

PAMUK LİFLERİNİN KİTOSAN İLE YÜZEY MODİFİKASYONU SONRASI POLİELEKTROLİT POLİ (AKRİLİK ASİDİN SODYUM TUZU) VARLIĞINDA REAKTİF BOYANMASI

Tuba TOPRAK CAVDUR *^{ID}

Pervin ANIS **^{ID}

Alınma: 11.06.2022; düzeltme: 06.10.2022; kabul: 23.10.2022

Öz: Reaktif boyarmaddeler pamuğun boyanmasında en yaygın kullanılan boyarmaddelerdir. Pamuklu kumaşların reaktif boyanması için yüksek miktarda kullanılan elektrolit kaçınılmaz olarak çevresel tehditler oluşturmaktadır. Kitosan üstün özelliklerinden dolayı tekstilde birçok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sentetik polielektrolit poli(akrilik asidin sodyum tuzu) reaktif boyamada inorganik elektrolit sodyum klorür yerine kullanımı ve kitosanın kumaşın reaktif boyama davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca kumaşların yıkama haslıkları ve ultraviyole koruma faktörleri de gözlemlenmiştir. Boyamadan önce kitosan ile muamele ve boyamada sodyum klorür kullanımı konvansiyonel boyamalara göre renk derinliklerini arttırmış ve bu artış kitosan konsantrasyonundaki artışla devam etmiştir. Öyle ki, %8 konsantrasyonda kitosan uygulamasını takiben %2 konsantrasyonda yapılan boyamadan, %3 konvansiyonel boyamanın renk kuvvetine benzer değerler elde edilmiştir. Sodyum klorür konsantrasyon artışının renk derinliği üzerindeki etkisi polielektrolitten daha belirgin olarak gözlemlenmiştir. Poli (akrilik asidin sodyum tuzunun) pamuğun reaktif boyamasındaki çalışma prensibinin iyonlaşmaması, sıcaklık-konsantrasyon-pH duyarlılığı ve hidrofobik boya kombinasyonları oluşturması nedeniyle nispeten karmaşık olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca boyarmaddelerin farklı tuz duyarlılıklarının da elektrolitlerin etkisinde farklılık yaratmış olabileceği düşünülmüştür. Kitosan applike edilen ve boyanan numunelerin yıkama haslıkları iyi-mükemmel seviyede iken, kitosan aplikasyonunda kullanılan çapraz bağlayıcının bu değerleri 0,5 puan kadar artırdığı görülmüştür. Boyarmaddelerin ultraviyole koruma faktörünü arttırmada kitosandan daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliakrilat, sodyum poliakrilat, poli(sodyum akrilat), UPF, katyonikleştirme, renk kuvveti

Reactive Dyeing of Cotton Fibers in the Presence of Polyelectrolyte Poly (Acrylic Acid Sodium Salt) after Surface Modification with Chitosan

Abstract: Reactive dyes are the most widely used dyes in dyeing cotton. The high amount of electrolyte used for reactive dyeing of cotton fabrics inevitably poses environmental threats. Chitosan is used for different purposes in many areas in textiles due to its superior properties. In this study, the use of synthetic polyelectrolyte poly(sodium salt of acrylic acid) instead of inorganic electrolyte sodium chloride in reactive dyeing and the effects of chitosan on the reactive dyeing behavior of fabric were investigated. In addition, the washing fastness and ultraviolet protection factors of the fabrics were also observed. Treatment with chitosan before dyeing and the use of sodium chloride in dyeing increased the color depths compared to conventional dyeings, and this increase continued with the rise in chitosan concentration. Such that, values

* Bursa Uludağ Üniversitesi, Orhaneli Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, 16980, Orhaneli/Bursa/Türkiye

** Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 16059 Bursa/Türkiye
Sorumlu ve İletişim Yazarı: Tuba Toprak-Çavdur (tubatoprak@uludag.edu.tr)

similar to the color strength of 3% conventional dyeing were obtained from the dyeing at 2% concentration following the application of chitosan at 8% concentration. The effect of the sodium chloride concentration increase on the color depth was observed more prominently than the polyelectrolyte. It has been understood that the working principle of the poly (acrylic acid sodium salt) in the reactive dyeing of cotton is relatively complex due to its non-ionizability, temperature-concentration-pH sensitivity and composing hydrophobic dye combinations. In addition, it was thought that different salt sensitivities of dyes might have created a difference in the effect of electrolytes. While the washing fastness of the chitosan-applied and dyed samples was good-excellent, it was observed that the crosslinking used in the chitosan application increased these values by 0.5 points. It has been observed that dyes were more effective than chitosan in increasing the ultraviolet protection factor.

Keywords: Polyacrylate, sodium polyacrylate, poly(sodium acrylate), UPF, cationization, color strength

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasının en önemli sorunlarından biri olan çevre kirliliği modern toplumların tüm yönleri için tehdit oluşturmaktadır. Çevre kirliliğinin en büyük sebeplerinden biri olan tekstil endüstrileri, ekolojik sorunlara neden olan çeşitli türlerde atıklar üretir (Toprak ve Anis, 2017). Özellikle tekstillerin boyanması, boşalttığı atıkların hacmi ve bileşimi nedeniyle en çok kirletici endüstri sektörlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Khatri ve diğ., 2015). Boyama işlemlerinde çeşitli sentetik boyarmaddelerin yanı sıra büyük hacimlerde su, enerji ve tuzlar, asitler, bazlar, egalizatörler, dispergatörler gibi yardımcı maddeler tüketilir. Bu durum da yüksek kirlilikte atık su deşarjı yani; ciddi çevresel yük ve sağlık sorunları anlamına gelmektedir (Burkinshaw ve Salihu, 2019a; Ozturk ve diğ., 2020).

Günümüzde pamuk liflerinin boyamasında en büyük hacimde reaktif boyarmaddeler kullanılmaktadır. Anyonik karakterdeki reaktif boyarmaddeler geniş bir parlak renk yelpazesine sahiptirler (Chattopadhyay, 2011). Substitusyon veya ekleme mekanizması ile substrat ile kovalent bağlar oluştururlar (Chinta ve Vijaykumar, 2013). Renk haslıği özellikleri, özellikle reaktif boyaların yıkama haslıkları, güçlü boya-lif bağları sayesinde mükemmeldir (Chakraborty, 2010). Çektirme yöntemiyle reaktif boyama bir elektrolit ile boyarmaddenin lif üzerine çekilmesi ve ardından güçlü alkali ile fikse (Babar ve diğ., 2019) olmak üzere iki aşamada tamamlanır. Kullanılan kimyasallar göz önüne alındığında reaktif boyama ana kirlilik nedenlerinden biridir (Mu ve diğ., 2019). Konvansiyonel reaktif boyama proseslerinde, büyük miktarda inorganik elektrolit, alkali ve fikse olmamış/hidrolize boyarmadde boyama atık sularına (Khatri ve diğ., 2013; Prabu ve Sundrarajan, 2002; Tang ve diğ., 2019) boşaltılır, bu da kirlilik yükünü artırır ve bu durum neredeyse kaçınılmazdır (Liu ve diğ., 2019; Ozturk ve diğ., 2016; Pei ve diğ., 2021). Selülozik liflerin boyanması için kullanılan reaktif boyaların yıllık tüketiminin 400.000 tonu aşığı ve bunun yaklaşık %50'sinin fikse olmamış veya hidrolize boyarmadde olarak çevreye atıldığı ve bu da yüksek oksijen ihtiyacı ve tuz yükü ile son derece kirletici atıklara sebep olmasıyla sonuçlanır (Arivithamani ve Dev, 2017a; Mu ve diğ., 2019). Atık suları ortadan kaldırmak ve suyu yeniden kullanmak için, boyarmaddenin atık sudan uzaklaştırılması amacıyla çok çeşitli teknikler ve metodolojiler geliştirilmiştir (Ahmad ve diğ., 2015; Cai ve diğ., 2021; Dasgupta ve diğ., 2015; Noralian ve diğ., 2021; Toprak ve diğ., 2018; Vikrant ve diğ., 2018).

Reaktif boyama işleminde, reaktif boya alımını artırmak için yüksek miktarda inorganik tuzlar kullanılır, ancak boyama atık sularındaki inorganik tuzların biyolojik olarak parçalanması zordur ve suyun/toprağın alkalinetisinin artmasına yol açar (Shu ve diğ., 2005). Farklı ülkelerdeki birçok araştırmacı, reaktif boyama banyosundaki elektrolit konsantrasyonunun kullanımını en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için birçok çalışma yapmıştır. Bu amaçlarla boyamada inorganik tuzlar yerine biyolojik olarak parçalanabilen ve zehirli olmayan (Guan ve diğ., 2007) boyamaya yardımcı çeşitli elektrolitlerin ve polimerlerin kullanılabilirliğini incelemişlerdir (Ali ve diğ., 2022; Anis ve diğ., 2019; Arivithamani ve Dev, 2017b; Fang ve diğ., 2018; Guan ve diğ., 2007; Wang ve diğ., 2022; Xie ve diğ., 2008). Sodyum edetat, pamuğun boyanmasında çektirme ve fikse ajanı olarak kullanılmak üzere toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen bir

organik tuz olduğu iddia edilen hafif bir organik bazdır (Ahmed ve diğ., 2006; Youssef ve diğ., 2008). Bununla birlikte, daha iyi biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip benzer bir organik tuz olan trisodyum nitritotriasetat emdirme-buharla boyamada aynı anda hem alkali hem de elektrolit olarak kullanılarak boyama atıksuyunun toplam çözünmüş katı içeriğini azaltmıştır (Khatri ve diğ., 2013). Polikarboksilik asit tuzları reaktif boyarmaddelerle birlikte kullanıldığında bunların en işlevsel sınıf olduğu ve aynı anda hem çektirme hem de fiksaj maddesi olarak görev yaptığı kanıtlanmıştır (Ahmed, 2005; Burkinshaw ve Salihu, 2019b).

Kitin, selülozdan sonra doğada en bol bulunan ikinci doğal polisakkarittir ve yengeç, karides, istakoz ve böceklerin dış iskeletinde bulunur (Huang ve diğ., 2018; Moattari ve diğ., 2018). 2-amino-2-deoksi- β -D glukoz yapısındaki kitosan, kitinin N-deasetilasyonu ile elde edilir (Kasaai, 2010; Mourya ve Inamdar, 2008). Kitosan hidrofilik bir polimerdir (Massella ve diğ., 2019) ve tekstilde ön terbiye işlemlerinden bitim işlemlerine kadar büyük ilgi görmüştür. Kitosan; haşıl maddesi (Stegmaier ve diğ., 2008), boyama yardımcı maddeleri (Kaliyamoorthi ve Thangavelu, 2015; Ramadan ve diğ., 2011; Yen, 2001), binder (Bahmani ve diğ., 2000), çekmezlik (Huang ve diğ., 2008), anti-statik (Abdel-Halim ve diğ., 2010), anti-mikrobiyal (Alonso ve diğ., 2009; Lim ve Hudson, 2003), güç tutuşurluk (Leistner ve diğ., 2015) ve koku önleyici (Hasebe ve diğ., 2001) maddeler olarak kullanılmıştır. Ancak kitosanın UV koruma özelliği hakkında çok az bilgi bulunmaktadır (Shahidi ve diğ., 2015).

Tüketicilerin son zamanlarda güneşe bağlı cilt hasarı ve bunun artan UV ışığına maruz kalma ile ilişkisine bağlı farkındalıkları arttıkça UV koruyucu yönelik ürünlere olan talepleri artmıştır. UV radyasyonunun sağlık üzerindeki etkisi detaylı şekilde araştırılmıştır ve kıyafetlerin güneş radyasyonundan, elektronik cihazlardan gelen radyasyondan vb. korunmanın en kolay yolu olduğu ortaya çıkmıştır. Kumaşlar güneş ışınımını emebilir, yansıtabilir ve dağıtabilir ancak tam koruma etkisinin lifin doğasına, kumaşların yapısına ve yüzey özelliklerine, boyamadan sonraki renk derinliğine ve tekstillere applike edilen diğer katkı maddelerine bağlı olduğu kabul edilmiştir (Louris ve diğ., 2019). Tekstilde bu amaçla birçok maddenin ve yöntemin ultraviyole koruyucu etkileri incelenmiştir (Sankaran ve diğ., 2021).

Bu çalışmada çevreci reaktif boyama proses tasarımı kapsamında boyamada inorganik tuz yerine polielektrolit kullanımı ve inorganik tuz kullanımının kitosan yardımıyla azaltılabilirliği/elimine edilebilirliği incelenmiştir. Bu sebeple pamuklu kumaşın kitosan ile yüzey modifikasyonu sonrası toksik olmayan, çevreci ve endüstriyel ölçekte de yaygın olarak kullanılan (Agarwal ve Bhattacharya, 2010) poli (akrilik asidin sodyum tuzu) ile reaktif boyama davranışı araştırılmıştır. Karşılaştırma amacıyla inorganik tuzun kullanıldığı konvansiyonel boyama çalışmaları da yapılmıştır. Bu boyama proses tasarımı kapsamında elde edilen kumaş numunelerinin renk koordinatları ve kuvvetleri, yıkama haslıkları ve ultraviyole koruma faktörleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmada, ticari olarak haşıl sökme, hidrofilleştirme ve ağartma işlemlerine tabi tutulan boyamaya hazır, %100 pamuklu dokuma kumaş kullanılmıştır. Yürek Tekstil'den (Bursa) temin edilen bu kumaşın ağırlığı 120 gr/m² ve atkı ve çözgü ipliklerinin numaraları ise Nm 60'tır. Sigma-Aldrich'ten %75 - %85 deasetillenmiş düşük molekül ağırlıklı kitosan (CAS numarası 9012-76-4) temin edilmiştir. Kitosanın çözündürülmesinde Sigma-Aldrich'ten alınan analitik kalitedeki asetik asit (%100) (CAS numarası 64-19-7) kullanılmıştır. Kitosanın çapraz bağlanmasında kullanılan 1,2,3,4-bütantetrakarboksilik asit (BTCA) (CAS numarası 1703-58-8) Merck'in ürünüdür. Reaktif boyarmadde Drimaren Red HF 6BL ArchromaTurkey Kimya Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nden temin edilmiştir. Ay-Kim'den reaktif boyama yardımcı kimyasalları olarak teknik kalitede sodyum klorür (NaCl) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) alınmıştır. Sodyum klorüre alternatif olarak kullanılan poli (akrilik asidin sodyum tuzu)

Tablo 1. Proses detayları

Kitosan Empregnasyonu		Boyama		
Kitosan		Tuz	Boya	Alkali
<i>Kons.(%)</i>	<i>Çapraz bağ.</i>	<i>Tip</i>	<i>kons.(%)</i>	<i>kons.(g L⁻¹)</i>
			<i>Kons.(g L⁻¹)</i>	
		NaCl	60	
		NaCl	30	
1	-	-	-	
		PAANa	30	
		PAANa	60	
		NaCl	60	
		NaCl	30	
1	BTCA	-	-	
		PAANa	30	
		PAANa	60	
		NaCl	60	
		NaCl	30	
5	-	-	-	
		PAANa	30	
		PAANa	60	
		NaCl	60	2%
		NaCl	30	20 g L ⁻¹
5	BTCA	-	-	
		PAANa	30	
		PAANa	60	
		NaCl	60	
		NaCl	30	
8	-	-	-	
		PAANa	30	
		PAANa	60	
		NaCl	60	
		NaCl	30	
8	BTCA	-	-	
		PAANa	30	
		PAANa	60	
		NaCl	60	1%
		NaCl	60	2%
		NaCl	60	3%
-	-	NaCl	60	20 g L ⁻¹

2.3. Testler

Renk koordinatları (L^* , a^* , b^* , C^* ve h°) ve renk kuvvetleri (K/S) Konica Minolta CM 3600D spektrofotometre (D65 aydınlatıcı, 10° standart gözlemci, SCI modu) kullanılarak ölçülmüştür. Olası deneysel hataları azaltmak için, her boyamanın üç kez tekrarlanması ile elde edilen numunelerin her birinden dört ölçüm alınmıştır. Dört ölçümün her biri numunelerin 90° döndürülmesiyle alınmıştır. Renk kuvvetleri tek dalga boyu yöntemi (SWL) kullanılarak Eşitlik 1'de (Eş. 1) verilen Kubelka-Munk denklemi ile hesaplanmıştır. Bu denklemde R , kumaşın reflektansının ondalık kesri, K absorpsiyon katsayısı ve S saçılma katsayısıdır (Akgun ve diğ.,

2014). Renk kuvveti hesaplamalarında maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 540 nm'ye karşılık gelen reflektans değerleri kullanılmıştır.

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

Kitosan aplikasyonu, reaktif boyama ve yıkama işlemleri tamamlanan dokuma kumaşların evsel ve ticari yıkamaya karşı haslıkları TEST renk haslığı cihazında ISO 105-C06/A1M standardı ile yapılmıştır.

Kumaşların UV geçirgenliği SHIMADZU UV-3600 UV-VIS NIR spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kumaşların ultraviyole koruma faktörü (UPF) AS/NZS4399:1996 standardında belirtilen formüle göre hesaplanmıştır. Bu standartta UPF hesabında aşağıda verilen Eş. 2 kullanılmaktadır (Xu diğ., 2009).

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400}(E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta\lambda)}{\sum_{290}^{400}(E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda)} \quad (2)$$

Eş. 2' de E_{λ} relatif eritemal spektral etki, S_{λ} güneşin spektral radyasyonu, T_{λ} materyalin spektral transmittansı ve $\Delta\lambda$ dalgaboyu adımlarıdır (Merdan and Acar, 2009).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Renk Koordinatları

Kitosan ile ön işlem görmüş ve boyanmış kumaşların renk koordinatları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'deki L^* değerleri incelendiğinde %1, %5 ve %8 konsantrasyonlarda kitosan aplikasyonundan sonra değişik miktarlarda farklı tuzlar içeren çözeltilerde reaktif boyanan numunelerden en koyu rengin %8 konsantrasyonda kitosan aplikasyonu sonrası 60 g L^{-1} konsantrasyonda NaCl içeren çözeltilerle yapılan boyamalardan elde edildiği görülmüştür. Aplike edilen kitosan konsantrasyonu arttıkça L^* değeri azalmış, yani renk koyulaşmıştır. Kitosan aplikasyonunda çapraz bağlayıcının kullanılması, kullanılmadığı durumlara göre devamındaki boyamalardan daha açık ve daha az doygun renklerin alınmasına sebep olmuştur. Bu durum literatürde BTCA'nın pamuk lifi içerisinde güçlü çapraz bağlanmaya sebep olması ile açıklanmıştır (Kim ve diğ., 2009). PAANA, tuz kullanılmadan yapılan boyamalara göre L^* değerinde bir miktar azalmaya yani renk koyuluğunda artışa sebep olmuştur. Bu tuzun oranı 2 katına çıkarıldığında da yarı miktarda kullanımına benzer L^* değerleri elde edilmiştir. Fakat NaCl miktarı iki kat artırıldığında L^* değerindeki azalmanın daha fazla olduğu görülmüştür. Dolayısıyla NaCl ile tuz kullanılmayan boyamalara göre çok daha koyu renkler alınmıştır. %2'lik konvansiyonel reaktif boyamadan elde edilen L^* değeri (52,89) %1'lik kitosan aplikasyonu devamında 30 g L^{-1} NaCl kullanılarak yapılan boyamalarınkine benzerken, daha yüksek miktarda kitosan aplikasyonu devamında NaCl kullanılarak yapılan boyamalarınkine göre düşük kalmıştır.

Tablo 2. Kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyanan kumaşlara ait renk koordinatları

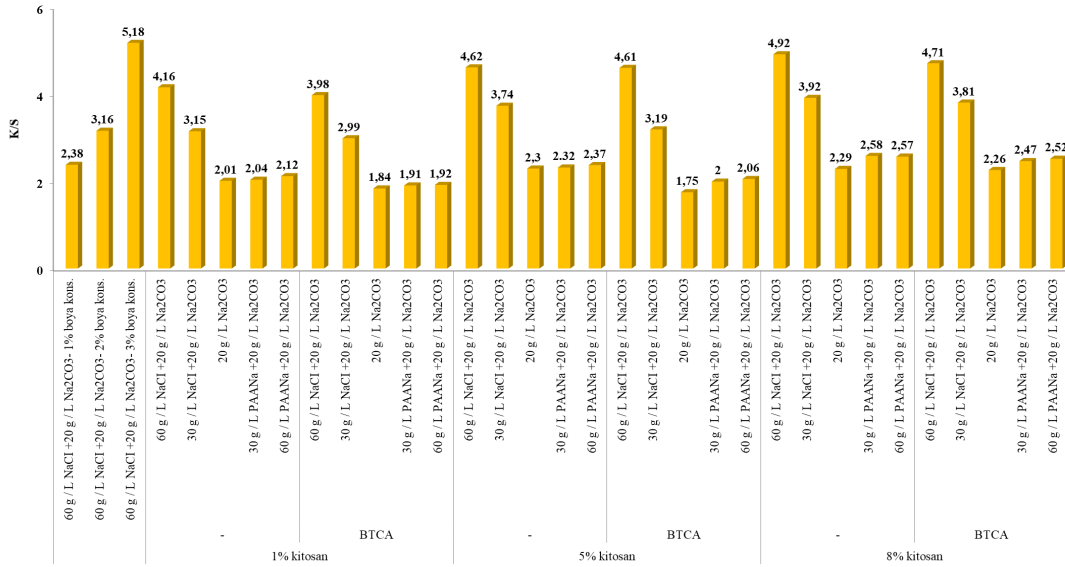
Kitosan Empregnasyonu			Boyama		L*	a*	b*	C*	h°	
Kons.(%)	Çapraz bağ.	Tip	Tuz	Boya	Kons.(%)	Kons.(g L ⁻¹)	Kons.(%)	C*	h°	
			Kons.(g L ⁻¹)	Kons.(%)						
1	-		NaCl	60	2	48,25 ± 0,11	41,19 ± 0,06	-11,28 ± 0,20	42,71 ± 0,07	344,68 ± 0,14
			NaCl	30		52,91 ± 0,14	39,17 ± 0,13	-11,10 ± 0,18	40,71 ± 0,10	344,17 ± 0,10
			-	-		58,11 ± 0,07	35,09 ± 0,08	-10,66 ± 0,10	36,67 ± 0,19	343,09 ± 0,12
			PAANa	30		57,99 ± 0,08	35,43 ± 0,15	-10,69 ± 0,11	37,01 ± 0,06	343,20 ± 0,19
			PAANa	60		57,51 ± 0,17	35,96 ± 0,14	-10,92 ± 0,19	37,58 ± 0,07	343,10 ± 0,15
1	BTCA		NaCl	60	2	49,88 ± 0,08	41,14 ± 0,09	-11,16 ± 0,10	42,63 ± 0,09	344,81 ± 0,08
			NaCl	30		53,45 ± 0,08	38,37 ± 0,05	-10,95 ± 0,09	39,90 ± 0,15	344,06 ± 0,11
			-	-		59,05 ± 0,06	33,90 ± 0,14	-10,21 ± 0,17	35,40 ± 0,12	343,23 ± 0,17
			PAANa	30		58,50 ± 0,12	33,77 ± 0,06	-10,52 ± 0,08	35,37 ± 0,05	342,69 ± 0,13
			PAANa	60		58,60 ± 0,07	34,68 ± 0,19	-10,75 ± 0,12	36,31 ± 0,11	342,77 ± 0,12
5	-		NaCl	60	2	47,27 ± 0,06	42,65 ± 0,12	-11,23 ± 0,07	44,10 ± 0,07	345,24 ± 0,06
			NaCl	30		50,92 ± 0,18	40,72 ± 0,08	-11,08 ± 0,13	42,20 ± 0,06	344,77 ± 0,16
			-	-		56,54 ± 0,20	35,53 ± 0,07	-10,91 ± 0,06	37,17 ± 0,10	342,92 ± 0,11
			PAANa	30		56,23 ± 0,09	36,08 ± 0,09	-10,96 ± 0,20	37,71 ± 0,10	343,09 ± 0,09
			PAANa	60		55,98 ± 0,06	36,40 ± 0,19	-11,08 ± 0,13	38,05 ± 0,05	343,06 ± 0,12
5	BTCA		NaCl	60	2	47,35 ± 0,09	42,06 ± 0,15	-11,11 ± 0,10	43,50 ± 0,14	345,20 ± 0,17
			NaCl	30		52,58 ± 0,08	39,53 ± 0,11	-10,68 ± 0,07	40,95 ± 0,06	344,87 ± 0,11
			-	-		59,72 ± 0,16	33,68 ± 0,15	-10,44 ± 0,12	35,26 ± 0,12	342,77 ± 0,08
			PAANa	30		58,13 ± 0,15	34,89 ± 0,08	-10,55 ± 0,08	36,45 ± 0,08	343,17 ± 0,14
			PAANa	60		57,75 ± 0,08	35,13 ± 0,12	-10,66 ± 0,15	36,71 ± 0,06	343,11 ± 0,11
8	-		NaCl	60	2	46,55 ± 0,12	43,09 ± 0,17	-11,67 ± 0,12	44,64 ± 0,17	344,84 ± 0,15
			NaCl	30		50,65 ± 0,17	40,91 ± 0,14	-11,48 ± 0,11	42,49 ± 0,14	344,32 ± 0,14
			-	-		56,28 ± 0,16	36,56 ± 0,20	-11,04 ± 0,08	38,19 ± 0,10	343,19 ± 0,18
			PAANa	30		54,92 ± 0,18	37,10 ± 0,12	-11,05 ± 0,11	38,71 ± 0,08	343,41 ± 0,08
			PAANa	60		54,83 ± 0,13	36,74 ± 0,11	-11,13 ± 0,17	38,39 ± 0,11	343,14 ± 0,18
8	BTCA		NaCl	60	2	46,82 ± 0,15	42,79 ± 0,13	-11,11 ± 0,10	44,21 ± 0,13	345,44 ± 0,18
			NaCl	30		50,11 ± 0,14	41,30 ± 0,19	-11,06 ± 0,05	42,76 ± 0,12	345,00 ± 0,17
			-	-		57,40 ± 0,18	35,40 ± 0,13	-10,75 ± 0,19	37,00 ± 0,15	343,10 ± 0,08
			PAANa	30		56,10 ± 0,17	36,49 ± 0,05	-10,94 ± 0,15	38,09 ± 0,12	343,30 ± 0,17
			PAANa	60		55,49 ± 0,08	36,43 ± 0,19	-11,02 ± 0,07	38,06 ± 0,08	343,16 ± 0,12
-	-		NaCl	60	1	55,77 ± 0,19	38,40 ± 0,09	-11,09 ± 0,07	39,97 ± 0,09	343,88 ± 0,12
				2	52,89 ± 0,06	40,57 ± 0,11	-11,11 ± 0,08	42,06 ± 0,18	344,68 ± 0,16	
				3	44,33 ± 0,07	44,81 ± 0,18	-11,80 ± 0,12	46,34 ± 0,14	345,24 ± 0,08	

a* değerleri aplikasyonda kullanılan kitosan miktarı arttıkça elde edilen rengin daha kırmızıda olduğunu göstermiştir. NaCl ve PAANa tuzunun boyama proseslerinde artan miktarlarda kullanımları da renkleri kırmızıya doğru kaydırmıştır. %2'lik konvansiyonel reaktif boyamadan elde edilen rengin kırmızılığının %1 ve %5 konsantrasyonda kitosan aplikasyonu sonrası 30 g L⁻¹ NaCl varlığında gerçekleştirilen boyamalarınki ile benzer olduğu görülmüştür. Benzer durumlar b* değerleri için de geçerli olup, boyama öncesi kitosan ve boyama sırasında tuz konsantrasyonlarının artırılması renklerin maviliği artmıştır.

Kroma değerleri (C*) artan kitosan ve tuz konsantrasyonları ile artış göstermiştir. Boyamalarda NaCl tuzu kullanıldığında PAANa'ya göre daha doygun renkler alınmıştır. Konvansiyonel %2'lik reaktif boyamanın doygunluğu 1% konsantrasyonda kitosan aplikasyonu sonrası 60 g L⁻¹ NaCl, %5 - %8 konsantrasyonda kitosan aplikasyonu sonrası 30 g L⁻¹ NaCl varlığında gerçekleştirilen boyamalarınkine benzer çıkmıştır.

3.2. Renk Kuvvetleri

Kitosan ile ön işlem gören ve boyanan kumaşların renk kuvvetleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2:

Kitosan uygulaması sonrası reaktif boyanan kumaşlara ait renk kuvvetleri

Reaktif boyamadan önce yapılan kitosan uygulamaları renk derinliklerini arttırmış ve bu artışlar kitosan konsantrasyonundaki artışla paralellik göstermiştir. Kitosan uygulamasından sonra NaCl kullanılmadan yürütülen boyama çalışmalarında pamuk kumaşın boyanması, kitosanın lif yüzeyini kısmen de olsa pozitif hale getirmiş olabileceğinin göstergesi olarak yorumlanmıştır (Bashar ve Khan, 2013). Bununla birlikte artan NaCl konsantrasyonunun renk derinliklerini arttırması tuzun boyarmaddenin kimyasal potansiyelini arttırması ile açıklanmıştır (Khatri ve diğ., 2015; King, 2007). Kitosan uygulaması sırasında ortama çapraz bağlayıcı ilavesi K/S değerlerini kullanılmadığı durumlara göre azaltmıştır. Literatürde de kitosanın BTCA ile birlikte kullanımı ile daha düşük renk derinliklerinin alındığı belirtilmiştir (Kim ve diğ., 2009). Bu durum ayrıca kitosanın selüloza çapraz bağlayıcı olmadan da bağlanabildiğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Boyama banyosunda artan NaCl konsantrasyonunun renk kuvveti üzerindeki etkileri PAANa'dan çok daha belirgin şekilde görülmüştür. %1 konsantrasyonda kitosan uygulamasından sonra konvansiyonel yöntemle göre yarı miktarda NaCl kullanılarak gerçekleştirilen %2'lik boyamalardan (3,15) %2'lik konvansiyonel boyamaninkine (3,16) benzer K/S değerleri alınmıştır. Hatta %8 kitosan uygulamasından sonra 60 g L⁻¹ NaCl ve 20 g L⁻¹ alkali varlığında %2 boyarmadde konsantrasyonunda gerçekleştirilen boyamalar (4,92), %3'lük konvansiyonel boyamanın renk derinliğine (5,18) yakın sonuç vermiştir. Bu durum kitosanın konvansiyonel boyamada kullanılması gereken tuz ihtiyacının yarı yarıya elimine edebileceğini ortaya çıkarmıştır.

Şekil 2 incelendiğinde boyamada NaCl yerine PAANa kullanıldığında daha düşük renk kuvvetlerinin alındığı görülmüştür. Bu durumun sebeplerinden birinin zayıf bir polielektrolit olan PAANa'nın tamamen iyonlaşmaması (Chollakup ve diğ., 2013) olduğu varsayılmıştır. Kitosan uygulaması ile lif yüzeyinde oluştuğu düşünülen pozitif yüklü grupların (Bashar ve Khan, 2013) bir kısmının kısmen iyonlaşan PAANa'nın karboksil grupları ile nötr hale gelerek lifin zeta potansiyelini bir miktar azalttığı öngörülse de boyarmaddenin assosiasyonu için yeterli derecede iyonlaşmayan PAANa'nın boyarmaddenin kimyasal potansiyelini arttırmadığı için NaCl'ye göre çok daha düşük renk kuvvetlerinin alınmasına sebep olabileceği de düşünülmüştür. Ayrıca, polielektrolitin boyarmadde-su molekülleri arasında oluşan çok düzenli küme yapılarını bozarak açığa çıkardığı boyarmadde moleküllerinden oluşan hidrofobik kümelerin çözeltinin iç fazından hava-sıvı arayüzüne göç etmesiyle boyama çözeltisinin yüzey gerilimini azalttığı bilinmekte

(Blumberg, 1986; Frank ve Evans, 1945) ve bu durumun da düşük renk kuvvetlerinin alınmasının diğer bir sebebi olabileceği değerlendirilmiştir. PAANa'dan NaCl'ye göre daha düşük renk kuvvetlerinin alınmasında PAANa'nın konsantrasyonunun ve işlem gördüğü sıcaklığın yeterli olmamasının da etkisi olabileceği düşünülmüştür. Bunlara ilave olarak polielektrolitin pH ve boyarmaddenin tuz duyarlılıklarının da alınan K/S değerleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Chollakup ve diğ., 2013; Guan ve diğ., 2007). Boyarmaddenin elektrolit duyarlılığı, elektronik yük miktarının moleküler ağırlığına oranına göre değişebildiği için (Troatman, 1970) PAANa'nın farklı kimyasal yapıda bir boyarmadde ile kullanıldığı takdirde daha yüksek K/S değerlerinin alınmasını sağlayabileceği öngörülmektedir.

3.3. Yıkama ve Sürtme Haslıkları

Tablo 3'te farklı konsantrasyonlarda kitosan ile ön işlem gören ve iki farklı elektrolitle bunların değişen konsantrasyonlarında reaktif boyanan kumaşlara ait yıkama haslıkları verilmiştir.

Tablo 3. Kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyanan kumaşlara ait yıkama haslıkları

Kitosan Emregnasyonu		Alkali	Boyama		Lekeleme					Solma					
Kitosan kons. (%)	Çapraz bağ.		Tuz	Tip	Kons. ($g L^{-1}$)	WO	PC	PES	PA		CO	CA			
1	-	20 g L ⁻¹	-	NaCl	60	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5			
					30	5	5	5	5	5	5				
				PAANa	30	5	5	5	5	5	5	5			
					60	5	5	5	5	5	5	5			
				+	NaCl	60	5	5	5	5	5	5	5		
						30	5	5	5	5	5	5	5		
	PAANa		30		5	5	5	5	5	5	5				
			60		5	5	5	5	5	5	5				
	5		-		20 g L ⁻¹	-	NaCl	60	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
								30	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
				PAANa			30	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5	
							60	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5	
+		NaCl		60			5	5	5	5	5	5	5		
				30			5	5	5	5	5	5	5		
		PAANa	30	5		5	5	5	5	5	5				
			60	5		5	5	5	5	5	5				
		8	-	20 g L ⁻¹		-	NaCl	60	4	5	5	5	4	5	4
								30	4	5	5	5	4	5	4
PAANa							30	4	5	5	5	4	5	4	
							60	4	5	5	5	4	5	4	
+	NaCl				60		4/5	5	5	5	4/5	5	4/5		
					30		4/5	5	5	5	4/5	5	4/5		
	PAANa		30		4/5	5	5	5	4/5	5	4/5				
			60		4/5	5	5	5	4/5	5	4/5				
	-		-		20 g L ⁻¹	NaCl	60	5	5	5	5	5	5		

*WO= yün, PC=akrilik, PES=poliester, PA=nylon, CO=pamuk, CA=asetat

Kitosan aplikasyonu sonrasında farklı şartlarda reaktif boyanan kumaşların yıkama haslıkları genel olarak iyi-mükemmel seviyede çıkmıştır. Çapraz bağlayıcı kullanılmadan artan kitosan konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kitosan empregnasyonları sonrasında NaCl varlığında yapılan boyamaların haslıklarının kitosan aplikasyonunda çapraz bağlayıcı kullanılanlarınkine göre yarım puan daha düşük olduğu görülmüştür.

3.4. Ultraviyole Koruma Faktörü

Tablo 4'te farklı konsantrasyonlarda kitosan ile ön işlem gören ve iki farklı tuzla bunların değişen konsantrasyonlarında reaktif boyanan kumaşların ultraviyole koruma faktörleri verilmiştir.

Tablo 4. Kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyanan kumaşların UPF değerleri

Kitosan Empregnasyonu		Alkali	Boyama		UPF
Kitosan kons. (%)	Çapraz bağ.		Tuz	Tuz kons. (g L ⁻¹)	
1	-	20 g L ⁻¹	NaCl	60	97,15 ± 0,06
				30	89,28 ± 0,18
			-	-	44,09 ± 0,09
			PAANa	30	53,95 ± 0,11
				60	56,25 ± 0,15
	BTCA		NaCl	60	78,09 ± 0,16
				30	74,19 ± 0,17
			-	-	48,08 ± 0,18
			PAANa	30	53,33 ± 0,17
				60	55,69 ± 0,07
5	-	20 g L ⁻¹	NaCl	60	99,42 ± 0,06
				30	91,59 ± 0,08
			-	-	43,24 ± 0,15
			PAANa	30	55,33 ± 0,12
				60	62,43 ± 0,10
	BTCA		NaCl	60	81,36 ± 0,08
				30	78,21 ± 0,14
			-	-	49,38 ± 0,18
			PAANa	30	55,19 ± 0,08
				60	56,76 ± 0,15
8	-	20 g L ⁻¹	NaCl	60	120,18 ± 0,10
				30	95,06 ± 0,14
			-	-	49,62 ± 0,14
			PAANa	30	64,10 ± 0,17
				60	75,63 ± 0,05
	BTCA		NaCl	60	100,19 ± 0,16
				30	79,24 ± 0,19
			-	-	52,10 ± 0,17
			PAANa	30	60,21 ± 0,08
				60	66,48 ± 0,09
-	-	20 g L ⁻¹	NaCl	60	90,49 ± 0,07
-	-	-	-	-	5,93 ± 0,05

UPF değerleri incelendiğinde kitosan aplikasyonundan ve boyamadan sonra her bir kumaşın mükemmel seviyede UV koruyuculuk gösterdiği görülmüştür. UPF değerlerinin artan kitosan konsantrasyonu ve renk derinliği ile arttığı görülmüştür. Bu durum literatürde kitosanın polikationik doğasından dolayı pamuklu kumaşın boyarmadde absorpsiyon yüzdesini arttırması ile açıklanmıştır (Verma ve diğ., 2021). UPF değerlerinin renk kuvvetleri ile paralellik göstermesi literatürde koyu renklerin daha fazla UVR'yi emerek daha yüksek UPF'lere neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Gies ve diğ., 1998). Boyama işleminde kullanılan elektrolitlerin UPF'ye etkileri incelendiğinde NaCl'nin PAANA'ya göre UPF üzerinde daha etkili olmasının ve bunların artan konsantrasyonlarının UPF'yi arttırmasının sebeplerinin de artan renk derinlikleri olduğu düşünülmüştür. Her bir proseste en yüksek UPF, kitosan aplikasyonu sonrası 60 g L⁻¹ konsantrasyonda NaCl tuzu varlığında yapılan boyamalardan elde edilmiştir. İşlem görmemiş kumaşın 5,93 olan UPF değeri konvansiyonel boyamadan sonra 90,49'a çıkmıştır. Boyamadan önce kitosan aplikasyonu yapıldığında ise bu değer 120,18'e ulaşmıştır. Sadece ön işlem görmüş kumaşın UPF değeri (5,93) ile bu kumaşın boyama (90,49) ve kitosan aplikasyonu+boyama işlemlerinden (120) sonraki UPF değerleri kıyaslandığında, UPF değerinin artışında boyama işleminin kitosan aplikasyonundan daha etkili olduğu görülmüştür.

4. SONUÇ

Tekstil endüstrisinde boyama ve yıkama sırasında yüksek miktarlarda su kullanımının paralelinde ortaya çıkan yüksek miktarlarda atık su içerdiği kimyasallar maddeler sebebiyle çevre için büyük tehdit oluşturmaktadır. Ekolojik olarak sürdürülebilir ve temiz boyama teknolojisi üzerine yapılan çalışmalarda tekstil boyama atıklarının oluşumunu ve deşarjını azaltma ihtiyacı önemli hale geldiğinden bu konular araştırmacılar ve uygulayıcılar arasında büyük ilgi uyandırmıştır. Bu çalışmada da çevreci boyama prosesi tasarımı kapsamında kitosanla yüzey modifikasyonu sonrası polielektrolit varlığında reaktif boyamanın uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın renk kuvveti sonuçları bu değerlerin sadece boyamadan önce applike edilen kitosan konsantrasyonuna değil, aynı zamanda boyamada kullanılan elektrolite ve onun konsantrasyonuna da bağlı olduğunu göstermiştir. Reaktif boyamada PAANA kullanımının NaCl'ye göre daha düşük renk derinliklerinin alınması ile sonuçlanması PAANA elektrolitinin; tamamen iyonize olamadığı için boyarmaddenin kimyasal potansiyelini arttıramaması, pH-sıcaklık-süre hassasiyeti ve yüzey gerilimini azalttığı için boyarmadde-su yapısını yapısını bozarak hidrofobik boyarmadde kümeleri oluşturması ile açıklanmıştır. Kitosanla modifiye edilen ve boyanan kumaş numunelerinin yıkama haslıkları iyi, UPF değerleri ise mükemmel seviyede çıkmıştır. Ekolojik olarak sürdürülebilir boyama proses tasarımı sonuçları PAANA'nın uygulanma koşullarının optimize edilmesi gerektiğini göstermiştir. Optimizasyon çalışmaları sonunda atık su yüklerinin de düşük çıkması halinde bu boyama prosesi tekstil işletmelerinde uygulanabilecek hale gelerek temiz bir dünya için önemli katkıda bulunacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından "Pamuklu Materyallerin Reaktif ve Direkt Boyar Maddeler ile Boyanmasında Atık Yükünü Düşürecek Alternatif Yöntemlerin İncelenmesi" başlıklı ve OUAP(MH)-2019/5 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Tuba Toprak-Çavdur, çalışmanın kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, fikirsel içeriğin eleştirel incelemesi ve son onay ve sorumluluk alanlarında, Pervin Aniş ise kavramsal ve/veya tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, fikirsel içeriğin eleştirel incelemesi ve son onay ve sorumluluk alanlarında çalışmaya katkı koymuştur.

KAYNAKLAR

1. Abdel-Halim, E.S., Abdel-Mohdy, F.A., Al-Deyab, S.S., El-Newehy, M.H. (2010) Chitosan and Monochlorotriazinyl- β -Cyclodextrin Finishes Improve Antistatic Properties of Cotton/Polyester Blend and Polyester Fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 82 (1): 202–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.077>.
2. Agarwal, B.J., Bhattacharya, S.D.(2010) Possibilities of Polymer-Aided Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes at Neutral pH, *Journal of Applied Polymer Science*, 118: 1257-1269. <https://doi.org/10.1002/app.32469>
3. Ahmad, A., Mohd-Setapar, S.H., Chuong, C.S., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R., Rafatullah, M. (2015) Recent Advances in New Generation Dye Removal Technologies: Novel Search for Approaches to Reprocess Wastewater, *RSC Advances*, 5 (39): 30801–18. <https://doi.org/10.1039/c4ra16959j>.
4. Ahmed, N.S.E. (2005) The Use of Sodium Edate in the Dyeing of Cotton with Reactive Dyes, *Dyes and Pigments*, 65 (3): 221–25. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.07.014>.
5. Ahmed, N.S.E., Youssef, Y.A., El-Shishtawy, R.M., Mousa, A.A. (2006) Urea/Alkali-Free Printing of Cotton with Reactive Dyes, *Coloration Technology*, 122 (6): 324–28. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2006.00047.x>.
6. Akgun, M., Becerir, B., Alpay, H.R. (2014) Reflectance Prediction of Colored Polyester Fabrics by A Novel Formula, *Fibers and Polymers*, 15 (1): 126–37. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-0126-y>.
7. Ali, R., Ali, S., Khatri, A., Javeed, A. (2022) Using Biodegradable Organic Salt for Cotton Garment Dyeing to Reduce Effluent Pollution, *Coloration Technology*, 1–9. <https://doi.org/10.1111/cote.12599>.
8. Alonso, D., Gimeno, M., Olayo, R., Vázquez-Torres, H., Sepúlveda-Sánchez, J.D., Shirai, K., (2009) Cross-Linking Chitosan into UV-Irradiated Cellulose Fibers for The Preparation of Antimicrobial-Finished Textiles, *Carbohydrate Polymers*, 77 (3): 536–43. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.027>.
9. Anis, P., Toprak, T., Kutlu, E. (2019) Sericin Assisted Eco-Friendly Reactive Dyeing for Cotton Fabric, *Cellulose*, 26 (10): 6317–31. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02464-3>.
10. Arivithamani, N., Dev, V.R.G. (2017a) Industrial Scale Salt-Free Reactive Dyeing of Cationized Cotton Fabric with Different Reactive Dye Chemistry, *Carbohydrate Polymers*, 174: 137–45. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.045>.
11. Arivithamani, N., Dev, V.R.G. (2017b) Cationization of Cotton for Industrial Scale Salt-Free Reactive Dyeing of Garments, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19 (9): 2317–26. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1425-y>.
12. Babar, A.A., Bughio, N. ul ain, Peerzada, M.H., Naveed, T., Dayo, A.Q. (2019) Exhaust

- Reactive Dyeing of Lyocell Fabric with Ultrasonic Energy, *Ultrasonics Sonochemistry*, 58: 104611. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.028>.
13. Bahmani, S.A., East, G.C., Holme, I. (2000) The Application of Chitosan in Pigment Printing, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116 (3): 94–99. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2000.tb00027.x>.
 14. Bashar, M.M., Khan, M.A. (2013) An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use, *Journal of Polymers and the Environment*, 21 (1): 181–90. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0476-8>.
 15. Blumberg, A.A. (1986) Membranes and Films from Polymers, *Journal of Chemical Education* 63 (5): 414–17. <https://doi.org/10.1021/ed063p414>.
 16. Burkinshaw, S.M., Salihu, G. (2019a) The Role of Auxiliaries in the Immersion Dyeing of Textile Fibres: Part 3 Theoretical Model to Describe the Role of Inorganic Electrolytes Used in Dyeing Cellulosic Fibres with Direct Dyes, *Dyes and Pigments*, 161: 546–64. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.039>.
 17. Burkinshaw, S.M., Salihu, G. (2019b) The Role of Auxiliaries in the Immersion Dyeing of Textile Fibres: Part 6 Analysis of Conventional Models That Describe the Manner by Which Inorganic Electrolytes Promote Reactive Dye Uptake on Cellulosic Fibres, *Dyes and Pigments*, 161: 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.028>.
 18. Cai, L., Ying, D., Liang, X., Zhu, M., Lin, X., Xu, Q., Cai, Z., Xu, X., Zhang, L. (2021) A Novel Cationic Polyelectrolyte Microsphere for Ultrafast and Ultra-Efficient Removal of Heavy Metal Ions and Dyes, *Chemical Engineering Journal*, 410: 128404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128404>.
 19. Chakraborty, J. N. (2010) *Dyeing with Reactive Dye*, in *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, edited by J.N. Chakraborty, 57–75. Daryaganj: Woodhead Publishing.
 20. Chattopadhyay, D.P. (2011) *Chemistry of Dyeing*, in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1: Principles, Processes and Types of Dyes*, edited by M. Clark, 150–83. Cambridge: Woodhead Publishing.
 21. Chinta, S. K., and Shrivastava V. (2013) Technical Facts & Figures of Reactive Dyes Used in Textiles, *International Journal of Engineering and Management Sciences*, 4 (3): 308–12.
 22. Chollakup, R., Beck, J.B., Dirnberger, K., Tirrell, M., Eisenbach, C.D. (2013) Polyelectrolyte Molecular Weight and Salt Effects on the Phase Behavior and Coacervation of Aqueous Solutions of Poly(Acrylic Acid) Sodium Salt and Poly(Allylamine) Hydrochloride, *Macromolecules*, 46 (6): 2376–90. <https://doi.org/10.1021/ma202172q>.
 23. Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E. (2015) Remediation of Textile Effluents by Membrane Based Treatment Techniques: A State of the Art Review, *Journal of Environmental Management*, 147: 55–72. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.008>.
 24. Fang, K., Shu, D., Liu, X., Cai, Y., An, F., Zhang, X. (2018) Reactive Pad-Steam Dyeing of Cotton Fabric Modified with Cationic P(St-BA-VBT) Nanospheres, *Polymers*, 10 (564): 1–11. <https://doi.org/10.3390/polym10060564>.
 25. Frank, H.S., Evans, M.W. (1945) Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes, *The Journal of Chemical Physics*, 13 (11): 507–32. <https://doi.org/10.1063/1.1723985>.
 26. Gies, P.H., Roy, C.R., Toomey, S., McLennan, A. (1998) Protection against Solar Ultraviolet

- Radiation, *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 422 (1): 15–22. [https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(98\)00181-X](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(98)00181-X).
27. Guan, Y., Zheng, Q., Mao, Y., Gui, M., Fu, H. (2007) Application of Polycarboxylic Acid Sodium Salt in the Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes, *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 726–32. <https://doi.org/10.1002/app>.
 28. Hasebe, Y., Kuwahara, K., Tokunaga, S. (2001) Applied Technology Chitosan Hybrid Deodorant Agent for Finishing Textiles-A New Polymeric Deodorizer Exhibited Effective Deodorant Performance Against Human Malodors, *American Association of Textile Chemists and Colorists Review*, 1 (11): 23–27.
 29. Huang, K.S., Wu, W.J., Chen, J.B., Lian, H.S. (2008) Application of Low-Molecular-Weight Chitosan in Durable Press Finishing, *Carbohydrate Polymers*, 73 (2): 254–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.023>.
 30. Huang, L., Xiao, L., Yang, G. (2018) Chitosan Application in Textile Processing, *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*, 4 (2): 32–34. <https://doi.org/10.19080/ctfte.2018.04.555635>.
 31. Kaliyamoorthi, K., Thangavelu, R. (2015) Union Dyeing of Cotton/Nylon Blended Fabric by Plasma-Nano Chitosan Treatment, *Fashion and Textiles*, 2 (10): 1–10. <https://doi.org/10.1186/s40691-015-0035-8>.
 32. Kasaai, M.R. (2010) Determination of The Degree of N-Acetylation for Chitin and Chitosan by Various NMR Spectroscopy Techniques: A Review, *Carbohydrate Polymers*, 79 (4): 801–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.051>.
 33. Khatri, A., Padhye, R., White, M. (2013) The Use of Trisodium Nitrilo Triacetate in the Pad-Steam Dyeing of Cotton with Reactive Dyes, *Coloration Technology*, 129 (1): 76–81. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2012.00410.x>.
 34. Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M., White, M. (2015) A Review on Developments in Dyeing Cotton Fabrics with Reactive Dyes for Reducing Effluent Pollution, *Journal of Cleaner Production*, 87 (1): 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017>.
 35. Kim, K.-S., Kim, S.-J., Jeon, D.-W. (2009) Dyeability of Cotton Fabric Treated with Chitosan, 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, and Citric Acid, *Journal of Fashion Business*, 13 (1): 115–24.
 36. King, D. (2007) Dyeing Cotton and Cotton Products, in *Cotton: Science and Technology*, edited by S. Gordon and Y-L. Hsieh, 353–80. Cambridge: Woodhead Publishing.
 37. Leistner, M., Abu-Odeh, A.A., Rohmer, S.C., Grunlan, J.C. (2015) Water-Based Chitosan/Melamine Polyphosphate Multilayer Nanocoating That Extinguishes Fire on Polyester-Cotton Fabric, *Carbohydrate Polymers*, 130: 227–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.005>.
 38. Lim, S.H., Hudson, S.M. (2003) Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 43 (2): 223–69. <https://doi.org/10.1081/MC-120020161>.
 39. Liu, L., Mu, B., Li, W., Yang, Y. (2019) Cost-Effective Reactive Dyeing Using Spent Cooking Oil for Minimal Discharge of Dyes and Salts, *Journal of Cleaner Production*, 227: 1023–34. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.277>.
 40. Louris, E., Sfiroera, E., Priniotakis, G., Makris, R., Siemos, H., Efthymiou, C., Assimakopoulos, M.N. (2019) Evaluating the Ultraviolet Protection Factor (UPF) of Various Knit Fabric Structures, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 459:

012051. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/459/1/012051>.

41. Massella, D., Giraud, S., Guan, J., Ferri, A., Salaün, F. (2019) Textiles for Health: A Review of Textile Fabrics Treated with Chitosan Microcapsules, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (4): 1787–1800. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00913-w>.
42. Merdan, N., Acar, K. (2009) Tekstilde UV Absorban Madde Uygulamaları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16: 1–12.
43. Moattari, M., Moattari, F., Kouchesfehiani, H.M., Kaka, G., Sadraie, H.S., Naghdi, M. (2018) Chitosan and Textile Industry, *Trends in Textile Engineering & Fashion Technology*, 2 (5): 236–38. <https://doi.org/10.31031/tteft.2018.02.000549>.
44. Mourya, V.K., Inamdar, N.N. (2008) Chitosan-Modifications and Applications: Opportunities Galore, *Reactive and Functional Polymers*, 68 (6): 1013–51. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.03.002>.
45. Mu, B., Li, W., Xu, H., Emanuel, L.R., Yang, Y. (2019) Salt-Free and Environment-Friendly Reactive Dyeing of Cotton in Cottonseed Oil/Water System, *Cellulose*, 26 (10): 6379–91. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02541-7>.
46. Noralian, Z., Gashti, M.P., Moghaddam, M.R., Tayyeb, H., Erfanian, I. (2021) Ultrasonically Developed Silver/Iota-Carrageenan/Cotton Bionanocomposite as An Efficient Material for Biomedical Applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 180: 439–57. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.204>.
47. Ozturk, E., Cinperi, N.C., Kitis, M. (2020) Improving Energy Efficiency Using the Most Appropriate Techniques in An Integrated Woolen Textile Facility, *Journal of Cleaner Production*, 254: 120145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120145>.
48. Ozturk, E., Koseoglu, H., Karaboyaci, M., Yigit, N.O., Yetis, U., Kitis, M. (2016) Minimization of Water and Chemical Use in A Cotton/Polyester Fabric Dyeing Textile Mill, *Journal of Cleaner Production*, 130: 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.080>.
49. Pei, L., Luo, Y., Saleem, M.A., Wang, J. (2021) Sustainable Pilot Scale Reactive Dyeing Based on Silicone Oil for Improving Dye Fixation and Reducing Discharges, *Journal of Cleaner Production*, 279: 123831. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123831>.
50. Prabu, H.G., Sundrarajan, M. (2002) Effect of the Bio-Salt Trisodium Citrate in the Dyeing of Cotton, *Coloration Technology*, 118 (3): 131–34. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2002.tb00370.x>.
51. Ramadan, M.A. el-moneim, Samy, S., Abdulhady, M., Hebeish, A. (2011) Eco-Friendly Pretreatment of Cellulosic Fabrics with Chitosan and Its Influence on Dyeing Efficiency, in *Natural Dyes*, edited by E Kumbasar, 3–12. London: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/20097>.
52. Sankaran, A., Kamboj, A., Samant, L., Jose, S. (2021) Synthetic and Natural UV Protective Agents for Textile Finishing, in *Innovative and Emerging Technologies for Textile Dyeing and Finishing*, edited by Luqman Jameel Rather, Aminoddin Haji, and Mohd Shabbir, 301–24. New Jersey: Wiley-Scrivener. <https://doi.org/10.1002/9781119818915.ch8>.
53. Shahidi, S., Ghoranneviss, M., Dalalsharifi, S. (2015) Preparation of Multifunctional Wool Fabric Using Chitosan after Plasma Treatment, *Journal of the Textile Institute*, 106 (10): 1127–34. <https://doi.org/10.1080/00405000.2014.977522>.
54. Shu, L., Waite, T.D., Bliss, P.J., Fane, A., Jegatheesan, V. (2005) Nanofiltration for the Possible Reuse of Water and Recovery of Sodium Chloride Salt from Textile Effluent, *Desalination*, 172: 235–43. <https://doi.org/10.1016/j>.

55. Stegmaier, T., Wunderlich, W., Hager, T., Siddique, A.B., Sarsour, J., Planck, H. (2008) Chitosan - A Sizing Agent in Fabric Production - Development and Ecological Evaluation, *Clean - Soil, Air, Water*, 36 (3): 279–86. <https://doi.org/10.1002/clen.200700013>.
56. Tang, A.Y.L., Lee, C.H., Wang, Y.M., Kan, C.W. (2019) Dyeing Cotton with Reactive Dyes: A Comparison between Conventional Water-Based and Solvent-Assisted PEG-Based Reverse Micellar Dyeing Systems, *Cellulose*, 26 (2): 1399–1408. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2150-3>.
57. Toprak, T., Anis, P. (2017) Textile Industry's Environmental Effects and Approaching Cleaner Production and Sustainability: An Overview, *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 2 (4): 429–42. <https://doi.org/10.15406/jteft.2017.02.00066>.
58. Toprak, T., Anis, P., Kutlu, E., Kara, A. (2018) Effect of Chemical Modification with 4-Vinylpyridine on Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dye, *Cellulose*, 25 (11): 6793–6809. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2026-6>.
59. Troatman, E.R. (1970) *Reactive Dyes*, in *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres*, 4th ed., 520–43. London: Charles Griffin & Company.
60. Verma, M., Gahlot, N., Singh, S.S.J., Rose, N.M., (2021) UV Protection and Antibacterial Treatment of Cellulosic Fibre (Cotton) Using Chitosan and Onion Skin Dye, *Carbohydrate Polymers*, 257: 117612. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117612>
61. Vikrant, K., Giri, B.S., Raza, N., Roy, K., Kim, K.H., Rai, B.N., Singh, R.S. (2018) Recent Advancements in Bioremediation of Dye: Current Status and Challenges, *Bioresource Technology*, 253: 355–67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.029>.
62. Wang, W.Y., Chiou, J.C., Chen, W.X., Yu, J.L., Kan, C.W. (2022) A Salt-Free, Zero-Discharge and Dyebath-Recyclable Circular Coloration Technology Based on Cationic Polyelectrolyte Complex for Cotton Fabric Dyeing, *Cellulose*, 29 (2): 1249–62. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04353-0>.
63. Xie, K., Hou, A., Sun, Y. (2008) Chemical Graft of Cellulose with the Ion-Pair Emulsion Containing the Reactive Groups and Its Dyeing Properties, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29 (10): 1385–90. <https://doi.org/10.1080/01932690802313105>.
64. Xu, X.-J., Huang, S.-M., Zhang, L.-H. (2009) Biodegradability, Antibacterial Properties, and Ultraviolet Protection of Polyvinyl Alcohol-Natural Polyphenol Blends, *Polymer Composites*, 30 (11): 1611–17. <https://doi.org/10.1002/pc>.
65. Yen, M.S. (2001) Application of Chitosan/Nonionic Surfactant Mixture in Reactive Dyes for Dyeing Wool Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (14): 2859–64. <https://doi.org/10.1002/app.1403>.
66. Youssef, Y.A., Ahmed, N.S.E., Mousa, A.A., El-Shishtawy, R.M. (2008) Alkaline Dyeing of Polyester and Polyester/Cotton Blend Fabrics Using Sodium Edetate, *Journal of Applied Polymer Science*, 108: 342–50. <https://doi.org/10.1002/app>.