



**T. C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUKLU MAMULLERDE KULLANILAN ÇAPRAZ BAĞLAYICI MADDELER
İLE RENK ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ**

NAZLI BERNA UÇAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA-2005

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUKLU MAMULLERDE KULLANILAN ÇAPRAZ BAĞLAYICI
MADDELER İLE RENK ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ**

NAZLI BERNA UÇAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 11/10/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Prof.Dr.M.Abdülhalik.İSKENDER
(Danışman)**

Prof.Dr. H. Rifat ALPAY

Prof. Dr. Erdoğan DİLAVEROĞLU

ÖZET

Çapraz bağlayıcı kimyasal maddeler, tekstilde olduğu kadar, plastikler, adhesiv sistemler ve polimerik sistemlerin modifikasyonu gibi tekstil dışı alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, tekstilde pamuklu mamullerin kalıcı düzgünlük özelliklerini geliştiren çapraz bağlayıcı kimyasal maddeler üzerinde durulmuştur.

Bu çalışmada pamuklu kumaşlarda kullanılan çapraz bağlayıcı kimyasalların renk, buruşmazlık açısı (WRA) çapraz bağlanma derecesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışmada 3/1 dimi dokuma örgüsünde %100 pamuklu kumaş ve reaktif boyarmaddeler kullanılmıştır. Numune kumaşların kalıcı düzgünlük apresi için çapraz bağlayıcı olarak formaldehit içermeyen 1,2,3,4-Bütantetrakarboksilik asit (BTCA), katalizatör olarak da sodyumhipofosfit monohidrat (SHP) kullanılmıştır.

Tezin deneysel çalışmalarında numune kumaşlar boyarmadde üreticisi tarafından önerilen bir reaktif boyama reçetesine göre boyanmıştır. Daha sonra kumaşlar dört farklı BTCA konsantrasyonlarında ve dört farklı kürleme sıcaklıklarında apre işlemine tabi tutulmuşlardır. Kumaşta kalıcı düzgünlük apresinin meydana getirdiği renk farklılığının sayısal olarak ifade edilebilmesi için, apre işleminden önce ve sonra olmak üzere renk değerleri ölçülmüştür.

Ayrıca apre sonrasında numune kumaşların buruşmazlık açıları ölçülmüştür. Apre işlemine tabi tutulan numunelerin saponifikasyon işleminden sonra metilen mavisi boyama metoduna göre çapraz bağlanma dereceleri ifade edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara istinaden; BTCA çapraz bağlayıcısının farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda pamuklu kumaşlarda renk üzerindeki etkisi, apre sonrası verdiği buruşmazlık etkisi ve çapraz bağlanma miktarları incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER

Kalıcı düzgünlük apresi, çapraz bağlayıcı kimyasallar, selüloz.

ABSTRACT

Crosslinking agents are widely used in non-textile applications like plastics, adhesive systems and modification of other polymeric systems, as well as textile applications. In this research, crosslinking agents that impart durable press properties of cellulosic materials are studied.

In this study, the effects of durable press finishing process on fabric color, wrinkle recovery angle (WRA) and crosslinking degree of cotton fabrics are investigated.

In the study, 3/1 twill weave 100% cotton fabric and reactive dyes are used. For the durable press finish of fabric samples, 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid (BTCA) is used as a non-formaldehyde crosslinking agent and sodiumhypophosphate monohydrate (SHP) is used as catalyst.

In the experimental part, fabric samples were dyed according to a reactive dyeing recipe recommended by the dyestuff producer. After dyeing, BTCA was applied to the samples at four different concentrations and at four different curing temperatures. Colour values measured before and after the durable press finishing processes to obtain the colour differences of fabric samples which are produced by finishing processes.

Wrinkle recovery angles of fabric samples are measured after the finishing treatments. To determine the crosslinking degree, the methylene blue method is used after the saponification of crosslinked samples.

The effects of BTCA as a non-formaldehyde crosslinking agent on fabric colour, on wrinkle recovery and on crosslinking degree at different concentrations and different curing temperatures are investigated.

KEYWORDS

Durable press finish, crosslinking agents, cellulose.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Selüloz Liflerinin Özellikleri ve Pamuğun Yapısı	2
2.1.1. Selüloz Liflerinin Moleküler Yapısı.....	2
2.1.2. Selüloz Liflerinin Kimyasal Özellikleri.....	6
2.1.2.1. Sıcaklığın Selüloz Liflerine Etkisi.....	6
2.1.2.2. Suyun ve Organik Çözücülerin Selüloz Liflerine Etkisi.....	7
2.1.2.3. Alkalilerin Selüloz Liflerine Etkisi.....	7
2.1.2.4. Asitlerin Selüloz Liflerine Etkisi.....	10
2.1.2.5. Tuzların Selüloz Liflerine Etkileri.....	12
2.1.3. Pamuk Lifinin Morfolojik Özellikleri	13
2.2. Pamuğun Boyanması.....	18
2.2.1. Reaktif Boyarmaddeler	18
2.2.2. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı	19
2.2.3. Reaktif Boyarmaddelerin Selülozla Verdiği Reaksiyon.....	22
2.2.3.1. Nükleofilik Substitüsyon.....	22
2.2.3.2. Nükleofilik Adisyon	24
2.2.4. Reaktif Boyarmaddelerde Hidroliz Olayı	24
2.3. Pamuklu Mamullerin Kalıcı Düzgünlük Apresi ve Buruşmazlık Davranışları	25
2.3.1. Pamuklu Mamullerin Buruşma Nedenleri	26
2.3.2. Pamuklu Mamullerin Buruşmasına Etki Eden Faktörler.....	27
2.3.3. Pamuklu Mamullerin Buruşma Toparlanması ve Tarihçesi	28
2.4. Selüloz Çapraz Bağlayıcı Kimyasal Maddeler	30
2.4.1. Formaldehit Reaksiyonları.....	30
2.4.2. Aminoplastlar (Reçine Oluşturucular).....	31
2.4.2.1. Üre/Formaldehit	31
2.4.2.2. Melamin/Formaldehit	32
2.4.3. Reaktanlar	34
2.4.3.1. Dimetiloletilenüre (DMEU)	34

2.4.3.2. Dimetilol-4,5-Dihidroksietilen Üre (DMDHEU).....	35
2.4.3.3. Karbamatlar	37
2.4.4. Formaldehit Sorunu	38
2.4.5. Modifiye Edilmiş DMDHEU	40
2.4.5.1. Metilenmiş DMDHEU	40
2.4.5.2. Dietilenglikollenmiş DMDHEU.....	40
2.4.6. Formaldehit İçermeyen Çapraz Bağlayıcılar	42
2.4.6.1. Dimetil-4,5,Dihidroksietilen Üre (DMEDHEU)	43
2.4.6.2. Polikarboksilik Asitler (PCA)	43
2.4.6.3. Dialdehitler	52
2.4.7. İyonik Çapraz Bağlanma	54
2.4.8. Çapraz Bağların Açılması (Saponifikasyon) İşlemi.....	55
2.4.9. Çapraz Bağlanma Miktarının Tayini.....	56
2.4.10. Kalıcı Düzgünlük Apresi Aplikasyon Teknikleri.....	57
2.4.10.1. Kuru Kondenzasyon (Pad-Dry-Cure) Tekniği	57
2.4.10.2. Yaş Kondenzasyon (Wet-Fixation) Tekniği	58
2.4.10.3. Gecikmeli Kondenzasyon (Post-Curing) Tekniği	59
2.4.11. Çapraz Bağlanmanın Kumaş Özellikleri Üzerine Etkisi	60
2.4.11.1. Kalıcı Düzgünlük Performansı ve Buruşmazlık Açısı.....	60
2.4.11.2. Kopma, Yırtılma ve Aşınma Dayanımı	61
2.4.11.3. Diğer Kumaş Özellikleri	62
3. MATERYAL VE YÖNTEM	64
3.1. Materyal.....	64
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kumaşın Özellikleri	64
3.1.2. Kullanılan Reaktif Boyarmaddeler.....	64
3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	65
3.1.4. Kullanılan Aletler ve Cihazlar	66
3.1.4.1. Chyo Hassas Terazı	66
3.1.4.2. Kay-Mak Numune Boyama Makinası	66
3.1.4.3. Termal HT Mini Boyama Makinası	66
3.1.4.4. Macbeth ColorEye MS2020+ Reflektans Spektrofotometresi.....	66
3.1.4.5. Werner Mathis AG Fulard	66

3.1.4.6. Taylan Marka Mini Ram.....	67
3.1.4.7. Buruşmazlık Açısı Test Aleti	67
3.1.4.8. Diğer Laboratuvar Cihazları.....	67
3.2. Yöntem	67
3.2.1. Optimatch Single 3 Ver.6.5 Renk Ölçüm Programı.....	67
3.2.2. Haşıl Sökme İşlemi.....	67
3.2.3. Ağartma İşlemi.....	68
3.2.4. Boyama İşlemi	68
3.2.5. Renk Ölçümlerinin Yapılması.....	70
3.2.6. Kalıcı Düzgünlük Apresinin Uygulanması.....	70
3.2.7. Buruşmazlık Açısı Ölçüm Yöntemi	71
3.2.8. Çapraz Bağların Açılması (Saponifikasyon) İşlemi.....	71
3.2.9. Metilen Mavisi Boyama Metodu.....	72
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	74
4.1. BTCA İle Kalıcı Düzgünlük Apresi İşlemine Ait Renk Değerleri.....	74
4.2. BTCA İle Kalıcı Düzgünlük Apresi İşlemine Ait Buruşmazlık Açısı Değerleri	79
4.3. BTCA İle Kalıcı Düzgünlük Apresi İşlemine Ait Metilen Mavisi Boyama Yöntemi Test Sonuçları.....	81
4.4. WRA ve δ Değerlerinin Renk Parametreleri ile Değişimlerinin Grafiklerle İncelenmesi.....	84
5. TARTIŞMA.....	87
KAYNAKLAR.....	89
TEŞEKKÜR	90
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER DİZİNİ

L*	Işıklılık Eksen	
a*	Kırmızı-Yeşil Eksen	
b*	Sarı-Mavi Eksen	
C*	Kroma (Doygunluk)	
h	Renk Açısı	
ΔE	CIELAB Renk Farkı	
K/S	Maksimum Absorbsiyon Dalgaboyundaki Renk Parametresi	
WRA	Buruşmazlık Açısı Değerleri	(°)
C	Metilen Mavisi Konsantrasyonu	(mg/L)
δ	Selülozdaki –COOH Miktarı	(10 ⁻³ mol/kg)

KISALTMALAR

DMEU	Dimetiloletilen üre
DMDHEU	Dimetilol-4,5-Dihidroksietilen Üre
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
BTCA	1,2,3,4-Bütantetrakarboksilik asit
SHP	Sodyumhipofosfit monohidrat
CA	Sitrik asit
MA	Malik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Selüloz Zinciri ve Sellobios Yapısı.....	2
Şekil 2.3. Selüloz Mikrofibrillerinin Kristalin ve Amorf Bölgeleri	4
Şekil 2.4. Selüloz I Zincirinin Yapısı	5
Şekil 2.5. Selüloz II Zincirinin Yapısı	5
Şekil 2.6. 8 Adet Glikoz Molekülünden Oluşan Bir Selüloz Molekülünün Üç Farklı Bakış Açısından Bilgisayar Modelleme Yöntemi ile Çıkarılmış Görüntüsü	6
Şekil 2.7. Pamuk Lifi NaOH Absorbsiyon Eğrisi	9
Şekil 2.8. Olgun Pamuk Lifi.....	14
Şekil 2.9. Olgun Olmayan Pamuk Lifi.....	14
Şekil 2.10. Pamuk Lifinin Elektron Mikroskobu Altındaki Görüntüleri	14
Şekil 2.11. Pamuk Lifinin Yapısı	16
Şekil 2.12. Pamuk Lifi Çeperleri Yapı Diagramı	18
Şekil 2.13. Bir Reaktif Boyarmadde Molekülünün Genel Yapısı	19
Şekil 2.14. Monofonksiyonel ve Bifonksiyonel İki Reaktif Boyarmaddenin Yapısı ...	21
Şekil 2.15. Farklı Reaktif Gruba Sahip Reaktif Boyarmaddelerin Boyama Sıcaklıkları	22
Şekil 2.16. Genel Nükleofilik Substitüsyon Reaksiyonu	23
Şekil 2.17. Nükleofilik Substitüsyon Reaksiyonu Veren Bir Boyarmadde Örneği	23
Şekil 2.18. Selüloza Nükleofilik Substitüsyon Reaksiyonu ile Bağlanmış Bir Reaktif Boyarmadde.....	23
Şekil 2.19. Selüloza Nükleofilik Adisyon Reaksiyonu ile Bağlanmış Bir Reaktif Boyarmadde.....	24
Şekil 2.20. Reaktif Boyarmaddenin Pamuğa Fiske Olması veya Hidrolize Uğraması	25
Şekil 2.21. Selüloz Zincirlerinin Gerilimden Önce ve Sonraki Konumları	26
Şekil 2.22. Çapraz Bağlanmış ve Çapraz Bağlanmamış Selüloz Molekülünün Su ile Şişmiş Haldeki Hücre Duvarı Kesit Görüntüsü.....	27
Şekil 2.23. N-metilol Gruplarının Selülozun –OH grupları ile, kendileri ile ve Reaktif –NH Grupları ile Reaksiyonu ve Formaldehit Çıkışı.....	37
Şekil 2.24. pH Değerinin CH ₂ O Çıkışına Etkisi.....	39

Şekil 2.25. Polikarboksilik Asit Muameleli Kumaşta Ester Bağlarının Oluşumu	44
Şekil 2.26. BTCA'nın Selüloz ile Direkt ve Aşamalı Çapraz Bağlanması.....	45
Şekil.2.27. BTCA	46
Şekil.2.28. BTCA'nın Çiklik Anhidrit Oluşumu Yolu ile Selülozla Çapraz Bağlanma Mekanizması.....	47
Şekil 2.29. BTCA'nın Karışık Lineer Anhidrit Oluşumu Yolu ile Selülozla Çapraz Bağlanma Mekanizması	47
Şekil 2.30. Sitrik Asit.....	49
Şekil 2.31. CA'nın Dehidrasyonu Sonucu Açığa Çıkan Di- ve Trikarboksilik Asitler	50
Şekil 2.32. BTCA ile CA Arasında Meydana Gelen Reaksiyon.....	50
Şekil 2.33. Malik Asit ve Maleik Asit	51
Şekil 2.34. BTCA ile MA Reaksiyonu	52
Şekil 2.35. Glioksal ve Gluteraldehit.....	52
Şekil.2.36. Gluteraldehitin Selülozla Çapraz Bağlanma Reaksiyonu.....	53
Şekil 2.37. Selüloza İyonik Karakter Kazandıran Reaksiyonlar	54
Şekil 2.38. Selülozla Üçlü Çapraz Bağlanmış BTCA Yapısı	56
Şekil 2.39. Çapraz Bağlanma Modeli	62
Şekil 3.1. Boyama Diyagramı	69
Şekil 4.1. 120°C Kürleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği	77
Şekil 4.2. 150°C Kürleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği	77
Şekil 4.3. 180°C Kürleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği.....	78
Şekil 4.4. 210°C Kürleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği.....	78
Şekil 4.5. %BTCA Konsantrasyonları İçin 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Sıcaklıklarındaki WRA Değerleri Değişimi.....	80
Şekil 4.6. %BTCA Konsantrasyonları İçin 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Sıcaklıklarındaki Metilen Mavisi Boyama Sonrası C (konsantrasyon) Değişimi	82

Şekil 4.7. %BTCA Konsantrasyonları İçin 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Sıcaklıklarındaki Metilen Mavisi Boyama Sonrası δ (Selülozdaki -COOH miktarı) Değişimi	82
Şekil 4.8. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Noktalarındaki WRA- ΔL^* Değişim Grafiği	84
Şekil 4.9. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Noktalarındaki WRA- Δa^* Değişim Grafiği	84
Şekil 4.10. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Noktalarındaki WRA- Δb^* Değişim Grafiği	85
Şekil 4.11. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Noktalarındaki WRA- ΔE Değişim Grafiği	85
Şekil 4.12. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Noktalarındaki WRA- δ Değişim Grafiği	86
Şekil 4.13. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Noktalarındaki δ - ΔE Değişim Grafiği	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Pamuk Lifi Olgunluk Derecesine Göre Lif Bileşimi.....	16
Çizelge 2.2. Bazı Monofonksiyonel ve Bifonksiyonel Ticari Reaktif Boyarmaddeler.....	20
Çizelge 3.1. Kullanılan Kumaşın Özellikleri.....	61
Çizelge 4.1. Boyanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları.....	71
Çizelge 4.2. Boyanmış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları.....	72
Çizelge 4.3. Apre Uygulanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Farkları.....	73
Çizelge 4.4. BTCA ile Kalıcı Düzgünlük Apreli Kumaşların Buruşmazlık Açısı Değerleri.....	76
Çizelge 4.5. Metilen Mavisi Yöntemi C (Konsantrasyon) Değerleri.....	77
Çizelge 4.6. Metilen Mavisi Yöntemi δ (Selülozdaki –COOH miktarı) Değerleri.....	78

1. GİRİŞ

Giyim ve korunma gibi insanlığın temel ihtiyaçlarını karşılamaya yönelik gelişen tekstil sektörü, teknolojinin de ilerlemesi ve yaşam koşullarının gelişmesi ile birlikte sadece genel ihtiyaçlara yönelik değil, estetiğin ve rahatlığın bir arada bulunduğu kullanım rahatlığı, güzel görünüm, yıkamaya dayanıklılık, buruşmazlık gibi spesifik özelliklere sahip ürünler üretmeye yönelmiştir. Bunun gibi günlük hayatta kolaylık sağlayan özellikler elde etmek için üretim aşamasının son basamağı olarak kumaşlara birtakım apre kimyasalları uygulanmaktadır.

Günümüzde üst giysilik kumaşlar başta olmak üzere birçok alanda en çok doğal lifler, bunlar arasında ise pamuk lifi tercih edilmektedir. Başta doğal ve sağlıklı olmasından kaynaklanan pamuk lifinin insana verdiği rahatlık hissi en çok tercih edilmesinin nedenlerindedir. Ancak bunun yanında pamuklu mamullerin kullanım sırasında buruşma eğilimlerinin yüksek olması, yıkandıktan sonra çekmeleri ve ütü gerektirmeleri gibi özellikleri pamuklu mamullerin kullanımını zorlaştıran faktörlerdir.

Pamuklu mamullerin bunun gibi performans özelliklerini geliştirmek için kalıcı düzgünlük apresi veya buruşmazlık apresi uygulanması gerekmektedir. Kalıcı düzgünlük apresinde çapraz bağlayıcı kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar kumaşların birtakım fiziksel özelliklerini geliştirirken, apre koşullarına bağlı olarak mamulün rengi üzerinde birtakım olumsuz etkileri olabilir. Bu etkinin müşteri ve üretici tarafından belirlenen kabul edilebilir sınır değerlerinin üzerine çıkmaması gerekmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

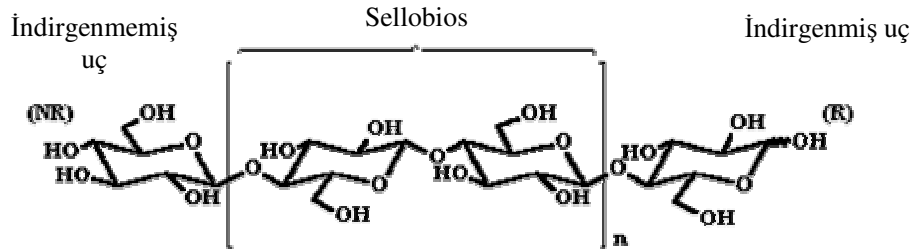
2.1. Selüloz Liflerinin Özellikleri ve Pamuğun Yapısı

Tamamı veya büyük bir kısmı selüloz makromoleküllerinden oluşan liflere selüloz lifleri denir. Tekstilde kullanılan selüloz lifleri doğal selüloz lifleri (pamuk, keten, kenevir, rami, jüt, sisal...) ve rejenere selüloz lifleridir (viskon ve rayonlar).

Pamuk lifi de selüloz lifleri arasında en yaygın olarak kullanılan tekstil lifidir. Hem doğal olması hem de sahip olduğu birçok özellikler pamuk lifinin pek çok alanda kullanılmasına olanak sağlamış ve pamuktan üretilmiş tekstil mamulleri en çok tercih edilen ürünler olmuştur.

2.1.1. Selüloz Liflerinin Moleküler Yapısı

Selülozun başlıca monomeri D-glikoz'dur. Selüloz zincirinde, D-glukoz birimleri piran halkası denilen 6 halkalı bir yapıdadır. Her bir glikoz yapıtaşında üç tane hidroksil grubu bulunmaktadır. Bunlardan iki ve üç numaralı (C-2 ve C-3) karbon atomuna bağlı olanlar ikincil (sekonder), altı numaralı (C-6) karbon atomuna bağlı olan ise birincil (primer) hidroksil gruplarıdır. Bir piran halkasının C-1 atomu ile bir sonraki halkanın C-4 atomu arasındaki asetal bağ oluşarak komşu monomer birimleri sellobios denilen yapıyı oluştururlar. Şekil 2.1'de selüloz zinciri ve sellobios yapısı görülmektedir.

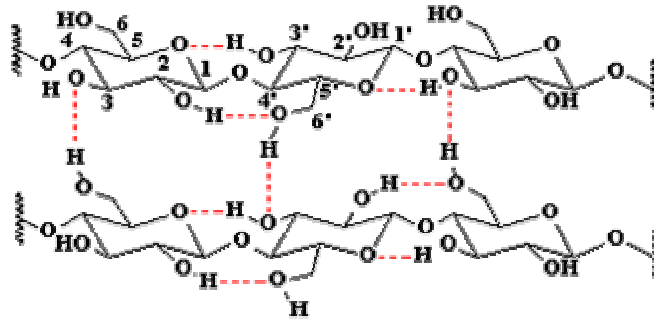


Şekil 2.1. Selüloz Zinciri ve Sellobios Yapısı

KAYNAK:http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_body.html

Asetal bağlarının stereodüzeni çok önemlidir. Selüloz zinciri için iki farklı düzen söz konusudur. C-1'deki -OH grupları ile C-6 karbon atomu piran halkasının aynı tarafındaysa α -konfigürasyonu, zıt taraflarda yerleşmiş iseler β -konfigürasyonu ortaya çıkar. β -konfigürasyonu selüloz molekül zincirinin düz bir hat boyunca uzanmasına neden olur ve iyi bir lif eldesine müsaade eder. Selüloz zincirinin uzunluğu polimerizasyon derecesi ile ifade edilir. Polimerizasyon derecesi yaklaşık 10.000-15.000 arasındadır.

Selülozun makromoleküler yapısını glikoz moleküllerinin yerleşimi oluşturur. Glikoz yapısı, piran halkalarının sandalye konformasyonunda daha stabil bir yapıya sahiptir. Bu konformasyonda halkanın bütün -OH grupları ekvatorial pozisyonundadır. Bu pozisyon, -OH gruplarının H-köprüleri oluşturmasına müsait bir pozisyonudur. Şekil 2.2'de selüloz lifindeki moleküler arası ve moleküler içi H-köprüleri görülmektedir ¹.



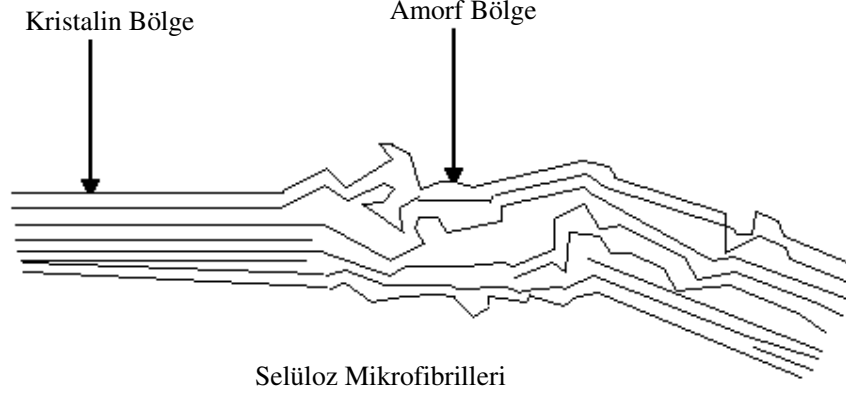
Şekil 2.2. Selüloz Lifinde Moleküler Arası ve Moleküler İçi H-köprüleri

KAYNAK:http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_body.html

H-köprüleri selüloz zincirlerinin birarada durmasını sağlayarak daha düzenli, kristalin bölgelerin meydana gelmesini sağlar. Kristalin bölgedeki zincirlerarası H-köprüleri kuvvetlidir ve liflere iyi dayanım özellikleri ve çoğu çözücüde çözünmezlik özellikleri verir. Daha düzensiz, amorf bölgelerde zincirler birbirlerinden daha uzaktadır ve diğer moleküllerle (su gibi) H-köprüsü oluşturmaya daha elverişlidirler. Bu nedenle kimyasal reaksiyonlarda amorf bölgelerin önemli bir yeri vardır. Çoğu tekstil kimyasal reaksiyonları amorf bölgelerde meydana gelir. Selüloz lifleri bu nedenle çok miktarda su absorbe edebilirler. Bu selüloz liflerinin suda şişmesine neden

¹) <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>

olur ancak çözünmezler. Pamuğun direkt yada substantif boyalarla boyanması da amorf bölgelerde meydana gelen reaksiyonlar sonucu olur Şekil 2.3.'de selüloz mikrofibrillerinin kristalin ve amorf bölgeleri gösterilmiştir¹.



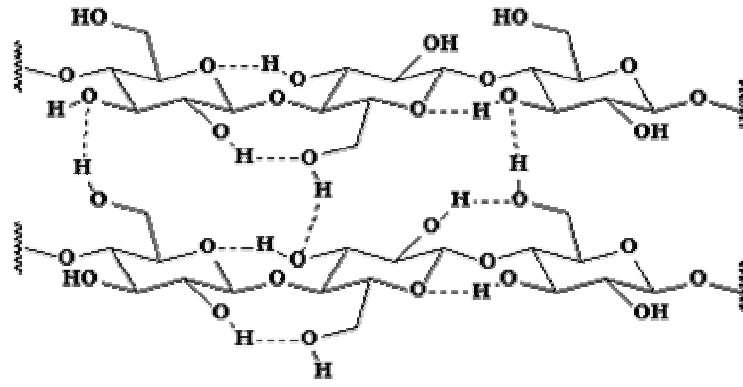
Şekil 2.3. Selüloz Mikrofibrillerinin Kristalin ve Amorf Bölgeleri

KAYNAK:http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_body.html

Selüloz molekülleri beş farklı formda kristallenebilme özelliğine sahiptir. Bunlar selüloz I, selüloz II, selüloz III, selüloz IV ve selüloz X'dur. Bunlardan ilk dört tanesi fibrilsel formdadır ve tekstil açısından önemlidir. Selüloz I tüm doğal selüloz liflerinde (pamuk, keten, jüt, rami ve sisal) görülür. Selüloz II ise tüm rejenere selülozlarda (viskoz, bakır rayonu, polinozik lifler) bulunur. Ayrıca pamuk liflerinin mercerizasyonu sonucu selüloz II oluşur. Pamuğun sıvı amonyak veya primer alkil aminlerle muamelesi sonucu selüloz III oluşur ve bu düşük sıcaklıkta oluşan modifikasyonudur. Selüloz IV ise yüksek sıcaklıklarda oluşur ve yüksek-ısıl-modüllü viskoz liflerinde ve kord-rayonlarında görülür (Sadov ve ark. 1973).

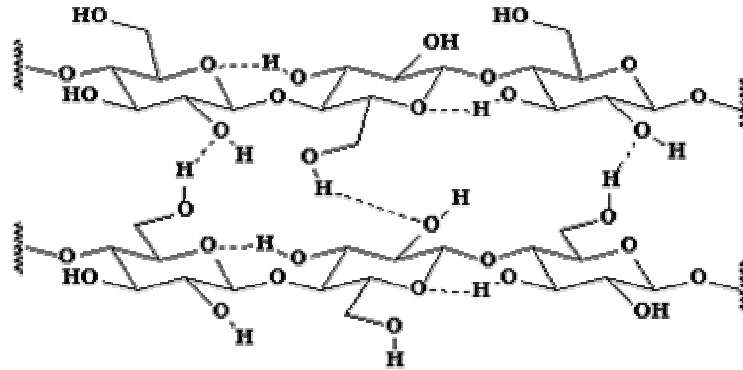
Şekil 2.4. ve şekil 2.5.'te selüloz I ve selüloz II yapıları görülmektedir.

¹) <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>



Şekil 2.4. Selüloz I Zincirinin Yapısı

KAYNAK:http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_body.html

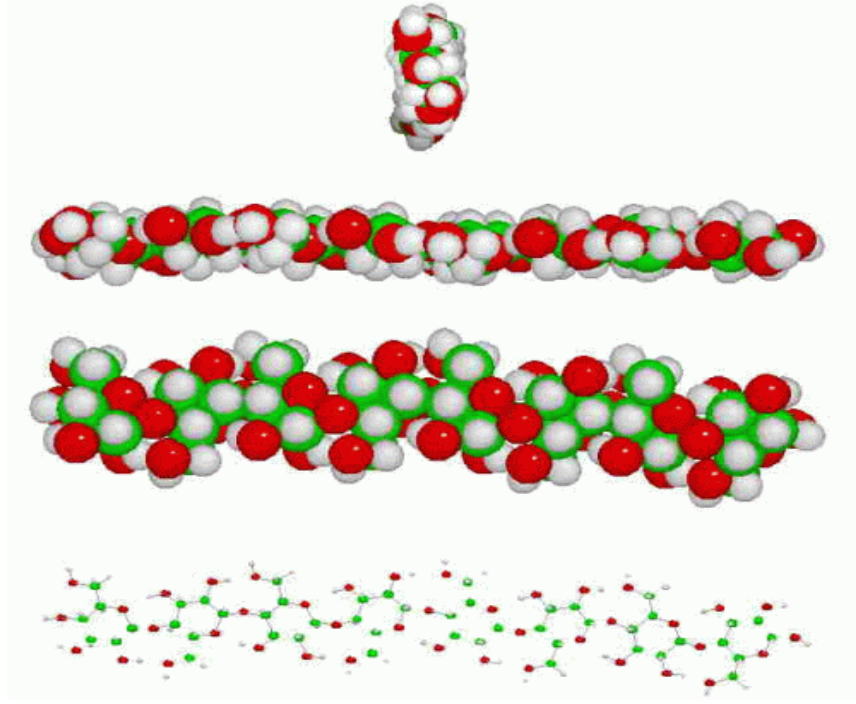


Şekil 2.5. Selüloz II Zincirinin Yapısı

KAYNAK:http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_body.html

Selüloz molekülleri birçok glikoz molekülünün bir araya gelmesinden ibarettir. Bu moleküller çok küçük olmasına rağmen şekilleri X-ışını difraksiyon yöntemiyle veya bilgisayar modelleme yöntemiyle belirlenebilmektedir. Şekil 2.6.'da bilgisayar modelleme yöntemi ile çıkartılmış 8 tane glikozdan oluşan bir selüloz molekülünün görüntüsü üç farklı bakış açısı ile verilmiştir. Ayrıca bilye-çubuk modellemesi de görülmektedir. Bu selüloz molekülü teorik olarak yaklaşık 4,0 nanometre (nm) uzunluğunda, 0,45 nm kalınlığında ve 0,8 nm genişliğindedir¹.

¹) http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?docid=4027&modecode=64-35-21-00&page=2



Şekil 2.6. 8 Adet Glikoz Molekülünden Oluşan Bir Selüloz Molekülünün Üç Farklı Bakış Açısından Bilgisayar Modelleme Yöntemi ile Çıkarılmış Görüntüsü

KAYNAK:http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?docid=4027&modecode=64-35-21-00&page=2

2.1.2. Selüloz Liflerinin Kimyasal Özellikleri

2.1.2.1. Sıcaklığın Selüloz Liflerine Etkisi

Selüloz liflerinin termal stabiliteleri sınırlıdır ve sıcaklığa maruz kalma süresine göre değişir.

100°C'deki uzun süreli bir ısıtma lifin şişme özelliklerini ve kısmen boyanabilme özelliklerini etkiler. Selüloz lifi 180-200°C arasındaki kısa süreli ısıtmalara karşı dayanıklıdır. 275°C üzeri sıcaklıklarda selülozun dekompozisyonu söz konusudur, 400-450°C arasındaki sıcaklıklarda ise bütün dekompozisyon ürünleri yok olur ve geriye sadece karbon artığı kalır.

Aşağıda, pamuklu kumaşta farklı sıcaklıklarda açık havada 1 saat süreyle ısıtma sonucunda meydana gelen mukavemet değişimleri görülmektedir.

<u>Sıcaklık</u>	<u>Kumaş Muk. (%başlangıç değeri)</u>
100°C	% 100
120°C	% 94,4
140°C	% 78,4
160°C	% 46
180°C	% 28

2.1.2.2. Suyun ve Organik Çözücülerin Selüloz Liflerine Etkisi

Selüloz lifleri, hidrofil olan hidroksil gruplarının varlığına rağmen suda çözülebilir değildir. Bunun nedeni, H-köprüleri ve van der Waals bağlarıdır. Bu bağlar lif sadece sınırlı bir şişme kabiliyeti verirler.

Su molekülleri, selüloz liflerindeki kristalitlerin içerisine giremez. Su molekülleri, amorf bölgedeki ve kristalitlerin dış yüzeyindeki selüloz makromoleküllerinin -OH grupları ile dipol çekim kuvvetleri ve H-köprüleri üzerinden birbirine bağlanırlar. Lifler, lif eksenine dik yönde şişerler, eksen yönünde ise çok az bir değişiklik meydana gelir. Pamuk lifinin ıslanması sonucu meydana gelen kesit artışı %45-50 civarında iken, uzunluk artışı %1-2 arasındadır.

Doğal selüloz liflerinde yaş kopma dayanımları kuru kopma dayanımlarından daha yüksektir. Kuru kopma dayanımını %100 kabul edersek, pamuğun yaş kopma dayanımını %99,5-113,2 arasında değişir

Selüloz lifleri, alkol, eter, benzen ve petrolyum eter(gazolin) gibi bilinen organik çözücülerde çözünmezler. Ancak selüloz liflerinin organik çözücülerle muamelesi, selüloz lifinin reaktivitesini arttırır.

2.1.2.3. Alkalilerin Selüloz Liflerine Etkisi

Selüloz makromoleküllerindeki oksijen köprüleri (asetal bağı), alkalilere karşı yüksek dayanıklılığa sahiptirler. Normal sıcaklıklarda kostik sodanın zayıf çözeltileri selüloza hiç etki etmez. Fakat %1'lik kostik soda çözeltisi, kaynar sıcaklıkta muamele

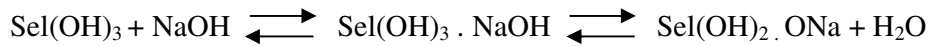
edildiğinde selülozun çok az bir kısmını eritir. Alkali konsantrasyonu arttıkça, selülozun çözünürlüğü artar. Alkali muamelesi selülozun oksidasyonunu artırır ve selüloz oksiselüloza dönüşür.

Kostik sodanın konsantre çözeltileri (%10 üzeri), normal sıcaklıklarda uygulandığı zaman, lif şişer, elastikleşir ve boydan kısalır. Eğer bu boydan çekme engellenirse, lif yıkanarak alkali uzaklaştırıldıktan sonra lif parlaklık kazanır. Bu prosesin esası, alkali selüloz oluşumu ile alkali absorpsiyonuna dayanır.

Alkaliler, selüloz liflerini suya nazaran daha etkin bir şekilde şişirirler. Alkali olarak sud kostik kullanıldığında %12 liğe kadar olan seyreltik çözeltiler aynen suyla olduğu gibi intermiseller bir reaksiyon verirlerken, %12 likten daha derişik çözeltiler intramisellar reaksiyon vermeye başlarlar. Bu arada selüloz lifinin yapısında da değışiklikler meydana gelir ve hidratselülozu denilen yapı ortaya çıkar.

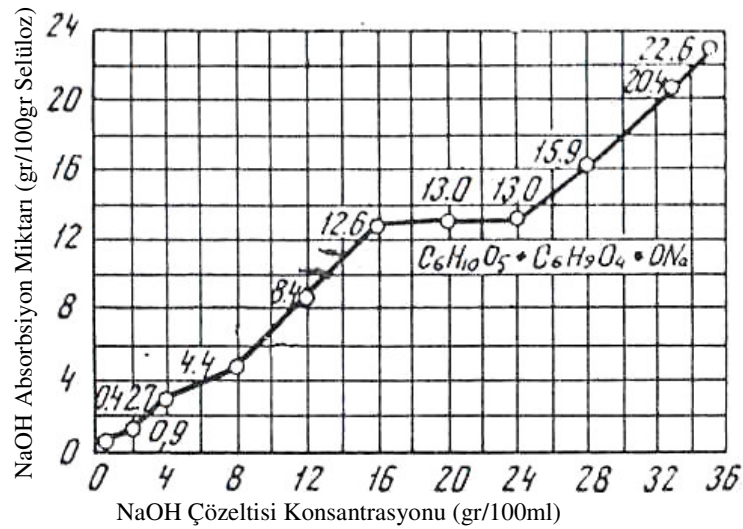
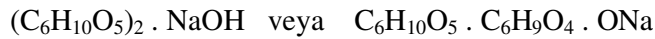
Kristal hücrelerinin yapısı farklı olduğundan, hidratselülozun röntgen diagramı da normal selülozunkinden farklı çıkmaktadır. Hidratselülozu, doğal selülozdan daha higroskopiktir. Hidrat selülozunun yapısında birbirleriyle temas etmeyen serbest OH-grubu sayısı normal selüloz lifinden fazladır. Normal pamuk lifi %7-8 oranında nem içerirken, hidratselülozu %9,5-10,5 arasında nem içerirler. Doğal selüloza göre, daha yüksek şişme kapasitesine sahiptir, daha kolay hidrolize olur ve daha hassas bir boyarmadde alımı vardır.

Bir alkali, örneğin sud kostik selüloza etki ettiğinde, ya hidroksil gruplarındaki hidrojenlerin bir kısmı alkali metalle yer değıştirir ve alkolatlar (selülozat) meydana gelir veya NaOH molekülleri absorbtif kuvvetlerle selüloz makromoleküllerine bağlanırlar. Bu iki olanaktan genel olarak ikincisi meydana gelirse de, az miktarda birinci şekildeki bir reaksiyonun da meydana geldiği bilinmektedir. Özellikle derişik baz çözeltileriyle çalışırken, birinci şekildeki bir reaksiyonun meydana gelme oranı artmaktadır.



Selüloz ile birleşen sodyum hidroksit (NaOH) miktarı, hidrolizle sınırlıdır ve alkali konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlıdır. Alkali çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça ve selüloz-alkali reaksiyon sıcaklığı azaldıkça, selüloz ile birleşen sodyum hidroksit miktarı artar.

Selülozun sodyum hidroksit ile reaksiyondaki stokiometrik oranların her aşamada ifade edilmesi çok zordur. Selülozla bağ yapan alkali miktarı indirekt olarak ölçülebilir. Bu işlemde, alkali çözeltisi konsantrasyon değişimleri selüloz muamelesi öncesi ve sonrasında ölçülür. Fiveg tarafından elde edilen Şekil 2.7'de , değişik konsantrasyondaki sodyum hidroksit çözeltilerinden, g/100g selüloz cinsinden absorbe edilen sodyum hidroksit miktarı görülmektedir. Absorbsiyon eğrisi başlangıçta bir artış gösterir. %16 ve üzeri sodyum hidroksit konsantrasyonunda eğri düzleşir ve X eksenine paraleldir, bu paralellik %24 sodyum hidroksit konsantrasyonuna kadar devam eder. Fiveg ve diğer araştırmacılara göre, eğrinin yatay kısmındaki stokiometrik orana göre oluşan kimyasal bileşik gösterilir. Yani 1 molekül sodyum hidroksite karşılık , 2 molekül glikoz bulunur. Buna göre bileşik aşağıdaki formüldedir.



Şekil 2.7. Pamuk Lifi NaOH Absorbsiyon Eğrisi

KAYNAK: SADOV F., M. KORCHAGIN ve A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology Of Fibrous Materials. Mir Publishers, Moscow. p.35.

Bu bileşikteki sodyum hidroksit içeriği teorik olarak %12,34 tür, şekil 2.6'dan de görüleceği gibi eğrinin yatay kısmında lifin absorbe ettiği sodyum hidroksit miktarı %13 tür. Ancak bu hesaplama çok hassas değildir, çünkü selüloz lifi şişerken çözeltiden absorbe edeceği su miktarı alkali konsantrasyonunu etkileyecektir ve alkali

konsantrasyonundaki değişim hesaplanmamıştır. Bu faktör göz önüne alındığı taktirde, daha fazla sodyum hidroksitin selülozla bağ yaptığı görülür.

Diğer alkaliler de sodyum hidroksit ile aynı etkiyi gösterirler. Alkalinin cinsi ve lifin cinsine göre, absorpsiyon eğrilerindeki paralellik, bazı durumlarda daha düşük, bazı durumlarda ise daha yüksek konsantrasyonlarda gerçekleşir. Pamuk lifinde sodyum hidroksit konsantrasyonu %16-17 arasında bu paralellik görülür ve %15,5-16,5 arasında ise selülozun X-ışını diagramı tamamen değişir.

Kimyasal işlem görmüş selüloz lifleri, normal selüloz lifine göre alkalilerde daha kolay çözülecektir. Selüloz liflerinin alkalilerdeki çözünürlüklerinden faydalanılarak, selüloz liflerinde kimyasal maddelerin neden olduğu degradasyon derecesi bulunur. Çözülme miktarı lifin cinsinin yanında, alkalinin cinsi ve konsantrasyonu gibi faktörlere bağli olarak da büyük farklılıklar göstermektedir. Örneğin sud kostik konsantrasyonunun artmasıyla çözülen selüloz lifi miktarının da arttığı, fakat konsantrasyon %10'u geçtiği taktirde çözülen miktarın tekrar azalmaya başladığı görölmektedir.

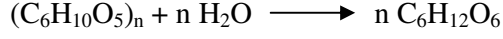
Selüloz liflerinin, alkali çözeltilerinde çözülme miktarını etkileyen önemli bir faktör de temperatürdür. Genellikle temperatür düşükçe çözülen miktar artmaktadır. Örneğin -5°C'deki %10'luk sud kostik çözeltilisinde selüloz liflerinin tamamına yakın bir kısmı çözülmektedir.

Normal olarak doğal selüloz liflerinin alkalilerdeki çözülme miktarı azdır, fakat herhangi bir şekilde lif zarar görmüş ve uzun makromoleküller kısmen parçalanmışsa, çözülme miktarı artar.

2.1.2.4. Asitlerin Selüloz Liflerine Etkisi

Selüloz makromoleküllerini oluşturan glikoz yapıtaşları birbirlerine oksijen köprüleri üzerinden bağlıdır. Bu oksijen köprüleri (asetal bağları) asitlere karşı dayanıksızdır. Bu bağlar koparak hidrolize olurlar. Bu nedenle selüloz lifleri asitlere karşı çok hassastırlar.

Asit çözeltilerinin selüloz üzerindeki etkisi, lifin her bölgesinde aynı değildir. Bu nedenle hidroliz esnasında selülozun tamamlanmamış dekompozisyonunun sonucu olan ürünler oluşur. Bu ürünler, hidrolizin her basamağında değişir. Selülozun hidrolitik dekompozisyonunun son ürünü ise D-glikozdur.



Bu şekilde asitlerin etkisiyle parçalanmış selüloz liflerine hidroselüloz denir. Hidroselüloz, hidrolizin ara ürünüdür, selüloz karışımı bir kimyasaldır ve içeriği hidroliz şartlarına bağlıdır. Hidroselüloz, zayıf alkali çözeltilerinde kısmi çözünebilirliği ve yüksek indirgeme kapasitesi olan bir bileşiktir. Hidroselüloz kendi başına bir kimyasal bileşik değildir, hidroselülozun selülozla karışımı ve kompozisyonu hidroliz koşullarına bağlıdır. Bu karışımlardan 2-6 arasındaki polimerizasyon derecesinde olanlar oligosakkaritler, 7-60 arasında polimerizasyon derecesindekiler de sellodekstrinlerdir.

Selülozun hidroselüloza dönüşümü lif mukavemetini de düşürür. Lif, gevrek bir yapı kazanır ve kolaylıkla toz haline getirilebilir. Asitler tarafından zarara uğratan selüloz liflerinin kopma dayanımları ve diğer özellikleri de olumsuz etkilendiklerinden, selüloz liflerinden yapılmış tekstil mamullerinin terbiyesi sırasında kuvvetli asitlerin kullanılmasından mümkün derece kaçınılmalıdır.

Asitlerin hidrolitik etkileri, asidin cinsine bağlıdır. Nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfirik asit gibi mineral asitlerin selüloz üzerine etkisi çok fazladır. Fosforik asit daha ılıman bir etkiye sahiptir. Selüloza en az etki eden asitler organik asitler (formik, asetik) ve borik asittir. Bu nedenle zayıf asidik ortamda yapılacak çalışmalarda veya bazik bir işlemden sonra nötrleştirmelerde organik asitlerin kullanılması daha az tehlikeli olmaktadır.

Asit çözeltilerinin hidrolitik etkisi sıcaklığa da bağlıdır. Örneğin, sıcaklığın 80°C'den 90°C'ye yükseltilmesi, sülfirik asit konsantrasyonunun iki katı artırılmasından daha fazla etkiye sahiptir.

Mineral asitler ve kısmen sülfirik asit, lif özelliklerinin iyileştirilmesi için çok yaygın olarak kullanılır. 2 g/l sülfirik asit çözeltisinin 80°C'de 60 dakika muamelesi, pamuk lifinin mukavemetini %25 oranında azaltır. Bu nedenle, benzer ve daha yüksek konsantrasyonlu çözeltiler, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde muamele edilmesi gerekir. Aksine düşük konsantrasyonlardaki (0,5-3 g/l) sülfirik asit çözeltileri, lif mukavemetinde gözle görülür değişikliklere neden olmaz.

2.1.2.5. Tuzların Selüloz Liflerine Etkileri

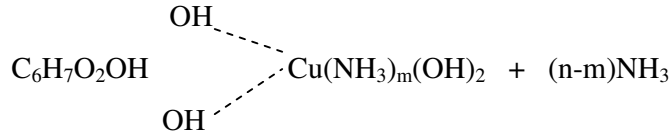
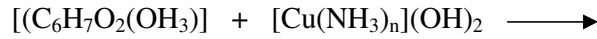
Asit tuzlarının selüloz lifleri üzerine etkisi asitlerin etkisi ile aynıdır. Alüminyum klorit ve magnezyum klorit gibi nötral tuzlar da ısıyla hidrolize dayanan benzer bir etki gösterirler.

Selüloz lifleri bazı nötral tuzların yüksek konsantrasyonlu çözeltilerinde şişer ve ısının etkisiyle öncelikle jelleşir ve daha sonra erirler. LiI, Li(CNS), KCNS, Ca(CNS)₂ gibi tuzların çözeltileri selülozun şişmesine ve erimesine çok yüksek oranda etki ederler.

Bakır oksidin amonyal çözeltisi, kupraaminohidrat [Cu(NH₃)_n](OH)₂, selüloz için spesifik bir çözücüdür.

Günümüze kadar, bakır-selüloz bileşiminin kompozisyonunda bakırla selüloz arasındaki bağın yapısı tam olarak netleştirilmemişti. Bazı araştırmacılar, bakırın tipik alkolatlar oluşturarak, hidroksil grubuyla kimyasal olarak bağlandığı görüşündedirler. Bakır selülozla kompleks bir anyon oluştururlar, bu anyon bakırın katyonla tuz benzeri bir bileşik oluşturan yapıdadır.

Diğer araştırmacılar, bakırın selüloza asıl kuvvetlerle bağlanmadığını, ilave bağlarla hidroksil grubuna yakın durduklarını iddia ederler. Bakırın ve selülozun tam stokiometrik oranları ve bu sorunun dışında tutularak; sadece her iki hidroksil grubunun bir molekül [Cu(NH₃)_n](OH)₂ ile aşağıdaki gibi kompleks bir bileşik oluşturduğu iddia edilir:



Düşük ısıda bakırmonyum baz ile selülozun etkileşimi bilgisinden yola çıkılarak elde edilen bu düşünce daha doğrudur.

Bakırmonyum selüloz çözeltileri bakırmonyum liflerinin yapımında kullanılır.

Kimyasal ajanlar ve ısı, selüloz liflerinde meydana getirdiği değişimler, genellikle bakıramonyum selüloz çözeltilerinin vizkozitelerinin ölçümüyle belirlenir. Bu ajanların etkisi arttıkça vizkozitede de azalır, çözeltinin akışkanlığı artar.

Bakıramonyum selüloz çözeltileri atmosferdeki oksijene karşı çok hassastırlar. Oksijen zerrelere yoğun biçimde oksidasyona ve sonuç olarak da selülozun degradasyonuna yol açarlar. O.P. Galova ve N.I. Nikolaeva 'nın belirttiği gibi, bu, bakıramonyum çözeltilerinin vizkozitesini düşürür ve sonuç olarak molekül ağırlığı düşer. Man-made lif üretiminde bakıramonyum çözeltilerinin atmosferik oksijen altında dekompozisyonunu, antioksidanların (sülfit gibi) kullanılmasıyla çözülür. Laboratuarda molekül ağırlığı belirlenirken de vizkozite inert gaz (azot) atmosferinde ölçülmüştür (Sadov ve ark. 1973).

2.1.3. Pamuk Lifinin Morfolojik Özellikleri

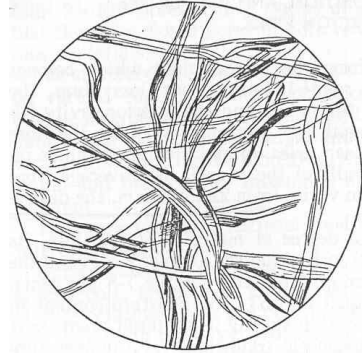
Pamuk lifi, selülozdan oluşan doğal bir lifdir. Pamuk lifinin boyu 22-50 mm arasında, eni ise 18-25 µm arasındadır. Pamuğun cinsine ve olgunluk derecesine göre; kopma mukavemeti 0,5-10 g (ortalama 4-5 g), kopma uzaması %4-13 (ortalama %7-8), yoğunluğu ise 1,53'tür. Olgun bir pamuk lifinin nem içeriği %5,5-6,5 arasındadır. Normal atmosferik koşullarda (20°C ve %65 izafi rutubet), pamuk lifinin nem içeriği %8,5'tir.

Pamuk lifi mikroskop altında incelendiğinde, ince uzun ve kıvrımlı bir yapı görülür. Düzenli kıvrımlar, lifin iyi kalitede olduğunun bir göstergesidir. Kıvrımları düzensiz olan lifler daha az olgun ve daha düşük kalitededirler.

Olgun olmayan liflerde, lif duvarları incedir, kıvrımlar seyrek ve lümen tabakası henüz oluşmamıştır. Böyle liflerin boyarmadde alımı da yok denecek kadar azdır ve boyamada düzensüzlüklere neden olurlar. Boyama ve diğer kimyasal prosesler için duvar kalınlıkları ve lümen boyutları çok önemlidir. Bu faktörler boyarmadde çözeltilerinin lif tarafından penetrasyonunu etkilerler. Şekil 2.8 ve 2.9'de olgun ve olgun olmayan pamuk lifinin görüntüleri yer almaktadır.



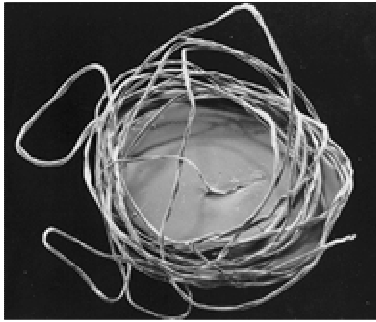
Şekil 2.8.Olgun Pamuk Lifi



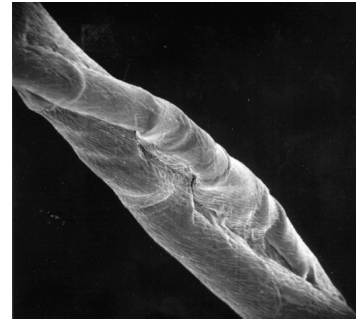
Şekil 2.9.Olgun Olmayan Pamuk Lifi

KAYNAK: SADOV F., M. KORCHAGIN ve A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology Of Fibrous Materials. Mir Publishers, Moscow. p.21-22.

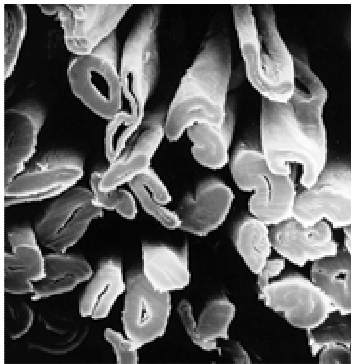
Pamuk lifinin yapısını daha iyi anlayabilmek için şekil 2.10'da pamuk lifinin elektron mikroskobu altındaki görüntüleri yer almaktadır.



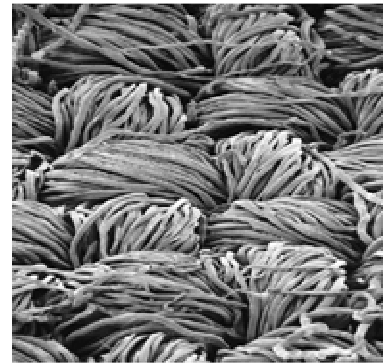
a



b



c



d

Şekil 2.10. Pamuk Lifinin Elektron Mikroskobu Altındaki Görüntüleri

KAYNAK:http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?docid=4027&modecode=64-35-21-00&page=2

Şekil 2.10. a'da bir tutam pamuk lifinin görüntüsü yer almaktadır. Burada, pamuk lifinin uzunluğu ve kalınlığı arasındaki büyük fark, yer yer düzleşmiş ve bükülmüş yapılar belirgin şekilde görülmektedir. b' de ise pamuk lifinin daha yakından görüntüsü yer almaktadır. Yapıdaki kıvrımlar daha belirgindir. c'de pamuk lifinin kesit şeklindeki varyasyonlar görülmektedir. Bu varyasyonlar pamuk lifinin olgunlaştıkça iğinin selüloz ile dolması ve bazı liflerin diğerlerinden daha çok selüloz içermelerinden kaynaklanmaktadır. d'de ise pamuk ipliğinden dokunmuş bezayağı kumaştaki pamuk liflerinin görüntüsü yer almaktadır¹.

Ham pamuk ve bundan imal edilmiş ham pamuklu kumaşların üzerinde, çok miktarda yabancı madde bulunur. Bu yabancı maddelerin bileşimi ve miktarı; pamuğun cinsi, olgunluk derecesi, kökeni, yetiştirme koşulları ve hava şartları gibi birçok faktöre bağlıdır. Pamuk lifindeki yabancı maddelerin büyük bir çoğunluğunu, nitrojenli bileşikler, pektinler, yağ esaslı maddeler, kül ve diğerleri oluşturur.

Olgun bir pamuk lifinin içerdiği ortalama madde miktarları, kuru ağırlık yüzdesi üzerinden, aşağıdaki gibidir:

Selüloz	94,0
Yağ	0,6
Organik asitler	0,8
Pektinler	0,9
Nitrojenli bileşikler	1,3
Kül	1,2
Selülozik olmayan polisakkaritler	0,3
<u>Diğerleri (tanımlanmamış maddeler)</u>	<u>0,9</u>
Toplam	100,0

Pamuk lifinin olgunluk derecesi azaldıkça, selüloz içeriği de azalır, buna karşılık lifin içerdiği yabancı madde ve nem miktarı da artar. Çizelge 2.1'de pamuk lifinin olgunluk derecesine göre, lifin içerisindeki madde miktarlarının değişimi görülmektedir.

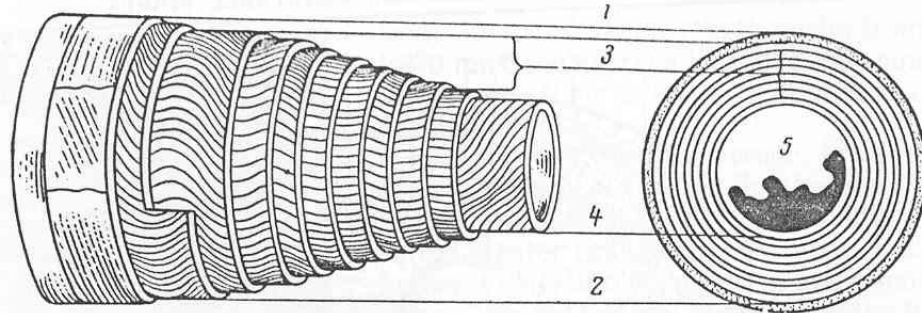
¹) http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?docid=4027&modecode=64-35-21-00&page=2

Çizelge 2.1. Pamuk Lifi Olgunluk Derecesine Göre Lif Bileşimi

Olgunluk derecesi (gün)	İçerik (%)				
	Selüloz	Nem	Kül	Vaks benzeri maddeler	Nitrojen
20	81,00	7,8	3,08	1,50	0,64
30	88,06	6,3	2,20	0,90	0,38
40	89,20	5,9	2,06	0,90	0,17
50	92,60	6,2	1,76	0,72	0,15
60	94,20	5,5	1,14	0,60	0,15
Olgun	94,50	5,5	1,14	0,63	0,15

KAYNAK: SADOV F., M. KORCHAGIN ve A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology Of Fibrous Materials. Mir Publishers, Moscow. p.23.

Pamuk lifleri farklı yapı ve özelliklere sahip tabakalardan oluşur. Pamuk lifinin en dışında kütikül tabakası bulunur. Kütikül, en dışta bulunan ve lifi koruyan çok ince bir çeperdir. Bileşimi tam olarak bilinmemekle beraber, vaks ve pektin içerdiği bilinmektedir. Pamuk lifi, primer çeper ve sekonder çeper olmak üzere iki ana yapıdan meydana gelmiştir. Bu tabakalar, lif eksenini ile belirli açılar yapacak şekilde yerleşmişlerdir. Şekil 2.11’de pamuk lifinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.11. Pamuk Lifinin Yapısı

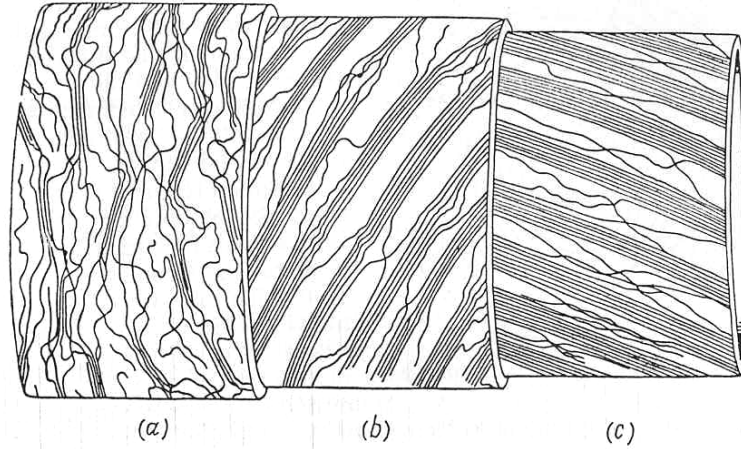
1. Primer çeper; 2. Sekonder çeperin dış tabakası; 3. Sekonder çeperin orta tabakası; 4. Sekonder çeperin iç tabakası; 5. Lümen

KAYNAK: SADOV F., M. KORCHAGIN ve A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology Of Fibrous Materials. Mir Publishers, Moscow. p.24.

Primer çeper yaklaşık $0,5\mu$ kalınlığında olan çok ince bir tabakadır ve lifin dış yüzeyini oluşturur. Genel olarak lif kalınlığını ve pamuk lifinin ağırlığının çoğunu sekonder çeper meydana getirir. Sekonder çeper, selüloz makromoleküllerinin

oryantasyonlarına göre değişen üç tabakadan meydana gelir. Primer çeperin hemen altındaki ince tabakaya sekonder çeperin dış tabakası denir. Bu tabaka, primer çeperle birçok yönden benzerlik göstermektedir. Bu nedenle bazı araştırmacılar primer çeperle bu tabakayı birbirlerinden ayırt etmezler. Bu tabakadan sonra merkezde orta tabaka, ondan sonra ise sekonder çeperin iç tabakası yer alır. Bu tabaka lümenin hemen üstündeki tabakadır. Lifin iç kısmında ise protein artıkları içeren lümen tabakası bulunur. Lümen tabakası, toplam kesit alanın $1/3 - 1/2$ 'sini teşkil eder. Ancak aynı toprakta yetişen pamuk lifleri arasında bile lümen boyutları farklılık gösterirler. Mineral tuzlarının ve renkli maddelerin belirli bir kısmı burada toplanmıştır.

Primer çeperdeki selüloz makromoleküllerin oryantasyonu azdır. Belirli bir düzene göre yerleşmemişlerdir ve küçük makromolekül paketleri, lif eksenine neredeyse dikey bir konumdadırlar. Bu fibriller, lif eksenine etrafında 70° lik bir açıyla spiral şeklinde uzanırlar. Bu tabaka bütün doğrultularda uniform bir şekilde şişebilir. Sekonder çeperdeki fibriller lif eksenine ile $20-30^\circ$ lik bir açı yaparlar. Sekonder çeperin orta tabakasında selüloz makromoleküllerinin oryantasyonu daha yüksektir, fibriller oluşturarak lif eksenine ile küçük bir açı oluşturacak şekilde yerleşmişlerdir. Bu nedenle, orta tabaka sulu çözeltiler içerisinde lif eksenine dik doğrultuda şişer. Sekonder çeperin dış tabakasının, orta tabakadan farkı, daha az oryante olmuş selüloz yapısına sahip olmasıdır. Bu tabakada fibriller, lif eksenine ile daha büyük bir açı oluştururlar. Bu tabakanın şişme özelliği primer çeperle aynıdır. Sekonder çeperin orta ve dış tabakasındaki fibriller, birbirleri ile ters istikamette yerleşmişlerdir. Örneğin dış tabakadaki fibriller S-spiral şeklinde yerleşirken, orta tabakadakiler Z-spiral şeklinde yerleşirler. Sekonder çeperin iç tabakası ise primer çeperle aynı yapıya sahiptir. Şekil 2.12'de çeperlerin yapı diyagramı bulunmaktadır (Sadov ve ark. 1973).



.Şekil 2.12. Pamuk Lifi Çeperleri Yapı Diagramı

a) Primer çeper; b) Sekonder çeperin dış tabakası; c) Sekonder çeperin orta tabakası

KAYNAK: SADOV F., M. KORCHAGIN ve A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology Of Fibrous Materials. Mir Publishers, Moscow. p.25.

2.2. Pamuğun Boyanması



Pamuk direkt, küp, kükürt, azo, vat ve reaktif boyarmaddelerle boyanabilmektedir. Ancak burada sadece pamuğun reaktif boyarmaddelerle boyanması anlatılacaktır.

2.2.1. Reaktif Boyarmaddeler

Ticari olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler ilk defa 35 yıl önce kullanılmaya başlanmıştır. Reaktif boyarmaddeler, yapılarında selülozun –OH grupları ile kovalent bağ oluşturacak reaktif gruplara sahiptir. Bu özelliği ile diğer boyarmaddelerden ayrılır.

Genel olarak reaktif boyarmaddelerin avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibidir:

Avantajları:

- Parlak renk tonları
- Geniş renk gamı
- Yüksek yaş haslıkları
- Yüksek suda çözünürlük
- Kolay uygulanabilirlik
- Düzgün boyama ve yüksek tekrarlanabilirlik

Dezavantajları:

- Düşük ter ve ışık haslıkları
- Düşük klor dayanımı
- Fazla tuz kullanımı gerekliliği
- Düşük fiske hızı

Genel olarak dünyada kullanılan reaktif boyarmaddelerin %52'si çektirme yöntemine göre boyamalarda, %27'si emdirme yöntemine göre boyamalarda, %21'i ise basmacılıkta kullanılmaktadır.

2.2.2. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Bir reaktif boyarmadde molekülünün genel yapısı şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2.13. Bir Reaktif Boyarmadde Molekülünün Genel Yapısı

KAYNAK: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>

- **Reaktif grup:** Boyarmadde ile selülozun –OH grubu arasında kovalent bağ yapan gruptur. Reaktif boyarmaddelerin çoğu reaktif grup olarak heteroçiklik halkalı bileşikler veya vinilsülfon reaktif grubu taşımaktadır.
- **Kromofor grup:** Boyarmaddeye renk veren gruptur. Sarı, turuncu ve kırmızı reaktif boyarmaddeler basit monoazo; mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler bakırlı monoazo ve diazo, açık mavi boyarmaddeler ise antrakinon ve ftalosiyenin renk verici gruplarını taşımaktadır.
- **Küprü grup:** Reaktif grubu kromofor gruba bağlayan gruptur. Genellikle köprü grubu bir amino, –NH–, grubudur. Boyanın stabilitesi ve aktiflik derecesi, boyanın liflerle ester veya eter bağı yapacağı bu grubun kimyasal yapısına bağlıdır.
- **Çözünürlük sağlayan grup:** Suda çözünmeyi sağlayan sülfonik asit gruplarıdır (SO_3Na , SO_3H)¹.

Reaktif boyarmaddeler, boyarmadde molekülündeki reaktif grup sayılarına göre sınıflandırılırlar:

- Monofonksiyonel reaktif boyarmaddeler
- Bifonksiyonel reaktif boyarmaddeler
- Polyfonksiyonel reaktif boyarmaddeler

Çizelge 2.2’de bazı monofonksiyonel ve bifonksiyonel reaktif boyarmaddeler ticari isimleri ile beraber verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı Monofonksiyonel ve Bifonksiyonel Ticari Reaktif Boyarmaddeler

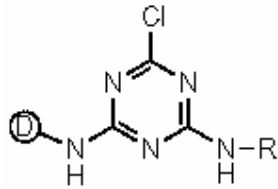
REAKTİF GRUP	TİCARİ BOYARMADDE
Monofonksiyonel	
Diklorotriazin	Procion MX
Aminoklorotriazin	Procion H
Aminoflorotriazin	Cibacron F
Trikloroprimidin	Drimaren X
Klorodifloroprimidin	Drimaren K
Diklorokinoksalin	Levafix E
Sülfatoetilsülfon	Remazol
Sülfatoetilsülfonamid	Remazol D

¹) <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>

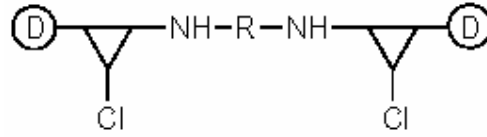
Bifonksiyonel	
Bis(aminoklorotriazin)	Procion H-E
Bis(aminonikotinotriazin)	Kayacelon React
Aminoklorotriazin-sülfatoetilsülfon	Sumifix Supra
Aminoflorotriazin-sülfatoetilsülfon	Cibacron C
Aminoklorotriazin-aminoklorotriazin	Procion H-EXL

KAYNAK: SHORE, J. 1995. Sellulosics Dyeing. Society of Dyers and Colourists. p.193.

Şekil 2.14'de monofonksiyonel ve bifonksiyonel iki reaktif boyarmaddenin yapısı verilmiştir.



a) MCT (Procion H)



b) MCT/MCT (Procion H-EXL)

Şekil 2.14. Monofonksiyonel ve Bifonksiyonel İki Reaktif Boyarmaddenin Yapısı

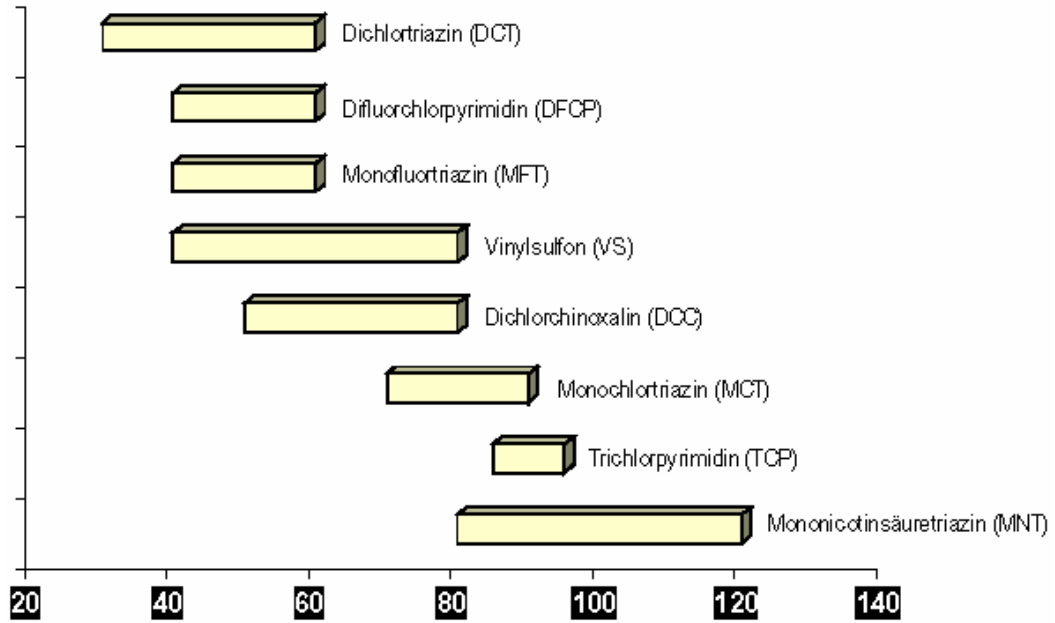
a) MCT (Procion H), b) MCT/MCT (Procion H-EXL)

Ⓧ : Kromofor grup, Δ : Triazin halka

KAYNAK:

<http://elib.unistuttgart.de/opus/volltexte/1999/553/pdf/RitterDoktorarbeit.pdf>

Reaktif boyarmaddelerin boyama sıcaklıkları da reaktif grupların yapısına göre farklılık gösterir. Şekil 2.15'te farklı reaktif gruba sahip boyarmaddelerin boyama sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2.15. Farklı Reaktif Gruba Sahip Reaktif Boyarmaddelerin Boyama Sıcaklıkları

KAYNAK:

<http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/1999/553/pdf/RitterDoktorarbeit.pdf>

2.2.3. Reaktif Boyarmaddelerin Selülozla Verdiği Reaksiyon

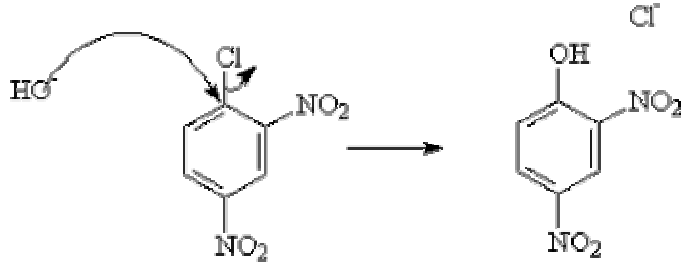
Bir selüloz polimeri $-OH$ fonksiyonel gruplarına sahiptir. Alkali şartlarda, selüloz $-OH$ grupları selüloz- O^- iyonlarını oluştururlar. Bu durumda reaktif boyarmaddenin reaktif grubunun yapısına göre:

- Heteroçiklik halkalı reaktif boyarmaddelerle nükleofilik substitüsyon
- Vinilsülfon grubu reaktif boyarmaddelerle nükleofilik adisyon reaksiyonu meydana gelebilir¹.

2.2.3.1. Nükleofilik Substitüsyon

Aromatik halkalar, elektronik olarak çok stabil yapıya sahiptirler ve bu yapılarını korurlar. Bu nedenle nükleofilik adisyon reaksiyonu yerine nükleofilik substitüsyon reaksiyonu verirler. Genel nükleofilik substitüsyon reaksiyonu şekil 2.16'da verilmiştir.

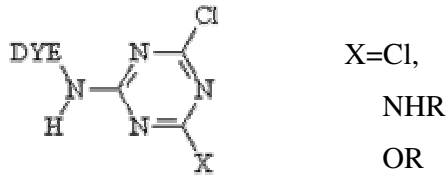
¹) <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>



Şekil 2.16. Genel Nükleofilik Substitüsyon Reaksiyonu

KAYNAK: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>

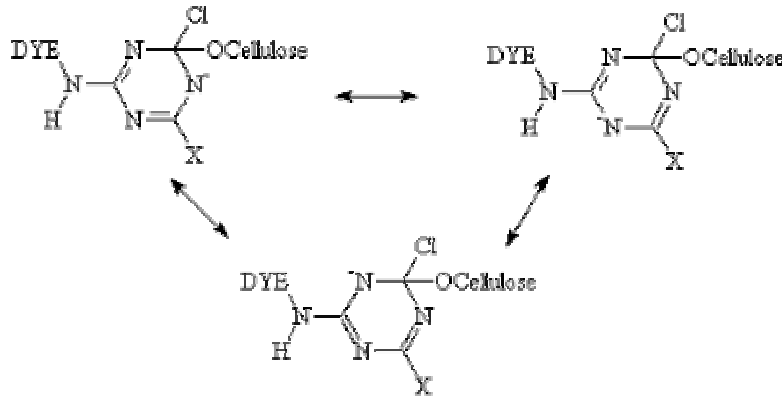
Nükleofilik substitüsyon reaksiyonu veren reaktif boyarmaddelerin reaktif grupları 6-halkalı, heteroçiklik, aromatik halkalardır (Procion boyarmaddeleri gibi). Şekil 2.17’de nükleofilik substitüsyon reaksiyonu veren bir boyarmadde örneği verilmiştir.



Şekil 2.17. Nükleofilik Substitüsyon Reaksiyonu Veren Bir Boyarmadde Örneği

KAYNAK: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>

Şekil 2.18’de ise selüloza nükleofilik substitüsyon reaksiyonu ile bağlanmış bir reaktif boyarmadde görülmektedir.

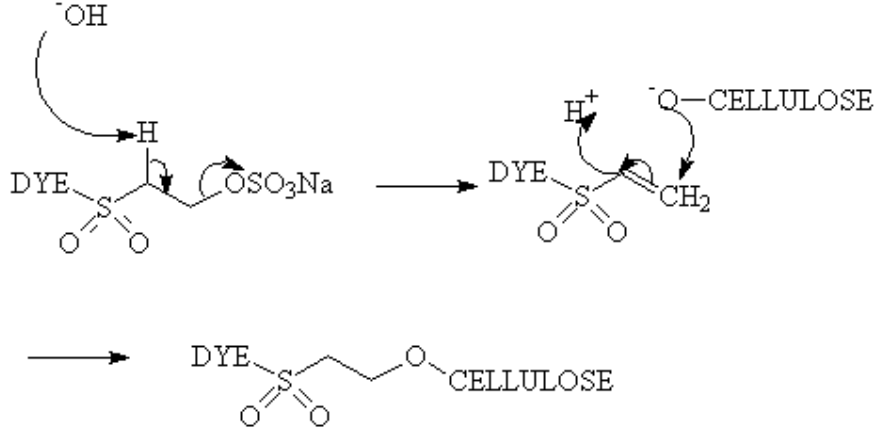


Şekil 2.18. Selüloza Nükleofilik Substitüsyon Reaksiyonu ile Bağlanmış Bir Reaktif Boyarmadde

KAYNAK: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>

2.2.3.2. Nükleofilik Adisyon

Selülozla nükleofilik adisyon reaksiyonu veren reaktif boyarmaddeler vinilsülfon grubu reaktif boyarmaddelerdir (Remazol boyarmaddeleri gibi). Bu boyarmaddeler HO^- gibi bir baz varlığında reaksiyona girerler. Bu tip boyarmaddelerin nükleofilik adisyon reaksiyonu mekanizması şekil 2.19'da verilmiştir.



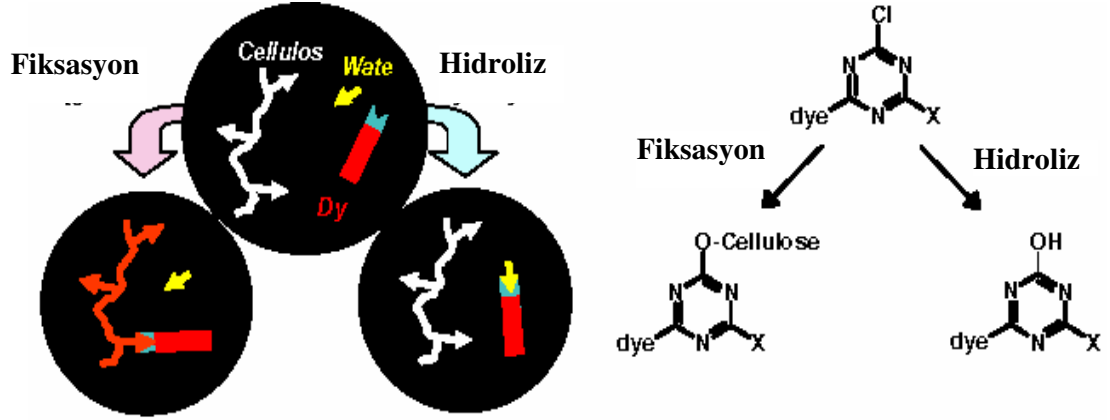
Şekil 2.19. Selüloza Nükleofilik Adisyon Reaksiyonu ile Bağlanmış Bir Reaktif Boyarmadde

KAYNAK: <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>

2.2.4. Reaktif Boyarmaddelerde Hidroliz Olayı

Reaktif boyarmaddeler, boyama esnasında selülozun $-\text{OH}$ grupları ile reaksiyona girdikleri gibi alkali boyama çözeltilerindeki HO^- iyonları ile de reaksiyona girerler ve hidrolize olurlar. İkinci reaksiyonun meydana gelmesi istenmeyen bir durumdur, çünkü hidrolize olmuş boyarmadde bir daha reaksiyona giremez. Hidrolize olmuş boyarmaddeler kumaş üzerinden uzaklaştırılmalıdır. Bu ise reaktif boyamalar sonunda yıkama gibi ard işlemlerin gerektirir ve atık suların çevreye zarar vermesine neden olur. Şekil 2.20'de reaktif boyarmaddelerin pamuğa fiske olması ve hidroliz olması gösterilmiştir ¹

¹) <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm>



Şekil 2.20. Reaktif Boyarmaddenin Pamuğa Fiske Olması veya Hidrolize Uğraması

KAYNAK: HUTCHINGS, M.G. ve W.J. EBENEZER. 2000. Super-Efficient Dyes for the Coloration of Cotton; the Procion XL+ Range. Dystar UK Ltd. p.1.

2.3. Pamuklu Mamullerin Kalıcı Düzgünlük Apresi ve Buruşmazlık Davranışları

Üst giysilik kumaşlarda, yıllar boyunca yün, ipek ve pamuk gibi doğal lifler kullanılmaktadır. Pamuk lifi bunların arasında en çok tercih edilen doğal lifdir, çünkü yıkamaya karşı dayanımı yün ve ipek liflerinden daha iyidir. %100 pamuklu kumaşlar teri emer ve insana rahatlık hissi verir. Günümüzde bile, çoğu tüketici rahatlık faktöründen dolayı %100 pamuklu mamulleri tercih etmektedirler. Ancak pamuklu mamuller, kullanımları sırasında buruşurlar ve buruşma dayanımları iyi değildir. Ayrıca yıkanıp kurutulduktan sonra eski pürüzsüz düz yüzey görünümünü kaybederler ve ütülenmeleri gerekir. Pamuklu mamullerde yıkamadan sonra çekme de görülür. Tüm bu özelliklerin geliştirilmesi için kumaşa kalıcı düzgünlük apresi veya buruşmazlık apresi uygulanması gerekir. Kalıcı düzgünlük apresinde çapraz bağlayıcı kimyasal maddeler kullanılır (Thomasino 1992).

Selülozun çapraz bağlanması üzerine birçok araştırma yapılmış ve makaleler yayınlanmıştır. Selülozun çapraz bağlanmasının amacı pamuklu mamulün aşağıdaki özelliklerini geliştirmektir:

- Buruşma dayanımı
- Buruşma toparlanması

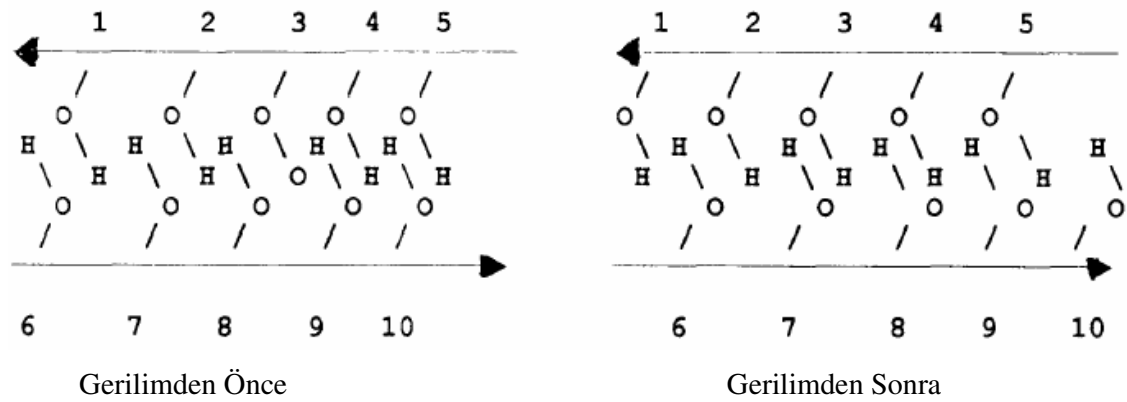
- Boyutsal stabilite (çekmezlik)
- Makine yıkaması ve kurutması sonrasında mamulün ilk görünümünün korunması. (Kalıcı düzgünlük performansı)

2.3.1. Pamuklu Mamullerin Buruşma Nedenleri

Öncelikle selüloz liflerinden yapılmış mamullerin neden buruştuğunun ve ıslandığı zaman neden çektiğinin anlaşılması gerekir.

Su ve birçok kimyasal madde kristalitlerin içerisine nüfuz edememekte, ancak amorf bölgedeki kristalitlerin yüzeyindeki selüloz makromolekülleriyle reaksiyona girebilmektedirler. Kristalitlerin arasındaki boşluklara giren su molekülleri, liflerin ve dolayısıyla ipliklerin kesitlerinin şişmesine yol açmaktadır. Kesit şişmesi ise kumaşların çekmesi sonucunu doğurmaktadır.

Kumaşların buruşmasının nedenine gelince: Kumaşı oluşturan tekstil liflerinin içerisindeki lif elementleri bir denge halinde bulunmaktadır. Dışarıdan herhangi bir kuvvet etki ettiğinde, selüloz zincirlerini bir arada tutan H-köprülerinin kopmasıyla, lif elementleri birbirine göre kayarak yeni bir denge meydana getirirler. Etki eden gerilim kalktığında, H-köprüleri yeni konumlarını alırlar ve yeni meydana gelmiş olan denge tamamen eski haline dönemediğinden de, lifler ve dolayısıyla mamul buruşmuş olur. Şekil 2.21'de selüloz zincirlerinin gerilimden önce ve sonraki konumları gösterilmiştir (Thomasino 1992).

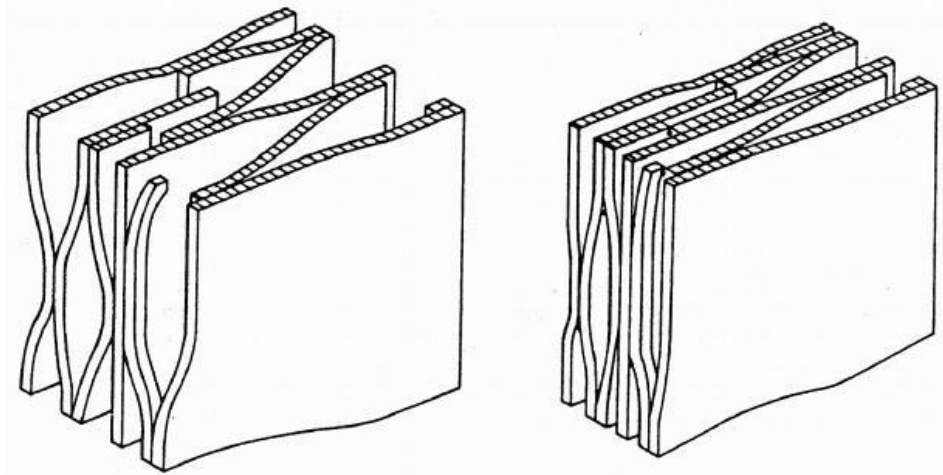


Şekil 2.21. Selüloz Zincirlerinin Gerilimden Önce ve Sonraki Konumları

KAYNAK: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology Of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina. p.99.

Demek ki su moleküllerinin kristalitler arasına girmesi zorlaştırılırsa, liflerin şişmesi ve dolayısıyla kumaşların çekmesi; lif elementlerinin hareketliliği kısıtlanırsa da kumaşların buruşması önlenmiş olacaktır. Bu problemleri çözmek için selülozik mamul çapraz bağlayıcılarla muamele edilmelidir. Reçine meydana getiren çapraz bağlayıcılarla muamele edilirse, lif elementleri arasındaki boşluklar yani amorf bölgeler doldurulmuş olacak, buralara su girmesi zorlaşacağı gibi lif elementlerinin hareketliliği de kısıtlanmış olacaktır. Selüloz makromolekülleri ile reaksiyona girebilen çapraz bağlayıcılarla muamele edilirse; lif elementleri arasında çapraz bağlar meydana gelecek, lif elementlerinin hareketliliği kısıtlanmış olacaktır (Thomasino 1992).

Şekil 2.22’de çapraz bağlanmış ve bağlanmamış selüloz molekülünün su ile şişmiş haldeki kesit görüntüleri bulunmaktadır.



Çapraz Bağlanmamış

Çapraz Bağlanmış

Şekil 2.22. Çapraz Bağlanmış ve Çapraz Bağlanmamış Selüloz Molekülünün Su ile Şişmiş Haldeki Hücre Duvarı Kesit Görüntüsü

KAYNAK: KLING, M. 2001. Stiffening of Cellulose Fibres-a Comparison Between Crosslinking the Fibre Wall and Lumen Loading. Lulea Univerty Of Technology. p.3.

2.3.2. Pamuklu Mamullerin Buruşmasına Etki Eden Faktörler

Buruşmanın oluşması ve kalıcı olabilmesi için, kumaşa uygulanan bükme kuvvetlerinin lifin iç yapısına kadar ulaşması gerekir. Bu kuvvetler liflerde gerinime

neden olarak liflerin bükülmesine neden olurlar. Buruşmaya etki eden fiziksel faktörler aşağıdaki gibidir:

Lif Yapısı

Lifin ince-kalın olması buruşmayı etkiler. İnce lifler, kalın liflere göre daha az buruşur. Lif kalınlaştıkça çevresi de artacağından kalın liflerdeki eğilme kuvveti daha fazla olacak ve böylece kalın liflerde buruşma miktarı daha fazla olacaktır.

İplik Cinsi

İplikteki büküm miktarı arttıkça, kumaşların buruşma eğilimi artar. Düşük bükümlü ipliklerde uygulanan gerilim, liflerin birbirleri üzerinden kolayca kayabilmesi ile dağıtılabilir. Gerilim, lifin iç kısımlarına ulaşmadan önce yüzeyde dağıtıldığı için daha az buruşma görülür.

Kumaş Yapısı

Sıkı dokunmuş kumaşlar, seyrek dokunmuş kumaşlara göre daha fazla buruşurlar. Seyrek kumaştaki iplik hareketliliği uygulanan gerilimin dağıtılmasını sağlar, böylece kuvvet lifin iç yapısına kadar ulaşmaz. Dokuma kumaşlar örme kumaşlara göre daha fazla buruşurlar. Çünkü örme kumaşlarda yapıyı oluşturan ilmik formu iplik hareketliliğine yüksek oranda izin verir.

2.3.3. Pamuklu Mamullerin Buruşma Toparlanması ve Tarihçesi

Polimer kimyasında; bir polimerin elastik özellikleri geliştirmeden önce, polimerin çapraz bağlanmış olması gerekliliği esası vardır. Örneğin elastomerlerin deformasyona uğradıklarında kolayca toparlanmalarının nedeni de buna dayanır. Kumaşın ıslandığı zaman, komşu zincirlerin birbirleri üzerinden kayması sonucu buruşma meydana geldiğinden yola çıkılarak selüloz zincirlerinin çapraz bağlanması yöntemi, buruşma toparlanmasının iyileştirilmesi için uygun bir yöntem olduğu öne sürülmüştür. Bu teori zamanla yerini alarak selülozun rezilyans özelliklerini geliştirmek üzere, selüloz zincirlerinin uygun reaktanlarla çapraz bağlanmaları sağlanmıştır.

Selüloz zinciri üzerindeki -OH grupları alkol içeren kimyasallarla tipik reaksiyonlar veren fonksiyonel gruplardır. Organik asitler, isosiyanatlar, epoksi ve aldehitler -OH grupları ile reaksiyona girebilirler. Yıllar boyunca alkol içerdiği bilinen

bütün reaksiyonlar olası selüloz çapraz bağlayıcıları olarak incelenmiştir. Formaldehit ve formaldehit türevleri ilk olarak bulunan ve kullanılan kimyasallardır (Thomasino 1992).

1920 yıllarından bu yana pamuklu kumaşların buruşmaya dayanımlarını arttırıcı yönde birçok araştırma yapılmıştır. 1928 yılında, İngiltere’de, Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd. şirketindeki araşırmacılar non-iron selülozik kumaşlar geliştirmek için bu konu üzerindeki ilk çalışmaları yapmışlardır. Formaldehitin selülozla reaksiyona girdiği biliniyordu ancak formaldehit sağlıklı bir kimyasal olmayıp çalışma esnasında göz sulanması ve burun akıntısı gibi sorunlara yol açmaktaydı. Kimyacılar daha sonra fenol/formaldehit reçine moleküllerinin, daha büyük moleküller oluşturmak üzere reaksiyona girdiklerini görmüşlerdir. Aynı olayın üre/formaldehit reçinesinde de meydana geldiği bulunmuştur. Bu iki reçinenin çözeltisi, uygun bir katalizör varlığında pamuklu kumaşa uygulanmış, daha sonra kumaş kurutulmuş ve kürlenmiş. Muamele sonrasında, iki formaldehit bileşişinin birleşmesi sonucu oluşan moleküllerin, selülozik liflerin içerisinde reaksiyona girebildikleri ve lifler arasında makromoleküller oluşturabildikleri bulunmuştur. Bu makromoleküller sayesinde pamuklu kumaşın buruşma dayanımının arttığı görülmüştür (Kittinaovarut 1998).

Kalıcı düzgünlük apresinde ticari olarak kullanılan ilk reçine fenol/formaldehittir. Fenol/formaldehit, efektif kalıcı durum özellikleri vermesine rağmen, beyaz pamuklu kumaşlarda renk bozukluklarına yol açar ve formaldehit açığa çıkarır. Daha sonra üre/formaldehit reçineleri kullanılmaya başlanarak bu sorun giedrilmiş. 1930’lardan 1961’e kadar N-metilol bileşişleri kullanılmış ve ‘wash&wear’, ‘easy care’ gibi özel kumaşlar üretilmiştir (Thomasino 1992).

Selülozla ester bağları meydana getiren dimetiloldihidroksietilen üre gibi N-metilol bileşişleri pamuklu kumaşların kalıcı düzgünlük apresinde çapraz bağlayıcı kimyasallar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak N-metilol bileşişlerinin meydana getirdiği formaldehit çıkışı problemi, formaldehit içermeyen çapraz bağlayıcılar üzerine çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Selülozla ester bağlar meydana getiren polikarboksilik asitler üzerindeki çalışmalar 1960 yıllarında, polikarboksilik asitlerin reaksiyon mekanizması gibi aktif araştırmalar ise 1991 yıllarında başlamıştır. SRRC’deki (Southern Regional Research Center) araştırmalar sonucu, günümüz tekstil endüstrisinde en önemli polikarboksilik asitlerin, bütantetrakarboksilik asit

(BTCA) ve sitrik asit (CA) olduğu görülmektedir. Ancak hala BTCA'nın çok yüksek olan maliyeti konvensiyonel kalıcı düzgünlük apresi kimyasallarının yerini almasına engel olmaktadır (Lee ve Kim 2000).

2.4. Selüloz Çapraz Bağlayıcı Kimyasal Maddeler

Selüloz çapraz bağlayıcı kimyasal maddeler iki kategoriye ayrılırlar:

- Aminoplastlar (kendi kendine çapraz bağ oluşturanlar)
- Selüloz reaktanları (selülozla çapraz bağ oluşturanlar).

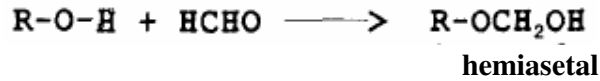
Her iki kimyasal tip de formaldehitin kimyasal reaksiyonlarını içerir. Formaldehit reaksiyonları, bu kimyasalların nasıl çalıştıklarını anlamaya yardımcı olur.

2.4.1. Formaldehit Reaksiyonları

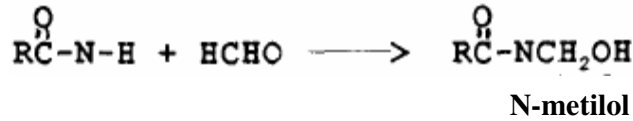
Formaldehit -OH, -NH ve aktive edilmiş -CH gibi birçok hidrojen bileşikleri ile tepkimeye girebilir.

Hidroksimetil Türevlerinin Oluşumu:

Alkollerle



Amidlerle



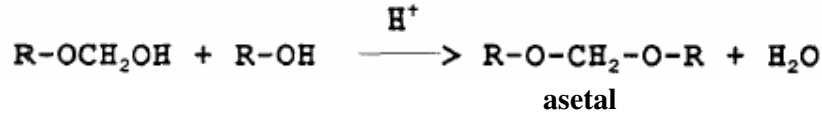
Aktive Edilmiş -CH



İlk reaksiyonda oluşan hidroksimetil grubu aynı zamanda ikinci bir reaksiyonu beraberinde getirir. İkinci reaksiyonda da yukarıdaki gibi aktive edilmiş hidrojenler vardır ve mamulle metilen bağı (-CH₂-) oluşur. Bu reaksiyonun oluşması için bir asit katalizatörü ve yüksek ısı gerekir.

Hidroksimetil Reaksiyonları

Alkollerle



N-Metilol Grupları ile



2.4.2. Aminoplastlar (Reçine Oluşturucular)

Aminoplastlar üzerindeki çalışmalar fenol/formaldehit ile aynı zamanda 1928’li yıllarda yapılmıştır. Üre/formaldehit ve melamin/formaldehit reçine oluşturan formaldehit kondenzatlarıdır. Fenol/formaldehit ve aminoplastlar, selüloz liflerinin –OH grupları ile çapraz bağ yapmadan önce polikondenzasyon reaksiyonları ile üç boyutlu polimerler meydana getirirler. Böyle kimyasallar reçine olarak adlandırılır. Plastik malzemelerde, yapıştırıcılarda ve diğer polimerik sistemlerin modifiye edilmesinde kullanılırlar. Kumaşa uygulandıklarında sertlik gibi istenmeyen bir tutum verirler.

2.4.2.1. Üre/Formaldehit

Bir metilasyon reaksiyonunda, bir amid (-N-H) grubu ile HCHO grubu tepkimeye girerek N-metilol grubu (-NCH₂OH) oluştururlar. Ürün buruşma dayanımını artırır. 2 mol HCHO’nun 1 mol üre ile tepkimesi sonucu dimetilölüre (DMU) oluşur. DMU, çapraz bağlayıcı olarak kullanılır. Bunlarla yapılan buruşmazlık sağlayıcı işlem sırasında, bu bileşikler asidik katalizörün de etkisiyle liflerin içinde

uğradıkları polikondenzasyon sonucu suda çözünmeyen aminoplast reçinelerini oluştururlar. Bunun yanında bu maddelerdeki bir miktar metilol grubu da, selüloz makromoleküllerindeki -OH gruplarıyla reaksiyona girmektedir. Fakat ağırlık polikondenzasyon reaksiyonundadır.

Dimetilolüre Sentezi



Önemli Özellikler

- Raf ömrü kısadır.
- Katalizatör içeren banyoların birkaç saat içinde kullanılması gerekir.
- Ortama yüksek oranda formaldehit çıkışı olur.
- Kolay uygulanırlar ve iyi buruşma toparlanması kazandırır.
- Pamuklu kumaşlara çoğunlukla sert ve pürüzlü bir tutum verirler.
- Kumaşların yıkama dayanıklılığını azaltırlar. Yıkandıkça buruşma toparlanması kaybolur çünkü çapraz bağlar kolayca hidrolize olurlar.
- Direkt ve reaktif boyalı kumaşların ışık haslığını olumsuz yönde etkiler.
- İşlem görmüş kumaştan ortama yüksek oranda formaldehit çıkışı olur
- Kumaşlarda balık yağı kokusu kalır (Thomasino 1992).

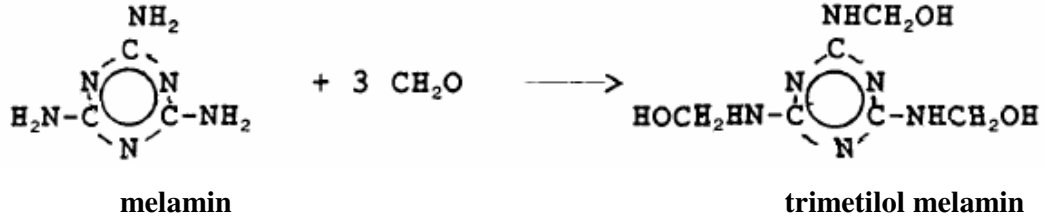
Aminoplastlar, uygulandıkları kumaşın rengini bozmazlar. Ancak üre/formaldehit hipoklorit ağartma maddeleri ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu kloraminler oluşur. Kloraminler ise yüksek ısıda suda dekompoze olur ve hidroklorikasit açığa çıkarır. HCl kumaşa zarar vererek mukavemet kayıplarına ve sararmalara neden olur. Bu nedenle aminoplastlarla muamele edilecek olan selülozik kumaşların klorin içermeyen ağartma maddeleri ile (H₂O₂ gibi) ağartılmış olması gerekir (Kittinaovarut 1998).

2.4.2.2. Melamin/Formaldehit

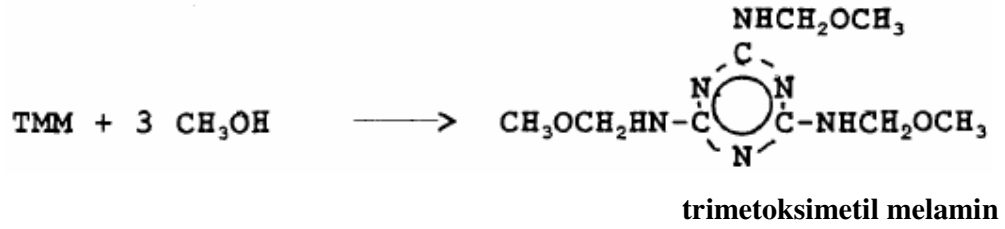
Melamin, 6mol formaldehit ile reaksiyona girebilir. Ticari olarak en çok trimetilol ve hegzametilol melamin bileşikleri önem taşımaktadır. Depolanma sırasında hidroksimetil (N-metilol) gruplarının polimerize olması sonucu formaldehit

açığa çıkar. Bu nedenle kimyasallar metillenerek metoksimetil derişikleri halinde saklanırlar.

Trimetilol Melamin Sentezi



Trimetoksi Melamin Sentezi



Hekzametoksimetil Melamin Sentezi

Formaldehit/melamin mol oranının 6:1 olarak alınması ile hekzametilol ve hekzametoksimetil kondensatları meydana gelir.

Önemli Özellikler

- Tri- bileşikleri, hekza bileşiklerinden daha sert bir tutum kazandırır. Bu nedenle akrilik, naylon, polyester gibi pamuk dışındaki kumaşlara uygulanır.
- Yıkama dayanımı üre/formaldehitten daha iyidir.
- Hipokloritle ağartılmış kumaşların muamelesi sonucunda oluşan reaksiyonlar kumaşı sarartır, ancak reaksiyon sonucu oluşan ürün HCl oluşturmaz ve kumaşı zayıflatmaz.
- Yün lifinin çekme değerlerini düşürmek için kullanılırlar.

2.4.3. Reaktanlar

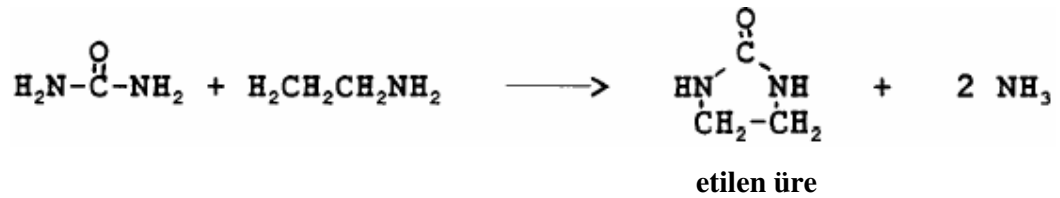
Kalıcı düzgünlük apesinde kullanılan bir diğer kimyasal madde grubu da reaktanlar olarak adlandırılırlar. Bunlar genellikle azot içeren heteroçiklik N-metilol bileşikleridir. Bu ürünlerin molekülleri de kısmen birbirleri ile birleşerek üç boyutlu polimerler meydana getirebilirlerse de, burada ağırlık bu bileşiklerin direkt selüloz liflerinin –OH grupları ile reaksiyona girmesindedir. Polifonksiyonel bileşikler olduklarından iki veya daha fazla –OH grubuyla reaksiyona girebilirler. Selüloza uygulandıkları zaman komşu polimer molekülleri arasında çapraz bağlar meydana getirirler.

Ticari önem taşıyan reaktanlar, etilen üre, 4,5-dihidroksietilen üre ve hidroksietil karbamat türevleri olan dimetiloletilenüre (DMEU), dimetilol-4,5-dihidroksietilenüre (DMDHEU) ve karbamatlardır (Thomasino 1992).

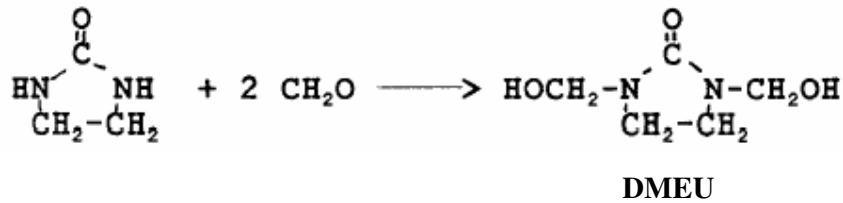
2.4.3.1. Dimetiloletilenüre (DMEU)

DMEU başlangıç maddesi etilen üredir. Üre ile etilendiamin tepkimesi sonucu etilen üre oluşur. Etilen üre beş halkalı heteroçiklik bir nitrojen bileşiğidir. İki adet -NH grubu içeren etilen üre, iki mol formaldehit ile reaksiyona girerek DMEU'yu oluşturur. DMEU, 1961'den önce yıka&giy apre kimyasalı olarak yaygın bir şekilde kullanılıyordu.

Monomer Sentezi



Metilasyon Reaksiyonu



Önemli Özellikler

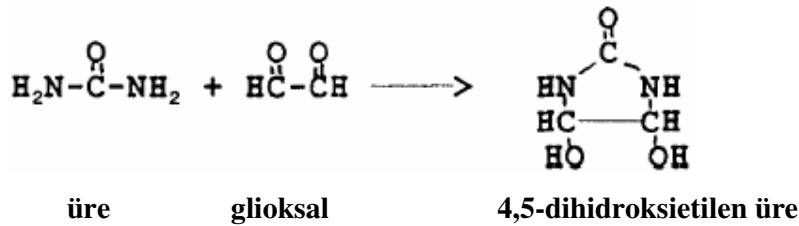
- Raf ömrü orta derecede iyidir. Aminoplastlardan daha uzundur.
- Katalizatörlü banyoların ömrü de daha uzundur.
- DMEU 90-100°C arasında kolayca kürlenir.
- Çok etkilidir, kumaşa iyi derecede buruşma toparlanması özelliği kazandırır ve kumaşın mukavemet kaybı normal derecededir.
- Direkt ve reaktif boyalı mamüllerin ışık haslığını olumsuz etkiler.
- Klorin dayanımı ve hidroliz dayanımı düşüktür.
- Çapraz bağlar yıkama koşullarına dayanıklı değildirler.

Bu gibi olumsuz özelliklerinden dolayı kullanım oranı azalmıştır (Thomasino 1992).

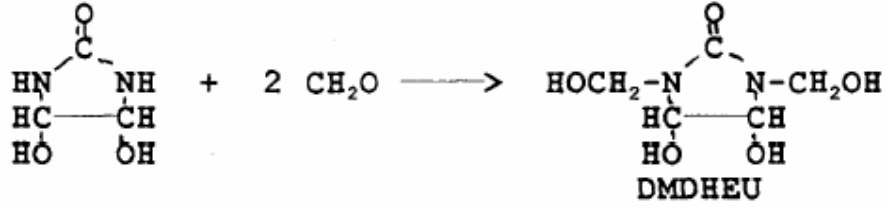
2.4.3.2. Dimetilol-4,5-Dihidroksietilen Üre (DMDHEU)

Günümüzde kalıcı düzgünlük apresinde kullanılan kimyasalların %85'ini DMDHEU ve DMDHEU modifikasyonları oluşturur. DMDHEU'nun başlangıç maddesi glioksaldır. Üre ile glioksalın reaksiyonu sonucu 4,5-dihidroksietilen üre, 4,5-dihidroksietilen ürenin iki mol formaldehit ile reaksiyonu sonucu ise DMDHEU meydana gelir. Sentezler iki adım halinde görülse de, ticari olarak DMDHEU direkt olarak tek adımda üretilir. Üre, formaldehit ve glioksal karıştırılıp ısıtılarak hazırlanır. Piyasada ise ürün %46'lık çözelti halinde bulunur.

4,5-Dihidroksietilen Üre Sentezi



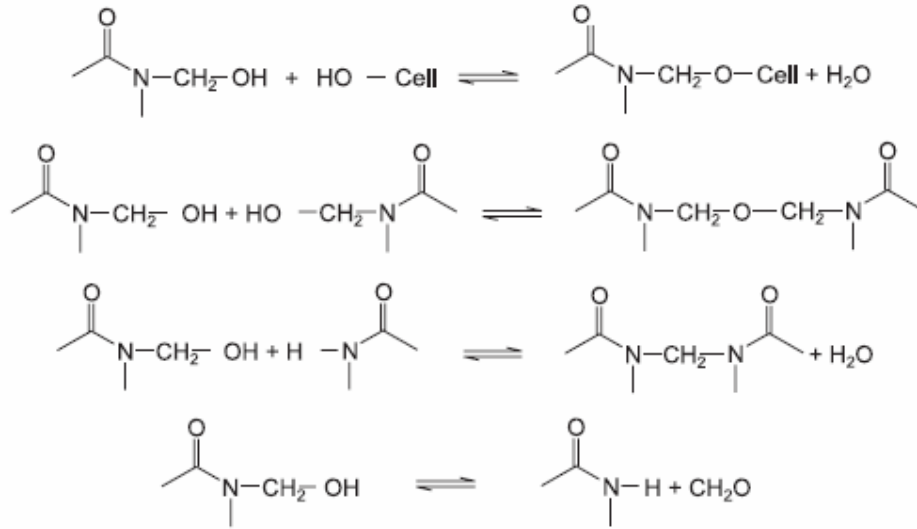
Metilasyon Reaksiyonu



Önemli Özellikler

- DMDHEU, düşük miktarda formaldehit açığa çıkarır.
- Raf ömrü ve katalizatörlü banyoların kullanım süreleri oldukça uzundur.
- Çapraz bağlanma reaksiyonları 130°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelir.
- Reaktan, depolama sırasında çapraz bağ oluşturmadığı için, DMDHEU muameleli kumaşlar 6 aya kadar kürlenmeden saklanabilirler.
- Çapraz bağların hidroliz dayanımı DMEU 'dan iyidir.
- Yıkama dayanımı ve klorin dayanımı da kabul edilebilir derecededir.
- Direkt ve reaktif boyalı mamullerin ışık haslıklarını olumsuz yönde etkilese de DMEU'dan daha iyi sonuçlar verir (Thomasino 1992).

DMDHE'nun apre süresince selülozun -OH grupları ile reaksiyonu Şekil 2.23'te gösterilmiştir. Ancak bu reaksiyonların yanında N-metilol bileşiklerinin kendileriyle veya reaktif -NH grupları ile de reaksiyonları meydana gelir ki bu son iki reaksiyon istenmeyen reaksiyonlardır. Bunun nedeni N-metilol bileşiklerinin kolaylıkla formaldehit çıkışına neden olabilmesidir (Voncina ve ark. 2002).



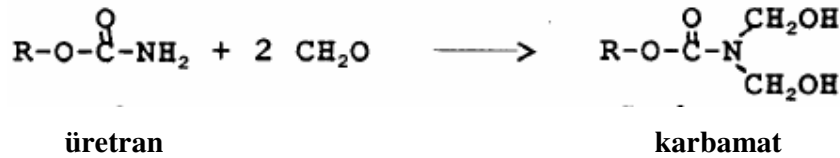
Şekil 2.23. N-metilol Gruplarının Selülozun –OH grupları ile, kendileri ile ve Reaktif –NH Grupları ile Reaksiyonu ve Formaldehit Çıkışı

KAYNAK: VONCINA, B., BEZEK, D. ve MARECHAL, A.M. 2002. Eco- Friendly Durable Press Finishing of Interlinings. Fibres& Textiles in Eastern Europe. p.69.

2.4.3.3. Karbamatlar

Karbamatlar, formaldehit ile tepkimeye girerek N-metilol türevleri oluşturan basit üretranlardır. Karbamatların başlangıç maddesi metil, etil, hidroksietil, metoksietil, isopropil veya isobütül gibi alkil grubu (R-) içeren bileşiklerdir. Metil ve etil karbamatlar kanserojen maddeler oldukları için kullanılmazken, propil ve hidroksietilen karbamatları kullanılır. Karbamatlar çok yüksek oranda formaldehit içeren bileşiklerdir.

Sentez



Önemli Özellikler

- Karbamatlar, kumaşlara çok iyi kalıcı düzgünlük özellikleri kazandırır.
- Beyaz kumaşlarda renk bozukluklarına neden olmazlar.

- K rlenmeleri zordur. Çok kuvvetli katalizatörler ve/veya yüksek k r sıcaklıkları gerektirir. Bu koşullar ise kumaşta yüksek oranda mukavemet ve sürtünme dayanımı kayıplarına yol açar.
- Klorin ve hidroliz dayanımları ve yıkama dayanımları oldukça iyidir.
- Yüksek miktarda formaldehit içerdiklerinden dolayı, kumaşların da yüksek oranda formaldehit aıĝa çıkarmalarına neden olurlar (Thomasino 1992).

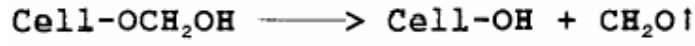
2.4.4. Formaldehit Sorunu

Kalıcı düzgünlük apresinde en yaygın olarak kullanılan çapraz baĝlayıcı kimyasal maddeler N-metilol bileşikleridir. N-metilol bileşikleri ucuz olmaları, kolay uygulanabilmeleri ve iyi kalıcı düzgünlük özellikleri vermelerine raĝmen, bu ajanların en büyük dezavantajları formaldehit buharı aıĝa çıkarmalarıdır. N-metilol bileşikleri apre sırasında, depolama sırasında ve mamulün kullanımı sırasında bile formaldehit buharı (CH₂O) ıkışına neden olur. Formaldehit buharlarının rahatsız edici kokuları ve saĝlıĝa zararlı olması nedeniyle, birçok ülkede işyerlerindeki havada bulunabilecek maksimum CH₂O konsantrasyonu sınırlandırılmıştır. OSHA, formaldehiti zararlı ve toksik maddeler sınıfına alarak işyerlerinde 8 saatlik çalışma zamanı içerisinde işçilerin maruz kaldıĝı havadaki CH₂O miktarınının 0,75 ppm'le sınırlı kalması gerektiĝini ileri sürmüştür. CH₂O'ya maruz kalan boyama, apre ve konfeksiyon tesislerinde daha iyi bir havalandırma sisteminin kurulması bu limitlere ulaşmada kısmi olarak etkili olmuştur. Ancak apreli kumaş üzerindeki CH₂O'nun da zamanla havaya yayılarak bu limit deĝerleri aşması söz konusudur. Bu durum konfeksiyon işletmelerinde önemli problemlere yol açar (Kittinaovarut 1998).

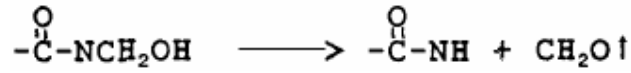
Kumaştan ayrılarak atmosfere yayılan CH₂O miktarını ölçmek için birçok yöntem bulunmaktadır. AATCC 112 test metodu bunlardan birisidir. CH₂O çıkışından sorumlu olan   ana baĝ tipi bulunmaktadır. En önemli baĝ selüloz hemiformaldir. Selüloz lifi CH₂O'yu kolayca atmosferden alabilir. Bu baĝların oluşması için CH₂O kaynakları, çözeltideki serbest haldeki veya N-metilol denge reaksiyonundaki CH₂O'dur. CH₂O çıkışına neden olan ikinci baĝ, kürlenmemiş kimyasal veya askıda kalan N-metilol gruplarıdır.   nc  baĝı ise aprazbaĝın kendisi oluşturur. Kimyasal

maddeler de ayrışarak CH_2O açığa çıkarabilirler. Bu bağlar aşağıda görülmektedir (Thomasino 1992).

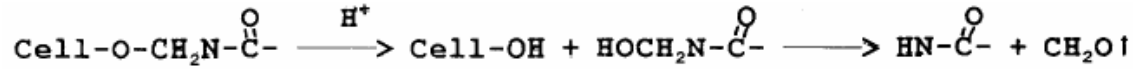
Selüloz Hemiasetal



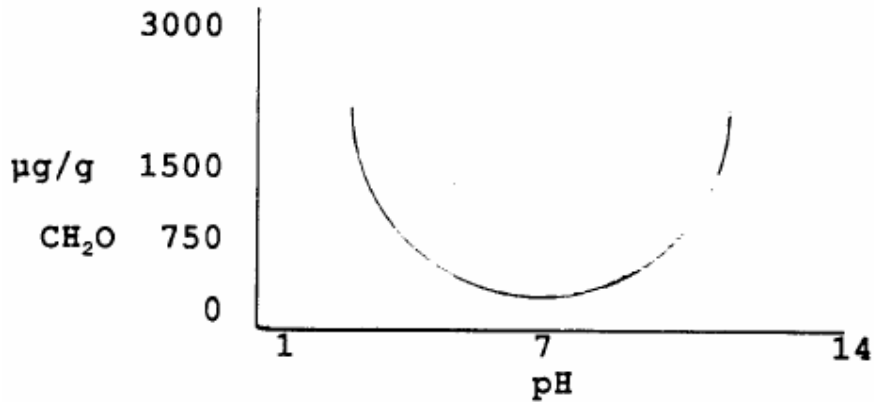
N-Metilol Grupları



Selüloz Çapraz Bağları



Kumaş pH'ının CH_2O çıkışı üzerinde büyük etkisi vardır. Şekil 2.24'te de görüldüğü gibi pH 7'de en az CH_2O çıkışı olmaktadır. pH alkali veya asidik olduğu zaman CH_2O miktarı daha yüksek ve aynı oranda olmaktadır. Eğriyi yorumlayabilmek için CH_2O çıkışından sorumlu olan bağlar göz önüne alınmalıdır.



Şekil 2.24. pH Değerinin CH_2O Çıkışına Etkisi (Thomasino 1992)

KAYNAK: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology Of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina. p.111.

Selülozdaki hemiasetaller CH_2O 'ya en kolay dönüşen monomerlerdir. Bu CH_2O , pH 7'de açığa çıkan formaldehittir. N-Metiloller ise alkali ortamlarda stabil

değildirler, alkali pH'larda kumaşlarda hem hemiasetallerden hem de N-metilol gruplarından dolayı CH_2O çıkışı olacaktır. Asidik ortamlarda ise çapraz bağlar kırıldığı için her üç bağdan dolayı formaldehit çıkışı görülür (Thomasino 1992).

CH_2O çıkışının azaltılması ve sorunların giderilebilmesi için düşük oranda CH_2O içeren reaktanlar geliştirilmiştir.

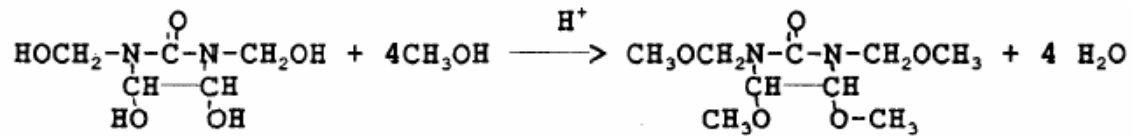
2.4.5. Modifiye Edilmiş DMDHEU

DMDHEU'nun modifiye edilmesi CH_2O buharı çıkışını azaltmak için en başarılı yaklaşım olmuştur. DMDHEU alkilenmesi ile iki tip DMDHEU ticari önem kazanmıştır:

- Metilenmiş DMDHEU ve
- Glikollenmiş DMDHEU.

2.4.5.1. Metilenmiş DMDHEU

DMDHEU, 4 tane reaktif -OH grubuna sahiptir. Metanol varlığında -OH grupları $-\text{OCH}_3$ ile tepkimeye girerek alkilenirler. Kısmi metillenmiş DMDHEU reaksiyonunda ortalama 2 metoksi grubu tepkimeye girerken, tamamen metilenmiş DMDHEU'da ise 4 metoksi grubu da tepkimeye girer. Reaksiyonda açığa çıkan su ortamdan uzaklaştırılarak reaksiyon tamamlanır.



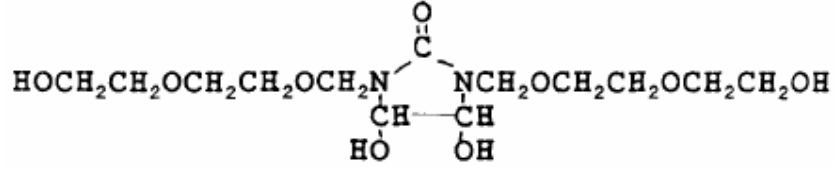
$\text{CH}_3^- = 4$ Olduğunda, Ürün tamamen Metillenmiş

$\text{CH}_3^- = 2$ Olduğunda, Ürün kısmi Metillenmiş

2.4.5.2. Dietilenglikollenmiş DMDHEU

İki mol dietilen glikol ile (DEG) 1 mol DMDHEU tepkimeye girerek glikollenmiş DMDHEU meydana getirir. Çok düşük formaldehit içeren bir reaktandır. Bu ürün banyoya DEG ilavesi ile geliştirilmiştir. Kumaşa uygulanmadan önce asılı N-

metilol grupları olmadığı için CH_2O çıkışı düşüktür. Kürleme esnasında DEG fonksiyonunu kaybetmediği için selüloz çapraz bağlarına zarar gelmez.



Kısmi veya tamamen metillenmiş DMDHEU'nun kürleme işlemi oldukça güçtür ve kuvvetli katalizatlara ihtiyaç duyulur. Normal DMDHEU kadar iyi kalıcı durum özelliği kazandırmazlar. En düşük formaldehit çıkışı glikollenmiş DMDHEU kullanılan kumaşlarda görülse de kazandırdığı kalıcı durum özelliği normal DMDHEU gibidir. Normal DMDHEU uygulanan kumaşta 750-1000 $\mu\text{g/g}$ arasında CH_2O çıkışı görülür. Eğer kumaş asidik pH'ta ise bu oran daha da artar. Metillenmiş DMDHEU CH_2O çıkışı daha azdır. Kısmi metillenmişlerde 300-500 $\mu\text{g/g}$ arası olan oran, tamamen metillenmişlerde 30 $\mu\text{g/g}$ dir. Glikollenmiş DMDHEU ise 50 $\mu\text{g/g}$ ve altında değerler verir.

Aşağıda DMDHEU ve modifiye edilmiş DMDHEU türevleri arasında CH_2O çıkışı karşılaştırması verilmiştir:

	HCHO çıkışı ($\mu\text{g/g}$)	kalıcı düzgünlük oranı
Normal DMDHEU	750-1000	4
Kısmi metillenmiş	300-500	3,0
Tamamen metillenmiş	< 300	3,0
Glikollenmiş	< 50	3,25

Katalizatör Kullanımı

Selülozun N-metilol bileşikleri ile reaksiyonunda katalizatör olarak asitler kullanılır. Asit ne kadar kuvvetli ise reaksiyon o kadar hızlı gerçekleşir. Ancak asitlerin selüloz liflerine zarar vermesi uygun katalizör seçimini çok önemli hale

getirir. Çünkü asit kuvvetlendikçe, life zarar verme oranı da artar. Genel olarak kullanılan katalizatörler şöyledir:

1. Serbest Asitler: Mineral asitleri, sitrik ve tartarik asitler, kürlenme hızının yüksek olması istendiği uygulamalarda kullanılırlar. Kürlenmesi zor olan reaktanlarda ve düşük sıcaklıklarda efektif sonuçlar verirler. Ancak banyo stabiliteleri düşüktür, life zarar verir ve formaldehit çıkışını arttırırlar.

2. Gizli Asitler: Üre/formaldehit ve melamin/formaldehit reçinelerinin kürlenmesinde amonyum klorit ve aminhidroklorit kullanılır. Daha hızlı kürlenmede ve düşük kürlenme sıcaklıklarında kullanılırlar. Ancak kumaş pH'ı asidik olur. Amonyum tuzları etrafa trimetilamin ve balıkyağı kokusu yayar.

3. Metal Tuzları: Magnezyumklorit, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen bir katalizatördür. Korozyona neden olmaz, renk tonunu etkilemez ve life zarar vermezler. Çinkonitrat ve çinkoklorit, magnezyumkloritten daha reaktiftir, ancak çinkonitrat boyama tonunu değiştirir.

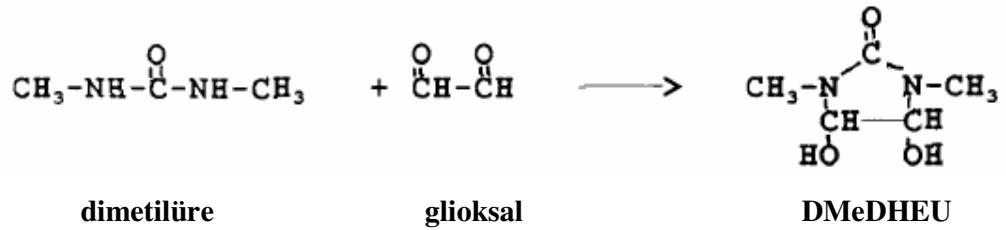
4. Sıcak Katalizatörler: Magnezyumklorit ile sitrik asit, aliminyum klorit, aliminyum sülfat veya aliminyum kloritin karışımlarıdır. Çok kuvvetli katalizatörlere ihtiyaç duyulduğunda bu karışımlar kullanılır. (Thomasino 1992)

2.4.6. Formaldehit İçermeyen Çapraz Bağlayıcılar

Dimetil-4,5,dihidroksietilen üre (DMedHEU) ve 1,3-dimetil-4,5-dihidroksi 2-imidazolidinon (DHDMI) formaldehit içermeyen reaktanlardır. N-metilol bileşiklerinin yaptığı gibi, bu reaktanlardaki –OH grupları selülozun –OH grupları ile reaksiyona girerek eter çapraz bağları oluştururlar. Bu reaktanların en büyük problemi zor kürlenmeleri ve beyaz kumaşlarda sararma yapmalarındır. Son yıllarda konvansiyonel N-metilol bileşiklerinin (özellikle DMDHEU) yerini alabilecek formaldehit içermeyen çapraz bağlayıcılar olarak polikarboksilik asitler geliştirilmiş ve pek çok çalışmalar yapılmıştır (Kittinaovarut 1998).

2.4.6.1. Dimetil-4,5,Dihidroksietilen Üre (DMeDHEU)

DMeDHEU, dimetilüre ve glioksalin reaksiyonu sonucu oluşur. -4,5-halka hidroksil grupları selüloza karşı reaktifler ve N-metilol gruplarının yaptığı gibi selülozla eter bağları oluştururlar. Halka -OH gruplarının elektronik konfigürasyonu N-metilol gruplarınınki ile aynıdır, ancak sterik düzenden dolayı reaksiyon çok daha yavaş gerçekleşir. Bu nedenle, kütleme işlemi için daha fazla miktarda ve daha kuvvetli katalizörler gerektirir. Bununla beraber, kalıcı düzgünlük özellikleri konvensiyonel reaktanlarınki gibi değildir. DMDHEU'dan daha pahalıdır.



2.4.6.2. Polikarboksilik Asitler (PCA)

Gagliardi ve Shippee (1960), selülozun polikarboksilik asitlerle (PCA) çapraz bağlanması üzerine ilk çalışmaları yapmışlardır. Sitrik asit, tetrakarboksilbütan ve diglikolik asitleri pamuklu kumaşa uygulayarak, yüksek sıcaklıklarda ve uzun süre kürlediklerinde kumaşların buruşma dayanımlarını arttırdıklarını bulmuşlardır. Ancak uygulanan uzun süreli yüksek kütleme sıcaklıkları, selüloz lifleri arasında daha az çapraz bağ oluşmasına ve yüksek derecede mukavemet kayıplarına neden olmuştur. Katalizör olarak fosforik asit ve üre karışımı kullanılmış ancak yeterli derecede ester çapraz bağları elde edilememiştir. Bu nedenle araştırmacılar polikarboksilik asitlere ait geliştirilecek katalizör sistemlerinin, normal kütleme sıcaklıklarında ve sürelerinde etkili çapraz bağlar meydana getireceğini ileri sürmüşlerdir.

New Orleans'ta SRRC'teki (Southern Regional Research Center) araştırmalar uygun katalizörlerle birlikte yeni polikarboksilik asitler geliştirmek üzere devam etmiş ve polikarboksilik asitler formaldehit içermeyen çapraz bağlayıcı kimyasallar olarak pamuklu kumaşların kalıcı düzgünlük apesinde kullanılmıştır.

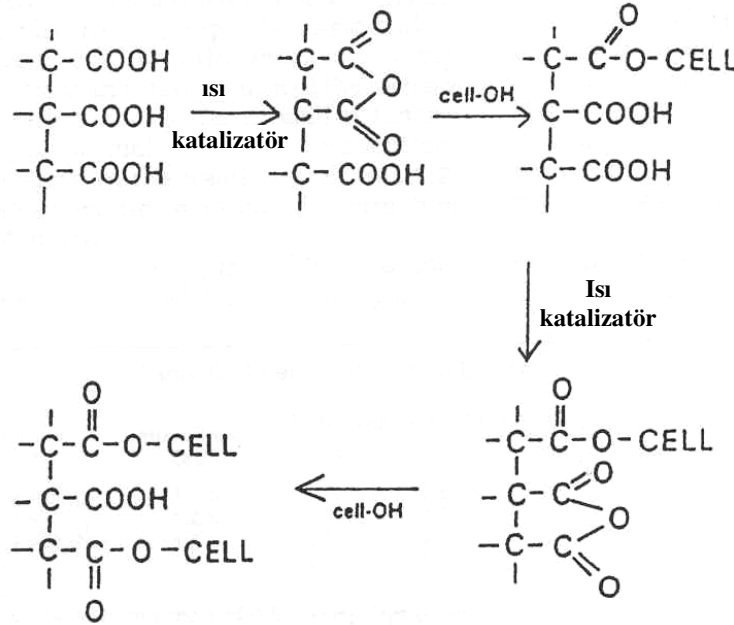
Polikarboksilik asitler, selülozun -OH grupları ile reaksiyona girerek, komşu selüloz zincirlerini birbirlerine bağlayan ester çapraz bağları oluştururlar.

Polikarboksilik asitlerle muamele edilen pamuklu kumaşlar iyi derecede buruşma toparlanması ve düzgün kuruma özellikleri kazanmaktadır. Bir polikarboksilik asit, üç veya daha fazla karboksil grubu içermelidir.

Katalizatör olarak fosforlu asitlerin alkali metal tuzları olan

- sodyum hipofosfit,
- disodyum fosfit veya
- monosodyum fosfat

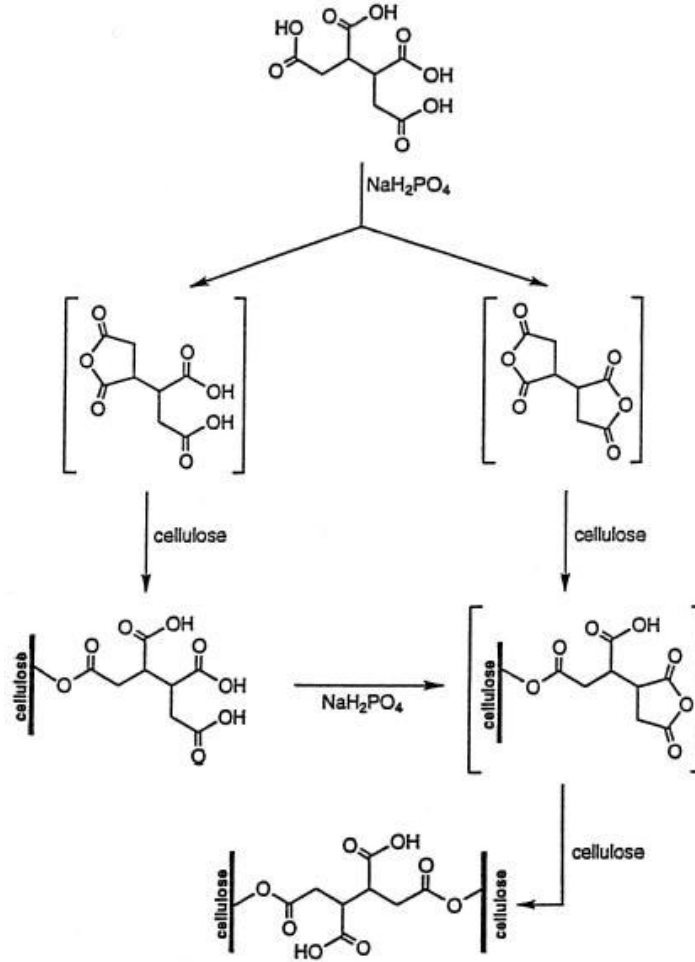
ile birlikte kullanılmalıdır. Polikarboksilik asitler anhidrit mekanizması yolu ile selülozla reaksiyona girerler. Sıcaklık ve katalizatör varlığında iki tane karboksil grubu 5-halkalı çiklik anhidrit ara ürünü oluşturur ve 1 mol su açığa çıkar. Daha sonra çiklik anhidrit ara ürünü selülozun -OH grubu ile reaksiyona girerek bir ester bağı oluştururken tekrar karboksil grubu meydana getirirler. Şekil 2.25'te polikarboksilik asit muameleli kumaşta meydana gelen ester çapraz bağlarının oluşumu görülmektedir. (Kittinaovarut 1998).



Şekil 2.25. Polikarboksilik Asit Muameleli Kumaşta Ester Bağlarının Oluşumu

KAYNAK: WELCH, C.M.ve J.G. PETERS. 1997 a. Mixed Polycarboxylic Acids And Mixed Catalysts in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing. Textile Chemist and Colourists, Vol 23. p.24.

Bir çapraz bağ oluşumu için çapraz bağlayıcı ile selüloz arasında iki ester bağı oluşmalıdır. İlk ester bağı oluştuğundan sonra minimum iki adet karboksilik grup kalmalı ki, ikinci ester bağı oluşturmak üzere ikinci bir moleküler içi anhidrit halkası oluşsun. Bu halkalar aynı anda veya arka arkaya meydana gelebilirler. Bu mekanizma ile dikarboksilik asitler çapraz bağlanma için yetersiz kalırlar. Şekil 2.26'da BTCA'nın selüloz ile direkt ve aşamalı çapraz bağlanma reaksiyonu görülmektedir (Kling 2001).



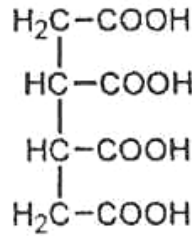
Şekil 2.26. BTCA'nın Selüloz ile Direkt ve Aşamalı Çapraz Bağlanması

KAYNAK: KLING, M. 2001. Stiffening of Cellulose Fibres-a Comparison Between Crosslinking the Fibre Wall and Lumen Loading. Lulea University Of Technology. p.6.

Selülozla ester çapraz bağlarının oluşumu için polikarboksilik asit molekülü en az üç karboksilik asit grubu içermelidir. En az üç karboksil grubuna sahip çaprazbağlayıcılar 1,2,3,4-bütantetrakarboksilik asit, 1,2,3-propantrikarboksilik asit ve sitrik asittir (Kittinaovarut 1998).

1,2,3,4-Bütantetrakarboksilik Asit (BTCA)

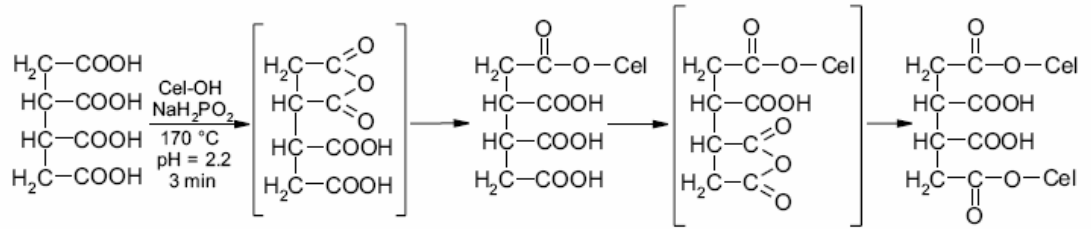
BTCA, dört tane karboksil grubuna sahip bir polikarboksilik asittir. Bu karboksil grupları molekül zinciri boyunca birbirlerine komşu durumdadırlar. BTCA molekülü, değişik konfigürasyonlarda anhidrit oluşturma yeteneğine sahiptir. Ve herbiri selüloz gibi -OH içeren içeren moleküllerle en az iki adet ester çapraz bağı meydana getirirler. Şekil 2.27’de BTCA’nın yapısı görülmektedir (Shank 2002).



Şekil.2.27. BTCA

KAYNAK: SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2002 a. Identification and Quantification of Non-Formaldehyde Crosslinking Agents by HPLC. AATCC Rewiev, June. p.37.

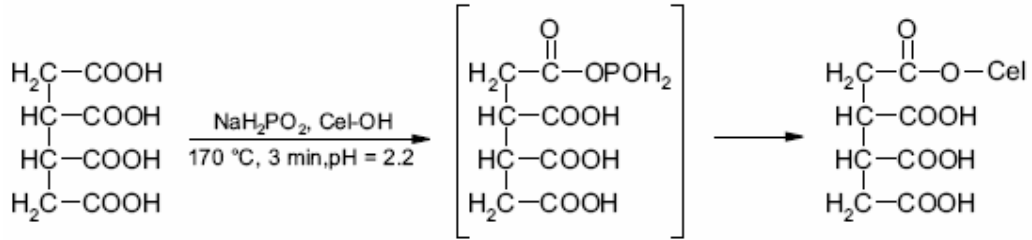
BTCA’nın selülozla esterifikasyonu iki adımda gerçekleşir. İlk adımda, iki karboksil grubunun dehidrasyonu sonucu 5-halkalı çiklik anhidrit ara ürünü oluşumu gerçekleşir. İkinci adımda ise selüloz ve anhidrit ara ürünü bir ester bağı oluşturarak reaksiyona girerler. Anhidrit ara ürünü, reaktif bir yapıya sahiptir ve nemli koşullarda karboksilik asite dönüşür. BTCA diğer polikarboksilik asitlere göre daha çabuk anhidrit oluşturur ve hemen selülozla ester bağı oluşturmaya başlar. Kütleme sıcaklığı arttıkça selülozu esterleyen karboksil gruplarının sayısı da artmaktadır. BTCA’nın ikinci karboksil grubu, ilk karboksil grubu kadar etkili bir şekilde selülozla çapraz bağ yapabilir. Bu da BTCA’yı selüloz lifi için yüksek etkili, formaldehit içermeyen çapraz bağlayıcı olarak kullanılmasını sağlar. Şekil 2.28’de BTCA’nın çiklik anhidrit oluşumu yolu ile selülozla çapraz bağlanma mekanizması görülmektedir (Sauperl ve ark. 2003).



Şekil.2.28. BTCA'nın Çiklik Anhidrit Oluşumu Yolu ile Selülozla Çapraz Bağlanma Mekanizması

KAYNAK: SAUPERL, O., K. STANA-KLEINSCHEK, B. VONCINA, M. SFILIGOJ-SMOLE ve A.M. MARECHAL. 2003. Application of Spectrophotometric Methods in Assessing the Influence of Alkaline Treatment on the Degree of Crosslinking of Cotton Cellulose with BTCA. Croatica Chemica Acta, Vol 76. p.294.

Selülozun BTCA ile çapraz bağlanmasında bir diğer mekanizmaya göre katalizator varlığında (sodyumhipofosfit) bir karışık lineer anhidrit yapısı meydana gelir. Şekil 2.29'da bu mekanizma görülmektedir.



Şekil 2.29. BTCA'nın Karışık Lineer Anhidrit Oluşumu Yolu ile Selülozla Çapraz Bağlanma Mekanizması

KAYNAK: SAUPERL, O., K. STANA-KLEINSCHEK, B. VONCINA, M. SFILIGOJ-SMOLE ve A.M. MARECHAL. 2003. Application of Spectrophotometric Methods in Assessing the Influence of Alkaline Treatment on the Degree of Crosslinking of Cotton Cellulose with BTCA. Croatica Chemica Acta, Vol 76. p.294.

BTCA muameleli pamuklu kumaşta ester çapraz bağlarının oluşumu üzerine pH'nın büyük etkisi vardır. pH 2,2-4 arasında BTCA'nın selülozla çapraz bağlanma etkinliği üzerine çalışılmıştır. BTCA apre çözeltisinin pH'ı arttıkça BTCA'nın etkinliğinin azaldığı bulunmuştur. Selülozla ester çapraz bağlanma miktarı pH 2,2-2,8 aralığında aynı miktarda kalırken, pH 4'te ester çapraz bağlanma miktarı azalmıştır. BTCA apreli kumaşların, buruşmazlık açısı (WRA) değerleri pH 2,2'den 2,8'e doğru hafif bir artış gösterirken, pH 2,8'den 4'e doğru 288°'den 263°'ye düşüşler olduğu

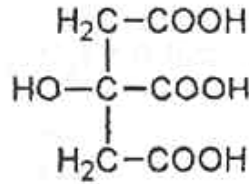
bulunmuştur. BTCA ile çapraz bağlanmış pamuklu kumaşların kopma mukavemeti de pH'a bağlı olarak değişmektedir. pH 2,2 ve 2,8'de yapılan buruşmazlık açısı ve kopma mukavemeti ölçüm sonuçlarına göre; aynı buruşmazlık açısı dereceleri için pH 2,8'de daha düşük mukavemet kayıpları görülmüş, aynı WRA dereceleri için ise pH 2,8'de daha düşük mukavemet kayıpları elde edilmiştir. Sonuç olarak pH 2,8'de minimum mukavemet kaybıyla yüksek derecede selülozla çapraz bağlanma etkisi elde etmek mümkündür (Yang ve Mao 2000).

Kalıcı düzgünlük performansı ve stabilitesi açısından an etkili polikarboksilik asit olan BTCA, katalizator olarak sodyum hipofosfit, disodyum fosfit veya monosodyumfosfat gibi fosforlu asitlerin alkali metal tuzları ile beraber kullanılır. Bunlar arasında sodyumhipofosfit, aprede kullanılan en etkili katalizatördür. Ancak pahalıdır ve sülfür boyarmaddelerinde ton değişikliklerine neden olur. Disodyumfosfat, ucuz ve boyanmış kumaşlarda renk değişikliklerine neden olmazken, sodyumhipofosfit kadar etkili bir katalizator değildir. Monosodyumfosfat ise orta derecede etkili bir katalizatördür ve SHP'den daha ucuzdur. Fakat pamuklu kumaşlarda sararmalara neden olur.

BTCA, DMDHEU ile kıyaslandığında, aynı derecede kalıcı durum performansı kazandırırken, DMDHEU'dan daha iyi mekanik özellikler sağlar. BTCA'nın yüksek maliyeti, konvensiyonel kalıcı durum reaktanlarının yerine kullanılmasına engel olmuştur. BTCA apreli ve DMDHEU apreli pamuklu kumaşlar kalıcı düzgünlük performansları, çekme özellikleri, fiziksel performansları ve boyanmış kumaşların ton değişiklikleri bakımından karşılaştırmaları yapılmıştır. BTCA apreli kumaşların ve DMDHEU apreli kumaşların eşit derecede yüksek kalıcı durum performansı ve düşük çekme değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. BTCA apreli kumaşların kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve aşınma dayanımları DMDHEU apreli kumaşlara göre daha iyidir. BTCA ve DMDHEU'nun vat, azo, dispers ve pigment boyarmaddelerle aynı aranda renk değişikliklerine neden olduğu ancak sülfür boyarmaddelerinde SHP'den dolayı BTCA'nın daha fazla renk değişikliğine neden olduğu bulunmuştur (Kittinaovarut 1998).

Sitrik Asit (CA)

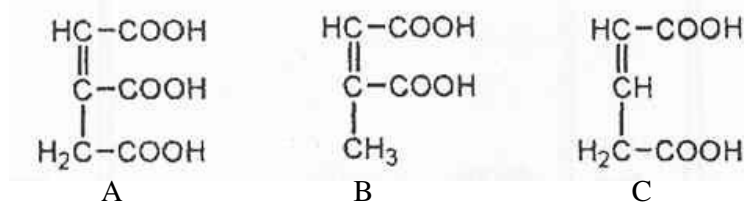
Polikarboksilik asitler içerisinde CA, BTCA'ya göre çok daha ucuz bir kimyasaldır. CA'nın kalıcı düzgünlük aprede çapraz bağlayıcı olarak kullanımı üzerine çalışmalar yapılmış ve CA/SHP sistemlerinin, DMDHEU veya BTCA kadar iyi kalıcı düzgünlük özellikleri vermediği görülmüştür. Bu nedenle, CA çok yüksek kalıcı düzgünlük özellikleri istenmeyen aprelerde BTCA'ya alternatif olarak veya aprelerde BTCA miktarını azaltmak için BTCA ile beraber karışımlar halinde uygulanır. Şekil 2.30'da CA'nın yapısı görülmektedir (Kittinaovarut 1998).



Şekil 2.30. Sitrik Asit

KAYNAK: SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2002 a. Identification and Quantification of Non-Formaldehyde Crosslinking Agents by HPLC. AATCC Rewiev, June. p.37.

α -hidroksikarboksilik asit olan CA, tri- ve tetrakarboksilik asitlere göre selülozu çapraz bağlamada daha az etkilidir. Apre için gerekli olan yüksek kütleme sıcaklıklarında dehidrasyona uğrayarak unsature di- ve trikarboksilik asitler açığa çıkarırlar (itakonik asit, sitrakonik asit ve akonitik asit). Şekil 2.31'de bu asitlerin yapısı görülmektedir. Bu asitler ise beyaz kumaşlarda belirgin derecede sararmaya yol açarlar. Sararmayı azaltmak için bazı aditifler kullanılır. Ancak bu aditifler kalıcı düzgünlük performansı ve buruşmazlık dayanımlarını azaltırlar. Ancak molekül ağırlığı 400-600 arasında olan polietilen glikolün çok az miktarda kullanımı dahi kalıcı düzgünlük üzerinde çok az etkilidir ve CA'dan kaynaklanan sararmayı en aza indirir (Welch ve Peters 2000).

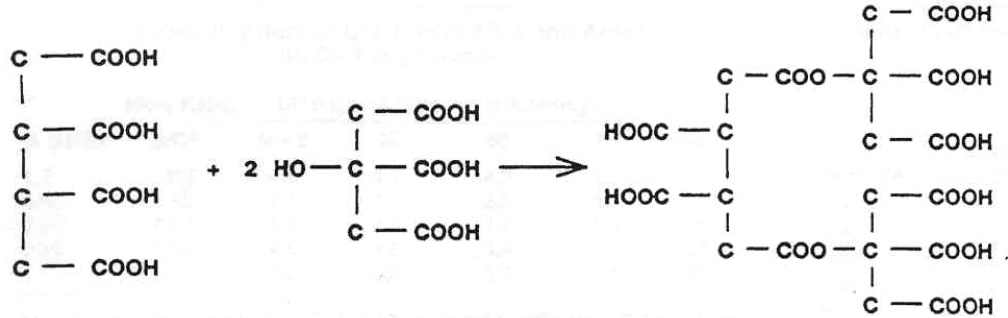


Şekil 2.31. CA'nın Dehidrasyonu Sonucu Açığa Çıkan Di- ve Trikarboksilik Asitler

a) cis-Akonitik asit, b) Sitrakonik asit, c) İtakonik asit

KAYNAK: SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2002 a. Identification and Quantification of Non-Formaldehyde Crosslinking Agents by HPLC. AATCC Rewiev, June. p.37.

Kalıcı düzgünlük apresinde CA'in BTCA ile beraber kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlave edilen BTCA, CA'nın α -hidroksil gruplarını esterleyerek yeni bir pentakarboksilik asit oluşturur. α -hidroksil gruplarının esterleşmesi sonucu CA'nın üç karboksil grubu da anhidrit oluşturarak selülozla çapraz bağ meydana getirebilirler. Şekil 2.32'de BTCA ile CA arasında meydana gelen reaksiyon görülmektedir.



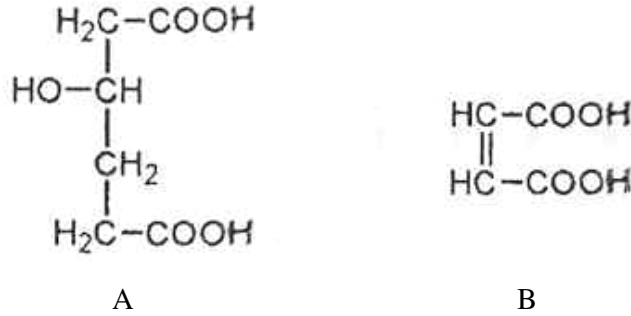
Şekil 2.32. BTCA ile CA Arasında Meydana Gelen Reaksiyon

KAYNAK: WELCH, C.M. ve J.G. PETERS. 1997 a. Mixed Polycarboxylic Acids And Mixed Catalysts in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing. Textile Chemist and Colourists, Vol 23. p.23.

%7'lik CA apre banyosuna %0,25'lik BTCA ilavesi bile pamuklu kumaşların kalıcı düzgünlük performansını arttırmıştır. Apre sonucunda kumaşların kopma mukavemetinde çok az düşüş görülürken WRA değerlerinde hafif bir artış gözlenmiştir (Welch ve Peters 1997 a).

Malik Asit (MA)

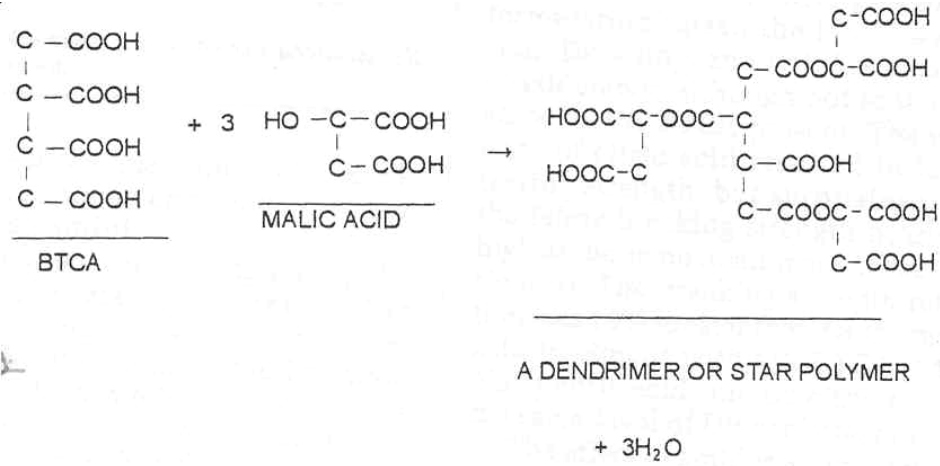
MA, pamuklu mamullerin kalıcı düzgünlük apresinde BTCA'nın kullanım miktarını azaltmak amacıyla BTCA ile beraber kullanılan çapraz bağlayıcıdır. MA, yüksek kür sıcaklıklarda maleik aside dekompoze olur. MA'nın en büyük avantajı, beyaz pamuklu kumaşlarda en iyi beyazlık derecesinin elde edilmesidir. Şekil 2.33'de malik asit ve maleik asidin yapısı görülmektedir (Welch ve Peters 1997 b).



Şekil 2.33. Malik Asit ve Maleik Asit a)Malik Asit, b)Maleik Asit

KAYNAK: SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2002 a. Identification and Quantification of Non-Formaldehyde Crosslinking Agents by HPLC. AATCC Rewiev, June. p.37.

MA, BTCA ile beraber kullanıldığı zaman meydana gelen reaksiyon sonucu MA'nın α -hidroksil grupları esterlenerek ortaya bir çapraz bağlayıcı kimyasal gibi davranan hegzakarboksilik asit meydana gelir. MA apre banyolarına %2-3 kadar BTCA ilavesi kumaşların kalıcı düzgünlük performansını arttırır. MA ile aprede, yüksek kür sıcaklıklarında iyi derecede beyazlık elde edilir. Şekil 2.34'te BTCA ile MA reaksiyonu görülmektedir. (Welch ve Peters 1997 b).

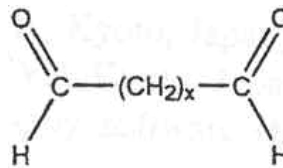


Şekil 2.34. BTCA ile MA Reaksiyonu (Welch ve Peters 1997 b)

KAYNAK: WELCH, C.M. ve J.G. PETERS. 1997 b. Malic Asid as a Non-Formaldehyde DP Finishing Agent Activated by BTCA and Polymer Additives. Textile Chemist and Colourists, Vol 29. p.34.

2.4.6.3. Dialdehitler

Dialdehitlerin, formaldehit içermeyen çapraz bağlayıcı kimyasallar olarak kullanımı üzerindeki çalışmalar 1950 yıllarında başlamıştır. Çoğu araştırmacılar glioksalin magnezyumklorit veya aliminyumklorit katalizatörleri ile beraber uygulanması üzerinde durmuşlardır. Gluteraldehitin çapraz bağlayıcı olarak kullanımı ile ilgili araştırmalar ise yakın tarihte başlamıştır. Şekil 2.35'te glioksal ve gluteraldehitin yapıları görülmektedir.(Yang ve Wei 2000).



X=0, Glioksal

X=1, Gluteraldehit

Şekil 2.35. Glioksal ve Gluteraldehit (Schramm ve Rinderer 2002 b)

KAYNAK: SCHRAMM C. ve B. RINDERER. 2002 b. Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics: Quantitative Evaluation of Cellulose-Bound Glyoxal. Textile Research Journal, Vol 72. p.357.

Glioksal

Glioksalli formülasyonların formaldehit içermeyen çapraz bağlayıcı kimyasal olarak uygulamasının iki önemli engeli bulunmaktadır:

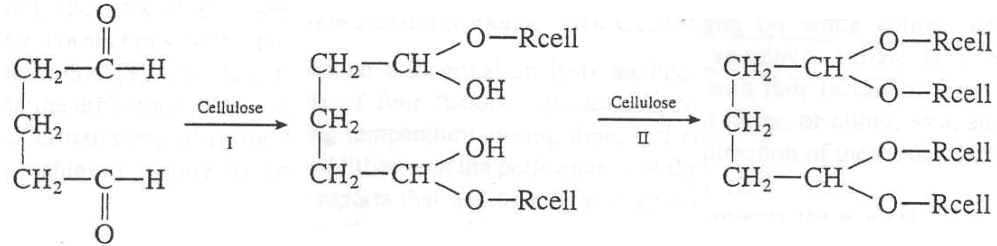
- yüksek oranda mukavemet kaybı ve
- apreli kumaşlarda sararma meydana gelmesidir.

Bu nedenle bu olumsuz özellikleri giderebilecek aditiflerle beraber kullanılırlar. Bu amaçla glikoller ve hidroksikarboksilik asitler (sitrik asit, tartarik asit, malik asit) efektif sonuçlar vermişlerdir.

Glioksalın çapraz bağlanma reaksiyonlarında, kütleme sıcaklıklarında (genellikle 140°C'de) selülozla asetal veya hemiasetal bağları meydana gelir. (Schramm ve Rinderer 2002 b)

Gluteraldehit

Gluteraldehit, iki aldehit grubuna sahiptir ve bu aldehit grupları sulu çözeltilerde hidratlanırlar. Aldehit grupları selülozun –OH grupları ile hemiasetal ve asetal bağları oluşturarak çapraz bağlanırlar. Şekil 2.36'da gluteraldehitin selülozla bağlanma mekanizması görülmektedir. Gluteraldehitin oluşturduğu hemiasetal (1. reaksiyon), daha sonra selülozla asetal oluşturacak şekilde reaksiyona girer.



Şekil.2.36. Gluteraldehitin Selülozla Çapraz Bağlanma Reaksiyonu

KAYNAK: YANG, C.Q. ve W. WEI. 2000. Evaluating Gluteraldehyde as a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent For Cotton Fabrics. Textile Research Journal, Vol 70. p.232.

Gluteraldehit apreli kumaşlar, DMDHEU ve DMDMI apreli kumaşlarla kıyaslandığında; beyazlık indeksi, kalıcı düzgünlük oranı ve WRA dereceleri gluteraldehit apreli kumaşlarda DMDMI'dan daha yüksek, DMDHEU'dan daha

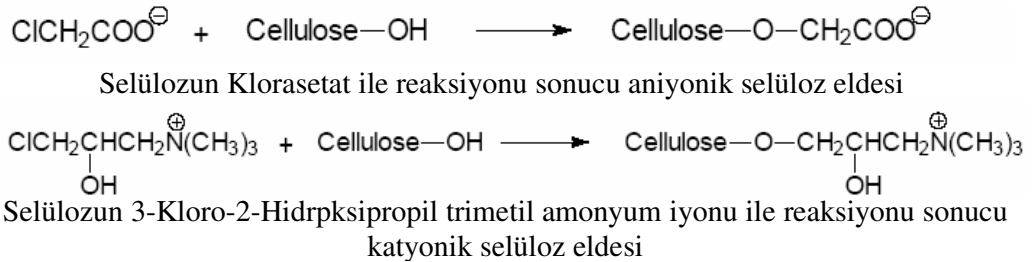
düşüktür. Kumaşların mukavemet değerleri ise DMDHEU'dan daha yüksek, DMDMI'dan daha düşüktür. Aşınma dayanımı da gluteraldehit apreli kumaşlarda DMDMI ile aynı, DMDHEU'dan daha yüksektir (Yang ve Wei 2000).

2.4.7. İyonik Çapraz Bağlanma

Selülozun çapraz bağlanması, önemli tekstil kimyasal proseslerinden birisidir. %100 pamuklu kumaşların kalıcı düzgünlük apresinde kullanılan konvensiyonel çapraz bağlayıcı ajanlar, N-metilol bileşikleri, kumaşlara istenen önemli stabilite özellikleri kazandırırken (kalıcı düzgünlük, buruşma ve çekme dayanımı), bir yandan da kumaş mukavemet kayıplarını artırır ve formaldehit çıkışına neden olurlar. Konvensiyonel çapraz bağlayıcılara alternatif olarak kullanılan polikarboksilik asitler gibi diğer sistemler de önemli derecede başarılı sonuçlar vermiştir.

Selülozun çapraz bağlanmasında bir diğer yaklaşım, selülozun iyonik çapraz bağlanmasıdır. Bu konu ile ilgili çalışmalar çok yakın tarihte başlamış ve hala konu üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. İyonik çapraz bağlanma metodunda, iyonik çapraz bağlar oluşturularak iyi buruşma toparlanması açıları elde edilirken, mukavemet kaybı ve formaldehit gibi zararlı bir kimyasal çıkışı görülmemiştir.

İyonik çapraz bağlanmanın esası, selüloza iyonik karakter kazandıran kimyasallarla selülozun reaksiyonlarına dayanır. Örneğin, klorasetik asit (CAA) ile anyonik selüloz eldesi, 3-kloro-2-hidroksipropil trimetil amonyum klorit (CHTAC) ile de katyonik selüloz eldesi mümkündür. Bu şekilde iyonik karakter kazanan selüloz daha sonra zıt yüklü bir polielektrolit ile muamele edildiğinde iyonik çapraz bağlar oluşturabilir. Şekil 2.37'de selüloza iyonik karakter kazandıran reaksiyonlar verilmiştir.



Şekil 2.37. Selüloza İyonik Karakter Kazandıran Reaksiyonlar

KAYNAK: HAUSER, P.J., C.B. SMITH, ve M.M. HASHEM. 2004. Ionic Crosslinking of Cotton. Autex Research Journal, Vol 4, No 2. p.96.

Selülozun iyonik çapraz bağlanması için farklı yöntemler bulunmaktadır.

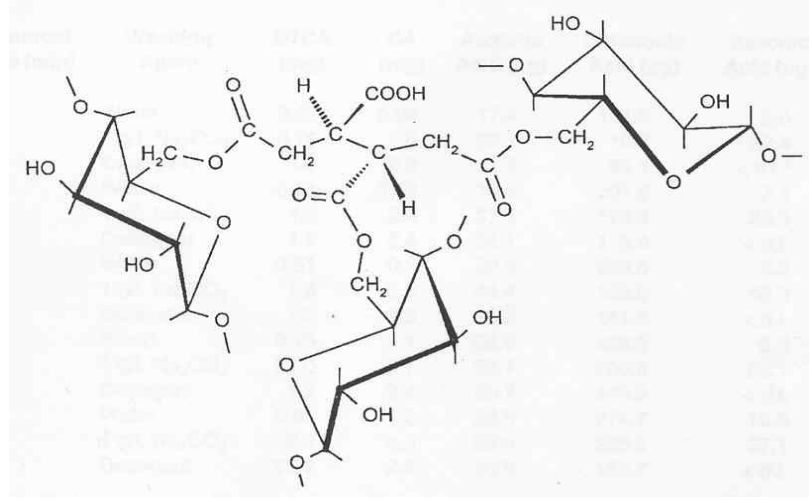
1. Selüloz, CAA (veya başka bir anyon) ile reaksiyona girer, sonra bir polikasyon ile muamele edilir.
2. Selüloz, CHTAC (veya başka bir katyon) ile reaksiyona girer, sonra bir polianyon ile muamele edilir.
3. Selüloz hem CAA(veya başka bir anyon) hem de CHTAC (veya başka bir katyon) ile reaksiyona girer.
4. Selüloz, CAA (veya başka bir anyon) içeren polikasyon çözeltisi ile muamele edilir.
5. Selüloz, CHTAC (veya başka bir katyon) içeren polianyon çözeltisi ile muamele edilir.

Son iki yöntem selülozik kumaşlar için herhangi bir ön hazırlık işlemi gerektirmediğinden dolayı ticari uygulamaya uygundur.

CAA ile anyonik hale getirilen selüloz polikasyon olarak katyonize chitosan ile muamele edilerek iyonik çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir. Katyonize chitosan eldesi, chitosan ile CHTAC'nin muamelesi sonucu oluşur. Diğer çapraz bağlayıcı sistemlere göre iyonik çapraz bağlanma sistemleri, kumaş kopma mukavemetine ters yönde etki etmediği gibi mukavemet değerleri de katyonize chitosan konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Ayrıca iyonik çapraz bağlanmış kumaşlarda buruşmazlık açılarında da belirgin bir artış görülmüştür (Hauser ve ark. 2004).

2.4.8. Çapraz Bağların Açılması (Saponifikasyon) İşlemi

Pamuklu kumaşın, polikarboksilik asitlerle sodyumhipofosfit varlığında modifiye edilmesi, selülozik mamulun kalıcı düzgünlük özelliklerini geliştirir. BTCA veya CA gibi polikarboksilik asitler, çiklik anhidrit oluşturup selülozla reaksiyona girerek kumaşın kalıcı düzgünlük özelliklerini geliştirirler. Selülozla bağ yapmış polikarboksilik asit miktarını ölçmek için, kumaşa saponifikasyon işlemi uygulanır. Saponifikasyon işleminde kumaş NaOH çözeltisi ile muamele edilir. Sonuç olarak bağ yapan polikarboksilik asit ayrılarak kromotografik olarak ölçülebilir. Şekil 2.38' de selülozla üçlü çapraz bağlanmış BTCA görülmektedir (Schramm ve Rinderer 2000).



Şekil 2.38. Selülozla Üçlü Çapraz Bağlanmış BTCA Yapısı

KAYNAK: SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2000. Multifunctional Carboxylic Acids in DP Finishing with BTCA and CA. Textile Chemist and Colorist, Vol 32, No 4, p.51.

2.4.9. Çapraz Bağlanma Miktarının Tayini

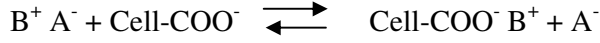
BTCA ile çapraz bağlanma sonucu selülozla oluşan ester çapraz bağlanma miktarı kromatografik veya spektrofotometrik olarak tayin edilebilir. En yaygın olarak kullanılan metodlar, HPLC (high performance liquid chromatography) metodu ve metilen mavisi boyama metodudur.

HPLC metodu, kompleks kimyasal karışımlarının bileşiklerinin ayrımının ve tanımlanmasının yapıldığı ve miktarlarının tayin edildiği analitik bir methodur. Kumaşa bağlanmış çapraz bağlayıcı kimyasalların kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmesinde kullanılır. HPLC sisteminin ana komponentleri; su haznesi, pompa, enjektör, analitik sütun, dedektör, data saklama ünitesi ve atık su haznesidir.

HPLC metodunda, saponifikasyon işlemi ile çapraz bağları açılmış kumaşların saponifikasyon çözeltileri kromatografik olarak ölçülür. Saponifikasyon çözeltilerindeki çapraz bağlayıcı miktarı tespit edilir.

Bir diğer yöntem ise metilen mavisi boyama yöntemidir. Bu yöntemde karboksil gruplarının paylaşımı ifade edilir. Saponifikasyon işlemi sonucu alkali ortamda selülozdaki karboksil grupları karboksilat gruplarına dönüşür. Metilen mavisi

boyarmaddesi ise çapraz bağları açılmış lifin karboksilik gruplarına iyon değişimi esasına göre bağlanır. Bu reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Selülozdaki karboksil gruplarının paylaşımı, boyama çözeltisinde çapraz bağı açılmış selüloz ile bağ yapmayan metilen mavisi miktarından (konsantrasyonundan) yola çıkılarak hesaplanabilir.

$$\delta = (7,5 - A) * 0,00313 / m_a$$

δ (10^{-3} mol/kg) = selüloz numunesindeki -COOH miktarı

A (mg) = bağ yapmamış metilen mavisi miktarı

m_a (g) = kuru selüloz numunesinin ağırlığı (Sauperl ve ark. 2003).

Boyama çözeltisindeki boyarmadde miktarı (konsantrasyonu), boyama çözeltisinin spektrofotometrik olarak ölçülmesi sonucu hesaplanır.

2.4.10. Kalıcı Düzgünlük Apresi Aplikasyon Teknikleri

Selülozun çapraz bağlanması için pek çok aplikasyon yöntemi vardır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan yöntem kuru kondenzasyon tekniğidir. Yaş kondenzasyon ve gecikmeli kondenzasyon teknikleri de uygulama alanı bulmuşlardır.

2.4.10.1. Kuru Kondenzasyon (Pad-Dry-Cure) Tekniği

Kuru kondenzasyon tekniği, pamuklu kumaşlara apre kimyasallarının uygulanmasında en yaygın olarak kullanılan konvensiyonel bir metottür. Uygulaması basit ve kolaydır. Kalıcı düzgünlük apresi kimyasalı ile emdirme - kurutma ve kütleme işlemlerinden oluşmaktadır. Öncelikle kumaş, apre kimyasalı, katalizatör, yumuşatıcı, ıslatıcı ve su içeren apre flottesiyile fulardda 5-10 dakika emdirilir. Kumaş daha sonra, istenen miktarda flotte alacak şekilde (%AF) sıkma silindirlerinden belirli bir basınç ve kumaş hızıyla geçirilir. Kumaş önce kurutulur ve ardından çapraz bağlanmanın gerçekleşeceği belirli bir kütleme sıcaklığında belirli bir süre kondense edilir.

Kuru kondenzasyon tekniği ile apre uygulanan pamuklu kumaşlar, iyi buruşmazlık açılarına ve kalıcı düzgünlük oranlarına sahiptirler. Ancak kopma mukavemetleri,yırılma mukavemeti ve aşınma dayanımlarında yüksek miktarda düşüşler olur. Formaldehit içeren ve içermeyen kalıcı düzgünlük reaktanlarının her ikisinde de bu problemler görülür.

2.4.10.2. Yaş Kondenzasyon (Wet-Fixation) Tekniği

Hollies ve Getchell (1967), apreli kumaşların mekanik özelliklerindeki kayıpları iyileştirmek için yaş kondenzasyon tekniğini geliştirmişlerdir. İki reçine bileşiği kullanıldığı zaman, apreli kumaşların iyi mukavemet özelliklerine ve yüksek kalıcı düzgünlük performansına sahip olabileceklerini ileri sürmüşlerdir. Birinci bileşik olan polimer yapıcı, apre koşullarında polimerize olarak uygulama boyunca liflerin şişmiş bir şekilde kalmasını sağlar. Bu durum ıslak haldeyken gerçekteşir. İkinci bileşik ise çapraz bağlayıcıdır.

Yaş kondenzasyon tekniğinde, polimer yapıcı reçine, mineral asit varlığında alınan flotte %75-100 arasında olacak şekilde pamuklu kumaşa emdirilir. Daha sonra kumaş hiç hava almayacak şekilde polietilen folyo ile sarılarak belirli sıcaklıkta belirli bir süre bekletilir. Bu durumda lifler şişer ve reçine lif içerisinde belirli derecede polimerize olur. Polietilen folyo açıldıktan sonra, kumaş sodyum karbonat çözeltisi ile nötrale edilir, yıkanır ve kurutulur. Ardından kumaş çapraz bağlayıcı, katalizatör ve diğer aditiflerin (yumuşatıcı ve ıslatıcı) bulunduğu apre banyosu ile emdirilir. Apreli kumaş kurutulur ve kürlenir. Çapraz bağlayıcı, polimer yapıcınının yaş fikse işleminde sonra kuru kondenzasyon tekniği ile emdirilebilir veya yaş fikse işleminde önce polimer yapıcı flottesine ilave edilebilir.

Yaş kondenzasyon tekniğini konvensiyonel kuru kondenzasyon tekniğinden ayıran temel nokta, kumaşa reçine emdirilip ıslak vaziyette belirli sıcaklıkta belirli bir süre bekletilmesidir. Bu adım reçine penetrasyonuna ve lif içinde polimerize olmasına olanak sağlar. Yaş fikse yönteminde, reçine pamuk lifinde diğer yöntemlere göre farklı konumlanır. Yaş fikse tekniğinde reçine; kumaş, iplik ve lifler içerisinde girerken kuru kondenzasyon tekniğinde reçinenin önemli bir kısmı lif yüzeyinde kalır.

Yaş kondenzasyon yöntemi sonunda kumaşın, yaş buruşmazlık derecesi tatmin edici bir düzeye yükselirken kuru buruşmazlık derecesinde pek bir artış olmaz. Bu

yöntemle yapılan çalışmalar sonunda kumaşların dayanımlarında görülen düşüş, klasik yöntemdekine nazaran oldukça daha azdır. Bu şekilde işlem gören kumaşlar kullanma sırasında normal buruşmaktaysalar da, daha yüksek kalıcı düzgünlük performans değerlerine sahip olurlar (Kittinaovarut 1998).

2.4.10.3. Gecikmeli Kondenzasyon (Post-Curing) Tekniği

Gecikmeli kondenzasyon (post-cure) tekniği apreli kumaşın son ürün haline geldikten sonra istenen şekiller (kat izi, pli) verildikten sonra kondense edilmesine dayanır. Post-cure prosesi ile mamule keskin pliler kazandırılabilir ve apre ile sağlanan şekil mamulün kullanım ömrü boyunca korunabilmektedir. Bu teknikte apre banyosu kumaşa emdirilmekte ve düşük bir sıcaklıkta kurutulmaktadır. Kumaş daha sonra konfeksiyon aşamasında kesilmektedir ve giysi formu verilmektedir. Bu aşamadan sonra yüksek sıcaklıkta bir kondenzasyon ile kimyasal madde ile lifin çapraz bağlanması sağlanmaktadır.

Bu yöntemlerden başka iki yöntem daha değinmek faydalı olacaktır. Bu iki yöntemde de mamul oluşturulduktan sonra, yani giysi şeklini aldıktan sonra buruşmazlık apresi uygulanmaktadır.

“**Garment-dip method**” ta mamul apre işlemine tabi tutulmamış kumaştan imal edilmektedir. Daha sonra “post-cure” yöntemindekine benzer bir şekilde apre çözeltisiyle alınan flotte oranı %65 olacak şekilde emdirilip, mamulde %8-10 arasında nem kalacak şekilde kurutulmaktadır.

“**Spray method**” da apre kimyasalı mamul üzerinde dönen bir alet içinde püskürtülmektedir. Mamule geçen kimyasal madde miktarını ve dönüş zamanını kontrol etmek amacıyla bir mikroprosesör kullanılmaktadır. Sonra mamul “post-cure” deki gibi preslenmekte ve kondenzasyona tabi tutulmaktadır¹.

¹) <http://apparel.indiamart.com/lib/manufacturing/wrinkle11021998.html>

2.4.11. Çapraz Bağlanmanın Kumaş Özellikleri Üzerine Etkisi

Selülozun çapraz bağlanması sonucu %100 pamuklu kumaşların özelliklerindeki değişiklikler, tamamen lifle çapraz bağlanma miktarına bağlıdır. Kumaşların buruşma toparlanması, kalıcı düzgünlük özelliklerindeki artış ve çekme değerlerindeki azalma çapraz bağlanma miktarı ile doğru orantılıdır. Kopma ve aşınma dayanımlarındaki azalmalar ise hem çapraz bağlanma miktarına hem de asit katalizatörlerin life zarar verme derecesine bağlıdır. Selüloz lifleri ile çapraz bağlanma miktarı ise kumaşa uygulanan apre maddesi konsantrasyonuna ve kürlenme derecesine bağlıdır. Kürlenme derecesi ise, çapraz bağlayıcı kimyasalın kimyasal yapısına, kullanılan katalizatör tipine, uygulanan katalizatör/çapraz bağlayıcı oranına ve kürlenme sıcaklığı ve süresine bağlıdır.

Farklı çapraz bağlayıcı sistemleri ile çalışıldığında benzer kalıcı düzgünlük oranları ve WRA değerleri elde etmek mümkündür. Ancak kopma ve yırtılma mukavemetleri kullanılan kimyasal yapısına göre farklılıklar gösterir (Thomasino 1992).

2.4.11.1. Kalıcı Düzgünlük Performansı ve Buruşmazlık Açısı

Kumaşa uygulanan kimyasal madde miktarı arttıkça, kumaşın kalıcı düzgünlük performansı ve buruşmazlık açısı artmaktadır. Konvensiyonel reaktanlar veya polikarboksilik asitlerle çalışıldığı zaman, aynı kalıcı düzgünlük değeri elde etmek mümkündür. Elde edilen 3-3,5 değerleri ticari olarak kabul edilebilir ve iyi derecededir. Hatta formaldehit içeren reaktanlarla çalışılırken, formaldehit çıkışını azaltmak için apre sonucu kalıcı düzgünlük oranının 3 olması yeterli ve kabul edilebilir derecededir.

Ancak belirli bir kimyasal konsantrasyonuna kadar WRA artışı belirgin bir şekilde görülür, bu noktadan sonraki konsantrasyonlarda çok yavaş bir artış gözlenir. (Thomasino 1992).

2.4.11.2. Kopma, Yırtılma ve Aşınma Dayanımı

DMDHEU uygulaması, normal olarak magnezyum klorit veya zink nitrat gibi bir Lewis asidi katalizatörlüğünde gerçekleşir. Uygulama pH'ı 5-6, kürlenme sıcaklığı ise 150-160°C arasındadır. Polikarboksilik asit uygulaması ise fosforlu katalizatorler varlığında pH 3 civarında, yüksek kürlenme sıcaklıklarında, 180°C, gerçekleşir. Bu uygulama şartları kumaşın mekanik özelliklerinin zayıflaması ve renk bozuklukları gibi sorunlara yol açabilir (Shank 2002).

Kalıcı düzgünlük apreli %100 pamuklu kumaşların, kalıcı düzgünlük performansı ve WRA değerlerinin belirgin artış göstermeye başladığı kimyasal konsantrasyonlarından itibaren kopma, yırtılma ve aşınma dayanımlarında bir azalma görülür. Kumaş mukavemet ve aşınma dayanımı değerleri başlangıç değerlerinden %30-60 arasında azalır. BTCA muameleli kumaşların mukavemet kaybı değerleri konvensiyonel reaktanlardan daha fazladır ve genellikle %50 civarındadır.

Kumaş mukavemet kaybı iki faktörden kaynaklanır:

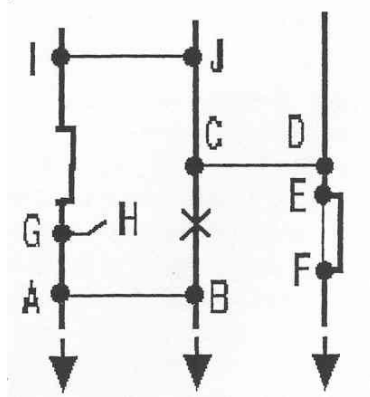
- Çapraz bağlayıcı ve katalizatörlü apre banyolarının asitliği, selüloz moleküllerinin dekompozisyonuna neden olarak mukavemet kaybı oluşur.
- Selüloz moleküllerinin çapraz bağlanması (çapraz bağların kendisi) mukavemet kaybına neden olur.

Mukavemet kayıpları; konvensiyonel reaktanlar kullanıldığı zaman apre sonrası asit muamelesi ile, PCA'lar kullanıldığı zaman ise NaOH muamelesi ile geri kazanılabilir. Ancak mukavemet kayıplarının geri kazanıldığı bu durumlarda WRA değerlerinin düşüşü kaçınılmazdır. Kayıp mukavemetin %70 kadarı tekrar kazanılabilir.

Selüloz lifleri ile oluşturulan çapraz bağlar moleküler arası (intermoleküler) ve moleküler içi (intramoleküler) dir. Mukavemet kaybının %20'si bu çapraz bağlardan dolayı meydana gelir. Bu tür mukavemet kayıpları kumaşlara kürlenme sırasında ön gerilim uygulaması ile %50-75 oranında geri kazanılabilir (Xu ve Li 2000 a).

Şekil 2.38'de bir çapraz bağlanma modeli oluşturulmuştur. Çapraz bağlanma derecesi arttıkça AB, CD, IJ gibi moleküler arası çapraz bağların oluşumuna bağlı olarak molekül zincirlerinin hareketliliği kısıtlanır. BC segmenti üzerine kopma mukavemetini açan bir kuvvet uygulandığı zaman zincir kırılacak, diğer komşu segmentler üzerindeki yük de artacağından dolayı lif kırılacaktır. Diğer yandan EF gibi

moleküler içi çapraz bağlar oluştuğu zaman makromoleküllerin hareketliliği belirgin bir şekilde azalır. Bu tür çapraz bağlanmanın mukavemet kaybının esas nedeni olduğu düşünülmektedir. Eğer apreli kumaşa kürleme esnasında bir gerilim uygulanırsa moleküler arası çapraz bağlar etkilenmeden, molekül içi çapraz bağlar azalacak ve mukavemet geri kazanımları artacaktır. Kumaşın WRA değerleri bu durumdan etkilenmez (Xu ve Li 2000 b).



Şekil 2.39. Çapraz Bağlanma Modeli (Xu ve Li 2000 b)

KAYNAK: XU, W. ve Y.LI. 2000 b. Crosslinking Analysis of Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing of Cotton Fabrics and Strength Retention Improvement. Textile Research Journal, Vol 70. p.591.

BTCA için min mukavemet kaybıyla çalışma sıcaklığı 160°C civarındır. Bu sıcaklıkta meydana gelen mukavemet kaybı çoğunlukla çapraz bağların kendisinden kaynaklanır ve kürleme esnasında ön gerilim uygulanmasıyla mukavemet kaybı azaltılabilir. (Xu ve Li 2000 a)

PCA ve diğer çapraz bağlanma sistemlerinde çalışılırken; optimum kürleme sıcaklığı, süresi ve kimyasal konsantrasyonları belirlenir. Böylece en iyi kalıcı düzgünlük değerleri ve en az mukavemet kayıpları şartlarında çalışılır (Shank 2002).

2.4.11.3. Diğer Kumaş Özellikleri

Cekme

Pamuklu kumaşların çekmesi, yaş prosesler esnasında uygulanan gerilimlerin vbir sonucudur. Bazı örme kumaşlar, ön terbiye ve boyama esnasında hem enden hem boydan çekerler. Örme kumaşlar yapı itibariyle buruşmaya daha dayanıklıdırlar.

Çapraz bağlanma kumaşın çekme davranışını iyileştirir. İyi bir kalıcı düzgünlük apresi görmüş pamuklu kumaştaki çekme değerleri %2'den daha az olacaktır.

Sararma

Çapraz bağlanmış pamuklu kumaşların sararması apre şartlarının bir sonucudur. Örneğin yüksek kürleme sıcaklıkları ve/veya kuvvetli katalizatörler pamuklu kumaşların sararmasına neden olurlar. Genellikle nitrojenli bileşikler yüksek kür sıcaklıklarında sararmaya neden olurlar. Sararma sorunlarını gidermek için çeşitli aditif maddeler kullanılabilir.

Klor Dayanımı

Nitrojenli bileşikler, hipoklorit ile tepkimeye girerek yüksek sıcaklıklarda bozunan kloramitleri oluştururlar. Kloramitler ise selüloza zarar veren hidroklorik asit çıkışına neden olurlar. -NH grubu içeren reçineler, reaktanlar ve yıkama sırasında hidrolize olan çapraz bağlar, ağartma banyosundaki klorini alarak kloramitleri oluştururlar. Liflerin mukavemet kaybı ve sararması sıcaklıkla kloramitlerin hidroklorik asit çıkışına neden olmasından kaynaklanır (Thomasino 1992).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kumaşın Özellikleri

Yapılan çalışmalarda %100 pamuklu kumaş kullanılmıştır. Kumaş İSKO Dokuma İşletmelerinden temin edilmiştir. Kullanılan kumaşın özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Kumaşın Özellikleri

HAMMADDE	%100 PAMUK
Dokuma Örgüsü	3/1 Dimi
Kumaş Gramajı	175 g/m ²
Çözü İplik Numarası	Nm 35
Atkı İplik Numarası	Nm 40
Çözü İplik Sıklığı	44 çözü/cm
Atkı İplik Sıklığı	22 atkı/cm

3.1.2. Kullanılan Reaktif Boyarmaddeler



Çalışmalarda kullanılan reaktif boyarmaddeler:

Procion Navy H-EXL

Procion Crimson H-EXL

Procion Yellow H-EXL

Seçilen boyarmaddeler üretici firmaları tarafından %100 pamuklu mamullerin boyanması için öncelikle önerilen ve karışımlarının birbiriyle uyumlu olduğu belirtilen

boyarmaddelerdir. Bu reaktif boyarmaddeler, selülozun çektirme yöntemiyle boyanmasında kullanılan tekrarlanabilirliği yüksek sıcak grup reaktif boyarmaddelerdir. Procion boyarmaddeleri Dystar'ın Bursa Temsilciliğinden temin edilmiştir. Boyarmaddeler MCT/MCT yapısına sahip bifonksiyonel boyarmaddelerdir.

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,2,3,4-Bütantetrakarboksilik Asit (BTCA):

Kimyasal formülü: $C_8H_{10}O_8$

Safılık derecesi: %99

M: 234,16 g/mol

Erime sıcaklığı: 195-197°C

Üretici firma: Fluka

Sodyumhipofosfit monohidrat (SHP):

Kimyasal formülü: $(NaPH_2O_2 \cdot H_2O)$

Safılık derecesi: %99

pH (%5, 20°C de): 6-8

M: 105,99 g/mol

Üretici Firma: Riedel-de-Haën

Asetik asit (%80 ticari safılıkta)

Tuz

Soda (Na_2CO_3)

Sodyum hidroksit (NaOH)

Gemsize HT-B (Yüksek aktiviteli HT haşıl sökme enzimi)

Metilen Mavisi-B (Merck)

Aprede kullanılan BTCA ve SHP kimyasalları Eksper Kimya ve Laboratuvar Aletleri Şirketi'nden temin edilmiştir. Haşıl sökmede kullanılan Gemsize HT-B Gemsan A.Ş.'den temin edilmiştir. Haşıl sökme ve ağartma işlemlerinde kullanılan yardımcı kimyasallar, aprede kullanılan asetik asit, boyamada kullanılan tuz ve soda,

saponifikasyon işleminde kullanılan NaOH ve metilen mavisi ise Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvar'ından temin edilmiştir.

3.1.4. Kullanılan Aletler ve Cihazlar

3.1.4.1. Chyo Hassas Terazi

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Chyo marka hassas elektronik terazi (0.000 g) ile boyama için kullanılan kumaşların ve boyarmaddelerin ve apre deneyleri için kullanılan kimyasalların ağırlık tartımları yapılmıştır.

3.1.4.2. Kay-Mak Numune Boyama Makinası

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan 3 kg kumaş kapasiteli numune boyama makinasında %100 pamuklu kumaşın haşıl sökme ve ağartma işlemleri yapılmıştır.

3.1.4.3. Termal HT Mini Boyama Makinası

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan 6 tüplü elektrik ve etilen glikol ile ısıtmalı laboratuvar tipi numune boyama makinasında boyamalar yapılmıştır.

3.1.4.4. Macbeth ColorEye MS2020+ Reflektans Spektrofotometresi

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Macbeth ColorEye MS2020+ Reflektans Spektrofotometresi ile, boyalı kumaşların apre işleminden önce ve apre işleminden sonra renk ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, saponifikasyon işlemi ile çapraz bağı açılmış kumaşların metilen mavisi boyaması sonrası boyama çözeltilerinin % Transmittans değerleri ölçülmüştür.

3.1.4.5. Werner Mathis AG Fulard

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Werner Mathis AG fulard ile boyanmış kumaşların apre işlemleri yapılmıştır.

3.1.4.6. Taylan Marka Mini Ram

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Taylan marka ram ile kumaşların apre sonrası kurutma ve kütleme işlemleri yapılmıştır.

3.1.4.7. Buruşmazlık Açısı Test Aleti

Uludağ Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Tekstil Laboratuvarı'nda bulunan James H. Heal&Co Ltd. marka buruşmazlık açısı test cihazı ile apre uygulanmış mamullerin buruşmazlık açıları ölçülmüştür.

3.1.4.8. Diğer Laboratuvar Cihazları

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan laboratuvar malzemeleri kumaşların boyama, yıkama ve apre işlemlerinde kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Optimatch Single 3 Ver.6.5 Renk Ölçüm Programı

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Macbeth ColorEye MS2020 Reflektans Spektrofotometresi'nin yazılımı olan Optimatch Single 3 Ver.6.5 Renk ölçüm programı ile boyanmış kumaşların apre işlemlerinden önce ve apre işlemlerinden sonra renk ölçümü yapılmıştır.

3.2.2. Haşıl Sökme İşlemi

Pamuklu kumaşın üzerindeki nişasta haşılının sökülmesi aşağıdaki reçete ile Kay-Mak numune boyama makinesinde gerçekleştirilmiştir. Haşıl sökme işleminden sonra kumaşa ağartma işlemi uygulanmıştır. Haşıl sökme işleminde kullanılan miktarlar kimyasal madde üreticisi tarafından çektirme yöntemi ile haşıl sökme prosesi için önerilen miktarlardır.

Haşıl sökme reçetesi:

% 0,4 Gemsize HT-B, enzimatik haşıl sökme maddesi

1 g/l Antifoam SN 6000, ıslatıcı ve hidrofilite arttırıcı

1 g/l köpük kesici

1:30 Çözelti oranı

60°C’de Gemsize HT-B ilavesi yapılmıştır. Haşıl sökme işlemi 90°C’de 30 dakika muamele muamele edilerek yapılmıştır.

Haşıl sökme işleminden sonra kumaş 30 dakika soğuk durulama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra ağartma adımına geçilmiştir. Ağartma işlemine geçilmeden I₂/KI testine göre kumaşın üzerinde haşıl maddesi kalmadığı görülmüştür.

Haşıl sökmede kullanılan Gemsize HT Gemsan Kimya A.Ş. ‘nden, diğer kimyasallar ise Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Kimya Laboratuvarı ‘ndan temin edilmiştir.

3.2.3. Ağartma İşlemi

Numune pamuklu kumaş aşağıdaki ağartma reçetesi ile Kay-Mak numune boyama makinesinde hidrojen peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur. Ağartma işleminden sonra kumaş kurumaya bırakılmıştır.

Ağartma reçetesi:

3 g/l hidrojen peroksit (H₂O₂)

2 g/l NaOH

2 g/l stabilizatör

1 g/l iyon tutucu

1 g/l ıslatıcı

1:30 çözelti oranı

Ağartma işlemi pH: 10-11 de 95°C’de 30 dakika muamele edilerek yapılmıştır. Ağartma işleminden sonraki işlem adımları soğuk durulama, 1 g/l asetik asitle 10-15 dakika nötralizasyon ve tekrar durulama şeklindedir. Ağartma işleminden sonra kumaş kurumaya bırakılmıştır.

3.2.4. Boyama İşlemi

Boyama deneyleri Termal HT boyama makinasında yapılmıştır. Yapılan boyamalarda her bir kumaş numunesi boyama deneyleri için Chyo hassas terazi ile 2.000±0.005 g olarak tartılmıştır.

Kullanılan boyarmaddelerin 1/100'lük stok çözeltileri hazırlanarak boyamalarda gerekli olan miktar bu stok çözeltileri içinden pipetle alınmıştır.

Kullanılan tuz çözeltileri 1/5'lik, soda çözeltileri ise 1/10'luk 1 litrelik stok çözeltiler halinde hazırlanmış ve boyamada gerekli olan miktarlar stok çözeltiler içinden mezür ile alınmıştır.

Kullanılan laboratuvar numune boyama makinasının boyama tüpü kapasitesine bağlı olarak boyamalarda kullanılan çözelti oranı 1:30'dur.

Boyamada üç boyarmadde karışım halinde kullanılmıştır. Uygulanan reaktif boyama reçetesi aşağıdaki gibidir.

Boyama Reçetesi:

% 1 Procion Grimson H-EXL

% 0,5 Procion Yellow H-EXL

% 0,1 Procion Navy H-EXL

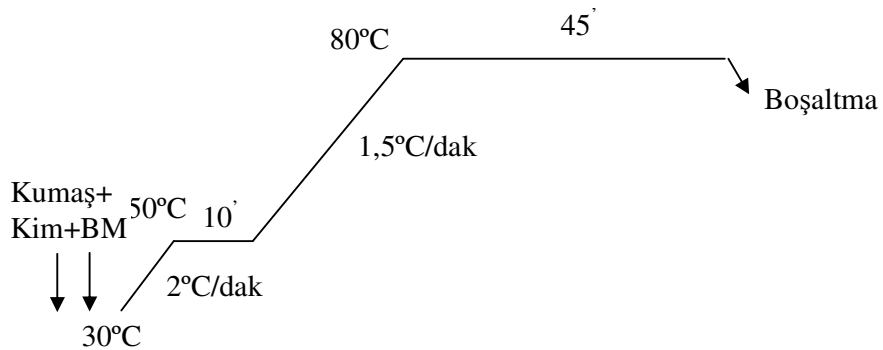
60 g/l Tuz

15 g/l Soda

1:30 Çözelti oranı

Boyamada kullanılan tuz ve soda miktarları, % boyarmadde konsantrasyonuna göre boyarmadde üreticisinin önerdiği miktarlardır.

Boyama reçetesinde bulunan boyama metodu , boyarmadde üreticisi tarafından tavsiye edilen metottur. Boyamada kullanılan boyama metodu şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1. Boyama Diyagramı

Toplam boyarmadde konsantrasyonu %1,6'dır ve boyamalar 80°C'de yapılmıştır.

Boyanan kumaşlar boyama çözeltilerinden çıkarıldıktan sonra soğuk su ile durulanmış ve aşağıdaki reçeteye göre yıkama işlemi yapılmıştır.

Yıkama Reçetesi:

10 dakika 50°C'de soğuk yıkama

10 dakika 85°C'de sıcak yıkama (1g/l soda)

10 dakika 70°C'de ılık yıkama

10 dakika 50°C'de soğuk yıkama

Yıkama işlemleri beher içerisinde karıştırılarak yapılmıştır. Yıkama sonrasında kumaşlar soğuk su ile durulandıktan sonra serbest kurutulmuşlardır.

3.2.5. Renk Ölçümlerinin Yapılması

Renk ölçümleri için Macbeth ColorEye MS2020+ Reflektans Spektrofotometresinde Optimatch Single3 Ver. 6.5 Renk Ölçüm Programı ile ilk önce cihazın siyah beyaz kalibrasyonu yapılmış, daha sonra renk ölçümleri 10°'lik gözlem açısında D65 aydınlatıcısı altında 400-700 nm ışık aralığında yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Her kumaş numunesinin ön yüzünün 3 farklı bölgesinden reflektans ölçümü alınarak bu ölçümlerin ortalaması program tarafından alınıp sonuçlar elde edilmiştir. Boyanmış kumaşların apre işlemlerinden önce ve apre işlemlerinden sonra renk ölçümü yapılmıştır. Bu şekilde uygulanan aprenin rengi nasıl değiştirdiği tespit edilmiştir.

3.2.6. Kalıcı Düzgünlük Apresinin Uygulanması

Aprede kullanılan kalıcı düzgünlük reçetesi aşağıdaki gibidir.

Kalıcı düzgünlük apresi reçetesi

% (owb) BTCA	: %1-3-5-7	Kürleme sıcaklığı	: 120-150-180-
% (owb) SHP	: %1-3-5-7		210 °C
pH	: Yaklaşık 3	Kürleme süresi	: 2 dakika
Kurutma sıcaklığı	: 90°C	Alınan flotte oranı	: %85
Kurutma süresi	: 3 dakika		

Kalıcı düzgünlük apresinde 2'şer gramlık boyanmış kumaşlar kullanılmıştır. Aprede 4 farklı çapraz bağlayıcı kimyasal konsantrasyonu kullanılmıştır. Kullanılan katalizatör miktarı BTCA konsantrasyonu ile aynı oranlarda olacak şekilde seçilmiştir. Kalıcı düzgünlük apresi Werner Mathis AG Fulard makinasında yapılmıştır Kumaş tarafından alınan flotte %85 olacak şekilde fulad'ın silindir basıncı 3 bar olarak ayarlanmıştır. Apre uygulandıktan sonra kumaşların kurutma ve ardından kütleme işlemleri Taylan marka ramda yapılmıştır. Kurutma işlemi 90°C 'de 3 dakika, kütleme işlemi ise 4 farklı sıcaklıkta, 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C'de 2 dakika olarak yapılmıştır.

Apre işlemi uygulanan kumaşların renk ölçümleri yapılmadan önce bir yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi 1g/l Na₂CO₃ ile 50°C'de 10 dakika beherde karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Yıkamanın ardından kumaşlar Taylan marka ramda 80°C'de 4 dakika kurutulmuşlardır.

3.2.7. Buruşmazlık Açısı Ölçüm Yöntemi

BTCA ile kalıcı düzgünlük apresi uygulanmış numunelerin buruşmazlık açıları AATCC 66-1990 standardına göre ölçülmüştür. Buruşmazlık açısı ölçümü sırasında numuneler el ile temas etmeden cımbız ile tutulmuştur. AATCC 66-1990 standardına göre, apre işlemi görmüş numuneler ölçüm için çözgü ve atkı yönünde 15*40 mm ebadında hazırlanmıştır. Numuneler yüz-yüze ve arka-arkaya olmak üzere ayrı ayrı ölçülmüştür. Standarda göre numuneler 500g ağırlık altında 5 dakika bekletildikten sonra 5 dakika serbest halde bırakılmış ardından buruşmazlık açısı aleti ile açılar okunmuştur. Çözgü ve atkı için yüz-yüze ve arka-arkaya olarak yapılan ölçümler ortalama alınarak çözgü+atkı (w+f) olarak ifade edilmiştir.

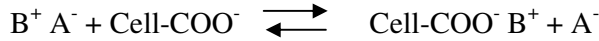
3.2.8. Çapraz Bağların Açılması (Saponifikasyon) İşlemi

Kalıcı düzgünlük apresi ile çapraz bağlanmış kumaşlara saponifikasyon işlemi uygulanarak çapraz bağlar açılmıştır.

Çapraz bağlanmış kumaşlar 1M NaOH çözeltisi ile 100°C'de 30 dakika muamele edilmişlerdir. Çözelti oranı 1:25 olacak şekilde işlem Termal HT boyama makinasında yapılmıştır. Daha sonra kumaşlar serbest kurutulmuşlardır.

3.2.9. Metilen Mavisi Boyama Metodu

Metilen mavisi boyama yönteminde karboksil gruplarının paylaşımı ifade edilir. Saponifikasyon işlemi sonucu alkali ortamda selülozdaki karboksil grupları karboksilat gruplarına dönüşür. Metilen mavisi boyarmaddesi ise çapraz bağları açılmış lifin karboksilik gruplarına iyon değişimi esasına göre bağlanır. Bu reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Selülozdaki karboksil gruplarının paylaşımı, boyama çözeltisindeki çapraz bağı açılmış selüloz ile bağ yapmayan metilen mavisi miktarından (konsantrasyonundan) yola çıkılarak hesaplanabilir.

$$\delta = (7,5 - A) * 0,00313 / m_a$$

$$\delta (10^{-3} \text{ mol/kg}) = \text{kuru selüloz numunesindeki } -COOH \text{ miktarı}$$

$$A \text{ (mg)} = \text{bağ yapmamış metilen mavisi miktarı}$$

$$m_a \text{ (g)} = \text{kuru selüloz numunesinin ağırlığı (Sauperl ve ark. 2003).}$$

Saponifikasyon işlemi ile çapraz bağları açılan kumaşlar, metilen mavisi yöntemine göre boyanmışlardır. Boyamalarda kullanılan metilen mavisi çözeltisi 0,1/100'lük stok çözelti olarak hazırlanmıştır. Boyamada gerekli olan miktarlar bu çözeltiden pipetlenmiştir. Boyama işlemi aşağıdaki gibidir

%1 Metilen mavisi

pH 4-4,5

Çözelti oranı 1:40

Boyama işlemi 90°C'de 60 dakika Termal HT boyama makinasında gerçekleştirilmiştir. Boyanacak kumaşlar 1g olarak hazırlanmıştır.

Boyama sonunda boyama çözeltisi içerisindeki boyarmadde miktarı hesaplanmıştır. Bunun için Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Macbeth ColorEye MS2020+ Reflektans

Spektrofotometresi ile boyama sonrası boyama çözeltilerinin % Transmittans değerleri ölçülmüştür. %T değerlerinden δ (selülozdaki -COOH miktarı) değerlerini elde etmek için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$\text{Absorbans} = \log (100/ \%T)$$

Bir çözeltinin transmittansı ve absorbansı; ışığın geçtiği yolun kalınlığına (küvet kalınlığı), çözeltinin konsantrasyonuna ve her bileşik için sabit olan molar soğurma katsayısına bağlıdır.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

A = Absorbans değeri

ϵ = Molar soğurma katsayısı

b = Küvet kalınlığı

C = Çözelti konsantrasyonu

Küvet kalınlığı ve molar soğurma katsayısı her çözelti için aynı olduğundan dolayı;

$$A_1 / A_2 = C_1 / C_2 \text{ olarak alınmıştır.}$$

A_1 = Standart çözeltinin absorbans değeri (boyamadan önce boyama çözeltisinin absorbans değeri)

A_2 = Boyama çözeltisinin absorbans değeri (boyamadan sonraki boyama çözeltisinin absorbans değeri)

C_1 = Standart çözeltinin metilen mavisi konsantrasyonu

C_2 = Boyama çözeltisinin metilen mavisi konsantrasyonu

A_1 , A_2 ve C_1 değerleri bilindiği için boyama sonrası boyama çözeltilerinin C_2 değeri bulunarak ve δ değerleri hesaplanmıştır. δ değeri çapraz bağlanma miktarını ifade eden bir değerdir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. BTCA İle Kalıcı Düzgünlük Apresi İşlemine Ait Renk Değerleri

Çizelge 4.1. Boyanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları

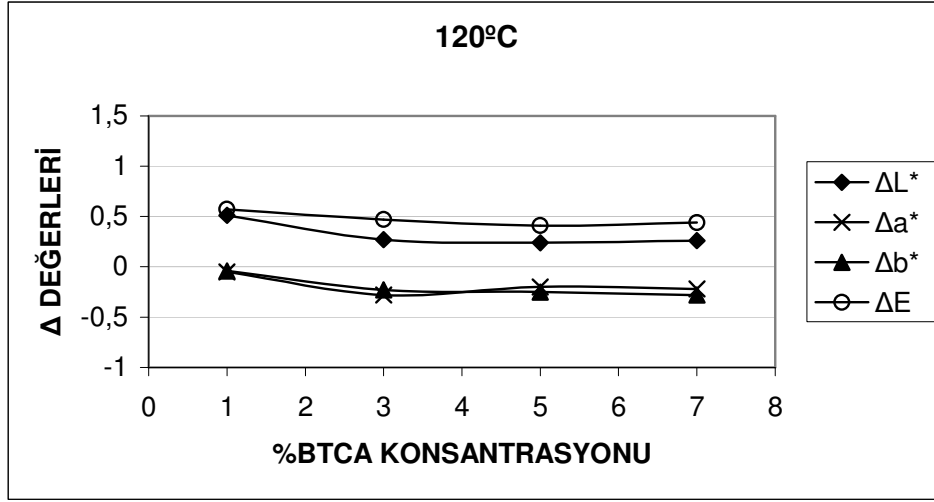
Kons/ sıcaklık	Renk Parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	H	K/S
%1						
120°C	37,94	33,78	4,81	34,13	8,13	9,1679
150°C	38,10	33,85	5,19	34,25	8,71	9,0911
180°C	37,59	33,76	5,18	34,16	8,72	9,4299
210°C	37,86	33,66	4,95	34,03	8,36	9,2246
%3						
120°C	37,77	33,70	4,97	34,06	8,38	9,2814
150°C	37,84	33,82	5,26	34,23	8,85	9,2741
180°C	37,73	33,71	4,84	34,05	8,17	9,3036
210°C	37,68	33,83	5,06	34,21	8,50	9,3863
%5						
120°C	37,89	33,84	5,27	34,25	8,84	9,2495
150°C	37,84	33,85	5,32	34,26	8,94	9,2929
180°C	37,53	33,76	5,10	34,14	8,59	9,4650
210°C	37,52	33,72	5,07	34,10	8,56	9,4768
%7						
120°C	37,64	32,48	4,25	32,70	6,72	9,0017
150°C	37,70	32,67	4,14	32,94	7,22	9,0127
180°C	37,54	32,53	4,06	32,78	7,11	9,0933
210°C	37,89	32,49	4,07	32,75	7,15	8,8497

Çizelge 4.2. Boyanmış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları

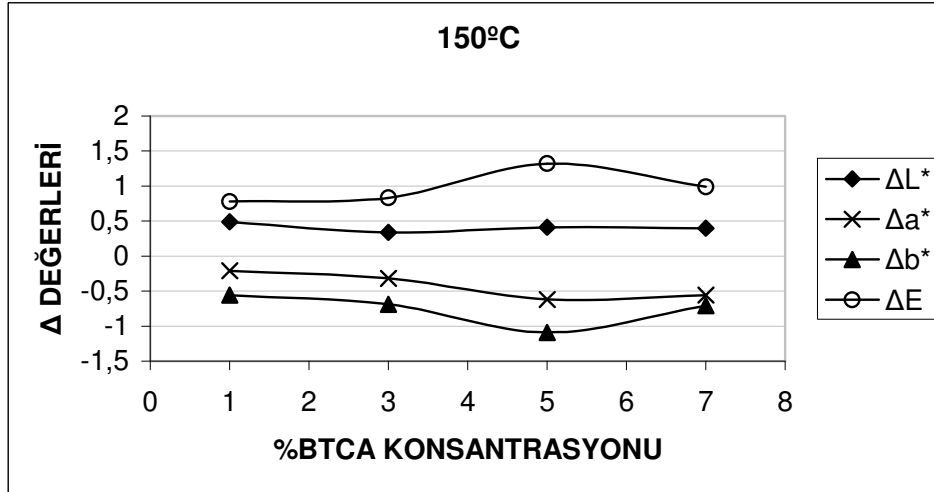
Kons/ Sıcaklık	Renk Parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	H	K/S
%1						
120 C	38,45	33,74	4,78	34,07	8,07	9,1649
150 C	38,58	33,64	4,63	33,96	7,84	8,6788
180 C	38,09	33,37	4,53	33,67	7,73	9,0124
210 C	38,38	33,24	4,28	33,52	7,34	8,6643
%3						
120 C	38,06	33,42	4,73	33,76	8,06	9,0300
150 C	38,17	33,50	4,57	33,81	7,77	8,8890
180 C	38,22	33,03	3,80	33,25	6,57	8,6835
210 C	35,58	32,87	3,84	33,10	6,65	8,3831
%5						
120 C	38,12	33,65	5,02	34,02	8,48	9,0321
150 C	38,25	33,23	4,24	33,50	7,26	8,7101
180 C	38,14	32,93	3,84	33,16	6,66	8,6546
210 C	39,03	32,47	3,41	32,65	5,99	7,9681
%7						
120 C	37,90	32,25	3,97	32,50	7,01	8,8162
150 C	38,10	32,12	3,42	32,29	6,06	8,6842
180 C	38,08	31,64	3,01	31,58	5,45	8,3776
210 C	39,37	31,29	2,63	31,40	4,81	7,4830

Çizelge 4.3. Apre Uygulanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Farkları

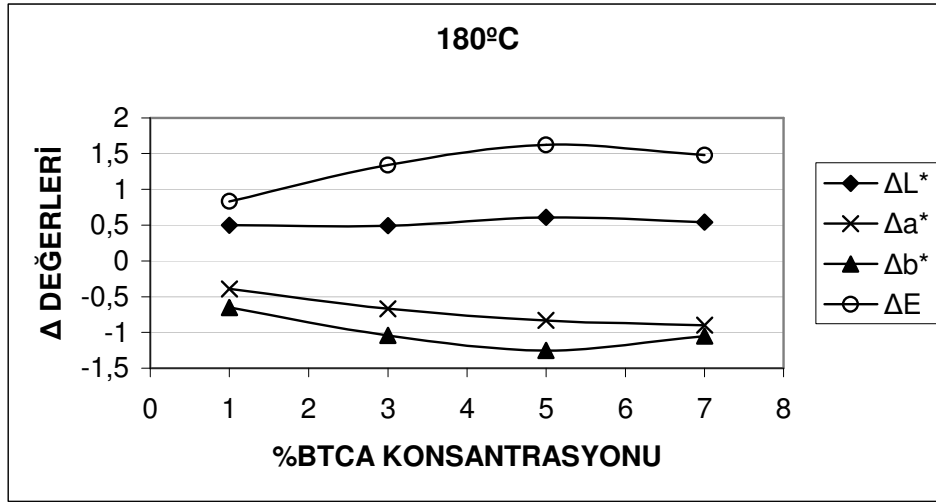
Kons. / Sıcaklık	Renk Farkları			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
%1				
120°C	0,51	-0,05	-0,04	0,57
150°C	0,49	-0,21	-0,56	0,78
180°C	0,50	-0,39	-0,65	0,83
210°C	0,52	-0,42	-0,67	0,95
%3				
120°C	0,27	-0,28	-0,23	0,47
150°C	0,34	-0,32	-0,61	0,83
180°C	0,49	-0,67	-1,04	1,34
210°C	0,92	-0,96	-1,22	1,80
%5				
120°C	0,24	-0,20	-0,25	0,41
150°C	0,41	-0,62	-1,09	1,32
180°C	0,61	-0,83	-1,25	1,62
210°C	1,52	-1,25	-1,67	2,58
%7				
120°C	0,26	-0,22	-0,28	0,44
150°C	0,40	-0,56	-0,71	0,99
180°C	0,54	-0,90	-1,05	1,48
210°C	1,48	-1,21	-1,44	2,40



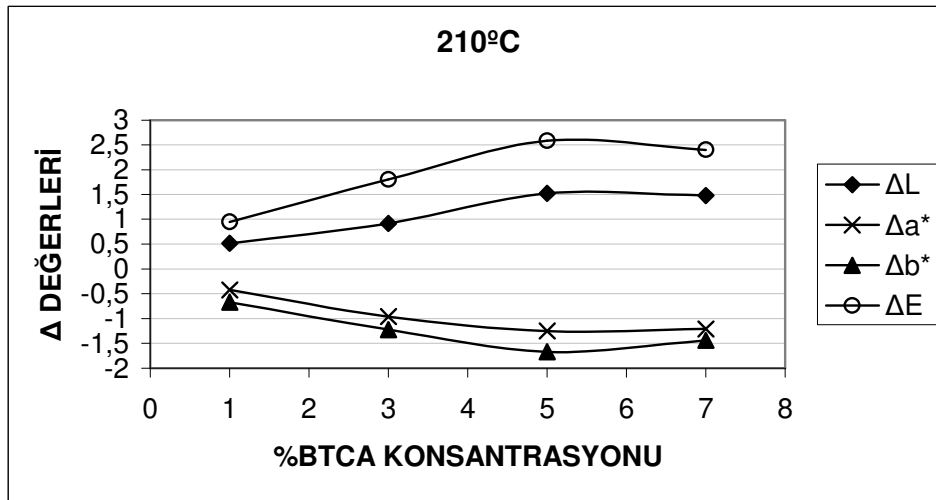
Şekil 4.1. 120°C Kırleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği



Şekil 4.2. 150°C Kırleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği



Şekil 4.3. 180°C Kırleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği



Şekil 4.4. 210°C Kırleme Sıcaklığında %BTCA Konsantrasyonları İçin ΔL , Δa^* , Δb^* ve ΔE Değişim Grafiği

BTCA ile kalıcı düzgünlük apresi işleminde apre öncesindeki ve sonrasındaki renk değerleri gözlenmiş ve aradaki renk farkları hesaplanmıştır. Uygulanan aprenin renk farklarına neden olduğu gözlenmiştir.

Genel olarak % BTCA konsantrasyonu artışı ile ve kırleme sıcaklığı artışı ile ΔE değerlerinin belirgin bir şekilde artış gösterdiği görülmüştür. 120°C'de tüm

konsantrasyonlar için renk farkı gözlenmezken, 150°C, 180°C ve 210°C için %5 BTCA konsantrasyonlarında en yüksek ΔE değerleri elde edilmiştir.

L^* değerlerindeki artış sıcaklığın 210°C'ye çıkması ile birlikte görülmüş, 180°C'ye kadar ΔL^* değişimi tüm konsantrasyonlar için aynı değerde elde edilirken, 210°C'de ΔL^* değişimi konsantrasyon arttıkça artış göstermiştir. En yüksek ΔL^* değeri %5 BTCA konsantrasyonunda elde edilmiştir.

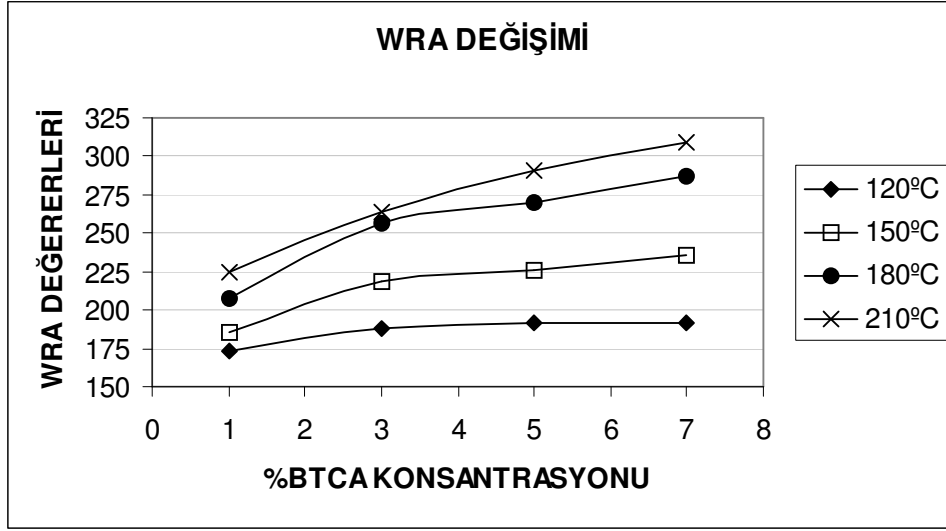
a^* ve b^* değerlerinde 120°C'den itibaren bir değişim görülmüştür. 150°C, 180°C ve 210°C'de %BTCA konsantrasyonu arttıkça a^* ve b^* değerleri de azalmıştır. Δb^* değerleri Δa^* değerlerinden daha yüksek miktarda bir azalma göstermiştir.

%BTCA konsantrasyonu arttıkça L^* değerleri artış göstermiş, bununla birlikte a^* , b^* , C^* ve h° değerleri azalmıştır. Konsantrasyon artışı K/S değerlerini azaltıcı yönde bir etkisi olmuştur.

4.2. BTCA İle Kalıcı Düzgünlük Apresi İşlemine Ait Buruşmazlık Açısı Değerleri

Çizelge 4.4. BTCA ile Kalıcı Düzgünlük Apreli Kumaşların Buruşmazlık Açısı Değerleri

	WRA Değerleri (w+f)			
Standart	165			
	Sıcaklık			
%BTCA kons.	120°C	150°C	180°C	210°C
% 1	173	186	208	225
% 3	188	219	256	264
% 5	192	226	270	291
% 7	192	236	287	309



Şekil 4.5. %BTCA Konsantrasyonları İçin 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Sıcaklıklarındaki WRA Değerleri Değişimi

BTCA ile kalıcı düzgünlük apresi uygulanmış numunelerin buruşmazlık açıları AATCC 66-1990 standardına göre ölçülmüştür. AATCC 66-1990 standardına göre numunelerin çözgü ve atkı yönünde ayrı ayrı buruşmazlık açıları ölçülmüş ve buruşmazlık açısı (WRA) değerleri çözgü ve atkı buruşmazlık açılarının toplamı (w+f) olarak ifade edilmiştir.

Standart kumaş olarak belirtilen kumaş, boyanmış ve kalıcı düzgünlük apresi görmemiş kumaştır. Standart kumaşın WRA değeri 165° dir. Standart kumaş, kimyasal konsantrasyonu ve kürleme sıcaklığı değişimi ile WRA değerlerinin nasıl değiştiğini daha iyi anlamak üzere ölçülmüştür.

WRA değerleri incelendiğinde genel olarak % BTCA konsantrasyonu ve kürleme sıcaklığı arttıkça WRA değerlerinin de belirgin bir artış gösterdiği söylenebilir.

120°C'de WRA değerleri %BTCA konsantrasyonu artışı ile çok fazla bir artış göstermezken, elde edilen WRA değerleri standart kumaşın değerlerinden oldukça yüksektir.

150°C'de ise WRA değerleri belirgin bir artış göstermiştir. %BTCA konsantrasyonunun %1'den %3'e çıkması ile başlayan artış %3-5 arasında hafif bir şekilde artarken, %5'dan sonra belirgin bir şekilde artmıştır.

180°C'deki WRA değerleri %BTCA konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artış göstermiştir.

210°C'deki WRA değerleri de %BTCA konsantrasyonu arttıkça belirgin bir şekilde artış göstermiştir.

WRA değerlerindeki en belirgin artış sıcaklığın 150°C'den 180°C'ye çıkmasıyla görülmüştür. %BTCA konsantrasyonunun %3 ve üzerine çıktığı değerlerde de yine WRA değerlerinde belirgin artışlar görülmüştür. En yüksek WRA değerlerine ise 210°C'de ve %7 BTCA konsantrasyonunda görülmüştür.

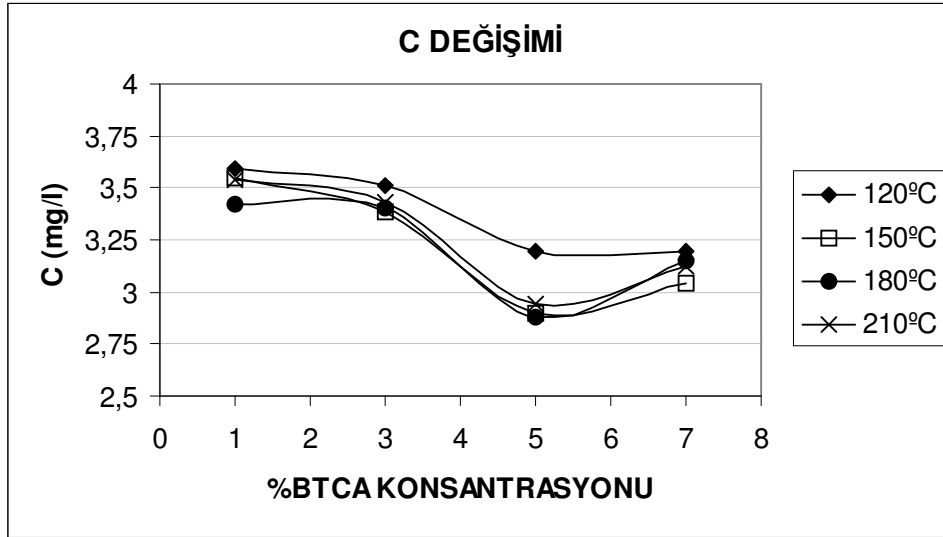
4.3. BTCA İle Kalıcı Düzgünlük Apresi İşlemine Ait Metilen Mavisi Boyama Yöntemi Test Sonuçları

Çizelge 4.5. Metilen Mavisi Yöntemi C (Konsantrasyon) Değerleri

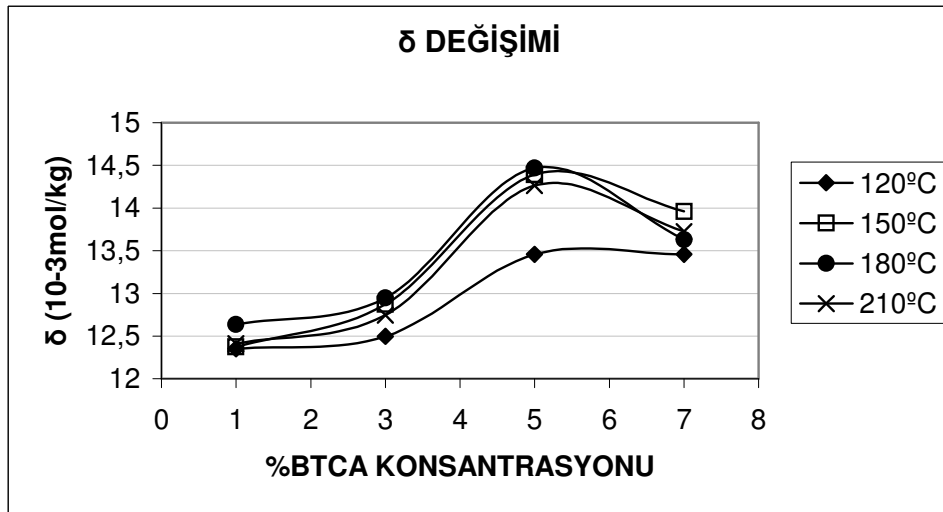
%BTCA kons.	C (Konsantrasyon) Değerleri (mg/l)			
	120°C	150°C	180°C	210°C
Stnd.	5	5	5	5
% 1	3,59	3,55	3,42	3,54
% 3	3,51	3,39	3,36	3,43
% 5	3,20	2,90	2,88	2,94
% 7	3,20	3,04	3,15	3,12

Çizelge 4.6. Metilen Mavisi Yöntemi δ (Selülozdaki -COOH miktarı) Değerleri

%BTCA kons.	δ Değerleri (10^{-3} mol/kg)			
	120°C	150°C	180°C	210°C
Stnd.	6,260	6,260	6,260	6,260
% 1	12,238	12,372	12,770	12,411
% 3	12,497	12,872	12,948	12,747
% 5	13,459	14,390	14,468	14,265
% 7	13,459	13,960	13,631	13,725



Şekil 4.6. %BTCA Konsantrasyonları İçin 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Sıcaklıklarındaki Metilen Mavisini Boyama Sonrası C (konsantrasyon) Değişimi



Şekil 4.7. %BTCA Konsantrasyonları İçin 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kırleme Sıcaklıklarındaki Metilen Mavisini Boyama Sonrası δ (Selülozdaki -COOH miktarı) Değişimi

BTCA ile kalıcı düzgünlük apreli kumaşlar saponifikasyon işleminin ardından metilen mavisi boyama metoduna göre boyanmışlardır. Boyama sonrası boyama çözeltilerinin spektrofotometrede % Transmittans değerleri ölçülmüştür. Boyama çözeltilerinin %T değerlerinden absorbans değerleri, absorbans değerlerinden de çözelti konsantrasyonu ve konsantrasyon değerlerinden δ değerleri elde edilmiştir.

Boyamadan önceki boyama çözeltilerinin konsantrasyonu bilindiği için standart çözelti olarak kabul edilmiştir. Diğer boyama çözeltilerinin boyama sonrası % T değerlerinden absorbans değerleri, absorbans değerlerinden de standart çözelti ile orantı kurularak konsantrasyonları ve buradan da aşağıdaki eşitlikten δ değerleri hesaplanmıştır.

$$\delta = (7,5 - A) * 0,00313 / m_a$$

$$\delta (10^{-3} \text{ mol/kg}) = \text{kuru selüloz numunesindeki } -\text{COOH miktarı}$$

$$A (\text{mg}) = \text{bağ yapmamış metilen mavisi miktarı}$$

$$m_a (\text{g}) = \text{kuru selüloz numunesinin ağırlığı (Sauperl ve ark. 2003).}$$

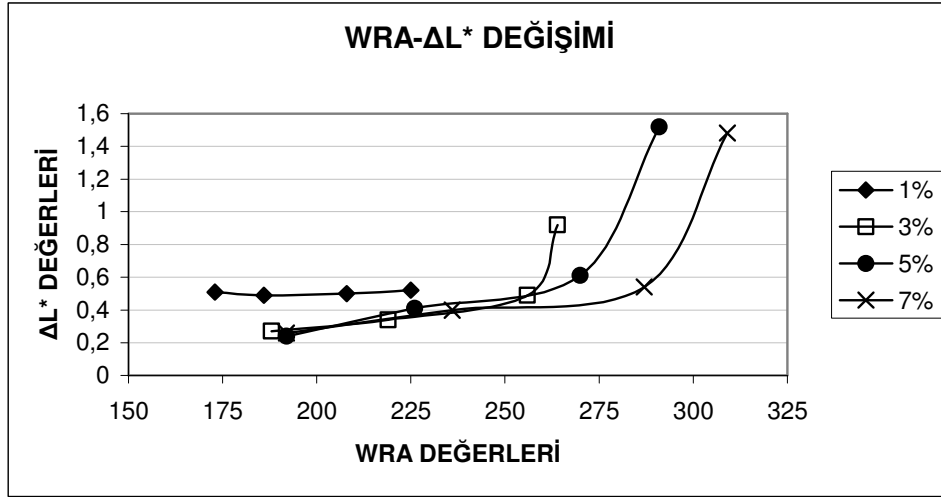
Test sonuçlarına bakıldığında C değerindeki azalma ile δ değerindeki artışın birbiriyle paralel gittikleri görülmektedir. Yani %BTCA konsantrasyonu arttıkça metilen mavisi boyaması sonrası boyama çözeltilerinin C değerleri azalırken, δ değerleri artmıştır. δ değerlerinin artış göstermesi, selülozun çapraz bağlanma derecesinin, %BTCA konsantrasyonu artışı ile artış gösterdiği anlamına gelir.

C değeri, boyama sonrası boyama çözeltilerinde bağ yapmadan kalan metilen mavisi miktarı, konsantrasyondur. C değeri genel olarak % BTCA konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. En düşük C değeri %5 BTCA konsantrasyonlarında elde edilmiştir. C değerinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında ise 120°C'deki C değerleri diğer sıcaklıklardaki C değerlerinden daha yüksektir. 150°C, 180°C ve 210°C'lerdeki C değerleri benzer değerlerdedir ve 120°C'deki değerlerden daha düşüktür. En düşük C değerleri 180°C'deki kütleme sıcaklıklarında elde edilmiştir.

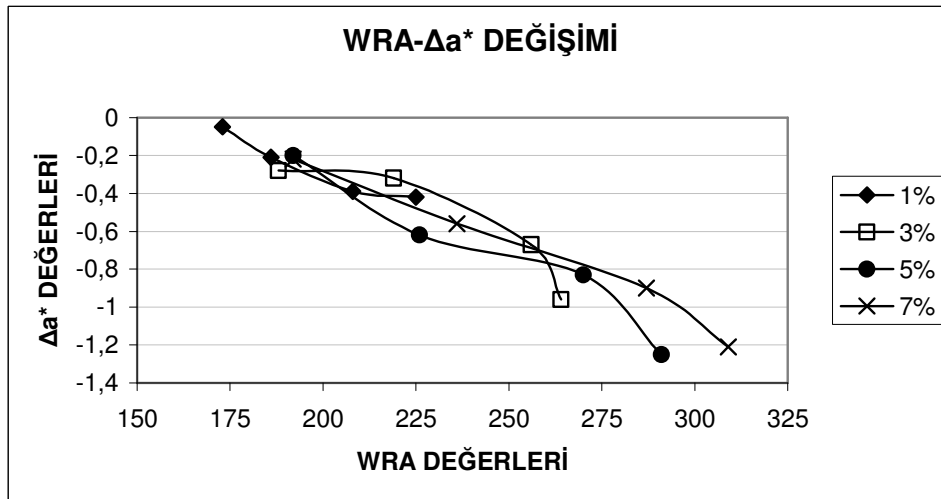
δ değeri, kuru selüloz numunesindeki $-\text{COOH}$ miktarıdır, ve çapraz bağlanma derecesinin bir ifadesidir. δ değerlerinde % BTCA konsantrasyonu artışı ile genel olarak bir artış gözlenmiştir. Bu ise % BTCA konsantrasyonu arttıkça çapraz bağlanma derecesinin de arttığı anlamına gelir. En yüksek δ değeri %5 BTCA konsantrasyonunda elde edilmiştir. δ değerlerinin sıcaklığa göre değişimine bakıldığında; 120°C'de daha düşük değerler elde edilirken 150°C, 180°C ve 210°C'de

benzer ama daha yüksek δ değerleri elde edildiği görülmüştür. En yüksek δ değerleri 180°C lerdeki sıcaklıklarda elde edilmiştir.

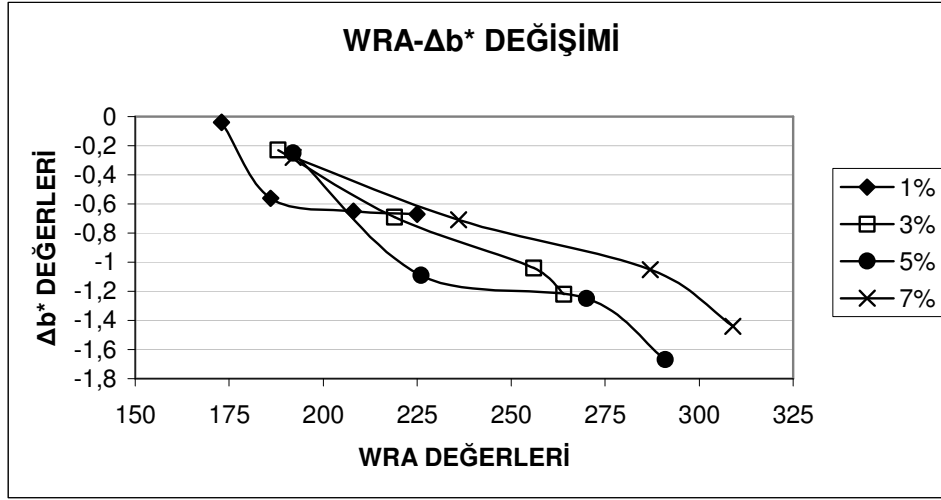
4.4. WRA ve δ Değerlerinin Renk Parametreleri ile Değişimlerinin Grafiklerle İncelenmesi



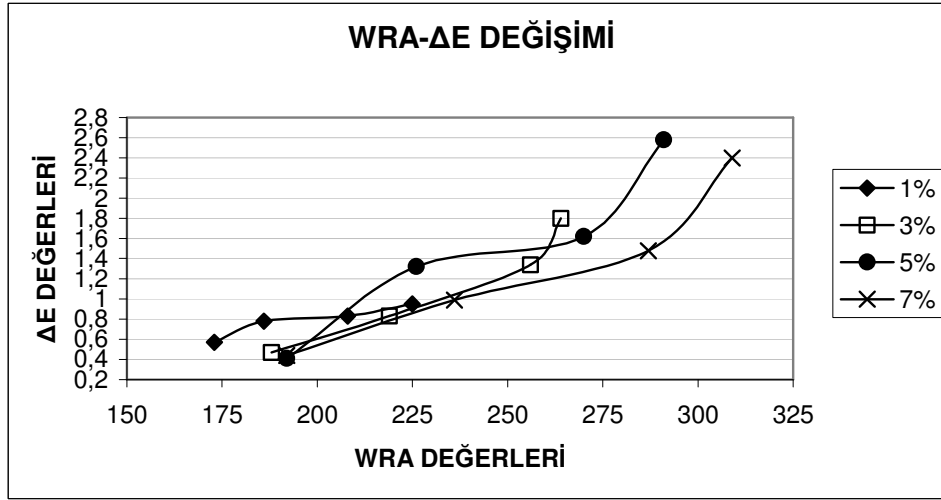
Şekil 4.8. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Noktalarındaki WRA-ΔL* Değişim Grafiği



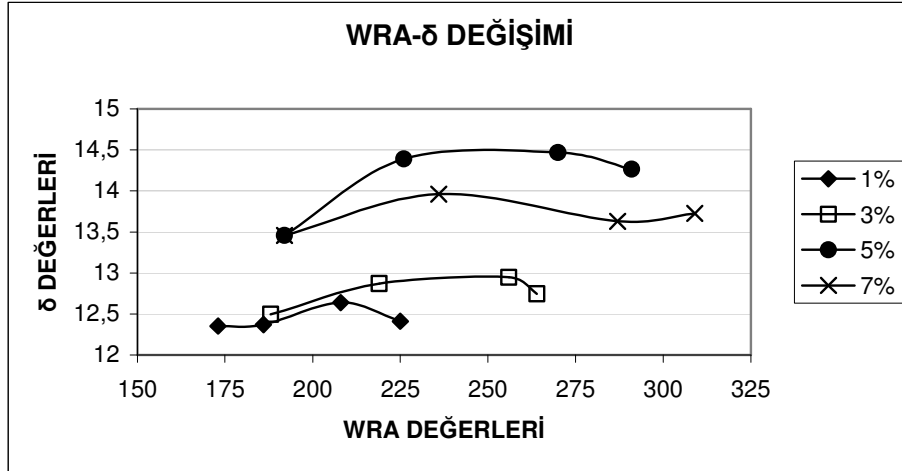
Şekil 4.9. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Noktalarındaki WRA-Δa* Değişim Grafiği



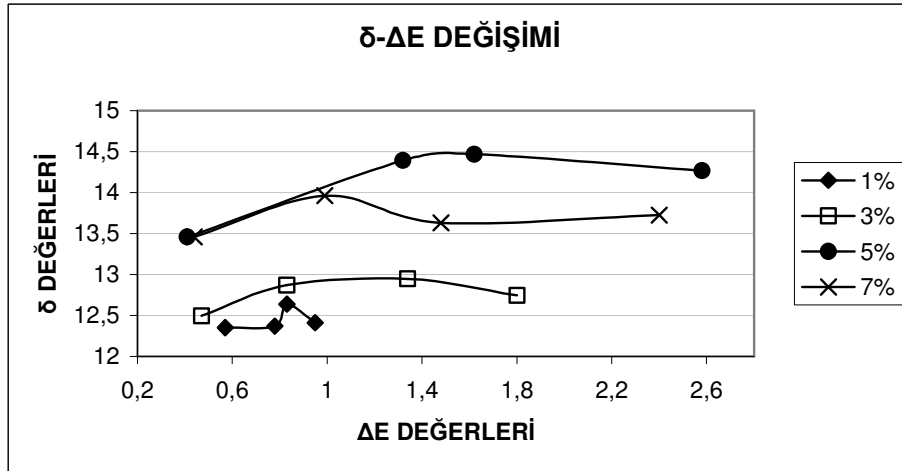
Şekil 4.10. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Noktalarındaki WRA- Δb^* Değişim Grafiği



Şekil 4.11. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Noktalarındaki WRA- ΔE Değişim Grafiği



Şekil 4.12. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Noktalarındaki WRA- δ Değişim Grafiği



Şekil 4.13. %1, %3, %5 ve %7 BTCA Konsantrasyonlarındaki 120°C, 150°C, 180°C ve 210°C Kürleme Noktalarındaki δ - ΔE Değişim Grafiği

5. TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; pamuklu mamullerde çapraz bağlayıcı kimyasal madde olarak kullanılan BTCA kimyasalının boyanmış kumaşların rengi, buruşmazlık açısı ve çapraz bağlanma derecesi değerleri üzerinde etkisi olduğu görülmüştür.

%BTCA konsantrasyonu ve kürleme sıcaklığının artması ile ΔE değerleri de belirgin bir artış gösterirken en yüksek ΔE değerlerine 210°C kürleme sıcaklığında ve %5 BTCA konsantrasyonunda elde edilmiştir. Meydana gelen renk farklılıkları %BTCA konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile birlikte a^* ve b^* değerlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır, ayrıca yüksek kürleme sıcaklıklarında L^* ışıklılık değerlerinin de artmasından kaynaklanmaktadır.

%BTCA konsantrasyonu ve kürleme sıcaklıklarının artması ile birlikte WRA değerlerinin sürekli bir artış göstermesi, BTCA'nın miktarının mamulun buruşmazlık değerleri üzerinde belirgin bir etkisinin olduğunu göstermektedir. WRA değerlerinin sıcaklığın 150°C'den 180°C'lere çıktığı zaman daha belirgin bir artış göstermesi BTCA ile çalışıldığı zaman en iyi kürleme sıcaklığının 180°C olduğu konusunda fikir vermektedir. Bu ise konu ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan kürleme sıcaklığı ile örtüşmektedir.

WRA değerlerinin, %BTCA konsantrasyonunun %1'den %3'e ve %3'ten %5'e çıktığında belirgin bir artış göstermesi ve %5'ten %7'ye çıktığında ise bu artışın daha durağan bir şekilde olması BTCA'nın çok az miktarda kullanımının bile buruşmazlık değerlerini iyileştirdiği anlamına gelmektedir.

Pamuklu mamullerin kalıcı düzgünlük özelliklerini geliştirmek üzere çapraz bağlayıcı kimyasal olarak BTCA'nın kullanımı sonucu mamulun rengi ve buruşmazlık değerlerindeki değişimin nedeni çapraz bağlanma derecesidir. Matilen mavisi boyama yöntemine göre en düşük C (boyama sonrası çözültide çapraz bağı açılmış selüloz ile bağ yapmadan kalan metilen mavisi miktarı) ve en yüksek δ (selülozdaki -COOH miktarı) değerlerinde çapraz bağlanma miktarı en fazladır. Buna göre, %BTCA konsantrasyonu ve kürleme sıcaklığının artması ile çapraz bağlanma miktarının da arttığı görülmüştür. Çapraz bağlanma miktarındaki değişim 120°C kürleme sıcaklıklarında ve %1-3 BTCA konsantrasyonlarında pek belirgin değildir. Bu nedenle

bu sıcaklıkta mamulun renk değerleri üzerinde pek bir değişim görülmemiştir. Ancak %3'ün üzerindeki BTCA konsantrasyonlarında ve 150°C, 180°C ve 210°C kütleme sıcaklıklarında çapraz bağlanma miktarı belirgin bir şekilde artmış, en yüksek değerini ise %5 BTCA konsantrasyonunda ve 180°C kütleme sıcaklığında almıştır. Çapraz bağlanma miktarlarının artması ile beraber pamuklu kumaştaki renk farkları da artış göstermiştir.

Sonuç olarak kalıcı düzgünlük apresi sırasında istenen buruşmazlık miktarına göre mamulun renginde değişiklik olacağı göz önünde bulundurulmalıdır. En yüksek çapraz bağlanmanın görüldüğü apre şartlarındaki renk farklılıklarının da en yüksek olması nedeniyle ya apre sonrasındaki kabul edilebilir renk farklılığı toleransları arttırılmalıdır, ya da kabul edilebilir renk toleransları elde edilecek şekilde apre işlemi %BTCA konsantrasyonu ve/veya kütleme sıcaklıkları açısından daha ılıman koşullarda gerçekleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

HAUSER, P.J., C.B. SMITH, ve M.M. HASHEM. 2004. Ionic Crosslinking of Cotton. *Autex Research Journal*, Vol 4, No 2, 95-100.

HUTCHINGS, M.G. ve W.J. EBENEZER. 2000. Super-Efficient Dyes for the Coloration of Cotton; the Procion XL+ Range. Dystar UK Ltd, 1-5.

KITTINAOVARUT, S. 1998. Polymerization-Crosslinking Fabrc Finishing, With Pad-Dry-Cure, Using Nonformaldehyde BTCA/IA/AA Combinations To İmpart Durable Press Properties Of Cotton Fabrics. Virginia Polytechnic Institute and State University, p.1-19.

KLING, M. 2001. Stiffening of Cellulose Fibres-a Comparison Between Crosslinking the Fibre Wall and Lumen Loading. *Lulea Univerty Of Technology*, 1-9.

LEE E.S., KIM H.J., 2000, "Durable Pres Finish of Cotton/Polyester Fabrics with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid and Sodium Propionate", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 81, 654-661.

SADOV F., M. KORCHAGIN ve A. MATETSKY. 1973. *Chemical Technology Of Fibrous Materials*. Mir Publishers, p.20-42, Moscow.

SAUPERL, O., K. STANA-KLEINSHEK, B. VONCINA, M. SFILIGOJ-SMOLE ve A.M. MARECHAL. 2003. Application of Spectrophotometric Methods in Assessing the Influence of Alkaline Treatment on the Degree of Crosslinking of Cotton Cellulose with BTCA. *Croatica Chemica Atca*, Vol 76, 293-298.

SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2000. Multifunctional Carboxylic Acids in DP Finishing with BTCA and CA. *Textile Chemist and Colorist*, Vol 32, No.4, 51-54.

SCHRAMM, C. ve B. RINDERER. 2002 a. Identification and Quantification of Non-Formaldehyde Crosslinking Agents by HPLC. *AATCC Rewiev*, June, 37-40.

SCHRAMM C. ve B. RINDERER. 2002 b. Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics: Quantitative Evaluation of Cellulose-Bound Glyoxal. *Textile Research Journal*, Vol 72, 357-360.

SHANK, D. 2002 Non-Formaldehyde Wrinkle-Free Finishing: A Commercial Update. *AATCC Rewiev*, March, 29-32.

SHORE, J. 1995. *Sellulosics Dyeing*. Society of Dyers and Colourists, p.192-193.

TOMASINO, C. 1992. *Chemistry & Technology Of Fabric Preparation & Finishing*. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p.97-133.

VONCINA, B., BEZEK, D. ve MARECHAL, A.M. 2002. Eco- Friendly Durable Press Finishing of Interlinings. *Fibres& Textiles in Eastern Europe*, 68-71.

WELCH, C.M. ve J.G. PETERS. 1997 a. Mixed Polycarboxylic Acids And Mixed Catalysts in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing. *Textile Chemist and Colourists*, Vol 23, 22-27.

WELCH, C.M. ve J.G. PETERS. 1997 b. Malic Asid as a Non-Formaldehyde DP Finishing Agent Activated by BTCA and Polymer Additives. *Textile Chemist and Colourists*, Vol 29, 33-37.

WELCH, C.M. ve J.G. PETERS. 2000. Additives For Improved Whiteness and DP Performance with Citric Asid Fininshing. *Textile Chemist and Colourists*, Vol 32, 37-40.

YANG, C.Q. ve W. WEI. 2000. Evaluating Gluteraldehyde as a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent For Cotton Fabrics. *Textile Research Journal*, Vol 70, 230-236.

YANG, C.Q. ve Z. MAO. 2000. Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids: pH-Dependency. *Textile Chemist and Colourists*, Vol 32, 43-46.

XU, W. ve Y. LI. 2000 a. Cotton Fabric Strength Loss from Treatment with Polycarboxylic Acids for Durable Press Performance. *Textile Research Journal*, Vol 70, 957-961.

XU, W. ve Y.LI. 2000 b. Crosslinking Analysis of Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing of Cotton Fabrics and Strength Retention Improvement. *Textile Research Journal*, Vol 70, 588-592.

http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_body.html
(24/06/2005)

<http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm> (24/06/2005)

http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?docid=4027&modecode=64-35-21-00&page=2 (24/06/2005)

<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/price/reactive.htm> (24/06/2005)

<http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/1999/553/pdf/RitterDoktorarbeit.pdf>
(24/06/2005)

<http://apparel.indiamart.com/lib/manufacturing/wrinkle11021998.html> (24/06/2005)

TEŞEKKÜR

Tekstil Mühendisliği Bölüm Başkanımız sayın hocam Prof. Dr. Halil Rıfat ALPAY ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca her konuda yardımlarından dolayı danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa Abdülhalik İSKENDER'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın Yard. Doç. Dr. Behçet BECERİR'e, laboratuvar çalışmalarında çok yardımcı olan ve kolaylık sağlayan Yük.Müh. Haluk YÜCE'ye ve Elif Yonca ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca tüm yardımlarından dolayı Araş.Gör. Mehmet ORHAN ve Araş.Gör Cem GÜNEŞOĞLU'na ve diğer araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim ve hayatım boyunca her konuda desteğini hissettiğim arkadaşım Devim YONTAR'a ve dostluğunu kazandığım Nesrin SEZER'e çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim-öğretim hayatımdaki özverili yardımları, anlayışları ve destekleri için sevgili aileme çok teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kilis'te dünyaya geldim. İlkokulu Şanlıurfa Cengiz Topel İlkoku'unda okudum. Ortaokula Şanlıurfa Anadolu Lisesinde başlayarak lise öğrenimimi Kahramanmaraş Çukurova Elektrik Anadolu Lisesinde tamamladım. 1999 yılında kazandığım Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldum. 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Öğrenimime başladım. Halen aynı Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmekteyim.