

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KATKILI TiO₂ KAPLAYARAK
SÜPERHİDROFOBİK KUMAŞ ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan GÖRGÜLÜER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

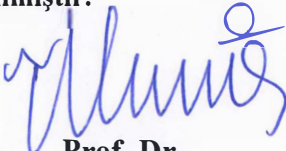
GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL KATKILI TiO₂ KAPLAYARAK
SÜPERHİDROFOBİK KUMAŞ ÜRETİLMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

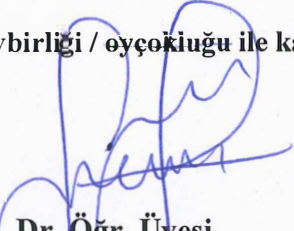
Hakan GÖRGÜLÜER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 31 / 05 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Soner ÇAKAR
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hakan GÖRGÜLÜER

10 / 05 / 2019

TEŞEKKÜR

Bilimin her zaman yol gösterici ışığında ilerlemek, Mevlânâ Celâleddîn-i Rûmî'nin dediği gibi ‘‘Ne kadar söz varsa düne ait, Şimdi yeni şeyler söylemek lazım’’ sözünü şiar edinerek, sürekli yeniliğe koşan bilim insanlarının takdire şayan gece gündüz bıkmadan usanmadan büyük emeklerle çalışmaları sonucu her gün her saniye başdöndürücü bir şekilde gelişen bilim ve teknolojiye uzak kalmamak, bir nebze de olsa yaklaşmak, çağı yakalamak ve tutkuyla bağlı olduğum Kimya bilimi ile tekrar bütünleşmek adına, lisans eğitiminden sonra uzun yıllar iş hayatı nedeniyle ara verdiğim Kimya eğitimimin ardından büyük bir heyecanla başlamış olduğum yüksek lisans eğitimim boyunca çok kıymetli bilgi, birikim, tecrübeleri ile her zaman özgün eserler ortaya koyma gayesinde olan ve öğrencilerine bu prensibi kazandıran, sabrı ve nazik davranışları ile bana yol gösteren, cesaretlendiren, motive eden ve destek olan, hayatta duruşu ve kişiliği ile saygı duyduğum çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a ve BİMAYAM'a yaptığımız tüm çalışmalarda ilgisi, azmi, önerileri ve destekleri ile bana her zaman bir dost, kardeş olarak yardımları ile koşan bu zorlu yolda birlikte yürüdüğümüz, gelecekte çalışmaları ile alanında çok önemli noktalarda olmasını temenni ettiğim ve inandığım Sayın Arş. Gör. Bekir ÇAKIROĞLU'na sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına, (Proje No: 2018-2-7-231) ve Sakarya Halk Sağlığı Laboratuvarı'ndaki antimikrobiyal çalışmalar için İsa ŞEN'e bu yolculukta, bu tezin ortaya çıkmasında emeği olan, katkı sağlayan herkese ve bu akademik çalışmanın yanında profesyonel olarak tutkuyla mesleğini yapma imkanı sağlayan çok kıymetli EGE Kimya San. ve Tic. A.Ş. ve saygıdeğer yöneticilerime ve beni yetiştirerek bu günlere ulaşmamı sağlayan üzerimde çok büyük bir emeği olan çok kıymetli anneme ve abime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
TEKSTİL YÜZEYLERİNİN MODİFİKASYONU	4
2.1. Türkiye’de Tekstilin Tarihçesine Kısa Bir Bakış.....	4
2.2. Tekstil ve Tekstil Türleri.....	5
2.2.1. Tekstil sektöründe kullanılan elyaf türleri	6
2.2.1.1. Doğal elyaflar	6
2.2.1.2. Yapay (Sentetik) elyaflar	6
2.2.2. Teknik tekstil ve dokusuz yüzeyler.....	7
2.2.3. Tekstil elyafının kimyasal bileşimi	8
2.2.4. Selülozun kimyasal ve fiziksel etkilere karşı davranışları	9
2.2.5. Mikroorganizmaların etkisi.....	12
2.3. Tekstil Üretimi ve Tekstil Yüzeylerine Uygulanan Modifikasyon İşlemleri.....	12
2.4. Biyomimetik Kavramı ve Biyomimetik Örnekleri.....	16
2.5. Temas açısı ve ıslatmada önemi	17

2.5.1. Süperhidrofobik yüzeyler	19
2.5.2. Süperhidrofilik yüzeyler	20
2.6. Yüzey Serbest Enerjisinin Temas Açısı Değerinden Hesaplanması	20
2.6.1. Katılarda yüzey serbest enerjisi ve hesaplama yöntemleri.....	20
2.6.1.1. Zisman metodu	23
2.6.1.2. Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe (OWRK) metodu.....	24
2.6.1.3. Geliştirilmiş Fowkes metodu	25
2.6.1.4. Wu metodu.....	25
2.6.1.5. Oss ve Good asit-baz modeli	25
2.6.1.6. Hal denklemi.....	26
2.6.2. Hesaplamalarda kullanılan ekipmanlar, test sıvıları ve örnek hazırlama.....	26
2.7. Nilüfer (Lotus) Etkisi	28
2.8 Fotokatalitik Etki ve Kendi Kendini Temizleyen Kaplamalar.....	29
2.9. Tekstillerde Antibakteriyel Özelliklerin Önemi ve Mikroorganizmaların Büyüme Hızı	31
2.10. Bitki Esaslı Antibakteriyel Maddeler ve Bitki Uçucu Yağlarının Antimikrobiyal Özellikleri	32
2.11. Gümüş Nanopartiküller ve Çevreci Kaplama Ürünleri ile Geliştirilen İnnovatif Teknik Tekstiller ve Üreticileri	33
2.12. Kendi Kendini Temizleyen Tekstillerin Üretilmesinde Kullanılan Maddeler.....	34
2.13. Tekstillerin Kendi Kendini Temizleme Mekanizması:	35

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	38
3.2. Kullanılan Cihazlar	38
3.3. Yöntem	39
3.3.1. Kumaşların kaplama işlemine hazırlanması.....	39
3.3.2. Kaplama çözeltilerinin hazırlanması.....	39

3.3.3. TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerin kaplama malzemesi hazırlama ve kumaş kaplama	39
3.3.4. Kaplanmış kumaş ile metilen mavisinin fotokatalitik bozulması	40
3.3.5. Kumaş örneklerinde antibakteriyel çalışma	40
3.3.6. Kaplanmış kumaş örneklerinde temas açısının ölçülmesi.....	40
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1. TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerin kaplama malzemesi ve kumaş kaplama imalatı.....	42
4.2. Kubelka-Munk, TiO ₂ -PDMS-Ag NP kaplı kumaş kullanılarak kompozitlerin ve MB'nin foto-parçalanmasının fonksiyonları	47
4.3. Ag NP'lerin süslenmiş kumaşlarının E. coli ve S. aureus üzerindeki antimikrobiyal etkisi.....	49
BÖLÜM 5.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	51
5.1.Sonuçlar	51
5.2.Öneriler	52
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°	: Derece (açı)
Å	: Angstrom
Ag Np	: Gümüş nanopartikül
BİMAYAM	: Biyomedikal, Manyetik, Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi
°C	: Santigrat derece
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
E. coli	: Escherichia coli bakterisi
FESEM	: Emisyon taramalı elektron mikroskobu
L	: Litre
MB	: Metilen Blue
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Ne	: İngiliz pamuk ipliği numaralandırma sistemi
nm	: Nanometre
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
R.B.	: Rodamin B
s	: Saniye
S.aureus	: Staphylococcus aureus bakterisi
SA (Sliding Angle)	: Kayma açısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
t	: Zaman
TA	: Temas açısı
TEM	: İletimli elektron mikroskobu

TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofur
UV	: Morötesi Spektroskopisi
WCA (Water Contact Angle)	: Su temas açısı
XRD	: X ışını difraksiyonu
γ	: Sıvı yüzey gerilimi
$\gamma_{K/H}$: Katı-hava ara yüzey gerilimi
$\gamma_{K/S}$: Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
$\gamma_{S/H}$: Sıvı-hava ara yüzey gerilimi
η	: Sıvı viskozitesi
θ	: Temas açısı
μm	: Mikrometre
ρ	: Sıvı yoğunluğu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tekstil elyaflarının sınıflandırılması [42].	5
Şekil 2.2. Morin molekülünün kimyasal yapısı (Mahendra Pal Singh)	9
Şekil 2.3. Selülozun Kimyasal Yapısı (Cellulforce)	9
Şekil 2.4. Farklı sıvıların bir yüzeyde oluşturduğu temas açıları [20]	18
Şekil 2.5. Katı bir yüzeyde ıslanma ve temas açısı arasındaki ilişki [20]	19
Şekil 2.6. Hidrofobik kaplı cam yüzeyle , kaplı olmayan cam yüzeyin ıslanma durumu [20]	19
Şekil 2.7. Katı sıvı ara yüzeyinde temas açısının oluşumu [21]	22
Şekil 2.8. Düşük yoğunluklu polietilen film için çizilen zisman grafiği[21]	23
Şekil 2.9. Polar-Polar, Dispers-Dispers Etkileşimi [21]	24
Şekil 2.10. Temas Açısı Ölçüm Cihazı [21]	26
Şekil 2.11. a. Lotus yaprağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü b. Lotus yaprağındaki su damlasının görüntüsü [20]	28
Şekil 2.12. Bir damla nilüfer yaprağını kaplayan tozu alması, b) ve c) hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler üzerinde nilüfer etkisi [20]	29
Şekil 2.13. Sakarya Acarlar longozundaki nilüfer bitkilerinin görüntüsü.	29
Şekil 2.14. Ultrafobik yaprakların elektron mikrografları: Nelumbo nucifera, sol, ölçek çubuğu 5 50 mm ve Hygoryza aristata, sağ, ölçek çubuğu 5 20 mm [24]	31
Şekil 2.15. AntBAC antibakteriyel aktivitesi [28].	33
Şekil 2.16. Trevira CS Bioactive liflerinin şematik yapısı ve bunlardan üretilen örnek ev tekstilleri [28].	34
Şekil 2.17. Tozların lotus etkisi ile giderilmesi [25].	35
Şekil 2.18. Lotus yaprağının yüzey yapısı ve kendi kendini temizleyebilmesi [25].	35
Şekil 2.19. Lotus yaprağı üzerinde kirin uzaklaşması (SEM görüntüsü) [25].	36

Şekil 2.20. Kendi kendini temizleyen yüzeyler oluşturmak için kullanılan nano yapılı hidrofob partiküllerin SEM görüntüsü [25]..	36
Şekil 4.1. A. TiO ₂ -poli (dimetilsiloksan) -Ag NP'lerin kaplanmış süperhidrofobik kumaş üretimi, B. Süperhidrofobik kumaşın fotoğrafı. C.Su, Vişne suyu, süt, çay, kahve ve R.B (Rodamin B) damlatılmış hidrofobik kumaş fotosu.....	43
Şekil 4.2. Kumaş (B) üzerindeki kumaş (A), TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerin FESEM görüntüleri; kumaşta (C) TiO ₂ -PDMS ve kumaşta (D) TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerin büyütülmüş FESEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.3. A. Kumaşta kumaş (a), TiO ₂ -PDMS (b) ve TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerinin (c) TGA eğrileri. B. Kumaşta TiO ₂ -PDMS (a) ve TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerinin (b) XRD desenleri	46
Şekil 4.4. A. Kaplanmamış kumaş, B. TiO ₂ kaplı kumaş, C. TiO ₂ -PDMS kaplı kumaş ve D. TiO ₂ -PDMS-Ag NP kaplı kumaş üzerinde WCA görüntüleri.	47
Şekil 4.5. TiO ₂ -PDMS-Ag NP kaplı kumaşın mevcudiyetinde görünür ışık ışıması altında MB sulu çözeltisinin absorpsiyon spektrumları (iç metin: artan zamanla boya çözeltisinin fotoğrafı).....	49
Şekil 4.6. A. TiO ₂ -PDMS ve B. TiO ₂ -PDMS-Ag NP'lerinin E.coli'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi; C. TiO ₂ -PDMS ve D. TiO ₂ -PDMS-Ag NP'leri, S. Aureus'a karşı.	50

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Pamuk elyafının ortalama bileşimi tablosu [19]	8
Tablo 2.2. Pamuk elyafının havada bir saat ısıtılmasındaki mukavemet değişimi [19].....	10
Tablo 2.3. Farklı katı yüzeylerin yüzey serbest enerji değerleri [21]	21

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Sol-jel sentezi; TiO₂ ve Ag NPleri; Kendi kendini temizleyen kumaş yüzey; fotokatalitiklik; antimikrobiyal; Superhidrofobiklik.

Bu çalışmada, çok yönlü özelliklere sahip kumaş üzerine endüstriyel ölçekli hidrofobik yüzeyin üretilmesi için nanoparçacıklar (Ag NP'ler) bezemeli titanyum dioksit (TiO₂) nanokompozitleri kaplanmıştır. Sol-jel ile sentezlenen TiO₂-poli (dimetilsiloksan) -Ag NP'lerin kumaşlar üzerine biriktirilmesiyle süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. X ışını kırınımı (XRD) analizleri, rutil TiO₂ ve Ag NP'nin fotokatalitik çalışmalar için uygun olan kristal yapısını doğrulamıştır. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) çalışmalarına göre, kumaş üzerine Ag NP'lerin birikmesiyle yüzey pürüzlülüğü arttığından yüzey hidrofobikliği artmıştır. Su temas açısı (STA) değerleri, kaplama bileşimine TiO₂, poli (dimetilsiloksan) ve Ag NP'lerin eklenmesi ile sırayla artmış ve WCA değeri, tam bir kompozit biriktirildiğinde ~ 153° olarak belirlenmiştir. Ag NP'leri, Escherichia coli ve Staphylococcus aureus üzerinde anti-bakteriyel bir etki göstermiştir. TiO₂'in fotokatalizör aktivitesi, Ag NP'ler katkılanarak Ag NPs-TiO₂ arayüzünde Schottky bariyerinin oluşmasıyla güçlenmiş ve Ag-TiO₂ çözelti içerisindeki metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozulmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, süperhidrofobik, kendi kendini temizleyen ve antibakteriyel özelliklere sahip kumaş kaplamaları üretilmiştir. Bu kaplama malzemesi süperhidrofobik çok işlevli yüzeylerin yapımı için endüstriyel boyutta kumaş kaplamalarına ve diğer yüzeylere uygulanabilir.

PRODUCTION OF SUPERHYDROPHOBIC FABRIC BY COATING SILVER NANOPARTICLES DOPED TiO₂

SUMMARY

Keywords: Sol-gel synthesis; TiO₂ and Ag NPs; Self-cleaning fabric surface; Photocatalysis; Antimicrobial; Superhydrophobicity

In this study, nanoparticles (Ag NPs) decorated titanium dioxide (TiO₂) nanocomposites were coated to produce an industrial-scale hydrophobic surface on fabric with versatile properties. Super-hydrophobic surfaces were obtained by depositing TiO₂-poly (dimethylsiloxane)-Ag NPs synthesized with sol-gel onto fabrics. X-ray diffraction (XRD) analyzes confirmed the crystal structure of rutile TiO₂ and Ag NP suitable for photocatalytic studies. According to field emission scanning electron microscopy (FESEM) studies, surface hydrophobicity increased as surface roughness increased due to accumulation of Ag NPs on fabric. Water contact angle (WCA) values were increased sequentially by the addition of TiO₂, poly (dimethylsiloxane) and Ag NPs to the coating composition and the WCA value was determined to be ~ 153 ° when a complete composite was deposited. Ag NPs showed an antibacterial effect on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The photocatalyst activity of the TiO₂ enhanced due to the formation of the Schottky barrier at the Ag NPs-TiO₂ interface by the doped of Ag NPs, and Ag-TiO₂ caused the photocatalytic degradation of methylene blue dye in solution. As a result, fabric coatings with superhydrophobic, self-cleaning and antibacterial properties have been produced. This coating material can be applied to industrial size fabric coatings and other surfaces for making superhydrophobic multifunctional surfaces.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanlar yaşamları boyunca ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli materyaller kullanırlar. Bu malzemelerin en önemlileri arasında metal, plastik ve tekstil malzemeleri sayabiliriz. Metal, plastik ve tekstil malzemelerin yüzeyleri dış etkilerden koruma ve estetik etkiler kazandırmak için çeşitli yöntemler ile kaplanırlar. Bu kaplama öncesinde kaplama kalitesini ve ömrünü arttırmak için çeşitli ön işlemler uygulanır. Ön işlem sonrasında malzemeye iyi bir görünüş ve/veya dış etkilerden koruma sağlamak üzere son kat olarak tanımlanan boya vb. kaplamalar uygulanır.

Örneğin; metal yüzeyler boyanmadan önce metalin yüzeyi üzerindeki toz, pas, kir yağ vb. istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için ön yüzey işlemleri olarak adlandırılan yüzeyin temizlenmesi ve boyaya hazırlanması işlemleri yapılır. Bu metal yüzeylerde yapılan işlemler yağ alma, durulama, trikatyonik fosfat kaplama, kataforez, epoksi astar işlemleridir. Bu işlemlerden sonra metal yüzeyi boyanın kaplanması için hazır hale getirilir.

Plastik yüzeylerin boyanması için ise boya ve plastik yüzeyinde bir ara yüzey oluşturmak için iki yüzeyde uyum gösterecek özel astar boyalar kullanılmaktadır.

Metal ve plastik yüzeyler dışında insanların sosyal hayatında çok önemli yeri olan tekstil yüzeyleride muhtelif birçok işlemde geçerek nihai ürün olarak her gün kullandığımız kıyafet, giysi, çorap vb. giyinme ihtiyacımızı karşılayan ürünler haline alır.

Son yıllarda, su itici tekstil apre (terbiye) imalatında büyük çabalar olduğu bilinmektedir. Süperhidrofobik yüzeyler ilk olarak Nelumbo nucifera (lotus) yaprağı gibi doğal yapıların yüzey özellikleri ile taklit edilmiştir [1]. Lotus etkisi olgusu,

150°den daha yüksek bir temas açısına sahip süperhidrofobik yüzeyleri ve kendi kendini temizleme özelliğine sahip düşük bir yüzey enerjisini tarif eder [2]. Kumaşa yüzey işlemleri uygulanarak nilüfer etkisi gösteren yüzeyler elde etmenin en etkili yollarından birinin kumaş yüzeyinin kaplanması olduğu bildirilmiştir. Yüzey kaplama yöntemleri arasında kimyasal yöntemler; dayanıklı yüzey işlemleri, yeterli düzeyde kendi kendini temizleme özellikleri, pamuklu kumaşın yıkama dayanıklılığı, iyileştirilmiş fotokatalitik verim, antimikrobiyal yüzeylerin oluşumu bakımından avantajlıdır [3-5]. Son yıllarda, süperhidrofobik kaplama malzemeleri silisyum dioksit (SiO_2), titanyum dioksit (TiO_2), kalsiyum karbonat (CaCO_3) veya hidroksiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dayanmaktadır [6,7]. Bunlar arasında sol-jel yöntemini kullanarak elde edilen TiO_2 su geçirmez yüzeylerin elde edilmesi dünya çapında dikkat çekici olmuştur [8]. Sol-jel tekniği, ayarlanabilir yüzey pürüzlülüğü elde etmek için kullanılan bir yöntemdir ve bu nedenle geliştirilen bu yüzey pürüzlülüğü, su iticiliğinin artmasına neden olur [9,10]. TiO_2 yüksek kimyasal kararlık, toksik olmama, fotokatalitik aktivite, düşük maliyet ve kolay sentez gibi özelliklere sahiptir [11]. TiO_2 nanopartikülleri, oleik, trimetilsilil, floroalkilsilan, alkanoik gruplar gibi hidrofobik kısım içeren ajanlarla işlevselleştirilmiştir [12,13]. Hidrofobik kompozitlerin oluşumundaki florlanmamış bileşikler, düşük maliyetli, toksik olmayan ve çevre dostu doğası nedeniyle büyük ilgi çekmektedir [13]. Bu bağlamda, polidimetilsiloksan (PDMS) özgün toksik olmayan, optik saydam, hidrofobik doğası nedeniyle, lotus etkisi gösteren kompozitlerin üretimi için çekici özelliklere sahiptir [14]. Bununla birlikte, nanokristal TiO_2 , fotojenlenmiş elektron-hol çiftlerinin hızlı bir şekilde yeniden birleşmesinden ve geniş bant boşluğu nedeniyle zayıf görünür ışık fotoaktivitesinden kaynaklanan düşük fotokatalitik verime sahiptir [15]. Literatür bilgileri incelendiğinde, metal yarıiletken ara yüzünde Schottky bariyer oluşumunun fotojenlenmiş elektron-hol çiftlerinin daha verimli bir şekilde yakalanmasına yol açması nedeniyle TiO_2 yüzeyindeki Au veya Ag NP'ler gibi metal nanopartiküllerin birikmesi ile TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini arttırmaktadır [16]. Ayrıca, metal NP'ler yüzey plazmon absorpsiyonu özelliği göstererek görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumunu genişletebilir [17]. Bu nedenle, süperhidrofobik fotokatalitik kaplamalarda, TiO_2 esaslı fotokatalizörlere katılan metal nanoparçacıklar büyük öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında,

monodispers Ag NP'lerin biriktirildiği TiO₂ nanoparçacıkları, kolay ve çevre dostu bir şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca, dayanıklı ve etkili kaplamalar elde etmek için kumaş üzerinde süperhidrofobik materyal olarak kullanılmıştır. Polidimetilsiloksan (PDMS), kumaş üzerinde süperhidrofobik yüzey oluşumu için kullanılmıştır. Düşük maliyetli doğal antibakteriyel ve fotokatalitik aktivitesi nedeniyle, Ag NP'ler TiO₂ üzerinde biriktirilmiştir. Diğer TiO₂ formlarına kıyasla daha düşük bir bant aralığına sahip olan rutil fazın oluşumu nedeniyle görünür ışık altında yüksek fotoaktivite özelliği göstermiştir. Ayrıca, TiO₂ yüzeyine birikirilen bu Ag NP'ler Schottky bariyer oluşumu etkisiyle fotokatalitik aktiviteyi arttırmıştır.



BÖLÜM 2. TEKSTİL YÜZEYLERİNİN MODİFİKASYONU

2.1. Türkiye’de Tekstil Tarihçesi

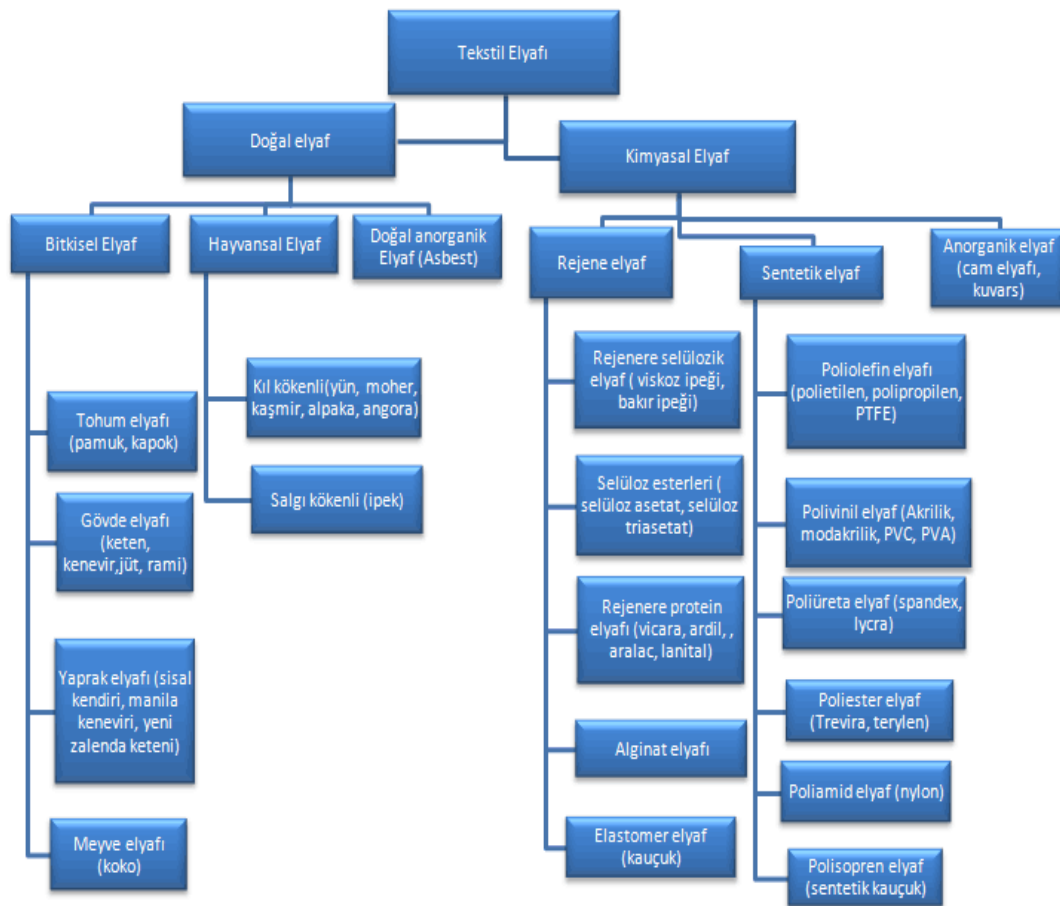
19.yy’da İngiltere’de sanayi devrimi ile gelişmeye başlayan tekstil sektörünün Türkiye’de de Selçuklulara dayanan köklü bir geçmişi bulunmaktadır. Anadolu’da dokumacılığın Selçuklulardan da önceki Asur ve Hitit dönemlerine dayandığı bilinmektedir. Osmanlı İmparatorluğu döneminde ipek ve ipekli dokuma önemli tekstil ticaret maddesi olmuştur. Ege ve Akdeniz bölgesinde göçebe yaşayan Türkmen (Yörük) boyları tarafından el dokuma halı ve kilimlerin üretimi yapılmıştır. Bu el dokuma sanatı günden güne yerini endüstriyel büyük çaptaki halı üretimlerine bıraksada Manisa Gördes, Bergama Yağcıbedir, Kula, Ardahan, Demirci gibi bölgelerde üretim halen küçük çaplıda olsa devam etmektedir.

Türkiye Cumhuriyetinin kurulduğu ilk yıllardan itibaren yapay iplik üretimine yönelik yatırımlar gerçekleştirilmiştir. Türkiye’de tekstil sektörü 1990’lı yıllardan itibaren çok büyük bir ivme kazanmıştır. Özel sektör tarafından modern ekipmanlara dayalı yatırımlar ile birçok tekstil fabrikası kurulmuş, mevcut tesisler modern makine yatırımları yaparak tesislerini modernize etmişler ve bu yatırımlarla Türkiye’de iş gücü istihdamına çok önemli katkılar sağlanmıştır. Tekstil endüstrisi 2000’li yıllarda Türkiye’nin lokomotif sektörlerinden birisi haline gelmiştir. Günümüzde halen Pamuklu tekstil ürünlerde ağırlıklı olarak İzmir, Denizli ve Adana bölgesinde büyük tesisler bulunmaktadır. İpekli ürünlerde Bursa, sentetik yapay elyafları üreten tesisler Bursa, Gaziantep ve Çorlu, yün üreten tesisler Trakya, Uşak, Isparta bölgelerinde önemli yer tutmaktadır. Günümüzde Türkiye’de tekstil sektörü, fason, yurtiçi ve yurtdışı faaliyet alanlarında halen istihdam ve kazanç açısından ekonomiye önemli bir katkı sağlamaktadır. Son yıllarda ülkemizdeki büyük çaplı tekstil firmalarında

yenilikçi teknik tekstillerin üretilmesi ve geliştirilmesi konusunda gerekli altyapı ve insan gücü yatırımları yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir.

2.2. Tekstil ve Tekstil Türleri

Tekstil elyafları elde edilme yöntemlerine göre doğal ve yapay (sentetik) olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal lifler kendi arasında bitkisel ve hayvansal kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılır. Yapay (sentetik) lifler ise kendi arasında rejenere (doğal ve yapay liflerin geri dönüşümü ile elde edilen) ve sentetik (kimyasal yöntemlerle ve monomerlerin polimerleştirilmesi sonucu elde edilen) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tekstil elyaflarının sınıflandırılmasına ait bilgiler Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Tekstil elyaflarının sınıflandırılması [42].

2.2.1. Tekstil sektöründe kullanılan elyaf türleri

Doğal ve yapay (sentetik) elyaflar arasındaki kullanım açısından genel özellikleri, avantajları ve dezavantajlarını şu şekilde özetleyebiliriz. Doğal elyaflar ile yapılan giysilerde özellikle selülozun yapısından dolayı hava geçirgenliği fazladır. Kullanım esnasında cilt ile uyumlu olduğu için kolay kolay terletme yapmaz. İnsan bedeni ile uyum göstererek kullanım konforu sağlar. Çok sıcak havalarda terleme durumunda terin emilmesine yardımcı olur. Fakat özellikle dış giyimde yıkama sonrası ve kullanım sırasında çabuk buruşma yaptığı için ütü gerektirir. Islandıklarında yapay liflere göre daha geç kururlar.

Yapay lifler ise selülozik elyaflara göre daha dayanıklıdır. Yıkama ve kullanım sırasında kolay kolay buruşmazlar. Kullanım öncesinde ütü gerektirmezler. Havuz kıyafetlerinde olduğu gibi ısladıklarında çabuk kururlar. Fakat yapay liflerin doğal elyafa göre cilt ile uyumu çok daha azdır. Teri emme özelliği ve hava geçirgenliği çok düşük olduğu için terletme yapar.

2.2.1.1. Doğal elyaflar

Bitkisel kaynaklı selüloz içerikli elyaflara aşağıdaki örnekler verilebilir.

- Bitki tohumundan edilen pamuk,
- Bitki gövdesindeki liflerden elde edilen keten, kenevir
- Bitki meyvesinin içinden elde edilen hindistan cevizi elyafı
- Hayvansal kaynaklı elyaflar protein yapılıdır.
- İpek böceği salgısından ipek, hayvan kıllarından yün, tiftik, kaşmir, angora, alpaka gibi elyaflar üretilmektedir.

2.2.1.2. Yapay (sentetik) elyaflar

Bu elyaflar insanlar tarafından muhtelif kimyasal maddelerin bir araya getirilmesi sonucu gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile elde edilmektedir. Rejenere elyaflar selülozun yapısının değiştirilmesi ile elde edilir. Selülozun rejenere edilmesi ile

viskoz ipeği, asetat ipeği ve tencel gibi ürünler elde edilir. Protein esaslı rejenerasyonla elde edilen yapay liflere aşağıdaki örnekler verilebilir.

Mısırdada bulunan bitkisel proteinden Zein (Vicara), soya fasulyesinde (Silkool), yer fıstığı liflerinden (Ardil), süt proteini olan kazeinin çöktürülmesi ile protein içerikli çeşitli lifler elde edilmektedir. Sentetik elyaf farklı tip monomerlerin polimerleşmesi ile elde edilmektedir. Monomerlerin türlerine göre akrilik elyaflar (orlon), polyester lifler (terilen), polivinil lifler (poliakrilonitril lifleri ve lpolivinil klorür lifler), poliamid lifleri (Naylon 6, Nylon 6.6), poliolefin lifleri ve poliüretan lifleri (lycra) örnek olarak verilebilir. Bu yapılara örnek olarak, saf tereftalik asit ve monoetilen glikolün polikondenzasyon tepkimesi sonucu polyester cipsler elde edilmektedir. Bu polyester cipsler ekstüderlerde eritilerek ve bu eriyen sıvı polimer uygun şartlarda düzelerden geçirilerek polyester iplikler elde edilmektedir. Doğal elyaf ve yapay elyafların karışımı ile üretilen tekstil malzemelerinde her iki elyaf türünün kullanım yönünden avantajlı yanları bir araya getirilerek sinerji oluşturulmakta ve oldukça kullanışlı tekstiller elde edilmektedir.

2.2.2. Teknik tekstil ve dokusuz yüzeyler

Türkiye’de çok fazla miktarda teknik tekstil olarak otomotiv tekstilleri, ıslak mendil, temizlik bezi, çocuk bezi, hasta bezi, hijyenik bez, ambalaj için kullanılan dokusuz yüzey tekstiller vb. gibi otomotiv, temizlik, kozmetik, hijyen sektörleri için üretilmektedir. Ayrıca askeri giysiler ve donanımlar, spor giyim, kurşun geçirmez, ısıya karşı koruyucu kumaşlar, ütü istemeyen kumaşlar, tıbbi ürünler, nano teknoloji ürünü kumaşlar, çok fonksiyonlu kumaşların üretimi de yapılmaktadır. Türkiye de büyük dokusuz yüzey ve teknik tekstil üretici firmaların çoğu merkezi Brüksel Belçika’da olan EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) üyesidir. Teknik Tekstil ve Dokusuz Yüzey ürünleri Denizli, İstanbul, Bursa, Gaziantep, Kocaeli ve Tekirdađ gibi tekstil endüstrisinin oldukça gelişmiş olduğu ve aktif pazarlara yakın olan bölgelerde üretilmektedir [18].

Teknik kumaşlar, dokusuz yüzeyler, emniyet kemerleri, hava yastıkları, bigbag, kord kumaşlar gibi teknik tekstil ürünleri Avrupa Birliği'nin (AB)'de başta Almanya olmak üzere Fransa, İtalya, İngiltere'ye; Asya'da ise Güney Kore'den sonra Çin, Rusya, Hindistan'a ihraç edilmektedir [18].

2.2.3. Tekstil elyafının kimyasal bileşimi

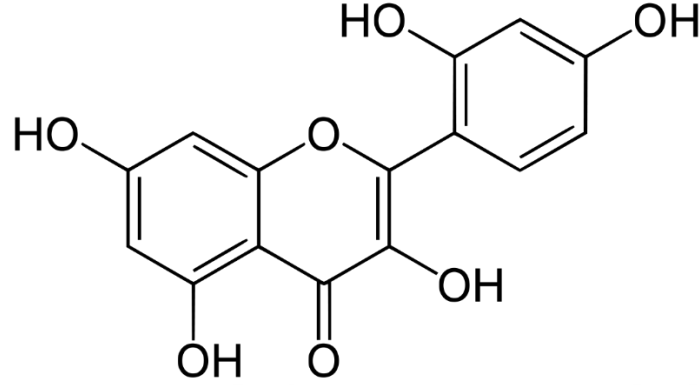
Doğal veya sentetik yapıdaki tekstil elyaflar polimer yapısında olup yüksek moleküllü bileşiklerdir. Selüloz molekülü karbonhidratlar sınıfındadır. Doğal işlenmemiş pamuk elyafında selüloz dışında diğer safsızlıklar da bulunmakla birlikte bu safsızlıkların çok büyük miktarı kumaşa uygulanan kasar işlemi sırasında kumaştan uzaklaştırılmaktadır. Pamuk elyafının ortalama bileşimi Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Pamuk elyafının ortalama bileşimi tablosu [19]

Maddeler	% Bileşimi
Selüloz	94,0
Wax-tipi	0,6
Organik asitler	0,8
Pektin (pektik asit)	0,9
Azotlu maddeler	1,3
Kül	1,2
Selülozik olmayan polisakkaritler	0,3
Tanımlanmayan madde	0,9

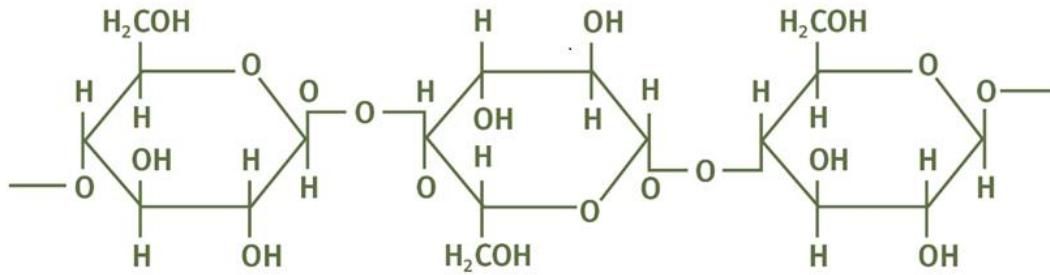
Pamuk elyafının yetiştiği bölge ve yetiştirildikleri ortamdaki pamuk bitkisinin beslenme şartlarına göre pamuk liflerinin kimyasal bileşimi birbirinden farklı olmaktadır. Tekstil endüstrisinde lot farkı olarak belirtilen bu durum özellikle kasar zemini, optik beyaz ve açık renkli boya işlemlerinde aynı reçete ile yapılan boya işlemlerinde farklı renk elde edilmesine neden olmaktadır. Bu sebeple kasar, optik beyaz ve boya işlemlerinin çalışmaları her farklı lot için laboratuvarında önceden çalışma yapılarak orijinal numuneye göre renk farklılığının oluşumu engellenmelidir. Pamuk tarladan toplandığında ham halde beyaz, krem, kahverengimsi veya gri-yeşil renkte olabilir. Kahverengi pamuğun pigmenti daha detaylı incelenmiştir ve yapısında morin olduğu bulunmuştur. Şekil 2.2.'de morinin kimyasal yapısı görülmektedir. Kasar işleminde kostik peroksit etkisi ile pamuğun yapısında bulunan

bu ve buna benzer doğal boyar maddelerin kromofor grupları parçalanarak kumaşın rengi giderilmektedir [19].



Şekil 2.2. Morin molekülünün kimyasal yapısı (Mahendra Pal Singh)

Selüloz %44,4 Karbon, %6,2 Hidrojen ve %49,4 Oksijen içermektedir. Selüloz polimerinin monomeri d-glukozdur ve selüloz polimerinde monomer birimi olarak birçok defa tekrarlanır. Selülozun hidrolizinde %96-98 d-glukoz elde edilmesi bu görüşü desteklemektedir. Selüloz molekülünde β -formundaki d-glukoz molekülleri glikozid bağıyla (1-4 bağlanma) bağlanır ve yapısı Şekil 2.3.'de görülmektedir [19].



Şekil 2.3. Selülozun kimyasal yapısı(Celluloforce)

2.2.4. Selülozun kimyasal ve fiziksel etkilere karşı davranışları

Selülozun sıcaklığa dayanıklılığı sınırlıdır ve bu sınır uygulanan sıcaklığın süresine bağlıdır. 100 °C'deki uzun süreli bir ısıtma elyafın emme özelliğini bozar ve bu durum

selülozun elyaf mukavemetini azalttığı için boyama özelliğinin bozulmasına neden olur. Selüloz 180-200°C’de kısa süreli tutulduğunda bozulmaya karşı dirençlidir. 275°C’nin üzerinde bazı gaz ve sıvı ürünleri oluşturarak, şiddetli parçalanma ve bozunmalar oluşur. 400-450°C’de bütün gaz ürünler kaybolarak geriye sert bir kalıntı kalır bu karbondur [19].

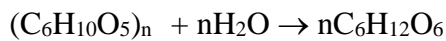
Tablo 2.2. Pamuk elyafının havada bir saat ısıtılmasındaki mukavemet değişimi [19].

Sıcaklık (°C)	Elyaf Mukavemeti (%)
100	100
101	94,4
102	78,4
103	46,0
104	28,0

Selüloz, içindeki hidrofilik karakterli hidroksil gruplarının bulunmasına rağmen suda çözünmezler. Bu özellik moleküller arası Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarından ileri gelmektedir. Bu yapılarda sınırlı miktarda suyu emme sözkonusudur. Selüloz suya daldırıldığında enine % 45-50 artarken, boyu % 1-2 artar. Selüloz alkol, eter, benzen, petrol eteri gibi genel organik çözücülerde çözünmez [19].

Selüloz molekülündeki glikozit bağları mineral asitlere karşı oldukça dirençsizdir, kolayca hidrolize olur, yani bağları kopar ve suyla birleşir. Bu selüloz molekülünün parçalanmasına neden olur.

Asit çözeltisinin elyaf üzerine etkisi elyafın her tarafında aynı olmaması nedeniyle farklı bozunma ürünleri karışımı elde edilir. Oluşan karışım ileri basamaklarda hidroliz olarak yapısını değiştirir. Bu hidrolitik bozunmanın son ürünü d-glukoz’dur. Hidroliz reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [19].

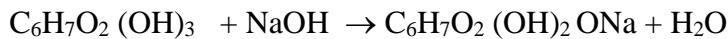


Hidroliz tepkimesinin ara ürünü hidroselüloz adını alır. Asidin hidrolitik etkisi o asidin türüne bağlıdır. Nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi mineral asitler selülozun kuvvetle parçalanmasına neden olurlar. Fosforik asit etkisi daha ılımlıdır

ve en düşük parçalanma derecesi formik asit ve asetik asit gibi organik asitler ve borik asit ile olur [19]. Asidin hidrolitik etkisi asidin türü yanında çok büyük ölçüde asidin sıcaklığına bağlıdır. Örneğin sıcaklıktaki küçük artış (80 °C den 90 °C'ye gibi) elyaf üzerinde sülfürik asit derişiminin iki kat arttırılmasından daha çok etki etmektedir [19].

Oda sıcaklığında sodyum hidroksit (NaOH)'nın seyreltik çözeltisi selüloza etki etmez. Ancak % 1'lik sodyum hidroksit çözeltisinde kaynatılırsa, selüloz çözeltiye bir miktar geçerek alkali derişimi arttıkça selülozun çözünürlüğü de önemli ölçüde artar. Alkalilerin selüloza etkisi havada daha çok ortaya çıkar. NaOH selülozun havadaki oksijenle yükseltgenmesini hızlandırır ve selüloz oksiselüloza dönüşür [19]. Mercerizasyon işlemi ismini, 1850 yılında pamuk veya kumaşın konsantre bir sulu sodyum hidroksit çözeltisine daldırıldığında şişme ve büzülme gösterdiğini tespit eden kumaşlar üzerinde çalışan İngiliz Kimyager John Mercer'den adını almıştır. Mercerizasyon işleminde normal sıcaklıkta derişik NaOH çözeltisinde (%10) elyaf şişer, elastik hale gelir, boyunda kısalma ve büzülme görülür. Eğer büzülme engellenirse elyaf parlaklık kazanır ki bu alkali yıkandıktan sonra da kalır. Kimyasal açıdan bu işlemin temeli alkali selüloz oluşturarak alkalinin adsorbsiyonudur [19].

Mercerizasyon işleminde NaOH ve selüloz arasında alkolat oluşumu reaksiyonu gerçekleşmektedir [19].



İndirgen maddeler selüloza etki etmezken, yükseltgen maddeler selülozu oksiselüloza dönüştürerek etki ederler. Elyaf kimyasal işleme tabi tutulurken CaOCl, NaOCl, H₂O₂, NaClO₂, NaClO₃, KClO₃ ve yükseltgen etkisi olan nitrik asit gibi asitler kullanılır. Bu reaktifler az veya çok selülozun fonksiyonel gruplarının oksidasyonuna ve glikozit bağlarının kopması sonucu zincirin kırılmasına neden olurlar [19].

2.2.5. Mikroorganizmaların etkisi

Elyafın nem miktarı %9 dan fazla ve bağıl nem %75'in üzerinde olursa bazı bakteriler ve küf mantarları, selülozun aşınmasına neden olabilir. Selülozdan elde edilen kumaşların parçalanmasına en çok neden olan mikroorganizmalar ve bakterilerdir. Bunlar bacillus coli, bacillus welchii gibi bakteriler ve aspergillus ve penicillium gibi mantarlardır. İlk basamakta; selülozik materyalin mantarla parçalanması, mantarın türüne bağlı olarak farklı yapıda şiddetli parçalanmalar olsa bile renkte lekelerle ortaya çıkar. Mikroorganizmalar önce selülozu basit şekerleri oluşturacak şekilde hidroliz ederek glikoza ve daha sonra hidroliz ürünlerinin fermantasyonuna kadar devam ettirir. Aerobik mikroorganizmalar glikozun karbondioksit ve suya kadar yükseltgenmesine etki eder [19].

2.3. Tekstil Üretimi ve Tekstil Yüzeylerine Uygulanan Modifikasyon İşlemleri

Entegre bir tekstil firmasının işleyişi ve iplikten giysiye dönüşüm sürecindeki başlıca işlemler aşağıda anlatılmaktadır.

Ön işlemden geçmemiş ham veya ön işlemlerden geçirilerek boyanmış pamuk ve polyester iplikler üretilecek kumaşların türüne göre tek başına veya belirli oranlarda karıştırılarak pamuk, polyester ve pamuk-polyester karışımı olmak üzere örme ve dokuma makinalarında örme ve dokuma işlemlerinden geçirilerek tekstil kumaşları elde edilir. Üretilen kumaşlar plastik ve karton rulolara sarılarak ilgili depolara iletilir.

Depolardaki kumaşlar önışlem, boya ve apre işlemlerinin yapılması için top açma bölümüne getirilerek top açma makinalarında (rulo kumaş açma makineleri) taşıma arabalarının üzerine açılır ve boyahaneye sevkedilir.

Kumaş ağırlığına uygun boya makinasına yüklenen kumaşlar, kumaş ağırlığı ve flote oranına göre ön işlem, kasar, boya ve gerekirse yumuşatıcı eklenir. Boya ve tüy

enzim ve fiksator gibi kimyasallarının miktarı kumaş ağırlığına göre diğer tüm kasar kimyasallarının ve yardımcı kimyasalların miktarı ise flote oranına göre ilave edilir. Peroksit ve tüy enzim işlemleri enzimlerin en iyi çalışma koşullarını sağlayan pH 5,5 da yapılır.

Özellikle pamuğun yapısında bulunan sarımsı doğal boyar maddeler, mumsu yapılar ve pamuğun çırçır fabrikalarında işlenmesi sırasında kumaş üzerinde kalan çırçır parçalarından ve kumaşın taşınması esnasında üzerinde oluşan leke ve toz gibi istenmeyen maddelerden arındırılarak boya öncesi kumaşa hidrofil ve homojen bir beyaz yüzey kazandırmak amacıyla kasar işlemi yapılır.

Kasar işleminde öncelikli olarak iyon tutucu ve yüzey aktif madde ile kumaş muamele edilerek kumaşın yüzeyine ve kumaş liflerinin en derin noktalarına kasar kimyasallarının tam etki edilebilmesi için hidrofil özellik kazandırılır. Kumaşların boya makinası gözlerinde tamburlar vasıtası ile sürekli dönme hareketi yaparak birbiri üzerinde yığılma oluşmasından dolayı özellikle ağır gramajlı kumaşlarda kırık önleyici ve kumaş üzerinde daha pürüzsüz bir görünüm oluşmasını sağlamak için tüy enzim kullanılması tercih edilebilir.

Kumaş ön ıslatma işlemiyle hidrofil hale getirildikten sonra 50- 60°C sıcaklıktaki ortama kostik ve peroksit karışımı makine içerisine alınarak 105°C sıcaklıkta ve pH 11,5 üzerinde kostiğin kumaş üzerindeki yağ ve vaks gibi maddelerin esterleşme reaksiyonu ile sabunlaştırılarak uzaklaştırılması ve yüksek sıcaklık ve kostik etkisi ile şişen liflerden istenmeyen çırçır parçalarının suya geçmesi sağlanır. Ayrıca ağartma işlemini sağlayan asıl madde olan hidrojen peroksit kostik tarafından katalizlenerek oluşan serbest radikallerin etkisi ile kumaşta bulunan doğal maddelerin kromofor gruplarını indirgeyerek doğal boyar maddelerin etkisini yok ederek ağartma işlemi sağlar. Kasar işlemi tamamlandıktan sonra içerisinde kostik ve peroksit olan banyo tamamen boşaltılır ve on dakika boyunca temiz su ile durulama taşar boşaltma işlemi yapılır.

Bu yıkama işlemine rağmen kumaş lifleri arasında çok azda olsa kalan kostik ve peroksitin tamamem uzaklaştırılmasından emin olmak için 50°C'de 1 g/L asetik asit ve 0,5 g/ L peroksit enzimi ile kumaş muamele edilerek kumaş ortamının nötrleşmesi ve peroksit enzimi ile kumaş yüzeyinde peroksitin kalmaması sağlanır. Bu işlemlerin ardından 90°C'de 5 dakika boyunca yıkama yapılır ve kumaştan küçük bir parça numune alınarak kumaşın kasar yüzeyi, hidrofilitesi ve peroksit test kiti ile peroksitin kumaş yüzeyinde kalıp kalmadığı kontrol edilir.

Kasar işlemi sonrasında yapılan tüm bu kontrollerinin ardından boya mutfağında taze hazırlanan boya (boya hazırlama işlemi boyanın çok daha fazla hidrolize olmasını engellemek için kasar işlemi devam ederken hazırlanır) 30°C'de egalizatör ve iyon tutucu ilavesinden sonra boya makinasına yavaş yavaş ilave edilerek (20 dakika) boyanın kumaş üzerinde abraj yapması engellenir. Boya ilave edilecek flotenin pH'ı genellikle 7 civarında olmalıdır. Bazı boya türlerinde pH 9'da da ilave edilmesi gerekir. Boya kumaş yüzeyine iyice dağıldıktan sonra boya ile kumaşın birbirine çekimini sağlamak için 20 dakika boyunca yine 30 °C'de 100 g/L sodyum sülfat tuzu ortama ilave edilir. Bu ilave işlemi tamamlandıktan 10 dakika sonra flote önce 60°C'ye ısıtılır ve daha sonra 20 g/L sodyum karbonat 30 dakika süreyle abrajı önlemek için yavaş yavaş ilave edilerek pH 11'de 1 saatte boyama işlemi tamamlanır.

Bu işlemin ardından boya flotesi boşaltılarak 5 dakika süreyle sıcak su ile yıkama yapılır. Kumaştan numune alınır. Alınan numune kurutularak renk kontrolüne götürülür. Yapılan renk kontrolü uygun olmaması durumunda ilave işlemlerle boya rengi tutturulur. Rengin uygun olması durumunda sabun işlemine devam edilir.

Boyama işlemine; boyanacak kumaşın boyaya-affinitesi, boyanın türü ve miktarı, kullanılan tuzun türü (NaCl, Na₂SO₄.5H₂O) ve dağılımı, alkalinin tipi (NaOH, Na₂CO₃) ve dağılımı, banyo (flote) oranı, boyama sıcaklığı, uygulanan metod ve boyama makinası gibi parametreler etki etmektedir.

Boyama işleminin ardından kumaş içerisinde kalan alkali madde ile reaksiyona girmeyen ve hidrolize olan boyaların uzaklaştırılması için 50°C'de 2 g/L asetik asit ile kumaş yüzeyi nötrleştirilir. Ardından 80°C'de ara yıkama yapılır. Daha sonra 95°C'de 0,5 g/L'den iki partide sabun ile yıkama yapılarak ortamdaki ölü boyalar uzaklaştırılır. Bu işlemlerin ardından kumaş içerisindeki kalan asetik asit, sabun ve ölü boyaların tamamını uzaklaştırdıktan sonra sırasıyla 80°C'de ve 50°C'de iki kere sıcak yıkama ve ardından soğuk durulama yapılarak fiksator işlemine geçilir.

Yukarıdaki sabun ile yıkama işleminin ardından boyanın kumaş üzerinde sabitlenerek yıkama ve sürtme haslıklarının iyi sonuç vermesi için 1g/L tampon asit ile % 0,5-1 arası fiksator pH 5-6 aralığında 20 dakika boyunca muamele edilir.

Fiksator işleminden sonra kumaşlar boya makinasından çıkarılarak kuru daireye sevk edilir. Fakat boyahane tüp olarak işlem gören kumaşlar boyahane çıkışındaki yas kesme makinasında kuru dairede işlem yapmaya uygun hale getirmek için kesme işlemine tabi tutulur.

Boyahaneden çıkan kumaşlar taşıma arabaları ile kuru daire kısmına sevk edilir. Kuru dairede kumaşlara kimyasal maddelerle ve mekanik etkilerle iki farklı apre işlemi uygulanır. Kuru dairede kumaşlar Sanfor, Ramöz, Şardon, Gaze olarak adlandırılan mekanik apre işlemlere tabi tutulur. Kuru daire kısmında kumaşlar Ramöz adı verilen kurutma makinalarında kurutulur. Bu aşamada gerekirse kumaşlara apre kimyasalı, silikon vb gibi kimyasallar kurutma makinası öncesindeki fular sisteminde uygulanabilir.

Sanfor makinasında nemli ısının etkisiyle dokuma kumaşta enlemesine ve boylamasına kuvvet uyularak bir büzülme elde edilir. Sanforlama işleminde kumaşın her yerinde aynı özelliği sağlama işlemi yapılır. Bu işlemde dokuma ve örme kumaşların kuru dairede kumaşta oluşan çözgü yönündeki gerilimlerin yok edilerek kumaşın çekmezliği ayarlanır.

Gerek dokuma gerekse örgü kumaşların yüzeyine temas eden metal teller ile kumaş yüzeyinden liflerin çekilerek kumaş yüzeyinde yoğun bir tüylü görünüm kazandıran mekanik apre işlemi olan şardonlama uygulanır.

Kumaşın yüzeyindeki çok ince lif uçlarının yakıcı beklere sahip sistemden geçirerek kumaşın ana yüzeyine zarar vermeden ince liflerin yakılması işlemidir. Kuru dairede yukarıda belirtilen mekanik apre işlemlerine ek olarak müşteri taleplerine göre aşağıda belirtilen kimyasal (yaş apre) işlemleride uygulanır.

Yaş apre olarak çeşitli kimyasalar kullanılarak kumaşlara yumuşaklık, kolay ütülenebilme, kir tutmazlık, antimikrobiyal, buruşmazlık, dikiş kolaylığı gibi özellikler kazandırılır.

Kuru daire sonrası kumaş üzerinde herhangi bir kalite probleminin olup olmadığı kumaşlardan belirli toplar numune alınarak ışıklı kalite kontrol makinalarında tecrübeli personeller tarafından zemin kontrol gibi kalite kontrol işlemleri yapılır. Ayrıca kumaşlar kalite kontrol laboratuvarında kumaşlara yıkama, sürtme, ışık, ter, solma haslığı, en boy çekmezlik, gramaj kontrolleri, kanat farkı testleri gibi kalite kontrol işlemlerinden geçirilir. Onaylanan kumaşlar entegre tekstil firmaların kendi bünyesinde bulunan konfeksiyon kısımlarına ve nihai müşterilere sevk edilmek üzere sevkiyat ve paketleme bölümlerine gönderilir.

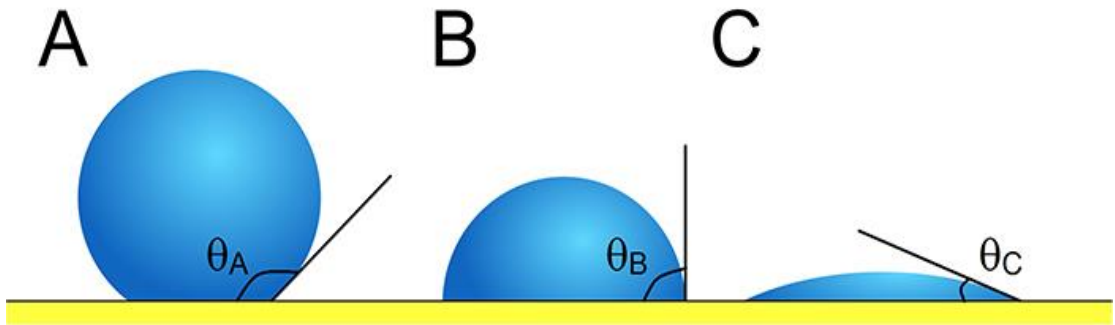
2.4. Biyomimetik Kavramı ve Biyomimetik Örnekleri

Biyomimetik bilimi, bio (canlı) mimetic (taklit) kelimelerinin birleşiminden oluşan bu kavram insanların hayatlarını kolaylaştırmak ve yaşadıkları bazı sorunları gidermek için tasarlayacakları ekipmanları ve geliştirecekleri yeni teknolojilere ilham olması için doğada ve canlılarda var olan faydalı özelliklerin taklit edilmesidir. İlk defa 1950 Otto Schmidt tarafından ortaya atılmıştır. Bazı biyomimetik uygulama örnekleri aşağıda verilmiştir.

Dulavrat otunun cırt cırt şeklindeki yapısından dolayı kumaş tüy vb. yüzeylere yapışması özelliğinden esinlenerek cırt cırt bantları tasarlanmıştır. Kuşkanatlarının aerodinamik özelliğinin uçmayı ve havada süzülmei sağlaması özelliği taklit edilerek uçak kanatları ve helikopter pervaneleri yapılmıştır. Ayrıca Münih Olimpiyat Stadı çatısı, yusufçuğun kanatlarındaki desenler dikkate alınarak tasarlanmıştır. Yüzme mayoları ile birlikte tekne yüzeyleride köpek balığı derisinin yapısı taklit edilerek geliştirilmiştir. Kertenkelerin her türlü yüzeyde hareket etme kabiliyeti gözlenerek ve ayak tasarımı taklit edilerek tırmanma ayakkabıları geliştirilmiştir. Ayçiçeği bitkisinin güneşe yönelen ve güneş ışığını daha iyi alabilme özelliğinden yararlanılarak solar paneller ve fil hortumundaki eklemlerin hareket kabiliyeti yeteneği ile filin hertürlü yiyecek ve maddeleri çok rahat kavrayabilmesi özelliği taklit edilerek hassas robotik kollar ile kendi kendini temizleyen boyalar, kumaşlar ve cam yüzeyler geliştirilmiştir. Balıkçıl kuşların gagalarındaki tasarımın etkisi ile gökyüzünden suya çok hızlı bir şekilde dalabilmesini ve gaga yapısının dalma hızını arttırdığını gözlemleyen Eiji Nakatsu adlı mühendis Japonya'nın hızlı trenlerini tasarlamıştır. Mercedesin zorlu yollarda aracın içerisinde bulunan yolcuların sarsılmaması için tavuğunda aynı özellikteki zeminlerde başını sürekli sabit tutmasından esinlenilmiştir. Son günlerde Mercedes'in bu özelliği televizyon reklamlarında "Chicken" Magic Body Control ismiyle tüketicilere tanıtılmaktadır. Balinaların çift bölmeli geniş kuyrukları ile etkili bir şekilde dalması taklit edilerek profesyonel dalgıçlar için benzer dalış paletleri geliştirilmiştir. Tavşanın arka ayaklarının ön ayaklarından uzun ve yayvan bir şekilde olması nedeniyle karda kolay hareket edebilme özelliğini arttırmasından faydalanılarak kar ayakkabıları geliştirilmiştir.

2.5. Temas Açısı ve Islatmada Önemi

Herhangi bir sıvı bir yüzeyde dağılmadan dururken, başka bir yüzeyde dağılıp o yüzeyi ıslatabilmektedir. Burada yüzeylerin hidrofilik ve hidrofobik karakterine göre temas açısı kavramından bahsedilebilir [20]. Farklı sıvıların bir yüzeyde oluşturduğu temas açıları Şekil 2.4.'de gösterilmiştir.



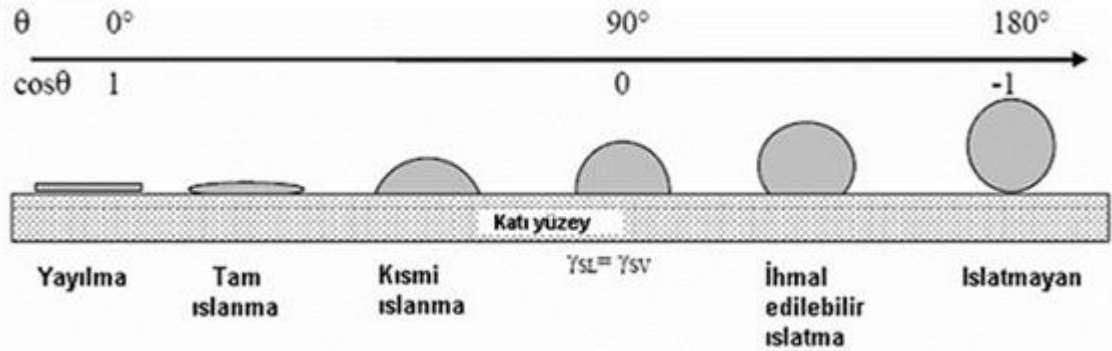
Şekil 2.4. Farklı sıvıların bir yüzeyde oluşturduğu temas açıları [20].

Islatma, adhezyon kuvvetlerinin etkisiyle sıvının katı yüzeyinde kolayca yayılması olarak tanımlanabilir ve sıvının katıyı ıslatma miktarı, sıvının katıyla yaptığı temas açısına bağlıdır. Temas açısı küçüldükçe, ıslanabilirlik artar. Temas açısı, bir sıvı damlasının katı yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanabilir ve sıvının ıslatma özelliğinin bir göstergesidir. Temas açısını ölçmek için iki yöntem kullanılır. Bunlar, tensiyometre ve temas açısı gonyometresidir [20].

İlk olarak 1805’de Thomas Young, ıslanmayı belirleyen kohezyon ve adhezyon kuvvetleri arasındaki etkileşimi tanımlamıştır. Tam ıslanma gerçekleşmiyorsa sistemin yüzey enerjisinin bir fonksiyonu olan temas açısı ile bir sıvı damlası oluşur [20]. Adhezyon kuvvetlerinin kohezyon kuvvetlerinden yüksek olduğu yüzeylerdeki sıvılara ıslatan sıvı, kohezyon kuvvetinin adhezyon kuvvetinden yüksek olduğu yüzeylerdeki sıvılara ise ıslatmayan sıvı adı verilir.

Şekil 2.5.’de görüldüğü gibi bir sıvı ile katı yüzeyi arasındaki temas açısı (θ) sıfır derece ile 180° arasında olabilir. Açının büyüklüğü aynı zamanda katı ile sıvı arasındaki etkileşimin az olduğunu gösterir. Katı–sıvı arasındaki çekim kuvveti, sıvı molekülleri arasındaki kuvvetlere eşit veya daha büyükse, θ sıfıra eşit olur ve tamamen yayılma gözlenir. Suyun bir hidrofobik katı yüzeyini ıslatması şekilde görülmektedir. Burada yüzey etkin madde su/hava arayüzey gerilimini düşürür ve katı yüzeyi üzerinde adsorbe olarak katı–sıvı arayüzey gerilimini düşürür. Böylece temas açısını düşürerek suyun dağılımı artar. Tam bir ıslatma durumunda temas

açısının 0° olmalıdır ve sıvı katı yüzey üzerine ince bir film halinde yayılır. $\theta=180^\circ$ durumu pratikte gözlenmez. Yer çekim kuvveti damlayı katı yüzeyine çeker. Teflon üzerinde su, cam üzerinde civa bu duruma örnektir. Eğer $\theta<90^\circ$ ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı, $\theta>90^\circ$ ise ıslatmadığı söylenebilir. Ayrıca, $\theta<20^\circ$ güçlü bir ıslatma, $\theta>140^\circ$ ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir [20].



Şekil 2.5. Katı bir yüzeyde ıslanma ve temas açısı arasındaki ilişki [20].

90° 'den daha az temas açısına sahip bir yüzeye hidrofilik yüzey, temas açısı 90° veya daha yüksek bir yüzeye ise hidrofobik yüzey denir. Şekil 2.6.'de ilk olarak hidrofilik ve ikincisinde hidrofobik cam yüzey gösterilmiştir [20].



Şekil 2.6. Hidrofobik film kaplı cam yüzeyle, kaplı olmayan cam yüzeyin ıslanma durumu [20].

2.5.1. Süperhidrofobik yüzeyler

150° 'den yüksek temas açısına sahip yüzeylere süperhidrofobik yüzeyler denir. Bu yüzeyler yapışmama, kirletmeme ve kendi kendini temizleme gibi üstün özelliklere sahiptirler. Bu yüzeylere gemiler için biyokirilliliğe karşı kaplamalar, otomobiller için

kendi kendini temizleyen camlar, metal saflaştırma, leke tutmayan kumaşlar, kirlenmez cephe kaplamaları gibi biyolojik ve endüstriyel birçok uygulamalar örnek verilebilir.

Doğada nilüfer çiçeği, kelebek kanadı, su örümceğinin bacakları gibi birçok tür 150° den büyük su temas açısı veren bir yüzeye sahiptir. Bu yüzeylere ufak bir eğim verildiğinde su damlalarının yuvarlandığı ve yüzeydeki kirliliklerin uzaklaştığı görülebilir [20].

2.5.2. Süperhidrofilik yüzeyler

Suyu çok seven yüzeyler süperhidrofilik yüzey olarak sınıflandırılır. Bu tip yüzeyler yapılarındaki polar gruplar sayesinde su moleküllerini çekerler. Hidrofilik membranlar su moleküllerini çekerken, diğer polar olmayan molekülleri iterek temiz bir yüzey sağlarlar. Hidrofilik yüzeylerin diğer kullanım alanlarına, kontak lens temizleyicileri, ıslak mendil ve çocuk bezleri örnek olarak gösterilebilir. Literatürdeki bir çalışmaya göre cam yüzeylerinin negatif yüklü ve boyutları yaklaşık 10 nm olan silika (SiO_2) nanoparçacıkları ve uygun bir polikasyonla 14 tabaka kaplandıktan sonra kararlı ve süperhidrofilik bir yüzey elde edildiği, Rubner ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [20].

2.6. Yüzey Serbest Enerjisinin Temas Açısı Değerinden Hesaplanması

Yüzey serbest enerjisinin herhangi bir katı yüzey için hesaplanması malzeme yüzeyi için ıslanma ve fazlar arasındaki adhezyon hakkında bir bilgiye sahip olunması demektir. Yüzey işlemlerinin olduğu herhangi bir kimyasal ya da fiziksel bir işlemde yüzey serbest enerjisinin hesaplanması optimizasyon çalışmaları için gereklidir [21].

2.6.1. Katılarda yüzey serbest enerjisi ve hesaplama yöntemleri

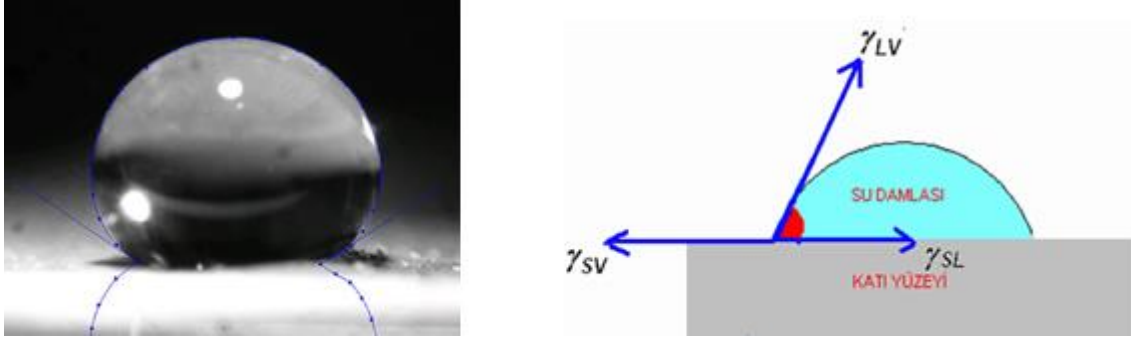
Herhangi bir katı yüzeyin miktarını arttırmak veya herhangi bir katı maddein iç kısımlarında bulunan moleküllerin yüzeye taşınıp yeni yüzey oluşturması için harcanan enerjiye yüzey serbest enerjisi denir [21].

Katı örnekler için yüzey serbest enerjisi (σ) değerleri Tablo 2.4.'de verilmiştir. Genel olarak metaller, inorganik maddeler, oksitler, silikalar, elmas ve nitritler yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Bu maddelerin 200-500 mN/m arasında yüzey serbest enerjileri vardır. Organik malzemeler ve polimerler ise düşük yüzey enerjisine sahiptir ve genellikle 100 mN/m'den düşük enerjileri vardır [21].

Tablo 2.3. Farklı katı yüzeylerin yüzey serbest enerji değerleri [21].

Malzeme	Yüzey Serbest Enerjisi σ (mN/m)
NaCl	115 (1050 K'de)
Ag	905 (1200 K'de)
C (Elmas)	11400 (298 K'de)
PP	29,7 (293 K'de)
PTFE	18-21 (293 K'de)

Katı yüzeylerde, yüzey serbest enerjisinin ölçümünde ara yüzeyde ölçülen temas açısı değeri kullanılarak ve Young eşitliği temel alınarak çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Temas açısının ölçümündeki kolaylık ve ölçümlerin yüksek hassasiyet ile yapılması, temas açısı ölçümüne dayanan bu metotları önemli kılmaktadır. Şekil 2.7.'da şematik olarak katı sıvı ara yüzeyinde oluşan temas açısı θ ile gösterilmiştir [21]. Şekil 2.7.'daki durum matematiksel olarak denklem (2.1) de verilen Young eşitliği ile gösterilir.



Şekil 2.7. Katı sıvı ara yüzeyinde temas açısının oluşumu [20].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

Bu denklemde; γ_{SV} : katı faz yüzey serbest enerjisi, γ_{SL} : katı-sıvı ara yüzey gerilimi, γ_{LV} : sıvı faz yüzey serbest enerjisi ve θ : temas açısıdır.

Young eşitliğine göre sıvının yüzey gerilimi ve temas açısı bilinse bile denklemde katının yüzey serbest enerjisi ve ara yüzey gerilimi değerleri bilinmeyen olarak kalır. Bunun için yüzey serbest enerjisinin ara yüzey gerilimi ile olan ilişkisini inceleyerek çeşitli modeller geliştirilmiştir. Fakat katı yüzeylerde ölçülen yüzey serbest enerjisi değeri kullanılan metot ve test sıvılarına göre farklılık gösterecektir. Bu nedenden dolayı farklı örnek katı yüzeylerin karşılaştırılması aynı metotlar kullanılarak yapılmalıdır [21].

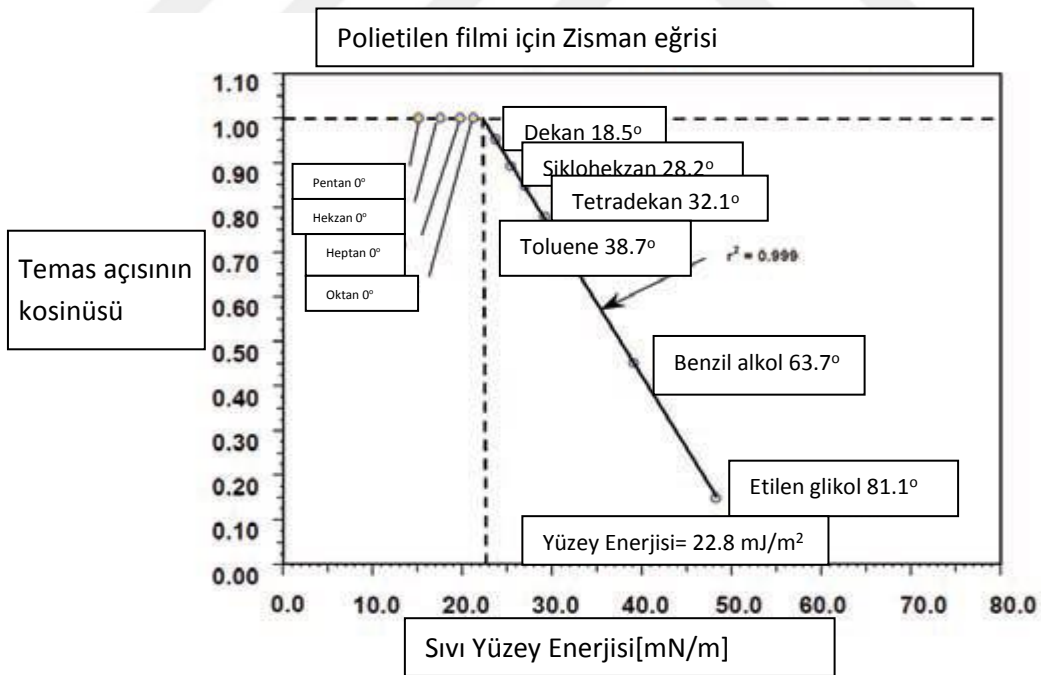
Geliştirilen çoğu modelin temeli (2.2)'de genel formu gösterilen denklem kullanılarak elde edilir [21].

$$\gamma_{SL} = \sigma_s + \sigma_L - (\text{fazlar arasındaki etkileşim}) \quad (2.2)$$

Geliştiren modellerden yaygın olarak kullanılan, Zisman, Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe (OWRK), Wu, Geliştirilmiş Fowkes, Oss ve Good asit-baz modeli ve hal denklemidir [6,7].

2.6.1.1. Zisman metodu

Bu metotta temas açısının kosinüsü sıvının yüzey serbest enerjisine karşı çizilir. $\cos(\theta)$ değerinin 1 yani temas açısının 0 olduğu yerdeki değer için yüzey serbest enerjisi ekstrapole edilir. Sıvılar için Zisman çizimi Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. Kosinüs değerinin 1 olduğu yerdeki yüzey gerilimi kritik yüzey gerilimi olarak adlandırılır ve Zisman'a göre kritik yüzey gerilimi ile yüzey serbest enerjisi aynı değerdir. Fakat bu değer sadece polar olmayan yüzeyler için aynıdır. Ayrıca kullanılan test sıvısının yüzey gerilimi ve ekstrapole edilen kritik değer arasındaki değer arttıkça bu metodun hatası artar. Korona işleminin uygulandığı ambalaj sektöründe kullanılan sabit yüzey gerilimine sahip test mürekkepleri ya da kalemleri kritik yüzey gerilimi mantığına göre uygulanır. Buna rağmen test mürekkeplerinin polar ve dispers kısımlarının bilinmemesi ve yüzeyi bu şekilde ayırmaması bakımından ileride açıklanacak olan metotlara göre test mürekkepleri ile ölçüm dezavantajlıdır [21].



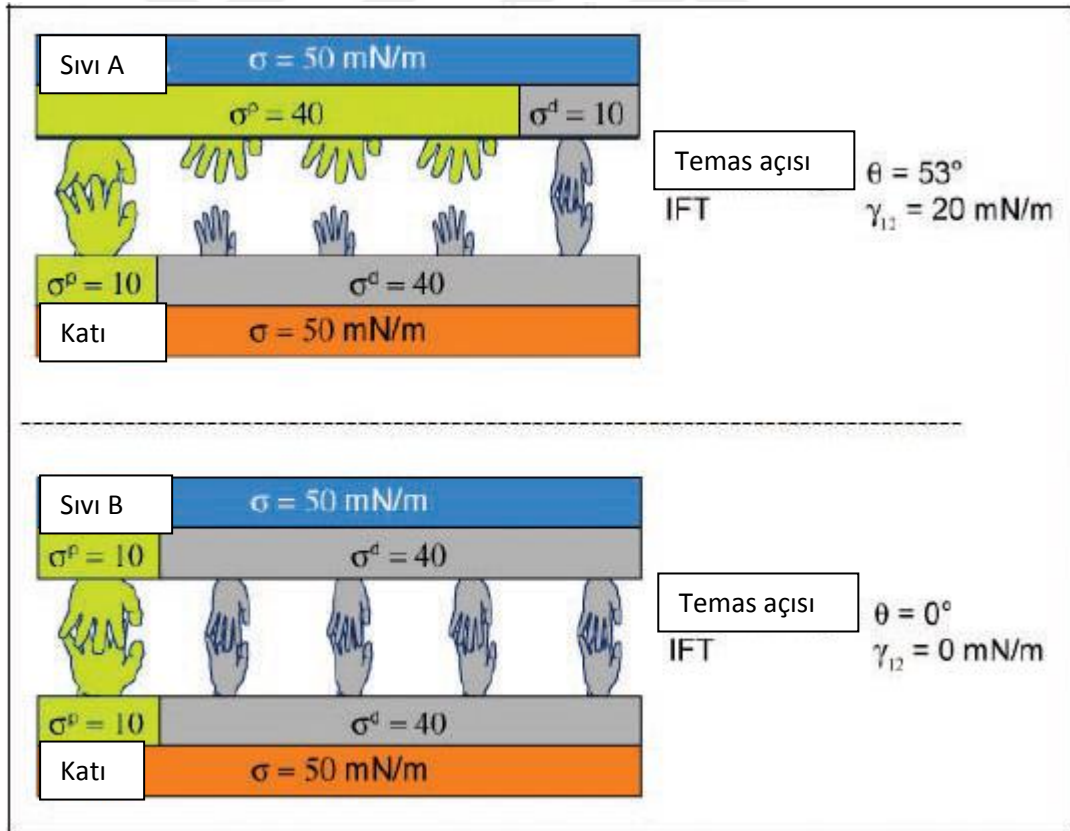
Şekil 2.8. Düşük yoğunluklu polietilen film için çizilen Zisman grafiği [21].

2.6.1.2. Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe (OWRK) metodu

Bu metotta yüzey serbest enerjisinin dispers ve polar kısımlarının olduğu kabul edilerek, sıvı ve katı yüzey için dispers ve polar kısımları gösteren terimler eklenmiştir. Bu durum denklem (2.3)'teki matematiksel eşitlik ile ifade edilir [21].

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} \cdot \sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad (2.3)$$

Yüzey gerilimlerinin polar ve dispers kısımları bilinen test sıvıları kullanılarak ve temas açısı ölçümü de yapılarak katıların yüzey serbest enerjisi bulunabilir. Bu iki komponentli modelde polar-polar ya da dispers kısımlardaki etkileşim arttıkça ara yüzey gerilimi düşer ve daha zayıf ıslatma değerlerine ulaşılır böylece daha büyük temas açısına neden olur. Şekil 2.9.'da bu durum gösterilmiştir [21].



Şekil 2.9. Polar-polar, dispers-dispers etkileşimi [21].

Polar-polar ve dispers etkileşiminin artması daha düşük temas açısı değerlerine neden olmuştur. OWRK metodunda yüzey serbest enerjisi bileşenlerine ayrılarak ölçüldüğü için yüzey serbest enerjisi ölçümlerinde sıklıkla kullanılır ve iyi sonuçlar elde edilir [21].

2.6.1.3. Geliştirilmiş Fowkes metodu

OWRK denklemindeki polar kısmı oluşturan terim hidrojen köprüsü bağları ve dipol-dipol etkileşimi terimlerine ayrılarak geliştirilmiş Fowkes metodu elde edilir. Bu metodun uygulanması için en az 3 farklı test sıvısı gereklidir ve malzeme testlerinde genellikle kullanılmaz. Buna rağmen hidrojen bağlarının nasıl bir etki yaptığını ve iki faz arasındaki adezyonu görmek için önemlidir. Katı yüzeylerin su tarafından ıslatılması büyük ölçüde hidrojen köprüsü bağları ile ilişkilidir [21].

2.6.1.4. Wu metodu

Yüzey gerilimi değerinin polar ve dispers kısmının harmonik ortalamasının alınması ile oluşturulan denklem kullanılır. 30-40 mJ/m² gibi düşük yüzey serbest enerjisi değerlerinde en iyi sonuçlar elde edilmektedir [21].

2.6.1.5. Oss ve Good asit-baz modeli

Bu modelde OWRK metodu baz alınır fakat polar kısım elektron yakalayıcı ve elektron verici olarak ikiye ayrılır. Örneğin Lewis baz kısımları sadece asit kısımla etkileşime girer, bazik kısımla etkileşime girmez. Oss ve Good modeli genellikle inorganik, organometalik ve iyon içeren yüzeylerde iyi sonuç verir. Bu metodun uygulanmasında bazı kısıtlamalar vardır. Ayrıca Wu ve OWRK metotları sıklıkla ve başarıyla uygulanmaktadır [21].

2.6.1.6. Hal denklemi

Hal denklemi yüzey serbest enerjisini açıklamak için termodinamik yaklaşımı kabul eder. Bu terim farklı komponentlere ayrılmaz ve sadece tek test sıvısı yeterlidir. Bu metot non-polar sıvılar ile polaritesi düşük katı yüzeylerde uygulanabilir [21].

2.6.2. Hesaplamalarda kullanılan ekipmanlar test sıvıları ve örnek hazırlama

Yüzey serbest enerjisinde ki metotlar kullanılırken en önemli parametre olarak temas açısı ölçümü yapılır ve bu ölçüm katı yüzeyler için genellikle optik sistemler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu sistemlere 'optik gonyometre cihazları' denir. Örnek bir sistem olarak Attension optik tensiyometre Şekil 2.10.'da gösterilmiştir [21].



Şekil 2.10. Temas açısı ölçüm cihazı.

Sistemin çalışma yöntemi, kamera yardımıyla katı yüzey üstüne bırakılan bir damlacığın şeklinin yazılım yardımıyla algılanması ve matematiksel bir veriye çevrilmesidir [21].

Temas açısı değeri yukarıda belirtilen model denklemlerde kullanılır. Ayrıca yüzey gerilimi bilinen sıvının seçimi de önemlidir. Kullanılacak test sıvısı sayısı arttıkça Zisman, OWRK, Fowkes ve geliştirilmiş Fowkes metodu için doğruluk artar. Diğer

metotlar için ise hesaplamalar için daha çok denklem anlamına gelir. Her iki durumda da fazla sayıda test sıvısının kullanılması ölçüm doğruluğunu artırır [21]. Çoklu bileşenlerin olduğu denklemlerde, seçilecek test sıvılarının yüzey gerilimleri birbirlerine yakın olmamalıdır. Fowkes ve OWRK metodu için kullanılacak sıvılar çok yüksek ve çok düşük polariteye sahip olacak bir ikili olmalıdır. Bunun için saf su ve diiodometan ikilisi sıklıkla kullanılır. Çünkü diiodometanın yüksek yüzey gerilimi ve düşük polaritesi ölçümü kolay temas açıları oluşturur. n-hekzan gibi polaritesi yüksek sıvılar ise uygulanacağı yüzeyde hemen yayılacak ve temas açısı ölçümü zorlaşacaktır [21].

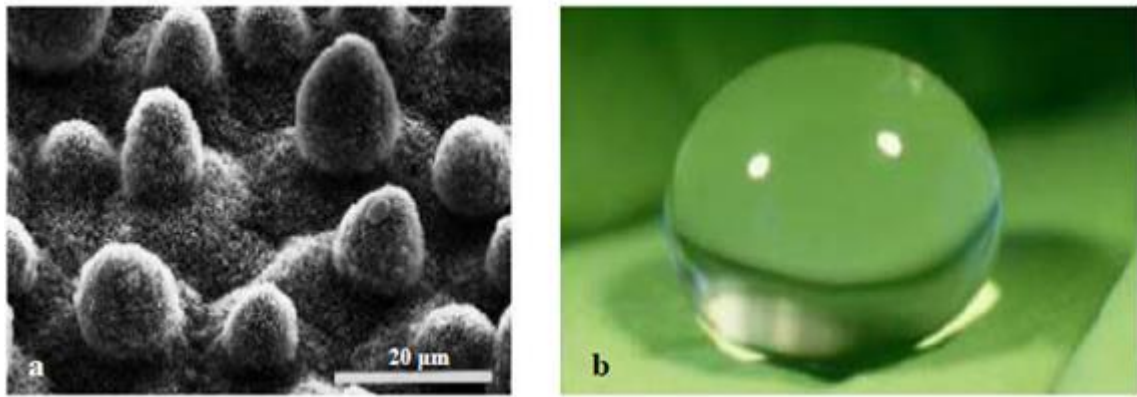
Geliştirilmiş Fowkes ve asit-baz metodunda kullanılabilir sıvı sayısı çok kısıtlıdır. Çünkü gerekli bileşenler çok az sıvı için bilinmektedir. Fakat ilk tercih olarak su her zaman kullanılabilir. Bunun nedeni belirgin hidrojen köprüsü oluşturması ve amfoterik karakteridir [21].

Ayrıca test sıvısı seçiminde karışımlar tercih edilmemelidir. Test sıvısının seçimi yanında, örnek yüzeyinin özellikleri bilinmelidir. Katı yüzeylerin yüzey serbest enerjisi genellikle sıvılardan büyük olduğu için katı yüzeylerde oksitlenme, yüzeyde gaz ya da buhar adsorpsiyonu görülebilir. Bu da yüzey serbest enerjisi ölçümünü etkiler. Bu nedenden ölçümler sırasında aynı sıcaklık ve nem koşullarında tüm örnekler için çalışmak önemlidir. Buhar basınçları düşük olan sıvılar seçilmesi durumunda katı yüzeylerde buhar oluşumu engellenir. Ayrıca katı yüzeyindeki pürüzlülük ve heterojenlik dolayısıyla, farklı noktalarında farklı sonuçlar alınması ve ortalama değerlerin kullanılması daha doğru bir yaklaşım olacaktır [21].

Sonuç olarak, yüzey serbest enerjisi; boya, kaplama sektörlerinde ve yüzey işlemlerinin yapıldığı durumlarda hesaplanması gereken parametrelerden biridir. Yüzeyin temasa gireceği sıvı ile nasıl bir etkileşim göstereceği bu değer bulunması ile tahmin edilebilir [21].

2.7. Nilüfer (Lotus) Etkisi

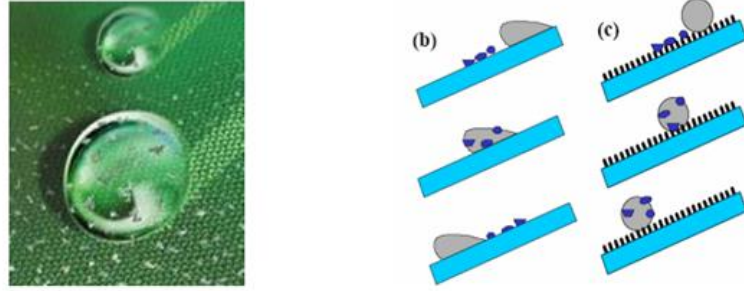
Nilüfer bitkisi yapraklarında kendi kendini temizleme özelliği görülmektedir. Bu durum yüzeyin yüksek derecede suyu itmesi sonucunda gerçekleşir. Bu özellik nilüfer çiçeği bitkisinde etkili bir biçimde görüldüğünden, Barthlott, bu etkiyi Nilüfer (Lotus) Etkisi olarak tanımlamıştır [20]. Nilüfer yaprağının SEM görüntüsü ile nilüfer yaprağındaki su damlasının görüntüsü Şekil 2.11.'de, bir su damlasının nilüfer yaprağını kaplayan tozu temizlemesi Şekil 2.12.'de ve Sakarya Acarlar Longozundaki nilüfer bitkilerinin görüntüleri ise Şekil 2.13.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. a) Lotus yaprağının SEM görüntüsü b) Lotus yaprağındaki su damlasının görüntüsü [20].

Nilüfer etkisinin incelenmesi büyük teknolojik alanların gelişimini sağlamıştır ve bu etki yapay yüzeylerin tasarlanmasına neden olmuştur. Nilüfer etkisi gösteren bir yüzey süperhidrofobiktir ve 150° den daha büyük temas açısı gösterir. Süperhidrofobik özelliğine bağlı olarak, yüzey hafifçe meyillendirildiğinde su yüzeyden kayar ve kirlilikleri yüzey üzerinden temizler. Lotus bitkisinin yapraklarının mumla kaplanmış pürüzlü yüzeyi epidermal hücrelerden oluşur. Mumlu yüzey su itici bir tabaka sağlamakla birlikte Wenzel ve Cassie Baxter modellerine göre yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır. Burada, yüzey üzerindeki su damlası yüzeyle arasındaki etkileşimi en aza indirir. Böylece yüzeyde küresel bir damla oluşur. Sonuç olarak temas alanı ve ara yüzeydeki etkileşim en az olur. Bir su damlası kirlilik üzerinde dönerek hareket ettiğinde, kirlilik hidrofobik özellikte olsa dahi absorpsiyon sayesinde enerji kazanılır. Eğer kirliliği lotus yaprağından uzaklaştırmak için harcanan enerji, su damlasının kirliliği absorbe etmesi ile kazandığı enerjiden daha az ise kirlilik bitki yüzeyinden uzaklaştırılmış olur. Bunun

nedeni, genellikle küçük temas alanıdır [20]. Lahana, kohrtrabi (alabaş) , nasturtium (su teresi) gibi diğer bitkiler de lotus etkisine benzer su itici özellikler gösterebilmektedir [22].



Şekil 2.12. Bir damla nilüfer yaprağını kaplayan tozu alması, b) hidrofilik ve c) hidrofobik yüzeyler üzerinde nilüfer etkisi [20].



Şekil 2.13. Sakarya Acarlar longozundaki nilüfer bitkilerinin görüntüsü.

2.8. Fotokatalitik Etki ve Kendi Kendini Temizleyen Kaplamalar

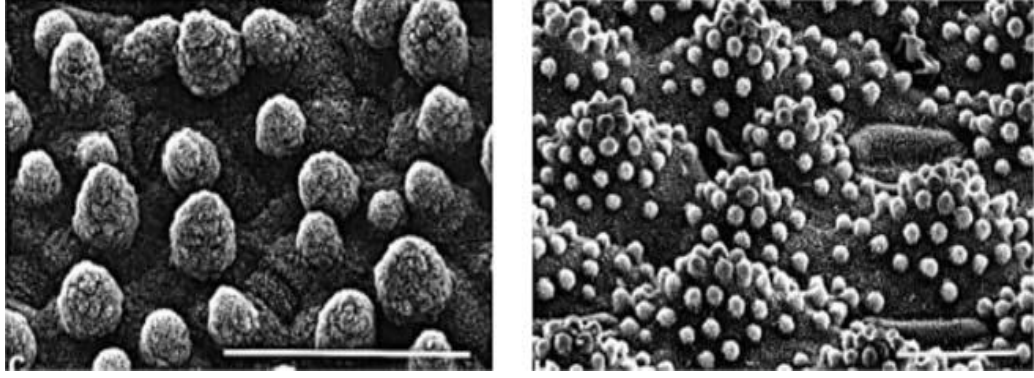
Fotokatalitik etki ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünü sağlayarak çeşitli kirlerin temizlenmesine imkan vermektedir [23]. Honda ve Fusijhima'nın, TiO_2 elektrotunun UV ile uyarıldığında, hidrojen çıkışı tepkimesine yol açtığını keşfetmesinden bu yana fotokataliz, çevre dostu bir kimyasal teknoloji olarak

popülerleşmeye başlamıştır. Bu buluş, homojen veya heterojen fotokatalizörlerin güneş enerjisini kimyasal enerjiye çevirip temiz ve yenilenebilir hidrojen yakıtlarının eldesinde motivasyon sağlamıştır. Nano-kristalin malzemelerin kuantum boyut etkisi, geniş yüzey alanı, kısa ara yüz geçiş mesafesi, görünür ışık etkisi gibi mükemmel karakteristikleri foto katalitik performansı arttırmaktadır. Tane boyutu ise, katalizörün yüzey alanını direkt etkileyen bir diğer önemli parametredir. Düşük tane boyutunda, hem aktif yüzey merkez sayısı hem de foto kataliz olayında yüzey yükü taşıma hızı artmaktadır. Yarı iletken fotokatalizör, suyun foto katalitik ayrışımına yol açıp hidrojen üreterek enerji krizinin çözümünde önemli bir strateji olmakla birlikte, organik kirleticilerin H_2O ve CO_2 'e ayrışmasını gerçekleştirir ve kirlerin bozunumunu sağlar [23].

Kendi kendini temizleyen kaplamalar, bina dış cephe boylarına, pencere camlarına, çimento katkısı ve tekstil olmak üzere çok geniş kapsamlı kullanım alanları bulunmaktadır [24].

Hidrofobik kaplamalarda Lotus etkisi hidrofobik özelliğe sahip boyların performansı su ile yaptığı temas açısının yüksek olması ile doğru orantılıdır. Hidrofobik özelliğe sahip yüzeylerde kirler ve istenmeyen partiküller yüzeyden su ile uzaklaştırılır [24].

Ultrafobik bitki yapraklarının Q_s temas açıları ile ilgili daha fazla bilgi elde etmek için mikroskopla yapılan çalışmalar incelenebilir. Şekil 2.14.'de iki farklı bitki yapraklarının mikroskopik görüntülerinde pürüzlü yüzeye sahip dokular görülmektedir. Cassie ve Baxter tarafından matematiksel olarak doku yüzeyi üzerindeki su damlalarının etkileri tanımlanmıştır [24].

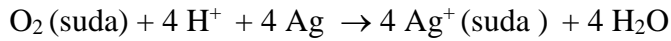


Şekil 2.14. Ultrafobik yaprakların elektron mikrografları: *Nelumbo nucifera*, sol, ölçek çubuğu 50 nm ve *Hygoryza aristata*, sağ, ölçek çubuğu 20 nm [24].

2.9. Tekstillerde Antibakteriyel Özelliklerin Önemi ve Mikroorganizmaların Büyüme Hızı

Bakteriyel enfeksiyon, insan sağlığı açısından potansiyel bir risk teşkil etmektedir. Bu bakteriyel enfeksiyonların dermal, oral ve solunum yolu ile etkilerini azaltmak için Kuaterner amonyum tuzları, fenoller, peroksit ve halojen içeren bileşikler kullanılmıştır. Fakat yukarıdaki kimyasal maddelerin toksisiteleri ve düşük verimleri nedeniyle yiyeceklere, tekstillere, filtrelere uygulanmasında olumsuzluklar yaşanmaktadır. Bu maddelere alternatif olarak gümüş veya gümüş iyonları düşük konsantrasyonlarda insan hücreleri için göreceli toksik olmamaları sebebiyle vücutta 650 hastalığa neden olan organizmalara karşı etkili antibakteriyel maddeler olarak bilinir. Bu nedenle, gümüş nanopartiküller son yıllarda yukarıdaki maddelere alternatif olarak kullanılmaktadır. Gümüş nanopartiküller yapay veya doğal lifler gibi tekstil türlerinin dirençsiz bakteri ve/veya patojenlere karşı antibakteriyel özelliklerini arttırmaktır. Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesini tanımlamak için hücre zarında membran geçirgenliğinin ve hücre içerisinde solunum ve aktivitenin azalmasına yol açan birçok mekanizma önerilmiştir [25].

Aşağıdaki reaksiyona göre elementel gümüş nanopartikülleri su veya çözünmüş oksijenle temas halinde nanopartikül yüzeyinden gümüş iyonları salar. Bu konuda genel yaklaşım antibakteriyel aktivitenin gümüş nanoparçacıklardan salınan gümüş iyonları ile oluşmasıdır [25].



Dastjerdi ve arkadaşlarına göre, gümüş iyonları hücrel enzimlerin -SH gruplarına bağlanır ve hücre zarının geçebilir ve/veya hücre zarını yıkabilir. Mikroorganizma metabolizmasını değiştirebilen ve büyümelerini engelleyen bu nedenler enzimatik aktivitede kritik bir azalmaya neden olur, hücrenin ölümüne yol açar. Gümüş iyonları ayrıca oksijen radikallerinin üretimini katalize edebilir, canlı organizmanın moleküler yapısının oksidasyonu ile sonuçlanır. Gümüş iyonları 10^{-7} g/L konsantrasyonunda bile antibakteriyel aktivite gösterir [25].

Mikroorganizmaların büyüme hızı uygun sıcaklık ve pH koşullarında kısa sürelerde olağanüstü sayılara ulaşabilmektedir. Bakteri popülasyonu; örnek olarak ideal koşullar altında her 20 ila 30 dakikada bir iki katına çıkar (36-40 °C ve pH 5-9). Bu hızla, sadece 7 saatte bir tek bakteri hücresi, 1048576 hücreye yükselebilir [26].

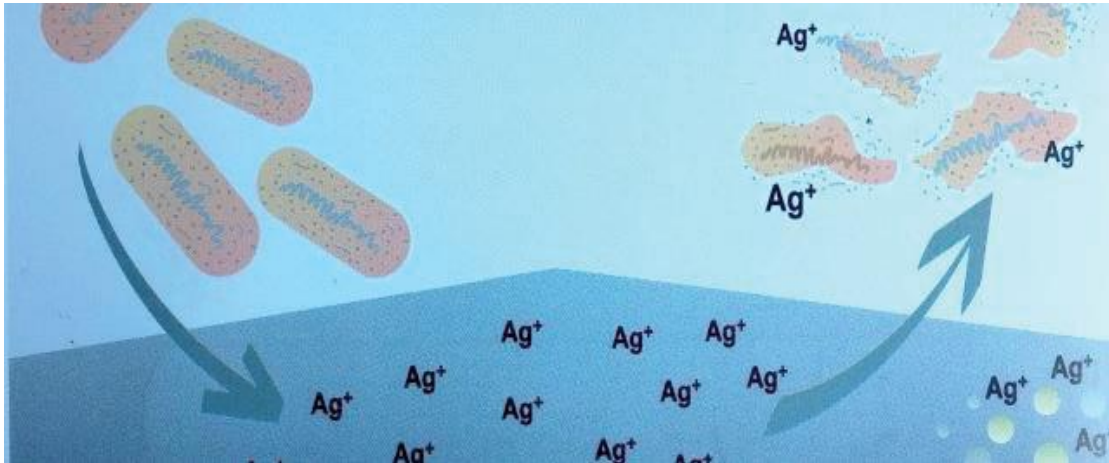
2.10. Bitki Esaslı Antibakteriyel Maddeler ve Bitki Uçucu Yağlarının Antimikrobiyal Özellikleri

Bitkilerdeki uçucu yağlardan bazılarının birçok araştırmacı tarafından antimikrobiyal etki gösterdiği rapor edilmişlerdir. Mısır Sinai Peninsula bölgesinden toplanan *Tanacetum santolinoides* bitkisine ait uçucu yağların hem Gram (+) hem de Gram (-) bakterilere karşı antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Al-Howiriny, *Salvia lanigera* bitkisinin uçucu yağını ekstrakte etmiş ve bu ekstraksiyonun *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus epidermidis*, *Proteus mirabilis*, *Mycobacterium smegmatis*, *Candida albicans* ve *Candida vaginalis* mikroorganizmalarına karşı oldukça iyi inhibisyon etkisi gösterdiğini ancak *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*'nın bu uçucu yağa dirençli olduğunu rapor etmiştir [27].

2.11. Gümüş Nanopartiküller ve Çevreci Kaplama Ürünleri ile Geliştirilen Teknik Tekstiller

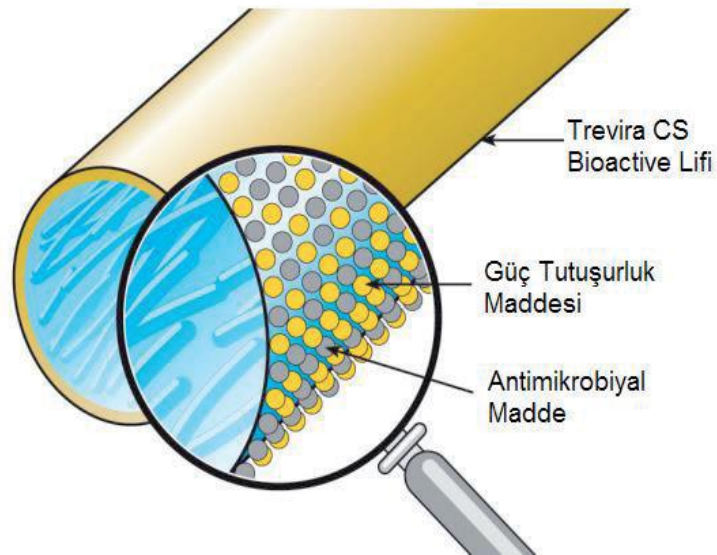
Su, yağ ve kir itici tekstil mamullerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan florokarbon bazlı ürünlerin yanında sadece su iticilik gereken durumlarda florokarbon içermeyen çevre dostu biyobozunur yeni ürünler ön plana çıkmaya başlamıştır. Bunlara örnek olarak Organo Click AB (İsveç) firmasının OC-aquasil Tex serisi ürününün organik polimerlerden ve bitki bazlı katalizörlerden oluşan biyobozunur özellikle çevreci bir ürün olduğu firma tarafından 2015 yılındaki Frankfurt fuarında belirtilmiştir. Aynı fuarda Florokarbon içermeyen su iticilik kimyasalı tanıtan diğer bazı firmalar arasında Tanatex (HydrECO), Rudolf Group (Bionic Finish ECO), Huntsman (Phobotex), Devan (H₂O Repel) bulunmaktadır [28].

Devan Chemicals firması, Şekil 2.15.'de görülen AntBAC isimli antibakteriyel ve antimantar özellikte içeriğinde gümüş iyonları bulunduran filaman ipliklerin üretimini gerçekleştirmiştir [28].



Şekil 2.15. AntBAC antibakteriyel aktivitesi [28].

Trevira GmbH (Almanya) firmasının Trevira CS Bioactive® iplikleri kalıcı güç tutuşurluk özellikleri yanında, yapısında yer alan gümüş iyonları sayesinde aynı zamanda kalıcı antibakteriyel özelliğe de sahiptir (Şekil 2.16.) [28].



Şekil 2.16. Trevira CS bioaktif liflerinin şematik yapısı ve bunlardan üretilen örnek ev tekstilleri [28].

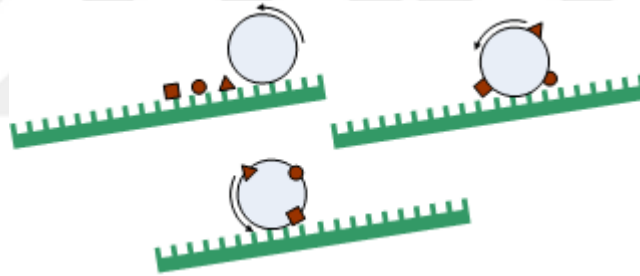
2.12. Kendi Kendini Temizleyen Tekstillerin Üretiminde Kullanılan Maddeler

Kendi kendini temizleyen tekstillerin üretiminde TiO_2 , SiO_2 , ZnO ve $Ag Np$ 'ler, Polidimetilsiloksan (PDMS), Dodesiltrimetoksisilan (DTMS), 1H,1H,2H,2H-Perflorodesilltriklorosilan gibi kimyasallar fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, elektroliz, döndürmeli kaplama, daldırma kaplama, püskürterek kaplama tekniği, akış kaplama, laminer kaplama, merdaneli kaplama yöntemi ve baskı kaplama gibi yöntemlerle kumaşlara kaplanarak süperhidrofobik, antimikrobiyal ve

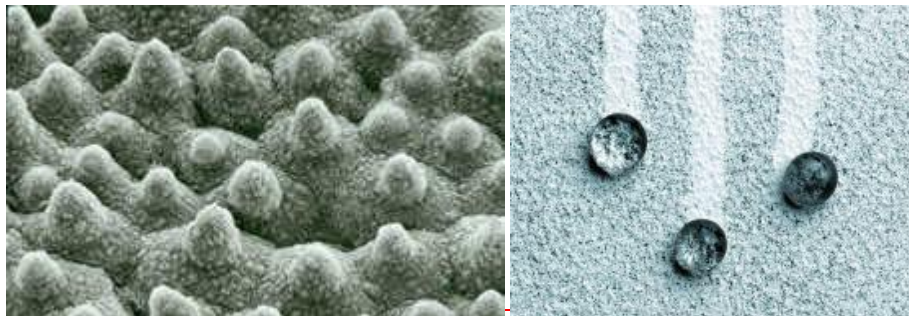
fotokatalitik etkiler oluşturarak kumaşların kendi kendini temizleme özelliği kazandırılır.

2.13. Tekstillerin Kendi Kendini Temizleme Mekanizması

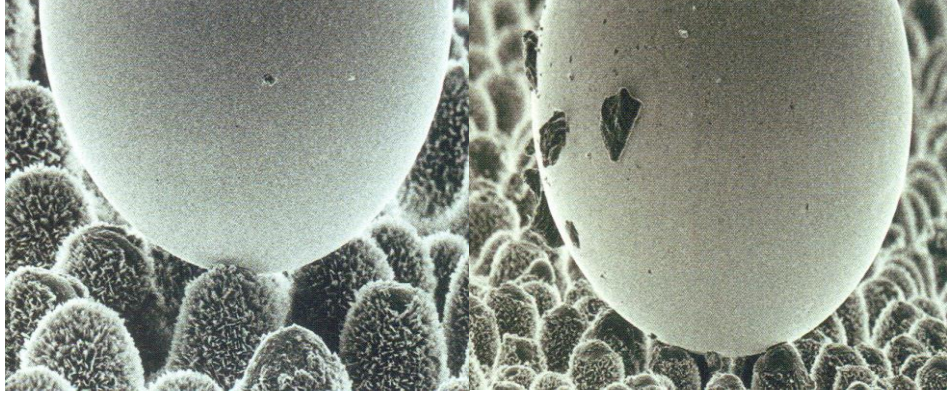
Kendi kendini temizleyebilen tekstil ürünlerinde su damlası pütürlü ve waks yapısı ile kaplı yüzeyden kaymakta ve yüzeydeki kirleride beraberinde sürüklemektedir. Damla, üzerinde kirlilik taşıdığında partikül ve yüzey arasındaki absorpsiyon kuvveti statik sürtünme kuvvetinden büyük ise kir yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Genellikle kiri uzaklaştırmak için gerekli kuvvet, kir ve yüzey arasındaki temas alanının minimum seviyede olması nedeniyle çok düşüktür (Şekil 2.17.) [25]. Lotus yaprağının yüzey yapısı ve buna bağlı olarak kendi kendisini temizleme durumu Şekil 2.18.'de ve Lotus yaprağı üzerinde kirin uzaklaşmasına ait SEM görüntüsü Şekil 2.19.'de gösterilmiştir [25].



Şekil 2.17. Tozların lotus etkisi ile giderilmesi [25].

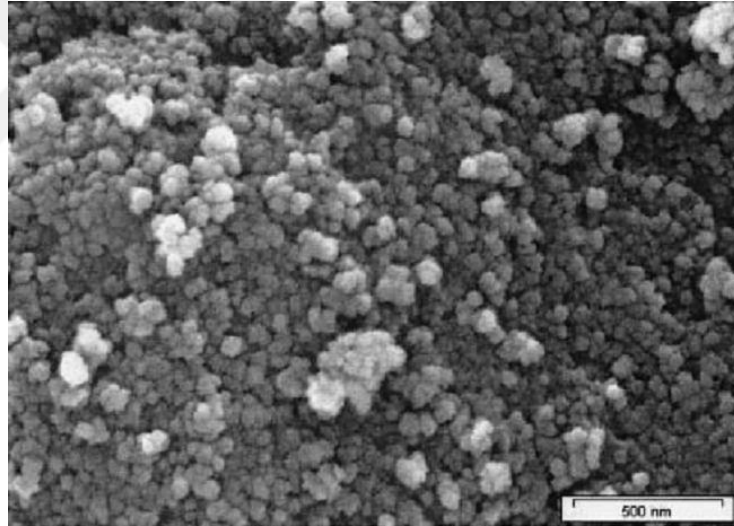


Şekil 2.18. Lotus yaprağının yüzey yapısı ve kendi kendini temizleyebilmesi [25].



Şekil 2.19. Lotus yaprağı üzerinde kirin uzaklaşması (SEM görüntüsü) [25].

Kendi kendini temizleyen yüzeyler oluşturmak için bir diğer yaklaşım da Şekil 2.20.'de görüldüğü gibi, yüzeylerin üzerini nano yapılı hidrofobik partiküllerle kaplamaktır [25].



Şekil 2.20. Kendi kendini temizleyen yüzeyler oluşturmak için kullanılan nano yapılı hidrofob partiküllerin SEM görüntüsü [25].

Lotus etkisi tekstil lifleri uygulamaları yanında yağmur, kar, rüzgar, toz, hava kirliliği, insan ve diğer canlıların etkisi gibi dış ortam şartlarına maruz kalan yapılarda da uygulanmaktadır. Lotus bitkisi taklit edilerek geliştirilen boyalarda ve kaplamalarda bina üzerindeki toz ve kir gibi istenmeyen etkiler yağmur suyu ile uzaklaştırılmaktadır. Bu etki ile yüzey ilk günkü gibi görüntüsünü uzunca yıllar korumakta, yapının ekonomik ömrünü arttırmakta ve bakım maliyetlerini minimum seviyeye indirmektedir [29].

Kendi kendini temizleyen yüzeyler oluşturmada kullanılan bir başka yöntem de fotokatalizdir. Titanyum dioksit (TiO_2) endüstriyel olarak fotokatalitik etkiye sahip en uygun şartlara (stabilite, fiyat ve verim) sahip maddelerden biridir. İç ve dış cephelerde zamanla oluşan ve istenmeyen izler TiO_2 'nin fotokataliz özelliği sayesinde, yağmur ve rüzgar etkisinin yardımıyla kendi kendini temizleme özelliği istenen bina tasarımlarında kullanılmaktadır [29].

Kolay temizlenen yüzeyler banyo ekipmanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaldewei firması banyo ekipmanlarına uyguladıkları özel kaplamalar ile kolay temizlenebilir ve kaymayan yüzeyler elde etmiştir [29].



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Titanyum (IV) izopropoksit (TIP) (%97), hidroksi sonlandırılmış poli (dimetilsiloksan) (ortalama Mn ~ 550), buzlu asetik asit, hidroklorik asit, gümüş nitrat, sodyum borohidrid, tetrahidrofur (THF) Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Kumaşlar Bursa Kestel'de bulunan Telbis Tekstil firmasından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar alındığı gibi ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. Deiyonize su (DW) Labconco Water Pro BT saflaştırma sisteminden elde edildi. Boyar madde olarak Metilen Mavisi ve Rodamin B, Apre sökümünde asetik asit ile birlikte Evonik firmasının ürünü olan Tegowet surfactant kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen örneklerin ve hazırlanan kumaş örneklerinin karakterizasyon işlemlerinde alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) cihazı (20 keV FEI Quanta FEG 450), X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri CuK α radyasyonuna sahip X-ışını difraktometresi (PANalytical-Empyrean), UV-Görünür (UV-Vis) absorpsiyon ölçümleri ve reflektans spektroskopisi (DRS) çalışmaları bir Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi (Shimadzu, Japonya), Termal gravimetrik analiz (TGA), Seiko SII EXSTAR TG/DTA 7200 ve Temas Açısı ölçümleri için (KSV Theta Lite) cihazları kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Kumaşların kaplama işlemine hazırlanması

Kumaş liflerine PDMS, TiO₂ ve Ag NP'lerinin etkili kaplanması için kumaş üzerinde herhangi bir silikon ve yumuşatma gibi kimyasal apre bulunmaması gereklidir. Kumaşların tekstil fabrikalarında üretiminden sonra silikon veya yumuşatıcı kullanılacağı ihtimali gözönünde tutularak kumaşlara hidrofilitite kontrolü yapıldı. Hidrofilitenin çok iyi olmadığı ve kumaş yüzeyi üzerinde uygulanmış bir aprenin olduğu tespit edilen kumaşlara, bir beher içine alınan 60 °C'de DW suyun içerisine 3 g/L CH₃COOH ve 2 g/L Evonik firmasının ürünü olan Tegowet surfactant ilave edilerek hazırlanan pH'ı 3,5 larda olan karışımda 20 dakika muamele edilerek apre sökümü yapıldı. Kumaşlar daha sonra etüvde kurutuldu.

3.3.2. Kaplama çözeltilerinin hazırlanması

TiO₂ NP çözeltisi hazırlamak için ilk önce 265.8 mL DW ve 15 mL buzlu asetik asit bir beherde karıştırıldı. Daha sonra, 4,2 mL % 37 HCl ilave edildi. Karışım 60 °C'ye ısıtıldı ve daha sonra ısıtılan karışıma damla damla 15 mL TIP eklendi. Karışım, karıştırılarak 2 saat boyunca 60 °C'de bırakıldı ve böylece %5'lik TiO₂ NP çözeltisi kullanıma hazır hale gelmiştir. 1M AgNO₃ çözeltisinin hazırlanması amacıyla 4,25 gr AgNO₃ tartılarak 25 mL destile su içerisinde çözüldü. 0,017 M NaBH₄ çözeltisinin hazırlanmasında 0,033 gr NaBH₄ tartılarak 50 mL destile su içerisinde çözülmüştür.

3.3.2. TiO₂-PDMS-Ag NP'lerin kaplama malzemesi hazırlama ve kumaş kaplama

Bir erlen içerisinde 60 mL % 5 TiO₂ çözeltisi ve 9,7 mL PDMS karıştırıldı. Daha sonra karışıma 8 mL 1 M AgNO₃ çözeltisi ilave edildi. Ag⁺ iyonlarını Ag nanopartiküllerine indirgemek için, bu karışıma 10 mL 0,017 M NaBH₄ eklenmiştir. 30 mL THF eklendikten sonra, kumaşlar bu karışıma 10 dakika daldırıldı ve daha sonra 4 saat 70 °C'de kurutuldu.

3.3.3. Kaplanmış kumaş ile metilen mavisinin fotokatalitik bozulması

100 mL metilen mavisini (MB) sulu çözeltisi ve 1 cm çapında TiO₂-PDMS-Ag NP'lerle kaplanmış bir kumaş parçası karışımı, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşmak için karanlıkta 400 mL'lik bir beher içinde 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Görünür bir aydınlatma kaynağı olarak 400 W'lık bir halojen lamba (Pelsan, dalga boyu aralığı: 400-700 nm) kullanılmıştır. Deneylerde, 100 mL'lik boya çözeltisi ve kumaş parçası içeren beher, manyetik bir karıştırıcıya ağzı kapatılarak yerleştirildi ve aydınlanma için lambadan 10 cm uzağa yerleştirilmiştir. Reaksiyon başlatıldı ve daha sonra belirli zaman aralıklarında 5 mL'lik kısımlar çekildi ve MB konsantrasyonu bir UV-Vis spektrofotometre ile belirlenmiştir.

3.3.4. Kumaş örneklerinde antibakteriyel çalışma

Tüm kumaş numunelerinin antibakteriyel aktiviteleri, Gram negatif bakteri *Escherichia coli* (E. coli) ve Gram pozitif bakteri *Staphylococcus aureus* (S. aureus)'a karşı incelenmiştir. E. coli ve S. aureus, bir inkübatörde bir gece boyunca 37 °C'de aerobik olarak büyütülmüştür. Bakteriyel deneyden önce, E. coli ve S. aureus bakterilerinden oda sıcaklığında fizyolojik salin çözeltisi içinde taze bir bakteri süspansiyonu (1 mL) hazırlanmış ve vorteks ile dispers edilmiştir. E. coli için Chromocult Coliform Agar plakasında ve S. aureus için Baird Parker Agar plakasında steril Petri kaplarına 0,1 mL bakteri süspansiyonu uygulanmıştır. Numuneler belirtilen agar plakaya yerleştirilmiş, ardından 37 °C'de 24 saat inkübe edilmiştir. Agar plakalarının fotoğrafları çekilmiştir.

3.3.5. Kaplanmış kumaş örneklerinde temas açısının ölçülmesi

Kaplanmamış ve kaplanmış yüzeylerin yüzey ıslanabilirliği, bir temas açısı cihazında (KSV Theta Lite) oda sıcaklığında su damlası yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanan kumaşlara hacmi 5 µL olan destile su damlacıkları damlatılmıştır.

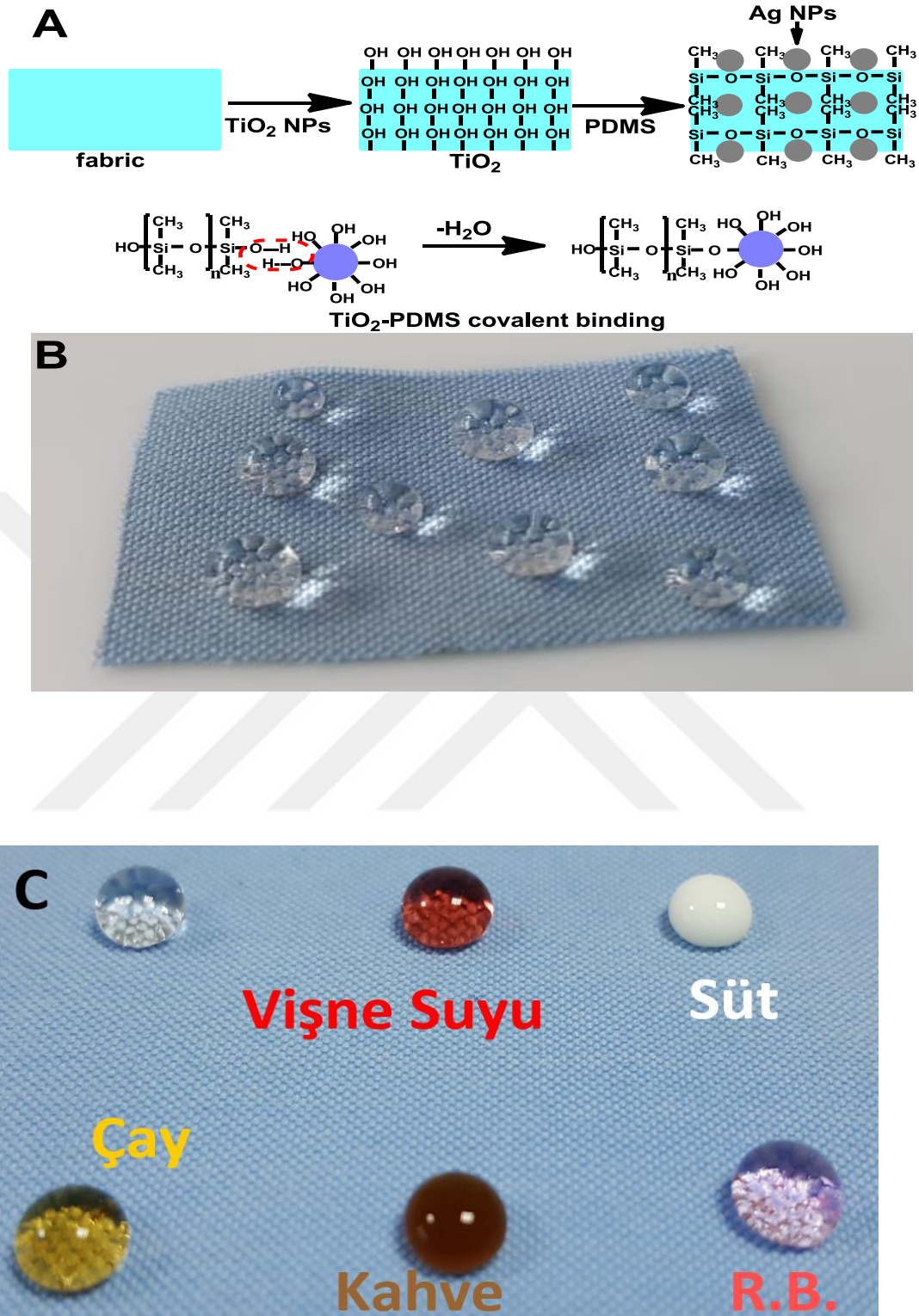
Düşmeden 10 saniye sonra, su temas açısı değerleri video görüntüleme sistemi tarafından kaydedilmiştir. Kaplanan kumaşların farklı yerlerinde ortalama 6 ölçüm gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. TiO₂-PDMS-Ag Nanopartikül Kaplama Malzemesinin Üretilmesi ve Kumaşların Kaplanması

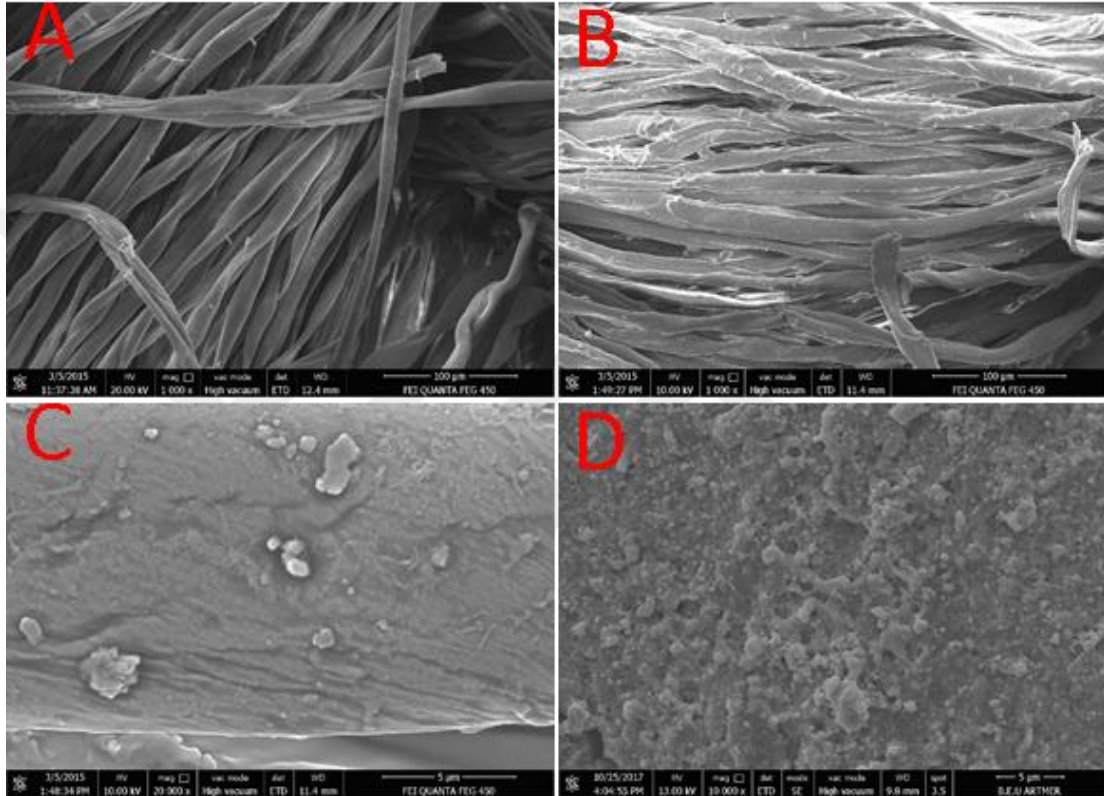
Bu tez çalışmasında görünür ışık altında rutil TiO₂'nin iyi fotokatalitik davranışı, PDMS dallarının hidrofobik özelliği ve Ag NP'lerin antimikrobiyal etkisi kullanılarak yeni bir süperhidrofobik kaplama malzemesi sentezlenmiştir. Kaplama malzemesi üretimi Şekil 4.1.A'da verilmiştir. TiO₂ NP'leri sol-gel yöntemiyle sentezlenmiştir. PDMS molekülleri su ile hidrolize edilmiş ve silanol içeren türler oluşturulmuştur. Silanollerin OH grupları birbirine ve TiO₂ yüzeyindeki OH gruplarına hidrojen bağları ile bağlanmıştır. Alkil zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimler iyi organize edilmiş ve yoğun filmlere yol açar. Bundan sonra, mono tabakalar, hidroksil gruplarının, mono tabaka içinde ve TiO₂ yüzeyi ile Si-O-Si bağlantıları oluşturmak için yoğunlaşma reaksiyonu ile kovalent olarak bağlanır [30]. Son olarak, Ag NP'ler, Ag⁺'nin NaBH₄ ile indirgenmesiyle materyal üzerinde biriktirilmiştir. Süperhidrofobik yüzeylerin, katı yüzeylerin kimyasal bileşimlerini ve geometrik yapılarını kontrol ederek elde edilebileceği akılda tutulmalıdır. TiO₂-PDMS-Ag NP'leri biriktirilmiş kumaşın süperhidrofobik yüzey özelliklerini gösteren su damlacıkları Şekil 4.1.B'de ile verilmiştir. Aynı zamanda, kaplanmış kumaşın kiraz suyu, süt, çay, kahve, rodamin B çözeltisi gibi diğer sıvılara karşı süperhidrofobik yüzey özellikleri de Şekil 4.1.C'de göstermiştir.



Şekil 4.1. A) TiO₂-poli (dimetilsiloksan)-Ag NP'lerin kaplanmış süperhidrofobik kumaş üretimi,

B) Süperhidrofobik kumaşın fotoğrafı, C) Su, vişne suyu, süt, çay, kahve ve Rodamin B damlatılmış hidrofobik kumaş fotoğrafı

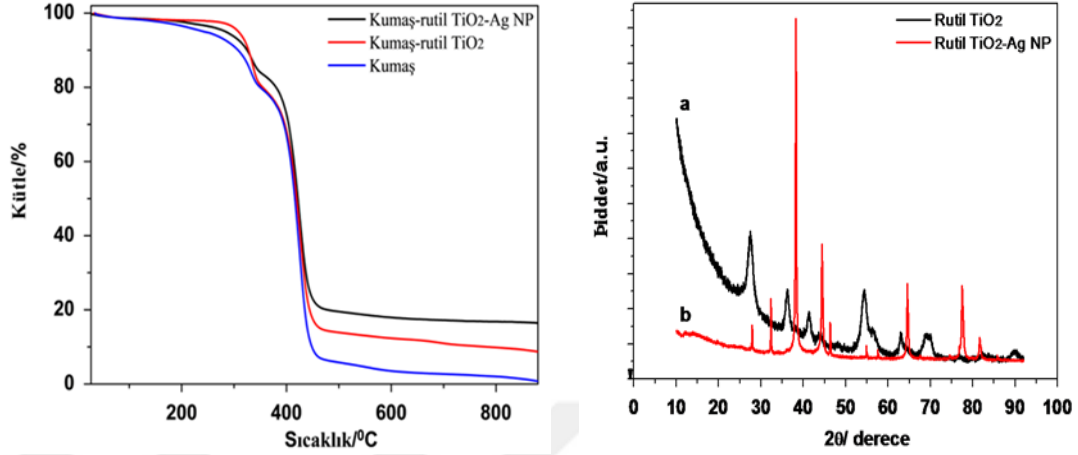
Şekil 4.2.A'da, kumaşın FESEM görüntüsü, elektrokimyasal olarak iletken Ag NP'lerin varlığından kaynaklanan TiO_2 -PDMS-Ag NP'lerin (Şekil 4.2.B) kaplanması üzerine parlak bir yüzey göstermiştir. Ayrıca, Ag NP'lerin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.2.D'de, TiO_2 -PDMS-Ag NP'lerin yüzeyi, metal nanopartiküllerinden ötürü TiO_2 -PDMS'dekine (Şekil 4.2.C) kıyasla daha genişletilmiş bir yüzey sergilemiştir [31].



Şekil 4.2. A) Kumaşın, B) TiO_2 -PDMS-Ag NP'ler ile kaplanmış kumaşın, C) kumaşta TiO_2 -PDMS ile kaplanmış kumaşın büyütülmüş ve D) TiO_2 -PDMS-Ag NP'ler ile kaplanmış kumaşın büyütülmüş FESEM görüntüleri

PDMS kaplamasını ve Ag NP'lerin birikmesini doğrulamak için TGA ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.3.A.'da, absorplanan suyun buharlaşması nedeniyle kumaşın kütle kayıplarının yaklaşık $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %2 olduğu bulunmuştur. Şekil 4.3 A.'da, yaklaşık $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kumaş üzerindeki TiO_2 -PDMS'nin kütle kaybı, Si-O omurgasındaki metil gruplarının kaybindan dolayıdır ve ilk kütlelerin % 9'u $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalmıştır. Kalan kütle, ölçüm sıcaklığı aralığında ayrılmayan TiO_2 içeriğine karşılık gelir. TiO_2 -PDMS-Ag NP'lerin kaplı kumaşta son sıcaklıktaki kalan kütle, başlangıç kütlelerinin

% 15'i olduğu bulunmuştur. Artan kütle oranı, malzeme kaplı kumaşın % 6'sına tekabül eden Ag NP'lerin varlığından dolayıdır.



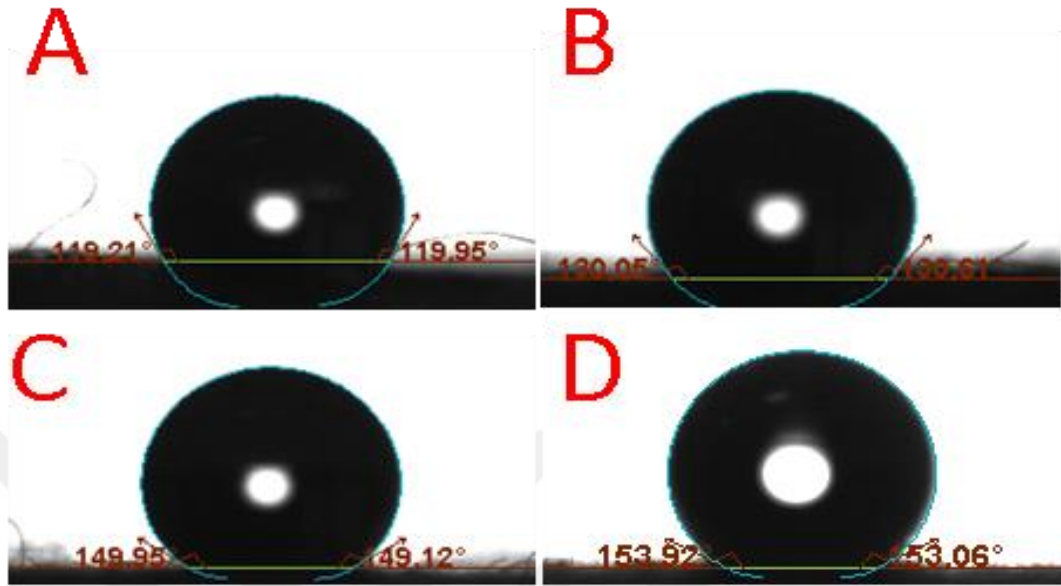
Şekil 4.3. A) Kumaş, TiO₂-PDMS ve TiO₂-PDMS-Ag NP'ler ile kaplanmış kumaşların TGA eğrileri.

B) TiO₂-PDMS ve TiO₂-PDMS-Ag NP'ler ile kaplanmış kumaşların XRD desenleri

Şekil 4.3.B.(a)'da tüm XRD pikleri, TiO₂'nin saf rutil fazına endekslenebilir. Rutil TiO₂ anataz fazına (3.2 eV) kıyasla daha küçük bir bant aralığına (3.0 eV) sahiptir [32]. Bu nedenle, elde edilen kaplama malzemesi görünür ışığa duyarlı bir davranış sergiler ve bu bulgu, görünür ışık altında fotokatalitik uygulamalar için faydalı malzemeyi oluşturur. Ag NP'lerin birikmesi üzerine, 38.23 °, 44.39 °, 64.58 ° ve 77.57 °'de ek difraksiyon pikleri, (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) Ag NP'lerin miller indislerine ait olup, Bragg yüzey merkezi kübik yapısı yansımalarına endekslenebilir (ICDD: 04-0784) (Şekil 4.3. B. (b)).

Katı bir yüzeyin ıslanabilirliği tipik olarak WCA yöntemiyle ölçülür. Şekil 4.4.A, kumaşın WCA'sının oldukça düşük (~119°) olması kumaş yüzeyinin hidrofilik yapısını gösterir. Yalnızca TiO₂ kaplaması üzerine temas açısı, TiO₂'nin kumaşa kıyasla daha az hidrofilikliği nedeniyle bir dereceye kadar (~130°) artmıştır (Şekil 4.4.B). Şekil 4.4.C'de PDMS apolar zincirlerinin hidrofobik yapısından dolayı, WCA değeri ~ 149° olmuş ve daha da gelişmiş bir süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir [33]. Son olarak, en fazla hidrofobiklik içeren yüzey Ag NP'lerinin eklenmesiyle gözlenmiştir (WCA~153°) (Şekil 4.4.D). Metal nanopartiküller, yüzey

pürüzlülüğünün artmasına neden olur ve bu olay yüzeyin su iticiliğini büyük ölçüde artırır [9].



Şekil 4.4. A) Kaplanmamış kumaş, B) TiO₂ kaplanmış kumaş, C) TiO₂-PDMS kaplanmış kumaş ve D) TiO₂-PDMS-Ag NP kaplanmış kumaş üzerinde WCA görüntüleri.

4.2. Kompozitlerin Kubelka-Munk Fonksiyonları ve Metilen Mavisinin Fotokatalitik Parçalanması

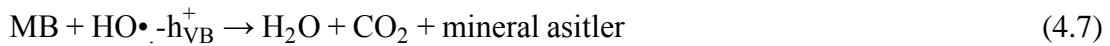
TiO₂ ve TiO₂-PDMS-Ag NP'lerin kaplama malzemelerinin uyarılma dalga boyları, eşitlik (4.1)'de verilen Tauc formülüne göre hesaplanabilir [15]:

$$\alpha = A. (h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (4.1)$$

Burada E_g optik bant boşluğu, α , materyal tarafından absorbe edilen ışığın miktarını tanımlayan absorpsiyon katsayısıdır. A bir sabittir, h ν , elektromanyetik ışınlanmanın enerjisidir ve α n, geçiş tipine bağlıdır. Burada n, TiO₂ için 2'ye karşılık gelir (dolaylı geçiş). A'nın Kubelka-Munk fonksiyonu F (R) ile orantılı olduğu varsayılırsa, bant aralığı enerji değerleri doğrusal kısmın ekstrapolasyonu ile [F(R) h ν]^{1/2}'nin h ν 'ye karşı grafiğinden belirlenebilir. Kubelka-Munk grafiğine göre TiO₂'nin bant aralığı değeri 3.18 eV olarak bulunmuştur (Şekil 4.2D (a)). TiO₂-PDMS-Ag NP'lerinin oluşumu üzerine, bant aralığı değeri, görünür ışık

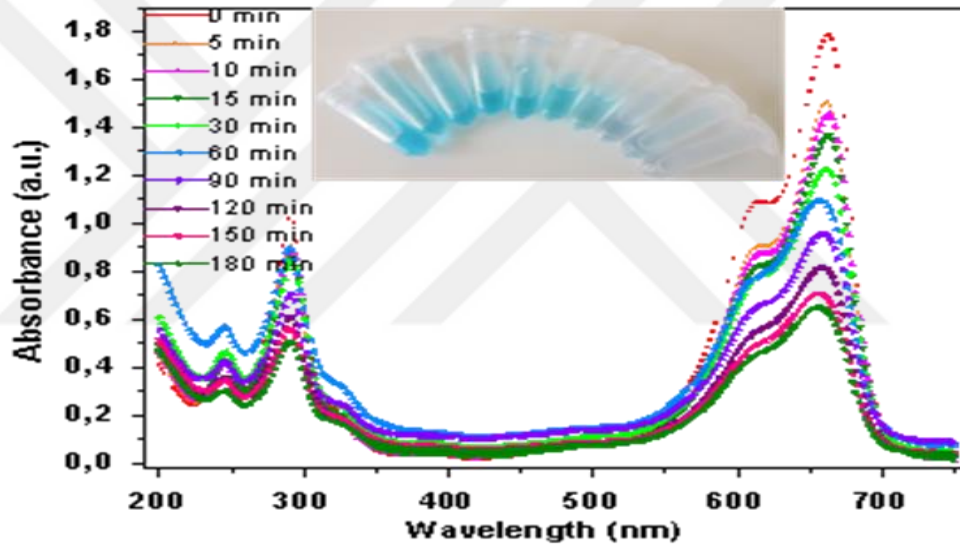
absorpsiyonunu doğrulayan 2.94 eV'ye düşmüştür. Kompozit içeren Ag NP'ler için de benzer sonuçlar bulunmuştur [34]. Ag NP'ler, yüzey plazmon rezonans absorpsiyonu yoluyla görünür ışık absorpsiyonunu artırabilir ve yük taşıyıcı rekombinasyonunun inhibisyonu ile fotokatalitik aktiviteyi iyileştirebilir [35]. Ayrıca, saf TiO₂, yüzeyde hidrofilik hale getiren UV ışınımı üzerine foto-indüklenmiş süperhidrofiliklik gösterir [36,37]. Bu yüzden, deneylerde bütün UV bölgesini kullanmaktan kaçınılmıştır. Fotokataliz, ışınlama kaynağı olarak 400 W halojen bir lamba kullanılarak görünür ışık aydınlatması altında gerçekleştirilmiştir.

Kaplanmış kumaşın fotokatalitik aktivitesi, spektrofotometrik analiz ile görünür ışık altında organik boya MB'nin bozunması belirlenerek araştırıldı. Kendi kendini temizleyen malzeme üretimi için süperhidrofobik yüzeyin fotokatalitik aktivite ile birleştirilmesi büyük önem taşır. Fotokatalizde, •O₂, HO•, HOO gibi TiO₂'nin uyarılması üzerine oluşan reaktif oksijen türleri, aşağıdaki varsayılan denklemlere göre boyaların parçalanmasına neden olabilir:



Fotokatalitik işlem, ışıma yoluyla uyarılma üzerine elektron boşluğu oluşumuna dayanır ve bu, katalizörlerin yüzeyinde adsorbe edilen türlerle reaktif radikal türlerin oluşumuna yol açar. MB çözeltisinin TiO₂-PDMS-Ag NP kaplı kumaşın varlığında

zamana bağı absorbans spektrumu Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. MB'nin 665 nm'deki karakteristik absorpsiyon bandı, tüm numuneler için zaman içinde kademeli olarak azalmıştır. 180 dakika sonra, boya çözeltisinde kaplanmış kumaşların uygun fotokatalitik aktivitesini ortaya çıkaran %61 oranında absorbans düşüşü gözlemlenmiştir. Fotokatalizörün gelişmiş görünür ışık aktivitesi, anataz TiO_2 ile karşılaştırıldığında daha küçük bant aralığına sahip olan rutil TiO_2 ve rekombinasyonu azaltarak Schottky bariyeri oluşturabilen Ag NP içeriğinden kaynaklanmaktadır [35]. Ayrıca, yüksek oranda reaktif oksijen türlerinin oluşumu, ortamdaki bakteriyel hücre hasarına yol açabilir, bu da çözeltilerdeki bakterileri yok etmeye neden olur [38].

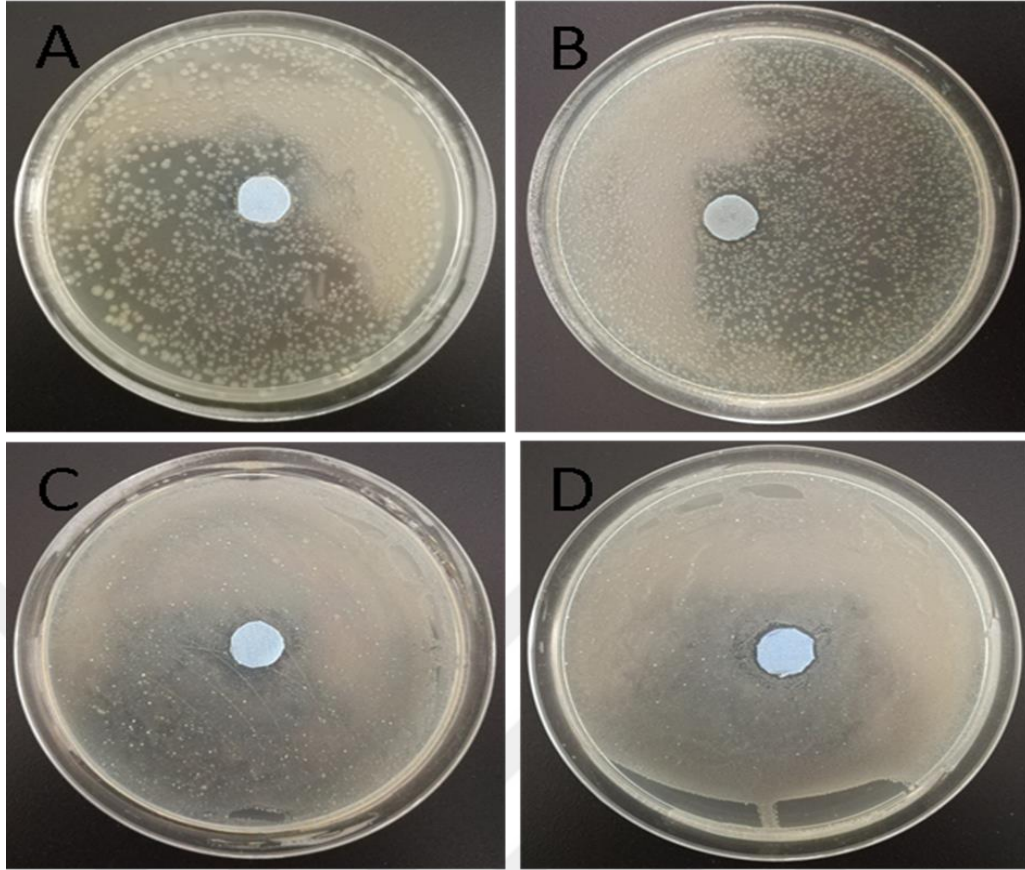


Şekil 4.5. TiO_2 -PDMS-Ag NP kaplı kumaşın mevcudiyetinde görünür ışık ışınması altında MB sulu çözeltisinin absorpsiyon spektrumları (iç metin: artan zamanla boya çözeltisinin fotoğrafı).

4.3. Ag NP'ler ile Kaplanmış Kumaşlarının E. coli ve S. aureus Üzerindeki Antimikrobiyal Etkisi

Kumaşlar, yeterli besin maddesi, nem, oksijen ve uygun sıcaklık altında mikroorganizmaların büyümesine karşı hassastır. Bu nedenle, TiO_2 -PDMS-Ag NP kaplı kumaşın antibakteriyel aktivitesi, inhibisyon bölgesi (halo bölgesi) değerlendirilerek E. coli ve S. aureus'a karşı araştırılmıştır. Bulgulara göre, TiO_2 -

PDMS kaplı kumaşlar antibakteriyel etki göstermedi (Şekil 4.6.A ve C). Literatürde bir TiO₂-PDMS kaplama malzemesi, bu bileşiğin, hidrofobik yüzeyin hücre kovucu davranışından dolayı bakteri üremesini azaltabildiğini belirtmesine rağmen, düşük yüzey enerjisine neden olmuş [39] ve gözle görülür bir antimikrobiyal etki gözlenmemiştir. Bu, süperhidrofobik yüzeylerin biyofilm oluşumunu yasaklayabildiği açıklanabilir; bununla birlikte bakterileri tamamen uzaklaştırılmazlar [40]. Bununla birlikte, TiO₂-PDMS-Ag NP'lerin kaplanmış kumaşlar, kumaşın etrafındaki inhibisyon bölgeleriyle birlikte E. coli ve S. aureus'a karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir (Şekil 4.6. B ve D). Literatüre göre, kompozitler içeren Ag NP'ler, Ag⁺ iyonlarının NP'lerden salınması ve bakteriyel hücre ölümüne yol açarak kolayca hücreye nüfuz etmeleri nedeniyle iyi bir antimikrobiyal aktivite göstermiştir [41]. Elde edilen kompozit, hücre duvarlarındaki peptidoglikanlarının kalınlığına bakılmaksızın her iki bakteri tipinin büyümesini tamamen bastırılmış ve bu bulgu kaplama malzemesinde yeterli miktarda gümüş içeriğini doğrulamıştır.



Şekil 4.6. A. TiO_2 -PDMS ve B. TiO_2 -PDMS-Ag NP'lerinin *E.coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivitesi;
C. TiO_2 -PDMS ve D. TiO_2 -PDMS-Ag NP'leri, *S. Aureus*'a karşı.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında apre sökümü yapılarak hidrofilye hale getirilen kumaşlar, sol-jel yöntemi ile elde edilen TiO₂ NP'leri, PDMS ve Ag NP'ler ile birlikte THF çözücüsü içerisinde disperse edilmiş çözeltiye 10 dk süreyle daldırılarak kaplanmıştır. Daha sonra 4 saat 70 °C'de kurutularak optik olarak saydam ve süperhidrofobik bir kaplama hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir.

Kaplanmış kumaş, 153°'lik bir temas açısına sahip olup, literatürde 150° üzerinde temas açısında sahip yüzeyler için tanımlanan süperhidrofobik yüzey oluşumunu doğrulayan kaba bir morfoloji sergilemiştir. Süperhidrofobik kaplama tek basamaklı oldukça kolay bir yöntemle yapılmıştır. Bundan dolayı bu çalışma, hidrofobik yüzeyli tekstil ürünlerinin ekonomik olarak elde edilmesinde büyük bir önem taşımaktadır.

Katkılanan Ag NP'leri kaplama malzemesine çok yönlü özellikler kazandırmış olup, bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Ag NP'ler, yüzey pürüzlülüğünü arttırmak suretiyle yüzey hidrofobikliğini geliştirmiştir.
2. Ag NP'leri rezonans dalga boyunda üstün ışık absorpsiyonu yaparak fotokatalitik etkiyi arttırmıştır.
3. Ayrıca Ag NP'lerinden ayrılan Ag⁺ iyonları antimikrobiyal etki sağlamıştır.

Kumaşın kaplanmasıyla oluşan süperhidrofobik yüzey, Ag NP'lerin varlığı sayesinde antimikrobiyal özellik ve fotokatalitik aktivite ile mükemmel bir kendi kendini temizleme özelliği sergilemiştir.

Kendi kendini temizleyen malzeme üretimi için süperhidrofobik yüzeyin fotokatalitik aktivite ile birleştirilmesi büyük önem taşır. Fotokatalizde, $\cdot\text{O}_2$, $\text{HO}\cdot$ gibi TiO_2 'nin uyarılması üzerine oluşan reaktif oksijen türleri MB boyasının parçalanmasına neden olmuştur. Ayrıca, mikroorganizmaların büyümesinin tamamen engelleyebilecek optimum Ag içeriğine sahip tekstil kaplama yapılmıştır. Böylece, toksik olmayan kumaş kaplama düşük maliyetli bir şekilde elde edilmiştir.

TiO_2 -PDMS-Ag NP'lerinin oluşumu üzerine, bant aralığı değeri, görünür ışık absorpsiyonunu doğrulayan 2.94 eV'ye düşmüştür. Bu durum, görünür ışıkta fotokatalize imkan tanımaktadır. Ag NP'ler, yüzey plazmon rezonans absorpsiyonu yoluyla görünür ışık absorpsiyonunu arttırmış ve yük taşıyıcı rekombinasyonunun inhibisyonu ile fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmalara ek olarak ileriki süreçte kumaşlara 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane % 97 lik (Cas No:78560-44-8) gibi florlu silanlar uygulanarak omnifobik kumaşlar elde edilebilir.

Ayrıca kumaşa Ag NP kaplamasına benzer bir şekilde TiO_2 üzerine Antimon doplanarak kumaşlara antistatik özellik kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] I.P. Parkin, R.G. Palgrave, Self-cleaning coatings, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1689–1695. doi:10.1039/b412803f.
- [2] T. Bharathidasan, T.N. Narayanan, S. Sathyanaryanan, S.S. Sreejakumari, Above 170° water contact angle and oleophobicity of fluorinated graphene oxide based transparent polymeric films, *Carbon N. Y.* 84 (2015) 207–213. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.004.
- [3] X. Deng, A. Nikiforov, D. Vujosevic, V. Vuksanovic, B. Mugoša, U. Cvelbar, N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, Antibacterial activity of nano-silver non-woven fabric prepared by atmospheric pressure plasma deposition, *Mater. Lett.* 149 (2015) 95–99. doi:10.1016/j.matlet.2015.02.112.
- [4] C. Du, J. Wang, Z. Chen, D. Chen, Durable superhydrophobic and superoleophilic filter paper for oil-water separation prepared by a colloidal deposition method, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 304–310. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.207.
- [5] H. Zhang, X. Zeng, Y. Gao, F. Shi, P. Zhang, J.F. Chen, A facile method to prepare superhydrophobic coatings by calcium carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3089–3094. doi:10.1021/ie102149y.
- [6] F.F. Chen, Z.Y. Yang, Y.J. Zhu, Z.C. Xiong, L.Y. Dong, B.Q. Lu, J. Wu, R.L. Yang, Low-Cost and Scaled-Up Production of Fluorine-Free, Substrate-Independent, Large-Area Superhydrophobic Coatings Based on Hydroxyapatite Nanowire Bundles, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 416–424. doi:10.1002/chem.201703894.
- [7] E. Pakdel, W.A. Daoud, Self-cleaning cotton functionalized with TiO₂/SiO₂: Focus on the role of silica, *J. Colloid Interface Sci.* 401 (2013) 1–7. doi:10.1016/j.jcis.2013.03.016.
- [8] H. Liu, S.W. Gao, J.S. Cai, C.L. He, J.J. Mao, T.X. Zhu, Z. Chen, J.Y. Huang, K. Meng, K.Q. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y.K. Lai, Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–37. doi:10.3390/ma9030124.
- [9] A. Marmur, Hydro- hygro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification, *Soft Matter*. 8 (2012) 6867–6870. doi:10.1039/c2sm25443c.

- [10] S. Zhou, F. Wang, S. Balachandran, G. Li, X. Zhang, R. Wang, P. Liu, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, Facile fabrication of hybrid PA6-decorated TiO₂ fabrics with excellent photocatalytic, anti-bacterial, UV light-shielding, and super hydrophobic properties, *RSC Adv.* 7 (2017) 52375–52381. doi:10.1039/c7ra09613e.
- [11] Z. Wang, X. Chen, Y. Gong, B. Zhang, H. Li, Superhydrophobic nanocoatings prepared by a novel vacuum cold spray process, *Surf. Coatings Technol.* 325 (2017) 52–57. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.06.044.
- [12] S. Pazokifard, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, S. Farrokhpay, Fluoroalkylsilane treatment of TiO₂ nanoparticles in difference pH values: Characterization and mechanism, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 428–436. doi:10.1016/j.appt.2012.02.006.
- [13] J. Ju, X. Yao, X. Hou, Q. Liu, Y.S. Zhang, A. Khademhosseini, A highly stretchable and robust non-fluorinated superhydrophobic surface, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 16273–16280. doi:10.1039/c6ta11133e.
- [14] X. Liu, Y. Xu, K. Ben, Z. Chen, Y. Wang, Z. Guan, Transparent, durable and thermally stable PDMS-derived superhydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 339 (2015) 94–101. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.157.
- [15] B. Çakıroğlu, M. Özacar, A Self-Powered Photoelectrochemical Glucose Biosensor Based on Supercapacitor Co₃O₄-CNT Hybrid on TiO₂, *Biosens. Bioelectron.* 119 (2018) 34–41. doi:10.1016/j.bios.2018.07.049.
- [16] K.H. Leong, B.L. Gan, S. Ibrahim, P. Saravanan, Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds, *Appl. Surf. Sci.* 319 (2014) 128–135. doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.153.
- [17] B. Çakıroğlu, M. Özacar, Tannic Acid Modified Electrochemical Biosensor for Glucose Sensing Based on Direct Electrochemistry, *Electroanalysis.* 29 (2017) 2719–2726. doi:10.1002/elan.201700420.
- [18] İltter, Müjgan, *Tekstil Üretimi ve Yardımcı Kimyasallar TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Mayıs 2015*, İzmir.
- [19] Serindağ Osman, Halefoğlu Yusuf Ziya, *Tekstil Kimyası Ankara, 1997 Adana Nobel Tıp Kitabevi*, Bölüm 1-Sayfa 1-7.
- [20] Özdemir, Gültekin, *Sıvıların Islatma Yetenekleri ve Temas Açısı, İnovatif Kimya Dergisi*, Ocak 9, 2017, Sayı 2– Sayfa 36.
- [21] Tanuğur, Yusuf, *Yüzey Serbest Enerjisinin Temas Açısı Değerinden Hesaplanması, Turchem Dergisi*, <http://www.turkchem.net/yuzey-serbest-enerjisinin-temas-acisi-degerinden-h.html>.
- [22] Özdoğan, Esen Ege Ü. *Tekstil Mühendisliği Bölümü, Demir, Aslı Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü, Seventekin, Nejdet Lotus Etkili Yüzeyler Makalesi*, Ege Ü. *Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi* 1/2006.

- [23] <http://www.seramikturkiye.net/?p=3922&lang=en>. Seramik Dergisi Kendi Kendin Temizleyen Yüzeyler, Nisan 19,2017
- [24] Self-cleaning coatings Ivan P. Parkin and Robert G. Palgrave Received 19th August 2004, Accepted 15th November 2004 First published as an Advance Article on the web 22nd December 2004 DOI: 10.1039/b412803f.
- [25] Leyla Budama, Burcin Acar Cakır, Onder Topel , Numan Hoda A new strategy for producing antibacterial textile surfaces using silver nanoparticles, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Akdeniz University, 07058 Antalya, Turkey).
- [26] W. D. Schindler and P. J. Hauser, Chemical finishing of textiles , Woodhead Publishing Ltd , First published 2004.
- [27] Çelik Ebru, Yuvalı Çelik Gökçen ,Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi Yıl: 2007 Cilt:05 Sayı: 2 Sayfa: 1-6 www.mikrobiyoloji.org/pdf/702070201.pdf Bitki Uçucu Yağlarının Antimikrobiyal Özellikleri.
- [28] Teknik Tekstil 2015 Frankfurt Fuarı Butekom Teknolojik Değerlendirme Raporu, Eylül 2015, ISBN 978-605-9193-13-9.
- [29] Gür Miray Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 15, Sayı 2, 2010 Nanomimarlık Bağlamında Nanomalzemeler.
- [30] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers, Surf. Sci. 573 (2004) 379–390. doi:10.1016/J.SUSC.2004.10.008.
- [31] P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis, Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles, Prog. Org. Coatings. 77 (2014) 331–338. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.10.007.
- [32] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, Nat. Mater. 12 (2013) 798–801. doi:10.1038/nmat3697.
- [33] E. Hsiao, A.L. Barnette, L.C. Bradley, S.H. Kim, Hydrophobic but hygroscopic polymer films-identifying interfacial species and understanding water ingress behavior, ACS Appl. Mater. Interfaces. 3 (2011) 4236–4241. doi:10.1021/am200894h.
- [34] R.G. Nair, J.K. Roy, S.K. Samdarshi, A.K. Mukherjee, Enhanced visible light photocatalytic disinfection of gram negative, pathogenic Escherichia coli bacteria with Ag/TiV oxide nanoparticles, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 86 (2011) 7–13. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.03.011.
- [35] N. Güy, M. Özacar, The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 20100–20112. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.063.

- [36] Z. Liu, Y. Wang, X. Peng, Y. Li, Z. Liu, C. Liu, J. Ya, Y. Huang, Photoinduced superhydrophilicity of TiO₂ thin film with hierarchical Cu doping, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012) 1–5. doi:10.1088/1468-6996/13/2/025001.
- [37] T. Kamegawa, Y. Shimizu, H. Yamashita, Superhydrophobic surfaces with photocatalytic self-cleaning properties by nanocomposite coating of TiO₂ and polytetrafluoroethylene, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3697–3700. doi:10.1002/adma.201201037.
- [38] A. Bokare, A. Sanap, M. Pai, S. Sabharwal, A.A. Athawale, Antibacterial activities of Nd doped and Ag coated TiO₂ nanoparticles under solar light irradiation, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 102 (2013) 273–280. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.08.030.
- [39] S.Z. Yousefi, P.-S. Tabatabaei-Panah, J. Seyfi, Emphasizing the role of surface chemistry on hydrophobicity and cell adhesion behavior of polydimethylsiloxane/TiO₂ nanocomposite films, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 167 (2018) 492–498. doi:10.1016/J.COLSURFB.2018.04.048.
- [40] K. Bartlet, S. Movafaghi, L.P. Dasi, A.K. Kota, K.C. Papat, Antibacterial activity on superhydrophobic titania nanotube arrays, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 166 (2018) 179–186. doi:10.1016/J.COLSURFB.2018.03.019.
- [41] K. Atacan, M. Özacar, M. Özacar, Investigation of antibacterial properties of novel papain immobilized on tannic acid modified Ag/CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles, *Int. J. Biol. Macromol.* 109 (2018) 720–731. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.066.
- [42] www.kimyaevi.org Tekstil Kimyası -Elyafa Uygulanan Kimyasal Testler Erişim Tarihi: 05.05.2019.

ÖZGEÇMİŞ

Hakan GÖRGÜLÜER,1982 yılında İzmir-Ödemiş'te doğmuştur. İlköğrenimini Ödemiş İnönü İlkokulu'nda, Orta öğrenimini Ödemiş Ortaokulu'nda ve lise eğitimini Ödemiş Lisesi'nde tamamlayan Hakan Görgülüer, 2000 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi İşletme Bölümünü 2009 yılında tamamlamıştır.

Ayrıca 2018-2019 Eğitim yılında Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi İşletme Bölümü içerisinde bulunan Uluslararası Ticaret ve Lojistik Yönetimi Lisans eğitimine başlamış olup eğitime devam etmektedir.

2006 Ocak ayında 2007 yılı sonuna kadar İzmir Torbalı'da Zümrüt Tekstil A.Ş. de Boyahane Vardiya Amirliği, 2007 yılı sonundan 2011 yılına kadar İzmir Kemalpaşa'da Akdeniz Kimya San. ve Tic. A.Ş. de İşletme Mühendisliği-Vardiya Amirliği, ardından 2011 yılından 2013 yılına kadar Aydın'da Türk (Jantsa)-İtalyan (Magnetto-Gianetti Wheels) ortaklığı ile yeni kurulan JMW Jant San. ve Tic. A.Ş. de 2 yıla yakın Kurucu Boyahane Müdürü olarak görev aldı. Ardından 2013 yılı içerisinde Sakarya'da Başak Traktör A.Ş. fabrikasında 8 ay kadar Boyahane şefi olarak görev yaptı. Yüksek Lisans ders aşamasının tamamlamak için iş yaşamına geçici olarak 6 ay kadar ara verdikten sonra 2013 yılı Ağustos ayından itibaren Sakarya'da bulunan Ege Kimya Sanayi Tic. A.Ş. Şirketinde Ar-ge departmanında REACH, CLP, ADR, IATA, MSDS gibi yerel ve uluslararası teknik mevzuat konularında Teknik Mevzuat Uzmanı ve Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanı olarak çalışmasının ardından 2017 yılında Ege Kimya'da Fabrika Direktörlüğü bünyesindeki Silikat İşletmesi Üretim yöneticisi pozisyonuna terfi etmiş olup halen bu görevine devam etmektedir. Sakarya'da ikamet etmektedir.