

SİKLODEKSTRİNLER VE TEKSTİL UYGULAMALARI

N.Gönül ŞENGÖZ, İsmail ÖZTANIR
Uşak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Tekstil Müh. Bölümü, UŞAK

ÖZET

Bu çalışmada siklodekstrinlerin başta tekstil terbiyesi işlemleri olmak üzere biyomateryal ve eczacılıktaki kullanım durumları incelenmiştir. Siklodekstrinlerin, tekstil boyama işlemlerinde, kompleks oluşturduğu boyarmaddenin çözünürlüğünü artırması dolayısıyla renk tonları ve haslıklarda iyileşmelere neden olduğu bilinmektedir. Yine bazı sentetik tekstil liflerinin boyanmasında retarder etkisi göstererek kullanılan boyarmaddenin alınma hızını yavaşlatıp daha düzgün bir boyanma sağlar ve dolayısıyla haslıkları da olumlu yönde etkiler. Karışımların boyanmasında ise, konvansiyonel boyama tekniklerine göre tek bir boyarmadde ile çeşitli boyama işlem parametrelerinden tasarruf sağlayarak, tercih sebebi haline gelmektedir. Tekstil baskı işlemlerinde boyarmaddenin ve diğer yardımcı maddelerin tekstil yüzeyi tarafından alınımı kontrollü hale getirerek renklere derinleşmeye ve haslık özelliklerinde olumlu yönde gelişmelere neden olmaktadır. Bitim işlemlerinde ise, çeşitli fonksiyonel özellikleri sağladığı bilinen kimyasal maddeler siklodekstrinler kompleks halinde kullanılarak tekstil yüzeyinin kazandığı fonksiyonel artılar daha uzun süreli olmaktadır. Nanolif alanında sadece polimer malzeme yerine siklodekstrin/polimer kompleksi kullanıldığında oluşan nanoliflerde istenmeyen özelliklerin en aza indiği belirtilmektedir. Bazı siklodekstrin molekülleri ise nanoağların yüzeyine yerleşmektedir. Bu da siklodekstrin ilaveli nanoağların organik atıkların giderilmesinde moleküler filtre veya nanofiltre olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Biyomateryal alanında ise, kullanılan antibiyotiklerin emilimini ve salınımını düzenleyerek beklenen antimikrobiyal vb. etkilerin optimum hale gelmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla vücuttaki yaraların daha kısa sürede iyileşmesi beklenmektedir. Sentetik tekstil malzemelerinin kullanıldığı protezlerde enfeksiyon riskini azaltmak için de kullanılmaktadırlar.

Anahtar Kelimeler: Siklodekstrin, Tekstil, Bitim İşlemleri, Yeni Uygulamalar

CYCLODEXTRINS AND THEIR TEXTILE APPLICATIONS

ABSTRACT

In this study, the usage of cyclodextrins particularly in textile chemical treatments and also in the field of biomaterials and pharmacy is examined. As a host molecule, cyclodextrins cause an increase in the solubility of dyestuffs in textile dyeing processes which improves color shades and fastnesses. Furthermore, cyclodextrins act as a retarder which decreases adsorption of dyes to obtain optimum dyeing in some of the continuous synthetic textile fibers. This controlled dyeing also effects fastness in a positive way. If cyclodextrins use in dyeing of blends with a proper dyestuff, they will conserve some dyeing parameters like energy, time, manpower compared to conventional dyeing processes of blends. They also provide controlled adsorption of dyes and auxiliaries to the textile fibers in textile printing processes which leads to improve colour shade and fastness again. Chemical substances obtaining various functional properties are utilized with cyclodextrins as inclusion complexes in textile finishing treatments. In this way textile fibers save functional properties for a longer period of time. In the field of nanofibers when CD/ polymer complexes use in place of just polymers, negative features of nanofibers decrease to minimum levels. Besides, CD molecules locate on the surface of the nanowebs. This case suggests that these CD functionalized nanowebs could take participate in the destruction of organic wastes as molecular filters or nanofilters. In addition, in the field of biomaterials, cyclodextrin textile prostheses control sorption and release of antibiotics to optimize of antimicrobial effects. These prostheses comprising synthetic textile substances and cyclodextrins are utilized to minimize the risk of infection during and after surgical treatments. Therefore, wounds in the body are expected to recover in a short period of healing time.

Keywords: Cyclodextrins, Textile, Finishing, Novel Applications

1. GİRİŞ

Tekstil ürünleri ham olarak üretildikten sonra terbiye işlemlerinden geçip insan kullanımına hazır hale gelmektedir. Bu terbiye işlemlerinde kullanılan temel kimyasalların yanında yardımcı maddeler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Siklodekstrinler bu yardımcı maddelerden biridir. Ancak günümüzde gerek tekstil gerekse diğer sektörlerde kullanılan yardımcı maddelerin tercih edilebilirliğindeki önemli bir faktör birkaç özelliği bünyesinde barındırıyor olmasıdır. Bu özellikler yapılan kimyasal işlemde daha iyi sonuç elde edilebilmesi, daha az madde sarfiyatı, biyolojik parçalanabilirlik, daha az atık ve özellikle tekstil yardımcı maddeleri için multifonksiyonel özellik taşıma şeklinde sıralanabilir. Siklodekstrinler yapılarındaki iç boşlukta organik bileşikler depolayarak inklüzyon kompleksleri oluştururlar, böylece birkaç fonksiyonel özelliği taşıyabilirler. Tekstil sektörünün yanı sıra eczacılık, diğer boya sanayi, gıda, tıbbi tekstiller, teknik tekstiller, kozmetik, vb sektörlerde kullanılmaktadırlar. [3]

En küçük yapıtaşları olan sakkaritler, birleşerek oligosakkaritleri meydana getirirler ve bunların da birçok çeşidi vardır. Siklodekstrinler bir çeşit oligosakkarittir ve nişastanın transglükosilaz enzimi ile enzimatik parçalanması sonucu elde edilirler. Birbirlerine (α -1,4) bağı ile bağlanmış 6, 7, 8 veya daha fazla glikopiranoz yapıtaşlarından oluşurlar ve halka yapıda konik şekle sahiptirler. Altı adet glikopiranoz ünitesi içerenler alfa (α), yedi adet içerenler beta (β) ve sekiz adet içerenler gama (γ) siklodekstrin (CD) olarak adlandırılmaktadır.

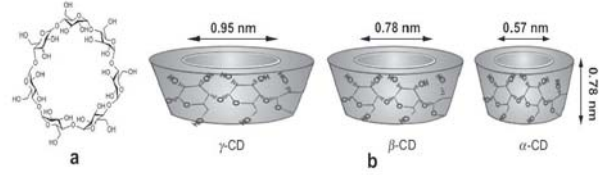
İlk olarak 1891 yılında Viliers tarafından bulunmuş ve "cellulosine" olarak adlandırılmıştır. İlerleyen zaman içinde, farklı araştırmacılar tarafından, önce halkalı oligosakkaritler oldukları karakterize edilmiş, daha sonra nişastadan kristalin dekstrinlerin elde edilebildiği anlaşılmış ve bunlar α ve β siklodekstrinler olarak adlandırılmış, ancak 1935 yılına gelindiğinde γ -CD bulunmuştur. Daha sonraları, X-ışını kristalografisi çalışmaları yapılmış ve böylece halkalı yapının detayları anlaşılabilir şekilde inklüzyon kompleksi oluşturabildiklerinin farkına varılmıştır. Inklüzyon kompleksleri, halkalı yapısının içinde farklı organik yapıdaki kimyasal maddeleri barındırabilen kimyasal bileşiklerdir. Daha sonraları, CDlerin molekül ağırlıkları tesbit edilebilmiş ve en son 1961 yılında daha fazla glikopiranoz yapıtaşları sayısı olan CDlerin varlığı bulunmuştur. [1]

2. SIKLODEKSTRİNLERİN ÖZELLİKLERİ

2.1. Siklodekstrinlerin Molekül Yapıları

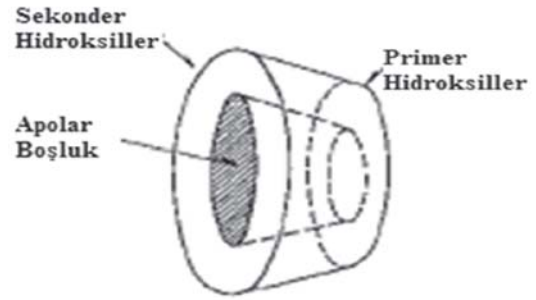
Siklodekstrinler (CD) halka şeklindedir ve bu halkalı yapı üstten kesik bir koniğe benzer. C6 atomunun C2 ve C3 deki hidroksil gruplarına göre rotasyon yapabilmesinden ötürü CD boşluğu sona doğru daralmaktadır. [2] Şekil

1'de görüldüğü gibi, moleküldeki glikoz halkalarının sayısına bağlı olarak CDler, farklı iç çaplara sahiptirler. [1]



Şekil 1. Moleküldeki glikoz halkalarının sayısına bağlı olarak CDlerin farklı iç çapları [7]

CD lerin yapısındaki hidroksil grupları en dış kısımda yer almakta ve tek elektronlar iç kısımda glikozid bağlarının oksijen atomlarıyla eşleşmektedir. Böylece siklodekstrin molekülü apolar yapıya sahip olur, boşluk kısmı elektron yoğun olup hidrofobik karakterdedir, boşluk girişleri hidrofilik etkileşimler için uygun bir dış yüzeye sahiptir. Bu yapının bir gereği olarak birincil hidroksil grupları daralan tarafta yer alırken ikincil hidroksil grupları geniş tarafta yer almıştır (Şekil 2) [1].



Şekil 2. CD molekülündeki hidroksil gruplarının ve hidrofob boşluğun şematik gösterimi. [1]

Siklodekstrin moleküllerindeki komşu glikopiranoz üniteleri, C2 ve C3 hidroksil grupları aracılığı ile hidrojen bağları oluşturabildikleri için yüksek stabiliteye sahiptirler. Polar ve hidrofilik bir dış yüzeye ve hidrofobik boşluğa sahip olmalarından dolayı CDler, hidrofilik ortamda hidrofob bileşiklere ev sahipliği yapabilmektedirler. Bunun sonucu olarak birçok organik bileşik ile kompleks oluşturabilmektedirler. CDlerin iç kısımlarındaki boşluk sayesinde, organik maddeler bu boşluğa girerek inklüzyon kompleksi oluşturur ve bu organik maddelerin buharlaşma basıncı azaldığı için bu maddelerin zaman içinde serbest bırakılması daha düzenli ve kontrollü bir hale gelmektedir. [1]

CDler, hidrofilik dış yüzeye ve hidrofobik boşluklu iç yüzeye sahip toroidal şekilli çiklik oligosakkaritlerdir. Hidrofobik boşluklarına bu boşlukların boyut ve moleküler yapısına bağlı olarak çok sayıda lipofilik bileşik yerleşebilmektedir. CDlerin dikkat çekici olan bu hidrofobik bileşikler yapısına alabilme yeteneğinden eczacılıktan kozmetiğe, yiyecek üretiminden birçok malın üretimine kadar birçok alanda faydalanılmaktadır.

Tekstil alanında ise pamuklu kumaş üzerine β -CD nin kalıcı olarak fiksajıyla oluşan yeni fonksiyonel yüzey işleminin artan bir ilgiyle karşılaşılmaktadır. Bazı literatürlerde CD fikse edilmiş pamukta selülozun hidrofilik özelliklerinin etkilenmediği ve CDlerin hareketsiz boşluklarının diğer moleküllerle inklüzyon kompleksi oluşturma yeteneğinin de kaybolmadığı belirtilmektedir. [5]

2.2. CDlerin Fiziksel Özellikleri,

Sıcaklık yükseldikçe CDlerin çözünürlüğü artmaktadır. Kimyasal bileşikler, CDlerle çok çeşitli reaksiyonlar verdiği için çözünürlük saf hale göre çok farklı değerler alabilmektedir. CDler arasındaki çözünürlük farkının nedeni olarak CDlerin agregasyonu ve etrafını saran su molekülleri ile etkileşimi düşünülmektedir. 1960 ların sonlarına doğru CD molekülündeki glikopiranoz ünitelerinin C2, C3, C6 karbon atomuna bağlı hidroksil gruplarının kimyasal değişimi sonucu, sudaki çözünürlükte belirgin bir artışın sağlanabildiği görülmüştür. Kimyasal substituentlerin sayısı ve yapısı çözünürlük üzerinde olumlu veya olumsuz etkiye sahip olabilmektedir. Bu yapıların hidrofilik özellikleri arttıkça çözünürlük daha da artmaktadır. Substitusyon derecesinin kontrolü sudaki çözünürlük ve kompleks oluşturabilme yeteneğinin dengelenmesi açısından önemlidir, çünkü substitusyon derecesinin artması sudaki çözünürlüğü artırırken, kompleks oluşturabilme kapasitesini zayıflatmaktadır.

CDlerin sıcaklığa karşı dayanımlarını ele alacak olursak; α , β ve γ CDlerin sıcaklık diyagramları benzerlik göstermektedir. 100 °C de su, CD kristallerinden uzaklaşmaktadır. 300 °C de ise kristaller erimekte ve CDlerin termal parçalanması meydana gelmektedir. [1]

Tablo 1 – En çok kullanılan üç çeşit CDnin fiziksel özellikleri

Özellik	α -CD	β -CD	γ -CD
Glukopiranoz ünitelerinin sayısı	6	7	8
Molekül ağırlığı (g/mol)	972	1135	1297
25°C de sudaki çözünürlüğü (% a/h)	14,5	1,85	23,2
Dış çap(A)	14,6	15,4	17,5
İç çap (A)	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3
Yükseklik (A)	7,9	7,9	7,9
Boşluk hacmi (A ³)	174	262	427

2.3. CDlerin Kimyasal ve Toksikolojik Özellikleri

Asidik hidroliz (Asit ile muamele)de, CDler, nişastaya göre asidik hidrolize daha dayanıklıdır. HCl gibi kuvvetli asitler, CD leri halkası açılmış büyük molekül ağırlığındaki oligosakkaritlerden en küçük yapıtaşı olan glikoza kadar hidrolize uğratabilmektedirler. Asidik hidroliz sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça hidroliz de artmaktadır. Organik asit gibi zayıf asitlerde ise hasar en düşük seviyelerdedir.

Bazılar ile muamelede, CDler, yüksek sıcaklıklara rağmen alkalilere karşı dayanıklıdır. NaOH ile 70 °C de işlem sonucunda bile herhangi bir hidroliz gözlenmemektedir.

Yükseltgenler ile muamelede, CDler, oksidatif reaksiyon vermektedir. β -CD, hipoklorit ve hidrojen peroksit çözümleriyle muamele edildiğinde hızla ve tamamen yükseltgenmektedir. Ancak mikrobiyal gelişimi engellemek amacıyla kullanılan düşük yükseltgen madde konsantrasyonlarında ise herhangi bir reaksiyon tespit edilememiştir.

Suda çözünürlükler, CDlerin sudaki çözünürlükleri benzer sakkaritlere göre oldukça düşüktür. Bunun nedeni olarak aşağıdakiler söylenebilir:

- kristal formda CD molekülleri arasındaki kuvvetli bağlar,
- β ve γ CD lerin ikincil hidroksil gruplarının intramoleküler (molekül içi) hidrojen bağları oluşturmaları sonucu kendilerini çevreleyen su molekülleri ile hidrojen bağları oluşumunu azaltmaları

Organik çözümlerde, saf CDler pek çok organik çözümlerde çözünmemektedir. Metillenmiş ve etillenmiş CD ler ise eter, aseton, kloroform gibi pek çok organik çözümlerde çözünmektedirler. Bu bileşikler, substitusyon reaksiyonu görmemiş saf CDlere göre daha yüksek çözünürlüğe sahiptir.

Toksik özellikleri, tekstil mamüllerinin insan derisiyle yakın temasta olduğu dikkate alınacak olursa, tekstil yüzeylerinde kullanılacak CDlerin toksikolojik özelliklerinin bilinmesi önem kazanmaktadır. CD ve türevleri ile ilgili olarak yapılan tüm toksisite çalışmaları, CDlerin pratikte toksik olmadığını göstermiştir. Son zamanlarda sıkça araştırmalara konu olan ve kullanımı yaygınlaşan monoklorotriazin (MCT) tipi β -CD, kimyasal olarak reaktif halojen atomları içermektedir. Bu madde, deri irritasyonu, deri hassasiyeti ve mutojenik etki göstermemektedir. Tekstil alanında CD kullanımı ile ilgili bir diğer önemli faktör, CDlerin atık suda herhangi bir probleme yol açmamasıdır. Çünkü CDler, biyolojik olarak parçalanabilmektedir. [1]

3. CDLERİN İNKLÜZYON KOMPLEKSLERİ

Siklodekstrinler yapılarındaki iç boşlukta organik bileşikler depolayarak inklüzyon kompleksleri oluştururlar. Hidrofilik ortamda bulunan CD lerin polar hidrofilik bir dış yüzeye sahip olmalarından ve apolar hidrofobik iç yüzeye sahip olmalarından dolayı iç boşluklarında organik bileşikler tutmaları kolaylaşır. CD molekülünün içindeki boşluğun başka bir molekül tarafından doldurulması ile inklüzyon kompleksleri oluşur.

CDlere ev sahibi moleküller, boşluğu dolduran moleküllere de misafir moleküller adı verilmektedir.

Kompleks oluşumu sonrası misafir molekülün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilmektedir. Örneğin oksidasyon, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı artabilmektedir. Uçucu maddelerin buharlaşma hızları önemli ölçüde azalabilmekte ve bunların daha kontrollü ve kademeli olarak serbest bırakılması sağlanabilmektedir. Ayrıca bunların tersine düşük çözünürlüğe sahip moleküllerin kompleks formunda iken çözünürlükleri artmaktadır. Bu nedenle düşük çözünürlüğe sahip dispers boyarmaddelerin sudaki çözünürlükleri CD ile kompleks oluşturarak artırılabilir.

CD molekülünün boşluğu, uygun büyüklük ve kimyasal gruplara sahip misafir moleküllerin içine girip kapsanabileceği bir lipofilik mikroortam sağlamaktadır. Lipofilik ortam apolar yapıdaki hidrofob ortamdan kaynaklanır. Bu nedenle CD boşluğuna hidrofobik moleküller, genellikle hidrofilik moleküllerden daha fazla afinite göstermektedir. İnküzyon kompleksinin oluşumu için suyun CD iç boşluğundan uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü CDler sulu ortamda bulunduğu zaman boşluk içindeki polar su molekülleri apolar iç yüzey tarafından itilmekte ve enerji açısından kararsız bir duruma geçmektedir. Misafir molekülün apolar CD boşluğuna girmesiyle birlikte enerji açısından kararlı bir inküzyon kompleksi oluşmaktadır. Böylece CDler sulu ortamda bm, ilaç, küçük anyonlar, karboksilik asit ve alkoller gibi birçok maddeyle kompleks oluşturabilmektedir. Misafir moleküllerin CD ile bağlanması kalıcı olmamaktadır. Kompleks oluşumu, su, kimyasal madde ve CD konsantrasyonuna bağlı bir denge üzerinden yürümektedir. CD ile misafir moleküller arasında H köprüleri, Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşim gibi kovalent olmayan fiziksel etkileşimler meydana gelmektedir. Çözeltide diassosiasyon-assosiasyon dengesi oluşmaktadır.

CDlerin inküzyon kompleksi oluşturmalarında 2 önemli faktör rol oynamaktadır. Bunlardan birincisi, kompleks oluşturacak kimyasal maddenin boyutu veya misafir moleküldeki fonksiyonel gruplardır. CDler sadece kavite (iç boşluk) çapına uygun büyüklükteki moleküllerle inküzyon kompleksi oluşturabilmektedir. İyi bir kompleks oluşumu için bağlanacak molekülün CDnin boşluğunu doldurması ve boşluğun çeperleri ile temas halinde olması gerekmektedir. İkinci önemli faktör ise, CD, misafir molekül ve çözen arasındaki termodinamik etkileşimdir. Kompleks oluşturması için misafiri CDnin içine itecek bir kuvvet olmalıdır.

CD boşluğunun yüksekliği α , β ve γ CDler için aynıdır. Ancak glikoz birimlerinin sayısının farklı olması içteki boşluğun çapını ve hacminin farklı olmasına neden olmaktadır. Bu boyutlara bağlı olarak α -CD, alifatik zincirli

bileşiklerle, β -CD aromatik ve heteroçiklik bileşiklerle, γ -CD ise steroid gibi daha büyük bileşiklerle kompleks oluşturabilmektedir. CD boşluklarının değişik boyutlarda olması, birden fazla inküzyon kompleksi oluşma olanağını sağlayabilmektedir. Böylece değişik boyutlardaki moleküllerle kompleks oluşabilmektedir. γ -CD, daha geniş kaviteye sahip olması nedeniyle α ve β -CDlerden farklı olarak üçlü inküzyon kompleksi oluşturabilmektedir.

Kompleksler genellikle 1:1 stokiometride (mol ağırlığı oranı) oluşmakla birlikte diğer stokiometrilere de oluşan komplekslerin varlığı bilinmektedir. Bu durum, CD nin boşluğunun büyüklüğüne bağlı olmaktadır. Örneğin metilen mavisi β -CD ile 1:1 kompleks oluştururken, γ -CD ile 2:1 kompleks oluşturmaktadır. Benzer şekilde Koşnil gibi azo bmleri genelde α -CD ile kompleks oluşturmazken, β -CD ile 1:1, γ -CD ile 2:1 inküzyon kompleksi oluşturmaktadır. 1:2 kompleks oluşumunda misafir molekülün her iki ucu ayrı bir CD tarafından tutulmaktadır. 2:1 kompleks oluşumunda ise iki misafir molekül, bir CD ile kompleks oluşturmaktadır. [2]

BM-CD kompleksinin oluşması için bm molekül büyüklüğünün CD boşluğu için uygunluğu bir ön şart ise de, molekül yapısında bulunan substituentlerin (kimyasal gruplar) konumları da kompleks oluşumu için önemlidir. Yun-Shao ve arkadaşları 27 adet suda çözülebilen bm kullanarak yaptıkları çalışmada, molekül yapılarındaki fenil halkalarında herhangi bir substituent grup içermeyen bmlerin sentezleri sırasında önemli ölçüde cis izomeri oluştuğunu ve cis konfigürasyonunun β -CD nin boşluğuna sığmaması nedeniyle, bm ile CD arasında herhangi bir etkileşim meydana gelmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca antrakinin halkası içeren bmlerde inküzyon kompleksinin antrakinin halkası üzerinden gerçekleşebileceğini ifade etmişlerdir. Genel olarak kompleks oluşumu sırasında dengeyi inküzyon kompleksi oluşum yönüne kaydıracak 4 etkileşim bulunmaktadır :

- Apolar CD boşluğundan polar su moleküllerinin çıkarılması
- Su moleküllerinin çıkması nedeniyle H bağlarının sayısındaki artış
- Hidrofobik misafir molekülü ile sulu ortam arasındaki itici etkileşimlerin azaltılması
- Misafir molekülün CD nin apolar boşluğuna girmesi ile hidrofobik etkileşimlerin artması[2]

4. CD'LERİN TEKSTİLDE KULLANIM OLANAKLARI

Cdler tüm tekstil terbiye işlemlerinde, özellikle de boyama ve bitim işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Boyamada en çok çözünürlüğü az olan boyarmaddelerin çözünürlüğünü artırmada ve retarder etkisiyle boyarmaddenin kontrollü salınımını sağlayarak düzgün boyama işleminin

gerçekleşmesinde faydalanılmaktadır. Ayrıca bitim işlemleri olarak giysilik kumaşların konfor özelliklerinin artırılmasında ve tıbbi tekstillerde de hijyen özelliklerinin kazandırılmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Kompleks oluşturdukları kimyasal maddelerle tekstil yüzeyinin bir veya daha fazla fonksiyonel özellik kazanmasını sağlarlar. Bu özellikler arasında, antibakteriyel, antimikrobiyal, UV koruyucu, buruşmazlık, güzel koku salınımı vb sayılabilmektedir.

Çok fonksiyonlu yardımcı maddeler ve enerji tasarruflu işlemler tekstil kimyasal endüstrisinin öncelikleri olarak ortaya çıkmaktadır. CDleri tekstil uygulamalarında kullanma çalışmaları 1980 lerin sonlarına doğru başlamıştır. Bu durum CDlerin oluşturabildikleri inklüzyon komplekslerinin son zamanlarda popüler olan deodorant, aroma ve antimikrobiyal bitim işlemlerine uygulanabilmesi ve ayrıca atık maddelerin işlenmesinde kullanılmasıyla yaygınlaşmıştır. CD uygulamaları konusunda araştırma ve geliştirme çalışmalarının yoğun olarak yapılmasından bu yana, yakın zamanda tekstil endüstrisinin tekstil bitim işlemlerinde CDyi kullanım olanakları araştırılmaktadır.

4.1. Tensid Artıklarından Arındırmada Kullanım

Islatıcı, dispergator, fiksator, vb. olarak kullanıldıklarında çok faydası olan tensidler, kumaş üzerinde çökelti oluşturdukları zaman terbiye işlemlerini olumsuz yönde etkilemektedirler. Örneğin; kumaştaki anyonik tensid artıkları, enzimatik işlemlerde enzimlerin aktivitesini azaltmaktadır. Noniyonik tensidler ise çoğunlukla lif yüzeyine adsorbe olmakta ve malzemenin boyanma davranışını etkilemektedir. Ayrıca üzerinde tensid artıkları bulunan malzemenin su iticilik bitim işlemi de olumsuz yönde etkilenmektedir. Bir yandan çok faydası olan tensidlerin kullanımından vazgeçilemezken diğer yandan tensidlerden kaynaklanan olumsuzlukları gidermek için tekstil materyallerini tensid artıklarından arındırmada CDler kullanılmaktadır. Tensidlerin organik yapıda olmasından dolayı veya uç kısımlarının apolar yapıda olmasından dolayı, CDlerin hidrofob olan iç kısmı, bu tensidleri içine alarak tensidden kaynaklanan etkiyi azaltmaktadır. CD nin iç kısmı tensidden kaynaklanan olumsuz etkiyi azaltırken, hidrofil dış kısmı ise oluşan komplekse suda çözünürlük sağlamaktadır.

Tensidlerin olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için CD kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalarda noniyonik tensidlerin ve benzeri maddelerin CD ile oluşturduğu kompleksler spektroskopik ve kalorimetrik ölçümler yardımıyla incelenmektedir. Ölçümler, incelenen tensidlerin CD ile çok stabil kompleksler oluşturduğunu göstermektedir. Başka bir araştırmada kumaş üzerindeki tensid artıklar, enzimatik işlemleri rahatsız eder derecede olduğu zaman, enzimle işlem öncesinde uygun miktarda CD ilavesi ile tensid artıkları uzaklaştırılmakta ve uygun işlem şartları sağlan-

mış olmaktadır. Diğer bir çalışmada ise yıkama ile sadece anyonik bir tensid olan Na-dodesilsülfat uzaklaştırılmakta, diğer tensidler ise ancak metillenmiş β -CD ile uzaklaştırılmaktadır. Böylece yıkama işlemlerinin en uygun hale getirildiği şartları araştırmışlardır [3].

Selüloz lifleri yüzeyine fikse olan ulaşılabilir çiklodekstrinlerin sayısal olarak değerlendirilmesinde siklohegzilamin ile kompleksleşme reaksiyonundan faydalanılmaktadır. Yani genel bir ifadeyle farklı yapıdaki uçucu amin gruplarıyla oluşan kompleksleşme reaksiyonları, CD sayısını verebilmektedir. [14]

4.2. CD'nin Boyamada Kullanımı

CDler boyamada kullanılan boyarmaddelerin çözünürlüğünü artırma ve retarder etkisiyle düzgün bir boyama işlemi sonucu veren iki temel mekanizma üzerinden işlev görmektedirler. Özellikle sentetik tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan düşük çözünürlüğe sahip boyarmaddelerin çözünürlüğünü artırarak daha az boyarmadde, su ve yardımcı kimyasal kullanımıyla hedeflenen renk tonlarının elde edilmesine imkan vermektedir. Ayrıca boyamada retarder etkisi göstererek boyanın kontrolsüz salınımıyla gerçekleşebilecek boya kusması, abraj vb problemlerin önüne geçmekte ve tekstil yüzeyinin her bölgesinde homojen bir boyama sağlamaktadır.

CDler boyarmaddeyi içine alarak kompleks oluşturduğundan boyamada aynı etkiyi sağlamak için CDlerin tensidlere nazaran çok daha az bir miktarda kullanımı yeterli olmaktadır. Oluşan boyarmadde-CD kompleksinin stabilitesi, CDnin boşluk büyüklüğüne bağlıdır. CDler nispeten sert bir yapıda oldukları için boşluk çapı ile bm molekül boyutunun birbirine uyması gerekmektedir. Bu yüzden CDlerin boyamada kullanımı sınırlıdır. Kompleks oluşturucu olarak daha çok β ve γ -CD kullanılmaktadır. α -CDler boyarmadde molekülünün aromatik substituentini alacak kadar büyük boşluklara sahip olmadığı için bunların kompleks oluşturucu olarak kullanımı uygun değildir. [3]

Pamuk boyanmasında kullanımı

Pamuğun direkt bmlerle boyanmasında yardımcı madde olarak CDler kullanılmaktadır. Burada bm molekülleri ile CD molekülleri kompleksler oluşturmakta ve oluşan bu kompleksler sayesinde sudaki çözünürlüğü iyi olmayan bmlerin çözünürlüğü artmaktadır. oksidatif veya hidrolitik olarak parçalanmaya maruz kalabilecek olan boyarmaddelerin dayanımları CD e tutunmaları ile artmaktadır. [3]

Yapılan çalışmalarda boya flottesine CD ilave edildiğinde boyarmadde konsantrasyonu arttıkça K/S değerinin de arttığı gözlenmiştir. Burada K değeri, boyarmaddenin tekstil yüzeyine emilim yüzdesini, S değeri ise tekstil yüzeyinden flotteye veya dış ortama doğru dağılma yüzdesini temsil etmektedir. Bunun yanı sıra lif ile flotte arasındaki bm konsantrasyon dengesinin flotte yönüne kaydığı gözlenmektedir.

Bunun sebebi olarak incelenen CD kompleks stabilitesinin çok yüksek olmadığı tesbit edilmiştir. [3]

PES boyanmasında kullanımı

PES in dispersiyon bm ile HT (yüksek sıcaklıkta) boyanmasında yardımcı madde olarak CDler kullanılmaktadır. Buradaki boyama mekanizması pamuktaki ile benzer olup bm lerin CD molekülleri ile kompleks oluşturması, böylece bm lerin çözünürlüğünü artırması, parçalanabilecek bmlerin dayanımlarının artırılması esasına dayanmaktadır. CDlerin kullanılmasının, her zamanki PES boyama yöntemlerine nazaran birkaç avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlardan bir tanesi sudaki çözünürlüğü düşük olan dispersiyon bmlerinin sudaki çözünürlüğünü artırmaktır. Böylece dağıtıcı yardımcı madde olan dispergatörlerin ve düzenleyici yardımcı madde olan egalizatörlerin kullanımına dahi gerek kalmamaktadır. Ortama katılan kimyasal maddelerin azalmasından dolayı boyamada yüksek banyo tüketimi ile çalışılır. Buna bağlı olarak atık su yüklemesi de azalmaktadır. [3]

Poliamid liflerinin boyanmasında kullanım

Ayrıca β -CD çeşidinin poliamid 6 (PA6) liflerinin boyanmasında retarder olarak kullanıldığı bilinmektedir. [3]

Poliakrilnitril liflerinin boyanmasında kullanım

poliakrilnitril liflerinin katyonik boyalarla boyanmasında, katyonik bm lerin çok düşük migrasyon gücü olduğu bilinmektedir. Bu durumun nedeni olarak PAC liflerinin camlaşma noktasının üzerindeki düşük sıcaklıklarda yüksek substantivite ve hızlı boya alımı gösterilmektedir. Farklı retarderler kullanılarak boya düzgünlüğü iyileştirilebilmektedir. CDler ki önceden de bahsedildiği gibi özellikle β -CD'ler PAC liflerinin katyonik bmler ile boyanmasında retarder olarak kullanılabilirler. Ticari retarderler ile β -CD'nin retarder olarak kullanıldığı araştırmalarda, β -CD'nin retarder olarak kullanıldığı boyama işleminde, PAC liflerinin boya düzgünlüğü ve de-rinliğinde önemli iyileşmeler olduğu tesbit edilmiştir. Yüksek boya ve β -CD konsantrasyonlarında daha bile önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Buna karşılık süre ve sıcaklık azaltmalarının hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Retarder mekanizması, ev sahibi β -CD'nin içine yerleşen misafir boya molekülü ile molekül ağırlığı artan bir inklüzyon kompleksinin düşük substantivite ve yavaş boya alımı sağlaması şeklindedir. Inklüzyon kompleksinin oluşumu bir dinamik denge işlemi olduğu için boya işlemi süresince boya bırakılabilir ve tekstil materyali tarafından adsorbe olabilir. β -CD retarder olarak %2 ve 3 oranlarında kullanıldığında aynı oranlardaki ticari retardere göre daha yüksek K/S değerleri verdiği sonucuna varılmıştır. [9]

Karışım Boyarmaddelerle boyamada kullanım

karışım bmlerle yapılan boyamalarda genellikle yardımcı maddeler de kullanılır. Yardımcı maddeler aynı veya farklı bmleri birleşmesinde etkili oldukları gibi bm/yardımcı

madde arasındaki etkileşimlere de neden olmaktadır. Anyonik bir dış yüzeye sahip olan CD ler karışım bmlerle yapılan bir boyama çalışmasında, mav, kırmızı ve turuncu renk bm ler ile çalışılmış ve rengin mavi eksene doğru kaydığı, renk açıklığının ise değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Buna karşılık noniyonik bir yardımcı madde kullanıldığında rengin yeşil eksene doğru kaydığı ve renk açıklığının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. CD ile yapılan bu çalışmada rengin mavi eksene doğru kayması, ortamda bulunan bmlerden sadece turuncunun CD nin belirli büyüklükteki hidrofob iç kısımlarında tutulduğunu, böylece ortamdaki azaldığı için rengin mavi eksene doğru kaydığını açıklamaktadır. CD nin içine giren bmlerin daha sonra kontrollü salınımı söz konusu olduğunda, bu durum retarder etkisi olarak açıklanabilir. Sadece turuncu bmlerin CD boşluğunun içine girmesi molekül yapısının küçük olmasından kaynaklanmaktadır, çünkü bilindiği üzere kırmızı ve mavi bmlerin uç kısımlarında substituentler bulunduğu için daha büyük molekül yapıdadırlar ve CD ile pek etkileşime girmemişlerdir. [3]

Tablo 2. Belirli katyonik bm konsantrasyonunda β -CD varlığında ve yokluğunda sulu çözeltilerin emilim değerleri [9]

Boya konsantrasyonu (mg/l)	β -CD ilaveli boya çözeltisi emilimi	Saf boya çözeltisinin emilimi
0.175	0.039	0.036
0.2	0.045	0.058
0.225	0.045	0.080
0.25	0.046	0.092
0.275	0.052	0.094

4.3. CD'nin Bitim İşlemlerinde Kullanımı

Tekstil materyallerine bitim işlemleri ile ilave özellikler kazandırılırken moleküllü bileşikler kullanılır ve bunlar kalıcı olarak lifin üzerine fiks edilir. Genel olarak tercih edilen moleküllü bileşikler CDler ve onların türevleridir. CD'nin doğal ve sentetik liflere kalıcı olarak fiksajı, klasik yöntemlerle (emdirme, çektirme, baskı) hiçbir yardımcı maddeye gerek olmadan yapılmaktadır. CD'nin kompleks oluşturmasında yerine getirilmesi gereken ön şart, kompleksin substituentler üzerinden oluşmasıdır. Bu sayede lif yüzeyine bağlanmış olan CD'nin hidrofob boşlukları, organik moleküllerle kompleks oluşturabilmektedir. Ayrıca CDlerin selüloz lifinin yüzeyine fiksajı için değişik yöntemler de geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en önemlisi, reaktif monoklortriazin (MCT) grubu olan CD türevinin lif yüzeyine fiske edilmesidir. Kompleksi oluşan kimyasal maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmekte, bu madde uçucu bir bileşik ise buhar basıncı azalmakta, dış etkenlere karşı hassas bir bileşik ise ışık ve havaya karşı stabilitesi artmaktadır.

CD tarafından tutulan küçük moleküllü maddelerin buhar basıncının azalması, bunların depo etkisi göstererek uzun süre tutulmasını sağlamaktadır. CD kullanımı sayesinde bunlar kumaş üzerinden çok az miktarda buharlaşmakta ve uzun süre etkili olmaktadır. Koku güzelleştirici olarak kullanılan parfüm yağlarında bu uygulama yaygınlaşmaktadır. Bir yandan kumaştaki güzel koku çıkarken diğer yandan kumaşın kullanımı sırasında insan vücudundan çıkan ter ve yağ, CDnin hidrofob boşlukları içinde maskelenmektedir. Lif içine nüfuz etmeyip CD içinde tutulan kir yapısı, normal bir yıkama işlemi ile kolayca uzaklaştırılabilmektedir.

CD ile takviye edilen tekstil malzemelerinin kullanım alanları aşağıdaki tabloda görülmektedir. Ana kullanım amacı, hassas maddeleri stabilize etmek veya etkin maddenin verilmesini kontrol etmektir (örneğin tıbbi tekstillerde). Tablodaki kullanım alanlarından UV absorblayıcı hariç diğerleri, kimyasal maddenin buhar basıncının azalması ve stabilizasyonun artması ile sağlanmaktadır. [3]

Tablo 3. CD ile fonksiyon kazandırılmış tekstil yüzeylerinin kullanım alanları [3]

Kompleks madde	Giysi	Tıbbi Tekstil	Teknik Tekstil
Fungisid, Bakterisid		*	*
Parfüm	*		
İlaç etkin maddesi		*	
UV absorblayıcı	*		*
Haşereden koruyucu	*		

4.3.1 CD'lerin Böcek İtici ve Böcek Öldürücü Olarak Kullanılması

Dayanıklı Böcek İtici Kumaşın Hazırlanması ve Böcek Öldürücü Olarak Limonen Kimyasalının Kullanılması

Limonen maddesi turuncgillerde, diğer meyvelerde, sebzelerde, ette ve baharatlarda doğal olarak bulunmaktadır. Bu madde, limona benzer tat ve kokusundan dolayı pek çok yiyecek çeşidinde, sabunlarda ve parfümlerde kullanılmaktadır. Limonen maddesi ilk olarak 1985 yılında Birleşik Devletler'de böceksavar olarak kayıt altına alınmış ve o zamandan beri onbeş farklı ürünün içindeki kanıtlanmış aktif bileşik olarak kullanılmaktadır.

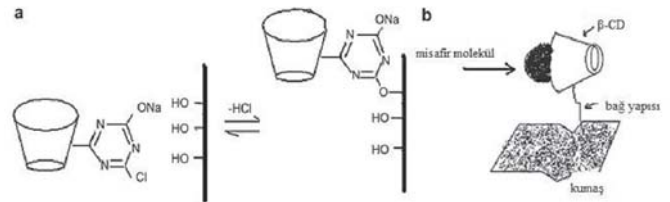
Önemli bir böceksavar olan limonen kimyasal maddesi tekstil yapılarına konvansiyonel emdirme ve kaplama metodlarıyla aktarılmaktadır, ayrıca MCT-β-CD kullanılarak özellikle pamuklu kumaşlarda yeni yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Burada kumaşın önce MCT-β-CD ile muamele edildiği yeni bir teknoloji kullanılmaktadır. Konvansiyonel metotlarda limonen maddesini kumaşa yerleştirmek için limonen ve polimerik binderin emülsiyonu kullanılırken, yenilikçi teknolojide limonen maddesinin kumaş üzerine fiksajı, limonen kimyasalının

β-CD moleküllerinin boşluklarına yerleşmesiyle gerçekleşmektedir. Polimer kaplama ve MCT-β-CD kullanarak limonen bazlı bir bitim işlemi uygulandığında, pamuklu kumaşlara sivrisineklerle karşı toksik bir aktivitenin kazandırıldığı, işlem görmüş kumaşın yıkama ve uzun süre depolamadan sonra bile böcek itici özelliğini koruyabildiği ve yardımcı kimyasal maddelerin daha az tüketildiği görülmüştür. [4]

4.3.2 β-CD ile Birleştirilmiş Mikanazol Nitrat Antibakteriyel Maddesinin Selülozik Bir Kumaşa Uygulanması

CDlerin Antibakteriyel Olarak Kullanılması

Antimikrobiyal ve antibakteriyel tekstil yüzeylerinin üretiminde çitosan, triklosan, mikanazol nitrat gibi kimyasal maddeler ve gümüş, bakır vb metal iyonları kullanılmaktadır. Bunların pamuklu kumaşlara uygulanmasında direkt selüloz ile bağ yapmaları şeklinde olabildiği gibi mikanazol nitrat CD ler ile inklüzyon kompleksi oluşturabildiği için bu inklüzyon kompleksi ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Mikanazol nitratın kullanılmasının sebebi ise vücuda zarar vermemesi, yüksek verimlilik ve geniş bir yelpazede antibakteriyel özellik sağlamasıdır. CD içine yerleştirilen mikanazol nitratın başka bir bağ yapıcı madde kullanarak selüloza tutturulması kumaşta sert bir tutuma neden olduğu için araştırmalar bağ yapıcı madde yerine kovalent bağ ile bağlanabilecek CD lerin kullanılmasına yönelmiştir. Bunun için de monoklortriazin β-CD kullanılması tercih edilmiştir. Çünkü ticari olarak kolay bulunabilir ve deri üzerinde olumsuz etkisi yoktur.



Şekil 3. (a) selülozik lif üzerine MCT-β-CD nin yerleşmesi, (b) tekstil yüzeyi üzerine yerleşen ev sahibi-misafir inklüzyon kompleksi [5]

En uygun bağlanma reaksiyonu şartları MCT-β-CD kons. 60-100 g/L, sodyum karbonat katalizörünün kons. 50-60 g/L, reaksiyon sıcaklığı 150-160 °C ve reaksiyon zamanının da 5-8 dk arası olduğu bulunmuştur. Ayrıca MCT-β-CD de kullanıldığı zaman pamuklu kumaşa antibakteriyel kimyasal madde mikanazol nitrat, kullanılmayarak yapılan uygulamalara nazaran 8,2 katı daha fazla bağlanmıştır. Bu da doğal olarak antibakteriyel özelliğinin daha uzun süre dayanmasını, bu süre içinde daha etkili olmasını, yıkamalara daha dayanıklı olmasını sağlamaktadır. Bu çalışma önce β-CD boşluklarına mikanazol nitratın yerleştirilmesiyle oluşan kompleksin tekstil yüzeyine nasıl birleştirildiği açıklanmakta, daha sonra ise nihai kumaşın antibakteriyel özelliği değerlendirilmektedir. [5]

Bu çalışmadaki sonuçlar, MCT- β -CD ile bitim işlemi yapıldığında antibakteriyel madde olan mikanazol nitratın lifli yapıya sahip malzeme tarafından alınımının arttığı, bundan dolayı da giysilik kumaşların antibakteriyel özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. Ayrıca tekstil liflerine β -CD nin kovalent olarak bağlanması da applike edilen antibakteriyel maddenin yıkama işlemlerine karşı dayanımını artırmakta, kumaş tarafından sağlanan antibakteriyel etkinin ömrünü uzatmaktadır. Pamuk lifleri üzerine CDlerin kimyasal olarak yerleştirilmesinin antibakteriyel giysi üretimi için yararlı bir strateji olduğu belirtilmektedir.[5]

CDlerin UV Olarak Kullanılması [15]

Ultraviyole (UV) radyasyona uzun süre maruz kaldığında deri, yanma, erken yaşlanma, alerji, belli deri kanserleri vb gibi zararlara uğrar. UVA, UVB ve UVC çeşitlerinden UVB ışınları ozon tabakası tarafından kısmen emildiği için insan derisine ulaştığında deri kanserine sebep olabilir. İnsan derisi, tekstil materyali ile örtüldüğü için tekstil materyallerinin UV den koruma özelliğine çok ihtiyaç duyulmaktadır. Bir tekstil materyalinin UV den koruma özelliği lif yapısına, kumaş yapısına, nem miktarına, boyarmaddesinin çeşidi ve konsantrasyonuna, optik beyazlatıcıların ve/veya UVB den koruma maddelerinin varlığına veya yokluğuna bağlıdır. Tekstil materyalinin UV den koruması UV koruma faktörü (UPF) ile tanımlanır, bu da UV ışınlarını engelleyen kumaş alanıdır. Tekstil materyallerinde UV koruyuculuğu hakkında birçok araştırmalar yapılmakta, hatta boya banyolarına ve bitim işlemlerine dahil edilerek çalışmalar geliştirilmektedir. [15]

Hidroksil grubu içeren kimyasallar olarak polietilenglikol (PEG 600), karboksimetilselüloz (CMC-30) ve β -CD nin olduğu ve diğer katkı maddelerinin ve ortam şartlarının sabit kalması ile bitim işlemleri esnasında tekstil materyalinin UV koruyuculuğu üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda polioliomerin konsantrasyonunun artması ile tekstil materyalinin UPF değerinin (UV koruyuculuğunun) arttığı saptanmıştır. Bu kimyasalların içinde en çok UV koruyuculuğunu sağlayan β -CD, sonra CMC-30 ve en az olarak da PEG-600 olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca tekstil materyalleri bakır asetat ile sonradan muamele edildiğinde UPF değerlerinde oldukça önemli bir yükselme olduğu görülmüştür. Bakır katyonlarının tekstil materyalinin içinden UV ışınlarının geçişini engellediği ve UV ışınlarını absorbe edici etki yarattığı anlaşılmıştır. β -CD ev sahibi moleküllerinin boşluğunda bakır asetat moleküllerinin misafir olarak bulunması veya incelenen diğer polioliomerlerin hidroksil ve/veya karbksil grupları ile bakır katyonlarının şelatlaşması ve bunlara ilave olarak yünün bakır katyonlarını absorbe edebilmedeki doğal kabiliyeti UV koruyuculuğu artırıcı sebepleridir. [15]

4.4. PES/Pamuk Karışımlarının Multifonksiyonel Özellik Kazandırılarak Ekonomik Olarak Boyanması

Tekstil endüstrisinde yüksek kalite ve yeni özellikleri içeren taleplerle birlikte PES/pamuk karışım boyamacılığında CDlerin uygulama alanı bulacağı beklenmektedir. Bu çalışmada, PES/pamuk karışım kumaşlarının renklendirilmesinde suda çok az (0,1-10 mg/lt) miktarda çözünen dispers boyalar kullanılmaktadır. Çözünmeyi artırıcı yüzey aktif maddeler kullanmadan düzgün bir boyama yapmak mümkün olmamaktadır. CD ler yüzey aktif madde yerine geçebilmekte ve atık sudaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değeri sıradan yüzey aktif maddelere göre daha düşüktür. [10]

Benzin fiyatlarının artmasıyla birlikte miktarının da azalması göz önünde bulundurulursa bugünkü araştırmacıların en önemli görevlerinden biri de ürünün istenen özelliklerinden feragat etmeden işlemleri kısaltmak ve enerjiden tasarruf etmektir. Yukarıdaki hedeflere ulaşmak için PES/pamuk karışımlarının boyanmasında PEG gibi şişirici maddeler kullanılabilir. Klasik bir PES/pamuk karışımının boyanması işlemi PET boyama, indirgen temizleme, yıkama, kurutma, ardından pamuk boyama, yıkama, kurutma gibi çeşitli adımlar içermektedir. Eğer fikse olmayan boyalar sabunlama ve yıkama adımları sırasında düzgün bir şekilde çıkarılmazsa boyalı malzemenin haslık özelliklerinin düşük olmasına neden olacaktır. Bundan dolayı, birden fazla yıkama işlemleri, indirgen temizleme ve ara boyama adımları iki banyolu karışım boyamacılığında bulunmakta, bu durum da daha fazla zaman, işgücü, enerji tüketimine ve hatta verimlilikte düşüğe neden olmaktadır. Bu çalışmada zaman ve enerjiden tasarruf etmek için karışımdaki tüm bileşenlerin özelliklerini değiştirmeden karışım malzemenin boyandığı ekonomik bir proses geliştirmek hedeflenmektedir. Bundan dolayı bu araştırmada PEG gibi yüksek derecede şişen yardımcı maddeler dispers boyalarla birlikte kullanılarak P/C karışımlarının boyanabilmesi çalışması tecrübe edilmektedir.

P/C karışımlarının klasik olarak boyanması işlemi, PET ve pamuk bileşenleri için uygun sınıfta bulunan ayrıntılı bir proses içermektedir. Bu çalışma pes ve pamuk bileşenlerini sadece dispers boyalarla tek adımda boyamak için CD ve PEG i bir ön işlem maddesi olarak kullanmayı amaçlamaktadır. Bununla birlikte CD maddesi boyanmış kumaş üzerinde hidrofilite ve kir iticilik gibi bazı fonksiyonel özellikler kazandırabilmekte ve ortaya çıkan KOİ ve BOİ miktarı klasik prosesteki sodyum alginatla kıyaslandığında düşük seviyede kalacaktır. PEG gibi yüksek seviyede şişen yardımcı maddeler karışım boyamacılığında ekonomik bir seçenek sunduğu için tercih edilmekte ve zamandan, enerjiden, işgücünden tasarruf ederek dispers boyalarla karışım bileşenlerinin tümü tek adımda boyanabilmektedir.

Bugünlerde ticari olarak P/C karışımları sırasıyla dispers ve selülozik boyaları kulla-narak iki banyolu işleme göre başarılı bir şekilde boyan-maktadır. Çeşitli kombinasyon-lardaki dispers ve selülozik boyalar kullanarak tek banyolu işlemler şimdiye kadar denense de bu işlemlerin hiçbiri başarılı olamamış ve ticari olarak uygulanabilir olmamıştır.

P/C karışımlarında PEG ve CD nin yardımıyla dispers boyaların başarılı bir şekilde uygulanması aşağıdaki gibi pek çok avantajı beraberinde getirmektedir:

- Sadece dispers boyaları kullanarak P/C karışımını tek adımda boyama
- Tek adımda işleme paralel olarak su, enerji ve zamandan tasarruf edilmesi
- Konvansiyonel yüzey aktif ve kıvamlaştırıcı maddeler yerine CD lerin kullanılması da daha düşük BOİ ve KOİ değeri verecektir.
- CD ler aracılığıyla karışım kumaşın fonksiyonel özelliğinin gelişmesi
- İşlemlerin azaltılması ve çevreyi daha fazla kirleten yüzey aktif maddelerin yerine başka maddelerin kullanımıyla atık probleminin en aza indirilmesi
- Ekonomik bir proses olması vb

PEG ve CD, P/C karışımlarının sadece dispers boyalarla boyanmasında etkili bir şekilde kullanılabil-mektedir. P/C karışımlarının içerdiği pes ve selülozik liflerin yapısını değiştirebildiği ve hidrofobik PET le birlikte selülozik lifi dispers boyayla boyanabilir hale getirdiği için PEG ve CD tercih edilmektedir.

Dispers boyalar, konvansiyonel boyama teknikleri kullanıldığında P/C karışımındaki pamuk bileşenine karşı hiçbir afinite göstermemektedir. Ayrıca, bu tür karışımlar üzerinde aynı tonda boyama etkisi, tek adımlı boyama işleminde tek bir bm kullanarak gerçekleştirilememektedir. Ancak bu işlem PEG, NaOH ve CD kullanılarak kolaylıkla yapılabilir. Bununla birlikte CD maddesi kir iticilik, hidrofilitate, buruşmazlık, boncuklaşma gibi diğer fonksiyonel özellikleri de geliştirmektedir. Kir iticilik özelliği, PEG ve NaOH ile muamelede, bazı ester bağlarının dönüşmesi ile daha iyi bir hale gelir. Kirin yüzeye çökmesinde azalma görülür ve CD ile muameleden sonra statik elektriklenmede de düşme gözlenir. Hidrofilitate özelliği, PEG ve CD ile muameleden sonra suyu absorbe eden karboksil ve hidroksil gruplarının artması ile artar. PEG ve CD nin kendi bünyelerinde bulunan karboksil ve hidroksil grupları da bu artışta rol oynar. Ayrıca CD nin iç boşluğuna su moleküllerinin dolması, hidrofilitenin artmasına yol açana diğer bir faktördür. Yapılan çalışmadaki pamuk oranının yüksek olduğu materyalde daha yüksek hidrofilitenin görülmesi, pamuğun doğal bir özelliğinin yansımasıdır. Bazik muamele de hidrofilitate özelliğinde artışlara sebep olur. Buruşmazlık özelliği, formaldehtsiz çapraz bağlayıcı madde olan bütan tetra karboksilik asitin (BTCA) kullanılmasından kaynaklanır. β -CD tekstil materyaline BTCA aracılığı ile bağlanır, bu bağlantı esneklik sağlar ve buruşmayı azaltır.

Boncuklaşma özelliği, boncukların oluşması fakat daha çabuk koparak tekstil yüzeyi üzerinde daha az görünme miktarı ile azalma eğilimindedir. Bazik muamele PES liflerinin kopma mukavemetini azalttığı için boncuklar oluşur, fakat daha çabuk koparak tekstil yüzeyinden uzaklaşır, bu da boncuklaşma özelliğinde azalma olarak ifade edilir. Hidrofilitenin artması ile tekstil materyalinin statik elektriklenmesi azalacağı için etraftan toplayacağı kir ve diğer yabancı maddeler azalacağı için boncuklaşma özelliğinde de azalma gözlenir. Diğer taraftan ana amaç olan tek adımda PEG ve CD ile ön işlem yapılarak dispers boyarmaddelerle boyama sonucunda elde edilen renk verimi ve haslıkları sonuçları da oldukça yüksektir. [10]

4.5. UV Koruyucu Pamuklu Kumaş Üretimi İçin CD-4 Hidroksi Benzofenon İnküzyon Kompleksinin Kullanılması

Ultraviyole (UV) radyasyonu insan sağlığına zararlıdır. UV-A, UV-B ve UV-C çeşitlerinden UV-C hariç diğerleri dünya yüzeyine kadar gelir ve özellikle deri kanseri, güneş yanığı ve fotoyaşlanma gibi sağlık problemlerine yol açar. Tekstil materyallerinin UV radyasyonuna karşı koruma özelliği geliştirilirken moda akımlarının da dikkate alınması tekstilde daha çok uygulama yapılmasını yönlendirmiştir. UPF değeri korumasız cilt için hesaplanan ortalama etkide UV radyasyonunun test kumaşı tarafından korunan cilt için hesaplanan ortalama UV radyasyonuna oranı şeklinde bulunmaktadır. 15-24 aralığındaki UPF değerine sahip kumaşlar iyi UV koruması, 25-39 arasında olanlar çok iyi UV koruması ve 40 ın üzerinde olanlarsa mükemmel UV koruması sınıflarına girmektedir. Hiçbir zaman bir kumaşın 50 den fazla UPF değerine sahip olmadığı belirtilmiştir. [12]

Pamuklu kumaşın buruşma dezavantajını en aza indirmek için genellikle kolay bakım ve kalıcı pres bitim işlemleri uygulanır. Bu bitim işlemleri kumaşın çekme ve şişme değerlerini azaltırken yaş ve kuru buruşmazlık değerlerini, kurutmadan sonraki kumaşın yüzey düzgünlüğünü iyileştirmekte, ayrıca istenen kumaş katı ve pilelerin korunmasını sağlar. Ucuz, ticari olarak kolaylıkla bulunabilen ve çevre dostu bir çapraz bağlayıcı madde olan sitrik asit (CA), pamuklu kumaşlara buruşmazlık özelliği sağlamak için pek çok bilim insanı tarafından kullanılmaktadır. Yüksek fiyatı ve bazı boyarlarda renk tonu değişikliğine neden olma gibi olumsuz yanları bulunan SHP, bilinen en etkili katalizördür. Yapılan araştırmalarda CD ve 4 HBP, inküzyon kompleksi yapmakta kullanılmış ve elde edilen CD-IC CA ve SHP içeren bitim banyosuna ilave edilmiş ve böylece selülozik kumaşlarda hem buruşmazlık, hem de UV koruma özelliği elde edilmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonunu etkileyen faktörler arasında CD, 4-HBP ve CA in konsantrasyonları olduğu gibi işlem sıcaklığı ve zamanı da bulunmaktadır. Tüm bitim işlemi görmüş kumaşların tekrarlı yıkamalar sonrasındaki UPF değerleri de ölçülmüştür.

UV absorblayıcı olarak kullanımını ise MCT- β -CD nin triazin halkasındaki N3 elektronlarının hareketliliği sayesinde mümkün olmaktadır.[3]

β -CD ile 4-hidroksibenzofenon(4-HBP) un reaksiyonu sonucu β -CD in 4-HBP için ev sahipliği yaptığı bir inklüzyon kompleksi oluşturulmuştur. Inklüzyon kompleksi pamuklu kumaşa buruşmazlık ve UV koruma özelliklerini sağlamak için sitrik asit (CA) ve sodyum hipofosfitin (SHP) bulunduğu bitim işlemi banyosuna eklenmektedir.[12] Ultraviyole koruma faktörü (UPF) kumaş tarafından deriye sağlanan UV korumasının miktarını belirtmek için kullanılan bilimsel bir terim olarak karşımıza çıkmaktadır. Bahsedilen faktörler performans özelliklerini etkilemekte ve UPF koruması detaylı olarak incelenmektedir. 0,25 gr/lit lik β -CD ve 4-HBP konsantrasyonunun hem UPF, hem de buruşmazlık özellikleri için optimum seviyede olduğu tespit edilmiştir. CA ve SHP konsantrasyonlarındaki artış UPF ve buruşmazlık açısı (WRA) değerlerini artırırken nihai kumaşın kopma mukavemeti değerlerini azaltmaktadır. Ayrıca işlem sıcaklığının artması veya aynı sıcaklıkta daha uzun süre işlem yapılması UPF ve WRA değerlerini iyileştirmektedir. Kopma mukavemeti değeri önemli derecede düşerken pamuklu kumaşın ardı ardına yapılan yıkamalara karşı UV korumasının stabilliği farklı yıkama sayılarında hesaplanmıştır. Nihai kumaşlar 30 kez ard arda yapılan yıkamalara karşı mükemmel bir dayanıklılık göstermektedir.

UV radyasyonu insan sağlığına zararlıdır. Bu radyasyon, UV-A, UV-B ve UV-C olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. UV-A 320 ile 400 nm arasında, UV-B 290 ile 320 nm arasında, UV-C ise 100 ile 290 nm arasındadır. UV-C radyasyonu tamamen ozon tabakası tarafından emilmektedir, fakat, UV-A ve UV-B radyasyonları ise dünya yüzeyine ulaşmakta ve özellikle deri kanseri, güneş yanığı ve photoaging gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir.

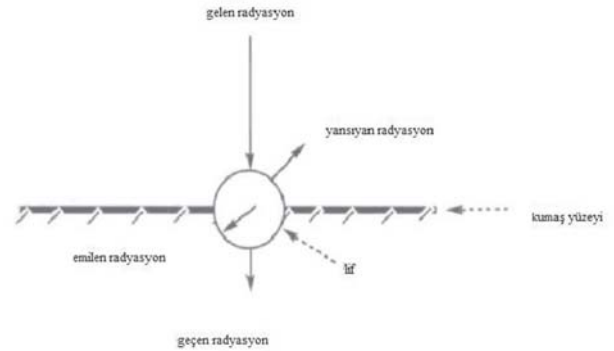
Yakın zamanda günün moda trendleri UV radyasyonuna karşı koruma sağlayan giysi tasarımı için tekstil yüzeylerinin bariyer özellikleri üzerinde önemle durulmuştur. UV radyasyonu ile ilgili kumaşların bariyer özellikleri üzerine bu çalışmada açıklanan bulgularda, kumaş üretimine odaklanılmıştır.

Kumaş içine doğru UV radyasyonunun doğrudan veya yayılı olarak gelmesi, tekstil yüzeylerinin UV korumasını belirlemede kritik bir faktördür. UPF, kumaş tarafından cilde sağlanan UV korumasının miktarını belirlemede kullanılan bilimsel bir terimdir. UPF değerleri SPF değerlerine benzerlik göstermektedir, aradaki tek fark güneş kremleri için kullanılan SPF değerlerinin insan testleriyle belirlenirken, UPF değerlerinin ise enstrümental ölçümlere dayanmasıdır. UPF değeri korumasız cilt için hesaplanan ortalama etkide UV radyasyonunun test kumaş tarafından korunan cilt için hesaplanan ortalama UV radyasyonuna oranı şeklinde bulunmaktadır. Değer yükseldikçe kumaş altındaki deri bölgesi kırmızılaşıncaya

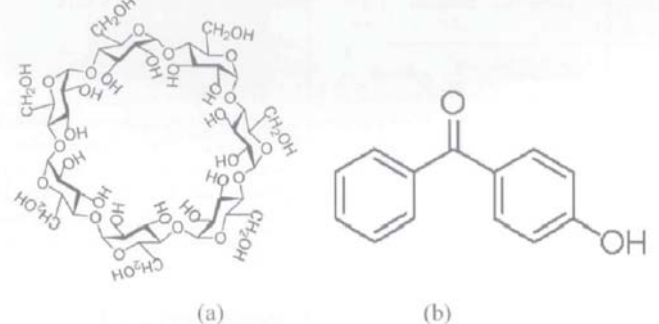
kadar kişi güneş altında daha uzun süre kalabilmektedir. Korumasız cilt için etkili radyasyon dozu, bağlı spektral etkiyle gelen solar spektral güç dağılımıyla ve 290-400 nm aralığının üzerindeki dalga boylarının toplanmasıyla hesaplanmaktadır. 15-24 aralığındaki UPF değerine sahip kumaşlar iyi UV koruması, 25-39 arasında olanlar çok iyi UV koruması ve 40 in üzerinde olanlarsa mükemmel UV koruması sınıflarına girmektedir. Hiçbir zaman bir kumaşın 50 den fazla UPF değerine sahip olmadığı belirtilmiştir.

Pamuklu kumaşın buruşma dezavantajını en aza indirmek için genellikle pamuğa ütü istemeyen ve dayanıklı ütü bitim işlemleri uygulanmaktadır. Uygulanan bu bitim işlemleri pamuktaki şişme ve büzülme azaltabilmekte, kuru ve yaş buruşmazlığı iyileştirmekte, kurutmadan sonra kumaşın görünümünü pürüzsüz hale getirmekte ve istenen buruşukluk ve kıvrımları muhafaza edebilmektedir. Sitrik asit (CA) ucuz, piyasada ticari olarak kolaylıkla bulunabilen ve çevre dostu bir çapraz bağlayıcı maddedir. Pek çok bilim insanı pamuklu kumaşların buruşmazlık özelliklerini sağlamak için CA i çapraz bağlama maddesi olarak kullanmaktadır. Sodyum hipofosfit (SHP) ise bilinen etkili katalizördür, fakat yüksek fiyat ve bazı boyalarda ton farklılığına neden olması gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Bu makalede CDnin 4-hidroksibenzofenon (4-HBP) ile nasıl inklüzyon kompleksi oluşturduğu tartışılacaktır. Bu CD inklüzyon kompleksi selülozik kumaşlara buruşmazlık ve UV koruma özellikleri kazandırmak için CA ve SHP içeren bitim işlemi banyosuna eklenmektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonunu etkileyen faktörler arasında CD, 4-HBP ve CA in konsantrasyonları, işlem sıcaklığı ve zamanı bulunmaktadır. UV koruma değeri ardı ardına yapılan yıkamalardan sonra tüm bitim işlemi görmüş kumaşlar için hesaplanmıştır. [12]



Şekil 4. CD ve 4-hidroksi benzofenon un yapısı [12]



Şekil 5. Kumaş yüzeyindeki UV radyasyonunun reaksiyonu [12]

Bu çalışmada UPF değeri UV yayılı taşıma ölçümleri kullanılarak hesaplanmıştır. Pamuklu kumaş CA içeren bitim işlemi banyosunda β -CD-4-HBP-IC ile işleme sokulmuştur. İşlem koşulları aşağıdaki gibi optimize edilmiştir:

%0,25 CD, %0,25 4-HBP, %8 CA ve %6 SHP, işlem sıcaklığı 170 °C de 3 dk

İnklüzyon kompleksi işlemi işlem görmemiş pamuklu kumaşın sınırlı korumasıyla (UPF=17.8) kıyaslandığında işlem görmüş pamuklu kumaşa buruşmazlık özelliğinin yanında mükemmel UV koruması (UPF>39) da sağlamaktadır. Ayrıca işlem görmüş numuneler 30 defaya kadar yıkanmış ve optimum işlem koşullarında UPF değerlerinde belirli bir azalmaya rastlanmamıştır. [12]

4.6. CD'nin Baskı İşleminde Kullanımı

4.6.1 Yün/PES Karışımı Kumaşlarda Reaktif β -CD Kullanarak Düzgün Bir Dispers Baskı ve UV Koruma İşlemlerinin Gerçekleştirilmesi

Yün/PES karışımı kumaşların monoklortriazin β -CD ile ön işleme alınması, daha sonraki dispers baskı işlemi esnasında düzgün bir baskı işleminin gerçekleşmesinde yün bileşeninin dispers boyalarla inklüzyon kompleksi oluşturabilmesi için yün bileşeninin yapısının değiştirilmesinde kullanılmaktadır. Optimum bir işlem basamağı şu şekildedir: Karışım kumaşın 60gr/L konsantrasyonunda monoklortriazin β -CD içeren sulu bir çözeltiyle emdirilmesi, 20gr/L konsantrasyonunda Fixapret® ECO (fiksator) ile işleme sokulması, 5gr/L sitrik asit ile muamele edilmesi, 10gr/L PEG-600 işlemi, ıslak işlem (%70), 120 °C de 5 dk termofiksaj, yıkama, kurutma, dispers boyalarla son baskı işlemi ve son olarak da 140 °C de 30 dk buharlama işlemidir. Deneysel sonuçlar yün bileşeni üzerine veya içine fiske edilen monoklortriazin β -CD nin yünün yapısını değiştirdiği, misafir dispers boyayı içindeki hidrofobik boşluklara absorbe ettiğini göstermektedir. Bu durum da daha koyu renklerde ve dikkat çekici haslık özelliklerinde düzgün bir dispers baskı işleminin gerçekleşmesiyle sonuçlanmaktadır. İlave edilen katkı maddelerinin bir sonucu olarak gerçekleştirilen baskı işlemi mükemmel UV koruma özellikleri göstermektedir.

Baskı özelliklerindeki bu iyileşme, yün bileşeninin katı inklüzyon kompleksi oluşturacak şekilde modifiye edilebilmesi ve buhar fiksesi adımıyla buharlaşabilen dispers boyaların kullanımının doğrudan sonucu olarak görülmektedir. Bu araştırma, yün/PES karışım kumaşının düzgün bir baskı işleminin ve daha iyi haslık özellikleriyle daha koyu renklerin elde edilmesinin, ön işlem adımıyla katkı maddelerinin belirli konsantrasyonlarda (MCT- β -CD (60 g/L), DMDHEU (20 g/L), citric acid (5 g/L), and PEG-600 (10 g/L) kullanılmasıyla, arkasından 120°C de 15 dk termofikseyle ve en son olarak da seçilen baskı şartlarına göre dispers baskının yapılmasıyla gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Katkı maddelerinin ilave edilmesinin bir

sonucu ve kullanılan dispers boya çeşidinden bağımsız olarak, daha sonra elde edilen renklerdeki derinliğin iyileşmesiyle birlikte dispers baskının UV radyasyonunu engelleme fonksiyonu önemli derecede artmaktadır. [11]

4.7. CD'lerin Nanolif Alanında Kullanılması

4.7.1 CD İlave Edilmiş PMMA Nanoliflerinin Elektrosinning Yöntemiyle Eldesi

Fonksiyonel nanoağların geliştirilmesi amacıyla elektrosinning tekniğini kullanarak CD ile fonksiyon kazandırılan PMMA (PMMA/CD) nanolifleri başarılı bir şekilde üretilmektedir. Üç farklı tipte CD kullanarak dimetilformamid (DMF) içinde CD lerin ve PMMA nın homojen çözeltilerinden kabarcıksız, uniform eğrilmiş PMMA/CD nanolifleri elde edilmektedir. Kabarcıksız PMMA/CD nanolifleri elde etmek için çözeltilerdeki PMMA ve CD lerin konsantrasyonlarını değiştirerek elektroçizme koşulları optimize edilmektedir. PMMA matriks malzemesine bağlı olarak CD lerin konsantrasyonu ağırlıkça % 5 ile % 50 arasında değişmektedir. Daha düşük polimer konsantrasyonlarında PMMA çözeltilerindeki CD lerin varlığı kabarcıksız nanoliflerin eğrilmesini kolaylaştırmakta ve bu durum da PMMA/CD çözeltilerindeki yüksek iletkenlik ve viskoziteye katkı sağlamaktadır. PMMA/CD nanoağlarının X-ray kırınımında önemli kırınım pikleri görülmemesi, CD moleküllerinin PMMA matriksi içinde homojen olarak dağıldığını ve fazı ayrılmış kristalin agregatlarının oluşmadığını göstermektedir. [7] Ayrıca, ATR-FTIR çalışmaları da bazı CD moleküllerinin nanoağların yüzeyine yerleştiğini açıklamaktadır. Bu durum da yukarıda bahsi geçen CD ile fonksiyon kazandırılmış nanoağların atık işlemleri için moleküler filtrelerin veya nanofiltrelerin yapımında kullanılabilmesini göstermektedir.

Elektrosinning tekniği, çeşitli polimerlerden, polimer karışımlarından ve kompozit malzemelerden çok fonksiyonlu nanoliflerin üretilmesi için kullanılan çok yönlü ve fiyat avantajı olan bir işlemdir. Elektrosinning tekniğiyle üretilen nanolif ve nanoağların, hacmine göre çok büyük oranda yüzey alanına sahip olması, nano boyuttaki delik çapları, benzersiz fiziksel özellikleri, kimyasal ve fiziksel olarak rahatlıkla modifiye edilebilmesi ve fonksiyon kazandırılabilmesi gibi birçok dikkat çekici karakteristik avantajlara sahip olduğu belirtilmektedir. Nanoağların çok fonksiyonlu ve benzersiz özellikleri, biyoteknoloji, tekstiller, membranlar ve filtreleri de içeren çeşitli alanlardaki uygulamalar için onları çok ilginç kılmaktadır.

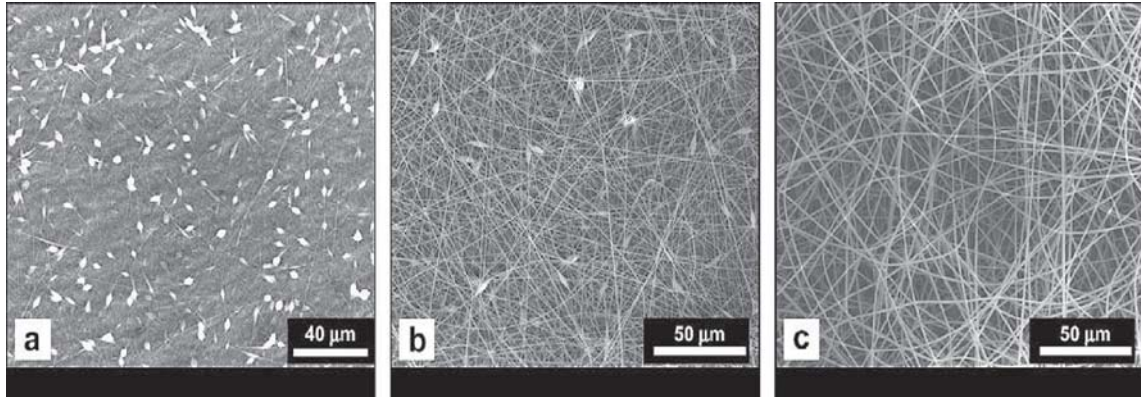
Nanoliflerin CD ile fonksiyon kazandırılması, CDleri içeren nanoağların CDlerin ve nanoliflerin uygulama alanlarını geliştirmesi ve genişletebilmesi açısından benzersiz özelliğe sahip olacağından dolayı çok ilginç olacaktır. Örneğin, nanolifler ve nanoağlar gözenekli yapıda büyük yüzey alanına sahip olduğu için küçük parçacıkların filtrasyonunda kullanıldığı gibi sıvı ve buhar penetrasyonuna karşı bariyer olarak da kullanılabilir.

Cdler, zararlı kimyasallar ve atık maddelerle inklüzyon kompleksi oluşturabilmekte, bundan dolayı nanoliflere CD lerle fonksiyon kazandırılması eşsiz fonksiyona sahip kombinasyonlarından dolayı ileride çok dikkat çekici gelişmelere yol açacak ve bu nanoağlar, filtrasyon, arıtım ve ayırma işlemleri için moleküler filtre veya nano-filtre olarak kullanılabilirlerdir.

Bu zamana kadar, elektrospinning yöntemiyle eğrilmiş liflere CD ilavesi konusunda literatürde çok az çalışma bulunmaktadır. β -CD, suda çözünmez polielektrolit nano-ağların üretilmesi için poliakrilik asit nanoliflerinin bağlanmasında kullanılmıştır. PVP nanolifleri β -CD ile elektrospinning yöntemiyle eğrilmekteydi, daha sonraki bir çalışmada ise altın nanoparçacıklarının sentezinde stabilizatör ve indirgen madde olarak β -CD nin kullanıldığı altın nanoparçacıkları içeren PVP nanolifleri hazırlanmıştır. Ayrıca, bağlantı maddelerinin toksisitesini gidermek için β -CD den ve o-iodozobenzoik asitten bir katalizör madde sentezlenmiştir ve bu modifiye edilen β -CD yapısı, kimyasal uyarıcılardan korunmak amacıyla fonksiyonel nanolifli mebranların geliştirilmesi için polivinil klorid (PVC) nanolifleri içine yerleştirilmiştir. PMMA nanolif-

leri, atık işlemlerinde organik moleküllerin yakalanması için fenilkarbomile β -CD ile elektrospinning yöntemine göre eğrilmektedir. Çok yakın bir zamanda, CD inklüzyon kompleksini PEG ile eğirme işlemiyle CD-pseudo poliro-taksan nanolifleri üretilmiştir.

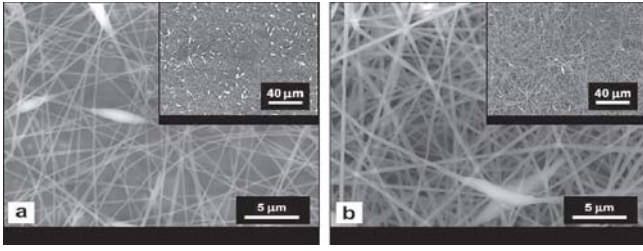
Burada, düğümsüz uniform CD ilaveli PMMA nanolifleri geliştirmek için elektrospinning tekniği kullanılmıştır. Üç çeşit CD yapısı tek tek PMMA nanolifleri içine yerleştirilmiş ve polimer matriksindeki CD lerin ağırlıkları % 5 ile % 50 arasında değişmektedir. Düşük konsantrasyondaki polimer çözeltilerinden düğümsüz PMMA nanoliflerinin elektrospinning yöntemiyle elde edilmesinde PMMA çözeltilisine CD ilavesinin bu işlemi kolaylaştırdığı bulunmuştur. Bu çalışmada esas olarak farklı CD içeriklerinde uniform PMMA/CD nanolifleri üretmek için elektrospinning koşullarının optimizasyonu üzerinde durulacaktır. Bazı CD moleküllerinin PMMA nanolifleri üzerine yerleştiği bulunmuş ve bu nanoağların çevreden organik atık maddeleri kolayca yakalaması beklenmektedir.[7] Fakat, bu PMMA/CD nanoağlarının moleküler filtrasyon yeteneğine ilişkin detaylı bir çalışma ise gelecekteki bir yayının konusu olacaktır.



Şekil 6. Eğrilmiş PMMA nanoliflerinin SEM mikroskobu görüntüleri (a) 7.5%, (b) 10% ve (c) 15% (w/v) PMMA. [7]

Tablo 4. PMMA ve PMMA/CD çözeltilerinin özellikleri ve son haldeki eğrilmiş lifler [7]

Çözeltiler	% PMMA	CD çeşidi %	iletkenlik	viskozite	Lif çapı	Lif yapısı
PMMA 7.5	7,5	-	1,4	33,4 ± 0,2	-	Düğümlü nanolifler
PMMA 10	10	-	1,4	91,2 ± 1,5	-	Düğümlü nanolifler
PMMA 15	15	-	1,4	1075 ± 3	977 ± 88	Düğümsüz nanolifler
PMMA 7.5/ β CD 25	7,5	β CD 25	3,2	39,4 ± 0,1	-	Düğümlü nanolifler
PMMA 7.5/ β CD 50	7,5	β CD 50	4,2	46,4 ± 0,4	-	Azdüğümlü nanolifler
PMMA 10/ β CD 5	10	β CD 5	1,8	110,9 ± 0,1	-	Düğümlü nanolifler
PMMA 10/ β CD 10	10	β CD 10	2,2	111,7 ± 0,4	675 ± 89	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ β CD 25	10	β CD 25	3,4	123,5 ± 0,1	625 ± 70	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ β CD 40	10	β CD 40	4,1	160,9 ± 1,5	720 ± 54	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ β CD 50	10	β CD 50	4,5	172,1 ± 1,7	816 ± 77	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ α CD 25	10	α CD 25	2,3	144,1 ± 0,2	652 ± 88	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ α CD 50	10	α CD 50	3,3	182,3 ± 0,3	988 ± 170	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ γ CD 25	10	γ CD 25	1,8	141,5 ± 0,7	663 ± 94	Düğümsüz nanolifler
PMMA 10/ γ CD 50	10	γ CD 50	2,3	195,7 ± 0,3	1024 ± 219	Düğümsüz nanolifler



Şekil 7. Çözeltilerden elde edilen eğrilmiş PMMA/β-CD nanoliflerinin SEM mikroskop görüntüleri
(a) PMMA7.5/β-CD25, (b) PMMA7.5/β-CD50 [7]

Fonksiyonel nanoağların geliştirilmesi amacıyla CD ilaveli PMMA nanolifleri elektrospinning yöntemine göre eğrilmiştir. Düğümsüz düzgün eğrilmiş PMMA/CD nanolifleri, PMMA matrisi içine üç ayrı CD molekülünün yerleştirilmesiyle elde edilmiştir. PMMA matrisi içindeki CD konsantrasyonu polimere bağlı olarak ağırlıkça % 5 ile % 50 arasında değişmektedir. Düşük polimer konsantrasyonlarından düğümsüz nanoliflerin eğrilmesinde polimer çözeltilerine CD ilavesinin eğirme işlemine yardımcı olduğu ortaya çıkmıştır. CD ilavesi olmadan % 10 PMMA içeren bir çözeltiden düğümlü lifler elde edilirken, aynı PMMA konsantrasyonunda CD ilaveli çözeltiden düğüm-süz uniform nanolifler eğilmektedir. Bu durumun nedeni olarak da PMMA/CD çözeltilerinin daha yüksek iletkenlik ve viskoziteye sahip olması gösterilmektedir. X-ray kırınımı deneyi verisine göre CD molekülleri faz ayrımlı kristalin agregatlar oluşturmadan PMMA nanolifleri içinde çoğunlukla homojen olarak dağılmaktadır. Ayrıca ATR-FTIR çalışmaları da bazı CD moleküllerinin nanoağların yüzeyine yerleştiğini göstermiştir. Bu durum da CD ilaveli nanoağların organik atıkların giderilmesinde moleküler filtre veya nanofiltre olarak kullanılabileceğini göstermektedir. [7]

4.8 CD'lerin Biyomateryal Alanında Kullanılması

4.8.1 CD ile Bitim İşlemi Görmüş Poliamid Vücut Dışı Örtülerin Kimyasal, Biyolojik ve Mikrobiyolojik Olarak Değerlendirilmesi

Bu çalışma geliştirilmiş antibiyotik salınım özelliklerine sahip vücut dışı örtüleri elde etmek için poliamid (PA) liflerinde bitim işlemi maddesi olarak CDlerin kullanımını anlatmaktadır. Bu bitim işlemi, PA liflerinin yüzeyine fiziksel olarak bağlanan çapraz bağlı bir polimer ürünü veren sitrik asit ve CD ler arasındaki bir polimerizasyon reaksiyonu içermektedir. Bu kalıcı fonksiyon kazandırma işlemi, kumaşların değişik oranlardaki modifikasyonlarında damla temas açısı metoduyla polar bir sıvı olan gliserol kullanılarak nemlilik özelliğinin ölçülmesiyle temsil edilmiştir. PA lifinin biyolojik ve mikrobiyolojik etkileri de γ-CD nin hidroksipropil türevi ve CFX maddesi ile fonksiyon kazandırılarak sağlanmış ve hücre kültürü tahlilleriyle bu etkiler hesaplanmıştır. 3 ve 6 günün sonunda lifli hücrelerin (NIH3T3) sayısının hızla arttığı ve birbirlerine sıkıca

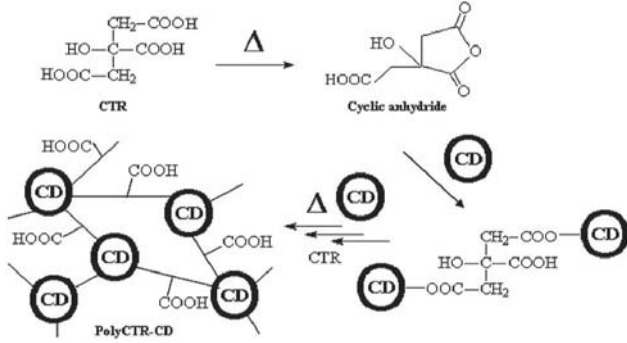
bağlandığı görülmüş ve yapısı değiştirilen maddede herhangi bir toksisite saptanamamıştır. HP-γ-CD ve CFX applike edilmiş PA kumaşların üç çeşit bakteriye karşı olan vücut dışı antibakteriyel etkisinin, bitim işlemi yapılmamış PA kumaşa göre insan kanı plazma ortamında 24 saat içinde dikkat çekici bir şekilde üstünlük sağladığı görülmüştür. Nihai olarak bu çalışmadan elde edilen sonuçlar biyomateryal ve tıbbi tekstiller alanındaki birçok uygulama için CD lerin ilaç dağıtıcı sistem olarak etkili bir performans ortaya koyduğunu göstermektedir.

PA sentetik tekstil ürünleri, biyomedikal tekstil alanında en çok kullanılan lifler arasında yer almaktadır. PA lifi esas olarak yapay ligament, tendon ve eklemlerin ve son zamanlarda da yapay kalça protezleri ve vücut dışı örtülerin üretiminde kullanılmaktadır. Enfeksiyon şikayetleri implantasyondan sonra görülebilmekte ve hastalar için dramatik sonuçlar doğurabilmektedir. Gümüş kaplama ve diğer antimikrobiyal maddeleri kullanarak antimikrobiyal bir implant elde edebilmek için bazı araştırmalar yapılmıştır. Yaranın bakteriyel olarak kirlenmesini önlemek için kullanılan diğer bir yaygın çözüm de hastanın antibiyotiklerle (AB) sistemli bir şekilde tedavisidir, fakat yüksek dozda ilaç verilmek durumundadır, çünkü bu ilaçların sadece küçük bir parçası hedef bölgeye ulaşmaktadır. Alternatif bir işlemde ise AB kullanılmadan önce implantın AB çözeltilisine emdirilmesiyle bölgesel AB dağıtımını içermektedir. Biyomateryallerin çoğu, daha sonra sadece küçük miktarlarda medikal cihaz üzerine adsorbe olan ve hemen arkasından hastaya beklenen faydaları sağlamak için serbest kalan ilaçlara karşı düşük bir afinite göstermektedir. [6]

Bu çalışmada CDlerle fonksiyon kazandırma gibi biyomateryal yüzeyinin kimyasal olarak değiştirilmesinden sonra ABlerin emilme ve salınma oranlarının iyileşmesi beklenmektedir. CDler, güzel koku yayan maddeler ve ilaçlar gibi geniş aralıktaki organik moleküllerle inklüzyon bileşikleri oluşturma yeteneğine sahip toroidal şekle sahip nişasta türevleridir. CD lerin tekstil lifleri üzerine kalıcı olarak bağlanması, CDlerin biyoaktif molekülleri içine alma özelliklerini yapısı değiştirilen liflere taşıma avantajı ve iyileştirilmiş özellikler sunmaktadır. Laboratuarda öncelikle CDlerin doğal ve sentetik liflere kalıcı bitim işlemi maddesi olarak applike edilmesi metodu sunulmuştur.

Bu çalışma, PA kumaşlara uygulanan bu kimyasal modifikasyonun sonuçlarını açıklamaktadır. Çapraz bağlayıcı madde olarak sitrik asit (CTR) kullanımıyla PA lifleri üzerine CDler fikse edilmiştir. İlk bölümde PA kumaşların nem alma özellikleri gliserol sıvısı kullanılarak damla temas açısı metoduyla hesaplanmıştır. Daha sonra yapısı değiştirilen kumaşların biyolojik olarak değerlendirilmesi fibroblastik hücrelerin canlılık, hızla çoğalma ve bağlanma testleriyle yapılmış ve substrat üzerinde çoğalan hücrelerin

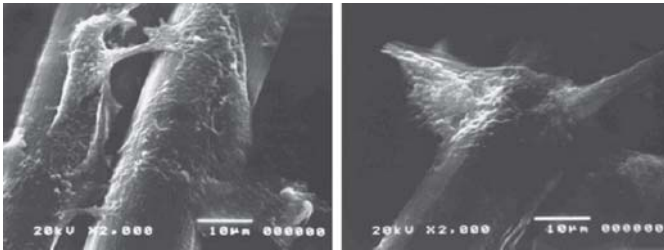
morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlenmiştir. Ayrıca AB (CFX) emdirilmiş ve farklı bakteriler (Staphylococcus aureus, Staphylococcus epidermidis, Escherichia coli) aşılınmış yapısı değiştirilen ve değiştirilmeyen PA numunelerinin antibakteriyel etkisinin kalıcılığı araştırılmıştır. [6]



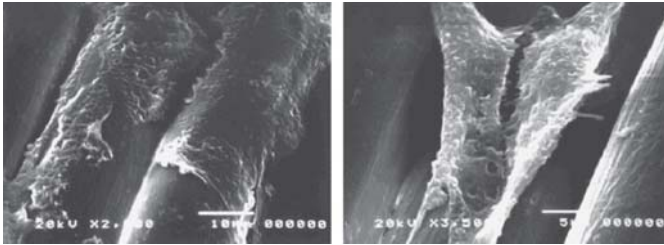
Şekil 8. CTR ve CDler arasındaki polimerizasyon ve bağlanma reaksiyonu [6]

Hücre Morfolojisi

Mikroskop(SEM) gözlemleri tek tek tekstil filamentleri üzerine yayılan yapışkan hücreleri göstermektedir. Hücreler, hücre ve çevresi arasındaki iletişimi artırabilen çok sayıda küresel membranlarıyla normal bir yüzey morfolojisine sahiptir. Hücre çevresi 6 günlük çoğalmadan sonra hücrelerin birbirine yakınlaşmasını ve yüzey gözenekliliğini ortaya koymaktadır. [6]



Şekil 9. İşlem görmemiş PA lifli üzerindeki 6 günlük bir zamandan sonra lifli hücrelerinin durumu [6]



Şekil 10. İşlem görmüş PA lifli üzerinde 6 günlük bir zamandan sonra fibroblast hücrelerinin durumu [6]

Bu çalışma CDlerle fonksiyon kazandırılmış PA lifinin bir biyomateryal olarak kullanılması için iyi bir seçenek olabileceğini göstermektedir. Ayrıca modifikasyon oranı, işlem koşulları ve farklı reaktantları içeren emdirme çözeltisinin konsantrasyonuyla kontrol edilebilmektedir. Damla açısı testleri bu modifikasyonun reaksiyon oranına bağlı olarak liflerin hidrofilitesinde bir artışa neden olduğunu

göstermiştir. Bu da fiziksel olarak lif yüzeyine yapışan, CDler ve CTR arasında oluşan çapraz bağlı hidrofilik bir polimerle lifin kaplanmasıyla ilgili olarak ileri gelmektedir. [6]

Biyolojik çalışma CD ilaveli kumaşların çok iyi düzeyde biyoyumlu olduğunu ve CD lerin ve CD polimerlerinin toksik olmadığını göstermektedir. Mükemmel çoğalma HP-γ-CD varlığında gözlenmiştir. Çoğalma testine paralel olarak yapılan canlılık testi bütün numuneler üzerinde yüksek düzeyde hücre canlılığı olduğunu göstermiştir. Hücreler çok aktiftir ve sabit canlılık seviyeleri yüksek oranda çoğalmayı işaret etmektedir. HP-γ-CD ilave edilmiş PA üzerinde iyi bir adezyon düzeyi gözlenmiştir. Bu sonuçlar yukarıda da bahsedildiği gibi PA kumaşların hidrofilitelerini geliştiren poliCTR-HP-g-CD varlığında açıklanabilmektedir.

UV spektrofotometresi işlenmemiş PA ile kıyaslandığında modifiye PA üzerinde ilave edilen HP-γ-CD kafes molekülleri içinde HP-γ-CD küçük parçalarındaki CFX ilavesine bağlı olarak 10 katlı bir AB absorpsiyonunu göstermiştir. Farklı bakteri ırklarıyla jel kültürleri üzerinde gerçekleştirilen mikrobiyolojik testler saf PA numunelere göre işlem görmüş PA numunelerinin daha güçlü ve daha uzun süren bir antimikrobiyal etki göstermektedir. PA-CD kumaşları biyomateryal ve medikal tekstil sahalarında pek çok uygulama imkanı bulabilecek geleceğe dönük ilaç salınım sistemleri olarak düşünülebilmektedir.

Enfeksiyonları önleyen AB ler ve diğer antibakteriyel maddelere ilave olarak antimitotikler ve antitrombojenikler gibi biyoaktif moleküllerle CD lerin boşluğu doldurabilmektedir. Doku entegrasyonunu canlandırmak için implant yüzeyiyle biyosistemin arayüzeyindeki etkileşim metabolizmasına bu biyoaktif molekül içeren CD ler karışabilmektedir. [6]

4.8.2 CD Polimeri İle Kaplanmış Pes Damar Protezleri ve Antibiyotiklerle Aktif Hale Getirme: Hücre Düzeyinde Toksikite ve Mikrobiyolojik Değerlendirme

PES damar dokuları hasar gören atardamarların yerine kullanılmaktadır. Cerrahi müdahaleler sırasında veya sonrasında enfeksiyon riskini en aza indirmek için PET damar protezi (Polythese®) CD polimerleriyle fonksiyon kazandırılmaktadır. Bu durum da çeşitli AB lerin(ciprofloxacın, vancomycin and rifampicin) kontrollü salınımına olanak vermektedir. Staphylococcus aureus, Escherichia coli ve Enterococcus bakterileri minimum yavaşlatıcı konsantrasyon metoduyla AB verilmiş saf ve poliCD eklenmiş protezin antimikrobiyal aktivitesini belirlemede kullanılmıştır. Spektrofotometrik titrasyon sonuçları ilk olarak daha yüksek miktardaki AB in saf proteze kıyasla poliCD kaplı protez üzerine emildiğini göstermiştir. Bu sonuçlar daha sonra AB verilmiş poliCD kaplı protezin daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiğini açıklayan mikrobiyolojik bir testle onaylanmıştır. [13]

İlaç salınım fonksiyonlu bir damar protez konsepti hala geliştirilme aşamasındadır. İdeal olarak protez yüzeyine AB lerin spesifik emilme mekanizmaları AB lerin patlama etkisi diye tabir edilen ani ve çok miktarda sanımlarını artırmalı ve daha sonra ise AB i iyileşme periyodunu da içeren uzun bir zaman boyunca kademeli olarak salınmasını sağlamalıdır. Bu konsept, AB i yakalayan ve daha sonra da doğrudan uygulama bölgesine salınımını sağlayan moleküller tarafından implant yüzeyine doğru spesifik bir modifikasyonla uygulanabilmektedir. Daha önceki bir çalışmada CD polimerleriyle damar PET tekstil protezlerinin kaplanabilirliği gösterilmiştir. Bu CD polimerleri bir inklüzyon kompleksiyle boşluklarına AB leri alabilen kafes molekülleri ailesinden oluşmaktadır. L132 epitel hücreleriyle koloni oluşturma metoduna göre gerçekleştirilen biyolojik testler bu şekilde bir kaplamanın hiçbir toksite göstermediğini belirtmektedir. Ayrıca modifiye edilen protezler üç çeşit AB ile gelişmiş moleküler dağıtım özellikleri göstermiştir ve bir çeşit AB olan vancomycin ile suda daha uzun bir periyot boyunca salınım gerçekleşmiştir. Ayrıca modifiye edilmeyen protezlerle kıyaslandığında poliCD ile modifiye edilen damar protezlerinde fikse olan AB miktarının çok daha fazla olduğu görülmüştür. Bu çalışmada üç çeşit AB in seçilme işlemi, damar bölgesinde hangisinin daha geniş uygulama ve etkinlik göstereceğine göre yapılmaktadır. PES damar dokularının modifikasyon işlemi CD polimeri ile lifler üzerinde hidrofilik bir kaplama yapılması içermekte, aynı zamanda bu işlem esnasında CD boşluklarıyla özel etkileşimler gerçekleşebilmekte ve ayrıca ilgili ilaçlarla spesifik olmayan etkileşimler (hidrojen bağı, asit bazlı iyon değişimi) oluşabilmektedir.

Bu çalışmada emilen AB lerin miktarı üzerinden CD ile kaplanan damar dokularının etkisinin değerlendirilmesi ve sonrasında vücut dışı biyolojik ve mikrobiyolojik etkilerin gözlenmesi amaçlanmıştır. PoliCD bitim işlemi görmüş dokularda AB lerin daha yüksek oranda emilmesi UV titrasyon deneyleriyle gösterilmektedir. [13]

5. SONUÇ

Siklodekstrinler kimyasal yapıları dolayısıyla pek çok organik bileşikle inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedirler. İşte bu kompleksler tekstil terbiye işlemlerinde yardımcı kimyasal maddelerle birlikte uygun konsantrasyonlarda kullanıldığında prosesin optimizasyonu sağlanarak istenen sonuçlar elde edilmektedir. Prosesin en uygun hale getirilmesi yanında tekstil yüzeyine fonksiyonel özellik de kazandırılmaktadır. Toksik ve alerjik olmadıkları, uygun fiyata istenen miktarda bulunabildikleri için de tercih sebebidirler. Halkalı yapıdaki şeker molekülleri oldukları için biyolojik olarak parçalanabilmektedirler. Atık sudaki KOİ ve BOİ değerleri konvansiyonel yardımcı maddelere göre daha az olduğu için çevre yükleri de daha az olmaktadır. Tekstil terbiye işlemlerinde olduğu gibi diğer sektörlerdeki yardımcı madde alanında da çevre atık

yükü daha az, maliyet ve zamandan tasarruf sağlayan, yenilenebilir ve çok fonksiyonlu kullanımı olan yardımcı madde arayışları tüm hızıyla sürmektedir. Bu noktada CDler öne çıkmaktadır. Tekstil sektöründen farklı olarak biyomateryal ve medikal tekstil sahalarında da pek çok uygulama imkanı bulabilecek geleceğe dönük ilaç salınım sistemleri olarak düşünülmektedirler.

KAYNAKLAR

1. Akçakoca, P., Atav, R., (2005) "Siklodekstrinlerin Molekül Yapısı ve Özellikleri", Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 3
2. Akçakoca, P., Atav, R., (2006), "Siklodekstrinlerin Inklüzyon Kompleksleri", Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 2
3. Yurdakul, A., Özen İ., (2000), "Tekstil Terbiyesinde Çiklodekstrin Kullanımı", Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 1-2
4. Hebeish, A., Fouda, M.M.G., Hamdy, I.A., El-Sawy, S.M., Abdel-Mohdy, F.A., (2008), "Preparation of durable insect repellent cotton fabric: Limonene as insecticide", Carbohydrate Polymers, 72, 695-700
5. Wang, J., Cai, Z., (2008), "Incorporation of the antibacterial agent, miconazole nitrate into a cellulosic fabric grafted with β -cyclodextrin", Carbohydrate Polymers, 72, 695-700
6. El Ghoul, Y., Blanchemain, N., Laurent, T., Campagne, C., El Achari, A., Roudesli, S., Morcellet, M., Martel, B., Hildebrand, H.F., (2008), "Chemical, biological and microbiological evaluation of cyclodextrin finished polyamide inguinal meshes", Acta Biomaterialia, 4, 1392-1400
7. Uyar, T., Balan, A., Toppare, L., Besenbacher, F., (2009), "Electrospinning of cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers", Polymer, 50, 475-480
8. Yurdakul A., Atav R., (2006), "Boya - Baskı Esasları", Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma - Uygulama Merkezi Yayını, İzmir
9. Voncina, B., Vivod, V., Jausovec, D., (2007), " β -Cyclodextrin as retarding agent in polyacrylonitrile dyeing", Dyes and Pigments 74, 642 - 646
10. Sivakkumar V., (2008) "Economical dyeing of P/C blends with multifunctional property", Colourage, April
11. İbrahim, N.A., El-Zairy, E.M.R., (2009) "Union disperse printing and UV-protecting of wool/polyester blend using a reactive β -cyclodextrin", Carbohydrate Polymers, 76 244-249
12. El-Tahlawy, K., El-Nagar, K., Elhendawy, A.G., (2007), "Cyclodextrin-4 Hydroxy benzophenone inclusion complex for UV protective cotton fabric", TJTI, Vol. 98 No.5 pp. 453-462
13. Blanchemain, N., Laurent, T., Chai, F., Neut, C., Haulon, S., Krump-konvalinkova, V., Morcellet, M., Martel, B., Kirkpatrick, C.J., Hildebrand, H.F. (2008) "Polyester vascular prostheses coated with a cyclodextrin polymer and activated with antibiotics: Cytotoxicity and microbiological evaluation", Acta Biomaterialia, 4, 1725-1733
14. Grechin, A.G.; Buschmann, H.J.; Schollmeyer, E. (2007), "Quantification of Cyclodextrins Fixed onto Cellulose Fibers", Textile Research Journal; Mar 2007; 77, 3