



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Polietilen teraftalat (PET) liflerde katkılanan TiO₂ konsantrasyonunun fotokatalitik kendini temizleme özelliklerine etkisi

Effect of the TiO₂ concentration on the photocatalytic self-cleaning properties of polyethylene teraphthalate fibers

Yazar(lar) (Author(s)): Zeynep BATUR¹, Halil İ. AKYILDIZ²

ORCID¹: 0000-0003-3363-5291

ORCID²: 0000-0002-8727-5829

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Batur Z. ve Akyıldız H. İ., "Polietilen teraftalat (PET) liflerde katkılanan TiO₂ konsantrasyonunun fotokatalitik kendini temizleme özelliklerine etkisi", *Politeknik Dergisi*, 24(1): 121-129, (2021).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.686358

Polietilen Teraftalat (PET) Liflerde Katkılanan TiO_2 Konsantrasyonunun Fotokatalitik Kendini Temizleme Özelliklerine Etkisi

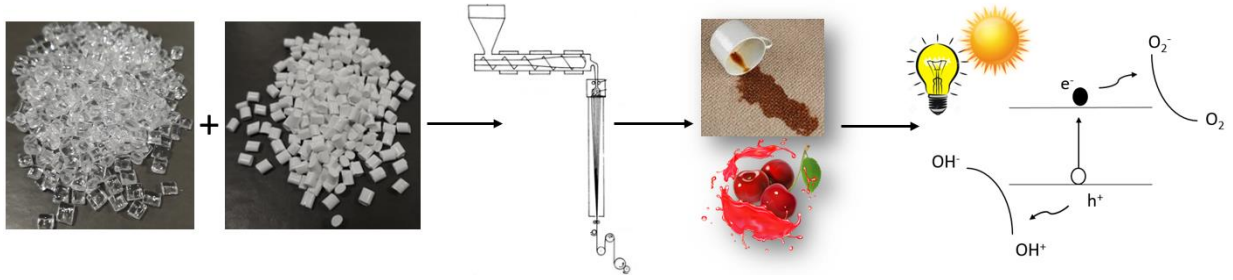
Effect of the TiO_2 Concentration on the Photocatalytic Self-Cleaning Properties of Polyethylene Terephthalate Fibers

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Farklı TiO_2 konsantrasyonlarıyla eriyecek çekimde polietilen tereftalat lif (PET) üretilmesi / Production of polyethylene terephthalate fiber (PET) in melt-spinning with various amounts of TiO_2
- ❖ Farklı ışık kaynaklarında fotokatalitik etki ile organik lekelerin kendini temizleme etkinliği / Self-cleaning efficiency of organic stains with photocatalytic effect in different light sources

Grafik Özet (Graphical Abstract)

TiO_2 masterbatch katkılı eriyecek çekim, PET iplik üretimini takiben, lekelenen kumaşların ışık altında fotokatalitik etki ile kendini temizlemesi incelenmiştir. / Self-cleaning of the stained fabrics by photocatalytic effect under light, following the production of TiO_2 masterbatch-added melt-spinning PET yarn was investigated.



Şekil. Proses akış diyagramı/ Figure. Process flow diagram

Amaç (Aim)

TiO_2 parçacık katkılanmış polyester liflerinin fotokatalitik etki ile kendini temizleyen kumaş uygulaması için kullanım potansiyelinin incelenmesi amaçlanmıştır. / It is aimed to investigate the potential use of TiO_2 particle-doped polyester fibers for self-cleaning fabric application via photocatalytic effect

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Farklı miktarlarda TiO_2 partikül içeren PET liflerinin karakterizasyonu ve lekelerin solma davranışları analiz edilmiştir. / Characterization of PET fibers containing different amounts of TiO_2 particles and the fading behavior of stains were analyzed.

Özgünlük (Originality)

TiO_2 ve PET matrisin birleştirilmesi doğrultusunda, fonksiyonel bir ürün elde edilebileceğini göstermiştir. / It showed that a functional product can be obtained by combining TiO_2 and PET matrix.

Bulgular (Findings)

TiO_2 katkı miktarı, ışıktandırma süre ve çeşidine göre yüzeyin kendi kendini temizleme özelliği görülmüştür. / Self-cleaning feature of the surface has been observed according to the amount of TiO_2 additive, lighting time and type.

Sonuç (Conclusion)

Kumaşların fotokatalitik yöntem ile kendini temizlemesi etkisi; ışıktandırma süresi, katkı miktarı ve leke çeşidi ile değişiklik göstermektedir. / Self-cleaning effect of fabrics by photocatalytic method depends on the duration of illumination, the amount of additive and the type of stain.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Polietilen Teraftalat (PET) Liflerde Katkılanan TiO₂ Konsantrasyonunun Fotokatalitik Kendini Temizleme Özelliklerine Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Zeynep BATUR^{1,2}, Halil İ. AKYILDIZ^{1*}

¹Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa Uludağ Üniversitesi, Türkiye

² Korteks Mensucat Sanayi ve Ticaret A.Ş., Ar-Ge Merkezi, Bursa, Türkiye

(Geliş/Received : 07.02.2020 ; Kabul/Accepted : 21.02.2020)

ÖZ

Bu çalışmada eğirme esnasında katkılanan TiO₂ miktarına bağlı olarak, polietilen tereftalat liflerde (PET) kendi kendini temizleme özelliği incelenmektedir. Lifler eğirildikten sonra dokunarak siyah çay, kahve, vişne suyu ve ketçap ile lekelenmiştir. Ardından numune kumaşlar gün ışığı ve Xenon lamba gibi farklı ışık koşullarına maruz bırakılarak lekelerin zamanla giderimi incelenmiştir. Ayrıca, üretilen katkılı liflerin mekanik performansı katkısız lifler ile kıyaslanmış ve morfolojileri, optik ve taramalı elektron mikroskopları (SEM) ile analiz edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak liflerin kristallenme davranışlarında farklılık olup olmadığı analiz edilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde; liflerin mekanik özelliklerinde ve kristallenme davranışlarında çalışılan katkılama oranı aralığına göre, büyük değişimler olmadan fotokatalitik etki sayesinde kumaşa kendi kendini temizleme özelliği kazandırılabilceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polietilen teraftalat, titanyum dioksit, kendini temizleme, fotokataliz.

Effect of the TiO₂ Concentration on the Photocatalytic Self-Cleaning Properties of Polyethylene Terephthalate Fibers

ABSTRACT

In this article self-cleaning properties of polyethyleneterephthalate (PET) fibers is investigated as a function of TiO₂ particle content added during fiber spinning. After fibers were spun they were woven and stained with black tea, coffee, cherry juice, and ketchup. The sample fabrics were then exposed to different light sources such as daylight and solar simulator to monitor the stain removal over time. Furthermore the mechanical properties of the fibers with various amounts of TiO₂ content were compared. Morphologies of the fibers were investigated with both optical and scanning electron microscopes (SEM). Using the differential scanning calorimeter (DSC) the crystallization behavior of the samples was compared. In the range of studied concentrations of TiO₂ it is observed that self-cleaning properties can be achieved without significantly sacrificing from the mechanical properties of the fibers.

Keywords: Polyethylene terephthalate, titanium dioxide, self cleaning, fiber, photocatalysis.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yarı iletken TiO₂'in fotokatalitik özelliklerinin keşfedildiği Fujishima'nın [1] çalışmasından bugüne, farklı yarı iletken malzemeler ile fotokatalitik birçok uygulama çalışılmıştır. Işığın soğurulması ile değerlik bandında bulunan elektronların geride pozitif yüklü bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına yükselmeleri esnasında, malzeme yüzeyinde yüksek reaktiviteye sahip radikaller oluşmaktadır [2], [3]. Yük taşıyıcılar sayesinde oluşan bu radikaller farklı reaksiyonları başlatabilme veya hızlandırabilme kabiliyetine sahiptirler. Bu şekilde meydana gelen fotokatalitik etki ile atık boyarmaddeler gibi çeşitli toksik organik kirleticilerin eliminasyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır [4], [5]. Benzer şekilde kendi kendini temizleyen yüzeyler, yarı iletken

fotokatalist malzemenin yüzeye kaplanması ile elde edilebilmektedir. Oluşan radikal türleri malzemenin yüzey enerjisini de değiştirdiğinden ışık altında hidrofillik özellik kazanan yüzeylerde elde edilebilmektedir.

Fotokatalitik uygulamaların birçoğunda TiO₂ [6], [7] ve farklı elementler ile katkılanmış TiO₂ [8]–[11] kullanılmak ile birlikte ZnO [4], WO₃ [12], [13], Fe₂O₃ [14], [15] ve ZrO₂ [16] gibi farklı metal oksit yarı iletkenler de kullanılmıştır. TiO₂ malzemelerini öne çıkaran ise kimyasal kararlılığı, toksik olmaması ve UV spektrumunda oldukça etkin fotokatalitik özellik göstermesidir. Fotokatalitik uygulamalarda ulaşılmak istenen doğal gün ışığı ile fotokatalitik etki elde edilmesi olduğundan, katkılama yolu ile veya farklı elektronik bant yapılarına sahip malzemelerin kullanılması doğrultusunda birçok çalışma yapılmaktadır [10], [17]. Fakat yukarıda bahsedilen olumlu özelliklerinin yanı sıra

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : halilakyildiz@uludag.edu.tr

maliyet avantajına da sahip olan TiO₂ malzemelerin farklı yöntemlerle kullanımına yönelik çalışmalar da sürmektedir.

Katı katalizör malzemelerde yüzey alanının yüksek olması, katalizörün daha fazla etkinlik göstermesi açısından büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle literatürde yapılan çalışmalarda bu hedef doğrultusunda parçacık malzemelerin kullanılması yaygın bir uygulamadır. Fakat parçacıkların direk kullanımı durumunda özellikle atık sularda toksik maddelerin giderimi gibi uygulamalarda işlem sonrasında toz malzemenin sıvı ortamdan uzaklaştırılması gibi yeni bir proses ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, katalizör malzemenin bir taşıyıcı üzerine immobilize edilmesi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İmmobilizasyon için farklı yaklaşımlar denenmiş olup bunların başlıcaları; katalizör parçacıkların sol-gel yöntemi ile taşıyıcı malzemenin yüzeyinde sentezlenmesi [18], [19] veya farklı ince film kaplama yöntemleri ile taşıyıcı yüzeyinde katalizör malzemenin biriktirilmesi şeklindedir [17], [20].

Tekstil ürünlerinin özelliklerini iyileştirmek, yenilikçi ve katma değeri yüksek fonksiyonel ürünler geliştirebilmek adına fotokataliz mekanizmasının kullanım potansiyeli gün geçtikçe artmaktadır. Fotokataliz yöntemi ile tekstilde kendi kendini temizleyen kumaş uygulamaları, [21], [22] antibakteriyel kumaş [23] ve UV koruma [24] gibi nihai kullanım amacına uygun ürünler geliştirilmiştir. Bununla beraber TiO₂ fotokatalizörünün keşfinden sonra hız kazanan fotokataliz çalışmaları ile yeni materyaller ve uygulama yöntemleri de tekstilde bir araştırma alanı oluşturmuştur. TiO₂ [25], SiO₂/TiO₂ [26], Au/TiO₂/SiO₂ [27] gibi malzemelerin tekstil ürünleri ile kombinasyonu sonucunda ihtiyaca uygun ürünler ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada polietilen tereftalat liflerin içerisine TiO₂ katkılanması ile elde edilecek kumaş malzemelerin fotokatalitik etkinlik sayesinde kendi kendini temizleme özelliği gösterip göstermeyeceği incelenmiştir. Bu yaklaşımın sebebi ise yüzeyde tutunan parçacıkların veya filmlerin zamanla aşınma sonucu malzemenin uzaklaşacağı göz önüne alınarak bunun engellenebileceği bir sistem geliştirilirken, elyaf malzemenin yüksek yüzey alanından azami seviyede yararlanabilmektir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Malzemeler (Materials)

Fotokatalitik etki ile kendini temizleyen kumaş üretiminde, %50 TiO₂ (anataz fazında) içeren masterbatch Clariant firmasından, süper parlak polyester cips, Korteks Mensucat Sanayi ve Ticaret A.Ş. Firmasından temin edildi.

Yöntemler (Methods)

Bu çalışmada, belirli konsantrasyonlarda polyester erişiğinin içerisine katılan TiO₂ parçacıkları ile iplik eğirme, büküm, dokuma, lekeleme ve ışıklandırma

işlemlerini takip eden, kendini temizleme etkinliğinin incelenmesi üzerine çalışmalar yapıldı. Stabil bir yüzey tabakası elde etmek, partiküllerin topaklanmasını ve dağılımın homojenliğini kontrol edebilmek için optimum konsantrasyon aralığı için farklı reçeteler ile çalışılmıştır. İlk etapta süper parlak PET cips ve masterbatch, farklı oranlarda karıştırılarak Çizelge 1’de verilen 10 kg’lık reçeteler hazırlanmıştır. Numuneler 10 dakika 25 d/dk hız ile V tipi mekanik karıştırıcıda karıştırılarak, homojen bir dağılım sağlanmıştır.

Çizelge 1. Hazırlanan numunelerdeki masterbatch oranları (Ratios of the masterbatch in the prepared samples)

Numune	TiO ₂ Masterbatch	Süper Parlak PET Cips
1	-	10000 g
2	300 g	9700 g
3	600 g	9400 g
4	900 g	9100 g

Numune masterbatch oranları; %0, %3, %6 ve %9 olacak şekilde Çizelge 1’de belirtildiği gibi hazırlandı. Nihai iplikteki TiO₂ miktarı; masterbatch besleme oranı ile masterbatch konsantrasyonunun çarpımı ile sırasıyla %0, %1,5, %3, %4,5 olarak hesaplandı. İplik eğirme aşamasında filament kopuşları ve randımanın düşmesini önlemek için hazırlanan reçeteler 120 °C’de 3 saat sıcak kuru hava ile kurutularak, içerisindeki su molekülleri uzaklaştırılmıştır. Ardından numuneler Barmag/Saurer LFW marka laboratuvar ölçekli iplik eğirme makinasının; elektrikli ısıtıcılar vasıtasıyla ısıtılan, tek vidalı ekstrüder bölgesine ana besleyiciden iletildi. Ekstrüder sıcaklıkları 283 °C, düze-pompa arası basınç 47 bar, soğutma hava hızı 0,34 m/s, soğutma hava sıcaklığı 20 °C olarak ayarlanarak, dairesel kesitli düzelerden akıtılan eriyik, ortamdaki hava ile katılaştırıldı. 75 °C ve 120 °C’de ısıtılan galetlerde 3/2 çekim uygulanarak üretim gerçekleştirildi. Üretilen 300 denye 72 filament PET ipliklere dokuma performansını arttırmak için 200 S tur büküm işlemi uygulanarak, numune dokuma makinasında 30/15 sıklıkta bezayağı örgüde kumaş dokundu.

Numunede bulunan inorganik maddelerin miktarını belirlemek için kül testi yapıldı. Platin krozede ısıtılan numuneler 700 °C de 30 dakika bekletilerek kalan miktar tartılarak kül tayini yapıldı. Isıl analiz için Mettler Toledo marka, ısı akışlı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile polimer numuneler, sıcaklıkları 40 °C’den 340 °C ’ye 10 °C/dak ısıtma hızı ile incelendi. İpliklerin mukavemet ve uzama değerleri Texttechno/ Statmat Me marka cihazda yapılmıştır. DIN EN ISO 2062 standardına göre yapılmış olan testlerde iplikler teste başlamadan önce 24 saat iklimlendirilip, çeneler arası mesafe 500 mm ± 1 mm, test hızı 20 s olarak ayarlanmıştır. Her numune için 3 ölçüm yapılarak ortalama değer verilmiştir. Motic ve Projectina marka mikroskoplar ile ipliklerin enine ve boyuna kesit görüntüsü alınmıştır. Polyesterde eklenen

TiO₂ taneciklerin numunelerin lif yüzeyinde meydana getirdiği değişimler Tescan VEGA 3 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir. 15.0 kV'ta 1000x ile görüntüler alınmıştır. Enerji dağılımlı X-ışını floresans (ED-XRF) spektrometresi analizleri TÜBİTAK BUTAL'de bulunan Spectro marka ED-XRF cihazı ile 0.1 E/keV hassasiyette gerçekleştirilmiştir.

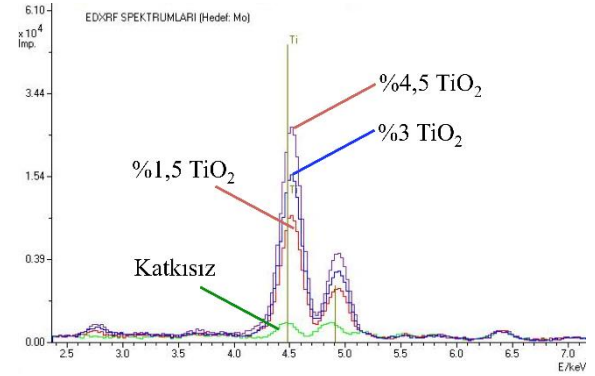
Kendi kendini temizleme çalışmaları için; boyutları 4,5 x 4,5 cm olarak ayarlanan dokuma kumaşlar çay, kahve, vişne suyu ve ketçap ile lekelenmiştir. Her bir leke yatay konumdaki kumaşlara, yaklaşık 60 mg olacak şekilde damlatılmıştır. Lekeli numuneler aynı ortam koşulları ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kumaşlar; karanlık ortam (referans), gün ışığında (17-27 Ağustos 2018 tarihleri arasında) 130 saat, Q-SUN XE-2 marka ışık haslığı cihazında 1800W Xenon lamba ile 72 saat (3 gün) ve 168 saat (7 gün) ışıklandırılmıştır. Numunelerde göz ile lekelerin değişimi incelendikten sonra Datacolor 400 renk spektrofotometresinde ΔL, a ve b değerleri ölçülerek inceleme yapıldı. Her bir lekeli numunenin renk ölçümü yapılırken referans olarak aynı katkı miktarında ki lekeli numune alınmıştır. Özellikle a ve b değerlerinden ziyade lekelerin koyuluk derecelerini ifade eden ΔL değerleri kıyaslanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Numuneler içerisinde ki TiO₂ miktarının tespiti için yapılan kül tayini testinde; yanma sonucu geriye kalan inorganik madde miktarı katkısız iplikte %0,18, %1,5 TiO₂ katkılanan iplikte %1,8, %3 TiO₂ katkılanan iplikte %3,5 ve %4,5 TiO₂ katkılanan iplikte %5,6 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde içeriğinin %50 inorganik madde olduğu bilinen masterbatch numunesinde de kül testi sonucunda %49 bulunarak, içeriklerin istenilen değerlere yakın olduğu doğrulanmıştır. Life yapılan katkının TiO₂ olduğunu doğrulamak için Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresi (ED-XRF) ile katkısız, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkılı polyester liflerin elementel içeriği özellikle Ti için incelenmiş ve sonuçlar Şekil 1'de sunulmuştur. Yapılan nitel analizde Ti karakteristik piki katkısız numunede gözlemlenmemiştir. Fakat life katkılanan TiO₂ miktarı arttıkça Ti piki ortaya çıkmakta ve artan katkı oranı ile birlikte pikin büyüklüğü artmaktadır. XRF analizi sonuçları kül tayini testi ile birleştirildiğinde lif içerisinde istenilen oranlara yakın katkı miktarının gerçekleştiği görülmektedir.

TiO₂ katkısının polimerin ısıl özellikleri üzerindeki değişimini belirlemek amacıyla DSC analizi yapılmış ve elde edilen sonuçların grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Taşıyıcı polimerin PBT(Polibütülen teraftalat) olduğu masterbatch numunesinin DSC diyagramında 56 °C'de camlaşma ve 223,6 °C'de erime dönüşümü gerçekleştiği gözlemlenmektedir ki bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur [28]. Referans olarak katkısız PET kumaş numunede ise camlaşma sıcaklığı net olarak gözlemlenememekle birlikte ve erime sıcaklığı 257,7 °C olarak gözlemlenmektedir. Erime piki incelendiğinde iki pikten oluşan bir pik gözlemlenmektedir ki bu da oluşan

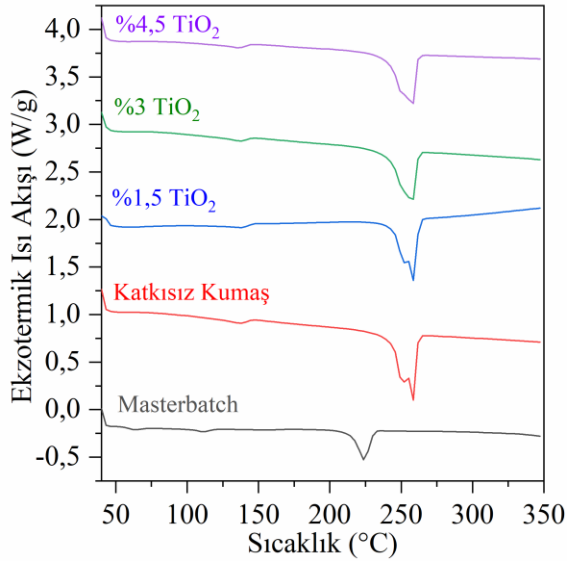
kristallerin boyutsal farklılıklarına işaret etmektedir. Camlaşma ve erime sıcaklığı dışında 137 °C civarında gözlemlenen ufak pik polimerin soğuk kristallenmesi olarak düşünülmektedir. Benzer şekilde %1,5, %3, %4,5 TiO₂ katkılı PET ipliklerin sırasıyla erime sıcaklıkları 257,7, 258,7, 256,9, 256,9 °C olarak tespit edilmiştir. Fakat katkılı liflerde katkı miktarı arttıkça gözlemlenen iki pikten düşük sıcaklıkta olan belirgin olmaktan çıkmaktadır. Bu da yapılan katkı miktarının kristallenme üzerine bir miktar etkisinin olduğunu göstermektedir. Katkılı liflerin saf PET numunelerde olduğu gibi 136-137 °C'de soğuk kristallenme gösterdiği gözlemlenmektedir. Numunelerin spesifik erime ısıları (entalpileri) kıyaslandığında katkısız ve %1,5, %3, ve %4,5 TiO₂ katkılı numunelerde sırası ile 48,4, 43,7, 45,4 ve 45,3 J/g olduğu görülmektedir. Değerlerin birbirinden ancak marjinal olarak farklı olması liflerin benzer miktarlarda kristallendiğini göstermektedir. Bu sonuçlar çalışılan aralıkta katkının, polimerin ısıl özelliklerinde anlamlı bir değişime sebep olmadığını göstermiştir.



Şekil 1. %0, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkılı PET numunelerinin XRF'de Mo hedef ile alınan karakteristik Ti pikleri (Characteristic XRF Ti peaks of the %0, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ added PET samples obtained with a Mo target)

İpliklerin mukavemet değerlerine ait veriler Şekil 3'de verilmiştir. Genel olarak yapılan katkı miktarının artması ile mukavemet ve kopma uzaması miktarlarında düşüş gözlemlenmektedir. Katkısız PET ipliğinin mukavemet değeri 2,5 cN/dtex iken katkı miktarları %1,5, %3 ve %4,5 olan iplik numunelerinin mukavemet değeri sırası ile 1,8, 1,7 ve 1,6 cN/dtex bulunmuştur. Mukavemet değerinde gerçekleşen bu azalma polimere dâhil edilen TiO₂ parçacıklarının içyapıda düzgünlüğe neden olması, ipliğin maruz kaldığı gerilim kuvveti esnasında polimer moleküllerinin parçacıklar üzerinden kayması olarak görülmektedir. Benzer şekilde TiO₂ miktarına bağlı olarak uzama değerlerinde de düşüş gözlemlenmiştir. Saf PET iplikte kopma uzaması %99,8 iken, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkılı PET ipliklerde uzama sırası ile %85,6, %90,9 ve %90,1 bulunmuştur. Burada not düşülmesi gereken önemli sonuçlardan birisi de elde edilen kopma uzamalarıdır ki, bu değerler çekim görmemiş (POY; pre-oriented yarn) ve çekim görmüş (FDY; fully-drawn yarn) iplikler için beklenebilecek

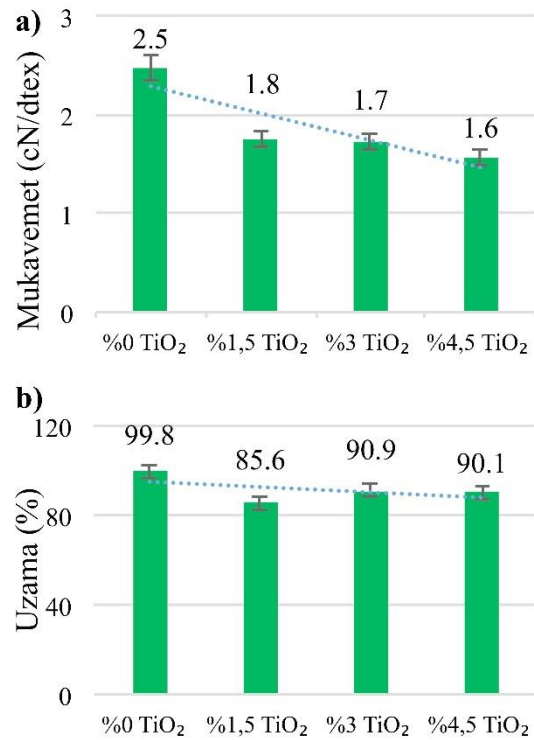
kopma uzama değerlerinin arasında yer almaktadır. Lif eğirme işlemi esnasında liflerin istenilen miktarlarda oryantasyon sağlanamadığı ve yapının POY yapısını kısmen koruduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeni liflerin elde edildiği numune lif eğirme makinesinin parametrelerinin seri üretimde kullanılan makinelerden farklı olması ve dolayısı çekim miktarının düşük kalmasıdır. Benzer şekilde Şekil 2’de verilen DSC sonuçlarında az da olsa görülen soğuk kristallenme, lifin yüksek miktarda çekilmemesinden kaynaklandığı söylenilebilir.



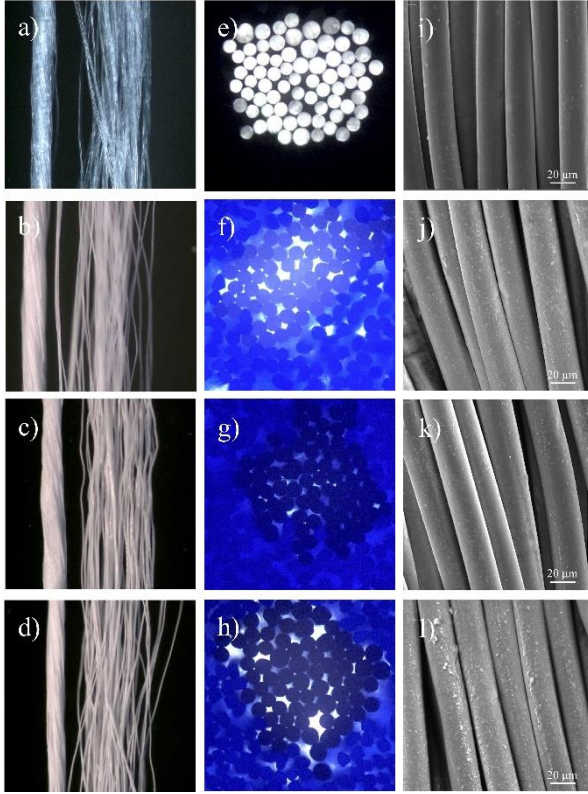
Şekil 2. %0, %1,5, %3, %4,5 TiO₂ katkılı PET iplik ve masterbatch numunesine ait DSC verileri (DSC data of the %0, %1,5, %3, %4,5 TiO₂ added PET yarn and masterbatch samples)

Üretilen ipliklerde, TiO₂ tanecik katkılarının liflerin morfolojisini nasıl etkilediğini incelemek üzere optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu resimleri alınmış ve Şekil 4’de sunulmuştur. Düşük büyütme oranında (a) – (d) resimlerinde gözlemlendiği üzere, katkısız lif parlak bir görüntüye sahip iken TiO₂ katkısı arttıkça liflerin matlaştığı gözlenmektedir. TiO₂ sentetik liflerde matlaştırıcı olarak kullanıldığından bu sonuç olağandır. Liflerin enine kesitleri (e) – (h) resimlerinde incelendiğinde geometrik açıdan liflerin benzer kesit alanı ile üretilebildiği gözlemlenmektedir. Ayrıca kesit resimlerin alımında farklı iplikler optik mikroskopta zıtlık (contrast) oluşturmak için ilgili liflerin etrafında matris olarak kullanıldığında, life yapılan katkı miktarı arttıkça lifin daha koyu bir kesit ile görülmesi TiO₂’nin matlaştırıcı etkisini ortaya koymaktadır. Liflerin

yüzeylerinde gerçekleşebilecek değişimleri gözlemek için yapılan SEM analizlerinin sonuçları ise (i) – (l) olarak adlandırılmış, resimlerde katkısız iplikten en yüksek katkı oranına sırası ile verilmiştir. Katkısız lifin yüzeyi pürüzsüz iken %1,5 ve %3 TiO₂ katkılı liflerde katkı yapılan tanecikler yüzeyde görünmeye başlamaktadır. %4,5 katkılı liflerde taneciklerin yüzeye daha fazla çıktığı ve hatta bir miktar topaklanma yaşandığı görülebilmektedir. Taneciklerin yüzeyde görünmeye başlamasının fotokatalitik etki üzerine iki önemli etkisi beklenebilir. TiO₂ parçacıkların fotokatalitik etkinlikleri yüzeyde oluşacak radikal türler sayesinde gerçekleşeceğinden yüzeye çıkan parçacıklar sayesinde daha iyi sonuçlar beklenebilir. Bir diğer etki ise, yüzeyde pürüzlülüğün artması yüzey alanının artması manasına geldiğinden fotokatalitik etkinliğin artmasına sebep olacaktır. Tüm resimlerde görülen bir başka olgu ise sürekli lif çekimi işleminin, çalışan katkı miktarları için sorun teşkil etmediği yönündedir. Çünkü üretilen liflerin boyut (kalınlık) ve süreklilik açısından katkısız liflere göre farklılık göstermediği gözlemlenmektedir.



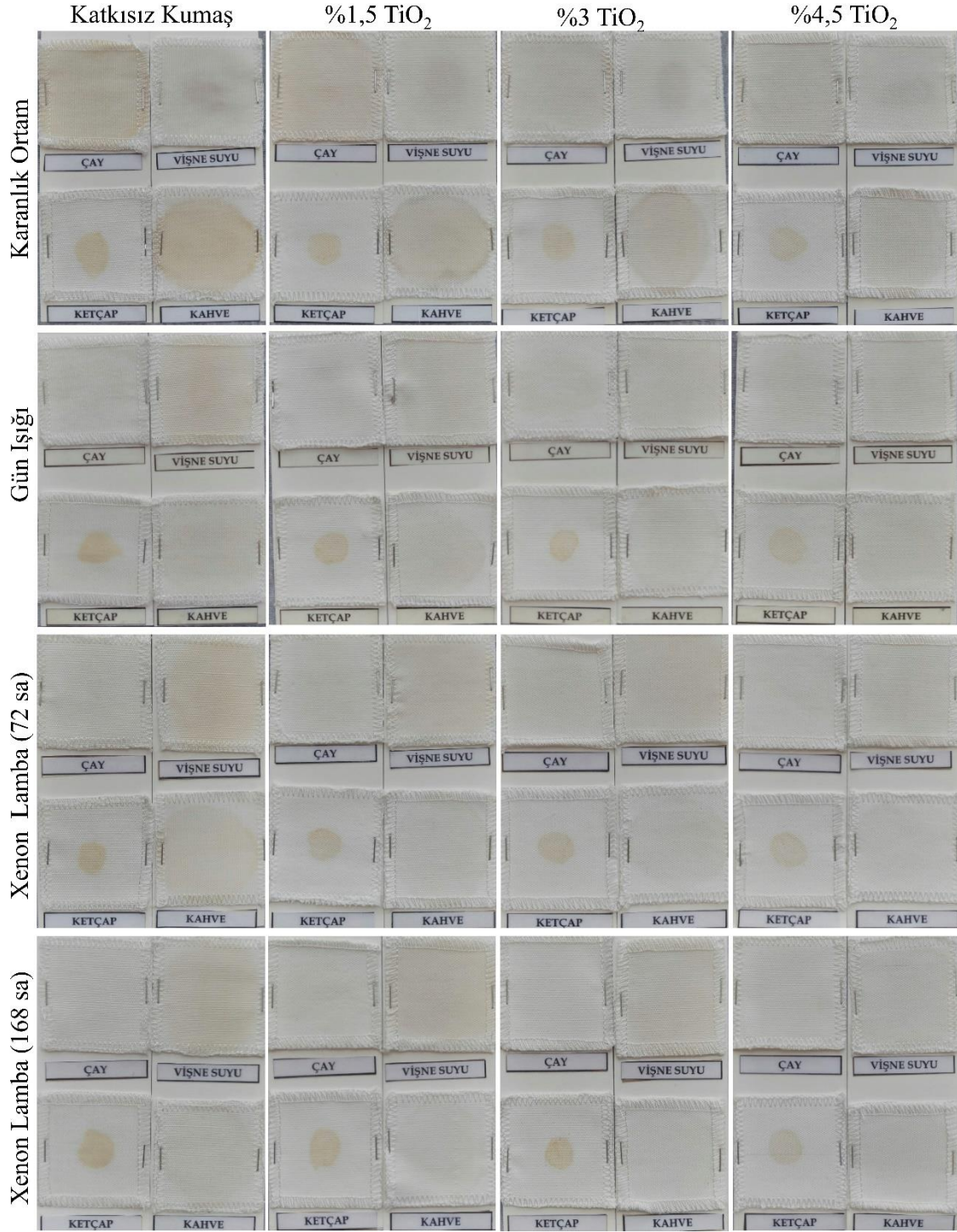
Şekil 3. %0, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkılı PET ipliklere ait (a) mukavemet ve (b) uzama verileri ((a) Strength and (b) strain values of %0, %1,5, %3, %4,5 TiO₂ added PET yarn samples)



Şekil 4. Sırası ile %0, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkıli PET ipliklerin (a), (b), (c), (d) boyuna optik mikroskop görüntüsü (2X), (e), (f), (g), (h), enine kesit optik mikroskop görüntüsü (20X) (i), (j), (k), (l) lif yüzey SEM mikrografları ((a), (b), (c), (d) longitudinal optical microscope images (2X), (e), (f), (g), (h), cross-sectional optical microscope images (20X) and (i), (j), (k), (l) SEM surface micrographs of %0, %1,5, %3, %4,5 TiO₂ added PET yarn samples respectively)

Şekil 5'te sırasıyla %0, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkıli kumaşların karanlık ortam, gün ışığı ve Xenon lamba altında (72 ve 168 saat) ışık ile çay, kahve, vişne suyu ve ketçap lekelerinin temizlenme etkinliğine ait görüntüler mevcuttur. Kontrol numunesi olarak, lekelenen sonra karanlıkta bırakılan numunelerden, katkısız kumaş üzerindeki lekeler bekleme süreleri sonunda belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Yapılan TiO₂ katkısıyla özellikle %4,5 katkı oranında, karanlık ortamda dahi lekelerde bir miktar solma görülmektedir. Çay ve vişne suyu lekelerinin diğer lekelerle göre daha hızlı solması, onların nispeten daha zayıf lekeler olduğuna işaret etmektedir. Burada belirtmelidir ki; özellikle %4,5 katkıli kumaşta, lekelenme esnasında bu kumaşların daha az katkıli ve katkısız kumaşlara göre daha zor lekelenmekte olduğudur. Bunun nedeninin liflerin yüzeyinde artan yüzey pürüzlülüğü olduğu

düşünülmektedir. Kumaşların elde edildiği PET polimeri hidrofobik bir yapıda olup çalışmamız esnasında elde ettiğimiz kumaş numunelerin yüzeyleri hızlı bir ıslanma göstermektedir. Bunun nedeni liflerin çaplarının çok küçük olup ekstra yüzey alanı ortaya çıkarmasından ve dolayısıyla ile kumaş yüzeyinin pürüzlü olmasından dolayıdır [29]. Fakat liflerin elde edilmesi esnasında katkıli TiO₂ parçacıkların lif yüzeyinde oluşturduğu pürüzlülük ve safsızlık nedeni ile liflerin katkılanması sonrasında eskisi kadar kolay ıslanmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin TiO₂ katkı parçacıklarının yüzeyde kumaşın genel pürüzlülüğünden farklı olarak daha küçük bir ölçekte pürüzlülük oluşturarak bir nevi lotus etkisi meydana getirmesi olduğu düşünülmektedir [30], [31]. Bu nedenle lekelerde solmanın %4,5 katkıli kumaşlarda daha fazla olması bu kumaşların leke tutmamasına da bağlanabilir. Güneş ışınları kullanılarak lekelerin giderimini test etmek için numuneler; 10 gün yaklaşık olarak 130 saat gün ışığına maruz bırakılmıştır. Gün ışığında; katkısız kumaş numunede, lekeler karanlık ortamdaki katkısız kumaşa kıyaslandığında ışığın etkisiyle bir miktar solmuştur. Bu etki göz önüne alınarak, katkıli kumaşlar incelendiğinde ise özellikle kahve, çay ve vişne suyu lekelerinin artan katkı miktarıyla yüksek oranda giderilmiştir. Fakat daha yoğun bir leke olan ketçabın tüm numunelerde daha az solduğu gözlemlenmiştir. Gün ışığı testlerinde, gün boyu kumaşın maruz kaldığı ışığın yoğunluğu ve yüzeye geliş açısı değiştiğinden, daha kararlı bir ortamda lekelerin giderimini test etmek için bir ışık haslık cihazında gün ışığını simule etmek için kullanılan Xenon lamba altında 72 saat (3 gün) ve 168 saat (7 gün) gibi farklı iki sürede değerlendirme yapılmıştır. 72 saat Xenon lamba altında tutulan numuneler karanlıkta bekletilmiş olan referans ve gün ışığında bekletilmiş olan diğer numuneler ile karşılaştırıldığında, ilk göze çarpan 130 saat gün ışığında bekletilmiş numuneler ile benzer sonuçlar alındığıdır. Özellikle çay ve kahve lekelerinde gün ışına benzer şekilde solma görülmektedir. Vişne suyu lekesi ise daha az solarken, ketçap lekesinde aynı kalıcılık devam etmektedir. Numuneler Xenon lamba altında 168 saate kadar tutulmaya devam edildiğinde katkısız kumaştaki lekelerin halen gözlemlenebildiği, fakat TiO₂ katkıli kumaşlarda özellikle kahve ve çay lekelerin büyük ölçüde temizlendiği gözlemlenmiştir. Vişne lekesi ise %3 ve %4,5 katkı oranlarında daha iyi temizlenirken, %1,5 katkıli numunede leke tamamen temizlenmemiştir. Ketçap lekesinde her ne kadar katkı oranı arttıkça temizlenme artmaktaysa da diğer ışık koşullarından farklı bir sonuç ortaya çıkmamıştır. Tüm numuneler göz önüne alındığında çay ve kahve lekelerinin düşük katkı oranlarında dahi temizlenebildiği, vişne lekesinin ise yüksek katkı oranlarında daha iyi temizlenebildiği görülmüştür.



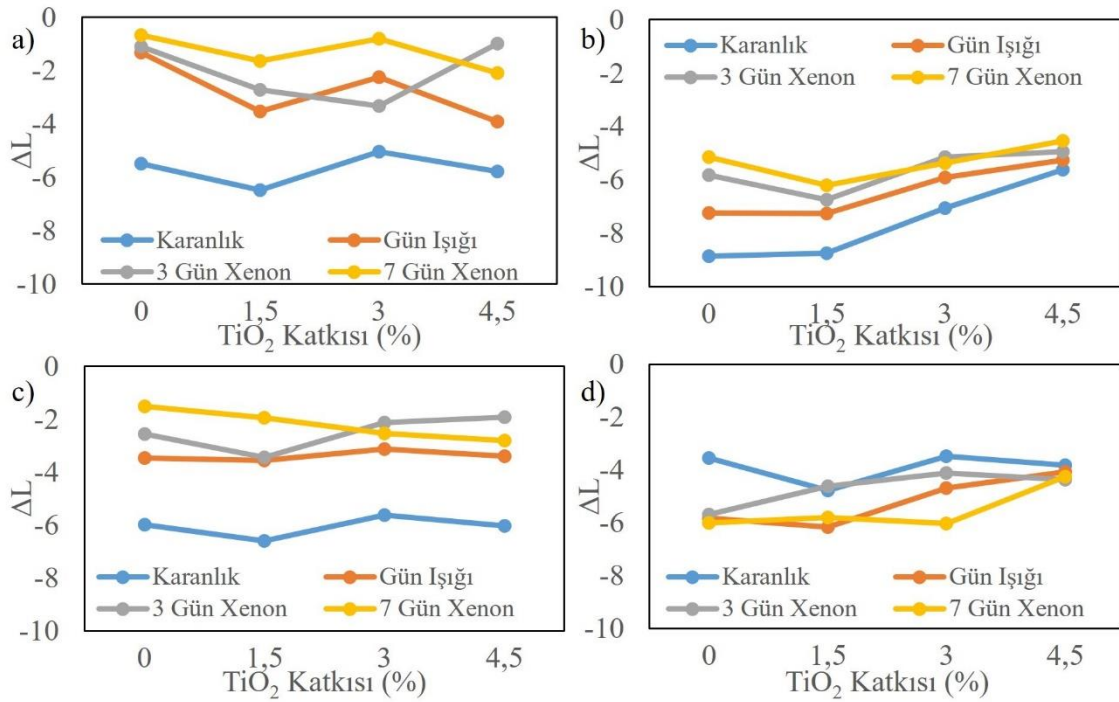
Şekil 5. Çay, vişne suyu, kahve ve ketçap ile lekelenmiş ve ardından karanlık ortamda, gün ışığında (130 saat) ve Xenon lamba altında bekletilen katkısız, %1,5, %3 ve %4,5 TiO₂ katkılı kumaşların fotoğrafları (Images of fabrics woven with %0, %1,5, %3, %4,5 TiO₂ added PET yarns after they were stained with tea, cherry juice, coffee and ketchup followed by subsequent waiting period under dark condition, daylight exposure (130 hours) and Xenon light exposure)

Kumaşlar üzerinde lekelerin daha kantitatif değerlendirilebilmesi için lekelerde, renk değişimleri renk spektroskopisi yöntemi ile ölçülmüştür. Renk spektrofotometresinde kırmızılık ve yeşillik belirten a değerleri, mavilik ve sarılık belirten b değeri ile koyuluk ve açıklık belirten L değerleri ölçülmüş olup her bir

numunenin aynı katkı oranında lekelenmemiş olan kumaşa göre değişimi alınmıştır. Lekelerin özellikle koyuluk ve açıklık değerlerinde ki farkı gösteren ΔL değerleri Şekil 6'da verilmiştir. ΔL değeri negatif yönde artış göstermesi lekenin koyuluğunun arttığını göstermektedir. Aynı şekilde ΔL değerinin sıfıra

yaklaşması ise lekenin renginin açıldığını yani renkteki koyuluğun lekesez kumaşa yaklaştığını göstermektedir. Şekil 6 (a)'da çay ile lekelenmiş numunelerin ΔL değerleri verilmektedir. Bekleme süresi sonunda ΔL değeri en düşük olan numuneler karanlıkta bekletilmiş olanlar olup ışık gören bütün numunelerin renklerinin bekleme süreleri sonunda açıldığı (ΔL 'nin sıfıra yaklaştığı) gözlemlenmektedir. Bu da lekeye renklerini veren bileşiklerin ışık ile bozduklarına işaret etmektedir. Fakat ilginç bir şekilde katkısız kumaş üzerinde çay lekесinin en fazla renk açılması gösterdiği görülmektedir. Onun dışında %4,5 katkılı kumaş numunenin Xenon lamba ışığında çok iyi bir performans gösterdiği görülmekte olup, diğer numunelerde katkı miktarı ile temizleme performansı arasında net bir korelasyon gözlemlenmemiştir. Şekil 6 (b)'de vişne suyu ile lekelenmiş olan kumaşların ΔL değerlerindeki değişim görülmektedir. Çay lekесine benzer şekilde karanlıkta bekleyen numunelerin bekleme süresi sonunda en koyu renge sahip olduğu görülmektedir. Işık gören bütün numuneler ise ışınım sonucunda net bir şekilde renkte açılma göstermekte

olup, çay numunelerinin aksine vişne lekelerinde artan TiO₂ katkı miktarı ile de net bir renk açılması olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 6 (c)'de kahve ile lekelenmiş olan kumaş numunelerinin ΔL değerleri verilmiştir. Çay lekесine benzer şekilde ışık gören numunelere kıyasla karanlıkta bekletilen lekelerin renkleri daha koyu çıkmaktadır. Fakat katkı oranı ile renk açılması arasında vişne lekelerinde olduğu gibi korelasyon gözlemlenmemiştir. Şekil 6 (d)'de ketçap ile lekelenmiş kumaşlardan ölçülen ΔL değerleri verilmektedir. Diğer bütün numunelerin aksine ketçap numunelerinde karanlıkta bekleyen kumaşlara nazaran ışık görmüş lekelerin koyuluğu artış göstermektedir. Bunun nedeni ketçap malzemesinin daha karmaşık olan yapısından ileri geldiği düşünülmektedir. Nitekim literatürde de ketçap [32] ve domates sosu [33] ile yapılan çalışmalarda bu lekelerin kompleks yapısına ve dolayısı ile farklı bir temizleme mekanizmasına sahip olduğuna işaret edilmiştir. Diğer lekelerle kıyaslandığında yağlı bir karışım olan ketçap lekeleyicisinin bu farklı davranışı içindeki farklı bileşenlerin maruz bırakılan koşullarda farklı tepkiler vermesinden ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 6. a) Çay, b) vişne suyu, c) kahve ve d) ketçap ile lekelenmiş farklı TiO₂ katkı oranlı kumaşların renk spektrofotometresi ile ölçülmüş koyuluk (L) değerlerinin farklı ışık koşullarında değişimi. (Transformation of Lightness (L) values of the various concentration TiO₂ added fabrics measured via color spectrophotometer stained with a) tea, b) cherry juice, c) coffee, and d) ketchup under various light conditions)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada farklı oranlarda TiO₂ katkılanan polyester ipliklerden elde edilmiş kumaşlar üzerinde fotokatalitik etki ile çay, kahve, vişne suyu ve ketçap lekelerinin temizlenmesi incelenmiştir. Katkı miktarının %4,5 seviyesine çıkması ile lekelerin kumaşa tutunması oldukça zor hale gelmiş olup, farklı ışık koşullarında

ketçap hariç lekelerin giderildiği gözlemlenmiştir. %1,5 ve %3 katkı oranlarında çay ve kahve lekelerinin tüm ışık koşullarında temizlenebildiği, fakat vişne lekесinin 130 saat gün ışığı ve 168 saat Xenon lamba ışığı ile daha etkin temizlenebildiği görülmüştür. Ayrıca yapılan deneylerde Xenon lamba kullanıldığında, ışık kaynağının homojen olarak ışıltmasından dolayı daha kısa sürede benzer

etkinlik verdiği görülmüştür. Yapılan katkı miktarlarının ipliklerin mekanik özelliklerine etkisi incelendiğinde, mukavemet ve kopma uzamaları bir miktar düşmektedir. Bunun yanı sıra yapılan DSC analizlerinde elde edilen termogramlar katkısız numunelerde büyük farklılıklar göstermemektedir. Artan TiO₂ miktarı numunelerin matlaşmasını ve TiO₂ parçacıklarının lif yüzeyine daha çok çıkmasını sağlamaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışma kapsamındaki hammadde temini, deneysel veri, iplikler ve kumaşların üretimini sağlayan Korteks Mensucat Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye teşekkürlerimizi sunarız.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Fujishima A. and Honda K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, 238: 37–38, (1972).
- [2] Herrmann J.-M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis Today*, 53: 115–129, (1999).
- [3] Linsebigler A. L., Lu G., and Yates Jr J. T., "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results," *Chemical Reviews*, 95: 735–758, (1995).
- [4] Daneshvar N., Salari D., and Khataee A. R., "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 62: 317–322, (2004).
- [5] Liqiang J., Yichun Q., Baiqi W., Shudan L., Baojiang J., Wei F., Honggang F. and Jiazhong S. "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90: 1773–1787, (2006).
- [6] Hashimoto K., Irie H., and Fujishima A., "TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects," *Japanese Journal of Applied Physics*, 44: 8269–8285, (2005).
- [7] Kyung H., Lee J., and Choi W., "Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible-light illumination," *Environmental Science & Technology*, 39: 2376–2382, (2005).
- [8] Akhavan O., Azimirad R., Safa S., and Larijani M. M., "Visible light photo-induced antibacterial activity of CNT-doped TiO₂ thin films with various CNT contents," *Journal of Materials Chemistry*, 20: 7386–7392, (2010).
- [9] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., and Taga Y., "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, 293: 269–271, (2001).
- [10] Huang K., Chen L., Xiong J., and Liao M., "Preparation and characterization of visible-light-activated Fe-N Co-doped TiO₂ and its photocatalytic inactivation effect on leukemia tumors," *International Journal of Photoenergy*, 2012: 1-9, (2012).
- [11] Yurddaşkal M., Kartal U., and Doluel E. C., "Titanium Dioksit/İndirgenmiş Grafen Oksit Kompozitlerin Üretimi ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi" *Politeknik Dergisi*, 29: 249-255, (2019).
- [12] Kim J., Lee C. W., and Choi W., "Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light," *Environmental Science & Technology*, 44: 6849–6854, (2010).
- [13] Wang F., Di Valentin C., and Pacchioni G., "Rational band gap engineering of WO₃ photocatalyst for visible light water splitting," *ChemCatChem*, 4: 476–478, (2012).
- [14] Mishra M. and Chun D.-M., "α-Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review," *Applied Catalysis A: General*, 498: 126–141, (2015).
- [15] Kleiman-Shwarsstein A., Hu Y.-S., Forman A. J., Stucky G. D., and McFarland E. W., "Electrodeposition of α-Fe₂O₃ doped with Mo or Cr as photoanodes for photocatalytic water splitting," *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 15900–15907, (2008).
- [16] Alvarez M., Lopez T., Odriozola J. A., Centeno M. A., Dominguez M. I., Montes M., Quintana P., Aguilar D. H. and Gonzalez R. D., "2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) photodegradation using an Mn+/ZrO₂ photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization," *Applied Catalysis B: Environmental*, 73: 34–41, (2007).
- [17] Sayılkan F., Asiltürk M., Kiraz N., Burunkaya E., Arpaç E., and Sayılkan H., "Photocatalytic antibacterial performance of Sn 4+-doped TiO₂ thin films on glass substrate," *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1309–1316, (2009).
- [18] Daoud W. A. and Xin J. H., "Low temperature sol-gel processed photocatalytic titania coating," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29: 25–29, (2004).
- [19] Sonawane R. S., Hegde S. G., and Dongare M. K., "Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating," *Materials Chemistry and Physics*, 77: 744–750, (2003).
- [20] Lee C.-S., Kim J., Son J. Y., Choi W., and Kim H., "Photocatalytic functional coatings of TiO₂ thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition," *Applied Catalysis B: Environmental*, 91: 628–633, (2009).
- [21] Qi K., Xin J. H., Daoud W. A., and Mak C. L., "Functionalizing Polyester Fiber with a Self-Cleaning Property Using Anatase TiO₂ and Low-Temperature Plasma Treatment," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4: 554–563, (2007).
- [22] Karimi L., Mirjalili M., Yazdanshenas M. E., and Nazari A., "Effect of nano TiO₂ on self-cleaning property of cross-linking cotton fabric with succinic acid under UV irradiation," *Photochemistry and Photobiology*, 86: 1030–1037, (2010).

- [23] Xu Y., Wen W., and Wu J.-M., "Titania nanowires functionalized polyester fabrics with enhanced photocatalytic and antibacterial performances," *Journal of hazardous materials*, 343: 285–297, (2018).
- [24] Radetić M., "Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 16: 62–76, (2013).
- [25] Ibrahim N. A., Refaie R., and Ahmed A. F., "Novel approach for attaining cotton fabric with multi-functional properties," *Journal of Industrial Textiles*, 40: 65–83, (2010).
- [26] Xu B., Ding J., Feng L., Ding Y., Ge F., and Cai Z., "Self-cleaning cotton fabrics via combination of photocatalytic TiO₂ and superhydrophobic SiO₂," *Surface and Coatings Technology*, 262: 70–76, (2015).
- [27] Wang R., Wang X., and Xin J. H., "Advanced visible-light-driven self-cleaning cotton by Au/TiO₂/SiO₂ photocatalysts," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2: 82–85, (2009).
- [28] Cheng S. Z. D., Pan R., and Wunderlich B., "Thermal analysis of poly(butylene terephthalate) for heat capacity, rigid-amorphous content, and transition behavior," *Die Makromolekulare Chemie*, 189: 2443–2458, (1988).
- [29] Nakae H., Inui R., Hirata Y., and Saito H., "Effects of surface roughness on wettability," *Acta Materialia*, 46: 2313–2318, (1998).
- [30] Dufficy M. K., Geiger M. T., Bonino C. A., and Khan S. A., "Electrospun Ultrafine Fiber Composites Containing Fumed Silica: From Solution Rheology to Materials with Tunable Wetting," *Langmuir*, 31: 12455–12463, (2015).
- [31] Patankar N. A., "Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars," *Langmuir*, 20: 8209–8213, (2004).
- [32] Emami F., Shekarriz S., Shariatinia Z., and Moridi Mahdieh Z., "Self-cleaning Properties of Nylon 6 Fabrics Treated with Corona and TiO₂ Nanoparticles under Both Ultraviolet and Daylight Irradiations," *Fibers and Polymers*, 19: 1014–1023, (2018).
- [33] Pisitsak P., Samootsoot A., and Chokpanich N., "Investigation of the self-cleaning properties of cotton fabrics finished with Nano-TiO₂ and Nano-TiO₂ mixed with fumed silica.," *Asia-Pacific Journal of Science and Technology*, 18: 200–211, (2013).