

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİ KENDİNİ TEMİZLEME ÖZELLİKLİ PAMUKLU TEKSTİLLERDE
KUMAŞ PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE BU
ÖZELLİĞE SAHİP KUMAŞIN OLUŞTURULMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tuğçe GÜLTEKİN**

Anabilim Dalı : Tekstil Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sema PALAMUTÇU

TEMMUZ 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081221002 nolu öğrencisi Tuğçe GÜLTEKİN tarafından hazırlanan “KENDİ KENDİNİ TEMİZLEME ÖZELLİKLİ PAMUKLU TEKSTİLLERDE KUMAŞ PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE BU ÖZELLİĞE SAHİP KUMAŞIN OLUŞTURULMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç.Dr. Sema PALAMUTCU (PAÜ)
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hüseyin SELÇUK (İstanbul Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Arzu ÖZERDEM YAVAŞ (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.08.2011 tarih ve ...23/10.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

ÖNSÖZ

Fonksiyonel tekstillerin her geçen gün önemi artmaktadır. Tekstil yüzeylerinde kendi kendini temizleme özelliği son yıllarda ilgi görmekte olan fonksiyonel tekstil uygulama alanları arasındadır. Bu çalışmada fonksiyonel tekstil olarak kendi kendini temizleyebilen kumaşlar üzerinde çalışılmıştır. Bunun için sol-jel yöntemiyle farklı sollar hazırlanıp pamuklu kumaşlara applike edilmiştir. Proje çalışmaları Pamukkale Üniversitesi'nde yürütülmekte olan 108M211 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında yürütülmüştür. Çevre mühendisliği araştırma laboratuvarı ve tekstil mühendisliği laboratuvarları sorumlularına çalışmama yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde katkıda bulunan Yrd. Doç. Dr. Sema Palamutçu'ya ve Doç. Dr. Hüseyin Selçuk'a teşekkür ederim. Ayrıca bana bu süreçte manevi destek veren Tayfun İnçukur'a ve aileme de çok teşekkür ederim.

Temmuz 2011

Tuğçe Gültekin

Tekstil Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	X
SUMMARY.....	XI
GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
1.2 Fonksiyonel Tekstiller.....	2
2. TEKSTİLDE KENDİ KENDİNİ TEMİZLEME.....	4
2.1 Lotus Efektini İle Temizleme.....	4
2.2 Fotokataliz İle Temizleme.....	6
2.2.1 Fotokatalitik teknolojinin geçmişi.....	6
2.2.2 Fotokatalitik reaksiyon.....	7
3. FOTOKATALİZÖR NEDİR	11
3.1 Yarı İletkenler.....	12
3.2 Fotokatalizör Olarak TiO ₂ Ve Yapısı.....	15
4. SOL-JEL METODU VE TEKSTİLDEKİ UYGULAMALARI.....	20
5. LİTERATÜR ÖZETİ.....	23
6. MATERYAL VE METOT.....	27
6.1 Materyal.....	27
6.2 Metot.....	27
6.2.1 Kaplama metotları.....	27
6.2.2 Lekeleme işlemi.....	28
6.2.3 Uygulanan ölçümler ve analizler.....	32
6.2.3.1 Tekstil malzemesi üzerine kaplanan TiO ₂ 'nin ölçümü.....	32
6.2.3.2 TiO ₂ nanopartiküllerinin boyut analizi.....	32
6.2.3.3 Farklı metotlarla hazırlanan solların zeta potansiyel ölçümü.....	33
6.2.3.4 Kaplanmış kumaşların beyazlık ölçümü.....	34
6.2.3.5 Kumaşların SEM analizi.....	34
6.2.3.6 Kumaşa uygulanan mekanik testler.....	34
7. BULGULAR.....	37
7.1 Kaplanmış Kumaş Üzerindeki TiO ₂ Miktarları.....	37
7.2 TiO ₂ Nanopartiküllerinin Boyut Analiz Sonuçları.....	37
7.3 TiO ₂ Nanopartiküllerinin Zeta Potansiyelleri.....	40
7.4 Farklı Sollerle Kaplanan kumaşlarda Leke Giderimi.....	41
7.5 Gün Işığı Altında Renk Giderimi.....	43
7.6 Kendini Temizleme Verimine Sol Konsantrasyonunun Etkisi.....	44
7.7 Degussa P25 Kaplı Tekstillerin Performansına Sıcaklık Etkisi.....	48
7.8 Seyreltilmiş Lekelerin Degussa P25 Ve Yöntem 4 İle Giderimi.....	49
7.9 Sıcak Degussa P25 Kaplama İşlemine Kaplama Süresinin Etkisi.....	50
7.10 Kumaşların SEM Görüntüleri.....	50
7.11 Kumaşların Berger Beyazlığı Test Sonuçları.....	51
7.12 Kumaşların Mekanik Test Sonuçları.....	52
7.12.1 Kopma mukavemeti ve kopma uzaması.....	52
7.12.2 Yırtılma mukavemeti.....	54

7.12.3 Kumaş kat açılma açısı ölçüm sonuçları.....	55
8. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	57
KAYNAKLAR.....	59

KISALTMALAR

NP : Nanopartikül

SEM : Scanning Electron Microscopy

Dtex : Desitex

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

UV : Ultraviyole Bölge

VIS : Görünür Bölge

XRD : X-ray Diffractions

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

CPMAS NMR : The cross-polarized magic-angle-spinning NMR

XPS : X-ray photoelectron spectroscopy

TABLO LİSTESİ

Tablolar

1.1 : Fonksiyonel tekstillerin oluşum şekillerine göre sınıflandırılması.....	3
7.1: Farklı sollarle kaplanmış kumaşlar üzerindeki titanyum miktarı.....	37
7.2 : Farklı sollarin partikül boyutları	40
7.3 : Farklı sollarin sıfır zeta potansiyel değerleri.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1: Lotus çiçeği ve yaprağı.....	4
2.2 : Lotus yaprağının SEM fotoğrafı.....	5
2.3 : Hidrofil ve hidrofob yüzeyler üzerinde damlanın yerleşimi.....	5
2.4 : Titanyumdioksitin enerji düzeyi ve fotokatalizi.....	8
3.1: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.....	12
3.2 : n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri.....	13
3.3 : Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi.....	14
3.4 : TiO ₂ 'nin fotokatalitik mekanizması.....	16
3.5 : TiO ₂ yarı iletkene ait kristal formları.....	17
3.6 : Rutil ve Anataz TiO ₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	18
4.1 : Sol-jel prosesinin genel şematik gösterimi.....	21
4.2 : TiO ₂ ile kaplanmış PP lifi.....	22
6.1 : Sollerin pH dengelemesi.....	28
6.2 : Çay solüsyonunun absorban eğrisi.....	29
6.3: SUNTEST XLS+ güneş simülatörü.....	29
6.4 : Datacolor 600 Spektrofotometresi.....	30
6.5: CIE Lab renk uzayı.....	31
6.6: Zetasizer cihazı.....	33
6.7: Kopma mukavemeti test cihazı.....	35
6.8 : Yırtılma mukavemeti deney cihazı.....	35
6.9: Kat açılma açısı deney cihazı.....	36
7.1 : 1. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı.....	38
7.2 : 2. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı.....	38
7.3 : 3. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı.....	39
7.4 : 4. yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı.....	39
7.5 : 5. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı.....	40
7.6 : Farklı kaplama yöntemleri ile yapılan kaplamalarda leke giderimi.....	41
7.7: Farklı kaplama yöntemleri ile yapılan kaplamalarda leke renk değişimi... 42	
7.8 : Farklı sollerle kaplanan kumaşların UV ışını altında farklı zaman aralıklarındaki görüntüsü.....	43
7.9 : Farklı sollerle kaplanan kumaşların güneş ışığı altındaki renk değişimleri, dE.....	44
7.10 : Farklı konsantrasyonlarda yöntem 4 ile kaplı numunelerde leke giderimi.....	45
7.11 : Farklı sol seyreltme oranlarında çay lekesi renk değişimi.....	45
7.12: Seyreltilmiş asetik asit sollarıyla kaplanmış kumaşlarda zamana göre renk değişimi görüntüsü.....	46
7.13 : Farklı seyreltme oranlarında çay lekeli numunelerde leke giderimi.....	47
7.14 : İşlem sıcaklığının Degussa kaplamalı kumaşlarda leke giderimine etkisi.....	47
7.15 : Degussa P25 ile farklı sıcaklıklarda kaplanmış kumaşlarda çay lekesi giderimi.....	48
7.16 : Degussa P25 ile farklı sıcaklıklarda kaplanmış kumaşlarda çay lekesi giderimi.....	49

7.17 : % 75 seyreltik çay lekesinin yöntem 4 ve Degussa P25 kaplamalı numuneler üzerindeki giderimi.....	49
7.18: Kaynama süresinin renk değişimine etkisi.....	50
7.19: Kumaşların SEM görüntüleri.....	51
7.20: Kumaşların Berger beyazlıkları.....	52
7.21: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların çözgü yönündeki kopma mukavemeti.....	52
7.22: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların atkı yönündeki kopma mukavemeti.....	52
7.23: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların çözgü yönündeki kopma uzaması.....	53
7.24: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların atkı yönündeki kopma uzaması.....	54
7.25: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti.....	54
7.26: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların atkı yönündeki yırtılma mukavemeti.....	55
7.27: Kumaşların çözgü yönündeki kat açılma açıları.....	55
7.28: Kumaşların atkı yönündeki kat açılma açıları.....	56

ÖZET

KENDİ KENDİNİ TEMİZLEME ÖZELLİKLİ PAMUKLU TEKSTİLLERDE KUMAŞ PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE BU ÖZELLİĞE SAHİP KUMAŞIN OLUŞTURULMASI

Bu çalışmada kendi kendini temizleyen kumaş oluşturulması amaçlanmıştır. Bunun için farklı sollar hazırlanmıştır. Sol-jel metoduyla hazırlanmış TiO₂ nano partikülleri daldırarak kaplama tekniği ile pamuklu tekstil yüzeyine kaplanmıştır. Karşılaştırma için ölçüt olarak ticari bir ürün olan Degusa P25 TiO₂ fotokatalisti kullanılmıştır. Kaplanmış tekstil kumaşının kendi kendini temizleme etkinliğini değerlendirmek için pamuklu kumaşa çay lekesi uygulanmıştır. Numunelere fotokimyasal reaksiyon için ışınlama bir güneş simülatörü içinde uygulanmıştır. Işınlama süresince renkteki açılma kaplanmış tekstil yüzeyinin kendi kendini temizleme performansının belirlenmesi için ölçülmüştür. Sollerin içindeki titanyum miktarları ve sollerin zeta potansiyelleri de ölçülmüştür. Pamuklu kumaşın ana fonksiyonları üzerine kaplamanın etkisi; kopma mukavemet testi, yırtılma mukavemet testi, kat açılma açısı testi ve çay leke testiyle belirlenmiştir. Sonuçlar, TiO₂ nano partikülleriyle kaplı numunelerin iyi kendi kendini temizleme özelliğinin elde edildiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Kendi kendini temizleme, fotokataliz, TiO₂ , pamuklu tekstil

ABSTRACT

INVESTIGATING FABRIC PERFORMANCE PROPERTIES IN COTTON TEXTILES WITH SELF-CLEANING PROPERTIES AND CREATING FABRIC WHICH HAS THIS PROPERTY

In this study was aimed to create self-cleaning fabric. For this was prepared different solutions. TiO_2 nanoparticles was coated on the cotton textile surface via dipping coating technique .As a Commercial product available Degussa P25 TiO_2 photocatalyst was used as benchmark for comparison. To evaluate the self-cleaning efficiency of modified textile fabric, tea stains was introduced on the cotton fabric. The irradiation of sample for a photochemical reaction has been carried out in the cavity of a solar simulator. Decrease in color during the irradiation was measured for the determination of self-cleaning performance of the modified textile surface. Titanium quantities in solutions and zeta potentials of solutions was measured. The effect of coating on the main functions of cotton fabric were determined by tensile strength test, tear strength test, crease recovery angle test and color change of tea stain tests. Results have shown that specimen modified with TiO_2 nanoparticles and TiO_2 powder have good self cleaning.

Keywords: Self-cleaning, photocatalysis, TiO_2 , cotton textiles

1. GİRİŞ

İnsanların, beslenme ve barınma yanında üçüncü temel ihtiyacı olan örtünmede, hayvan postlarının yerine tekstil yüzeylerini kullanmaya başlamasının tarihi milattan birkaç bin yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bu uzun yolculukta tekstil ürünlerinde meydana gelen ve gelebilecek olan en önemli değişiklikler aşağıdaki gibidir:

- Başlangıçta sadece örtünmek için kullanılan giysilerde, zamanla süslenme fonksiyonu ön plana çıkmıştır.

- Başlangıçta sadece insanları örtmede ve süslemede kullanılan tekstil ürünlerinin, sonraları evlerimizi ve evlerimizde kullandığımız eşyaları örtmede ve süslemede de kullanımı artmaya başlamış ve "ev tekstilleri" dediğimiz büyük bir alt sektör ortaya çıkmıştır.

- Zamanla, başlangıçta urgan, halat, çuval, yelken bezi, keçe gibi kısıtlı miktar ve kullanım yerine sahip olan özellikli tekstillerin kullanım yerleri, ziraatten-inşaata, her türlü taşıt ve taşıma aracından savunma sanayi ve sağlık sektörüne kadar geniş bir alana yayılmıştır.

- Önümüzdeki 15-20 yıl için beklenen ise günümüzde daha çok teknik tekstiller olarak bilinen ürünlerin miktar ve öneminin çok daha fazla artmasıdır. Bu arada, tekstil elyaf ve malzemelerini diğer polimer ve/veya malzemelerle karıştırarak, bir araya getirerek oluşturulan kompozit malzemelerin öneminin de büyük ölçüde artacağı tahmin edilmektedir.

-Gelecekte giyenlere, kullananlara örtme ve süslemenin yanında, başta sağlık, güvenlik ve enformasyon alanlarında olmak üzere, başka hizmetler de sunabilen çok fonksiyonlu akıllı (interaktif) tekstil ürünlerinin üretimi ve kullanımı artacaktır. (Tarakçıoğlu, 2003).

Bu fonksiyonel tekstillerin üretiminde en çok nanoteknolojiden yararlanılmıştır. Nanoteknoloji üstün özelliklere sahip geleceğin malzemelerini araştıran bir bilim dalıdır. Bu üstün özellikleri nanoboyutta bulmaktadır. Malzemeler bilindiği gibi nanoboyuta indiğinde bilinen davranışlarından çok daha farklı optik, mekanik ve

termal özellikler göstermektedir. Gerek lif yapısının nano boyutta olmasıyla gerek kumaş üzerine uygulanan bitim işlemlerindeki maddelerin nano boyutta olmasıyla tekstillere fonksiyonel özellikler kazandırılmıştır.

1.1 Tezin Amacı:

Gelişen nanoteknoloji uygulamaları nedeniyle kendi kendini temizleyebilen yüzeylere olan ilgi giderek artmaktadır. Bu kaplamalar pencere camları, çimentolar, tekstiller ve boyalar gibi birçok farklı alanda uygulama alanı bulmaktadır. Örneğin, kumaşlarda kullanılan kendini temizleyen kaplamalar temizlik maliyetini azaltırken tekstil ürünlerinin ömürlerini yıkama sayısını azalttığı için uzatabilmektedir.

Bu çalışmada sol-jel metodu ile hazırlanan, TiO₂ bazlı sollarla kaplanan ,kendi kendini temizleyebilen pamuklu kumaş oluşturulması amaçlanmıştır.

1.2 Fonksiyonel Tekstiller:

Fonksiyonel tekstiller teknik tekstiller içerisinde katma değeri en yüksek olan ve yüksek teknoloji kullanılan alanlarından birisidir. Fonksiyonel tekstiller tıbbi tekstiller, koruyucu ve askeri teknik tekstiller, taşımacılık teknik tekstilleri gibi bir çok alanın kapsamına giren ancak yüklendikleri işlev ve yapıları itibariyle ayrı bir kategoride değerlendirilen bir gruptur. Fonksiyonel tekstillerin önemli bir kısmı günümüzde daha çok prototip üretimi aşamasında bulunmaktadır. Fonksiyonel tekstiller tekstil teknolojisi ve sentetik elyaflardaki gelişmelerle birlikte malzeme bilimi, tasarım, tıp gibi disiplinler arası bir çalışma sonucu ortaya çıkmıştır. Son bir kaç yıl içerisinde fonksiyonel tekstiller tekstil ve hazır giyim sektörleri içerisinde önemli bir yer edinmeye başlamıştır. Gelecekte de fonksiyonel tekstillerin değer yönünden tekstil ve hazır giyim sektörünün en önemli bölümünü oluşturacağı tahmin edilmektedir (Url-1).

Tekstil yüzeylerine farklı işlevlerdeki fonksiyonların kazandırılması ya elyafın özelliği ile ya da kumaşa bitim işlemleri uygulanması ile yapılır. Fonksiyonel tekstillerin üretim yöntemine göre sınıflandırılması Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 : Fonksiyonel tekstillerin oluşun Şekillerine göre sınıflandırılması

Elyafın Özelliği İle Oluşan Fonksiyonel Tekstiller	Bitim İşlemleri İle Elde Edilen Fonksiyonel Tekstiller
<ol style="list-style-type: none">1. Kullanıcıya Konfor Sağlayan Akıllı Lifler<ul style="list-style-type: none">- Mikrolifler- Hollow(İçi Oyuk) Lifler2. Antimikrobiyal Lifler3. Antialerjik Lifler4. Gç Tutuşan Lifler5. Yüksek Performanslı Lfiler6. Elektrik Akımını İleten Lifler	<ol style="list-style-type: none">1. Antimikrobiyal Tekstiller2. Kflenmez Tekstiller3. Su ve Kir İtici Akıllı Tekstiller4. Güç Tutuşur Tekstiller5. Güzel Koku Yayan Tekstiller6. Kendi Kendini Temizleyen Tekstiller

Bu çalışmaya konu olan pamuklu kumaşa kendi kendini temizleyebilme özelliği kazandırılması bitim işlemi Şeklinde yapılmıştır.

2. TEKSTİLDE KENDİ KENDİNİ TEMİZLEME

Kendi kendini temizleme özellikli tekstil üretimi iki farklı yöntem ile uygulama alanı bulmaktadır.

1- Lotus efekti ile temizleme

2- Fotokataliz ile temizleme

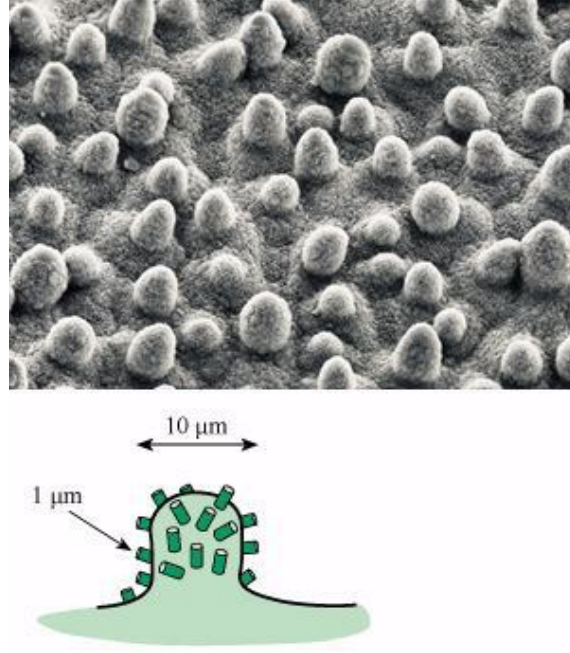
2.1 Lotus Efekti İle Temizleme

Lotus efekti nilüfer çiçeği (Şekil 2.1) yapraklarındaki yüzey temizleme prensibine dayanmaktadır. Lotus çiçeği (*Nelumbo nucifera*), yaprakların kendi kendisini temizleyebilme özelliği nedeni ile birçok Asya ülkesinde temizlik sembolü olarak bilinmektedir.



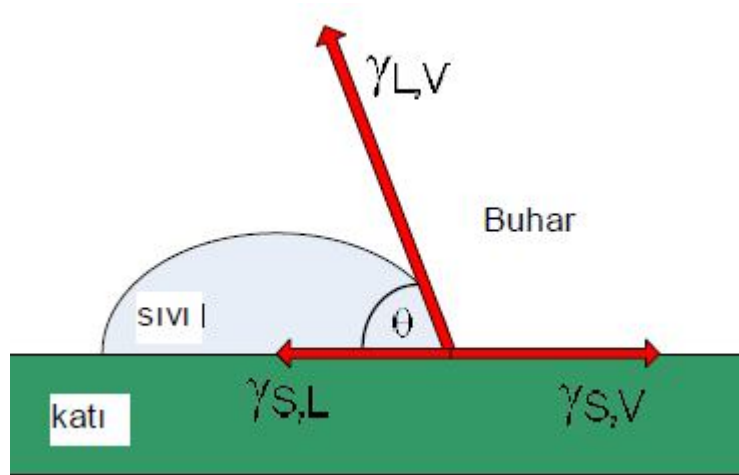
Şekil 2.1 : Lotus çiçeği ve yaprağı (Özdoğan vd. ,2006)

Çamur ile kirlendiğinde bile üzerinde hiçbir kirlilik kalmamaktadır. Lotus yapraklarının SEM fotoğrafları incelendiğinde nano ve mikro yapıların yüzeye pürüzlülük kazandırdığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 :Lotus yaprağının SEM fotoğrafı

Lotus-Efektinin dayandığı temel prensip, katı bir yüzey üzerindeki sıvıya etki eden kuvvetlerle yakından ilişkilidir. Katı ve sıvı faz arasındaki ($\gamma_{S,L}$), katı ve buhar fazı arasındaki ($\gamma_{S,V}$) ve sıvı ile buhar fazı arasındaki ($\gamma_{L,V}$) kuvvetler tüm yüzey gerilimini tanımlamaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Hidrofil ve hidrofob yüzeyler üzerinde damlanın yerleşimi

Temas açısı ise bu kuvvetlere bağlı olarak değişmektedir. Yüzey pürüzlülüğü, hidrofil yüzeylerin ıslanabilirliğini geliştirirken ($\gamma < 90^\circ$) hidrofob yüzeylerin ıslanabilirliği ($\gamma > 90^\circ$) düşmektedir.

Lotus efektli yüzeyler, suyun hareketiyle temizlenebilen, hidrofob ve nanoyapıya sahip yüzeylerdir. Bu tip yüzeyler genellikle “temizlenmesi kolay”, “kir itici”, “kire dayanıklı”, “kendi kendini temizleyen” veya “lotus efekti” gibi sözcüklerle ifade edilmektedir. Bu açıklamalardan her biri diğerine benzemekle birlikte aslında farklıdır ve bir yüzeyin davranışını anlatmak için kullanılmaktadır. Temizlenmesi kolay yüzeyler yıllardan beri çok iyi bilinen hidrofob ve pürüzsüz yüzeylerdir. Bilindiği gibi, bu tip yüzeylerden kiri uzaklaştırmak zor değildir. “Lotus etkisi” ve “kendi kendini temizleme etkisi” benzer şekilde kullanılmaktadır. Kirlenen yüzeyin temizlenmesi için insanlar tarafından yapılacak herhangi bir etkiye gereksinim olmamaktadır.

Lotus yapraklarının eşsiz yüzey özellikleri keşfedildikten sonra birçok alanda hızla uygulanmaya başlamıştır. Bunlar arasında laminantlar, koruyucu filmler, trafik işaretleri (sisli havada bile bozulmamakta), pencere çerçeveleri, çadırlar ve muşamba üretimi vb. sayılabilmektedir. Lotus efektinin tekstil sektöründe uygulanmasına ilişkin çalışmalar halen devam etmektedir. Lotus efektinin tekstiller üzerine uygulanması temizleme ve bakım kolaylığı, çevreye olumsuz bir etkisinin olmaması, zaman, materyal, enerji tasarrufu, kullanılan mamullerin daha uzun ömürlü olması, bazı kimyasal maddelerin yerine ikame edebildiği için sağlık ve çevre açısından daha güvenilir olması, daha düşük maliyetlerle çalışılması gibi avantajları sağlamaktadır. Tüm bu avantajları nedeniyle birçok alanda uygulamasının yaygınlaşacağı tahmin edilmektedir (Özdoğan vd. , 2006).

2.2 Fotokataliz İle Temizleme

2.2.1 Fotokatalitik teknolojinin geçmişi

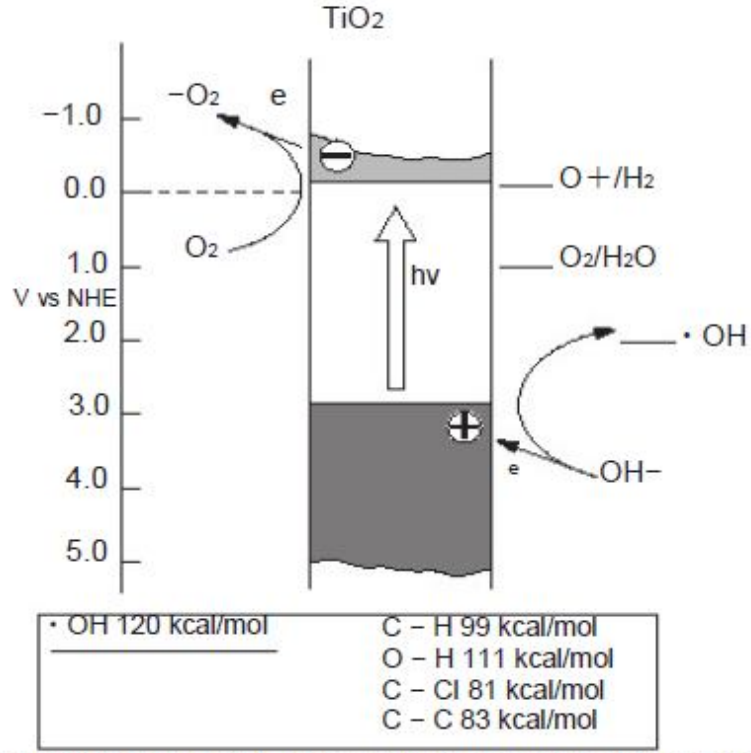
Fotokataliz olarak adlandırılan ışık altındaki kataliz, bilim dünyasının büyük ilgisini çekmektedir. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi, Fujishima ve arkadaşlarının UV ışınları etkisi ile TiO_2 partiküllerinin bulunduğu bir ortamda, sudan hidrojen elde etmeye yönelik yaptıkları bir çalışmada tesadüfen ortaya çıkarılmıştır. “Honda-Fujishima” etkisi olarak bilinen bu çalışma, fotokataliz tarihinin de başlangıcını oluşturmuştur. Başarılı sonuç elde edilince, TiO_2 'in organik molekülleri parçalayacağı fikri ortaya çıkmış ve bu amaçla detaylı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

A. Fujishima ve K. Honda 1972’de elektrolit bir solüsyona batırılmış platin bir elektrot sayıcı ve bir titanyumdioksit fotoanodunu kullanarak indüklenmiş su

bölümü- ultraviyole ışığı düzeneğini elde etmişlerdir ve 1973 petrol krizinden önce bunu açıklamışlardır. Bu, güneş enerjisinin yarı iletkenlerle veya benzeri maddelerle başka enerjilere dönüştürülebilme imkanını başlatmıştır. Bu tip reaksiyonlar ticari olarak TiO₂ tozu ve kaplamasıyla organik bileşenlerin fotokatalitik oksidasyonu ile çevresel temizlemede kullanılmıştır. 1970'ler ve 1980'ler boyunca güneş enerjisinden yakıt elde etmek için fotokimyasal güneş enerjisi dönüşümü için çok fazla araştırma yapılmıştır (Kaneko vd. ,2002).

2.2.2 Fotokatalitik reaksiyon

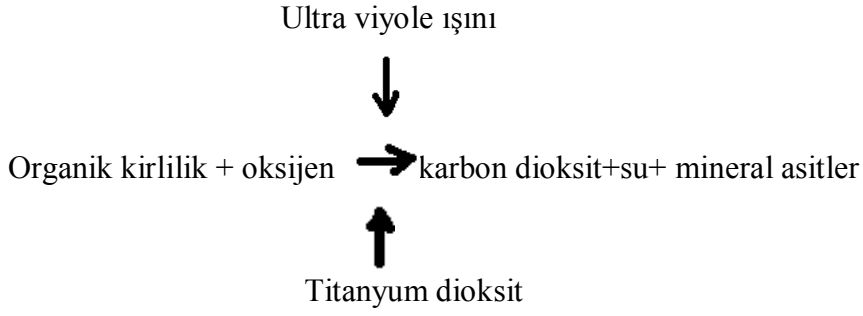
Fotokatalist, ışığı absorbe ederek/emerek yüksek enerjiyle yüklenir ve tepkenlere (belli bir tepkimeye giren maddelere) bu enerjiyi sağlayarak kimyasal tepkimeye neden olur. Yarı iletkenler ve metal karışımlar fotokatalist olarak kullanılır ve en sık kullanılan madde de titanyum dioksittir (TiO₂). Titanyum dioksit yaygınlıkla pigment olarak kullanılmaktadır. Büyük bir dayanıklılığa sahiptir. Diş macunu ve kozmetiklerde kullanılmaktadır ve gıda katkısı olarak da onay almıştır. Titanyum dioksit ışığa maruz kaldığında, Şekil 2.4'de görüldüğü üzere, negatif yüklü elektronlar ve pozitif yüklü delikler oluşur. Bu elektron ve delikler son derece güçlü indirgeme (redüksiyon) ve oksitleme faaliyeti gösterir ve su ile çözünük oksijenin reaksiyonuyla OH radikali gibi aktif oksijen ve süper oksit anyon (negatif iyon) (O₂⁻) oluşur. Delikler ve OH radikallerin güçlü oksidatif/oksidlendirici etkisi vardır. Organik maddeyi oluşturan moleküllerdeki karbon-karbon, karbon-hidrojen, karbon-azot, karbon-oksijen, oksijen-hidrojen ve azot-hidrojen bağlarının bağlama enerjileri sırasıyla 83 kcal/mol, 99 kcal/mol, 73 kcal/mol, 84 kcal/mol, 111 kcal/mol ve 93 kcal/mol iken delikler ve OH radikallerin enerjileri çok daha yüksek, 120 kcal/mol'dür veya daha yüksektir. Dolayısıyla bu bağları kolaylıkla kırabilir. (Taoda ,2008)



V = Elektrik Potansiyeli, NHE = Normal Hidrojen Elektrotu. V karşı NHE Normal hidrojen elektrotu karşısındaki potansiyedir veya normal hidrojen elektrotu standart olarak kullanıldığındaki potansiyeldir. h = Işık enerjisi.

Şekil 2.4 : Titanyumdioksitin enerji düzeyi ve fotokatalizi (Taoda, 2008)

Nano TiO₂ özellikle fotokatalitik etkisiyle bir çok ürünün yüzey kaplamasında ilgi çekici bir ürün haline gelmektedir. Fotokataliz, ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlayan maddedir. Tıpkı fotosentezdeki klorofil gibidir. Işığa maruz kaldığında fotosentez prosesinde olduğu gibi gün boyu aktiftir. Bilinen en güçlü ve ucuz fotokatalizör titanyum dioksittir. Titanyum dioksitin yarı iletken bir metal olması bu fonksiyonu sağlar. Çevremizde gördüğümüz hemen hemen tüm beyaz renkli objelerde titanyum dioksit farklı bir yapıda bulunur. Ne kimyasal olarak ne de biyolojik olarak aktiftir. Reaksiyona girmemesi onun sürekli ortamda kalarak temizleme prosesini gerçekleştirmesine neden olur. Işık ile çok aktif olmasına rağmen ışık onu parçalayamaz (Url-2). Ultraviyole ışığına (<388 nm) maruz kaldığı zaman elektron ve boşluk çiftlerini oluştururlar. Bu oluşum 2,8-3,2 eV bir enerji aralığı oluşturur. Yüzeydeki bu oluşum havanın nemi ve oksijenin yüzeydeki organik pisliklerin ve gazların yanarak parçalanmasına neden olur.



Nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır. Bu tez çalışmasında tekstilde en çok kullanılan yöntem olan sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

Fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır. Elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde bu iki bant birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı mevcut olup, “band boşluk” enerjisi (E_b) olarak tanımlanır. Elektronun aşması gereken bant boşluk enerjisinden dolayı, elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zorlanmış koşullar gerektirmektedir. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Fotokatalizde, yarı iletken madde olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Eğer, $h\nu$ enerjili bir foton ($h\nu = E_b$ veya $h\nu > E_b$) yarı iletken tarafından soğurulursa, değerlik bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken uyarılır. Uyarılma sonucunda, değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte, redoks reaksiyonlarında yer alırlar. Bunlar genellikle e_{IB}^- / h_{DB}^+ (elektron/boşluk) çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde, yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli bir rol oynar. Fotokataliz çalışmalarında birçok metal oksit yarı iletkenin, katalitik amaçla kullanılmasına çalışılmış olmasına rağmen, 1970’li yıllardan itibaren en fazla ilgi çeken ve üzerinde

en fazla çalışılan fotokatalizörün TiO_2 olduğu bilinmektedir. Buradaki en önemli etken, ilerde de bahsedildiği gibi, yarı iletkenlerin sahip olduğu “bant boşluk” enerjisidir.

3. FOTOKATALİZÖR NEDİR?

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

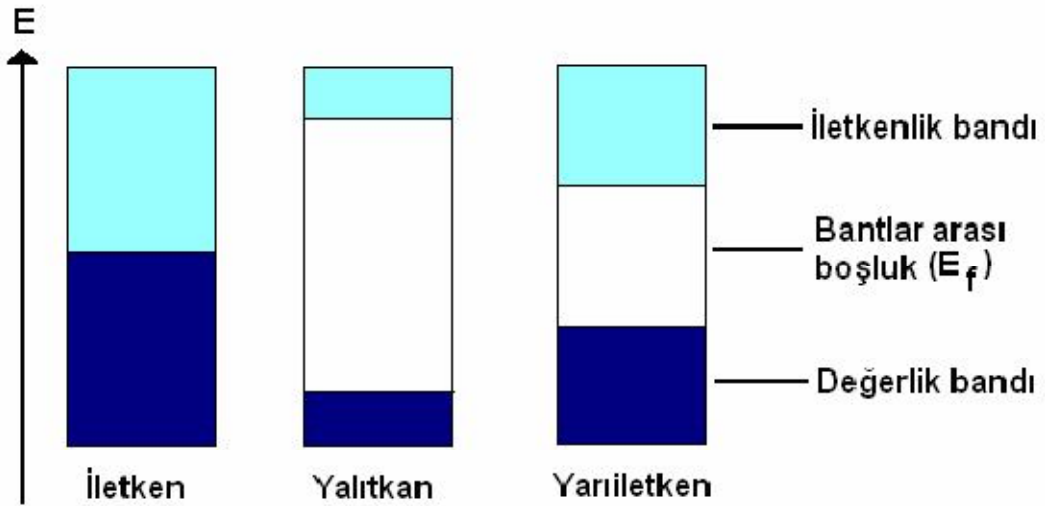
Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur.

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir. Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies–AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler.

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (Sayılkan,2007)

3.1 Yarı İletkenler

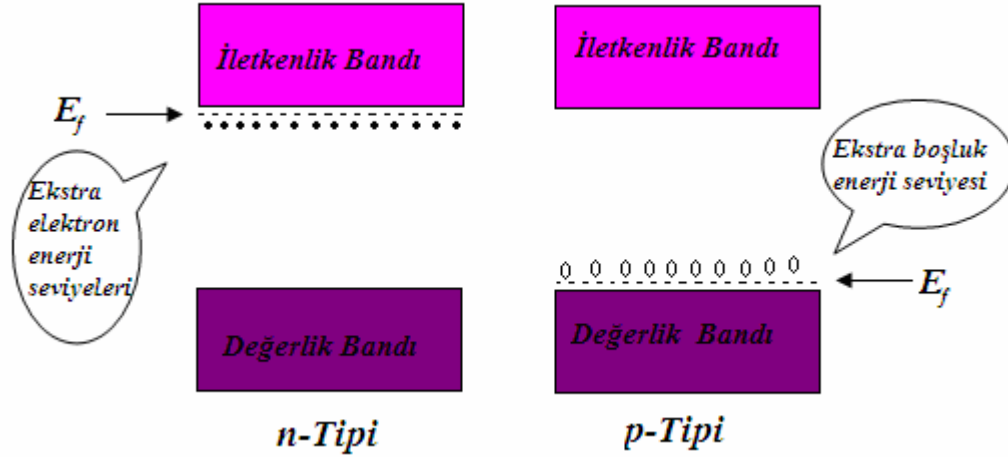
Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan,2007)

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 3.1’de gösterilen E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır.

Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



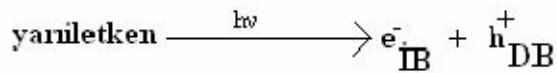
Şekil 3.2 : n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri (Sayılkan,2007)

Bu tip yarı iletkenler için E_f olarak tanımlanan enerji seviyesi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

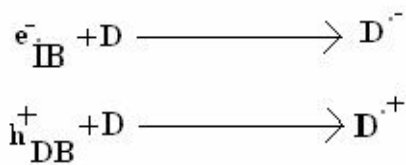
$$E_f = E_i + k_b T \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \quad (3.1)$$

Bu denklemdeki E_f enerji seviyesini, E_i başlangıç enerjisini, k_b Boltzman sabitini, T sıcaklığı (K), N_d elektron vericilerin derişimini ve n_i taşıyıcıların başlangıç yoğunluğunu ifade etmektedir. Bunun gibi, n-tipi yarı iletkenler için, enerji seviyesi iletkenlik bandına doğru hafifçe yükselir.

Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e_{IB}^-) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşur.



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,

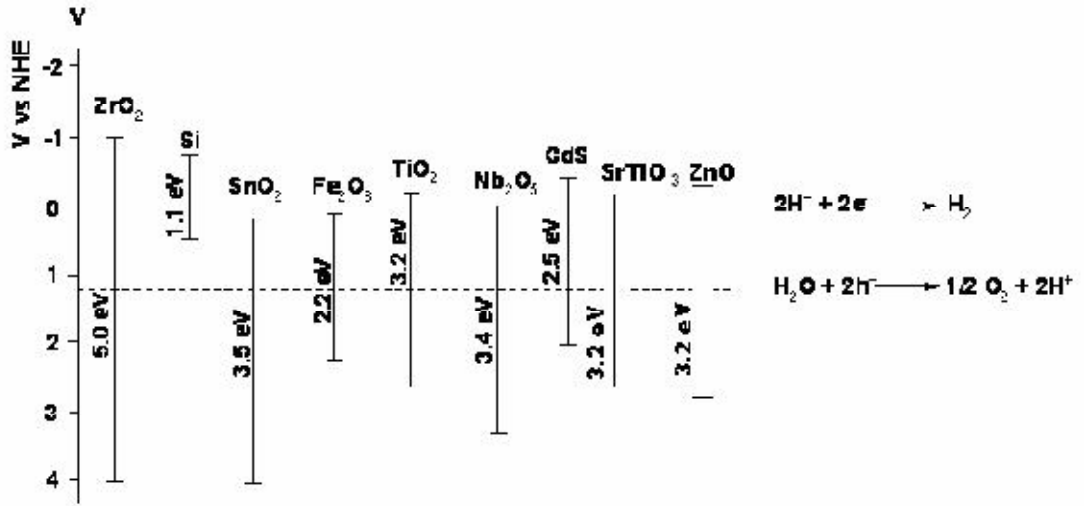


şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar. Yani, uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 3.3'de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir.



Şekil 3.3 : Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi (Sayılkan,2007)

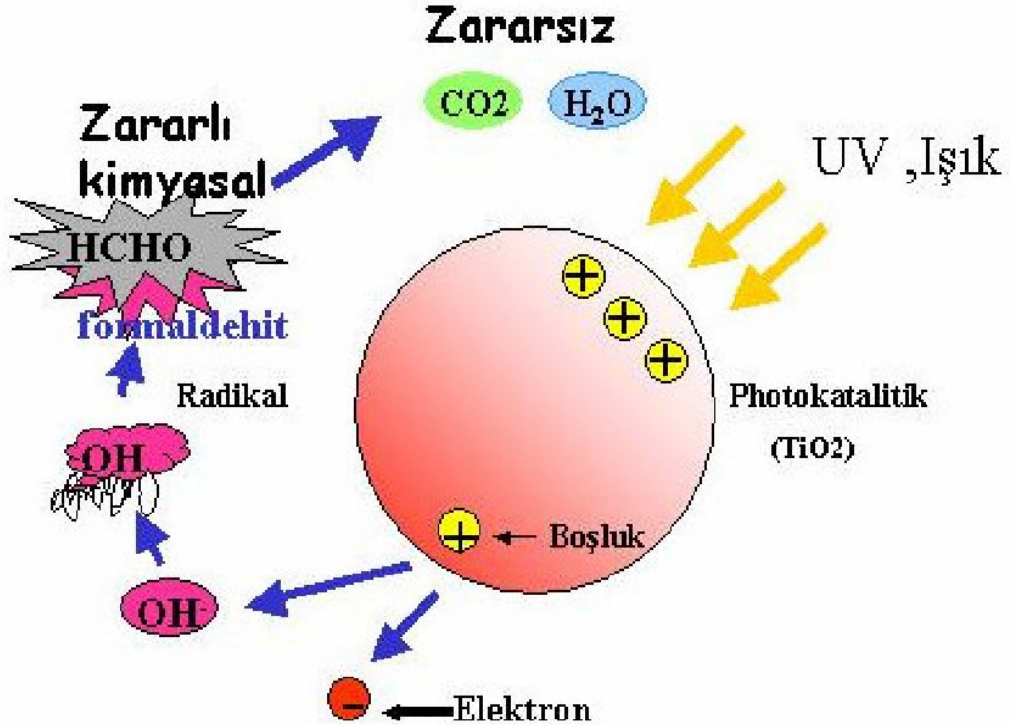
Birçok basit oksit ve sülfid yarı iletkenler geniş aralıkta kimyasal reaksiyonları artıracak veya katalizleyecek yeterli bant boşluk enerjisine sahiptir. Ancak bu yarı iletkenler arasında TiO₂' nin çevresel uygulamalar için çok uygun olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, TiO₂ biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuzdur. Diğer bütün metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılmasındaki eksiklikleri değerlendirildiğinde, en etkin olanının (bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından) TiO₂ olduğu net bir şekilde görülmektedir.(Sayılkan,2007)

3.2 Fotokatalizör Olarak Titanyumdioksit Ve Yapısı

TiO₂ brookit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal yapıya sahip bir yarı iletkenidir. Hem bant boşluğu enerjisinin değeri hem de bu enerji aralığının konumu, fotokatalitik uygulamalarda, anataz kristal yapısındaki titanyum dioksitin yarı iletken olarak en fazla çalışılan bileşikler arasında yer almasına neden olmuştur. Son yıllarda, “görünür bölge” ışınları ile çok etkin bir şekilde fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezlenerek uygulanması oldukça popüler bir konu olmuştur. Çünkü yarı iletken bir maddenin çok geniş bir yelpazede fotokatalitik etki gösterebilmesi için sadece UV ışınının kullanılması, “fotokataliz” in ekonomik bir yöntem olmasını engellemektedir. Güneşten gelen ışınların çok büyük bir kesrinin “görünür bölge ışınları” olduğu düşünülürse, bu ışınlarla etkin bir fotokatalitik aktivite gösterecek yarı iletkenlerin elde edilmesi, önemli sorunu ortadan

kaldıracaktır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, bu amaca uygun bir fotokatalizör elde etmek de mümkün olamamıştır.

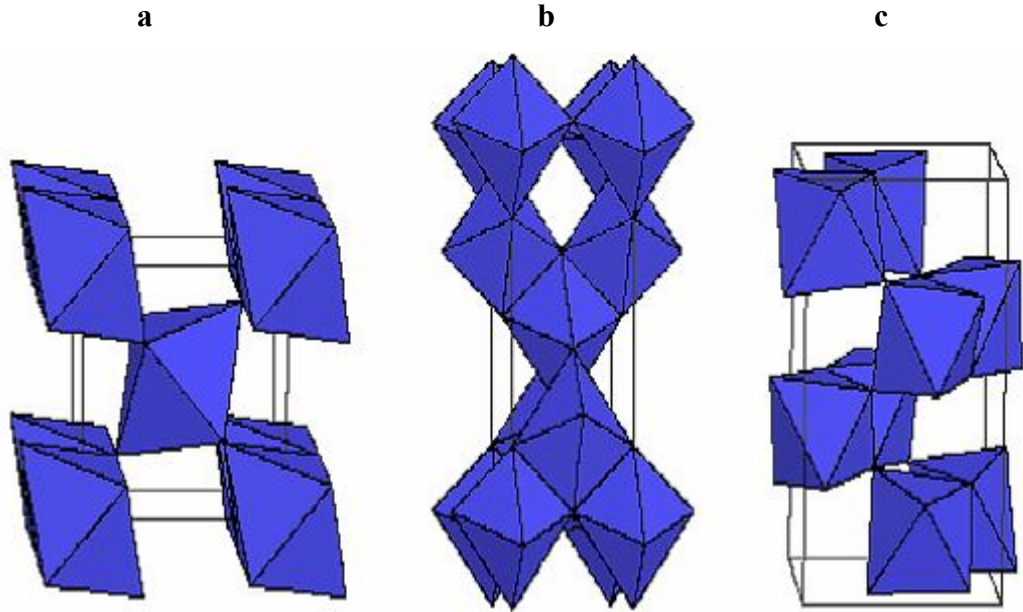
Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekmektedir. Bunun için, genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında değişik geçiş metal iyonları veya ametaller, değişik oranlarda ortama ilave edilmektedir. Böylece kristal yapıda oluşturulan ikinci bir madde, yarı iletkenin katalitik aktivitesini, olumlu ve/veya olumsuz yönde önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu tür yarı iletkenler arasında yine en fazla sentez edilerek çalışılan titanyum(IV) oksit olmuştur. Sentez için kullanılan çıkış maddeleri büyük bir çoğunlukla, titanyum alkoksitlerden oluşurken, az da olsa titanyum tuzları da kullanılmıştır. Titanyum alkoksitler, organik çözücü içerisinde kolayca sol oluşturmakta, bunun da kontrollü hidroliz-kondenzasyon tepkimeleri sonucu oksit yapısına dönüştürülmesi son derece kolay olmaktadır. Fotokatalitik aktiviteye sahip malzemelerin kullanım amaç ve yerine bağlı olarak, hem UV hem de VIS ışın altında tekrar tekrar kullanılarak aktivite göstermesi çok önemlidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: TiO₂'nin fotokatalitik mekanizması (Çeliker, G., 2007)

TiO₂ kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO₂ hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi, fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO₂'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir. Rutil ve anatazın yapısı TiO₆ oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Bu iki kristal yapı her bir oktahedronun deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılırlar.

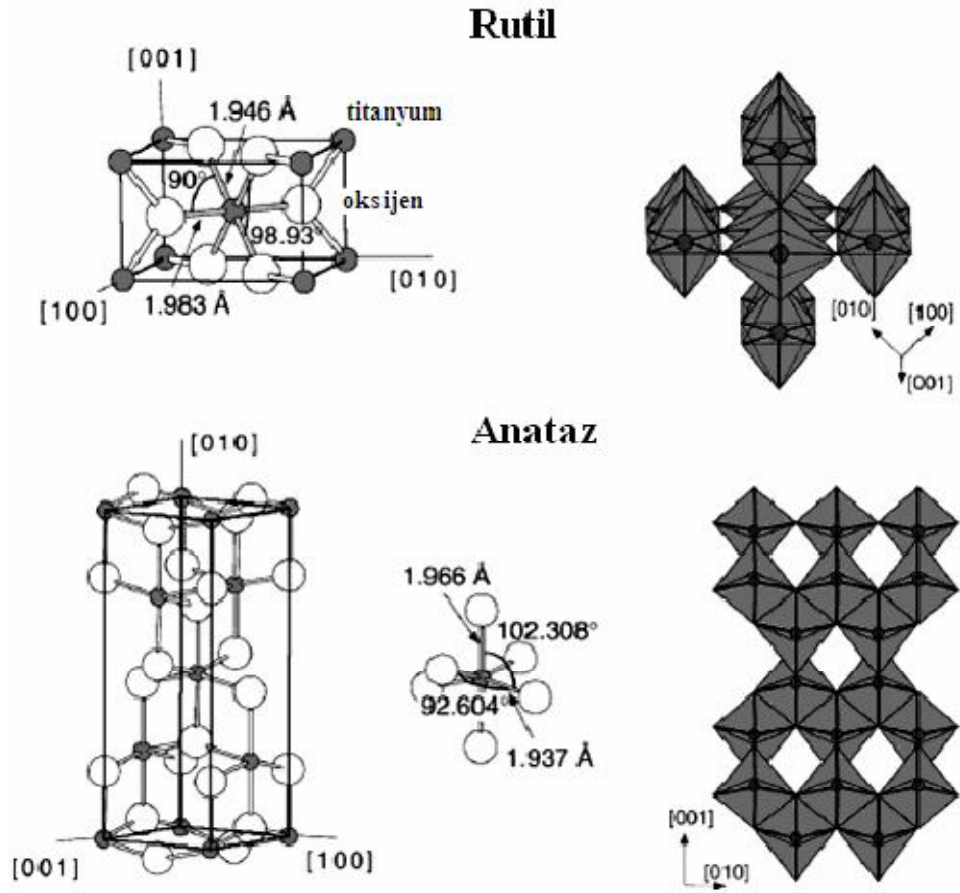
Şekil 3.5 ve şekil 3.6 sırayla, brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını göstermektedir.



Şekil 3.5 : TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları: a) brookit, b) anataz ve c) rutil
(Rao vd. , 1980)

Şekil 3.6'da, kristaldeki her bir Ti⁴⁺ iyonunun altı O²⁻ iyonu tarafından çevrelendiği görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anatazdaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir simetride önemli oranda bozulmuştur. Anataz formundaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3.79 Å ve 3.04 Å) rutil formundakinden (3.57 Å ve 2.96 Å) daha büyükken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise (1.934 Å ve 1.980 Å) rutil ile kıyaslandığında (1.949 Å ve 1.980 Å) daha kısadır. Kafes yapısındaki bu fark

TiO₂' nin iki formu arasında farklı elektronik bant yapısına ve kütle yoğunluklarına sebep olmaktadır. Anataz TiO₂' nin rutil TiO₂' den daha aktif olmasının nedeni bu şekilde açıklanmaktadır.



Şekil 3.6 : Rutil ve Anataz TiO₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları (Diebold, 2003)

Rutil TiO₂' nin yüksek sıcaklıkta anataz TiO₂' den daha kararlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu nedenle de TiO₂' nin bu formu pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Anataz TiO₂ düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklıkta rutil formuna dönüşmektedir. Şekil 3.6 ve şekil 3.7'de görüldüğü gibi, rutil kristal kafes birimleri anataz fazından daha kısadır fakat daha geniştir. Bu yüzden spesifik çekimi anataz fazından daha büyüktür. Rutilin sertliği de yine bu kristal örgüsüyle açıklanabilir. (Diebold, 2003)

Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi (band gap; E_{bg}), materyalin elektrik iletkenliğini sağlayan minimum ışık enerjisi olduğu veya başka bir deyişle ışınlanan veya uyarılan yarı iletken partikül kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h_{DB}^+) oluşturmak için, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerji” dir. Anataz TiO_2 için E_{bg} 3.2 eV ve rutil TiO_2 için ise E_{bg} 3.0 eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Değerlik bant enerjileri her iki faz için de aynı olup, anataz kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0.2 eV kadar daha büyüktür. Rutil kristal yapısının, 413 nm’ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz TiO_2 ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Bu da, anataz TiO_2 ’deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 ’den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır. Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır.

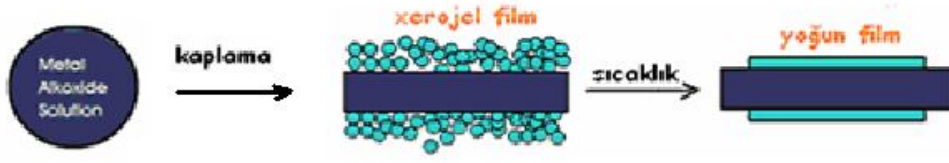
4. SOL-JEL METODU VE TEKSTİLDEKİ UYGULAMALARI

Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir seramik üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Sol-jel metodu kimyasal bir yöntem olup, başlangıç malzemesi olarak bir sol içerdiği ve bu solü kullanarak jel elde edildiği için “Sol-jel Yöntemi” olarak tanımlanmıştır. Metot, farklı fonksiyonel kaplamaların oluşumu için en önemli tekniklerden birisi olup avantajlı özelliklere sahiptir. Örneğin; geniş alanların kolay kaplanabilmesi, çok karışımlı oksit filmlerinin homojenliği, nanokristal materyallere ulaşılabilirlik gibi nedenler yöntemin avantajlarıdır.

Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100-400°C) gerektirmekte, özellikle inorganik yapıda ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturma olarak söylenebilir.

Bir sıvı ile kolloidal katı partiküllerin stabil bir süspansiyonuna sol denir. Üç boyutlu olarak birbirine bağlanmış network (ağ) yapısı ise jeli oluşturur. Jel, sıvı ile katı arasında bir formdur. Polimerik yapıda veya sol partikülleri ile kolloidal yapıda jel üretmek mümkündür. Sol hazırlama reçetesini; başlatıcı madde (metal alkoksit veya metal tuzu), solvent ve şelatlama maddesi oluşturmaktadır. Sol-jel işleminde şelatlama maddeleri katalizör görevi görürler, metal atomuna birkaç bağla bağlanabilirler. Sol-jel proseslerinde saydam solüsyonun hazırlanması hidroliz reaksiyonu ve kondenzasyon reaksiyonları ile gerçekleştirilmektedir.

Metodun uygulanma prosesi üç yaklaşımla verilebilir: öncelikle, kolloidal bir sol hazırlanır ve partiküller solde çöker. Daha sonra partiküller kurutulur. İkinci yaklaşıma göre, kolloidal soldeki partiküller bir jel oluşturmak için bağlanır. Bu jel daha sonra kurutulur ve kristalize materyal elde etmek için ısıtılır. (Şekil 4.1) Üçüncü yaklaşımda, her bir oligonimerik birimlerin polimerizasyonu ile bir jel oluşturulur. Çözeltinin jelleşmesi, çözeltide bir ağın oluşumu anlamına gelir. Alkoksidler gibi organometalik bileşiklerin polikondenzasyon ve hidrolizi jelleşmeye meydan verir.



Şekil 4.1 : Sol-jel prosesinin genel şematik gösterimi

İkinci ve üçüncü yaklaşımların her ikisinde, çözeltiler jelleşmeden önce substrat üzerine atılabilir, döndürülebilir, daldırılabilir veya püskürtülebilir. Böylece aşırı derecede uygun bir kaplama oluşumu metodu sağlanır. Sol-jel kaplamalarının çok büyük bir çoğunluğu jelleşmeden önce substrata uygulanan çözeltiden çıkar ve prosesde uygulanan bu teknik ince filmlerin “Kimyasal Çözelti Birikimi” olarak bilinir. Diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol-jel metodunun birçok avantaja sahip olduğu söylenilebilir. Başlıca avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır:

Sol-jel yönteminin avantajları :

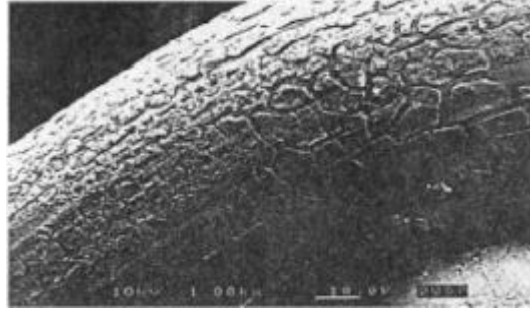
- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilebilmesi,
- Gerekli alet ve ekipman gereksinimi basittir,
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlığın elde edilebilmesi,
- Saf kaplama özelliği bulunması,
- Düşük işleme ısısı gerektirmesi,
- Hava kirliliğinin olmaması,
- Enerji tasarrufu sağlaması,
- Hazırlanan ortamla etkileşiminin bulunmaması;
- Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntem olması,
- Gözenekli yapı oluşturması,
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi.

Sol-jel yönteminin dezavantajları ise;

- Malzeme maliyetlerinin fazla olması,

- Filmlerde karbon çökeltisi kalabilme özelliği,
- Kullanılan malzemenin sağlık açısından zararlı olabilmesi,
- İşleme sırasında malzeme kaybının fazla olması.

Tekstil endüstrisinde sol-jel teknolojisi ile kaplamalar yapılarak tekstil materyallerine çok farklı özellikler kazandırmak mümkündür. Bu amaçla son yıllarda geniş çaplı araştırmalar yapılmaktadır. Titanyum oksit (TiO_2) nanosölü ile kaplanmış polipropilen lifinin tarama elektron mikroskobu ile resmi Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : TiO_2 ile kaplanmış PP lifi

Sol-jel teknolojisinin tekstilde kullanım alanları; su, yağ ve kir iticilik, kokuların kontrollü salınımı, biyokatalitik özellikler, biyouyumluluk özellikleri, elektrik iletkenliği, boyama dayanımı olarak sıralanabilir. Ayrıca, sol-jel teknolojisinin tekstil endüstrisinde; fotokromik, elektrokromik ve termokromik tekstiller üretiminde, haslıkların geliştirilmesinde, bariyer özelliklerinin modifikasyonunda, tekstilin; filtrasyon, adsorpsiyon, seçici-geçirgenlik, buruşmazlık, UV-koruyucu ve güç tutuşurluk özelliklerinin iyileştirilmesinde, süper hidrofob (kendi kendini temizleyen) kumaşların üretiminde, antimikrobiyel kumaşların üretiminde kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

5. LİTERATÜR ÖZETİ

Guan (2004), “TiO₂/SiO₂ filmlerinin fotokatalitik aktivite, hidrofilite ve kendi kendini temizleme etkisi arasındaki ilişki” adlı çalışmasında TiO₂/SiO₂ yüzeylerin daha fazla hidrofilik aktivitesinin ve daha az fotokatalitik aktivitesinin ya da farklı miktarlardaki SiO₂ ilavesi ile bunun tam tersinin olduğunu tespit etmiştir. Bunun yanında kendi kendini temizleme etkisini arttıran ve bu etkiyi devam ettiren faktörün hidrofilite ve fotokataliz arasındaki sinerjik etki olduğunu, SiO₂ ilave edilerek kompozit filmlerde hidroksil içeriğinin artması ile sonuçlanan asiditenin yükselmesine neden olduğunu ileri sürmüştür. Sonuçta hidrofilite ve fotokatalitik aktivitenin UV aydınlatma boyunca arttığı, dolayısıyla kendi kendini temizleme etkisinin geliştiği ortaya konmuştur.

Bozzi vd. (2005), “TiO₂ ile düşük sıcaklıkta modifiye edilmiş pamuğun günışığı altında ışık verilmesi ile kendi kendini temizlemesi” adlı çalışmasında kırmızı şarap, kahve, makyaj ve yağ kirlerinin temizlenmesi ve azalmasının, %50 solar ışık şiddetindeki gün ışığı aydınlatması sırasında yavaş yavaş artan CO₂'in takip edilmesi ile gözlemlendiği belirtilmiştir. Bazla muamele edilmiş pamuk için TiO₂ ile kaplanan UV aktifli tekstilin, gün ışığı altında kahve ve kırmızı şarap lekelerinin temizlenmesi sırasında en aktif örnek olduğu saptanmıştır. Kir temizlenmesi ile sonuçlanan kendi kendine temizlemenin miktarı, farklı deneysel koşullarda hazırlanan TiO₂ gruplarının foto aktivitesinin değerlendirilmesi için hesaplanmıştır.

Chen vd. (2007), düşük sıcaklıkta sol-jel prosesi ile anataz TiO₂/SiO₂ nanokompaziti üretmişlerdir. Bu hazırlanan nanokompozitlerin yapısal özellikleri XRD ve SEM ile ölçülmüşlerdir. Bu ölçümlerle TiO₂'nin SiO₂ yüzeyine yapıştığını görmüşlerdir. TiO₂/SiO₂ moleküllerini basit bir daldırma-emdirme- kurutma (dip-pad-dry-cure) prosesi ile kumaş yüzeyine kaplamışlardır. TiO₂/SiO₂ kaplanmış pamuklu kumaşlar Neolan Blue 2G boyası kullanılarak yapılan fotokatalitik testlerde sadece TiO₂ kaplı kumaşlara göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermişlerdir.

Maged vd. (2009), pamuklu, PET ve Pamuk/PET karışımı kumaşların UV koruma özelliğini iyileştirmek için bir kaplama formülü hazırlamıştır ve iyonlayıcı ışın olarak yüzey kurutmada gamma ışınlarını kullanmışlardır. UV koruma özelliğini artırmak için ayrı ayrı ve birlikte olmak üzere alüminyum potasyum sülfat (Alum) ve çinko sülfat (ZnO) kullanmışlardır. 0.3 g/ml Alum kullanımının, kaplanmamış kumaşa

göre ultraviyole koruma faktöründe (UPF) hızlı bir artışa sebep olduğu bulmuşlardır. ZnO ve Alum'un birlikte kullanılmasıyla UPF'nin yalnız Alum kaplanmış kumaşa göre (özellikle PET kumaşlarda) % 50 daha fazla olduğu saptanmıştır. ZnO ve Alum/ZnO kaplı kumaşların su emme ve nem geri kazanım kabiliyetlerinin oligomer/monomer kombinasyonunun kullanımından dolayı kaplanmamış kumaşa göre düştüğünü saptanmıştır. Ama bunun tersine Alum kaplı kumaşlarda hidrofilliğin arttığı görülmüştür.

Wu vd. (2009), düşük sıcaklıkta sulu sol prosesiyle hazırlanan TiO₂ nanopartikülleriyle kendini kendini temizleyen (self-cleaning) kumaş hazırlamışlardır. Karakterizasyon tekniği olarak SEM, HRTEM, ATR-IR ve XRD'yi benimsemişlerdir. Anataz TiO₂ nanopartiküllerini 3-5 nm boyutlarında üretmişlerdir. Bu TiO₂ kaplı pamuklu kumaşların antibakteriyel etki ve boyaların fotokatalitik yıkımı gibi belirgin bir kendi kendini temizleme özelliği olduğunu ortaya koymuşlardır.

Moafi vd. (2010), TiO₂ ve ZrO₂ nanokristallerini düşük sıcaklıkta sol-jel tekniği kullanarak sentezleyip başarıyla yünlü kuma üzerine applike etmişlerdir. TiO₂ ve ZrO₂ kaplı yün liflerinin fotokatalitik aktivitesi metilen mavisi ve eosin sarımsı boyalarının foto bozunmasına çalışarak ölçmüşlerdir. Kaplı numuneler ve kaplamasız numuneler SEM , TEM ve X-ışını kırılma teknolojisi gibi teknolojilerle ölçmüşlerdir. TEM çalışması TiO₂ kaplı numune için 10-30 nm , ZrO₂ kaplı numuneler için 20-40 nm boyutlarındaki partiküllerin lif yüzeyine dağılmış olduğunu göstermiştir. TiO₂ kaplı numunenin boyaları bozundurmada ve fotokatalitik aktivitede ZrO₂ kaplı numuneye göre daha üstün olduğu ortaya çıkmıştır.

Veronovski vd. (2009), fotokatalizi kolaylaştıran suni selüloz lifleri üzerine titanyum nanopatiküllü yüzey geliştirme üzerine çalışmışlardır. Tekniklerinden biri bağlı titanyum nanopartikülleriyle alttaki selüloz arasına ara eleman olarak silika (SiO₂) yerleştirmektir. İkinci uygulamaları, ışığa maruz kalan titanyumdan kaynaklı selüloza verilen zararı en aza indireyen yöntemdir. Elektron iletim mikroskobu (TEM) TiO₂ nanopartiküllerinin silika ağı tarafından tutulduğunu göstermiştir. Bu sayede silika TiO₂ nanopartikülleri ve selüloz lifleri arasında yapıştırıcı olarak kullanılabilmiştir. TiO₂ ve TiO₂-SiO₂ 'nin yüzey morfolojileri arasındaki farklılıklar SEM kullanılarak belirlenmiştir. Burdan liflerin yüzey özelliklerindeki değişimlerin TiO₂ ve SiO₂ varlığını gösterdiğini belirtmişlerdir.

Veronovski vd. (2009), bu çalışmada TiO₂ nanopartikül kaplama kullanarak iyileştirilmiş selüloz yüzeyler elde etmek ve kumaşların nihai kullanım özelliklerindeki iyileşmeleri belirlemektir. Kendini temizleme özellikli iki farklı geliştirilmiş kumaş hazırlanıp analiz edilmiştir. Buna ilave olarak da farklı tekstil özellikleri üzerindeki lif geliştirilmesinin etkisi belirlenmiştir. Bununla birlikte iyi mekanik özelliklere eşlik eden yumuşak tutum iyi görünüş ve diğer yüzey özellikleri yüksek kaliteli bir kumaşın özelliklerini ortaya koyduğunu kanıtlamışlardır. En homojen ve düzgün kaplama TiO₂-SiO₂ kaplamasında gözlenmiştir. Nano kaplama kumaşların eğilme, basınç ve yüzey özelliklerini çok değiştirmiştir. Yüzey kaplamaları çözgü eğilme rijitliğini ve eğilme momentini düşürürken kumaşın sürtünmesini, sertliğini, geometrik pürüzlülüğünü ve kalınlığını artırmıştır.

Selçuk vd. (2010), bu çalışmada, sol-gel metodu kullanılarak hazırlanmış TiO₂ nano partikülleri daldırma kaplama tekniği ile pamuklu tekstil yüzeyine kaplanmıştır. Çalışmada karşılaştırma numunesinin hazırlanması için Degussa P25 TiO₂ fotokatalisti kullanılmıştır. Kaplanmış tekstil yüzeyinde self-cleaning etkisini değerlendirmek amacı ile leke oluşturmak üzere metyhlene blue kullanılmıştır. Self cleaning etkinliğinin ölçümü için bir solar simülator kullanılmıştır. Solar simülator içindeki ışınlama boyunca leke rengindeki azalma ölçülmüştür. Pamuklu kumaşın ana fonksiyonlarındaki değişimler kopma mukavemet testi, yırtılma mukavemet testi, buruşmazlık açısı testi, UV koruyucu özellik testi, terlemeye karşı renk haslığı ve metyhlene blue leke testleri ile belirlenmiştir. Sonuç olarak, TiO₂ ile kaplanmış olan numune kumaşların istenilen seviyede selfcleaning ve UV koruma etkisi gösterdikleri belirlenmiştir. Numunelerin tekstil performans özelliklerinin de kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. TiO₂ kaplama işlemi pamuklu kumaşlara “iyi” derecede UV absorblama özelliği kazandırmaktadır. Numunelerin Kendi kendini temizleme performansının ışığa maruz kalma süresine bağlı olarak arttığı görülmüştür. (max. 4 saatlik ölçüm yapılmıştır.) Kumaş performans özellikleri incelendiğinde TiO₂ kaplama işleminin kumaş performans özelliklerinin bazılarını etkilediği görülmüştür. TiO₂ kaplama işleminin kumaş mukavemet özelliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür. Kumaşların buruşma özelliklerinin de kaplama işlemine başlı olarak değiştiği ve kumaşların rijitliklerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama işleminin kumaşların ter haslığı özelliğinde önemli bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

Qi vd. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, kendi kendini temizleyen kumaş geliştirilmiştir. Kumaş, Lotus Nano yüzey dokuma teknolojisi ve patent bekleyen nano fotokataliz teknolojisi kullanılarak üretilmiştir. Kumaşta kullanılan teknolojinin etkisini artırmak için, lotus çiçeğinin biyo taklidi ve nano titanyum dioksit kaplama tekniği birleştirilmiştir. Lotus yaprağı nano yapısı ve nano titanyum dioksit kaplama ile üretilen dokuma; leke, kir, koku, bakteri, zararlı gazlar, su ve yağ kirlenmelerini parçalamakta ve kuması korumaktadır. Kendini temizleyen kumasın daha az sıklıkta yıkanma ihtiyacı nedeniyle, çevrenin deterjan ve temizlik kimyasalları ile kirlenmesini de önlemiş olmaktadır. Bu işlemle elde edilen kıyafetler yumuşak dokusunu ve nefes alabilirliğini de kaybetmeden yıkanmaya ve normal kullanıma karşı son derece dayanıklı olmaktadır. Nano TiO₂ ile kaplanan kumaşların; UV absorblama özelliği, bakterisit aktivitesi ve kırmızı şarap ve kahve kirlerinin temizlenmesi araştırılmıştır. Bütün bu özelliklerin ise önemli derecede olduğu gözlenmiştir.

Palamutçu vd. (2011) sol-jel metodu ile hazırlanan TiO₂ nanopartiküllerini pamuklu kumaşa kendi kendini temizleme özelliği, UV koruyucu özellik ve antibakteriyel özellik kazandırmak için kaplamışlardır. Karşılaştırma için Degussa P25'i de kullanmışlardır. Kaplanmış kumaşın kendi kendini temizleme kabiliyetini ölçmek için leke maddesi olarak çayı seçmişlerdir. Bir güneş simülatörü altında da leke giderimine zamana göre bakmışlardır. Ayrıca kumaşın ter haslığını, kopma mukavemetini, yırtılma mukavemetini ve kat açılma açısını da incelemişlerdir. Sonuç olarak iyi bir kendi kendini temizleme ve antibakteriyel etkinlik bulmuşlardır.

Rahal vd. (2011) FTIR, CPMAS NMR ve XPS ile karakterize ettikleri ve sentezledikleri TiO₂'yi pamuklu kumaşa kaplamışlardır. Özel bir görünür ışık sisteminde numunelerin fotokatalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Görünür ışıkta aseton mineralizasyonu olmazken, UV ışığı altında aseton mineralizasyonunu gözlemlemişlerdir. Bununla beraber görünür ışık altında tekli oksijenin di-n-butil sülfat eklenmesiyle bunun ispatlandığını belirtmişlerdir. SEM görüntülerinden homojen bir kaplama olduğu göstermişlerdir.

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Materyal

Kaplanacak Materyal: Bu çalışmada haşılı sökülmiş kasar işleminden geçmiş 123,7 gr/m² gramajında %100 pamuklu bezayağı kumaş kullanılmıştır. Kumaşın atkı sıklığı 32 tel/cm, örgü sıklığı ise 51 tel/cm'dir.

Kaplama işlemi için kullanılan kimyasallar: Titanium(IV)tetraisopropoxide (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, %97'lik Merck) , Titanium tetrachloride (TiCl₄, %99'luk Merck) , isopropanol (C₃H₈O, Merck), etanol (C₂H₆O, Merck) , asetik asit (CH₃COOH, Merck), nitrik asit (HNO₃, Merck), Degussa P25

Lekeleme testinde kullanılan leke: Ticari bir ürün olan fincan poşet çay (Lipton)

6.2 Metot:

6.2.1 Kaplama metotları:

Çalışmada toplam beş ayrı kaplama reçetesi kullanılmıştır. Bunların dördü sol – jel yöntemi ile oluşturulmuştur. Beşinci reçete ise ticari bir ürün olan Degussa P25 ile hazırlanmıştır. Sol reçeteleri aşağıdaki gibidir :

1. Yöntem (TiCl₄) : 1/10 oranında TiCl₄/etanol çözeltisi hazırlanarak 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
2. Yöntem (Hemissi) : 4,65 ml isopropanol , 1,6 ml titanium(IV)tetraisopropoxide içine damla damla ilave edilmiştir. 60°C 'de 10 dk. bekletildikten sonra 5,15 ml asetik asit ilave edilmiştir ve 60°C 'de 15 dk. karıştırılmıştır. En son 12 ml metanol ilave edilmiştir ve çözelti 2 saat bekletilmiştir.
- 3.Yöntem (Ti): 160 ml distile su içine 1,5 ml nitrik asit ve 15 ml titanium(IV)tetraisopropoxide eklenerek iki gün boyunca karıştırılmıştır.
4. Yöntem (Asetik Asit): 25 ml titanium(IV)tetraisopropoxide ve 5 ml asetik asit 500 ml distile suya eklendikten sonra 3,5 ml nitrik asit eklenerek elde edilen karışım 80°C'de 30 dk. ısıtılmıştır. Oluşan çözelti 2 saat süre ile karıştırılmıştır.

Tüm bu metotlarla oluşturulan solların pH'ı düşük olduğu için saf suda diyaliz membranların içinde pH ayarlaması yapılmıştır. Solların pH değerleri 2,7 – 3,0 arasına geldiğinde diyaliz membranlardan alınmıştır (Şekil 6.1).



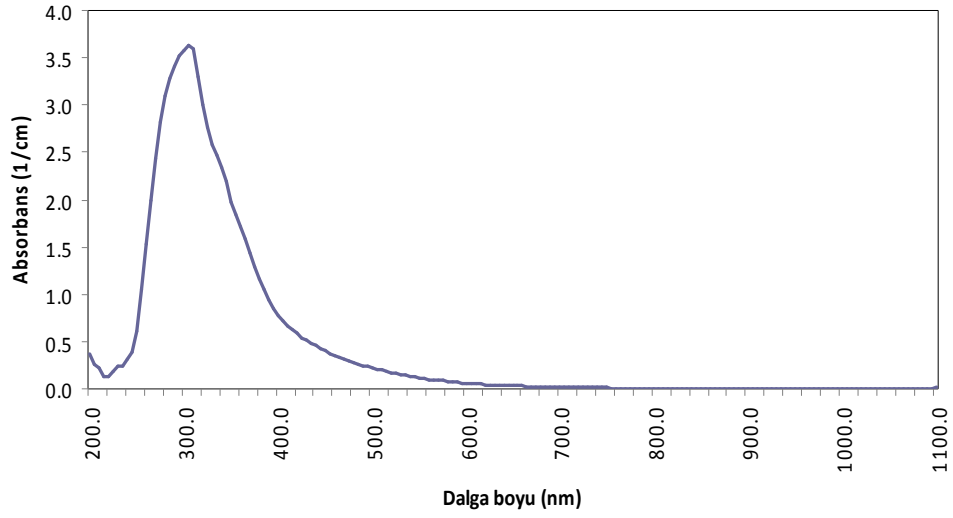
Şekil 6.1 : Sollerin pH dengelemesi

5. Yöntem : 4 gr Degussa P25 markalı ticari nano TiO_2 1 litre saf suya eklenip kaynayana kadar karıştırılmıştır. Çözelti daha sonra soğumaya bırakılmıştır.

Kumaş kaplama işlemi için 30x30 cm boyutundaki pamuklu kumaşlara emdirme yöntemine göre fulard makinasında yumuşak su ile ön yıkama yapılmıştır. Hazırlanan sollerle fulard numune boyama makinasında kaplama işlemi yapılmıştır. Hemen ardından kaplanan kumaşlar fiksaj için $100^{\circ}C$ 'ye ısıtılmış etüvde 5 dk. kurutulmuştur. Yine yumuşak suyla son yıkamaları yapılmış ve numuneler sererek kurumaya bırakılmıştır.

6.2.2 Lekeleme işlemi :

Nano partikül kaplı numune tekstil yüzeylerinin kendini temizleme performansını ölçmek için yapılan bir testtir. Önce leke maddesi olarak literatürde de çok kullanılan metilen blue maddesi kullanılmıştır. Fakat metilen blue maddesinin güneş simülatörü suntest cihazında düzgün test ortamının oturtulamaması sebebi ile lekeleme maddesi olarak çay seçilmiştir.



Şekil 6.2 : Çay solüsyonunun absorbans eğrisi

250 ml saf kaynar suda 1adet fincan poşet çay 2 dk. bekletildikten sonra elde edilen çay leke çözeltisi standart lekeleme maddesi olarak kabul edilmiştir. Leke çözeltisinin absorbans eğrisi grafiği Şekil 6.2’de verilmiştir. 4x4 cm boyutlarındaki kaplanmış kumaş numuneleri sırayla leke çözeltisine daldırılıp 3 sn içerisinde çıkarılmıştır. Bu kumaşlar Atlas SDL SUNTEST XLS+ (Şekil 6.3) güneş simülatörü içinde 750 W/m^2 şiddetindeki UV ışınına farklı sürelerle maruz bırakıldı.



Şekil 6.3: SUNTEST XLS+ güneş simülatörü

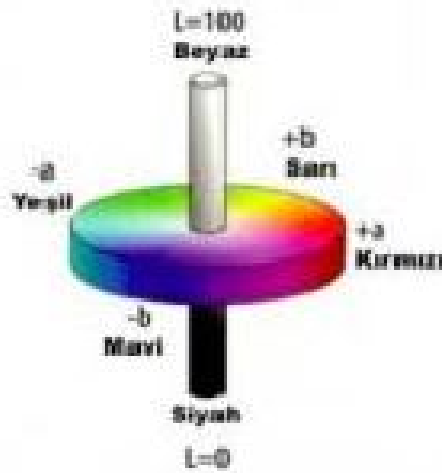
Bu şekilde zaman değişkenine göre renk giderimi, lekede renk solması ölçülmüştür. Aynı zamanda kumaşlar dışarıda öğle saatlerinde günışığında da bırakılmıştır. Kaplama yapılmış tekstil numuneleri üzerinde oluşturulan lekenin giderimini, yani kumaşlardaki kendi kendini temizleme etkinliğini belirlemek için aşağıdaki parametreler dikkate alınarak ölçümler yapılmıştır. Kumaşlarda leke giderimi etkinliğinin belirlenmesinde lekeli kumaş numunesi ile lekelenmemiş kumaş numunesinin renk değişimleri ölçülmüş ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Leke gideriminin etkin hale gelmesi için standart ışık olarak SUNTEST cihazında 30 dak., 60. dak, 90 dak., 120 dak. süreler sonrasında renk ölçümleri yapılmıştır. Belli numuneler için ayrıca 240 dak.'ya kadar sürelerde ışık etkisi araştırılmıştır.

Ölçümler sonucunda elde edilen veriler kaplamalı kumaşların leke rengindeki değişimin başlangıç anındaki leke rengi ile karşılaştırılması ile hesaplanmıştır. Renk ölçümleri belli zaman aralıklarında bölümümüzde bulunan Datacolor marka spektrofotometre cihazında ölçülmüştür (Şekil 6.4) .



Şekil 6.4 : Datacolor 600 Spektrofotometre

Sonuçlar CIE Lab renk uzayına göre alınmıştır. CIE Lab renk uzayı 1976 yılında görsel medya için tasarlanıp oluşturulmuştur. Günümüzde CIE Lab renk uzayı çeşitli alanlar için standart renk uzayı olarak seçilmiştir ve bugün pek çok uygulamada kullanılmaktadır. CIE Lab renk uzayının bileşenleri açıklık-koyuluk (L: lightness), tonlama ve doygunluk (a, b) dir. L, bir rengin açıklığını, a ve b ise rengi oluşturmaktadır (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: CIE Lab renk uzayı (Yılmaz,2002)

Bu değerler CIE XYZ renk uzayına bağımlı olarak hesaplanır. Bu hesaplama için gerekli ilişki beyazın CIE XYZ uzayındaki değerleriyle sağlanır (Yılmaz, 2002) . Telstilde yaygın bir kullanım alanı bulan bu sistemde L, a, b sembolleri ile gösterilen üç koordinat bulunmaktadır. Eğer a=0 ise kırmızı, 90 ise sarı, 180 ise yeşil, 270 ise mavidir. L ise açıklık/koyuluk sembolüdür. Siyah renk için L=0, beyaz için ise L=100'dür. a ve b ise renk uzayında rengin koordinatlarını ifade etmektedir (Duran 2001).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2} \dots \dots \dots (6.1)$$

dE renk farkı değerinin belirlenmesinde de benzer olarak orijinal leke rengi ile ışık etkisine bağlı olarak leke rengindeki değişim değeri karşılaştırılarak elde edilen veri kullanılmıştır. Bu veri renk ölçüm cihazında (Datacolor) elde edilen dE değeridir.

Ölçüm verilerinin değerlendirilmesinde yine spektrofotometre cihazından elde edilen Kubelka Munk K/S değeri de kullanılmıştır.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \dots \dots \dots (6.2)$$

Burada K değeri rengin absorpsiyon katsayısı, S değeri saçılma katsayısı, R ise refleksiyon (yansıma) değeri olarak tanımlanmaktadır (Mohammadi vd.,2004). Renkli tekstil mamüllerinde (K) genellikle boyarmadde ve (S) ise sadece tekstil materyali tarafından belirlenir. K/S değerleri % renk değişimi yani leke rengindeki koyuluğun % olarak azalmasını gösteren sayısal büyüklükler kullanılmıştır. Leke gideriminin belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\% \text{ leke giderimi} = \left[\frac{((K/S)_{\text{başlangıç}} - (K/S)_{\text{ışıkaltında}})}{(K/S)_{\text{başlangıç}}} \right] * 100 \dots\dots\dots(6.3)$$

6.2.3 Uygulanan ölçümler ve analizler:

6.2.3.1 Tekstil malzemesi üzerine kaplanan TiO₂'nin ölçümü:

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer) katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. Teknik elektromanyetik indüksiyonla 10,000 °K sıcaklığa ulaştırılan argon plazması tarafından örneğin iyonize edilmesi; iyonize elementlerin kütle spektrometresi tarafından ayrıştırılması ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir. Örnekteki tüm elementlerin derişimleri 1 ile 2 dakika arasında değişen oldukça kısa bir sürede ölçülür. ICP-MS ölçüm tekniğinde sıvı örnekler Çözelti ICP-MS, katı örnekler ise çözeltiliye alınarak Çözelti ICP-MS ya da doğrudan Lazer Aşındırma ICP-MS teknikleri ile ölçülebilirler.

Bu çalışmada üzerine TiO₂ kaplanmış 0,2 gr ağırlığındaki kumaş numunelerini ICP testine hazırlamak için her biri 1 M sülfürik asitte (H₂SO₄) eritilmiştir. Oluşan süspansiyon içindeki TiO₂ miktarı üniversitemize ait ICP cihazında ölçülmüştür.

6.2.3.2 TiO₂ nanopartiküllerinin boyut analizi:

Partikül boyutu, kaplamalarda en önemli parametrelerden biri olup partiküllerin tekstil malzemesi gibi pürüzlülüğü ve porozitesi farklı yüzeylere kaplanmasını, kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğünü ve boyut partikül renklerinin değişmesi nedeniyle kaplama yüzeyi rengini de etkiler. Hazırlanan solların içindeki moleküllerin gerçekten nano boyutta olup olmadığı ve birbirlerine göre ne boyutta olduklarını öğrenmek için Zetasizer cihazında partikül boyutu ölçülmüştür. (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: Zetasizer cihazı

6.2.3.3 Farklı metotlarla hazırlanan sollarin zeta potansiyel ölçümü :

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içersine "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler.

Bir sıvı içindeki partiküller (kolloidler) (-) yüklü ise birbirlerini iterler, ve birleşmemek için yüksek direnç gösterirler, yani zeta potansiyelleri yüksektir. Bu sıvının içine (+) yüklü maddeler eklenerek partiküllerin zeta potansiyelleri düşürülür ve sıfıra yaklaştırılmaya çalışılır. Bu işlem sırasında partikülün çapı genişler, çünkü üzerine artı yüklü maddeler yapışmaktadır.

Dolayısıyla bir kaplamannın zeta potansiyeli yüzeyin kir maddesiyle bağlanma isteği açısından önemlidir. Artı ve eksi yüklerin eşit olduğu pH değeri (point of zero charge) olarak bilinen zeta potansiyeli ölçümü TiO_2 nano partiküllerinin antibakteriyel ve kendi kendini temizleme potansiyelinin değerlendirilmesinde

kullanılan önemli parametrelerden biridir. İdeal olarak TiO₂'in zeta potansiyelinin ve fotokatalitik veriminin yüksek olması istenir.

Çalışmada hazırlanan solların zeta potansiyeli zetasizer cihazında ölçülmüştür.

6.2.3.4 Kaplanmış kumaşların beyazlık ölçümü:

Beyazlığın görsel olarak değerlendirilmesi gözlemcilerin objektifliklerinin farklılığı nedeniyle sorunludur. Bir kişi tarafından yapılan değerlendirme, diğer bir gözlemci tarafından tekrar edilemeyebilir. Bu nedenle renk ölçümsel yöntemler geliştirilmiştir. Beyaz gerçekte bir renk olmayıp bir renk formudur. Renklerle aynı esaslar kullanılarak ölçülmektedir. Bu çalışmada da kullanılan kaplama malzemelerinin kumaşın rengini ne yönde etkilediğini öğrenmek için beyazlık ölçümü , renk ölçümlerinin de yapıldığı spektrofotometrede yapılmıştır.

6.2.3.5 Kumaşların SEM analizi:

Kumaş numuneleri Bilkent Üniversitesi'ndeki Ulusal Nanoteknoloji Araştırma merkezi'de (UNAM) SEM cihazında incelenmiştir.

6.2.3.6 Kumaşa uygulanan mekanik testler :

Kopma Mukavemeti Testi : Kopma mukavemeti,boyu yönünde sürekli artan bir yük uygulanan test numunesinin koptuğu anda uygulanan kuvvettir. Kopma anına kadar uygulanan en büyük kuvvet ise maksimum kuvvet olarak belirlenmektedir. Kopma mukavemeti ve maksimum kuvvet N (Newton) cinsinden ifade edilir. EN ISO 13934-2 standardına uygun olarak Tinius Olsen marka mukavemet test cihazında testleri yapılmıştır. (Şekil 6.7).



Şekil 6.7: Kopma mukavemeti test cihazı

Yırtılma Mukavemeti: TS EN ISO 13937-1 standardına göre farklı sollarle kaplanan kumaşlara yırtılma mukavemeti testi uygulanmıştır. Bu standard, tekstil kumaşlarının yırtılma kuvvetinin tayini için balistik sarkaç (Elmendorf) metodu olarak bilinen metodu kapsar. Bu metot ani bir kuvvet uygulandığında, kumaştaki bir yırtıktan belli uzunluktaki tek bir yırtığa doğru ilerlemenin olması için gerekli olan yırtma kuvvetinin ölçülmesi işlemini kapsar. Deney cihazı şekil 6.8’de görülmektedir.



Şekil 6.8 : Yırtılma mukavemeti deney cihazı

Kumaşların Kat Açılma Açısı Ölçümü: Kumaşların kat açılma açısı ölçümü (crease recovery angle) TS 390 EN 22313 standardına uygun olarak yapılmıştır. Standarda göre ebadı 40 x 25 mm olan numune kumaş 5 dakika süreyle 1N'luk ağırlık altında bırakıldıktan sonra, ağırlık kaldırılmakta ve kumaşın uçları arasındaki açılma açısı değeri belirlenmektedir. Şekil 6.9'de numunelerin katlanma açılma açısı ölçümü için kullanılan aparatların resimleri görülmektedir. Geri dönme açısı kumaşın belli bir kuvvet altında belirli bir süre kaldıktan sonra eski durumuna geri dönebilme yeteneğidir. Kumaşın tutumu ile ilgili sayısal bir parametre olarak kabul edilebilmektedir. Geri dönme (kat açılma) açısı, uygulanan işlemlerin kumaş genel yapısı üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla uygulanmıştır. Daha açık bir ifadeyle kaplama işlemlerinin kumaşın tuşe-tutum gibi fiziksel özelliklerine olan etkisini sayısal olarak ifade edebilmek amacıyla yapılmıştır. Kumaş üzerine herhangi bir kuvvet uygulanmaz ise yatayla 180° yapacak şekilde konumlanmaktadır. Ancak bükülme etkisi ile beraber üzerine belirli süre bir yük uygulandığında ise tekrar eski yatay konumuna dönememekte ve yatayla açı yapacak şekilde bulunmaktadır. Kumaşın yatayla yaptığı bu açı, materyalin sayısal olarak derece cinsinden yumuşaklık değerini vermektedir ve bu değer 180°'ye olabildiğince yakın olması istenmektedir.



Şekil 6.9: Kat açılma açısı deney cihazı

7.BULGULAR:

7.1 Kaplanmış Kumaş Üzerindeki TiO₂ Miktarları :

Sol-jel metodu ile hazırlanan TiO₂ solları kullanılarak kaplanan numune kumaş çeşitlerinin her birinden numune alınarak kumaş yüzeyindeki Ti miktarları ICP cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar TiO₂ NP'lerinin çok iyi bir şekilde pamuklu tekstil yüzeyine tutunduğunu göstermektedir. 200 mg kumaş ağırlığının yaklaşık olarak %1.5-6.5 oranında Ti bağlandığı görülmektedir. Tablo 7.1'de görülen verilere göre kumaş üzerinde yöntem 3 en çok titanyum bulunduran yöntemdir.

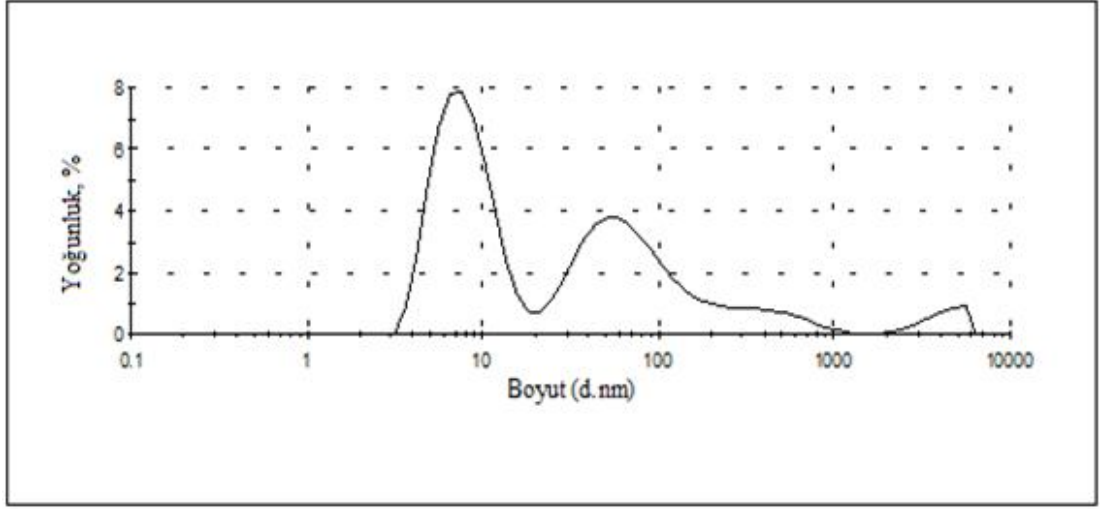
Tablo 7.1 : Farklı sollarla kaplanmış kumaşlar üzerindeki titanyum miktarı, (mg/l)

Yöntem	Numune Adı	Titanyum Miktarı (mg/l)
Yöntem 1	TiCl ₄	2,138
Yöntem 2	Hemissi	1,860
Yöntem 3	Ti	3,518
Yöntem 4	Asetik Asit	1,615

7.2 TiO₂ Nanopartiküllerinin Boyut Analiz Sonuçları :

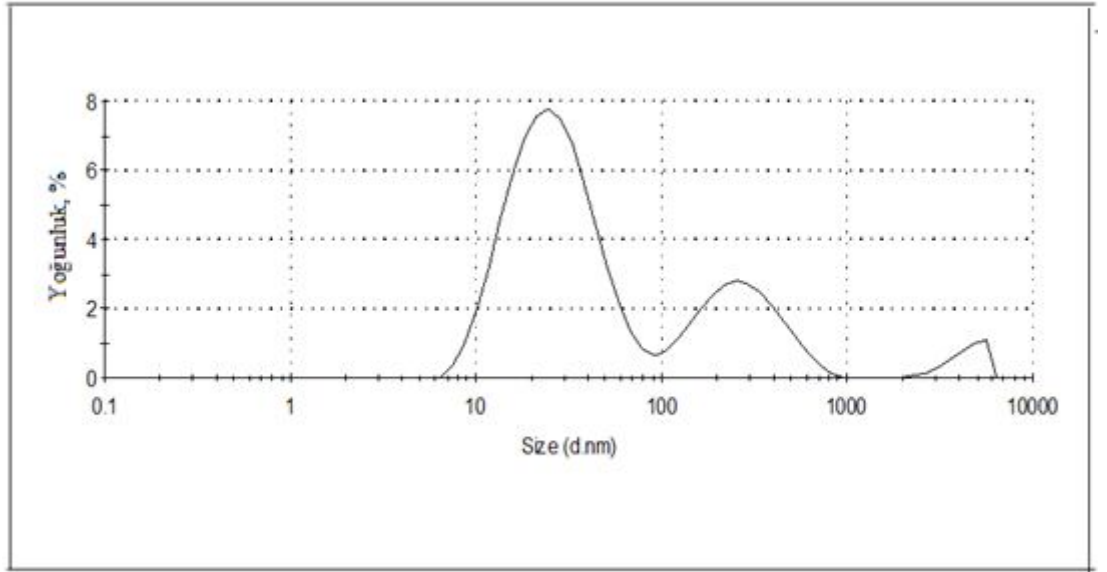
Partikül boyutu kaplamalarda en önemli parametrelerden biri olup partiküllerin tekstil malzemesi gibi pürüzlülüğü ve porozitesi farklı yüzeylere kaplanmasını, kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğünü ve boyut partikül renklerinin değişmesi nedeniyle kaplama yüzeyi rengini etkilemektedir.

Yöntem 1 ve 2 ile hazırlanan sollarde TiO₂ NP'lerinin partikül boyut dağılımının belli bir aralıkta üniform olmadığı iki farklı histogramı eğrisi ile farklı dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. 1. metot ile elde edilen partiküllerin boyutlarının ortalama 13 nm civarında olduğu fakat partikül büyüklüğünün ortalama 7 nm ve 60 nm boyutlarında yoğunlaşarak iki farklı histogram oluşturduğu görülmüştür (Şekil 7.1).



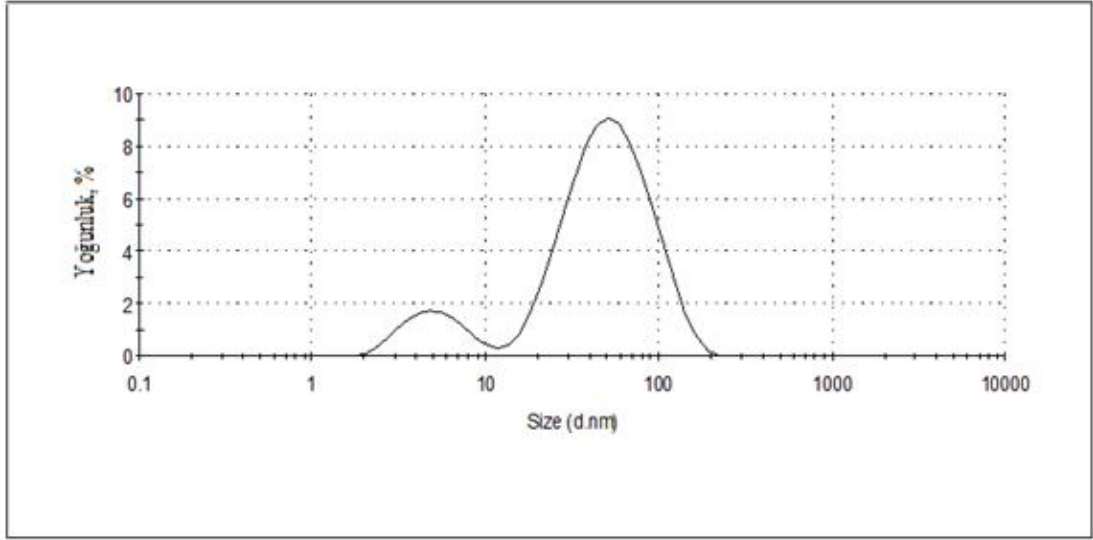
Şekil 7.1 : 1. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı

Yöntem 2 ile hazırlanan TiO₂ NP'lerinin boyutlarının ortalama 27 nm civarında olduğu fakat partikül büyüklüğünün ortalama 22 nm ve 200 nm boyutlarında yoğunlaşarak birinci metoda benzer şekilde iki farklı histogram oluşturduğu görülmüştür (Şekil 7.2). Yöntem 1 ve 2 ile hazırlanan sollerde mikrogram seviyesinde partiküllerin olduğuda görülmüştür.



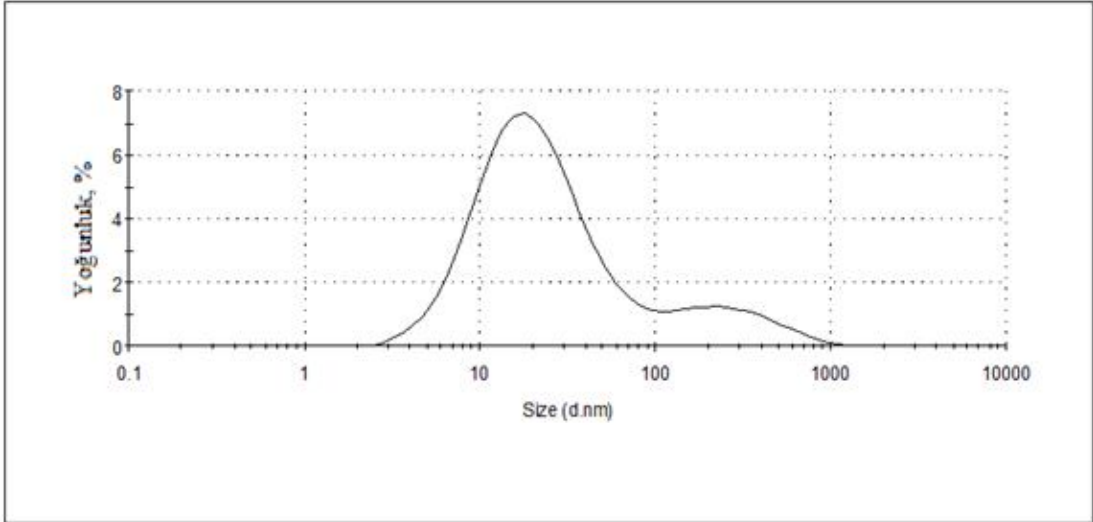
Şekil 7.2 : 2. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı

Yöntem 3 ile hazırlanan TiO₂ NP'lerinin boyutlarının açık bir şekilde 200 nm'den düşük olduğu görülmektedir (Şekil 7.3). 5 nm boyutunda ikinci bir histogram görülse de genel olarak yöntem 3 ile 31 nm civarında uniform bir partikül boyutu elde edilmektedir.



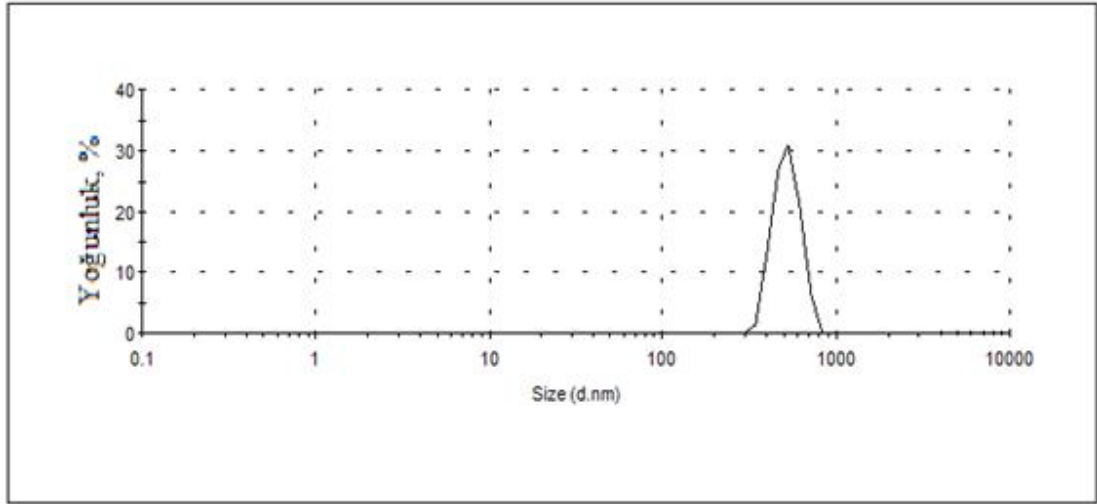
Şekil 7.3 : 3. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı

TiO₂ NP'lerinin partikül boyut dağılımı analizlerinde yöntem 4 ile hazırlanan sollerde tek histograma yakın bir sonuç elde edilmiştir (Şekil 7.4). Partikül dağılımı 18 nm civarında bulunmuş olup çok az miktarda sollerde 100 nm'nin üzerinde partikül oluştuğu görülmüştür.



Şekil 7.4 : 4. yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı

En düzgün histogram eğrisi ise yöntem 5 olarak adlandırılan Degussa P25 solünde olmuştur (Şekil 7.5). Sol-jel yöntemiyle hazırlanan sollerin partikül boyutlarına bakıldığında 5. yöntemin boyutlarının yaklaşık 30 kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre kumaş üzerinde diğerlerinden daha kalın ve homojen olmayan bir tabaka oluşturduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 7.5 : 5. Yöntemin yoğunluğa göre boyut dağılımı

Sonuç sol-jel yöntemi ile hazırlanan sollar arasında ortalama en küçük partikül çapı yöntem 1’de elde edilirken en uniform partikül çapı 4 metot ile 18 nm civarında elde edilmiştir. Tablo 7.2’de tüm yöntemlerin partikül boyutları gösterilmiştir.

Tablo 7.2 : Farklı solların partikül boyutları (d.nm)

Yöntemler	Ortalama partikül dağılımları
1. Yöntem	13.03 d.nm
2.Yöntem	31.08 d.nm
3. Yöntem	27.47 d.nm
4. Yöntem	18.44 d.nm
5. Yöntem	896,3 d.nm

7.3 TiO₂ Nanopartiküllerinin Zeta Potansiyelleri :

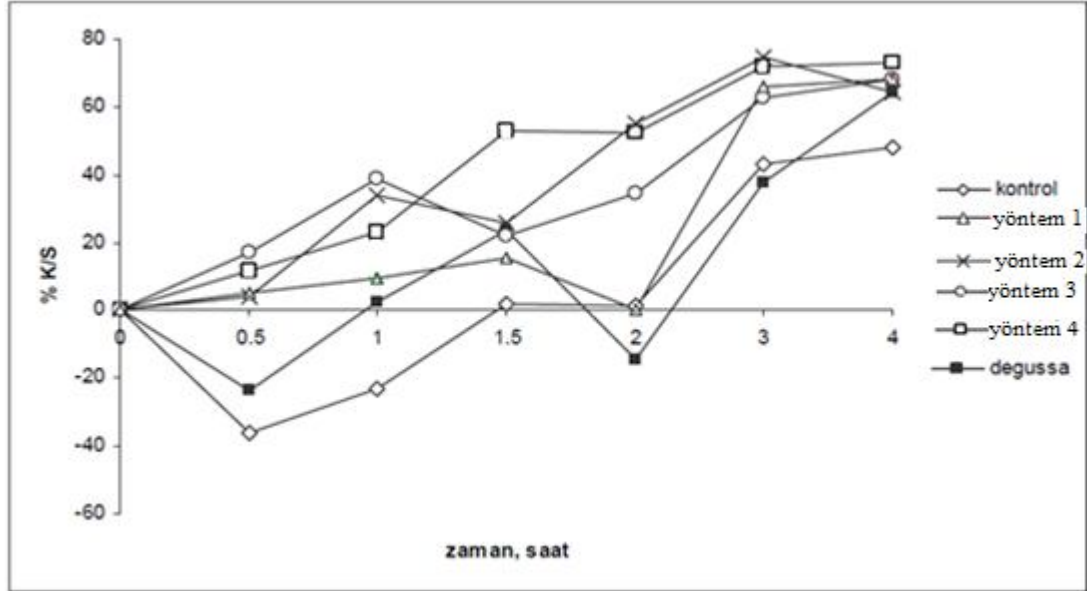
Hazırlanan solların zeta potansiyel değerlerini belirlemek için yapılan ölçüm sonuçlarında sıfır zeta potansiyeli pH değeri (7.0) en yüksek metot 4 ile hazırlanan TiO₂ nano partikülleri ile elde edilmiştir. 1. metot ile hazırlanan TiO₂ nano partiküllerinde ise en düşük sıfır yük pH değeri (6.0) gözlenmiştir. 2. ve 3. metotlarla hazırlanan TiO₂ nano partiküllerinde ise sıfır yük pH değerleri sırasıyla 6,3 ve 6,7 elde edilmiştir.

Tablo 7.3 : Farklı solların sıfır zeta potansiyel değerleri, (pH)

Yöntemler	Sıfır zeta potansiyeli pH değeri
1. Yöntem	6.0
2. Yöntem	6.3
3. Yöntem	6.7
4. Yöntem	7.0

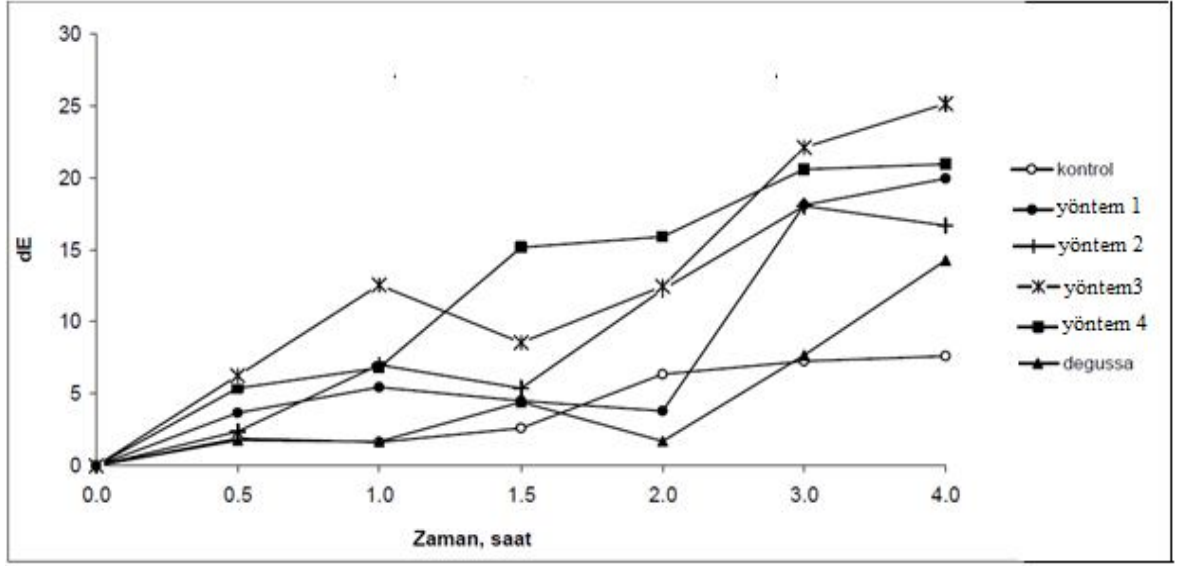
7.4 Farklı Sollerle Kaplanan Kumaşlarda Leke Giderimi:

Farklı kaplama metodları ile hazırlanmış olan numunelerin 4 saat sonundaki leke renk değişimleri verilmiştir (Şekil 7.6)

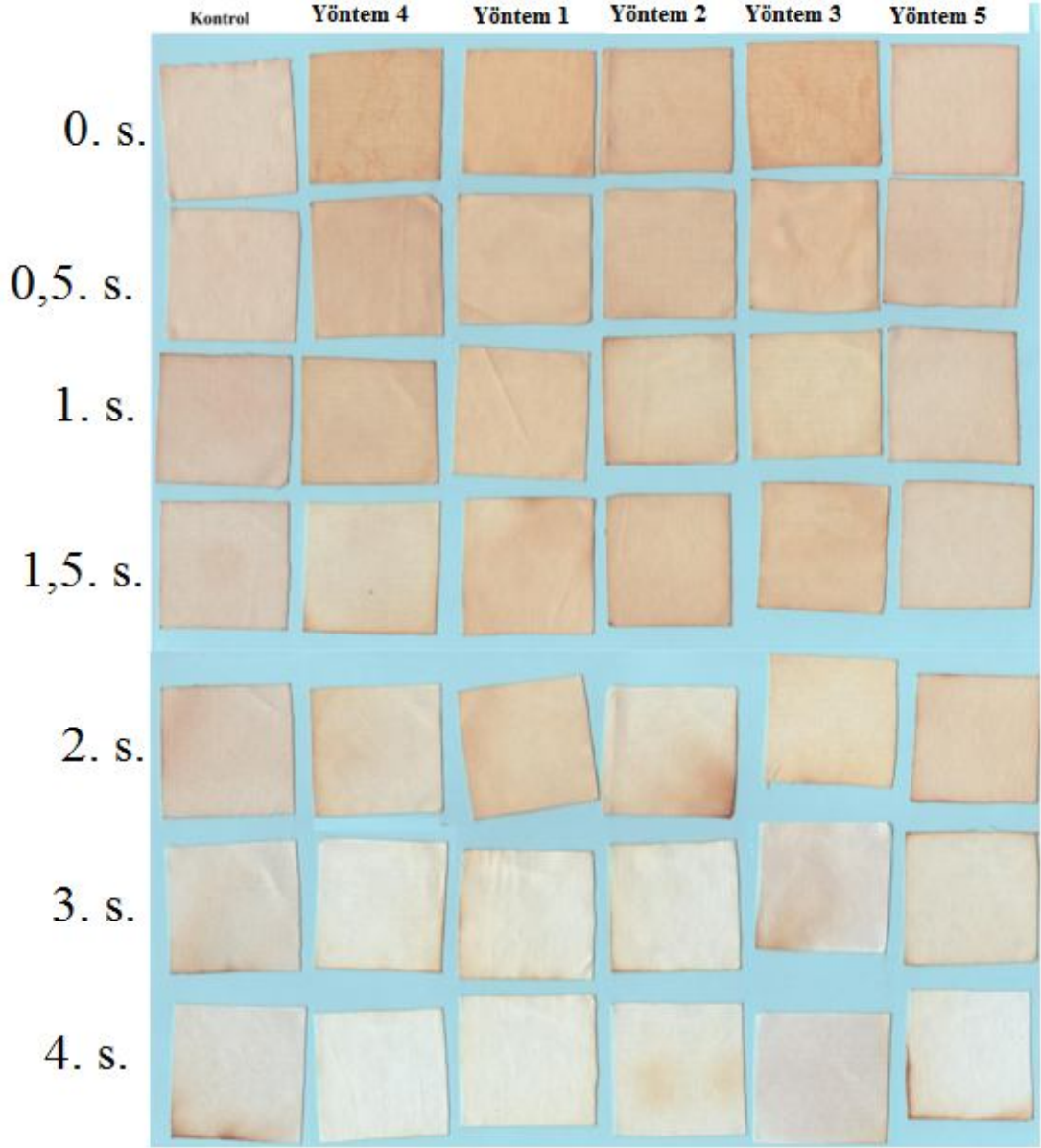


Şekil 7.6 : Farklı kaplama yöntemleri ile yapılan kaplamalarda leke giderimi, % K/S

Kaplama yapılmamış olan kontrol numunesindeki çay lekesi renk değişimi %40-45 arasında ve degussa kaplamalı kumaştaki çay lekesi leke renk değişimi ise %60 olarak oldukça düşük olduğu görülmüştür (Şekil 7.6). En yüksek renk değişimi %80 civarıyla yöntem 4 ile elde edilmiştir. dE renk değişimi değerleri sol-jel metotlarından yöntem 3 ve yöntem 4'ün etkin bir şekilde çay lekesi giderdiğini göstermektedir. Bundan dolayı sol-jel kaplama metodu olarak bundan sonraki çalışmalarda yöntem 4 kullanılmıştır.



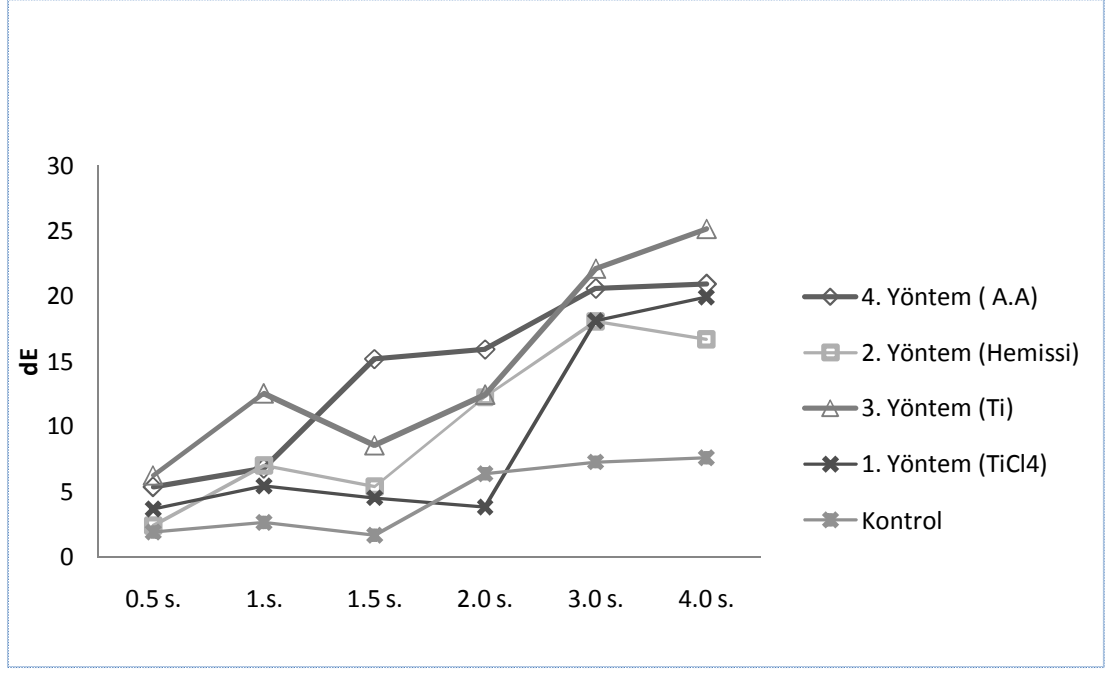
Şekil 7.7: Farklı kaplama yöntemleri ile yapılan kaplamalarda leke renk değişimi,dE Aynı numunelerin dE sonuçlarına bakıldığında yöntem 3 haricinde , yöntem 4'ün en yüksek renk farkını gösterdiği görülmektedir. Yöntem 3'ün Şekil 7.7'da daha yüksek çıkması dE formülünden sonuçların mutlak değerde çıkmasından kaynaklanmaktadır. Renk açılacağına koyulaşsa bile aradaki fark büyükse dE değeri de yüksek çıkmaktadır. Yöntem 4'ün daha iyi sonuç verdiği Şekil 7.8'den açıkça görülmektedir.



Şekil 7.8 : Farklı sollarle kaplanan kumaşların UV ışını altında farklı zaman aralıklarındaki görüntüsü

7.5 Gün Işığı Altında Renk Giderimi :

Bu çalışmada kumaşlara kendi kendini temizleme özelliği kazandırılırken gerçek güneş ışığı altındaki davranışları da incelendi. Bunun için tüm yöntemlerle hazırlanan kumaşlara leke testi uygulanıp öğle saatinde dışarıda güneş ışığına bırakıldı. Sonuçları şekil 7.9’de görülmektedir.

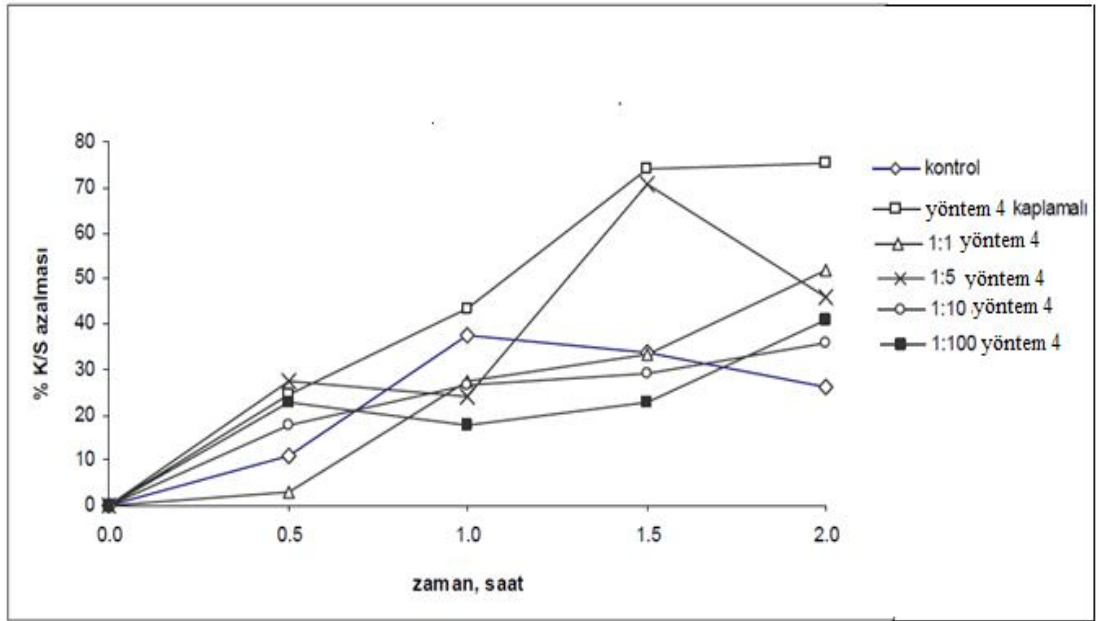


Şekil 7.9 : Farklı sollerle kaplanan kumaşların güneş ışığı altındaki renk değişimleri, dE

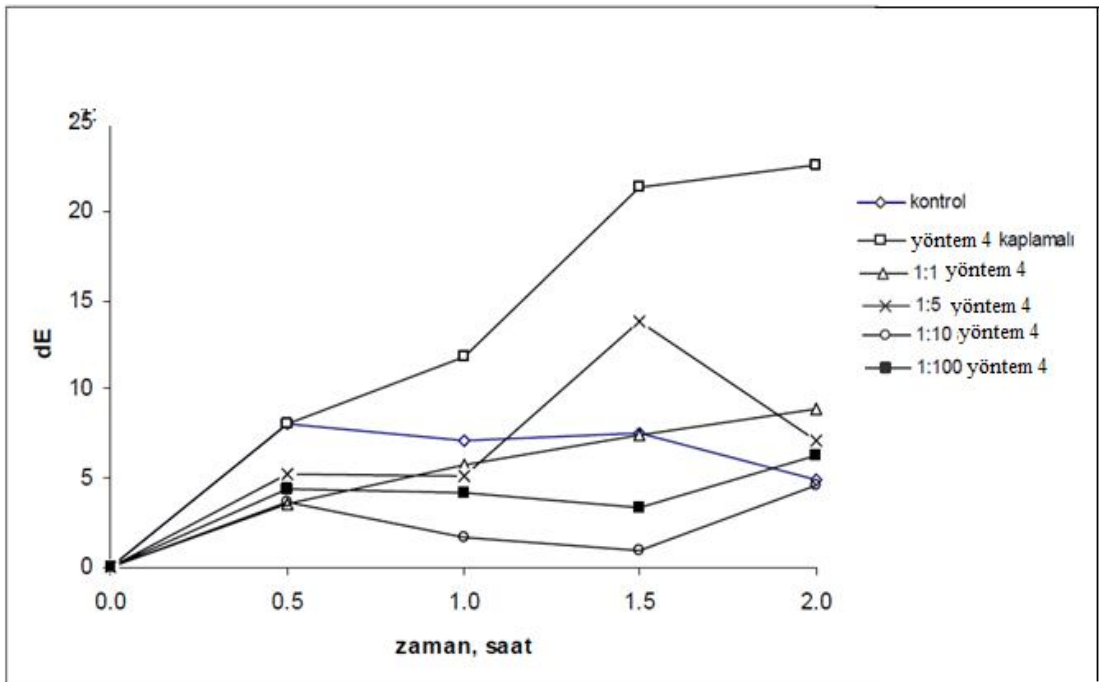
Bu sonuçlara göre 3. yöntemin 4 saat sonunda daha iyi beyazladığı görülmüştür. Ardından daha iyi beyazlayan ve içlerinde en istikrarlı bir grafik gösteren yöntem ise 4. yöntemdir.

7.6 Kendini Temizleme Verimine Sol Konsantrasyonunun Etkisi

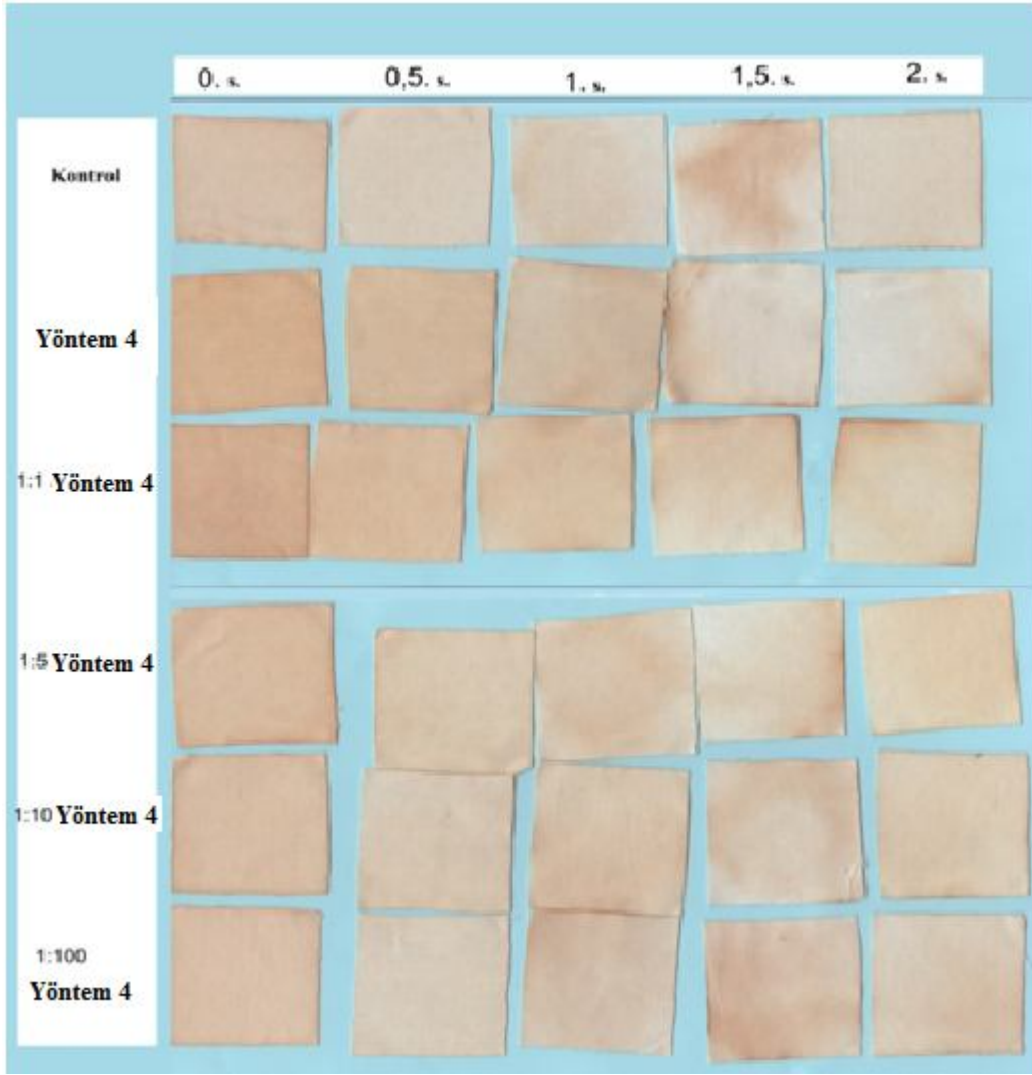
Leke testinin sonuçlarında en iyi yöntem, yöntem 4 olduğu için sol seyreltme oranının %K/S ve dE değeri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İki defa sol seyreltmesi yapılmıştır. İlk önce daha büyük oranlarda seyreltme yapılmış, düzgün bir temizleme aktivitesi görülemeyince daha küçük oranlarda seyreltme yapılmıştır. İlk grup seyreltme çalışmasında örneğin 1:5 oranında seyreltme 1 birim yöntem 4 solünü, 5 birim saf suyu göstermektedir. Farklı oranlarda seyreltilmiş sollerle kaplanmış kumaşlardaki leke renk değişimi, dE kendi kendini temizleme veriminin bir ölçüsü olarak izlenmiştir. Şekil 7.10 ve 7.11'dan da görüleceği gibi en yüksek %K/S ve dE değeri seyreltilmemiş yöntem 4 solü ile kaplanmış numune ile elde edilmiştir. Bu durum en yüksek konsantrasyonda kaplama yapılması ile en yüksek leke gideriminin elde edildiğini göstermektedir. En hızlı leke renk değişimi ilk 90 dakika içinde elde edilmiştir. Solün seyreltilmesinin genel olarak leke giderme etkinliğinin azalmasına neden olduğu görülmüştür.



Şekil 7.10 : Farklı konsantrasyonlarda yöntem 4 ile kaplı numunelerde leke giderimi, %K/S



Şekil 7.11 : Farklı sol seyreltme oranlarında çay lekeli renk değişimi, dE



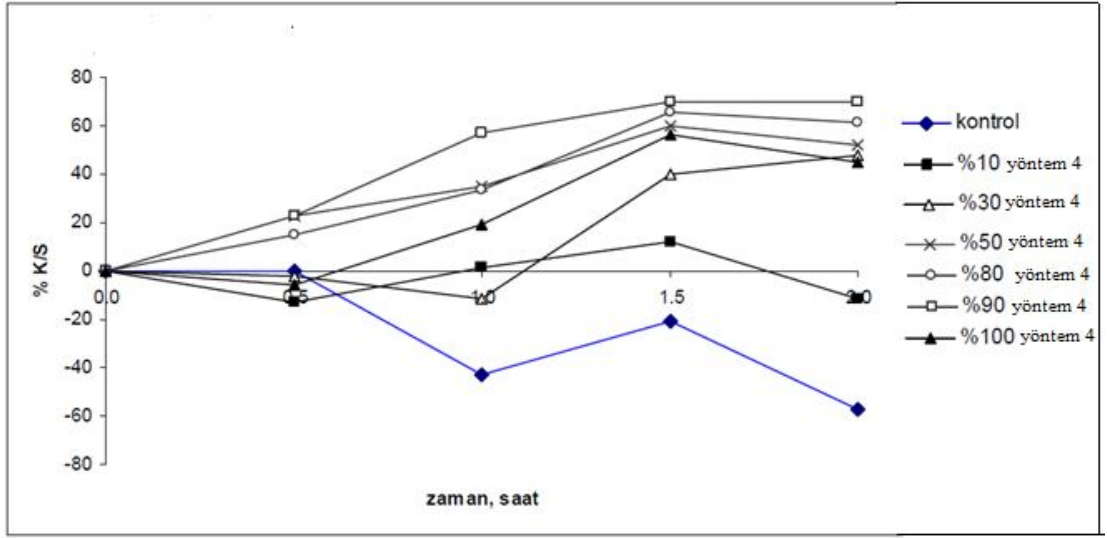
Şekil 7.12: Seyreltilmiş asetik asit sollarıyla kaplanmış kumaşlarda zamana göre renk değişimi görüntüsü

Farklı konsantrasyonlarda seyreltilmiş asetik asit solüyle kaplanmış lekeli numunelerin UV ışını altında zamana bağlı renk değişimi şekil 7.12’de gösterilmiştir.

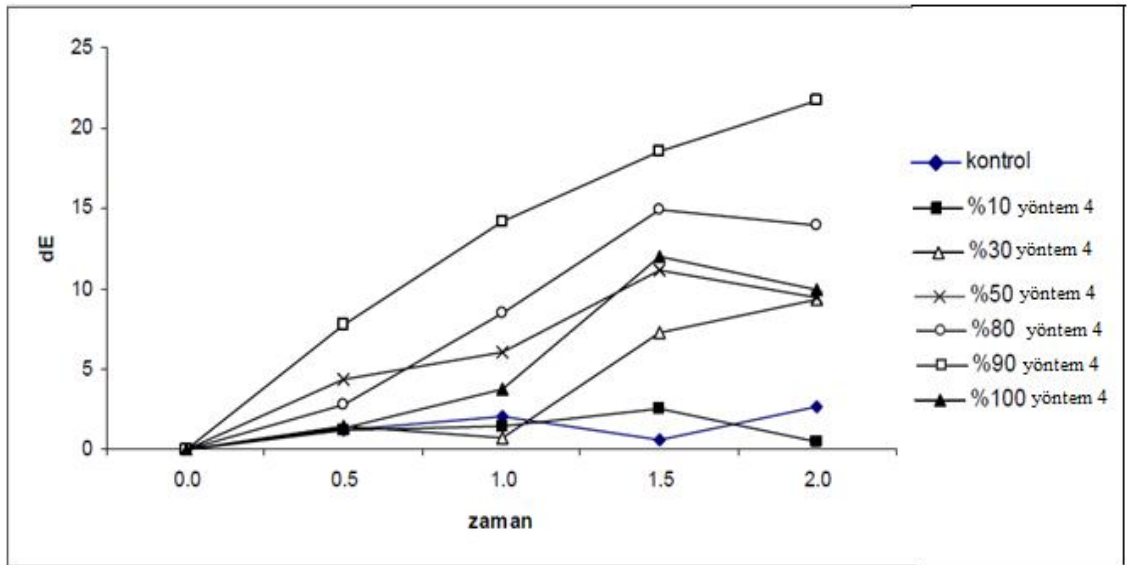
Şekil 7.13 ve 7.14’de sonuçları verilen ikinci grup seyreltme çalışmasında çalışmada yöntem 4 ile elde edilen sollar farklı oranda distile suyla seyreltilerek tekstil kaplamasında kullanılmıştır. İki saatlik ışık etkisi sonrasında en yüksek % K/S değeri, %69,68 olup, bu leke giderim oranı % 90’ı sol olan yani %10 seyreltilen solle kaplı numune ile elde edilmiştir (% 90’lık Yöntem 4).

Kaplama işleminde sol oranının artması ile leke gideriminin etkinliği artmaktadır. Ancak bu uygulamada artışın %90 ‘dan daha yüksek konsantrasyon olan %100 sol

kaplı numune için geçerli olmadığı görülmüştür. % 100 yöntem 4 ile yapılan kaplama numunesinin leke giderimi 1.5 saat sonunda en fazla %44,67 seviyesine ulaşmıştır. Bu sonuca ulaşılmasındaki nedenin deney yapılan kumaş numunesinin homojen kaplanamamış olmasından olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 7.13 ve 7.14'da verilen sonuçlardan görüleceği gibi %30'luk yöntem 4 ile elde edilen numunede bile yüksek oranda çay lekesi giderilmiştir. Sollerin %70'den fazla seyreltilerek yapıldığı tekstil kaplama işlemlerinde ise tekstil yüzeyinde önemli bir renk giderimi olmamıştır.



Şekil 7.13 : Farklı seyreltme oranlarında çay lekeli numunelerde leke giderimi, % K/S

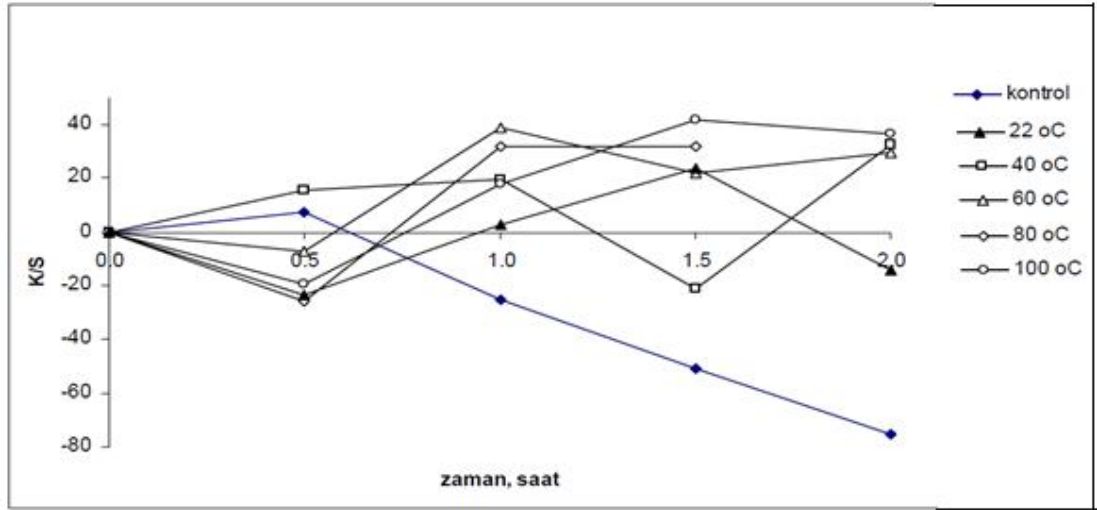


Şekil 7.14 : Farklı seyreltme oranlarında çay lekeli numunelerde leke giderimi, % K/S

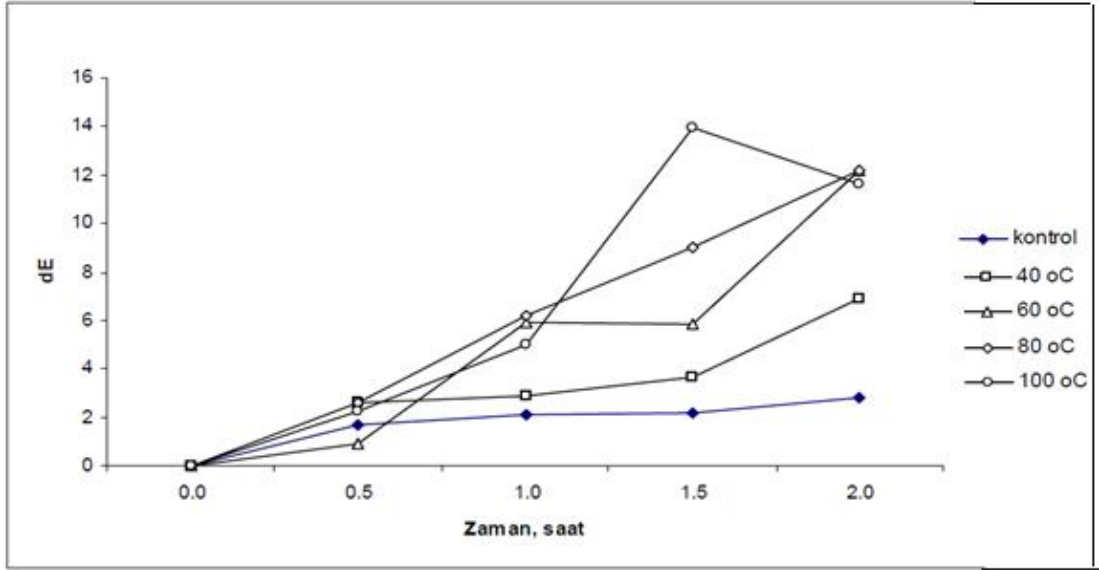
Şekil 7.13’de ve 7.14’de görüleceği gibi K/S ve dE değerlerinin birbirini aynı düzende takip etmediği görülmektedir. Bunun sebebi bazen çay lekesinin ışık altında yanıp başlangıçtaki halinden daha koyu bir hal almasıdır. Bu durumda K/S formülündeki rengin yansıma değerini veren R eksi (-) çıktığından, K/S değeri de negatif olmuştur.

7.7 Degussa P25 kaplı Tekstillerin Performansına Sıcaklık Etkisi :

Degussa P25 ile pamuklu tekstil kaplamaya sıcaklık etkisi, kaplama sonrası çay lekesi gideriminin %K/S ve dE değerlerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Şekil 7.15 ve 7.16’de görüleceği gibi leke giderimi, 60 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda Degussa P25 ile kaplanmış kumaşlarda etkin bir şekilde gözlenmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda ise önemli bir çay renk giderimi elde edilememiştir.



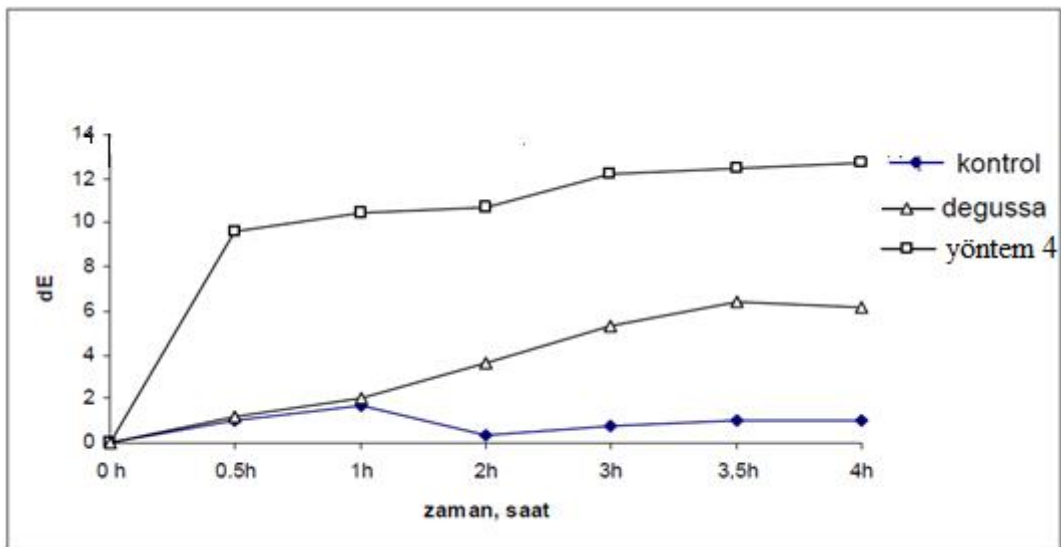
Şekil 7.15 : Degussa P25 ile farklı sıcaklıklarda kaplanmış kumaşlarda çay lekesi giderimi, %K/S



Şekil 7.16 : Degussa P25 ile farklı sıcaklıklarda kaplanmış kumaşlarda çay lekeli giderimi, dE

7.8 Seyreltilmiş Lekelerin Degussa P25 ve Yöntem 4 ile Giderimi :

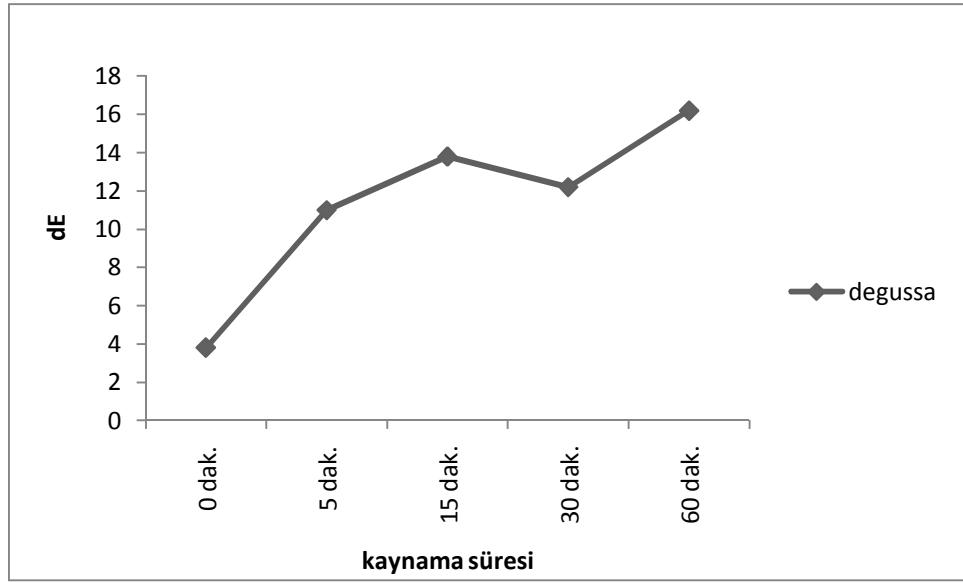
Sol-jel ile hazırlanan 4 sol içerisinde en iyi temizleme etkisi gösteren yöntem 4 olduğu için bundan sonraki Degussa P25 ile olan karşılaştırmalarda hep yöntem 4 kullanılmıştır. Çay lekeli yerine daha düşük konsantrasyondaki çay kullanımı ile elde edilen lekenin renk değişimi, dE incelenmiştir. Leke yoğunluğunun azalması ile leke giderimi Metot 4 ile kaplamalı numunede 30 dakika gibi çok kısa sürede gerçekleşmiştir.



Şekil 7.17 : % 75 seyreltik çay lekeli yöntemi 4 ve Degussa P25 kaplamalı numuneler üzerindeki giderimi, dE

7.9 Sıcak Degussa P25 Kaplama İşlemine Kaplama Süresinin Etkisi

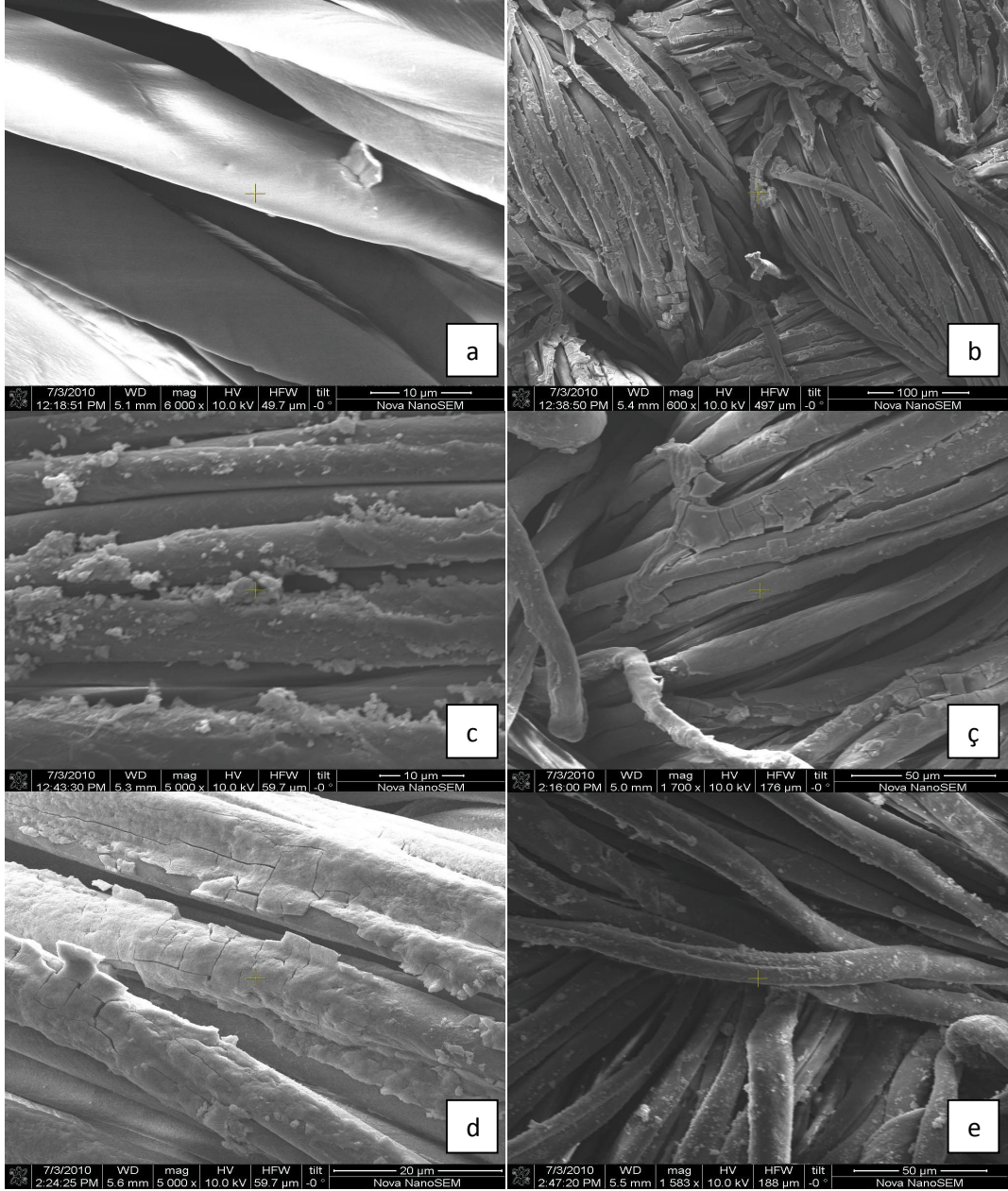
Tekstil boyama, ağartma gibi yaş proseslerde işlem süresi en önemli parametrelerden biridir. Bundan dolayı bu çalışmada Degussa P25 ile kaplama verimine kaplama süresinin etkisi araştırılmıştır. 100 °C Degussa P25 ile tekstil kaplama işlemi farklı sürelerde yapılmış ve çay lekesi kullanılarak dE renk değişimi izlenmiştir. Şekil 7.18'de görüleceği gibi 5 dakika kaplama süresinde bile etkin bir renk giderimi elde edilmiştir. Fakat en yüksek renk giderimi 60 dakika 100 °C de kaplama yapılan numunede elde edilmiştir.



Şekil 7.18: Kaynama süresinin renk değişimine etkisi, dE

7.10 Kumaşların SEM Görüntüleri :

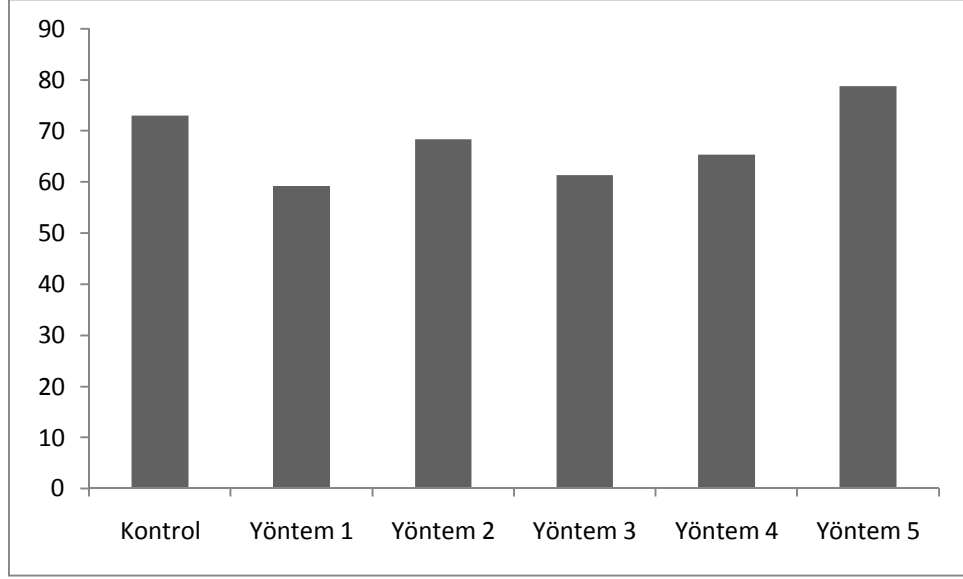
Şekil 7.19'da kontrol kumaşının ve farklı sollarle kaplanmış kumaşların SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde a: kontrol, b: yöntem 1, c:yöntem 2, ç: yöntem 3, d: yöntem 4, e: yöntem 5 kumaşını göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi en homojen kaplama görüntüsünü 4. yöntem vermektedir.



Şekil 7.19 : Kumaşların SEM görüntüleri

7.11 Kumaşların Berger Beyazlığı Test Sonuçları:

Şekil 7.20’de görüldüğü gibi Degussa P25 ile kaplı kumaşın beyazlık derecesi daha yüksektir, yani kontrol kumaşına göre daha da beyazladığı tespit edilmiştir. Diğer nano sollerle kaplanan kumaşlarda ise bir miktar sararma olduğu sayısal olarak da anlaşılmıştır. En çok sararma gösteren ise 1. yöntem olmuştur.

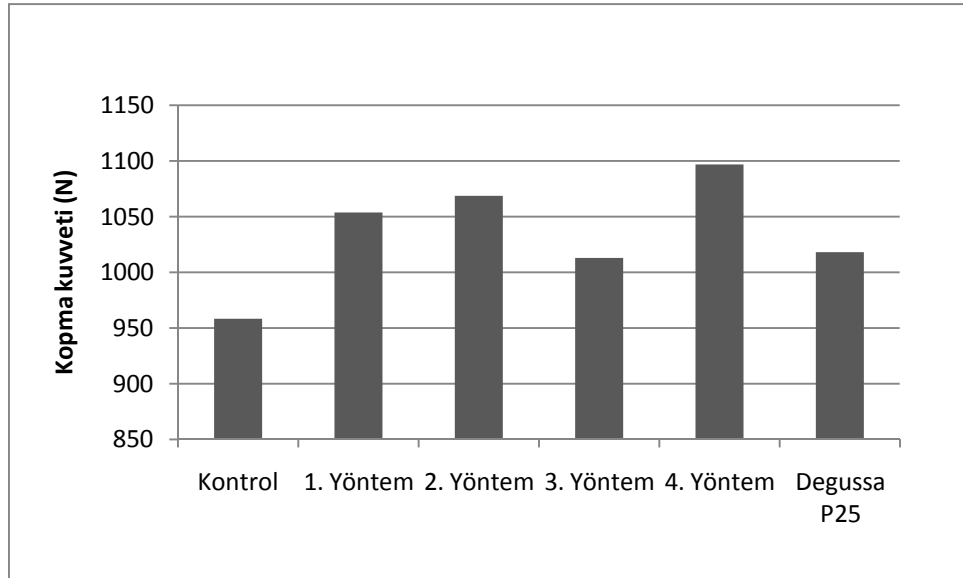


Şekil 7.20: Kumaşların beyazlık dereceleri (Berger Beyazlığı)

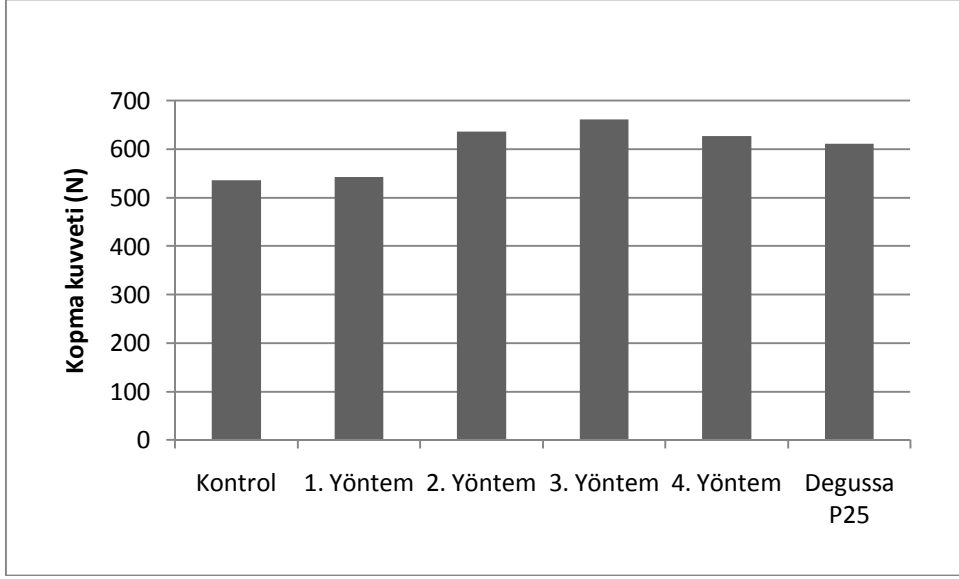
7.12 Kumaşların Mekanik Test Sonuçları:

7.12.1 Kopma mukavemeti ve kopma uzaması:

Yapılan deney sonuçlarına göre tüm yöntemlerle kaplanan kumaşların hem atkı yönünde hem çözü mü mukavemetinin arttığı görülmüştür (Şekil 7.21 ve Şekil 7.22). Yüzeyi nanopartiküllerle kaplanan iplikler uzayıp kopmaya karşı hem atkı hem çözü mü yönünde daha mukavim olmuştur.

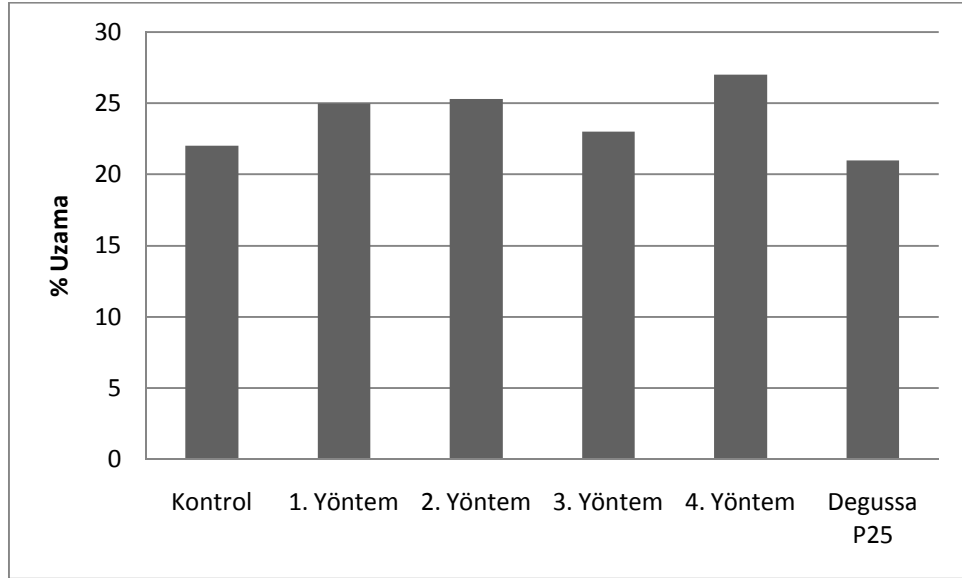


Şekil 7.21: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların çözü mü yönündeki kopma mukavemeti

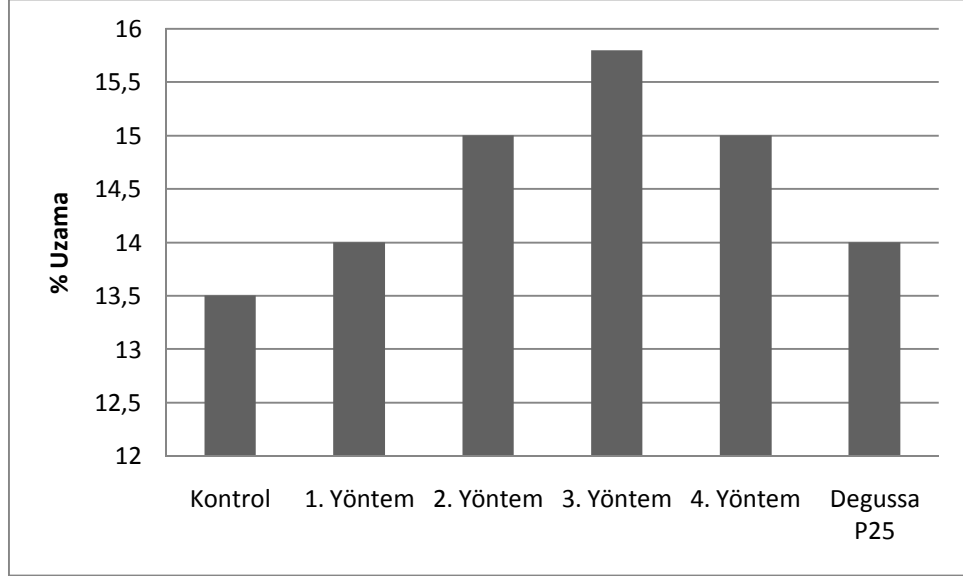


Şekil 7.22: Farklı sollerle kaplanmış kumaşların atkı yönündeki kopma mukavemeti

Şekil 7.23'de ve şekil 7.24'de kumaşların kopma anındaki yüzde kopma değerleri gösterilmiştir. Çözü yönünde Degussa kaplı numune hariç diğerlerinde kontrol kumaşına göre uzama miktarları artarken atkı yönünde tüm numunelerin kopma uzama miktarları artmıştır. Bu durum liflerin birbirlerine sol molekülleriyle daha iyi tutunup daha zor kopmasından kaynaklanmaktadır.



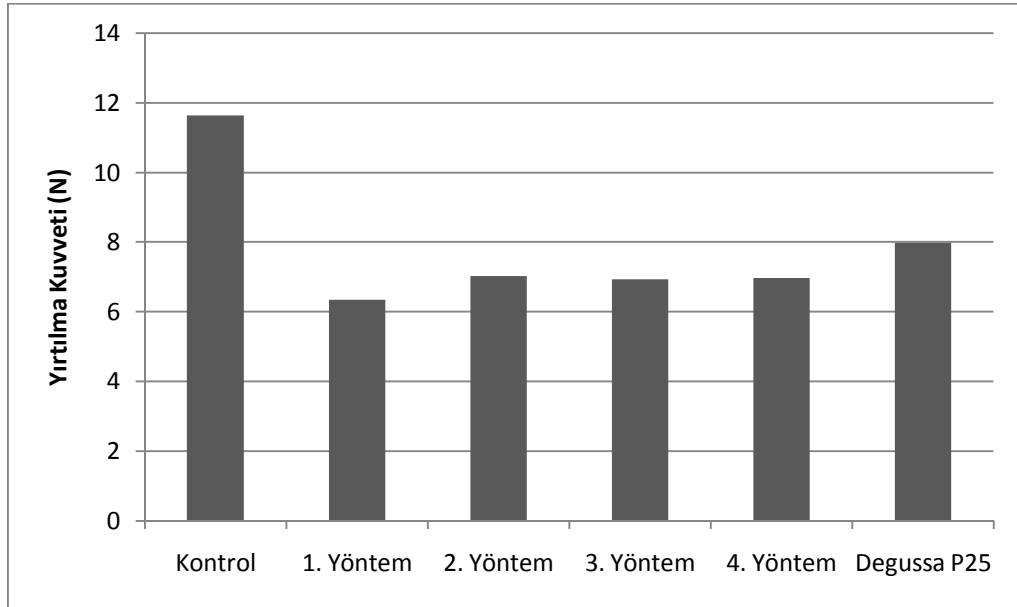
Şekil 7.23: Farklı sollerle kaplanmış kumaşların çözgü yönündeki kopma uzaması (%)



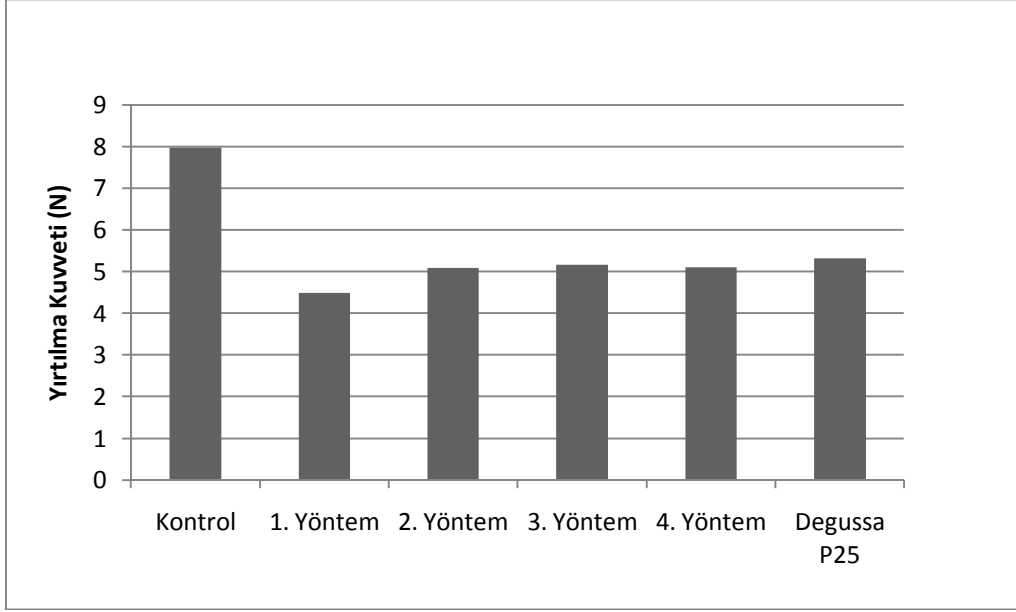
Şekil 7.24: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların atkı yönündeki kopma uzaması (%)

7.12.2 Yırtılma mukavemeti :

Yapılan deney sonuçlarına göre tüm kaplı kumaşlarda yırtılma mukavemeti hem atkı yönünde hem çözgü yönünde azalmıştır (Şekil 7.25 ve şekil 7.26) Bunun sebebi sollarin asidik olup pamuk liflerinin yapısını bozması ve yırtılma işleminin mekanik özelliği nedeni ile ipliklerin birbiri üzerinden kaymasının araya giren sol molekülleri yüzünden zorlaşmasıdır.



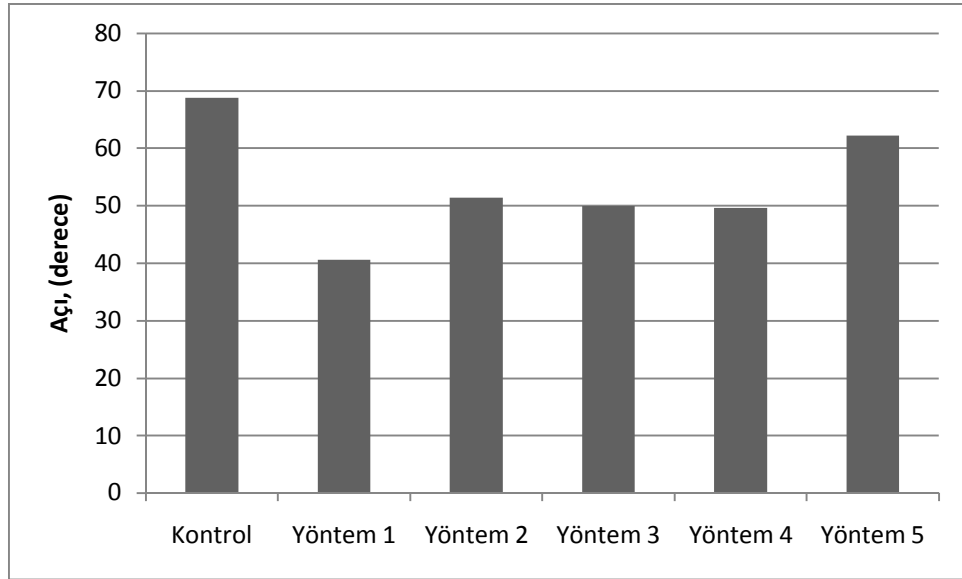
Şekil 7.25: Farklı sollarle kaplanmış kumaşların çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti



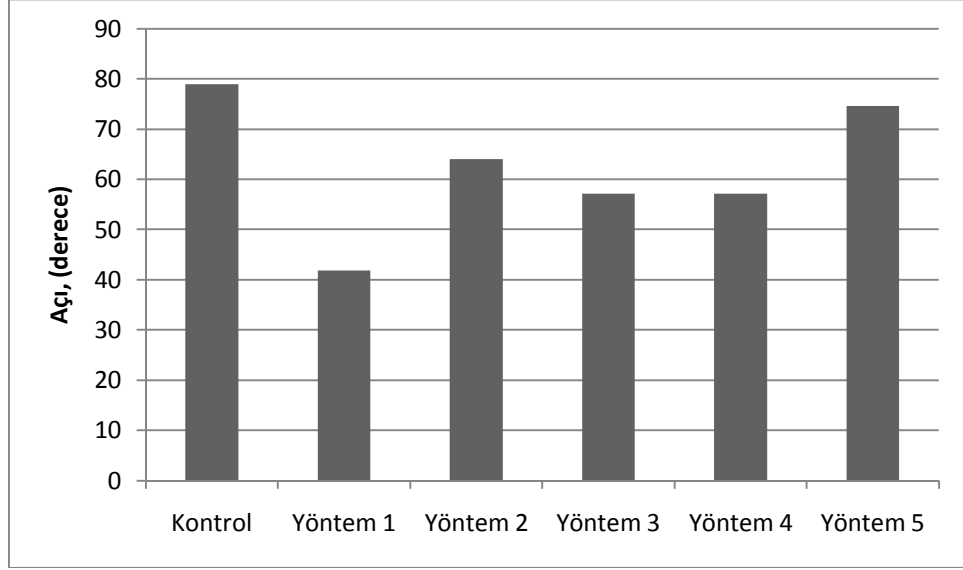
Şekil 7.26 : Farklı sollarle kaplanmış kumaşların atkı yönündeki yırtılma mukavemeti

7.12.3 Kumaş Kat Açılma Açısı Ölçüm Sonuçları

Şekil 7.27 ve şekil 7.28’de kumaşların kat açılma açısı değerleri gösterilmektedir.



Şekil 7.27 : Kumaşların çözgü yönündeki kat açılma açıları



Şekil 7.28 : Kumaşların atkı yönündeki kat açılma açıları

Yukarıdaki grafiklerden de anlaşıldığı gibi kimyasal işleme tabi tutulan kumaşların kat açılma açılarında düşüş olmuştur. Bunun sebebi asidik olan solların pamuk liflerinin yapısını bozarak elastikiyetini de bozmasıdır. Bununla birlikte bu testte en iyi sonuç veren sol pH'ı en yüksek olan 5. yöntem olmuştur.

8. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada pamuklu kumaşa kendi kendini temizliyebilme fonksiyonu kazandırılması üzerine çalışılmıştır. Bunun için 4 farklı sol reçetesi hazırlanıp uygulanmıştır. İlave olarak karşılaştırmak için ticari bir TiO₂ olan Degussa P 25 de kaplama maddesi olarak kullanılmıştır.

1. yöntem ile ortalama büyüklüğü 13 nm ile en küçük TiO₂ nanopartikül çapı elde edilmiştir. Sol-jel ile üretilen sollar içerisinde yoğunluk açısından en büyük pikler değerlendirildiğinde en yüksek TiO₂ nanopartikül çapı (50 nm) 3. yöntem ile elde edilmiştir. Fakat en iyi kendi kendini temizleme değerleri 4. yöntem ile hazırlanan ve partikül çapı yaklaşık olarak 20-30 nm civarında olan TiO₂ nanopartikül ile elde edilmiştir. Bu yüzden ilerleyen çalışmalarda 4. yöntem kullanılıp seyreltmelerine de bakılmıştır.

Sol hazırlama metotlarına göre zeta potansiyeli çok fazla değişim göstermemiş fakat zeta potansiyelinin nötr olduğu pH değeri en yüksek 4. metot ile 7 olarak bulunmuştur.

Hazırlanan tüm sollar içinde en iyi temizleme fonksiyonu gösteren sol 4. yöntem olan asetik asit solüdür. Bu hem gözle görülmüştür hem de spektrofotometre ile 4 saat içinde ölçümlerle anlaşılmıştır. Fakat solların düşük pH'da kaplamaya müsait olması kumaşların yapısını bozup yırtılma mukavemetlerini düşürmüştür. pH'ları 3'ün üstüne çıktığında sollarde jelleşme meydana geldiği için homojen kaplama yapılamamaktadır. Çay lekesinin 4. yöntemle kaplı tekstil yüzeylerinde çok hızlı bir şekilde giderildiği ve kontrol numunesinde ise çay lekesinin gitmediği belirlenmiştir. Kaihong Qi ve arkadaşları kahve lekesiyle yaptıkları bir çalışmada lekeyi dört saat sonunda gözle görülür bir şekilde gidermişlerdir. Kullandıkları solün içeriği yöntem 4'de kullanılan solle hemen hemen aynı içeriğe sahip olması bu çalışmanın sonucunu desteklemektedir.

Kamal K. Gupta ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada dört saat sonunda Degussa P25 ile kaplanmış kumaşın % K/S değerini %20'nin altında bulmuşlarken, bu çalışmada Degussa P25 ile kaplanmış kumaşta % K/S değeri %60'a yakın bulunmuştur.

Kumaşların yapısı asidik sol yüzünden bozulduğu için yırtılma mukavemetleri düşmüştür. Yırtılma mukavemetinin düşmesinin bir başka sebebi de ipliklerin arasına sol partikülleri girdiği için ipliklerin birbiri üzerinden kayması zorlaşması, dolayısıyla test esnasında kayamayan ipliklerin daha düşük kuvvet altında kopmasıdır. Bu düşüş Kaihong Qi ve arkadaşlarının çay lekesi ile yaptığı başka bir çalışmada da görülmüştür. Fakat bizim çalışmamızda çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti kontrol kumaşına göre yaklaşık %40 düşerken Qi ve arkadaşlarının % 55,9 düşmüştür.

Titanyumdioksit maddesi ipliklerin yüzeyine kaplanıp liflerin birbirine tutunmasına yardım ettiği için kopma mukavemetleri artmıştır. Kopma mukavemetlerinin artmasına paralel olarak kopma uzamalarının da arttığı tespit edilmiştir.

En iyi temizleme 4. yöntemle bulunduğu için en iyi fotokatalitik aktiviteye gene bu solün sahip olduğu söylenebilmektedir. Aynı zamanda 4. Yöntem'in partikül boyut sonuçlarına göre diğerlerinden daha homojen ve küçük partikül boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Bu veriler ışığında yöntem 4'ün neden daha iyi temizleme aktivitesi gösterdiği anlaşılmaktadır.

Bu çalışmanın devamı olarak farklı lekelerle ve farklı kumaş türleriyle kendi kendini temizleme konusu çalışılabilir. Yapılan denemeler sonucunda TiO_2 'nin her leke türünü farklı sürelerde giderdiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden farklı leke türleriyle aynı anda çalışıp TiO_2 'nin hangi leke tipinde en iyi sonucu verdiği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- ASME Conf. Proc.**, 2008. Second International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems, Commercialization of Micro and Nano Technology, Nanotechnology in Textile Industry and Advantages, 761-763p.
- Bozzi, A., Yuranova, T., Guasaquillo, I., Laub, D. and Kiwi, J.**,2005. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, vol 174, 156-164p.
- Çeliker, G.**, 2007, Işık İle Kendini Temizleme, *Boya Teknolojileri*, 4567–4574p.
- Chen X. , Qi K. , Liu Y, Xin X. C., Makb C. L. and Walid A. D. ,** 2007. Facile preparation of anatase/SiO₂ spherical nanocomposites and their application in self-cleaning textiles, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, 3504–3508p.
- Diebold, U. ,** 2003. The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229p.
- Duran K. ,** 2001. *Tekstilde Renk Ölçümü Ve Reçete Çıkarma*, 1. baskı , 226 -227p.
- Guan, K.**, 2004. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films, *Surface and Coatings Technology*, Vol 191, issues 2-3, 155-160p.
- Gupta K. K. , Jassal M., Agrawal A. K. ,** 2007. *Research Journal of Textile and Apparel*, vol. 11, No:3.
- Moafi H. F., Shojaie A. F., Zanjanchi M. A.**, 2010. The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO₂ and ZrO₂ nanosize onto wool fibers, *Applied Surface Science* Volume 256, Issue 13, Pages 4310-4316
- Mohammadi M. , Berns R. S. ,** 2004. Verification of the Kubelka-Munk Turbid Media Theory for Artist Acrylic Paint, Technical Report.
- Nakajima A., Koitzumi S., Watanabe T. and Hashimoto K.**, 2000. Photoinduced Amphiphilic Surface on Polycrystalline Anatase TiO₂ Thin Films, *Langmuir* 16, 7048-7050
- Özdoğan E., Seventekin N., Demir A.**, 2006. Lotus Etkili Yüzeyler, *Tekstil ve Konfeksiyon*, s:287-290
- Palamutçu S., Selçuk H., Acar G., Çon A. H. ,Gültekin T., Aktan B.**, 2011. Innovative self-cleaning and antibacterial cotton textile: no water and no detergent for cleaning, *Desalination and Water Treatment*,26, 178-184p.

- Qi K., Daoud, W.A., Xin, J.H., Mak, C.L., Tang, W. and Cheung, W. P.,** 2006, Self cleaning cotton, Journal of Materials Chemistry, Vol 16.
- Qi K., Wang X., Xin J. H.,** 2011, Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide, Textile Research Journal, 81, 101-110p.
- Rahal R., Pigot T., Foix D. , Lacombe S. ,** 2011. Photocatalytic efficiency and self-cleaning properties under visible light of cotton fabrics coated with sensitized TiO₂, Applied Catalysis B: Environmental 104 , 361–372p.
- Selçuk H., Bulut F. B., Gültekin T., Palamutcu S.,** 2010. Nano TiO₂ Kaplı Pamuklu Tekstillerde Self-Cleaning (Kendi Kendini Temizleme) Özelliğinin Kumaş Ana Performans Özelliklerine Etkisi, IMTEX
- Taoda H.,** 2008. Special series – Photocatalysts, Monthly Journal of Global Environment, 463, 98-99p.
- Tarakçıoğlu, I.,** 2003. <http://www.porttex.com/dünyatekstilverileri>
- Veronovski N. , Sfiligoj-Smole M., Viota J. L.,** 2009. Characterization of TiO₂/TiO₂–SiO₂ Coated Cellulose Textiles, Textile Research Journal ,vol. 80 no. 1 ,55-62p.
- Veronovski N., Rudolf A., Smole M. S., Kreže T., and Geršak J.,** 2009. Self-cleaning and Handle Properties of TiO₂-modified Textiles, Fibers and Polymers, Vol.10, No:4, 551-556
- Wu D. , Long M., Zhou J., Weimin C., Xiehao Z., Chao C., Wu Y. ,** 2009. Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach Surface and Coatings Technology Volume 203, Issue 24, 3728-3733 p.
- Yılmaz İ.,** 2002. Renk Sistemleri, Renk Uzayları ve Dönüşümler, Selçuk Üniversitesi Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği Öğretiminde 30. Yıl Sempozyumu, Sunulmuş bildiri
- Yumurtaş A.,** 2008. Nano TiO₂'nin mamül derilerin bazı haslık değerlerine etkisi üzerine etkisi, yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi , İzmir, Türkiye
- Zohdy M. H., El Hossamy M. B., El-Naggar W. A. M. , Fathalla A. I., Nisreen M. A. ,** 2009. Novel UV- Protective formulations for cotton, PET fabrics and their blend utilizing irradiation technique European Polymer Journal Volume 45, Issue 10, Pages 2926-2934
- Url-1:** <http://www.tekstilteknik.com/Referanslar/Tekniktekstiller.asp?Kimlik=15,27.05.2011>
- Url-2:** http://www.dyo.com.tr/dyo/getdoc/8d43b95c288f4fadbd828b54b05a4258/yayinlar_082206162007_yayinlar_061606173818_nanote.asp,20.05.2011

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Tuğçe Gültekin

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir , 15.12.1986

Adres: İncilipınar Mah. 1218 Sok. No:20 DENİZLİ

Lisans Üniversite: Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

- Selçuk H., Bulut F. B., **Gültekin T.**, Palamutcu S., 2010. Nano TiO₂ Kaplı Pamuklu Tekstillerde Self-Cleaning (Kendi Kendini Temizleme) Özelliğinin Kumaş Ana Performans Özelliklerine Etkisi, IMTEX
- Palamutçu S., Selçuk H., Acar G., Çon A. H. ,**Gültekin T.**, Aktan B., 2011. Innovative self-cleaning and antibacterial cotton textile: no water and no detergent for cleaning, Desalination and Water Treatment,26, 178-184p.