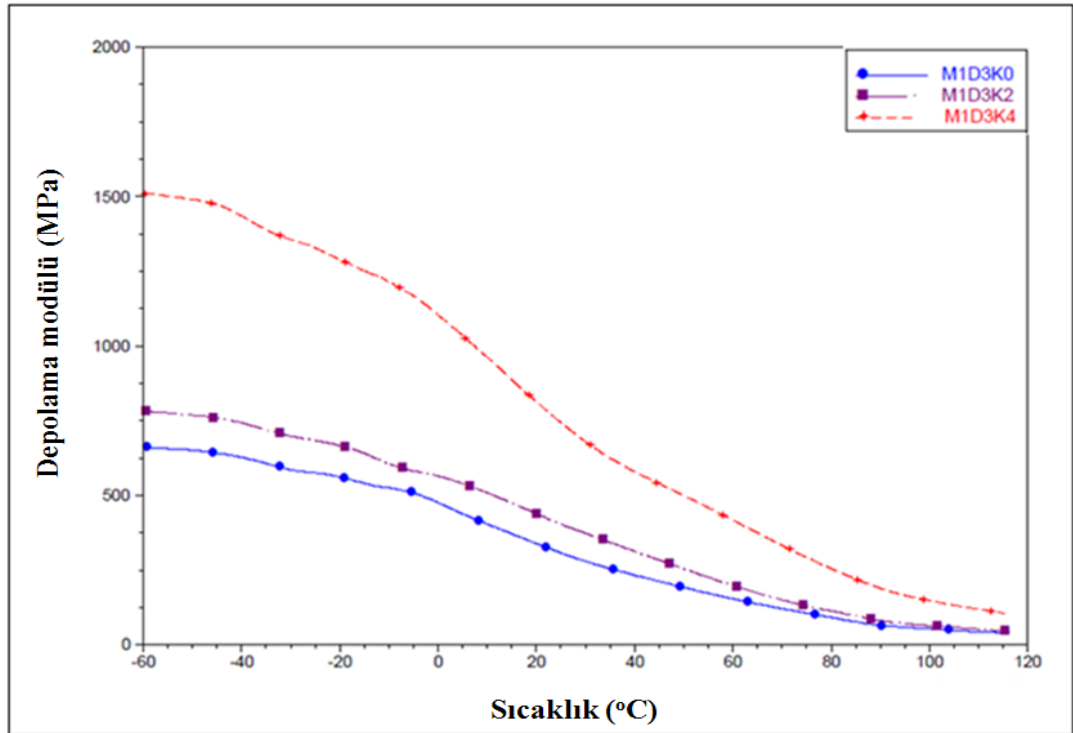


Şekil 5.55: PP ve PP/Ag nanokompozitlerin depolama modülleri.

TiO₂ nanotanecek katkılı PP matrislerin modül değişimleri Şekil 5.56'da görülmektedir. PP matrislere eklenen nanotanecek miktarı % 1'in üzerine çıktığında matrislerin depolama ve kayıp modüllerinde artış görülmektedir. Bu durum matris içerisinde belli bir oranda biriken TiO₂ nanotaneceklerin PP matrisin mobilitesini düşürebildiğini göstermiştir. Mobilitesi düşen matrisin molekül zincirlerinin birbirleriyle ve nanotaneceklerle sürtünmeleri sonucunda kayıp modülü artmaktadır. Bunun yanında nanotanecekler ile polimer matrislerin temas ara yüzeylerinin artması nanotanecekler ile polimer matrisler arasındaki gerilim paylaşımını da arttırmıştır. Bu artışın sonucunda numunelerin depolama modülleri de artmıştır. ZnO nanotaneceklerin PP matrislerin modül değişimlerine etkisi Şekil 5.57'de gösterilmektedir. PP matrislere eklenen ZnO nanotaneceklerin Ag nanotaneceklerle benzer şekilde numunelerin depolama ve kayıp modüllerini arttırdıkları saptanmıştır.



Şekil 5.56: PP ve PP/TiO₂ nanokompozitlerin depolama modülleri.



Şekil 5.57: PP ve PP/ZnO nanokompozitlerin depolama modülleri.

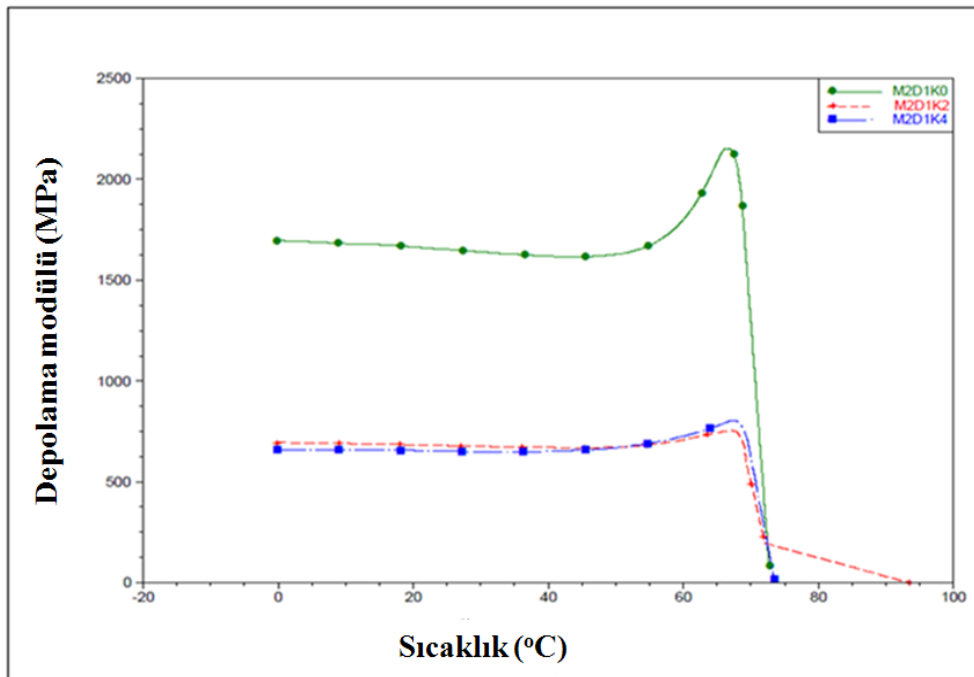
Modesti ve arkadaşları 2006 yılında yayınlanan çalışmalarında nanokil tanecikler kullanarak ürettikleri PP nanokompozitler için benzer bulgulara ulaşmışlar ve bu bulgulardaki modül artışlarını DSC sonuçları ile açıklama yoluna gitmişlerdir.

Farklı olarak Modesti ve arkadaşları genel olarak nanokompozitlerdeki modül artışlarını yapıya katılan nanotaneceklerin yapının kristalin oranını artırmasından kaynaklandığını savunmuşlardır [162]. Benzer şekilde Dutra ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada PP esaslı numunelere eklenen liflerin numunelerin kayıp ve depolama modüllerini artırdıklarını ileri sürmüşlerdir. Kayıp modülünün artışını matrislerin makro moleküllerinin mobilitesinin düşmesine, depolama modülünün artışını da lifler ile polimer matrislerin temas yüzeylerinin artmasına ve buna bağlı olarak matrisler üzerindeki gerilimlerin liflerle paylaşılmasına bağlamışlardır [163].

PLA matrisli numunelerin DMA sonuçları

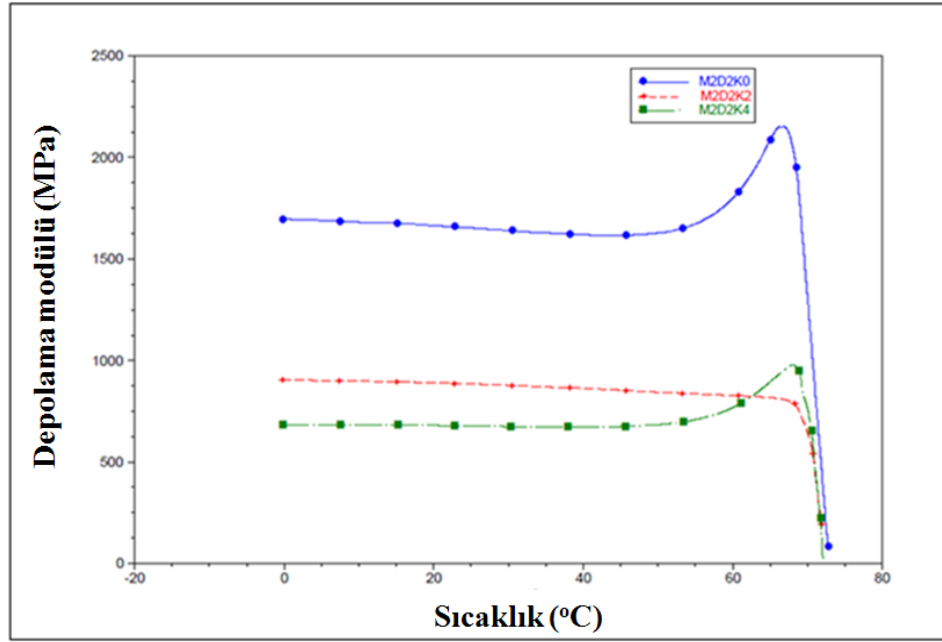
PLA matrisli numunelerin DMA analizleri ile depolama ve kayıp modüllerinin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri elde edilerek tanecik katkısının polimer matrislerin depolama ve kayıp modülleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ag nanotanecek içeren PLA matrisli nanokompozitlerin depolama modüllerindeki düşüş Şekil 5.58’de gösterilmektedir.

PLA matrislerin yapısına katılan Ag nanotanecekler, matrislerin hızlı soğumasını sağlayarak kristalin oranlarını düşürmüştür. Kristalin oranları düşen PLA matrislerin, mobiliteleri arttığı ve tanecik matris ara yüzeyleri azaldığı için depolama ve kayıp modülleri de düşmüştür.

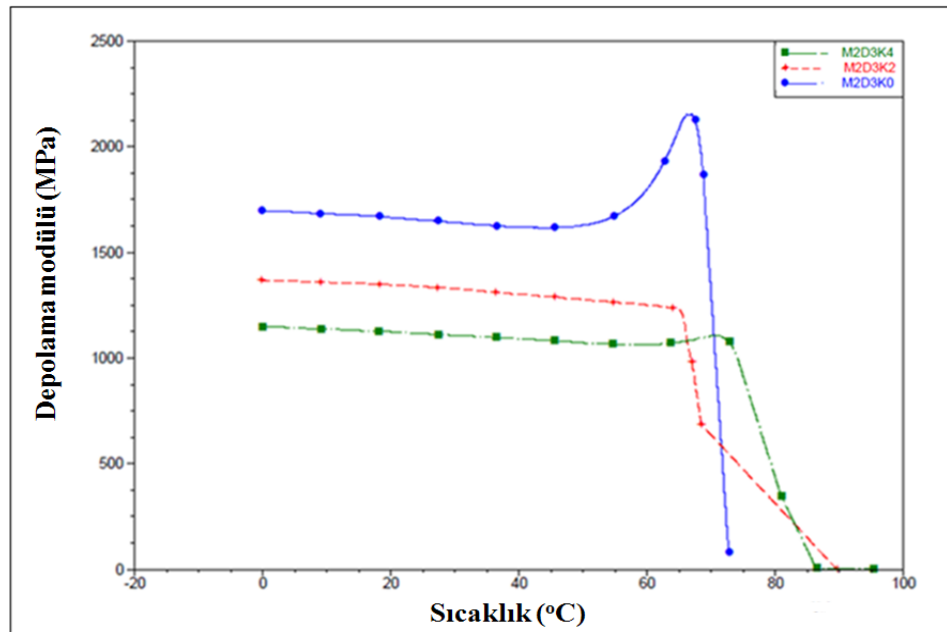


Şekil 5.58: PLA ve PLA/Ag nanokompozitlerin depolama modülleri.

TiO₂ nanotanecekler PLA matrislerde Ag nanotaneceklerle benzer bir etkiye sebep olarak PLA matrislerin depolama ve kayıp modüllerini düşürmüşlerdir (Şekil 5.59). ZnO nanotaneceklerin PLA matrisli numunelerin depolama modülleri üzerindeki etkileri Şekil 5.60'da görülmektedir. Hem PLA/Ag hem de PLA/TiO₂ nanokompozitler için tan δ değerleri incelendiğinde belirgin bir fark olmadığı yani yapıya katılan nanotaneceklerin modüllere bir etkisi olmadığı matrislerdeki düşüşün kristalin oranlarından kaynaklandığı belirlenmiştir.



Şekil 5.59: PLA ve PLA/TiO₂ nanokompozitlerin depolama modülleri.

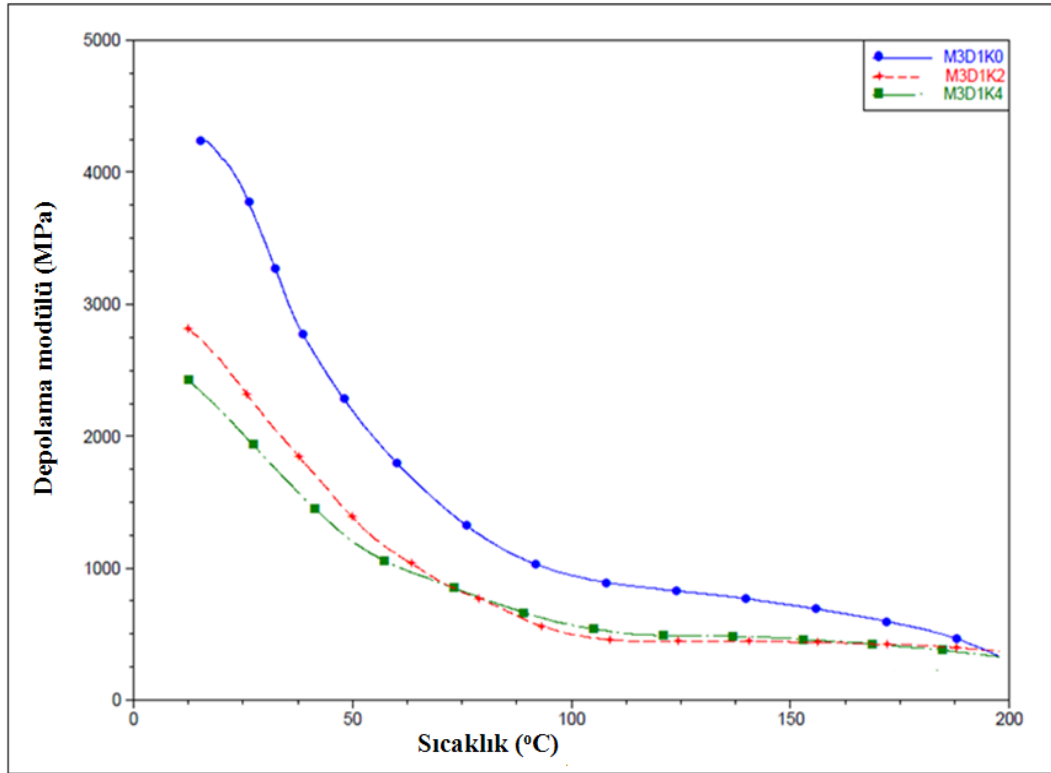


Şekil 5.60: PLA ve PLA/ZnO nanokompozitlerin depolama modülleri.

Yapıya katılan nanotaneceklerin numunelerin modüllerini düşürdükleri saptanmıştır. Bu durum ZnO katkısı ile kristalinitesi düşen nanokompozitlerin molekül mobilitelerinin artması ve nanotanecek-matris ara yüzeylerinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tian ve Tugaya benzer çalışmalarında yapıya katılan taneciklerin PLA rijitliğini artırarak depolama modüllerini arttırıp, kayıp modüllerini düşürdüğünü ileri sürmüşlerdir [126].

PA6 matrisli numunelerin DMA sonuçları

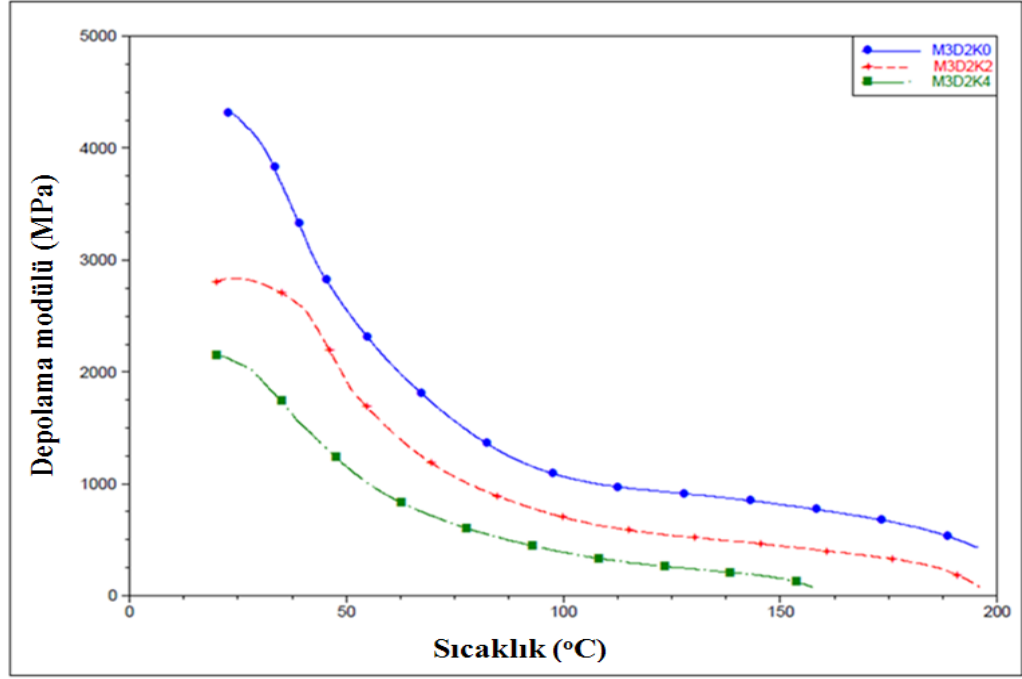
Ag ZnO ve TiO₂ nanotaneceklerin PA6 matrislerin depolama ve kayıp modüllerine etkisi sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Ag nanotanecekler, PA6 matrislere eklendiğinde depolama ve kayıp modüllerinin düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 5.61). Ag nanotanecek katkısı ile PA6 matrislerin kristaniliteleri düşmüştür ve bu da matrislerin moleküller mobilitelerini arttırırken, tanecik-matris ara yüzeylerini düşürmüştür.



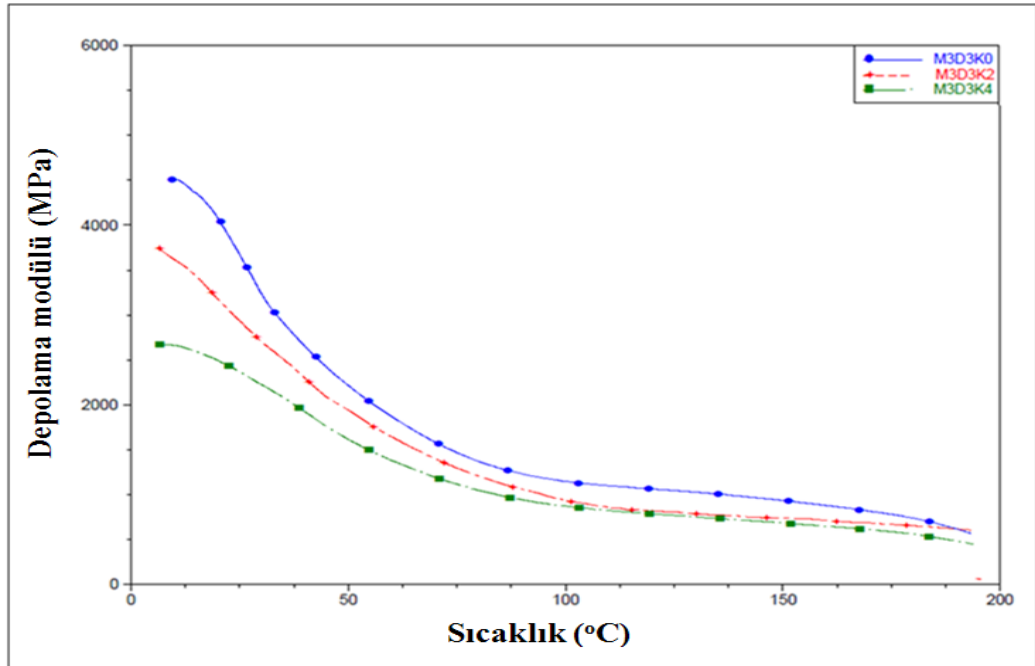
Şekil 5.61: PA6 ve PA6/Ag nanokompozitlerin depolama modülleri.

TiO₂ nanotanecekler PA6 matrislerin depolama modüllerinde düşüşe sebep olmuştur. Şekil 5.62’de görülen bu düşüş nanotaneceklerin polimer matrisle oluşturduğu ara yüzlerin yetersiz kalması ve matris ile nanotanecek arasındaki ara yüzey çekimlerinin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Zayıf ara yüz temasları sebebiyle numune üzerine gelen gerilimler, matris ve nanotanecekler arasında paylaşılammakta ve depolama modülü düşmektedir. TiO_2 nanotanecekleri PA6 matrisin kristalin oranını düşürerek mobilitenin artmasına ve kayıp modüllerinin düşmesine yol açmıştır. ZnO nanotanecekler PA6 matrisler üzerinde TiO_2 nanotaneceklerle benzer bir etki göstererek depolama ve kayıp modüllerini düşürmüşlerdir (Şekil 5.63).



Şekil 5.62: PA6 ve PA6/TiO₂ nanokompozitlerin depolama modülleri.



Şekil 5.63: PA6 ve PA6/ZnO nanokompozitlerin depolama modülleri.

Literatürde ise farklı sonuçlar mevcuttur. Liu ve arkadaşları ürettikleri nanokompozitlerin depolama modüllerinin PA6 matrislerin modüllerinden daha yüksek olduğunu belirlemişler ve durumun yapıya katılan nanotaneciklerin matrisin polimer zincirini kuvvetlendirip rijitleştirmesine bağlamışlardır [164]. Zho ve arkadaşları da nanokompozitlerin depolama modüllerinin daha yüksek olduğunu ve bunun yapının rijitliği ile ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir [165].

5.4 Su Emicilik Sonuçları

PP matrisli numunelerin su emiciliği

PP matrisli liflerin su emiciliği Çizelge 5.17’de görüldüğü gibi oldukça düşüktür. Ama yapıya katılan tanecikler yapı içindeki boşlukları artırarak malzemenin su emiciliğini % 2 oranına kadar geliştirmektedir.

PP matrisli numunelere uygulanan soğuk oksijen plazma işlemi ve kimyasal apre işlemleri PP matrisli numunelerin yüzeylerinde polar gruplar yaratarak PP matrisleri polar hale getirerek hidrofilleştirmektedir. Soğuk plazma işlemi ile hidrofilleştirilen liflerin su emicilikleri % 7’ye kadar çıkarken, apre işlemleri ile hidrofilleştirilen liflerin su emicilikleri % 30’a kadar çıktığı saptanmıştır.

Çizelge 5.17: PP matrisli liflerin su emicilikleri.

Numune	Su emiciliği (%)	Plazma sonrası su emiciliği (%)	Apre sonrası su emiciliği (%)
M1D1K1	0	4,83	8,69
M1D1K2	0	4,83	12,22
M1D1K3	2,27	6,38	18,66
M1D1K4	2,38	6,82	30,33
M1D2K0	0	2,23	8,23
M1D2K1	0	4,56	12,75
M1D2K2	0	4,26	12,75
M1D2K3	2,43	6,45	16,55
M1D2K4	2,77	6,78	18,33
M1D3K0	0	2,23	8,23
M1D3K1	0	4,65	28,27
M1D3K2	0	4,75	27,57
M1D3K3	2,22	6,58	26,45
M1D3K4	2,32	7,00	29,12

PP matrisli filmler içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Saf PP filmlerin su emicilikleri % 0 iken filmlerin yapısına eklenen nanotanecikler ve hidrofilileştirme işlemleri sonucunda filmlerin su emiciliklerinin % 20'lere kadar çıktığı görülmüştür.

PLA matrisli numunelerin su emiciliği

PLA matrisli liflere eklenen TiO_2 nanotanecikler numunelerin su emilimlerinde anlamlı bir değişime sebep olmazken, PLA matrisli liflere eklenen Ag ve ZnO nanotanecikler numunelerin su alımlarını % 2'den % 5'e çıkardığı saptanmıştır (Çizelge 5.18). Bu durum yapıya katılan nanotaneciklerin yapı içindeki suyun hareket edebileceği boşlukları artırarak malzemenin su emiciliğini geliştirmesine bağlanmıştır. PLA matrisli filmlerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tanecik katkısı ile PLA filmlerin su emicilikleri artmıştır. Nanotanecik katkısı filmlerin su emiciliklerini % 2'den % 4'e çıkarmıştır.

Çizelge 5.18: PLA matrisli liflerin su emicilikleri.

Numune	Su emiciliği (%)
M2D1K0	2,17
M2D1K1	2,85
M2D1K2	2,85
M2D1K3	4,65
M2D1K4	4,87
M2D2K0	2,17
M2D2K1	2,38
M2D2K2	2,38
M2D2K3	2,77
M2D2K4	2,94
M2D3K0	2,17
M2D3K1	4,34
M2D3K2	4,44
M2D3K3	4,76
M2D3K4	4,76

PA 6 matrisli liflerin su emicilikleri

PA6 matrisli liflere eklenen nanotanecikler numunelerin su emilimlerinin yüksek oranda artmasını sağlamışlardır. Ag nanotanecik katkısı Su emiliminde en büyük artış Ag nanotanecik içeren numunelerde saptanmıştır. Nanotanecik içermeyen PA6 numunelerin su geçirgenliği % 8 iken Ag katkısı ile % 33'e çıkmıştır.

Bu artışın Ag nanotaneceklerin yapı içinde topaklanarak daha fazla boşluk oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür. PA6 matrislere eklenen TiO₂ nanotanecekler matrisle su emişini % 18 artırırken ZnO nanotanecekler su emişini % 28'e kadar artırmıştır (Çizelge 5.19).

Çizelge 5.19: PA6 matrisli numunelerin su emicilikleri.

Numune	Su emiciliği (%)
M3D1K0	8,10
M3D1K1	7,69
M3D1K2	11,11
M3D1K3	16,66
M3D1K4	33,33
M3D2K0	8,10
M3D2K1	12,50
M3D2K2	12,50
M3D2K3	16,66
M3D2K4	18,75
M3D3K0	8,10
M3D3K1	27,27
M3D3K2	28,57
M3D3K3	28,57
M3D3K4	28,57

5.5 Antimikrobiyal Etkinlik Sonuçları

Numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352) ve *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterileri kullanılarak AATCC147-2004 ve ASTM E 2149-01 standartlarına göre değerlendirilmiştir.

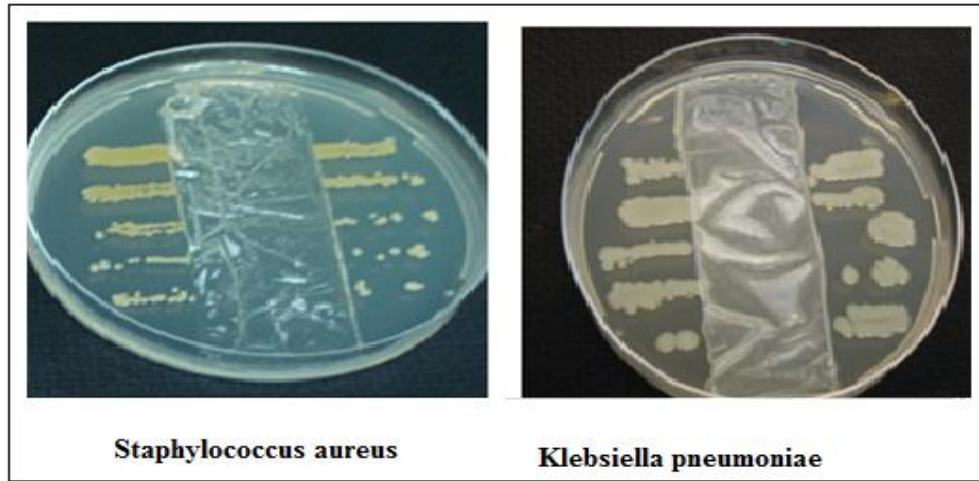
5.5.1 AATCC 147 standardına göre antimikrobiyal etkinlik sonuçları

Film formundaki numunelerin AATCC 147-2004 standardına göre yapılan testlerinde mikroorganizmaların ekildiği besi yerlerine (agar) yerleştirilen steril numunelerin oluşturdukları önleme bölgeleri (zonları) karşılaştırılarak antimikrobiyal etkinlikleri nitel olarak belirlenmiştir. Bu test numunelerin etkinlik dereceleri yani biyostatik ya da biyosidal oldukları tespit edilebilmektedir. Test edilen numunelerin sadece alt kısmında numunelerle temas halindeki mikroorganizmalar yok oluyorsa numunenin biyostatik, numunelerin hem altında hem de çevresindeki mikroorganizmalar yok oluyorsa biyosidal etkinliğe sahip olduğu kabul edilmektedir.

PP matrisli numunelerin yapılan testler sonucunda her hangi bir antimikrobiyal etkinlik göstermedikleri saptanmıştır. Bu durumun PP matrislerin hidrofobik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmüş ve PP matrisli numunelere kimyasal bitim işlemi ve soğuk plazma işlemleri ile hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Uygulanan bu işlemler sonrası hidrofilik özellik kazanan numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri tekrar test edilmiştir. Tekrar edilen bu antimikrobiyal testler kimyasal apre ve plazma işleminden sonra PP matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlik sergilediğini göstermiştir.

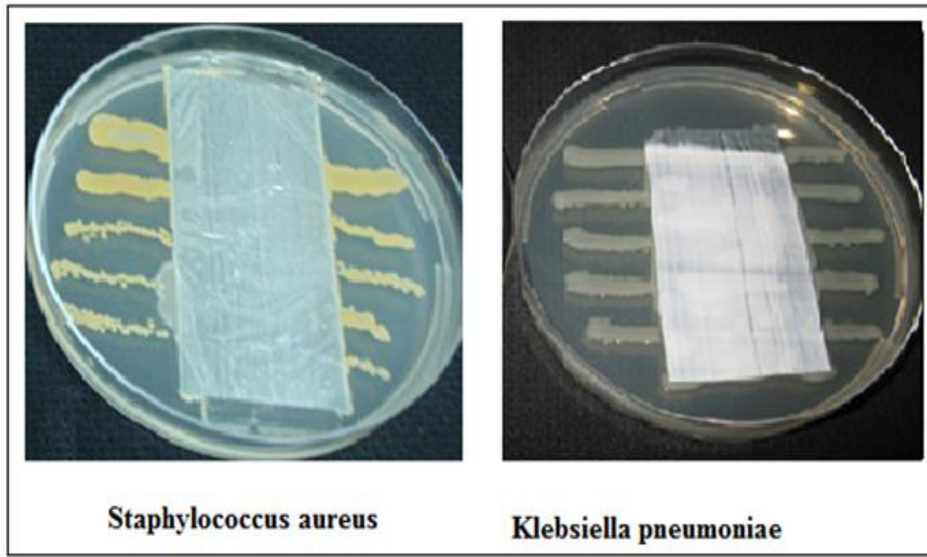
Bu iki yöntemden kimyasal apre ile hidrofilité kazandırılmış PP nanokompozit/kompozit numuneler plazma ile olanlara göre daha yüksek antimikrobiyal etkinlik sergilemiştir. Bu sebeple AATCC 147 standardına göre yapılan testlerde kimyasal apre işlemi görmüş PP numuneler değerlendirilmiştir.

Ag içeren PP nanokompozit filmlerin apre işlemi gördükten sonra *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella pneumoniae*' ya karşı antimikrobiyal etkinlik Şekil 5. 64'de görülmektedir. Şekildeki önleme bölgesi incelendiğinde numunenin biyosidal etkinliğe sahip olduğu söylenebilir.

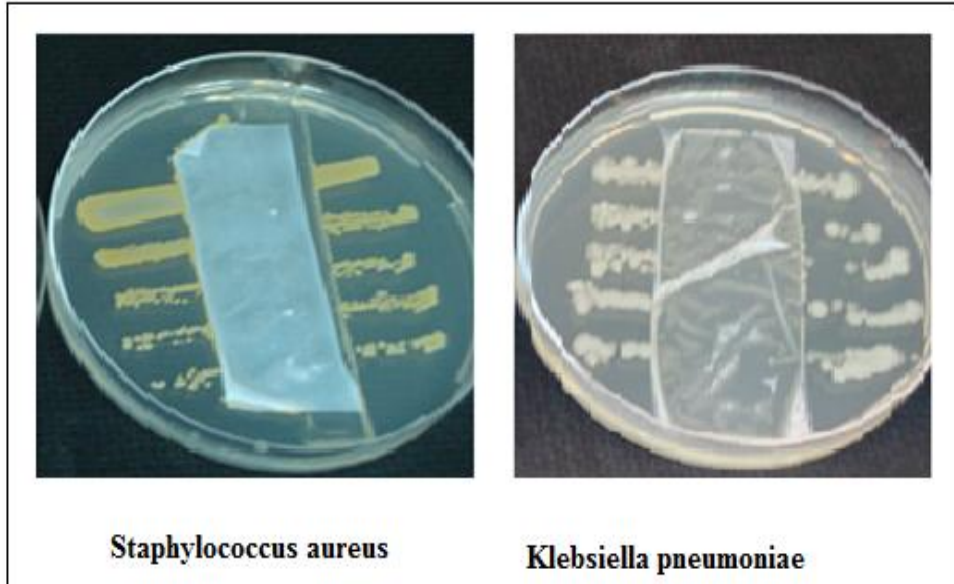


Şekil 5.64: % 5 Ag nanotanecik içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları.

TiO₂ ve ZnO içeren PP nanokompozit filmlerin antimikrobiyal etkinlikleri incelendiğinde TiO₂ nanotanecik içeren numunelerin sadece mikroorganizmalara temas ettikleri bölgelerde biyostatik etkinlik gösterdikleri belirlenirken, ZnO nanotanecik içeren numunelerin ise temas ettiği bölgelerdeki mikroorganizmaları yok etmekle kalmadıkları aynı zamanda önleme bölgesi oluşturdıkları için biyosidal etkinlik gösterdikleri saptanmıştır (Şekil 5.65 ve Şekil 5.66).



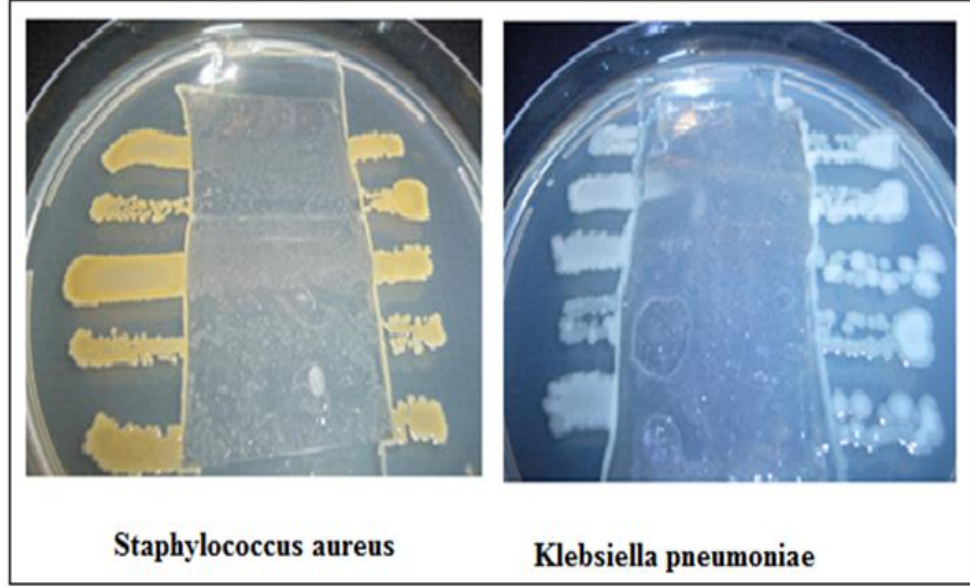
Şekil 5.65: % 5 TiO₂ nanotanecek içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları.



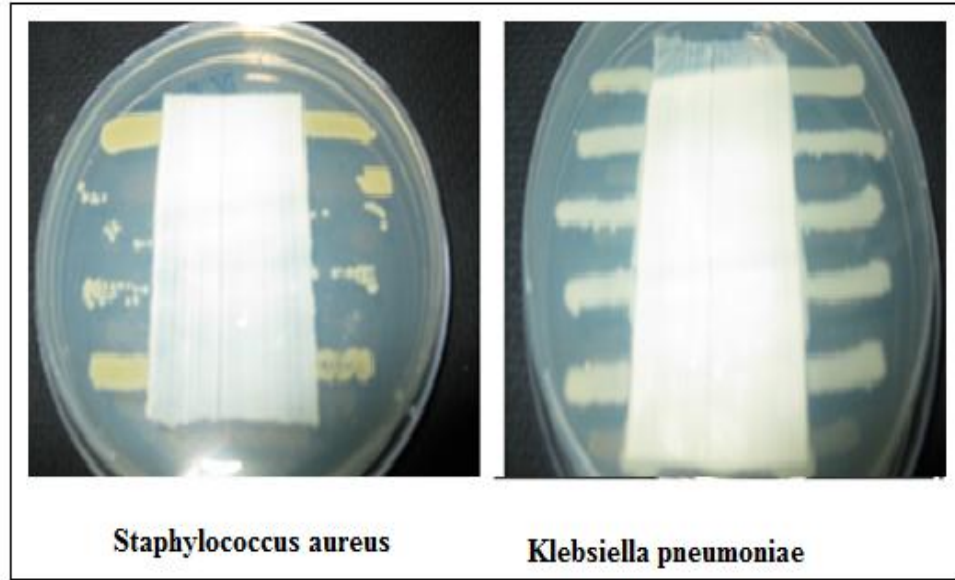
Şekil 5.66: % 5 ZnO nanotanecek içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları.

Ag nanotanecek içeren PLA filmlerin temas ettikleri bölgelerde her iki bakteri türünü de yok ettikleri belirlenmiştir (Şekil 5.67). Bu göstermiştir ki, PLA/Ag nanokompozit filmler her iki bakteri türü içinde biyostatik etkinliğe sahiptir. Bu durum filmlerin yüzeylerinde bulunan Ag nanotaneceklerin temas ettikleri mikroorganizmaların hücre zarının bütünlüğünü bozarak bakterileri inhibe etmeleri ile açıklanabilir.

TiO₂ içeren PLA nanokompozit filmler *Klebsiella pneumoniae*' ya (gram negatif) karşı sadece biyostatik etkinlik gösterirken, *Staphylococcus aureus*'a (gram pozitif) bakteriyosidal etkinlikte göstermektedir (Şekil 5.68).



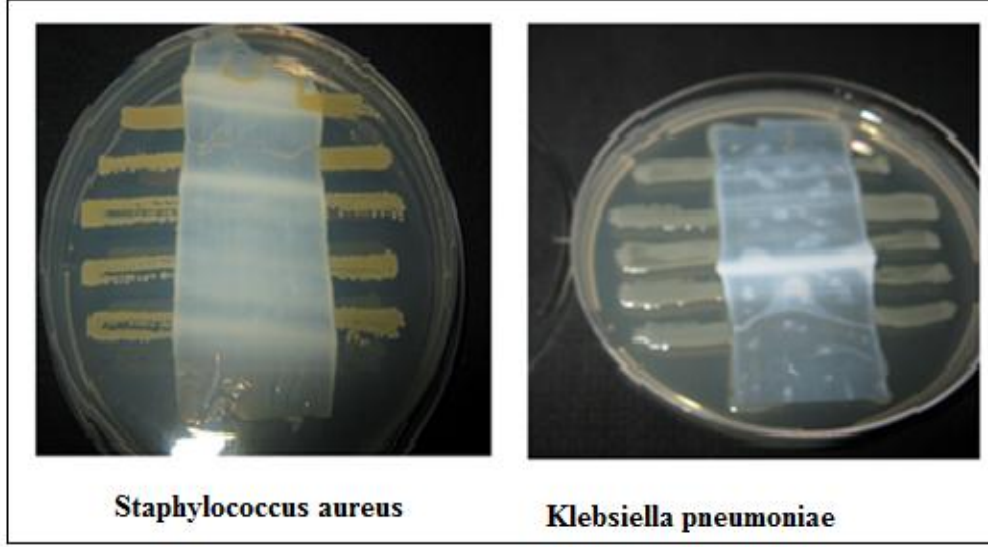
Şekil 5.67: % 5 Ag nanotanecek içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.



Şekil 5.68: % 5 TiO₂ nanotanecek içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.

ZnO içeren PLA nanokompozit filmler paralel çubuk yöntemine göre bakteri ekimi yapılmış agarlara yerleştirilerek filmlerin oluşturdukları önleme zonları gözlemlenmiştir. Şekil 5.69’da görüldüğü gibi PLA/ZnO nanokompozit filmler agara temas ettikleri bölgelerde bakteri popülasyonunu yok ederek biyostatik etki gösterdikleri belirlenmiştir.

Filmler her iki bakteri türüne karşı biyostatik etkinliğe sahiptir. Filmlerin yüzeyindeki ZnO nanotanecekler mikroorganizmalara temas ettiklerinde onların hücre zarlarını aşındırarak hücre zarlarının bütünlüğünü bozup mikroorganizmaları etkisiz hale getirmektedirler.



Şekil 5.69: % 5 ZnO nanotanecik içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.

5.5.2 ASTM E 2149 standardına göre antimikrobiyal etkinlik sonuçları

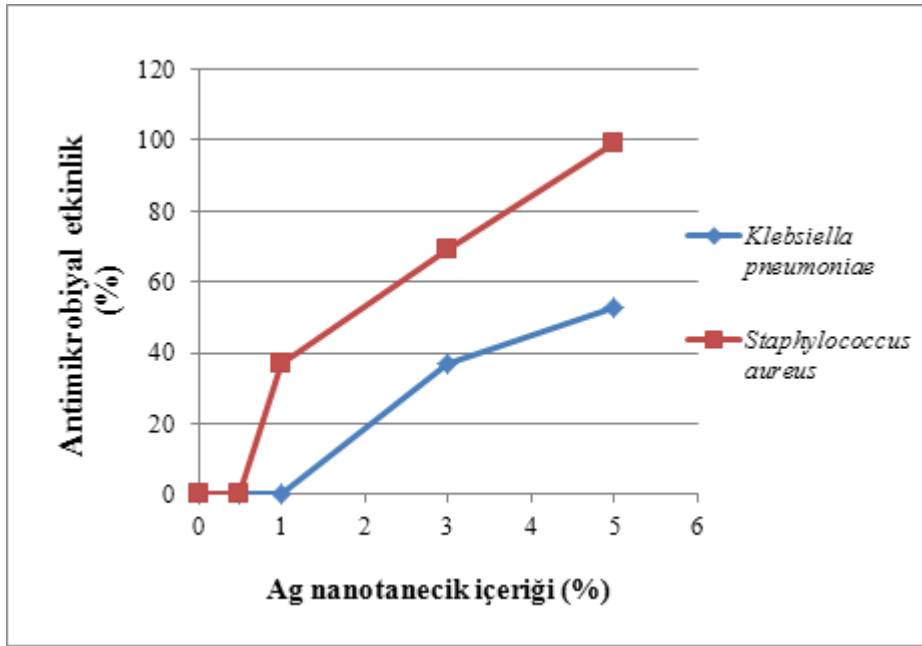
Numunelerin *Klebsiella pneumoniae* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antimikrobiyal etkinliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için nicel testlere ihtiyaç duyulmuştur. Üretilen malzemelerin antimikrobiyal etkinliklerinin nicel olarak değerlendirilmesi için ASTM E 2149-2001 standardı kullanılmıştır. Bu metotta numuneler küçük parçalara kesilerek mikroorganizma içeren çözeltilerde belli sürelerde mikroorganizmalarla temas etmeleri sağlanmaktadır. Belli temas sürelerinden sonra mikroorganizmaların sayılarındaki azalma hesaplanarak antimikrobiyal etkinlik yüzdeleri belirlenmektedir. Kitosan, TiO_2 , ZnO ve Ag tanecik katkılı PP, PLA ve PA 6 polimerlerinin antimikrobiyal etkinliği karşılaştırıldığında nem alımı en yüksek olan PA6 polimer matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinliğinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. TiO_2 ve kitosan tanecik içeren numunelerin tümünün ASTM E 2149-01 standardına göre yapılan antimikrobiyal testlerinde etkinlikleri % 0 bulunmuştur. Bu durum kitosan taneciklerin numunelerin yüzeyinde yeterli miktarlarda bulunmaması ve gerekli salımı yapamamasına bağlanmaktadır. TiO_2 nanotanecik içeren numunelerde ise yeterli miktarlarda nanotanecik salım yapmasına rağmen, mikroorganizmalara ulaşan tanecik miktarı istenen düzeyde olamamaktadır. TiO_2 nanotanecikler mikroorganizmalara yeteri kadar nüfus edememektedir. PP matrisli numunelere uygulanan testler sonucunda ise tüm PP matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinliklerinin % 0 olduğu bulunmuştur.

Bu durum numunelerin antimikrobiyal testlerden önce hidrofilikleştirilmesi gerektiğini göstermiştir. Numuneler hidrofilikleştirildikten sonra antimikrobiyal testleri tekrarlanmış ve Çizelge 5.20’de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı üzere apre işlemi görmüş numuneler daha yüksek antimikrobiyal etkinlik sergilemiştir.

Çizelge 5.20: PP matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlik sonuçları.

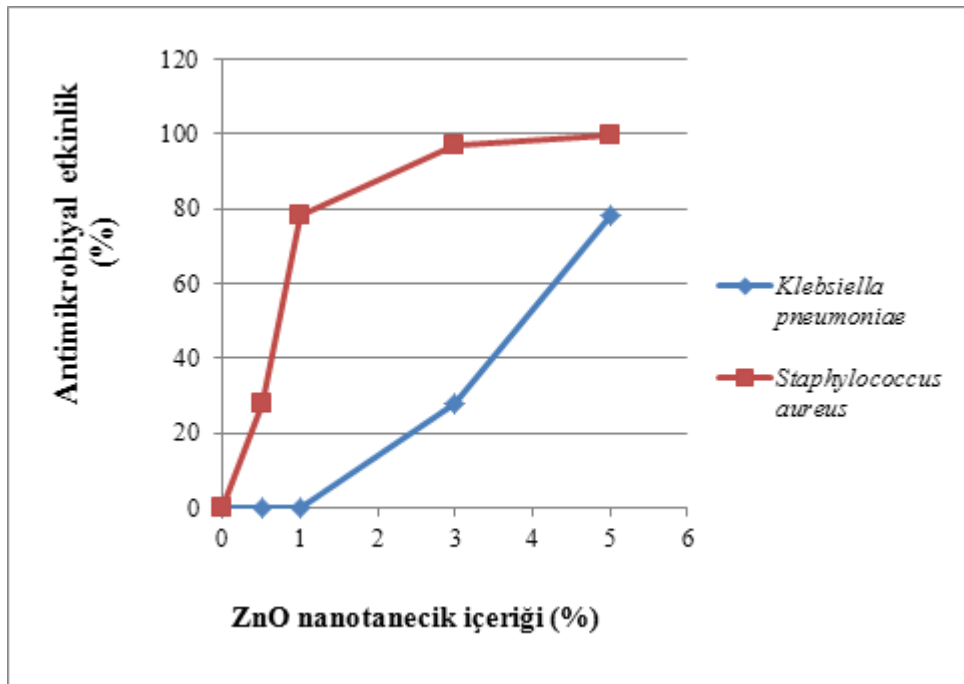
Numune	Antimikrobiyal Etkinlik (<i>Klebsiella pneumoniae</i>) (%)	Antimikrobiyal Etkinlik (<i>Staphylococcus aureus</i>) (%)	Bitim
M1D1K0	0	0	Apre
M1D1K1	0	0	Apre
M1D1K2	0	37	Apre
M1D1K3	37	69	Apre
M1D1K4	53	99	Apre
M1D3K0	0	0	Apre
M1D3K1	0	28	Apre
M1D3K2	0	78	Apre
M1D3K3	28	97	Apre
M1D3K4	78	99	Apre
M1D1K0	0	0	Plazma
M1D1K1	0	0	Plazma
M1D1K2	0	55	Plazma
M1D1K3	22	67	Plazma
M1D1K4	44	96	Plazma
M1D3K0	0	0	Plazma
M1D3K1	0	28	Plazma
M1D3K2	0	78	Plazma
M1D3K3	0	97	Plazma
M1D3K4	28	99	Plazma

Ag nanotanecik eklenen PP matrisli numunelerin *Staphylococcus aureus*’a yani Gram pozitif bakterilere karşı daha yüksek antimikrobiyal etkinliğe sebep olduğu belirlenmiştir. Bu durum Ag nanotaneciklerin hücre zarları daha ince olan gram pozitif bakterilere daha kolay nüfus ederek protein ve DNA sentezini durmasına bağlanmaktadır. Ag nanotanecikler % 1 kadar küçük konsantrasyonlarında bile *Staphylococcus aureus* karşı antimikrobiyal etkinlik gösterirken, *Klebsiella pneumoniae*’ya karşı ancak % 3 ve üzerindeki konsantrasyonlarda etkinlik göstermiştir (Şekil 5.70).



Şekil 5.70: Bitim işlemi görmüş PP/Ag numunelerin antimikrobiyal etkinliği.

ZnO nanotanicik katkı PP matrisli numunelerin Şekil 5.71’de görülen grafikleri incelendiğinde Gram pozitif bakterilere karşı daha güçlü antimikrobiyal etkinliğe sahip oldukları görülmektedir. Bu durum nanotaniciklerin Gram pozitif bakterilerin hücre zarlarına daha kolay nüfus etmesinden kaynaklanmaktadır. ZnO nanotaniciklerin Gram pozitif bakterilerin hücre zarlarına temas edip zarların bütünlüğünü bozmaları ya da hücre içine nüfuz etmeleri daha hızlı olmaktadır.



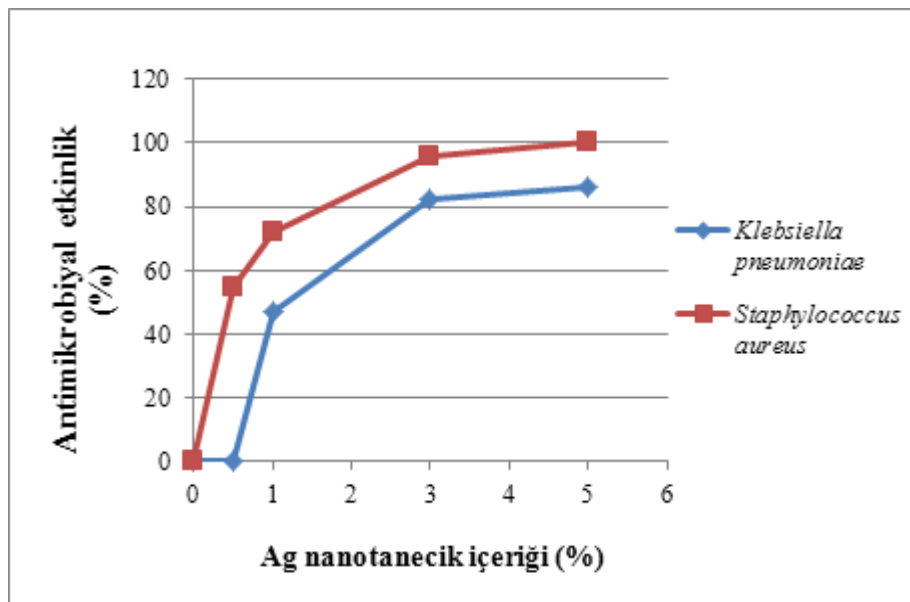
Şekil 5.71: Bitim işlemi görmüş PP/ZnO numunelerin antimikrobiyal etkinliği.

PLA matrisli numunelerin *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella pneumoniae* 'ya karşı antimikrobiyal etkinlikleri Çizelge 5.21'de görülmektedir.

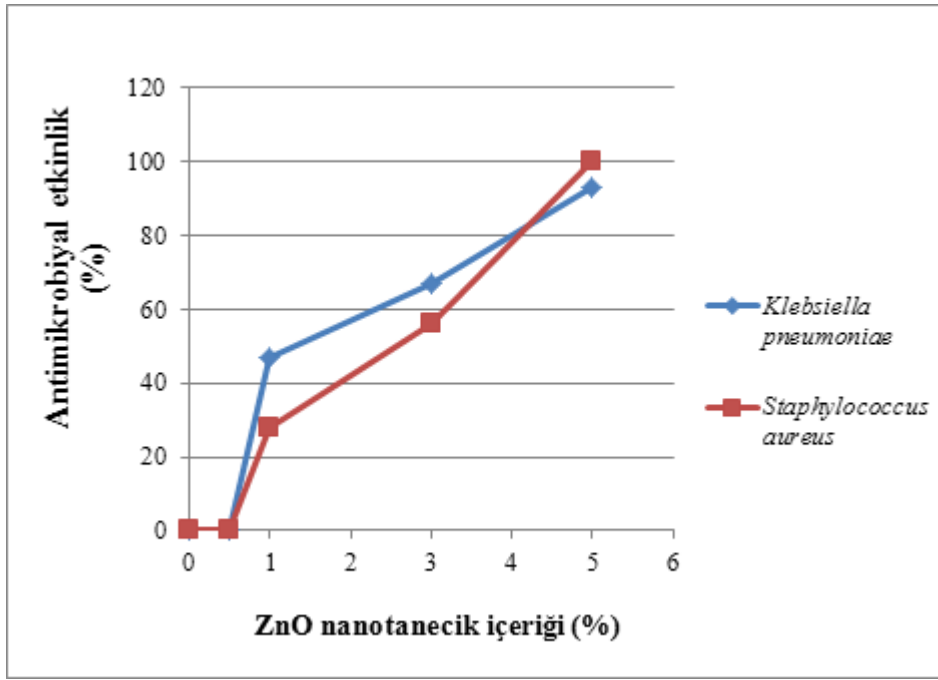
Çizelge 5.21: PLA matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlik sonuçları.

Numune	Antimikrobiyal Etkinlik (<i>Klebsiella pneumoniae</i>) (%)	Antimikrobiyal Etkinlik (<i>Staphylococcus aureus</i>) (%)
M2D1K0	0	0
M2D1K1	0	55
M2D1K2	0	72
M2D1K3	82	96
M2D1K4	86	99,9
M2D3K0	0	0
M2D3K1	0	0
M2D3K2	47	28
M2D3K3	67	56
M2D3K4	93	99,9

Ag içeren PLA nanokompozitler her iki bakteri türüne karşı antimikrobiyal etkinliğe sahiptir. Ancak Ag nanotanecikler Gram pozitif bakterilere daha kolay nüfuz edebildikleri için bu bakterilere karşı daha yüksek antimikrobiyal etkinlik göstermektedirler (Şekil 5.72). ZnO içeren PLA nanokompozitler Şekil 5.73'de de görüldüğü üzere hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilere karşı antimikrobiyal etkinliği sahiptir.



Şekil 5.72: PLA/Ag nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği.



Şekil 5.73: PLA/ZnO nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği.

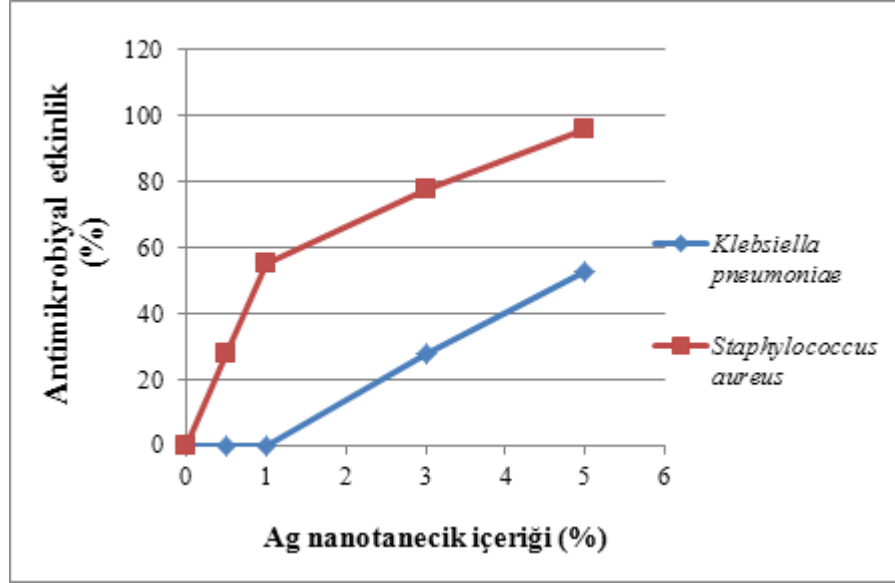
PA6 matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri Çizelge 5.22’de gösterilmiştir. PA6 matrisli numunelerin diğer numunelerden daha yüksek antimikrobiyal etkinliğe sahiptir. Bu durum PA6 matrisli numunelerin su alımlarının ve dolayısıyla tanecik salınımlarının daha yüksek miktarlarda olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.22 : PA6 matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlik sonuçları.

Numune	Antimikrobiyal Etkinlik (<i>Klebsiella pneumoniae</i>) (%)	Antimikrobiyal Etkinlik (<i>Staphylococcus aureus</i>) (%)
M3D1K0	0	0
M3D1K1	0	28
M3D1K2	0	55
M3D1K3	28	78
M3D1K4	53	96
M3D3K0	0	0
M3D3K1	55	0
M3D3K2	67	95
M3D3K3	94	98
M3D3K4	99,9	99

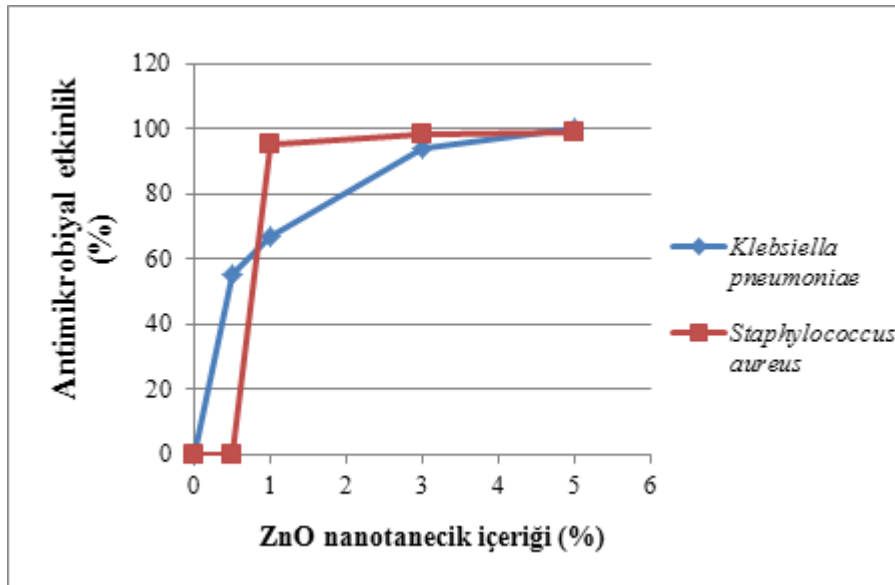
Ag içeren PA6 matrisli nanokompozitler hem Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*) hem de Gram negatif (*Klebsiella pneumoniae*) bakterilere karşı antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğu saptanmıştır.

PA6/Ag nanokompozitlerin zar yapısı daha az katmanlı lan Gram pozitif bakterilere karşı daha yüksek antimikrobiyal etkinlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.74). Ag içeren numunelerin antimikrobiyal etkinliği numunelerden salınan Ag^+ iyonlarından kaynaklanmaktadır. Ag^+ iyonları hücre zarından geçip bakteri hücresinin içine girerek enzim ya da nükleik asit sentezini durdurarak bakterileri etkisiz hale getirmektedir [166].



Şekil 5.74: PA6/Ag nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği.

ZnO içeren PA6 nanokompozitlerin ise hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilere karşı kuvvetli antimikrobiyal etkinlik gösterdikleri Şekil 5.75’de görülmektedir.



Şekil 5.75: PA6/ZnO nanokompozitlerin antimikrobiyal etkinliği.

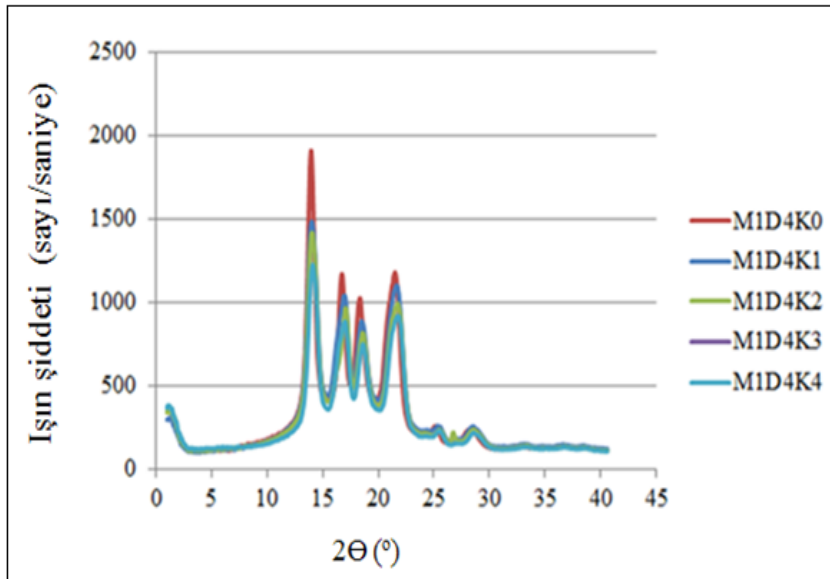
% 1 oranında ZnO nanotanecek içeren PA6 numunelerin bile oldukça yüksek antimikrobiyal etkinlik sağladıkları tespit edilmiştir. ZnO nanotanecekler fotokatalitik özellikleri sayesinde ortamdaki su ve oksijeni kullanarak aktif oksijen hidrojen ve peroksit üreterek bakterilerin yapsında bulunan organik bileşikler oksitleyerek bakterileri etkisiz hale getirmektedir [167].

5.6 Kitosan Katkılı Numunelerin Test Sonuçları

Kitosan katkılı numunelerin yapısal, ısı ve mekanik özellikleri diğer nanokompozit yapıları numunelerden ayrı olarak incelenmiştir.

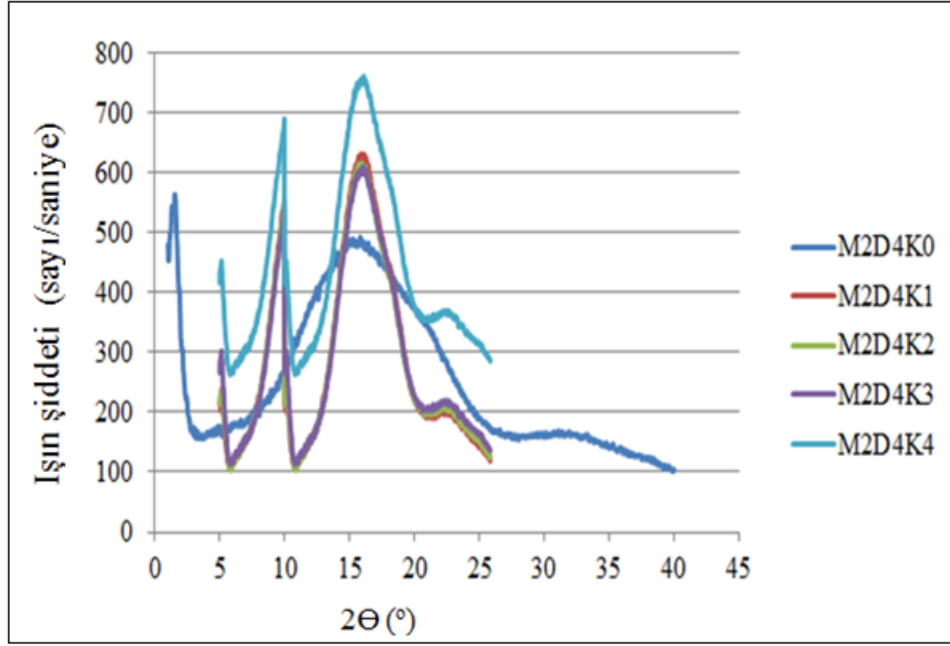
XRD Sonuçları

PP matrisli liflere eklenen kitosan taneciklerin liflerin yarı kristalin özelliklerini ve α -kristalin yapılarını değiştirmedir Şekil 5.76’de görülmektedir. Amorf yapıdaki PLA liflere eklenen kitosan tanecikler liflerin amorf özelliğini değiştirmemiştir (Şekil 5.77). Ancak PLA liflerin amorf yapılarından dolayı kitosan taneciklerin $2\theta = 8,50^\circ$ [168] noktasında oluşturdukları yansıma pikleri saptanmıştır.

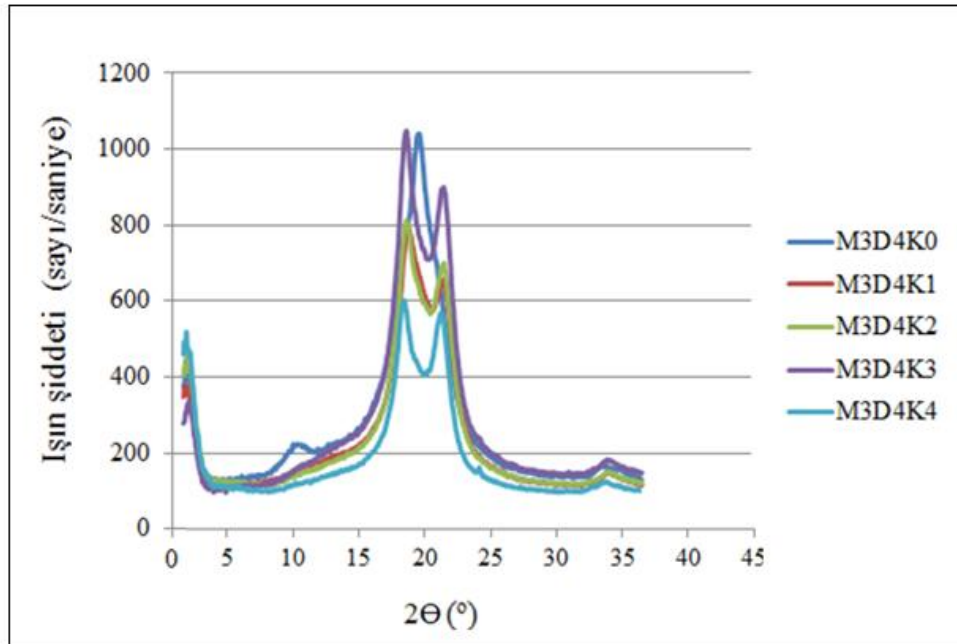


Şekil 5.76: PP ve PP/kitosan liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

Kitosan taneciklerin PA 6 matrisli liflere eklenmesi ile liflerin XRD grafiklerinde yeni bir yansıma piki oluşmasına rağmen, liflerin yarı kristalin yapıları ve α -kristalin baskın kristalin yapılarında bir değişiklik olmadığı saptanmıştır (Şekil 5.78). PA6 matrislerin kristalin yapılarından dolayı kitosan taneciklerin sebep olduğu yansımalar gözlemlenememiştir.



Şekil 5.77: PLA ve PLA/ kitosan liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.



Şekil 5.78: PA6 ve PA6/kitosan liflerin $2\theta = 0^\circ - 45^\circ$ aralığındaki XRD grafikleri.

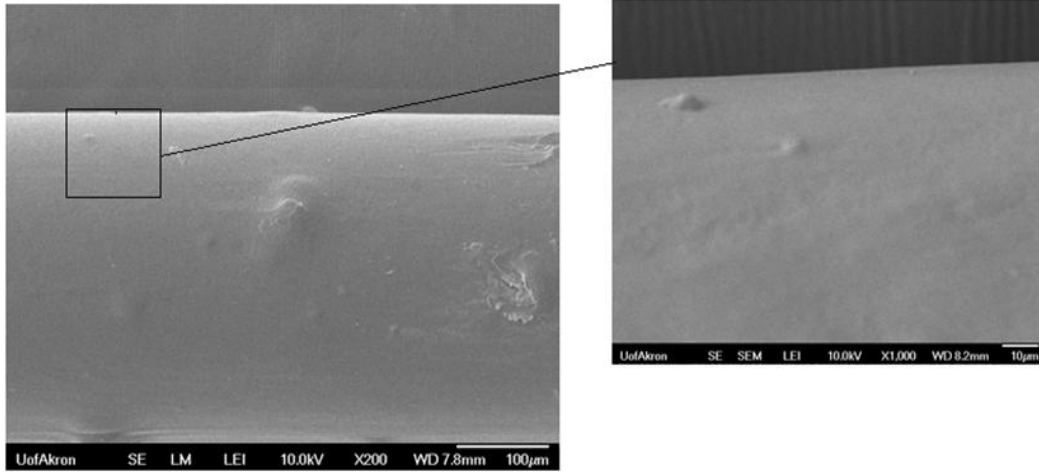
Film formundaki numunelerin XRD grafikleri incelendiğinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. PP matrisli filmlere eklenen kitosan taneciklerin filmlerin kristalin yapılarında herhangi bir değişime sebep olmamıştır. PLA matrisli filmlerde ise amorf yapıda oldukları için XRD grafiklerinde matristen kaynaklanan belirgin bir pik saptanmamıştır. Ancak kitosan taneciklerin yansıma pikleri sadece PLA matrisli filmlerde de saptanabilmiştir.

FT-IR analiz sonuçları

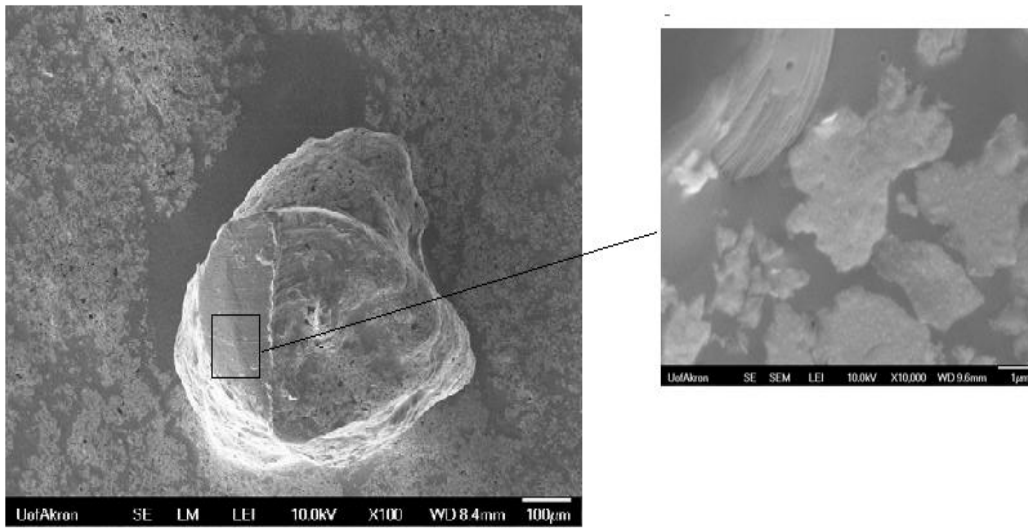
FT-IR analizleri sonucu polimer matrisler ile bu matrislere eklenen kitosan tanecikler arasında herhangi bir bağ yapısının oluşmadığı da tespit edilmiştir. Polimer matrislere eklenen kitosan tanecikler için sadece yapısındaki O-H bağlarının eğilmesi sonucu 1458 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik belirgin olarak görülebilmektedir [169].

SEM analiz sonuçları

Kitosan içeren PP kompozit liflerin kesit ve yüzey mikrografları Şekil 5.79 ve Şekil 5.80'de görülmektedir. Bu mikrograflar incelendiğinde kitosan tanecikler boyutlarının büyüklüğünden dolayı yapı içinde ve yüzeyinde belirgin şekilde görülmektedir.

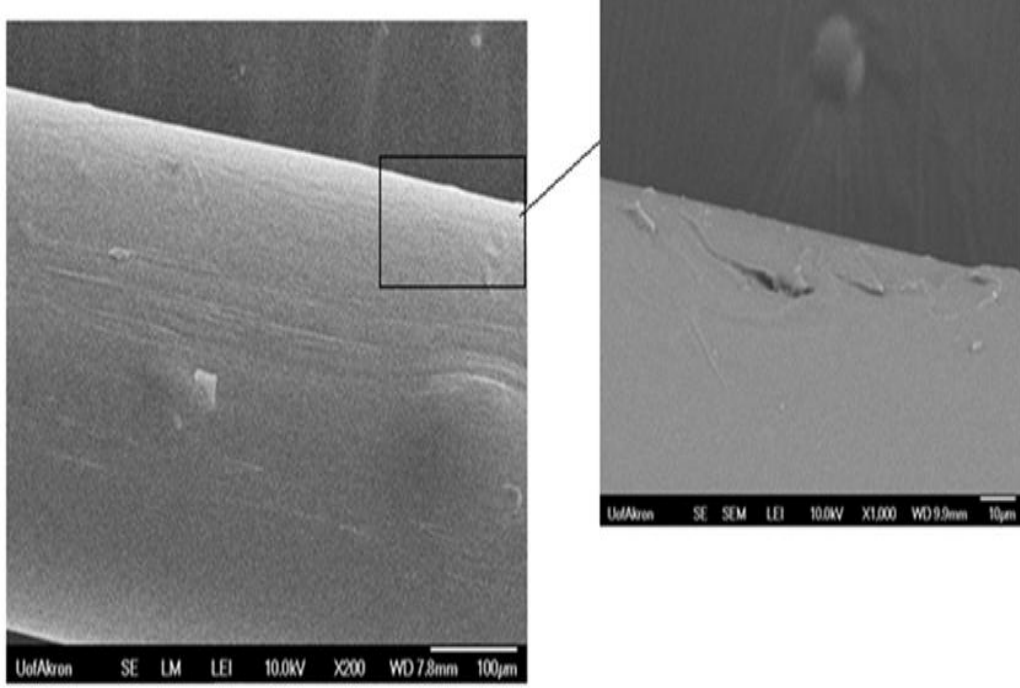


Şekil 5.79: PP/kitosan kompozit liflerin yüzey mikrografları.

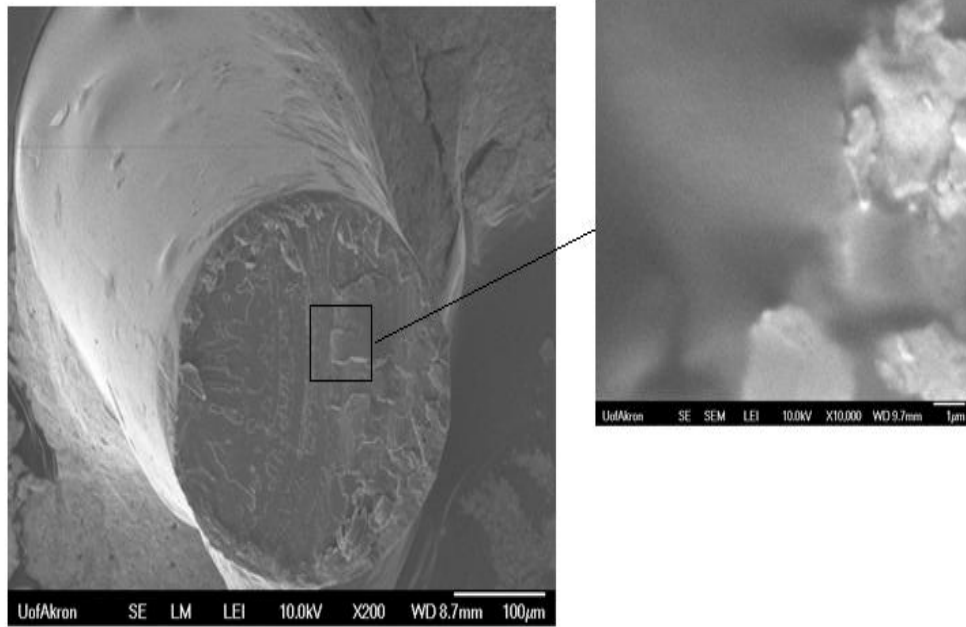


Şekil 5.80: PP/kitosan kompozit liflerin enine kesit mikrografları.

Kitosan katkılı PLA liflerde kitosan taneciklerin matris içinde homojen olarak dağılmadığı liflerin yüzeyinde ve enine kesitinde belli noktalarda yoğunlaştığı mikrograf incelemelerinde saptanmıştır (Şekil 5.81 ve Şekil 5.82).

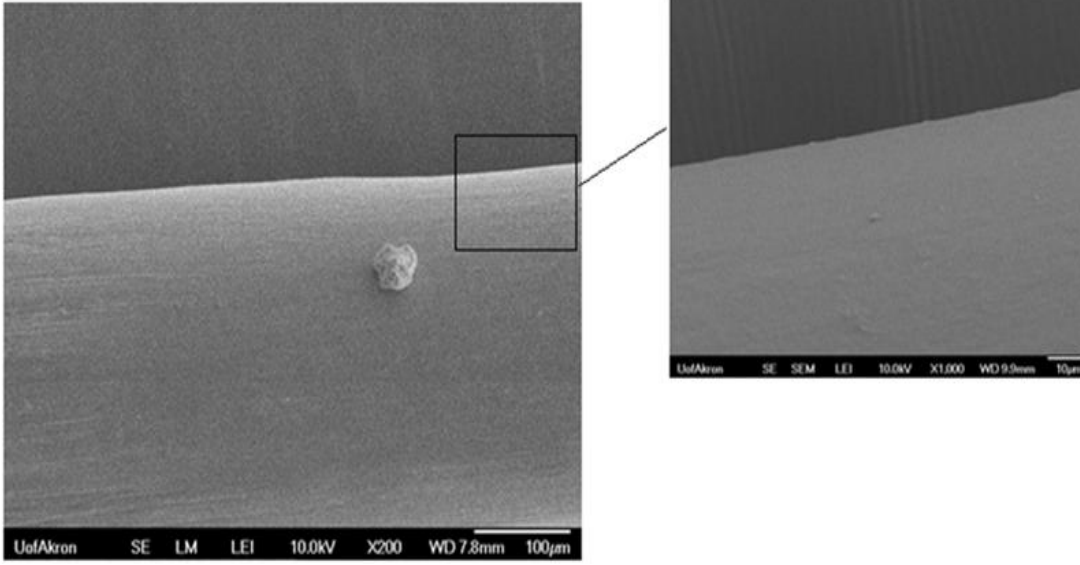


Şekil 5.81: PLA/kitosan nanokompozit liflerin yüzey mikrografları.

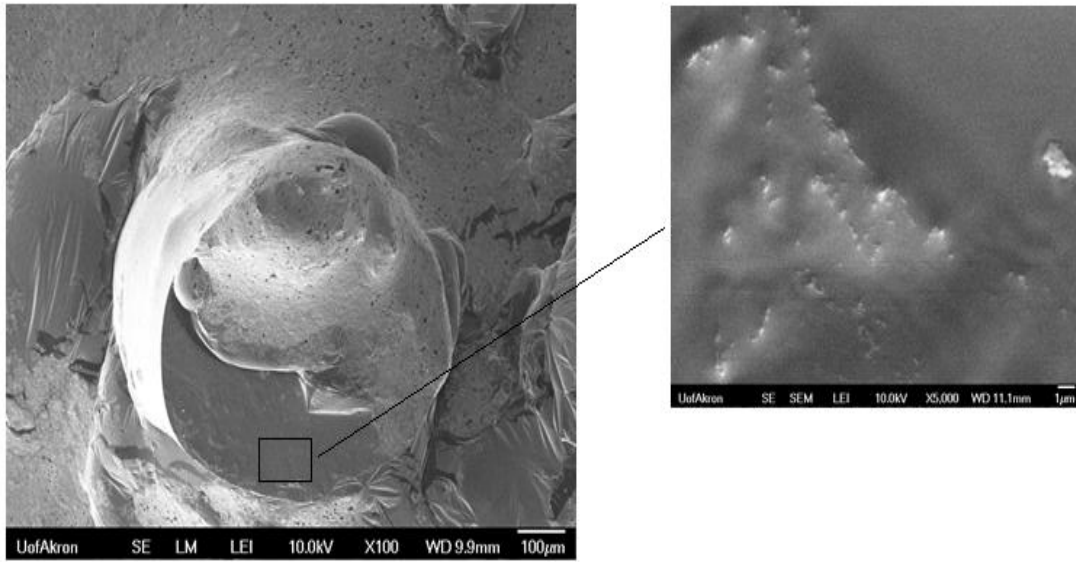


Şekil 5.82: PLA/kitosan nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

Kitosan katkılı PA6 kompozit lifler incelendiğinde kitosanın yapı içinde ve yüzeyinde belli noktalarda yoğunlaştığı ve bu durumun tanecik büyüklüğünden kaynaklandığı belirlenmiştir (Şekil 5.83 ve Şekil 5.84).



Şekil 5.83: PA6/kitosan kompozit liflerin yüzey mikrografları.



Şekil 5.84: PA6/kitosan nanokompozit liflerin enine kesit mikrografları.

Kitosan içeren filmlerde de liflere benzer görüntüler elde edilmiştir. Filmlere eklenen kitosan tanecikler topaklanmalar oluşturarak filmlerin belli bölgelerinde toplanmışlardır.

TGA Sonuçları

Kitosan taneciklerin yanma sıcaklıkları 700 °C'nin altında olduğu. 270-337 °C arasında olduğu için TGA testleri ile tanecik yüzdesi hesaplanamamıştır. Ancak kitosanın numunelerin bozunma sıcaklıklarına etkisi belirlenebilmiştir (Çizelge 5.23).

PP liflere eklenen kitosan tanecikler, % 3 ve altındaki konsantrasyonlarda PP matrislerin ısı kararlılığını artırırken, % 3'ün üzerindeki konsantrasyonlarda yapıda topaklanmalar oluşturarak matris-tanecik ara yüzeylerini azaltıp, liflerin bozunma sıcaklıklarının düşmesine sebep olmuşlardır.

Çizelge 5.23: Kitosan katkılı numunelerin TGA sonuçları.

Numune	Td _{0,5} (°C)	Td _{0,05} (°C)
M1D4K0	436,58	363,56
M1D4K1	447,15	370,28
M1D4K2	450,65	372,73
M1D4K3	456,89	365,18
M1D4K4	430,88	350,98
M2D4K0	366,13	332,02
M2D4K1	370,50	336,30
M2D4K2	365,07	333,42
M2D4K3	365,60	331,29
M2D4K4	361,78	330,56
M3D4K1	459,09	377,89
M3D4K2	459,19	385,84
M3D4K3	462,62	391,81
M3D4K4	460,21	396,31
M1D4K0(F)	363,56	436,58
M1D4K1(F)	406,61	467,65
M1D4K2(F)	410,38	468,68
M1D4K3(F)	411,21	469,60
M1D4K4(F)	409,31	470,08
M2D4K0(F)	366,13	332,02
M2D4K1(F)	374,19	339,66
M2D4K2(F)	372,00	331,94
M2D4K3(F)	368,60	327,67
M2D4K4(F)	362,48	320,49

PLA matrisli liflere eklenen kitosan tanecikler matris-tanecik ara yüzeylerini azaltarak liflerin bozunma sıcaklıklarını ve yapının ısı kararlılığını düşürdükleri saptanırken, PA6 matrisli liflere eklenen kitosan taneciklerin liflerin bozunma sıcaklıklarını arttırdıkları saptanmıştır.

Film formundaki numunelere eklenen kitosan tanecikler, tanecik-matris temas yüzeyleri arttırarak, gönderilen ısıнын matris ve tanecikler arasında paylaşılmasını sağlamış ve filmlerin bozunma sıcaklıklarını arttırmışlardır.

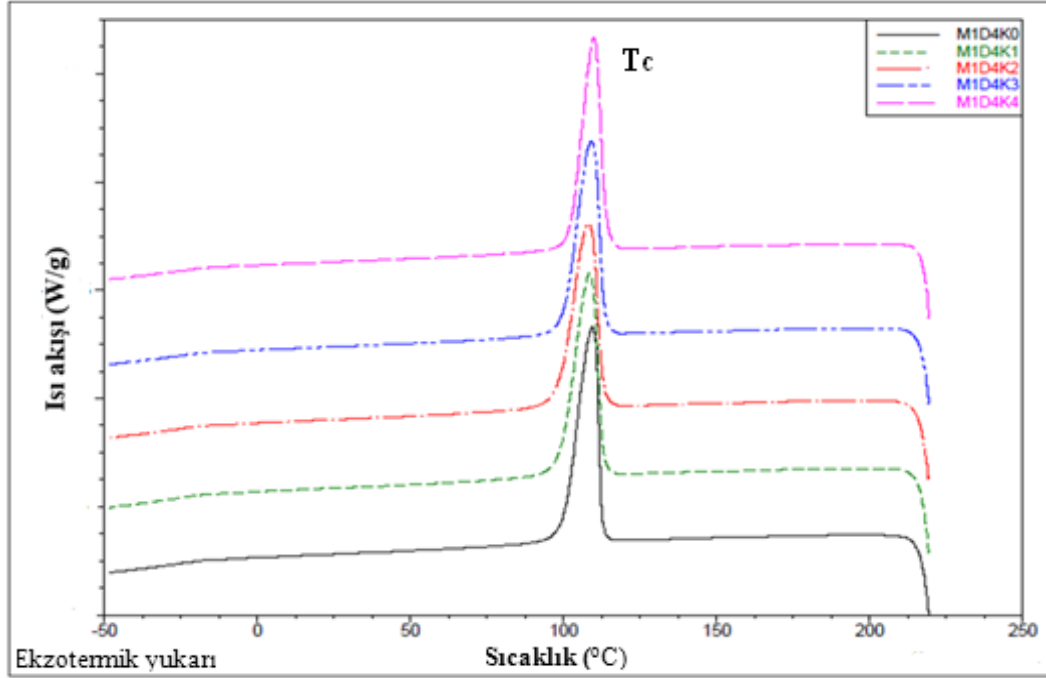
DSC Sonuçları

Kitosan katkılı numunelerin DSC testleri sonucunda elde edilen T_m , T_c , ΔH_m , ΔH_c ve χ değerlerinin Çizelge 5.24’de görülmektedir. Lif formudaki numunelere uygulanan DSC testleri 3 tekrarlı olarak yapıldığından sonuçlarda ortalama değer olarak verilmiş ve istatistiksel olarak değ PP/kitosan kompozit liflerin ısı özellikleri incelendiği tek anlamlı değişimin T_c sıcaklıklarında olduğu görülmüştür ($R^2=97$, $p<0,0001$). PP matrislere % 1 ve altındaki oranlarda katılan kitosan tanecikler matrisin T_c sıcaklığını düşürürken, % 3 ve üzerindeki konsantrasyonlarda katılan kitosan T_c sıcaklığını arttırdığı saptanmıştır (Şekil 5.85). erlendirilmiştir. Film formundaki numuneler sınırlı miktarda olduğu için filmlerin farklı bölgelerinden kesilen tek numune ile DSC testleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2417: Kitosan katkılı numunelerin ısı özellikleri.

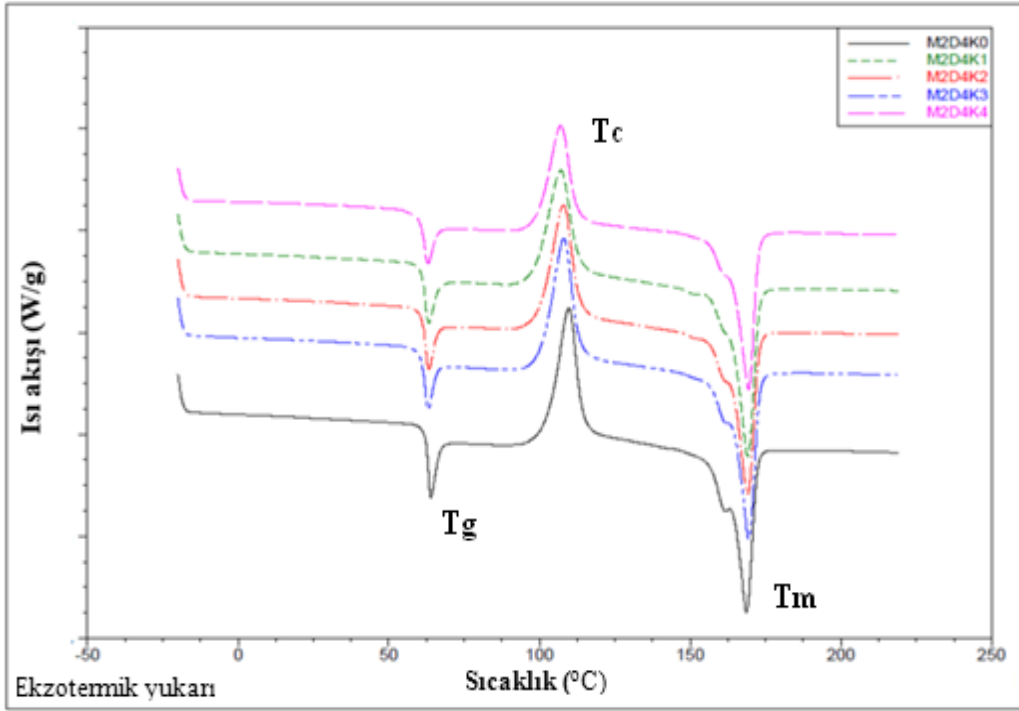
Numune	Camsı geçiş sıcaklığı T_g (°C)	Erime sıcaklığı T_m (°C)	Kristallenme sıcaklığı T_c (°C)	Erime entalpisi ΔH_m (J/g)	Kristallenme entalpisi ΔH_c (J/g)	Kristalin oranı χ (%)
M1D4K0	-	167,16	109,42	92,24	97,94	46,9
M1D4K1	-	167,95	108,28	91,45	98,42	40,69
M1D4K2	-	167,95	107,99	86,47	94,73	41,77
M1D4K3	-	166,9	109,32	83,79	93,53	40,53
M1D4K4	-	166,76	109,47	84,41	93,43	40,3
M1D4K0(F)	-	166,43	109,34	94,51	86,38	41,73
M1D4K1(F)	-	165,33	109,4	93,33	92,58	44,72
M1D4K2(F)	-	165,8	109,46	93,12	89,78	43,37
M1D4K3(F)	-	166,15	109,26	81,46	90,85	43,88
M1D4K4(F)	-	165,68	109,75	86,72	85,4	41,26
M2D4K0	60,92	167,96	107,85	45,3	29,46	17,02
M2D4K1	61,13	168,59	108,05	44,53	31,19	14,41
M2D4K2	61,43	168,66	108,98	44,43	32,04	13,33
M2D4K3	61,57	168,86	109,06	44,96	33,73	12,08
M2D4K4	61,42	169,12	107,94	42,65	31,83	11,59
M2D4K0(F)	62,98	168,26	106,53	28,88	42,11	14,22
M2D4K1(F)	62,79	169,12	109,25	34,44	34,44	13,38
M2D4K2(F)	62,42	169,39	107,86	32,49	32,49	12,07
M2D4K3(F)	62,32	168,78	109,41	36,47	36,47	11,6
M2D4K4(F)	62,48	169,34	108,29	32,5	32,5	12,28
M3D4K0	45,04	223,26	186,43	74,17	70,03	47,55
M3D4K1	45,12	223,07	186,64	75,65	68,18	48,48
M3D4K2	47,43	222,76	186,63	69,36	69,94	45,57
M3D4K3	46,34	223,04	186,3	69,6	69,52	44,61
M3D4K4	46,51	220,36	184,35	56,83	51,57	36,44

Bu durum kitosanın ancak belli bir konsantrasyondan sonra yapı içinde oluşturduğu boşluklar sayesinde ısı iletiminin yeniden hızlanması ve PP matrislerin normal kristallenme sıcaklıklarına dönmesi ile açıklanmaktadır. Farklı şekilde Salmah ve arkadaşları kitosanın PP matrislerin kristallenmesini destekleyen bir malzeme olduğu için PP'nin T_c sıcaklığını arttırdığını iddia etmişlerdir [170]. PP matrisli filmlerin DSC analizleri incelendiğinde filmlere eklenen kitosan taneciklerin matrisin ısı karakteri üzerinde belirgin bir değişikliğe sebep olmadığı gözlenmiştir.

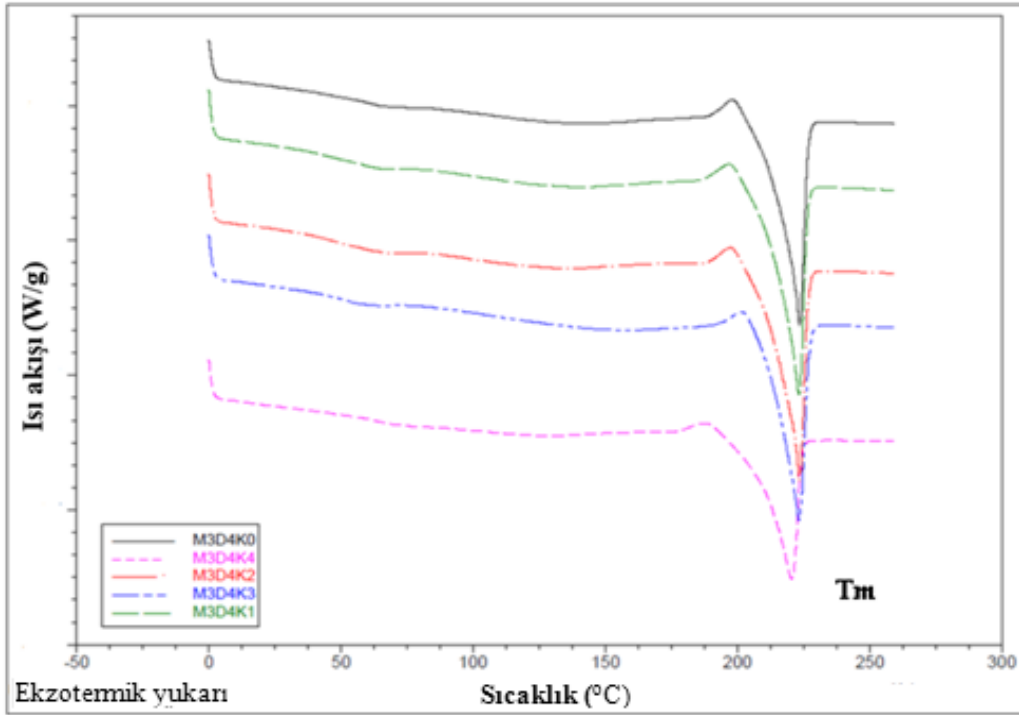


Şekil 5.85: PP ve PP/kitosan kompozit liflerin DSC grafikleri.

PLA/kitosan kompozit liflerin DSC grafikleri incelendiğinde kitosanın matrislerin yapı içinde topaklanan kitosan matrislerin bütünlüğünü bozarak, yapısında boşluklar oluşturduğu ve bu durumun numunelerin kristalin oranlarında ($p=0,0128$; $R^2=0,69$), anlamlı bir düşüşe sebep olduğu görülmüştür (Şekil 5.86). Kitosan katkılı PLA matrisli filmlerin DSC analizleri incelendiğinde filmlere eklenen kitosan taneciklerin matrisin ısı karakteri üzerinde belirgin bir değişikliğe sebep olmadığı gözlenmiştir. Kitosan tanecik katkılı PA6 kompozitlerin DSC grafikleri incelendiğinde PA6 matrislerin yapısına katılan kitosan taneciklerin, numunelerin erime ($p=0,0013$; $R^2=0,80$), kristallenme ($p<0,0001$; $R^2=0,96$) sıcaklıkları ile erime ($p=0,0086$; $R^2=0,71$) ve kristallenme ($p<0,0001$; $R^2=0,92$) entalpilerinde belirgin bir değişime sebep olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.87’de numunelerin erime davranışları görülmektedir.



Şekil 5.86: PLA ve PLA/kitosan kompozit liflerin DSC grafikleri.



Şekil 5.87: PA 6 ve PA6/kitosan nanokompozit liflerin DSC grafikleri.

PA6 matrislere eklenen kitosan taneciklerin PA6 zincirlerinin yapısını bozarak zincirler arasındaki mesafeleri artırıp kristalin oranlarını belirgin şekilde düşürdüğü ve buna bağlı olarak diğer ısı özellikleri de değiştirdiği şeklinde açıklanabilir ($p=0,0120$; $R^2=0,69$).

Mukavemet Sonuçları

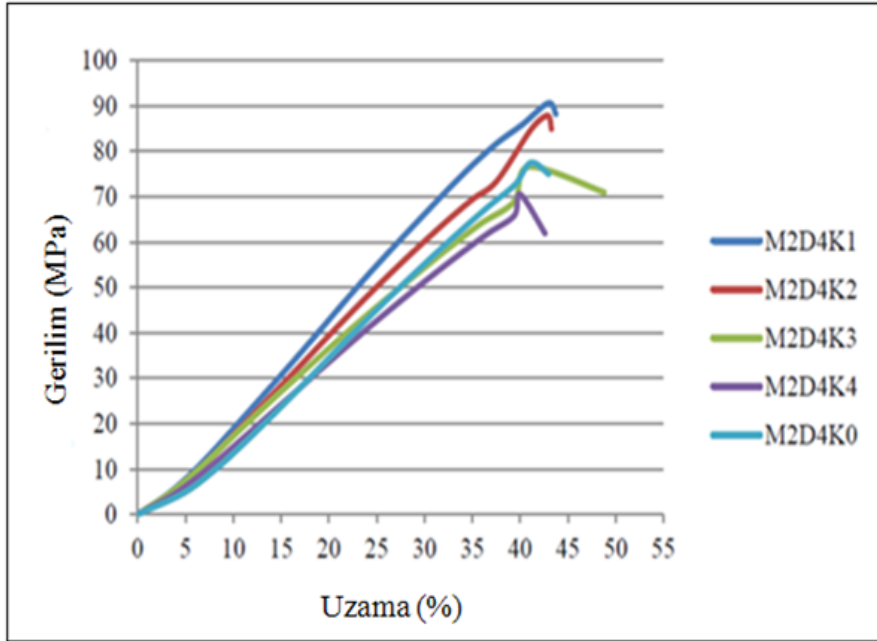
Kitosan katkılı lif ve filmlerin içerdikleri tanecik miktarına göre değişen mekanik özellikleri Çizelge 5.25’de gösterilmektedir. İstatistiksel analiz sonuçları EK B’de verilmiştir.

Çizelge 5.25: Kitosan katkılı numunelerin mekanik özellikleri.

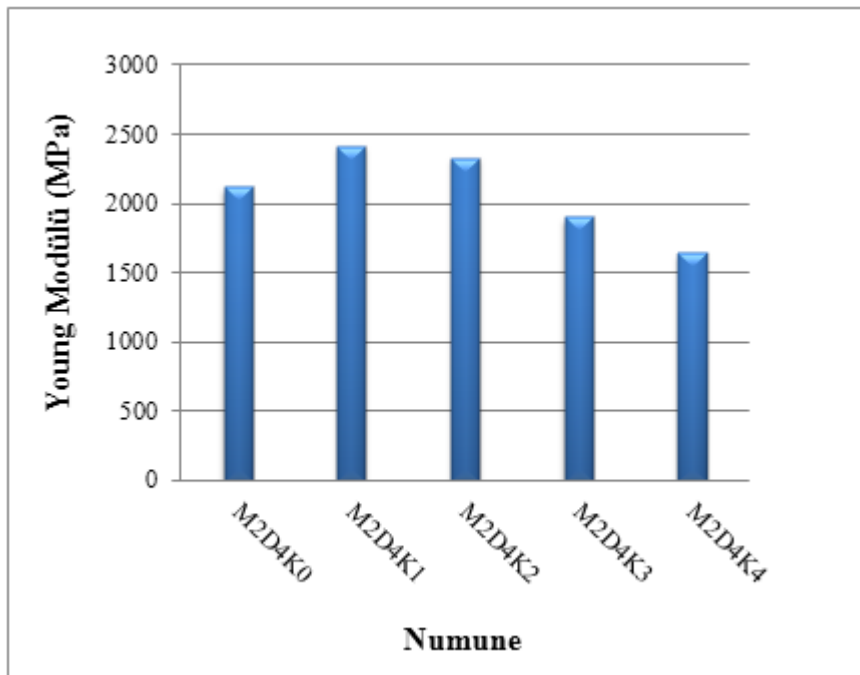
Numune	Kopma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Young Modülü (MPa)
M1D4K0	43,11	14,53	797,22
M1D4K1	43,86	14,73	1302,24
M1D4K2	30,48	17,68	1330,83
M1D4K3	22,37	16,75	620,37
M1D4K4	10,09	23,91	597,30
M1D4K0 (F)	28,64	8,68	1463,16
M1D4K1(F)	22,51	6,38	886,75
M1D4K2(F)	21,34	3,03	1248,23
M1D4K3(F)	16,24	2,45	824,84
M1D4K4(F)	9,74	6,37	359,42
M2D4K0	75,46	42,15	2117,08
M2D4K1	88,22	43,74	2413,04
M2D4K2	84,55	43,28	2328,95
M2D4K3	70,95	43,25	1906,65
M2D4K4	61,94	42,60	1645,59
M2D4K0 (F)	57,02	4,33	2634,60
M2D4K1(F)	19,77	3,47	946,29
M2D4K2(F)	22,08	4,02	830,44
M2D4K3(F)	14,66	3,30	712,11
M2D4K4(F)	17,13	5,05	740,53
M3D4K0	81,83	29,45	8324,84
M3D4K1	49,66	15,29	14733,88
M3D4K2	43,97	6,94	13218,28
M3D4K3	40,21	8,17	9318,76
M3D4K4	41,37	6,44	4251,34

Kitosan içeren PP kompozit liflerin Young modülleri ve kopma uzamalarında istatistiksel olarak anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Bu sebeple kitosan katkısının PP matrislerin Young modülleri ve kopma uzamaları üzerinde belirgin bir etkisi olduğu söylenemez. Bununla birlikte kitosan tanecikler, PP matrislerin kopma gerilimlerinde düşüşlere sebep olmuştur ($p=0,0002$, $R^2=0,72$). Bu durum kitosan taneciklerin tanecik boyutlarından dolayı PP matrisler ile yeterli temas yüzeylerini oluşturamamasından kaynaklanmaktadır.

PP matrisli filmlere eklenen kitosan taneciklerin (kopma gerilimi için $R^2=0,51$; $p=0,0052$, Young modülü için $R^2= 0,58$; $p<0,0001$ ve kopma uzaması için $R^2=0,56$; $p=0,0019$) filmlerin mekanik özelliklerinde belirgin düşüslere sebep olduğu belirlenmiştir. Kitosan tanecikler Şekil 5.88 ve Şekil 5.89’da görüldüğü PLA matrisli liflerin kopma gerilimlerinde ve Young modüllerinde belirgin değişimlere sebep olmuşlardır ($p<0,0001$ $R^2=0,86$; $p<0,0001$ $R^2=0,82$).



Şekil 5.88: PLA ve PLA/kitosan kompozit liflerin gerilim-uzama grafikleri.



Şekil 5.89: PLA ve PLA/kitosan kompozit liflerin Young modül değerleri.

PLA matrislere katılan % 1 ve altındaki konsantrasyonlardaki kitosan tanecikleri matrislerle temas yüzeylerini artırarak kopma gerilimleri ve Young modüllerini arttırırken, % 3 ve üzerindeki konsantrasyonlarda ise PLA matris içinde boşluklar oluşturarak kopma gerilimi ve Young modülünü düşürmüşlerdir. PLA matrisli filmlere eklenen kitosan tanecikler filmlerin Young modüllerini ($R^2=0,90$; $p<0,0001$) ve kopma gerilimlerini ($R^2=0,87$; $p<0,0001$) belirgin şekilde düşürdükleri saptanmıştır. Nanotaneciklere benzer şekilde kitosan taneciklerin PA6 matrisli numunelerin mekanik davranışlarında anlamlı düşüşlere sebep olduğu tespit edilmiştir ($p<0,0001$, $R^2=0,60$). PA6 matrislere % 5 kitosan eklendiğinde kopma gerilimi % 50 oranında düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum kitosan taneciklerin PA6 matrisin kristalin yapısını bozarak yapı içinde boşluklar oluşturmaya bağlanmıştır. PA6 matrislere eklenen kitosan tanecikler yapıyı oluşturan moleküllerin hareketliliğini düşürerek kopma uzamasını da azaltığı saptanmıştır ($p<0,0001$, $R^2=0,60$). PA6 matrislere eklenen kitosan tanecikler % 1 ve altındaki konsantrasyonlarda liflerin Young modülünde artışa sebep olsalar da, % 3 ve üzerindeki konsantrasyonlarda Young modülünde düşüşe sebep olmuşlardır ($p<0,0001$, $R^2=0,768$). Bu durum genel olarak PA6 matrislere eklenen kitosan miktarı arttıkça yapıdaki boşlukların artmasına bağlanmaktadır.

DMA Sonuçları

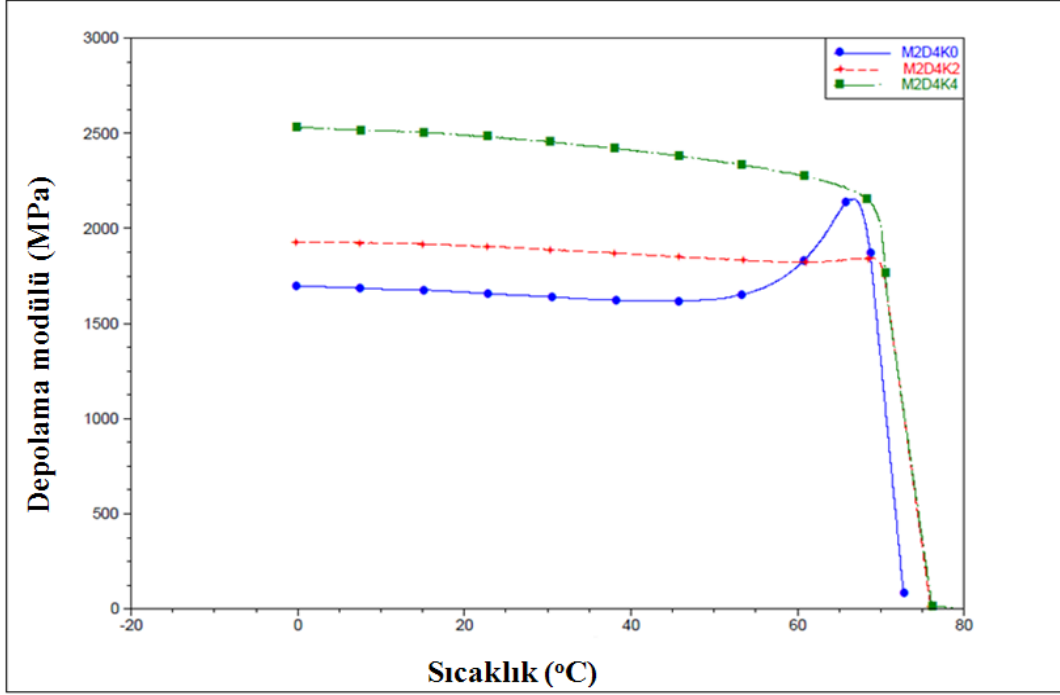
Kitosan katkılı PP matrisli numunelerin Camısı geçiş sıcaklıkları DMA testleri ile belirlenmiştir. DMA testleri sonucunda elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.26'da gösterilmiştir. Bu sonuçlar incelendikçe artan kitosan katkısı ile numunelerin camısı geçiş sıcaklıklarının % 75 oranında düştüğü saptanmıştır.

Çizelge 5.26: Kitosan katkılı PP matrisli numunelerin Tg sıcaklıkları.

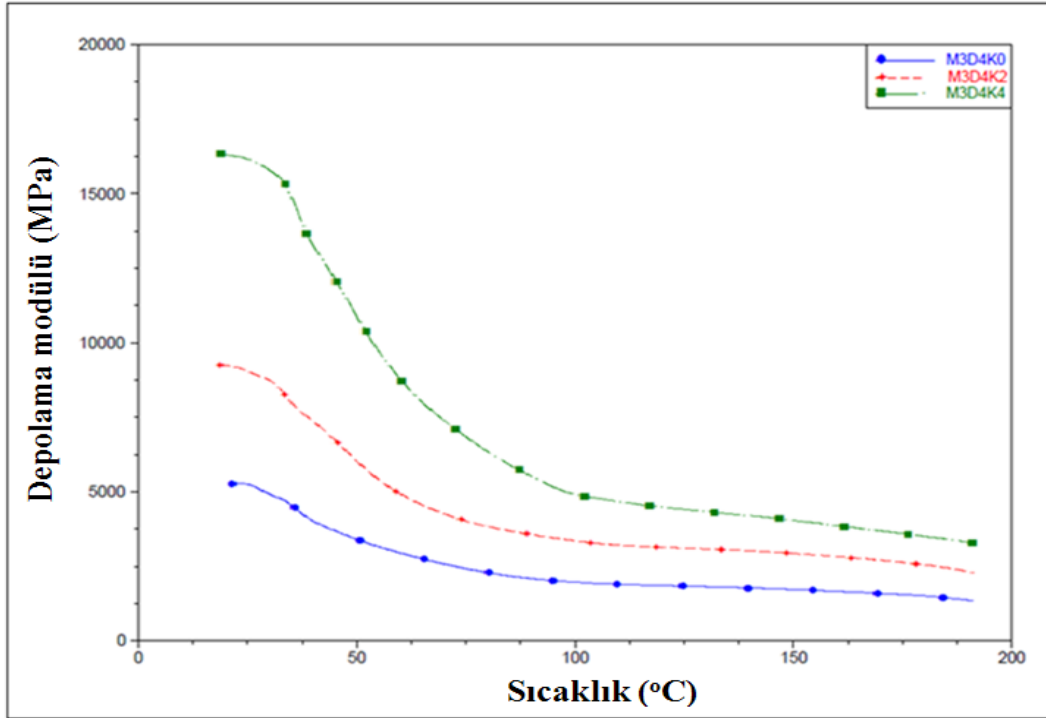
Numune	Tg (°C)
M1D4K0	20
M1D4K1	10
M1D4K2	5

PP matrislere eklenen kitosan taneciklerin matrislerin depolama ve kayıp modüllerinde belirgin bir değişime sebep olmadığı görülmüştür. PLA matrislere eklen kitosan tanecikler matrislerin depolama modüllerinde belirgin bir artışa sebep oldukları görülmektedir (Şekil 5.90) .

Bu durum tanecik boyutu büyük olan kitosan taneciklerin polimer matrislerle temas yüzeylerinin artarak yapıya rijitlik kazandırmaları ile açıklanmaktadır. Kayıp modüllerinde ise anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Kitosan katkısı ile PA6 matrisleri depolama ve kayıp modülleri artmıştır (Şekil 5.91).



Şekil 5.90: PLA ve PLA/kitosan kompozitlerin depolama modülleri.



Şekil 5.91: PA6 ve PA6/kitosan kompozitlerin depolama modülleri.

Bu artışın kitosan taneciklerin PA6 matrislerin rijitliğini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PA6 matrisli numunelerin yapısına eklenen nanotanecekleri matrislerin modüllerini düşürürken kitosan tanecikler matrislerin modüllerini arttırmıştır.

Su emicilik sonuçları

Kitosan katkılı numunelerin su emicilikleri daldırma metodu kullanılarak ölçülmüş ve PP matrisli numunelerin hidrofilleştirme işlemleri öncesi ve sonrası su emicilik değerleri Çizelge 5.27’de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde % 5 kitosan katkısı ile numunelerin su alımlarının % 2 oranında arttırdığı saptanırken, plazma işlemi ile aynı numunenin su alımının % 8’e, apre işlemi ile de % 19’a çıktığı saptanmıştır.

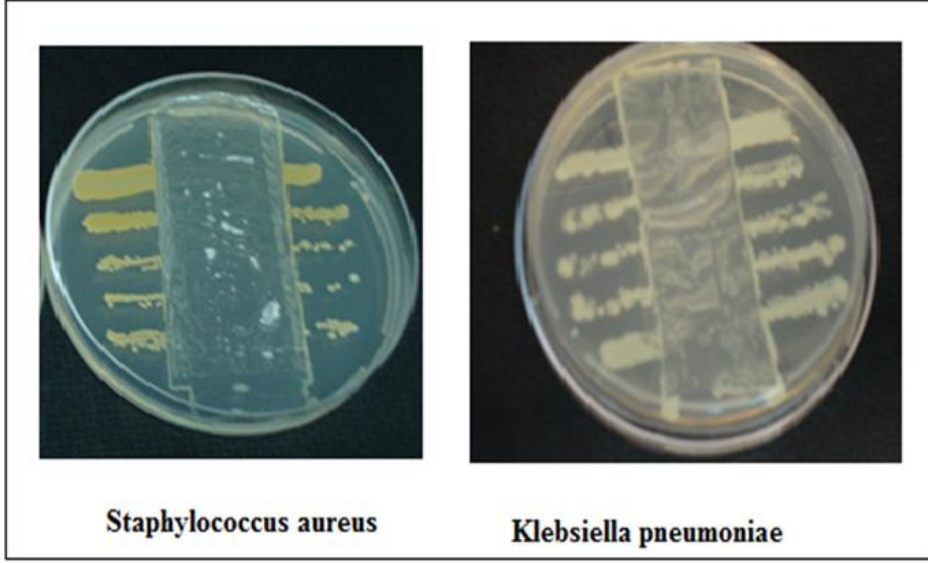
Çizelge 5.27: Kitosan katkılı numunelerin su emicilik sonuçları.

Numune	Su emiciliği (%)	Plazma sonrası su emiciliği (%)	Apre sonrası su emiciliği (%)
M1D4K0	0	2,23	8,23
M1D4K1	0	4,25	14,76
M1D4K2	0	4,65	16,55
M1D4K3	0	5,26	16,85
M1D4K4	2,77	8,65	19,65

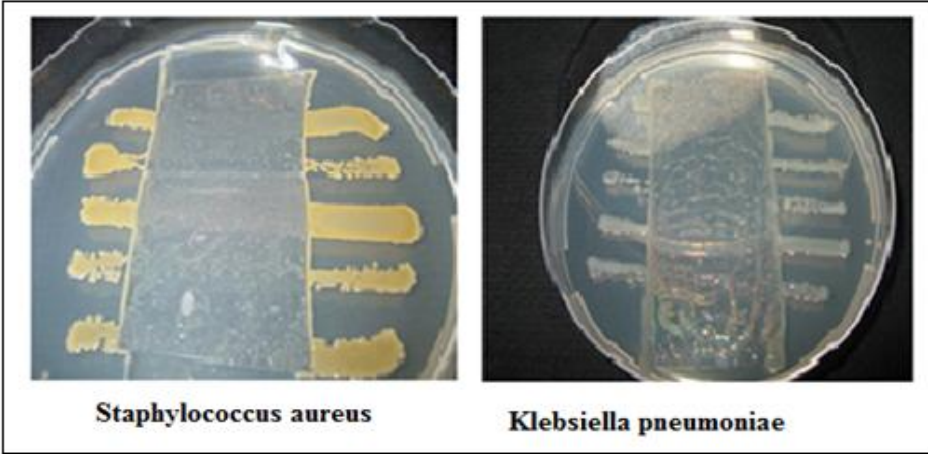
Kitosan katkısı ile PLA matrisli numunelerin su alımlarının % 2’den % 3’e, PA6 matrisli numunelerin su alımlarının ise % 8’den % 18’e çıktığı belirlenmiştir. Yapılan testler film ve lif formundaki numunelerin su alımları arasında çok fark olmadığını göstermiştir. Film formundaki numunelere eklenen kitosan filmlerin zincir yapılarını bozarak su emiciliklerini arttırmıştır.

Antimikrobiyal etkinlik sonuçları

Kitosan içeren PP numunelerin *Staphylococcus aureus*’a temas ettiğinde antimikrobiyal (biyostatik) etkinlik gösterdiği ancak *Klebsiella pneumoniae*’ya karşı etkinlik gösteremediği Gram negatif bakterilerin film üzerinde de çoğalmaya devam ettiği Şekil 5.92’de görülmektedir. Kitosan içeren numunelerin mikroorganizmalarla temas ettikleri bölgelerde biyostatik etki gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 5.93). Filmlerin yüzeyinde bulunan kitosan tanecikler pürüzlü yüzeyleri sayesinde temas ettikleri mikroorganizmaların hücre zarlarının bütünlüğünü bozmaktadır.



Şekil 5.92: % 5 kitosan içeren PP numunelerin etkinlik sonuçları.



Şekil 5.93: % 5 kitosan içeren PLA numunelerin etkinlik sonuçları.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, antimikrobiyal özellikli kuvvetli ve kalıcı, özellikle bakterilere karşı bariyer işlevi görebilen, dayanıklı teknik tekstillerin tasarlanması ve geliştirilmesine esas oluşturabilecek, nanotanecek katkılı kompozitlerin üretimi sağlanmıştır. Antimikrobiyal tekstillere ve üretim tekniklerine değinildikten sonra nanokompozitlerin elde yöntemleri detaylandırılmıştır. Araştırmada PP, PLA ve PA6 olmak üzere üç farklı polimer matrise ZnO, TiO₂ (metal oksit) ve Ag (metal) nanotanecekler ile kitosan (organik) tanecikler eklenerek eriyikten çekim metodu kullanılarak lif ve film formunda 20 farklı tipte numune üretilmiştir. Bu numuneler 12 farklı tipte lif ve 8 farklı tipte film formunda üretilmiştir. PA 6 polimer matrisler film üretimine elverişli olmadığı için film haline getirilememiştir. Lif ve film formundaki nanokompozit numunelerin her biri 4 farklı konsantrasyonda nanotanecek/tanecek içerecek şekilde hazırlanmıştır. Toplamda kontrol numuneleri ile birlikte 112+5=117 numune üretilmiştir. Elde edilen numunelere antimikrobiyal, ısıl (DSC ve TGA), mekanik (mukavemet ve DMA) ve yapısal testler (XRD, FT-IR ve SEM) uygulanmıştır. Nanotanecek/tanecek katkısının polimer matrislere etkisinin anlamlı olup olmadığı JMP 10 istatistik programı kullanılarak belirlenmiştir. Çalışma sonucu elde edilen veriler ışığında, her bir malzeme için en iyi antimikrobiyal özelliği sağlayan tanecik yapısı tespit edilerek, yeni kompozit yapıda tekstil özelliklerinin de korunduğu optimum kombinasyonlar oluşturulmaya çalışılmıştır.

PP polimer matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinliklerini belirleyebilmek için öncelikle hidrofil hale getirmek gerekmiştir. Bu amaçla PP matrisli numunelere oksijen plazması ve kimyasal apre işlemleri uygulanarak hidrofilik özellik kazandırılmıştır. Hidrofilik özellik kazanan PP matrislerin antimikrobiyal etkinlikleri nicel (ASTM E 2149) ve nitel (AATCC 147) olmak üzere iki basamakta incelenmiştir. Film formundaki PP matrisli numunelere uygulanan nitel testlerde tüm nanokompozit filmlerin hem Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*) hem de Gram negatif (*Klebsiella pneumoniae*) bakterileri engellerken, kitosan katkılı PP kompozit filmlerin sadece Gram pozitif bakterileri engellediği gözlenmiştir. Lif

formundaki numunelere uygulanan nicel antimikrobiyal testlerde ise sadece Ag ve ZnO nanotanecek katkılı PP nanokompozit liflerin anlamlı bir etkinliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. ZnO katkılı nanokompozitlerin Ag katkılılardan daha etkin olduğu ve bu etkinliğin Gram pozitif bakterilere karşı daha yoğun olduğu da belirlenmiştir. PP matrisli numunelerin XRD sonuçları ve FT-IR spektroskopileri incelendiğinde numunelerin yarı kristalin yapıda oldukları, kristalin yapılarının α -fazında olduğu ve yapılarına eklenen taneciklerle bağ yapmadıkları tespit edilmiştir. PP matrislere eklenen nanotaneceklerin matrislerin bozunma sıcaklıklarını yükselterek ısıl kararlılıklarını arttırdığı, kitosan taneciklerin % 3'ün üzerindeki konsantrasyonlarda matrislerin ısıl kararlılığını ve bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü saptanmıştır. Bu durum, matris içindeki nanotanecek miktarı arttıkça polimer/tanecek ara yüzeylerinde artması ve taneciklerin soğurdıkları enerji miktarının yükselmesi ile açıklanmıştır. Kitosan taneciklerin ise % 3'ün üzerindeki konsantrasyonlarda zincir yapısını bozarak tanecik-matris ara yüzeylerinin azalmasına yol açtığı ve bozunma sıcaklıklarına PP matrislere yakın olması nedeniyle kompozitlerin bozunma sıcaklıklarının düştüğü düşünülmektedir. PP matrislere eklenen ZnO ve Ag nanotanecekler matrislerin kristalin oranlarında anlamlı bir düşüşe sebep olmuşlardır. Bu durum numunelerin tanecik katkısı nedeniyle daha hızlı kristallenmesine bağlanmaktadır. Kompozit malzemelerin üretimi sırasında PP matrislere eklenen tanecikler gönderilen ısıyı hızla soğurarak matrislerin daha hızlı soğuyup kısa sürede kristallenmesini sağlamışlardır. PP matrislere eklenen Ag nanotanecekler %1'in üzerindeki konsantrasyonlarda topaklanarak kopma gerilimini düşürürken TiO₂ ve ZnO nanotanecekler numunelerin kopma gerilimlerinde ve Young modüllerinde artışa sebep olmaktadır. Bu durum SEM analizlerinde de görüldüğü üzere nano taneciklerin matris içindeki dağılımlarına ve topak oluşturma eğilimlerine bağlı olarak değişmektedir. PP matris içinde homojen dağılmayan ve topaklanmalar oluşturan Ag nanotanecekler PP matrislerin mekanik özelliklerinin düşmesine sebep olmuşlardır. PP matrislere eklenen kitosan taneciklerin mekanik özelliklere belirgin bir etkisi saptanmamıştır. DMA testleri ile modül değişimleri incelenen PP matrislerin depolama ve kayıp modüllerinin nanotanecek katkısı ile arttığı ancak kitosan katkısının malzemelerin modüllerinde anlamlı bir etkiye sebep olmadığı saptanmıştır. Bu durum nanotaneceklerin matris-tanecek ara yüzeylerini arttırıp molekül mobilitelerini düşürmeleri ile açıklanmaktadır.

Bu sonuçlar göstermiştir ki, % 5 ZnO nanotanecek içeren PP nanokompozit lifler eriyikten çekim metoduna göre üretilen en uygun PP matrisli antimikrobiyal malzemelerdir. PP liflere eklenen ZnO nanotanecekler liflerin kristalin oranlarını düşürmesine rağmen mekanik özelliklerini geliştirdiği saptanmıştır. % 5 ZnO nanotanecek içeren PP liflerin kristalin oranları % 46,90'dan % 40,03'e düşürürken kopma gerilimleri 43,11 MPa'dan 50,45 MPa'a, Young modüllerini ise 797,22MPa'dan 1274 MPa'a çıkardığı belirlenmiştir. Ancak eriyikten çekim işlemi ile üretilen bu malzemeler mutlaka plazma ya da apre işlemlerinden biri ile hidrofilikleştirilmelidir. Apre işlemi % 5 ZnO nanotanecek içeren PP liflerin su emicilikleri % 2'den % 29'a çıkarırken, plazma işlemi ile su emicilikleri % 2'den % 7'ye çıkmıştır. Bu nedenle apre işlemi görmüş numunelerin antimikrobiyal etkinliklerini de plazma işlemi görmüş numunelerden daha yüksektir.

PLA matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri nitel ve nicel testlerle araştırılmıştır. Nitel antimikrobiyal testler sonucunda numunelerinin her birinin Gram negatif ve Gram pozitif bakterileri engellediği belirlenmiştir. Ancak nitel testlerde sadece Ag ve ZnO nanotanecek içeren PLA matrisli numunelerin antimikrobiyal olarak etkinlik gösterdikleri saptanmıştır. Ag nanotanecek içeren numunelerin ZnO nanotanecek içerenlerden daha etkin oldukları ve numunelerin Gram pozitif bakterilere karşı daha belirgin bir etkinliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. PLA matrisli numunelere uygulanan XRD ve FT-IR testleri sonucunda PLA matrisli numunelerin amorf yapıda oldukları ve taneceklerle matrisler arasında kimyasal bağların oluşmadığı görülmüştür. PLA matrisli numunelere eklenen nanotaneceklerin numunelerin bozunma sıcaklıklarını düşürdükleri belirlenmiştir ($T_{d_{onset}}$) düşürdüğü gözlenmiştir. Bu durum PLA matrislere eklenen taneceklerin matrislerin soğuma hızını arttırmasından kaynaklanmaktadır. Numuneler eklenen ZnO, TiO_2 ve kitosan tanecekler numunelerin kristalin oranlarını belirgin şekilde düşürmüşlerdir. Kristalin oranındaki bu düşüş sadece ZnO nanotanecek içeren PLA nanokompozitlerin T_m ve T_g sıcaklıklarını düşürmüştür. Ayrıca nanotanecek katkısı ile PLA nanokompozitlerin mekanik özellikleri düşmüştür. Ancak TiO_2 katkılı PLA nanokompozitlerin mekanik özellikleri düşmesine rağmen modüllerinde anlamlı bir düşüş saptanamamıştır. Nanokompozitlerin DMA analizleri ile modül değerleri incelendiğinde nanotanecek katkısının numunelerin modül değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Kitosan katkılı kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde ise

% 3 ve üzerindeki konsantrasyonlarda mekanik özelliklerin düştüğü saptanmıştır. DMA ile yapılan modül incelemelerinde ise depolama modüllerinin tanecik katkısı ile arttığı saptanırken, kayıp modülünde anlamlı bir değişme rastlanmamıştır. Eriyikten çekim metoduna göre üretilen % 5 Ag nanotanecik içeren PLA nanokompozit lifler en iyi antimikrobiyal ve yapısal özelliklere sahip PLA matrisli numuneler olduğu belirlenmiştir. PLA matrisli liflere eklenen % 5 oranında eklenen Ag nanotanecikler liflerin ısı ve mekanik özelliklerinde anlamlı bir değişime sebep olmazken, liflerin su emiciliğini % 2,17'den % 4,87'e çıkararak liflerin antimikrobiyal etkinliklerini de arttırmıştır. Yapılan testler sonucu PLA matrisli numunelerin kristalin oranlarının artırılması gerektiği anlaşılmıştır. Yavaş soğuyan PLA matrisli numunelerin kristalin oranlarını arttırmak için soğutma işlemini mümkün olduğunca ertelemesi ve bu amaçla çekim işlemleri sırasında çekim silindirlerinin ısıtılması önerilmektedir.

PA 6 matrisli numunelerin antimikrobiyal etkinlikleri nicel (ASTM E 2149) olarak incelenmiştir. Yapılan antimikrobiyal testler sonucunda en yüksek antimikrobiyal etkinlik nem alımı en iyi olan PA6 matrisli numunelerde tespit edilmiştir. Nicel testler sonucunda ZnO nanotanecik içeren PA6 matrisli nanokompozitlerin Ag nanotanecik içeren nanokompozitlerden daha etkin oldukları belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin Gram pozitif bakterilere karşı daha etkili oldukları saptanmıştır. XRD testleri sonunda PA6 matrisli numunelerin yarı kristalin yapıda oldukları ve α -formda kristaller içerdikleri görülmüştür. FT-IR testleri, tanecikler ile polimerler arasında kimyasal bağların oluşmadığını göstermiştir. PA6 matrislerin ısı özellikleri incelendiğinde ise PA6 matrislere eklenen taneciklerin onların kristalin oranlarını düşürdükleri tespit edilmiştir. Eklenen taneciklerle kristalin oranı düşen PA6 matrislerin mekanik özelliklerinde ve modül değerlerinde de düşüş saptanmıştır. En iyi antimikrobiyal özelliklere sahip PA6 matrisli numunelerin % 5 ZnO nanotanecik içeren PA6 nanokompozit lifler olduğu belirlenmiştir. PA6 matrisli liflere eklenen % 5 ZnO nanotanecikler liflerin kristalin oranlarını % 47,55' den % 38,33'e düşürdüğü görülmüştür. Kristalin oranı düşen liflerin kopma gerilimleri de 81,83 MPa'dan 46,00 MPa'a, Young modülleri ise 8324,84 MPa'dan 3054,98 MPa'a düştüğü saptanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde PA6 matrisli numunelerin oryantasyon derecelerinin ve kristalin oranlarının artırılması gerektiği anlaşılmıştır. PA6 matrisli numunelerin oryantasyon derecelerinin artırılması için eriyikten lif

çekim işlemi sırasında numunelerin daha yüksek hızlarda çekilmesi çekim silindirlerinde daha yüksek oranda çekim verilmesi önerilirken, kristalinitelerinin artırılması için soğutma hızlarının düşürülmesi ve mümkünse çekim silindirlerinden ilkinin camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalıştırılması önerilmektedir.

Üretilen PA6 numunelerin oryantasyonları artırılarak mukavemet değerleri iyileştirildikten sonra dayanım ve mukavemet gerektiren implantların üretiminde kullanılabileceği gibi hijyen gerektiren çorap, iç giyim ve spor giysilerinde de kullanıma uygundur. PLA matrisli numuneler ise biyobozunur özelliklerinden dolayı belli bir süre sonra erimesi gereken meş, eriyen ameliyat iplikleri, sargı bezleri ya da yara bakım ürünleri tarzı uygulamalarda kullanıma uygundur. PP matrisli numuneler ise hem sargı hem de ameliyat ipliği tarzı ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Ag nanotanecikler içeren nanokompozit yapılar hem antimikrobiyal etkinlikleri hem de yara iyileşmesini hızlandırıcı etkileri sebebiyle açık yaralarda özellikle de yanık tedavilerinde tercih edilirken, ZnO nanotanecikler içeren nanokompozitler hem kuvvetli antimikrobiyal hem de kuvvetli antifungal (mantar önleyici) etkinliği nedeniyle sargı bezi, bandaj gibi tıbbi tekstillerde tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Ramachandran, T., Rajenrakumar, K. ve Rajendran, R.** (2004). Antimicrobial Textile-an Overview, *IE (I)Journal-TX*, **84**, 42-47.
- [2] **Schindler, W. D. ve Hauser, P. J.** (2004). *Chemical Finishing of Textiles*, Woodhead Publishing Ltd., England.
- [3] **Dring, I.** (2003). Antimicrobial, rotproofing and hygiene finishes, in *Textile Finishing*, p. 351-371, Ed. Heywood, D. Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK.
- [4] **Tekelioğlu, Ş., Öktem, T. ve Seventekin, N.** (2001), Tekstilde Antimikrobiyal Maddelerin Kullanımı, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **4**, 217-224.
- [5] **Johnson A.G., Ziegler R.J., Lukasewycz O. A., ve Hawley L.,B.** (2002), *Microbiology and Immunology*, 4. Sürüm, Lippincott Williams & Wilkins , USA.
- [6] **Levison, W.** (2008). *Review of Medical Microbiology and Immunology*, 10. Sürüm, Lange Medical Books/McGraw-Hill, USA.
- [7] **Damm C, Münstedt H., Rösh A.** (2008). The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver nano- and microcomposites, *Materials Chemistry and Physics*, **108** (1), 61–66.
- [8] **Kumar, R. ve Münstedt, H.** (2005). Polyamide/silver antimicrobials: effect of crystallinity on the silver ion release, *Polymer International*, **54**, 1180–1186.
- [9] **Jeong, S. H., Yeo, S. Y. ve Yi, S .C.** (2005). The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers, *Journal Of Materials Science*, **40**, 5407–5411.
- [10] **Dastjerdi R., Mojtahedi, M. R. M., Shoshtari, A. M., Khosroshahi, A., ve Moayed, A. J.** (2009). Fiber to Fabric Processability of Silver/Zinc Loaded Nanocomposite Yarns, *Textile Research Journal*, **79** (12), 1099-1107.
- [11] **Rawat J., Rana S., Srivastava R., Devesh R., ve Misra K.** (2007). Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core, *Material Science & Engineering C*, **27**, 540-545.

- [12] **Kubacka, A., Ferrer, M., Cerrada, M. L., Serrano, C., Chaves, M. S., Garcia, M. ve diğ.** (2009). Boosting TiO₂-anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films, *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**, 441–447.
- [13] **Boccaccini, A. R., Gerhardt, L. C., Rebeling, S. ve Blaker, J. J.** (2005). Fabrication, Characterisation and Assessment of Bioactivity of Poly(D, L Lactid Acid) (PDLLA)/TiO₂ Nanocomposite Films, *Composites: Part A: applied science and manufacturing*, **36**, 721–727.
- [14] **Lee, S., Cho, J. ve Cho, G.** (1999), Antimicrobial and Blood Repellent Finishes Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers, *Textile Research Journal*, **69** (2), 104-112.
- [15] **Purwar, R., ve Joshi, M.** (2004). Recent Developments in Antimicrobial Finishing of Textiles-A Review, *AATCC Review*, **4**, 22-26.
- [16] **Gao, Y., ve Cranston, R.** (2008). Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles, *Textile Research Journal*, **78** (60),60-72.
- [17] **Virella G.** (1997). *Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları*, Serter, D. (Çeviri Sürümü) Nobel Tıp kitapları, İstanbul.
- [18] **Murguia, M. C., Machuca, L. M., Lura, M. C., Cabrera, M. I., ve Grau, R. J.** (2008). Synthesis and Properties of Novel Antifungal Gemini Compounds Derived from N-Acetyl Diethanolamines, *Journal of Surfactants and Detergents*, **11**, 223-230.
- [19] **Laatiris, A., El Achouri, M., Infante, M. R., ve Bensouda, Y.** (2008). Antibacterial Activity, Structure and CMC Relationships of Alkanedil α,ω -bis(dimethylammonium bromide) surfactants, *Microbial Research*, **163**, 645-650.
- [20] **Massi, L., Guittard, F., Levy, R., ve Geribaldi, S .** (2009). Enhanced Activity of Fluorinated Quarternary Ammonium Surfactants Against Pseudomonas Aeruginosa, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44** (4), 1615-1622.
- [21] **Ahlström, B., Chelminska-Bertilsson, M., Thompson, R. A., ve Edebo, L.** (1995). Long-chain Alkanoylcholines, New Category of Soft Antimicrobial Agents that are Enzymatically Degradable, *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, **39** (1), 50–55.
- [22] **Tiller, J. C., Liao, C. J., Lewis, J., ve Klibanov, A. M.** (2001). Desinging Surfaces that Kill Bacteria on Contact, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **98**, 5981-5985.
- [23] **Gilbert, P.,ve Moore, L. E.** (2005). Review: Cationic Antiseptic: Diversity of Action under a Common Epithet, *Journal of Applied Microbiology*, **99**, 703-715.

- [24] **Marini, M., Bondi, M., Iseppi, R., Toselli, M., and Pilati, F.** (2007). Preparation and Antibacterial Activity of Hybrid Materials Containing Quarternary Ammonium Salts via Sol-Gel Process, *European Polymer Journal*, **43**, 3621–3628.
- [25] **Summers, M., Eastoe, J., ve Richardson, R. M.** (2003). Concentrated Polymerized Cationic Surfactant Phases, *Langmuir*, **19**, 6357-6362.
- [26] **Shao, H., Jiang, L., Meng, W. D., ve Qing, F. L.** (2003). Synthesis and Antimicrobial Activity of a Perfluoroalkyl-Containing Quaternary Ammonium Salt, *Journal of Fluorine Chemistry*, **124**, 89-91.
- [27] **Lu, G., Wu, D. ve Fu, R.** (2007). Studies on the Synthesis and Antibacterial Activities of Polymeric Quarternary Ammonium Salts from Dimethylaminoethyl Methacrylate, *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 355-366.
- [28] **Caillier, L., Givenchy, E. T., Levy, R., Vandenberghe, Y., Geribaldi, S., ve Guittard, F.** (2009). Synthesis and Antimicrobial Properties of Polymerizable Quarternary Ammoniums, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44** (8), 3201-3208.
- [29] **Qain L., Sun G.** (2005). Durable and Regenerable Antimicrobial Textiles: Chlorine Transfer Among Halamine Structures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 852-856.
- [30] **Barnes, K., Liang, J., Wu, R., Worley, S. D., Lee, J., Broughton, R. M., ve Haung, T. S.** (2006). Synthesis and Antimicrobial of 5,50-ethylenebis[5-methyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)hydantoin], *Biomaterials*, **27**, 4825-4830.
- [31] **Ren, X., Kocer, H. B., Worley, S. D., Broughton, R.M., ve Huang, T. S.** (2009). Rechargeable Biocidal Cellulose: Synthesis and Application of 3-(2,3-dihydroxypropyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione, *Carbohydrate Polymers*, **75**, 683-687.
- [32] **Lin, J., Cammarata, V., ve Worley, S. D.** (2001). Infrared Characterization of Biocidal Nylon, *Polymer*, **42**, 7903-7906.
- [33] **Lim, S.H. ve Hudson, S. M.** (2003). Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals, *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*, **43**, 223-269.
- [34] **Ravi Kumar, M. N. V., Muzzarelli, R. A. A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H. ve Domb, A. J.** (2004). Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chemical Reviews*, **104**, 6043-6045.
- [35] **Fan, L., Du, Y., Zhang, B., Yang, J., Zhou, J., ve Kennedy, J. F.** (2006). Preparation and Properties of Alginate/Carboxymethyl Chitosan Blend Fibers, *Carbohydrate Polymers*, **65**, 447-452.

- [36] **Shanmugasundaram, O. L.** (2006). Chitosan Coated Cotton Yarn and its Effect on Antimicrobial Activity, *Research Journal of Textile and Apparel*, **5**, 1-6.
- [37] **Huang, K. S., Wu, W.J., Chen, J. B., ve Lian, H. S.** (2008). Application of Low-Molecular-Weight Chitosan in Durable Press Finishing, *Carbohydrate Polymers*, **73**, 254-260.
- [38] **Nasr, H. E., Sayyah, S. M., Essa, D. M., Samaha, S.H., ve Rabie, A. M.** (2009). Utilization of Acrylates Emulsion Terpolymer with Chitosan as a Finishing Agents for Cotton Fabrics, *Carbohydrate Polymers*, **76**, 36-45.
- [39] **Jeong, Y. J., Cha, S. Y., Yu, W. R. ve Park, W. H.** (2002). Changes in the Mechanical Properties of Chitosan Treated Wool Fabrics, *Textile Research Journal*, **72**, 70-76.
- [40] **Gupta, D. ve Haile, A.** (2007). Multifunctional Properties of Cotton Fabric Treated with Chitosan and Carboxymethyl Chitosan, *Carbohydrate Polymers*, **69**, 164-171.
- [41] **Öktem, T.** (2003). Surface Treatment of Cotton Fabrics with Chitosan, *Coloration Technology*, **119**, 241-246.
- [42] **Lim, S. H., ve Hudson, S. M.** (2004). Synthesis and Antimicrobial Activity of a Water-Soluble Chitosan Derivative with a Fiber-Reactive Group, *Carbohydrate Research*, **339**, 313-319.
- [43] **Rabea, E. I., Badawy, M. E. T., Stevens, C. V., Smagghe, G. ve Steurbaut, W.** (2003). Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action, *Biomacromolecules*, **4** (6), 1457-1465.
- [44] **Dickson, D. P. E.** (1999). Nanostructured Magnetism in Living Systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **203** (1), 46-49.
- [45] **Dahl, J. A., Maddux, B. L., ve Hutchison, J. E.** (2007). Towards Greener Nanosynthesis, *Chemical Reviews*, **107**, 2228-2269.
- [46] **Sharma, V. K., Ygard, R. A. ve Lin, Y.** (2009). Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, **145**, 83-96.
- [47] **Ramirez, M. I. Bashir, S., Luo, Z., ve Liu, J. L.** (2009). Green Synthesis and Characterization of Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **73**, 185-191.
- [48] **Morones, J. R. Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J. T., ve Yacaman, M. J.** (2005). The Bacteriosidal Effect of Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, **16**, 2346-2353.

- [49] **Russell, A. D. ve Hugo, W. B.** (1994). Antimicrobial Activity and Action of Silver, *Progress in Medicinal Chemistry*, **31**, 351-370.
- [50] **Kvitek, L., Panacek, A., Soukupova, J., Kolar, M., Vecerova, R., Prucek, R., ve diğ.** (2008). Effect of Surfactants and Polymer on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 5825-5834.
- [51] **Dallas, P., Sharma, V. K. ve Zboril, R.** (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives, *Advances in Colloid and Interface Science*, **166** (1-2), 119–135.
- [52] **Pascual J., Camassel J., ve Mathieu H.** (1978). Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO₂, *Physical Review B*, **18** (10), 5606-5614.
- [53] **Prairie M. R., Evans L. R., Stange B. M., Martinez S. L.** (1993). An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environmental Science and Technology*, **27** (9), 1776-1782.
- [54] **Jaeger, C. D. ve Bard, A. J.** (1979). Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems, *The Journal of Physical Chemistry*, **83** (24), 3146-3152.
- [55] **Carp, O., Huisman C. L., Reller A.** (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32** (1), 33-177.
- [56] **Temirel, A. ve Palamutçu, S.** (2011). Fonksiyonel Tekstiller III: Tekstil Yüzeylerinde Fotokatalitik Etki ve Kendi Kendini Temizleme, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **5** (2), 35-50.
- [57] **Rana, S., ve Misra, R. D. K.** (2005). The Antimicrobial Activity of Titania-Nickel Ferrite Composite Nanoparticles, *Journal of the Minerals, metals, and Materials Society*, **57**, 65-69.
- [58] **Amezaga-Madrid, P., Silveyra-Morales, R., Cordoba-Fierro, L., Nevarez Moorillón, G. V., Miki-Yoshida, M. M., Orrantia-Borunda E. ve Solís, F. J.** (2003). TEM evidence of ultrastructural alteration on *Pseudomonas aeruginosa* by photocatalytic TiO₂ thin films, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **70** (1), 45-50.
- [59] **Yan, D., Yin, G., Huang, Z., Yang, M., Liao, X., Kang, Y., ve diğ.** (2009), Characterization and Bacterial Response of Zinc Oxide Particles Prepared by a Biomineralization Process, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6047–6053.

- [60] **Perelshtein, I., Applerot, G., Perkas, N., Wehrschetz-Sigl, E., Hasmann, A., Guebitz, G. M.** ve diğ. (2009). Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1** (2), 361-366.
- [61] **Becheri, A., Durr, M., Nostro, P. L., ve Baglioni, P.** (2008). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers, *Journal of Nanoparticle Research (JNR)*, **10**, 679–689.
- [62] **Karahan, H. A., Öktem, T., Seventekin, N.** (2006). Doğal Bambu Lifleri, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **4**, 236-240.
- [63] **Deshpande, A. P., Bhaskar, I. M., Lakshmana, C.** (2000). Extraction of Bamboo Fibers and Their Use as Reinforcement in Polymeric Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 83–92.
- [64] **Agboh, O. C., Qin, Y.** (1997). Chitin and Chitosan Fibers, *Polymers for Advanced Technologies*, **8**, 355-365.
- [65] **East, G. C. ve Qin, Y.** (1993). Wet Spinning of Chitosan and the Acetylation of Chitosan Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **50** (10), 1773-1779.
- [66] **Lee, J.K., Han, C. D.** (2000). Evolution of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder, *Polymer*, **41**, 1799-1815.
- [67] **Villmow, T., Pötschke, P., Pegel, S., Haussler, L. ve Kretzschmar, B.** (2008). Influence of Twin-Screw Extrusion Conditions on the Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Poly(lactic acid) Matrix, *Polymer*, **49**, 3500-3509.
- [68] **Mai, W. Y. ve Yu Z. Z.** (2006). *Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- [69] **Kalyon, B. D. ve Olgun, U.** (2001). Antibacterial Efficacy of Triclosan-Incorporated Polymers, *AJIC: American Journal of Infection Control*, **29** (2), 124-125.
- [70] **Damerchely, R., Yazdanshenas, M. E., Rashidi, A. S. ve Khajavi, R.** (2011). Morphology and Mechanical Properties of Antibacterial Nylon6/Nano-Silver Nano-Composite Multifilament Yarns, *Textile Research Journal*, **81** (16), 1694-1701.
- [71] **Url-1** <<http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning.htm>>, alındığı tarih: 06.04.2012.
- [72] **Tan, K. ve Obendorf, K.** (2007). Fabrication and Evaluation of Electrospun Nanofibrous Antimicrobial Nylon 6 Membranes, *Journal of Membrane Science*, **305** (1-2), 287-298.

- [73] **Son, W. K., Youk, J. H., Park, W. H.** (2006). Antimicrobial Cellulose Acetate Nanofibers Containing Silver Nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, **64** (4), 430-434.
- [74] **Duan Y., Jia, J., Wang, S., Yan, W., Jin, L., ve Wang, Z.** (2007). Preparation of Antimicrobial Poly(ϵ -caprolactone) Electrospun Nanofibers Containing Silver-Loaded Zirconium Phosphate Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1208-1214.
- [75] **Lee, S.** (2009). Multifunctionality of Layered Fabric Systems Based on Electrospun Polyurethane/Zinc Oxide Nanocomposite Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 3652–3658.
- [76] **Süpüren, G., Çay, A., Kanat, E., Tarakçıoğlu, I.** (2006). Antimikrobiyal Lifler, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **2**, 80-89.
- [77] **Palamutçu, S., Keskin, R., Devrent, N., Sengül, M., ve Haşcelik, B.** (2009). Fonksiyonel Tekstiller II: Antimikrobiyal Tekstiller, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **3** (3) 95-108.
- [78] **AATCC147** (2004), Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method, American Association of Textile Chemists and Colorists, N.C., USA.
- [79] **AATCC100** (2004). Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of, American Association of Textile Chemists and Colorists, N.C., USA.
- [80] **ASTM E2149** (2001). Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [81] **Kut, D. ve Güneşoğlu, C.** (2005). Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları, *Tekstil & Teknik Dergisi*, Şubat, 224-230.
- [82] **Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N.** (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **3**, 159-168.
- [83] **Kathirvelu, S., D’Souza, L. ve Dhurai, B.** (2008). Nanotechnology Applications in Textile, *Indian Journal of Science and Technology*, **1** (5), 1-10.
- [84] **Ajayan, P.M., Schadler, L.S. ve Braun, P.V.** (2003). *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley, Newyork, USA.
- [85] **Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K.** (2010). Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **7** (1), 111-118.

- [86] **Chen, B.** (2004). Polymer-Clay Nanocomposites: an Overview with Emphasis on Interaction Mechanisms, *British Ceramic Transactions*, **103** (6), 241-249.
- [87] **Brody, A. L.** (2003). Nano, Food Packaging Technology, *Food Technology*, **57** (12), 52-54.
- [88] **Maeda, H.** (1992). The Tumor Blood Vessel as an Ideal Target for Macromolecular Anticancer Agents, *Journal of Controlled Release*, **19**, 315-324.
- [89] **Matsui, I.** (2005). Nanoparticles for electronic device applicatios: a brief review, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **38** (8), 535-546.
- [90] **Nihara, K.** (1991). New Design Concept of Structural Ceramic-Ceramic Nanocomposites, *Journal of Ceramic Society of Japan*, **99** (10), 974-982.
- [91] **Goldstain, A.** (1997). *Handbook of Nanophase Materials*, Marcel Dekker Inc, Newyork, USA.
- [92] **Miller, J.C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. ve Kundahl, G.** (2004). *The Handbook of Nanotechnology*, John Wiley&Sons Inc., New Jersey, USA.
- [93] **Gonsalves, K.E., Rangarajan, S.P., Wang, J.** (2002). Chemical Synthesis of Nanostructured Metals, Ed: Nalwa, H.S. Metal Alloys and Semiconductors in Nanostructured Materials and Nanotechnology, Academic Press, USA.
- [94] **Sergeev, B. E.** (2006). *Nanochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands.
- [95] **Wolfgang, L.** Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. *Azonanotechnology articles*. Alındığı tarih: 15.04.2011, adres <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>.
- [96] **Gürmen, S. ve Ebin B.** (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1, *Metalurji Dergisi*, **150**, 31-38, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası.
- [97] **Wang, Z. H., Choi,C. J., Kim, B. K., Kim, J. C. ve Zhang, Z. D.** (2003). Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, **57**, 3560-3564.
- [98] **Gürmen, S., Stopic, S. ve Friedrich, B.** (2006). Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Material Research Bulletin*, **41**, 1882-1890.

- [99] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y. ve Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis, *Journal of Materials Science*, **39**, 3647-3657.
- [100] **Diebold, U.** (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide, *Surface Science Reports*, **48**, 53-229.
- [101] **Reddy, K.M., Manorama, S.V. ve Reddy, A.R.** (2002). Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles, *Material Chemistry and Physics*, **78**, 239-245.
- [102] **Fushima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D. A.** (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology, Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21.
- [103] **Gowri, S., Almeida, L., Amorim, T., Carnerio, N., Souto, A. P. ve Esteves, M. F.** (2010). Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles – a Review, *Textile Research Journal*, **80** (13), 1290-1306.
- [104] **Wang, Z. L.** (2004). Zinc Oxide Nanostructure: Growth, Properties and Applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 829–858.
- [105] **Duran, N., Marcato, P. D., De Souza, G. I. H., Alves, O. L. ve Esposito, E.** (2007). Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, **3**, 203–208.
- [106] **Sun, Y. ve Xia, Y.** (2002). Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles, *Science*, **298**, 2176-2179.
- [107] **Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J. ve Gun'ko, Y. K.** (2006). Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Carbon*, **44** (9), 1624-1652.
- [108] **Zhao, X., Ohkohchi, M., Wang, M., Lijima, S., Ichihashi, T. ve Ando, Y.** (1997). Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge, *Carbon*, **35** (6), 775-781.
- [109] **Rocheffort, A., Avouris, P., Lesage, F. ve Salahub, D. R.** (1999). Electrical and Mechanical Properties of Distorted Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, **60** (19), 13824–13830.
- [110] **Dresselhaus, M.S. ve Dresselhaus, G.** (1996). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, USA.
- [111] **Vergaro, V., Abdullayev, E., Lvov, Y. M., Zeitoun, A., Cingolani, R., Rinaldi, R., ve diğ.** (2010). Ctocompatibility of Uptake of Halloysite Clay Nanotubes, *Biomacromolecules*, **11**, 820-826.

- [112] **Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G.** (2006), Tekstilde İleri Teknolojiler, *Tekstil ve Mühendis*, **13** (61), 7-20.
- [113] **Süpüren, G., Kanat, Z. E., Çay, A., Kırıcı, T., Gülümser, T. ve Tarakçıoğlu, I.** (2007). Nano Lifler (Bölüm 1), *Tekstil ve Konfeksiyon*, (1), 13-17.
- [114] **Demir, A., ve Oruç, F.,** (2004). Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi, *Tekstil Araştırma Dergisi*, (2), 28-30.
- [115] **Hagewood, J.** (2004). Polimerik Nanoelyaf Üretimi, *Tekstil Maraton Dergisi*, **4**, 18-20.
- [116] **Süpüren, G., Çay, A., Kanat, E., Kırıcı, T., Gülümser, T., Tarakçıoğlu, I.,** (2007). Nano Lifler (Bölüm 2), *Tekstil ve Konfeksiyon*, (2), 83-89.
- [117] **Dayıoğlu, H. ve Canbaz Karakaş, H.,** (2007). *Elyaf Bilgisi*, Teknik Fuarcılık, İstanbul.
- [118] **Mather, R. R.** (2009). Surface Modification of Textile by Plazma Treatments Ed: Wei, Q., Surface Modification of Textile, Woodhead Publishing Ltd, Cornwall, UK.
- [119] **Saçak, M.** (2007). *Lif ve Elyaf Kimyası*, Gazi kitapevi, Ankara.
- [120] **Mather R.R.** (2005). Polyolefin Fibers, in *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, 235-292, Ed. McIntyre J. E., Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England.
- [121] **Url-2** <<http://www.opos.de/sensors/fibrepd/possimule.html>>, alındığı tarih: 06.04.2012.
- [122] **Vasanthan, N.** (2009). Polyamide Fiber Formation: Structure, Properties and Characterization, in *Hanbook of Textile Fibre Structure*, **1**, p.232-252 Eds. Eichhorn, S. J., Hearle, J. W. S., Jaffe, M., Kikutani, T., CRC press, USA.
- [123] **Cho, J.W., Lee, G.W., Chun, B.C.** (1996). Mechanical Properties of Nylon 6 fibers Gel-Spun from Benzyl Alcohol Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, **62** (5), 771-778.
- [124] **Deopura, B. L.** (2008). Polyamide Fibres, in *Polyesters and Polyamides*, p.140-168, Eds. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK.
- [125] **Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R.S.** (2005). Poly(Lactic Acid) Fibers, in *Biodegradable & Sustainable Fibres*, 191-220, Eds. Blackburn, R.S., CRC Press and Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK.

- [126] **Tian, H. ve Tagaya, H.** (2007) Preparation, Characterization and Mechanical Properties of the Polylactide/Perlit and the Polylactide / Montmorillonite Composites, *Journal of Material Science*, **42**(9), 3244-3250.
- [127] **Mochizuki, M.**, (2010). Textile Applications, in *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structure Properties, Processing and Application*, p. 469-476, Eds: Auras, R., Lim, L. T., Selke, S. E. M.ve Tsuji, H., John Wiley&Sons Inc., New Jersey, USA.
- [128] **Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N.** (2006). Lotus Etkili Yüzeyler, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **1**, 287-290.
- [129] **Gou, J. ve Tang, Y.** (2011). Flame Retardent Polymer Nanocomposites, in *Multifunctional Polymer Nanocomposites*, p. 309-333, Eds. Leng, J. ve Lau, A. K., CRC press, USA.
- [130] **Dastjerdi, R. ve Mantazer, M.** (2010). A Review on the Application of Inorganic Nano-Structured Materials in the Modification of Textiles: Focus on Anti-Microbial Properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **79**, 5-8.
- [131] **Url-3** <<http://www.fibre2fashion.com/industry-article/17/1636/plasma-treatment-technology-for-textile-industry1.asp>>, alındığı tarih: 16.04.2012.
- [132] **Url-4** <http://www.kowaden.co.jp/plasma_e.html>, alındığı tarih: 16.04.2012.
- [133] **ASTM E1131** (2008). Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [134] **ASTM D7426** (2008). Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining T_g of a Polymer or an Elastomeric Compound, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [135] **Yazdanshenas, M. E., Damerchely, R., Rashidi, A. S., Khajavi, R.** (2012). Bioactive Nano-Composite Multifilament Yarns, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **7**(1), 69-78.
- [136] **Fortunati, E., Armento, I., Iannoni, A. ve Kenny, J.M.** (2010). Development and thermal behavior of Ternary PLA Matrix Composites, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 2200-2206.
- [137] **Sahin, S. ve Yayla, P.** (2005). Effects of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Polypropylene Random Copolymer, *Polymer Testing*, **24**, 1012-1021.

- [138] **ASTM D3822** (2007). Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [139] **ASTM D882** (2010). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [140] **ASTM E1421-99** (2009). Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [141] **ASTM D7028-07e1** (2007). Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), American Society for Testing and Materials (ASTM), USA.
- [142] **ASTM D570-98** (1998) Standard Test Method for water Absorption of Plastics, American Society for Testing and Materials (ASTM) , USA.
- [143] **Saujanya, C., Radhakrishnan, S.** (2001). Structure development and Crystallization behavior of PP/Nanoparticulate composite, *Polymer*, **42** (16), 6723-6731.
- [144] **Khanna, P. K, Singh, N., Charan, S., Subbarao, V. V. V. S., Gokhale, R., ve Mulik, U. P.** (2005). Synthesis and Characterization of Ag/PVA Nanocomposite by Chemical Reduction Method, *Materials Chemistry and Physics*, **93**, 117-121.
- [145] **Xia, H. ve Wang, Q.** (2002). Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach To Prepare Conductive Polyaniline/Nanocrystalline Titanium Oxide Composites, *Chemistry of Materials*. **14**, 2158-2165.
- [146] **Zhao, H., & Li, R. K. Y.** (2006). A Study On The Photo-Degradation of ZnO Filled Polypropylene Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 3207-3217.
- [147] **Vasanthan, N., Salem, D. R.** (2001). FTIR Spectroscopic Characterization of Structural Fibers during Annealing and Drawing, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **39**, 536–547.
- [148] **Ergungor, Z., Cakmak, M., ve Batur, C.,** (2002). Effect of Processing Consitions on the Development of Morphology in Clay Nanoparticle Filled Nylon 6 Fibers, *Macromolecular Symposia*, **185**, 259-276.
- [149] **Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Hu, G. ve Yangt, M.** (2005). Flame Retardant Mechanism of Polymer/Clay Nanocomposites Based on Polypropylene, *Polymer*, **46**, 8386-8395.

- [150] **Tsuji, H.** (2005). Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation and Applications, *Macromolecular Bioscience*, **5**, 569-597.
- [151] **Wu, Q., Liu, X., and Berglund, L.A.** 2002. FT-IR Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding PA6/clay nanocomposite, *Polymer*, **43**, 2445-2449.
- [152] **Nakayama, N., ve Hayashi, T.** (2007). Preparation and Characterization of Poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1255-1264.
- [153] **Zak, A. K., Majid, W. H. A., Darroudi, M. ve Yousefi, R.** (2011). Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Prepared in Gelatin Media, *Material Letters*, **65**, 70-73.
- [154] **Chae, D. W. ve Kim, B. C.** (2005). Physical Properties of Isotactic Poly(propylene)/Silver Nanocomposites: Dynamic Crystallization Behavior and Resultant Morphology, *Macromolecular Materials and Engineering*, **290**, 1149-1156.
- [155] **Altan, M., Yıldırım, H. ve Uysal, A.** (2011). Tensile Properties of Polypropylene/Metal Oxide Nano Composites, *The Online Journal of Science and Technology*, **1**(1), 25-30.
- [156] **Murariu, M., Doumbia, A., Bonnaud, L., Dechief, A., Paint Y., Ferreira, M., ve diğ.** (2011). High Performance Polylactide/ZnO Nano composites Designed for Films and Fibers with Special End-Use Properties, *Biomacromolecules*, **12**(5), 1762-1771.
- [157] **Cho, J. W. ve Paul, D. R.** (2001). Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding, *Polymer*, **42**, 1083-1094.
- [158] **Liang, G. D., Bao, S. P. ve Tjong, S. C.** (2007). Microstructure and Properties of Polypropylene Composite Filled with Silver and Carbon Nanotube Nanoparticles Prepared by Melt-Compounding, *Material Science and Engineering B*, **142** (2-3), 55-61.
- [159] **Esthappan, S. K., Kuttappan, S. K. ve Joseph, R.** (2012). Effect of Titanium Dioxide on the Thermal Ageing of Polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 651-620.
- [160] **Zhao, H. ve Li, R. K. Y.** (2006). A Study on the Photo-degradation of Zinc Oxide (ZnO) Filled Polypropylene Nanocomposite, *Polymer*, **47**, 3207-3217.
- [161] **Thirtha,V., Lehman,R., Nosker, T.** (2005). Glass Transition Phenomena in Melt-Processed Polystyrene/Polypropylene Blends, *Polymer Engineering and Science* **45**(9), 1187-1193.

- [162] **Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D. ve Besco, S.** (2006). Thermal Behaviour of Compatibilised Polypropylene Nanocomposite: Effect of Processing Conditions, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 672-680.
- [163] **Dutra, R. C. L., Soares, B. G., Campos, E. A., De Melo, J. D. G. ve Silva J. L. G.** (1999). Composite Material Constituted by a Modified Polypropylene Fiber and Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 69-73.
- [164] **Liu T., Phang, I. Y., Shen, L., Chow, S.Y. ve Zhang, W.** (2004). Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites, *Macromolecules*, **37**, 7214-7222.
- [165] **Zho, C., Hu, G., Justice, R., Schafer, D. W. ve Zhang, S.** (2005). Synthesis and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Polyamide 6 via In Situ Polymerization, *Polymer*, **46**, 5125-5132.
- [166] **Lok, C., Ho, C., Chen, R., He, Q., Yu, W., Sun, H., ve diğ.** (2007). Silver nanoparticles: Partial Oxidation and Antibacterial Activities, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **12**, 527-534.
- [167] **Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L. ve Klabunde, K. J.** (2002). Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents, *Langmuir*, **18**, 6679-6686.
- [168] **Li, M., Liu, C., Xin, M., Zhao, H., Wang, M., Feng, Z., ve Sun, X.** (2005). Preparation and Characterization of Acylated Chitosan, *Chemical Research in Chinese Universities*, **21**(1), 114-116.
- [169] **Zhu, L., Ji, J., Lin, R., Gao, C., Feng, L., Shen, J.** (2002). Surface engineering of poly(D,L-lactic acid) by entrapment of chitosan-based derivatives for the promotion of chondrogenesis, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **62**(4), 532-539.
- [170] **Salmah, H., Faisal, A. ve Kamarudin, H.** (2011). Chemical Modification of Chitosan-Filled PP Composites: The effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Thermal Properties, *Journal of Polymeric Materials*, **60**, 429-440.

EKLER

EK A: Isıl özelliklerin istatistik sonuçları

EK B: Mekanik özelliklerin istatistik sonuçları

EK A: Isıl özelliklerin istatistik sonuçları**Çizelge A.1:** PP matrisli liflerin ısııl değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Tm	Tc	ΔH_c	ΔH_m	χ
M1D1K0	0,196	0,046	2,812	7,448	0,445
M1D1K1	0,445	0,600	5,857	6,435	3,109
M1D1K2	0,338	0,166	1,376	1,165	0,565
M1D1K3	0,287	0,800	6,519	5,771	2,211
M1D1K4	0,806	0,284	3,097	1,747	1,005
M1D2K0	0,196	0,046	2,812	7,448	0,445
M1D2K1	0,401	0,785	4,625	6,189	2,986
M1D2K2	0,327	1,637	10,941	7,492	3,619
M1D2K3	0,307	0,335	1,726	1,151	0,577
M1D2K4	0,197	0,307	3,541	2,439	1,180
M1D3K0	0,196	0,046	2,812	7,448	0,445
M1D3K1	0,050	0,162	4,172	3,372	0,250
M1D3K2	0,585	1,281	3,219	2,420	0,125
M1D3K3	0,078	1,874	2,256	0,964	0,467
M1D3K4	0,733	0,535	0,315	2,019	0,977
M1D4K0	0,196	0,046	2,812	7,448	0,445
M1D4K1	0,133	0,000	0,824	1,471	5,428
M1D4K2	0,316	0,036	0,237	1,499	0,719
M1D4K3	1,472	0,122	3,051	4,651	2,316
M1D4K4	0,935	0,242	6,011	7,059	2,806

Çizelge A.2: PP matrisli numunelerin varyans (ANOVA) analizi sonuçları.

Özellik	Dolgu	R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
Tg	Ag	0,903	Numune	4	20,656	5,164	23,253	<0,0001*
			Hata	10	2,221	0,222		
			Toplam	14	22,876			
χ	Ag	0,781	Numune	4	114,493	28,623	8,899	0,0025*
			Hata	10	32,164	3,216		
			Toplam	14	146,657			
Tc	kitosan	0,975	Numune	4	5,963	1,491	96,758	<0,0001*
			Hata	10	0,154	0,015		
			Toplam	14	6,117			
Tm	TiO ₂	0,640	Numune	4	1,564	0,391	4,445	0,0254*
			Hata	10	0,880	0,088		
			Toplam	14	2,443			
Tc	TiO ₂	0,951	Numune	4	136,221	34,055	48,606	<0,0001*
			Hata	10	7,006	0,701		
			Toplam	14	143,228			
Tc	ZnO	0,797	Numune	4	43,033	10,758	9,842	0,0017*
			Hata	10	10,931	1,093		
			Toplam	14	53,964			
χ	ZnO	0,969	Numune	4	93,460	23,365	80,658	<0,0001*
			Hata	10	2,897	0,290		
			Toplam	14	96,357			

Çizelge A.3. PLA matrisli liflerin ısııl değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Tg	Tm	Tc	ΔH_c	ΔH_m	χ
M2D1K0	0,269	0,436	2,509	1,588	1,765	2,142
M2D1K1	0,225	0,335	2,229	3,807	4,384	2,928
M2D1K2	1,127	0,035	1,743	2,794	5,251	3,434
M2D1K3	0,995	0,388	1,055	0,652	2,032	1,504
M2D1K4	0,356	0,255	1,420	2,001	2,173	1,468
M2D2K0	0,269	0,436	2,509	1,588	1,765	2,142
M2D2K1	0,091	0,247	1,217	0,462	0,365	0,777
M2D2K2	0,169	0,280	0,957	2,777	3,020	2,312
M2D2K3	0,484	0,546	0,512	1,419	3,728	0,945
M2D2K4	0,316	0,514	1,851	0,771	1,223	0,684
M2D3K0	0,269	0,436	2,509	1,588	1,765	2,142
M2D3K1	0,246	0,415	1,159	0,520	0,040	0,498
M2D3K2	0,159	0,153	0,792	1,338	1,701	2,645
M2D3K3	0,378	0,415	1,371	1,322	1,677	1,097
M2D3K4	0,241	0,455	1,632	2,744	3,396	0,746
M2D4K0	0,269	0,436	2,509	1,588	1,765	2,142
M2D4K1	0,841	0,506	1,122	0,543	0,741	1,334
M2D4K2	0,739	0,369	1,934	0,441	0,490	0,968
M2D4K3	1,073	0,460	0,941	1,696	0,361	1,532
M2D4K4	1,194	0,367	0,795	1,316	1,869	1,732

Çizelge A.4: PLA matrisli liflerin varyans (ANOVA) analizi sonuçları.

Özellik	Dolgu	R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
ΔH_m	Kitosan	0,652	Numune	4	28,508	7,127	4,679	0,0218*
			Hata	10	15,233	1,523		
			Toplam	14	43,740			
χ	Kitosan	0,689	Numune	4	56,256	14,064	5,557	0,0128*
			Hata	10	25,309	2,531		
			Toplam	14	81,565			
χ	TiO ₂	0,629	Numune	4	46,095	11,524	4,239	0,0291*
			Hata	10	27,188	2,719		
			Toplam	14	73,283			
Tg	ZnO	0,980	Numune	4	44,001	11,000	124,04	<0,0001*
			Hata	10	0,887	0,089		
			Toplam	14	44,888			
Tm	ZnO	0,937	Numune	4	26,342	6,586	36,939	<0,0001*
			Hata	10	1,783	0,178		
			Toplam	14	28,125			
ΔH_m	ZnO	0,756	Numune	4	80,903	20,225	7,747	0,0041*
			Hata	10	26,108	2,611		
			Toplam	14	107,011			

Çizelge A.5: PA6 matrisli liflerin ısıł deęerelerinin standart sapmaları.

Numune	Tg	Tm	Tc	ΔH_c	ΔH_m	χ
M3D1K0	1,172	0,236	1,044	1,044	2,128	0,667
M3D1K1	1,769	0,557	2,690	2,690	1,750	1,725
M3D1K2	2,652	0,220	2,289	2,289	2,682	1,470
M3D1K3	0,763	0,185	1,530	1,530	1,374	1,014
M3D1K4	2,087	0,089	1,840	1,840	1,864	1,173
M3D2K0	1,172	0,236	1,044	1,044	2,128	0,667
M3D2K1	1,387	0,105	1,708	1,708	5,938	1,097
M3D2K2	0,444	0,178	0,765	0,765	1,486	0,477
M3D2K3	1,152	0,361	2,367	2,367	0,280	1,516
M3D2K4	0,855	1,607	5,751	5,751	8,294	3,688
M3D3K0	1,172	0,236	0,239	1,044	2,128	0,667
M3D3K1	3,319	0,423	0,472	3,576	0,680	2,292
M3D3K2	1,208	0,110	0,304	3,349	5,457	2,143
M3D3K3	1,186	0,401	0,576	3,071	4,754	1,972
M3D3K4	1,485	0,410	0,799	3,598	2,206	2,303
M3D4K0	1,172	0,236	0,239	1,044	2,128	0,667
M3D4K1	0,611	0,652	0,191	3,783	0,548	2,425
M3D4K2	5,271	0,751	0,116	2,172	5,191	2,894
M3D4K3	2,990	1,018	0,260	1,483	0,285	0,952
M3D4K4	0,348	0,095	0,180	10,436	1,585	6,689

Çizelge A.6: PLA matrisli numunelerin varyans (ANOVA) analizi sonuçları.

Özellik	Dolgu	R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
ΔHc	Ag	0,841	Numune	4	204,349	51,087	13,242	0,0005*
			Hata	10	38,580	3,858		
			Toplam	14	242,930			
χ	Ag	0,837	Numune	4	82,035	20,509	12,837	0,0006*
			Hata	10	15,976	1,598		
			Toplam	14	98,010			
Tm	Kitosan	0,807	Numune	4	17,530	4,383	10,480	0,0013*
			Hata	10	4,182	0,418		
			Toplam	14	21,712			
Tc	Kitosan	0,965	Numune	4	11,342	2,836	68,602	<0,0001*
			Hata	10	0,413	0,041		
			Toplam	14	11,756			
ΔHc	Kitosan	0,715	Numune	4	658,195	164,549	6,270	0,0086*
			Hata	10	262,438	26,244		
			Toplam	14	920,633			
ΔHm	Kitosan	0,918	Numune	4	771,005	192,751	28,044	<0,0001*
			Hata	10	68,733	6,873		
			Toplam	14	839,738			
χ	Kitosan	0,694	Numune	4	273,980	68,495	5,676	0,0120*
			Hata	10	120,684	12,068		
			Toplam	14	394,664			
Tc	TiO ₂	0,615	Numune	4	6,905	1,726	4,001	0,0343*
			Hata	10	4,314	0,431		
			Toplam	14	11,219			
ΔHc	TiO ₂	0,705	Numune	4	207,131	51,783	5,983	0,0101*
			Hata	10	86,551	8,655		
			Toplam	14	293,682			
χ	TiO ₂	0,710	Numune	4	87,066	21,767	6,123	0,0093*
			Hata	10	35,549	3,555		
			Toplam	14	122,615			
ΔHc	ZnO	0,788	Numune	4	353,284	88,321	9,304	0,0021*
			Hata	10	94,926	9,493		
			Toplam	14	448,210			
χ	ZnO	0,788	Numune	4	145,113	36,278	9,309	0,0021*
			Hata	10	38,969	3,897		
			Toplam	14	184,082			

EKB: Mekanik özelliklerin istatistik sonuçları

Çizelge B.1: PP matrisli liflerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Kopma gerilimi	Kopma Uzaması	Young Modülü
M1D1K0	1,378	1,995	278,067
M1D1K1	2,163	0,271	264,122
M1D1K2	0,915	1,793	63,841
M1D1K3	1,140	0,659	19,334
M1D1K4	1,113	0,435	3,420
M1D2K0	5,337	5,337	278,067
M1D2K1	1,072	1,072	134,191
M1D2K2	2,606	2,606	100,989
M1D2K3	7,431	7,431	443,515
M1D2K4	3,247	3,247	202,111
M1D3K0	5,337	7,725	278,067
M1D3K1	5,587	2,277	130,552
M1D3K2	7,162	3,967	130,223
M1D3K3	13,412	2,992	262,610
M1D3K4	3,357	0,511	82,639
M1D4K0	5,337	7,724	278,067
M1D4K1	12,605	7,725	918,085
M1D4K2	7,871	3,719	691,610
M1D4K3	8,412	1,818	264,576
M1D4K4	3,643	2,367	232,202

Çizelge B.2: PP matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.

	Dolgu	R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
Gerilim	Ag	0,836	Numune	4	14723,591	3680,90	88,928	<0,0001*
			Hata	70	2897,445	41,39		
			Toplam	74	17621,037			
Uzama	Ag	0,931	Numune	4	6993,787	1748,45	237,898	<0,0001*
			Hata	70	514,470	7,35		
			Toplam	74	7508,257			
Modül	Ag	0,507	Numune	4	5105736	1276434	17,989	<0,0001*
			Hata	70	4966761	70954		
			Toplam	74	10072497			
Gerilim	TiO ₂	0,829	Numune	4	8656,590	2164,15	84,963	<0,0001*
			Hata	70	1783,008	25,47		
			Toplam	74	10439,598			
Uzama	TiO ₂	0,675	Numune	4	1725,608	431,402	36,288	<0,0001*
			Hata	70	832,174	11,888		
			Toplam	74	2557,782			
Modül	TiO ₂	0,069	Numune	4	14336597	3584149	1,306	0,2762
			Hata	70	192097786	2744254		
			Toplam	74	206434383			
Gerilim	ZnO	0,783	Numune	4	22988,668	5747,17	63,259	<0,0001*
			Hata	70	6359,623	90,85		
			Toplam	74	29348,291			
Uzama	ZnO	0,688	Numune	4	4187,494	1046,87	38,549	<0,0001*
			Hata	70	1900,952	27,16		
			Toplam	74	6088,446			
Modül	ZnO	0,453	Numune	4	5871485	1467871	14,468	<0,0001*
			Hata	70	7102107	101459		
			Toplam	74	12973591			
Gerilim	Kitosan	0,856	Numune	4	6684,297	1671,07	103,616	<0,0001*
			Hata	70	1128,932	16,13		
			Toplam	74	7813,230			
Uzama	Kitosan	0,067	Numune	4	23,666	5,916	1,257	0,2953
			Hata	70	329,572	4,708		
			Toplam	74	353,238			
Modül	Kitosan	0,819	Numune	4	5895045,4	1473761	79,203	<0,0001*
			Hata	70	1302525,4	18608		
			Toplam	74	7197570,8			

Çizelge B.3: PLA matrisli liflerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Kopma gerilimi	Kopma Uzaması	Young Modülü
M2D1K0	1,617	0,672	19,764
M2D1K1	9,409	3,140	190,886
M2D1K2	9,104	1,464	490,678
M2D1K3	4,816	3,269	253,437
M2D1K4	3,122	3,689	113,780
M2D2K0	1,617	0,672	19,760
M2D2K1	4,802	4,550	126,690
M2D2K2	4,413	0,419	173,590
M2D2K3	7,128	3,083	305,710
M2D2K4	5,604	5,348	365,270
M2D3K0	1,617	0,672	19,764
M2D3K1	5,749	6,189	226,935
M2D3K2	1,841	9,336	461,732
M2D3K3	5,479	2,157	416,074
M2D3K4	5,795	2,282	262,848
M2D4K0	1,617	0,672	19,764
M2D4K1	2,975	1,568	37,713
M2D4K2	4,679	1,660	117,852
M2D4K3	3,732	2,362	38,013
M2D4K4	5,775	3,507	275,482

Çizelge B.4: PLA matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.

Dolgu		R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
Gerilim	Ag	0,836	Numune	4	14723,591	3680,90	88,928	<0,0001*
			Hata	70	2897,445	41,39		
			Toplam	74	17621,037			
Uzama	Ag	0,931	Numune	4	6993,787	1748,45	237,898	<0,0001*
			Hata	70	514,470	7,35		
			Toplam	74	7508,257			
Modül	Ag	0,507	Numune	4	5105736	1276434	17,989	<0,0001*
			Hata	70	4966761	70954		
			Toplam	74	10072497			
Gerilim	TiO ₂	0,829	Numune	4	8656,590	2164,15	84,963	<0,0001*
			Hata	70	1783,008	25,47		
			Toplam	74	10439,598			
Uzama	TiO ₂	0,675	Numune	4	1725,608	431,402	36,288	<0,0001*
			Hata	70	832,174	11,888		
			Toplam	74	2557,782			
Modül	TiO ₂	0,069	Numune	4	14336597	3584149	1,306	0,2762
			Hata	70	192097786	2744254		
			Toplam	74	206434383			
Gerilim	ZnO	0,783	Numune	4	22988,668	5747,17	63,259	<0,0001*
			Hata	70	6359,623	90,85		
			Toplam	74	29348,291			
Uzama	ZnO	0,688	Numune	4	4187,494	1046,87	38,549	<0,0001*
			Hata	70	1900,952	27,16		
			Toplam	74	6088,446			
Modül	ZnO	0,453	Numune	4	5871485	1467871	14,468	<0,0001*
			Hata	70	7102107	101459		
			Toplam	74	12973591			
Gerilim	Kitosan	0,856	Numune	4	6684,297	1671,07	103,616	<0,0001*
			Hata	70	1128,932	16,13		
			Toplam	74	7813,230			
Uzama	Kitosan	0,067	Numune	4	23,666	5,916	1,257	0,2953
			Hata	70	329,572	4,708		
			Toplam	74	353,238			
Modül	Kitosan	0,819	Numune	4	5895045,4	1473761	79,203	<0,0001*
			Hata	70	1302525,4	18608		
			Toplam	74	7197570,8			

Çizelge B.5: PA 6 matrisli liflerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Kopma gerilimi	Kopma Uzaması	Young Modülü
M3D1K0	18,997	14,453	1446,6
M3D1K1	14,793	6,027	1332,9
M3D1K2	7,140	2,677	1344,8
M3D1K3	6,352	4,724	1576,1
M3D1K4	2,734	2,874	736,7
M3D2K0	18,997	14,453	1446,51
M3D2K1	7,395	15,419	238,65
M3D2K2	8,176	16,198	625,01
M3D2K3	3,128	22,769	1265,88
M3D2K4	9,694	10,635	2870,35
M3D3K0	18,997	14,453	1446,61
M3D3K1	5,827	3,587	169,40
M3D3K2	1,307	1,549	328,58
M3D3K3	3,927	2,074	143,82
M3D3K4	0,762	1,283	186,45
M3D4K0	18,997	14,455	1446,61
M3D4K1	3,319	4,429	2125,10
M3D4K2	7,451	4,225	2243,56
M3D4K3	6,582	4,038	382,68
M3D4K4	12,176	22,928	324,08

Çizelge B.6: PA 6 matrisli liflerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.

Dolgu		R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
Gerilim	Ag	0,690	Numune	4	21156,805	5289,20	38,977	<0,0001*
			Hata	70	9499,145	135,70		
			Toplam	74	30655,951			
Uzama	Ag	0,395	Numune	4	2596,5429	649,136	11,470	<0,0001*
			Hata	70	3961,6446	56,595		
			Toplam	74	6558,1876			
Modül	Ag	0,181	Numune	4	570192105	142548026	3,861	0,0068*
			Hata	70	2584534134	36921916		
			Toplam	74	3154726239			
Gerilim	TiO ₂	0,726	Numune	4	21710,961	5427,74	46,299	<0,0001*
			Hata	70	8206,193	117,23		
			Toplam	74	29917,154			
Uzama	TiO ₂	0,189	Numune	4	4383,039	1095,76	4,087	0,0049*
			Hata	70	18767,678	268,11		
			Toplam	74	23150,717			
Modül	TiO ₂	0,718	Numune	4	441416273	110354068	44,565	<0,0001*
			Hata	70	173338781	2476268,3		
			Toplam	74	614755053			
Gerilim	ZnO	0,770	Numune	4	19307,534	4826,88	58,504	<0,0001*
			Hata	70	5775,408	82,51		
			Toplam	74	25082,942			
Uzama	ZnO	0,365	Numune	4	1853,305	463,326	10,068	<0,0001*
			Hata	70	3221,339	46,019		
			Toplam	74	5074,644			
Modül	ZnO	0,924	Numune	4	389325537	97331384	212,999	<0,0001*
			Hata	70	31987009	456957,27		
			Toplam	74	421312546			
Gerilim	Kitosan	0,677	Numune	4	18149,140	4537,28	36,651	<0,0001*
			Hata	70	8665,761	123,80		
			Toplam	74	26814,901			
Uzama	Kitosan	0,602	Numune	4	16694,819	4173,70	26,468	<0,0001*
			Hata	70	11038,079	157,69		
			Toplam	74	27732,898			
Modül	Kitosan	0,768	Numune	4	1036194093	259048523	58,117	<0,0001*
			Hata	70	312015928	4457370,4		
			Toplam	74	1348210021			

Çizelge B.7: PP matrisli filmlerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Kopma gerilimi	Kopma Uzaması	Young Modülü
M1D1K0 (F)	2,141	3,961	393,994
M1D1K1(F)	4,137	3,852	35,014
M1D1K2(F)	2,807	2,795	95,514
M1D1K3(F)	1,958	0,920	125,165
M1D1K4(F)	6,689	2,056	154,883
M1D2K0(F)	2,141	3,961	393,994
M1D2K1(F)	8,323	2,089	252,150
M1D2K2(F)	10,696	0,467	473,103
M1D2K3(F)	2,116	1,373	422,914
M1D2K4(F)	6,945	1,255	990,039
M1D3K0(F)	2,141	3,961	393,994
M1D3K1(F)	12,126	0,803	242,184
M1D3K2(F)	2,882	1,335	323,696
M1D3K3(F)	3,687	0,970	666,255
M1D3K4(F)	4,356	0,941	208,929
M1D4K0(F)	2,141	3,961	393,994
M1D4K1(F)	8,293	1,601	280,361
M1D4K2(F)	11,435	0,705	598,007
M1D4K3(F)	5,086	2,197	186,711
M1D4K4(F)	3,869	1,812	67,454

Çizelge B.8: PP matrisli filmlerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.

	Dolgu	R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
Gerilim	Ag	0,547	Numune	4	377,471	94,368	6,037	0,0024*
			Hata	20	312,594	15,629		
			Toplam	24	690,065			
Uzama	Ag	0,272	Numune	4	64,797	16,199	1,866	0,1560
			Hata	20	173,660	8,683		
			Toplam	24	238,457			
Modül	Ag	0,812	Numune	4	3537386,3	884347	21,545	<0,0001*
			Hata	20	820941,8	41047		
			Toplam	24	4358328,1			
Gerilim	TiO ₂	0,601	Numune	4	1453,483	363,371	7,539	0,0007*
			Hata	20	963,916	48,196		
			Toplam	24	2417,398			
Uzama	TiO ₂	0,557	Numune	4	119,435	29,859	6,289	0,0019*
			Hata	20	94,950	4,747		
			Toplam	24	214,385			
Modül	TiO ₂	0,575	Numune	4	8667915	2166979	6,765	0,0013*
			Hata	20	6406685	320334		
			Toplam	24	15074600			
Gerilim	ZnO	0,603	Numune	4	1170,767	292,692	7,602	0,0007*
			Hata	20	769,994	38,500		
			Toplam	24	1940,760			
Uzama	ZnO	0,570	Numune	4	105,654	26.4135	6,622	0,0015*
			Hata	20	79,779	3.9890		
			Toplam	24	185,433			
Modül	ZnO	0,614	Numune	4	5137580,7	1284395	7,966	0,0005*
			Hata	20	3224843,1	161242		
			Toplam	24	8362423,8			
Gerilim	Kitosan	0,507	Numune	4	1007,383	251,846	5,141	0,0052*
			Hata	20	979,779	48,989		
			Toplam	24	1987,162			
Uzama	Kitosan	0,556	Numune	4	134,727	33,682	6,269	0,0019*
			Hata	20	107,444	5,372		
			Toplam	24	242,172			
Modül	Kitosan	0,588	Numune	4	3602555	900639	7,138	0,0010*
			Hata	20	2523430,7	126172		
			Toplam	24	6125985,7			

Çizelge B.9: PLA matrisli filmlerin mekanik değerlerinin standart sapmaları.

Numune	Kopma gerilimi	Kopma Uzaması	Young Modülü
M2D1K0(F)	9,616	0,969	521,058
M2D1K1(F)	20,817	0,711	421,604
M2D1K2(F)	11,403	1,428	468,268
M2D1K3(F)	15,725	1,224	421,280
M2D1K4(F)	13,254	0,629	960,988
M2D2K0(F)	9,616	0,968	521,058
M2D2K1(F)	6,239	0,502	486,108
M2D2K2(F)	10,696	0,467	392,528
M2D2K3(F)	4,748	0,660	428,354
M2D2K4(F)	13,885	0,803	685,004
M2D3K0(F)	9,616	0,969	521,058
M2D3K1(F)	11,770	0,802	600,905
M2D3K2(F)	7,010	0,006	661,197
M2D4K0(F)	9,616	0,968	521,058
M2D4K1(F)	7,362	1,256	105,914
M2D4K2(F)	6,113	0,857	127,136
M2D4K3(F)	4,181	0,619	199,084
M2D4K4(F)	2,800	2,245	1,477

Çizelge B.10: PLA matrisli filmlerin mekanik değerlerinin ANOVA sonuçları.

	Dolgu	R ²		ds	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F	p
Gerilim	Ag	0,220	Numune	4	1216,933	304,233	1,410	0,2668
			Hata	20	4315,054	215,753		
			Toplam	24	5531,987			
Uzama	Ag	0,121	Numune	4	2.967060	0,742	0,689	0,6078
			Hata	20	21,519	1,076		
			Toplam	24	24,486			
Modül	Ag	0,205	Numune	4	1822075,5	455519	1,287	0,3084
			Hata	20	7078007,1	353900		
			Toplam	24	8900082,6			
Gerilim	TiO ₂	0,548	Numune	4	2236,236	559,059	6,062	0,0023*
			Hata	20	1844,564	92,228		
			Toplam	24	4080,799			
Uzama	TiO ₂	0,574	Numune	4	13,420	3,355	6,742	0,0013*
			Hata	20	9,952	0,498		
			Toplam	24	23,372			
Modül	TiO ₂	0,155	Numune	4	961689	240422	0,914	0,4747
			Hata	20	5258391	262920		
			Toplam	24	6220080			
Gerilim	ZnO	0,943	Numune	4	17561,773	4390,44	77,860	<0,0001*
			Hata	19	1071,389	56,39		
			Toplam	23	18633,162			
Uzama	ZnO	0,934	Numune	4	88,813	22,203	66,721	<0,0001*
			Hata	19	6,323	0,333		
			Toplam	23	95,136			
Modül	ZnO	0,919	Numune	4	48395555	12098889	56,549	<0,0001*
			Hata	20	4279074	213953.68		
			Toplam	24	52674629			
Gerilim	Kitosan	0,880	Numune	4	6118,754	1529.69	36,536	<0,0001*
			Hata	20	837,369	41.87		
			Toplam	24	6956,123			
Uzama	Kitosan	0,222	Numune	4	9,884	2.471	1,424	0,2624
			Hata	20	34,704	1.735		
			Toplam	24	44,589			
Modül	Kitosan	0,902	Numune	4	13522318	3380580	46,111	<0,0001*
			Hata	20	1466260	73313		
			Toplam	24	14988578			

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ayşin DURAL EREM

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmit, 30 Ağustos 1980

E-Posta: aysin.erdem@gmail.com

Lisans: 09/1998-06/1999 İTÜ Yabancı Diller Yüksek Okulu İngilizce Hazırlık

09/1999-06/2000 İTÜ Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü

09/2000-06/2003 İTÜ Makine Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: 09/2003-06/2006 İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği
Yüksek Lisans Programı

Yayın ve Patent Listesi:

- **Erem, A. D.,** Önder, E. The influence of chenille yarn parameter on the upholstery abrasion resistance AUTEX 2007; 7th Annual Textile Conference by AUTEX, June, 26-28, 2007 Tampere, Finland.
- **Erem, A. D.,** Erem, H.H., Önder, E. Investigation of differences in caprosyn, biosyn, polysorb, novafil and surgipro sutures MEDTEX 2007; 4 th international conference and exhibition on healthcare, July, 16-18, 2007 Bolton, England.
- **Erem, A. D.,** Onder, E. Comparison of Strength Properties of silk, polyester, polybuster and polypropylene sutures, AATCC's 2007 IC&E, October, 2-4, 2007, Charleston, S.C., USA.
- **Erem A.D.,** Onder E. The Influence Of Chenille Yarn Parameters On The Upholstery Dimensional Stability and Strength, Aachen Dresden International Textile Conference: AD_ITC_07, November, 29-30, 2007 Aachen, Germany.
- **Erem, A.D.,** Onder, E., Sarier N., The Tensile Behaviors of Non-Absorbable Sutures in Acidic and Basic Applications, AMBIENCE 08 :Smart textiles: Technology and Design, July, 2-3, 2008 Borås, Sweden.

▪ **Dural Erem, A.**, Onder, E., Comparison of Antimicrobial finishes, ITC&DC 4th International Textile, Clothing & Design Conference, October, 5-8, 2008 Dubrovnik, Croatia.

▪ **Erem H H, Erem A D**, "İnimal İnvaziv Cerrahide Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler", 9. Ulusal Endoskopik-Laproskopik Cerrahi Kongresi, Kasım, 28-31, 2009 Antalya Türkiye.

▪ **Erem, A.D.**, Skrifvars, M., Demirpek, U., Ozcan, G., The Antimicrobial Efficiency of Polyamide 6/Silver Nanocomposites, The Fiber Society Spring 2010 International Conference, May 12-14, Bursa, Turkey.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ **Erem, A.D.**, Ozcan, G., Skrifvars, M. (2011). Antibacterial Activity of PA6/ZnO Nanocomposite Fibers, Textile Research Journal, 81 (16), 1638-1646.

▪ **Erem, A.D.**, Ozcan, G., Skrifvars, M., Erem, H.H. (2010). The production of chitosan and Polypropylene/chitosan composite, 5th International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles, October, 3-6, 2010 Dubrovnik, Croatia.

▪ **Erem, A.D.**, Ozcan, G., Skrifvars, M., Cakmak M. (2012). Bacteriostatic PLA/Chitosan Composite Films, Meditex:International Congress on Healthcare and Medical Textiles, May 17-18, 2012, İzmir, Turkey.

▪ **Erem, A.D.**, Ozcan, G., Skrifvars, M., Cakmak M. (2012). Antimikrobiyal Activity of PP/TiO₂ Films, Fiber Society Spring 2012 Conference, May 23-25, 2012 St. Gallen, Switzerland.