



Korona Plazma ile Aktive Edilmiş Pamuklu Kumaşa Gümüş ve Çinko Oksit Nano Partikül Aplikasyonu

Ayşe ÇAKAR, Sennur ALAY AKSOY*¹, Nazife KORKMAZ

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği, 32200, Isparta

(Alınış Tarihi: 24.04.2015, Kabul Tarihi: 24.06.2015)

Anahtar Kelimeler

Korona plazma
Antibakteriyel aktivite
Gümüş nano partikül,
Çinko oksit nano partikül.

Özet: Bu çalışmada, korona plazma ile muamele edilerek aktive edilmiş pamuklu kumaşlara gümüş nano partiküller (Ag-NP) ve çinko oksit nano partiküller (ZnO-NP)'in yıkamaya karşı kalıcı olarak uygulanması araştırılmıştır. Amaç antibakteriyel özellikli kumaş üretimidir. Çalışmada, çapraz bağlayıcı kimyasal madde kullanılmadığında nano partiküllerin korona plazma ile aktive edilmiş pamuk kumaşa yıkamaya karşı dayanıklı olacak şekilde uygulanması araştırılmıştır. Nano partiküllerin uygulanmasında emdirme metodu kullanılmıştır. Kumaşlarda nano partikül varlığı ve kalıcılığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) analizleri ile araştırılmıştır. Kumaşların antibakteriyel aktivitesi AATCC 100 kantitatif test metodu ile belirlenmiştir. Bitim işlemi uygulanmış kumaşların patlama mukavemeti, hava geçirgenlik özellikleri ile birlikte beyazlık ve sarılık indeksi değerleri de ölçülmüştür. Test ve analiz sonuçlarına göre, hem gümüş hem de çinko oksit nano partiküllerin korona plazma ile ön işlem görmüş pamuk kumaşa yıkama dayanımı olacak şekilde aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Kumaşların gram pozitif *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) bakterisine karşı aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Silver and Zinc Oxide Nano Particle Application to the Cotton Fabric Activated with Corona Plasma

Keywords

Corona plasma,
Antibacterial activate,
Silver nano particles,
Zinc oxide nano particles.

Abstract: In this study, durable application of silver nano particles (Ag-NP) and zinc oxide nano particles (ZnO-NP) to the cotton fabric activated by corona plasma was investigated. The aim is to produce antibacterial fabric. In the study, washing durable application of the nano particles to the cotton fabric activated by corona plasma was investigated when a cross-linker did not use. The padding method was used for nano particle application. The presence and durability of the nano particles on the fabric were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) analysis. Antibacterial activity of the fabric was determined by a quantitative test method *AATCC Test Method 100*. Besides bursting tenacity and air permeability properties of the finished fabrics, whiteness and yellowness index were measured. According to the test and analysis results, washing durable application both of silver and zinc oxide nano particles to the corona plasma pretreated fabrics were carried out. Antibacterial activity of the fabrics against to *S.aureus* gram positive bacteria was determined.

1. Giriş

Son yıllarda özellikle medikal ürünlerde, ev tekstil ürünlerinde, tarım ve gıda alanlarında kullanılan tekstil materyallerine antibakteriyel bitim işlemi uygulamak giderek yaygınlaşmaktadır. Bunun nedeni tekstil materyallerinin mikroorganizmaların

tutunabileceği, yaşayabileceği ve taşınabileceği bir yapıya sahip olmasıdır. Tekstiller, geniş yüzey alanı ve nem tutma özelliğine sahip olmaları itibari ile mikroorganizmaların büyümesi için mükemmel ortam oluşturmaktadır. Özellikle pamuk gibi doğal liflerin hidrofilik ve gözenekli yapısı, su, oksijen ve besin maddelerini tutarak bakteriyel büyüme için

*İlgili yazar: sennuralay@sdu.edu.tr

mükemmel bir ortam sağladığı için doğal lifler sentetik liflere göre daha fazla mikrobiyal saldırıya maruz kalmaktadırlar. Tekstiller üzerine yerleşen ve burada üreyen mikroorganizmalar, hem tekstil ürünün kendisine hem de o ürünün kullanıcısının sağlığına zarar vermektedir. Mikroorganizmalar tekstil ürününün kendisinde renk değişimi, görüntü bozukluğu, performans kaybı, tutum ve mukavemet gibi fiziksel değişime ve kötü koku oluşumuna neden olmaktadır. Antibakteriyel bitim işleminin amacı medikal ve hijyen problemine neden olan patojenik özellikli ve kötü koku oluşumuna neden olan mikroorganizmalara karşı hem kullanıcıyı hem de tekstil ürününün kendisini korumaktır (Simonic ve Tomsic, 2010).

Tekstil materyallerine antimikrobiyal etki kazandırmak amacıyla çok sayıda kimyasal madde kullanılmaktadır. Bu kimyasallar inorganik tuzlar, organometaller, fenoller ve tiyofenoller, nitro bileşikleri, formaldehit türevleri, aminler, antibiyotikler, kuaterner amonyum bileşikleri, anyonik gruplara sahip heterosiklik bileşikler gibi maddeleri içermektedir (Lim ve Hudson, 2004). Nano teknoloji ve biliminin gelişmesinin bir sonucu olarak tekstil sektöründe de ürünlere fonksiyonellik kazandırmak amacıyla nano boyutlu metal ve metal oksit partiküllerden yararlanılması konusu gündeme gelmiştir. Günümüzde zorlu proses şartlarına dayanıklı olmaları gibi avantajları da sunmakta olan nano boyutlu titanyum dioksit, çinko oksit, magnezyum oksit ve kalsiyum oksit gibi inorganik malzemeler farklı fonksiyonel özellikleri kazandırmak amacıyla kullanılmaktadırlar (Rajendran vd., 2010). Nano partiküller büyük yüzey alanları dolayısıyla eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler sunmakta ve bu özellikleri itibari ile hijyenik yüzeyler üretmek için tercih edilmektedirler (Selvam ve Sundrarajan, 2012). Özellikle nano-boyutlu gümüş ve çinko oksit malzemeler enfeksiyonların neden olduğu hastalıkları önlemek noktasında dikkat çeken antibakteriyel maddeler olarak değerlendirilmekte ve tekstil sektöründe kullanımları da araştırılmaktadır (Rajendran vd, 2010; Selvam ve Sundrarajan, 2012). Nano gümüş özellikle antimikrobiyal özelliği ile bilinen nano teknoloji ürünüdür. Gümüş, bakteri proteininin tiyol grupları ile etkileşerek moleküllerine bağlanmakta ve hücrenin metabolik aktivitesini sonlandırmaktadır. Sonuç olarak ise mikroorganizmayı tamamen yok etmektedir (Lee vd., 2005). Öte yandan gümüş partiküllerin boyutlarının küçülmesi etkin yüzey alanını artırmakta ve antibakteriyel aktiviteyi geliştirmektedir (Selvam vd., 2012). Gümüş iyonları yara iyileştirici malzemelerde ve antibakteriyel gıda paketlerinde de kullanılmaktadır (Montazer vd., 2011). Nano gümüşün deride tahrişe neden olmadığı ve cilt dostu olduğu belirtilmesine rağmen bazı araştırmacılar tarafından tanecik boyutu 55 nm'den daha küçük olan gümüş partiküllerinin tehlikeli olabileceği belirtilmektedir (Lee vd., 2003; Lee vd.,

2005; Gorenssek vd., 2007). Gümüş partiküllerinin tekstillere aplikasyonu ile ilgili farklı metotlar uygulanmıştır (Lee vd., 2003; Gao vd., 2008; Perelshtein vd., 2009).

Son yıllarda çalışmaların yoğunlaştığı metal oksit antibakteriyel maddelerden birisi ise olan ZnO-NP aynı zamanda ilaç taşıyıcı ve biyolojik materyallerin görüntü problemleri olarak ve kanser tedavisinde sitotoksik davranışı itibari ile pek çok biyolojik uygulamada kullanılmaktadır. Ayrıca ZnO insan ve hayvan sağlığı için güvenli materyal olarak kabul edilmekte ve kişisel bakım ürünlerinin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Perelshtein vd., 2009). Pozitif zeta potansiyeline sahip ZnO-NP negatif bakterilerin hücre membranına kolayca tutunmakta ve Zn⁺² iyonları serbest bırakmaktadır. Sonuç olarak bakteriyel hücre ölümüne neden olmaktadır (Selvam vd., 2012). ZnO-NP'in antibakteriyel aktivitesine parçacık boyutu önemli derecede etki ederken partiküllerin yüzeyel deformasyonu ve morfoloji değişimi etki etmemektedir. Partikül boyutu azaldıkça antibakteriyel aktivite artmaktadır. Krishna Raghupathi, Ranjit Koodali ve Adhar Manna (2011) tarafından yapılan bir araştırma sonucuna göre parçacık boyutu 212 nm ile 12 nm arasında olan ZnO nano partiküllerin antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu kaydedilmiştir (Selvam ve Sundrarajan, 2012). Literatürde farklı yöntemler ile ZnO-NP'in pamuklu kumaşlara uygulanması, antibakteriyel aktivitesinin araştırılması konusunda araştırmalar mevcuttur (Perelshtein vd., 2009; Uğur vd., 2010; Rajendran vd., 2010; Selvam vd., 2012).

Bu çalışmada ise korona plazma ile muamele edilmiş pamuklu kumaşa, Ag ve ZnO nano-partikülleri çapraz bağlayıcı kimyasal kullanılmadan yıkamaya dayanıklı olacak şekilde bağlanmaya çalışılmıştır. Amaç korona plazma ile aktive edilmiş selüloz yapısının nano partikülleri tutma kabiliyetini araştırmak ve belirlenen metot ile antibakteriyel özellikli kumaş üretim olanaklarını tespit etmektir. Plazma ortamında mevcut aktif türler (iyon, elektron, serbest radikal vb.) vasıtasıyla kumaş yüzeyinde fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar yapılabilmektedir (Kang, 2004; Roth, 1995). Bu özelliği itibari ile de özellikle atmosferik basınç plazma sistemleri, daha az kimyasal madde ve enerji tüketiminin mümkün olduğu, daha çevre dostu proseslerin geliştirilmesi amacıyla tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Plazma, doğal veya yapay elyaflardan mamul ürünlere özellikle hidrofilitiyi artırmak, boyarmadde ve kimyasal madde alımı daha yüksek kumaş yapıları elde etmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmada, plazma sistemi olarak atmosferik basınç plazma türü olan korona plazma sistemi kullanılmıştır. Korona plazma yüksek voltaj ve düşük akımda havanın iyonlaştırılması ile oluşturulan atmosferik basınç, aydınlık deşarj (glow deşarj) plazma rejimidir (Roth, 1995 ve 2001). Korona plazmanın yünlü, pamuklu ve

sentetik kumaşların ön terbiye ve boyama gibi işlemlerinde kullanımı konusunda literatürde pek çok araştırma mevcuttur (Xu ve Liu, 2003; Kang, 2004; Carneiro, vd., 2005; Kalliohakaa vd., 2005). Korona plazma özellikle selülozik yüzeyleri kimyasal olarak aktifleştirmekte ve böylece kumaşlara daha sonra uygulanacak kimyasallar maddelerin alımını ve kumaşta yıkamaya karşı kalıcılığını artırmaktadır (Alay vd, 2007).

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

Antibakteriyel bitim işlemi uygulanacak tekstil yüzeyi olarak, 150 g/m² gramajlı, süprem örgülü % 100 pamuklu penye kumaş kullanılmıştır. Kumaş yıkama, ağartma gibi ön terbiye işlemleri tamamlanmış halde tedarik edilmiştir.

Materyale antibakteriyel özellik kazandırmak için gümüş (Sigma Aldrich, 100 nm'den küçük parçacık boyutlu, toz halde) ve çinko oksit (Sigma Aldrich, 1µm'den küçük parçacık boyutlu, % 99 saflıkta toz halinde) nano partikülleri kullanılmıştır (Çakar, 2015).

2.2. Metotlar

Çalışmada, korona plazma ile ön işleme maruz kalmış pamuklu kumaşlarda çinko oksit ve gümüş nano partiküllerin yıkamaya karşı kalıcı olacak şekilde tutunması araştırılmıştır. Bu amaçla korona plazma ile muamele edilmiş kumaşlara hava ile teması mümkün olduğunca engellenecek şekilde, uygulamanın hemen sonrasında emdirme metodu ile nano partiküller ile bitim işlemi uygulanmıştır. Kumaşlar ENERCON marka korona makinesi ile 1,5 kW güç ve 2,5 metre/dakika hızda, 2+2 pasaj sayısında muamele edilmiştir. Korona 2+2 pasaj sayısı, kumaşların her iki yüzünün de ikiye kez korona ile muamele edildiği anlamına gelmektedir.

Gümüş nano partiküller ile bitim işleminde her bir numune için 10 g/L konsantrasyonunda 200 mL çözelti hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri 4 olarak ölçülmüştür. Hazırlanan sulu çözelti içerisindeki Ag-NP'in mümkün olan en homojen şekilde dağılması için çözelti bir saat boyunca homojenleştiricide 10.000 devir/dakika hızda karıştırılmıştır. Çinko oksit nano partiküller ile bitim işleminde kumaşlara 50 g/L konsantrasyonda ZnO-NP aplike edilmiştir. Bu amaçla 50 g/L konsantrasyonda ZnO-NP içeren 200 mL çözelti homojenleştiricide 10.000 devir/dakika hızda karıştırılarak hazırlanmış ve nano partiküllerin su içerisine homojen dağılımı sağlanmıştır. Söz konusu çözeltinin pH değeri 6 olarak belirlenmiştir. ZnO partiküller için izoelektrik nokta pH 8,6 olup bu değerden daha düşük pH değerlerinde partiküller pozitif zeta potansiyeline sahiptir (Uğur vd, 2010). Dolayısıyla hazırlanan flotte içinde ZnO NP'in pozitif

zeta potansiyeline sahip olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Korona plazma ile modifiye edilen numuneler hazırlanan çözeltiler içerisine daldırılmış ve bir saat bekletilmiştir. Bir saatlik işlemin ardından numuneler fluardda 2 bar basınç 2 metre/dakika hızda emdirilmiştir. Alınan flotte miktarı Ag-NP içeren flotte emdirilen kumaş için % 95, ZnO-NP içeren flotte emdirilen kumaş için % 67 olarak hesaplanmıştır. Fularda emdirilen numuneler ramözde 85 °C'de 3 dakika kurutulmuş, 180 °C'de 3 dakika sabitleme işlemine (fikse) tabii tutulmuştur (Çakar, 2015). Tablo 1'de kumaş numunelerine ait kodlar ve yapılan uygulamalara ait koşullar verilmiştir.

Tablo 1. Kumaş numuneleri ve uygulanan işlemler

Numune kodu	Uygulama	Alınan flotte miktarı (%)	Emdirme koşulları
CO-Ham	İşlem görmemiş kumaş	-	-
CO-Korona-Ag-NP	Korona 2+2 sonrası 10 g/L Ag-NP	95	2 metre/devir hız, 2 bar basınçta emdirme, 85 °C'de 3 dakika kurutma ve 180 °C'de 3 dakika sabitleme
CO-Korona-ZnO-NP	Korona 2+2 sonrası 50 g/L ZnO-NP	67	

Çalışma kapsamında korona plazmanın pamuk kumaş hidrofilitesine etkisini değerlendirmek için 1+1 ve 2+2 pasaj sayısında korona plazma ile işlem görmüş ve görmemiş kumaşların damlatma (drop) test metodu ile su emicilik değerleri ölçülmüştür. Testler *AATCC Test Method 39-1980* standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir ve test sonucunda materyalin su ile tamamen ıslanıp suyu iç yapısına alması için gereken süre ölçülmüştür. Her bir numune için testler 10 kez tekrarlanmış ve ortalama değer hesaplanmıştır. Standartta göre kumaş su emicilik süresi ortalama 5 saniyeden daha az olan kumaşlar hidrofil olarak kabul edilmektedir. Korona uygulanmış ve uygulanmamış kumaşlar için ölçülen su emicilik süresinin istatistiksel açıdan anlamlı olup olmadığı, SPSS 18.0 istatistiksel paket programı kullanılarak ANOVA varyans analizi uygulanarak araştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirilirken % 95'lik güven seviyesi dikkate alınmıştır.

Antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış kumaşların antibakteriyel aktiviteleri *AATCC 100* test yöntemi ile gram negatif ve pozitif bakterilere göre test edilmiştir. Test bakterisi olarak *ATCC 6538* kodlu *S.aureus* bakterisi kullanılmıştır. Antibakteriyel aktivite, bakteri koloni sayısındaki azalma değeri

hesaplanarak belirlenmiştir. Test sonuçlarında antibakteriyel aktivite seviyesini gösteren % R değeri (% azalma değeri) Eşitlik 1'de verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\% R = \frac{C-A}{C} \times 100 \quad (1)$$

R = Bakterilerin % azalma değeri

A = 24 saat, belirlenmiş kontak zaman sonunda numunedeki bakteri sayısı (kob/numune)

C = "0" temas anında numunedeki bakteri sayısı (kob/numune)

kob= Koloni oluşturan birim

Kumaş yapısında nano partiküllerin varlığını ve dağılımını incelemek için SEM analizi (Phillips XL-30S FEG) gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi kumaş numuneleri iletken materyal olarak altın ile kaplanmıştır. Kumaş yapısındaki antibakteriyel etken maddeye ait element analizi ise SEM cihazında enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) metodu ile belirlenmiştir. Kumaş yapısındaki nano-partiküllerin yıkamaya karşı kalıcılığını araştırmak amacıyla numuneler Gyrowash Yıkama ve Kuru Temizlemeye Karşı Renk Haslığı Test cihazında, TS EN 20105-C06: 2001'de belirtilen A2S test numarasına uygun olarak 40 °C'de 30 dakika yıkanmıştır. Yıkama sırasında ev tipi deterjan kullanılmıştır. Yıkama işlemi 30 kez tekrar edilmiştir. Nano partiküllerin kumaş yapısındaki yıkamaya karşı kalıcılığını belirlemek için farklı sayılarda yıkamalar sonrası kumaşlara ait SEM ve EDX analizleri tekrar edilmiştir. İşlem görmüş ve işlem görmemiş ham kumaşların hava geçirgenlik özelliklerini belirlemek amacıyla hava geçirgenlik testi yapılmıştır. Çalışmada Textest FX 3300 cihazı kullanılmıştır. Testler "TS 391 EN ISO 9237, Tekstil Kumaşlarda Hava Geçirgenliğinin Tayini" standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bitim işlemi sonrası kumaşların mukavemet değişimlerini belirlemek için patlama mukavemeti testi gerçekleştirilmiştir. Testler TS EN ISO 13938-1 test metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir ve kilo Newton/metrekaire (kN/m²) cinsinden patlama mukavemeti değerleri elde edilmiştir. Uygulanan bitim işlemleri sonrası kumaşlarda renk değişimi ve sararma olup olmadığını belirlemek için spektrofotometre (X-Rite) cihazı kullanılarak ASTM E313-05 test standardına uygun olarak renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde işlem görmemiş ham kumaş referans numune olarak alınıp işlem görmüş kumaşlardaki sarılık, beyazlık indeksi ve parlaklık (açıklık/koyuluk) değerlerindeki değişim ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesinde üç koordinatlı CIELAB renk uzayı kullanılmıştır. Değerlendirmede b değeri sarılığı ifade etmekte olup bu değer pozitif olarak artması sarılık değerinin artması anlamına gelmektedir. L, açıklık/koyuluğun (parlaklığın) bir ölçüsüdür ve L değerindeki artış beyazlığın artması, azalması ise rengin siyaha doğru koyulaşmasını ifade etmektedir (Şahin, vd., 2010). Uygulanan işleminin kumaşların hava geçirgenlik ve mukavemet

özellikleri üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan varyans analizleri için SPSS istatistiksel paket programı kullanılmıştır. Yapılan tüm istatistiksel testlerin sonuçları değerlendirilirken % 95'lik güven seviyesi dikkate alınmıştır (Çakar, 2015).

3. Araştırma bulguları ve tartışma

3.1. Damlatma test sonucu

Korona plazma ile işlem görmüş kumaşlarda plazmanın kumaş hidrofilitesi üzerindeki etkisini belirlemek için damlatma testi uygulanmıştır. Test sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ham kumaş için su emicilik süresi 5,8 saniye olarak belirlenmiş olup, bu değere göre kumaş emici olarak kabul edilememektedir. Öte yandan korona plazma uygulaması sonrası kumaşların su emicilik özelliği kazandığı ve artan korona pasaj sayısına göre emiciliğin arttığı görülmektedir. Su emicilik test sonuçları varyans analizi bulgularına göre farklı işlemler uygulanmış kumaşlar arasındaki istatistiksel açıdan farklar tespit edilmiş (p=0,00<0,05) hangi kumaş grupları arasında anlamlı farkın olduğunu belirlemek için Tukey testi gerçekleştirilmiştir. Tukey test sonucuna göre, korona plazma sonrası kumaşların su emicilik değerlerinde istatistiksel açıdan anlamlı artış olduğu tespit edilmiştir (Çakar, 2015). Bu bulgular ışığında kumaşlara 2+2 pasaj sayısında korona plazma uygulamasına karar verilmiştir.

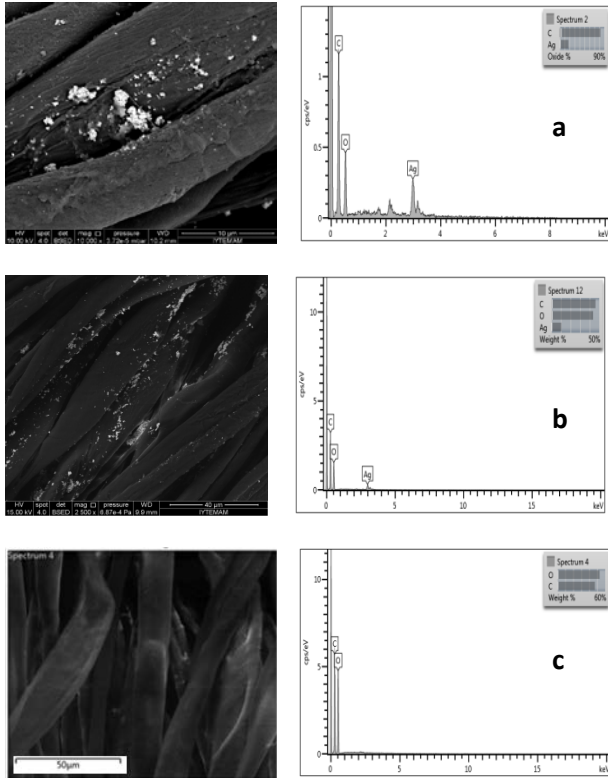
Tablo 2. Damlatma test sonuçlarına uygulanan Tukey analizi sonucu

Numune kodları	Test sayısı	% 95 ihtimalle önemli fark bulunan gruplar		
		Su absorpsiyon süresi (s)		
		1	2	3
CO-Korona2+2	10	2,8		
CO-Korona1+1	10		4,09	
CO-Ham	10			5,8

3.2. Kumaşlara ait SEM ve EDX analiz sonuçları

Bu bölümde kumaşlara ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumları verilmiş ve analiz sonuçları değerlendirilmiştir. EDX analizinden elde edilen % element miktarları ise Tablo 3'de verilmiştir. Şekil 1 (a)'da CO-Korona-Ag-NP kodlu kumaşa ait yıkama öncesi SEM görüntüsü ve EDX spektrumu, Şekil 1 (b ve c)'de ise aynı kumaşa ait sırasıyla 20 ve 30 yıkama sonrası SEM görüntüsü ve EDX spektrumu verilmiştir. Yıkama öncesi ve 20 yıkama sonrası SEM görüntüsüne göre kumaş yapısında nano gümüş partiküllerinin varlığı görülmektedir. Ancak 30 yıkama sonrası SEM görüntülerine göre kumaş yapısındaki gümüş partikül varlığındaki azalma dikkat çekmektedir. Yıkama öncesi, 20 yıkama ve 30 yıkama sonrası EDX spektrumu ve spektrumdan elde edilen verileri (Tablo 3) incelendiğinde ise kumaş yapısındaki gümüş elementi miktarı yıkama öncesi %

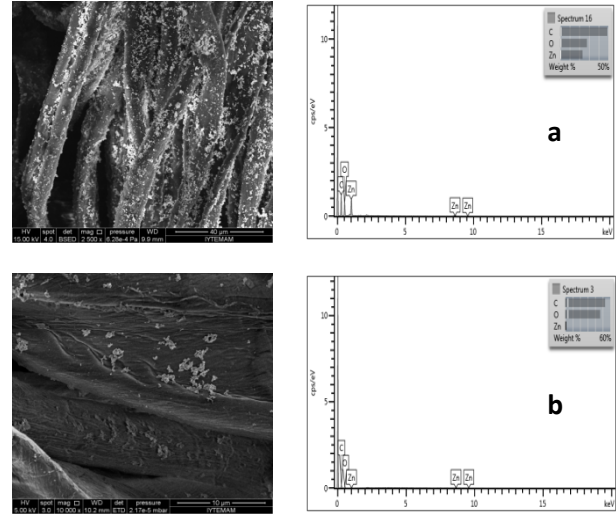
16,51 iken 20 yıkama sonrası % 10,38 olarak tespit edilmiştir. SEM görüntülerine göre yapısında halen Ag-NP olduğu bilinen 30 kez yıkanmış kumaşa ait EDX analizi sonucunda kumaş yapısında Ag elementi varlığı görülmemiştir. Bu durumun EDX analiz metodunun ölçüm hassasiyetinin yeterli olmamasından kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, korona plazmanın çapraz bağlayıcı bir kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmadan, Ag-NP'i pamuklu kumaşlara tekrar eden yıkamalara dayanıklı olacak şekilde bağlayabildiği sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde mevcut, farklı bir korona plazma sistemi kullanılarak yapılan benzer bir çalışmada ise, korona plazma ile ön işleme tabi tutulan ve tutulmayan pamuklu kumaşlara aynı konsantrasyonda, nano gümüş bazlı ticari Silpure FBR-5 applike edildiğinde korona plazma uygulanmış kumaş için daha yüksek konsantrasyonda gümüş varlığı tespit edilmiştir ve bitim işlemi öncesi korona plazma ile muamelenin madde alım miktarını ve kalıcılığını artırdığı ifade edilmiştir (Alay vd., 2007).



Şekil 1. CO-Korona-Ag-NP kodlu kumaş numunesine ait yıkama öncesi (a), 20 yıkama (b) ve 30 yıkama sonrası (c) SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Çakar, 2015).

Şekil 2 (a)'da 2+2 pasaj sayısında korona plazma uygulaması sonrası 50 g/L konsantrasyonda ZnO-NP applike edilmiş pamuk kumaşa ait yıkama öncesi SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntü incelendiğinde kumaş yapısında homojen dağılım göstermiş, yoğun ZnO-NP varlığı açıkça görülmektedir. Aynı kumaşa ait 30 yıkama sonrası SEM görüntüsü ise Şekil 2 (b)'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, kumaş yapısında 30 yıkama sonrasında azalmasına rağmen halen nano

partikül varlığı görülmektedir. Söz konusu CO-Korona-ZnO-NP kodlu kumaşa ait yıkama öncesi EDX spektrumunda varlığı görülen çinko oksit nano partiküllerin kumaştaki ağırlıkça oranı % 23,24 olarak belirlenmiştir. Aynı kumaş 30 kez yıkandıktan sonra uygulanan EDX analizi sonucuna göre Zn elementi miktarı % 0,88 olarak tespit edilmiştir (Tablo 3). Bu bulguya göre korona plazmanın ZnO nano partikülleri de çapraz bağlayıcı bir kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmadan, yıkamaya dayanıklı olacak şekilde pamuklu kumaşa bağlayabildiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2. CO-Korona-ZnO-NP kodlu kumaş numunesine ait yıkama öncesi (a) ve 30 yıkama sonrası (b) SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Çakar, 2015)

Tablo 3. Kumaş numunelerine ait EDX bulguları (Çakar, 2015).

Kumaş kodu	Element % ağırlık				
	Yıkama öncesi	Ag elementi		Zn elementi	
		20 yıkama sonrası	30 yıkama sonrası	Yıkama öncesi	30 yıkama sonrası
CO-Korona-Ag-NP	16.51	10.38	-	-	-
CO-Korona-Zn-NP	-	-	-	16.51	0.88

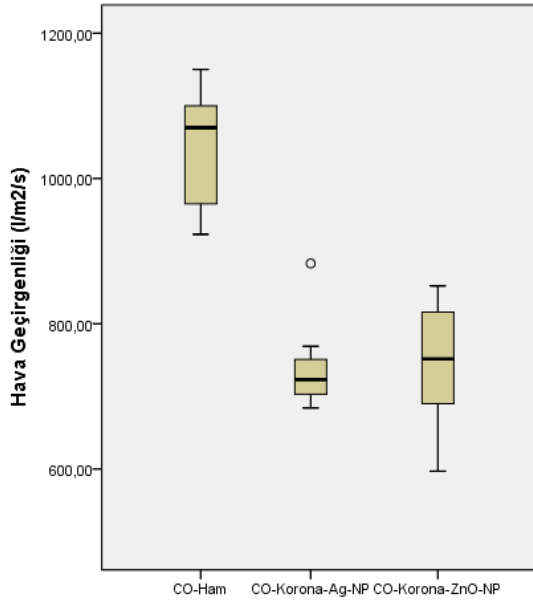
3.3. Kumaşlara ait antibakteriyel test sonuçları

Korona plazma ile işlem sonrası 10 g/L konsantrasyonda nano gümüş uygulanan CO-Korona-Ag-NP kodlu kumaşın *S.aureus* gram pozitif bakteriye karşı antibakteriyel aktivitesi test edilmiştir. Test sırasında kumaşa $1,4 \times 10^5$ (kob/mL) konsantrasyonda bakteri aşılansmış ve 0 saat temas anında $1,35 \times 10^3$ kob/numune oranında bakteri kolonisi tespit edilmiştir. 24 saat temas anında ise hiç bakteri kolonisi tespit edilmemiştir. Netice olarak kumaşların gram pozitif *S.aureus* bakterisine karşı % 99,9 oranında antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu

belirlenmiştir. 2+2 pasaj sayısında korona plazma ile işleme tabi tutulduktan sonra 50 g/L konsantrasyonda nano boyutlu çinko oksit uygulanan kumaşın *S.aureus* gram pozitif bakterisi kullanılarak gerçekleştirilen antibakteriyel aktivitesi test sonucuna göre kumaşın söz konusu bakteriye karşı % 99,9 oranında antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Test sırasında kumaşa 2×10^5 (kob/mL) konsantrasyonda bakteri aşılansmış ve 0 saat temas anında 3.85×10^3 kob/numune oranında bakteri kolonisi tespit edilirken 24 saat temas anında bakteri kolonisi miktarı 0 olarak belirlenmiştir (Çakar, 2015).

3.4. Kumaş hava geçirgenlik test sonuçları

Şekil 3'de kumaş numunelerine ait hava geçirgenlik test sonuçları verilmiştir. Sonuçlara ait ANOVA Tukey testi verileri ise Tablo 4'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ham kumaşa göre nano partikül applike edilmiş kumaşların hava geçirgenliğinin azaldığı ve bu azalmanın istatistiksel açıdan önemli olduğu görülmektedir. Sonuçlarda dikkat çeken önemli bir nokta daha düşük konsantrasyonda uygulanmasına rağmen Ag-NP aplikasyonu sonrası kumaşın hava geçirgenliğinin daha fazla azalmasıdır. Nano partikül uygulanmış CO-Korona-Ag-NP ve CO-Korona-ZnO-NP kodlu numunelere ait hava geçirgenlik değerleri arasında ise istatistiksel açıdan anlamlı fark tespit edilmemiştir.



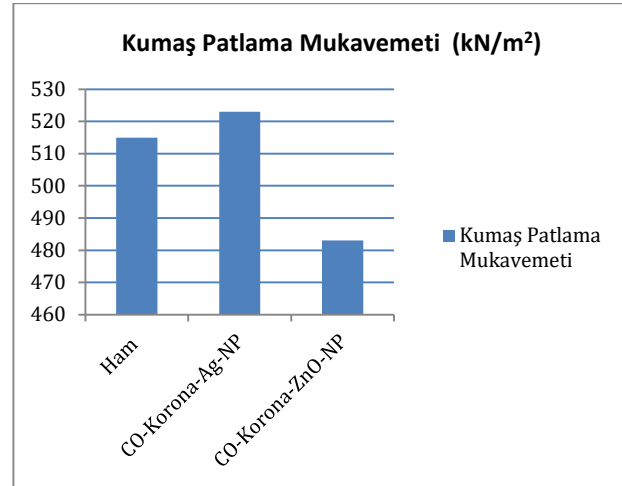
Şekil 3. Kumaş numunelerine ait hava geçirgenlik test sonuçları kutu diyagramı

Tablo 4. Hava geçirgenliği test sonuçlarına uygulanan Tukey analizi sonucu

	Numune kodları	Test sayısı	% 95 İhtimalle önemli fark bulunan gruplar	
			Hava geçirgenliği değeri (l/m²/s)	
			1	2
Tukey HSD ^a	CO-Korona-Ag-NP	10	736.90	
	CO-Korona-ZnO-NP	10	741.70	
	CO-Ham	10		1042.80
	Sig.		0.48	1.00

3.5. Kumaş mukavemet test sonuçları

İşlem görmemiş ham pamuklu kumaş ile antibakteriyel bitim işlemi uygulanmış kumaşların patlama mukavemeti değerleri Şekil 4'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde korona plazma ile muamele edildikten sonra Ag-NP ile bitim işlemi uygulanmış kumaşlar için mukavemet değerinde artış tespit edilmiştir. Öte yandan ZnO-NP applike edilmiş kumaş numunesi için % 6 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Bu sonucun korona plazma ile muamelelenin kumaş mukavemetini artırıcı etki yapmasından kaynaklanacağı düşünülmektedir. Öte yandan ZnO-NP ve Ag-NP applike edilmiş kumaş mukavemet değerleri arasındaki farklı eğilimin applike edilen nano partikül konsantrasyonundaki farklılıktan kaynaklanacağı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4. Kumaş patlama mukavemeti test sonuçları

3.6. Kumaş renk ölçüm sonuçları

Uygulanan bitim işlemi sonrası kumaşlarda renk değişimi istenilmeyen bir etki olup ürünün kullanımını sınırlandırmaktadır. Özellikle gümüş aplikasyonu sonrası kumaşlarda ciddi oranlarda renk değişimi meydana gelebilmektedir. Bu bölümde Korona plazma sonrası ZnO-NP ve Ag-NP uygulanmış pamuklu kumaşlarda renk değişimi, sarılık ve beyazlık indeksi değerleri sonuçları

değerlendirilmiştir. CO-Korona-Ag-NP kodlu kumaşa ait, ham kumaş ölçümü referans alınarak yapılan ölçün sonucunda elde edilen parlaklık (ΔL) değeri, beyazlık ve sarılık indeksi değerleri sırasıyla -30,91, -55,73 ve +2,38'dir. Bu değerlere göre kumaş renginde ciddi oranda koyulaşma meydana geldiğini göstermektedir. Aynı şekilde kumaşa ait ortalama beyazlık indeksi değerindeki azalma da kumaştaki renk değişimini göstermektedir. CO-Korona-ZnO-NP kodlu kumaşa ait parlaklık, beyazlık ve sarılık indeksi değerleri ise sırasıyla -1,84, -5,29 ve +1,00 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, aynı yöntemle çinko oksit nano partikül applike edilmiş kumaşlarda renk koyulaşmasının çok düşük düzeyde kaldığı ve beyazlık indeksinin de daha az değiştiği görülebilmektedir. Renk ölçüm sonuçlarına göre, nano gümüş uygulaması sonrası kumaşların beyazlık indeksinin önemli seviyede azaldığı, sarılığın arttığı ve kumaş renginin griye doru koyulaştığı tespit edilmiştir. Bu bulgu literatürde mevcut, nano gümüş aplikasyonu sonrası kumaş renk koordinatlarındaki değişimi ortaya koyan sonuçlar ile örtüşmektedir (Tutak vd., 2014).

4. Sonuç

Bu çalışmada, Ag ve ZnO NP'in pamuklu kumaşlara aplikasyonunda korona plazma ile ön işlemin etkinliği araştırılmıştır. Çalışmada, nano partiküllerin korona ile aktive edilmiş pamuk selülozu yapısına, çapraz bağlayıcı madde kullanımına gerek kalmadan, yıkamaya karşı kalıcı olacak şekilde uygulanması konusuna odaklanılmıştır. Nano partiküller kumaşa emdirme metodu ile applike edilmiş ancak nano partikül aplikasyonu öncesi pamuk kumaşlar korona plazma ile muamele edilmiştir. Korona plazma uygulaması sonrası gerçekleştirilen damlatma testi sonucuna göre, plazma etkisi ile kumaşların su emicilik kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuca göre korona plazmanın selüloz yapısını hidrofilleştirdiği görülmüştür. Korona plazma işlemi sonrası Ag-NP veya ZnO-NP applike edilmiş kumaşlarda nano partiküllerin tekrar eden yıkamalara karşı kalıcılığı yıkama öncesi ve farklı sayıda yıkama sonrası kumaş SEM ve EDX analizleri ile araştırılmıştır. EDX analizi sonuçlarına göre, 10 g/L konsantrasyonda Ag-NP applike edilmiş kumaşta Ag element miktarı % 16,51 iken, 50 g/L konsantrasyonda ZnO-NP applike edilmiş kumaşta Zn elementi miktarı % 23,24 olarak tespit edilmiştir. Uygulama sonrası kumaşlarda nano partikül kalıcılığını araştırmak amacıyla gerçekleştirilen EDX analizi sonuçlarına göre ZnO-NP uygulanmış ve 30 kez yıkanmış kumaşta % 0,88 oranında Zn elementi tespit edilmiştir. Ag-NP uygulanmış kumaşta ise 30 yıkama sonrası Ag elementi varlığı tespit edilememiştir. Ancak 20 yıkama sonrasında kumaş yapısında % 10,38 oranında Ag elementi olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, bitim işlemi öncesi korona plazma ile muamelelenen nano partikülleri pamuklu kumaşa yıkamaya

dayanıklı olacak şekilde tutundurabildiğini söylemek mümkün olacaktır. Öte yandan kumaşların mukavemet ve hava geçirgenlik testi sonuçlarına göre kumaşlarda olumsuz yönde bir mukavemet değişimi tespit edilmemişken hava geçirgenliğinde önemli oranlarda azalma olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca özellikle nano gümüş uygulaması sonrasında kumaş renginin ciddi şekilde koyulaştığı da belirlenmiştir. Tüm bu bulgular ışığında bundan sonraki çalışmalarda, korona plazma ile işlem görmüş kumaşlara az miktarda çapraz bağlayıcı maddeler eşliğinde, daha düşük konsantrasyonlarda nano partikül aplikasyonu ile antibakteriyel kumaş üretim denemelerinin gerçekleştirilebileceği önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 3513-YL1-13 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

Simoncic, B., Tomsic, B., 2010. Structures of Novel Antimicrobial Agents For Textiles - A review. Textile Research Journal, 80(16), 1721-1737.

Lim, S-H., Hudson, S.M., 2004. Application of a Fiber-Reactive Chitosan Derivative to Cotton Fabric as an Antimicrobial Textile Finish. Carbohydrate Polymers, 56, 227-234.

Rajendran, R., Balakumar, C., Mohammed Ahammed, H.A., Jayakumar, S., Vaideki, K., Rajesh, E.M., 2010. Use of Zinc Oxide Nano Particles For Production of Antimicrobial Textiles. International Journal of Engineering Science and Technology, 2(1), 202-208.

Selvam, S., Sundrarajan, M., 2012. Functionalization of Cotton Fabric with PVP/ZnO Nanoparticles for Improved Reactive Dyeability and Antibacterial Activity. Carbohydrate Polymers, 87,1419-1424.

Lee J., Jeong S., 2005. Bacteriostasis and Skin Innocuousness of Nanosize Silver Colloids on Textile Fabrics. Textile Research Journal, 75, 551-556.

Selvam, S., Rajiv Gandhi, R., Suresh, J., Gowri, S., Ravikumar, S., Sundrarajan, M., 2012. Antibacterial Effect of Novel Synthesized Sulfated β -cyclodextrin Crosslinked Cotton Fabric and its Improved Antibacterial Activities with ZnO, TiO₂ and Ag Nanoparticles Coating. International Journal of Pharmaceutics, 434, 366-374.

Montazer, M; Pakdel, E, Behzadnia, A., 2011. Novel Feature of Nano-Titanium Dioxide on Textiles: Antifelting and Antibakterial Wool. Journal of Applied Polymer Science, 121(6), 3407-3413.

Lee, H.J., Yeo, S.Y., Jeong, S.H., 2003. Antibacterial Effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on

Textile Fabrics. Journal of Materials Science, 38, 2199-2204.

Gorensek M., Recelj P., 2007. Nanosilver Funtionalized Cotton Fabric. Textile Research Journal, 77(3), 138-141.

Gao Y., Cranston R., 2008. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. Textile Research Journal, 78, 60-72.

Perelshtein, I., Applerot, G., Perkas, N., Wehrschetz-Sigl, E., Hasmann, A., Guebitz, G.M., Gedanken, A., 2009. Antibacterial Properties of an in situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics, Applied Materials & Interfaces, 1(2), 361-366.

Raghupathi, R.K., Koodali, T.R., Manna, C.A., 2011. Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. Langmuir, 14; 27(7), 4020- 4028.

Uğur, S.Ş., Sarıışık, M., Aktaş, A.H., 2010. Pamuklu Kumaşlarda Antibakteriyel Amaçlı ZnO Nanopartikül İçeren İnce Filmlerin Oluşturulması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(1), 95-103.

Kang, J. Y., 2004. Textile Plasma Treatment Review-Natural Polymer-Based Textiles. AATCC Review, 4(10), 28-32.

Roth, J.R., 1995.Industrial Plasma Engineering Volume 1: Principles. Institute of Physics Publishing, London, 538.

Roth, J.R., 2001. Industrial Plasma Engineering Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Institute of Physics Publishing, London, 516s.

Xu, W., Liu., X., 2003. Surface Modification of Polyester Fabric by Corona Discharge Irradiation. European Polymer Journal, 39, 199-202.

Carneiro, N., Souto, A.P., Nogueira, C., Madureira, A., Krebs, C., Cooper, S., 2005. Preparation of Cotton Material Using Corona Discharge. Journal of Natural Fibres, 2(4), 53-65.

Kalliohakaa, T., Paasia, J., Lemaire, P., 2005. Forced Corona Method For The Evaluation of Fabrics With Conductive Fibres. Journal of Electrostatics, 63, 583-588.

Alay, S., Göktepe, F., Souto, A.P., Carneiro, N., Fernandes, F., Dias, P., 2007.Improvement of Durable Properties of Surgical Textiles Using Atmospheric Plasma Treatment. Autex Textile Congress, 26-28 June 2007, Tampere-Finlandiya.

Çakar, A., 2015. Antibakteriyel Özellikli Kumaş Üretimi Üzerine Bir Araştırma, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 101s, Isparta.

Şahin, H.T., Arslan, M.B., Korkut, S., Şahin,C. 2010. Colour Changes of Heat-Treated Woods of Red-Bud Maple. European Hophornbeam and Oak. Color Research & Application, 462-466.

Tutak, M., Bilget, Ö., 2014. Pigment Baskı Patı ile Basılmış Nano Boyutta Gümüş/Çinko Partiküllerin Renk Performansı Üzerine Etkisi, Tekstil ve Mühendis, 21: 94, 13-17.