

ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞE SAHİP TERMOPLASTİK TABANLI KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Sibel Aker¹, Özgür Bigün², Akın İşbilir³,
Yoldaş Seki⁴, Lütfiye Altay⁵, Mehmet Sarıkanat⁶

1. GİRİŞ

Plastikler, günlük yaşamımızda önemli bir yer tutmaktadır. Otomotiv sektöründe iç donanım parçaları üretiminde, ayrıca mutfak araç gereçleri, beyaz eşya, elektrik-elektronik ve biyomedikal gibi birçok sektörde de kullanılmaktadır.

Plastikler üzerinde yer alan toz birikmeleri, mikropların çoğalmasını özellikle hızlandırmaktadır. Bu nedenle, plastik malzemelerin sürekli olarak ve tekrar tekrar kullanılması, hijyenle ilgili sorunlara yol açarak bulaş ve her türlü organizma ve maddenin neden olduğu (patojenik) hastalık riskini artırmaktadır. Sentetik malzemelerde, mikropların neden olduğu olayların (mikrobiyal) gelişimine karşı savunma mekanizmaları hiç yoktur. Herhangi bir yapay yüzeye bağlı hücreler, nemli bir ortamda hayatta kalabilir

ve çoğalabilirler. Bu nedenle antibakteriyel kompozitlere gereksinim duyulmaktadır [1].

Antibakteriyel polimerik kompozit malzemeler, çevresel faktörlerin vermiş olduğu kimyasal ve fiziksel zararlara karşı kompozit malzemeleri koruyan polimer bazlı matris malzeme ve düşük oranda antibakteriyel özelliklere sahip katkı malzemelerinden oluşmaktadır. Antibakteriyel katkıların önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir; toksik olmamalıdır, hazırlanması kolay olmalıdır, katkı maddesi ve polimer uyumlu olmalıdır, ayrıca uzun süreli etkisi olmalıdır [2].

Malzemeleri mikroorganizmaların olumsuz etkilerinden korumak için, polimerler içerisine antibakteriyel katkı eklenir [2]. Antibakteriyel katkı, antibakteriyel katkıların konsantrasyonlarından, sıcaklık, polimer tipi ve mik-

¹ Kimya Mühendisi, İzmir Eğitim Sağlık Sanayi Yatırım A.Ş., Ar-Ge Merkezi - sibel.aker@imspolymers.com

² Malzeme ve Metalurji Mühendisi, İzmir Eğitim Sağlık Sanayi Yatırım A.Ş., Ar-Ge Merkezi - ozgur.bigun@imspolymer.com

³ Makina Mühendisi, İzmir Eğitim Sağlık Sanayi Yatırım A.Ş., Ar-Ge Merkezi - akin.isbilir@imspolymers.com

⁴ Prof. Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü, İzmir - yoldasseki@gmail.com

⁵ Doç. Dr., Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir - lutfiyebulut@gmail.com

⁶ Doç. Dr., Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir - arikanat.mehmet@gmail.com

roorganizma duyarlılığı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Çinko oksit, gümüş nanopartiküller ve zeolitler gibi çeşitli malzemeler, antibakteriyel katkıları olarak kullanılmaktadır.

Çinko oksit; elektrik-elektronik sektörü, boya sektörü, lastik sanayi, kimya sektörü, kauçuk üretimi, kozmetik, petrol ürünleri, seramik sektörü, cam ürünleri, kaplama endüstrisi gibi çok çeşitli alanlarda üstün özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, antibakteriyel özelliğinden dolayı çeşitli başka sektörlerde de kullanım alanı bulmuştur [3].

Gümüş nanopartiküller, antibiyotiğe dirençli bakteri ve mantar türlerine karşı geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Gümüş nanopartikülleri E. coli, S. aureus, Klebsiella sp. ve Pseudomonas sp. gibi gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel aktiviteye sahiptir [4]. Gümüş, geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Gümüşün bakteri direnci bulunmamakta ve düşük derişimlerde toksik olmama gibi önemli avantajları bulunmaktadır. Günümüzde elektrik - elektronik, biyomedikal ve nanotıp gibi birçok sektörde antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır [5].

Zeolitin antimikrobiyal özelliği, iyon değiştirme yöntemi ile elde edilmektedir. Kararlı olması ve çeşitli antibakteriyel etkileri nedeniyle, gümüş ve çinko iyonları ile iyon değişim yönteminde kullanılırlar. Literatürde gümüş gömülü zeolitlerin gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı antibakteriyel özellik gösterdiği gözlenmiştir [6].

Endüstriyel olarak antibakteriyel özelliğe sahip polimerik kompozitler, yaygın olarak iki farklı şekilde elde edilmektedir. İlk yöntemde, enjeksiyon öncesi polimer veya polimerik kompozit malzeme ile kuru karışım yapılarak antibakteriyel özellik kazandırılmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajlarından biri, polimer ve antibakteriyel ajan homojen olarak karışmaz ise, son ürünün antibakteriyel özellik göstermemesidir.

Yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise ekstrüzyondur. Çift vidalı ekstrüder kullanılarak homojen olarak beslenme sağlanır ve homojen antibakteriyel özelliğe sahip kompozit malzemeler elde edilir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde M. Pittol ve arkadaşları, çalışmalarında %1,5 çinko piritonun ve %1,5 nano-gümüşün termoplastik elastomerlere katılması sonu-

cunda test edilen mantar ve bakteri cinslerinde (E. Coli, S. Aureus, A. Niger, C. Albicans, C. cladosporioides) sırasıyla %99 ve %95'lik bir azalma göstererek etkili olduğu gözlemlenmiştir [7]. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) içerisine iki farklı oranda (%10 ve %15) eklenen 30 nm boyutunda nanogümüş ve nanobakırın etkileri incelenmiştir. Her iki katkıda da HDPE'nin termal kararlılığının arttığı ve mekanik özelliklerin sinerjik etkiden dolayı iyileştiği ve E. coli, S. aureus, Salmonella typhimurium, Pseudomonas fluorescens ve Burkholderia cepacia bakterilerine karşı aktif oldukları belirtilmiştir [8].

Farklı sektörlerde farklı özellikte fonksiyonel polimerler kullanılmaktadır. Özellikle elektrik - elektronik sektöründe polikarbonat (PC) ve PC/Akrilonitril bütadien stiren (ABS) tabanlı ürünler, elektrik prizleri ve düğmeleri, mutfak araç gereçleri uygulamalarında oldukça tercih edilmektedir. Fakat, literatür incelendiğinde PC tabanlı antibakteriyel özelliğe sahip malzemelerin geliştirilmesine hâlâ gereksinim duyulduğu gözlenmiştir. Ayrıca, özellikle elektrik - elektronik sektörüne yönelik fonksiyonel alev geciktirici ve antibakteriyel özelliğe sahip PC kompozit malzemelere ticari olarak rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, alev geciktirici ve antibakteriyel özelliğe sahip polikarbonat tabanlı kompozit ve antibakteriyel özelliğe sahip PC/ABS kompozitlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Fiziksel, mekanik, alev geciktirici ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

2. MATERYAL YÖNTEM

Bu çalışmada polimer matrisi olarak 1,2 g/cm³ yoğunluğa sahip polikarbonat (Sabic), 1,04 g/cm³ yoğunluğa sahip amino bütadien stiren (Terluran) kullanılmıştır. Ek olarak polikarbonata alev geciktiricilik özelliğinin iyileştirilmesi için alev geciktirici katkı kullanılmıştır. Antibakteriyel özelliğın sağlanması için ise gümüş katkı kullanılmıştır.

Antibakteriyel özelliğe sahip ABS, PC/ABS ve alev geciktirici katkılı PC kompozitler çift vidalı ekstrüder (Leistritz Extruder Corporation Model ZSE 27 MAXX) kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra kompozitler, enjeksiyon kalıplama makinası (Bole model BL90EK) kullanılarak test örnekleri hazırlanmıştır.

Kompozit malzemelerin yoğunluk ölçümleri ISO 1183-1 standardına, çekme testi ISO 527-2 standardına, darbe testleri ISO 180 standardına uygun olarak yapılmıştır.

Kompozitlerin antibakteriyel özellikleri ise ISO 22196 standardına uygun olarak test edilmiştir.

3. TEST SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Alev geciktirici özelliğe sahip polikarbonat kompozitlerin fiziksel, mekanik ve alev geciktirici özelliklerini değiştirmeden antibakteriyel özellikler kazandırılmıştır. Tablo 1’de alev geciktirici özelliğe sahip polikarbonat kompozitlerin fiziksel, mekanik ve alev geciktirici özellikleri ile alev geciktirici özelliğe sahip antibakteriyel polikarbonatların özellikleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Sırası ile özellikleri incelendiğinde, yoğunluğunda gözle görülür bir değişim meydana gelmemiştir. Çekme dayanımı, antibakteriyel katkı kompozite dahil edildiğinde 69 MPa’dan 64 MPa’ya düşerken, elastisite modülünde fark edilir bir değişim meydana gelmemiştir. Darbe dayanımları incelendiğinde, her iki kompozitin çentikli dayanımı 12 kJ/m² olarak ölçülmüştür. Her iki kompozit grubunda UL-94 standardına uygun olarak test edilen 3 mm kalınlığında örneklerin alev geciktiricilik sınıfı V0 olarak elde edilmiştir. V0 kategorisinde her uygulanan alevden sonra numunenin kendini söndürme süresi 10sn’den azdır.

Kompozitlerin antibakteriyel özellikleri, ISO 22196 “Plastik

Yüzeyler Üzerindeki Antibakteriyel Aktivitenin Ölçülmesi” standartına uygun olarak test edilmiştir. Yöntem, plastiklerin mikroorganizmaların büyümesini engelleme veya onları öldürme yeteneğini nicel olarak test etmek için tasarlanmıştır. Yönteme göre, iki temsili mikroorganizma olarak, S. aureus ve E. coli. seçilmiştir. Test sonucuna göre Antibakteriyel Aktivite (R) değeri hesaplanmıştır. Kompozitlerin antibakteriyel özelliğe sahip olabilmesi için R değerinin 2’den büyük olarak elde edilmesi gerekmektedir. S. aureus ve E. Coli bakterilerine karşı test edilen alev geciktirici özelliğe sahip kompozitlerin R değerleri 2’den büyük olarak belirlenmiştir.

PC/ABS kompozitlerin fiziksel mekanik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Bu bilgiler, Tablo 2’de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Antibakteriyel katkı dahil edilmeyen formülasyon ile fiziksel ve mekanik özelliklerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Antibakteriyel katkı içeren alev geciktirici özelliğe sahip polikarbonat kompozitlerin yoğunluğu 1,20 g/cm³, çekme dayanımı 58 MPa, elastisite modülü 2500 MPa, çentikli darbe dayanımı 50 kJ/m² olarak ölçülmüştür. ISO 22196 standardına uygun olarak test edilen antibakteriyel PC/ABS kompozit malzemeleri gram negatif ve gram pozitif bakterilerine karşı antibakteriyel özellik göstermiştir.

Tablo 1. Alev Geciktirici Özelliğe Sahip Polikarbonat Kompozitler ve Alev Geciktirici ve Antibakteriyel Özelliğe Sahip Polikarbonat Kompozitlerin Test Sonuçlarının Karşılaştırılması

Özellik	Birim	Standart	Alev geciktirici özelliğe sahip polikarbonat kompozitler	Alev geciktirici özelliğe sahip antibakteriyel polikarbonat kompozitler
Yoğunluk	g/cm ³	ISO 1183	1,20	1,21
Çekme Dayanımı	MPa	ISO 527	69	64
Elastisite Modülü	MPa	ISO 527	3508	3500
Izod Çentikli Darbe Değeri (23°C)	kJ/m ²	ISO 180	12	12
Izod Çentiksiz Darbe Değeri (23°C)	kJ/m ²	ISO 180	Kırılmadı	Kırılmadı
Yanıcılık sınıfı (3mm)	-	UL94	V0*	V0*
Kızaran Tel-Alevlenebilirlik (GWFI) (2.5mm)	°C	IEC 60695	850 °C	850 °C
Antibakteriyel Aktivite (R değeri)	-	ISO 22196	-	>2

Tablo 2. PC/ABS Kompozitler ve Antibakteriyel Özelliğe Sahip Kompozitlerin Sonuçlarının Karşılaştırılması

Özellik	Birim	Standart	PC/ABS kompozitler	Antibakteriyel özelliğe sahip PC/ABS kompozitler
Yoğunluk	g/cm ³	ISO 1183	1,2	1,2
Çekme Dayanımı	MPa	ISO 527	59	58
Elastisite Modülü	MPa	ISO 527	2500	2500
Izod Çentikli Darbe Değeri (23°C)	kJ/m ²	ISO 180	50	50
Izod Çentiksiz Darbe Değeri (23°C)	kJ/m ²	ISO 180	Kırılmadı	Kırılmadı
Antibakteriyel Aktivite (R değeri)	-	ISO 22196	-	>2

4. SONUÇ

Bu çalışmada, alev geciktirici ve antibakteriyel özelliğine sahip PC tabanlı ve antibakteriyel özelliğe sahip PC/ABS tabanlı kompozitler üretilerek karakterize edilmiştir. PC kompozitlerin alev geciktiricilik özellikleri V0 olarak elde edilmiştir. ISO 22196 standartına uygun olarak test edilen kompozitler % 99 antibakteriyel özellik göstermişlerdir. Antibakteriyel katkı, alev geciktirici özelliğe sahip PC kompozitlerin çekme dayanımını, elastisite modülünü ve darbe dayanımlarını değiştirmemiştir. Benzer şekilde PC/ABS tabanlı kompozitlerde de % 99 antibakteriyel özellik elde edilmiş olup, kompozitin mekanik özelliklerinde bir değişim gözlenmemiştir.

KAYNAKÇA

1. **Wadi, A. K. A.** 2017. "Preparation and Characterization of Polymeric Composites as Antibacterial Surfaces for Medical Applications", Master thesis, University of Babylon
2. **Vieira, T. S. D. S.** 2012. "Development of new biomaterials with antibacterial properties for future application in regenerative medicine", Doctoral dissertation, Universidade da Beira Interior
3. **Fan, Z. ve Lu, J.G.** 2005, "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties". Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1561–1573.
4. **Rai, M. K., Yadav, A. P. ve Gade, A. K.** 2009. "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials" *Biotech Adv.* 27 (1): 76-82.
5. **Beykaya, M. ve Çağlar, A.** 2016. "Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(3), 631-641.
6. **Yılmaz A., H., Yaşa, İ. ve Çelik, E.** 2015. "Antibacterial Polymeric Coatings with Synthesized Silver Nanoparticles", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 45, 784–798.
7. **Pittol M., Tomacheski, D., Simões, D. N., Ribeiro, V. F. ve Santana, R. M. C.** 2017. "Antimicrobial performance of thermoplastic elastomers containing zinc pyrithione and silver nanoparticles", *Materials Research*, 20(5), 1266-1273.
8. **Jeziórska, R., Zielecka, M., Gutarowska, B. ve Żakowska, Z.** 2014. "High-density polyethylene composites filled with nanosilica containing immobilized nanosilver or nanocopper: thermal, mechanical, and bactericidal properties and morphology and interphase characterization", *International Journal of Polymer Science*