

**TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanokompozit Üretimi ve  
Deri Finisajında Kullanımı ile Derinin Bazı Performans  
Özelliklerinin Geliştirilmesi**

**Program Kodu: 3501**

**Proje No: 2130M458**

Proje Yürütücüsü:  
**Yrd. Doç. Dr. Meruyert KOİZHAIĞANOVA**

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Ahmet ASLAN

Doç. Dr. Ceren GÖDE

Yabancı araştırmacı:

Dr. Michael MEYER

MART 2016  
DENİZLİ

## Önsöz

Teknoloji alanındaki yenilikler, deri üreticilerini deri kalitesinde üst seviyelere ulaşılmalarına zorlamaktadır. Günümüzde, artan tüketici bilinci ile birlikte, tüketici taleplerini üretilen mamul ürünlerin estetik ve görsel özelliklerinin yanında ürünlere kazandırılan fonksiyonel özellikler de belirlemektedir. Türk deri sektörü açısından bakıldığında, deriden mamul ürünlere kazandırılan fonksiyonel özelliklerin önemi; rekabet, ürüne artı değer kazandırmak ve ürünün pazardaki payını artırmak için hızla artmaktadır. Türk deri sektörünün mevcut ihracat kapasitesinin sürdürülebilmesi amacı ile bu tip fonksiyonel özelliklerin geliştirilmesi ve rekabet edilen diğer ülkelere karşı katma değeri daha yüksek deri mamullerinin üretilmesi günümüzde daha da önem kazanmıştır.

Sol-jel yöntemiyle elde edilen  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozitini deri kaplama malzemesi olarak kullanarak derilere bazı performans özelliklerinin kazandırılması amaçlı bu çalışma ilk kez tarafımızdan uygulamaya alınmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Nanoteknolojik yöntemin kullanıldığı bu çalışmanın, deri sektörünün önemli müşterileri olan giysi, ayakkabı, mobilya, otomobil, saraciye vb. endüstrilerine yenilikçi ve gelecek vaat eden önemli katkılar sağlayacağı şüphesizdir. Bu özellikte deri kullanımı söz konusu sanayiler için son derece önem taşımaktadır ve her tür deride (keçi, koyun, dana vs.) uygulanabilirliği söz konusu olacağından geniş bir kullanım kitlesine hitap edebilecektir. Ayrıca bu çalışmanın, malzeme, deri, tekstil, otomotiv ve mobilya ile ilgili bilimlerle uğraşan kişilere, birimlere veya kuruluşlara temel veriler sağlayacağı ve önemli literatür kaynağı oluşturacağı kanaatindeyiz.

Projemiz hem Pamukkale - Ege Üniversitelerinin ortaklaşa çalışacak olması hem de yurtdışı araştırmacının (ALMANYA) katılması nedeniyle hem araştırma kabiliyeti hem kariyer geliştirilmesi açısından oldukça büyük önem kazanmıştır. Hem Türk Deri Sanayine yeni teknolojik uygulamaların kazandırılması hem tüketici talebi açısından performans özellikleri geliştirilmiş derilerin üretimi amacıyla yapılan bu yeni çalışma TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Programı çerçevesinde değerlendirilip desteklenmiştir. Proje ekibi olarak yaptığımız bu çalışmayı desteklediği için Türkiye Bilim ve Teknoloji Araştırma Kurumu'na teşekkür ediyoruz.

## İçindekiler

	Sayfa
<b>ÖNSÖZ</b>	ii
<b>ŞEKİL LİSTELERİ</b>	vi
<b>TABLO LİSTELERİ</b>	vii
<b>ÖZET</b>	viii
<b>ABSTRACT</b>	x
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ</b>	2
2.1 Finisaj İşlemi ve Derinin Performans Özellikleri	2
2.2 Sol-Jel Yöntemi ve TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Kompozit Bileşenleri	3
2.3 TiO <sub>2</sub> ile SiO <sub>2</sub> Nanopartiküllerinin Deri Üzerine Uygulanması ile İlgili Çalışmalar	4
2.4 Plazma Teknolojisi ve Atmosferik Basınç Plazma Cihazının Özellikleri	8
<b>3. GEREÇ VE YÖNTEM</b>	
3.1 Materyal	9
3.1.1 TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Kompozit Çözeltilerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	9
3.1.2 Deri Materyali	9
3.2 Metot	10
3.2.1. TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Kompozit Çözeltilerinin Hazırlanışı	10
3.2.2 TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Kompoziti ve Filmlerin Karakterizasyonu	11
3.2.2.1 Çözeltilerin pH Ölçümleri	11
3.2.2.2 Bulanıklık Testleri	12
3.2.2.3 Viskozite Ölçümleri	12
3.2.2.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	12
3.2.2.5 Raman Spektroskopisi Analizi	13
3.2.2.6 Parçacık Boyutu Analizi	13
3.2.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	14
3.2.2.8 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi	14
3.2.3 TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Kompozitinin Deriler Üzerine Uygulanması	14
3.2.4 Derilerin Karakterizasyonu	15
3.2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	16
3.2.4.2 Raman Spektroskopisi Analizi	17
3.2.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	17
3.2.4.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma–Optik Emisyon Spektrometresi Analizi	17
3.2.5 Derilerin Performans Özelliklerinin Belirlenmesi: Haslık ve Fiziksel Testler	19
3.2.5.1 Yaş ve Kuru Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı	19

3.2.5.2 Su ve Ter Çözeltilerine Karşı Renk Haslığı	19
3.2.5.3 Işık ve UV Işığına Karşı Renk Haslığı	20
3.2.5.4 Aşındırma Dayanımı Testi	21
3.2.5.5 Finisaj Adheziyonu Testi	21
3.2.5.6 Bükülme Dayanımı Testi	22
3.2.5.7 Yüzeylerin Soğukta Çatlama Dayanımı Testi	22
3.2.5.8 Sırça Yüzeylerin Patlama Dayanımı Testi	23
3.2.6 Deriler Üzerine Nanokompozit ve Plazma Aktivasyonu ile Plazma Kaplamaların Uygulanması	23
3.2.7 Plazma Kaplama ve Finisaj İşlemi Sonrası Derilerin Karakterizasyonu	24
3.2.7.1 Temas Açısı Ölçümü	26
3.2.7.2 X-Işınlı Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	26
3.2.7.3 SEM-EDS Analizi	26
3.2.7.4 AFM Analizi	26
3.2.7.5 FTIR Analizi	26
3.2.7.6 Sürtme Haslığı Tayini	27
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	
4.1 Elde Edilen Kompozit Çözeltiler ve Filmlerin Karakterizasyonu	27
4.1.1 Kompozit Çözeltilerin pH Değerleri	28
4.1.2 Bulanıklık Bulguları	29
4.1.3 Reolojik Özellikler ve Viskozite Bulguları	30
4.1.4 FTIR Analizine Ait Bulgular	32
4.1.5 Raman Analizine Ait Bulgular	32
4.1.6 Parçacık Boyutu Bulguları	35
4.1.7 Film Yapısının SEM Görüntüleri	36
4.1.8 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Bulguları	36
4.2 Deri Karakterizasyonu	39
4.2.1 FTIR Analizine Ait Bulguları	39
4.2.2 Raman Analizine Ait Bulgular	42
4.2.3 SEM Analizi Bulguları	46
4.2.4 ICP-OES Analizini Bulguları	48
4.3 Deri Performans Özellikleri: Deri Haslık ve Fiziksel Testleri	49
4.3.1 Kuru ve Yaş Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Bulguları	49
4.3.2 Su ve Terlemeye Karşı Renk Haslığı Bulguları	51
4.3.3 Işık ve UV Işığına Karşı Haslık Bulguları	53
4.3.4 Aşınma Dayanımı (Taber Testi) Bulguları	53

4.3.5	Finisaj Adhezyonu Bulguları	54
4.3.6	Esneklik Testi (Bükülme Dayanımı) Bulguları	55
4.3.7	Sırçalı Yüzeyin Çatlama/Patlama Dayanımı Bulguları	55
4.3.8	Yüzey Kaplamalarının Soğukta Çatlama Dayanımı Bulguları	57
4.4	Plazma ve Nanokompozit Kaplama Uygulanan Derilerin Karakterizasyonu	60
4.4.1	Temas Açısı ile İlgili Bulgular	60
4.4.2	XPS (ESCA) Analizi Bulguları	64
4.4.3	SEM-EDS Analizi Bulguları	65
4.4.4	AFM Analizi Bulguları	67
4.4.5	Kuru ve Yaş Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Bulguları	68
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>75</b>
<b>7.</b>	<b>PROJE ÇIKTILARI</b>	<b>81</b>

## Şekil Listesi

	Sayfa
<b>Şekil 3.1.</b> Sol-jel yöntemi ile TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozitinin hazırlanış şeması	11
<b>Şekil 3.2.</b> Kompozit çözeti uygulanan kanat deri	16
<b>Şekil 3.3</b> DBD Şematik diyagramı	24
<b>Şekil 3.4</b> Atmosferik basınç plazma cihazının görünümü	24
<b>Şekil 4.1.</b> Elde edilen 3 farklı kompozit çözeltinin görüntüsü	27
<b>Şekil 4.2.</b> Kompozit çözeltiden elde edilen filmlerin görüntüsü	28
<b>Şekil 4.3.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerin kayma gerilimleri	31
<b>Şekil 4.4.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerin FTIR spektrumları	32
<b>Şekil 4.5.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerin Raman spektrumları	33
<b>Şekil 4.6.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozitinin oluşma mekanizması	35
<b>Şekil 4.7.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri	36
<b>Şekil 4.8.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerden elde edilen filmlerin AFM görüntüleri	37
<b>Şekil 4.9.</b> Kontrol ve kompozit çözeltiler uygulanan deri örneklerinin FTIR spektrumları	40
<b>Şekil 4.10.</b> Kontrol ve kompozit çözeltiler uygulanan deri örneklerinin Raman spektrumları	43
<b>Şekil 4.11.</b> Deri örneklerinin SEM görüntüleri (x100 büyütme)	47
<b>Şekil 4.12.</b> Deri örneklerinin SEM görüntüleri (x1 000 büyütme)	48
<b>Şekil 4.13.</b> Derilere uygulanan kaplamaların temas açısı görüntüleri	64
<b>Şekil 4.14.</b> Plazma ve kompozit kaplanan derilerin SEM görüntüleri	66
<b>Şekil 4.15.</b> Plazma ve kompozit kaplanan derilerin AFM görüntüleri	68

## Tablo Listesi

	Sayfa
<b>Tablo 3.1.</b> Kullanılan başlangıç maddeler ve molar oranları	10
<b>Tablo 3.2.</b> ICP-OES'deki enstrümantal analiz koşulları	18
<b>Tablo 3.3.</b> Plazma aktivasyon, kompozit ve plazma kaplama uygulamalarına ait detaylar	25
<b>Tablo 4.1.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerin pH değerleri	28
<b>Tablo 4.2.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerin bulanıklık değerleri	29
<b>Tablo 4.3</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerin viskozite değerleri	30
<b>Tablo 4.4.</b> TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozit çözeltilerdeki ortalama parçacık çapı	35
<b>Tablo 4.5.</b> Kontrol, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> /GLYMO kompozit çözeltileri uygulanan derilerin FTIR spektrumlarında gözlenen ortak fonksiyonel gruplar	41
<b>Tablo 4.6.</b> Kontrol, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> /GLYMO kompozit çözeltileri uygulanan derilerin FTIR spektrumlarında gözlenen spesifik fonksiyonel gruplar	42
<b>Tablo 4.7.</b> Kontrol ve kompozit çözeltiler uygulanan deri örneklerinin Raman spektrumlarında gözlenen fonksiyonel gruplar	43
<b>Tablo 4.8.</b> Deri örneklerindeki Si ve Ti miktarları	49
<b>Tablo 4.9.</b> Kuru ve yaş sürtünmeye karşı renk haslığı değerleri	50
<b>Tablo 4.10.</b> Suya karşı renk haslığı değerleri	52
<b>Tablo 4.11.</b> Terlemeye karşı renk haslığı değerleri	52
<b>Tablo 4.12.</b> Işık ve UV ışığına karşı haslık sonuçları	53
<b>Tablo 4.13.</b> Aşınma dayanımı (Taber testi) sonuçları	54
<b>Tablo 4.14.</b> Finisaj adhezyonu sonuçları	54
<b>Tablo 4.15.</b> Esneklik testi (bükülme dayanımı) sonuçları	55
<b>Tablo 4.16.</b> Sırçalı yüzeyin çatlama/patlama dayanımı değerleri	56
<b>Tablo 4.17.</b> Yüzey kaplamalarının soğukta çatlama dayanımı sonuçları	57
<b>Tablo 4.18.</b> Sonuçların değerlendirilmesi	58
<b>Tablo 4.19.</b> Derilere uygulanan kaplamaların temas açısı değerleri	61
<b>Tablo 4.20.</b> XPS cihazında ölçülen element konsantrasyonu, at%	65
<b>Tablo 4.21.</b> EDS cihazında ölçülen element konsantrasyonu, wt%/at%	66
<b>Tablo 4.22.</b> Derilerin sürtünmeye karşı renk haslığı sonuçları	69

## Proje Özeti

Deri, kendine özgü özelliklere sahip olan doğal bir üründür. Doğal bir ürün olmasına rağmen deri farklı kalitelere ve finisajlarda bulunmaktadır. Finisaj işlemi derinin mekanik dayanımı ve çeşitli haslık değerlerini artırmak için önemli bir rol oynamaktadır. Derinin haslık özellikleri büyük ölçüde finisaj veya finisaj kaplamaların karakterini belirlemektedir. Kaplama ile ışık veya sürtünmeye karşı renk haslıkları, ton, parlaklık ya da tutum gibi yüzey özellikleri kazandırılabilen ya da iyileştirilebilmektedir. Aynı zamanda, deri hasar veya kusurları (yüzey-sırça kusurları, çizikler) örtülmektedir.

Polimer kimyası ve teknolojinin gelişimi deri yüzeyinin pek çok yolla değiştirilmesini mümkün kılmaktadır. Günümüzde müşteri memnuniyeti olgusunun ön plana çıkmasına paralel olarak üreticiler de taleplerinde daha gelişmiş ve daha nitelikli ürünler aramaktadırlar. Geliştirilmiş ürünler olarak deri ürünlerine artan talep yeni teknolojiye dayalı gelişmiş özelliklere sahip malzemelerin kazandırılmasını gerektirmektedir.

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozitin üretimi ve finisaj işleminde deri kaplaması olarak kullanımı ile derinin sürtünmeye karşı renk haslığı, aşınma dayanımı ve finisaj adhezyonu gibi performans özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Çalışmamız üç ana bölümden oluşmuştur.

Birinci bölümde,  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti asit katalizörlüğünde tetraetoksisilan (TEOS) ve titanyum n-butoksit (TBO) karışımının üzerine oda sıcaklığında 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (GLYMO,  $[(OCH_2CH)CH_2OCH_2CH_2CH_2]-Si(OCH_3)_3$ ) ilavesi yapılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen kompozitin incelenmesi, tane büyüklüğü ve doku fazının oluşumu, kompozit filmin yüzey topografisi ve morfolojisi gibi geniş çaplı fiziksel, kimyasal ve yapısal karakterizasyonlar, Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi yüzey analiz tekniklerine başvurularak gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmlerin kimyasal yapısını karakterize etmek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve Raman spektrometre kullanılmıştır.

İkinci bölümde, hazırlanan kompozit finisaj işleminde el tabancası ile püskürtülerek deri yüzeyine uygulanmış, daha sonra deriler, üzerinde kaplama filminin elde edilmesi için kurutma ve ütü işlemlerinden geçirilmiştir. Finisaj işleminde derilerin üzerine kompozit dört farklı varyasyonda uygulanmıştır.

Üçüncü bölümde ise,  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti ile işlenmiş ve işlenmemiş derilerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve söz konusu kompozit işleminin mamul derilerin performans özelliklerine etkisi incelenmiştir. Derilerin yapısı ve yüzey özellikleri analizleri SEM, FTIR ve Raman cihazları vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Derilerdeki titanyum (Ti) ve silisyum (Si) içeriği İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile tespit edilmiştir.



Bu alışma sonucunda, sol-jel yöntemi ile saydam ve homojen zellihte  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti üretilmiş; kompozitin deri üzerine uygulanması ile ince, düzgün dağılımlı, yapışkan bir kaplama elde edilmiş; kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanarak derilerin sürtünme haslığı, aşınma dayanımı, finisaj adhezyonu ve UV ışığı haslığı gibi bazı performans özellikleri arttırılmış ve daha iyi bir görünüme sahip, dış etkilere karşı daha dayanıklı deriler elde edilmiştir. Ayrıca, plazma aktivasyon ve kompozit ile plazma kaplama kombinasyonları yapılarak derilere hidrofobik özellik de kazandırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:**  $TiO_2-SiO_2$  kompoziti, Sol-jel, Finisaj, Kaplama, Deri

## Project Summary

Leather is a natural product with its own unique characteristics. Although leather is a natural product, it is available in different qualities and finishes. Finishing process applied play a leading role in increasing the mechanical strength and various fastness properties of leather. The fastness properties determine greatly the character of the finish or finish coatings. A surface coating provides better protection against wetness, soiling and mechanical action. Surface properties such as hue, luster or feel and also light- or rub-fastness are imparted or improved. At the same time, leather damages or unlevelness (grain defects, scratches) are covered up.

Development of polymer chemistry and technology makes it possible of changing leather surface in many ways. The increasing demand for sustainable products requires the development of new knowledge-based materials with advanced properties.

The aim of the research was to increase the performance characteristics of finished leather by  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite produced by sol-gel method. Therefore, the prepared composite was applied on leather by spraying in finishing process to provide improved performance characteristics such as rub fastness, abrasion resistance and finish adhesion to leather.

Our study consisted of three main sections. In the first section, the  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite was synthesized by sol-gel method from tetraethoxysilane (TEOS) and titanium n-butoxide (TBO) catalyzed with acid with subsequently adding of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO,  $[(\text{OCH}_2\text{CH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) at ambient temperature. Extended physical, chemical and structural characterization such as the study of composition, grain size and texture phase evolution, film surface topography and morphology, was achieved resorting to surface analysis techniques, such as Atomic force microscopy (AFM) and Scanning electron microscopy (SEM). Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectrometer were employed to characterize the chemical structure of composite.

In the second section, the prepared composite was applied on the surface of finished leather by spraying in four different variations. After that, the leather samples were passed through drying and ironing processes to obtain coating films.

In the third section, the physical-mechanical properties of non-treated leather and leather treated with the composite were evaluated comparatively and the effect of the composite on some performance characteristics of the finished leathers which are put through above process was investigated. Structure and surface characteristics of the leathers were examined by SEM, FTIR and Raman equipments. Titanium (Ti) and silicon (Si)

contents of leathers were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy (ICP-OES).

As a result of this project, the transparent and uniform  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  nanocomposite was produced, by applying the composite on leather thin, homogenous and adhesive coating was obtained.

Taking advantage from the features and contents of titanium and silicon dioxide compounds in the composite some performance characteristics of the leather such as fastness properties, abrasion resistance, finishing adhesion and UV light fastness were improved and the leather with better appearance and more resistant against external influences was obtained. In addition, with combination of plasma activation with composite and plasma coating hydrophobic properties were also imparted to the leather.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite, Sol-gel, Finishing, Coating, Leather

## 1. GİRİŞ

Bilimsel araştırma ve geliştirme faaliyetleri günümüzde büyük önem kazanarak hızla artış göstermekte ve teknoloji kavramı sürekli değişerek her geçen gün yeni bir anlam ve boyut kazanmaktadır. Bu değişimin amacı, insanların yaşam kalitesini yükseltmektir. Ürünün ekonomik ömrü ve değerini arttıran yeni teknik ve teknolojiler günlük yaşantımızın bir parçası haline gelmiştir. Son yıllarda yeni geliştirilen teknolojiler içinde en geniş uygulama yelpazesine sahip olan nanoteknolojidir.

Günümüzde birçok şirket, nanoteknoloji alanında AR-GE çalışmalarına ağırlık vermiş ve farklı sektörlerin kullanımına yönelik nano ürünler geliştirmiştir. İlaç, elektronik, biyomalzeme ve enerji üretimi gibi birçok sektör nanoteknolojiden yararlanmaya başlamamıştır. Fakat bazı sektörlerde nanoteknoloji uygulamaları hala çok yaygın kullanılmamaktadır. Bunlara ek olarak deri sanayinde de nanoteknoloji uygulamaları henüz tam olarak kullanılmaya başlanmamış ve bu alanda yapılan çalışmaların sayısı da oldukça azdır. Nanoteknolojik uygulamaların çeşitli malzemelere kazandırdığı yüksek performans özellikleri, bu tip uygulamaların deri sanayine de aktarılabileceğinin işaretini vermektedir.

Sol-jel tekniği, malzeme biliminde yeni ufuklar açan, birçok olasılığı sunabilen; düşük sıcaklıkta çalışabilmesi, saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılması, çalışma prosesi için basit kapların ve ortam için atmosferik şartların yeterli olması, organik çözücülerin kullanılması, sol viskozitelerinin düşük olması ile ince kaplama filmler hazırlanmasının oldukça kolaylaştırması gibi pek çok avantajlara sahip olan tekniklerden biridir.

Finisaj maddeleri çoğu zaman deri yüzeyine sıvı halde tatbik edilir ve daha sonra kurutma ile bir film tabakası oluşur. Film teşekkülü finisaj efekti ve finisaj yapılmış derinin kalitesini belirleyen önemli unsurlardan biridir. Deri finisaj işleminde  $TiO_2$  genelde pigment olarak kullanılmakta ve beyaz deri işleminde daha yaygın kullanım bulmaktadır. Son zamanlarda  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik özelliklerinden yararlanılarak antimikrobiyal ve kendi kendine temizleme kaplamaları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.  $SiO_2$  finisaj işleminde daha çok tuşe vermek amacı ile kullanılan tutum geliştirici olarak bilinen bir maddedir. Hem  $TiO_2$  hem de  $SiO_2$  bir kompozit içerisinde deri finisajında daha önce kullanılmamıştır. Fakat, sol-jel yöntemi ile üretilen  $TiO_2$ - $SiO_2$  kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanılarak derinin bazı performans özelliklerinin arttırılacağı düşünüldüğünden bu çalışma tarafımızdan ele alınmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için yöntem anlayışımız ışığında çalışmamızın amacı,  $TiO_2$ - $SiO_2$  nanokompozitinin deri kaplama malzemesi olarak kullanılabilecek şekilde sol-jel yöntemi ile üretilmesi,  $TiO_2$ - $SiO_2$  nanokompozitinin deri finisajında kullanılabilirliğinin ve deri özelliklerine etkisinin araştırılması ve finisaj işleminde  $TiO_2$ - $SiO_2$  nanokompozitinin uygulanması ile derinin bazı performans karakteristiklerinin arttırılması olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, sol-jel yöntemi ile saydam ve homojen özellikte  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti üretilmiş; kompozitin deri üzerine uygulanması ile ince, düzgün dağılımlı, yapışkan bir film elde edilmiş; kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanarak derilerin sürtünme haslığı, aşınma dayanımı, finisaj adhezyonu ve UV ışığı haslığı gibi bazı performans özellikleri artırılmış ve daha iyi bir görünüme sahip, dış etkilere karşı daha dayanıklı deriler elde edilmiştir.

## **2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÖZETİ**

### **2.1 Finisaj İşlemi ve Derinin Performans Özellikleri**

Deri, kendine özgü özelliklere sahip olan doğal bir üründür. Deriden yapılan ürünler ayakkabı yüzük giysilik, mobilya ve otomotiv döşemelik deriler gibi kullanım alanları yaygın olup çok çeşitlilik göstermektedir (Toptaş, 1993). Doğal bir ürün olmasına rağmen deri farklı kalitelere ve finisajlarda bulunmaktadır.

Sepilenmiş, yağlanmış, boyanmış ve kurutulmuş deride kullanım özelliklerini iyileştirmek için yapılan işlemlerin tamamına finisaj denir. Finisaj işleminin temel amacı, sürekli gelişen küresel pazarın çeşitli ihtiyaçlarının çoğunu karşılamak için istenilen özelliklere sahip farklı deriler elde etmektir. Hemen hemen her tür deri üzerine finisaj işlemi uygulanabilir. Finisaj işleminin iyi gerçekleştirilmesi derinin kullanım özelliklerini de iyileştirmektedir.

Genellikle finisaj derinin kullanım amacına bağlı olarak değişebilmektedir. Finisaj işlemi derinin mekanik dayanımı ve çeşitli haslık değerlerini artırmak için önemli bir rol oynamaktadır. Derinin haslık özellikleri büyük ölçüde finisaj veya finisaj kaplamaların karakterini belirlemektedir. İyi bir yüzey kaplaması, ıslanma, kirlenme ve mekanik hareketlere karşı daha iyi koruma sağlamaktadır. Ayrıca kaplama ile ışık veya sürtünmeye karşı renk haslıkları, ton, parlaklık ya da tutum gibi yüzey özellikleri kazandırılabilir ya da iyileştirilebilir. Aynı zamanda, deri hasar veya kusurları (yüzey-sırça kusurları, çizikler) örtülebilmektedir. Benzer şekilde, finisaj olmadan giysilik, ayakkabılık ve saraciyelik derilerde birçok moda efektlerinin yapılması da mümkün olamamaktadır (Toptaş, 1998).

Otomotiv ve mobilya endüstrisinde döşeme amaçlı kullanılan deri ve deri mamulleri yüksek performans beklenen materyaller grubundadır. Bu deri türünden beklentiler; kullanımındaki fiziksel etkilere dayanımının yanında, zamanla araç içi koşullara bağlı fiziksel, kimyasal ve görünüm özelliklerinde değişim ve bozulmaların ortaya çıkmaması ve aynı zamanda yolcu ve sürüş konforunun artırılmasına yöneliktir. Bu nedenle otomotiv sektörü, döşemelik derilerden kullanım alanına bağlı çeşitli mukavemet ve haslık özellikleri istemlerine ilave olarak aşınma dayanımı, ısıyla yaşlanma, soğukta çatlama, hava geçirgenliği, fogging gibi performans özelliklerinin iyileştirilmesini gerekli görmektedir (Işık et al., 2011).

Polimer kimyası ve teknolojinin gelişimi deri yüzeyinin pek çok yolla değiştirilmesini mümkün kılmaktadır. Günümüzde müşteri memnuniyeti olgusunun ön plana çıkmasına paralel olarak üreticiler de taleplerinde daha gelişmiş ve daha nitelikli ürünler aramaktadırlar. Geliştirilmiş ürünler olarak deri ürünlerine artan talep yeni teknolojiye dayalı gelişmiş özelliklere sahip malzemelerin kazandırılmasını gerektirmektedir.

Son yıllarda birçok sektörde çeşitli malzemelerin yüzey kaplama işlemlerinde nanoteknolojik gelişmeler ağırlıklı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Yuranova et al., 2006; Latthe et al., 2014, Wang et al., 2013). Deri materyalinin yüzey kaplama işlemi olan ve finisaj adı verilen işlem basamağında, mamul derilere son kullanım ve görünüm özellikleri kazandırılmaktadır. Finisaj ile koruyucu bir kaplama uygulanıp deri yüzeyinin dış etkilere karşı korunması, aynı zamanda deriye farklı renk ve desen görünümleri kazandırarak kullanım alanları ve satış fiyatının yükseltilmesi sağlanmaktadır.

Tüm bu özelliklerin derilere kazandırılmasında mekanik işlemlerin oldukça önemli bir rolü olmasına rağmen en büyük etkiyi sağlayan kimyasal işlemlerdir. Bu amaçla geliştirilmiş çok sayıda ve özellikle kimyasal malzemenin deri yüzeyine uygulanmasıyla yüzeyde bir film oluşturulur. İşte oluşan bu filmin özellikleri derinin yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle filmi oluşturan kimyasal maddelerin özellikleri, karışım oranları ve uygulama tekniği deri finisaj performansı açısından belirleyicidir.

## **2.2 Sol-jel Yöntemi ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Kompozit Bileşenleri**

Sol-jel yönteminin, yüzey durumu tarafından etkilenen, çeşitli fonksiyonel kaplama filmlerinin sentezi, substratın yüzey modifikasyonu ve malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi için en yaygın olarak kullanılan tekniklerin biri olduğu bilinmektedir. Bu teknik, nispeten düşük işlem sıcaklığında geniş yüzeyler üzerine çok bileşenli homojen oksit filmlerinin kaplanma kolaylığı, nihai malzemenin bileşimi ve özelliğinin iyi kontrol edilmesi dâhil olmak üzere geleneksel film oluşturma tekniklerine göre birçok avantajlara sahiptir (Kim et al., 2002).

Sol-jel işlemi, TiO<sub>2</sub> fotokatalizörün hazırlanması için en uygun teknolojilerden biridir. Bu yöntem, (tipik olarak metal oksit) malzemelerin imal edilmesi için farklı partiküller ya da ağ polimerin bütünleşik (birleşik) bir ağ (jel) oluşturulmasında bir öncü (başlangıç) olarak kimyasal çözeltilerin (sol) kullanıldığı için bir sulu-kimyasal teknik olarak sınıflandırılabilir (Aziz et al., 2009). TiO<sub>2</sub> içeren ince şeffaf katmanlar, örneğin, su ve havanın fotokatalitik arıtılması gibi ilginç uygulama potansiyeli nedeniyle yoğun olarak araştırılmaktadır (Blake et al., 1999; Hashimoto et al., 2005). TiO<sub>2</sub> kristal boyutunun fiziksel ve kimyasal özellikleri, TiO<sub>2</sub> matrisine içine ikinci yarı iletken ekleyerek kontrol edilebilir. Silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) fotokatalitik sürecini geliştirmek için TiO<sub>2</sub> matrisine ilave edilmektedir. SiO<sub>2</sub>, mükemmel mekanik mukavemet, yüksek termal kararlılığa sahiptir ve TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> arasındaki etkileşim nedeniyle

yeni katalitik aktif bölgeler oluşturmaya yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda, SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> taşıyıcısı olarak işlev görür ve hem geniş bir yüzey alanı hem de uygun gözenekli yapı elde etmek için yardımcı olur (Yu et al., 2002; Meng et al., 2008; Machida et al., 1999; Ennaoui et al., 2006).

TiO<sub>2</sub> tabakaları özelliklerinin iyileştirilmesi için organik bileşenlerin uygulanması yakın zamanlarda başlamıştır. Siloksanlar, esneklik, termal stabilite ve bazı uygulamalar için hidrofobitesinden dolayı sık sık kullanılmaktadır. Bu polimerlerin önemli özellikleri düşük bir camsı geçiş sıcaklığı, yeterli çevre direnci, düşük yüzey gerilimi ve yüksek geçirgenliğidir. İnorganik malzemelerin içine organik bir bileşenin uygulanması için bir başka neden ise substrat üzerine çoklu kaplama uygulamadan kalın tabakalar hazırlama ve aynı anda malzemenin istenen özelliklerini korumasıdır (Novotna et al., 2008).

Son yirmi yılda, araştırmacılar 3-glisidoksi propil trimetoksisilana (GLYMO) dayalı organik-inorganik malzemelere kendilerine özgü özellikleri ve çizilmeye dirençli kaplamalar, çok fonksiyonlu kaplamalar, mikroelektronik pasivasyon tabakaları ve fonksiyonel organik moleküllere konukçu olarak hizmet eden fotonik uygulamalar nedeniyle büyük ilgi duymuşlardır. GLYMO, organik bir grubunun bir poli (etilen oksit) zincirini oluşturmak için çapraz bağlanabildiği bir epoksit halkasını içeren ve bu nedenle, ağ oluşturucu gibi hareket eden bir organik olarak modifiye edilmiş alkoksittir. GLYMO kullanımı, sol-jel türevli kserojellerin yapısal özelliklerini büyük ölçüde değiştirebilir ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek yoğunluklu malzemelerin elde edilmesine izin verebilmektedir (Mosher, 2006).

### **2.3 TiO<sub>2</sub> ile SiO<sub>2</sub> Nanopartiküllerinin Deri Üzerine Uygulanması ile İlgili Çalışmalar**

Deri üretimindeki nano-SiO<sub>2</sub>'in ilk uygulamaları derilerin hidrotermal kararlılığını artırmak amacı ile tabaklama maddesi olarak kullanılması yönünde başlamıştır. Nano-SiO<sub>2</sub> ile tabaklanan derilerde hidrotermal kararlılığın arttığı, ayrıca derinin cilt düzgünlüğü, dolgunluk, yumuşaklık ve yıkanabilirlik gibi özellikleri için kaydedilen değerlerin kromla tabaklamaya göre daha üstün olduğu bildirilmektedir (Fan et al., 2005).

Nogarole (2008) SiO<sub>2</sub> nano partiküllerinin poliüretan formülasyonuna eklenmesi ile derinin mekaniksel özelliklerinin, özellikle aşınma dayanımının önemli derecede arttığını bildirmiştir. Polimer ve nanopartiküller arasındaki organik-anorganik bir kimyasal hibrid bağın nanopartiküllerin hidrofilik davranışını azaltmak için gerekli olduğunu, ve bu çözelti sayesinde finisaj filmin su ve alkol şartlarında sürtmeye karşı renk haslıklarının arttığını belirtmiştir. Ayrıca, çalışmada nano partiküllerin organik madde ile modifikasyonunun farklı deri ürünleri üzerindeki finisaj filmlerin mekaniksel ve estetik özelliklerini olumlu etkilediği bildirilmiştir.

Mills et al. (2012) nano silika partiküllerinin poliüretan kaplamanın koruyucu özellikleri üzerinde etkisini araştırmıştır. Nano silika (%0,%5 ve %10) üç farklı yüzdede poliüretan ön-polimer içine ilave edilmiş ve üç farklı sertleşme sıcaklıklarında (20°C, 70°C ve 110°C) etkisi incelenmiştir. Elektrolitik direnç ölçümleri ile %5 nano-silika ilavesinin polimer ağ kuvveti nedeniyle önemli ölçüde iyonik direncini arttırdığı kanıtlanmıştır. Su emme ölçümü ile %5 nano-silika içeren PU kaplamasının daha az su absorbe ettiği ortaya konulmuştur. Ayrıca, Taber aşınma testi ile hem nanopartiküller hem de yüksek işlem sıcaklıklarının PU kaplamalarının aşınma dayanımlarını arttırdığı belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise nano-SiO<sub>2</sub> derilerin finisaj işleminde nano-SiO<sub>2</sub>/akrilik reçine kompoziti içerisinde kullanılmıştır. Bu kompozitle finisajı yapılan derilerin su buharı geçirgenliğinin %11.5 ve hava geçirgenliğinin %15.4 gibi kayda değer oranlarda arttığı; kuru sürtme hasılığının, bükülebilirliğin ve yumuşaklığın geliştiği tespit edilmiştir (Ma et al., 2006). Aynı araştırmacıların diğer bir çalışmasında, sol-jel yöntemiyle üretilen nano-SiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş akrilik reçinenin finisaj işleminde kullanılması ile elde edilen filmin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin tek başına akrilik reçine kullanıldığında elde edilen filme göre daha üstün olduğu; ayrıca su geçirmezliğin %55,94 ve çözügene karşı dayanımının %54,79 oranında arttığı bildirilmektedir (Ma et al., 2007).

Deri finisajında kullanılmak üzere üretilen diğer bir nano kompozit de akrilat-organosilikon reçine/katmanlı silikattır. Bu kompozitin finisajda kolayca film oluşturduğu ve mükemmel bir bağ yapma özelliği taşıdığı ifade edilmektedir (Zhang et al., 2006).

Yılmaz O. et al. (2011) akrilik monomerler ile farklı tipte tabakalı montmorillonitler kullanarak polimer/kil nanokompozit sentezleri gerçekleştirmiştir. Elde edilen nanokompozit lateksleri giysilik derilerin finisajında akrilik binder olarak kullanmıştır. Çalışma sonucunda deri örneklerinin görünümünde herhangi bir parlaklık kaybının olmadığını ve deri cilt görünümünün korunduğunu, esnemeye karşı performanslarının mükemmel olduğunu, yapılan hızlandırılmış yaşlanma testi sonrası tüm örneklerde herhangi bir renk değişiminin yaşanmadığını, sürtmeye karşı renk haslıklarının ve ütü haslıklarının artış gösterdiğini bildirmiştir.

Çeliker'e göre (2007); boya ve kaplama sektöründe nanomalzemeler ile yangın geciktiricilik, antimikrobiyal yapı, çizilmezlik, aşınmazlık, korozyon direnci, ses izolasyonu, güneş ışığına dayanım, kendi kendini temizleme, kolay temizlenebilme, bariyer özellik gibi pek çok fonksiyon bir arada ya da ayrı ayrı sağlanabilmektedir. Bu fonksiyonlar nanoboyutlarda titanyum dioksit, çinko oksit, alüminyum oksit, kil, zirkonyum oksit, karbon gibi metal veya minerallerle sağlanmaktadır.

Quanjie et al. (2004), nano-TiO<sub>2</sub> hazırlama metotlarını ortaya koymuş, çeşitli metotların avantajlarını ve problemlerini analiz etmiştir. Çalışmada nano-TiO<sub>2</sub>'in deri finisajında



uygulanma ihtimali ve gelecekte yer alması muhtemel bazı kritik sorular gözden geçirilmiştir. Araştırmacılar nano-TiO<sub>2</sub>'in deri kaplamalarında kendi kendini temizleme, antibakteriyel özellik, ultraviyole radyasyon dayanımı, yaşlanma dayanımı etkisine katkıda bulunabileceğini bildirmiştir. Ayrıca nano-TiO<sub>2</sub> ile modifiyeli deri finisaj ajanlarının ve deri ürünlerinin mükemmel performans sağlayacağını bildirmiştir. Çalışmalarında az miktarlardaki TiO<sub>2</sub>'in akrilik reçineye dahil edilmesiyle UV iletiminin deri kaplamasında önemli derecede bir azalma, böylelikle anti-UV kaplama ve anti yaşlanma özelliklerinde artış gözleneceği, dolayısı ile TiO<sub>2</sub> dahil edilmiş deri finisaj maddelerinin anti-UV kaplama, anti-yaşlanma ve anti sararma özelliklerini geliştireceğini bildirmiştir. Pigmentlerin TiO<sub>2</sub> ilave edilerek deri boyamada kullanıldığı ve metal nanokompozitlerle bağlandığı taktirde yüksek ticari değeri bulunan farklı renklerde ve kalitedeki derilerin gelişmesinin sağlanacağını, TiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş deri finisajının bahsedilen umut verici özelliklerine ilaveten, deride yüksek kopma mukavemeti, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek adhezyon gücü gibi diğer özellikleri geliştireceğini ve ayrıca oda sıcaklığındaki yarı iletken TiO<sub>2</sub> partiküllerindeki elektrostatik korumada rol oynayan yüksek elektriksel iletkenliğe sahip konvansiyonel oksitlerden dolayı, derinin antistatik özellik de kazanacağını belirtmiştir.

Bitlisli B.O. et al. (2008) mamul derilere kendi kendini temizleme ve UV koruyuculuğu özelliklerinin kazandırılmasında nano-TiO<sub>2</sub>'in etkisini araştırmıştır. 5-10 nm partikül boyutundaki nano-TiO<sub>2</sub>, polietilen glikol ile 1:1 oranında pasta formuna getirilmiştir ve beyaz keçi derilerinin üst finisaj katında hidrolak oranı üzerinden %25, %50, %75 ve %100 oranlarında kullanılmıştır. Kendi kendini temizleme özelliğinin kontrolü insan kiri, kahve kiri ve çamur kirine karşı test edilmiştir. Çalışma sonunda, UV ışığına maruz kalan derilerin sararmaya karşı dayanımlarının yükseldiği ve kendi kendini temizleme özelliğinin arttığı en iyi sonucun nano-TiO<sub>2</sub>'in derilerin üst finisaj katında %100 oranında kullanıldığı denemelerden elde edildiği saptanmıştır.

Gerek yapay deri üretimi ve gerekse derilerin poliüretan ile kaplanması konusunda yeni bir organik-inorganik nanohibrid prosesinin geliştirildiği çalışmada; poliüretanın, nano-TiO<sub>2</sub> ile birlikte kullanılmasında, artan nano-TiO<sub>2</sub> derişimi ile birlikte kaplama filminin su buharı ve hava geçirgenliğinin de arttığı bildirilmektedir (Chen et al, 2009).

Son yıllarda tekstil sanayinde söz konusu maddelerin nano boyutta kullanımları, materyale kazandırdığı özellikler açısından oldukça önemli hale gelmiştir.

Yuranova et al. (2006), yaptığı çalışmada, fotoaktif SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> kaplama ile modifiye edilmiş kendi kendini temizleyen kumaşlar elde etmiştir. Leke olarak kırmızı şarap üzerinde çalışmıştır. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> kaplama çözeltisi ile kaplama esnasında kumaşlara uygulanan en uygun Ti- içeriğinin % 5.8, Si- içeriğinin ise % 3,9 olduğu elementel analizlerle saptanmıştır. Suntest güneş simülatöründe 90 mW/cm<sup>2</sup> dozda kullanılan 315-400 nm arasındaki UV

ışığının yoğunluğu  $45 \text{ mW/cm}^2$ 'dir. Kirin tamamen temizlenmesi 24 saat sonra gözlenmiştir. Kırmızı şarap kirinin temizlenmesi sırasında ortaya çıkan  $\text{CO}_2$ , gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. Bu temizlenme olayının pratikte uygulanmasında gün ışığı ile evde yıkamada kullanılan deterjanların kirli kumaşlara karşı eğilimli olduğu ve bunun kumaş tekstillerin yıkanmasının enerji ve materyal tasarrufunda daha mesafeli olmasına neden olduğunu bildirmiştir.

Diğer bir çalışmada, yün kumaşlar düşük sıcaklıktaki bir sol-jel yöntemi ile  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanokompozitler kullanarak işlevselleştirilmiştir.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$  kompozitinin üretimi için başlangıç maddeler olarak titanyum terta izopropoksit (TTIP) ve tetraetoksisilan (TEOS) kullanılmıştır. Yün kumaşların kendi kendini temizleme ve hidrofilik özellikleri UV ışınları altında kahve lekelerinin temizlenmesi ve su damlası kontak açısının ölçülmesi ile analiz edilmiştir. Yün üzerine 50:50 ve 30:70 oranlarda  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sollerinin uygulanması ile kumaşlar süperhidrofilik hale getirilmiştir. 30:70 oranında  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ile işlevselleştirilmiş kumaşlar leke çıkartmada en yüksek verimi göstermiştir (Pakdel et.al, 2013).

Deriye tuşe vermek amacı ile kullanılan tutum geliştiricilerin çoğunu silikon esaslı kimyasal malzemeler oluşturur. Organik ve yarı-inorganik polimerler arasında eşsiz bir yere sahip olan polisiloksanlar; hava şartlarına ve ozona dayanıklılık, termal kararlılık, film oluşturma yeteneği, iyi bir dielektrik ve hidrofobik davranış gibi özellikleri nedeni ile ticari değer kazanmış bir polimer grubunu oluşturmaktadır (İspir ve Serin, 2006).

Kadioğlu E. et al. (2012) nanoteknolojik yöntemlerle üretilmiş nano polisiloksan emülsiyonların deri finisajında deriye uygulanabilirliğini ve tuşe olarak adlandırılan tutum özelliğinin kalıcılığını araştırmıştır. Organoleptik değerlendirme ve dinamik sürtünme katsayısı sonuçlarına göre emülsiyonların en uygun kullanma miktarının %15 olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, nano boyutlu tuşenin klasik boyutlu tuşeye göre daha uzun süre deri üzerinde kaldığı, dolayısı ile nano polisiloksan tuşe uygulanmış mamul derinin tutum özellikleri ile yeni olma niteliğini daha uzun süre koruyabildiği saptanmıştır.

Shendrik et al. (2011) epoksi fonksiyonel alkoksilan (GLYMO) ile hem akrilik bağlayıcılar hem de poliüretanlar arasındaki çapraz bağlama tepkimesini araştırmış ve epoksisilani deri finisaj işleminde çapraz bağlayıcı olarak kullanmıştır. Çalışma sonucunda, söz konusu çapraz bağlayıcının kullanılan diğer çapraz bağlayıcılardan (polyaziridine, polyisocyanate ve polycarbodiimide) daha iyi bir çapraz-bağlama tepkimesi gösterdiği ve derilerin yaş sürtünmeye karşı renk haslıklarının arttığı ortaya konulmuştur.

Aynı araştırmacı ekibinin diğer bir çalışmalarında ise farklı epoksi bileşenlerinin çapraz bağlama reaksiyonları ve onların deri finisaj işleminde çapraz bağlayıcılar olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tüm epoksi bileşenlerinin farklı çapraz bağlama reaksiyonu

göstermelerine rağmen işlenen derilerin yaş sürtünmeye karşı renk haslıklarının arttığı bildirilmiştir (Bacardit et al., 2011).

Literatür taramalarından, deri sanayinde nanoteknolojik uygulamaların henüz başlangıç aşamasında olmasına rağmen, yapılan çalışmalardan olumlu sonuçların alındığı anlaşılmaktadır. Ayrıca  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  nanopartiküllerinin ayrı ayrı deri işlemlerinde başarılı bir şekilde kullanıldığı ve derinin farklı özelliklerinin artırılmasında rol oynadığı açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra, deri finisajında kullanılan birleştirilmiş  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozitine ilişkin yapılmış ulusal ve uluslararası herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, sol-jel yöntemi ile üretilen  $TiO_2-SiO_2$  kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanılarak derinin bazı performans özelliklerinin artırılacağı öngörülmüş ve bu çalışma tarafımızdan ilk defa ele alınarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

#### **2.4 Plazma Teknolojisi ve Atmosferik Basınç Plazma Cihazının Özellikleri**

Son teknolojilerden biri olan plazma teknolojisi; su gereksinimi olmaması, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, endüstriyel atığa sebep olmaması, işlemin sadece üst yüzeyinde etkili olması, enerji tasarrufu sağlaması gibi yaş işlemlere göre çeşitli avantajları bulunmaktadır. Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden farklı olarak iyonize olmuş gaz hali olarak tanımlanabilmektedir. Plazma içinde iyonlar, elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, meta stabil atomlar, nötr atom veya moleküller de bulunmaktadır (Kral et al., 1973).

Atmosferik plazma; atmosferik ortamda gerçekleşen herhangi bir kapalı veya vakum sistemine gerek duymadan çalışan plazma olarak ifade edilmektedir (Kickuth et al., 2001). Klasik atmosferik plazmalarda, meydana gelen arklar sonucunda bölgesel ısınmalar ve uniform olmayan bir etki oluşmaktadır. Dielektrik bariyer deşarjı (DBD)'de ise dielektrik kaplama kapasitör görevi görmekte, termal olmayan plazma oluşumunu sağlamakta ve homojen etkiler sağlamaktadır. Plazmanın elde edilmesi için, uygulanan voltajın, gazların bozunması için gerekli olan voltajdan büyük olması gerekmektedir. Son yıllarda plazma işlemi özellikle polimer uygulamalarında kullanılmaktadır (Kogelschatz, 2003; Panousis, 2006; Dhali and Sardja, 2007).

Plazma esnasında kullanılan gazların cinsi materyal yüzeyinde oluşacak modifikasyonu etkilemektedir. Çoğunlukla reaktif gazlar ve soygazlardan yararlanılırken materyal yüzeyinde oluşturmak istenen etkiye göre gazın seçimi yapılmaktadır. Plazma iyonize olmuş gazlardan oluşmaktadır. İyonizasyon herhangi bir nedenden dolayı atomdan bir elektron kopartılması veya atoma bir elektron bağlanması ile atomun yük dengesinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. İyonizasyon sonucu oluşan nötr atom iyona dönüşmektedir. Bu durum,

yüksek enerjili elektron veya fotonlardan kaynaklanabilmektedir. İyonizasyon, kimyasal parçalanmalara kıyasla daha yüksek enerjilerde meydana gelme eğilimi göstermektedir (Poletti et al., 2003).

Plazmada bulunan aktif türlerin yüzey ile etkileşimi sonucunda yüzeyde modifikasyonlar meydana gelmektedir. Argon, Helyum, Oksijen, Azot, Amonyak, Hidrojen, Karbondioksit, Flor gibi gazlar tek başlarına veya kombine edilerek kullanılabilir. Plazma işlemi; kullanılan gazın cinsine ve uygulanan materyalin türüne göre materyalin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde çeşitli modifikasyonlara sebep olmaktadır. Plazma ile materyal etkileşime geçtiğinde; plazmayı oluşturan reaktif parçacıklar arasında çarpışmalar meydana gelmekte ve parçacıklar enerjilerini materyale vererek yüzeydeki bazı bağları koparmaktadırlar. Yüzeyde oluşan bu modifikasyonlar ile; yüzey aktivasyonu, aşındırma, çapraz bağlanma, zincir kopması, oksidasyon, polimerizasyon ve temizleme gibi etkiler gözlenmektedir (Shenton and Stevens, 2001; Virk et al., 2004; Kang et al., 2004; Seventekin ve Özdoğan, 2008).

Plazma teknolojisi; günümüzde çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların en başında; Tıp, Kimya, Tekstil, Atık Arıtma Sistemleri ve Biyoloji gibi alanlar gelmektedir. Dolayısı ile bu teknolojinin deri sektörünün olası problemlerine ışık tutabilecek potansiyeli olabileceği düşüncesiyle bu çalışmada plazma teknolojisinden yararlanılmıştır. Çalışmamızda deriler üzerine önce plazma aktivasyonu, daha sonra kompozit uygulamaları ve akabinde plazma kaplama işlemleri gerçekleştirilerek derilerin performans özellikleri incelenmiştir.

### **3. GEREÇ VE YÖNTEM**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Kompozit Çözeltilerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar**

Proje çalışmasında kullanılan temel kimyasallar tetraetilortosilan (TEOS), 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (GLYMO) ve titanyum n-butoksit (TBO)'dir. Alkoksit hidrolizi için distile su, katalizör olarak asetik asit, şelat edici ajan olarak asetilaseton ve solvent olarak etil alkol deneylerde kullanılmıştır.

##### **3.1.2 Deri Materyali**

Bu çalışmada deri materyali olarak aynı partiye ait, benzer özelliklere sahip 8'şer adet kromlu kahve renkli krast giysilik olarak işlenmiş keçi derileri kullanılmıştır. Deriler aynı türden ve finisaj aşamasına kadar aynı partide işlenmiş derilerden seçilmiştir. Derilerin alt kat ve boya katı (pigment kat) geleneksel yöntemle uygulanmıştır. Deriler, İzmir Menemen'de faaliyet gösteren Kaymaklar Deri Ltd. Sti.firmasından tedarik edilmiştir.

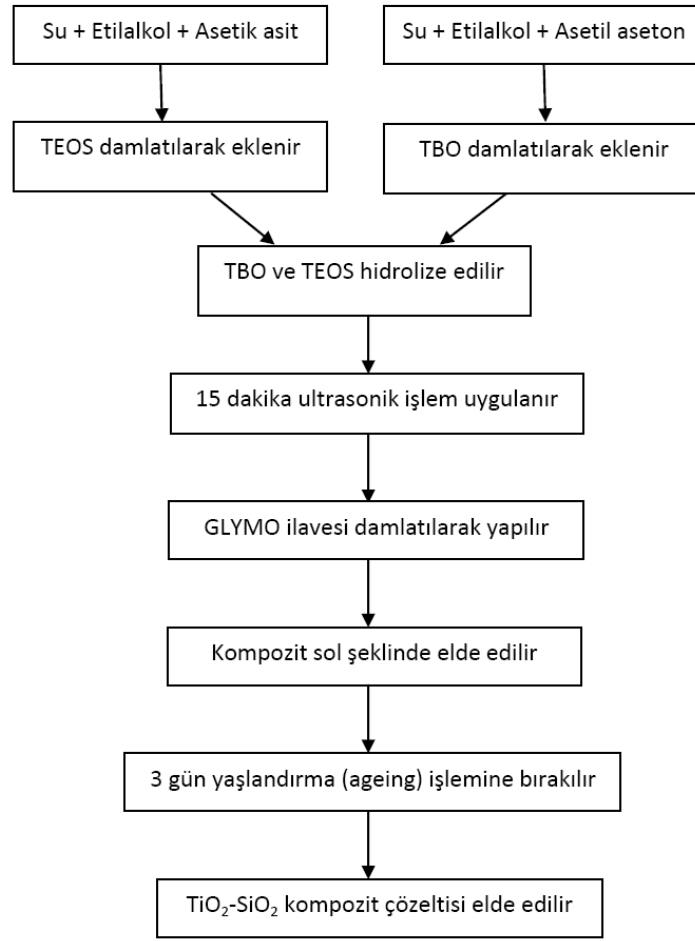
## 3.2 Metot

### 3.2.1. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Kompozit Çözeltilerinin Hazırlanışı

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitinin hazırlanma şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltisi şu şekilde üretilmiştir; İstenen etanol, asetik asit ve suyun yarısı kadar miktarı beher içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu çözeltinin içerisine kısmen hidrolize olması için gerekli miktarda TEOS kimyasalı 15 dakika süresince karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra, kısmen hidrolize TEOS solüsyonuna TBO çözeltisi (asetilasetonda) damla damla ilave edilmiştir. Etanol, asetik asit ve suyun diğer yarı miktarlarının karışımı, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> hidroliz sürecini tamamlamak için eklenmiştir. Daha sonra ultrasound işlemi 50 kW güç altında 15 dakika uygulanmıştır. Sonra, jelimsi dispersiyon elde etmek üzere nihai saydam solüsyon 3 gün oda sıcaklığında yaşlandırılmıştır (bekletilmiştir). TEOS/TBO ve (TBO+ TEOS)/H<sub>2</sub>O/asetik asit'in mol oranları Tablo 3.1'de verilmiştir. Aynı prosedürler GLYMO katkılı kompozit hazırlamak için yapılmış ve GLYMO Tablo 3.1'de verilen molar oranlarda TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> dispersiyonu içine eklenmiştir.

**Tablo 3.1.** Kullanılan başlangıç maddeleri ve molar oranları

Örnek	TBO (mol)	TEOS (mol)	H <sub>2</sub> O/TEOS+TBO (mol oranı)	Asit/TEOS+TBO (mol oranı)	Etil alkol/TEOS+TBO (mol oranı)	TBO/TEOS/GLYMO (mol % oranı)
1	0.1	0.1	2	0.05	6	50/50/-
2	0.1	0.1	2	0.05	6	40/40/20
3	0.1	0.1	2	0.05	6	60/20/20



**Şekil 3.1.** Sol-jel yöntemi ile TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitinin hazırlanış şeması

### 3.2.2 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Kompoziti ve Filmlerin Karakterizasyonu

#### 3.2.2.1 Çözeltilerin pH Ölçümleri

Bir çözeltinin pH değeri asitlik veya bazlık karakteristiğini tarif eden ölçü birimidir. Diğer bir deyişle pH ölçümü sulu çözeltideki hidrojen iyon aktivitesini belirlemektedir. 0'dan 14'e kadar olan bir skalada ölçülmektedir. Bu kapsamda, pH teriminde p; eksi logaritmanın matematiksel sembolünden ve H ise hidrojenin kimyasal formülünden türetilmişlerdir. Denklem 3.1'de gösterildiği gibi pH tanımı hidrojen konsantrasyonunun eksi logaritması olarak verilebilmektedir:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (3.1)$$

pH hidrojen iyonunun aktivitesi cinsinden bir asit veya bazın derecesini ifade etme yoluyla ihtiyaç duyulan kantitatif bilgiyi sağlamaktadır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/PH>).

Bu çalışmada pH değerleri çözeltiler üretildikten sonra elektrot yardımıyla WTW pH315i model (Almanya) pH metre kullanılarak ölçülmüştür.

### 3.2.2.2 Bulanıklık Testleri

Bulanıklık değerleri sıvıda asılı duran partiküllerin optik karakteristik özelliklerini ifade etmektedir. Işık sıvı örneğin içinden geçerken tüm yöne dağılmaktadır. 90 derecelik açıda dağılan ışık foto diyot tarafından algılanarak, çözümleyici tarafından doğrusallaştırılmış sinyale dönüştürülmektedir. Bulanıklık testleri ntu (Nephelometric Turbidity Units) birim cinsinden ölçülmektedir. Sıvıdaki askıda partiküllerin miktarı arttıkça, ışık daha fazla dağılmaya başladığından daha yüksek ntu değerleri ölçmektedir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Turbidity>).

Bu çalışmada kaplama öncesi solüsyonları elde etmek için kullanılan başlangıç malzemelerin çözünüp çözünmediğini belirlemek için her bir çözeltiliye bulanıklık testi uygulanmıştır. Bu test DELTA OHM (İtalya) türbidimetre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### 3.2.2.3 Viskozite Ölçümleri

Reoloji cisimlerin gerilme altında zamana bağlı şekil değişimini (deformasyon) inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak katıların deformasyon ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. Reoloji, materyallerin akış özelliklerinin yanı sıra yapısal özelliklerini karakterize etmede kullanılmaktadır. Yapısal özellikleri kavramak, materyalin nem ve sıcaklık değişikliklerinde, depolama sırasında ve işleme esnasındaki davranışlarını belirlemede yardımcı olmaktadır. Reolojik ölçümlerde amaç, gerilim ve kayma hızı ve bazı durumlarda viskoelastisite arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tayin etmektir (Çelebi, 2009).

Viskozite bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilmektedir. Isaac Newton'un öne sürdüğü üzere, laminer ve paralel bir akışta, tabakalar arasındaki yüzey gerilimi ( $\tau$ ) bu tabakalara dik yöndeki hız gradyeni ( $\partial u / \partial y$ ) ile orantılıdır (Denklem 3.2).

$$\tau = \mu (\partial u / \partial y) \quad (3.2)$$

Buradaki  $\mu$  sabiti, viskozite sabiti, viskozite veya dinamik viskozite olarak bilinmektedir (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Akmazlık>).

Viskozite ölçümleri çözeltilerin reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, kullanılacağı endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkilidir. Çözeltilerin viskozite değerlerinin belirlenmesinde Rheosys Merlin VR (ABD) Dijital Reometre cihazı kullanılmıştır. Analizde viskozite değerleri tespit edilerek kaplama öncesi önemli ipuçları elde edilmiştir.

### 3.2.2.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksizdir hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile,

moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu ve bağlanma yerleri belirlenebilmektedir (<http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir-spektrometresi>). FTIR analizleri, FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100, ABD) cihazında yapılmıştır.

### **3.2.2.5 Raman Spektroskopisi Analizi**

Raman spektroskopisi, bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanmaktadır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelmektedir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olmaktadır ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denilmektedir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını almaktadır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşmaktadır. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verdiği için, titreşim geçişleri hakkında bilgi vermemektedir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını almaktadır (Smith and Dent, 2005).

Kompozit çözeltilerinin kimyasal yapısının doğrulanması için Raman analizi yapılmıştır. Raman çalışmaları Thermo DXR (ABD) Raman cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla örneklerin 200-3650 shift/cm<sup>-1</sup> frekans aralığındaki Raman spektrumları (-4 shift/cm<sup>-1</sup> data alma sıklığında) taranmış, sonuçlar Raman Spectrum Software (Thermo) yazılımında değerlendirilmiş ve literatürlerde verilen spektrumlarla karşılaştırılmıştır.

### **3.2.2.6 Parçacık Boyutu Analizi**

Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktivite, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme mukavemeti, malzemelerin içindeki tane boyu karakteristiklerine bağlıdır. Küçük tanelerin boyutlarını ölçmek için Mie Teorisi kullanılır. Mie Teorisi ışığın ortam içerisinde tane boyu etrafındaki hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate alır. Mie modelini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma İndislerinin bilinmesi gerekmektedir (<http://merlab.metu.edu.tr/parcacik-boyut-analiz-cihazı>).



Kompozit çözeltiler içindeki parçacık boyutu tayini Malvern Mastersizer 2000 (İngiltere) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Taramalı elektron mikroskobu katı haldeki numunenin yüzey morfolojisini incelemek için geliştirilen analitik metotlardan biridir. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektronlarla numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak görüntü elde etme şeklindedir ([http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramalı\\_elektron\\_mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramalı_elektron_mikroskobu)).

Bu çalışmada cam lam üzerinde elde edilen kompozit filmlerinin yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla FEI Quanta FEG 250 marka (ABD) taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

### **3.2.2.8 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi**

Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküller arası kuvvetleri (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir. Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldırma mekanizması nm ölçeğinde hareket etmektedir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığıyla derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilir ya da iğne ve örnek arası etkileşimler ölçülmektedir ([http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik\\_kuvvet\\_mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu)). Hazırlanan kompozit çözeltilerden elde edilmiş filmler XE–Nanomagnetics Instruments AFM plus (İngiltere) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile değerlendirilmiştir.

### **3.2.3 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Kompozitinin Deriler Üzerine Uygulanması**

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO kompozit çözeltilerinin finisajda deri yüzeyine uygulama işlemleri için kahve renkli krast giysilik olarak işlenmiş keçi derileri kullanılmıştır. Öncelikle, 8 adet giysilik deri sırt çizgisinden kesilerek 2 kanat deri olacak şekilde laboratuarda hazırlanmıştır. Elde edilen TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltileri basınçlı sprey tabancası ile püskürtmeye dayalı standart bir finisaj yöntemi ile aşağıdaki dört varyasyonda işlenmiş derinin üst katı üzerine püskürtülerek aktarılmıştır:

- 1) Gerekli miktardaki kompozit malzeme iki defa (bir defa sırt çizgisine dik olarak ince şerit halinde sol alttan sağ üste doğru, dönüşte bir defa sağ alttan sol üste doğru) tatbik edilmiştir. Daha sonra 5 dakika kurumaya bırakılan deriler, 95°C sıcaklıktaki ütü-prese 3 saniye maruz bırakılmışlardır.
- 2) Gerekli miktardaki kompozit malzeme iki defa (bir defa sırt çizgisine dik olarak ince şerit halinde sol alttan sağ üste doğru, dönüşte bir defa sağ alttan sol üste doğru)

tatbik edilmiştir. Ardından 1:1 oranda nitroselüloz lak ve penetratör karışımı aynı şekilde uygulanarak, deriler 5 dakika kurumaya bırakılmıştır. Derilere atılan her tatbikat sonrası 95°C'de 3 saniye ütü-pres uygulanmıştır.

- 3) 1:1 oranda nitroselüloz lak ve penetratör karışımı iki defa (bir defa sırt çizgisine dik olarak ince şerit halinde sol alttan sağ üste doğru, dönüşte bir defa sağ alttan sol üste doğru) tatbik edilmiştir ve ardından gerekli miktarda kompozit malzeme aynı şekilde uygulanmıştır. 5 dakika kurumaya bırakılan derilere, uygulanan her tatbikat sonrası 95°C'de 3 saniye ütü-pres ile muamele edilmiştir.
- 4) 1:1 oranda nitroselüloz lak ve penetratör karışımı iki defa (bir defa sırt çizgisine dik olarak ince şerit halinde sol alttan sağ üste doğru, dönüşte bir defa sağ alttan sol üste doğru) tatbik edilmiştir. Daha sonra gerekli miktarda kompozit malzeme ve 1:1 oranda nitroselüloz lak ve penetratör karışımı aynı şekilde uygulanarak deriler 5 dakika kurutulmuştur. Uygulanan her tatbikat sonrası deriler 95°C'deki ütü-pres de 3 saniye tutulmuşlardır.

Proje kapsamındaki tüm finisaj uygulamaları Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Araştırma ve Uygulama İşletmesinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Araştırma ve Uygulama İşletmesinde yer alan kompresörlü sprey tabancası, kurutma kabini ve sıcak ütü pres kullanılmıştır.

Spren tabancası yardımıyla farklı kompozit çözeltiler derilere uygulanmış ve çözeltilerin derilere emdirilmesi sağlanmıştır. Sonra, deriler üzerinde kaplama filminin elde edilmesi için deri örnekleri 105°C sıcaklıkta 5 dakika bekletilip kurutulmuş ve numuneler 95°C'de ütü pres işleminden geçirilmiştir.

Üçüncü varyasyonda yapılan uygulama sonrası deriler ütü pres işlemi esnasında, deri yüzeyine tatbik edilen kaplamanın ütü üzerine yapışması nedeniyle söz konusu varyasyondan vazgeçilmiştir. Kaplamanın ütü üzerine yapışma sebebinin kompozit çözeltisinin, deri ve laka bağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### **3.2.4 Derilerin Karakterizasyonu**

Nanokompozit kullanılarak finisajlanan deriler doğal cilt görünümlerini kaybetmeden parlak ve homojen bir yüzey görünümü göstermiştir (Şekil 3.2). Kullanılan yeni malzemenin derinin doğal görünümünü bozmaması finisaj kaplaması bakımından en önemli unsurlardan biridir. Bu nedenle, finisaj uygulaması sonrası yapılan görsel değerlendirmede tüm deri örneklerinin parlaklıklarını koruduğu ve her üç kompozitle finisajlanmış derilerde herhangi bir parlaklık kaybı olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, farklı oranlarda Ti/Si içeren örnekler ile GLYMO katılan örnekler dahil olmak üzere üretilen nanokompozit filmlerin tamamı

transparan bir özellik göstermiş ve herhangi bir opaklık gözlenmemiştir. Bu da finisaj uygulamasında deri cilt görünümlerinin doğallığının korunması açısından önem taşımaktadır.



**Şekil 3.2.** Kompozit çözeti uygulanan kanat deri

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompoziti ile işlenmiş ve işlenmemiş (kontrol 1 ve kontrol 2) derilerin morfolojik ve yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Öncelikle, işlenmemiş veya kontrol olarak kabul edilen 2 adet deri örnekleri şu şekilde numaralandırılmıştır: Kontrol 1 işlem görmemiş deri örneği (şahit), Kontrol 2 ise üzerine lak kaplanan deri örneği (standart finisajlı). Kompozit uygulanan deri örnekleri uygulama varyasyonlarına göre aşağıdaki gibi kodlanmıştır:

**K1-** kompozit 1

**K1+L** - kompozit 1+lak

**L+K1+L** - lak+kompozit 1+lak

**K2-** kompozit 2

**K2+L** - kompozit 2+lak

**L+K2+L** - lak+kompozit 2+lak

**K3-** kompozit 3

**K3+L** - kompozit 3+lak

**L+K3+L** - lak+kompozit 3+lak

Çalışmada, 2 adet kontrol ve 9 adet işlem görmüş deri örneği olmak üzere toplam 11 adet deri örneği incelenmiştir.

#### **3.2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Kimyasal bağların oluşumu ve yapısal analizler FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometer) (Perkin Elmer, ABD) cihazında yapılmıştır. Bu amaçla deri örneklerinin 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığındaki IR spektrumları (4 cm<sup>-1</sup> ayırım gücü (resolution), 20 tarama (scan), oda sıcaklığında) alınmış, sonuçlar FTIR Spectrum Software (Perkin Elmer) yazılımında değerlendirilmiş ve literatürlerde verilen spektrumlarla karşılaştırılmıştır.

#### **3.2.4.2 Raman Spektroskopisi Analizi**

Kimyasal bağların belirlenmesi (doğrulanması) Raman cihazı (Thermo, DXR Raman, ABD) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla deri örneklerin 200-3650 shift/cm<sup>-1</sup> frekans aralığındaki Raman spektrumları (4 shift/cm<sup>-1</sup> data alma sıklığında) taranmış, sonuçlar Raman Spectrum Software (Thermo) yazılımında değerlendirilmiş ve literatürlerde verilen spektrumlarla karşılaştırılmıştır.

#### **3.2.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Bu cihaz ile malzemelerin mikro ve nano boyuttaki yapıları görüntülenebilmektedir. Cihazdaki SE (ikincil elektron) detektörü ile topografik üç boyutlu görüntü, BSE detektörü ile atomik kontrasta bağlı iki boyutlu görüntü elde edilmektedir. Derilerin morfolojik yapısı ve yüzey özellikleri analizleri x100 büyütme ile masaüstü SEM cihazında (Hitachi TM-1000, Japonya); x1000 büyütme ile FEİ, Quanta Feg 250 SEM cihazında (ABD) gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.4.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma–Optik Emisyon Spektrometresi Analizi**

İndüktif Eşleşmiş Plazma–Optik Emisyon Spektrometresi Analizi (ICP-OES) birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan biridir (Skoog et al., 1998). ICP-OES, 70 civarında kimyasal elementin eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde analizine olanak tanıyan hızlı bir tekniktir. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülebilmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için etkin ve tercih nedenidir. ppb'den, % mertebesine kadar geniş bir ölçüm aralığına sahiptir. ICP-OES, nadir toprak elementlerinin saptanmasında tercih edilen önemli bir tekniktir. Her element kendine özgü enerji düzeylerine bağlı olarak emisyon yapabilecekleri dalga boylarına sahiptir. Dalga boyu ve emisyon şiddeti ölçülerek bir örnekte bulunan elementler ve miktarları saptanabilmektedir.

Çalışmamızda kompozit çözeltileri ile muamele edilen derilerin Ti ve Si içeriklerini belirlemek amacıyla deriler yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur. Yaş yakma işlemi tamamlandıktan sonra değerlerin kantitatif ölçülmesi ICP-OES'de yapılmıştır.

Araştırma materyali olan deri örnekleri TS EN ISO 4044 (2009) "Deriler - Kimyasal Deneyler - Kimyasal Deney Numunelerinin Hazırlanması" başlıklı standartlarda belirtildiği şekilde test ve analizlere hazırlanmıştır. Deri örnekleri 50°C'yi geçmeyen sıcaklıkta ön kurutma işlemine alınmışlar, daha sonra 20°C sıcaklık ve % 65 bağıl nemli standart ortamda tutularak kondisyonlanmıştır. Kondisyonlama süresi sonunda örnekler 700-1000 devir/dakika dönüş hızına sahip ve 4 mm çaplı delikli elek tablası olan, Retsch Mühle marka kesici-öğütücü değirmende öğütülmüştür. Öğütülen deriler analiz süresince hava almayacak şekilde naylon poşetlerde muhafaza edilmiş ve analizlerin öncesinde 104±2°C'ye ayarlanmış etüvde

2 saat bekletilmiştir. Etüvde kurutulan deriler 1 saat desikatörde bekletilerek sabit tartıma getirilmiş ve bu örneklerden analiz için gerekli tartımlar yapılmıştır.

Deri örneklerindeki Ti ve Si içeriklerinin saptanması için yaş yakma işlemi Ertaş ve Ertaş (2001) kaynağında belirtilen kriterler esas alınarak yapılmıştır. Öğütülmüş her deri numunesinden ~0.5 g tartılarak 250 ml'lik tüplerin içerisine konulmuştur. HNO<sub>3</sub> (% 65'lik, Merck) ve HCl (% 37'lik, Merck) derişik asitlerden 1:2 oranında hazırlanan karışımdan 20 ml tüplere ilave edilmiştir. Ağızları kapatılan tüpler ısıtmalı yakma ünitesinde (Heating digester DK 6, VELP Scientifica) 180°C 2 saat yakma işlemine tabi tutulmuştur. Yaş yakma işlemi tamamlandıktan ve tüp içeriği tamamen bir çözelti haline geldikten sonra çözelti içeriği 0.45 µm'lik gözenek çapına sahip filtreden süzülerek 25 ml'lik balon jodelere alınmış ve ultra saf suyla 25 ml'ye tamamlanmıştır.

Kompozit çözeltileri ile kaplanan deri örneklerindeki Ti ve Si miktarlarının belirlenmesi ICP-OES cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler için Ti ve Si standartları kullanılmıştır. ICP analizleri ICP-OES (Perkin Elmer 2000, ABD) cihazında yapılmıştır. ICP-OES cihazında uygulanan enstrümantal analiz koşulları Tablo 3.2'de verilmiştir.

ICP'de örnek aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir ve aerosol tanecikleri plazmada kuruyup parçalanarak atomlarına ve iyonlarına ayrılır, oluşan atomlar ve iyonlar uyarılır. Bir spektrometre ve uygun bir bilgisayar yazılımıyla değerlendirme yapılır. Birçok element için belirleme sınırı µg/ml düzeyindedir.

ICP-OES'de yüksek sıcaklık etkisinde kalan örnekler atomlarına ve iyonlarına ayrılır, her element kendi için karakteristik olan dalga boylarında ışık yayacak düzeye kadar uyarılır. Yayılan bu ışınlar ışığa duyarlı detektörler tarafından tespit edilir. Bu şekilde çok sayıda elementlerin aynı anda analizi mümkün olmaktadır.

**Tablo 3.2.** ICP-OES'deki enstrümantal analiz koşulları

Cihaz ayarları	Parametreler
Pompa hızı (Pump rate)	30 rpm
Plazma gazı (Plasma gas)	12 L/dk
Detektör fotomultiplar tüp voltajı (PMT voltage)	800 V
Soğutucu argon gaz hacmi (Auxiliary Gas)	1 L/dk
Örnek geçişlerinde yıkama süresi (Sample uptake)	20 sec
Güç (Power RF)	1,4 kW
% RSD	<1
Element	Ti ve Si
Dalga boyu	307.84 ve 251.61 nm

### **3.2.5 Derilerin Performans Özelliklerinin Belirlenmesi: Haslık ve Fiziksel Testler**

Herhangi bir ölçüm yapılmadan önce tüm deri numuneler kontrollü laboratuvar koşullarında EN ISO 2419 standardına göre 24 saat kondisyonlandırılmıştır ( $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , %50 bağıl nem). Finisaj sonrası, fiziksel testleri yapılacak deriler koşullandırıldıktan sonra EN ISO 2418 standardına göre uygun fiziksel test bölgelerinden örnekler alınarak testler uygulanmıştır. Deri numuneler uygulamadan üç gün sonra test edilmiştir. Uygulanan finisajın performansını belirlemek için örnekler üzerinde aşağıdaki testler gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.5.1 Yaş ve Kuru Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı**

Ayakkabı yüzük, saraciyelik ve giysilik derilerin en önemli özelliklerinden biri de derinin ve finisajının sürtünmelere karşı dayanımıdır. Çünkü bu derilerden üretilen eşyalar kullanım sırasında beraber kullanıldıkları giysiler ile sürekli bir sürtünme hâlinindedir. Bu sürtünmeler sonucunda derinin finisajı zarar görüp bozulabilir. Özellikle ıslak ortamlarda olan sürtünmeler deri finisajına daha fazla zararlı olacaktır. İşte bu ihtimalleri önceden görebilmek için deri malzemeler sürtünme hareketine maruz bırakılarak dayanımları test edilmektedir.

Bu metot deri yüzeyinin keçe ile sürtmeye karşı davranışının belirlenmesi için geliştirilmiştir. Testte, derinin test edilecek yüzeyi, yünden yapılmış standart bir keçe parçası ile, belirli bir basınç altında ve belirli bir sayıda ileri geri hareketi ile sürtme işlemine tabi tutulmuştur. Test sırasında keçe, herhangi bir renkli maddenin, örn.; finisaj, pigment, boyar madde, vb., transferi sonucunda az veya çok renklenebilir. Keçedeki veya deri yüzeyindeki olabilecek renk değişiklikleri gri skala standardına göre değerlendirilir. Ayrıca, deri yüzeyinde oluşabilecek her türlü görünür değişim veya hasar not edilir. Test edilecek örnekler cihaza bağlandıktan sonra sürtme hareketinin yapıldığı doğrultuda %10 (giysilik deriler için) oranında gerdirilmiştir. Sürtme hareketi 50 kez yapılmış ve keçedeki veya deri yüzeyinde renk değişimleri gri skalaya göre (IUF 131-132) değerlendirilmiştir.

Derilerin sürtünmeye karşı renk haslıkları TS EN ISO 11640 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Renk haslığı testleri (yaş ve kuru sürtme) Otto Specht Bally 9029 cihazında yapılmıştır.

#### **3.2.5.2 Su ve Ter Çözeltilerine Karşı Renk Haslığı**

Su ve ter haslığı tayini testinin amacı, giysi olarak insan bedeniyle temasta olacak boyalı derilerin renklerinin su ve ter etkisine dayanıklı olup olmadıklarını kontrol etmektir. Su ve terleme derinin rengini değiştirebilmektedir. Derilerin su ve terlemeye karşı renk haslığının tayini TS EN ISO 11642 ve TS EN ISO 11641 standardına göre yapılmıştır. Refakat bezlerindeki (asetat, pamuk, naylon, poliester, akrilik, yün) her bir lif türüne renk bulaşması

gri skala kullanılarak ISO 105-A03'e göre ve deney parçasının rengindeki değişme ISO 105-A02'ye göre değerlendirilmiştir. Ter ve su haslığı testleri Perspirometre cihazında yapılmıştır.

### **3.2.5.3 Işık ve UV Işığına Karşı Renk Haslığı**

Güneş ışığı yeryüzüne dalga boyu 290-3000 nm olan elektromanyetik ısınım şeklinde ulaşmaktadır. Boyalı bir ürünün maruz kaldığı ışığın spektral yapısı ve yoğunluğu solma oranını önemli ölçüde etkilemektedir. 290-400 nm arasındaki radyasyon "ultraviyole" veya "UV" olarak adlandırılmaktadır. 400 nm ye kadar olan radyasyon, daha fazla enerjiye sahip olup iyonik ve hidrojen bağları kadar kovalent bağları da koparmaktadır. Görünen ışığın dalga boyu 400-700 nm arasında olup fotodegradasyon bu ışık ortamında da gözlenmektedir. Ancak UV radyasyonu en fazla tahrip edici etkiye sahiptir. Polimerik ürünün fotodegradasyonu birkaç şekilde engellenebilmektedir. Bunlardan birisi de UV absorplayıcıların kullanılmasıdır. Bazı katkı maddeleri materyal üzerine düşen ultraviyole radyasyonu daha kolay absorblamakta ve ısıya dönüştürmektedir. Diğer katkı maddeleri de fotouyarılmış molekül ile herhangi bir reaksiyon oluşmadan önce reaksiyona girmektedirler. UV absorplayıcılar, molekülün uyarılmış hali ile tepkimeye girerek polimerin parçalanmasını ve renk kaybını en aza indirmekte ya da önlemektedir (Demir vd. 2008).

Boyanmış deri örneklerinden elde edilen renklerin ışık haslığı ve UV ışığına karşı haslık tayini TS EN ISO 105 B02 ve TS 1008 EN ISO 105 B04 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Işık haslığı ve UV ışığına karşı haslık testleri ışık haslığı cihazında (Atlas, Xenotest Alpha, Almanya) yapılmıştır. Deri örneklerinin rengindeki değişme gri skala kullanılarak ISO 105-A02' ye göre değerlendirilmiştir.

#### *Gri Skala Değerlendirmeleri*

Renk değişimleri ile ilgili olan testlerin değerlendirmeleri ISO 105 A01 - A03'e (IUF 131-132) gri skala standartlarına göre yapılmıştır. Standarda göre, deri örneğinin test edilen bölgedeki rengi ile test edilmeyen bölgenin rengi arasındaki karşılaştırmalar gri skala standart renkleri arasındaki kontrast farkları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Değerlendirmede, örnekler arasındaki renk farkına en yakın kontrast farkını içeren gri skala değeri verilmiştir. Bu değerler en yüksek kontrast farkını içeren 1 değerinden, herhangi bir kayda değer farkın olmadığı 5 değerine kadar değişmektedir. Haslık testlerinde kullanılan ve renk değişimlerine ait tüm değerlendirmeler gün ışığını simüle etmek üzere tasarlanmış renk kabininde gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.5.4 Aşındırma Dayanımı Testi

Abrazyon aşınması veya abrazif aşınma (çizilme aşınması), birbirine göre izafi hareket eden iki cismin temas yüzeyleri arasına çevre etkisiyle yabancı sert parçacıkların girmesiyle ortaya çıkan ve bu parçacıkların yumuşak yüzeye gömülerek sert yüzeyden sanki eğelercesine veya zımparalarcasına malzeme kaldırmasıyla kendini gösteren bir aşınma türüdür. Sert parçacıklar gömüldükleri yüzeyde de tahribat yaparlar ve yüzeyi hareket yönünde çizerler. Aşındırdığı yüzeyde çizikler ve kesikler şeklinde hasara sebebiyet veren bir aşınma türüdür. Sürtünen malzeme çiftinin yüzey sertlikleri arasındaki fark ve sert malzemenin yüzey pürüzlülüğü ne kadar artarsa abrazyon aşınması da ona bağlı olarak artar (Işık et al., 2011).

Belli zımpara kağıdı üzerinde zımparalama sonucunda örnekte meydana gelen renk değişimi, ağırlık kaybı, taber aşınma indeksi, hacim kaybı aşınma olarak ifade edilir. Zımpara materyalinin aşındırma etkisi, bu zımpara kağıdında bir elastomer mukayese örneğinin zımparalanmasıyla belirlenir (Sarı, 2002).

a) Renk Değişimi: 500 döngü sonrasında deri örneklerinin renk değişimi gri skala ile değerlendirilir.

b) Ağırlık Kaybı: Aşınma sonrasında mg cinsinden deri örneklerinin ağırlığında meydana gelen değişimdir. Ağırlık kaybı aşağıda verilen şekilde hesaplanmıştır.

$$L = A - B$$

L - ağırlık kaybı

A - Aşınma öncesi deri ağırlığı

B - Aşınma sonrası deri ağırlığı

c) Taber Aşınma İndeksi: Aşınma oranını belirler ve binde belli döngüdeki ağırlık kaybı olarak ifade edilir. Bu indeks aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$I = (A - B) * 1000 / C$$

I - aşınma indeksi

A - Aşınma öncesi deri ağırlığı

B - Aşınma sonrası deri ağırlığı

C - Döngü sayısı

Taber testi - aşınma dayanımı; FLTM BN 108-02, H18, 500 gram, 300 devir parametrelerde, gri skala ile değerlendirilmiştir. Deri aşındırma testleri TS EN ISO 17076-1 standardına göre 5155 Model Taber cihazında yapılmıştır.

### 3.2.5.5 Finisaj Adhezyonu Testi

Finisaj adhezyonu testi diğer bir deyişle finisajın tutunma sağlamlığının testidir. Finisaj (örtü katı) yapılmış derilerde finisaj tabakası ve deri arasındaki fiziksel tutunma sağlamlığının



belirlenmesi deri eşya üretenler ve kullananlar açısından önemlidir. Bu metot, finisaj yapılmış bütün derilere uygulanabilir, fakat finisajın bu arada çok iyi yapıştırılabilmesi gerekir. Deri eşyanın kullanımı sırasında finisaj filminin tutunma sağlamlığı ve sürekli bükülmeye dayanımı önem taşımaktadır. Kalın ve sert finisaj tabakalarında bükülme sırasında çatlama olmaktadır. Tutunma sağlamlığı yeterli olmadığı zaman kullanım sırasında finisaj filmi kavlayabilmektedir veya kabarmaktadır (Toptaş, 1998).

Finisaj adhezyonu (finisaj filminin adhezyonu) ölçümü TS EN ISO 11644 standartlarına göre Finisaj adhezyonu cihazında (Satra STD 112, İngiltere) yapılmıştır.

### **3.2.5.6 Bükülme Dayanımı Testi**

Normal deri incelemelerinde deri örtü tabakası ve finisajın kullanım dayanıklılık testi bükülme sayısı olarak belirtilir. Deri liflerinin zorlanması ve liflerin dayanıklılığını değiştirmek için ağır şartlarda inceleme yapılır. Özellikle bükülme dayanımı ayakkabılık deriler için büyük önem arz etmektedir. Derilerde bükülme dayanımı testi için uluslararası standart hâle gelmiş olan fleksometre cihazı kullanılmaktadır. Bu alet özellikle ayakkabı, mobilya ve giysilik deri sektöründe kullanılmaktadır.

Bu metot tüm hafif deriler için geliştirilmiş olup, deri yüzey finisaj tabakasının esneme dayanımının ölçülmesini kapsamaktadır. Test, deri ürünün günlük kullanımı sırasında maruz kalabileceği bükülme hareketinin simule edilerek, bükülme bölgesindeki finisaj filminin kırılıp kırılmadığının değerlendirilmesi şeklinde yapılmaktadır. Bunun için deriler, test için tasarlanmış olan cihaza bükülme hareketini yapmak üzere özel bir şekilde katlanarak tutturulur. Örneğin takıldığı uçlardan birisi sabit olup, diğeri yukarı ve aşağı olmak üzere hareket ederek örnek kıvrım bölgesinin deri yüzeyi boyunca hareket etmesine neden olur. Bu şekilde hareket 100, 1000, 10.000 kez veya isteğe göre daha yüksek sayıda devam ettirilerek deri finisajında oluşabilecek hasar incelenir. Herhangi bir hasarın (grileşme, yüzey çatlakları, tutunma kaybı, soyulma vb.) gözlemlendiği durumda test durdurularak, hasarın gözlemlendiği esneme sayısı not edilir.

Bükülme dayanımı testleri TS EN ISO 5402 standardına göre Bally Fleksometre test cihazında yapılmıştır.

### **3.2.5.7 Yüzeylerin Soğukta Çatlama Dayanımı Testi**

Bu test özellikle soğuk mevsimlerde veya soğuk ülkelere ihracatı yapılan deriler için oldukça önemlidir. Söz konusu deriler kış aylarında üretilirler, bu şekilde üretilen deriler en azından soğuk günlerde nakliye ve depolamaya dayanıklı olmalıdırlar. Aksi takdirde derilerin hızlı bükülmesi sonucu ve ambalaj etkisi ile çatlama meydana gelebilir.

Yüzeylerinin soğukta çatlama dayanımı testi TS EN ISO 17233 standardına göre STIK Cth1-250b (Çin) cihazında gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.5.8 Sırça Yüzeylerin Patlama Dayanımı Testi**

Sırça uzama yeteneği, bombe yüksekliği üzerinden ve cildin veya finisajın patlaması yardımıyla tayin edilir. Bu yöntem özellikle ayakkabı yüzlük derilerde rol oynar fakat diğer hafif deriler için de kullanılabilir. Düzgün vaziyette alete takılan örneğe bilye başlı bir basınç çubuğu ile basınç uygulanır ve sırçanın patlamasına kadar bilyenin kat ettiği yol, sırça uzama yeteneği olarak mm cinsinden bombe yüksekliğinden yararlanılarak tespit edilir. Bu esnada patlama kuvveti de ölçülebilir. Bu metotla sırçanın gerilebilirliği, bilye zorlamasıyla sırçanın veya finisajın patlamasına kadar belirlenmektedir.

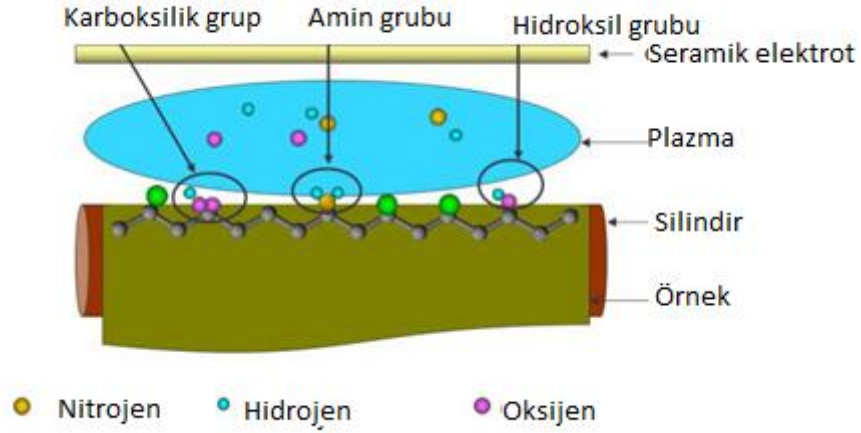
Sırça yüzeylerinin patlama dayanımı testi TS 4137 EN ISO 3378 Devotrans BE DPT 1KN (Türkiye) cihazında gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.6 Deriler Üzerine Nanokompozit ve Plazma Aktivasyonu ile Plazma Kaplamaların Uygulanması**

Plazma tekniği ekonomik, çevre dostu ve ekolojik bir teknolojidir.  $TiO_2-SiO_2$ 'in deriye kaplanmasının deriye getireceği katkının yanında, canlı vücutta giyim eşyası, tekstil gibi ürünlerde kullanımı sırasında terleme, nefes alamama gibi olumsuz durumların ortaya çıkması gibi sorunların yeni teknoloji ve yöntemler ile çözülebileceğini düşünerek, çalışmamızda elde edilen  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozit çözeltiler basınçlı hava tabancası ile el-püskürtmeye dayalı standart bir finisaj yöntemi ile atmosferik basınç plazma tekniği vasıtasıyla modifiye edilmiş deriler üzerine de uygulanmıştır. Çalışmalar FILK Freiberg Araştırma Enstitüsü'nde (Almanya) dielektrik bariyer deşarjı (DBD) türünde plazma oluşturan laboratuvar ölçekli atmosferik basınç plazma cihazında gerçekleştirilmiştir.

W. V. Siemens tarafından 1857 yılında açıklanmış ve ozon üretimi için kullanılmış olan DBD bir yalıtkan dielektrik bariyer ile ayrılmış iki elektrot arasındaki bir elektrik boşalmasıdır. Şekil 3.3'teki şematik diyagramda iki elektrottan biri (Co SOFTAL Corona Plasma GmbH, Hamburg) bir dielektrik bariyer maddesi ile kaplanmış olan DBD yapısı gösterilmektedir. Besleyicisi Co LSF Maschinen- und Anlagenbau GmbH & Co. KG, Laußig firmasından. Şekil 3.4'te FILK Araştırma Enstitüsünde kullanılan DBD cihazı gösterilmektedir. Deşarj filamentleri dielektrik ve seramik elektrot arasında yer almaktadır. Elde edilen geçici boşaltım alanı genel olarak homojen değil filamanlıdır, bu da akımın 0.1 mm'lik (havada) tipik bir çapta kısa süreli bir mikro boşaltım kanalları şeklinde geçtiği anlamına gelmektedir. Deri numuneleri üzerine plazma kaplama işlemleri düzlemsel atmosferik basınçlı DBD ile gerçekleştirilmiştir. İnce kaplamaların uygulanması için tetraethyloxysilane (TEOS) ve heksametildisiloksan (HMDSO)

başlangıç çözeltileri ve yüzey aktivasyonu için oksijen ve nitrojen gazları ( $O_2$  ve  $N_2$ ) kullanılmıştır.



Şekil 3.3 DBD Şematik diyagramı



Şekil 3.4 Atmosferik basınç plazma cihazının görünümü

Plazma kaplama işlemi 1000 Watt güçte, akış hızı 1 m/min,  $O_2$  gazının akış oranı 20 slm,  $N_2$  gazının 35 slm, TEOS için 30 slm, HMDSO için 7 slm olarak ayarlanmıştır. Plazma parametreleri ayarlandıktan sonra plazmanın zamansal etkisini görmek için herhangi bir kimyasal kullanmadan finisaj alt katı yapılmış olan crust derilerin bir kısmına oksijen diğer kısmına nitrojen gazı içerikli atmosferik basınç plazma aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Bunun için finisajlanan crust keçi derilerin kropon bölgelerinin sağ ve sol kanatlarından 4'er tane  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  boyutlarında olmak üzere örnek parçalar kesilmiştir.

Plazma aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  boyutlarında olan deriler önce tartılmış daha sonra finisaj işlemine geçirilmiştir. Sprey el tabancası ile hazırlanan  $TiO_2-SiO_2$  kompozit çözeltileri derilerin üzerine uygulanmıştır. Deriler üzerinde kaplama filminin oluşması ve fikse edilmesi için deriler  $95^\circ\text{C}$  kurutma kabinde 3 dakikalık süre ile

kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra kontrol örnekler hariç deriler tekrar aynı grup olacak şekilde O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ile aktive edilerek üzerlerine TEOS ve HMDSO çözeltileri atmosferik basınç plazma cihazında uygulanmıştır. Plazma aktivasyon ve kompozit kaplama uygulamalarına ait detaylar Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.3.** Plazma aktivasyon, kompozit ve plazma kaplama uygulamalarına ait detaylar

No	Deri Örnekleri + Uygulama	Proses parametreleri		
		Güç [W]	Hız [m/min]	Akış oranı [slm]
Ref.	kontrol			
	Plazma aktivasyonu			
1	O <sub>2</sub>	1000	1	20
2	N <sub>2</sub>	1000	1	35
	Plazma aktivasyonu + sprej kaplama			
19	O <sub>2</sub> + 50/50	1000	1	20
20	O <sub>2</sub> + 40/40/20	1000	1	20
21	O <sub>2</sub> + 60/20/20	1000	1	20
23	N <sub>2</sub> + 50/50	1000	1	35
24	N <sub>2</sub> + 40/40/20	1000	1	35
25	N <sub>2</sub> + 60/20/20	1000	1	35
	Plazma aktivasyonu + plazma kaplama			
35A	O <sub>2</sub> + TEOS	1000	1	30
35B	O <sub>2</sub> + HMDSO	1000	1	7
36A	N <sub>2</sub> + TEOS	1000	1	30
36B	N <sub>2</sub> + HMDSO	1000	1	7
	Plazma aktivasyonu + sprej kaplama + plazma aktivasyonu + plazma kaplama			
27A	O <sub>2</sub> + 50/50 + O <sub>2</sub> + TEOS			
27B	O <sub>2</sub> + 50/50 + O <sub>2</sub> + HMDSO			
28A	O <sub>2</sub> + 40/40/20 + O <sub>2</sub> + TEOS			
28B	O <sub>2</sub> + 40/40/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO			
29A	O <sub>2</sub> + 60/20/20 + O <sub>2</sub> + TEOS			
29B	O <sub>2</sub> + 60/20/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO			
31A	N <sub>2</sub> + 50/50 + N <sub>2</sub> + TEOS			
31B	N <sub>2</sub> + 50/50 + N <sub>2</sub> + HMDSO			
32A	N <sub>2</sub> + 40/40/20 + N <sub>2</sub> + TEOS			
32B	N <sub>2</sub> + 40/40/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO			
33A	N <sub>2</sub> + 60/20/20 + N <sub>2</sub> + TEOS			
33B	N <sub>2</sub> + 60/20/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO			

### **3.2.7 Plazma Kaplama ve Finisaj İşlemi Sonrası Derilerin Karakterizasyonu**

#### **3.2.7.1 Temas Açısı Ölçümü**

Temas açısı ölçüm sistemi, suyun deri üzerine damlatılmasını sağlayan şırınga, su damlasının deri üzerindeki durumunun ekrana yansıtılmasını sağlayan optik sistem, VHS video kayıt sistemi ve veri analizi için kullanılan yazılım ve bilgisayardan oluşmaktadır. 2x10 cm boyutunda kesilen numuneler objektifin karşısına gelecek şekilde metal tablanın üzerine yerleştirilmiştir. 2 µl hacmindeki damla şırınga yardımı ile deri üzerine damlatılmış, damlanın dengeye gelmesi için 3 saniye bekletilerek su temas açısı otomatik olarak ölçülmüş ve bu andaki görüntü alınmıştır. Her numune için 5 ölçüm yapılmış ve temas açısı ortalaması alınmıştır. Ölçümler OCA 35 model temas açısı ölçüm cihazında (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.7.2 X-Işınlı Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi**

X-ışınlı foto elektron spektroskopisi (XPS) analizi çok hassas analitik yüzey analizi yöntemidir. XPS analizlerinde SPCS marka XPS sistemi kullanılmıştır. Analiz yüzeyden 5-10 nm derinlikte yapılmıştır. Cihaz içindeki basınç  $10^{-8}$  ile  $10^{-9}$  torr arasındadır. Pikler C-C bağına göre düzeltilmiştir. XPS analizlerinde finisaj işlemleri sonunda hidrofobisite, kapilarite, temas açısı bakımından en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

#### **3.2.7.3 SEM-EDS Analizi**

SEM analizlerinde Phillips XL-30S FEG marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. İşlem öncesinde numuneler altın ile kaplanmıştır. EDS analizleri vakuum altında, 30 kV akselerasyon voltajı kullanılarak yapılmıştır. Analizler yüzeyden en az 20 µm derinlikte yapılmıştır. SEM analizlerinde finisaj işlemleri sonunda hidrofobisite, kapilarite, temas açısı bakımından en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

#### **3.2.7.4 AFM Analizi**

AFM analizlerinde JPK NanoWizard® III (JPK Instruments) marka atomik force mikroskobu kullanılmıştır. AFM analizlerinde finisaj işlemleri sonunda hidrofobisite, kapilarite, temas açısı bakımından en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

#### **3.2.7.5 FTIR Analizi**

FTIR analizlerinde Perkin Elmer Spektrum 100 marka ATR/FTIR cihazı kullanılmıştır. FTIR analizlerinde finisaj işlemleri sonunda hidrofobisite, kapilarite, temas açısı bakımından en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

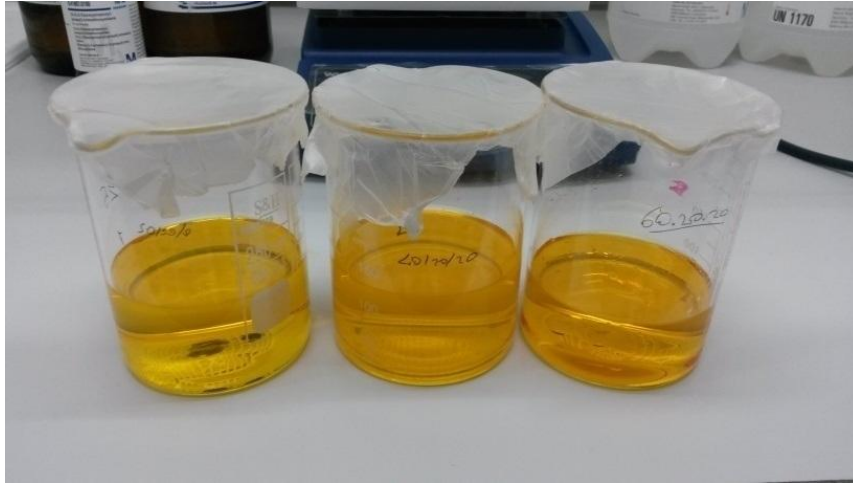
### 3.2.7.6 Sürtme Haslığı Tayini

Derilerin ileri-geri sürtme çevrimlerine karşı renk haslığının tayini TS EN ISO 11640 (2001) standardına göre "Otto Specht Bally Finish Tester" cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deriler hem et hem de cilt yüzeylerinden yaş ve kuru sürtme haslığı deneyine tabi tutulmuştur. Derilerin rengindeki değişme ve keçe parçasına renk bulaşması gri skala kullanılarak ISO 105-A02 (1996) ve ISO 105-A03 (1996)' e göre değerlendirilmiştir. Sürtme haslığı tayini için finisaj işlemleri sonunda hidrofobisite, kapilarite, temas açısı bakımından en iyi sonuçların elde edildiği numuneler kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIşMA

### 4.1 Elde Edilen Kompozit Çözelti ve Filmlerin Karakterizasyonu

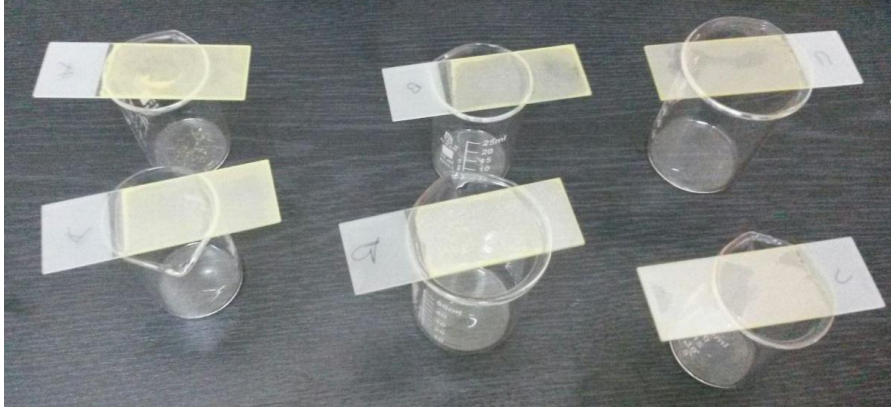
TEOS, GLYMO ve TBO kimyasallarının kullanılmasıyla elde edilen kompozit çözelti oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Bu aşamada sol şeklinde elde edilen  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozit çözelti ultrasonik işleminden geçirildikten sonra, yaşlandırma prosesine tabi tutularak jel fazına dönüştürülmüşlerdir. Ön denemeler sonucunda 80/10/10 oranındaki kompozit çözeltisinin yaşlandırma sonrası jel fazına dönüşmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle projede belirtilen 80/10/10 oranındaki değer 60/20/20 olarak değerştirilmiştir. 60/20/20 oranında hazırlanan kompozit çözeltinin yaşlandırma sonrası jel haline dönüştüğü ön denemeler sonucunda belirlenmiş ve çalışmalara bu oran üzerinden devam edilmiştir. Elde edilen kompozit çözelti tamamı sarı renkte, homojen ve transparan bir görünüm kazanmıştır (şekil 4.1).



şekil 4.1. Elde edilen 3 farklı kompozit çözeltinin görüntüsü

Hazırlanan kompozit çözeltilerinden film elde etmek için cam lamlar kullanılmıştır. Cam lamlar önce aseton, sonra saf su daha sonra etil alkolden geçirilip, ultrasonik banyoda 5 dakika tutulduktan sonra etüvde 100°C sıcaklıkta kurutulmuştur.  $TiO_2-SiO_2$  kompozit

filmlerinin özelliklerini araştırmak için, ikişer adet cam lam (3x7 cm) her çözelti karışımına daldırılmış ve kuruması için yatay bir yüzey üzerinde konularak 100°C sıcaklıkta etüvde film haline getirilmiştir (Şekil 4.2).



**Şekil 4.2.** Kompozit çözeltiden elde edilen filmlerin görüntüsü

Çalışmada kompozit çözeltiler sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen çözeltilerin bulanıklık, pH, viskozite değerleri, partikül büyüklükleri ve ince filmlerin özellikleri incelenmiş ve deriye uygulanmasında uygun proses rejiminin sağlanması için gerekli analizler yapılmıştır.

#### 4.1.1 Kompozit Çözeltilerin pH Değerleri

Asidik özellikleri ve çözeltinin reaksiyon gösterme derecesi başta olmak üzere çözeltinin birçok önemli özellikleri doğru ölçülmüş pH değeriyle saptanmaktadır. Ayrıca reaksiyon hızı, bileşimin çözünürlüğü gibi pek çok kimyasal prosesler ve özellikler çözeltinin pH değerine büyük ölçüde bağlıdır. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerinin pH değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. pH metre kullanılarak yapılan test sonuçlarında TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin pH değerleri 4.80-5.20 arasında olup zayıf asidik karakter gösterdiği tespit edilmiştir.

**Tablo 4.1.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin pH değerleri

Örnek	TBO/TEOS/GLYMO (mol % oranı)	pH
1	50/50/-	5.20
2	40/40/20	4.80
3	60/20/20	5.10

Yu et al., (2006) silika küreciklerin yüzeyine homojen bir titanyum kaplamalarının reaksiyon çözeltisinin optimal pH değerinin 4-5 pH değeri aralıklarına ayarlayarak elde edileceğini rapor etmişlerdir.

Si ve Ti içeren bileşenlerin kontrollü şartlar altında (karıştırma sırası, bileşen konsantrasyonu, sıcaklık ve modifikatörler) hidrolizi ile ürünün sadece yapısının değil aynı zamanda morfolojisinin de değiştirilmesinin mümkün olduğunu ileri süren Murashkevich et al. (2009) çalışmalarında bir ürün morfolojisini yöneten parametreler olarak temel partiküllerin boyutu ile yüzey yükü ve oluşan dispers sistemin pH'ı olduğundan bahsetmişlerdir. Araştırmacılar pH<6'da pozitif yüklü küçük TiO<sub>2</sub> partiküllerin negatif yüklü büyük SiO<sub>2</sub> partikülleri tarafından çekildiğini ve SiO<sub>2</sub> core (çekirdek)/ TiO<sub>2</sub> shell (kabuk) yapısı oluşumunun farklı büyüklükte zıt yüklü partiküllerin Coulomb etkileşimi mekanizmasına dayandığını ifade etmişlerdir.

Godnajavec et al. (2012) çalışmalarında TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitini TiO<sub>2</sub> nanopartikül dispersiyonuna GLYMO ilave ederek elde etmişler ve GLYMO ile TiO<sub>2</sub> oranlarına bağlı olarak çözeltiler pH'larının 5.43-5.94 aralığında olduğunu bildirmişlerdir.

Çalışmamızda elde edilen TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin pH değerlerinin 4.80-5.20 arasında olması bahsi geçen çalışmalarda olduğu gibi asidik karakterde olduğunun göstergesidir. Bu değerler hem TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitinde Ti-O-Si bağının oluşması hem derinin üzerine uygulanacak olan finisaj işlemi için uygun değerler aralığındadır.

#### **4.1.2 Bulanıklık Bulguları**

Bulanıklık test sonuçları kaplama öncesi çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmek için kullanılmaktadır. İleri proseslerde ise filmlerin morfolojisi hakkında bilgiler sunmaktadır. Bulanıklık testinin ölçüm aralıkları 0 ve 1000 ntu arasında değerlerdir. Bu değerlerin 0 ntu'ya yaklaşması çözeltilere giren toz esaslı kimyasal maddelerin tam çözüldüğünü, 1000 ntu'ya ulaşmasıyla da çözünmediği, partiküllerin sıvı çözeltilerde asılı şekilde kaldığını göstermektedir. Buradan saydam çözeltinin değeri 0 ntu'ya yaklaşmasıyla, bulanık çözeltinin ise 1000 ntu'ya yaklaşmasıyla elde edileceği sonucu çıkartılmaktadır. Homojen, sürekli ve ince filmlerin üretilmesi bulanıklık değerinin 0 ntu olmasıyla doğrudan ilişkilidir (Cireli et al., 2007).

Tablo 4.2'de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerinin bulanıklık değerleri verilmiştir. Çalışmada çözeltilerin bulanıklık değerlerinin 8.42-12.7 ntu arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu da TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan başlangıç kimyasal maddelerin daha iyi çözüldüğünü ve buna bağlı olarak da daha fazla TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin elde edileceğini göstermektedir. Ayrıca, yapılan analiz sonucunda çözeltilerin bulanıklık değerlerinin 0 ntu'ya yakın olması saydam çözeltinin elde edildiğini göstermektedir.



**Tablo 4.2.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin bulanıklık değerleri

Örnek	TBO/TEOS/GLYMO (mol % oranı)	ntu
1	50/50/-	12.7
2	40/40/20	9.93
3	60/20/20	8.42

Que et al. (2000) çalışmalarında TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit filmlerini eğirme yöntemi ile farklı sıcaklıklarda elde etmişlerdir. Araştırmacılar düşük Ti miktarı ile düşük işlem sıcaklığın daha yoğun ve daha transparan (şeffaf) filmlerin elde edilmesi için uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Wu et al. (2006) çalışmalarında TIP (titanium tetraisopropoxide), TEOS ve PDMS (polydimethylsiloxane) kullanarak sprey yöntemi ile cam üzerinde transparan ve hidrofobik kaplama elde etmişlerdir. Araştırmacılar kaplamanın transparan olmasını TIP başlangıç maddesinin etil asetoasetat ile etkili modifikasyonu ve TIP ile PDMS doğru oranına ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca, ligand olarak etil asetoasetat kullanıldığında ve TIP/PDMS molar oranının 0.5 olduğunda kaplamaların transparan olmasının yanı sıra hidrofobik özellik de kazandığı bildirilmiştir.

Balachandaran et al. (2010) çalışmalarında TIP ve silisik asit kullanarak TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompoziti elde etmişlerdir. Araştırmacılar kompozitin transparan yani şeffaf olarak elde edilmesinin küçük partikül boyutu ve yüksek dağılımı nedeniyle SiO<sub>2</sub> katılımından kaynaklandığı sonucuna varmışlardır.

Turbidimetre kullanılarak yapılan test sonuçlarına bakıldığında her üç çözeltinin de oldukça saydam bir görünüme sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar da kompozit çözeltilerin derilere uygulanma aşamasında derilerin doğal görünümünü etkilemeyeceği ve finisaj işleminde deri üzerinde oluşturulacak film hakkında önemli ipuçları vermiştir. Çözelti içerisindeki katı maddeler çözünmediği takdirde saydam çözelti hazırlanmamakta ve elde edilen film morfolojisi düzgün olmamaktadır. Bu da istenmeyen sonuçlara neden olabilmektedir.

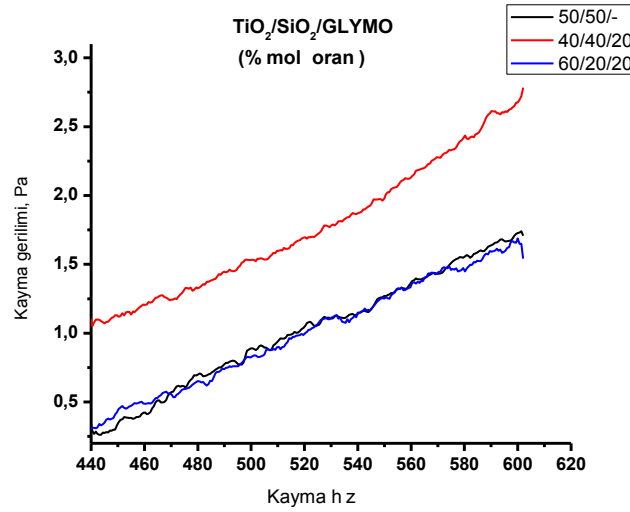
#### 4.1.3 Reolojik Özellikler ve Viskozite Bulguları

Jelleşme Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi altında, bir sıvı içerisinde partikül veya moleküller arasında agregasyon oluşmasıyla gerçekleşir. Jelleşme prosesi reolojik ölçüm teknikleri kullanılarak araştırılmaktadır. Buna bağlı olarak çalışmamızda çözeltilerin viskozite özellikleri belirlenmiştir. Tablo 4.3'te TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltinin viskozite sonuçları verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi, çözeltilerin oda sıcaklığındaki ortalama viskozite değerleri genelde 1 ile 5 mPa.s arasında bulunmuştur.

**Tablo 4.3** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin viskozite değerleri

Örnek	TBO/TEOS/GLYMO (mol % oranı)	mPa/s
1	50/50/-	1-3
2	40/40/20	2-5
3	60/20/20	1-3

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin kayma gerilimleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin viskoziteleri incelendiğinde, her üç örneğin de artan kayma hızlarıyla beraber birbirine çok yakın viskozite değerleri verdiğini ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> çözeltilerine ilave edilen GLYMO oranının mevcut sistem içerisinde viskozite üzerinde çok önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/GLYMO çözeltisinde % mol oranı 40/40/20 olduğunda ise viskozite değerinde olduğu gibi kayma geriliminde de hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu durumun moleküler içi etkileşimlerin daha güçlü olmasından nanokompozitlerin viskozitelerini ve kayma gerilimi davranışını artırdığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.3.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerin kayma gerilimleri a) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(50/50/-), b) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (40/40/20), c) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (60/20/20).

Wang ve Hu (2005) çalışmalarında TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit filmlerinin özelliklerine çözeltide kullanılan su oranının etkisini incelemişler ve su oranının artması ile sol viskozitesi ve film kalınlığının arttığını bildirmişlerdir. Çalışmada daldırmalı kaplama yöntemi ile elde edilen filmlerin prekursor ya da başlangıç maddeleri olarak TEOS, TBO ve GLYMO kullanılmıştır. Araştırmacılar, yüzey morfolojisinin incelenmesi ile kompozit malzemenin düşük sıcaklıkta filmlerin yapısı üzerine etkili olduğunu ve elde edilen filmlerin amorf ve yoğun (sıkı) yapıda

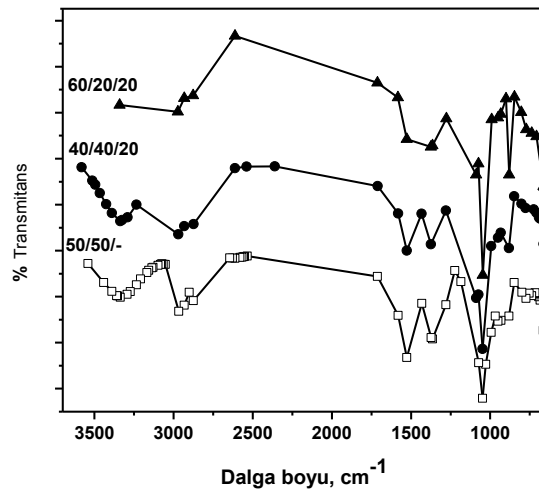
oluşturduğunu, bunun da muhtemelen organik bileşenlerin inorganik oksit bağları arasındaki gözenekleri kapatmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Bensaha and Bensouyad (2012) çalışmalarında  $ZrO_2$  doplanan  $TiO_2$  çözeltisi yaşlandırılmasının viskozitesine etkisini incelemişler ve ilk günkü çözelti viskozitesinin 10 mPa s değerinden 2. gün 20 mPa s, 14. gün ise 180 mPa s'e kadar arttığını ve viskozite değerinin zamanla artış göstererek polikondansasyon reaksiyonunun devam ettiğini gösterdiğini bildirmişlerdir.

Çalışmada belirlenen viskozite değerleri deri kaplama işlemi için optimum değer aralığındadır. Çözeltinin viskozite değerinin artması deri üzerinde çatlak filmlerin oluşumuna neden olacağından dolayı istenmemektedir. Sonuç olarak düşük viskozite değerine sahip çözeltiler kaplama prosesi açısından uygunluk göstermektedir.

#### 4.1.4 FTIR Analizine Ait Bulgular

$TiO_2-SiO_2$  ve  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  kompozit çözeltilerinin bağ yapıları FTIR spektroskopi tekniği ile değerlendirilmiştir.  $TiO_2-SiO_2$  ve  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  kompozit çözeltilerindeki bağ yapılarının karakterize edilmesine yönelik olarak yapılan FTIR çalışmasında elde edilen spektrumlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en belirgin Si-O-R bağının piki  $1048\text{ cm}^{-1}$ 'de, Si-O bağının piki  $1078\text{ cm}^{-1}$ 'de, Si-OH veya  $SiO^-$  grubunun bağı  $932\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir.  $2875\text{ cm}^{-1}$ 'de uzanan pikin  $-CH_2$  asimetrik gerilme moduna ait olduğu,  $3100$  ve  $3600\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin O-H gerilme moduna ait olduğu tespit edilmiştir.  $1279$ ,  $1365$ ,  $1432$ ,  $1527$  ve  $1582\text{ cm}^{-1}$ 'de uzanan birkaç pikin organik solventlere ait olduğu düşünülmektedir.

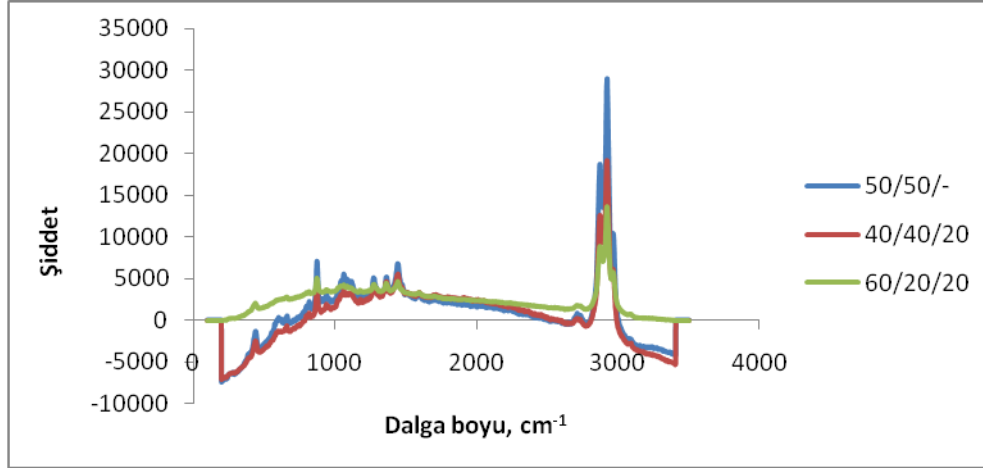


Şekil 4.4.  $TiO_2-SiO_2$  kompozit çözeltilerin FTIR spektrumları;

a)  $TiO_2-SiO_2(50/50/-)$ , b)  $TiO_2-SiO_2/GLYMO(40/40/20)$ , c)  $TiO_2-SiO_2/GLYMO(60/20/20)$ .

#### 4.1.5 Raman Analizine Ait Bulgular

Yapılan Raman taramaları sonucu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{GLYMO}$  kompozit çözeltilerinden elde edilen Raman spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 197 ile  $396\text{ cm}^{-1}$ 'de uzanan piklerin  $\text{TiO}_2$  anataz fazına ait olduğu, 1300 ile  $1600\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bandların amorf karbona ait olduğu, 2800 ile  $3000\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bandların C-C bağına ait olduğu tespit edilmiştir.  $\text{TiO}_2$  rutil fazı bandının tespit edilmemesi  $\text{TiO}_2$  ile  $\text{SiO}_2$ 'nin moleküler düzeyde homojen bir şekilde karıştığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.5.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  kompozit çözeltilerin Raman spektrumları

a)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (50/50/-), b)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{GLYMO}$  (40/40/20), c)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{GLYMO}$  (60/20/20).

Que et al. (2000) çalışmalarında  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  kompozit filmlerini eğirme yöntemi ile farklı sıcaklıklarda elde etmişler. Filmlerin FTIR incelemelerinde spesifik bantların  $1100\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda Si-O-R epoksi grubunun gerilme titreşimine ait olduğu, Si-O bandının yüksek sıcaklıkta  $1080\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda daha belirgin olduğunu,  $934\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda Si-OH ve  $\text{SiO}^-$  gruplarına ait titreşimin,  $410\text{-}460\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda ise  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  fonksiyonel grubundan asimetrik Si-O-C deformasyon titreşiminin gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Filmlerin Raman spektrumlarında  $1350\text{ cm}^{-1}$  ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında sırasıyla D bandı ve G bandının saptandığı ve bunların  $\text{sp}^2$  ile bağlanan amorf karbona ait olduğu rapor edilmiştir.

Bir başka çalışmalarında araştırmacılar 0.5 mol Ti içeren ve  $500^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıtım işlem gören filmlerin Raman spektrumlarında  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve  $1350\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenen piklerin kaplamadaki yapısal değişimlerin ortaya çıktığı anlamına geldiği, sıcaklık  $800^\circ\text{C}$  olduğunda ise piklerin daha belirgin ve yoğun olduğu bunun da kaplama yapısının amorf şeklienden camsı karbon fazına geçtiği anlamına geldiğini ileri sürmüşlerdir (Que et al. 2000a).

Yu et al. (2001) çalışmalarında FTIR spektrumlarında 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin Si-O-Si bandının asimetrik gerilim titreşimine ait olduğunu 775 ve 440  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin ise Si-O-Si bandının simetrik gerilim titreşimine ait olduğunu, 935  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin Si-O-Ti ve Si-OH bantlarına ait olduğunu tespit etmişlerdir.

Wang ve Hu (2005) çalışmalarında  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  kompozit filmlerinin özelliklerine çözeltilerde kullanılan su oranının etkisini incelemişler ve Filmlerin FTIR spektrumlarında 1104  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda epoksi grubunun gerilme titreşimine ait olan Si-O-R bandının 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki Si-O-Si bandı ile örtüştüğünü, 910-940  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda Si-O-Ti bandının Si-OH ve Si-O<sup>-</sup> bantları ile örtüştüğünü rapor etmişlerdir.

Zhang ve Zheng (2008) çalışmalarında TEOS ve TBO kullanarak  $\text{TiO}_2$  doplanan  $\text{SiO}_2$  kompozit filmi elde etmişlerdir. Araştırmacılar  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  kompozit filmlerin FTIR spektrumlarını incelemişler ve 1100  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikin  $\text{SiO}_2$  matriksi  $\text{SiO}_4$  tetrahedral biriminin Si-O-Si gerilim bandına ait olduğunu,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  kompozit filmlerin spektrumlarında ise 650  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikin  $\text{TiO}_2$ 'ye ve 950  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki ek zayıf bir pikin  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$   $\text{Ti}^{4+}$  iyonlarının  $\text{SiO}_2$  matriksine ilave edilmesi ile Si-O-Ti'nin Si-O<sup>-</sup> türü gerilimine ait olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlardan,  $\text{TiO}_2$ 'in küçük patriküllerinin  $\text{SiO}_2$  matriksi ile birleştiği ileri sürülmüştür.

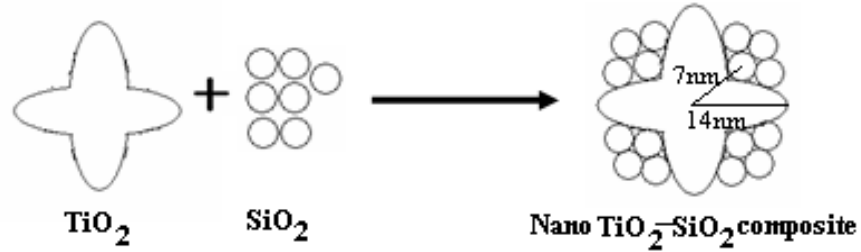
Godnajavec et al. (2012) çalışmalarında GLYMO'nun hem hidroliz hem de kondanse olan iki fonksiyonel epoksi ve trimetoksisilil gruplarına sahip olduğunu bildirmişlerdir. GLYMO ile modifiye edilen kompozitin FTIR spektrumunda yeni karakteristik piklerin Si-O-Me grubuna ait 1200 ve 1093  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluştuğunu, fakat GLYMO'nun tamamı ile hidrolize olduğunda bu pikin oluşmadığını belirtilmişlerdir. Ayrıca, 1050  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan pikin Si-O-Si bağına ait olduğunu ve bu bağın Si-matriksinin oluştuğuna işaret ettiğini rapor etmişlerdir.

Balachandaran et al. (2010) çalışmalarında  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  kompozitinin FTIR spektrumları incelenmiş ve 1400  $\text{cm}^{-1}$ , 450-550  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikerin Ti-O-Ti gerilim moduna ait olduğu, 1100  $\text{cm}^{-1}$  pikin Si-O-Si eğilme titreşimine ait olduğu ve 950  $\text{cm}^{-1}$  pikin Si-O-Ti titreşim moduna ait olduğu saptanmıştır.

Wang et al. (2013) çalışmalarında daldırmalı kaplama yöntemi ile başlangıç maddeler olarak TEOS, TBO kullanarak  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  binar kompozit filmler elde etmişlerdir. Filmlerin Raman spektrumlarında 143  $\text{cm}^{-1}$ , 151  $\text{cm}^{-1}$ , 197 ve 394  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında  $\text{TiO}_2$  anataz fazına ait pikler gözlemlenmiştir. Araştırmacılar kompozite  $\text{SiO}_2$  katılmasının  $\text{TiO}_2$  sadece kristalleşmesini değil aynı anda rutil fazına geçişini de etkilediğini ve faz geçişinin olmayışının da  $\text{TiO}_2$  ile  $\text{SiO}_2$  bileşenlerinin moleküler düzeyde homojen bir şekilde karıştığının kanıtı olduğunu ileri sürmüşlerdir. FTIR taramasında 1060  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda Si-O-Si bağının asimetrik titreşimine ait olduğu, 900-1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki piklerin ise Si-OH, SiO<sup>-</sup> ve

Si-O-Ti gruplarına ait olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, çalışmada ısı işlem uygulanmasının ortamdaki organik bileşenlerin uzaklaşmasına ve film kalınlığının azalmasına neden olduğu ifade edilmiştir.

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitinin oluşma mekanizması Balachandaran et al. (2010) çalışmasında şu şekilde açıklanmıştır (Şekil 4.6): Tanabe et al. (1974) tarafından önerilen bir modelde doplanan katyonun konağının kafesine girdiği ve özgün koordinasyon sayısını koruduğu varsayılmıştır. Oksijen atomlarının yeni koordinasyon sayısı olsa bile, doplanan bir katyonun aynı sayıda oksijene bağlı olduğu için bir yük dengesizliği oluşmaktadır. Şarj dengesizliği doymuş olmalı ki, bu yüzden şarj dengesizliği sırasıyla pozitif ve negatif olduğunda Lewis siteleri ve Brönsted siteleri oluşmaktadır. Şarj dengesizliği katkılı katyonun her bağı için hesaplanmakta ve katyon bağlarının sayısı ile çarpılmaktadır. SiO<sub>2</sub> iki silikon atomuna bağlı her bir oksijen atomu ile tetrahedral olarak koordine edilmektedir. TiO<sub>2</sub> üç titanyum atomuna bağlı her bir oksijen atomu ile oktahedral olarak koordine edilmektedir. Si<sup>4+</sup> yarıçapının Ti<sup>4+</sup>'kinden çok daha küçük olduğundan, Ti<sup>4+</sup> Si<sup>4+</sup> ile yer değiştirmekte ve Ti-O-Si bağı oluşmaktadır. Bir silikon atomu bir titanyumun kafesine girdiğinden, dört bağının her biri hemen 4/6 anyon bağına sahip olan bir oksijene bağlı olur. Şarj dengesizliği 4×(1-4/6) = +4/3'tür. Bu durumda dengesizlik pozitif olduğu için, Lewis siteleri oluşmakta ve daha çok hidroksil grubu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kolloid çekirdeği üzerine absorbe olmaktadır.



**Şekil 4.6.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitinin oluşma mekanizması (Balachandaran et al. (2010)).

#### 4.1.6 Parçacık Boyutu Bulguları

Parçacık büyüklüğü ve büyüklük dağılımı, kolloidal taşıyıcı sistemlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli verilerden birisidir. Parçacık büyüklüğü ve dağılımı, finisaj formülasyon aşamasında çok önemlidir. Hazırlanan kompozit çözeltilerde tanecik boyutlarının küçük ve dar dağılımda olması düşünülmüştür. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerdeki ortalama parçacık çapı sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Sonuçlara göre kompozit çözeltilerdeki ortalama parçacık çaplarının 5.94-22.11 nm arasında olduğu tespit edilmiştir.

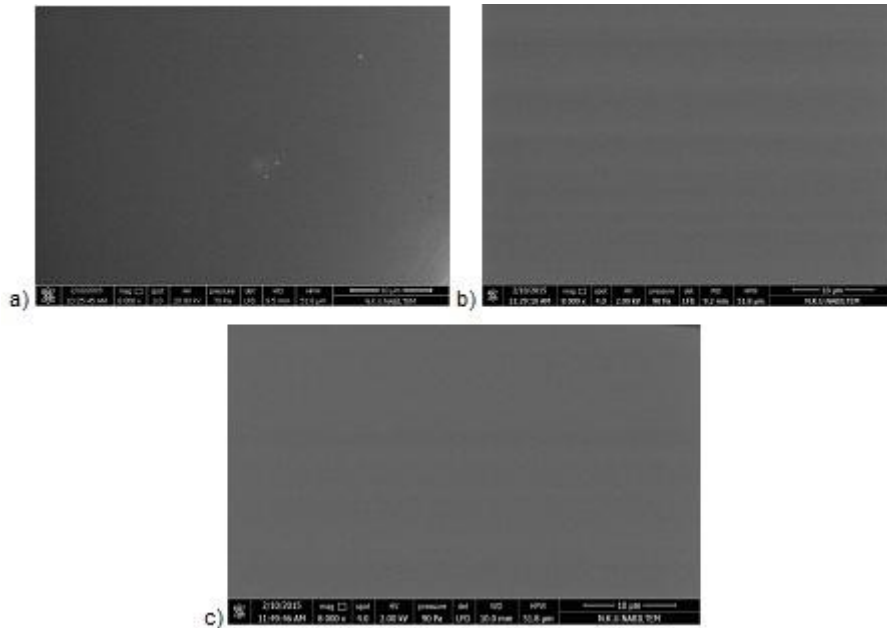
**Tablo 4.4.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerdeki ortalama parçacık çapı

Örnek	TBO/TEOS/GLYMO (mol % oranı)	Ortalama parçacık çapı (nm)
1	50/50/-	5.94
2	40/40/20	22.11
3	60/20/20	10.34

Hazırlanan kompozitler deri üzerine kaplama şeklinde uygulanacağından, küçük boyutta oluşabilecek damlacıkların deri gözenekleri altına kolaylıkla nüfuz etmesinden dolayı çözeltideki TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> tanecik boyutlarının küçük olması istenmektedir. Bu da elde ettiğimiz nanokompozit çözeltilerin finisaj işleminde avantaj sağlayacağı düşüncesini beraberinde getirmektedir.

#### 4.1.7 Film Yapısının SEM Görüntüleri

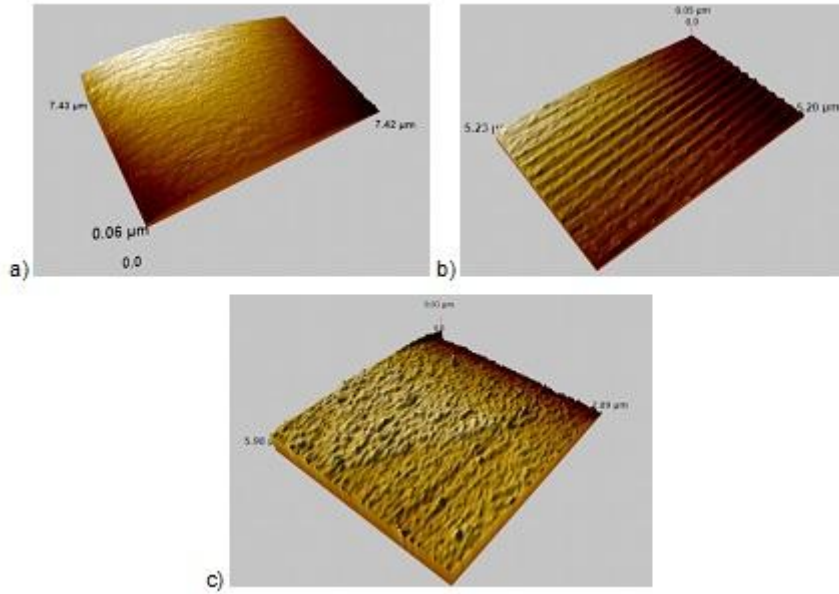
Elde edilen TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO kompozit çözeltileri cam lam yüzeyine uygulanmıştır. Daha sonra film oluşması için örnekler etüvde 100°C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO kompozit çözeltilerden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. SEM fotoğraflarından cam yüzeyindeki filmlerin pürüzsüz olduğu, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> uygulanan örneğin yüzeyinde oluşan filmde partiküllerin topaklanma eğilimi yüzünden hafif pürüzlü olduğu, GLYMO katkılı TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> çözeltileri uygulanmış yüzeyde ise çok ince, açık renkte mat filmlerin oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 4.7.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri  
a) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (50/50/), b) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (40/40/20), c) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (60/20/20).

#### 4.1.8 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Bulguları

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit filmleri AFM cihazı ile değerlendirilmiştir. AFM analiz sonuçlarında kompozit filmleri boyutlarının TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (50/50/) 7.42-7.43 µm; TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (40/40/20) 5.20-5.23 µm; TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (60/20/20) 5.98-7.89 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan filmlerin mikron boyutlarında olması daldırma yöntemi ile yapılmasından kaynaklanmıştır. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> filminde partiküllerin hemen hemen hepsi eşit dağılmış ve küçük partiküller şeklindeyken, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO filmindeki partiküllerin çoğu büyük klasterler (kümelenmiş yapılar) şeklindedir (Şekil 4.8).



**Şekil 4.8.** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit çözeltilerden elde edilen filmlerin AFM görüntüleri  
a) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (50/50/), b) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (40/40/20), c) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO (60/20/20).

Que et al. (2000) çalışmalarında TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozit filmlerini eğirme yöntemi ile farklı sıcaklıklarda elde etmişlerdir. Çalışmada başlangıç maddeler olarak TEOS, TPOT (tetrapropyl orthotitanate) ve GLYMO kullanılmıştır. Araştırmacılar, kompozit filmlerin farklı Ti içermesine rağmen amorf yapıda oluştuğunu ve kristal fazların gözlemlenmediğini bildirmişlerdir. Ayrıca, Ti miktarının ve işlem sıcaklığının artması ile film kalınlığının azaldığını gözlemlenmişlerdir. Ayrıca, araştırmacılar düşük Ti miktarının ve düşük işlem sıcaklığının daha yoğun ve daha transparan (şeffaf) filmlerin elde edilmesi için uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Bir başka çalışmalarında araştırmacılar %80 GLYMO ve %20 TPOT, ve %40 GLYMO, %40 TEOS ve %20 TPOT kullanarak döndürme kaplama yöntemi ile filmler elde etmişlerdir (Que et al. 2000a). Filmlerin SEM görüntülerinde 700°C sıcaklıkta ısıl işlem gören filmlerin üzerinde mikro çatlakların oluştuğu fakat Ti oranının artması ile daha az çatlak oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, Ti oranının yüksek olduğu ve hava ve 500°C kurutulan numunelerin



içerisinde bulunan karbon fazından dolayı kaplama yapısının sıkı olduğu ve söz konusu karbonun camı karbon fazına dönüşmesinden dolayı mikro çatlakların oluştuğu bildirilmiştir.

Que et al. (2001) çalışmalarında  $TiO_2$ - $SiO_2$ -GLYMO kompozit filmlerin optik özelliklerini incelemiştir. SEM görüntülerinde  $100^\circ C$  kurutulan filmlerin sıkı, gözeneksiz ve  $1.5 \mu m$  kalınlığında ve amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. AFM görüntülerinde ise  $80^\circ C$  kurutulan filmlerin yapısının pürüzlü ve gözeneksiz olduğu ve bunun muhtemelen kaplama yapısında kalan organik solventten kaynaklandığı bildirilmiştir. Böylece kompozit malzemenin nispeten düşük sıcaklıkta sıkı yapıya ulaştığını, bunun da muhtemelen organik bileşenlerin inorganik oksit bağları arasındaki gözenekleri kapatmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir

Yu et al. (2001) çalışmalarında süperhidrofilik  $TiO_2$ - $SiO_2$  kompozit filmlerin elde edilmesinde başlangıç maddeleri olarak TEOS ve TBO (tetrabutylorthotitanate) kullanmışlardır. Filmler daldırma-kaplama yöntemi ile cam üzerinde elde edilmiştir. TEM mikroskobu görüntülerinde  $TiO_2$  partiküllerinin  $1-20 \text{ nm}$ ,  $TiO_2$ - $SiO_2$  kompoziti partiküllerinin ise  $6-7 \text{ nm}$  boyutlarında olduğu görülmüştür. Ayrıca  $SiO_2$  miktarının %5-50 mol olduğunda da  $TiO_2$ - $SiO_2$  kompoziti partiküllerinin  $6-7 \text{ nm}$  aralığında olduğu saptanmıştır. Böylece filmler sadece  $TiO_2$  içerdiğinde sinterleme ve yüzey büyümesinin ilerlemesi ile daha büyük partiküllerin oluştuğu,  $SiO_2$  ilavesi yapıldığında ise  $TiO_2$  partiküllerinin  $SiO_2$  ve Ti-O-Si bağları ile engellendiği ve  $TiO_2$  kristallerinin yüzey büyümesinin bastırıldığı ve partikül boyutunun orijinal şekilde kaldığı bildirilmiştir.

Wang ve Hu (2005) çalışmalarında  $TiO_2$ - $SiO_2$  kompozit filmlerinin özelliklerine çözeltide kullanılan su oranının etkisini incelemişler ve su oranının artması ile sol viskozitesi ve film kalınlığının arttığını bildirmişlerdir. Çalışmada daldırma kapla yöntemi ile elde edilen filmlerin prekursor ya da başlangıç maddeleri olarak TEOS, TBO ve GLYMO kullanılmıştır. Araştırmacılar, yüzey morfolojisinin incelenmesi ile kompozit malzemenin düşük sıcaklıkta filmlerin yapısı üzerine etkili olduğunu ve elde edilen filmlerin amorf ve yoğun (sıkı) yapıda oluştuğunu, bunun da muhtemelen organik bileşenlerin inorganik oksit bağları arasındaki gözenekleri kapatmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, filmlerin AFM görüntülerinde film pürüzlüğünün  $1.1 \text{ nm}$ 'den daha düşük olduğunu ve çözeltilerdeki su oranının artmasının filmlerin yüzey morfolojisini iyileştirmek için yararlı olmadığını ifade etmişlerdir.

Zhang ve Zheng (2008) çalışmalarında TEOS ve TBO kullanarak  $TiO_2$  doplanan  $SiO_2$  kompozit filmi elde etmişlerdir. TEM görüntülerinde cam üzerindeki filmlerde oluşan partiküllerin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği ve küre şeklinde ortalama partikül boyutlarının  $5-15 \text{ nm}$  arasında olduğu gözlemlenmiştir.

Palmisano et al. (2008) çalışmalarında  $TiO_2$ /ormosil ince filmleri için TEOS, MTMS (methyltrimethoxysilane) ve TTIP (tetratitanium isopropoxide) kullanmışlar ve elde edilen

filmlerin SEM görüntülerinde 2.0-3.2 µm kalınlığında homojen bir filmin oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Murashkevich et al. (2009) SEM görüntülerinde monodispers silika'ya nazaran TiO<sub>2</sub> ile kaplanan SiO<sub>2</sub> partiküllerinin daha büyük olduğunu gözlemlemişlerdir.

Balachandaran et al. (2010) SEM sonuçlarında TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitinin düzgün morfolojide ve ortalama 7-10 nm partikül büyüklüğüne sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

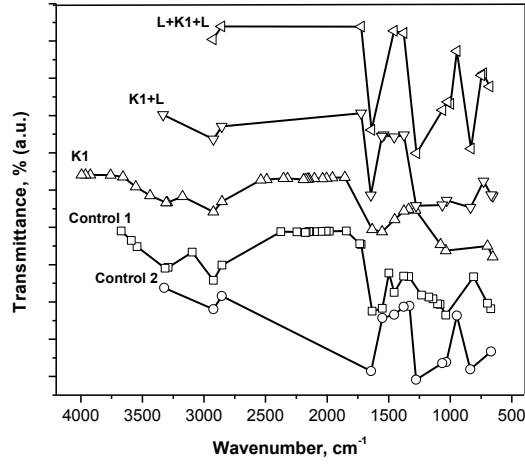
Wang et al. (2013) çalışmalarında daldırılmalı kaplama yöntemi ile başlangıç maddeler olarak TEOS, TBO kullanarak TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binar kompozit filmler elde etmişlerdir. Çalışmada ısı işlem uygulanmasının ortamdaki organik bileşenlerin uzaklaşmasına ve film kalınlığının azalmasına neden olduğu ifade edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen filmlerdeki partiküllerin çoğunun eşit dağılım gösterdiği, boyutlarının hemen hemen birbirine eşit olduğu ve çoğunun spiral görünüme sahip olduğu belirlenmiştir. Partiküllerin küçük boyutlarda olması ve homojen olarak dağılımı sayesinde uygulanan film deri yüzeyinin de homojen bir şekilde kaplanmasına neden olmuştur.

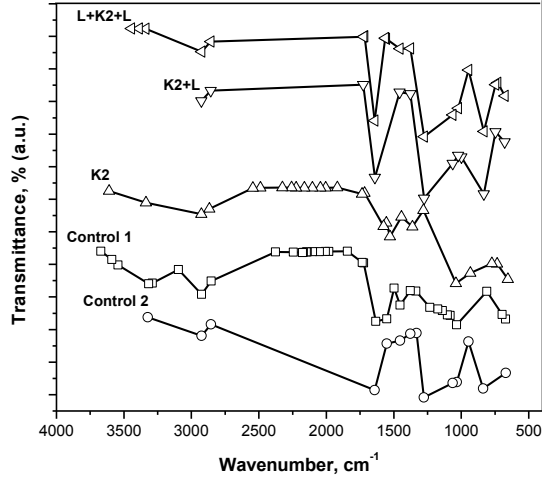
## **4.2 Deri Karakterizasyonu**

### **4.2.1 FTIR Analizine Ait Bulgular**

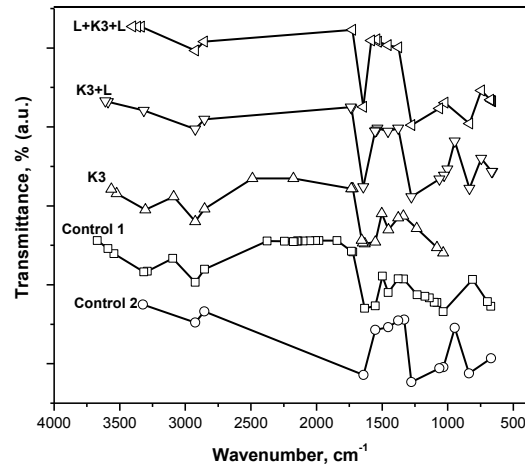
Kontrol deri örnekleri, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO kompozit çözeltileri ile kaplanmış deri örneklerinde meydana gelen kimyasal değişimlerin belirlenebilmesi için deri örneklerinin FTIR spektrumları alınmıştır. Bu tarama ile TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO kompozit çözeltileri katılarak uygulanan finisaj işlemi sonucunda deri içerisindeki fonksiyonel gruplardaki değişimler tespit edilmeye çalışılmıştır. Yapılan FTIR taramaları sonucu derilerden elde edilen FTIR spektrumları ve fonksiyonel gruplar Şekil 4.9 ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Öncelikle kontrol grubuna ait FTIR spektrumlarında (Şekil 4.9a) kromlu krust derilere ait fonksiyonel grupların tümü gözlenmiştir. Fakat lak uygulanan deri örneklerinin spektrumlarında bazı piklerin şiddetlerinde farklılık gözlemlenmiştir.



a)



b)



c)

**Şekil 4.9.** Deri örneklerin FTIR spektrumları

a) K1, K1+L, L+K1+L; b) K2, K2+L, L+K2+L; c) K3, K3+L, L+K3+L

**Tablo 4.5.** Derilerin FTIR spektrumlarında gözlenen ortak fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel gruplar	Kontrol 1	Kontrol 2	K1	K1+L	L+K1+L	K2	K2+L	L+K2+L	K3	K3+L	L+K3+L
	Dalga boyu (cm <sup>-1</sup> )										
Si-O	671	669	655	655/667	680	655	679	676	659	664	667/675
=C-H	810	837		835	831		832	833		835	834
C-O	1035	1032	1035	1028	1020	1040	1022	1023	1034	1028	1023
C-O-C		1064		1064	1063		1063	1063		1064	1064
C-O	1082		1082			1082			1082		
OR-CC	1140										
OR-CC	1174										
C-N	1233	1277	1281	1277	1274	1281	1275	1275	1276	1277	1276
C-N	1336	1337	1339		1336						
C-N	1378	1376	1376	1376	1378	1362	1377	1377	1377	1377	1376
COOCH <sub>3</sub>	1454	1454	1452	1455	1457	1443	1457	1456	1452	1456	1456
N-O	1552	1552	1553	1555		1556		1555	1552	1554	1541
C=C	1633	1642	1633	1645	1639	1645	1640	1642	1647	1643	1643
C=O	1723			1724	1724		1727	1723		1723	1727
C=O	1734					1735			1735	1734	
-CH <sub>2</sub>	2854	2855	2854	2856	2857	2856	2857	2857	2854	2855	2856
-CH <sub>3</sub>	2924	2924	2923	2924	2926	2926	2926	2925	2924	2924	2925
-CH <sub>3</sub>	3095								3089		
-OH	3316	3323	3316	3332		3337		3338	3314	3316	3337
-OH	3543		3553						3524		
-OH	3589								3564	3589	
-OH	3671		3657			3610				3610	

Spektral tarama sonrası elde edilen spektrumlar incelendiğinde genel olarak kontrol ve kompozit uygulanan deri örneklerinin yapı zinciri üzerindeki (0) C-O, (1) C-O-C, (2) OR-C-C, (3) COO-CH<sub>3</sub> (asimetrik), (4) C=C, (5) C=O, (6) -CH<sub>2</sub> ve (7) -CH<sub>3</sub> gruplarının gerilme titreşimlerine bağlı olarak ortaya çıkan bantlar sırasıyla; (0) 1035, 1082 (1) 1064, (2) 1140, 1174, (3) 1454, (4) 1633-1647, (5) 1723-1735, (6) 2854 ve (7) 2924, 3095 cm<sup>-1</sup> dalga uzunluklarında saptanmıştır (Tablo 4.5). 655-679 cm<sup>-1</sup>'de uzanan pikin -SiO gerilme moduna ait olduğu ve 3316, 3543 cm<sup>-1</sup> ve 3671 cm<sup>-1</sup> aralığındaki piklerin O-H gerilme moduna ait olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, tüm örneklerde 1233 cm<sup>-1</sup> ve 1336-1377 cm<sup>-1</sup>'de uzanan pikler amid I bandına, 1552-1554 cm<sup>-1</sup>'de uzanan piklerin ise amid II bandına ait olduğu saptanmıştır.

Bu spektrumlardan kontrol grubunun spektrumu ile karşılaştırıldığında K1, K2 ve K3 hariç tüm örneklerde kontrol 1 örneğinde 810 cm<sup>-1</sup>'de bulunan =C-H ait band 832-837 cm<sup>-1</sup>

aralığında, ayrıca yine kontrol 1 örneğinde 697 cm<sup>-1</sup>'de bulunan -SiO gerilimine ait pik tüm örneklerde 664-697 cm<sup>-1</sup> band aralığında tespit edilmiştir.

**Tablo 4.6.** Kontrol, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO kompozit çözeltileri uygulanan derilerin FTIR spektrumlarında gözlenen spesifik fonksiyonel gruplar

	Kontrol 1	Kontrol 2	K1	K1+L	L+K1+L	K2	K2+L	L+K2+L	K3	K3+L	L+K3+L
Dalga boyu (cm <sup>-1</sup> )											
-SiO	697		697								
TiOTi					746		746	746		745	745
SiOTi					946			946			946
SiO				999			999			999	
SiOR				1540		1528				1535	1530
SiOR						1575		1563			1582
SiOTi					3374			3387			3365
-OH			3438					3446			3403

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi en belirgin Si-OH veya SiO<sup>-</sup> grubunun bağı 999 cm<sup>-1</sup>'de, Si-O-R bağının pikleri ise 1528-1582 cm<sup>-1</sup>'de dalga boyu aralığında gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ait pikler 2321-2544 cm<sup>-1</sup> aralığında kontrol deri örneği hariç kompozit uygulanarak finisajlanan derilerde görülmüştür. Ayrıca TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/GLYMO ile işlem görmüş derilerin spektrumlarında Si-O-Ti bandı 3365-3387 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülmüştür. Ti-O-Ti ait pikler deri örneklerinde 745-746 cm<sup>-1</sup> ve Si-O-Ti ait pikler ise 946 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda belirlenmiştir. FTIR spektrumları; TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> katılarak uygulanan finisaj kaplamalarının derilerin yüzeyine uygulandığını açıkça ortaya koymaktadır.

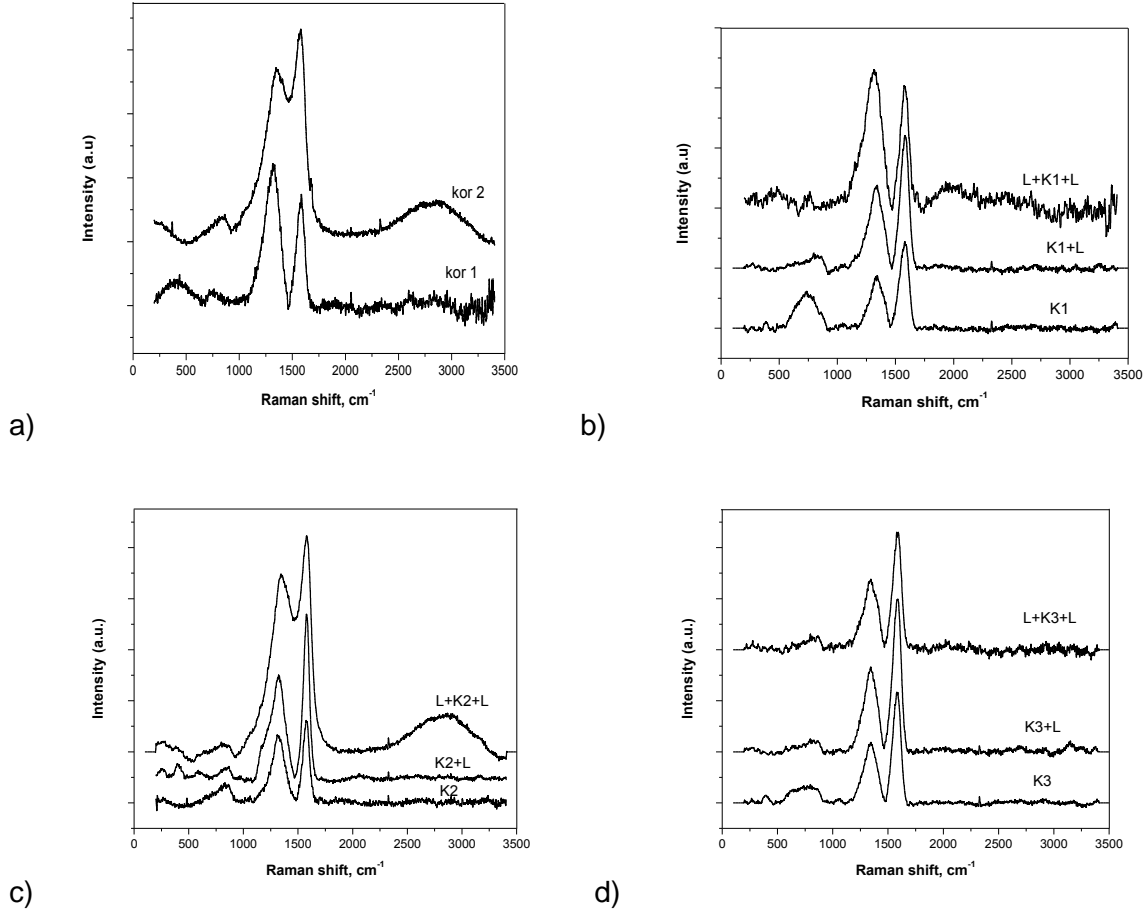
#### 4.2.2 Raman Analizine Ait Bulgular

Bu tarama ile kompozit uygulanan finisaj işlemi sonucunda deri içerisindeki fonksiyonel gruplarda meydana gelen ve FTIR ile belirlenemeyen değişimler Raman Spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Yapılan Raman taramaları sonucu derilerden elde edilen spektrumlar ve fonksiyonel gruplar Şekil 4.10 ve Tablo 4.7'de verilmiştir. Öncelikle, kontrol 1 derisine ait Raman spektrumunda (Şekil 4.10a) kromlu krust deriye ait fonksiyonel gruplar gözlemlenmiştir. Kontrol 2 deri örneğinin Raman spektrumunda gözlenen piklerin dışında 912 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda C-O-C bandı gözlemlenmiştir.

K1 grubundaki deri örneklerinin spektrumlarında 1089 cm<sup>-1</sup> (K1L) ve 1099 cm<sup>-1</sup> (K1) dalga boylarında C-S aromatik fonksiyonel grubu piki gözlemlenmiştir. K2 grubu deri örneklerinde ise kontrol 2 deri örneğinde gözlemlenen C-O-C bandı 912 cm<sup>-1</sup> (K2) ve 910 cm<sup>-1</sup> (K2L, LK2L) dalga boylarında belirlenmiştir. K3 grubu deri örneklerinin Raman

spektrumlarında  $1099\text{ cm}^{-1}$  (K3) C-S aromatik grubu bandı,  $3223$  ve  $3178\text{ cm}^{-1}$  (K3L) dalga boyunda ise -OH bandı ve  $912\text{ cm}^{-1}$  (LK3L) dalga boyunda C-O-C bandı saptanmıştır.

Bununla birlikte, kompozit uygulanan tüm deri örneklerinin Raman spektrumlarında beklendiği üzere  $241$ ,  $344$ ,  $444$ ,  $451\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında xMe-O pikleri belirgin olmuştur. Bu durum kompozit çözeltilerindeki hem Ti hem de Si elementlerinin derilerin aktif grupları ile bağ oluşturduğunu ortaya koymaktadır.



**Şekil 4.10.** Kontrol ve kompozit çözeltiler uygulanan deri örneklerinin Raman spektrumları a) kontrol 1 ve kontrol 2, b) K1, K1+L, L+K1+L; c) K2, K2+L, L+K2+L; d) K3, K3+L, L+K3+L

**Tablo 4.7.** Kontrol ve kompozit çözeltiler uygulanan deri örneklerinin Raman spektrumlarında gözlenen fonksiyonel gruplar

Örnek kodu	Dalga Boyu ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel Gruplar
Kontrol 1	2740	$\nu(\text{C-H})$
	2528	$\nu(\text{C-N})$
	1776	$\nu(\text{C=C})$
	1590	$\nu(\text{C=C})$

	1299 779 364	u(C-C) alisilik, alifatik u(C-S) alifatik δ(CC) alifatik zincirler
Kontrol 2	2920 2740 2343 1586 1379 912	u(C-H) u(C-H) u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-O-C)
K1	2343 1590 1354 1099 759 451, 444	u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-S) aromatik u(C-S) alifatik u(X metal-O)
K1+L	2343 1590 1354 1089 829 241, 344	u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-S) aromatik u(C-S) alifatik u(X metal-O)
L+K1+L	2343 2192 1590 1320 779 451, 444	u(C-N) C-C u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-S) alifatik u(X metal-O)
K2	2343 1586 1346 912 241, 344	u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-O-C) u(X metal-O)
K2+L	2343 1586	u(C-N) u(C=C)

	1336 910 691 451, 444 241, 344	u(C-C) alisilik, alifatik u(C-O-C) u(C-S) alifatik u(X metal-O) u(X metal-O)
L+K2+L	2987 2676 2343 1586 1346 910 451, 444 241, 344	u(C-H) C-H u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-O-C) u(X metal-O) u(X metal-O)
K3	2343 1586 1346 1099 829 451, 444 241, 344	u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-S) aromatik u(C-S) alifatik u(X metal-O) u(X metal-O)
K3+L	3223, 3178 2343 1586 1356 829 451, 444 241, 344	-OH u(C-N) u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-S) alifatik u(X metal-O) u(X metal-O)
L+K3+L	2343 2192 1586 1356 912 451, 444 241, 344	u(C-N) C-C u(C=C) u(C-C) alisilik, alifatik u(C-O-C) u(X metal-O) u(X metal-O)

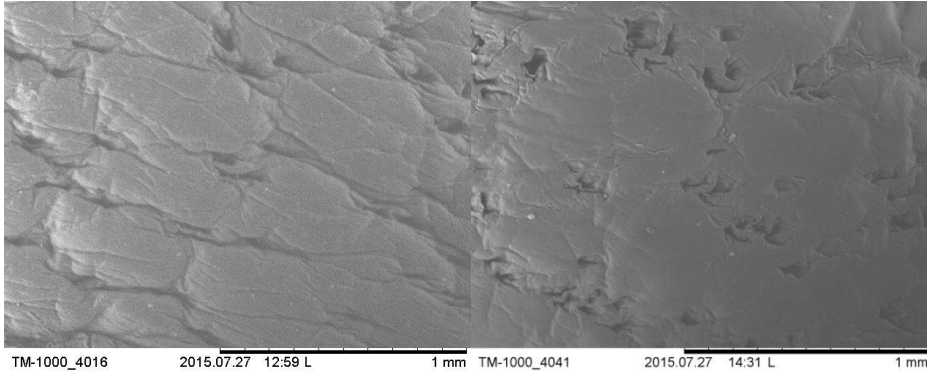


#### 4.2.3 SEM Analizi Bulguları

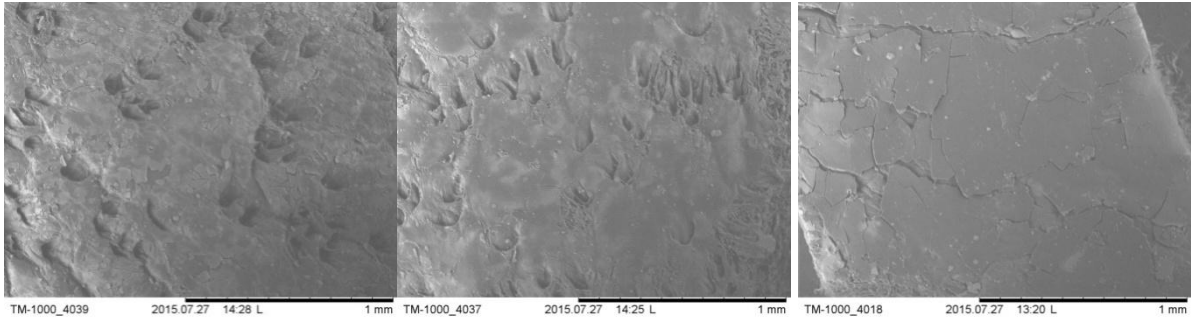
Finisaj uygulamalarının ardından deri yüzeyindeki finisaj tabakasının görüntülenmesi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz çalışma prensibi olarak örneklerde herhangi bir ön hazırlık gerektirmemektedir. Sadece, deri kesitinden uygun boyutta kesilerek alınan örnekler görüntüleme tablası üzerine çift tarafı yapışkanlı bantla sabitlenmiş ve cihaza yerleştirilmiştir.

Elde edilen  $TiO_2-SiO_2$  ve  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  kompozit çözeltileri derilerin yüzeyine uygulanmıştır. Daha sonra film oluşması için örnekler  $100^\circ C$ 'de kurutma ve  $95^\circ C$ 'de ütü-pres işlemine tabi tutulmuştur.  $TiO_2-SiO_2$  ve  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  kompozit çözeltilerden deri üzerinde elde edilen filmlerin SEM görüntüleri x100 büyütmeyle Şekil 4.11 ve x1000 büyütmeyle Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

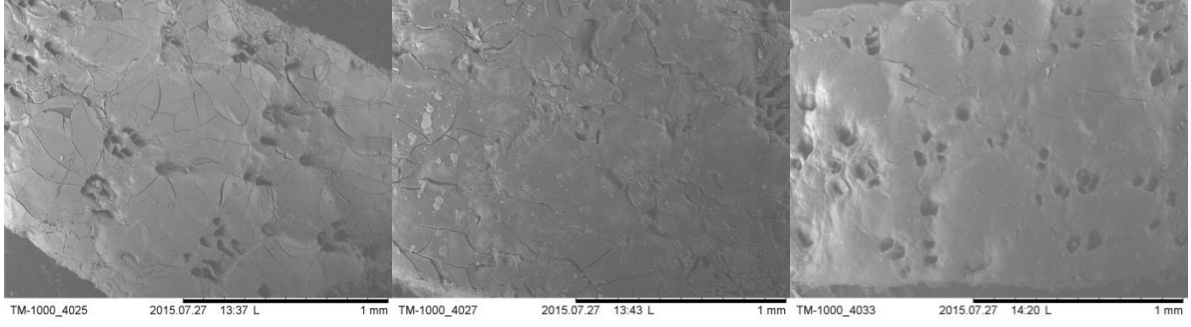
SEM fotoğraflarından kontrol 2 (standart finisaj) deri yüzeyindeki filmlerin pürüzsüz olduğu,  $TiO_2-SiO_2$  uygulanan (K1, K1L, LK1L) deri örneklerinin yüzeyinde oluşan filmlerde çatlakların meydana geldiği, GLYMO katkılı  $TiO_2-SiO_2$  kompoziti uygulanmış deri örneklerinin (K2, K2L) yüzeyde de çatlakların olduğu LK2L örneğinin üzerindeki filmin daha homojen ve çatlaklı olmadığı gözlemlenmiştir. Kompozit 3 uygulanan tüm deri örneklerinin üzerindeki filmlerin pürüzsüz, homojen ve düzgün olduğu görülmektedir.



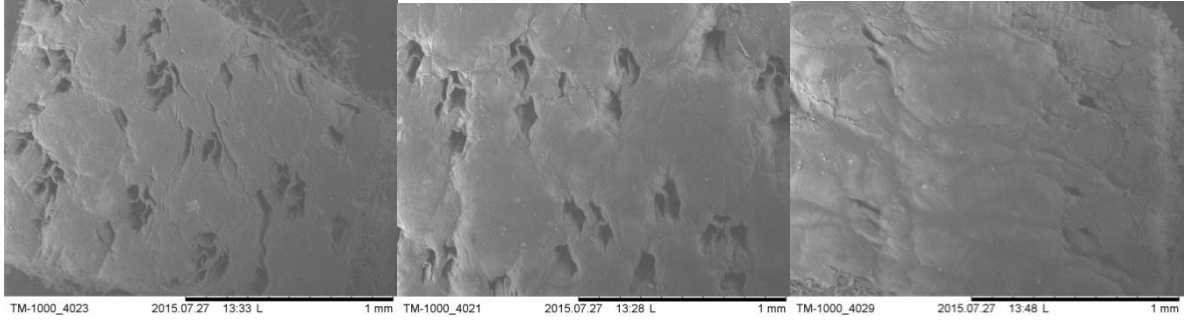
a) Kontrol deri örnekleri: Kontrol 1 - şahit ve Kontrol 2 - laklı



b) Kompozit 1 çözeltisi uygulanan deri örnekleri: b1) K1 b2) K1+L b3) L+K1+L

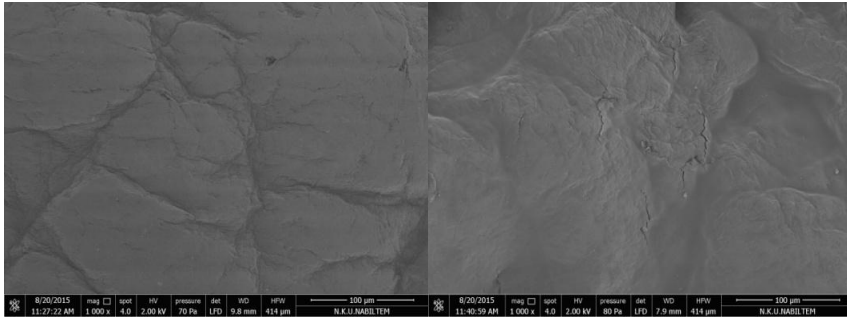


c) Kompozit 2 çözeltisi uygulanan deri örnekleri: c1) K2 c2) K2+L c3) L+K2+L

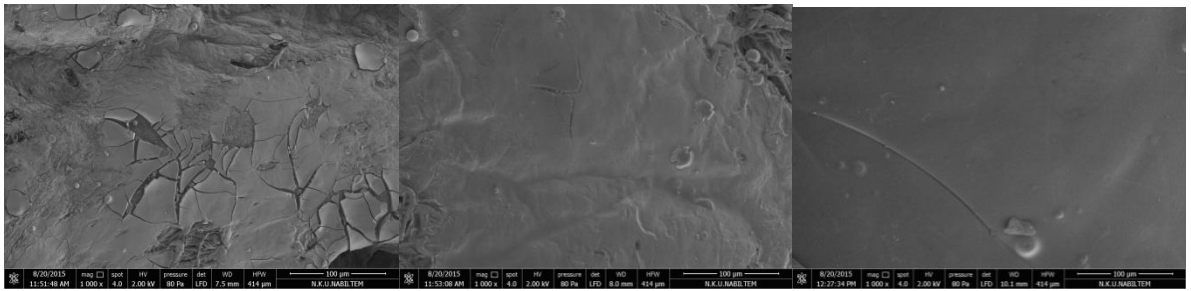


d) Kompozit 3 çözeltisi uygulanan deri örnekleri: d1) K3 d2) K3+L d3) L+K3+L

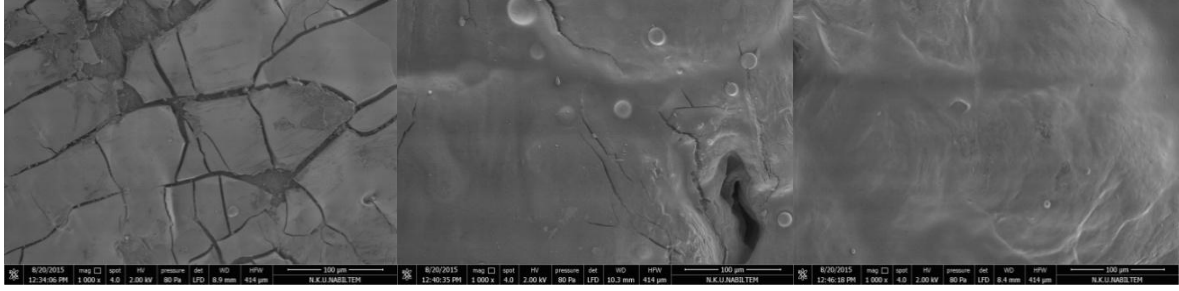
**Şekil 4.11.** Deri örneklerinin SEM görüntüleri (x100 büyütme)



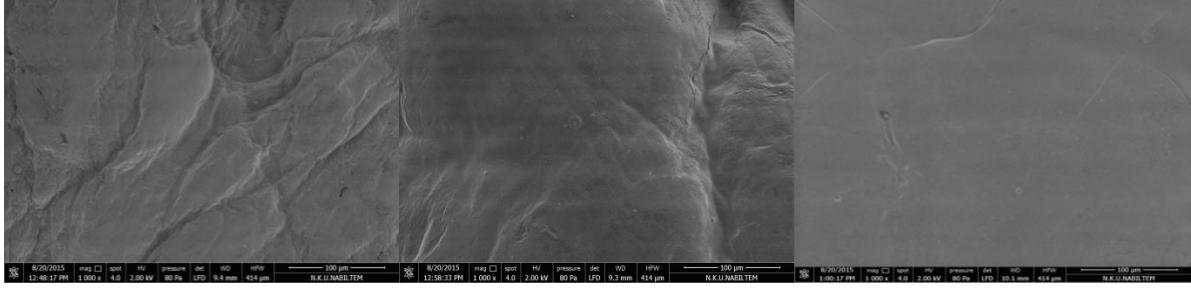
a) Kontrol deri örnekleri: Kontrol 1 - şahit ve Kontrol 2 - laklı



b) Kompozit 1 çözeltisi uygulanan deri örnekleri: b1) K1 b2) K1+L b3) L+K1+L



c) Kompozit 2 çözeltisi uygulanan deri örnekleri: c1) K2 c2) K2+L c3) L+K2+L



d) Kompozit 3 çözeltisi uygulanan deri örnekleri: d1) K3 d2) K3+L d3) L+K3+L

**Şekil 4.12.** Deri örneklerinin SEM görüntüleri (x1 000 büyütme)

#### 4.2.4 ICP-OES Analizi Bulguları

ICP-OES analizinden elde edilen Ti ve Si tayini ile ilgili bulgular Tablo 4.8'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi kontrol 1 deri örneğinde düşük miktarda 7.187 ppm Si olduğu tespit edilmiştir. Kontrol 2 örneğinde ise Si miktarı 32.405 ppm olarak saptanmıştır. Bu durum kullandığımız deri örneklerinde finisaj öncesi işlemlerden gelen Si elementinin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca uyguladığımız lak içerisinde de belli miktarda safsızlık olarak Si bulunduğunu otaya koymaktadır. Deri işlem basamaklarında Si elementi direkt kullanılmamakta fakat üretim prosesinde kullanılan saf olmayan bazı kimyasallardan deri yapısına dahil olabileceği düşünülmektedir. Her iki kontrol deri örneklerinde Ti saptanmamıştır.

K1 grubundaki deri örneklerindeki Si ve Ti miktarlarını incelediğimizde 50/50 oranda uygulamamıza rağmen K1L örneği hariç (Si-54,4; Ti-43,84), K1 ve LK1L örneklerinde tespit edilen Si miktarına karşın (98,115; 149,385) Ti miktarında (147,4; 249,575) bir artış gözlemlenmektedir. Bu da Ti'nin deri yapısına daha iyi bağlanabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. K2 grubundaki deri örneklerinde Ti ve Si oranınının 40/40/20 olmasına karşın K2 örneği hariç (Si-116,54; Ti-109,085), K2L (Si-52,88; Ti-54,785) ve LK2L (Si-161,09; Ti-252,17) örneklerinde Ti miktarında bir artışın olduğu söz konusudur. K3 grubu deri örneklerine gelince benzer durum gözlemlenmiştir. K3L örneği hariç (Si-31,65; Ti-30,32), K3 (Si-74,73; Ti-140,655) ve LK3L (Si-86,28; Ti-159,905) örneklerinde Ti miktarında bir artış

belirlenmiş ve bu durumun Ti ve Si oranının 60/20/20 olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.8.** Deri örneklerindeki Si ve Ti miktarları

Örnek	Ağırlık, g	Si, ppm	Ti, ppm
Kontrol 1	0,5204	7.187	0
Kontrol 2	0,5019	32.405	0
K1	0,5130	98,115	147,4
K1+L	0,5092	54,4	43,84
L+K1+L	0,5034	149,385	249,575
K2	0,5067	116,54	109,085
K2+L	0,5070	52,88	54,785
L+K2+L	0,5186	161,09	252,17
K3	0,5171	74,73	140,655
K3+L	0,5087	31,65	30,32
L+K3+L	0,5220	86,28	159,905

Genel olarak bakıldığında 4. uygulama (lak + kompozit + lak) varyasyonunda kullanılan kompozit grubu içerisinde Ti ve Si miktarlarında bir artış saptanmıştır. Bu da kompozit içerisinde bulunan bu metallerin çift kat lak ile daha fazla deriye tutunduğunu ortaya koymaktadır. Her iki metalin de derilerde yüksek miktarlarda bulunması, derinin hem haslık değerlerini hem fiziksel özelliklerini iyileştireceği kanaatini de beraberinde getirmektedir.

### **4.3 Deri Performans Özellikleri: Deri Haslık ve Fiziksel Testleri**

#### **4.3.1 Kuru ve Yaş Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Bulguları**

Derilere yün keçe ile uygulanan sürtme hareketi aslında deri finisajının çeşitli performans özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test özellikle giysilik veya astarlık gibi derilerin günlük kullanımı sırasında maruz kalacağı sürtünme hareketleri sonucu, deri yüzeyi ile temas eden gömlek, çorap vb gibi giysiler veya insan uzuvlarının renklerin renklenmeyeceğinin kontrolünü yapmak için uygulanmaktadır. Bununla beraber keçenin belirli bir basınç ile birlikte yaptığı sürtünme hareketi sonucunda, deri yüzeyinde sürtünmeye bağlı bir ısı oluşumu ile beraber çeşitli deformasyon kuvvetleri de oluşmaktadır. Bu sebeple yapılan test ile deri yüzeyinin renk verme özelliğinin tespiti kadar, deri finisajının mekanik etkilere karşı dayanımı da nispi ölçüde test edilmektedir.

Derilere uygulanan sürtme testlerine ait bulgular Tablo 4.9'da verilmiştir. 20 ve 50 defalık sürtme hareketi sonucunda keçe ve deri yüzeylerinde herhangi bir olumsuzluk tespit edilememiştir. Test sonuçlarından da görülebileceği üzere, 50 kerelik sürtme hareketi sonrasında keçe üzerinde yapılan gri skala değerlendirmelerinde, kontrol örneklerindeki (kontrol 1 ve kontrol 2) renklenme değeri kuru sürtünmede 3/4-4 olarak tespit edilmiş, nanokompozit uygulanan deri örneklerinin büyük çoğunluğunda ise 2-4 arasında değerler aldığı belirlenmiştir.

**Tablo 4.9.** Kuru ve yaş sürtünmeye karşı renk haslığı değerleri

rnek Kodu	Kuru sürtme		Yaş sürtme	
	deriler	keçeler	deriler	keçeler
Kontrol 1 (işlemsiz)	3/4	4	4	4
Kontrol 2 (Lak)	4	4	2/3	3/4
K1	3	3	2/3	3
K1+L	3/4	4	3	3
L + K1 + L	5	5	4/5	5
K2	3	4/5	2	3
K2+L	4/5	5	2/3	3/4
L + K2 + L	4/5	5	4/5	4/5
K3	2/3	4/5	2/3	4
K3+L	3	5	3	4
L + K3 + L	4	5	4/5	4/5

Tablo 4.9 incelendiğinde, standart finasajlı derilerin (kontrol 2) yaş sürtme haslığı değerleri düşük bulunmuştur. Sadece kompozit uygulamasının (1.varyasyon) derilerin kuru ve yaş sürtme haslığı üzerine büyük etki göstermediği görülmektedir. 2. varyasyon ile işlem gören derilerin standart finisaj uygulanan deriler ile sürtme haslığı değerleri yakın bulunmuştur. Genel olarak kompozit ile işlem görmüş derilerin kuru sürtme haslığlarının yaş sürtme haslığlarına göre daha iyi olduğu, bu bağlamda kompozitler arasında en iyi sonucun kuru sürtme olarak K2 grubundaki derilerde elde edildiği, uygulama varyasyonu olarak ise 4. uygulama varyasyonunda derilerin hem kuru hem yaş sürtme değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. L + K2 + L ile L+K3+L deri örneklerinde ise 4/5 gibi değerler elde edilmiştir. L + K1 + L rneğinde ise hem yaş hem kuru sürtünmede herhangi bir renklenme belirlenmemiştir (gri skala 5). Bu sonuç 4. varyasyonda yapılan uygulamada örneklerin iyi bir kaplama oluşturduğunu ve keçeyi renklendirme özelliklerinin düşük olduğunu göstermektedir.

Kuru sürtme haslığı açısından, LK1L deri rneği 5 haslık değeri ile en yüksek haslığı göstermiştir. LK1L, LK2L ve LK3L rneleri 4/5 haslık değeri ile en yüksek yaş sürtme haslığını göstermiştir. Keedeki değerlendirmelere baktığımızda, 5 haslık değeri ile en yüksek kuru sürtme haslığının LK1L, LK2L, LK3L ve K2L, K3L rnelerinde tespit edildiği görülmektedir. Keelerdeki en yüksek yaş sürtme haslığı değerlendirildiğinde LK1L, LK2L ve LK3L rneleri en yüksek sonuç olan 5 haslık değeri göstermiştir. Bu durum nanokompozitler ile finisajlanmış deri yüzeylerinin mekanik etkilere karşı dayanımının artırıldığını göstermektedir. Tüm rneler üzerinde yapılan genel değerlendirmede, en iyi sonuçların LKL grubu nanokompozitlerinden LK1L, LK2L ve LK3L ile elde edildiği görülmüştür.

Bununla birlikte deri üzerinde yapılan değerlendirmelerde sadece lak uygulanan kontrol örneğinin yaş sürtünmede 2/3 gibi düşük haslık değere sahip olduğu bulunmuştur. Yani 500 defalık sürtme hareketi sonucunda finisaj tabakasının deri yüzeyinden büyük oranda uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu durum finisaj katının özelliğinin 500 defalık sürtme hareketi sonucu oluşan mekanik etkiye karşı dayanımının düşük olduğunu göstermektedir.

#### **4.3.2 Su ve Terlemeye Karşı Renk Haslığı Bulguları**

Tablo 4.10'da kontrol ve kompozit ile finisajlanan derilerin suya karşı renk haslığı değerleri verilmiştir. Çizelgede derilerin rengindeki değişme solma, refakat bezlerine renk bulaşması ise akma olarak ifade edilmektedir.

Tablo 4.10 incelendiğinde, kontrol derilerin suya karşı renk haslığı değerlerinin 4 olduğu, en iyi haslık değerine ise 4/5 haslık değerleri ile K1 (K1, K1L, LK1L) ve K3 grubu (K3, K3L, LK3L) derilerde görülmektedir. K2 gurubu derilerin suya karşı renk haslığı değerleri kontrol grubuna benzer bulunmuştur. Neredeyse tüm deri rnelerin refakat bezlerindeki farklı lif türlerine renk bulaşmasının en fazla naylona, daha az seviyede yn, pamuk ve asetata olduğu görülmüştür. Ayrıca, kontrol deri rneleri ve kompozit ile işlem görmüş tüm deri rneleri incelendiğinde, deri rnelerinden en az renk bulaşmasının poliester ve akrilik liflerine olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.11'de ise kontrol ve kompozit uygulanan derilerin ter haslığı değerleri verilmiştir. Tabloda yine derilerin rengindeki değişme solma, refakat bezlerine renk bulaşması ise akma olarak ifade edilmektedir. Tablo 4.11 incelendiğinde; kontrol derilerin ter haslığı değerlerinin 4 olduğu ve suya karşı renk haslığı değerlerinde de olduğu gibi 4/5 haslık değerleri ile K1 (K1, K1L, LK1L) ve K3 gruplarının (K3, K3L, LK3L) en iyi haslık değerlerine sahip oldukları görülmektedir. K2 gurubu derilerin ter haslığı değerleri kontrol grubuna yakın bulunmuştur. Neredeyse tüm deri rnelerin refakat bezlerindeki farklı lif türlerine renk bulaşmasının olduğu görülmektedir. Yine K1 ve K3 grubu rnelerin poliester, akrilik ve yn üzerine az seviyede renk bulaşmasının olduğu saptanmıştır. Fakat kontrol rnelerinde

olduğu gibi kompozit uygulanan K1, K1L, LK2L ve K3 örnekleri hariç diğer tüm örneklerde asetat, pamuk ve naylon üzerine renk bulaşması gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, kontrol deri örnekleri ve kompozit ile işlem görmüş tüm deri örnekleri incelendiğinde, deri örneklerinden en fazla renk bulaşmasının pamuk ve naylona olduğu görülmektedir.

**Tablo 4.10.** Suyu karşı renk haslığı değerleri

Örnek Kodu	Akma						Solma
	Asetat	Pamuk	Naylon	Poliester	Akrilik	Yün	Deri
Kontrol 1 (İşlemsiz)	3	2	1/2	3/4	4	2	4
Kontrol 2 (Lak)	3	2/3	1	3/4	4	2/3	4
K1	3/4	3	1/2	3/4	4	2/3	4/5
K1+L	3	2/3	1/2	3/4	3/4	2	4/5
L + K1 + L	2	2	1/2	4	4	3/4	4/5
K2	3/4	2/3	1/2	4	4	2/3	3/4
K2+L	2/3	2/3	1	4	4	1/2	4
L + K2 + L	2/3	2/3	1/2	4	4	2	4
K3	3	2/3	1/2	3/4	4	2	4/5
K3+L	2/3	1/2	1	4	4/5	2/3	4/5
L + K3 + L	3	3	1/2	4	4/5	2/3	4/5

**Tablo 4.11.** Terlemeye karşı renk haslığı değerleri

Örnek Kodu	Akma						Solma
	Asetat	Pamuk	Naylon	Poliester	Akrilik	Yün	Deri
Kontrol 1 (İşlemsiz)	1	1	1	1	1	1	4
Kontrol 2 (Lak)	1	1	1	1	1	2	4
K1	2	1	1	2/3	2/3	1/2	4/5
K1+L	1/2	1	1	1/2	1/2	1/2	4/5
L + K1 + L	1	1	1	1/2	1/2	1/2	4/5
K2	1	1	1	1	1	1	3/4
K2+L	1	1	1	1/2	1/2	1/2	4
L + K2 + L	2	1	1	1	1/2	1	4
K3	1/2	1	1	1	1	1	4/5
K3+L	1	1	1	3	2/3	2	4/5
L + K3 + L	1	1	1	1/2	1	2	4/5

#### 4.3.3 Işık ve UV Işığına Karşı Haslık Bulguları

Kontrol ve kompozit uygulanan deri örneklerinin ışık ve UV ışığına karşı haslık değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kontrol 1 ve kontrol 2 deri örnekleri için her iki değer aynı olup sırasıyla 2/3 ve 3 olarak bulunmuştur. Kompozit uygulanan derilerin ışık haslıkları 2/3-3/4 arasında bulunmuştur. K1, K1L, K2L ve K3L kontrol 1 deri örneğine benzer (2/3) ışık haslığı değerleri verirken, en iyi ışık haslığı LK1L, LK2L ve LK3L örneklerinde elde edilmiştir (3-3/4).

UV ışığına karşı haslık değerlerine gelince, kontrol deri (2/3-3) örneklerine nazaran tüm kompozit uygulanan deri örneklerinde (3/4-4) bir artış söz konusudur. Bu da kompozit malzemenin derilerin UV ışığına karşı haslık değerini geliştirdiği ve bunun büyük olasılıkla TiO<sub>2</sub> fotokatalitik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.12.** Işık ve UV ışığına karşı haslık sonuçları

Örnek Kodu	UV ışığına karşı haslık	Işığa karşı haslık
Kontrol 1 (İşlemsiz)	2/3	2/3
Kontrol 2 (Lak)	3	3
K1	3/4	2/3
K1+L	3/4	2/3
L + K1 + L	4	3/4
K2	4	3
K2+L	3/4	2/3
L + K2 + L	4	3
K3	3/4	3
K3+L	3/4	2/3
L + K3 + L	3/4	3/4

#### 4.3.4 Aşınma Dayanımı (Taber Testi) Bulguları

Kontrol ve kompozit uygulanan deri örneklerinin aşınma dayanımı değerleri Tablo 4.13'te verilmiştir. Aşınma dayanımı test sonucunda kontrol deri örneklerinin ağırlık kayıpları 0.0097-0.0112 g ve taber aşınma indeksi de 0.032-0.037 olarak bulunmuştur. Kompozit 1 (0.0121; 0.0124; 0.0148 g) ve kompozit 3 (0.0123; 0.0151; 0.0152 g) uygulanan deri örneklerinin ağırlık kayıpları ve dolayısıyla K1 (0.040; 0.041; 0.049) ve K3 (0.041; 0.050; 0.051) grubu deri örneklerinin taber indeksleri de yakın değerler göstermiştir. K2 grubunda ise LK2L deriler hariç (0.0141) K2 ve K2L örneklerinde en yüksek ağırlık kayıpları gözlemlenmiştir (0.0285 ve 0.0304 g). Böylece taber indeksi değerleri de 0.095 ve 0.101 olarak bulunmuştur (Tablo 4.13).



**Tablo 4.13.** Aşınma dayanımı (Taber testi) sonuçları

Örnek	Aşınma öncesi ağırlık, g	Aşınma sonrası ağırlık, g	Ağırlık kaybı, g	Gri skala değeri	Taber aşınma indeksi
Kontrol 1 (İşlemsiz)	4.5052	4.4955	0.0097	2	0.032
Kontrol 2 (Lak)	4.1726	4.1614	0.0112	2/3	0.037
K1	4.6302	4.6181	0.0121	2	0.040
K1+L	4.5757	4.5633	0.0124	1	0.041
L + K1 + L	4.7368	4.7220	0.0148	3	0.049
K2	5.5047	5.4762	0.0285	2	0.095
K2+L	4.9178	4.8874	0.0304	1/2	0.101
L + K2 + L	5.9159	5.9018	0.0141	2/3	0.047
K3	4.9013	4.8890	0.0123	1	0.041
K3+L	5.7039	5.6888	0.0151	1/2	0.050
L + K3 + L	5.6912	5.6760	0.0152	2/3	0.051

#### 4.3.5 Finisaj Adhezyonu Bulguları

Kontrol ve kompozit uygulanan deri örneklerinin finisaj adhezyonu değerleri Tablo 4.14'te görülmektedir. Kontrol 1 ve kontrol 2 örnekleri için bu değerler sırasıyla 6.80 ve 9.62 N olarak bulunmuştur. K1, K1L ve K2 örneklerinin değerleri standart finisaj uygulanan derilerin değerlerine yakın bulunmuştur. K2L ve K3 deri örneklerinin değerleri işlemsiz yani kontrol 1 deri örneği değerinden biraz yüksek bulunmuştur. K3L, LK1L, LK2L ve LK3L örneklerinin değerleri ise standart finisajlı deri değerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yine 4. varyasyonda uygulama yapılan derilerin finisaj adhezyonu değerleri yüksek olarak bulunmuş ve bu grubun içerisinde en iyi sonucun LK3L örneğinden tespit edildiği belirlenmiştir.

**Tablo 4.14.** Finisaj adhezyonu sonuçları

Örnek Kodu	N
Kontrol 1 (İşlemsiz)	6.80
Kontrol 2 (Lak)	9.62
K1	9.70
K1+L	9.15
L + K1 + L	11.07
K2	9.66
K2+L	7.77
L + K2 + L	10.26
K3	7.32
K3+L	10.05
L + K3 + L	11.71

#### 4.3.6 Esneklik Testi (Bükülme Dayanımı) Bulguları

Bükülme dayanımı testi sonrasında hatalar ortaya çıkabilir. Derinin bükülme yerlerinde ışın biçiminde çizikler veya kırıklar meydana gelmiş ise bu finisajda kullanılan yumuşatıcıların deriye geçtiğini göstermektedir. Bükülme yerlerinde grileşme meydana gelmiş ise bu finisaj tabakalarının sağlam olarak bağlanmadığını gösterir ki finisaj tabakası katlara ayrılabilir. Bükülme sayıları, zedelenme olup olmadığı ve zedelenmenin türü belirtilir. Her test parçası için zedelenmenin ortaya çıktığı bükülme sayısı da ayrıca verilir.

Derilere uygulanan finisaj katının bükülme dayanımlarının test edilmesi için deriler bally fleksometresinde 10.000 defalık bükülme hareketine maruz bırakılmışlardır. Derilerin bükülme dayanımları incelendiğinde 10.000 kere yapılan esneme hareketi sonrası tüm örneklerde finisaj katında ve deri renginde herhangi bir bozulmaya ve hasara rastlanmamıştır (Tablo 4.15). Bu süre sonunda deri örneklerinin yüzey renkleri gri skala standardına göre değerlendirilmiş ve herhangi bir renk değişimi tespit edilmemiştir. Bununla birlikte finisaj katında yapısal olarak bir değişiklik olup olmadığının anlaşılması için örnekler tekrar 100.000 kez bükülme hareketine maruz bırakılmışlardır. Bu süre sonunda yapılan değerlendirmede de finisaj tabakasında ve deri yüzeyinde herhangi bir olumsuzluk veya hasar tespit edilmemiştir.

**Tablo 4.15.** Esneklik testi (bükülme dayanımı) sonuçları

Örnek Kodu	Deriler
	Kuru sürtme 100 000 devir
Kontrol 1 (İşlemsiz)	hasar görülmedi
Kontrol 2 (Lak)	hasar görülmedi
K1	hasar görülmedi
K1+L	hasar görülmedi
L + K1 + L	hasar görülmedi
K2	hasar görülmedi
K2+L	hasar görülmedi
L + K2 + L	hasar görülmedi
K3	hasar görülmedi
K3+L	hasar görülmedi
L + K3 + L	hasar görülmedi

#### 4.3.7 Sırçalı Yüzeyin Çatlama/Patlama Dayanımı Bulguları

Giysilik deriler çok çeşitli yönlerdeki çekme ve germe etkilerine maruz kalabilmektedirler. Bu tür fiziksel etkiler, ceket ve mont gibi giyim eşyalarının dirsek bölgelerinde, pantolonların ise diz bölgelerinde ortaya çıkmaktadır. Bu bölgelerdeki

mukavemet düşüklüğü derinin kullanım ömrünü azaltmaktadır. Bu sebeple, giysilik derilerde de uygulanan sırça dayanımı ve gerilebilirlik tayini ile, derilerin özellikle aşırı esneme göstermesi gereken diz ve dirsek bölgelerinde herhangi bir cilt hatasının ortaya çıkıp çıkmayacağı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.

**Tablo 4.16.** Sırçalı yüzeyin çatlama/patlama dayanımı değerleri

Örnek Kodu	Çatlama	Çatlama	Patlama	Patlama
	mukavemeti, N	uzaması, mm	mukavemeti, N	uzaması, mm
Kontrol 1 (İşlemsiz)	149.0	12.3	220.2	14.9
Kontrol 2 (Lak)	193.4	12.7	243.8	15.3
K1	89.0	10.7	179.2	14.4
K1+L	171.6	11.0	271.0	14.3
L + K1 + L	225.4	15.4	291.5	18.1
K2	140.0	11.2	235.9	13.9
K2+L	166.5	11.5	258.5	14.7
L + K2 + L	243.4	13.4	332.6	15.8
K3	80.6	10.6	105.5	12.9
K3+L	123.7	11.3	146.5	12.7
L + K3 + L	141.7	11.2	154.1	13.3

Kontrol ve kompozit uygulanan derilerin çok yönlü kuvvetlerin etkisi altında davranışlarını incelemek amacıyla sırça dayanımı ve gerilebilirlik testleri yapılmıştır. Elde edilen cilt çatlama mukavemeti, cilt çatlama uzaması, sırça patlama mukavemeti ve sırça patlama uzaması değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tabloda görüldüğü gibi kontrol 1 ve kontrol 2 örneklerinin çatlama ve patlama mukavemetleri sırasıyla 149.0 ve 193.4 ile 220.2 ve 243.8 N olarak tespit edilmiştir. K1, K1L ve LK1L uygulanan deri örneklerinin hem çatlama mukavemeti hem patlama mukavemeti değerlerinde orantılı artış söz konusudur. Fakat K1 örneği değerlerinin kontrol örnekler değerlerinden düşük olduğu bulunmuşken, K1L örnekleri değerleri kontrol örneklerin değerlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu grupta en yüksek değer LK1L örneklerinde (225.4 ve 291.5) saptanmıştır. Aynı durum K2, K2L ve LK2L grubu için de geçerlidir. Diğer bir deyişle, grup içinde bir artışın olmasına karşın K2 ve K2L örneklerin değerleri kontrol grubun değerlerine yakın bulunmuşken, LK2L örneğinin değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak K3 grubunun değerleri için de benzer durum olmasına karşın bu grubun tüm

örneklerinin değerleri kontrol 1 değerlerinden daha düşük olmuştur. Sırça yüzeyin en yüksek çatlama/patlama dayanımı değerleri LK2L derilerinde saptanmıştır. Sırça yüzeyin en yüksek çatlama/patlama uzaması değerleri ise LK1L örneklerinde tespit edilmiştir.

#### 4.3.8 Yüzey Kaplamalarının Soğukta Çatlama Dayanımı Bulguları

Kontrol ve kompozit uygulanan derilerin yüzey kaplamalarının soğukta çatlama dayanımı sonuçları Tablo 4.17'de verilmiştir.

**Tablo 4.17.** Yüzey kaplamalarının soğukta çatlama dayanımı sonuçları

Örnek Kodu	Deriler
	Sıcaklık (-20°C)
Kontrol 1 (İşlemsiz)	çatlama görülmedi
Kontrol 2 (Lak)	çatlama görülmedi
K1	çatlama görülmedi
K1+L	çatlama görülmedi
L + K1 + L	çatlama görülmedi
K2	çatlama görülmedi
K2+L	çatlama görülmedi
L + K2 + L	çatlama görülmedi
K3	çatlama görülmedi
K3+L	çatlama görülmedi
L + K3 + L	çatlama görülmedi

Derilerin yüzey kaplamalarının soğukta çatlama dayanımı bulguları incelendiğinde -20°C derecede yapılan test sonrası kontrol dahil tüm örneklerde finisaj katında ve deri yapısı veya renginde herhangi bir hasara rastlanmamıştır. Bu süre sonunda deri örneklerinin yüzeyleri değerlendirilmiş ve herhangi bir çatlamanın görülmediği tespit edilmiştir. Böylece deri kaplamalarının soğuğa dayanıklı olduğu ortaya konulmuştur.

Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.18'de değerlendirilmiştir. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompozit uygulanan deri örneklerinin performans özellikleri kontrol deri örneklerine nazaran kıyaslanmıştır. Derilerde en yüksek performans sırasıyla 8., 11. ve 5. örneğin yani LK2L, LK3L ve LK1L örneklerinin sağladığı görülmektedir. Bu da 4. uygulama varyasyonunun daha etkili sonuçların alındığını göstermektedir. Ayrıca, bu durum her üç kompozitin de finisaj formülasyonunda uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır.

**Tablo 4.18.** Sonuçların değerlendirilmesi

	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
FTIR	+**	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
SEM	+	+	+	+	++	+	+	+++	++	++	+++
RAMAN	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ICP-OES	+	+	++	+	+++	++	+	+++	++	+	+++
Kuru Yaş Sürtme	+	+	+	++	+++	+	++	+++	+	++	+++
Su Haslığı	+	+	++	++	++	+	+	+	++	++	++
Terleme Haslığı	+	+	++	++	++	+	+	+	++	++	++
Işık Haslığı	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	++
UV Haslığı	+	+	++	++	+++	+++	++	+++	++	++	++
Aşınma	+	+	++	++	++	+	+	++	++	++	++
Adhezyon	+	+	+	+	++	+	+	++	+	++	++
Bükülme	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Çatlama/Patlama	+	+	+	+	++	+	+	++	+	+	+
Soğukta Çatlama	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

\*; 1: Kontrol 1 (İşlemsiz), 2: Kontrol 2 (Lak), 3: K1, 4: K1+L, 5: L + K1 + L, 6:

K2, 7: K2+L, 8: L + K2 + L, 9: K3, 10: K3+L, 11: L + K3 + L.

\*\*; +: normal, ++: iyi, +++: çok iyi

Değerlendirme sonucunda, ileriki çalışmalarda 1., 2., 3. uygulama varyasyonları elenerek, 4. uygulama varyasyonuna göre finisaj formülasyonunda kompozit çözeltilerin daha iyi bir şekilde deriye bağlanmasını sağlamak amacıyla ileriki çalışmalarda çapraz-bağlayıcı (binder) kullanımı öngörülmektedir.

Pan et al. (2005) metakriloksipropil nano-SiO<sub>2</sub> ile nanokompozit elde etmişler ve söz konusu nanokompoziti retenaj işleminde kullanarak koyun derilerinin yumuşaklık, dolgunluk ve yüzey özelliklerinin yanı sıra kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve kopma uzamasının iyileştiğini belirtmişlerdir.

Fan et al. (2005) çalışmalarında nano-SiO<sub>2</sub> tabaklama işleminde kullanmışlar ve %0.2 - 0.3 (% ağırlık üzerinden) kullanımı ile derilerin büzülme sıcaklığının 86.9°C'den 95.4°C'ye yükselmesinin yanı sıra dolgunluk, yumuşaklık ve yıkanabilirlik gibi özelliklerinin krom tabaklanmış derilere nazaran daha üstün olduğunu saptamışlardır.

Deri finisajında nano-SiO<sub>2</sub> ve nano-TiO<sub>2</sub> kullanımına ilişkin literatürde birkaç çalışma mevcuttur. Ma et al. (2006) gerçekleştirdikleri çalışmada derilerin finisaj işleminde nano-SiO<sub>2</sub>/akrilik reçine kompozitini kullanmışlardır. Söz konusu kompozitle finisajı yapılan derilerin kuru sürtme haslığının, bükülme dayanımının ve yumuşaklığın geliştiği tespit edilmiştir. Aynı araştırmacıların diğer bir çalışmasında, sol-jel yöntemiyle üretilen nano-SiO<sub>2</sub> ile modifiye edilmiş akrilik reçinenin finisaj işleminde kullanılması ile elde edilen filmin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin tek başına akrilik reçine kullanıldığında elde edilen filme göre daha üstün olduğu, ayrıca su geçirmezliğin %55,94 ve çözügene karşı dayanımının %54,79 oranında arttığı bildirilmektedir (Ma et al., 2007).

Zhang et al. (2006) çalışmalarında poliakrilat organosilikon ve silika nanokompozitini finisaj işleminde dana derisi üzerinde kullanmışlar ve monomer üzerinden %3 miktarda kullanımı ile derinin gerilme mukavemeti, yırtılma mukavemeti, su geçirmezliği ve yaş sürtünme haslığını geliştirdiğini rapor etmişlerdir.

Nogarole (2008) çalışmalarında hidrofobik ve organik şekilde işlevselleşmiş nano-SiO<sub>2</sub> partiküllerini finisaj işleminde kullanmışlardır. Özellikle amin grupları içeren hidrofobik şekilde işlevselleşen nano-SiO<sub>2</sub> partiküllerinin finisaj formülasyonuna %9 miktarda poliüretan ve poliizosiyanat binder üzerinden katılımı ile derinin abrazyon dayanımının %25, yaş ve kuru sürtünme haslığının %20, alkolde sürtme haslığının %20 ve bükülme dayanımının %10 arttığını bildirmişlerdir.

Shendrik et al. (2011) epoksi fonksiyonel alkoksisilan (GLYMO) ile hem akrilik bağlayıcılar hem de poliüretanlar arasındaki çapraz bağlama tepkimesini araştırmış ve epoksisilani deri finisaj işleminde çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, söz konusu çapraz bağlayıcının kullanılan diğer çapraz bağlayıcılardan (polyaziridine, polyisociyanate ve polycarbodiimide) daha iyi bir çapraz-bağlama tepkimesi gösterdiği ve derilerin yaş sürtünmeye karşı renk haslıklarının arttığı ortaya konulmuştur.

Aynı araştırmacı ekibinin diğer bir çalışmalarında ise farklı epoksi bileşenlerinin çapraz bağlama reaksiyonları ve onların deri finisaj işleminde çapraz bağlayıcılar olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tüm epoksi bileşenlerinin farklı çapraz bağlama reaksiyonu göstermelerine rağmen işlenen derilerin yaş sürtünmeye karşı renk haslıklarının arttığı bildirilmiştir (Bacardit et al., 2011).

Kadioğlu E. et al. (2012) nanoteknolojik yöntemlerle üretilmiş nano polisiloksan emülsiyonlarını deri finisajında uygulamışlar ve dinamik sürtünme katsayısı sonuçlarına göre

emülsiyonların en uygun kullanma miktarının %15 olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışma sonucunda, nano boyutlu tuşenin klasik boyutlu tuşeye göre daha uzun süre deri üzerinde kaldığı ve mamul derinin tutum özellikleri ile yeni olma niteliğini daha uzun süre koruyabildiği saptanmıştır.

Bitlisli B.O. et al. (2008) mamul derilere kendi kendini temizleme ve UV koruyuculuğu özelliklerinin kazandırılmasında nano-TiO<sub>2</sub>'in etkisini araştırmıştır. Çalışma sonunda, UV ışığına maruz kalan derilerin sararmaya karşı dayanımlarının yükseldiği ve kendi kendini temizleme özelliğinin arttığı en iyi sonucun nano-TiO<sub>2</sub>'in derilerin üst finisaj katında %100 oranında kullanıldığı denemelerden elde edildiği saptanmıştır.

Son yıllarda deri sanayinde ayrı ayrı nano-TiO<sub>2</sub> ve nano-SiO<sub>2</sub> kullanımına ait çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Literatür taramasında her iki maddenin kullanımına ilişkin çalışmalara hiç rastlanılmamıştır. Böylece bu malzemenin finisajdaki etkileri kumaş üzerinde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Tekstil sanayinde söz konusu maddelerin nano boyutta kullanımları ile ilgili çalışmalar mevcut olup, materyale kazandırdığı özellikler açısından oldukça önemli sonuçların alındığı bilinmektedir.

Yuranova et al. (2006) yaptığı çalışmada, fotoaktif SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> kaplama ile modifiye edilmiş kumaşlar elde etmişlerdir. Suntest güneş simülatöründe 90 mW/cm<sup>2</sup> dozda kullanılan 315-400 nm arasındaki UV ışığını yoğunluğunun 45 mW/cm<sup>2</sup> olduğunda kirin tamamen temizlenmesi 24 saat sonra gözlemlenmiştir.

Pakdel et al. (2013) çalışmalarında düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanokompozitler kullanarak yün kumaşları işlevselleştirmişlerdir. Yün kumaşların kendi kendini temizleme ve hidrofilik özellikleri UV ışınları altında kahve lekelerinin temizlenmesi ve su damlası kontak açısının ölçülmesi ile analiz edilmiştir. Yün üzerine 50:50 ve 30:70 oranlarda TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sollarının uygulanması ile kumaşlar süperhidrofilik hale getirilmiştir. 30:70 oranında TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ile işlevselleştirilmiş kumaşlar leke çıkartmada en yüksek verimi göstermiştir.

Bu çalışmada, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompozitin deri üzerine uygulanması ile ince, düzgün dağılımlı, yapışkan bir film elde edilmiş ve kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanarak derinin yaş ve kuru sürtme, aşınma dayanımı, finisaj adhezyonu, UV ışığına haslığı gibi bazı performans özellikleri artırılmıştır.

#### **4.4 Plazma ve Nanokompozit Kaplama Uygulanan Derilerin Karakterizasyonu**

##### **4.4.1 Temas Açısı ile İlgili Bulgular**

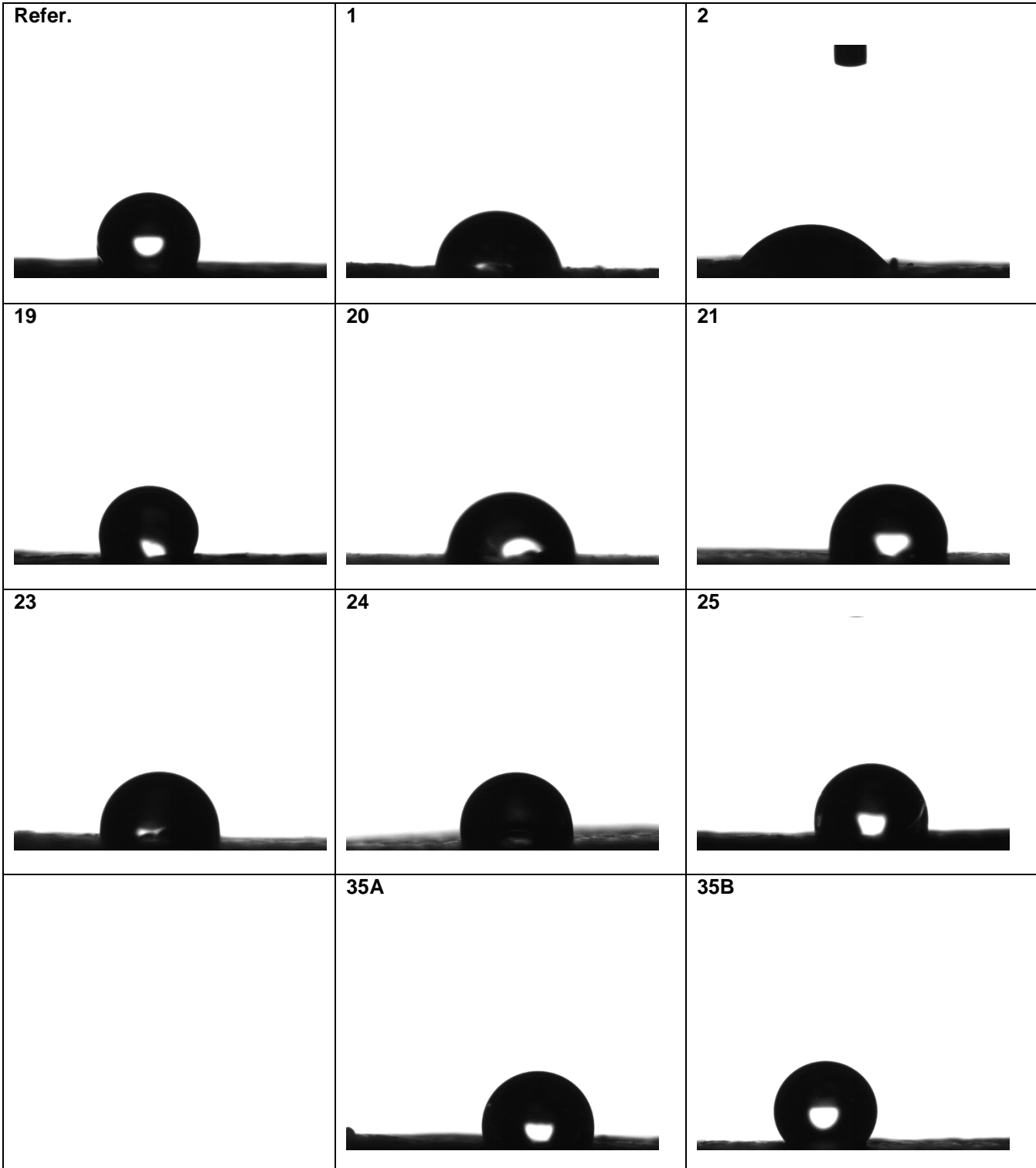
Yüzeyin ıslanabilirliğinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi de temas açısı ölçümüdür. Temas açısı katı, sıvı ve gaz olarak adlandırılan maddenin üç fazının da bulunduğu noktadan damlaya teğet çizilen doğrunun eğimidir. Temas açısının küçük olması

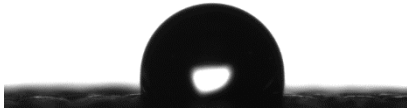
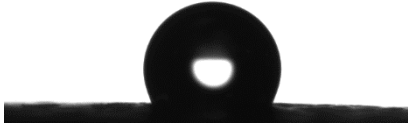

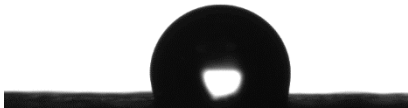

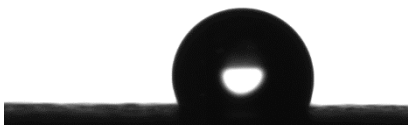
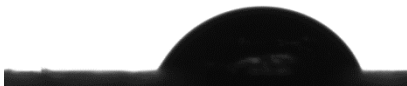
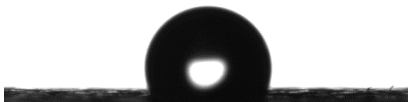

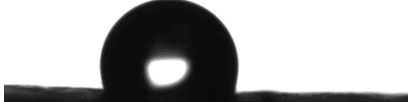
ıslanabilirliğin iyi, büyük olması ise yetersiz olduğunu göstermektedir. Temas açısı  $0^\circ$  olduğunda sıvı katı yüzeye tamamen yayılmakta,  $180^\circ$  olduğunda hiç yayılmamaktadır. Açı  $90^\circ$ 'nin üzerinde olduğunda kullanılan sıvı su ise materyal hidrofobik, açı  $90^\circ$ 'nin altında olduğunda hidrofilik olmaktadır. Derilere uygulanan kaplamaların temas açısı değerleri Tablo 4.19'da gösterilmiştir.

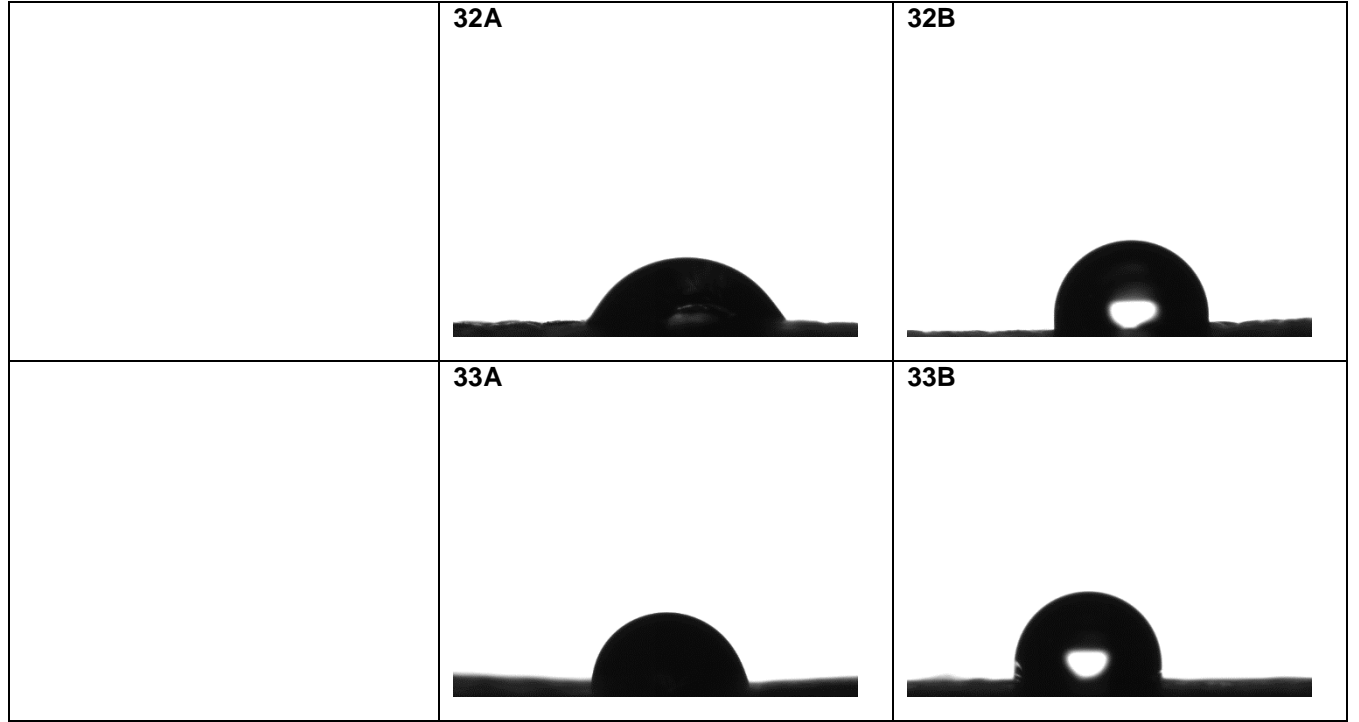
**Tablo 4.19.** Derilere uygulanan kaplamaların temas açısı değerleri

no.	Yapılan uygulama	1	2	3	4	5	CA $\Theta$ [°]	SD [°]
Ref.	Kontrol	111,5	110,2	114,2	113,2	114,8	<b>112,8</b>	<b>1,9</b>
1	O <sub>2</sub>	82,2	86,3	91,2	83,6	72,5	<b>83,2</b>	<b>6,9</b>
2	N <sub>2</sub>	50,9	45,1	53,3	42,9	58,8	<b>50,2</b>	<b>6,4</b>
19	O <sub>2</sub> + 50/50	111,9	107,5	107,7	90,5	102,8	<b>104,0</b>	<b>8,2</b>
20	O <sub>2</sub> + 40/40/20	105,4	113,9	99,6	94,3	106,8	<b>104,0</b>	<b>7,4</b>
21	O <sub>2</sub> + 60/20/20	88,4	92,1	97,4	93,0	96,1	<b>93,4</b>	<b>3,5</b>
23	N <sub>2</sub> + 50/50	95,9	104,0	103,7	96,2	98,9	<b>99,8</b>	<b>3,9</b>
24	N <sub>2</sub> + 40/40/20	93,8	96,8	92,2	96,7	99,3	<b>95,8</b>	<b>2,8</b>
25	N <sub>2</sub> + 60/20/20	101,2	100,2	90,0	102,0	95,8	<b>97,8</b>	<b>5,0</b>
35A	O <sub>2</sub> + TEOS	102,1	100,5	98,4	106,7	111,5	<b>103,8</b>	<b>5,2</b>
35B	O <sub>2</sub> + HMDSO	126,0	122,6	118,0	121,6	116,4	<b>120,9</b>	<b>3,8</b>
36A	N <sub>2</sub> + TEOS	111,4	114,2	122,7	111,7	110,8	<b>114,2</b>	<b>4,9</b>
36B	N <sub>2</sub> + HMDSO	121,1	116,9	112,4	115,4	113,9	<b>115,9</b>	<b>3,3</b>
27A	O <sub>2</sub> + 50/50 + O <sub>2</sub> + TEOS	48,9	46,6	46,8	51,4	49,7	<b>48,7</b>	<b>2,0</b>
27B	O <sub>2</sub> + 50/50 + O <sub>2</sub> + HMDSO	109,8	114,0	111,7	112,1	110,5	<b>111,6</b>	<b>1,6</b>
28A	O <sub>2</sub> + 40/40/20 + O <sub>2</sub> + TEOS	56,0	55,5	57,7	57,2	58,0	<b>56,9</b>	<b>1,1</b>
28B	O <sub>2</sub> + 40/40/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO	101,2	115,5	112,6	107,1	112,5	<b>109,8</b>	<b>5,7</b>
29A	O <sub>2</sub> + 60/20/20 + O <sub>2</sub> + TEOS	65,7	53,5	57,2	54,4	41,3	<b>54,4</b>	<b>8,8</b>
29B	O <sub>2</sub> + 60/20/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO	109,9	116,6	112,2	116,7	115,9	<b>114,2</b>	<b>3,1</b>
31A	N <sub>2</sub> + 50/50 + N <sub>2</sub> + TEOS	57,1	53,6	49,4	46,1	45,2	<b>50,3</b>	<b>5,0</b>
31B	N <sub>2</sub> + 50/50 + N <sub>2</sub> + HMDSO	110,0	106,1	106,2	117,1	102,5	<b>108,4</b>	<b>5,6</b>
32A	N <sub>2</sub> + 40/40/20 + N <sub>2</sub> + TEOS	63,4	60,0	64,0	50,5	51,9	<b>58,0</b>	<b>6,4</b>
32B	N <sub>2</sub> + 40/40/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO	96,6	106,3	102,3	99,5	105,6	<b>102,0</b>	<b>4,1</b>
33A	N <sub>2</sub> + 60/20/20 + N <sub>2</sub> + TEOS	82,8	93,6	92,3	78,9	85,0	<b>86,5</b>	<b>6,3</b>
33B	N <sub>2</sub> + 60/20/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO	101,27	106,68	109,64	99,83	108,44	<b>105,2</b>	<b>4,4</b>





	<p><b>36A</b></p> 	<p><b>36B</b></p> 
	<p><b>27A</b></p> 	<p><b>27B</b></p> 
	<p><b>28A</b></p> 	<p><b>28B</b></p> 
	<p><b>29A</b></p> 	<p><b>29B</b></p> 
	<p><b>31A</b></p> 	<p><b>31B</b></p> 



**Şekil 4.13.** Derilere uygulanan kaplamaların temas açısı görüntüleri

Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda plazma ile deri üzerine sadece oksijen ve nitrojen gazları ile aktivasyonunun deriyi hidrofilik yapıya dönüştürdüğü, fakat her iki gaz ile aktivasyon ve arkasından kompozit çözeltiler ile kaplama yapıldığında derilerin hidrofobik özellik kazandığı tespit edilmiştir. Deriler üzerine plazma aktivasyon ve plazma kaplama uygulandığında ise derilerin hidrofobik özellik kazandığı hatta en iyi sonucun her iki gaz ile aktivasyon ve HMDSO ile plazma kaplama yapılan derilerin (120,9 ve 115,9) gösterdiği gözlemlenmiştir. Plazma aktivasyon, nanokompozit çözeltiler ile finisaj kaplama, 2. aktivasyon ve TEOS ile plazma kaplama uygulanan deriler çalışmamızda hidrofilik özellik kazanmışken, aynı uygulama HMDSO ile plazma kaplamanın yapıldığında deriler hidrofobik özellik kazanmışlardır (Şekil 4.13).

Plazma ve finisaj uygulamaları sonucunda derilerin daha iyi incelenmesi için son işlem olarak HMDSO ile plazma kaplama uygulanan (hidrofobik) deri örnekleri seçilerek SEM ve AFM cihazlarında görüntüler alınarak incelenmiş ve XPS, EDS cihazlarında elemental analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### **4.4.2 XPS (ESCA) Analizi Bulguları**

Son işlem olarak HMDSO ile plazma kaplama uygulanan (hidrofobik) deri örneklerinin XPS cihazında ölçülen element konsantrasyonu Tablo 4.20'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.20.** XPS cihazında ölçülen element konsantrasyonu, at%

Sample	C	N	O	Si	Ti	P	S
Kontrol	77.1	2.5	16.9	2.2	0	0.6	0.6
35B O <sub>2</sub> + HMDSO	70.1	1.9	20.4	7.0	0	0	0
36B N <sub>2</sub> + HMDSO	71.1	1.4	21.9	5.6	0	0	0
27B O <sub>2</sub> + 50/50 + O <sub>2</sub> + HMDSO	49.5	2.3	27.1	20.8	0.3	0	0
28B O <sub>2</sub> + 40/40/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO	50.9	2.4	26.5	20.1	0.3	0	0
29B O <sub>2</sub> + 60/20/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO	49.4	1.8	37.1	10.5	1.2	0	0
31B N <sub>2</sub> + 50/50 + N <sub>2</sub> + HMDSO	40.8	2.1	36.7	20.1	0.4	0	0
32B N <sub>2</sub> + 40/40/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO	43.6	2.1	34.8	19.1	0.4	0	0
33B N <sub>2</sub> + 60/20/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO	52.9	2.9	27.7	16.0	0.5	0	0

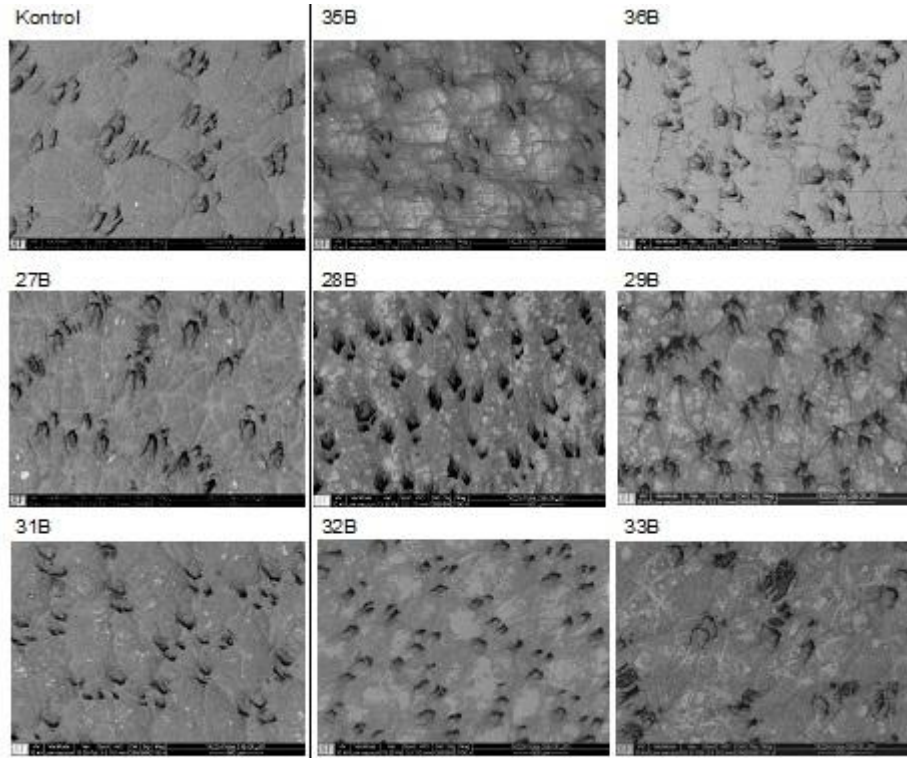
Tabloda görüldüğü gibi daha önce yapılan ICP ölçümünde olduğu gibi kontrol ve O<sub>2</sub> ile N<sub>2</sub> gazları ile aktive edildikten sonra HMDSO uygulanan derilerde düşük miktarda Si tespit edilmiştir. Kompozit çözeltilerindeki Ti miktarının artması ve Si miktarının azalması kompozit uygulanan deri örneklerindeki tespit edilen Ti ve Si miktarları ile orantılı olduğunu göstermiştir. Ayrıca O<sub>2</sub> aktivasyon sonrası kompozit uygulanan deri örneklerinde Ti miktarının artması ile oksijen miktarının artması gözlemlenmişken, N<sub>2</sub> aktivasyon sonrası kompozit uygulanan deri örneklerinde Ti miktarının artması ile nitrogen miktarının artması görülmüştür.

#### 4.4.3 SEM-EDS Analizi Bulguları

Son işlem olarak HMDSO ile plazma kaplama uygulanan (hidrofob) deri örneklerinin EDS cihazında ölçülen element konsantrasyonu Tablo 4.21'de gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi daha önce yapılan ICP ve XPS ölçümlerinde olduğu gibi kontrol ve O<sub>2</sub> ile N<sub>2</sub> gazları ile aktive edildikten sonra HMDSO uygulanan derilerde düşük miktarda Si tespit edilmiştir. Her iki cihazla değerlendirilen kontrol örneklerde düşük miktarlarda P ve S bulunmuşken, hem kontrol hem kompozit çözeltileri uygulanmayan derilerde Ti (0) hiç bulunmamıştır. Kompozit çözeltilerindeki Si miktarının azalması kompozit uygulanan deri örneklerindeki tespit edilen Si miktarları ile orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Kompozit çözeltilerindeki Ti miktarının artması kompozit uygulanan deri örneklerinde nitrogen miktarının azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Bu durum özellikle nitrogen ile aktivasyonu yapılan örneklerde daha belirgindir. Ayrıca kontrol deri örneklerinde tespit edilen Cr miktarına nazaran özellikle 50/50 ve 40/40/20 kompozitleri uygulanan deri örneklerinde azaldığı ortaya çıkmıştır.

**Tablo 4.21.** EDS cihazında ölçülen element konsantrasyonu, wt%/at%

Sample	Unit	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ti	K	Ca	Cr
Kontrol	wt%	51.1	6.4	32.5	1.0	0	0.21	0.23	0.23	2.9	0.27	0	0.03	0.07	5.1
	at%	60.7	6.5	29.0	0.64	0	0.11	0.12	0.11	1.3	0.11	0	0.01	0.02	1.4
35B	wt%	50.8	8.6	32.5	0.61	0	0.24	0.32	0.26	2.3	0.27	0	0	0	4.2
	at%	59.7	8.6	28.7	0.38	0	0.13	0.16	0.12	1.0	0.11	0	0	0	1.1
36B	wt%	49.8	6.4	32.9	1.8	0.04	0.38	0.62	0.32	2.9	0.17	0	0.02	0.09	5.0
	at%	59.1	6.6	29.6	1.1	0.02	0.20	0.32	0.15	1.3	0.07	0	0.01	0.03	1.4
27B	wt%	46.2	3.3	35.0	0.62	0	0.26	3.4	0.20	1.8	0.31	5.8	0	0	3.1
	at%	57.6	3.5	32.8	0.40	0	0.15	1.8	0.10	0.86	0.13	1.8	0	0	0.90
28B	wt%	46.9	2.6	35.8	0.68	0	0.25	3.7	0.16	2.15	0.34	4.3	0	0	3.06
	at%	58.0	2.7	33.3	0.44	0	0.14	2.0	0.07	0.99	0.14	1.3	0	0	0.87
29B	wt%	53.7	0.69	33.4	0.89	0	0.15	1.5	0.19	2.1	0.41	2.9	0	0.11	4.0
	at%	64.5	0.71	30.1	0.56	0	0.08	0.77	0.09	0.93	0.17	0.88	0	0.04	1.1
31B	wt%	47.2	2.8	34.5	0.76	0	0.25	3.2	0.18	1.9	0.32	5.7	0	0	3.2
	at%	58.7	3.0	32.2	0.49	0	0.14	1.7	0.09	0.90	0.13	1.8	0	0	0.93
32B	wt%	49.7	0.92	34.2	0.91	0	0.22	3.9	0.20	1.9	0.33	4.7	0	0.05	3.0
	at%	61.2	0.98	31.6	0.58	0	0.12	2.1	0.10	0.88	0.14	1.5	0	0.02	0.84
33B	wt%	49.6	0	35.3	1.3	0.02	0.42	1.8	0.25	2.6	0.39	4.2	0.06	0.13	4.0
	at%	61.3	0	32.7	0.84	0.02	0.23	0.96	0.12	1.2	0.16	1.3	0.02	0.05	1.2



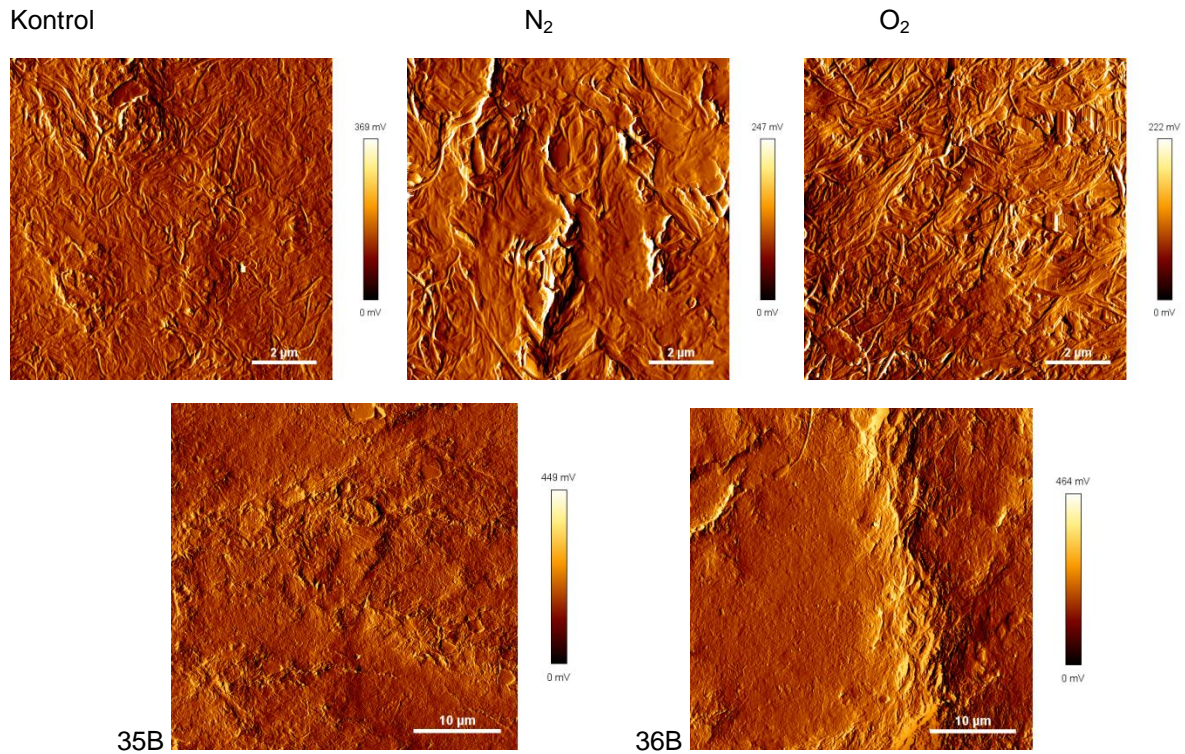
**Şekil 4.14.** Plazma ve kompozit kaplanan derilerin SEM görüntüleri

Deri örneklerin yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.14'te gösterilmiştir. SEM fotoğraflarından kontrol deri örnekleri yüzeyinin pürüzlü deri gözeneklerinin geniş olduğu, O<sub>2</sub>+HMDSO uygulanan deri örneklerinin yüzeyinde oluşan filmin parlak bir görünüm kazandığı, N<sub>2</sub>+HMDSO uygulanan deri örneklerinin üzerinde partiküllerinin topaklanma eğilimi

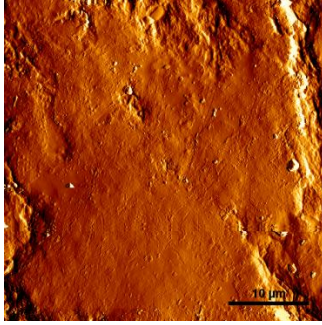
yüzünden hafif pürüzlü olduğu, oksijen ile aktivasyonu yapılmış ve kompozit çözeltileri uygulanmış derilerin yüzeyinde ise çok ince filmlerin olduğu, gözeneklerin geniş olduğu görülmektedir. Deriler üzerine kaplanan kompozit filmlerin çok ince olduğundan genelde deri yüzeyi formunu aldığı ve gözeneklerin kontrol deri örneğine göre kapanmış olduğu gözlemlenmiştir. Ti konsantrasyonunun artmasıyla deri yüzeyindeki ince film tabakasında partiküllerin daha yoğun olup derilerin cilt yüzeyini tamamıyla kapladığı açıkça görülmektedir. Mikro yapıdaki değişim deri gözeneklerinden, renkten ve parlaklıktan ileri gelmektedir. Hazırlanan TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitin nanoboyutta olması ve derinin üst kısmına nüfuz edip deri yapıtaşları ile bağlar oluşturmasından dolayı derinin gözenekli yapısını etkilemediği yani deri gözeneklerini tamamıyla kapatmadığı, böylece derinin nefes alma özelliğinin de korunduğu kanaatindeyiz.

#### 4.4.4 AFM Analizi Bulguları

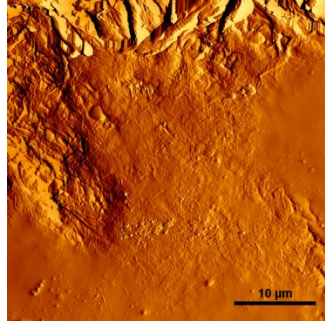
Deri örneklerin yüzey özelliklerine ait AFM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Kontrol deri örneğinin görüntüsünde kollajen liflerinin demetleri sıkı görünümde iken, O<sub>2</sub> ile aktivasyon yapılan deri örneğinin kollajen lifleri daha gevşek bir yapıdadır, N<sub>2</sub> ile aktivasyonu yapılan örnekte ise liflerin demetlenmiş ve sıkı bir yapıda olduğu görülmektedir.



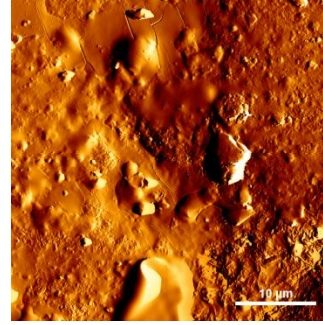
27B



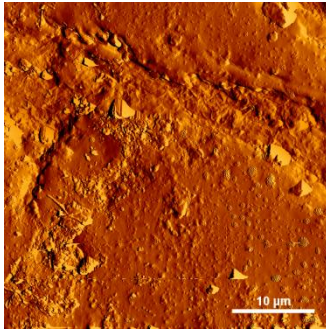
28B



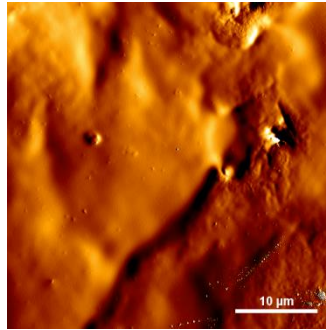
29B



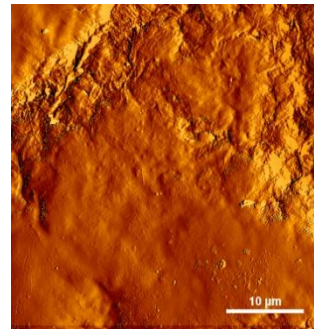
31B



32B



33B



**Şekil 4.15.** Plazma ve kompozit kaplanan derilerin AFM görüntüleri

$O_2+HMDSO$  uygulanan deri örneklerinin yüzeyinde oluşan filmin daha homojen bir görünüm kazandığı,  $N_2+HMDSO$  uygulanan deri örneklerinin yüzeyinde oluşan filmin aktivasyonda görüldüğü gibi yüzeyin demetlenerek kapladığı gözlemlenmiştir. Plazma aktivasyonu ve kompozit çözeltiler ile plazma kaplama uygulanan deri örnekleri üzerinde homojen bir filmin oluştuğu ve kollajen liflerinin örtüldüğü görülmektedir.

#### 4.4.5 Kuru ve Yaş Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı Bulguları

Derilere uygulanan sürtme testlerine ait bulgular Tablo 4.22'de verilmiştir. 100 ve 150 defalık sürtme hareketi sonucunda keçe ve deri yüzeylerinde herhangi bir olumsuzluk tespit edilememiş ve test 500 sürtme hareketine kadar devam edilmiştir. Test sonuçlarından da görülebileceği üzere, 500 kerelik sürtme hareketi sonrasında keçe üzerinde yapılan gri skala değerlendirmelerinde, kontrol örnekindeki renklenme değeri kuru sürtünmede 3/4-4 olarak tespit edilmiş, plazma ve nanokompozit uygulanan deri örneklerinin büyük çoğunluğunda ise 2-4 arasında değerler aldığı belirlenmiştir.

Tablo 4.22 incelendiğinde, kontrol deriye nazaran O<sub>2</sub> + 40/40/20, O<sub>2</sub> + TEOS, N<sub>2</sub> + TEOS, O<sub>2</sub> + HMDSO ve N<sub>2</sub> + HMDSO uygulanan deri örnekleri hem kuru hem yaş sürtme haslığında daha iyi sonuç göstermiştir. Plazma aktivasyonu, finisaj kaplama ve plazma kaplama uygulanan deri örnekleri grubu (27B, 28B, 29B, 31B, 32B) hem kuru hem yaş sürtme haslığında keçe üzerinde 4/5 değeri göstermişken, aynı gruptan 33B örneği söz konusu haslık testinde kontrol deriye yakın değer göstermiştir.

Genel olarak plazma aktivasyonu ve plazma kaplama işleminin derinin hem yaş hem kuru sürtme haslığını arttırdığı gözlemlenmiştir. Hem plazma işlemi hem de kompozit ile işlem görmüş deri örneklerin üzerinde iyi bir kaplamanın oluştuğu ve hem kuru hem de yaş sürtme haslığı testinde keçeyi renklendirme özelliklerinin düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum plazma uygulanmış deri yüzeylerinin mekanik etkilere karşı dayanımının artırıldığını göstermektedir. Gri skala değerlendirmelerinde en yüksek haslık (5) değerinin daha önceki finisaj işlemi görmüş deri örneklerinde alınmasının finisaj formülasyonunda lakın kullanımı ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Lak kullanımının kompozit malzemesinin deriye fikse edilmesi ve daha iyi film oluşturması açısından olumlu etki gösterdiği ortaya çıkmıştır.

**Tablo 4.22.** Derilerin sürtünmeye karşı renk haslığı sonuçları

No	Deri işlemi	Kuru sürtme		Yaş sürtme	
		deri	keçe	deri	keçe
g	Kontrol	3/4	4	3/4	4
19	O <sub>2</sub> + 50/50	2/3	2/3	2	3
20	O <sub>2</sub> + 40/40/20	4	4/5	4	4/5
21	O <sub>2</sub> + 60/20/20	2/3	4/5	2	3/4
23	N <sub>2</sub> + 50/50	3/4	4/5	3	4
24	N <sub>2</sub> + 40/40/20	3	4/5	3	4
25	N <sub>2</sub> + 60/20/20	3	4/5	2/3	4
35A	O <sub>2</sub> + TEOS	4	3/4	4/5	4/5
36A	N <sub>2</sub> + TEOS	3/4	4/5	4/5	4/5
35B	O <sub>2</sub> + HMDSO	3	4/5	3/4	4/5
36B	N <sub>2</sub> + HMDSO	3/4	4/5	3/4	4/5
27B	O <sub>2</sub> + 50/50 + O <sub>2</sub> + HMDSO	3	4/5	3	4/5
28B	O <sub>2</sub> + 40/40/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO	3	4/5	3	4/5
29B	O <sub>2</sub> + 60/20/20 + O <sub>2</sub> + HMDSO	3/4	4/5	3	4/5
31B	N <sub>2</sub> + 50/50 + N <sub>2</sub> + HMDSO	3	4/5	3	4/5
32B	N <sub>2</sub> + 40/40/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO	3	4/5	3/4	4/5
33B	N <sub>2</sub> + 60/20/20 + N <sub>2</sub> + HMDSO	3	4	3	4



Plazma işlemleri sonunda mamullerin hidrofilitesi, adhezyonu, temizliği, sterilizasyon derecesi, yüzey enerjisi, yüzey sürtünme katsayısı artırılabilir. Bunların yanında uygun monomerler kullanılarak yüzeyde oluşturulan ince film tabakaları ile su yağ/kir iticilik, güç tutuşurluk, antimikrobiyalite gibi etkiler elde edilebilir (Shenton et al., 2002).

PU kaplanmış deride oksijen gazı ile yapılan plazma iyileştirilmesine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmanın SEM görüntülerinde; plazma işlemine maruz bırakılmamış derinin kaba cilt yapısı plazma süresinin artırılması ile düzleşmiştir. FTIR sonuçlarına bakıldığında plazmanın süresi artması ile 2850 ve 2960  $\text{cm}^{-1}$  piklerini temsil eden metilen ve metil gruplarında azalma gözlenirken 2250 ve 2400  $\text{cm}^{-1}$  piklerini temsil eden alkil grubu piklerinde artış gözlenmiştir. Bu sonucun yüzeydeki moleküllerin kırılması ve derinin üçlü heliks zincirinden ayrılan gruplar olduğu düşünülmüştür. Ayrıca sürenin artması ile adhezyonu arttığı ancak kontak açısının düştüğü ve optimum plazma iyileştirme için dakikada 0.05 litre oksijen gazının yeterli olacağı sonucuna varılmıştır (Seul et al., 2005).

Deri üretim proseslerine uygun şekilde geliştirilmiş pilot soğuk plazma teknolojisi kullanılarak yapılan çalışmada; fülörlanmış ve silikon gazları karışımı ve organoksilen gazlarının vakum plazmada derilere kalıcı su geçirmezlik özelliğinin kazandırılabilirdiği sonucuna varılmıştır (Riccardi and Bella, 2004).

Deriler %60 Argon gazı ve %40 Oksijen gazı içerikli plazma teknolojisine 200s ve 1000s arasında maruz bırakılmıştır ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında; plazma iyileştirme yapılmamış derilerin gözenek çapları 200-300 $\mu\text{m}$  ve derinliği 400 $\mu\text{m}$  olduğu saptanırken plazma uygulamasından sonra gözeneklerde genişleme ve derinliklerde azalma gözlenmiştir. Ayrıca plazma süresinin artması ile derilerde dışarıdan gelen safsızlıklara rastlanmıştır (Osin et al., 1998).

Napa crust derilere; boyama, su geçirmezlik ve yağ sürtme haslıklarını geliştirmek için vakum plazma işlemi uygulanmıştır. 10Torr, 30W, 120s de He/O<sub>2</sub> (%80/%20) gaz karışımı kullanıldıktan sonra derilerin finisaj özellikleri incelenmiştir ve derilerin plazma uygulanmadan yapılmış finisajlarında gözeneklerin bir kısmı kaplanırken plazma uygulandıktan sonra gözenekler tamamen kaplanmıştır. Ayrıca plazma uygulandıktan sonra şişme ve gevşeme gözlenmiştir. 1Torr, 10W, 120s de CF<sub>4</sub> gaz karışımı kullanıldıktan sonra derilerin su geçirmezlik özellikleri incelenmiştir. Derilerin kontak açıları önemli derecede artmış ve su damlası formunu korumuştur. Ayrıca su ile lekelenmeye karşı deriler incelendiğinde derilerde herhangi bir dekoloryasyona rastlanmamıştır. Yağ sürtme haslıklarında ise derilere plazma uygulanmadan önceki sonucu 1 değerinde iken önce He/O<sub>2</sub> karışımı yapılmış üzerine taban ve top katları atılmış ve üzerlerine CF<sub>4</sub> plazma yapılmış derilerin haslıkları 3 değerine çıkmıştır. Böylece derilere önce hidrofilite kazandırılarak finisaj katlarının adhezyonları

arttırılmış ardından CF<sub>4</sub> plazma ile hidrofobite kazandırılarak suya karşı dayanım elde edilmiştir (Choi et al., 2003).

Derinin su buharını geçirgenliğini iyileştirmek için PU (Poliüretan) ile kaplanmış deriler oksijen plazma işlemine tabi tutulmuştur. SEM görüntüleri incelendiğinde derilerin bütünsel olarak yüzeyinde kayda değer bir hasar gözlenmemiştir. XPS sonuçlarında ise deri yüzeyinde oksijene bağlı olarak ekstra (-C-O- and -C=O) grupları ortaya çıkmıştır. Bunun sonucu olarak derilerin kontak açıları azalmış ve hidrofilitesi artmıştır. Dolayısı ile derilerin su absorpsiyonu iyileşmiştir. Ayrıca kopma mukavemeti gibi derilerin mekaniksel özelliklerinde plazma işleminin önemli bir zararı gözlenmemiştir. 120 saniye sonundaki oksijen plazma iyileştirmelerinde derilerin bir gün içindeki su buharı geçirgenlikleri; poliüretan kaplanmış derilerin 611g/m<sup>2</sup>'den 889 g/m<sup>2</sup>'ye, finisajlı yarma derilerin 324 g/m<sup>2</sup>'den 441 g/m<sup>2</sup>'ye ve sentetik deriler 112g/m<sup>2</sup>'den 157 g/m<sup>2</sup>'ye arttığı sonucuna varılmıştır (Yi et al., 2010).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma sonucunda elde edilen  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozit çözeltilerin (50/50/-; 40/40/20; 60/20/20) pH değerleri sırasıyla, 4.80, 5.10 ve 5.20 olup zayıf asidik karakter gösterdiği tespit edilmiştir. Çözeltilerin bulanıklık değerleri sırasıyla, 12.7, 9.93 ve 8.42 ntu olarak saydam görünüm kazandırılmıştır. Söz konusu çözeltilerin belirlenen viskozite değerleri (1-3, 2-5 ve 1-3 mPa/s) deri kaplama işlemi için optimum değer aralığında olup kaplama prosesi açısından uygunluk göstermiştir. Hem  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti hem kompozitin uygulandığı deri örneklerinin FTIR spektrumlarında gözlemlenen piklerin  $1048\text{ cm}^{-1}$  Si-O-R bağına,  $1078\text{ cm}^{-1}$  Si-O - bağına,  $932\text{ cm}^{-1}$  Si-OH veya SiO<sup>-</sup> grubunun bağına tekabül ettiği, Ti-O-Si bağlarının oluştuğuna işaret etmiştir. Nanokompozit çözeltilerinin Raman spektrumlarında  $TiO_2$  rutil fazı bandının tespit edilmemesi  $TiO_2$  ile  $SiO_2$ 'nin moleküler düzeyde homojen bir şekilde karıştığını doğrulamıştır.  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozitinin cam üzerinde oluşturulduğu filmlerin SEM görüntülerinde çok ince, açık renkte mat hafif pürüzlü bir şekilde olduğu saptanmıştır. AFM sonuçlarında kompozit filmlerinin boyutlarının  $TiO_2-SiO_2$  (50/50/)  $7.42-7.43\ \mu\text{m}$ ;  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  (40/40/20)  $5.20-5.23\ \mu\text{m}$ ;  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  (60/20/20)  $5.98-7.89\ \mu\text{m}$  aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Tüm derilerin FTIR spektrumlarında kromlu krust derilere ait fonksiyonel gruplar gözlemlenmiştir. Bununla birlikte,  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti uygulanan deri örneklerin FTIR spektrumlarında, Ti-O-Ti ait pikler  $745-746\text{ cm}^{-1}$  ve Si-O-Ti ait pikler ise  $946\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda belirlenmiştir.  $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  ile işlem görmüş derilerin spektrumlarında Si-O-Ti bandı  $3365-3387\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlemlenmiştir. Kompozit uygulanan tüm deri örneklerin Raman spektrumlarında beklendiği üzere  $241, 344, 444, 451\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında xMe-O pikleri belirgin olmuştur. Derilerin SEM görüntülerinde en iyi sonucun 3. kompozitin ( $TiO_2-SiO_2/GLYMO$  (60/20/20) uygulanması ile elde edildiği, ve özellikle Lak + Kompozit (1-3) + Lak uygulanan tüm deri örneklerinin üzerindeki filmlerin pürüzsüz, homojen ve düzgün olduğu tespit edilmiştir. ICP-OES analizi sonucunda  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti uygulanan tüm örneklerde hem Ti hem Si elementlerinin mevcudiyeti ortaya konulmuştur.

Derilerin performans özellikleri belirlendiğinde, nanokompozitler ile finisajlanmış deri yüzeylerinin mekanik etkilere karşı dayanımının artırıldığı gözlemlenmiştir. Genel olarak kompozit ile işlem görmüş derilerin kuru sürtme haslıklarının yaş sürtme haslıklarına göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlamda tüm örnekler üzerinde yapılan değerlendirmede hem kuru sürtme hem yaş sürtmede en iyi sonuçların LKL grubu nanokompozitlerinden elde edildiği görülmüştür. Su ve tere karşı 4/5 olarak en iyi haslık değerinin kompozit 1 ve kompozit 3 grubu derilerinde olduğu belirlenmiştir. En iyi ışık haslığı (3-3/4) LKL grubu örneklerinde elde edilmiştir. Ayrıca, nanokompozit uygulanan derilerde UV ışığına karşı haslık değerinin kontrol derilere kıyasla geliştirildiği (3/4-4) ve bunun büyük

olasılıkla  $TiO_2$  fotokatalitik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aşınma dayanımı ve finisaj adhezyonu en iyi sonucun LKL grubu örneklerinde olduğu tespit edilmiştir. 100.000 kez bükülme hareketi sonunda tüm derilerde yapılan değerlendirmede finisaj tabakasında ve deri yüzeyinde herhangi bir olumsuzluk veya hasar tespit edilmemiştir. Sırça yüzeyin en yüksek çatlama/patlama dayanımı değerleri LK2L derilerinde saptanmıştır. Sırça yüzeyin en yüksek çatlama/patlama uzaması değerleri ise LK1L örneklerinde tespit edilmiştir. Derilerin yüzey kaplamalarının soğukta çatlama dayanımı bulguları incelendiğinde  $-20^{\circ}C$  derecede yapılan test sonrası kontrol dahil tüm örneklerde finisaj katında ve deri yapısı veya renginde herhangi bir hasara rastlanmamıştır.  $TiO_2-SiO_2$  nanokompozit uygulanan deri örneklerinin performans özellikleri kontrol deri örneklerine nazaran kıyaslanmıştır. Derilerde en yüksek performansın LK2L, LK3L ve LK1L örneklerinin sağladığı görülmektedir. Bu da 4. uygulama varyasyonunda daha etkili sonuçların alındığını göstermektedir. Ayrıca, bu durum her üç kompozitin de finisaj formülasyonunda uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır.

Çalışmamızda deriler üzerine plazma aktivasyon ve plazma kaplama uygulandığında ise derilerin hidrofobik özellik kazandığı hatta en iyi sonucun her iki gaz ile aktivasyon ve HMDSO ile plazma kaplama yapılan derilerin (120,9 ve 115,9) gösterdiği gözlemlenmiştir. Hem XPS hem EDS cihazında ölçülen element konsantrasyonu sonucunda kompozit çözeltilerindeki Ti ve Si miktarlarının kompozit uygulanan deri örneklerindeki tespit edilen Ti ve Si miktarları ile orantılı olduğunu göstermiştir. Deri örneklerin yüzey morfolojilerine ait SEM görüntülerinden deriler üzerine kaplanan kompozit filmlerin çok ince olduğunun ve genelde deri yüzeyi formunu aldığı ve gözeneklerin kontrol deri örneğine göre kapanmış olduğu gözlemlenmiştir. AFM görüntülerinde ise plazma aktivasyonu ve kompozit çözeltiler ile plazma kaplama uygulanan deri örnekleri üzerinde homojen bir filmin oluştuğu ve kollajen liflerinin kapandığı görülmüştür. Buna ek olarak, plazma aktivasyonu ve plazma kaplama işleminin deri yüzeylerinin mekanik etkilere karşı dayanımının artırıldığını ve derilerin hem yaş hem kuru sürtme haslığını arttırdığı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak da, bu çalışmada sol-jel yöntemi ile şeffaf, transparan ve homojen olan  $TiO_2-SiO_2$  nanokompoziti üretilmiştir. Söz konusu kompozitin deri üzerine uygulanması ile ince, düzgün dağılımlı, yapışkan bir film elde edilmiş ve kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanarak derinin yaş ve kuru sürtme, aşınma dayanımı, finisaj adhezyonu, UV ışığına haslığı gibi bazı performans özellikleri arttırılmış, daha iyi bir görünüme sahip, dış etkilere karşı daha dayanıklı ve daha uzun ömürlü deriler elde edilmiştir. Ayrıca, plazma aktivasyon ve kompozit ile plazma kaplama kombinasyonu yapılarak derilere TEOS uygulanınca hidrofobik HMDSO uygulanınca hidrofobik özellik kazandırılmıştır.

Böylece, Türk deri sektörü açısından deriye kazandırılan fonksiyonel özellikler sayesinde ürünün önemi, piyasadaki rekabeti, değeri ve ürünün pazardaki payının hızla artacağı düşünülmektedir. Bu tip fonksiyonel özelliklerin geliştirilmesi, Türk deri sektörünün performans özellikleri arttırılmış deriler konusunda söz sahibi olmasına, mevcut ihracat kapasitesinin sürdürülebilmesine ve rekabet edilen diğer ülkelere karşı katma değeri daha yüksek deri mamullerinin üretilebilmesine katkı sağlayacaktır.

Ayrıca bu çalışma, malzeme, deri, tekstil, otomotiv ve mobilya ile ilgili bilimlerle uğraşan kişilere, birimlere veya kuruluşlara temel veriler sağlayacak ve önemli literatür kaynağı oluşturacaktır.

İleriki çalışmamızda  $TiO_2-SiO_2$  kompoziti karışımındaki  $TiO_2$ 'nin deriye ne kadar kendi kendini temizleme performansı sağlayacağı yani beyaz deriler üzerinde kahve, çamur ve insan kirlere karşı soldurma deneyleri gerçekleştirilerek kendi kendini temizleme etkisi renk açması olarak değerlendirilerek araştırılacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- AZIZ, R.A., Asyikin, N., Sopyan I. 2009. "Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Powder Photocatalyst via Sol-Gel Method: Effect of Titanium Precursor Type on Powder Properties", The Institution of Engineers, 48(A), p.951-957.
- BACARDİT, A., Shendrik, A., Combalia, F., Jorge, J., Ollé L. 2011. "Study of cross-linking reactions of epoxy compounds". 2nd International Leather Engineering Congress. "Innovative Aspects for Leather Industry". Izmir, 2011, pp. 33-45.
- BALACHANDARAN, K., Venckatesh, R., Sivaraj R. 2010. "Synthesis of nano TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite using sol-gel method: effect on size, surface morphology and thermal stability" International Journal of Engineering Science and Technology, 2(8), 3695-3700.
- BENSAHA R. and Bensouyad H. 2012. "Synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO<sub>2</sub>)-Doped Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) Thin Films Obtained via Sol-Gel Process", Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, Book Chapter. pp.207-234.
- BİTLİSLİ, B.O., Yumurtaş A. 2008. "Self-Cleaning Leathers-The Effect of Nano TiO<sub>2</sub>", The Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists, 92(5), 183-186.
- BLAKE, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang J. 1999. "Application of The Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and The Killing of Cancer Cells", Separation and Purification Methods, 28(1), 1-50.
- CHEN, Y., Zhang, X.L., Fan, H.J., Shi B. 2009. "Nano-TiO<sub>2</sub> in-situ hybrid polyurethane with enhanced permeability for leather manufacture", J Am. Leath. Chem. Assoc.,104(6): 210-217.
- CHOİ, J.H., Lee, E.S., Baik, H.K., Lee, S-J., Song, K.M., Hwang and M.K., Huh C.S. 2003. "Surface modification of natural leather using low pressure parallel plate plasma", Surface and Coatings Technology, 171, 257–263pp.
- CİRELİ, A., Onar, N., Ebeoğlugil, M.F., Kayatekin, I., Kutlu, B., Çulha, O., Çelik E. 2007. "Development of Flame Retardancy Properties of New Halogen-Free Phosphorous Doped SiO<sub>2</sub> Thin Films on Fabrics", Journal of Applied Polymer Science, 105, 3747–3756.
- ÇELEBİ, N. 2009. Reoloji. Modern Farmasötik Teknoloji kitabı kısmı, TEB Eczacılık Akademisi. Son erişim tarihi: 12.03.2015
- ÇELİKER, G., Nanoteknoloji ve Boya Sektörü, Boya Dergisi, [http://www.dyo.com.tr/uploads/yayinlar\\_082206162052\\_yayinlar\\_06280135434\\_nanoteknoloji\\_ve\\_boya\\_sekt.pdf](http://www.dyo.com.tr/uploads/yayinlar_082206162052_yayinlar_06280135434_nanoteknoloji_ve_boya_sekt.pdf), (2007). Son erişim tarihi: 12.03.2015
- DEMİR, A., Öktem, T., Seventekin, N. 2008. "Reaktif Boyalı Pamuklu Materyallerinin Işık Haslığına UV Absorplayıcıların Etkisi", Tekstil ve Konfeksiyon, 3(2), p.211-220.

- DHALİ, S.K., Sardja, I. 2007. "Dielectric-barrier discharge for the removal of SO<sub>2</sub> from flue gas". IEEE International Conference on Plasma Science, 1989; IEEE Conference Record - Abstracts.
- ENNAOUI, A., Sankapal, B.R., Skryshevsky, V., Lux-Steiner M.C. 2006. "TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Thin Films and Powders by One-step Soft Solution Method: Synthesis and Characterizations", Solar Energy Materials & Solar Cells, 90: 1533-1541.
- ERTAŞ, H. ve Ertaş, N. 2001. Eser Analizde Örnek Hazırlama Teknikleri, Eser Analiz Yaz Okulu Kitapçığı, Ege Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İzmir.
- FAN, H.J., Li, L., Shi, B., He, Q., Peng B.Y. 2005. "Characteristics of Leather tanned with nano-SiO<sub>2</sub>", J Am. Leath. Chem. Assoc., 100 (1): 22-282.
- GODNJAVEC, J., Znoj, B., Vince, J., Steinbacher, M., Znidarsik, A., Venturini P. 2012. "Stabilization of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with GLYMO in polyacrylic clear coating", Materials and technology 46(1), 19–24.
- HASHIMOTO, K., Irie, H., Fujishima A. 2005. "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", JJAP, 44(12), p. 8269-8285.
- İSPİR, E., Serin S. 2006. "Polisiloksanlar ve kullanım alanları", KSU. Journal of Science and Engineering, 9(2): 46-51.
- İŞİK, N.O., Cireli, İ., Koizhaiganova M. 2011. "Determination of Abrasion Resistance of Automobile Upholstery Leathers", Revista, 11(3), 177-190.
- İŞİK, N.O., Koizhaiganova, M., Cireli, İ. 2013. "Kültürümüzün Vazgeçilmezi Deri". Akademik Bakış Dergisi. Sayı: 34, Ocak-Şubat.
- KADIOĞLU, E., Zengin, G., Afşar A. 2012. "The Effect of Nano Polysiloxanes on the Permanence of Feel Touch of Finished Leathers". JALCA.107(3),92-101.
- KANG, J.Y., Sarmadi, M. 2001. "Plasma Treatment of Textiles-Synthetic Polymer-Based Textiles", AATCC Review, 29-33pp.
- KICKUTH, R., Lahee, A. 2001. Plasma Technology Technical Papers, BMF Public, 1-40pp.
- KIM, D.J., Hahn, S.H., Oh, S.H., Kim E.J. 2002. "Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating", Mater Lett 57:355-360.
- KOGELSCHATZ, U. 2003. "Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(1),1-46pp.
- KRAL, N.A., Trivelpiece, A.W. 1973. Principles of plasma physics, McGraw - Hill book Company, New York, 494p.
- LATTHE, S.S., Liu, S., Terashima, C., Nakata K., Fujishima A. 2014. "Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications", Coatings, 4, 497-507.

MA, J.Z., Hu, J., Yang, Z.S., Liu L.Y. 2007. "Preparation of acrylic resin/modified nano-SiO<sub>2</sub>/via sol-gel method for leather finishing agent", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 41(3): 209-216.

MA, J.Z., Zhang, Z.J., Liu, L.Y., Hu J. 2006. "Application of acrylic resin coating agent modified by nano SiO<sub>2</sub>", *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, 90(5): 188-192.

MACHIDA, M., Norimoto, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., Fujishima A. 1999. "The Effect of SiO<sub>2</sub> Addition in Super-hydrophilic Property of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst", *Journal of Materials Science*, 34: 2569-2574.

MENG, X., Qian, Z., Wang, H., Gao, X., Zhang, S., Yang M. 2008. "Sol-gel Immobilization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> on Hydrophobic Clay and its Removal of Methyl Orange from Water", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 46: 195-200.

MILLS, D.J., Jamali, S.S., Paprocka K. 2012. "Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of poly urethane coatings", *Surface & Coatings Technology*, 209, 137–142.

MOSHER, B.P. 2006. *Synthesis and Characterization of Sol-Gel Nanocomposites Demonstrating Enhanced Mechanical Properties*, MSc Thesis in Mechanical Engineering, North Carolina State University, p: 87.

MURASHKEVÍCH, A.N., Lavitskaya, A. S., Alisienok, O. A., Zharskii I. M. 2009. "Fabrication and Properties of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composites", *Inorganic Materials*, 45(10), 1146–1152.

NOGAROLE M. 2008. "Nano composites for abrasion-resistant finishes", *Tecnologie Conciarie*, 218: 90-100.

NOVOTNÁ, P., Zita, J., Krýsa, J., Kalousek, V., Rathouský J. 2008. "Two-Component Transparent TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/PDMS Films as Efficient Photocatalysts for Environmental Cleaning", *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(2), 179–185.

OSIN, Y.N., Makhotkina, L.Y., Abutalipova, L.N., Abdullin I.S. 1998. "SEM and X-ray analysis of surface microstructure of a natural leather processed in a low temperature plasma", *Pergamon*, 51(2), 221-225pp.

PAKDEL, E., Daoud, W.A., Wang X. 2013. "Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite", *Applied Surface Science, Complete*, 275, 397-402.

PALMISANO, G, Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., Gil-Luna, M.D., Augugliaro, V., Yurdakal, S., Pagliaro M. 2008. "TiO<sub>2</sub>/ORMOSIL Thin Films Doped with Phthalocyanine Dyes: New Photocatalytic Devices Activated by Solar Light", *J. Phys. Chem. C*, 112 (7), 2667–2670.

PAN, H., Zhang, Z., Zhang J., 2005. "Preparation and application of a nanocomposite tanning agent - MPNS/SMA", *JSLTC*, 89(4), 153-156.

PANOUSIS, E., Clement, F., Loiseau, J-F., Spyrou, N., Held, B., Thomachot, M., Marlin L. 2006. "An electrical comparative study of two atmospheric pressure dielectric barrier discharge reactors", *Plasma Sources Sci. Technol.* 15, 828-839pp.



- POLETTI, G., Orsini, F., Raffale-Addamo, A., Riccardi, C., Selli E. 2003. "Cold Plasma Treatment of PET Fabrics: AFM Surface Morphology Characterisation", Applied Surface Science, 219, 311–316pp.
- RİCCARDİ, C., Bella L.D. 2004. "Cold Plasma Treatment(CPT) for New High Quality Water Repellent Leathers", Tecna, Milano, 1-8pp.
- QUANJİE, W., Quingfang, Z., Genxing, S., Congzheng Y. 2004, "Preparation of nano TiO<sub>2</sub> and its application prospects in leather coating", China Leather, Vol 33, p: 23.
- QUE, W., Sun, Z., Zhou, Y., Lam, Y.L., Chan, Y.C., Kam C.H. 2000. "Optical and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/organically modified silane composite films prepared by sol–gel processing", Thin Solid Films 359(2),177-183.
- QUE, W., Sun, Z., Zhou, Y., Lam, Y.L., Cheng, S.D., Chan, Y.C., Kam C.H. 2000a. "Preparation of hard optical coatings based on an organic/inorganic composite by sol–gel method", Materials Letters 42(5), 326-330.
- QUE, W., Zhou, Y., Lam, Y.L., Chan, Y.C., Kam C.H. 2001. "Preparation and characterizations of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane composite materials for optical waveguides", Appl. Phys. A 73, 171–176.
- SARI, Ö. 2002. Deride analiz ve kalite kontrol. Ders notları, Bornova, İzmir.
- SEUL, S.D., Lim, J.M., Ha, S.H., Kim Y.H. 2005. "Adhesion Enhancement of Polyurethane Coated Leather and Polyurethane Foam with Plasma Treatment", Korean J. Chem. Eng., 22(5), 745-749pp.
- SEVENTEKİN, N. ve Özdoğan E. 2008. "Atmosferik Plazma Tekniğinin Sentetik Tekstil Materyallerine Uygulanabilirliğinin Araştırılması", TÜBİTAK Projesi, 104s.
- SHENDRİK, A., Bacardit, A., Ollé, L. 2011. "Study of cross-linking reactions of polysilanes". 2nd International Leather Engineering Congress. "Innovative Aspects for Leather Industry". Izmir, 2011, pp. 21-31.
- SHENTON, M.J., Stevens G.C. 2001. "Surface Modification of Polymer Surfaces: Atmospheric Plasma Versus Vacuum Plasma Treatments", J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 2761–2768pp.
- SHENTON, M.J., Stevens G.C., Duan X., Wright N. 2002. "Chemical-Surface Modification of Polymers Using Atmospheric Pressure Nonequilibrium Plasmas and Comparisons with Vacuum Plasmas", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 40, 95–109pp.
- SKOOG, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., Ankara: Bilim Yayıncılık, p. 230-251.
- SMITH, E. and Dent, G. 2005. Modern Raman Spectroscopy, Chapter 1, England: John Wiley&Sons Ltd.

TANABE, K., Sumiyoshi, T., Shibata, K., Kiyoura, T., Kitagawa J. 1974. "A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 47(5), 1064-1066.

TOPTAŞ, A. 1998. Deride kalite tespiti. İstanbul: Sade Ofset Matbaacılık.

TOPTAŞ, A. 1993. Deri Teknolojisi, İstanbul: Sade Ofset Matbaacılık.

TS EN ISO 4044, 2009. Deriler - Kimyasal Deneyler - Kimyasal Deney Numunelerinin Hazırlanması, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 4114 EN ISO 2418, 2010. Mamul Deriler - Laboratuar Analizleri İçin Örnek Alma, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 4115 EN ISO 2419, 2010. Mamul Deriler - Deney Numunelerinin Fiziksel Deneyler için Kondüsyonlanması, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 4117 EN ISO 2589, 2006. Deri Örneğinden Kalınlık Alma, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 11640, 2013. Deri - Renk haslığı deneyleri - İleri geri sürtme çevrimlerine karşı renk haslığının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 11641, 2013. Deri - Renk haslığı deneyleri - Terlemeye karşı renk haslığı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 11642, 2013. Deri- Renk haslığı deneyleri- Suyu karşı renk haslığı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 105 B02, 2010. Deri - Renk haslığı deneyleri - Işığa karşı renk haslığı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 1008 EN ISO 105 B04, 2010. Deri - Renk haslığı deneyleri - UV ışığına karşı renk haslığı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 17076-1, 2012. Deri - Aşınmaya direncin tayini - Bölüm 1: Taber yöntemi, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 11644, 2010. Deri - Aprenin yapışmasının tayini için deney, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 5402-1, 2012. Deri - Bükülme dayanımının tayini - Fleksometre metodu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 17233, 2009. Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Yüzey kaplamalarının soğuk çatlama sıcaklığının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 4137 EN ISO 3378, 2006. Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Sırcalı yüzeyin çatlama dayanımı ve çatlama indeksinin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

VİRK, R.K., Ramaswamy, G.N., Bourham, M., Bures B.L. 2004. "Plasma and Antimicrobial Treatment of Nonwoven Fabrics for Surgical Gowns", Textile Research Journal, 74(12), 1073-1079pp.

WANG, B.L., Hu L.L. 2005. "Effect of water content in sol on optical properties of hybrid sol-gel derived  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /ormosil film", *Materials Chemistry And Physics* 89(2-3), 417-422.

WANG, X., Wu, G., Zhou, B., Shen J. 2013. "Thermal annealing effect on optical preoperties of binary  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  sol-gel coatings", *Materials*, 6, 76-84.

WU, L.Y.L., Tan, G.H., Zeng, X.T., Li, T.H., Chen Z. 2006. "Synthesis and Characterization of Transparent Hydrophobic Sol-Gel Hard Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and technology*, 38(1), 85-89.

Yİ, C., Yan, L., Shaohua, C., Hj, F., Bi S. 2010. "Oxygen Plasma Treated Polyurethane Leather Coating with Enhanced Water Vapour Permeability", *Journal Of The Society Of Leather Technologists And Chemists*, 94(5), 05-211pp.

YILMAZ, O., Cheaburu, C.N., Gulumser, G., Vasile C. 2011. "Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders", *Progress in Organic Coatings*, 70, 52–58.

YU, J., Yu, J.C., Zhao X. 2002. "The Effect of  $\text{SiO}_2$  Addition on the Grain Size and Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$  Thin Films", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 24: 95-103.

YU, J., Zhao, X., Yu, J., Zhong, G., Qingnah Zhao, J.H. 2001. "The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite nanometer thin films", *Journal of Materials Science Letters* 20, 1745 – 1748.

YURANOVA, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D., Kiwi J. 2006. "Self cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  coating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 160-167.

ZHANG, X.L., Liu, Q.L., Zhang W.P. 2006. "Nanocomposites of acrylate organsilicone resin/layered silicate for leather finishing", *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, 90(6): 250-253.

ZHANG, X., Zheng, H. 2008. "Synthesis of  $\text{TiO}_2$ -doped  $\text{SiO}_2$  composite films and its applications", *Bulletin of Materials Science* 31(5), 787-790.

<http://tr.wikipedia.org/wiki/PH>, Son erişim tarihi:12.03.2015

<http://en.wikipedia.org/wiki/Turbidity>, Son erişim tarihi:12.03.2015

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Akmazlık>, Son erişim tarihi: 12.03.2015

<http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir-spektrometresi/ftir-spektroskopi-nedir>,

<http://merlab.metu.edu.tr/parcacik-boyut-analiz-cihazlari>, Son erişim tarihi: 12.03.2015

[http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramalı\\_elektron\\_mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramalı_elektron_mikroskobu), Son erişim tarihi: 12.03.2015

[http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik\\_kuvvet\\_mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu), Son erişim tarihi: 12.03.2015

## 7. PROJE ÇIKTILARI

Sıra	Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu*
1	Bildiri	M.Koizhaiganova, A.Asan, C.Göde, M.Meyer	Characterization of TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Composite Prepared by Sol- Gel Method for Leather Finishing	III. INTERNATIONAL LEATHER ENGINEERING CONGRESS "Innovative Aspects for Leather Industry" May 21-22, 2015 Izmir, Turkey	Yayınlandı
2	Bildiri	M.Koizhaiganova, A.Asan, C.Göde, M.Meyer	Preparation and Characterization of TiO <sub>2</sub> -polysiloxan Composite Obtained by Sol-Gel Method	INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE "Innovative solutions for sustainable development of textiles and leather industry", May 22-23, 2015 Oradea, Romania	Yayınlandı
3	Bildiri	M.Koizhaiganova, A.Asan, C.Göde, M.Meyer	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -GLYMO nanocomposite prepared by sol-gel processing for leather finishing	XXXIII IULTCS Congress of International Union of Leather Technologists and Chemists Societies November 24-27, 2015 Novo Hamburgo, Brazil	Yayınlandı
4	Çalıştay Workshop	M. Koizhaiganova	Endüstriyel Malzemeler Üzerine Nanoskopik Analizler	Pamukkale Üniversitesi	Düzenlendi
5	Seminer	A. Aslan	Deri finisajında plazma kaplamaların uygulanabilirliği	Ege Üniversitesi	Düzenlendi
6	Ürün tanıtım toplantısı	M.Koizhaiganova	Leather finished by TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -GLYMO nanocomposite	Denizli Deri İhtisas Organize Sanayi Bölgesi	15 Mayıs 2016 düzenlendi
7	Makale	M.Koizhaiganova, M.Meyer, C.Göde, A.Asan	Characterization of TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -GLYMO Composite Prepared by Sol- Gel Method for Leather Finishing	Journal of composite materials	SCI endeksli dergiye gönderildi
8	Makale	M.Koizhaiganova, M.Meyer, C.Göde, A.Asan	Characterization and Fastness Properties of Leathers Treated with TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> - GLYMO Composite Coatings	JALCA	SCI endeksli dergiye gönderilecek
9	Makale	M.Koizhaiganova, M.Meyer, C.Göde, A.Asan	Performance Characteristics of Leathers Treated with TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Composite Coating	JSLTC	SCI endeksli dergiye gönderildi

<b>10</b>	Makale	M.Koizhaiganova, M.Meyer, C.Göde, A.Aslan	Applicaiton of the combination of plasma activation and plasma coating with finishing coating on leather	Plasma Processess and Polymers	SCI endeksli dergiye gönderildi
<b>11</b>	Makale	M.Koizhaiganova, M.Meyer, C.Göde, A.Aslan	Characteristics of leather treated by air pressure plasma and TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -GLYMO composite	Plasma Chemistry and Plasma Processing	Hazırlanmakta
<b>12</b>	Patent	M.Koizhaiganova, M.Meyer, C.Göde, A.Aslan	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> kompozitinin deri finisajında uygulanması	Türk Patent Enstitüsü	Hazırlanmakta

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. MERUYERT KOIZHAIGANOVA
Proje No:	213M458
Proje Başlığı:	Tio2-Sio2 Nanokompozit Üretimi Ve Deri Finisajında Kullanımı Ile Derinin Bazı Performans Özelliklerinin Geliştirilmesi
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	CEREN GÖDE, AHMET ASLAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	PAMUKKALE Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/03/2014 - 15/03/2016
Onaylanan Bütçe:	170080.0
Harcanan Bütçe:	122807.59

TÜBİTAK

<p>Öz:</p>	<p>Deri, kendine özgü özelliklere sahip olan doğal bir üründür. Doğal bir ürün olmasına rağmen deri farklı kalitelerde ve finisajlarda bulunmaktadır. Finisaj işlemi derinin mekanik dayanımı ve çeşitli haslık değerlerini artırmak için önemli bir rol oynamaktadır. Derinin haslık özellikleri büyük ölçüde finisaj veya finisaj kaplamaların karakterini belirlemektedir. Kaplama ile ışık veya sürtünmeye karşı renk haslıkları, ton, parlaklık ya da tutum gibi yüzey özellikleri kazandırılabilen ya da iyileştirilebilmektedir. Aynı zamanda, deri hasar veya kusurları (yüzey-sırça kusurları, çizikler) örtülmektedir.</p> <p>Polimer kimyası ve teknolojinin gelişimi deri yüzeyinin pek çok yolla değiştirilmesini mümkün kılmaktadır. Günümüzde müşteri memnuniyeti olgusunun ön plana çıkmasına paralel olarak üreticiler de taleplerinde daha gelişmiş ve daha nitelikli ürünler aramaktadırlar. Geliştirilmiş ürünler olarak deri ürünlerine artan talep yeni teknolojiye dayalı gelişmiş özelliklere sahip malzemelerin kazandırılmasını gerektirmektedir.</p> <p>Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompozitin üretimi ve finisaj işleminde deri kaplaması olarak kullanımı ile derinin sürtünmeye karşı renk haslığı, aşınma dayanımı ve finisaj adhezyonu gibi performans özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Çalışmamız üç ana bölümden oluşmuştur.</p> <p>Birinci bölümde, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompoziti asit katalizöründe tetraetoksilan (TEOS) ve titanyum n-butoksit (TBO) karışımının üzerine oda sıcaklığında 3-glisidoksipropiltrimetoksilan (GLYMO, [(OCH<sub>2</sub>CH) CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>]-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ilavesi yapılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen kompozitin incelenmesi, tane büyüklüğü ve doku fazının oluşumu, kompozit filmin yüzey topografisi ve morfolojisi gibi geniş çaplı fiziksel, kimyasal ve yapısal karakterizasyonlar, Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve Taramalı elektron mikroskopu (SEM) gibi yüzey analiz tekniklerine başvurulmuş gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmlerin kimyasal yapısını karakterize etmek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve Raman spektrometre kullanılmıştır.</p> <p>İkinci bölümde, hazırlanan kompozit finisaj işleminde el tabancası ile püskürtülerek deri yüzeyine uygulanmış, daha sonra deriler, üzerinde kaplama filminin elde edilmesi için kurutma ve ütü işlemlerinden geçirilmiştir. Finisaj işleminde derilerin üzerine kompozit dört farklı varyasyonda uygulanmıştır.</p> <p>Üçüncü bölümde ise, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompoziti ile işlenmiş ve işlenmemiş derilerin fiziksel ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve söz konusu kompozit işleminin mamul derilerin performans özelliklerine etkisi incelenmiştir. Derilerin yapısı ve yüzey özellikleri analizleri SEM, FTIR ve Raman cihazları vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Derilerdeki titanyum (Ti) ve silisyum (Si) içeriği İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile tespit edilmiştir.</p> <p>Bu çalışma sonucunda, sol-jel yöntemi ile saydam ve homojen özellikte TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanokompoziti üretilmiş; kompozitin deri üzerine uygulanması ile ince, düzgün dağılımlı, yapışkan bir kaplama elde edilmiş; kompozitin içerdiği titanyum ve silisyum dioksit bileşiklerinin özellikleri ve avantajlarından yararlanarak derilerin sürtünme haslığı, aşınma dayanımı, finisaj adhezyonu ve UV ışığı haslığı gibi bazı performans özellikleri artırılmış ve daha iyi bir görünüme sahip, dış etkilere karşı daha dayanıklı deriler elde edilmiştir. Ayrıca, plazma aktivasyon ve kompozit ile plazma kaplama kombinasyonları yapılarak derilere hidrofobik özellik kazandırılmıştır.</p>
<p>Anahtar Kelimeler:</p>	<p>TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kompoziti, Sol-jel, Finisaj, Kaplama, Deri</p>
<p>Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:</p>	<p>Hayır</p>
<p>Projeden Yapılan Yayınlar:</p>	<p>1- TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>-GLYMO Nanocomposite Prepared by Sol-Gel Processing for Leather Finishing (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),  2- Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub>-silicone nanocomposite obtained by sol-gel method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),  3- Characterization of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Prepared by Sol-gel Method for Leather Finishing (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p>