



## Functionalization of cotton fabric with 1,3,7-Trimethylxanthine for UV protection

Canan Sariçam<sup>ID</sup>, Nazan Okur\*<sup>ID</sup>, Janset Öztemur<sup>ID</sup>, Oğuzhan Kaşıkçı<sup>ID</sup>

Department of Textile Engineering, Faculty of Textile Technologies and Design, Istanbul Technical University, 34437, İstanbul, Türkiye

### Highlights:

- Use of 1,3,7-Trimethylxanthine as UV absorbing material
- Development of UV protection ability with a non-toxic compound
- Excellent UPF rating

### Keywords:

- Cotton fabric
- 1,3,7-Trimethylxanthine
- titanium dioxide
- zinc oxide
- UV protection

### Article Info:

Research Article  
Received: 03.10.2023  
Accepted: 05.05.2024

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1368640

### Correspondence:

Author: Nazan Okur  
e-mail: okurn@itu.edu.tr  
phone: +90 532 707 9198

### Graphical/Tabular Abstract

In Table A, it was seen that the application of each type of UV absorber provided an increase in the UPF values compared to that of the untreated reference fabric. The samples coated with either TiO<sub>2</sub> or ZnO at all concentrations exhibited high UPF values that corresponded to “excellent” protection (50+). The high UPF values obtained in the samples treated with TiO<sub>2</sub> and ZnO were expected due to their UV protection property against UVA and UVB-type radiations [47-51]. It was observed that the UVR values of these samples were above 97%. When 1,3,7-Trimethylxanthine was used as the UV absorber, “good” and “very good” protection rates were obtained at concentrations of 1% and 5%, respectively. At a concentration of 10%, the sample coated with 1,3,7-Trimethylxanthine provided “excellent” protection. A noticeable finding of the measurements was that the application of 1,3,7-Trimethylxanthine provided high UV blocking, particularly in the UVB region at all concentrations. When it was used at a concentration of 10%, a high level of UV blocking was observed in also UVA region.

**Table A.** UV protection performance of the samples

Sample no	UV absorber type and concentration	Mean UPF	UPF rating	UVA blocking (%)	UVB blocking (%)	UVR Blocking (%)
0	Untreated reference fabric	20.42	15 (good)	95.94%	95.19%	95.77%
1	1,3,7-Trimethylxanthine (1%)	27.34	20 (good)	92.49%	97.76%	93.69%
2	TiO <sub>2</sub> (1%)	479.39	50+ (excellent)	99.06%	99.94%	99.26%
3	ZnO (1%)	87.18	50+ (excellent)	97.31%	99.11%	97.72%
4	1,3,7-Trimethylxanthine (5%)	49.91	35 (very good)	97.72%	98.18%	97.82%
5	TiO <sub>2</sub> (5%)	1090.27	50+ (excellent)	99.20%	99.87%	99.35%
6	ZnO (5%)	1262.25	50+ (excellent)	99.35%	99.95%	99.49%
7	1,3,7-Trimethylxanthine (10%)	80.09	50+ (excellent)	98.39%	99.02%	98.53%
8	TiO <sub>2</sub> (10%)	1666.68	50+ (excellent)	99.70%	99.93%	99.75%
9	ZnO (10%)	1531.29	50+ (excellent)	99.43%	99.94%	99.55%

### Purpose:

The purpose of this study is to fill the gap of knowledge on the use of 1,3,7-Trimethylxanthine for the development of UV-protective textiles by investigating its UV protection ability by coating on knitted cotton fabrics.

### Theory and Methods:

1,3,7-Trimethylxanthine was applied at different concentrations via the pad-dry-cure method, and the structure of the functionalized cotton fabric was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), and UV-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. The UV protection properties of the fabrics were measured in terms of UV blocking, and ultraviolet protection factor (UPF). The results were compared with those of fabrics coated using commonly used UV absorbers, TiO<sub>2</sub>, and ZnO.

### Results:

The fabric samples coated with 1,3,7-Trimethylxanthine at concentrations of 5% and 10% had low UV transmittance percentages in the UVB region. In particular, the protection rate of the sample treated with 1,3,7-Trimethylxanthine at a concentration of 10% was recorded as “excellent protection”.

### Conclusion:

1,3,7-Trimethylxanthine provided a non-toxic alternative to TiO<sub>2</sub> and ZnO, and the fabrics functionalized with 1,3,7-Trimethylxanthine could have a potential application in the field of summer wear and outdoor activewear.



## 1,3,7-Trimetilksantin ile UV koruyucu fonksiyonel pamuklu kumaşların geliştirilmesi

Canan Sarıçam<sup>ID</sup>, Nazan Okur\*<sup>ID</sup>, Janset Öztumur<sup>ID</sup>, Oğuzhan Kaşıkçı<sup>ID</sup>

İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 334437, Beyoğlu, İstanbul, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- 1,3,7-Trimetilksantin UV emici malzeme olarak kullanılması
- Toksik olmayan bir bileşik ile UV koruma yeteneğinin geliştirilmesi
- Mükemmel UPF koruma seviyesi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi  
Geliş: 03.10.2023  
Kabul: 05.05.2024

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1368640

### Anahtar Kelimeler:

Pamuklu kumaş,  
1,3,7-Trimetilksantin,  
titanyum dioksit,  
çinko oksit,  
UV koruma

### ÖZ

Bu çalışma, 1,3,7-Trimetilksantin pamuklu kumaşlara ultraviyole (UV) koruyucu özellik kazandırmasındaki işlevini araştırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda 1,3,7-Trimetilksantin, pamuklu kumaşlara emdirme-kurutma-kondenzasyon yöntemiyle uygulanmış ve bu yolla fonksiyonel hale getirilmiş pamuklu kumaşların yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve UV-Görünür (UV-Vis) Spektroskopisi ile incelenmiş, kumaşların UV koruma özellikleri, UV bloklama ve UV koruma faktörü (UPF) ölçülerek değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yaygın olarak kullanılan UV emiciler olan TiO<sub>2</sub> ve ZnO kullanılarak kaplanan kumaşlarla karşılaştırılmıştır. %5'lik ve %10'luk konsantrasyonlardaki 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanan kumaş numunelerinin UVB bölgesinde düşük UV geçirgenlik yüzdelere sahip olduğu, özellikle %10'luk konsantrasyonda 1,3,7-Trimetilksantin ile muamele edilen numunenin 50+ ultraviyole koruma faktörü (UPF 50+) seviyesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bulgular, 1,3,7-Trimetilksantin, TiO<sub>2</sub> ve ZnO'ya toksik olmayan bir alternatif sağladığını ve 1,3,7-Trimetilksantin ile fonksiyonel hale getirilen kumaşların yazlık giyim ve dış mekân spor giyim alanında potansiyel bir uygulamaya sahip olabileceğini ortaya çıkarmıştır.

## Functionalization of cotton fabric with 1,3,7-Trimethylxanthine for UV protection

### HIGHLIGHTS

- Use of 1,3,7-Trimethylxanthine as UV absorbing material
- Development of UV protection ability with a non-toxic compound
- Excellent UPF rating

### Article Info

Research Article  
Received: 03.10.2023  
Accepted: 05.05.2024  
DOI:  
10.17341/gazimmfd.1368640

### Keywords:

Cotton fabric,  
1,3,7-Trimethylxanthine,  
titanium dioxide,  
zinc oxide,  
UV protection

### ABSTRACT

This study was conducted to investigate the ability of 1,3,7-Trimethylxanthine as an ultraviolet (UV) absorber for the functionalization of cotton fabric. 1,3,7-Trimethylxanthine was applied at different concentrations via the pad-dry-cure method, and the structure of the functionalized cotton fabric was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), and UV-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. The UV protection properties of the fabrics were measured in terms of UV blocking, and ultraviolet protection factor (UPF). The results were compared with those of fabrics coated using commonly used UV absorbers, TiO<sub>2</sub>, and ZnO. The fabric samples coated with 1,3,7-Trimethylxanthine at concentrations of 5% and 10% had low UV transmittance percentages in the UVB region. In particular, the protection rate of the sample treated with 1,3,7-Trimethylxanthine at a concentration of 10% was recorded as ultraviolet protection factor of 50+ (UPF 50+). The findings revealed that 1,3,7-Trimethylxanthine provided a non-toxic alternative to TiO<sub>2</sub> and ZnO, and the fabrics functionalized with 1,3,7-Trimethylxanthine could have a potential application in the field of summer wear and outdoor activewear.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : saricamc@itu.edu.tr, \*okurn@itu.edu.tr, oztemurj@itu.edu.tr, oguzhankasikcii@gmail.com / Tel: +90 532 707 9198

## 1. Giriş (Introduction)

Yeryüzüne ulaşan güneş enerjisinin %5'lik kısmını oluşturan UV radyasyon, UVA, UVB ve UVC olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Farklı dalga boylarındaki bu radyasyon türleri, maruz kalma süresine bağlı olarak cilt üzerinde eritem, güneş yanığı ve hatta cilt kanseri gibi çeşitli etkilere sahiptir. İnsan cildinin UV ışınlarının zararlı etkilerine karşı korunması UV koruyucu giysilerle sağlanabilir. UV korumalı giysilerin geliştirilmesi özellikle yazlık giyim ve dış mekân aktif giyim ürünlerinde önemlidir.

UV koruyucu giysiler, elyaf üretimi sırasında çözeltiye UV emici malzemelerin eklenmesi veya kumaşların UV emici malzemelerle muamele edilmesi yoluyla elde edilir. UV emici malzemeler organik ve inorganik UV emici malzemeler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Organik UV emici malzemelerin iki türü vardır; UVA koruması için benzofenonlar, antranilatlar ve dibenzoilmetanlar; ve UVB koruması için PABA türevleri, salisilatlar, sinamatlar ve kafur türevleri [1].

İnorganik UV emici malzemeler genellikle titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), çinko oksit (ZnO), alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve silikon dioksit gibi yarı iletken oksitlerdir (SiO<sub>2</sub>) [2]. İnorganik emiciler olarak metal oksit yarı iletkenler, UV ışınımını verimli bir şekilde emebilir ve fotofiziksel bir işlem yoluyla termal enerjiye dönüştürebilir. Fotostabil ve termostabil olmaları nedeniyle UV koruyucu özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri inorganik UV emici malzemelerin avantajlı hale getirmiştir. [3]. Öte yandan bu metal oksitlerin vücutla uzun süreli teması toksikolojik etkilerinden dolayı zararlı olabilmektedir. Söz konusu maddeler boyutuna bağlı olarak ve fotokatalitik aktivitelerinden dolayı toksik olabilmektedir. Öte yandan, bu malzemeler kümelenme (aglomerasyon) ihtimali dolayısıyla da toksik olabilmektedir [4].

Metal oksitlerin toksik etkileri bir süredir tartışıldığından, toksik olmayan ve UV'yi bloke etmede etkili olan alternatif UV emicilerin araştırılması önem kazanmaktadır. [5]. Son zamanlarda, doğal biyo-bileşikler UV emici malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Yeşil çay polifenoller, yeşil ve beyaz çay ekstraktları, kafeinli siyah ve yeşil çay veya 1,3,7-Trimetilksantin gibi biyo-bileşiklerin UV koruyucu özelliklerine ilişkin bulguların esas olarak oral yolla veya topikal uygulamalar ile ilgili çalışmalara dayanmaktadır. Bu bileşikler antioksidan, anti-inflamatuar ve anti-karsinojenik özelliklere sahiptir ve UV kaynaklı hasarın DNA üzerindeki etkisini, ayrıca oksidasyonu, başlıklık sisteminin baskılanmasını ve tümörlerin gelişmesini ve büyümesini azaltmaktadır. [2, 6-16]. Ayrıca cildi UV'nin zararlı etkilerine karşı korurlar [13] ve cilt tümörünün çoğalmasını engellemekte ve UV kaynaklı tümör oluşumunun baskılanmasını sağlamaktadır [17-19]. Yapılan çalışmalarda kafeinin dermo-kozmetikte güneşten koruyucu etki için katkı maddesi olarak kullanılabileceği de kanıtlanmıştır [20].

Tekstildeki uygulamalara bakıldığında, antioksidan özellik [21] ve selülit karşıtı etkiyi [22] geliştirmek için pamuk ve viskon gibi selülozik kumaşları fonksiyonelleştirmek amacıyla kafein yüklü parçacıkların uygulandığı görülmektedir. Ancak bunların UV korumasına etkisini değerlendiren çalışma sayısı oldukça azdır. Çay ekstraktları (yeşil, kırmızı ve siyah) pamuklu kumaşa boyar madde olarak kullanılmış ve UV koruma özellikleri incelenmiştir [23-25]. Başka bir çalışmada, yeşil çay ekstraktının ve kitosanın ardışık beş katmanının keten kumaşlar üzerine biriktirilmesi ile "mükemmel" seviyede UV koruması elde edilmiştir [26]. Yünlü kumaşlarda atık kahve çekirdeği ekstraktı ile boyama sonrasında kumaşların antioksidan ve UV koruyucu özellikleri araştırılmıştır [27]. Bu çalışmalarda, söz konusu bileşikler renklendirme amacıyla kullanılmış ve renk haslıklarının yanı sıra fonksiyonel özellikleri

araştırılmıştır. Bir başka çalışmada, UV koruyucu poliamid 6.6 nano ağlarını geliştirmek için, UV emici olarak 1,3,7-Trimetilksantin kullanılmış ve %15'in üzerindeki UV emici konsantrasyonlarıyla "mükemmel" koruma elde edilmiştir [28].

Yapılan literatür araştırması polifenollerin, 1,3,7-Trimetilksantin ve kafeinli bileşiklerin UV radyasyon kaynaklı cilt hastalıklarına karşı oral veya topikal kemopreventif ajanlar olarak potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Ancak, tekstil ve giyim ürünlerinin fonksiyonelleştirilmesinde kullanımları ağırlıklı olarak kozmetik alanında bu bileşiklerin kullanılması üzerine yoğunlaşmış olup, UV ışınlarına karşı performansları ve bu amaçla giyim ürünlerinde kullanılabilirlikleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır, dolayısıyla, bu alanda çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Örne kumaş yapıları genel olarak dokuma kumaş yapılarına göre daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğundan UV ışınlarına karşı daha düşük koruma göstermektedir [29-31]. Ancak özellikle yazlık giyim, aktif ve spor giyim ürünlerinde sıklıkla örme kumaşlar tercih edilmektedir. Yapılan araştırmalar, kalınlık, gramaj, örgü yapısı ve kullanılan ipliğe bağlı olarak, uygun kombinasyonlarla UV koruyucu örme kumaşların elde edilebildiği göstermiştir [32,33]. Ayrıca uygulanan ön terbiye ve renklendirme işlemine göre örme kumaşların UV koruma seviyeleri artırılabilir [33].

Bu çalışmanın amacı, 1,3,7-Trimetilksantin örme pamuklu kumaşların üzerine kaplanmasıyla UV koruma yeteneğinin araştırılması ve UV koruyucu tekstillerin geliştirilmesinde kullanımına ilişkin literatürdeki boşluğunu doldurmaktır. Çalışma kapsamında 1,3,7-Trimetilksantin ile muamele edilen kumaşların SEM, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş, UV koruma performansları ise UPF değerleri ve bunlara karşılık gelen koruma seviyelerine göre değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, en yaygın kullanılan UV emici malzemeler olan TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile kaplanmış kumaşlarla karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, UV koruyucu pamuklu kumaşın geliştirilmesi için ilk kez 1,3,7-Trimetilksantin kullanılarak TiO<sub>2</sub> ve ZnO'ya uygulanabilir ve toksik olmayan bir UV emici alternatif önerilmiştir.

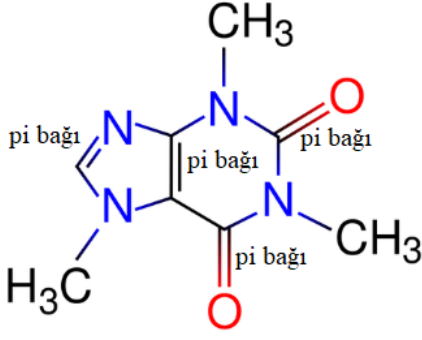
## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

UV emici malzemelerin uygulanması için süprem örme kumaş (%100 pamuk, kumaş ağırlığı = 143,80 g/m<sup>2</sup>; iplik numarası = 30 Ne) kullanılmıştır. Kumaşın santimetresindeki may sayısı ve sıra sayısı sırasıyla 15 ve 16 olup ilmek iplik uzunluğu 2,6 mm olarak ölçülmüştür. Kumaşın sıklık faktörü Eş. 1 ile 16,88 olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sıklık faktörü} = \frac{\sqrt{tex}}{\text{ilmek iplik uzunluğu (cm)}} \quad (1)$$

UV emici malzeme olarak 1,3,7-Trimetilksantin (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, molekül ağırlığı=194,19 g/mol, ≥%99 saflık, Sigma Aldrich), TiO<sub>2</sub> (IV) anataz (molekül ağırlığı=79,87 g/mol, partikül büyüklüğü yaklaşık 325 mesh (<44 mm) ve ≥%99 saflık, Sigma Aldrich), ZnO (molekül ağırlığı=81,39 g/mol, partikül büyüklüğü <5 µm and ≥99% saflık, Sigma Aldrich). 1,3,7-Trimetilksantin kimyasal yapısı Şekil 1'de görülmektedir. Karbonil grupları ile konjuge edilmiş iki heterosiklik aromatik halka (pürinler) içeren organik bir bileşiktir (C=O). Çift bağ yapılarında, 4 σ bağı ve 4 π bağı bulunmaktadır. π bağları 8 π elektronu oluşturmaktadır. Ayrıca, 9 konumundaki nitrojen atomunda yer alan yalnız elektron çiftleri 2 ilave π elektronuna karşılık gelmektedir [34].



**Şekil 1.** 1,3,7-Trimetilksantin kimyasal yapısı  
(Chemical structure of 1,3,7-Trimethylxanthine)

Kaplama işleminden önce pamuklu kumaşlar ağartma işlemine tabi tutulmuştur. Ağartma için ıslatıcı madde, NaOH ve stabilizatör kullanılmıştır. UV emicilerin kumaş yüzeyine bağlanması için akrilik bazlı bir bağlayıcı (Setabinder F8) kullanılmıştır.

Pamuklu kumaş 70°C'de 60 dakika süreyle ağartılmıştır. Ağartma için 7 g/l NaOH, 4 g/l ıslatıcı ve 0,8 g/l stabilizatör kullanılmıştır (flotte oranı=1:10). Ağartma sonrasında emdirme-kurutma-kondenzasyon yöntemi kullanılarak laboratuvar ölçekli fularda kumaş numuneleri UV emici malzemelerle kaplanmıştır. Çözeltiler, üç farklı konsantrasyonda UV emicilerin (Tablo 1) ve UV emici ile aynı konsantrasyondaki akrilik bağlayıcının suya eklenmesiyle hazırlanmıştır. Çözeltiler oda sıcaklığında 1 saat manyetik olarak karıştırılmış ve uygulamadan önce 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. 20 x 30 ebadında hazırlanan kumaş numuneleri çözelti içerisinde 3-5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra yaklaşık %100 çözelti alma oranı (pick-up) sağlayacak şekilde 1,5 bar basınç uygulanarak fuların silindireleri arasından geçirilmiştir. Çözelti alma oranı Eş. 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Çözelti alma oranı (\%)} = [(W_2 - W_1) / W_2] \times 100 \quad (2)$$

Burada,  $W_1$  kumaş numunesinin kuru ağırlığı,  $W_2$  kaplama sonrasında kumaş numunesinin ağırlığıdır. İşlem tamamlandıktan sonra kumaş numuneleri öncelikle 80 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 140° C sıcaklıkta 3 dakika süreyle kondenzasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 1.** Numunelerin özellikleri (Sample properties)

Numune no	UV emici malzeme	
	Tipi	Konsantrasyon (%ağırlık/hacim)
1	1,3,7-Trimetilksantin	1
2	TiO <sub>2</sub>	
3	ZnO	
4	1,3,7- Trimetilksantin	5
5	TiO <sub>2</sub>	
6	ZnO	
7	1,3,7- Trimetilksantin	10
8	TiO <sub>2</sub>	
9	ZnO	

## 2.2. Malzemelerin karakterizasyonu ve testler (Characterization of materials and tests)

Kumaş numunelerinin yüzeylerinde SEM gözlemleri Tescan Vega 3 SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 15 kV'de 50X büyütmede taranmıştır. Numunelerin FT-IR spektrumları ise Perkin Elmer FT-IR C99089 kullanılarak 500-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu

aralığında, geçirgenlik yüzdeleri ise Shimadzu UV 2600 UV-Vis spektrofotometresi ile 200 ile 400 nm arasında kaydedilmiştir. Her numune için dört FT-IR spektrumu ve dört UV geçirgenlik yüzdesi kaydedilmiştir. Kumaş numunelerinin UV koruma özelliği, Avustralya/Yeni Zelanda Standardı AS/NZS4399:1996-29'a göre Labsphere UV-2000F kullanılarak UVA, UVB ve UVR bloklayıcı yüzdeleri ve UPF değerleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Ortalama UVA ve UVB geçirgenlikleri, Eş. 3 ve Eş. 4'te gösterildiği gibi sırasıyla UVA (315-400 nm) ve UVB (290-315 nm) dalga boylarındaki geçirgenliğin aritmetik ortalaması olarak belirlenmiştir [35]:

$$UVA = \frac{T(315) + T(320) + \dots + T(400)}{18} \quad (3)$$

$$UVB = \frac{T(290) + T(295) + \dots + T(315)}{6} \quad (4)$$

UVR değerleri, 290-400 nm aralığındaki UVA ve UVB değerlerinin ağırlıklı ortalaması olarak hesaplanmıştır. UVA, 315-400 nm arasında 85 nm'lik bir dalga boyunu kapsamaktadır. UVB ise 290-315 nm arasında 25 nm'lik bir dalga boyunu kapsamaktadır. Buna göre UVR değeri hesaplanırken Eş. 5 kullanılmıştır. UPF değeri ise Eş. 6 kullanılarak belirlenmiştir.

$$UVR (\%) = \frac{(\%UV_{A \times 85}) + (\%UV_{B \times 25})}{110} \quad (5)$$

$$UPF = \frac{\sum_{280}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta \lambda}{\sum_{280}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta \lambda} \quad (6)$$

Burada  $E_{\lambda}$ ,  $S_{\lambda}$ ,  $T_{\lambda}$  ve sırasıyla göreceli eritemal spektral etkinlik, güneş spektral ışınımı, numunenin ortalama spektral iletimi ve ölçülen dalga boyu aralığıdır (nm). UPF değerlerine göre numuneler, "iyi" (UPF 15-24), "çok iyi" (UPF 25-39) ve "mükemmel" (UPF 40-50+) olmak üzere üç kategoriye ayrılacak şekilde derecelendirilmiştir [36]. Bu sınıflandırma tekstil ürünleri için kullanılmakta olup, UPF değeri 15'in altında olan ürünler UV koruyucu olarak etiketlenmemektedir [37]. Ölçümler her numune için üç farklı yönde (sıra, may ve 45°) gerçekleştirilmiştir.

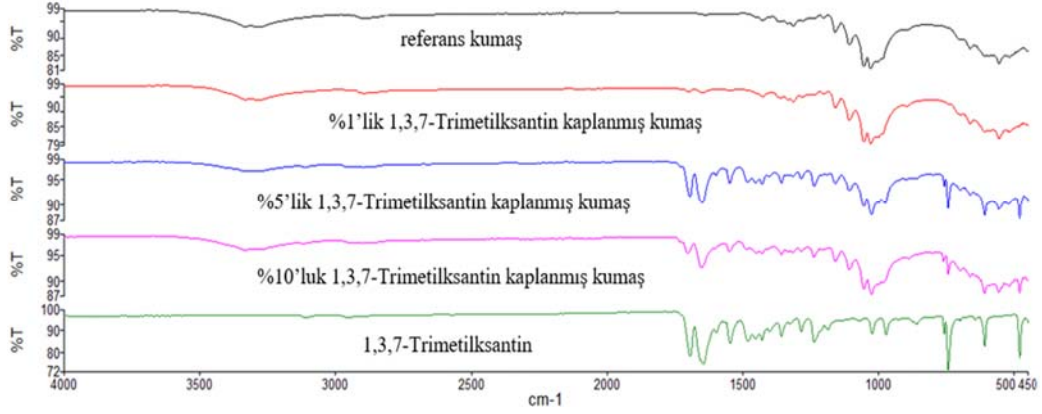
## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

### 3.1. FT-IR Analizleri (FT-IR Analysis)

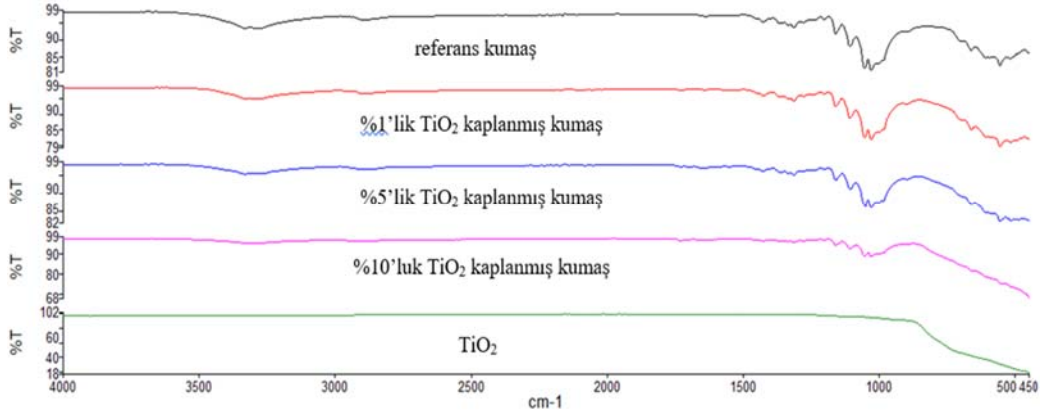
Farklı konsantrasyonlarda 1,3,7-Trimetilksantin, TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile kaplanmış kumaş numunelerinin FT-IR spektrumlarının yanı sıra UV emicilerin ve referans kumaşın spektrumları Şekil 2-Şekil 4'te gösterilmektedir.

Referans kumaşın spektrumunda (Şekil 2-Şekil 4), pamuğun yapısındaki selülozda bulunan OH fonksiyonel gruplarının bir özelliği olarak 3100–3700 cm<sup>-1</sup> civarında (ortalama 3300 cm<sup>-1</sup> civarında) geniş bir bant kaydedilmiştir. 1030 cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlenen pik, selülozdaki C-C, C-O ve C-O-C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [38]. Şekil 2'deki 1,3,7-Trimetilksantin spektrumunda C-H bağlarının titreşimleri 2800 – 3020 cm<sup>-1</sup> civarında, C=O titreşimleri ise 1540–1640 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenmiştir. Ayrıca 920–1025 cm<sup>-1</sup> civarında N-CH<sub>3</sub> bağına ait gerilmeler ve 580–680 cm<sup>-1</sup> bölgesinde C–N–CH<sub>3</sub> ve C=C–N deformasyon titreşimleri gözlenmiştir [39].

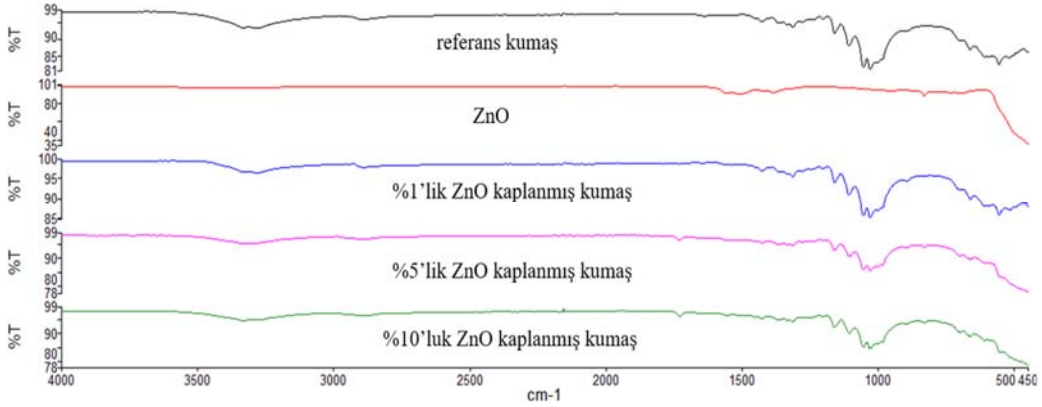
%1'lik konsantrasyonda 1,3,7-Trimetilksantin uygulanan kumaşlarda pamuklu kumaşın yapısındaki selüloza ait pikler gözlenmiş olup, 1,3,7-Trimetilksantine ilişkin herhangi bir karakteristik pike rastlanmamıştır. Dolayısıyla, 1,3,7-Trimetilksantin'in %1'lik konsantrasyonunun pamuklu kumaş yapısına uygulanamayacağı, diğer bir deyişle %1'lik konsantrasyonun UV koruması elde etmek



**Şekil 2.** Farklı 1,3,7-Trimetilksantin konsantrasyonlarına sahip fonksiyonel pamuklu kumaşların FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of functionalized cotton fabrics with different concentrations of 1,3,7-Trimethyl xanthine)



**Şekil 3.** Farklı TiO<sub>2</sub> konsantrasyonlarına sahip fonksiyonel pamuklu kumaşların FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of functionalized cotton fabrics with different concentrations of TiO<sub>2</sub>)



**Şekil 4.** Farklı ZnO konsantrasyonlarına sahip fonksiyonel pamuklu kumaşların FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of functionalized cotton fabrics with different concentrations of ZnO)

için yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. Öte yandan, %5 ve %10'luk konsantrasyonlardaki 1,3,7-Trimetilksantin uygulanan kumaşlarda, C=O bağlarındaki artışa bağlı olarak 1540–1640 cm<sup>-1</sup> aralığında pik yoğunluğunda artış görülmüştür. Yine bu konsantrasyonların uygulandığı kumaşlarda 580 – 680 cm<sup>-1</sup> aralığında N=C–H ve N–C–H bağlarının deformasyon titreşimlerine ilişkin pikler gözlenmiştir [39]. %5 ve %10'luk 1,3,7-Trimetilksantin içeren kumaş numunelerinin spektrumlarında 1,3,7-Trimetilksantin karakterist piklerinin gözlenmesi, bu kumaşlarda 1,3,7-Trimetilksantin varlığına kanıt oluşturmaktadır.

TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış kumaşlar ve referans kumaşa ait FT-IR spektrumları Şekil 3'te görülmektedir. TiO<sub>2</sub> spektrumunda 800 cm<sup>-1</sup> civarında bir azalma olmuştur, bu da Ti-O bağının titreşiminden kaynaklanmaktadır [40-41]. TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış kumaş numunelerinin spektrumlarında, 800 cm<sup>-1</sup>'in altındaki Ti-O bağlarının titreşim pikleri sadece %5'lik ve %10'luk konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış kumaşlarda gözlenmiştir. %10'luk konsantrasyonda TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış kumaşta bu durum daha belirgin, %1'lik TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış kumaşta 800 cm<sup>-1</sup> ve altındaki dalga boylarında görülmesi beklenen bant bulunmadığı için bu örnekte TiO<sub>2</sub> varlığından

bahsedilememektedir. Şekil 4'te ZnO'nun, %1, %5 ve %10'luk konsantrasyonlarda ZnO ile kaplanmış kumaşların ve referans kumaşın FT-IR spektrumları görülmektedir. Zn-O titreşimleri nedeniyle  $450\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmesi beklenen bant [42] %1'lik ZnO ile kaplanmış kumaş için kaydedilmediğinden bu numunede ZnO'nun varlığı kanıtlanamamıştır. Ancak, %5 ve %10'luk konsantrasyonlarda ZnO ile kaplanan kumaşların FT-IR spektrumları incelendiğinde Zn-O bağına ilişkin olarak  $450\text{ cm}^{-1}$  civarında titreşimler gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bu numunelerde ZnO'nun varlığı kanıtlanmıştır.

Sonuç olarak, UV emici malzemelerin %1'lik konsantrasyonunun pamuklu kumaşa UV koruyucu özellik kazandırmak için yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır; ancak %5'lik ve %10'luk konsantrasyonlarda uygulanan UV emicilerin varlığı FT-IR spektrumları ile kanıtlanmıştır.

### 3.2. SEM Analizleri (SEM Analysis)

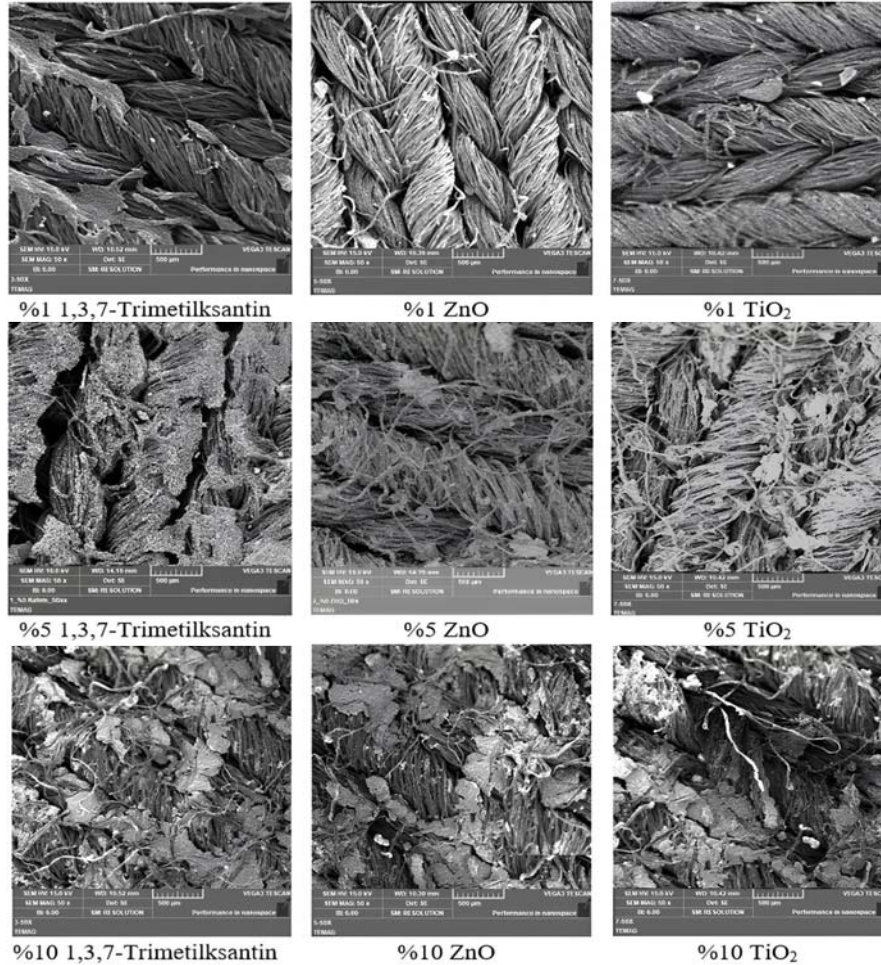
%1, %5 ve %10'luk konsantrasyonlarda UV emici malzeme uygulanan kumaşlara ait SEM görüntüleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Kumaş yüzeylerinde UV emicilerin varlığı SEM görüntüleri ile doğrulanmış ve yüzeylerin emicilerle kaplandığı gözlemlenmiştir. Kullanılan UV emici malzemenin konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen emici malzeme miktarı değişmektedir. SEM görüntülerinde %1'lik konsantrasyonda daha az miktarda UV malzeme gözlenirken, konsantrasyon arttıkça miktarın da arttığı görülmüştür.

Kumaş yüzeylerine UV emici maddelerin uygulanmasından sonra elde edilen yüzeylerin optik görüntüleri Şekil 6'da yer almaktadır. SEM görüntülerinde olduğu gibi, kullanılan malzemenin konsantrasyonu arttıkça kumaş yüzeyinin daha çok malzeme ile kaplandığı görülmüştür.

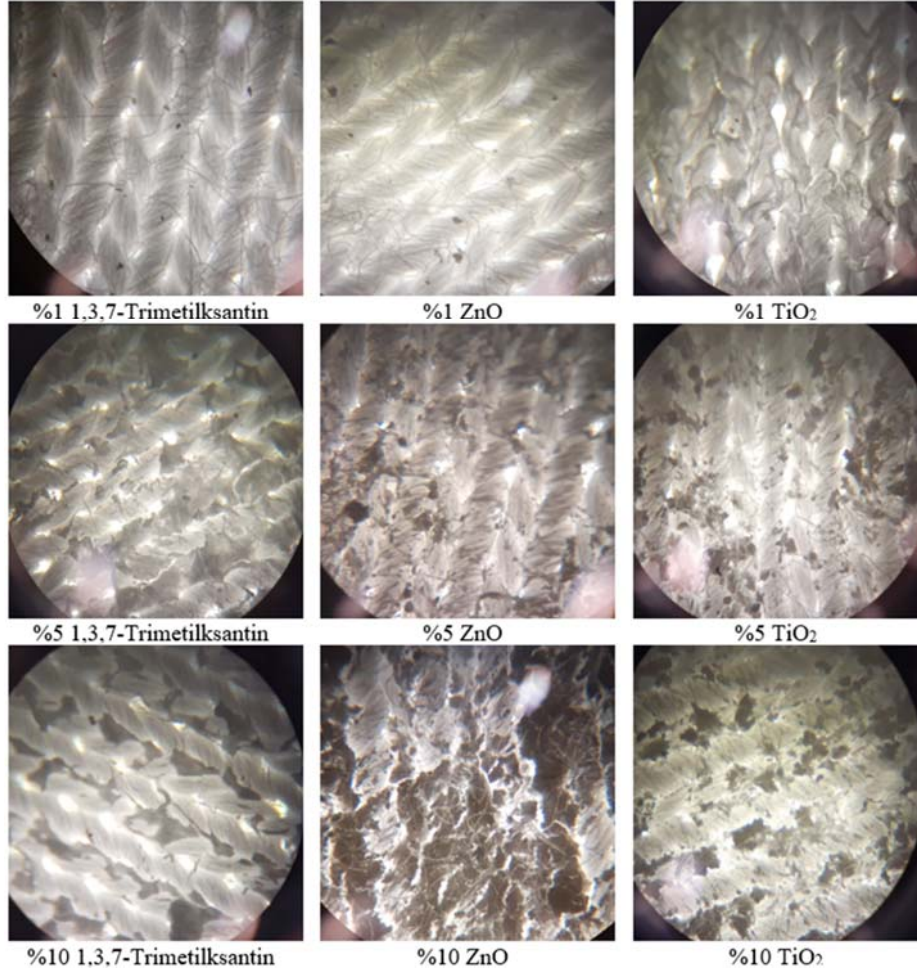
### 3.3. UV-Vis Spektroskopi Analizleri (UV-Vis Spectroscopy Analysis)

Emdirme-kurutma-kondenzasyon yöntemi ile 1,3,7-Trimetilksantin, TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile kaplanan kumaşların UV koruma özelliklerini incelemek için numunelerin UV geçirgenlikleri ölçülmüştür ve UV-Vis spektrumları Şekil 7-Şekil 9'de gösterilmiştir.

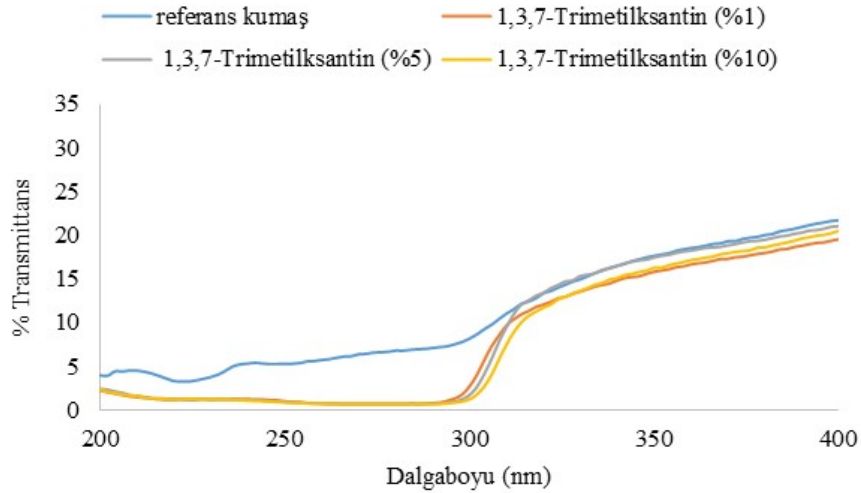
Şekil 7, farklı konsantrasyonlarda 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanmış numunelerin % geçirgenlik spektrumunu göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde referans kumaşın % geçirgenliğinin 200-310 nm arasında 5 ila 10 civarında olduğu görülmüştür. 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanan kumaşların tüm konsantrasyonlarda UV geçirgenliği, işlem referans kumaşa kıyasla 200-310 nm dalga boyu aralığında önemli ölçüde azalmıştır. FT-IR spektrumunda %1'lik 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanmış kumaşlarda UV emici malzemenin varlığı gözlenmemesine rağmen % geçirgenlik değerleri tüm konsantrasyonlarda sıfıra yakın çıkmıştır. Geçirgenliğin sıfıra yakın olduğu aralık UVB bölgesine karşılık geldiğinden 1,3,7-Trimetilksantin bu bölgedeki UV geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığı söylenebilir. Bu sonuç, kafeinin UV-Vis absorpsiyon spektrumunun 240-300 nm civarında olduğunu bildiren daha önceki



Şekil 5. Fonksiyonel pamuklu kumaşların SEM görüntüleri (SEM images of functionalized cotton fabric samples)



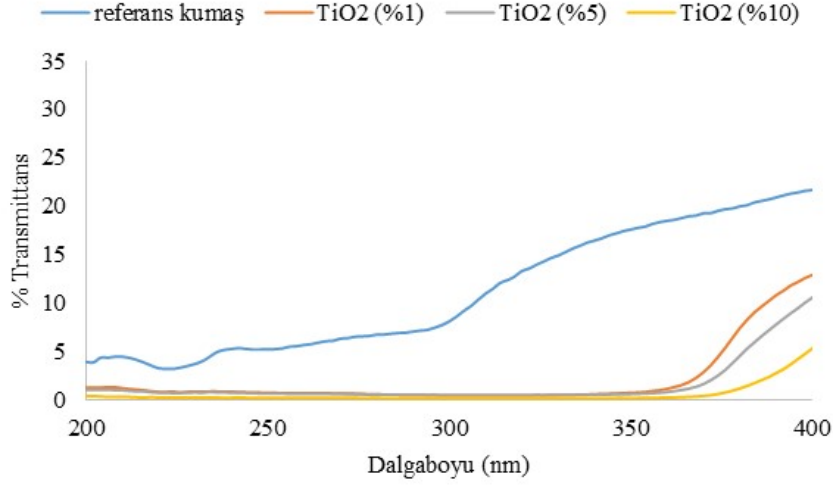
Şekil 6. Fonksiyonel pamuklu kumaşların optik görüntüleri (Optical images of functionalized cotton fabric samples)



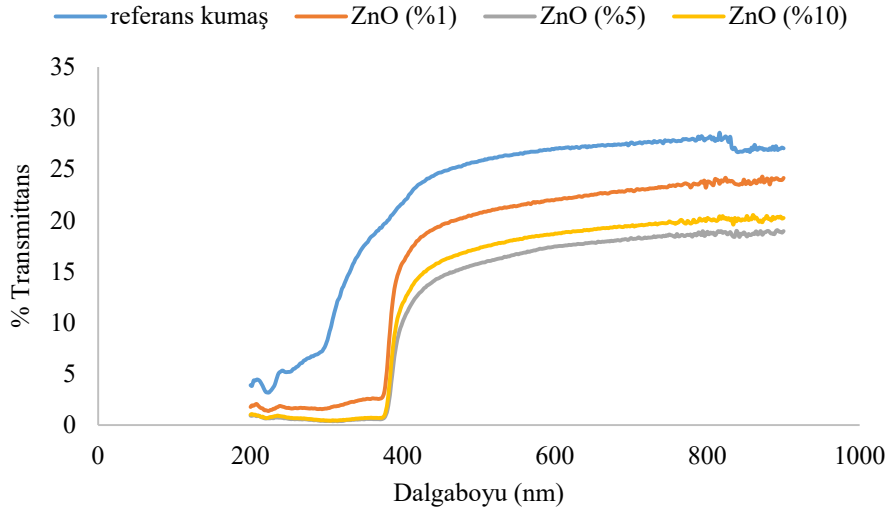
Şekil 7. Farklı konsantrasyonlarda 1,3,7-Trimetilksantin içeren fonksiyonel pamuklu kumaşların geçirgenlik (transmittans) spektrumları (Transmittance spectra of functionalized cotton fabrics with different concentrations of 1,3,7-Trimethylxanthine)

çalışmaların bulgularıyla tutarlıdır [43-46]. Organik moleküllerde, UV-Vis bölgesinde gözlenen geçişler,  $\pi$  elektronlarının  $\pi^*$  uyarılmış duruma geçişleridir, yani bir elektronun  $\pi$ -bağlanma yörüngesinden

bir karşıt-bağlanma  $\pi$  yörüngesine\* yükselmesi anlamına gelmektedir ve bu bölge de bu geçişlere atfedilmektedir [44, 46]. Şekil 8 ve Şekil 9'da, TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile kaplanmış kumaşların % geçirgenlik



**Şekil 8.** Farklı konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> içeren fonksiyonel pamuklu kumaşların geçirgenlik (transmittans) spektrumları  
(Transmittance spectra of functionalized cotton fabrics with different concentrations of TiO<sub>2</sub>)



**Şekil 9.** Farklı konsantrasyonlarda ZnO içeren fonksiyonel pamuklu kumaşların geçirgenlik (transmittans) spektrumları  
(Transmittance spectra of functionalized cotton fabrics with different concentrations of ZnO)

spektrumları sırasıyla referans kumaşın spektrumuyla karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi TiO<sub>2</sub> ile kaplanan kumaşlar, sırasıyla UVB bölgesine ve UVA bölgesinin büyük bir kısmına karşılık gelen 280-315 nm ve 315-380 nm arasında iyi bir UV bloklayıcı yeteneğine sahiptir. ZnO kaplı kumaş numunelerinin, ZnO'nun UV soğurma kapasitesinden dolayı 250-315 nm (UVB bölgesi) ve 315 ile 380 nm (UVA bölgesinin çoğu kısmında) arasında düşük UV geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 9). 380 nm'nin üzerindeki dalga boyları için TiO<sub>2</sub> veya ZnO kaplı kumaş numunelerinin ise koruma yeteneğinin azaldığı görülmüştür. Hem TiO<sub>2</sub> hem de ZnO, iyi şeffaflık ve geniş soğurma kenarı nedeniyle geniş bir boşluğa sahiptir [47-49]. Absorbsiyon kenarlarından daha kısa dalga boyundaki UV radyasyonuna maruz bırakıldığında bu metal oksitlerin elektronları enerjiyi emer ve valans bandından iletim bandına geçiş için uyarılırlar. Bunun sonucunda elektron-delik çiftleri oluşur ve bu çiftler diğer deliklerle veya elektronlarla birleşerek UV koruma özelliği sağlar [50]. Geniş soğurma kenarı, elektronların valans bandından neredeyse tüm UVA ve UVB bölgelerinin iletim

bandına geçişine izin verir ve daha önceki çalışmalarda doğrulandığı gibi TiO<sub>2</sub> ve ZnO'nun iyi bir bloke etme yeteneği ile sonuçlanır [51-53]. Bulgular ayrıca, özellikle UVA bölgesinde, TiO<sub>2</sub> ve ZnO konsantrasyonlarının artmasıyla kumaşların UV radyasyonu bloke etme yeteneğinin arttığını ortaya çıkarmıştır.

#### 3.4. UV Koruma Özelliği (UV Protection Property)

Kumaş numunelerinin UPF değerleri ve ilgili koruma seviyelerinin yanı sıra ortalama UVA, UVB ve UVR bloklayıcı yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'de her bir tipte UV emici malzeme uygulamasının UPF değerlerinde işlem görmemiş referans kumaşa göre artış sağladığı görülmüştür. Tüm konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> veya ZnO ile kaplanan numuneler, "mükemmel" korumaya (50+) karşılık gelen yüksek UPF değerleri sergilemişlerdir. TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile muamele edilen numunelerde elde edilen yüksek UPF değerleri, UVA ve UVB tipi



**Tablo 2.** Numunelerin UV koruma performansları (UV protection performance of the samples)

Numune no	UV emici malzeme ve konsantrasyon	Ortalama UPF (st. sap.)	UPF Koruma seviyesi	Ortalama UVA bloklama (%) (st. sap.)	Ortalama UVB bloklama (%) (st. sap.)	Ortalama UVR bloklama (%) (st. sap.)
0	Referans kumaş	20,42 (1,12)	15 (iyi)	95,94% (0,26)	95,19% (0,31)	95,77% (0,27)
1	1,3,7-Trimetilksantin (%1)	27,34 (1,76)	20 (iyi)	92,49% (0,57)	97,76% (0,19)	93,69% (0,48)
2	TiO <sub>2</sub> (%1)	479,39 (26,22)	50+ (mükemmel)	99,06% (0,04)	99,94% (0,01)	99,26% (0,03)
3	ZnO (%1)	87,18 (10,03)	50+ (mükemmel)	97,31% (0,78)	99,11% (0,44)	97,72% (0,70)
4	1,3,7- Trimetilksantin (%5)	49,91 (13,43)	35 (çok iyi)	97,72% (0,55)	98,18% (0,56)	97,82% (0,55)
5	TiO <sub>2</sub> (%5)	1090,27 (4,37)	50+ (mükemmel)	99,20% (0,07)	99,87% (0,05)	99,35% (0,07)
6	ZnO (%5)	1262,25 (29,82)	50+ (mükemmel)	99,35% (0,10)	99,95% (0,00)	99,49% (0,08)
7	1,3,7- Trimetilksantin (%10)	80,09 (18,25)	50+ (mükemmel)	98,39% (0,30)	99,02% (0,30)	98,53% (0,30)
8	TiO <sub>2</sub> (%10)	1666,68 (57,41)	50+ (mükemmel)	99,70% (0,03)	99,93% (0,02)	99,75% (0,03)
9	ZnO (%10)	1531,29 (28,92)	50+ (mükemmel)	99,43% (0,29)	99,94% (0,02)	99,55% (0,23)

radasyonlara karşı UV koruma özelliklerinden dolayı beklenen bir durumdur [54-58]. Bu numunelerin UVR değerlerinin %97'nin üzerinde olduğu görülmüştür.

UV emici malzeme olarak 1,3,7-Trimetilksantin kullanıldığında sırasıyla %1'lik ve %5'lik konsantrasyonlarda "iyi" ve "çok iyi" koruma seviyeleri elde edilmiştir. %10'luk konsantrasyonda 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanmış numune ise "mükemmel" koruma sağlamıştır. Ölçümlerde dikkat çeken bir bulgu, 1,3,7-Trimetilksantin uygulamasının tüm konsantrasyonlarda özellikle UVB bölgesinde yüksek oranda UV radyasyonu bloke etmesi olarak değerlendirilmiştir. %10'luk konsantrasyonda kullanıldığında UVA bölgesinde de yüksek düzeyde UV bloklama özelliği gözlenmiştir. Özellikle daha yüksek konsantrasyonda 1,3,7-Trimetilksantin kullanılarak elde edilen daha yüksek koruma düzeyine ilişkin benzer bulgular, literatürdeki daha önceki bulgularla da doğrulanmıştır [28]. Böylece sonuçlar 1,3,7-Trimetilksantin UV koruma uygulamalarında önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada alternatif bir UV emici malzeme olan 1,3,7-Trimetilksantin kullanılarak UV koruyucu özelliğe sahip pamuklu örme kumaşlar başarıyla elde edilmiştir. %1'lik konsantrasyonlarda UV emici malzeme uygulanan numunelerde, söz konusu maddelerin varlığı FT-IR analizi ile tespit edilememiş olmakla birlikte, UV geçirgenlik yüzdeleri referans kumaşa göre düşük çıkmış, ayrıca UPF koruma seviyeleri de yine referans kumaştan oldukça yüksek çıkmıştır. Öte yandan gerek SEM gerekse optik mikroskop kullanılarak elde edilen görüntülerde %1 konsantrasyonda UV emici malzemenin oldukça az miktarda kumaş yüzeyinde bulunduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla belirtilen oranda kullanılan malzemenin yüzeyin büyük bir kısmında bulunmama ihtimali ve UV koruma için yetersiz kalabilmesi söz konusudur. %5'lik ve %10'luk konsantrasyonlarda 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanmış kumaş numunelerinin FT-IR analizi, numunelerde 1,3,7-Trimetilksantin ana piklerinin gözlemlendiğini, bu da UV emici malzemenin kumaşa başarıyla uygulandığını göstermiştir. Benzer şekilde %5'lik ve %10'luk konsantrasyonlarda TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile kaplanan kumaşların FT-IR spektrumlarında da UV emici malzemelerin varlığı gözlenmiştir. UV geçirgenlik analizi, %5'lik ve %10'luk 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanan kumaşların, 1,3,7-Trimetilksantin'in 240 ila 300 nm arasındaki spektral aralıktaki UV radyasyonunu absorbe etmesi nedeniyle UVB bölgesinde düşük geçirgenlik sergilediğini göstermiştir. Öte yandan, 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanmış numunelerin UPF değerleri, kullanılan emici malzemenin konsantrasyonu arttıkça "çok iyi" ve "mükemmel" koruma seviyelerine ulaşmıştır. TiO<sub>2</sub> ve ZnO ile kaplanmış numuneler düşük konsantrasyonlarda bile "mükemmel" koruma sağlasa da %10'luk

konsantrasyonda 1,3,7-Trimetilksantin ile kaplanmış numuneler "mükemmel" korumaya sahip olduğundan; 1,3,7-Trimetilksantin'in TiO<sub>2</sub> ve ZnO'ya alternatif olabileceği yönünde ümit verici olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1,3,7-Trimetilksantin yüksek konsantrasyonunda elde edilen UVA bloklama oranı diğer UV emici malzemelerle elde edilen sonuçlara da oldukça yakındır.

Elde edilen bulgulara göre 1,3,7-Trimetilksantin, UV koruyucu tekstillerin üretiminde, özellikle spor giyimde ve dış mekân spor giyiminde ve ayrıca ham madde olarak pamuğun en çok tercih edilen elyaf olduğu yazlık giysilerde uygulama alanı bulabilir.

Bu çalışma kapsamında 1,3,7-Trimetilksantin örme pamuklu kumaş üzerine kaplanarak UV koruma potansiyeli araştırılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda, 1,3,7-Trimetilksantin'in antibakteriyel veya antioksidan özellikleri nedeniyle farklı tekstil yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesinde kullanımı ve uzun vadeli performansı araştırılabilir. Bu çalışmanın, 1,3,7-Trimetilksantin kullanılarak çok fonksiyonlu tekstil yüzeylerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalara temel oluşturabileceği söylenebilir.

#### Kaynaklar (References)

- Girigoswami K., Toxicity of metal oxide nanoparticles. Cellular and molecular toxicology of nanoparticles, 99-122, 2018.
- Serpone N., Dondi D., Albini A., Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. Inorganica Chim Acta, 360 (3) 794-802, 2007.
- Yavali P.K., Elmets C.A., Katiyar S.K., RETRACTED: Treatment of green tea polyphenols in hydrophilic cream prevents UVB-induced oxidation of lipids and proteins, depletion of antioxidant enzymes and phosphorylation of MAPK proteins in SKH-1 hairless mouse skin. Carcinogenesis, 24 (5), 927-936, 2003.
- Sasani Ghamsari M., Alamdari S., Han W., Park H.H., Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection, International Journal of Nanomedicine, 207-216, 2017.
- Xia L., Lenaghan S.C., Zhang M., Zhang, Z., Li Q., Naturally occurring nanoparticles from English ivy: an alternative to metal-based nanoparticles for UV protection, Journal of Nanobiotechnology, 8, 1-9, 2010.
- Khan W.A., Wang Z.Y., Athar M., Bickers D.R., Mukhtar H., Inhibition of the skin tumorigenicity of (±)-7β, 8α-dihydroxy-9α, 10α-epoxy-7, 8, 9, 10-tetrahydrobenzo [a] pyrene by tannic acid, green tea polyphenols and quercetin in Sencar mice, Cancer Letters, 42 (1-2), 7-12, 1988.
- Wang Z.Y., Khan W.A., Bickers D.R., Mukhtar H., Protection against polycyclic aromatic hydrocarbon-induced skin tumor initiation in mice by green tea polyphenols, Carcinogenesis, 10 (2), 411-415, 1989.
- Wang Z.Y., Agarwal R., Bickers D.R., Mukhtar H., Protection against ultraviolet B radiation-induced photocarcinogenesis in hairless mice by green tea polyphenols. Carcinogenesis, 12 (8), 1527-1530, 1991.
- Elmets C.A., Singh D., Tubesing K., Matsui M., Katiyar S., Mukhtar H., Cutaneous photoprotection from ultraviolet injury by green tea

- polyphenols, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 44 (3), 425-432, 2001.
10. Schwarz A., Ständer S., Berneburg M., Böhm M., Kulms D., van Steeg H., Schwarz T., Interleukin-12 suppresses ultraviolet radiation-induced apoptosis by inducing DNA repair, *Natural Cell Biology*, 4 (1), 26-31, 2002.
  11. Morley N., Clifford T., Salter L., Campbell S., Gould D., Curnow A., The green tea polyphenol (–)-epigallocatechin gallate and green tea can protect human cellular DNA from ultraviolet and visible radiation-induced damage, *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine*, 21 (1), 15-22, 2005.
  12. Meeran S.M., Mantena S.K., Katiyar S.K., Prevention of Ultraviolet Radiation-Induced immunosuppression by (–)-epigallocatechin-3-gallate in mice is mediated through interleukin 12-dependent DNA repair, *Clinical Cancer Research*, 12 (7), 2272-2280, 2006.
  13. Camouse M.M., Domingo D.S., Swain F.R., Conrad E.P., Matsui M.S., Maes D., Baron E.D., Topical application of green and white tea extracts provides protection from solar-simulated ultraviolet light in human skin, *Experimental Dermatology*, 18 (6), 522-526, 2009.
  14. Katiyar S.K., Vaid M., van Steeg H., Meeran S.M., Green tea polyphenols prevent UV-induced immunosuppression by rapid repair of DNA damage and enhancement of nucleotide excision repair genes, *Cancer Prevention Research*, 3 (2), 179-189, 2010.
  15. De la Roche H.M., Seagrove S., Mehta A., Divekar P., Campbell S., Curnow A., Using natural dietary sources of antioxidants to protect against ultraviolet and visible radiation-induced DNA damage: an investigation of human green tea ingestion, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 101 (2), 169-173, 2010.
  16. OyetakinWhite P., Tribout H., Baron E., Protective mechanisms of green tea polyphenols in skin, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 1, 2012.
  17. Huang M.T., Xie J.G., Wang Z.Y., Ho C.T., Lou Y.R., Wang C.X., Conney A.H., Effects of tea, decaffeinated tea, and caffeine on UVB light-induced complete carcinogenesis in SKH-1 mice: Demonstration of caffeine as a biologically important constituent of tea, *Cancer Research*, 57 (13), 2623-2629, 1997.
  18. Lu Y.P., Lou Y.R., Lin Y., Shih W.J., Huang M.T., Yang C.S., Conney A.H., Inhibitory effects of orally administered green tea, black tea, and caffeine on skin carcinogenesis in mice previously treated with ultraviolet B light (high-risk mice) relationship to decreased tissue fat, *Cancer Research*, 61 (13), 5002-5009, 2001.
  19. Kawasumi M., Lemos B., Bradner J.E., Thibodeau R., Kim Y. S., Schmidt M., Nghiem P., Protection from UV-induced skin carcinogenesis by genetic inhibition of the ataxia telangiectasia and Rad3-related (ATR) kinase, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (33), 13716-13721, 2011.
  20. Rosado C., Tokunaga V.K., Sauce R., De Oliveira C.A., Sarruf F.D., Parise-Filho R., Baby A.R., Another reason for using caffeine in dermocosmetics: Sunscreen adjuvant, *Frontiers in Physiology*, 10 (519), 2019.
  21. Massella D., Ancona A., Garino N., Cauda V., Guan J., Salaun F., Ferri A., Preparation of bio-functional textiles by surface functionalization of cellulose fabrics with caffeine loaded nanoparticles, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 460 (1), 012044, 2018.
  22. Rubio L., Alonso C., Coderch L., Parra J.L., Martí M., Cebrián J., Valldeperas J., Skin delivery of caffeine contained in biofunctional textiles." *Textile Research Journal*, 80 (12), 1214-1221, 2010.
  23. Kim S.H., Dyeing characteristics and UV protection property of green tea dyed cotton fabrics-focusing on the effect of chitosan mordanting condition, *Fibers and Polymers*, 7 (3), 255-261, 2006.
  24. Punrattanasin N., Investigation of ultraviolet protection properties of cotton fabric via azoic dyeing with green tea extract." *Advanced Material Research*, 331, 279, 2011.
  25. Bonet-Aracil M.Á., Díaz-García P., Bou-Belda E., Sebastia N., Montoro A., Rodrigo R., UV protection from cotton fabrics dyed with different tea extracts, *Dyes and Pigments*, 134, 448-452, 2016.
  26. Saini S., Gupta A., Singh N., and Sheikh J., Functionalization of linen fabric using layer by layer treatment with chitosan and green tea extract, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 138, 2020.
  27. Koh E., Hong K.H., Preparation and properties of wool fabrics dyed with spent coffee ground extract, *Textile Research Journal*, 89 (1), 13-19, 2019.
  28. Sarıçam C., Okur N., Göcek İ., Functionalization of electrospun nanofibers by using titanium dioxide and 1, 3, 7-Trimethyl xanthine for developing ultraviolet protection, *Journal of Industrial Textiles*, 50 (3), 398, 2020.
  29. Kathirvelu S., D'souza L., Dhurai B., UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34 (3), 267-273, 2009.
  30. Alebeid O.K., Zhao T., Review on: developing UV protection for cotton fabric, *The Journal of the Textile Institute*, 108 (12), 2027-2039, 2017.
  31. Bashari A., Shakeri M., Shirvan A.R., UV-protective textiles, The impact and prospects of green chemistry for textile technology, Editörler: Islam S.U., Butola B.S., Woodhead Publishing, Duxford, Birleşik Krallık, 327-365, 2018.
  32. Kibria G., Repon M. R., Hossain M. F., Islam T., Jalil M. A., Aljabri M. D., Rahman M. M., UV-blocking cotton fabric design for comfortable summer wears: factors, durability and nanomaterials, *Cellulose*, 29 (14), 7555-7585, 2022.
  33. Akaydin M., İkiz Y., Kurban N. S., Pamuklu örme kumaşlarda uv ışınlarının geçirgenliğinin ölçümü ve değerlendirilmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19 (3), 212-217, 2009.
  34. Mahetaji K., Mann G., Marchetti S., Raufdeen F., Singh N., 2016, An interdisciplinary investigation into alcohol, caffeine, and prozac. (Doctoral dissertation, Master Thesis, McMaster University. (Unpublished)), 2016.
  35. AS/NZS4399. Sun protective clothing, evaluation and classification. Standard Australian and Standard New Zealand, 1996.
  36. Sarkar A.K., Textiles for UV protection, *Textiles for protection*, Editör: Scott R.A., Woodhead Publishing, Cambridge, İngiltere, 355-377, 2005.
  37. Hoffmann K., Laperre J., Avermaete A., Altmeyer P., Gambichler T., Defined UV protection by apparel textiles, *Archives of Dermatology*, 137, 1089, 2001.
  38. Uğur Ş.S., Sarioşuk M., Aktaş A.H., Fabrication of ZnO Nanoparticle-Based Thin Films on Cotton Fabrics for Antibacterial Purpose. *Süleyman Demirel University Journal of Natural & Applied Sciences* 14 (1), 95, 2010.
  39. Gunasekaran S., Sankari G., Ponnusamy S., Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives-theophylline, caffeine and theobromine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61 (1), 117, 2005.
  40. Peng G.W., Chen S.K., Liu H.S., Infrared absorption spectra and their correlation with the Ti-O bond length variations for TiO<sub>2</sub> (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>), *Applied Spectroscopy*, 49, 1646, 1995.
  41. Beranek R., Kisch H., Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO<sub>2</sub>, *Photochemical & photobiological sciences*, 7, 40, 2008.
  42. Jnido G., Ohms G., Viöl W., Deposition of zinc oxide coatings on wood surfaces using the solution precursor plasma spraying process, *Coatings*, 11 (2), 183, 2021.
  43. Belay A., Ture K., Redi M., Asfaw A., Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer, *Food Chemistry*, 108 (1), 310, 2008.
  44. Atomssa T., Gholap A.V., Characterization of caffeine and determination of caffeine in tea leaves using UV-visible spectrometer, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 5 (1), 1, 2011.
  45. Navarra G., Moschetti M., Guarrasi V., Mangione M.R., Militello V., Leone M., Simultaneous determination of caffeine and chlorogenic acids in green coffee by UV/Vis spectroscopy, *Journal of Chemistry*, 1, 2017.
  46. Hamdani H.E., Amame M.E., Preparation, spectral, antimicrobial properties and anticancer molecular docking studies of new metal complexes [M (caffeine) 4] (PF6)<sup>-</sup> 2; M= Fe (II), Co (II), Mn (II), Cd (II), Zn (II), Cu (II), Ni (II). *Journal of Molecular Structure*, 1184, 262-270, 2019.
  47. Zak A.K., Abrishami M.E., Majid W.A., Yousefi R., Hosseini S.M., Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International*, 37 (1), 393, 2011.
  48. Kwon H.J., Lee Y.W., Kim H.S., Zhoh C.K., Park K.W., One-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures with improved UV-blocking properties, *Materials Letters*, 93, 175-178, 2013.

49. Demirbilek N., Kaya M., Yakuphanoglu F., Investigation of structural and optical properties of pure ZnO and co-doped ZnO: Al: Mn $x$  ( $x=1\%$ ,  $2\%$ ,  $3\%$ ,  $5\%$  at.) semiconductor thin films and electrical properties of produced diodes, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (1), 163-173, 2023.
50. Yang H., Zhu S., Pan N., Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme, Journal of Applied Polymer Science, 92 (5), 3201, 2004.
51. Yu Q.Z., Shen A.A., Anti-ultraviolet treatment for cotton fabrics by dyeing and finishing in one bath and two steps, Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, 1 (1), 65-72, 2008.
52. Sricharussin W., Threepopnatkul P., Neamjan N., Effect of various shapes of zinc oxide nanoparticles on cotton fabric for UV-blocking and anti-bacterial properties, Fibers and Polymers, 12 (8), 1037, 2011.
53. Zhang H., Yang L., Imbuing titanium dioxide into cotton fabric using tetrabutyl titanate by hydrothermal method, Journal of the Textile Institute, 103 (8), 885, 2012.
54. Kathirvelu S., D'souza L., Dhurai B., UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles, Indian Journal of Fibre and Textile Research, 34, 267, 2009.
55. Dadvar S., Tavanai H., Morshed M., UV-protection properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibrous mats embedded with MgO and Al $_2$ O $_3$  nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, 13 (10), 5163, 2011.
56. Lee K., Lee S., Multifunctionality of poly (vinyl alcohol) nanofiber webs containing titanium dioxide, Journal of Applied Polymer Science, 124 (5), 4038, 2012.
57. Kim C.H., Kim B.H., Yang K.S., TiO $_2$  nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis, Carbon, 50 (7), 2472, 2012.
58. Broasca G., Borcia G., Dumitrascu N., Vrinceanu N., Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection, Applied Surface Science, 279, 272, 2013.

