

MIKNATISSAL SAÇTIRMA SİSTEMİ İLE METAL KAPLANAN POLİPROPİLEN LİFLERİN ANTİSTATİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİ*

Lütfi ÖZYÜZER
Zeynep MERİÇ
Yusuf SELAMET

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü, Urla, İzmir

Bengi KUTLU
Aysun CİRELİ

Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İzmir

ÖZET

Tekstil liflerini modifiye ederek, katma değeri yüksek, fonksiyonel teknik tekstil elde etmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Örneğin, antistatik tekstiller, lifler içerisine iletken parçacık katkılama ile elde edilebileceği gibi çevreye kimyasal olarak zarar vermemesi dolayısıyla vakumda miknatissal saçtırma ile yüzeyi istenilen metali ince film olarak yüzeye kaplayarak da elde edilebilir. Bu çalışmada çapları 65 µm olan multifilament sentetik polipropilen liflerin yüzeyleri yüksek vakum altında nanometre kalınlığında Cr ve Ag gibi elektriksel iletken metal filmler ile kaplanmış ve elektriksel iletkenlik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antistatik, Antibakteriyel, Vakumda Metalizasyon.

ANTISTATIC AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF METAL COATED POLYPROPYLENE FIBERS BY MAGNETRON SPUTTERING

ABSTRACT

In order to modify and obtain functional textile fibers, many methods have been used. For instance, antistatic textiles can be achieved with doping fibers with conductive particles. Besides the magnetron sputtering technique, which is an environmentally friendly technique, can be used to deposit metals as thin films onto surface of fibers for antistatic purposes. In this study, multifilament polypropylene fibers (which have diameter of 65 µm) have been coated under vacuum with electrical conductors such as Cr and Ag, and electrical conductivity and antibacterial properties have been investigated.

Keywords: Antistatic, Antibacterial, Metallization in Vacuum.

* Bu çalışma 16-18 Mayıs 2010 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen IV. Uluslararası Teknik Tekstiller Kongresinde sözlü olarak sunulmuştur.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji ile modifiye tekstil malzemeleri otomotiv, tıp ve sağlık sektörü başta olmak üzere, birçok endüstride gittikçe artarak kullanılmaktadır. Bütün bu uygulamalar için istenilen, çeşitli gereksinimler için tasarımılanan teknik özellikleri içeren fonksiyonel tekstil malzemelerinin üretilmesidir. Tekstil malzemelerini fonksiyonel yapmak için çeşitli teknikler geliştirilmiştir [1].

Antistatik kumaş, iş üniforması üreticileri tarafından aranan bir teknik tekstil türüdür. Bu kumaş hastanelerde, elektronik endüstrisi firmalarında, elektrostatikden etkilenen boyahanelerde, ilaç ve tıbbi malzeme üreticileri ve araştırma laboratuvarlarında için iş üniforması yapımında kullanılmakta, ayrıca askeri personel, akaryakıt ve gaz taşıma personelinin kullanımı için ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanı sıra, bu teknik kumaşlar elektromanyetik kalkan, radar dalgası soğurması ve kızılötesi kamuflaj amaçlı da kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

Avrupa ve Amerika Birleşik Devletlerindeki tekstil endüstrileri, Asya ve Doğu Avrupadan gelen ucuz tekstil ithalatına karşı savaşmaktadır. Çok ucuz iş gücü ile üretilen bu ürünler oldukça düşük fiyata satılmakta ve bütün dünyaya dağıtılmaktadır. Avrupa ve Amerika Birleşik Devletlerinin tekstil ve giyim endüstrisi, eklenen maliyetlerle yüksek ölçüde uzmanlaşmış ürünlere dayanmaktadır. Tekstil sanayisi şimdiden mevcut olan yada gelecekte mevcut olacak olan ileri lif tipleri geliştirmekte ve bu sayede pazarda yarışabilmektedir.

Tekstil üretimi çok uzun zamanlardan beri belirli kuralları izleyen, çok geleneksel bir oluşum ve süreçtir. Günümüzde elbise ve diğer tekstil ürünleri için doğal ve yapay lifler aynı oranda kullanılmakta ve böylece üretimde yer almaktadır. Son birkaç onyılda doğan çeşitli ihtiyaçlardan dolayı tekstil endüstrisinde, farklı endüstriyel sektörler ile bilgi paylaşımıyla bunlara karşılık veren yeni ürünler geliştirilmiştir. Bu işbirliğinde nanoteknolojideki genel gelişmeler, katma değerler yaratan yeni lif tipleri ile ilgili bazı yeni çıktılar vermiştir. Nanoparçacıklar 1 den 100 nanometreye kadar boyutları ile liflere özel fonksiyonlar eklemek veya lif fonksiyonlarını modifiye etmek için tasarlanmıştır. “Akıllı tekstiller” veya “Akıllı giysiler” olarak adlandırılan ürünlerde kullanılan malzemeler, yeni nesil liflerin üretilmesini ve hazır yapılan ürünleri temsil etmektedirler. Bunlar tekstilin temel fonksiyonların yanında istenilen özelliğe sahip yeni katma değeri yüksek özelliklerdir [1]. Tekstil endüstrisi son yıllarda alan dışı bu sonuçlardan çok fazla yararlanmaktadır. Yeni lif türleri tekstil malzemelerine ilave değer kazandırmaktadır ki böylece koruma gibi temel fonksiyonların rafine edilmesi düşünülmektedir [2,3].

Akıllı tekstil sanayisinin hızlı gelişimine savunma sanayisinin bu yöndeki ihtiyaçları da katkıda bulunmaktadır. Askeri alanda koruyucu ve düzenleyici fonksiyonlara ilave

olarak geliştirilmiş kamuflaj etkilere de gereksinim duyulmaktadır. Gelişmiş devletler bu konularda araştırma ve geliştirmeyi teşvik etmektedir. Bu sayede ülkelerin tekstil sanayisi ürünlerine hazır çözümleri sadece uyarlamaktan öte, yeni bir çok gelişmeyi kullanma şansı bulunmaktadır. Tekstil endüstrisi için bu yeni düşünce yolu malzeme bilimleri, mühendislik, kimya, tasarım, proses geliştirmesi ve giyim fizyolojisi arasında işbirliğine yol açmaktadır [4]. Günlük yaşamımız iletişimsel ve diğer teknik donanımlar tarafından da yönetilir. Bu da teknik tekstillerin başka bir odak noktasıdır ve iletişimsel amaçlar, giyilebilir biyo-geridönüşüm sistemleri için gelecek yıllarda tekstil ve giyimde artan sayılarda çözümler ortaya konacaktır [5].

Kumaşlara antistatik özellik kazandırılmak istendiğinde iplik ve liflere iletken (karbon, metal tozu veya iletken polimer) gibi katkıları eklenerek elektriksel iletkenlikleri artırılmaktadır. Daha önce yaptığımız çalışmalarda, poliyester malzemeler içine karbon nanotüpler katılanmış ve bunların elektriksel iletkenliklerinde büyük değişim gözlemlenmiştir [6]. Lif ve fiberlerde yüksek derecede iletken katkıların kullanılması, genelde bunların mekanik özelliklerinin bozulmasına ve takip eden işlem görme dayanıklılıklarının azalmasına neden olmaktadır. Karbon nanotüplerle iletkenlik sağlamak açısından sadece %1 oranında katkının bile yeterli olmasına rağmen, bunların antistatik amaçlı kullanımı, yüksek maliyetleri yüzünden henüz ekonomik olarak fizibil değildir. Polipiryol, polianiline gibi iletken polimerler oksitlenmeye ve aşınmaya çok fazla duyarlıdır [7]. Bunun yanında çift bileşenli lifler iletken (genellikle karbon) ve polimerden oluşmaktadır. Bu filamentlerle hazırlanan ve ticari olarak elde edilebilen bu kumaşlar başlıca Almanya ve Japonyada üretilmektedirler. Başka bir yöntem ise metal lifler elde ederek bunları polimer liflerle örmektir. Bu yöntemde ise kumaşın aşırı ağırlığı istenmeyen bir durum olarak ortaya çıkmaktadır.

Kuvvetli antimikrobiyal etkisinden dolayı gümüş katılanmış ve kaplanmış teknik kumaşlar son zamanlarda yoğun ilgi çekmektedir. Bunun sebebi yükselen hayat standartları ve bazı bakteri türlerinin antibiyotiklere karşı artan bir direnç göstermesi ve gümüşün 650 çeşit bakteriye karşı etkili olduğunun görülmesidir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki, gümüş nanoparçacıklarının antibakteriyel aktiviteleri, kimyasal bağ yapan (chemisorbed) Ag⁺ bağı iledir ki bunlar gümüş nanokümelelerinin yüzeylerinde, oksijene hassas olmasına rağmen kolayca oluşurlar. Ancak, gümüş nanokümelelerinden bakteriye gümüş iyonları iletim mekanizmasının daha fazla araştırmaya ihtiyacı vardır. Nanoyapılı gümüş ile yüzeyi modifiye edilmiş lifler akıllı fonksiyonel kumaşlar yapmak için kullanılabilir ki bunların antibakteriyel malzemelerden, iletken koruyuculara ve elektronik sensörlere kadar uzanan büyük potansiyel uygulamaları vardır.

Şu ana kadar kumaşlara gümüş nanoparçacıklar yerleştirmek için çeşitli metodlar denenmiştir [8]. Benzer çalışmalar TiO_2 için de yapılmaktadır. Görüldüğü gibi teknik tekstil olarak lif ve ipliklerin antistatik özelliği kazandırmak için Ag veya Ti ile kaplamak, antibakteriyel özelliği de kazandıracağından bu konudaki projelerin çok önemli ilave çıktıları bulunmaktadır. Daha önce yaptığımız çalışmalarda TiO_2 kaplama konusunda deneyim sahibi olduk [9]. Cam üzerine büyütülen TiO_2 kaplamanın antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve ümit veren sonuçlar elde edilmiştir.

Tekstil malzemelerinin yüzeylerini fonksiyonel yapmak için konvansiyonel işlemlerin dışında sol-jel kaplama ve plazma polimerizasyon işlemleri ile tekstil materyallerinin yüzey modifikasyon özelliklerini geliştirmek son zamanlarda uygulama alanı bulan tekniklerdir. Yüksek vakumda fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, çevreye zararlı kimyasal kullanılmamasından dolayı, tekstil malzemelerini modifiye yapıp fonksiyonel hale getirmek için yeni yeni uygulama alanı bulmaya başlamıştır. PVD yönteminde en çok kullanılan tekniklerden biri mıknatıssal saçtırma ile kaplamadır ki bu kaplama cam, seramik ve mikroelektronik endüstrilerinde sıkça kullanılmaktadır. Mıknatıssal saçtırma kaplama tekniği ile, metalik veya metalik olmayan çeşitli formlarda, geniş alanlı yüzeyler üzerinde, nanometre mertebesinde incelikte metalik veya seramik kaplamalar yapılabilmektedir [10,11]. Sentetik liflerin yüzeyleri genellikle silindirik olduğundan tüm yüzeyin homojen olarak kaplanması gerekmektedir. Silindirik olan bir yüzeyinin kaplanması düz yüzey kaplamadan daha az çalışılmıştır.

Mıknatıssal saçtırma kaplama teknik uygulamalar için tekstil malzemesinin kaplanmasında da kullanılmıştır. Bu yöntemde kaplama için püskürtülen atomlar yüksek enerjiye sahiptir ve herhangi bir yüzeye çarpınca yapışp, kaplama oluştururlar. Kaplanan katman ve kaplanan yüzey arasındaki yapışmanın niteliği, çeşitli saçtırma kaplama malzemeleri uygulamalarında önemli rol oynamaktadır. Polimer yüzeylerine kaplama yapışma kalitesini artırmak için ve tekstillerin yüzey modifikasyonunda plazma işlemi gittikçe yaygın olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, mıknatıssal saçtırmanın doğası gereği, kaplamalarda plazma işlemine gerek duyulmadan sentetik iplik yüzeylerine iyi yapışma beklenmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda, lifler ile mıknatıssal saçtırma ile bakır kaplanmış arayüzey arasındaki bağlama, aşınma ve soyma deneyleri yapılarak çalışılmıştır [12,13,14]. Bu çalışmalarda mıknatıssal saçtırma kaplama işlemi sırasında plazma ön işlemleri ve ısıtma etkileri araştırılmış ve bakır ve polimer malzeme arasındaki yapışma mekanizması da atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir [15,16]. Kaplanan lifler yüksek elektriksel iletkenlik gösterdiğinden, kaplanmamış liflerle farklı oranlarda karıştırılarak kumaş haline getirilmekte ve antistatik özellikleri yüzey dirençlerinin ölçülmesi suretiyle belirlenmektedir.

Teknik tekstiller, geleneksel tekstillerin gösterdiğinden daha hızlı büyüme kaydederek tüm tekstiller içindeki oranını gittikçe arttırmaktadır. İleri teknolojik olması ve çok çeşitli uygulama alanları ile teknik tekstiller, fonksiyonellik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Türkiye'de tekstil sektörü çoğunlukla geleneksel üretimler yapmaktadır. Tekstil sektörümüzün rekabet edebilirliğini koruması için yenilikçi ve ileri teknoloji ürünlerine yönelmesi gerekmektedir. T.C. Sanayi Bakanlığının Eylül 2008 de yayınladığı Tekstil Strateji Raporunda 2006 yılı sonu itibariyle dünyanın yedinci büyük sentetik iplik kapasitesine sahip olan Türkiye'nin, aynı zamanda AB'nin en büyük sentetik iplik kapasitesini temsil ettiği bildirilmektedir ve teknik tekstillere yönelmesinin önemi vurgulanmaktadır [17].

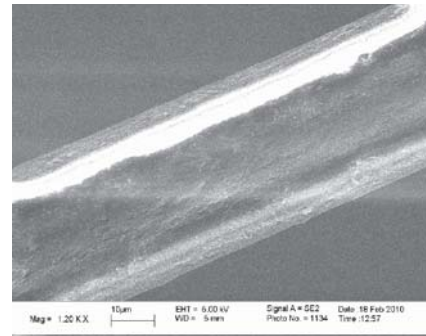
Bu çalışmada polipropilen (PP) liflerin yüzeyine farklı kalınlıklarda krom ve gümüş ince filmler mıknatıssal saçtırma sistemi ile kaplanmıştır. Elde edilen örneklerin elektriksel iletkenlikleri, yüzey yapıları ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

2. DENEYSEL

Bu çalışmada multifilament (396 Td) polipropilen lifler kullanılmıştır. 36 monofilamentten oluşan liflerin herbiri 60 μm çapındadır. Liflerin kaplama öncesinde yüzeylerindeki yağ ve kirden arındırma amacıyla temizleme işlemi uygulanmıştır. Bunun için örnekler 5 dakika etanol içerisinde ultrasonik temizleyicide bekletildikten sonra deiyonize su içerisinde çalkalanıp kurutulmak üzere 60 °C'de 1 saat boyunca fırınlanmıştır. Sonrasında örnek tutucuya yerleştirilen lifler mıknatıssal saçtırma vakum odacığı içerisine konup 2.0×10^{-6} torr basınca dek vakumlanmıştır. Mıknatıssal saçtırma kaplama sisteminin detayları Kaynak [10] da bulunabilir. Kaplama işlemi sabit güç uygulanarak ve sabit Ar gaz miktarı gönderilerek yapılmıştır. Kaplama süreleri değiştirilerek farklı kalınlıklar elde edilmiştir.

3. SONUÇLAR

Şekil 1'de 60 nm gümüş ince filmin PP lif yüzeyindeki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi film lif yüzeyine boşluk kalmayacak şekilde tutunmuştur ve film yüzeyinde herhangi bir çatlama veya süreksizlik görülmemektedir.



Şekil 1. 60 nm Ag kaplanan PP lifin SEM görüntüsü

Kaplanan liflerin elektriksel iletkenlik özellikleri Keithley 6517 elektrometre ile ölçülmüştür. Yüzey dirençleri ölçülen örneklerin sonuçları Tablo 1 ve 2 de verilmiştir. Tablolardan da görüldüğü üzere hem Cr hem de Ag film kalınlığı arttıkça iletkenlik de artmaktadır. Kaplamadan önce 10^{12} ohm mertebesinde olan örnek dirençleri kaplamadan sonra 10^8 - 10^7 ohm düzeyine kadar iyileşmiştir.

Tablo 1. Çeşitli kalınlıklarda Krom (Cr) kaplanan PP iplikler ve yüzey direnç ölçümleri

Örnek	t (nm)	R_s (ohm/kare)
A	Kaplamasız	3.5×10^{12}
B	10	1.7×10^8
C	30	2.1×10^7
D	50	2.3×10^7

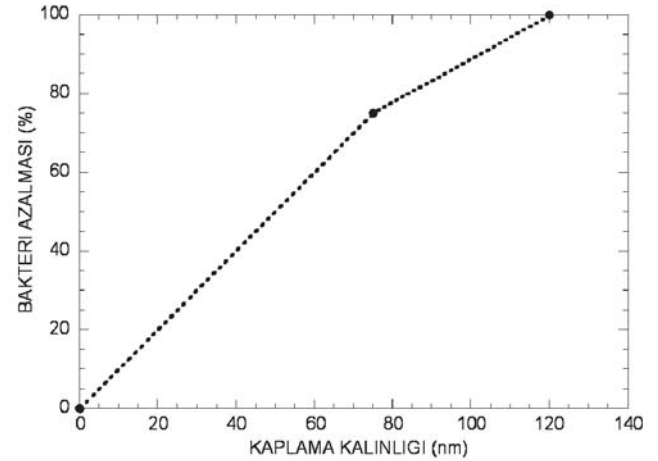
Tablo 2. Çeşitli kalınlıklarda Gümüş (Ag) kaplanan PP ipliklerin kumaşa örüldükten sonraki direnç ölçümleri ve antibakteriyel test sonuçları

Örnek	t (nm)	R_s (ohm)	Bakteri azalması (%)
K	Kaplamasız	3.5×10^{12}	0
L	75	3.0×10^3	75
M	120	1.5×10^0	99.9

Çeşitli kalınlıklarda gümüş kaplanan lifler kumaşlara örülmüş ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Test ASTM E 2149 standardına göre E. Koli bakterisi kullanılarak yapılmıştır. Test sonuçları bize gümüşün bilinen ve beklenen antibakteriyel özellikte olduğunu göstermiştir. Sonuçlara göre kaplama kalınlığı arttıkça antibakteriyel özellik %99,9'a çıkmıştır. Bu sonuç, dokunan metal kaplanmış liflerin antibakteriyel özelliklerinin yüksek başarı ile uygulamaya konulabileceğini göstermektedir.



Şekil 2. Antibakteriyel test için E-coli bakterisinde beklenen kumaşa örülmüş kaplanmış liflerin koloni sayma işlemi.



Şekil 3. Şekilde görüldüğü üzere kaplama kalınlığı arttıkça antibakteriyel özellikler %99,9 oranında iyileşmiştir.

4. DEĞERLENDİRMELER

Mıknatıssal saçtırma kaplama tekniği ile multifilament polipropilen lif yüzeyleri çeşitli kalınlıklarda Cr ve Ag ile kaplanmıştır. Yapılan deneyler artan kaplama kalınlığı ile antistatik ve antibakteriyel özelliklerin olumlu olarak etkilendiğini göstermiştir. Elde edilen liflerin iplik haline getirilmesi veya kumaş olarak hazırlanması ile uniforma, temiz oda giysisi gibi katma değeri yüksek bir ürün olarak kullanılması mümkündür. Bu çalışmada kullanılan kaplama sistemi silindirik yüzeylere homojen kaplama olanağı sağlamamaktadır. Bu nedenle, bu tür yüzeylere homojen kaplama yapabilecek yeni sistem tasarımına ve yapımına başlanmıştır. Yeni sistemle birlikte kaplama kalınlığı ile ilgili optimizasyon çalışmaları devam edecek ve daha az kaplama ile de başarılı sonuçlar elde edilebilecektir. Ayrıca yapılması planlananlar arasında polyester liflerin kaplanması ve karakterizasyonu da bulunmaktadır. Bunların yanı sıra kaplanan liflerin yük boşalma zamanı araştırılacak ve mekanik dayanıklılık testleri yapılacaktır. Bu çalışmanın ilerki safhalarında çalışmaya başlayacak metalizasyon sistemi ile metal kaplanan liflerin, kızıl-ötesi kamuflej ve radar absorplaması özelliklerinin geliştirilmesi konularındaki yeni projelerde de yeni araştırma olanakları sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma T.C. Sanayi Bakanlığı SANTEZ proje no 422.STZ.2009-2 ve Teknoma Ltd. Şti. tarafından desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Sen A.K., Coated Textiles, 2007, CRC Press,
2. Horrocks A. R. and Anand S. C., 2000, Handbook of Technical Textiles CRC Press,
3. Shishoo R., 2007 Plasma Technologies for Textiles, CRC Press,
4. Hasegawa Y., Shikida M., Ogura D., Suzuki Y. and Sato K.,(2008), *Fabrication of a wearable fabric tactile sensor produced by artificial hollow fiber*, J. Micromech. Microeng., 18, 085014.

5. Hegemann D., Oehr C., Fischer A., (2005), *Design of Functional Coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A23, 5.
6. Simsek Y., Ozyuzer L., Seyhan A. T., Tanoglu M. and Schulte K., (2007), *Temperature dependence of electrical conductivity in double-wall and multi-wall carbon nanotube/polyester nanocomposites*, Journal of Materials Science 42, 9689-9695.
7. Dall'Acqua L., Tonin C., Peila R., Ferrero F., Catellani M. , (2004), *Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles*, Synthetic Metals 146, 213.
8. Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhailov S. and Gedanken A., (2008), *Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity*, Nanotechnology 19, 245705.
9. Ulucan S., Aygun G., Ozyuzer L., Egilmez M., Turan R., (2005) *Properties of Reactive O-2 Ion Beam Sputtered TiO2 on Si Wafers*, Journal of Optoelectronic and Advanced Materials 7, 297.
10. Ulucan, S., "Growth of magnetron sputtered superconductor MgB2 thin films", 2006, M.S. thesis, İzmir Institute of Technology, Thesis Advisor: Doç. Dr. Lütfi Özyüzer.
11. Tuna O., Selamet Y., Aygün G. and Özyüzer L., (2010), *High Quality ITO Thin Films Grown by DC and RF Sputtering without Oxygen*, Journal of Physics D: Appl. Phys 43, 055402.
12. Deng B., Wei Q., Gao W., Yan X., (2007), *Surface Functionalization of Nonwovens by Aluminum Sputter Coating*, Fibres and Textiles 15, 90.
13. Wei Q., Xiao X., Hou D., Ye H., Huang F., (2008), *Characterization of Nonwoven Material Functionalized by Sputter Coating of Copper*, Surface and Coating Technology 202, 2535.
14. Wei Q., Yu L., Hou D., Huang F., (2008), *Surface characterization and properties of functionalized nonwoven*, J. Applied Polymer Science 107, 132.
15. Bula K., Koprowska J., Janukiewicz J., (2006), *Application of Cathode Sputtering for Obtaining Ultra-thin Metallic Coatings on Textile Products*, Fibres and Textiles 14, 75.
16. Amberg M., Grieder K., Barbadoro P., Heuberger M., Hegemann D., (2008), *Electromechanical Behavior of nanoscale Silver coatings on PET fibers*, Plasma Process and Polymers 5, 874.
17. Tekstil, Hazır Giyim, Deri ve Deri Ürünleri Sektörlerine Yönelik Strateji Belgesi, T.C. Sanayi Bakanlığı (Eylül 2008).