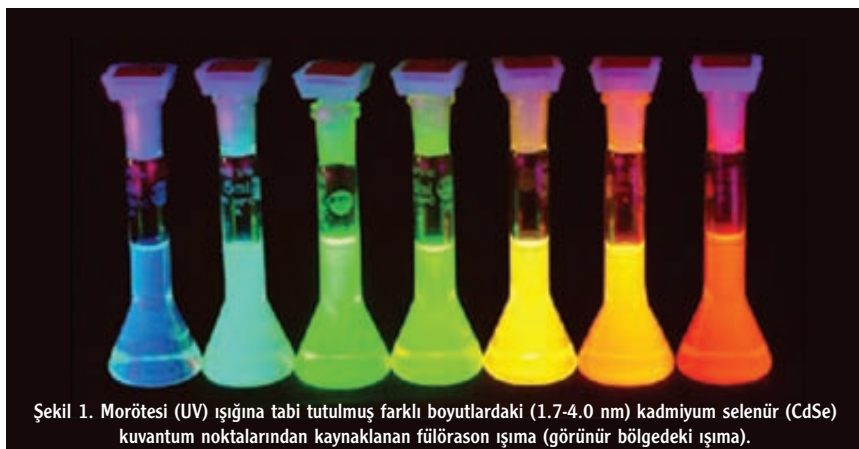
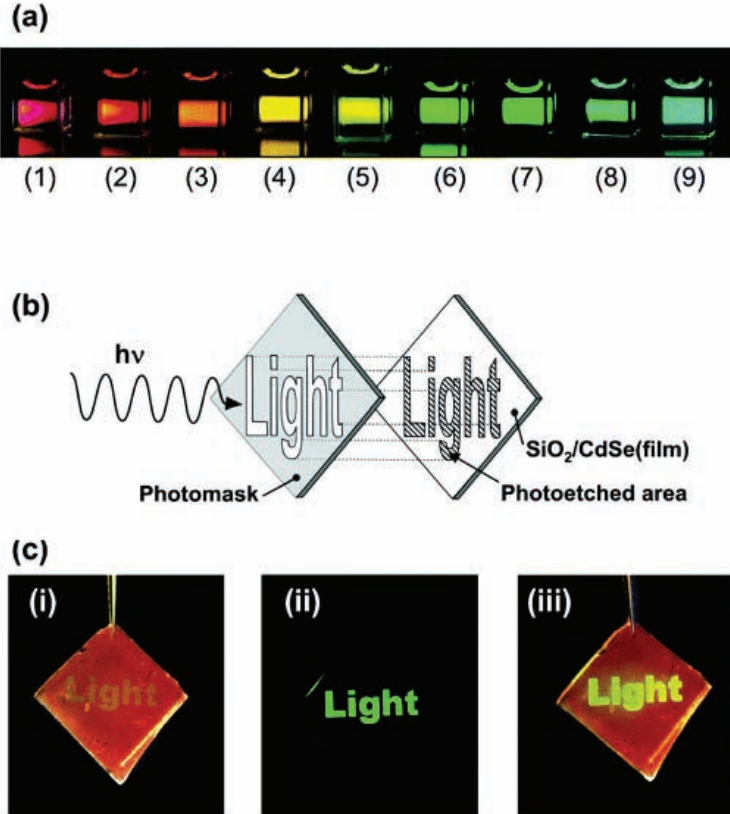


# ÇOK FONKSİYONLU NANOMALZEMELER NANOTEKNOLOJİ TABANLI TEKSTİLLER

Nanomalzemeler, fiziksel boyutları 1 ila 100 nanometre (1.000.000.000 nanometre (nm) = 1 metre (m)) arasındaki malzemeleri tanımlar. Bu malzemeler, kimyasal ve yapısal özellikleri aynı olan külçe (büyük boyutlu) hallerinden, elektronik, optik, yüzey enerjisi, yük kapasitesi, ergime noktası gibi özelliklerinde farklılıklar ve üstünlükler gösterir. Kimyanın önemli bir dalı olan kolloid kimyasıyla, günümüzde kontrollü deneylerle düzenli ve aynı büyüklükte, örneğin  $1 \text{ nm}^3$  lük kristaller dahi sentezlenebilmektedir. Özellikle yarı iletkenlerde, kristal boyutları Bohr elektron yarıçapı (2-50 nm) olarak bilinen büyüklüklerden daha küçük sentezlenmeleri halinde kristal elektronları, kristalin yüzeyini hissetmekte ve elektronik özelliklerinde (kuantum boyut etkisi (KBE) olarak bilinen) farklılıklar gözlenmektedir. KBE gözlenen kristali 2, 5 veya 10 nm boyutlarında sentezlemek, elektronik ve optik özellikler bakımından bir birinden farklı 3 yeni malzeme elde etme anlamına geliyor. Şekil 1'de değişik boyutlarda sentezlenmiş kadmiyum selenür (CdSe) yarıiletken nanokristal çözeltileri gösteriliyor. Bu çözeltilerin hepsinde de nanokristaller CdSe olmasına karşın, ışıkla uyarıldıklarında farklı renklerde ışık üretiyorlar. Böyle nanokristaller,



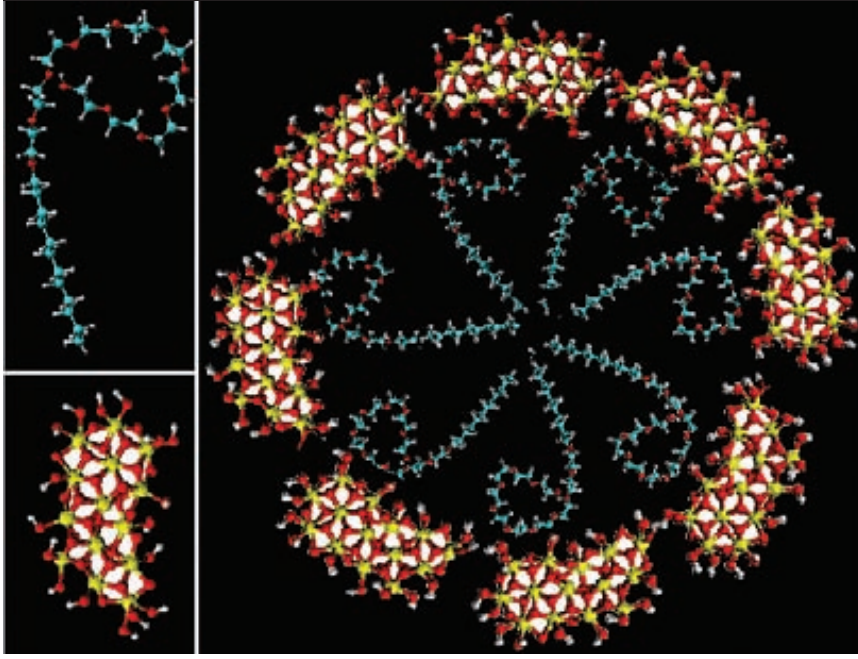
Şekil 1. Morötesi (UV) ışığına tabi tutulmuş farklı boyutlardaki (1.7-4.0 nm) kadmiyum selenür (CdSe) kuantum noktalarından kaynaklanan fülörason ışımaya (görünür bölgedeki ışımaya).



Şekil 2. a) Morötesi ışıkla uyarılmış değişik frekanslarla işlenmiş kadmiyum selenür-silika (CdSe-SiO<sub>2</sub>) numunelerin fotoğrafları ((1) 630 (2) 620 (3) 610 (4) 600 (5) 590 (6) 575 (7) 560 (8) 532 ve (9) 514 nm de işlenmiştir), b) CdSe-SiO<sub>2</sub> filmlerinin ışıkla işlenmesi, c) şekil b deki filmlerin (i) oda ışığına (ii) 350 nm lik UV ışığına ve (iii) her iki ışığa karşı tepkileri fotoğraflanmıştır.

ışımaya yapan diyotlar (light emitting diodes (LED)), biyolojik tanı ve görüntüleme, güneş pilleri, lazer gibi alanlarda

kullanılmakta. Şekil 2'de gösterilen filmler, tek boyutlu CdSe nanokristallerinin silika (cam) matrisi içerisinde farklı frekanslarda ışıklarla, fotokimyasal küçültme yöntemiyle Torimoto'nun grubu tarafından elde edilmiş bulunuyor. Işığı kuvvetli soğurmaları ve ışıybilmelerinden dolayı, tek bir malzemeden (kristal boyut ve şekilleri kontrol ederek) istenilen renkte boyar madde (nanoboya) elde etmek mümkün. Nanoboyaların yüzeylerinin kimyasal yöntemlerle uygun hale getirilmesi, bu boyalara bir çok yeni alanlar yaratmaya aday. Gerek kristallerin boyutlarının ve şekillerinin kontrolünde, gerekse yüzeylerinin desenlenmesinde kimya, kritik öneme sahip bir bilim dalı.

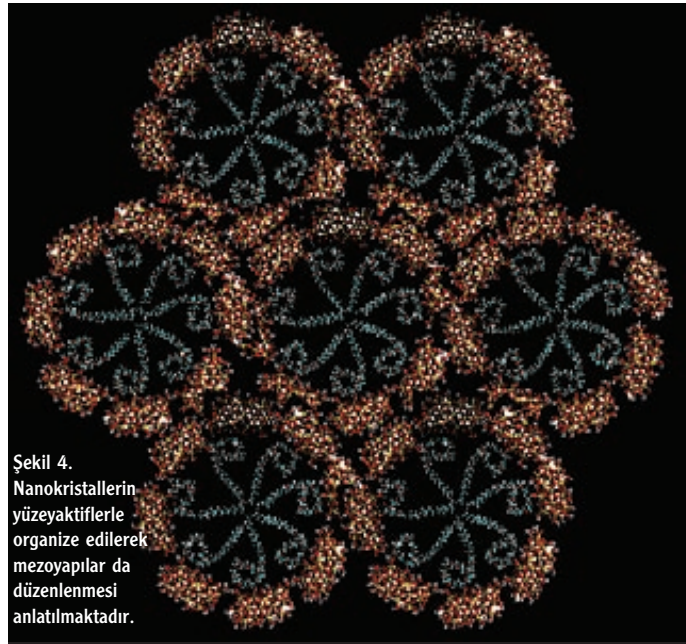


Şekil 3. Sol üste  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{10}OH$  yüzeyaktif molekülü, sol altta titanya ( $TiO_2$ ) nanokristali ve nanokristallerin yüzeyaktiflerle organize edilmesi, sağdaki şekille gösterilmektedir.

## Nanokristallerin Mezoyapılarda Düzenlenmesi

Bu bölümde, nanoparçacıkların uygun şekil, desen ve yapılarda bir araya getirilmesiyle günümüz teknolojilerinde kullanılabilir, sağlık riskleri az olan bazı yeni malzemelerden söz edilecek. Nanokristaller de gözlenen boyut etkisini (kuantum etkileri) ve yüksek yüzey alanını koruyarak düzenleyebilir ve günlük yaşantımızda kullanabileceğimiz büyüklüklerde yeni malzemelere dönüştürebiliriz. Nanokristalleri birer birer bir araya getirerek düzenlemek mümkün olmadığından, kendi kendini düzenleme (self-assembly) yöntemlerine gereksinim bulunuyor. Yüzeyaktif moleküller, kendi kendini düzenlemeyi bilen akıllı moleküller. Bunlar, organik ve inorganik birimlerden veya apolar (suyu sevmeyen) polar (suyu seven) birimlerden oluşan büyük moleküller. Şekil 3'te bu tür moleküllere bir örnek gösteriliyor. Organik birimleri (apolar) yağ gibi sudan uzaklaşmaya, polar birimleri ise suya karışmaya çalıştığından, bu moleküller su

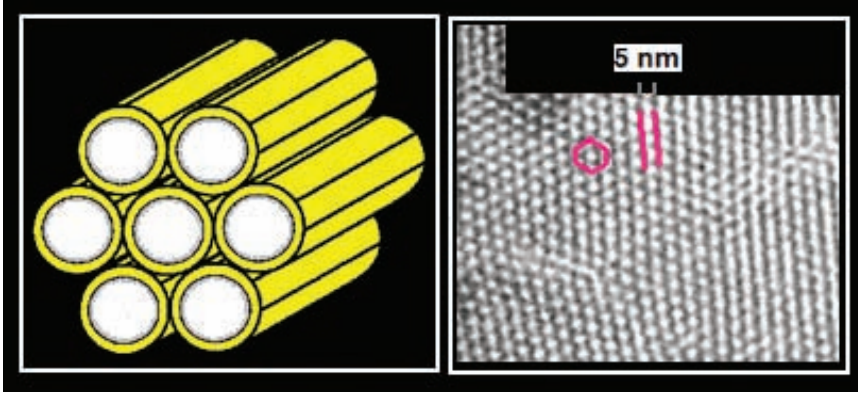
içerinde kümeleşerek (yağın sudan ayrılması gibi) bir araya gelirler. Kümeleşme, suya karışmaya çalışan polar grupların birbiriyle (hidrofilik) ve sudan uzaklaşmaya çalışan apolar grupların birbiriyle (hidrofobik) olan etkileşimlerinin sonucu. Bu kümeciklerin en az bir boyutu, moleküllerin boyutlarına bağlı olmakla beraber bir kaç nanometredir. Yani her kümeceği 1 ila 10 nm çapında bir küre gibi düşünürsek, her küreğin yüzeyi suyu seven birimlerden, içleriyse suyu sevmeyen birimlerden oluşur.



Şekil 4. Nanokristallerin yüzeyaktiflerle organize edilerek mezoyapılarda düzenlenmesi anlatılmaktadır.

Atom, molekül veya iyonların bir araya gelerek çözelti içerisinde büyümeleri sırasında yukarıda adı geçen nanoküreciklerin varlığı, bu büyüyen nanokristallerin organize olmasına yardımcı olur. (Şekil 3 ve 4'e bak). Düzenlenen nanokristaller arasındaki yüzeyaktifler, organik bazlı olduklarından yakılarak veya yıkanarak ortamdan uzaklaştırılır. Kümecikleri oluşturan ve nanokristalleri organize eden yüzeyaktiflerin yakılarak uzaklaştırılması sonucu, yerlerinde kümeciklerin büyüklüğünde boşluklar kalır. Bu boşluklar arasındaki maddenin kalınlığı sadece 1-2 nm'dir. Elde edilen malzemeler süngeri andırır, fakat gözenekler oldukça düzenli ve boşluk boyutları 3 ila 50 nm arasında kontrol edilebilir. Mezogözenekli (orta ölçekte gözenek büyüklüklerine sahip) silika (cam) malzemelerde, yüzey alanınıysa, grama 2000 m<sup>2</sup>'ye kadar çıkarmak mümkün (Şekil 5). Bu boyutlara herhangi bir fiziksel yöntem veya teknolojiyle ulaşmaksa mümkün değil. Mezogözenekli malzemeler olarak bilinen bu malzemeleri tozlar, fiberler, ince ve kalın filimler halinde hazırlamak mümkün. Mezo arasında anlamına gelen ve malzeme biliminde mikrogözenekli (gözenek büyüklükleri 2 nm'den daha küçük) ve makrogözenekli (gözenek büyüklükleri 50 nm'den daha büyük) malzemeler arasındaki gözenekli malzemeleri tanımlar.

Mezogözenekli malzemeler, içleri boş 1-2 nm kalınlığında 3-50 nm çapında deney tüpleri gibi düşünülebilir (Şekil 5) ve bu tüplerin içerisinde çeşitli kimyasal tepkimeler gerçekleştirebilir, içlerini çeşitli kimyasallarla doldurabiliriz. Şekil 6'da içleri ışımı yapabilen silikon depolanmış mezogözenekli silika filmlerin oda sıcaklığında ve sıvı azot sıcaklığında morötesi (UV) ışıkla uyarılmış fotoğrafları gösterilmektedir. Aynı şekilde katalitik, fotokatalitik, belirli gazlara duyarlı nanomalzemelerin bu yapıların içerisinde sentezlenmesi yeni katalizörleri, fotokatalizörleri ve sensörleri



Şekil 5. Mezogözenekli malzemenin şematik gösterimi (solda) ve gerçek malzemenin TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopu) görüntüsü (sağda).

oluşturacaktır. Geniş yüzey alanına sahip bu malzemelerin yüzeylerini kullanarak aktif maddeleri bu malzemelerin iç yüzeylerinde tutmak, kontrollü salınımlarını sağlamak, kimya ve malzeme biliminin önemli konuları arasında. Bizim laboratuvarlarımızda da buna benzer çalışmalar, yeni mezoyapılı sıvı kristaller, mezogözenekli silika ( $\text{SiO}_2$ ), titanya ( $\text{TiO}_2$ ),  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  malzemelerin sentezi, özelliklerinin belirlenmesi ve iç yüzeylerinin düzenlenmesi/fonksiyonel hale getirilmesi konularında çalışmalar sürdürülüyor.

Şekil 7'deyse, mezogözenekli silika malzemelerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) görüntüleri izleniyor. Bu şekillerde, yüzlerce nanometre büyüklüğünde mezogözenekli küreler ve çubuklar gösterilmekte. Her bir kürenin veya çubuğun içleri 2-50 nm arasında kontrol edilebilen gözeneklerden oluşuyor. Dolayısıyla bu malzemelerin dış yüzeyleri gibi iç yüzeyleri de kullanılabilir.

## Yüksek Yüzey Alanlı Malzemeler Ne İşe Yarar?

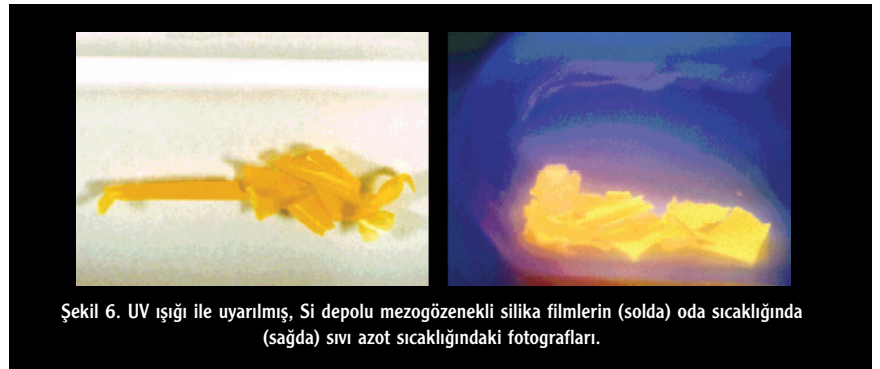
Mezogözenekli malzemelerin iç yüzeylerini işlevselleştirerek, çok yüksek miktarlarda aktif maddeleri içlerinde saklayabilir daha sonra da kontrollü salınımlarını sağlayabiliriz. Örneğin, iç yüzeylere antimikrobiyal ajanları saklayarak bakterilerin geliştiği yerlerde bakterilerle savaşılabılır. Çok pahalı bir parfümü yine uygun desenleme ile yüzeylere bağlayarak kontrollü salınımını sağlayabiliriz. Hapsedilmiş madde, bir ilaç veya biyolojik bir malzeme

olabilir. Böyle malzemelerin uygulama alanları, tekstil, boya ve çeşitli polimerik kaplamalar olabilir. Önemli olan, işlevselleştirilmiş yüksek yüzeyli malzemelerin tekstil, boya veya katkılandığı polimerle uyumlu hale getirilmesi ve zaman içerisinde bu ortamlardan uzaklaşmasının engellenmesi. Şekil 8'de, tekstil ipliği yüzeyine tutturulmuş antimikrobiyal işlevli silika nanokürecikleri gösterilmekte. Nanoküreciklerle tekstil malzemesini uyumlu hale getirerek, parçacığın sürekli orada kalması ve tekstile kazandırılmış işlevin sürekli olması sağlanabilir (Şekil 8'e bak). Silika küreciklerin her birini 200 nm varsayalım: Küreciğin toplam yüzey alanı  $4\pi r^2$ 'den  $502655 \text{ nm}^2$  ( $\sim 5,03 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ ) olarak hesaplayabiliriz. Silikanın yoğunluğunu  $\sim 2,2 \text{ gram/cm}^3$  alırsak, bir tane 200 nm lik parçacığın hacmi  $\sim 3,35 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$  ( $4/3(\pi r^3)$  den), dolayısıyla ağırlığı  $\sim 6,70 \times 10^{-14} \text{ gram}$ , yüzey alanıysa  $\sim 7,51 \text{ m}^2/\text{gram}$  dır. Halbuki, yukarıda bahsedilen nanoküreciklerin içleri de boş olduğu için, kullanılabilen yüzey alanı 1 gram silikada 2000  $\text{m}^2$ 'ye kadar ulaşmakta.

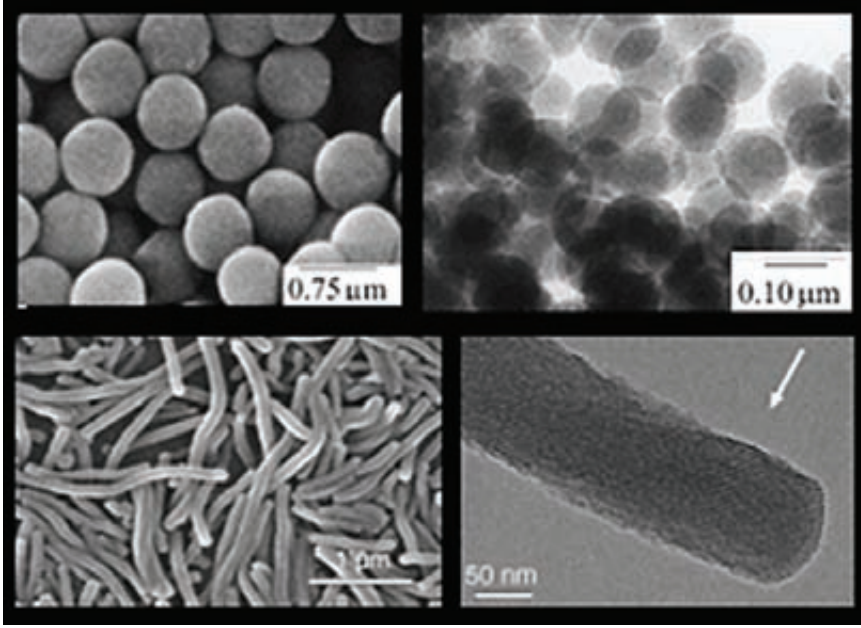
Dolayısıyla, daha çok antimikrobiyal ajanı çok daha az malzeme içerisinde hapsedmek veya daha az miktarda

malzeme kullanarak antimikrobiyal özelliği, örneğin bir tekstil ürününe kazandırmak mümkün olabilir. O halde, az miktarda yüksek yüzey alanlı malzemelerle çok iş yapmak, malzemelerin etkinliğini yukarıda anlatılan yöntemlerle artırmak mümkün. Mezogözenekli ve/veya yüzey alanı yüksek malzemeleri çok amaçlı kullanabilmek için, uygun yüzey fonksiyonlaştırma yöntemlerine ve uygun polimerik bağlayıcılara gereksinim var. Geliştirilen antimikrobiyal malzemelerin uyumlu hale getirilmesiyle boyalara ve diğer kaplama malzemelerine karıştır hale getirmek mümkün. Araştırılması gereken önemli başka bir parametreyse, bu malzemelerin şekilleri (yani morfolojik görünümüleri, Şekil 7'ye bak). Tekstil, boya ve çeşitli kaplamalara, bu malzemeleri katkılandırma bilmek için morfolojilerinin de uygun olması gerekiyor. Şekil 7'de mezogözenekli silikalara iki ayrı örnek gösteriliyor. Birinci örnek mikroküre, ikinci örnek, çubuksu yapıda. Her iki görüntüde SEM ile elde edilmiş bulunuyor. Bu ölçüm boyutlarında her bir kürenin veya çubuğun içerisinde de düzenli ve büyüklükleri kontrol edilebilen gözenekler var.

Önemli fonksiyonlara sahip malzemeler, gözenekli hale getirilerek (yüzey alanlarını genişleterek) bu fonksiyonlarını çeşitli uygulamalarda etkin kullanabiliriz. Fotokimyasal özellikleri olan malzemeleri geliştirerek, kendi kendini temizleyen tekstiller veya çeşitli kaplamalar üretebiliriz. Bu uygulamalarda kritik nokta, az miktarda malzemeyle önemli bir işlevin yerine getirilmesi. Bunu yaparken de konulduğu ortamlardan yıkanarak veya başka fiziksel işlemlerle atılmaması ve işlevinin tekrar yüklenebilir olması oldukça önemli. Yukarıda anlatılan uygulamaların tamamı, nanomalzemeler ve bu malzemelerin uygun iş-



Şekil 6. UV ışığı ile uyarılmış, Si depolu mezogözenekli silika filmlerin (solda) oda sıcaklığında (sağda) sıvı azot sıcaklığındaki fotoğrafları.



Şekil 7. Mezogözenekli silika mikrokürelerin (yukarda) ve mikroçubukların (aşağıda), soldan sağa SEM ve TEM görüntüleri.

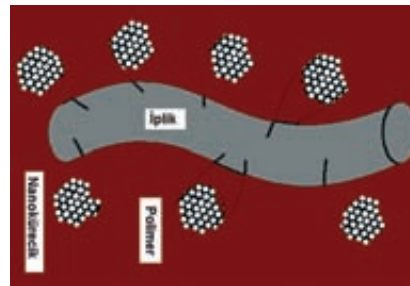
levselleştirilmesiyle yapılabilir. Nanoteknolojinin günlük hayatımıza gireceği ilk uygulamaları, kimya ve malzeme tabanlı olanlar. Dolayısıyla bu malzemelerin sentez yöntem ve mekanizmalarının oluşturulması, yüzey kimyasının ve morfolojisinin iyi anlaşılması gerekiyor.

## Tekstil ve Antimikrobiyal Malzemeler

Tekstil ürünlerinin fonksiyonel hale getirilmesinin en önemli nedenleri, 1) mekanik, kimyasal, fotokimyasal veya termal bozunmalara karşı dayanıklılığın artırılması, 2) su, yağ ve kirlenmeye karşı iticiliğinin geliştirilmesi, 3) morötesinden kızılötesine elektromanyetik dalgayı soğurma ve ısıtma özelliğinin değiştirilmesi, 4) antistatik ve elektromanyetik koruyucu etkiler için elektrik iletkenliğinin geliştirilmesi, 5) aktif ajanların tutulabilmesi (hareketsizleştirme) ve kontrollü salınımı, 6) buruşmazlık olarak sıralanabilir. Yukarıda sıralanan işlevlerin tümünü, nanoteknoloji ve nanomalzemeleri uygun koşul ve miktarlarda kullanarak tekstil ürünlerine kazandırmak mümkün.

Mikroorganizmalar çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük canlılar. Havada, vücudumuzda, toprakta, suya ve temas ettiğimiz bütün yüzeylerde bulunabilmekte, uygun şartlar or-

taya çıktığında üremekte ve hızla çoğalabilmekte. Giysiler ve diğer tekstil ürünleri, mikroorganizmaların üremeleri ve uzun süre yaşamlarını devam ettirebilmeleri için uygun yerler. Bunun yanında mikroorganizmalar tekstil ürünlerinde biyoparçalanma, renk değişimi, lekelenme gibi pek çok soruna da yol açıyorlar. Tekstil malzemelerine katılmak üzere, bir çok antimikrobiyal ajan geliştirilmesine karşın, bunların bir çoğu, yıkama sırasında bu özelliklerini yitirdikleri, çevreye ve insan sağlığına zararlı oldukları ve tekstilin bazı özelliklerini zayıflatmaları nedeniyle kullanılmıyor. Genelde organik antimikrobiyal malzemeler, ter yoluyla kolayca deriden vücuda transfer edildiklerinden ve kolay buharlaştıkları için, solunum yoluyla insan sağlığını tehdit ederler. İnorganik maddeler, sıcağa ve diğer etkenlere karşı çok daha kararlı ve insan vücuduyla daha az etkileştiğin-



Şekil 8. Tekstil ipliğinin mezogözenekli mikrosilika küre ile işlevselleştirilmesi şematik anlatılmaktadır.

den tercih edilmekte. Bu amaçla kullanılacak geçiş metallere büyük bölümü zehirli olduğu için, gümüş iyonu ( $Ag^+$ ) ve titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) önemli antimikrobiyaller olarak öne çıkmakta. Gümüş iyonunun tıbbi olarak 650 den fazla hastalığa yol açan organizmaları öldürdüğü ve bilinen organik antibakteriyallere göre en zararsız antimikrobiyal ajan olduğu, deriye karşı zararsız ve kaşıntı yaratmadığı biliniyor.

Bilkent Üniversitesi'nden Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde; Kimya, Fizik ve Moleküler Biyoloji ve Genetik (MBG) bölümlerinden bir grup öğretim üyesi (Doç. Dr. Ömer Dağ (Kimya), Prof. Dr. Şefik Süzer (Kimya), Y. Doç. Dr. Emrah Özensoy (Kimya), Prof. Dr. Mehmet Öztürk (MBG), Y. Doç. Dr. Mehmet Bayındır (Fizik), Y. Doç. Dr. İhsan Gürsel (MBG)), Koç Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. İskender Yılmaz, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümünden Dr. Mustafa E. Üreyen ve Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümünden Y. Doç. Dr. Yüksel İkiz den oluşan, güçlü bir grup oluşturularak, tekstil ürünlerinin katma değerlerini nanoteknoloji kullanarak artırmak amacıyla DPT'ye proje yöneticiliğini üstlendiğim geniş kapsamlı bir proje hazırlanmış bulunuyor. Proje kapsamında çalışacağımız konular; nanomalzemeler, yüzey kimyası, yüzey işlevselleştirilmesi, antimikrobiyal nanomalzemeler, kendi kendini temizleme, nanobiyoloji tabanlı malzemeler, ışığa ve ısıya duyarlı akıllı nanofiberler gibi güncel konular. Bu çalışmalarda elde edilecek nanomalzemeler, yukarıda da belirtildiği gibi tekstil dışındaki uygulama alanlarında da kullanılabilir.

Doç. Dr. Ömer Dağ

Bilkent Üniversitesi, Kimya Bölümü ve Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi

### Kaynaklar

- [http://www.sciencedaily.com/encyclopedia/Quantum\\_dot](http://www.sciencedaily.com/encyclopedia/Quantum_dot).  
 Torimoto, T.; Murakami, S. Y.; Sakuraoaka, M.; Iwasaki, K.; Okazaki, K. I.; Shibayama, T.; Ohtani, B. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13314.  
 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Nature 1992, 359, 710.  
 Dag, Ö.; Ozin, G. A.; Yang, H.; Reber, C.; Bussiére, G. Adv. Mater. 1999, 11, 474.  
 Akdoğan, Y.; Üzümlü, Ç.; Dag, Ö.; Coombs, N. J. Mater. Chem. 2006, 16, 2048.  
 E. Yilgor, I. Yilgor and S. Suzer, Polymer 2003, 44, 7271.  
 S. Unal, I. Yilgor, E. Yilgor, J. P. Sheth, G. L. Wilkes and T. E. Long Macromolecules, 2004, 37, 7081.