

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

**PAMUKLU MAMULLERDE KULLANILAN BURUŞMAZLIK
KİMYASALLARI İLE RENK ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ**

NESRİN SEZER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

BURSA-2005

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

**PAMUKLU MAMULLERDE KULLANILAN BURUŞMAZLIK
KİMYASALLARI İLE RENK ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ**

NESRİN SEZER

**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

Bu çalışmada pamuklu kumaşlara uygulanan buruşmazlık bitim işleminin kumaş rengi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Çalışmada 3/1 dimi dokuma örgüsünde %100 pamuklu kumaş ve reaktif boyarmadde kullanılmıştır. Numune kumaşlar dört farklı ticari firmadan tedarik edilen dört farklı yapıdaki buruşmazlık kimyasal maddesi ile muamele edilmiştir.

DeneySEL çalışmalarda numune kumaşlar optimum bir reaktif boyama reçetesine göre boyanmıştır. Daha sonra her buruşmazlık bitim işlemi maddesi ile üç konsantrasyon ve üç kondenzasyon temperaturü esas alınarak kumaşlara apre işlemi uygulanmıştır. Kumaşta bitim işleminin oluşturduğu renk farklılığının sayısal olarak ifade edilebilmesi için, bitim işleminden önce ve bitim işleminden sonra renk değerleri ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak farklı kimyasal maddelerin farklı konsantrasyon ve temperaturlerde renk üzerinde nasıl bir etkiye yol açtığı incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER

Buruşmazlık bitim işlemi, renk farklılığı, renk, pamuk, selüloz

ABSTRACT

The effects of wrinkle recovery finishing processes that are applied to cotton fabrics on fabric colour are investigated in this research.

In the study, 100% cotton fabric having 3/1 twill structure and reactive dyes are used. Dyed fabric samples were processed with four different wrinkle recovery finishing agents that were supplied by four different commercial companies.

In the experimental part, fabric samples were dyed according to an optimum reactive dyeing recipe. After dyeing, each wrinkle recovery finishing agent was applied to the fabrics at three different concentrations and at three different curing temperatures. Colours of the fabric samples were measured before and after the finishing processes to investigate the numerical colour differences caused by the finishing processes.

The effects of wrinkle recovery finishing applications on colour of the cotton fabrics were investigated by changing application conditions.

KEY WORDS

Wrinkle recovery finishing, color difference, colour, cotton, cellulose

İÇİNDEKİLER**SAYFA NO**

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1.Selüloz Lifleri.....	2
2.1.1. Selüloz Kimyası.....	3
2.1.2. Selülozun Moleküler Yapısı.....	5
2.1.3. Selülozun Reaksiyonları.....	8
2.1.4. Kimyasal Ajanların Selüloza Etkileri.....	11
2.1.4.1. Suyun Ve Organik Çözücülerin Selüloza Etkisi.....	11
2.1.4.2. Asitlerin Selüloza Etkisi.....	11
2.1.4.3. Tuzların Selüloza Etkisi.....	13
2.1.4.4. Alkalilerin Selüloza Etkisi.....	14
2.1.4.5. İndirgen Ve Yükseltgen Maddelerin Selüloza Etkisi.....	16
2.2. Pamuk Liflerinin Yapısı ve Özellikleri.....	17
2.2.1. Pamuğun Yapısı.....	17
2.2.2. Pamuğun Fiziksel Özellikleri.....	20
2.2.2.1. Uzunluk.....	20
2.2.2.2. Mukavemet.....	20
2.2.2.3. Micronaire Değeri (Lif İnceliği).....	21
2.2.2.4. Pamuğun Rengi.....	21
2.3. Pamuk Lifinin Boyanması.....	22
2.3.1. Reaktif Boyarmaddeler.....	22
2.3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı.....	22

2.3.2.1.	Reaktif Boyarmaddelerin Süstitüsyon Reaksiyonları.....	23
2.3.2.2.	Reaktif Boyarmaddelerin Adisyon Reaksiyonları.....	23
2.3.3.	Pamuğun Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması.....	24
2.4.	Buruşmazlık Bitim İşlemi.....	28
2.4.1.	Buruşmazlık Bitim İşleminin Tarihçesi.....	28
2.4.2.	Buruşmazlık Davranışının Sebebi.....	29
2.4.3.	Buruşmaya Etki Eden Faktörler.....	31
2.4.3.1.	Lif Yapısı.....	31
2.4.3.2.	İplik Cinsi.....	31
2.4.3.3.	Kumaş Yapısı.....	31
2.4.4.	Buruşmazlık Davranışının Teorisi.....	32
2.4.5.	Selülozun Çapraz Bağlanması.....	32
2.4.5.1.	Selülozu Çapraz Bağlayıcılar.....	32
2.4.5.2.	Formaldehit Reaksiyonları.....	32
2.4.5.3.	Reçine Oluşturan Kimyasallar(Aminoplastlar).....	34
2.4.5.4.	Reaktanlar.....	37
2.4.6.	Formaldehit Problemi.....	42
2.4.6.1.	Atmosferik Formaldehit.....	42
2.4.6.2.	Kumaştaki Formaldehit.....	42
2.4.6.3.	Formaldehit Çıkışını Azaltma Metotları.....	43
2.4.7.	Formaldehit İçermeyen Buruşmazlık Kimyasalları.....	46
2.4.7.1.	Dimetil-4,5-Dihidroksietilen Üre (DMeDHEU).....	46
2.4.7.2.	1,2,3,4-Bütantetrakarboksilikasit (BTCA).....	47
2.4.7.3.	Sitrik Asit (CA).....	49
2.4.7.4.	1,3-Dimetil-4,5-Dihidroksi 2-İmidazolidinon (DHDMI).....	50
2.4.7.5.	Gluteraldehit.....	51
2.4.7.6.	Triakrilolaminoheksahidro-s-triazin (FAP).....	52
2.4.8.	Buruşmazlık Bitim İşlemi Yöntemleri.....	54
2.4.8.1.	Kuru Kondenzasyon (Pad- Dry-Cure) Tekniği.....	54
2.4.8.2.	Yaş Kondenzasyon (Wet-Fixation) Tekniği.....	55
2.4.8.3.	Post- Curing Tekniği.....	56

2.4.9.	Buruşmazlık Bitim İşleminin Kumaş Üzerindeki Etkileri	56
2.4.9.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeye Göre Buruşmazlık Performansı	57
2.4.9.2.	Gerilme, Yırtılma Ve Aşınma Dayanımı	58
2.4.9.3.	Kondenzasyon Temperatürlerine Göre Buruşma Toparlanması	59
2.4.9.4.	Diğer Kumaş Özellikleri	60
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	62
3.1.	Materyal	62
3.1.1.	Çalışmada Kullanılan Kumaşın Özellikleri	62
3.1.2.	Kullanılan Reaktif Boyarmaddeler	62
3.1.3.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	63
3.1.3.1.	Boyamada Kullanılan Kimyasal Maddeler	63
3.1.3.2.	Buruşmazlık Bitim İşleminde Kullanılan Kimyasal Maddeler	63
3.1.4.	Kullanılan Alet Ve Cihazlar	66
3.1.4.1.	Chyo Hassas Terazi	66
3.1.4.2.	Kay-Mak Numune Boyama Makinesi	66
3.1.4.3.	Termal Mini Boyama Makinesi	66
3.1.4.4.	Macbeth Color Eye MS2020 Reflektans Spektrofotometresi	66
3.1.4.5.	Werner Mathis AG Fulard	66
3.1.4.6.	Taylan Marka Mini Gergefli Kurutucu (Ramöz)	66
3.1.4.7.	James H.Heal Buruşmazlık Açısı Tayin Cihazı	66
3.1.4.8.	Diğer Laboratuar Cihazları	67
3.2.	Yöntem	67
3.2.1.	Optimatch Single 3 Ver. 6.5. Renk Ölçüm Programı	67
3.2.2.	Haşıl Sökme Prosesi	67
3.2.3.	Ağartma Prosesi	68
3.2.4.	Boyama Prosesi	68
3.2.5.	Renk Ölçümlerinin Yapılması	70

3.2.6.	Buruşmazlık Bitim İşleminin Uygulanması.....	70
3.2.7.	Buruşmazlık Açısının Ölçülmesi.....	72
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	73
4.1.	Fixapret AB-9 ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri.....	73
4.2.	Rucon FAN ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri.....	75
4.3.	Orgacream VLF ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri.....	77
4.4.	Knittex FST ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri.....	79
4.5.	Bütün Kimyasal Maddeler İçin Buruşmazlık Açısı Değerleri.....	81
4.6.	Araştırma Sonuçlarının Grafiklerle İncelenmesi.....	83
4.6.1.	Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler.....	83
4.6.2.	Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler.....	85
4.6.3.	Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler.....	87
4.6.4.	Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler.....	89
4.7.	WRA Değerinin Değişimine Bağlı Olarak Renk Parametrelerinin Değişiminin Grafiklerle Gösterilmesi.....	91
5.	TARTIŞMA.....	97
	KAYNAKLAR.....	99
	TEŞEKKÜR.....	101
	ÖZGEÇMİŞ.....	102

SİMGELER DİZİNİ

L*	Işıklılık Eksenı	
A*	Kırmızı-Yeşıl Eksenı	
B*	Sarı-Mavı Eksenı	
C*	Kroma (Doygunluk)	
h	Renk Açısı	
Delta E (DE)	CIELAB Renk Farkı	
K/S	Maksimum Absorbsiyon Dalgaboyundaki Renk Parametresi(Kubelka-Munk)	
CIELAB	CIE (1976) Renk Uzayı ve Formülasyonu	
μ	Mikron Uzunlukları	
WRA	Buruşmazlık Açısı (çözgü+atkı)	
DP	Kalıcı Düzgünlük (Durable Pres)	
Å	Angstrom	(10 ⁻¹⁰ m)

KISALTMALAR

DMEU	Dimetiletılen Üre
DMDHEU	Dimetilol-4,5-Dıhidroksietılen Üre
BTCA	1,2,3,4 Bütantetrakarboksilikasıt
DHDMI	1,3- Dimetil 4,5-Dıhidroksi 2- İmidazolidinon
FAP	1,3,5-Triakrilolaminoheksahıdro-S-Triazin
Ç.O.	Çözelti Oranı
A.F.	Alınan Flotte Oranı
MCT	Monoklor triazin
CI	Colour Index
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA NO
Şekil 2.1. Selülozun Yapısal Birimi	2
Şekil 2.2. Selüloz Molekülleri Arasındaki Hidrojen Köprüleri	3
Şekil 2.3. Selülozdaki İnter Ve İnter Moleküler Hidrojen Bağları	5
Şekil 2.4. Selüloz Mikrofibrillerindeki Kristalin Ve Amorf Bölgelerin Gösterimi	6
Şekil 2.5. Selüloz I Zincirlerinin Gösterilmesi	7
Şekil 2.6. Selüloz II Zincirlerinin Gösterilmesi	7
Şekil 2.7. Monoklinik Birim Hücrenin Ve Bitki Hücre Duvarının Gösterilmesi	8
Şekil 2.8. Selülozun $[Cu(NH_3)_n](OH)_2$ İle Oluşturduğu Kompleks	14
Şekil 2.9. Alkolat Oluşumu	15
Şekil 2.10. Trisodyum Selüloz Oluşumu	15
Şekil 2.11. Kostik Soda İle Selülozun Birleşimi	16
Şekil 2.12. Pamuk Lifinin Şematik Gösterimi	17
Şekil 2.13. Pamuk Lifinin Enine Kesiti	18
Şekil 2.14. Pamuk Lifinde Görülen Kıvrılma Ve Bükülmeler	19
Şekil 2.15. Heteroçiklik Yapıdaki Klorotriazinil Boyarmaddelerin Selüloza Bağlanması	23
Şekil 2.16. Vinilsülfon Grubu Reaktif Boyarmaddelerin Selüloza Bağlanması	23
Şekil 2.17. Delokalize Anyonlar	24
Şekil 2.18. Reaktif Boyarmadde Örnekleri	25
Şekil 2.19. Reaktif Boyarmaddelerle Elde Edilebilecek Geniş Renk Skalası	26
Şekil 2.20. Reaktif Gruplarına Göre Boyarmadde Yapıları	27
Şekil 2.21. Reaktif Gruplar Ve Boyarmadde Yapıları	28
Şekil 2.22. Liflerdeki Eğilme Gerilimleri	30
Şekil 2.23. Selüloz Zincirleri Arasındaki Yanal Kuvvetler	31
Şekil 2.24. Hidroksimetil Türevlerinin Oluşumu	33
Şekil 2.25. Selülozla Metilen Bağının Oluşumu	33
Şekil 2.26. Hidroksimetil Reaksiyonları	34
Şekil 2.27. Dimetilolüre Sentezi	35
Şekil 2.28. Trimetilol Melamin Sentezi	36
Şekil 2.29. Trimetoksi Melamin Sentezi	37
Şekil 2.30. DMEU' nun Sentezi	37

Şekil 2.31. Metilasyon Reaksiyonu.....	38
Şekil 2.32. 4,5-Dihidroksietilen Üre Sentezi.....	39
Şekil 2.33. DHUE ‘ nun Metilleasyonu ve DMDHEU Oluşumu.....	39
Şekil2.34 N-metilol Bileşiklerinin Selüloz İle, Kendileri İle Ve Reaktif NH Gruplarıyla Reaksiyonu.....	40
Şekil 2.35. Aspartik Asit Ve Glutamik Asitin Yapıları.....	41
Şekil 2.36. Karbamatların Sentezi.....	41
Şekil 2.37. DMDHEU ‘ nun Metillenmesi Reaksiyonu.....	44
Şekil 2.38. Dietilenglikollenmiş DMDHEU (ULF).....	45
Şekil 2.39. Dimetil-4,5, Dihidroksietilen Üre (DMeDHEU) Sentezi.....	47
Şekil 2.40. BTCA’ nin Yapısı.....	47
Şekil 2.41. Çiklik Anhidrit Oluşumu Sonucunda Selülozun BTCA ile Çapraz Bağlanması.....	48
Şekil 2.42. Lineer Karışım Anhidrit Oluşumu Sonucunda Selülozun BTCA ile Çapraz Bağlanması.....	48
Şekil 2.43. BTCA- Selüloz Ester Çapraz Bağlanması.....	49
Şekil 2.44. Polimaleik Asidin Sitrik Asitle Tetrafonksiyonel Asit Oluşturması.....	49
Şekil 2.45. DHDMI ‘ nın Yapısı.....	51
Şekil 2.46. Aldehit Gruplarının Hidrat Oluşumu.....	51
Şekil 2.47. Gluteraldehit Ve Selülozun Reaksiyonları	52
Şekil 2.48. FAP(1,3,5-triakrilolaminoheksahidro-s-triazin)’ nin Yapısı.....	53
Şekil 2.49. FAP ve Pamuğun Reaksiyonu.....	53
Şekil 2.50. FAP-amin ve Pamuğun Reaksiyonu.....	54
Şekil 2.51. Banyodaki DMDHEU Konsantrasyonuna Göre CRA ve DP Oranlarının Değişimi	57
Şekil. 2.52. Banyodaki DMDHEU Konsantrasyonuna Göre Kopma, Yırtılma Ve Aşınma Mukavemetlerinin Değişimi.....	59
Şekil 2.53. Kondenzasyon Temperaturündeki Artışa Göre Çözüdeki Buruşmazlık Açılarının Değerlendirilmesi	60
Şekil 3.1. Boyama Diyagramı.....	69
Şekil 4.1. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği.....	83

Şekil 4.2. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği.....	83
Şekil 4.3. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği.....	84
Şekil 4.4. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği.....	84
Şekil 4.5. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği.....	85
Şekil 4.6. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği.....	85
Şekil 4.7. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği.....	86
Şekil 4.8. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği.....	86
Şekil 4.9. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği.....	87
Şekil 4.10. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği.....	87
Şekil 4.11. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği.....	88
Şekil 4.12. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği.....	88
Şekil 4.13. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği.....	89
Şekil 4.14. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği.....	89
Şekil 4.15. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği.....	90
Şekil 4.16. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği.....	90
Şekil 4.17. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-DL* Değişimi Grafiği.....	91

Şekil 4.18. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-Da*	
Değişimi Grafiği.....	91
Şekil 4.19. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-Db*	
Değişimi Grafiği.....	92
Şekil 4.20. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-DE	
Değişimi Grafiği.....	92
Şekil 4.21. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-DL*	
Değişimi Grafiği.....	93
Şekil 4.22. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-Da*	
Değişimi Grafiği.....	93
Şekil 4.23. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-Db*	
Değişimi Grafiği.....	94
Şekil 4.24. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-DE	
Değişimi Grafiği.....	94
Şekil 4.25. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-DL*	
Değişimi Grafiği.....	95
Şekil 4.26. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-Da*	
Değişimi Grafiği.....	95
Şekil 4.27. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-Db*	
Değişimi Grafiği.....	96
Şekil 4.28. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA-DE	
Değişimi Grafiği.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA NO
Çizelge 2.1. Lif Mukavemet Değerleri.....	20
Çizelge 2.2. Pamukta Bulunan Yabancı Maddeler Ve Miktarları.....	21
Çizelge 2.3. Formaldehit Test Metotları Karşılaştırması.....	43
Çizelge 3.1. Kullanılan Kumaşın Özellikleri.....	62
Çizelge 3.2. Boyarmaddeler ve Özellikleri.....	62
Çizelge 4.1. Boyanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları(Fixapret AB-9 için).....	73
Çizelge 4.2. Boyanmış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları (Fixapret AB-9 için).....	73
Çizelge 4.3. Apre Uygulanmamış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Farkları(Fixapret AB-9 için).....	74
Çizelge 4.4. Boyanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları (Rucon FAN için).....	75
Çizelge 4.5. Boyanmış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları(Rucon FAN için).....	75
Çizelge 4.6. Apre Uygulanmamış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Farkları (Rucon FAN için).....	76
Çizelge 4.7. Boyanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları (Orgacream VLF için).....	77
Çizelge 4.8. Boyanmış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları(Orgacream VLF için).....	77
Çizelge 4.9. Apre Uygulanmamış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Farkları (Orgacream VLF için).....	78
Çizelge 4.10. Boyanmış ve Apre Uygulanmamış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları (Knittex FST için).....	79
Çizelge 4.11. Boyanmış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Ölçüm Sonuçları (Knittex FST için).....	79
Çizelge 4.12. Apre Uygulanmamış ve Apre Uygulanmış Numunelerin Renk Farkları (Knittex FST için).....	80

Çizelge 4.13. Apresiz Standart Numune ve Apreli Numunelerin Buruşmazlık Açısı Değerleri	81
---	----

1.GİRİŞ

İnsanoğlu lifi ipliğe ve ipliği de tekstil mamulüne dñnüşürdüđünden bu yana ürettiği tekstil mamulünde kullanım rahatlığı, güzel görünüm, yıkamaya dayanıklılık, buruşmazlık, su iticilik ve bazı spesifik özellikler verebilmek için uğraş vermiştir. Tekstil mamulüne bu özellikleri kazandırabilmek için bir takım kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kimyasal maddelerle uygulanan bu işlemlere kimyasal bitim işlemleri adı verilmiştir.

Gelişmiş ülkelerde yıllardır yaygın olarak kullanılan kimyasal bitim işlemleri, ülkemizde ise ancak 1986 yılında ihracat zorunluluğu ile birlikte geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Buruşmazlık sağlayıcı kimyasallar yıkanabilen kumaşların özelliklerini ve performansını geliştiren kimyasallardır. Üst giyim kumaşlarında yün, ipek, ve pamuk gibi doğal lifler kullanılmaktadır. Bunların arasında pamuk en çok tercih edilen liftir,çünkü yıkamaya karşı yün ve ipekten daha dayanıklıdır. Ayrıca %100 pamuklu kumaşlar teri emmektedir ve rahatlık hissi vermektedir. Ancak pamuklu mamuller kullanımları sırasında buruşmaktadırlar ve yıkanıp kuruduktan sonra ütülenmeleri gerekmektedir. Yıkandıktan sonra mamulde çekme problemi de ortaya çıkabilmektedir..Tüm bu özellikleri geliştirmek için kumaşın buruşmazlık sağlayıcı kimyasal maddelerle muamele edilmesi gerekmektedir.

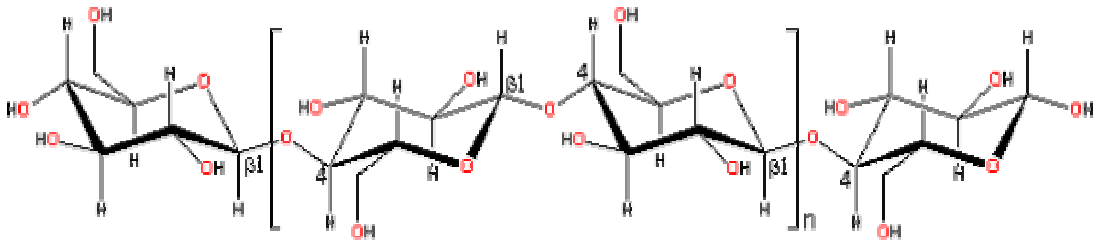
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Selüloz Lifleri

Bitki hücre duvarlarındaki ortak materyal olarak selülozun varlığı ilk defa 1838 yılında Anselm Payen tarafından tanımlanmıştır. Selüloz pamuk lifinde lignin ve hemiselüloz gibi diğer maddelerle birlikte saf halde bulunmaktadır. Genel olarak bitki maddesi olarak tanımlanmasına karşın selüloz bazı bakteriler tarafından da üretilmektedir.¹

Uzun zamandır selülozun uzun bir zincir polimeri olduğuna, tekrar eden glikoz temel birimlerinden oluştuğuna inanılmaktadır. Selüloz 1900 lü yılların başlarında Cross ve Bevan tarafından karakterize edilmiştir. Bu bilim adamları ilişkili bitkisel maddelerin selülozla kombinasyonunu konsantre sodyum hidroksit çözeltisinde çözmekten yola çıkmışlardır ve çözünmeyen kısmı α selüloz olarak tanımlamışlardır. Çözünen maddeler (β -selüloz ve γ –selüloz gibi) selüloz olarak gösterilmemiş, bunun yerine nispeten basit şekerler ve diğer karbohidratlar olarak ifade edilmiştir. Burada Cross ve Bevan 'ın α selülozundan –selüloz teriminin genel anlamı olarak bahsedilecektir.²

Selüloz bitkilerde 2-20 nm çapında ve 100-40000 nm uzunluğunda mikrofibriller halinde bulunmaktadır. Bu yapı hücre duvarlarında güçlü çatılar oluşmasını sağlamaktadır¹



Şekil 2.1. Selülozun yapısal birimi

Kaynak: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>

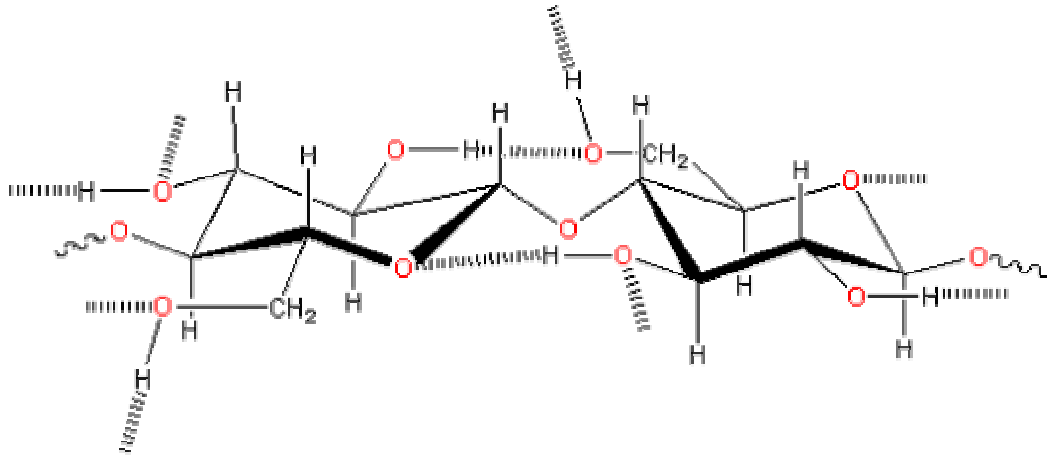
¹ <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>

² <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

Selüloz 4C_1 konformasyonundaki β –(1-4)-D-glukopiranoz biriminden oluşan lineer bir polimerdir. β –bağlı glukopiranoz birimlerinin tamamen eş konformasyonda olması zincir yapısını sağlamlaştırmakta ve esnekliği minimize etmektedir (örneğin amilozdaki α –bağlı glukopiranoz birimleri biraz daha esnektir).³

Bir karbohidrat olarak selüloz kimyası aslında alkol kimyasıdır ve selüloz esterler ve eterler gibi birçok genel alkol türevini oluşturmaktadır. Bu türevler bugünün endüstrisindeki kullanımının temelini oluşturmaktadır. Selüloz türevleri ticari olarak iki şekilde kullanılmaktadır: kısa süreli geçişler veya kalıcı ürünler.⁴

Selüloz zincirleri arasında bulunan güçlü hidrojen bağları sebebiyle selüloz erimemekte ve genel çözücülerde çözünmemektedir.²



Şekil 2.2. .Selüloz molekülleri arasındaki hidrojen köprüleri
Kaynak: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>

2.1.1. Selüloz Kimyası

Selülozun Payen tarafından tanımlanmasından on yıllar sonra selüloz basit bir şeker olan D-glikoz biriminin tekrarından oluşan uzun bir zincir polimeri olarak gösterilmiştir. Selüloz zincirindeki glikoz birimleri piranoz adı verilen altılı halkalardır. Glikoz birimleri birbirlerine bir piranoz halkasının birinci karbonu ile bitişiğindeki halkanın dördüncü karbonu arasındaki oksijen atomları tarafından (asetal bağları) bağlanmaktadır. Bir alkol ve bir hemiasetalin asetal oluşumu reaksiyonunda bir

³ <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>

⁴ <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

molekül su açığa çıkmaktadır. Bundan dolayı selüloz polimerindeki glikoz birimleri anhidroglikoz birimleridir.⁵

Bu asetal bağlarının uzaysal düzenlemesi ve streokimyası çok önemlidir. Selüloz moleküllerindeki piranoz halkalarının hepsi çevredeki eşit pozisyondaki halkalara hidrojen bağı ile bağlanmıştır. Glikoz molekülünün 2,3,4 ve 5. karbonlarındaki stereokimya sabittir, ancak glikoz piranoz halkası oluştururken C-4' teki hidroksil grubu her iki tarafta da C-1' e yaklaşmaktadır ve C-1' lerde iki farklı streokimya oluşturmaktadır. Birinci karbondaki hidroksil grubu altıncı karbondaki hidroksil grubu ile aynı tarafta ise buna α konfigürasyonu denmektedir (α -selülozla karıştırılmaması gerekmektedir). Selülozda birinci karbonun oksijeni ters taraftadır veya β konfigürasyonundadır (örneğin selüloz bir poli β -1,4-D-anhidroglikopiranozdur). Bu tüm fonksiyonel gruplarıyla birlikte β konfigürasyonu selüloz molekül zincirini daha fazla veya daha az düzgün ve uzayabilen bir hale getirir ki bu da selülozu iyi bir lif polimeri yapmaktadır. Amiloz, bir nişasta bileşeni, bir glikoz polimeridir, ancak birinci karbon oksijenleri α konfigürasyonundadır. Bu konfigürasyon glikopiranoz halkasının bir diğer halka ile yaptığı bağı ekstenel bir pozisyonda kabul etmektedir ve nişasta molekülleri uzamak ve düzgünleşmekten çok dolanmaya ve karışmaya meyillidirler. Dolayısıyla uzun molekül zincirlerine sahip olmasına rağmen amiloz iyi bir lif oluşturamamaktadır.¹

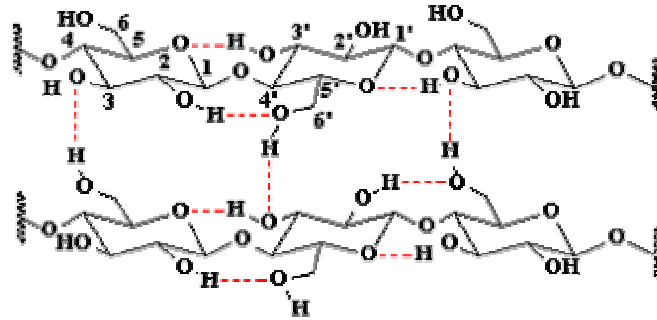
Selüloz zincirindeki hidroksil grupları, eş pozisyonları sebebiyle uzayan molekül boyunca yanlardan çıkıntı yapmaktadır. Bu pozisyonlanma hidroksil gruplarını hidrojen bağı oluşturmak için daha uygun hale getirmektedir. Hidrojen bağları zincirleri yüksek oranda düzenli yapılar (kristaller) oluşturacak şekilde bir araya getirmektedir. Zincirler kristalin bölgelerden daha uzun ise selüloz zincirlerinin birkaç farklı kristalin bölgeden ve aralardaki düzensiz (amorf) bölgelerden geçtiği düşünülmektedir (fringed-misel modeli). Kristalin bölgelerde selüloz zinciri içindeki hidrojen bağları güçlüdür ve sonuçta oluşan life iyi bir mukavemet ve genel çözücülerde çözünmeme özelliği kazandırmaktadır. Ayrıca hidrojen bağları selülozun erimesine engeldir, bundan dolayı polimer non-termoplastiktir. Daha az düzenlenmiş bölgelerde selüloz zincirleri birbirlerine daha uzaktır ve molekülün su gibi diğer moleküllerle hidrojen bağı oluşturmasına daha elverişlidir. Selüloz yapılarının çoğunluğu yüksek miktarda suyu

⁵ <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

absorbe edebilmektedir (çok higroskopiktir). Dolayısıyla selüloz suda şişmekte, ancak çözünmemektedir.⁶

2.1.2. Selülozun Moleküler Yapısı

Selüloz 2000-14000 arasında temel birimden oluşan suda çözünmeyen bir moleküldür. Selüloz molekülü intra-moleküler (03-H ----05' ve 06-H----02') ve intra-strand(tel) arasındaki hidrojen bağlarının ağı düzgün tuttuğu kristallerden oluşmaktadır. Her temel birim yanındakine göre 180° dönmüştür. Her selüloz zincirinin diğer bazı çözünebilir polisakkaritlerden (örneğin amiloz) daha az hidrofilik veya daha fazla hidrofobik olmamasına rağmen, selülozun inter ve intramoleküler hidrojen bağlarından faydalanarak kristal oluşturma eğilimi selüloz molekülünün normal sulu çözeltilerde çözünmemesini sağlamaktadır. Bununla birlikte selüloz sulu N-metil morfolin-N-oksit (NMNO), CdO/etilendiamin (kadoksen), LiCl/N, N'-dimetilasetamid gibi çözeltilerde çözünmektedir. Su moleküllerinin hidrojen köprüleri ile zincirlerin düzenlenmesine yardımcı olarak doğal selüloz kristallerinin oluşumunu katalize ettiği düşünülmektedir.⁷



Şekil 2.3. Selülozdaki inter ve intra moleküler hidrojen bağları

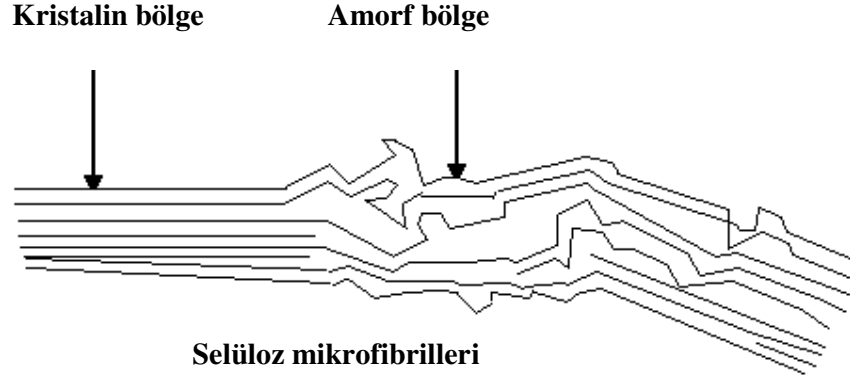
Kaynak :

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

Bu kristalin bölgeler arasında amorf selüloz da mevcuttur. Yapının tamamı kapillarite sayesinde büyük miktarlarda su tutabilen gözeneklerden oluşmaktadır.²

⁶ <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

⁷ <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysel.html>



Şekil 2.4. Selüloz mikrofibrillerindeki kristalin ve amorf bölgelerin gösterimi

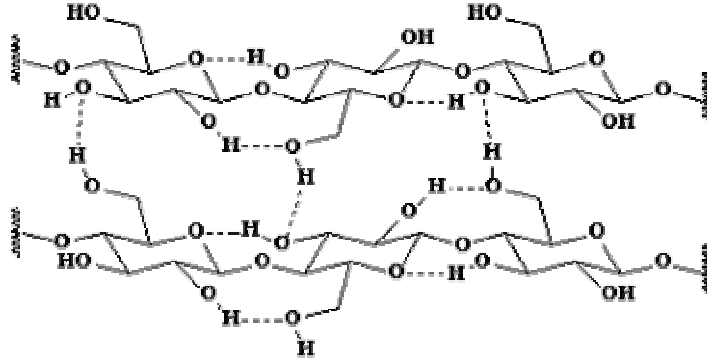
Kaynak:

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' tir. Bunlardan ilk dört tanesi fibrilsel formdadır ve tekstil açısından önemlidir. Selüloz I tüm doğal selüloz liflerinde (pamuk, keten, jüt, rami ve sisal) görülmektedir. Selüloz II ise tüm rejenere selülozlarda (viskoz, bakır rayonu, oplinosik lifler) bulunmaktadır. Ayrıca pamuk liflerinin merserizasyonu sonucu selüloz II oluşmaktadır. Pamuğun sıvı amonyak veya primer alkil aminlerle muamelesi sonucu selüloz III oluşmaktadır ve bu düşük sıcaklıkta oluşan modifikasyonudur. Selüloz IV ise yüksek sıcaklıkta oluşmaktadır ve yüksek ıslak modüllü viskoz liflerinde ve kord-rayonlarda görülmektedir (Sadov ve Ark. 1973).

Doğal kristaller tüm selüloz zincirlerinin paralel olduğu ve levha içi(inter-sheet) hidrojen bağlarının olmadığı metastabil **Selüloz I** ' den oluşmaktadır. Bu selüloz yapısı (örneğin doğal selüloz) aynı anda var olan iki faz içermektedir: selüloz I_{α} (triklinik) ve selüloz I_{β} (monoklinik). Bu iki faz, kaynağına bağlı olarak bağımsız olarak farklı oranlarda bulunmaktadır. I_{α} daha çok su yosunlarında ve bakterileride bulunurken I_{β} daha gelişmiş bitkilerde bulunmaktadır. selüloz I_{α} (triklinik) ve selüloz I_{β} liflerde aynı tekrar uzunluğuna sahiptir (1,043 nm tekrar birimi ktistalin içinde ve 1,029 nm yüzeyde) fakat tabakalar yer değiştirdiğinde diğerine göre farklılık gözlenmektedir. Selüloz I_{α} nın komşu tabakaları (iki alternatif glikoz yapıları ile benzer zincirler içermektedir) düzenli olarak aynı yöndeki selüloz I_{β} (konformasyonel olarak iki farklı alternatif tabaka içermektedir, her biri kristolografik olarak benzer glikoz

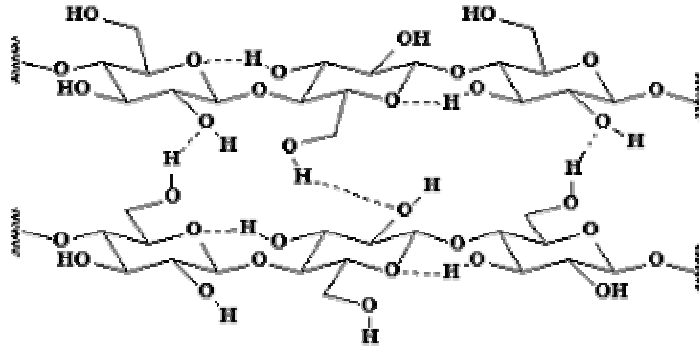
yapılarından oluşmaktadır) ile yer değiştirmiştir. Mikro fibril oluşumu sırasındaki bükülmelerden dolayı selüloz I_{α} ve selüloz I_{β} arasında iç dönüşümler yaşanmaktadır ve metastabil selüloz I_{α} , selüloz I_{β} 'ya dönüşmektedir. Tekrar kristallenme olması durumunda zincirlerin antiparalel düzenlenmesi ve bazı tabaka için (inter-sheet) hidrojen bağlarının oluşumu yoluyla selüloz I termodinamik olarak daha stabil olan **selüloz II** yapısını oluşturmaktadır. Selüloz II farklı ana yapılarıdaki iki farklı tip anhidroglikozdan (A ve B) oluşmaktadır. Selüloz II zincirleri -A-A- ya da -B-B- tekrar üniterlerinden oluşmaktadır. Selülözün amonyak ortamında merserize edilmesi ile **selüloz III** meydana gelmektedir. Selüloz III selüloz II 'ye benzemektedir, ancak selüloz I_{α} ve selüloz I_{β} da olduğu gibi paralel zincirlere sahiptir.⁸



Şekil 2.5. Selüloz I zincirlerinin gösterilmesi

Kaynak:

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

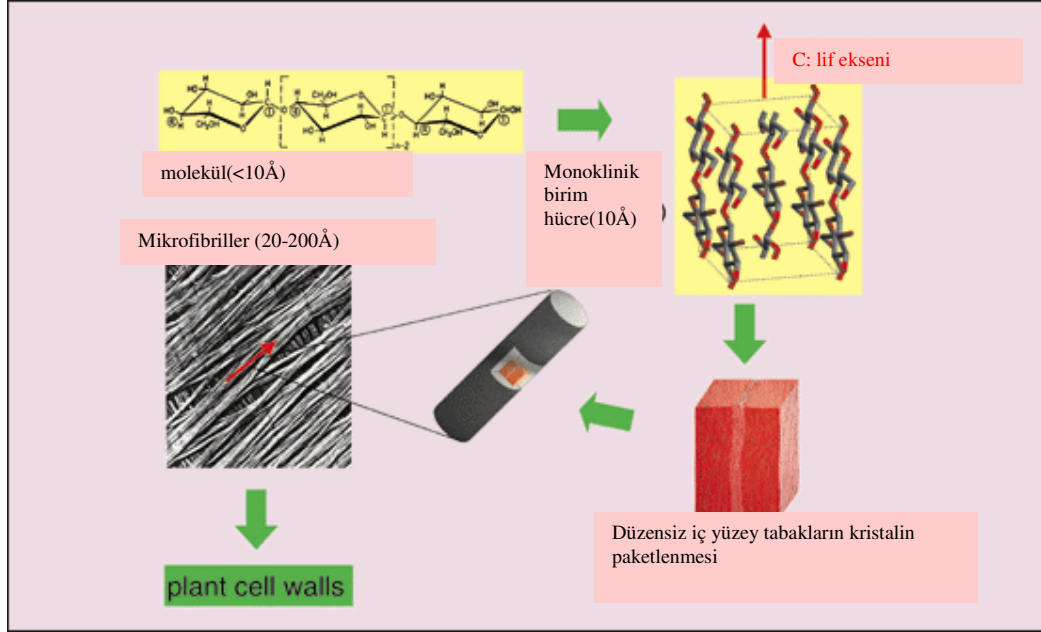


Şekil 2.6. Selüloz II zincirlerinin gösterilmesi

Kaynak:

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

⁸ <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>



Şekil 2.7. Monoklinik birim hücrenin ve bitki hücre duvarının gösterilmesi
Kaynak: <http://www.ill.fr/AR-99/page/13polym.htm>

2.1.3. Selülozun Reaksiyonları

Selüloz molekülü üç farklı tipte anhidroglikoz ünitesi içermektedir: C-1' deki serbest hemiasetal grubu bulunan ünite, C-4' teki serbest hidroksil grubu içeren ünite ve C-1 ve C-4 ' lerde bağlanan iç halkalar. Fakat zincirin uzun olması sebebiyle iç ünitelerdeki alkol gruplarının kimyası baskın olmaktadır. Böylece reaksiyonlar tarafından zincirler bölünmemektedirler. Basit alkollerden farklı olarak selüloz reaksiyonları genellikle, farklı hidroksil gruplarının doğal reaktivitelerinden kaynaklanan doğal faktörlerden çok sterik faktörler tarafından kontrol edilmektedir. Her anhidroglikoz halkasında üç hidroksil grup bulunmaktadır. Buna göre türevler genellikle süstitüsyon (yerine koyma) derecelerine (Degree Substitution) göre karakterize edilmektedirler. DS bütün zincir için bir ortalama değerdir ve 0 ile 3 arasında değişmektedir. Çoğu durumda, $DS < 3$ için kısmi reaksiyonlar gerçekte blok kopolimerleri olan ürünler oluşturmaktadır. Burada neredeyse tüm hidroksil gruplar daha az düzenli bölgelerde bulunmaktadır ve kristalin bölgeler reaksiyona girmemiş olarak kalmaktadır. Süstitüsyonun daha yüksek derecelerinde ya da reaksiyon şartları kristalin bölgeleri bozduğunda zincir içindeki hidrojen bağları azalmaktadır ve zincirler

birbirlerinden uzaklaşmaktadır. Bunun sonucunda genel solventlerde çözünebilen selüloz türevleri oluşmaktadır.⁹

Esterleşme reaksiyonu:

Basit alkoller gibi selülozun hidroksil gruplarının asitlerle reaksiyonunda selüloz esterleşebilmektedir. Nitrik ve sülfirik asit karışımı ile yapılan nitrasyon ilk man-made liflerin üretilmesinde kullanılmaktaydı. Asetik asit veya asetik anhidrit ile asetilasyon özellikleri DS' e bağlı olarak değişen farklı ürünler oluşturmaktadır.¹

Eterleşme reaksiyonu:

Selüloz eterleri bir miktar genel alkillenme ajanı kullanılarak üretilmektedir. Birçok kısmi yer değiştirmiş eterler (genellikle DS 0,5-2 arasında) ticari olarak önemlidir. Basit metil ve etil eterlerden karboksimetil selüloz gibi daha kompleks yapılara kadar bu ürünler selülozun kloroasetik asitle reaksiyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Selülozun etilen oksitle veya diğer epoksitlerle reaksiyonu hidroksietil selüloz veya diğer hidroksialkil türevlerini oluşturmaktadır ki bu ürünler DS oranına göre ve hidroksialkil taraflı zincirin uzunluğuna göre bazı faydalı özelliklere sahiptir.¹

Asetal oluşumu:

Basit alkoller gibi selülozun hidroksil grupları da aldehitler ve hemiasetaller ile asetal oluşturmak üzere reaksiyon vermekteler. Formaldehit ve formaldehit türevlerinin reaksiyonu, pamuk ve rayon gibi selülozik liflere (en çok üre-formaldehit reçineleri) boyutsal stabilite, özellikle kalıcı düzgünlük özelliği kazandırması açısından önemlidir.¹

Hidroliz:

Selüloz molekülü hidrolize karşı dayanıklılığı, boyamaya, bitim işlemlerine ve yıkamaya izin verecek kadar iyidir. Selüloz asitler tarafından kolaylıkla hidrolize uğrayabilmektedir. Bununla birlikte alkalilere karşı dayanıklılığı daha iyidir. Asitler asetal bağlarını hedef almakta ve 1-4 glikozidik bağları yıkmaktadırlar. Asetaller alkalilere karşı oldukça stabildir. Yüksek pH' larda hidroliz düşük pH' larda

⁹ <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

olduğundan daha güçlü şartlar gerektirmektedir. Farklı katalist temelli reaksiyon yolları mümkündür ve zincir kırılmaları genellikle tesadüfi reaksiyonlar sonucu olmaktadır. Selüloz aynı zamanda selülaz enzimleri tarafından da zarar görmektedir.¹⁰

Oksidatif bozunma:

Güçlü oksidasyon ajanları veya güçlü reaksiyon koşulları selülozu CO₂ ve H₂O'ya çevirmektedirler. Daha az kuvvetli reaksiyon koşulları altında selüloz çeşitli oksidasyon reaksiyonları verebilir. Bu reaksiyonların çoğu basit alkollere, transglükollere ve asetallere benzerlikleri ile tahmin edilebilirler. Genellikle selüloz hidroksil gruplarının oksidasyonu aldehitleri, ketonları ve karboksil gruplarını oluşturmaktadır. Yine de basit karbonil benzerlerinden farklı olarak selülozun oksidasyon ürünleri (oksiselülozlar) alkali varlığında düşük stabiliteye sahiptir.¹

Selülozun alevsiz yanması (veya parlayarak yanması) selülozun yüksek sıcaklıkta direkt hava oksidasyonu ile olmaktadır ve su, CO ve CO₂ oluşmaktadır. Yine de saf selülozu alevsiz yakmak zordur; alkali metal tuzları gibi selüloza bulaşan maddeler alevle yanmayı kolaylaştırmaktadır. Alevle yanma gaz fazında bir oksidasyon prosesidir ve bunun için ilk önce pirolitik ya da uçucu olmayan selüloz zincirlerinin; tutuşabilir, uçucu, organik bileşikler oluşturmak üzere termo-oksidatif degradasyonunun gerçekleşmesi gereklidir.¹

Termal degradasyon:

Selülozun farklı sıcaklıklarda gerçekleşen termal degradasyon reaksiyonları bilinmektedir. Düşük sıcaklıklardaki degradasyonda (selülozik materyallerin eskitilmesinde olduğu gibi) genellikle termo-oksidatif ya da hidrolitik bozunma söz konusudur. Tahmin edileceği gibi selülozun eskitilmesine sıcaklığın yanında nem, ışık ve oksijen varlığı gibi faktörler de etkilidir. Daha yüksek sıcaklıklarda (>200 C) ilk önce selüloz tarafından absorbe edilen, daha sonra da selüloz hidroksillerinden β eliminasyonu yolu ile su kaybedilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (>250 C), bazı pirolitik reaksiyonlar gerçekleşmeye başlamaktadır. Bu reaksiyonlar üç temel sınıfta gruplandırılabilirler: ilk grup düşük sıcaklıklarda olmaktadır ve selülozun eskitme reaksiyonu ile benzerdir. Bu grubun ürünleri su, CO, CO₂ ve karbonsu kömürdür. Daha

¹⁰ <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

yüksek sıcaklıklarda selüloz zincirinin depolimerizasyonu ve anhidroglukoz türevlerinin oluşumu (uçucu organik materyaller ve katran) ile sonuçlanan bir başka reaksiyon gerçekleşmektedir. Daha da yüksek sıcaklıklarda daha fazla veya daha az miktarda selüloz bağlarının rastgele kırılması olayı gerçekleşmektedir ve düşük molekül ağırlığına sahip moleküller olan çeşitli orta dekompozisyon ürünleri meydana gelmektedir.¹¹

2.1.4. Kimyasal Ajanların Selüloza Etkileri

2.1.4.1. Suyun Ve Organik Çözücülerin Selüloza Etkisi

Yapıdaki hidrofilik hidroksil gruplarının çokluğuna rağmen selüloz suda çözünmez. Bu durum nıtemelen şişme kapasitesinin sınırlı olmasından ve hidrojen ve Van der Waals' intermoleküler bağlarının varlığı ile ilgilidir (Sadov ve ark. 1973).

Suya daldırıldığında, pamuk lifinin çapraz kısmı en fazla (enine) %45-50 artış gösterir ve boydaki artış da %1-2 olur. Lifin X-ray kalıplarının suya daldırıldıktan sonra değişmemesi, suyun sadece oryantasyonun daha az olduğu kısımlara girdiğini gösterir. Nem içeriği ve sabit nemdeki şişme, sıcaklığın artmasıyla biraz azalır, ancak yüksek bağıl nemde (%30' un üzerinde), 60 'tan 110 C' ye kadar yapılan ısıtma, nem içeriğinde ve şişmede artışa neden olur. (Sadov ve ark. 1973).

Oksiselüloz oluşumu ve buharın uzun süre etki etmesi sebebiyle lif mukavemeti azalır (Sadov ve ark. 1973).

Selüloz alkol, eter, benzen ve petroleum eter (gazolin) gibi alışılmış organik çözücülerin hiçbirinde çözünmez. Yine de liflerin belli organik solventlerle muamelesi selüloz reaktivitesini çok artırır (Sadov ve ark. 1973).

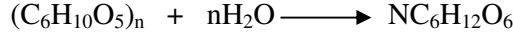
2.1.4.2. Asitlerin Selüloza Etkisi

Selüloz moleküllerinin glukosidik bağları mineral asitlerin etkisine karşı dayanıksızdır ve hidrolize olmaya hazırdır. Bağlar koparlar, suyla birleşirler ve makromoleküller parçalanır (Sadov ve ark. 1973).

¹¹ <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm#chemistry>

Asit çözeltilisinin selüloz üzerindeki etki oranı lifin farklı yerlerinde farklıdır ve sonuç olarak selülozun tamamlanmamış dekompozisyon ürünlerinin bir karışımı ortaya çıkar. Bu karışımın kompozisyonu hidrolizin akışına göre değişir. Selülozun hidrolitik dekompozisyonunun sonuç ürünü *d-glikozdur* (Sadov ve ark. 1973).

Hidroliz eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:



Hidrolizin ara ürünü *hidroselülozdur*. Hidroselüloz kendi başına bir kimyasal bileşik değildir, hidroselülozun selülozla karışımı ve kompozisyonu hidroliz koşullarına bağlıdır. Bu karışımlardan 2-6 arasındaki polimerizasyon faktörüyle *oligosakkaritler* ve 7-60 arasında polimerizasyon faktörüyle *sellodekstrinler* ayrılmıştır (Sadov ve ark. 1973).

Hidroselüloz zayıf alkali koşullarda kısmi çözünebilirliği ile ve yüksek azalma kapasitesi ile (yüksek bakır ve iyot miktarları¹²) karakterize edilirler. Selülozun hidroselüloza dönüşümü aynı zamanda lif mukavemetini azaltır. Böylece lif kırılğan hale gelebilir ve kolayca toz haline getirilebilir (Sadov ve ark. 1973).

Asitlerin hidrolitik etkisi yapılarına bağlıdır. Nitrik, hidroklorik ve sülfürik asit gibi mineral asitler güçlü olarak selülozun kısmi degradesyonuna sebep olurlar. Fosforik asidin etkisi daha hafiftir en düşük etki de organik asitlere (formik, asetik) ve borik aside aittir (Sadov ve ark. 1973).

Asit çözeltilerinin hidrolitik etkisi geniş bir temperatüre aralığına bağlı olarak değişir. Örneğin, proses temperatüründeki küçük bir artış (80 C'den 90'a) sülfürik asit konsantrasyonunun iki katına çıkarılmasından daha güçlü bir etki yaratır (Sadov ve ark. 1973).

Mineral asitler ve kısmen sülfürik asit lifli materyallerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılır, buna göre asitlerin selüloz üzerindeki etkisini hesaba katmak gerekir. 2 g/l konsantrasyondaki sülfürik asit çözeltilisinin 80 C'de 60 dakika süreyle muamelesi sonucunda pamuk lifinin mukavemeti %25 oranında azalır. Bu nedenle, böyle çözeltiler

¹² Bakır miktarı, 100 gram pamuk kumaş ya da iplikten, cupric ya da cuprius durumundan azaltılan bakırın gram cinsinden ağırlığı olarak ifade edilir (metalik bakır olarak). İodin miktarı ise 1 gram tam kuru selülozik lif materyalinin ya da aynı miktarda materyalin alkali ekstraktının oksidasyonu için gerekli 0,1N iodin çözeltilisinin mililitre cinsinden miktarı olarak tanımlanmıştır.

ve daha yüksek konsantrasyonda olanlar pamuk prosesinde, sadece daha düşük bir temperaturde ve daha az süreyle uygulanabilirler. Buna zıt olarak, çok düşük konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltileri (0,5-3 g/l) lif mukavemetinde dikkat çekecek oranda bir değişikliğe yol açmaz. Yine de böyle çözeltiler özenle, kumaş ya da ipliğin kurutulmasını dikkate alarak kullanılmalıdır (Sadov ve ark. 1973).

2.1.4.3. Tuzların Selüloza Etkisi

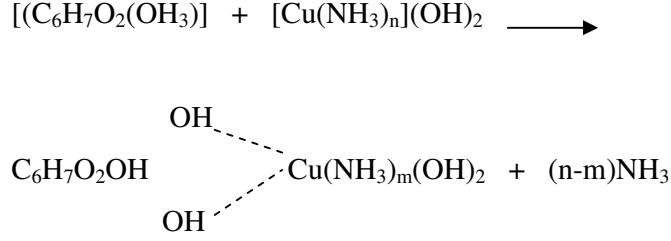
Asit tuz çözeltileri selüloz üzerinde asitle aynı etkiye sahiptir. Benzer bir etki ısı ile hidrolize uğrayan alüminyum klorid ya da magnezyum klorid gibi nötral tuzlarda da vardır (Sadov ve ark. 1973).

Selüloz bazı doğal tuzların konsantre çözeltilerinde şişer ve çözelti yavaş yavaş ısıtıldığında önce jöleye benzer bir hale gelir ve çözeltiliye geçer. LiI, Li(CNS), KCNS, Ca(CNS)₂ tuzlarının çözeltileri selülozun şişmesi ve çözünmesi üzerinde kuvvetli bir etkiye sahiptir (Sadov ve ark. 1973).

Bakır oksidin amonikal çözeltisi, kupriaminohidrat [Cu(NH₃)_n](OH)₂, selüloz için spesifik bir çözücüdür (Sadov ve ark. 1973).

Günümüze kadar, bakır-selüloz bileşiminin kompozisyonunda bakırın selülozla yaptığı bağın yapısı tam olarak bilinmemekteydi. Bazı araştırmacılar, bakırın tipik alkolatlar oluşturarak, hidroksil grubuyla kimyasal olarak bağlandığı görüşündedirler; bakır selülozla, bakırın katyonla birlikte tuz benzeri bir bileşik verecek kompleks bir anyon oluştururlar (Sadov ve ark. 1973).

Diğer araştırmacılar, bakırın selüloza asıl valans kuvvetleriyle bağlanmadığını, ilave bağlarla hidroksil grubuna yakın olduğunu iddia ederler. Bakırın tam stokiometrik oranı ve glikoz artıkları bu sorunun dışındadır ve sadece her iki hidroksil grubunun bir molekül [Cu(NH₃)_n](OH)₂ ile aşağıdaki gibi kompleks bir bileşik oluşturduğu iddia edilir (Sadov ve ark. 1973):



Şekil 2.8. Selülozun $[Cu(NH_3)_n](OH)_2$ ile oluşturduğu kompleks

Kaynak: SADOV, F., M. KORCHAGIN, A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publishers, p. 33.

Düşük ısıda bakıramonyum bazla selülozun etkileşimi bilgisinden yola çıkan bu düşünce daha doğrudur (Sadov ve ark. 1973).

Bakıramonyum selüloz çözeltileri suni bakıramonyum liflerinin yapımında kullanılır (Sadov ve ark. 1973).

Selüloz liflerinde kimyasal ajanlar ve ısının sebep olduğu değişimler genellikle bakıramonyum selüloz çözeltilerinin vizkozitelerinin ölçümüyle belirlenir. Bu ajanların etkisi arttıkça vizkozitede de azalır, çözeltinin akışkanlığı artar (Sadov ve ark. 1973).

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

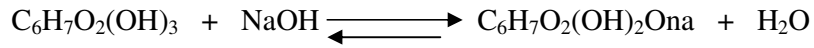
2.1.4.4. Alkalilerin Selüloza Etkisi

Alkalilere karşı yüksek dayanıklılık, selüloz molekülünün glikosidik bağlarının karakteristiğidir. Normal sıcaklıklarda kostik sodanın zayıf çözeltileri selüloz üzerine hiç etki etmezler. Ancak kaynayan %1' lik kostik soda çözeltisinin içerisine küçük bir miktar selüloz geçer. Alkali konsantrasyonu arttıkça selülozun çözünürlüğü de oldukça artar. Selüloz üzerine alkalinin etkisini açık havada olması da kısmen etkiler. Bundan

dolayı, kostik soda atmosferik oksijenle selüloz oksidasyonunu ilerletir ve selülozu *oksiselüloza* dönüştürür (Sadov ve ark. 1973).

Normal sıcaklıklarda, kostik sodanın konsantre çözeltilerinde (%10' un üzerinde) lif şişer, elastik hale gelir ve uzunluğu azalır. Çekme engellenirse, lif yıkanıp alkaliden arandıktan sonra parlaklık kazanır. Kimyasal açıdan bakıldığında bu prosesin esası *alkali selüloz* oluşumu ile birlikte alkalinin absorpsiyonudur (Sadov ve ark. 1973).

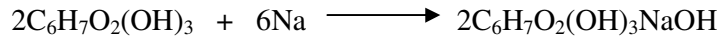
Şimdiye kadar kostik sodanın bu koşullarda selülozla nasıl birleştiği açık hale gelmemiştir. Alkolat oluşu ile aynı tip bir reaksiyon mümkündür (Sadov ve ark. 1973):



Şekil 2.9. Alkolat oluşumu

Kaynak: SADOV, F., M. KORCHAGIN, A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publishers, p. 34.

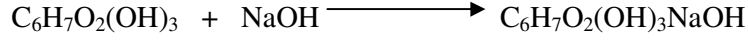
Bu görüş P.P. Shorygin tarafından desteklenmiştir. Sıvı amonyakta metalik sodyum çözeltisinin etkisiyle bağlı selülozda trisodyum selüloz oluşumu bu görüşü destekleyen bir kanıttır. Reaksiyon eşitliği aşağıdaki gibidir (Sadov ve ark. 1973):



Şekil 2.10. Trisodyum selüloz oluşumu

Kaynak: SADOV, F., M. KORCHAGIN, A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publishers, p. 34.

Yine de bazı araştırmacılar, selülozda kostik sodanın sulu çözeltisinin etkisiyle alkolat oluşumunun imkansız olduğunu düşünmektedirler. Buna sebep olarak gösterilen de alkolatların suyun küçük bir miktarının varlığında bile genellikle hidrolize olmasıdır. Araştırmacıların bir kısmına göre ise kostik soda selülozla birleşmekte ve aşağıdaki eşitliğe göre moleküler bir bileşik oluşmaktadır (Sadov ve ark. 1973).



Şekil 2.11. Kostik soda ile selülozun birleşimi

Kaynak: SADOV, F., M. KORCHAGIN, A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publishers, p. 34.

Metal hidroksitlerin hem monobasic alkollerle (metil, etil ve isobütil alkoller) hem de polybasic alkollerle(gliserin, manitol, dulcitol) etkileşimi sonucunda kompleks bileşiklerin elde edilmesi ihtimali bu sonucu doğrular. Örnek olarak $2\text{NaOH} \cdot 2\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile metil alkol ve $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ile gliserin verilebilir (Sadov ve ark. 1973).

Selülozdaki basit birimlerin hidroksil gruplarının alkalilere karşı farklı reaktiviteleri olduğu dikkate alınır, bu desteklenebilir. Bununla birlikte alkalilerin konsantre sulu çözeltilerinin selülozla etkileşimi ile hem selülozun alkali ile moleküler bileşimi hem de selüloz alkolat oluşumu ,reaksiyon koşullarına bağlı olarak,gerçekleşebilir (Sadov ve ark. 1973).

2.1.4.5. İndirgen Ve Yükseltgen Maddelerin Selüloza Etkisi

İndirgen maddeler selüloza etki etmezler. Oksidasyon maddeleri ise selülozu oksiselüloza çevirirler. Lifli materyallerin kimyasal muamelelerinde çeşitli oksidasyon maddeleri geniş yer tutmaktadır: Klorinlenmiş kireç, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, sodyum klorit, sodyum ve potasyum klorat ve nitrik asit gibi oksitleyebilen asitler. Bu reaktanlar glikozidik bağ kırılmalarının sonucu olarak farklı yoğunluklarda selüloz fonksiyonel gruplarının oksidasyonlarına sebep olurlar (Sadov ve ark. 1973).

Oksidasyon maddeleri ilk önce lif yüzeyindeki selüloz fonksiyonel gruplarıyla reaksiyon verirler ve daha sonra reaksiyon lifin iç kısımlarına doğru ilerler (Sadov ve ark. 1973).

Oksidasyon maddeleri ilk önce lifin daha az düzenli (amorf) kısımlarında etkili olur ve daha sonra lifin düzenli kısımlarını etkilemeye çalışır. Buna göre, selüloz lifinin uniform olmayan yapısına bağlı olarak prosesin bir adımından diğer adımına kesin bir geçiş gözlenmez ve tüm reaksiyonlar eşzamanlı olabilmektedir. Zincir kırılması yeterince ilerlediği zaman lif kırılğan hale gelir ve kolayca toz haline gelebilir (Sadov ve ark. 1973).

Selüloz oksidasyonunun farklı ürünlerinin karışımına genellikle oksiselüloz denmektedir (Sadov ve ark. 1973).

2.2. PAMUK LİFLERİNİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

2.2.1. Pamuğun Yapısı

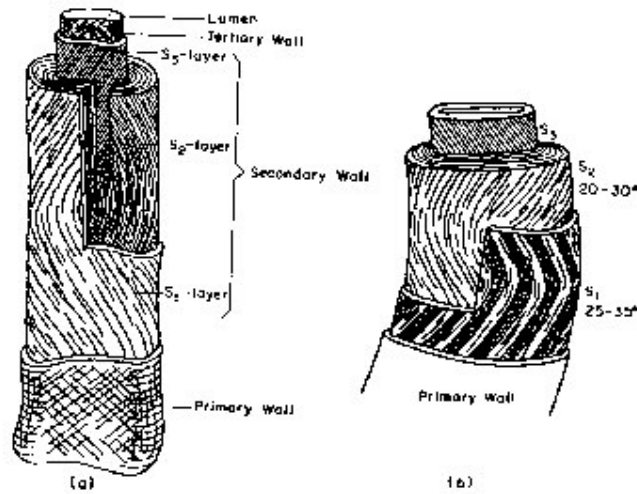


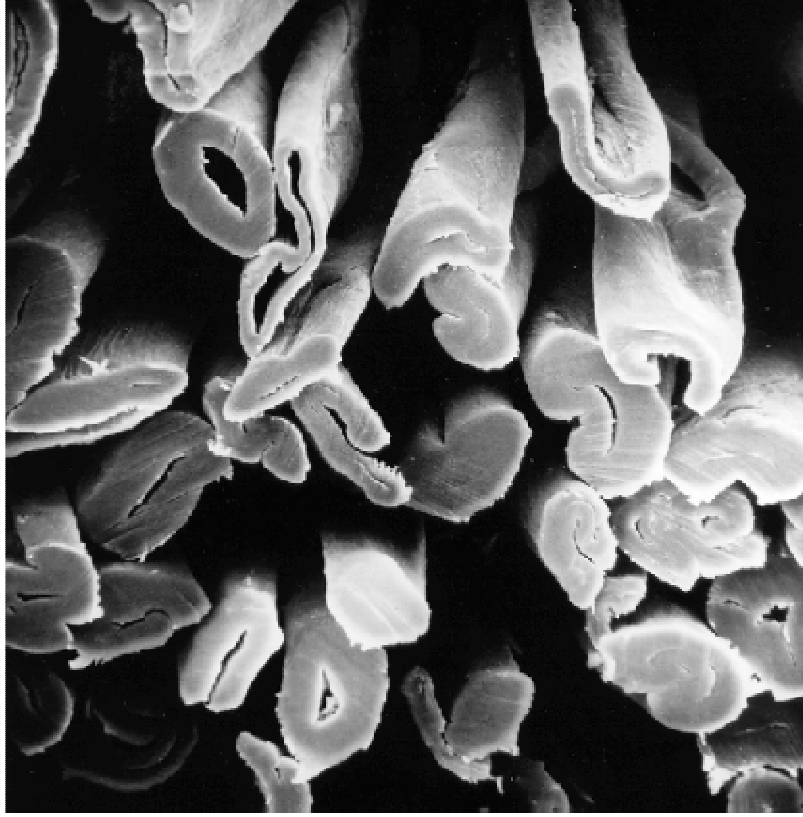
Fig.3. Schematic diagram of the cotton fiber structure.

Şekil 2.12. Pamuk lifinin şematik gösterimi a) katmanlı yapı b) sekonder duvarın fibriler oryantasyonu

Kaynak: http://www.apparelsearch.com/education_research_nonwoven_wet-laid_nonwovens.htm

Her pamuk lifi eşmerkezli tabakalardan oluşmaktadır. Lif üzerindeki kütikül tabakası liften ayrılabilir ve vaks ve pektin gibi maddeler içermektedir. Birincil veya primer duvar olarak adlandırılan kısım selülozik kristalin fibrillerden oluşmaktadır. Lifin ikincil veya sekonder duvarı üç ayrı tabakadan oluşmaktadır. Sekonder duvarın bu üç tabakası da 25-35 °spiral dönüşler gösteren sıkı paketlenmiş paralel fibriller içermektedir. Pamuk lifinin en içteki kısmı olan lümen hücre içeriklerinin artıklarından oluşmaktadır. Pamuğun açılmasından önce lümen hücre çekirdeği ve protoplazma sıvısı ile doludur. Kurumuş liflerdeki bükülme ve kıvrılmaların nedeni lümendeki bu sıvının çıkmasıdır. Lifin enine kesiti fasulye

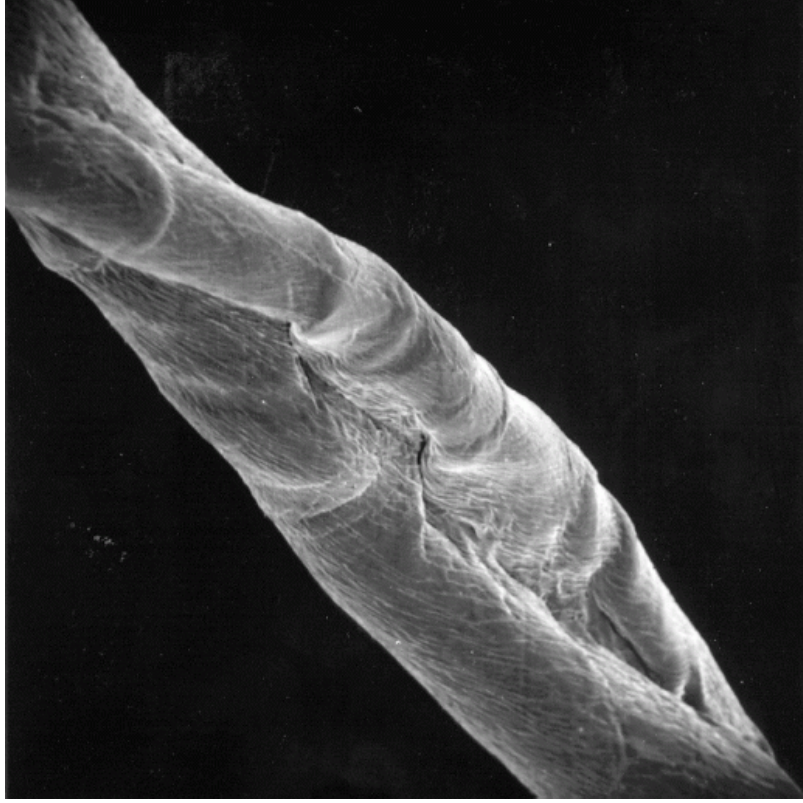
biçimindedir, ancak nem absorpsiyonu olduğu zaman enine kesit şişmeyle birlikte hemen hemen yuvarlak hale gelmektedir.¹³



Şekil 2.13. Pamuk lifinin enine kesiti

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

¹³http://www.apparelsearch.com/education_research_nonwoven_wet-laid_nonwovens.htm



Şekil 2.14. Pamuk lifinde görülen kıvrılma ve bükülmeler

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

Pişirme (lifin kostik soda ile muamelesi) sırasında lifin içerdiği doğal vakslar ve yağlar saponifiye edilmektedir ve pektinler ve diğer selülozik olmayan maddeler ayrılmaktadır. Pişirme işleminden sonra pamuk stabilize oksidasyon maddesi içeren bir ağartma işlemine tabi tutulur ve pamuğun doğal rengi yok edilir. Merserizasyon prosesi pamuğun sorbsiyon özelliğini geliştirmek için yapılan bir prosestir. ¹⁴

Pişirme ve ağartma işlemlerinden sonra lifin %99 ' u selülozdur. Selüloz, beta pozisyonundaki 1,4 oksijen bağlarıyla birleşen anhidroglikoz birimlerinden oluşan bir polimerdir. selüloz üniteleri üzerindeki hidroksil grupları bitişik iki selüloz zinciri arasında hidrojen köprüleri oluşturmaktadır. Pamuğun polimerizasyon derecesi 9000-15000 ' dir. Selüloz yaklaşık olarak %66 kristaliniteye sahiptir. Kristalinite miktarı X-ray dağılımı, infrared spektroskopisi ve yoğunluk metoduna göre belirlenebilmektedir. ¹

¹⁴ http://www.apparelsearch.com/education_research_nonwoven_wet-laid_nonwovens.htm

2.2.2. Pamuğun Fiziksel Özellikleri

2.2.2.1. Lif uzunluğu

Lif uzunluğu, liflerin daha uzun olan yarısının ortalama uzunluğu (üst yarı uzunluğu) olarak tanımlanmaktadır. Tipik Upland pamuk lifinin uzunluğu 0,79 ve 1,36 inç arasında değişmektedir. ¹

Boy <100 mm olan lifler Linters,

10-25 mm olan lifler kısa stapelli,

25-35 mm olan lifler orta stapelli

> 35 mm olan lifler uzun stapelli olarak kabul edilmektedirler. pamuk liflerinin boyu ne kadar uzun ise lif inceliği o kadar fazladır. ¹

2.2.2.2. Lif Mukavemeti

Lif mukavemeti g/denye cinsinden ifade edilir. Pamuğun kopma mukavemeti 3,0-4,9 g/denye ve kopma uzaması %8-10 civarındadır. Aşağıdaki tabloda lif mukavemet değeri ve mukavemet derecesi görülmektedir. ¹

Çizelge 2.1. Lif mukavemet değerleri

Mukavemet derecesi	Lif mukavemeti (g/tex)
Çok kuvvetli	>31
Kuvvetli	29-30
Vasat	26-28
Orta	24-25
Zayıf	<23

Kaynak: http://www.apparesearch.com/education_research_nonwoven_wet-laid_nonwovens.htm

2.2.2.3. Micronaire Değeri (Lif İnceliği)

Micronaire değeri lif kalitesini ve olgunluk ölçüsünü göstermektedir.¹⁵

2.2.2.4. Pamuğun Rengi

Pamuk numunesinin frengi reflektans derecesi ve b* parametresi ile belirlenmektedir. Reflektans derecesi numunenin parlaklığını ve b* değeri pamuk pigmentasyon deresini göstermektedir. Her renk kodu Nickerson-Hunter pamuk kolorimetre diyagramında belli bir alanla ifade edilmektedir. Pamuğun rengi iklim koşullarından, toprak cinsinden, saklama koşullarından etkilenmektedir.pamuk için tanımlanmış beş renk grubu vardır: beyaz, gri, benekli, renkli ve sarı lekeli. Pamuk rengi kötüleştikçe lifin işlenebilirlik yeteneği azalmaktadır.¹

Pamuk lifinde selülozdan başka maddeler de bulunmaktadır. Kantitatif analizle belirlenebilen bu maddeler pektin, yağlar ve vaksılar, kül ve diğerleridir. Aşağıdaki tabloda olgun ve olgun olmayan pamuktaki yabancı madde dağılımı görülmektedir (Sadov ve ark. 1973).

Çizelge 2.2. Pamukta bulunan yabancı maddeler ve miktarları

	Olgun pamuk	Olgunlaşmamış pamuk
Selüloz	%90-95	Azalıır
Pektin	%0,7-1,2	-
Şeker	%0,3	-
Yağlar ve vaksılar	%0,4-1,0	Artar
Protein	%1,1-1,9	Artar
Kül	%0,7-1,6	-
Diğer organik maddeler	%0,5-1,0	Artar
Renkli maddeler	Eser miktarda	Artar

Kaynak: SADOV, F., M. KORCHAGIN, A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publishers, p. 23.

¹⁵ http://www.apparelsearch.com/education_research_nonwoven_wet-laid_nonwovens.htm

Pamuk liflerinin esneme yetenekleri %8-10, elastikiyet derecesi ise %35-45 'tir. (Elastikiyet derecesi=elastiki esnemenin, tüm esnemeye oranının 100 ile çarpılmasıyla bulunan değerdir (Sadov ve ark. 1973).

2.3. Pamuk Lifinin Boyanması

2.3.1. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerle ilk başarıya 1953 yılında I.D. Ratee ve W.E Sterens tarafından diklortriazin amino substituentinin hafif alkali koşullarda pamuğa ve diğer selülozik liflere uygulanabilirliğinin keşfedilmesiyle ulaşılmıştır. Bu boyarmadde sınıfının ilk örnekleri 1956 yılında piyasaya sürülmüş, o yıl basılan "Colour Index" de yer alamamış, ancak bu gruba 1963 yılında basılan "Colour Index" de yer verilmiştir (Shore 1995).

2.3.2. Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

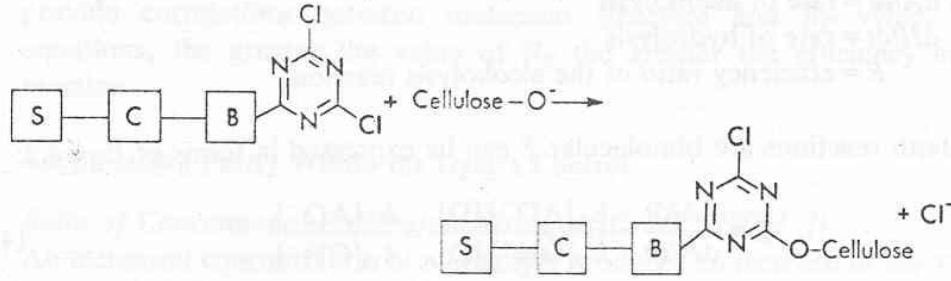
Tipik bir reaktif boyarmadde molekülünün dört karakteristik grubu vardır:

- a) Kromofor grubu; rengin elde edilmesini sağlamakta ve pamuğun süstantivitesine yardımcı olmaktadır.
- b) Reaktif sistem; boyarmaddenin selülozun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmesini sağlamaktadır.
- c) Köprü grubu; reaktif sistemle kromoforun birbirine bağlanmasını sağlamaktadır.
- d) Bir veya daha fazla çözünürlük grubu; özellikle sülfonik asit substitüentleri kromofor gruba eklenmektedir (Shore 1995).

Reaksiyon mekanizmaları dikkate alındığında reaktif boyarmaddeler başlıca iki gruba ayrılmaktadırlar (Rouette 2001).

2.3.2.1.Reaktif Boyarmaddelerin Sübstitüsyon Reaksiyonları

Bu gruptaki boyarmaddeler nükleofilik sübstitüsyon mekanizması yolu ile heteroaromatik bir sistemde halojen sübstitüentlerin varlığında reaksiyona girmektedirler .Bu şekilde reaksiyona girebilen boyarmadde tipleri halojen sübstitüe triazin, primidin, priazin, kinoksalin, tiazol pritazon gruplarıdır (Rouette 2001).



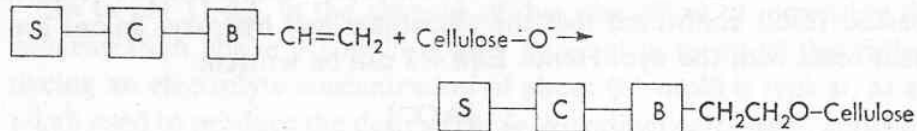
Şekil 2.15. Heteroçiklik yapıdaki klorotriazinil boyarmaddelerin selüloza bağlanması

Kaynak: PRESTON, C. 1986. Dyeing of Cellulosic Fibres. Society of Dyers and Colorist, p. 147.

Bu boyarmadde grubunda heteroçiklik halkadaki N atomu sayısı arttıkça reaktivite de artmaktadır. Buna göre triazin halkasına sahip grupların reaktivlikleri pirimidin halkasına sahip gruplarınkinden daha fazladır. Ayrıca sübstitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren sübstitüentün elektron çekme yeteneği ne kadar fazlaysa reaktivite de o kadar artmaktadır. Bununla birlikte halkadaki elektron itici sübstitüentler reaktiviteyi azaltırken, elektron çekici sübstitüentler arttırmaktadır (Rouette 2001).

2.3.2.2. Reaktif Boyarmaddelerin Adisyon Reaksiyonları

Bu boyarmadde grubunda reaksiyon reaktif sistemin karbon karbon çift bağına nükleofilik grubun katılmasıyla gerçekleşmektedir (Rouette 2001).



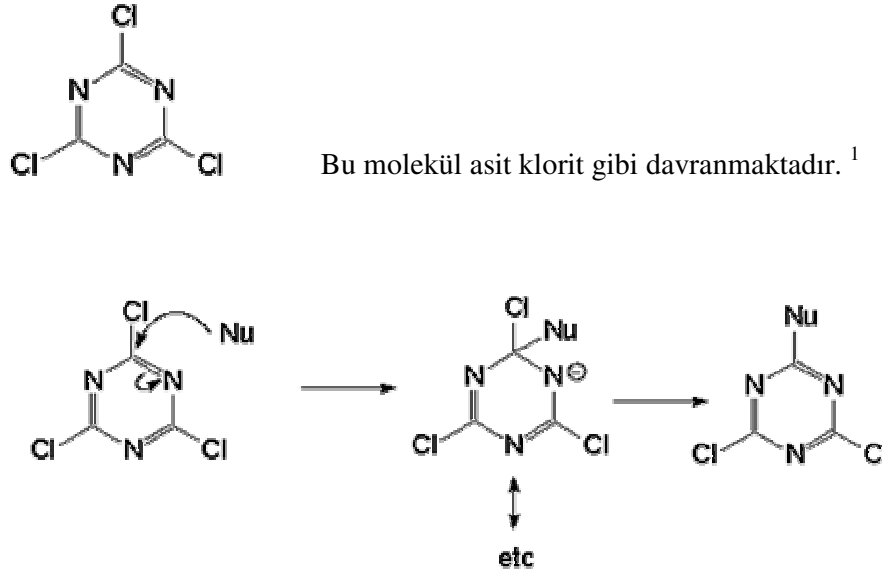
Şekil 2.16. Vinilsülfon grubu reaktif boyarmaddelerin selüloza bağlanması

Kaynak: PRESTON, C. 1986. Dyeing of Cellulosic Fibres. Society of Dyers and Colorist, p. 147.

Bu grupta bağlanma meydana gelirken önce alkalinin etkisiyle bir eliminasyon reaksiyonu meydana gelerek (asit kopararak) vinil grubu oluşmaktadır. İkinci adımda bir nükleofilik katılma (adisyon) reaksiyonu ile selüloz molekülündeki –OH gruplarından biri bu gruba bağlanmaktadır (Rouette 2001).

2.4.3. Pamuğun Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması

Reaktif boyarmaddelerde lif ile kovalent bağ yapabilen reaktif bir kısım bulunmaktadır. Bunun için yapıcı blok olarak siyanürik klorit kullanılmaktadır. Her klorin yavaş bir hızla bir nükleofil ile yer değiştirmektedir.¹⁶



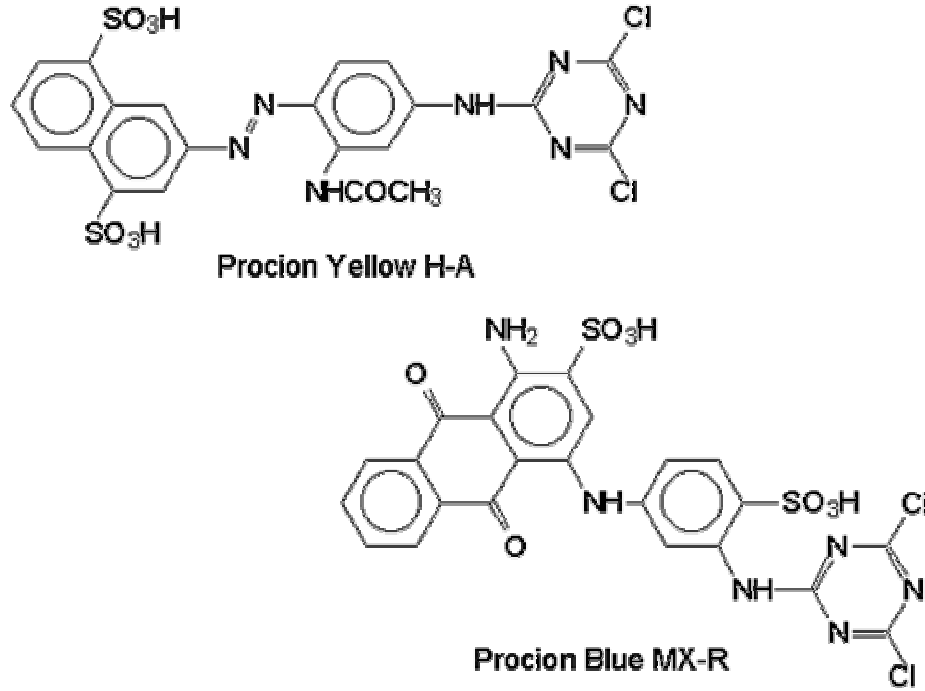
Şekil 2.17. Delokalize Anyonlar

Kaynak: <http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm>

Nükleofilin C=N bağlarına katılmasıyla kloridi yapının dışına çıkaran delokalize (belli bir alanda sınırlı olmayan) anyonlar oluşmaktadır. Bir ya da iki klorit boyarmadde

¹⁶ <http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm>

molekölü ile yer değiştirmektedir ve üçüncüsü life bağlanmaktadır. Aşağıda reaktif boyarmadde örnekleri görölmektedir:¹⁷



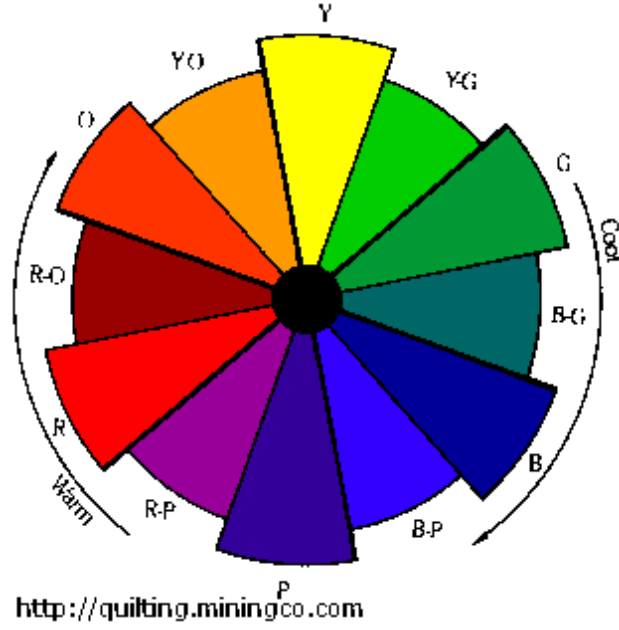
şekil 2.18. Reaktif Boyarmadde Örnekleri

Kaynak: <http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm>

Reaktif boyarmaddeleri diğer pamuk boyarmaddelerinden ayıran özellik reaktif boyarmaddelerin selüloz molekülleri ile kovalent bağ yapabilmeleridir. Pamuk için kullanılan diğer boya çeşitleri, sözelimi direkt boyarmaddeler reaktif boyarmaddeler kadar güçlü bağlar oluşturmazlar. Reaktif boyarmaddelerin ışığa ve yıkamaya karşı haslığı daha iyidir.¹

¹⁷ <http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm>

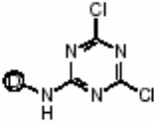
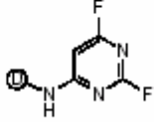
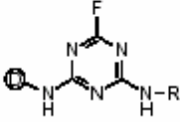
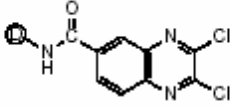
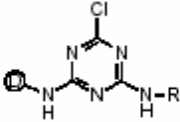
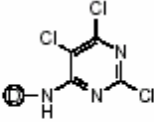
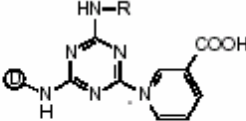
Aşağıdaki renk skalası reaktif boyarmaddelerle elde edilebilecek geniş renk aralığını ve farklı renklerin kombine edilebileceğini göstermektedir.¹⁸



Şekil 2.19. Reaktif boyarmaddelerle elde edilebilecek geniş renk skalası
Kaynak: <http://quilting.about.com/library/weekly/aa041397.htm>

Aşağıdaki tabloda boyarmaddelerin reaktif grupları, yapıları, uygun boyama sıcaklıkları ve ticari isimleri verilmektedir (Ritter 1999)



















¹⁸ <http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm>



Reaktif grup	Yapı	Boyama sıcaklığı	Ticari marka
Dichlorotriazin (DCT)		30-60°C	Procion MX
Difluorpyrimidin (DFP)		40-60°C	Drimaren R und K Levafix E-A und P-A
Monofluortriazin (MFT)		40-60°C	Cibacron F
Dichlorchinoxalin (DCC)		50-80°C	Levafix E
Monochlorotriazin (MCT)		70-80°C	Cibacron, Procion H
Trichlorpyrimidin (TCP)		85-95°C	Drimaren X und Z
Mononicotinsäure-triazin (MNT)		80-120°C	Kayacelon React

☉ = Chromophor

Şekil 2.20. Reaktif gruplarına göre boyarmadde yapıları
Kaynak: RITTER, A. 1999.Reaktivfarbstoffe Mit Cyclischen Amidgruppen-Synthese,
Eigenschaften und Färberisches Verhalten. Universität Stuttgart, p. 14.

Aşağıdaki tabloda da yine boyarmadde yapıları ve reaktif grupları ve ticari isimleri belirtilmiştir (Ritter 1999).

Reaktif grup	Yapı	Ticari Marka
VS-VS	VS—  —VS	Remazol
VS-MCT	VS—  —  —NH—Ar Cl	Remazol
VS-DFP	VS—  —DFP	Levafix-EA
VS-MCT	VS—  —  —NH—R Cl	Diamara SN
MCT/VS	 —  —NH—Ar—VS Cl	Sumifix Supra, Remazol
MFT/VS	 —  —NH—Aliph—VS F	Cibacron C
MCT/MCT	 —  —NH—R—NH—  —  Cl Cl	Procion Supra Procion H-EXL
VS/MCT/VS	VS—  —  —NH—Ar—VS Cl	Remazol
MNT/MNT	 —MNT—NH—Ar—NH—MNT— 	Kayacelon React

 : Triazinring; Ar: Aromatischer Rest;  : Chromophor; Aliph: Aliphatischer Rest

Şekil 2.21. Reaktif Gruplar ve boyarmadde yapıları

Kaynak: RITTER, A. 1999.Reaktivfarbstoffe Mit Cyclischen Amidgruppen-Synthese, Eigenschaften und Färberisches Verhalten. Universität Stuttgart, p. 19.

2.4. Buruşmazlık Bitim İşlemi

2.4.1. Buruşmazlık Bitim İşleminin Tarihçesi

1920 'li yılların ortalarında pamuklu kumaşların buruşma dayanımlarını iyileştirmek üzere birçok araştırma yapılmıştır. Formaldehitin selülozla reaksiyona

girdiği bilinmekteydi. Ancak formaldehit sağlıklı bir kimyasal olmadığından çalışma esnasında göz sulanması ve burun akıntısı gibi sorunlara yol açmaktadır. Kimyacılar daha sonra fenol/formaldehit türevlerinin de selülozla çapraz bağ oluşturduğunu ve formaldehit riskini de azalttığını fark etmişlerdir. Pamuğun renginin bozulduğu görülmüş ve daha sonra üre/formaldehit reçineleri kullanılmıştır. Böylece hem bu sorun giderilmiş hem de pamuğun buruşma davranışı iyileştirilmiştir. 1930'lardan 1961'e kadar N-metilol bileşikleri kullanılmış ve 'wash&wear', 'easy care' gibi özel kumaşlar üretilmiştir (Tomasino 1992).

1961'de Koret firması kalıcı kırışıklığa sahip kumaşlar üretmiştir. Bir devrim niteliğinde olan bu çalışmada kumaş üretilip buruşma oluşturulduktan sonra çapraz bağlar aktive edilmiştir. Kumaş kimyasallarla işlem gördükten sonra, çapraz bağlar aktive edilmeden dikkatlice kurutulmuş, buruşma sağlanmış, ütü ile preslenmiş ve bir ısıtıcı içine asılarak çapraz bağlar aktive edilmiştir. Bu kumaşlardan üretilmiş giysiler kullanıldıkça ve yıkandıkça, buruşmaların uç kısımlarında ufak deliklerin oluştuğu görülmüştür. Kalıcı olarak buruşturulmuş ürünlerin ortaya çıkmasıyla beraber, tüketiciler ütü sorunundan kurtulmuşlardır. Kimyacılar göre ise; %100 pamuklu kumaşlarda mutlaka sürtünme dayanımı azalacak ve mukavemet düşecektir. Ancak kondenzasyon işleminden önce kumaşta meydana getirilen buruşmalar kalıcı olacak, fazla kimyasal miktarı, kondenzasyon süresi ve sıcaklığı kumaşı zayıflatacak ve buna bağlı olarak sürtünme dayanımı düşecektir. Bu soruna çözüm bulmak için naylon-pamuk karışımları kullanılmış, zamanla polyester-pamuk karışımlarının daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ancak polyesterin yeni, pahalı ve henüz ticari olmayan bir lif oluşu polyesterin kullanımını geciktirmiştir. İplik üreticilerine göre polyester pamuk karışımının kullanılması daha kolay olduğundan, polyester bu alanda daha çok tercih edilen bir lif haline gelmiştir. Orijinal karışım miktarı %35 polyester,%65 pamuk olarak belirlenmiş, bu oranda polyester lifi karışım için gerekli olan optimum mukavemeti sağlamıştır (Tomasino 1992).

2.4.2. Buruşma Davranışının Sebebi

Mamulün buruşma davranışı nem absorpsiyonu ile ilişkilidir. Suyu absorbe eden pamuklu ve yünlü lifler buruşurken, daha az su absorbe eden polyester ve naylon lifleri

buruşmaya karşı daha dayanıklıdır. Selüloz liflerinin buruşma davranışı şekil 2.22’te düz bir çubuğun eğilme mekanizması ile gösterilmiştir. Çubuğun dış yüzeyindeki çeki gerilmesi yanal kuvvetlere yol açmaktadır ve polimer zinciri hareket etmektedir. İç yüzeydeki polimer zincirleri ise bası gerilmesine maruz kalarak yanal kuvvetler oluşturmaktadır. Çubuğun çapı arttıkça, çevresi de artacağından ince bir çubuğa göre daha fazla gerilime maruz kalmaktadır (Tomasino 1992)



a) İnce çubukta eğilme kuvveti

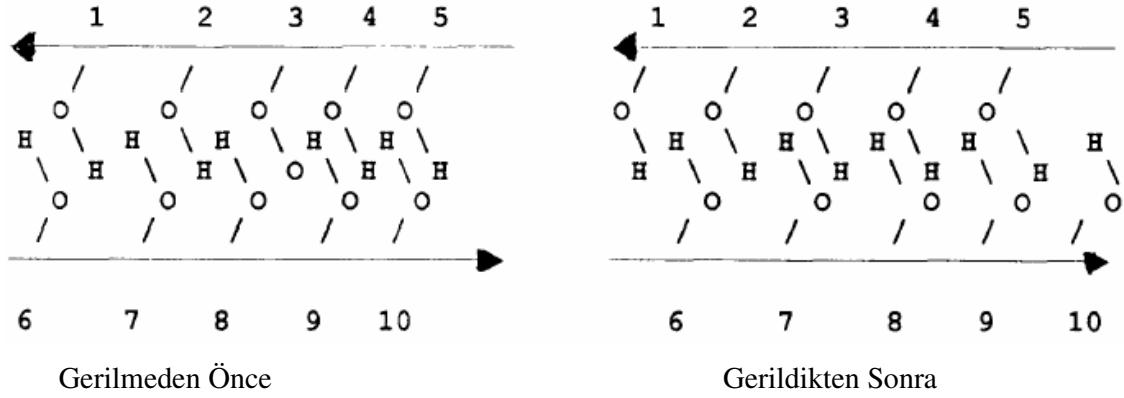


b) Kalın çubuktaki eğilme kuvvetleri

Şekil 2.22. Liflerdeki Eğilme Gerilmeleri

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 121.

Yapı içerisine su dahil olduğunda su molekülleri -OH grupları ile bağ yapmakta ve polimer zincirleri birbirleri üzerinden kolayca kaymaktadır. Su bağlayıcı madde görevi üstlenmektedir. Bu özellik, pamuklu mamullerdeki buruşmaların ütülenerak giderilmesine imkan sağlamaktadır. Kuru bir kumaştaki buruşmaların giderilmesi imkansızdır. Bu durumda kumaş önceden ıslatılmaktadır veya buharlı ütü kullanılarak buruşukluk giderilerek düz ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmektedir (Tomasino 1992).



Şekil 2.23. Selüloz Zincirleri Arasındaki Yanal Kuvvetler

Kaynak : TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 122.

2.4.3. Buruşmaya Etki Eden Faktörler

2.4.3.1. Lif Yapısı

Lifin ince veya kalın olması buruşmayı etkilemektedir. İnce lifler, kalın liflere göre daha az buruşmaktadır. Lif kalınlaştıkça çevresi de arttığından kalın liflerde eğilme kuvveti daha fazladır. Yarıçap arttıkça polimer zincirleri üzerindeki gerilim de artmaktadır(Tomasino 1992).

2.4.3.2. İplik Cinsi

İplikteki bükümlülük miktarı arttıkça, kumaşların buruşma eğilimi artmaktadır. Düşük bükümlü ipliklerde uygulanan gerilim dağıtılmakta ve liflerin birbiri üzerinden kayarak yeniden bağ oluşturmaları sağlanmaktadır. Böylece gerilim lifin iç yapısına ulaşmadan önce dağıtılmaktadır (Tomasino 1992).

2.4.3.3. Kumaş Yapısı

Sıkı dokunmuş kumaşlar seyrek dokunmuş kumaşlara göre daha fazla buruşmaktadırlar. Seyrek kumaştaki iplik hareketliliği uygulanan gerilimin dağıtılmasını sağlamakta ve böylece kuvvet lifin iç yapısına kadar ulaşmamaktadır.

Dokuma kumaşlar örme kumaşlara göre daha fazla buruşurlar. Çünkü örme kumaşlarda yapıyı oluşturan ilmik formu iplik hareketliliğine yüksek oranda izin vermektedir (Tomasino 1992).

2.4.4. Buruşmazlık Davranışının Teorisi

Polimer kimyasında; bir polimerin elastik özellikleri geliştirilmeden önce, polimerin çapraz bağlanmış olması gerekliliği esası mevcuttur. Örneğin elastomerler deformasyona uğradıklarında kolayca toparlanmaktadır. Bu bilgiyi esas alarak selüloz zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturulmasının lifin buruşma toparlanmasını geliştireceği iddiası oluşturulmuştur. Zamanla selülozun rezilyans özelliğini geliştirmek üzere, selüloz zincirlerinin uygun reaktanlarla çapraz bağlanmaları sağlanmıştır(Tomasino 1992).

2.4.5. Selülozun Çapraz Bağlanması

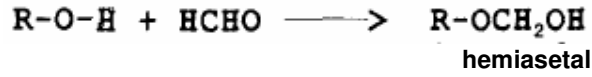
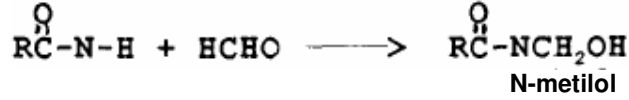
Selüloz zinciri üzerindeki hidroksil grupları alkol içeren atomlarla reaksiyona girebilen fonksiyonel gruplardır. Organik asitler, isosiyanatlar, epoksi ve aldehitler hidroksil grupları ile tepkime vermektedirler. Çapraz bağlayıcı olarak, formaldehit ve formaldehit türevleri etki ve maliyet açısından tekstil kimyasında en çok tercih edilen kimyasallardır (Tomasino 1992).

2.4.5.1. Selülozu Çapraz Bağlayıcılar

Selülozun çapraz bağlanmasında kullanılan kimyasallar iki kategoriye ayrılmaktadır: Selüloz reaktanları ve aminoplastlar. Her iki tipte de formaldehitin kimyasal reaksiyonları görülmektedir (Tomasino 1992).

2.4.5.2. Formaldehit Reaksiyonları

Formaldehit –OH, -NH ve aktive edilmiş -CH gibi birçok hidrojen bileşikleri ile tepkimeye girebilmektedir (Tomasino 1992).

Alkollerle**Amidlerle****Şekil 2.24.** Hidroksimetil Türevlerinin Oluşumu

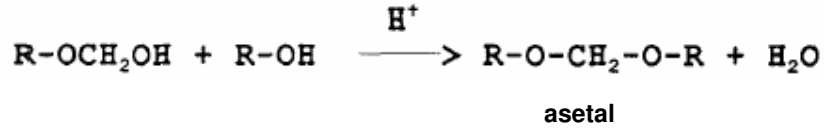
Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 125-126.

Aktive Edilmiş -CH**Şekil 2.25.** Selülozla metilen bağının oluşumu

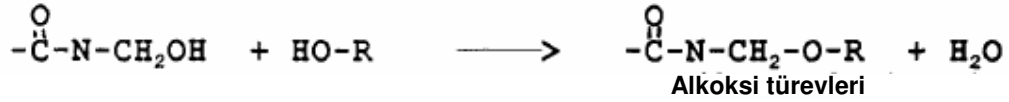
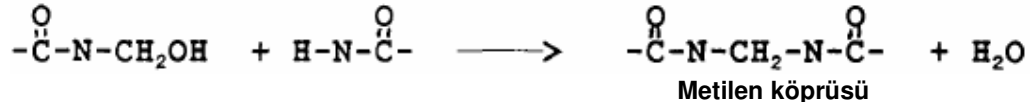
Kaynak: TOMASINO C., 1992, Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing, North Carolina State University Raleigh, North Carolina, sf 125-126.

İlk reaksiyonda oluşan hidroksimetil grubu aynı zamanda ikinci bir reaksiyon meydana getirmektedir. İkinci reaksiyonda da yukarıdaki gibi aktive edilmiş hidrojenler mevcuttur ve selülozla metilen bağı (-CH₂-) oluşmaktadır. Bu reaksiyonun oluşması için bir asit katalizatörü ve yüksek ısı gerekmektedir (Tomasino 1992).

Alkollerle



N-Metilol Grupları ile



Şekil 2.26. Hidroksimetil Reaksiyonları

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 126.

2.4.5.3 Reçine Oluşturan Kimyasallar (Aminoplastlar)

Reçine oluşturucu olarak üre/formaldehit ve melamin/formaldehit kullanılmaktadır. Her iki madde de üç boyutlu polimer oluşumu için çapraz bağ oluşturmaktadır. Plastik malzemelerde, yapıştırıcılarda ve diğer polimerik sistemlerin modifiye edilmesinde kullanılmaktadırlar. Kendi kendilerine yoğunlaşabildikleri için aminoplastlar olarak adlandırılırlar. Kumaşa istenmeyen bir özellik olarak sert bir turum vermektedirler (Tomasino 1992).

Üre/Formaldehit (U/F)

Bir metilasyon reaksiyonunda, bir amid (-N-H) grubu ile HCHO grubu tepkimeye girerek N-metilol grubu (-NCH₂OH) oluşturmaktadır. Oluşan ürün buruşma dayanımını iyileştirmektedir. 2 mol HCHO 'nun 1 mol üre ile tepkimesi sonucu dimetilolüre oluşturmaktadır ve dimetilolüre, çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Tomasino 1992).



Şekil 2.27. Dimetilolüre Sentezi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 127.

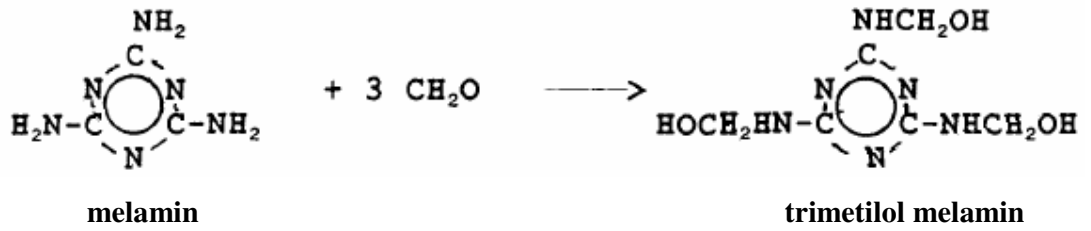
Üre/formaldehit reçine maddesinin önemli özellikleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Raf ömrü kısadır. Hazırlandıktan sonra birkaç gün içinde kullanılmalıdır. Katalizator içeren banyoların birkaç saat içinde kullanılması gerekmektedir. Ortama yüksek oranda formaldehit yayılmaktadır.
- Kolay uygulanabilmektedirler ve iyi buruşma toparlanması kazandırmaktadırlar. Ancak pamuklu kumaşlarda genellikle sert ve pürüzlü bir tutum oluşturmaktadır.
- Kumaşların yıkama dayanıklılığı azalmaktadır. Yıkandıkça buruşma toparlanması kaybolmaktadır. Bunun nedeni oluşan çapraz bağların kolayca hidrolize olabilmesidir.
- Direkt ve reaktif boyalı kumaşların ışık haslığını olumsuz yönde etkilemektedirler.
- Hipoklorit ağartma maddesiyle tepkimeye girmektedirler, ısı ile ayrışarak HCl açığa çıkaran bir ürün oluşturmaktadırlar. Asit degradasyonu ile kumaş mukavemeti azalmaktadır.

İşlem görmüş kumaştan ortama formaldehit çıkışı olmaktadır (Tomasino 1992).

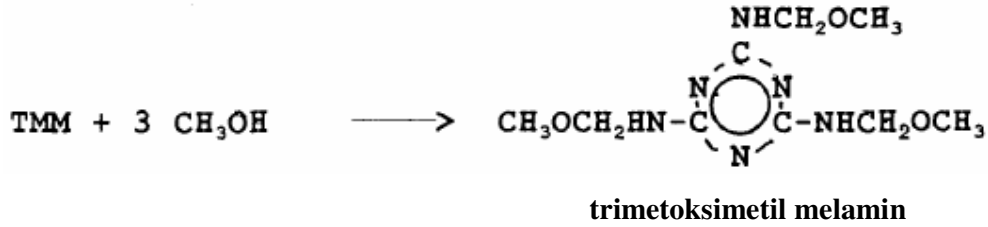
Melamin/Formaldehit

Melamin, 6mol formaldehit ile reaksiyona girebilmektedir. Ticari olarak en çok trimetilo ve hegzametilol melamin kullanılmaktadır. Depolanma sırasında hidroksimetil (N-metilol) gruplarının polimerize olması söz konusudur ve formaldehit açığa çıkmaktadır. Bu nedenle kimyasallar metillenerek metoksimetil derişikleri halinde depolanmaktadırlar (Tomasino 1992).



Şekil 2.28. Trimetilol Melamin Sentezi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 128.



Şekil 2.29. Trimetoksi Melamin Sentezi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 128.

Hekzametoksimetil melamin sentezi ise Hekzametilol ve hegzametoksimetil grupları ile formaldehit/melamin mol oranının 6:1 olarak alınması ile oluşmaktadır (Tomasino 1992).

Melamin/formaldehit reçinesinin önemli özellikleri şunlardır:

- Tri- bileşikleri, hekza- bileşiklerinden daha sert bir tutum kazandırmaktadır. Bu nedenle akrilik, naylon, polyester gibi pamuk dışındaki kumaşlara uygulanmaktadır.
- Yıkama dayanımı U/F' den daha iyidir.

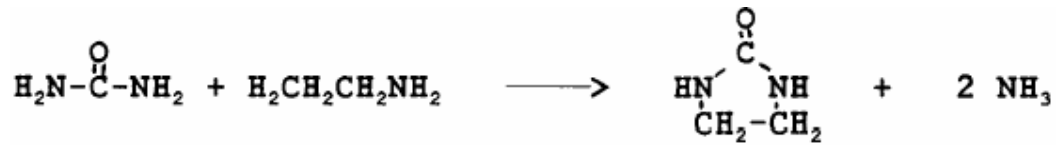
Hipoklorit gibi ağartma maddeleri, kumaşta sararmaya neden olmaktadır, ancak reaksiyon sonucu oluşan ürün HCl oluşturmaz ve kumaş zayıflamamaktadır (Tomasino 1992).

2.4.5.4. Reaktanlar

Aminoplastlardan farklı olarak, reaktan N-metilol bileşikleri kendi kendilerine yoğunlaşarak üç boyutlu polimerler oluşturmamaktadırlar. Selülozda kullanıldıklarında komşu polimer molekülleri arasında çapraz bağlar oluşmaktadır. En önemli reaktanlar etilen üre, 4,5 dihidroksi etilen üre ve hidroksietil karbamat türevleridir (Tomasino 1992).

Dimetiletilen Üre (DMEU)

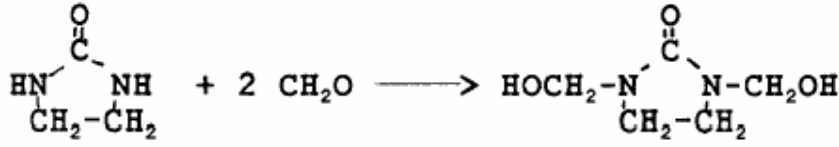
DMEU oluşumu için başlangıç maddesi etilen üredir. Etilen üre, etilendiamin ile ürenin tepkimesi sonucu oluşmaktadır ve 2 adet N-H grubu içermektedir. Bu gruplar formaldehit ile reaksiyona girerek çift fonksiyonlu ürün oluşturmaktadırlar (Tomasino 1992).



etilen üre

Şekil 2.30. DMEU' nun Sentezi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 129.



DMEU

Şekil 2.31. Metilasyon Reaksiyonu

Kaynak: TOMASINO C., 1992, Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing, North Carolina State University Raleigh, North Carolina, sf 129.

DMEU' deki önemli özellikler aşağıdaki gibidir:

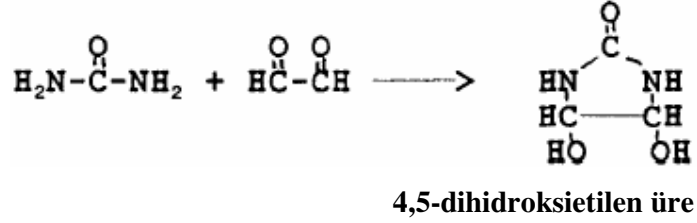
- 1961'den önce mamule yıka&giy (wash&wear) özelliği kazandırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktaydı.
- Raf ömrü orta derecededir ve aminoplastlardan daha uzundur. Katalizatorlü banyoların ömrü de daha uzundur.
- DMEU ' nun kondenzasyon reaksiyonu 90-100°C arasında gerçekleşmektedir.
- Etki dereceleri iyidir. Kumaşa iyi derecede buruşma toparlanması özelliği kazandırmaktadır ve kumaşın mukavemet kaybı normal seviyede olmaktadır.
- Direkt ve reaktif boyalı mamullerin ışık haslığını olumsuz etkileri söz konusudur.
- Ağartma dayanımı düşüktür.

Hidroliz dayanımı düşüktür. Oluşan çapraz bağlar yıkama koşullarına dayanıklı değildir (Tomasino 1992).

Dimetilol-4,5-Dihidroksietilen Üre (DMDHEU)

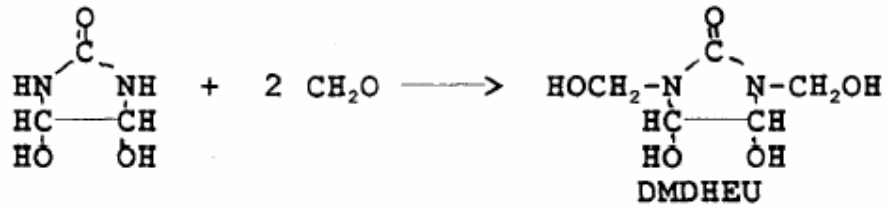
Günümüzde buruşmazlık sağlayıcı kimyasalların %85'ini DMDHEU ve modifikasyonları oluşturmaktadır. DMDHEU kullanımı gecikmeli kondenzasyon prosesinin (post-cure)(kondenzasyon işleminin mamul hazırlanıp ütülendikten sonra yapılması) uygulanmaya başlandığı 1961'yıllarında yaygınlaşmıştır. DMDHEU ' nun başlangıç maddesi glioksaldır. Başlangıç zinciri stokyometrik miktarlarda üre ve glioksalın tepkimesi sonucu oluşmaktadır. Sentezler iki adım halinde olsa bile DMDHEU üretimi tek adımda gerçekleşmektedir. DMDHEU sentezi üre, formaldehit,

glioksal karıştırılıp ısıtılarak hazırlanmaktadır. Piyasada DMDHEU ' nun %46'lık çözeltileri bulunmaktadır (Tomasino 1992).



Şekil 2.32. 4,5-Dihidroksietilen Üre Sentezi

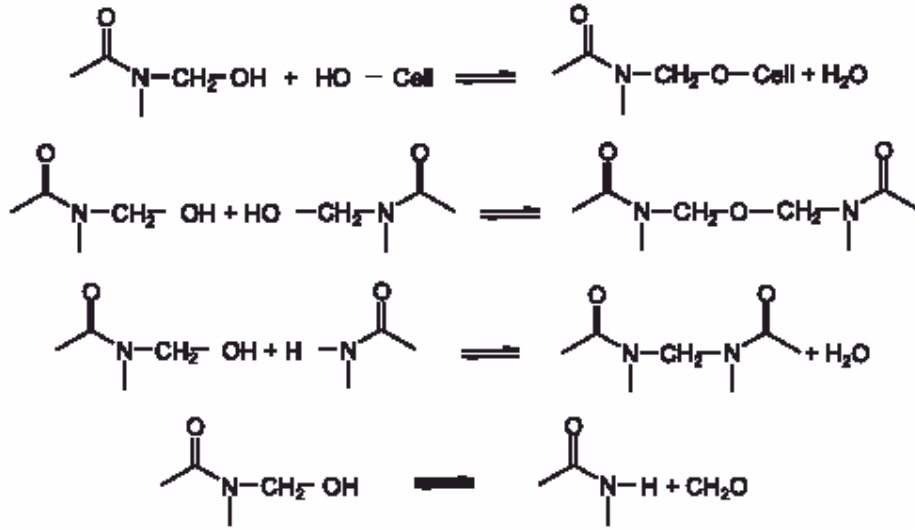
Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 130.



Şekil 2.33. DHUE ' nun metilleasyonu ve DMDHEU oluşumu

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 130.

DMDHEU ile selülozun hidroksil grupları arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Bu reaksiyonun yanında N-metilol bileşikleri kendi aralarında veya reaktif NH gruplarıyla da reaksiyona girebilmektedir.ancak bunlar olması istenmeyen reaksiyonlardır. Bunun nedeni reaksiyonlar sırasında N-metilol bileşiklerinden kolaylıkla formaldehit çıkışının olabilmesidir (Voncina ve ark. 2002).



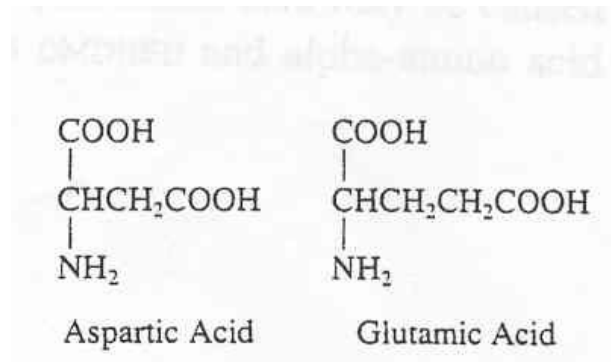
Şekil2.34. N-metilol bileşiklerinin selüloz ile, kendileri ile ve reaktif NH gruplarıyla reaksiyonu, formaldehit açığa çıkışının gösterimi
 Kaynak: VONCINA, B., D. BEZEK, A. M. le MARECHAL.2002. Eco- Friendly Durable Press Finishing of Interlinings. Fibres& Textiles in Eastern Europe, July, September. p. 69.

DMDHEU ' nun önemli özellikleri şunlardır:

- Raf ömrü ve katalizatörlü banyoların kullanım süreleri oldukça uzundur.
- Çapraz bağlanma reaksiyonlarından önce kumaş sıcaklığı 130°C üzerinde olmalıdır. Bu özelliklerinden dolayı en çok kullanılan kimyasallardır.
- Hidroliz dayanımları DMEU' dan daha iyidir.
- Yıkama dayanımı ve ağartma dayanımı kabul edilebilir derecededir.
- Direkt ve reaktif boyalı mamüllerin ışık haslıklarını olumsuz yönde etkilemektedir ancak yine de DMEU' dan daha iyidir (Tomasino 1992).

Yapılan bir çalışmada bazı alfa-amino asitler (aspartik asit ve glutamik asit) DMDHEU ile birlikte çapraz bağlayıcı reaktan olmak üzere birleştirilmiştir. Elde edilen buruşmazlık açısı ve mukavemet değerleri incelendiğinde en iyi sonuçların DMDHEU-glutamik asitte sağlandığı gözlenmiştir. Sıralama daha sonra DMDHEU-aspartik asit ve DMDHEU şeklindedir. DMDHEU ' nun -OH grubu ile alfa amino asitler arasındaki reaksiyon IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. DMDHEU tek başına kullanımı veya alfa-amino asit varlığında çapraz bağlayıcının kumaş üzerindeki yüzey dağılımı benzerdir.

Aşağıdaki şekil aspartik asit ve glutamik asitin yapılarını göstermektedir (Wang ve ark. 2003).

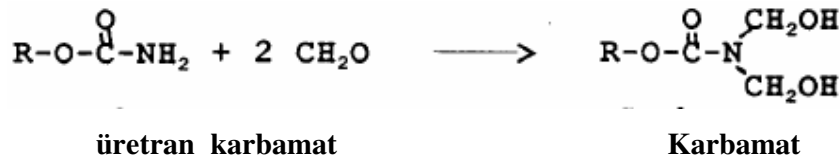


Şekil 2.35. Aspartik asit ve glutamik asitin yapıları

Kaynak: WANG, T.J., J. C. CHEN, C. C. CHEN.2003. Crosslinking of Cotton Cellulose in The Presence of Alpha-Amino Acids – Part-I. Textile Research Journal, 73 (9), p.797.

Karbamatlar

Karbamatlar, formaldehit ile reaksiyona girerek N-metilol türevleri oluşturan bileşiklerdir. Karbamatlar bir çeşit basit üretranlardır. Alkil grubu (R-), metil, etil, propil veya hidroksietil olabilir. Metil ve etil karbamatları kullanılmamaktadır, ancak propil ve hidroksietilen karbamatları kullanımı güvenlidir. 2 mol formaldehit ile reaksiyona girmektedirler. En iyi denge konumu mol oranının 1,7-1,8/1 olduğu aralıktır. Yüksek oranda formaldehit içeren ürünler oluşmaktadır (Tomasino 1992).



Şekil 2.36. Karbamatların Sentezi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 131.

Karbamatların önemli özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Kumaşın çok iyi derecede DP özelliği kazandırmaktadırlar..

- Kondenzasyonu daha zordur, güçlü katalizatör ve/veya yüksek kondenzasyon şartlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum sonucunda mukavemet ve aşınma dayanımları zayıflar.
- oluşan çapraz bağlar, alkali hidrolize ve yıkama koşullarına oldukça dayanıklıdır.
- Ağartma dayanımları iyidir (Tomasino 1992).

2.4.6. Formaldehit Problemi

2.4.6.1. Atmosferik Formaldehit

Formaldehit ürünleri kullanan bütün firmalarda çalışma alanındaki formaldehit buharının limitleri belirlenmiştir. OSHA, 8 saatlik zaman diliminde işçilerin maruz kaldığı havadaki formaldehit miktarını 0,75 ppm'e düşürmüştür. Ortamda formaldehitin bulunduğu boyama, son işlem ve konfeksiyon tesislerinde daha iyi bir havalandırmanın sağlanması bu limitlere ulaşmada kısmi olarak etkili olmuştur. Bir başka sorun ise kumaş üzerinde kalan formaldehit miktarıdır. Bir kumaş topunda bulunan formaldehit miktarı fazla ise zamanla havaya yayılarak limit değerlerini aşmaktadır. Bu durum, kesim-dikiş sanayiinde büyük problem olmaktadır. Bu sorunların giderilmesi için düşük oranda formaldehit içeren reaktanlar geliştirilmiştir (Tomasino 1992).

2.4.6.2. Kumaştaki Formaldehit

Serbest formaldehit, banyo içerisinde bulunan bağ yapmamış monomerler olarak tanımlanabilir. Bu monomerler genellikle, reçine üretimindeki reaksiyon fazlalıkları ve/veya arta kalan reaktanlardır. Serbest formaldehit, uygun analitik titrasyon işlemleri ile tayin edilmektedir (Tomasino 1992).

Serbest formaldehit, kumaştan ayrılarak atmosfere yayılan formaldehit miktarını ifade etmektedir. AATCC 112 test metoduna göre belirlenmektedir. Bu metotta; dibinde damıtık su bulunan ağzı kapalı 1 kuart'lık (1/4 galon) kaptan, 1 gram kumaş suya değmeden asılı halde bırakılmaktadır ve kap 49°C'de 20 saat bekletilmektedir. Suda biriken formaldehit miktarı analiz edilerek sonuçlar ppm veya µg/g kumaş cinsinden hesaplanmaktadır. Formaldehit miktarının tayini başka metotlarla mümkündür.

Aşağıdaki tabloda aynı kumaş parçası ile değişik test metotlarından elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Tomasino 1992).

Çizelge 2.3. Formaldehit test metotları karşılaştırması

<u>METOT</u>	<u>HCHO (ppm)</u>
Soğuk Sodyum Sülfid	57
MITI	250
Japon Metodu	454
AATCC 112-1983	818

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 132.

2.4.6.3. Formaldehit Çıkışı Azaltma Metotları

Bağlayıcı Maddeler

Bağlayıcı maddeler monomerik formaldehit ile reaksiyona girerek formaldehite bağlanmaktadır. İki çeşit bağlayıcı vardır: nitrojen bileşikleri ve alkoller. Her iki grubun HCHO miktarını kontrol mekanizması farklıdır. Nitrojen bileşikleri sadece HCHO ile reaksiyon vermektedir ve N-metilol grupları oluşumu yoktur. aynı zamanda asılı haldeki N-metilol grupları ile de reaksiyona girip metilen bağları oluşturmaktadır. Banyoya yeterli miktarda bağlayıcı madde ilave edildiğinde selüloz moleküllerindeki çapraz bağ miktarı da azalma gözlenmektedir ve DP performansı düşmektedir. Kumaş üzerinde oluşan N-H gruplarının ışık haslığı ve klor haslığı üzerinde olumsuz etkileri mevcuttur. Nitrojen bileşikleri olarak en çok üre, etilen üre ve karbohidritler kullanılmaktadır (Tomasino 1992).

Yüksek sıcaklıktaki alkoller de HCHO çıkışı azaltan bağlayıcı maddelerdir. Askıda kalan N-metilol gruplarını çevrelemektedirler uç noktalar kapanmaktadır. Kapatılan uç noktalar hidroksimetilden daha stabildir. Böylece tersinir bir reaksiyon daha zor gerçekleşmektedir. Bu aditif maddelerin de çapraz bağlanmaya etkileri olumsuzdur ve DP oranı kısmen azalmaktadır. N-H grupları mevcut değildir, fakat

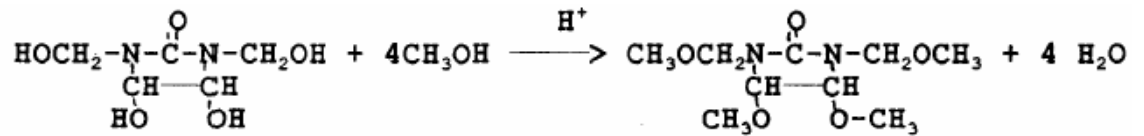
kumaşın klorit dayanımı ve ışık haslığı düşmektedir. Nitroalkoller, etilen glikol, dietilen glikol ve sorbitol en etkili alkolik bağlayıcı maddelerdir (Tomasino 1992).

Modifiye Edilmiş DMDHEU

DMDHEU'nun modifiye edilmesi formaldehitin azaltılmasına yönelik çalışmalar içinde en başarılı sonucu vermiştir. İlk modifiye versiyonlarında kullanılan bağlayıcı maddenin saflığı arttırılmış ve stoikometrik oranlar dikkatle kontrol edilmiştir. Daha sonra; DMDHEU alkilenmiş ve iki tip DMDHEU ticari önem kazanmıştır: metilenmiş DMDHEU ve glikollenmiş DMDHEU (Tomasino 1992).

Metilenmiş DMDHEU

DMDHEU, 4 tane reaktif hidroksil grubuna sahiptir. OH gruplarının reaktivitesi, asılı N-metilol gruplarınınki kadardır. Metanol varlığında OH grupları -OCH₃ ile reaksiyona girerek alkilenmektedirler. Kısmi metilleme reaksiyonunda ortalama 2 metoksi grubu reaksiyona girmektedir. Tamamen metillemeye ise 4 metoksi grubu da reaksiyon vermektedir. Reaksiyonda açığa çıkan su distilasyon işlemi ile ortamdaki uzaklaştırılmaktadır reaksiyon tamamlanmaktadır (Tomasino 1992).



CH₃ = 4 Olduğunda, Ürün tamamen Metillenmiş

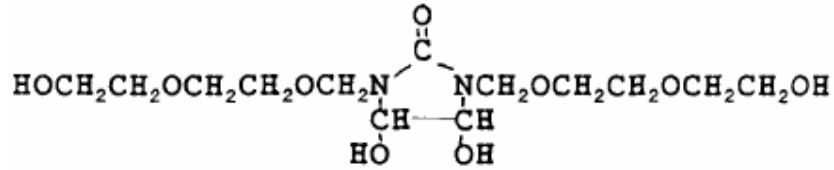
CH₃ = 2 Olduğunda, Ürün kısmi Metillenmiş

Şekil 2.37. DMDHEU ' nun metillenmesi reaksiyonu

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 135.

Dietilenglikollenmiş DMDHEU (ULF)

İki mol dietilen glikol ile (DEG), 1 mol DMDHEU reaksiyona girerek glikollenmiş DMDHEU oluşturmaktadır. Ortaya çıkan ürün ULF (ultra hafif formaldehit) reaktanı olarak tanımlanır. Bu ürün banyoya DEG ilavesi ile geliştirilmiştir. Kumaşa uygulanmadan önce asılı N-metilol grupları olmadığı için HCHO çıkışı düşük olmaktadır. Kondenzasyon esnasında DEG fonksiyonunu kaybetmediği için selüloz çapraz bağlarında zarar meydana gelmemektedir (Tomasino 1992).



Şekil 2.38. Dietilenglikollenmiş DMDHEU (ULF)

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 136.

Alkillenmiş DMDHEU

Kısmi veya tamamen metilenmiş DMDHEU'nun kondenzasyonu oldukça zordur ve güçlü katalizatörler gerekmektedir. Normal DMDHEU kadar iyi DP özelliği kazandırmazlar. En düşük formaldehit çıkışı ULF kullanılan kumaşlarda görülse bile kazandırdığı DP özelliği alkillenmemiş DMDHEU gibidir. Modifiye edilmemiş DMDHEU uygulanan kumaşta gözlenen oranlar 750-1000 µg/g arasındadır. Eğer kumaş pH'ı asidik ise bu oran daha da fazla olmaktadır. Metilenmiş DMDHEU daha iyidir. Kısmi metillenmişlerde 300-500 arası olan oran, tamamen metillenmişlerde 30 µg/g dir. Dietilenglikolle modifiye edilmiş DMDHEU ise 50 ve altında değerler vermektedir (Tomasino 1992).

Modifiye edilmiş DMDHEU türevlerinin formaldehit çıkışı karşılaştırması

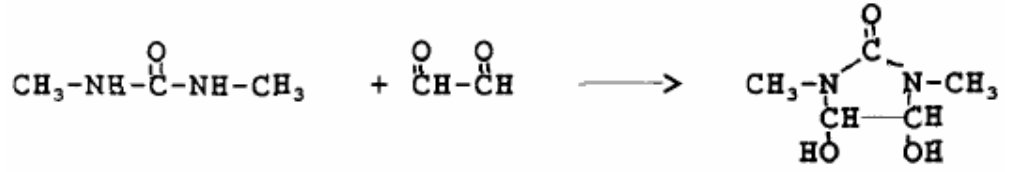
	HCHO çıkışı ($\mu\text{g/g}$)	kalıcı durum oranı
Normal DMDHEU	750-1000	4
Kısmi metillenmiş	300-500	3,0
Tamamen metillenmiş	< 300	3,0
Glikollenmiş (ULF)	< 50	3,25

2.4.7. Formaldehit İçermeyen Buruşmazlık Kimyasalları

OSHA ve birçok devlet, formaldehit içeren bileşiklerle işlem görmüş ürünlerin bir uyarı etiketi taşıması gerekliliğini öngörmüştür. Formaldehit kullanımı tamamen yasaklanmamıştır, ancak alınması gereken güvenlik önlemleri (çalışma alanı kontrolü, işçi sağlığı servisi...)yoğun emek ve yüksek yatırım maliyetleri gerektirmiştir. Sanayiciler ise ürünlerini HCHO içermeden üretmeyi tercih etmişlerdir. Japonya ve Almanya gibi ülkeler bile formaldehit kullanımı için ABD'den daha sıkı kurallar koymuşlardır. Bu nedenle formaldehit içermeyen kimyasal kullanma eğilimi artmıştır. Burada formaldehit içermeyen ürünler üzerinde durulacaktır (Tomasino 1992).

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

DMeDHEU, dimetilüre ve gliokzalin reaksiyon ürünüdür.-4,5- OH gruplarının selüloza karşı reaktiviteleri mevcuttur ve N-metilol gruplarında olduğu gibi eter bağları oluşturmaktadırlar. Zincirdeki hidroksil gruplarının elektronik konfigürasyonu N-metilol gruplarınkine ile aynıdır, ancak sterik düzenden dolayı reaksiyon çok daha yavaştır. Bu nedenle, kondenzasyon işlemi için daha fazla ve daha kuvvetli katalizatörler gerekmektedir. Bununla birlikte, DP özellikleri konvensiyonel reaktanlardaki gibi değildir. Bu kimyasal DMDHEU'dan daha pahalıdır (Tomasino 1992).

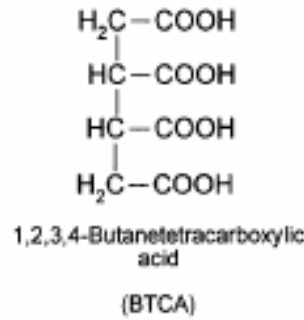


Şekil 2.39. Dimetil-4,5, Dihidroksietilen Üre (DMeDHEU) sentezi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 137.

2.4.7.2. 1,2,3,4 Bütantetrakarboksilikasit (BTCA)

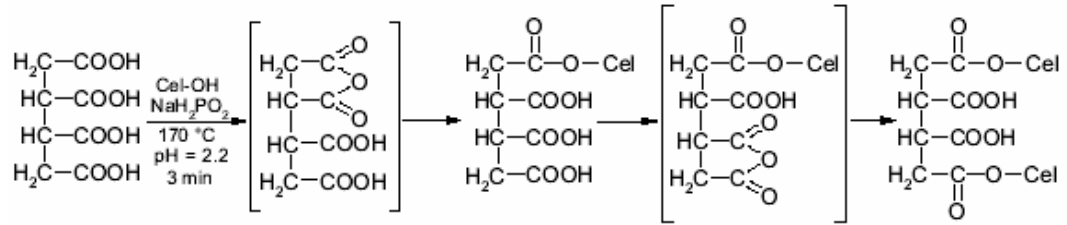
BTCA, selüloz hidroksilleri ile reaksiyona girerek ester çapraz bağlarını meydana getirmektedirler. Karboksilikasitlerin selüloz ile reaksiyonları ticari olarak yıllarca çeşitli liflerin üretiminde ve odun hamurundan plastik elde edilmesinde kullanılmıştır. Geçmişte kullanımda karşılaşılan problemler arasında mukavemet kaybı, düşük DP performansı ve düşük yıkama dayanımından söz edilebilir. Son yapılan çalışmalarda BTCA gibi polikarboksilikasitlerin kullanımı DP özelliklerini geliştirdiği bulunmuştur. Reaksiyonda katalizör olarak da tuzlar kullanılmıştır. Böylece BTCA ve katalizatörler formaldehit içermeyen maddeler olarak sınıflandırılmıştır. Reaksiyonun esas mekanizması ve çapraz bağ yapan ürünün hidrolize daha dayanıklı olmasının sebebi bilinmemektedir (Tomasino 1992).



Şekil 2.40. BTCA' nin yapısı

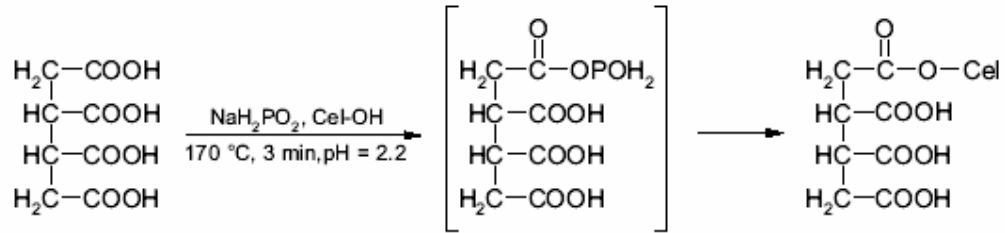
Kaynak: WELCH, C. ve J. G. PETERS. 1997. Mixed Polycarboxylic Acids and Mixed Catalyst in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing. AATCC Rewiev, Volume 29, No.3, p. 22.

Çapraz bağlanma reaksiyonu yukarıda da belirtildiği gibi selüloz lifinin hidroksil gruplarının esterleşmesiyle meydana gelmektedir. Bu mekanizma iki şekilde oluşmaktadır. Yang 'a göre ilk önce çiklik anhidrit oluşmaktadır ve sonra selülozun hidroksil gruplarıyla ester bağı oluşmaktadır. İkinci bir mekanizmaya göre ise katalizatör varlığında ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) karışım bir lineer anhidrit oluşmaktadır. Aşağıdaki iki şekilde bu bağlanma şekilleri gösterilmiştir. Ester bağlarının miktarı arttıkça çapraz bağlanma derecesi de artmaktadır. Selülozun BTCA ile çapraz bağlanma mekanizması kısmen anlaşılmıştır, ancak BTCA ile çapraz bağlanmada hidroksil gruplarının etkinliği tam olarak açıklanamamıştır. (Sauperl ve ark. 2003).



Şekil 2.41. Çiklik anhidrit oluşumu sonucunda selülozun BTCA ile çapraz bağlanması

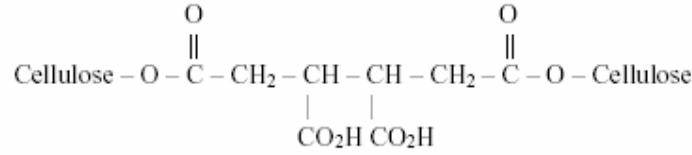
Kaynak: SAUPERL O., K. STANA-KLEINSCHEK, B. VONCINA, M. SFILIGOJ-SMOLE, A. M. Le MARECHAL. 2003. Application of Spectrophotometric Methods in Assessing The Influence of Alkaline Treatment on the Degree of Crosslinking of Cotton Cellulose With BTCA. Croat. Chem. Acta. 76 (4), p. 293.



Şekil 2.42. Lineer karışım anhidrit oluşumu sonucunda selülozun BTCA ile çapraz bağlanması

Kaynak: SAUPERL O., K. STANA-KLEINSCHEK, B. VONCINA, M. SFILIGOJ-SMOLE, A. M. Le MARECHAL. 2003. Application of Spectrophotometric Methods in Assessing The Influence of Alkaline Treatment on the Degree of Crosslinking of Cotton Cellulose With BTCA. Croat. Chem. Acta. 76 (4), p. 293.

BTCA'nın selüloza bağlanma mekanizmasına genel bir başka yaklaşım da aşağıdaki şekilde görülmektedir (Shekarris ve ark. 2003).



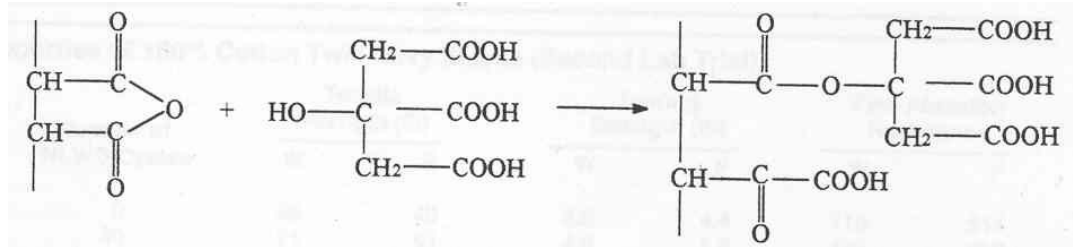
Şekil 2.43. BTCA- selüloz ester çapraz bağlanması

Kaynak: SHEKARRIS, S., P. COHEN, C. M. CARR, R. MITCELL, C. JONES. 2003. Surface Chemical Analysis of 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid Modified Cotton. Journal of Material Science, (38), p. 2946.

BTCA ile birlikte katalizator olarak genellikle fosforlu asitlerin sodyum tuzları kullanılmaktadır. En başarılı sonuç veren katalizator sodyum hipofosfit monohidratır (Scramm ve Rinderer 2000).

2.4.7.3. Sitrik Asit (CA)

Sitrik asit pamuk lifi için formaldehidsiz, ekonomik ve toksik madde içermeyen bir çapraz bağlayıcı reaktandır., ancak buruşmazlık özelliği ve DP performansı orta derecededir. Sitrik asidin diğer polikarboksilik asitlerle ve maleic asit gibi kopolimerlerle karışımı ile çalışıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. FTIR spektroskopik incelemeleri sitrik asidin alfa hidroksil gruplarının aditif olarak kullanılan polikarboksilik asitler tarafından esterleştirildiğini, daha sonra bu hidroksil grubunun selülozla esterleşme reaksiyonu verdiğini göstermiştir. Aşağıdaki şekilde polimaleik asidin ve sitrik asidin kondenzasyon koşulları altında pamuk üzerinde tetrafonksiyonel asit oluşturmak üzere girdikleri reaksiyon verilmektedir (Welch ve Peters 2002).



Şekil 2.44. Polimaleik asidin sitrik asitle tetrafonksiyonel asit oluşturması

Kaynak: WEI, W., C. Q. YANG, Y. JIANG. 1999. Nonformaldehyde Wrinkle-Free Garment Finishing of Cotton Slacks. Textile Chemist Colorists, Volume 31, No.1, p. 34.

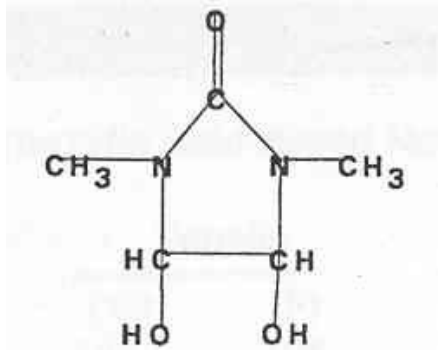
Yüksek sitrik asit konsantrasyonlarında ısı ile kondenzasyon sırasında sitrik asidin kendi kendine esterleşmesi yoluyla polysitrik asit oluşturması da muhtemeldir. Yüksek kondenzasyon sıcaklıklarının (180 C gibi) az miktarda polysitrik asiti parçalayacağı ve mamulün sararmasına yol açan ve doymamış bir polikarboksilik asit olan akonitik asiti açığa çıkaracağı öngörülmüştür (Welch ve Peters 2002).

Sitrik asit uygulamalarında katalizör olarak diğer bir polikarboksilik asit olan BTCA da olduğu gibi fosfor içeren asitlerin inorganik tuzları kullanılmaktadır. Sitrik asit için de en etkili katalizör sodyum hipofosfit monohidratıdır (Welch, Peters, 2002).

Sitrik asit BTCA ‘ ya karşı pahalı olmayan bir çapraz bağlayıcı olarak çıkmıştır. Fakat bitim işlemi kimyasal olarak tek başına kullanıldığında yeterince iyi bir performans sağlamamaktadır. En büyük dezavantajı ise kumaşlarda sebep olduğu sararma problemi. Bunun önüne geçebilmek için 1,1,1 trimetilolpropan, trietanolamin, triisopropanolamin ve N-metildietanolamin gibi aditifler ile birlikte çalışılması denenmektedir (Welch ve Peters 2002).

2.4.7.4. 1,3- Dimetil 4,5-Dihidroksi 2- İmidazolidinon (DHDMI)

DHDMI, DMDHEU ‘ ya karşı formaldehit içermeyen ve ticari uygulanabilirliği olan bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. 1,3- dimetil 4,5-dihidroksi 2- imidazolidinon (DHDMI) ‘ nın hidroksil grupları selülozla stabil ter bağları oluşturacak şekilde reaksiyona girmektedir ve DMDHEU ile benzer, ancak daha düşük yoğunluklu bir çapraz bağlanma sağlamaktadır. DHDMI da DMDHEU ile aynı katalizör sistemleri kullanılmaktadır. Bu sayede aynı teknoloji sistemleri kullanılabilir ve daha düşük ya da yakın kondenzasyon sıcaklıkları ile çalışılmaktadır. Ancak yine de beklenenden daha düşük bir performans elde edilmektedir. Ayrıca kumaşa sararmaya yol açması, fiyatının yüksek olması ve koku meydana getirmesi bu kimyasalın dezavantajıdır. (Shank 2002)

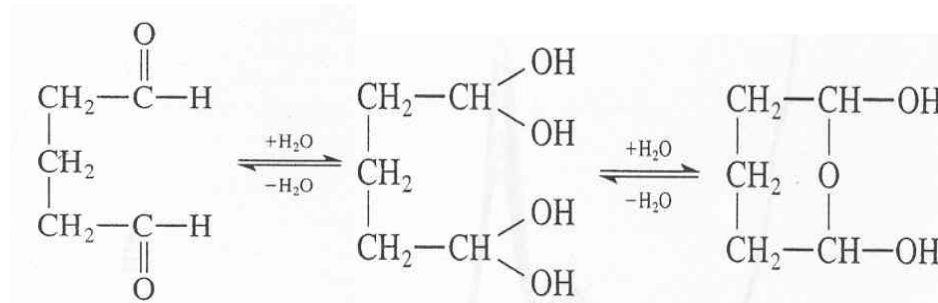


Şekil 2.45. DHDMI 'nın yapısı

Kaynak: SHANK, D. 2002. Non-Formaldehyde Wrinkle-Free Finishing: A Commercial Update. AATCC Review, March, p. 30.

2.4.7.5. Gluteraldehit

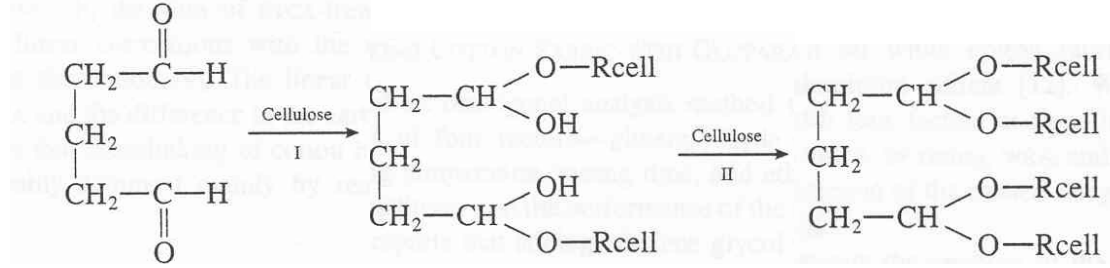
Dialdehitlerin pamuk selülozu için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmasını esas alan çalışmalar 1950 ' lere kadar uzanmaktadır. Çoğu araştırmacı buruşmazlık sağlayıcı kimyasal madde olarak glioksalin üzerinde durmuşlar ve çalışmalarında katalizatör olarak magnezyum klorid ve alüminyum klorid gibi Lewis asitlerini katalizatör olarak kullanmışlardır. Gluteraldehitle pamuğun çapraz bağlanması da incelenmiştir. Gluteraldehitin iki aldehit grubuyla pamuğu çapraz bağlama yeteneği, bu kimyasalın formaldehit içermeyen buruşmazlık sağlayıcı kimyasallara alternatif oluşturmasını sağlamıştır. Aşağıdaki şekilde gluteraldehitin aldehit gruplarının sulu çözeltide hidratlanması gösterilmiştir (Yang ve ark. 2000).



Şekil 2.46. Aldehit gruplarının hidrat oluşumu

YANG, C. Q., W. WEI, D. B. McILWAINE. 2000. Evaluating Glutaraldehyde As a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics. Textile Research Journal, 70(3), p. 231.

Gluteraldehit molekülü iki aldehit grubuna sahiptir. Bu gruplar selülozun hidroksil gruplarıyla hemiasetal ve asetal bağları oluşturarak çapraz bağlanma meydana getirmektedir. Temperaturün yükselmesiyle hemiasetal bağları oluşmaktadır (reaksiyon 1) ve gluteraldehitin oluşturduğu hemiasetal bağları selülozla reaksiyona girerek asetale dönüşmektedir (reaksiyon 2). Söz konusu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde görülmektedir (Yang ve ark. 2000).



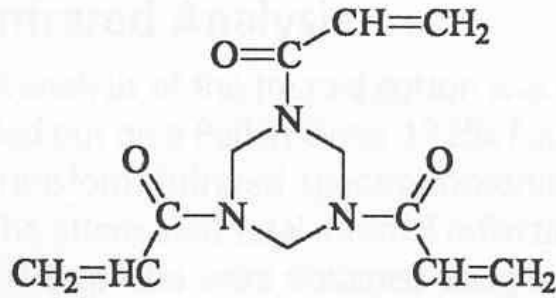
Şekil 2.47. Gluteraldehit ve selülozun reaksiyonları

Kaynak: YANG, C. Q., W. WEI, D. B. McILWAINE. 2000. Evaluating Glutaraldehyde As a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics. Textile Research Journal, 70(3). p. 232.

Gluteraldehitle muamele edilmiş pamuklu kumaşlarda yeter derecede buruşmazlık dayanımı elde edilmiştir. Düşük formaldehitli DMDHEU ile karşılaştırıldığında DMDHEU 'dan daha düşük WRA değerleri ve DP performansı sağlandığı, ancak mukavemetteki azalmanın DMDHEU' dan daha az olduğu gözlenmiştir. Gluteraldehitin dezavantajı uygulanması sırasında koku problemine yol açmasıdır. Serbest gluteraldehitin sebep olduğu kuvvetli koku bu kimyasalın endüstride kullanılabilmesine engel olmaktadır (Yang ve ark. 2000).

2.4.7.6. 1,3,5-Triakrilolaminoheksahidro-S-Triazin (FAP)

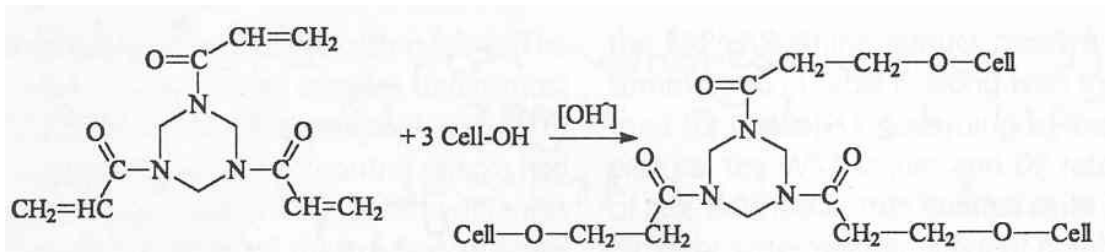
FAP (1,3,5-triakrilolaminoheksahidro-s-triazin) çok yüksek yaş haslıklar sağlayan boyarmadde lif kovalent bağlarını oluşturmak üzere pamukla boyarmaddenin çapraz bağlanması amacıyla geliştirilmiştir. Aşağıdaki şekilde bu kimyasal maddenin yapısı gösterilmektedir (Lewis ve ark. 2002).



Şekil 2.48. FAP(1,3,5-triakrilolaminoheksahidro-s-triazin)' nin yapısı
Kaynak: LEWIS, David M. ; ZHAO, Xiangfeng; TAPLEY, Kelvin N.; “ A New Agent for Cotton Durable Press Finishing under Alkaline Conditions”, AATCC Rewiev; September 2002, s. 38.

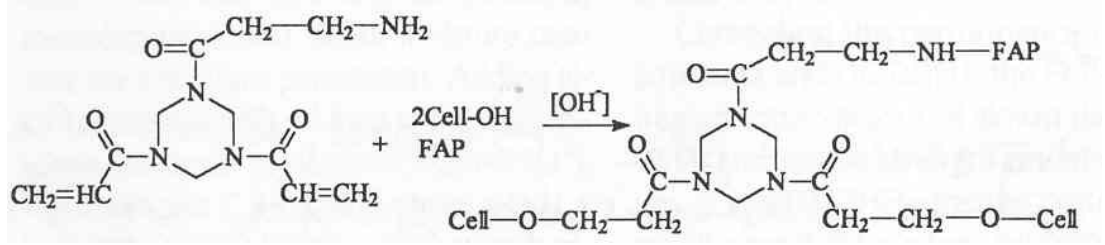
FAP 'de eşit aktivasyona sahip üç çift bağ bulunmaktadır ve bu bağlardan dolayı pamuk selülozuyla çapraz bağlanma sağlanabilmektedir. FAP maddesi asetik anhidrit ortamında konsantre sülfürik asit varlığında paraformaldehit ve akrilonitrilden elde edilmektedir. Elde edilen ürünün dezavantajı suda çözünürlüğünün düşük olması ve pamuğa karşı süstantivitesinin olmamasıdır. Ancak FAP amonyak ile muamele edildiğinde (6:1; FAP:NH₃) FAP ' nin suda çözünebilen ir türevi (FAP-amin) elde edilmektedir (Lewis ve ark. 2002).

Yapılan bir araştırmada katalizatör olarak sodyum karbonat kullanılmıştır. Bitim işlemi pad-dry-cure yöntemine (konvensiyonel yöntem) göre yapılmaktadır. Aşağıdaki şekillerde selülozun FAP ve FAP-amin ile girdiği reaksiyonlar gösterilmiştir (Lewis ve ark. 2002).



Şekil 2.49. FAP ve pamuğun reaksiyonu

Kaynak LEWIS, D. M., X. ZHAO, K. N. TAPLEY. 2002. A New Agent for Cotton Durable Press Finishing under Alkaline Conditions. AATCC Rewiev, September, p. 40.



Şekil 2.50. FAP-amin ve pamuğun reaksiyonu

Kaynak: LEWIS, D. M., X. ZHAO, K. N. TAPLEY. 2002. A New Agent for Cotton Durable Press Finishing under Alkaline Conditions. AATCC Rewiev, September, p. 40.

Dikkat edilmesi gereken nokta çapraz bağlanmanın hafif veya yüksek alkali ortamlarda gerçekleşebilmesi ve iyi buruşmazlık etkisinin sağlanabilmesidir. Hatta daha yüksek alkali konsantrasyonlarında kumaşa iyi bir görünüm elde edilmektedir. Buruşmazlık açısı değerleri, mukavemet kayıpları ve beyazlık açısından değerlendirildiğinde DMDHEU ile yakın sonuçlar verdiği görülmektedir (Lewis ve ark. 2002).

2.4.8. Buruşmazlık Bitim İşlemi Yöntemleri

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

Kuru kondenzasyon tekniği, pamuklu kumaşlara apre kimyasallarının uygulanmasında en yaygın olarak kullanılan konvensiyonel bir metottur. Tekniğin uygulaması basit ve kolaydır. Buruşmazlık apresi kimyasalı ile emdirme - kurutma ve kondenzasyon işlemlerinden oluşmaktadır. Öncelikle kumaş, apre kimyasalı, katalizatör, yumuşatıcı, ıslatıcı ve su içeren apre flottesiyile fularlarda 5-10 dak emdirilmektedir. Kumaş daha sonra, istenen miktarda flotte alacak şekilde (%AF) sıkma silindirlerinden belirli bir basınç ve kumaş hızıyla geçirilmektedir. Kumaş önce kurutulmakta ve ardından çapraz bağlanmanın gerçekleşeceği belirli bir kondenzasyon temperaturünde belirli bir süre kondense edilmektedir (Kittinaovarut 1998).

Kuru kondenzasyon tekniği ile apre uygulanan pamuklu kumaşlar, iyi buruşmazlık açılıarı sağlamaktadırlar. Ancak kopma mukavemetleri, yırtılma mukavemeti ve aşınma dayanımlarında yüksek miktarda düşüşler görülmektedir.

Formaldehit içeren ve içermeyen buruşmazlık sağlayıcı kimyasalların her ikisinde de bu problemler görülür (Kittinaovarut 1998).

2.4.8.2. 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 sağlamaktadır. Bu durum kumaş ıslak haldeyken gerçekleşir. İkinci bileşik ise çapraz bağlayıcıdır (Kittinaovarut 1998).

Yaş kondenzasyon tekniğinde, polimer yapıcı reçine mineral asit varlığında alınan flotte %75-100 arasında olacak şekilde pamuklu kumaşa emdirilmektedir. Daha sonra kumaş hiç hava almayacak şekilde polietilen folyo ile sarılarak belirli sıcaklıklarda belirli bir süre bekletilmektedir. Bu durumda lifler şişmekte ve reçine lif içerisinde belirli derecede polimerize olmaktadır. Polietilen folyo açıldıktan sonra, kumaş sodyum karbonat çözeltisi ile nötralize edilmekte, yıkanmakta ve kurutulmaktadır. Ardından kumaş çapraz bağlayıcı, katalizatör ve diğer aditiflerin (yumuşatıcı ve ıslatıcı) bulunduğu apre banyosu ile emdirilmektedir. Daha sonra apreli kumaş kurutulmakta ve kondenzasyon gerçekleşmektedir. Çapraz bağlayıcı, polimer yapıcının yaş fikse işleminden sonra kuru kondenzasyon tekniği ile emdirilebilir veya yaş fikse işleminden önce polimer yapıcı flottesine ilave edilebilmektedir (Kittinaovarut 1998).

Yaş kondenzasyon tekniğini konvensiyonel kuru kondenzasyon tekniğinden ayıran temel nokta kumaşa reçine emdirilip ıslak vaziyette belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre bekletilmesidir. Bu adım reçine penetrasyonuna ve lif içinde polimerize olmasına olanak sağlamaktadır. Yaş kondenzasyon yönteminde reçine pamuk lifinde diğer yöntemlere göre farklı konumlanır. Yaş kondenzasyon tekniğinde reçine kumaş, iplik ve lifler içerisine girerken kuru kondenzasyon tekniğinde reçinenin önemli bir kısmı lif yüzeyinde kalmaktadır (Kittinaovarut 1998).

Yaş kondenzasyon yöntemi sonunda kumaşın, yaş buruşmazlık derecesi tatmin edici bir düzeye yükselirken kuru buruşmazlık derecesinde pek bir artış olmamaktadır. Bu yöntemle yapılan çalışmalar sonunda kumaşların dayanımlarında görülen düşüş, klasik yöntemdekine nazaran oldukça daha azdır. Bu şekilde işlem gören kumaşların kullanma sırasında normal düzeyde buruşmalarına karşın a, daha yüksek kalıcı düzgünlük performans değerlerine sahiptirler.(Kittinaovarut 1998).

2.4.8.3. Post- Curing Tekniği

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 sağlanmaktadır¹⁹

Bu yöntemlerden başka iki yöntem daha değerli olacaktır. Bu iki yöntemde de mamul oluşturulduktan sonra, yani giysi şeklini aldıktan sonra buruşmazlık apresi uygulanmaktadır.¹

“*Garment- dip method*” ta mamul apre görmemiş kumaştan imal edilmektedir. Daha sonra “post-cure” yöntemindekine benzer bir şekilde apre flottesıyla alınan flote oranı %65 olacak şekilde emdirilmekte, mamulde %8-10 arasında nem kalacak şekilde kurutulmaktadır¹.

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

2.4.9. Buruşmazlık Bitim İşleminin Kumaş Üzerindeki Etkileri

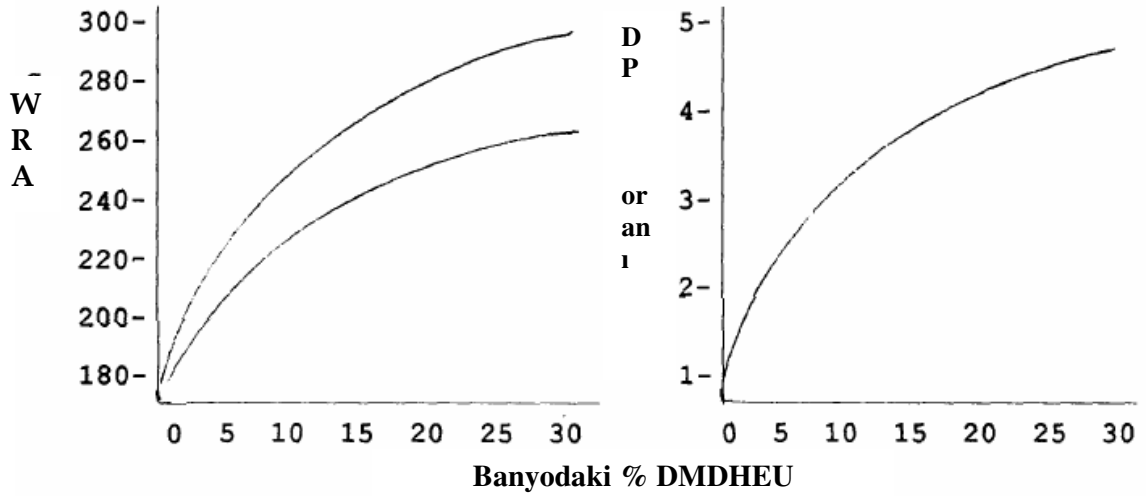
Kumaş özelliklerinin değişimi lifle oluşturulan çapraz bağ sayısına bağlıdır. Buruşma toparlanması ve DP (kalıcı durum) özelliklerinin iyileşmesi, çekme değerinin

¹⁹ <http://apparel.indiamart.com/lib/manufacturing/wrinkle11021998.html>

azalması çapraz bağlanmanın sonuçlarıdır. Hem çapraz bağlanmanın hem de asit katalizatörlerinin life zarar vermesinin sonucu olarak mukavemet kayıpları ve düşük sürtünme görülmektedir. Çapraz bağ sayısı kullanılan kimyasal maddeye ve kondenzasyon derecesinden etkilenmektedir. Kondenzasyon derecesi ise kullanılan ajanların kimyasal yapısına, katalizator tipine, tampon varlığına, süreye ve sıcaklığa bağlıdır (Tomasino 1992).

2.4.9.1. Kullanılan Kimyasal Maddelere Göre Buruşmazlık Performansı

DP performansının artırmanın en açık yolu, kumaş üzerine daha fazla kimyasal madde ilave etmektir. Kumaş performansı ve DMDHEU ilavesi arasındaki ilişki aşağıdaki grafikte görülmektedir. Banyodaki reaktan konsantrasyonu arttıkça ıslak ve kuru haldeki buruşma toparlanması da artmaktadır. Grafikte kumaş yüzey düzgünlüğü ile olan ilişki de görülmektedir (Tomasino 1992).



Şekil 2.51. Banyodaki DMDHEU konsantrasyonuna göre WRA ve DP oranlarının değişimi kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 150.

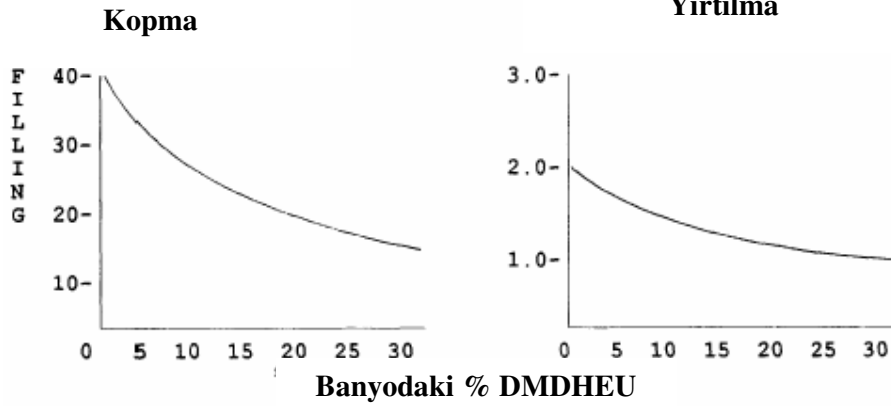
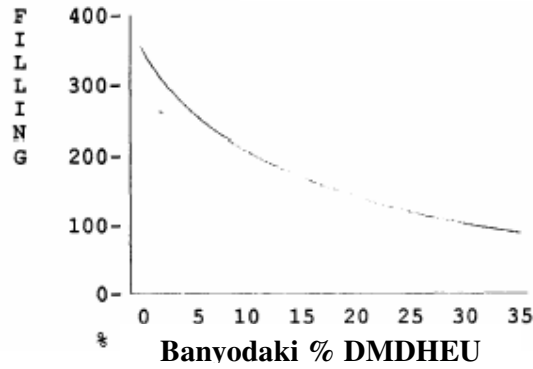
Başlangıçta buruşma toparlanmasında belirgin bir artış mevcuttur. DMDHEU oranı (banyodaki ticari oran %15-20) %7'lere ulaştığı zaman buruşma toparlanması değerindeki artış yavaşlamaktadır (Tomasino 1992).

2.4.9.2. Gerilme, Yırtılma ve Aşınma Dayanımı

Pamuğun gerilme, yırtılma ve aşınma dayanımındaki azalmaları direkt olarak çapraz bağ sayısına bağlıdır. Şekil 17'de gerilme, yırtılma ve aşınma dayanımları ile banyodaki DMDHEU oranı arasındaki ilişki görülmektedir. Her eğride %15 ticari DMDHEU oranından sonra bir düşüş görülmektedir. DP performansı da bu konsantrasyondan sonra azalmaktadır. Mukavemet ve aşınma dayanımı başlangıç değerlerinden %30-60 oranında azalır (Tomasino 1992).

Önemli Noktalar

- Lifin sertleşmesine bağlı olarak fiziksel özelliklerde görülen zayıflama engellenememektedir. Çapraz bağlanmadan kaynaklanan mukavemet kaybı bir asit soyma işlemi ile giderilebilmektedir. Üre ile tamponlanmış %1'lik fosforik asitle 1 saat kaynama sonucu tüm çapraz bağlar kırılmaktadır ve mukavemet %70 oranında geri kazanılmaktadır.
- Katalizatörlerin meydana getirdiği lif hasarları da fiziksel özellikleri olumsuz etki etmektedir. Bunu önlemek için kuvvetli asit katalizatörlerinden ve yüksek kondenzasyon sıcaklıklarından kaçınılması gerekmektedir.
- Lifin hasar görmesi sonucu kopma mukavemeti düşmektedir. Yırtılma mukavemeti ise hem lifin hasar görmesinden hem de kumaşın sertleşmesinden etkilenmektedir. Dolayısıyla sert ve pürüzlü kumaşlar daha kolay yırtılmaktadır.
- %100 pamuklu liflerin DP özellikleri tüm faktörler dikkatlice göz önüne alınarak iyileştirilebilmektedir.

Kumaş mukavemeti**Aşınma mukavemeti**

Şekil. 2.52. Banyodaki DMDHEU konsantrasyonuna göre kopma, yırtılma ve aşınma mukavemetlerinin değişimi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 152.

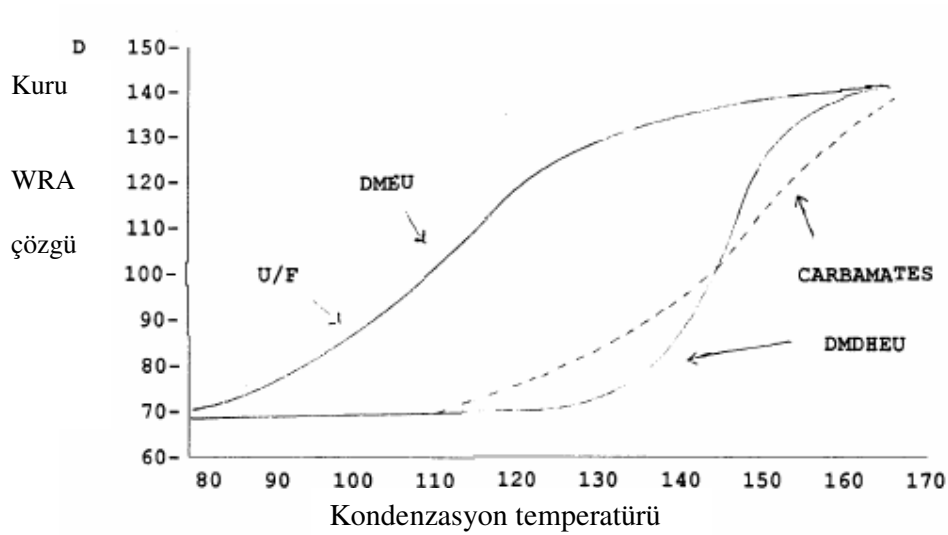
2.4.9.3. Kondenzasyon Temperaturlerine Göre Buruşma Toparlanması

Buruşma toparlanması- kondenzasyon sıcaklığı arasındaki ilişki şekil 18'de gösterilmiştir. Çapraz bağlanmanın gerçekleştiği temperatur reaktanın yapısına göre değişmektedir. Şekildeki reaktanlar kolay kondense olan (U/F, DMEU), ve zor kondense olan (DMDHEU, karbamatlar) olarak iki gruba ayrılmıştır. Kumaş kurumaya başladığı andan itibaren kondenzasyon başlar. Kondenzasyon temperaturleri 130°C'ya kadar çıkar (Tomasino 1992).

Önemli Noktalar

- DMEU ve U/F, kumaş kuruduğu anda kondense olmaktadır. Kondenzasyon sıcaklığını azaltmak ve bunun yerine kondenzasyon süresinin uzatılması, çapraz bağ sayısını arttırmaktadır.
- DMDHEU ve karbamatlar, çapraz bağlanmaya başlamadan önce kumaş sıcaklığı 130°-150°C olması gerekmektedir.

Bazı proseslerde 420°F gibi çok yüksek kondenzasyon sıcaklıkları kullanılmış ve proses hızı lineer bir şekilde arttığı görülmüştür. Kuruma ve kondenzasyon işlemi aynı sıcaklıkta meydana geldiği için; bütün su uzaklaştırılıncaya kadar kumaş sıcaklığı hava sıcaklığına gelmemektedir. Süre çok kısa tutulduğu için kumaş sıcaklığı 420°F'a ulaşmamaktadır. Bu yöntem 'flash kür' adı verilmektedir (Tomasino 1992).



Şekil 2.53. Kondenzasyon sıcaklığındeki artışa göre çözgüdeki buruşmazlık açılarının değerlendirilmesi

Kaynak: TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p. 154.

2.5.9.4. Diğer Kumaş Özellikleri

Çekme

Kumaşın çekmesi ıslak prosesler esnasında uygulanan gerilimlerin bir sonucudur. Bazı örme kumaşlar ön terbiye ve boyama esnasında hem enden hem boydan çekmektedir. Örme kumaşlar yapı itibariyle buruşmaya karşı dayanıklıdırlar, fakat kumaş eni çok geniş olduğunda çekme meydana gelmektedir. Kumaşa mekanik işlemler uygulanması dolayısıyla bu sorun ortadan kaldırılabilmektedir. Çapraz bağlanma kumaşın çekmesini önlemektedir. İyi işlem görmüş bir kumaşta çekme değeri %2'den daha azdır (Tomasino 1992).

Sararma

Ortam şartlarının bir sonucu olarak kumaş sararmaktadır. Örneğin yüksek kondenzasyon sıcaklıkları ve kuvvetli katalizatörler pamuklu kumaşlara zarar vermektedir. Bazı reaktanlar ise direkt olarak sararmaya yol açmaktadır. Özellikle nitrojenli bileşikler ısıyla renk vermektedir. Sararma probleminin giderilmesi için tamponlar kullanılmaktadır (Tomasino 1992).

Klor Dayanımı

Nitrojenli bileşikler, hipoklorit ile reaksiyona girerek sıcaklıkla bozulan kloramitleri oluşturmaktadır. Kloramitler selüloza zarar veren hidroklorik asit açığa çıkarmaktadır. NH grubu içeren reçineler, reaktanlar ve çapraz bağlar ağartma banyosundan kloru alarak kloramitleri meydana getirmektedir. Liflerin mukavemetinin düşmesi ve kumaşın yanması hidroklorik asit çıkmasının sonucudur (Tomasino, 1992).

3. MATERYAL

3.1. Materyal

3.1.1. Denemelerde Kullanılan Kumaşın Özellikleri

Yapılan denemelerde % 100 pamuklu kumaş kullanılmıştır. Kullanılan kumaşın özellikleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kumaşın özellikleri

	Çözgü	Atkı
Hammadde	% 100 pamuk	
Dokuma örgüsü	3/1 S dimi	
İplik numarası	35 Nm	40 Nm
İplik sıklığı	24 çözgü/cm	22 atkı/cm
Kumaşın gramajı	175 g/m ²	

Çalışmada kullanılan kumaş İsko Tekstil A.Ş' den tedarik edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Reaktif Boyarmaddeler

Çalışmada kullanılan reaktif boyarmaddeler ve özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Seçilen boyarmaddeler üretici firmaları tarafından pamuklu mamullerin boyanması için öncelikle önerilen ve karışımlarının birbiriyle uyumlu olduğu belirtilen boyarmaddelerdir. Kullanılan boyarmaddeler Dystar firmasının Bursa temsilciliği Kemist Kimya 'dan temin edilmiştir.

Çizelge 3.2. Boyarmaddeler ve Özellikleri

Boyarmadde Adı	Reaktif grup	CI no
Procion Navy HEXL	MCT/MCT**	Verilmemiştir.*
Procion Crimson HEXL	MCT/MCT**	Verilmemiştir*
Procion Yellow HEXL	MCT/MCT**	Verilmemiştir.*

(* Classic Dyestuff Inc., Product Catalog, 2005)

(**RITTER, A. 1999.Reaktivfarbstoffe Mit Cyclischen Amidgruppen-Synthese, Eigenschaften und Färberisches Verhalten. Universität Stuttgart, p. 19.)

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.3.1. Boyamada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Boyama denemelerinde yardımcı kimyasal olarak sadece tuz ve soda (Na_2CO_3) kullanılmıştır.

Boyamada kullanılan yardımcı kimyasallar Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Kimya Laboratuvarı 'ndan temin edilmiş olup hepsi ticari saflıktadır.

3.1.3.2 Buruşmazlık Bitim İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

FIXAPRET AB-9: Buruşmazlık bitim işlemi kimyasal maddesi

Kimyasal Yapısı: Modifiye edilmiş dimetildihidroksi etilenüre

Özellikleri:

- Temiz, sarımsı, sulu çözelti halindedir.
- Özgül ağırlığı 20° 'de yaklaşık $1,20 \text{ g/cm}^3$ ' tür.
- pH ' ı 4,0-5,0 arasındadır.
- Soğuk suda her oranda çözünebilmektedir.
- Fixapret AB-9 diğer apre ve terbiye maddeleriyle birlikte kullanılabilir.
- Selüloz ve selüloz karışımı mamullerin buruşmazlık apresinde kullanılmaktadır.
- Hidrolize karşı yüksek stabiliteye sahiptir.
- Yüksek sıcaklıklarda yıkama ve kuru temizlemeye karşı dayanıklıdır.
- Apre yapılmış kumaşlar LAW 112 ve AATCC 112 standartlarının gerektiği 75 ppm sınırını korumaktadırlar.
- 5 ile 30° arasındaki sıcaklıklarda depolanmaktadır.

RUCON FAN: Buruşmazlık bitim işlemleri kimyasal maddesi

Kimyasal Yapısı: Modifiye edilmiş N-metiol dihidroksi etilen üre

Özellikleri:

- Berrak, sarımsı sıvı
- Özgül ağırlığı 20 ° 'de 1,22-1,24 g/cm³ 'tür.
- pH 4,5-5 arasındadır.
- Soğuk su ile her oranda seyreltilebilmektedir.
- Reçine apresinde kullanılan katkı maddeleri, yumuşatıcılar, dolgunluk maddeleri, su, yağlar ve yağ itici maddelerle optik beyazlatıcılar gibi kimyasal maddelerle yüksek uyumluluk göstermektedir.
- Uygun katalizator kullanılması ve kondenzasyon işleminin doğru yapılması halinde içerdiği formaldehit miktarı LAW 112 ' ye uymaktadır.
- Apre uygulanmış mamul yüksek boyut stabilitesine sahiptir.
- Klor tutma özelliği yoktur.
- Nötrdür.
- Ürün ısıya karşı hassastır ve 40 ° C ' nin üzerindeki sıcaklıklarda depolanmamalıdır.

ORGACREASE VLF: Buruşmazlık bitim işlemleri kimyasal maddesi

Kimyasal Yapısı: Modifiye edilmiş glioksalik reçine

Özellikleri:

- Açık saman sarısı, saydam sıvı
- Non-iyoniktir.
- pH ' ı 3,0-5,0 arasındadır.
- Soğuk su ile her oranda çözünebilmektedir.
- Kullanılan tüm terbiye maddeleriyle uyumludur.
- Ürün ve kumaş üzerinde çok düşük serbest formaldehit içeriğine sahiptir.
- İyi klor dayanımına sahiptir.
- Sararmaya neden olmamaktadır.
- İyi boyut stabilitesi sağlamaktadır.
- Katalizator olarak Catalist FX önerilmektedir.
- 0 ile 40 ° C arasında depolanmalıdır.

Catalist FX: Orgacrease VLF için önerilen katalizatör

Kimyasal yapısı: Magnezyum klorür bazlı bir maddedir.

Özellikleri:

- Renksiz sıvı
- Soğuk suda her oranda çözünebilmektedir.
- pH 1,0 ' dir.
- Yoğunluğu 9,6 lbs/gallon ' dur.
- Fikse hızını arttırmaktadır.
- 5-40 ° C arasında depolanabilmektedir.

KNITTEX FST : Buruşmazlık bitim işlemleri kimyasal maddesi

Kimyasal Yapısı: Metoksi metillenmiş dihidroksi etilen üre

Özellikleri:

- Hafif sarımsı, berrak sıvı
- 20 ° C 'de özgül ağırlığı yaklaşık 1,20 g/cm³ ' tür.
- pH ' ı 4,0-5,0 arasındadır.
- Soğuk su ile kolayca çözünebilmektedir.
- Oeko Tex Standart 100 şartlarını sağlamaktadır.
- Hidrolize karşı dayanıklılığı iyidir.
- Yüksek reaktiviteye sahiptir.
- 20 ° C' de kapalı olarak 2 yıl saklamak mümkündür.
- Sağlanan apre etkisi yüksek sıcaklıktaki yıkamalara karşı dayanıklıdır.

Magnezyum klorür

Buruşmazlık bitim işlemlerinde kullanılan bütün kimyasallar ticari saflıktadır.

Fixapret AB-9 BASF Türk İstanbul temsilciliğinden, Rucon FAN ve magnezyum klorür Rudolf-Duraner A.Ş 'den, Orgacrease VLF ve Catalist FX Organik Kimya, Knittex FST Ciba Kimyasal firmasının Bursa temsilciliğinden temin edilmiştir.

3.1.4. Kullanılan Aletler ve Cihazlar

3.1.4.1. Chyo Hassas Terazı

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

3.1.4.2. Kay-Mak Numune Boyama Makinası

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan 3 kg kumaş kapasiteli numune boyama makinesinde 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 ısıtılmalđ laboratuar tipi numune boyama makinesinde boyama deneyleri yapılmıştır.

3.1.4.4. Macbeth ColorEye MS2020 Reflektans Spektrofotometresi

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Macbeth ColorEye MS2020 Reflektans Spektrofotometresi ile, boyanmış numunelerin buruşmazlık işlemleri görmeden önce ve sonra renk ölçümleri yapılmıştır.

3.1.4.5. Werner Mathis AG Fulard

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'nda bulunan Werner Mathis AG fulard ile boyanmış numunelerin buruşmazlık bitim işlemleri yapılmıştır.

3.1.4.6. Taylan Marka Mini Ram

Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı 'nda bulunan Taylan marka ram ile kumaşların kurutma ve kondenzasyon 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 yıkama, boyama ve buruşmazlık bitim 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 boyalı ve boyasız kumaşların bitim işlemi görmeden önce ve bitim işlemlerinden sonra renk ölçümü yapılmıştır.

3.2.2. Haşıl Sökme Prosesi

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 reçetesi:

% 0,4 Gemsize HT, Yüksek aktiviteli HT haşıl sökme enzimi

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

1 g/l köpük kesici

Ç.O: 1/30

60 ° C 'de Gemsize HT ilavesi yapılmıştır. Haşıl sökme prosesi 90°C 'de 30 dakika muamele edilmiştir.

Haşıl sökme işleminden sonra kumaş 30 dakika soğuk durulama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra ağartma adımına geçilmiştir.

Kumaş üzerindeki haşılın söküldüğü I₂/KI testi uygulanarak tespit edilmiştir.

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 Prosesi

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

95 ° C ' de 30 dakika muamele

pH: 10-11

Ç.O: 1/30

Ağartma işleminden sonraki işlem adımları soğuk durulama, 1 g/l asetik asitle 10-15 dakika süreyle nötralizasyon ve tekrar durulama şeklindedir. Ağartma işleminden sonra kumaş kurumaya bırakılmıştır.

3.2.4. Boyama Prosesi

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 flotte 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

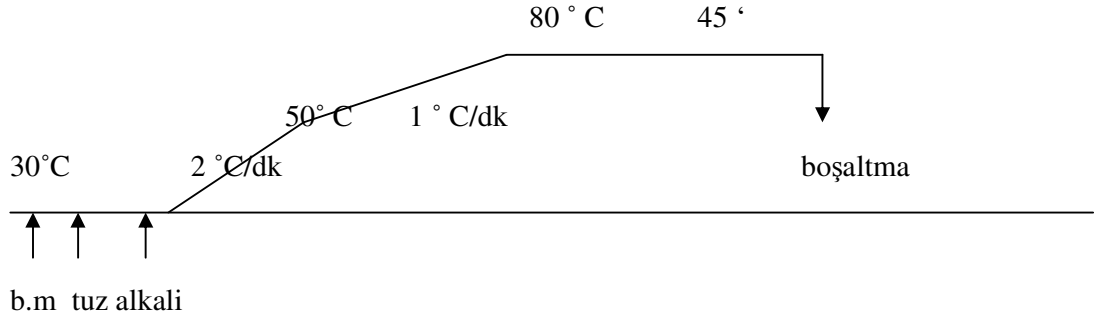
60 g/l Tuz

15 g/l Soda

1:30 Flotte 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 dak 50°C'de soğuk yıkama

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

10 dak 70°C'de ılık yıkama

10 dak 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 numunelerin buruşmazlık bitim işlemi görmeden önce ve buruşmazlık bitim işlemlerinden sonra renk ölçümü yapılmıştır. Bu şekilde buruşmazlık bitim işlemlerinin rengi nasıl değiştirdiği tespit edilmiştir.

3.2.6. Buruşmazlık Bitim İşleminin Uygulanması

Buruşmazlık bitim işlemi deneyleri Werner Mathis AG Fulard makinasında yapılmıştır.

Buruşmazlık bitim işleminde 3’ er gramlık boyanmış numuneler kullanılmıştır.

Buruşmazlık bitim işlemi Fixapret AB-9, Rucon FAN, Orgacrease VLF ve Knittex FST ticari isimlerine sahip buruşmazlık kimyasal maddelerinin hepsi için 40 g/l, 80 g/l ve 120 g/l olmak üzere 3 konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Her dört kimyasal madde için de üç farklı kondenzasyon sıcaklığı uygulanmıştır ve bu sıcaklıklar 120, 150 ve 180°C ‘tır.

Kimyasal maddelere göre uygulama şartları aşağıda verilmiştir:

FIXAPRET AB-9:

- Katalizator sistem olarak magnezyum klorür kullanılmıştır.
- Uygulamada Fixapret Ab-9 ‘ un katalizatorüne oranı 1:6 ‘dır.
- Çözelti pH ‘ 4,5-5,0 civarındadır.

RUCON FAN:

- Katalizatör sistem olarak magnezyum klorür kullanılmıştır.
- Uygulamada kimyasalın ' un katalizatöre oranı 1:5 'tir
- Çözelti pH ' 4 ' tür.

ORGACREASE VLF:

- Katalizatör sistem olarak magnezyum klorür bazlı Catalist FX kullanılmıştır.
- Uygulamada kimyasalın ' un katalizatöre oranı 1:4 'tür.
- Çözelti pH ' 4 ' tür.

KNITTEX FST:

- Katalizatör sistem olarak magnezyum klorür kullanılmıştır.
- Uygulamada kimyasalın ' un katalizatöre oranı 1:4 'tür.
- Çözelti pH ' 5 ' tir.

Dört ayrı kimyasal maddenin kullanımıyla ilgili genel şartlara dönüldüğünde şunların söylenmesi gereklidir: Buruşmazlık kimyasalları çözelti hazırlanırken soğuk su ile seyreltilmiştir. Alınan flotte oranı %90-95 olacak şekilde silindir basıncı 3 bar olarak ayarlanmıştır. Apre sonrası kurutma ramözde 90°C 'ta 4 dakika yapılmıştır. Kondenzasyon aşaması ise biraz önce ifade edildiği gibi 120,150 ve 180°C 'lerde 3 dakika muamele ile gerçekleştirilmiştir.

Kondenzasyon sonrasında numune üzerinde fikse olmamış kimyasal maddelerin uzaklaştırılması amacıyla 1 g/l Na₂CO₃ ile 50°C' de 10 dakika süreyle yıkama yapılmıştır. Yıkamadan sonra numuneler tekrar 80°C' de 3 dakika kurutulmuştur.

3.2.7. Buruşmazlık Açısının Ölçülmesi

Buruşmazlık açısı ölçümleri Uludağ Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Tekstil Laboratuvarı 'nda bulunan James H. Heal& Co.Ltd firmasından tedarik edilen buruşmazlık açısı tayin cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Buruşmazlık açısı ölçümlerinde AATCC Test Method 66-1990 isimli standardı esas alınmıştır. Bu standarda göre çözü ve atkı yönünde, 15x40 mm boyutlarında altışar numune hazırlanmıştır. Çözü ve atkı numunelerinin üçer adedi yüz yüze, üçer adedi arka arkaya gelecek şekilde 500 g ağırlık altında 5 dakika, ağırlık kaldırıldıktan sonra 5 dakika bekletilmış buruşmazlık açısı ölçülmüştür.

Çözü ve atkı yönlerindeki buruşmazlık açılarının toplamları araştırma sonuçları kısmında kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. Fixapret AB-9 ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri

Çizelge 4.1. Boyanmış ve apre uygulanmamış numunelerin renk ölçüm sonuçları(Fixapret AB-9 için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	38,23	34,40	5,49	34,84	9,06	9,1238
150°C	37,82	34,27	5,67	36,24	9,40	9,4541
180°C	38,13	34,56	6,08	35,09	9,98	9,2952
80 g/l						
120°C	38,07	34,58	6,25	35,14	10,24	9,3339
150°C	38,28	36,51	6,10	35,05	10,01	9,1603
180°C	38,42	34,31	5,96	34,83	9,86	9,2958
120 g/l						
120°C	38,26	34,38	5,59	34,83	9,24	9,1063
150°C	38,02	34,77	6,21	35,32	10,12	9,4123
180°C	37,93	34,39	6,07	34,92	10,04	9,3874

Çizelge 4.2. Boyanmış ve apre uygulanmış numunelerin renk ölçüm sonuçları(Fixapret AB-9 için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	39,14	34,44	5,16	34,82	8,51	8,4993
150°C	38,88	34,48	5,00	34,84	8,25	8,6216
180°C	38,91	34,90	5,70	35,37	9,27	8,7191
80 g/l						
120°C	39,28	34,76	5,93	35,26	9,68	8,4783
150°C	39,17	34,77	5,18	35,16	8,47	8,4343
180°C	39,38	34,64	5,59	35,09	9,16	8,2847
120 g/l						
120°C	38,69	35,18	5,53	35,61	8,93	9,0117
150°C	39,15	34,82	5,35	35,22	8,74	8,4981
180°C	39,08	34,58	5,65	35,05	9,29	8,4298

Çizelge 4.3. Apre uygulanmamış ve apre uygulanmış numunelerin renk farkları(Fixapret AB-9 için)

Kons./temp.	Renk farkları			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
40 g/l				
120°C	0,77	0,10	-0,06	0,78
150°C	0,92	0,19	-0,72	1,06
180°C	0,78	0,35	-0,38	0,94
80 g/l				
120°C	1,21	0,19	-0,33	1,27
150°C	0,99	0,26	-0,92	1,39
180°C	0,97	0,33	-0,37	1,1
120 g/l				
120°C	0,99	0,75	-0,10	1,06
150°C	1,13	0,05	-0,86	1,43
180°C	1,15	0,20	-0,41	1,25

Fixapret AB-9 kimyasal maddesinin kullanıldığı buruşmazlık bitim işleminde apre öncesindeki ve sonrasındaki renk değerleri gözlenmiş ve aradaki renk farkları hesaplanmıştır.

Buruşmazlık bitim işleminin renk üzerinde değişikliğe yol açtığı gözlenmiştir. Genel olarak kimyasal madde konsantrasyonunun artmasıyla renk farkının arttığı yargısına varılabilmektedir. Yine genel olarak ΔE değerleri incelendiğinde en yüksek farkın tüm konsantrasyonlar için 150°C’ de gerçekleştiği gözlenmektedir.

ΔL^* değeri konsantrasyonun artmasıyla hafif bir artış göstermektedir. Δa^* değerlerinde gözlenen yine konsantrasyon artışına bağlı olarak farkın çok az arttığıdır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak farkın artması Δb^* ve ΔE değerleri için de söz konusudur.

Bununla birlikte en yüksek ΔL^* değeri Fixapret AB-9 ‘ un 80 g/l konsantrasyonu ile 120°C ‘ de uygulanması ile elde edilmiştir. En yüksek Δa^* değeri 120 g/l konsantrasyon ve 120°C ‘ deki denemede gözlenmiştir. En yüksek Δb^* değeri 80 g/l kimyasal madde ve 150°C kondenzasyon temperaturünde sağlanmıştır. Maksimum ΔE değeri 120 g/l kimyasal madde konsantrasyonu ve 150°C ‘ deki buruşmazlık bitim işleminde sağlanmıştır.

4.2. Rucon FAN ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri

Çizelge 4.4. Boyanmış ve apre uygulanmamış numunelerin renk ölçüm sonuçları (Rucon FAN için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	37,92	34,49	6,07	35,03	9,98	9,4248
150°C	38,06	34,61	6,25	35,17	10,24	9,3555
180°C	38,44	35,23	6,66	35,86	10,70	9,2433
80 g/l						
120°C	38,42	34,94	5,59	35,38	9,09	9,1841
150°C	38,29	35,03	5,73	35,49	9,62	9,3147
180°C	38,76	34,98	5,65	35,43	9,17	8,9558
120 g/l						
120°C	38,43	34,84	5,77	35,32	9,40	9,1560
150°C	38,19	34,85	5,89	35,35	9,58	9,3295
180°C	38,52	34,79	5,75	35,27	9,38	9,0789

Çizelge 4.5. Boyanmış ve apre uygulanmış numunelerin renk ölçüm sonuçları(Rucon FAN için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	38,56	34,88	6,34	35,45	10,30	9,0619
150°C	38,68	35,01	6,21	35,56	10,06	8,9462
180°C	39,13	35,54	6,53	36,13	10,40	8,6954
80 g/l						
120°C	38,94	34,78	5,32	35,18	8,69	8,6977
150°C	38,62	35,10	5,31	35,43	8,58	8,9859
180°C	39,29	35,02	5,09	35,40	8,26	8,4337
120 g/l						
120°C	38,81	35,14	5,68	35,59	9,18	8,8884
150°C	38,88	34,88	5,27	35,27	8,59	8,7036
180°C	39,00	34,51	5,23	34,74	8,10	8,4528

Çizelge 4.6. Apre uygulanmamış ve apre uygulanmış numunelerin renk farkları (Rucon FAN için)

Kons./temp.	Renk farkları			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
40 g/l				
120°C	0,65	0,39	0,27	0,87
150°C	0,62	0,40	-0,04	0,77
180°C	0,69	0,31	-0,13	0,91
80 g/l				
120°C	0,53	-0,16	-0,27	0,64
150°C	0,33	0,07	-0,42	0,60
180°C	0,56	-0,10	-0,43	0,88
120 g/l				
120°C	0,37	0,29	-0,09	0,59
150°C	0,69	0,03	-0,63	0,96
180°C	0,48	-0,21	-0,52	0,80

Rucon FAN kimyasal maddesi ile yapılan buruşmazlık bitim işleminde az renk farkı gözlenmiştir.

ΔL^* değerleri incelendiğinde en yüksek ΔL^* değerinin 120 g/l konsantrasyon ve 150°C kondenzasyon temperaturünde ve 40 g/l konsantrasyon ve 180°C 'de olduğu görülmektedir. ΔL^* değerlerinin konsantrasyon artışına bağlı olarak değişme kaydetmediği gözlenmiştir.

Δa^* değerlerindeki en yüksek değer yine 40 g/l konsantrasyon için ve 150°C 'lerde gözlenmektedir.

Δb^* değerlerinde maksimum fark değeri 120 g/l konsantrasyon ve 150°C kondenzasyon temperaturünde elde edilmiştir. Ayrıca konsantrasyon arttıkça b^* değerindeki fark artmaktadır.

ΔE değerleri göz önüne alınırsa en yüksek ΔE değerinin 120 g/l konsantrasyon ve 150 ° C 'de elde edildiği söylenmelidir.

Kimyasal madde konsantrasyonu arttıkça b^* değeri, C değeri, h değeri ve K/S değerleri azalmıştır. Kimyasal madde konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak a^* değerlerinde pek bir değişiklik olmamış, bununla birlikte L^* değeri biraz artmıştır.

4.3. Orgacrease VLF ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri

Çizelge 4.7. Boyanmış ve apre uygulanmamış numunelerin renk ölçüm sonuçları (Orgacrease VLF için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	37,92	34,83	5,61	35,27	9,15	9,5288
150°C	37,88	34,84	5,59	35,29	9,12	9,5621
180°C	38,08	34,71	5,74	35,18	9,39	9,3672
80 g/l						
120°C	37,87	34,84	5,79	35,33	9,43	9,5821
150°C	38,11	34,94	5,87	35,43	9,54	9,4263
180°C	38,61	34,81	5,79	35,29	9,44	8,9813
120 g/l						
120°C	38,25	35,00	5,63	35,45	9,14	9,3107
150°C	38,54	35,00	6,03	35,52	9,77	9,3461
180°C	38,17	34,95	5,73	35,41	9,31	9,3370

Çizelge 4.8. Boyanmış ve apre uygulanmış numunelerin renk ölçüm sonuçları(Orgacrease VLF için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	38,84	34,96	5,11	35,34	8,31	8,8426
150°C	38,47	35,18	5,35	35,50	8,36	9,1275
180°C	38,84	35,31	5,67	35,76	9,12	8,8855
80 g/l						
120°C	38,57	35,13	5,59	35,57	9,03	9,1371
150°C	38,73	35,00	5,34	35,41	8,67	8,8777
180°C	38,37	35,05	5,73	35,51	9,29	9,0592
120 g/l						
120°C	38,61	34,69	5,54	35,13	9,07	8,9422
150°C	38,81	34,91	5,43	35,33	8,86	8,7936
180°C	38,72	34,68	5,53	36,45	9,06	8,6999

Çizelge 4.9. Apre uygulanmamış ve apre uygulanmış numunelerin renk farkları (Orgacrease VLF için)

Kons./temp.	Renk farkları			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
40 g/l				
120°C	0,81	0,20	-0,28	0,90
150°C	0,63	0,34	0,07	0,80
180°C	0,76	0,60	-0,07	1,00
80 g/l				
120°C	0,70	0,09	-0,43	0,71
150°C	0,62	0,06	-0,53	0,88
180°C	0,55	0,24	-0,06	0,61
120 g/l				
120°C	0,36	-0,31	-0,09	0,51
150°C	0,61	-0,09	-0,58	0,87
180°C	0,55	-0,27	-0,20	0,68

Orgacrease VLF ile yapılan buruşmazlık bitim işleminin kumaş rengini etkilediği görülmüştür. Gözlenen renk farkı konsantrasyonun artmasına veya azalmasına bağlı olarak pek değişmemiştir.

En yüksek ΔL^* değeri 40 g/l konsantrasyonunda ve 120°C sıcaklıkta elde edilmiştir. En yüksek Δa^* değeri 40 g/l konsantrasyonunda ve 150°C sıcaklık için sağlanmıştır. En yüksek Δb^* değeri 120 g/l konsantrasyonunda ve 150°C sıcaklıkta elde edilmiştir. En yüksek ΔE değeri 40 g/l konsantrasyonunda ve 180°C sıcaklıklarda elde edilmiştir.

Kimyasal madde konsantrasyon arttıkça L^* , c ve a^* değerlerinde pek bir değişiklik olmamış; b^* , h ve K/S değerleri azalmıştır. b^* ve h değerlerindeki azalma K/S ' e göre daha hafiftir.

4.4. Knittex FST ile Uygulanmış Buruşmazlık Bitim İşlemine Ait Renk Değerleri

Çizelge 4.10. Boyanmış ve apre uygulanmamış numunelerin renk ölçüm sonuçları
(Knittex FST için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	38,33	34,98	5,25	35,37	8,53	9,2359
150°C	38,18	34,92	5,95	35,37	9,19	9,3266
180°C	38,46	34,96	5,37	35,37	8,73	9,1225
80 g/l						
120°C	37,99	34,62	5,75	35,10	9,44	9,3929
150°C	38,04	34,66	5,72	35,13	9,37	9,3635
180°C	38,10	35,00	5,83	35,48	9,46	9,4159
120 g/l						
120°C	38,56	34,86	5,59	35,30	9,11	9,0184
150°C	38,17	34,73	5,99	35,24	9,78	9,2923
180°C	38,18	34,90	5,70	35,37	9,27	9,3094

Çizelge 4.11. Boyanmış ve apre uygulanmış numunelerin renk ölçüm sonuçları
(Knittex FST için)

Kons./temp.	Renk parametreleri					
	L*	a*	b*	C*	h	K/S
40 g/l						
120°C	39,10	35,12	5,13	35,50	8,30	8,6848
150°C	38,94	35,14	5,18	35,51	8,38	8,7886
180°C	39,18	35,05	5,08	35,54	8,57	8,5366
80 g/l						
120°C	38,94	35,18	5,61	35,62	9,07	8,8647
150°C	39,14	34,98	5,24	35,62	8,72	8,6070
180°C	38,98	35,22	5,36	35,63	8,66	8,7318
120 g/l						
120°C	39,29	35,53	5,32	35,92	8,52	8,6978
150°C	39,02	35,07	5,39	35,67	9,07	8,6731
180°C	39,27	34,96	5,28	35,41	8,80	8,5951

Çizelge 4.12. Apre uygulanmamış ve apre uygulanmış numunelerin renk farkları (Knittex FST için)

Kons./temp.	Renk farkları			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
40 g/l				
120°C	0,87	0,06	-0,27	0,93
150°C	0,76	0,22	-0,47	0,94
180°C	0,72	0,09	-0,29	0,93
80 g/l				
120°C	0,95	0,56	-0,14	1,13
150°C	1,1	0,33	-0,48	1,29
180°C	0,88	0,23	-0,47	1,10
120 g/l				
120°C	0,73	0,67	-0,27	1,06
150°C	0,85	0,34	-0,59	1,13
180°C	0,83	0,06	-0,42	0,94

Knittex FST kimyasal maddesi ile buruşmazlık bitim işlemi uygulandığında renk farkının olduğu görülmüştür. Renk farkının tüm konsantrasyonlar için en yüksek olduğu temperatur 150 ° C 'dir. Ayrıca kimyasal madde konsantrasyonları karşılaştırıldığında en yüksek renk farkının 80 g/l için elde edildiği ifade edilebilir.

ΔL^* değerleri 40 g/l 'den 80 g/l konsantrasyona geçerken artmıştır, ancak 120 g/l 'de de 80 g/l ' ye göre azalmıştır. En yüksek ΔL^* değeri 80 g/l kimyasal madde konsantrasyonu ve 150 ° C kondenzasyon temperaturunda söz konusudur.

Δa^* değerlerinde konsantrasyon arttıkça genel bir artma söz konusudur. En yüksek Δa^* değeri 120 g/l ve 120 ° C 'de gözlenmiştir. b^* değerlerindeki fark konsantrasyon arttıkça artmıştır. En yüksek Δb^* değeri 120 g/l konsantrasyon ve 150 ° C 'de görülmüştür.

ΔE değerleri kimyasal madde konsantrasyonu 40 g/l 'den 80 g/l 'ye geçerken artış göstermiş ve 120 g/l 'de 80 g/l ' ye göre azalmıştır. En yüksek ΔE değeri 80 g/l konsantrasyon ve 150 ° C' de yapılan denemede elde edilmiştir. Ayrıca tüm konsantrasyonlar için en yüksek ΔE değerleri 150 ° C' deki denemelerde söz konusudur.

4.5. Bütün Kimyasal Maddeler İçin Buruşmazlık Açısı Değerleri

Çizelge 4.13. Apresiz standart numune ve apreli numunelerin buruşmazlık açısı değerleri

Standart numune	WRA (w+f)				
	165				
	WRA (w+f)				
Kimyasal madde		Fixapret AB-9	Rucon Fan	Orgacrease VLF	Knittex FST
Konsantrasyon	40 g/l				
Temperatür	120°C	183	193	179	193
	150°C	222	219	197	223
	180°C	233	242	205	239
Konsantrasyon	80 g/l				
Temperatür	120°C	237	214	195	215
	150°C	253	250	213	252
	180°C	256	256	238	259
Konsantrasyon	120 g/l				
Temperatür	120°C	227	218	221	237
	150°C	266	237	234	261
	180°C	275	257	251	267

AATCC 66-1990 standardına göre numunelerin çözgü ve atkı yönünde buruşmazlık açıları ölçülmüş ve buruşmazlık açısı değeri çözgü ve atkı buruşmazlık açılarının toplamı (w+f) olarak tabloda yer almıştır.

WRA (wrinkle recovery angle) değerleri incelenirken ilk önce söz edilmesi gereken husus, buruşmazlık bitim işlemi denemelerinde kullanılan tüm kimyasal maddeler için, kimyasal madde konsantrasyonu ve kondenzasyon sıcaklığı arttıkça WRA açısının da arttığıdır.

Boyanmış ve apre uygulanmamış kumaş numunesi standart kumaş olarak kabul edilmiş ve onun WRA değeri 165° olarak ölçülmüştür.

Fixapret AB-9 kimyasal maddesinin kullanımında WRA açısının konsantrasyon ve sıcaklık arttıkça arttığı ve en yüksek buruşmazlık değerinin 120 g/l ve 180°C kondenzasyon şartı için sağlandığı görülmüştür.

Rucon FAN kimyasal maddesinin kullanımında WRA açısının konsantrasyon ve temperatur artmıştır. Ayrıca en yüksek buruşmazlık değeri 120 g/l ve 180°C kondenzasyon şartı için sağlanmıştır.

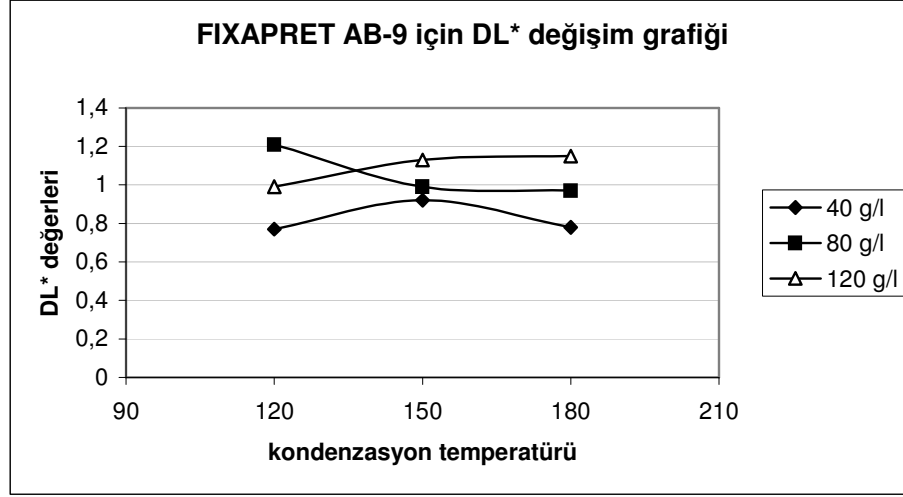
Orgacream VLF kimyasal maddesi ile WRA açısının konsantrasyon ve temperatur arttıkça artmış ve en yüksek buruşmazlık değeri 120 g/l ve 180°C kondenzasyonda görülmüştür.

Knittex FST kimyasal maddesi ile WRA açısının konsantrasyon ve temperatur arttıkça artmış ve en yüksek buruşmazlık değeri 120 g/l ve 180°C kondenzasyonda görülmüştür.

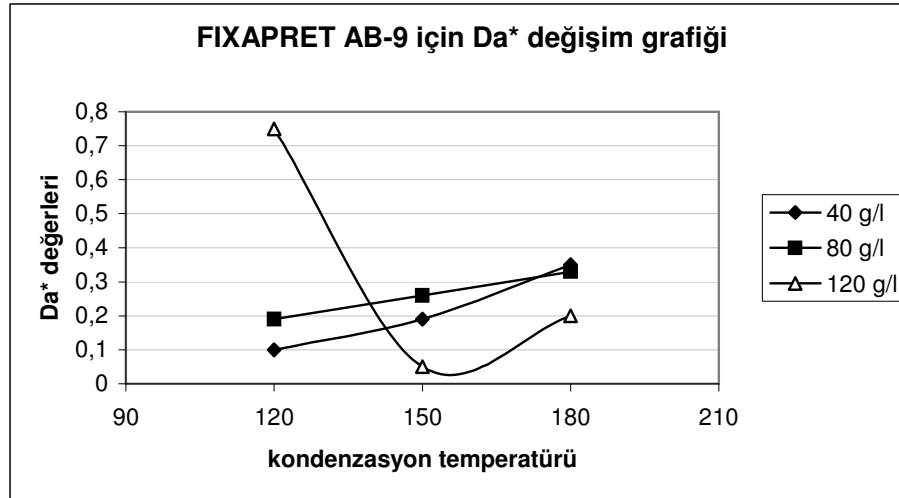
Tüm kimyasal maddeler karşılaştırıldığında en yüksek WRA değerinin Fixapret AB-9 ile 120 g/l ve 180°C uygulama koşullarında sağlandığı gözlenmiştir.

4.6. Araştırma Sonuçlarının Grafiklerle İncelenmesi

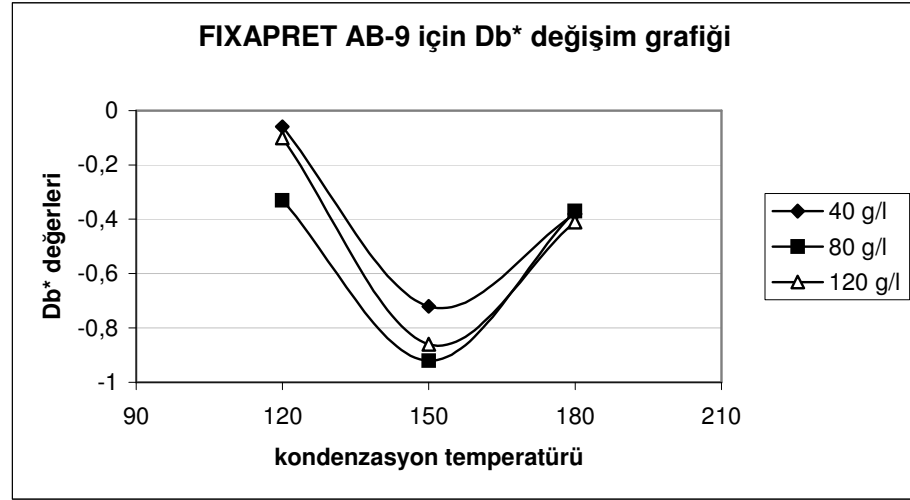
4.6.1. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler



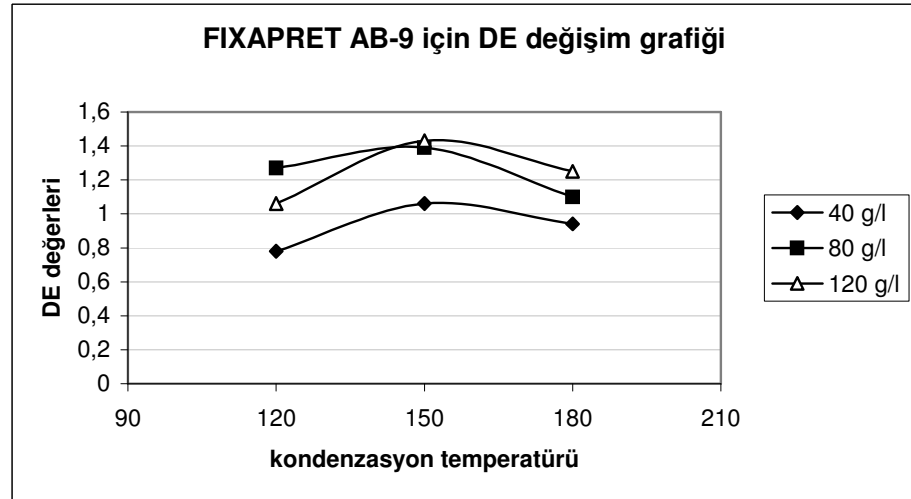
Şekil 4.1. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği



Şekil 4.2. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği

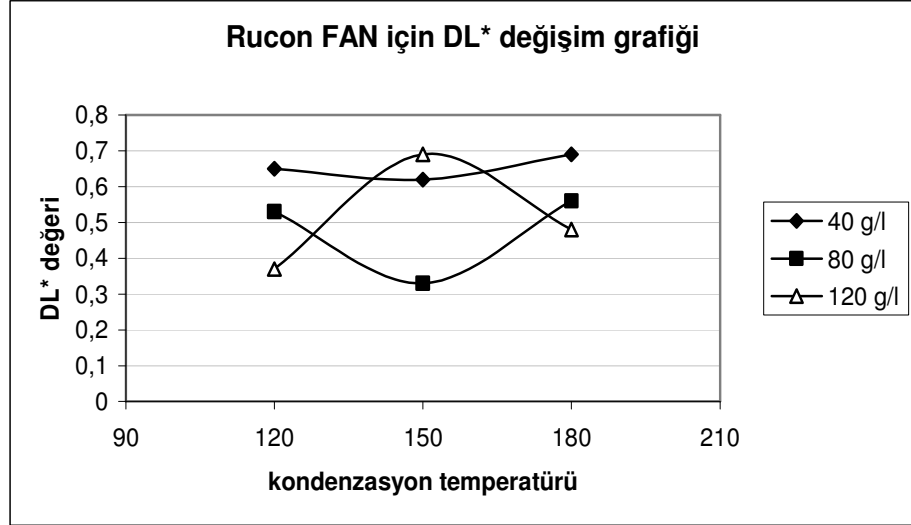


Şekil 4.3. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği

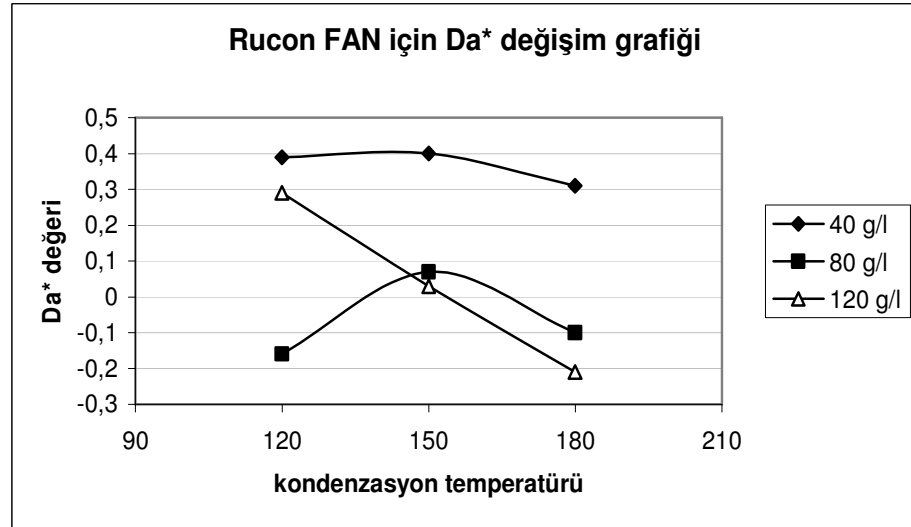


Şekil 4.4. Fixapret AB-9 Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği

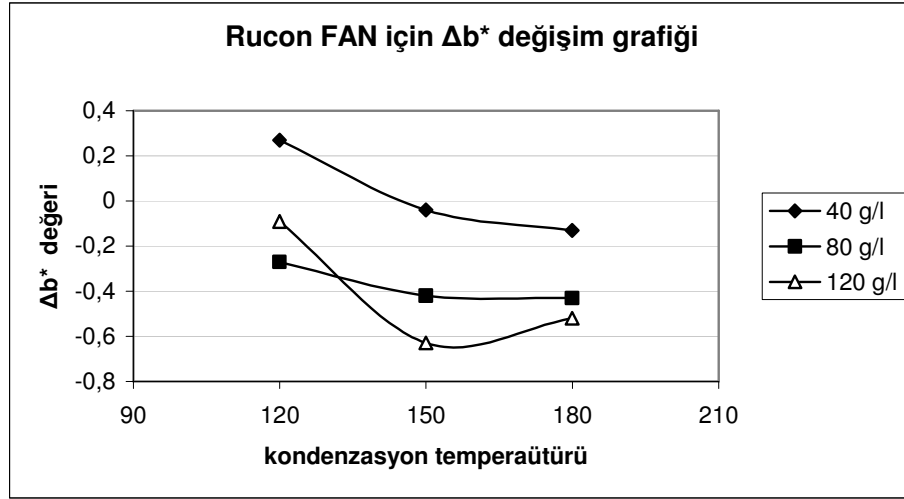
4.6.2. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler



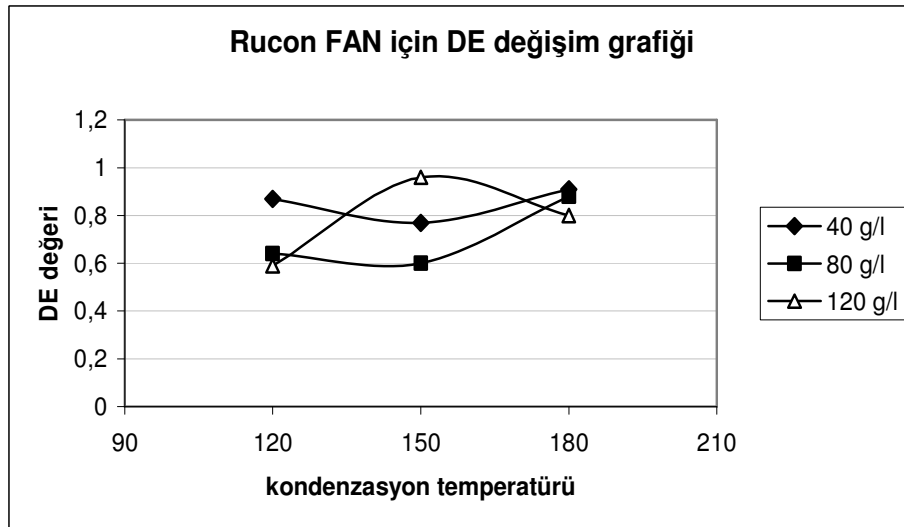
Şekil 4.5. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği



Şekil 4.6. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği

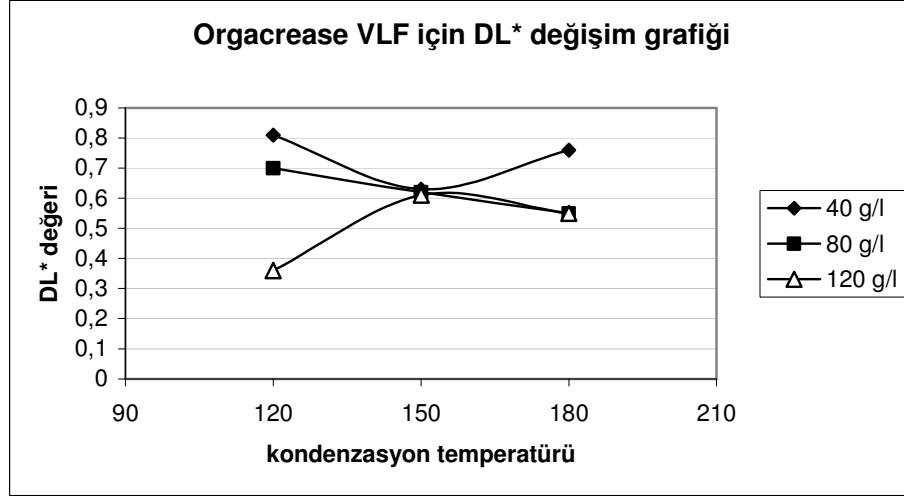


Şekil 4.7. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği

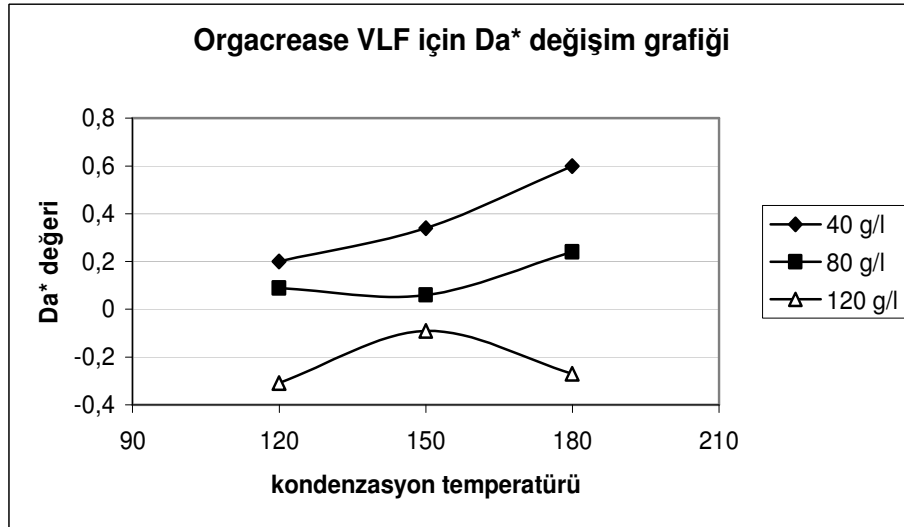


Şekil 4.8. Rucon FAN Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği

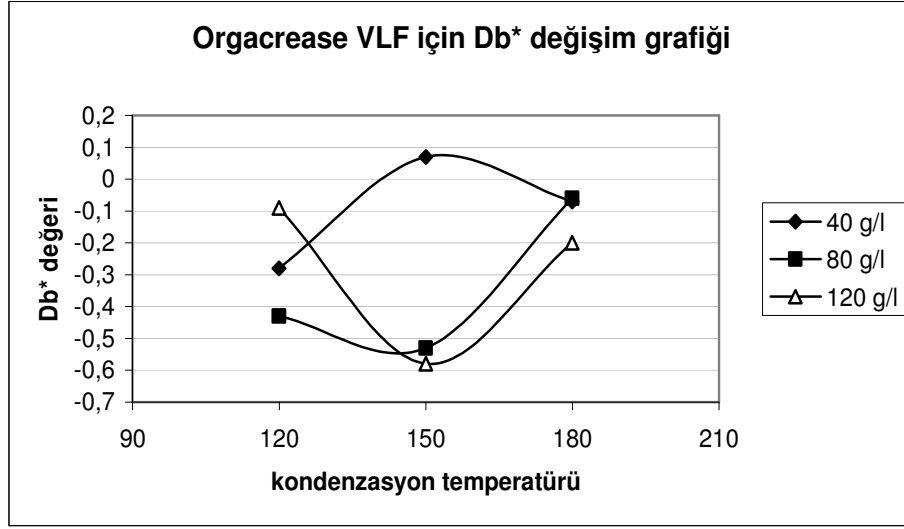
4.6.3. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler



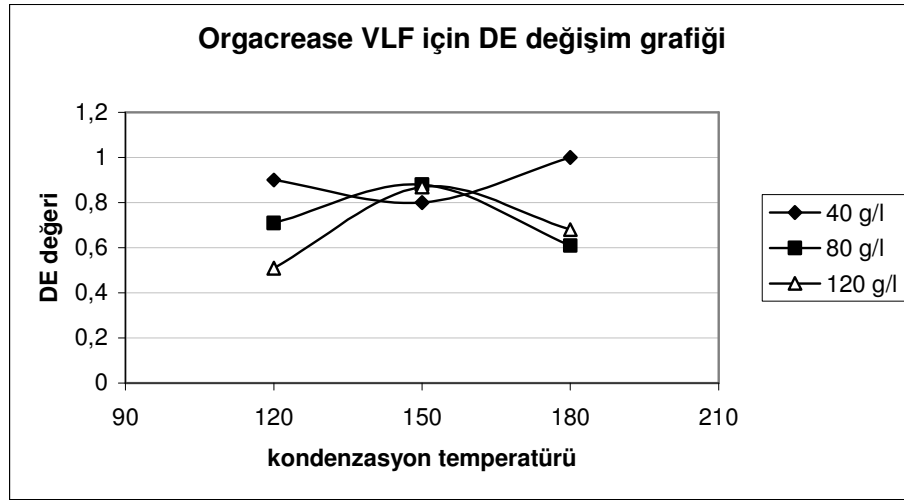
şekil 4.9. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği



şekil 4.10. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği

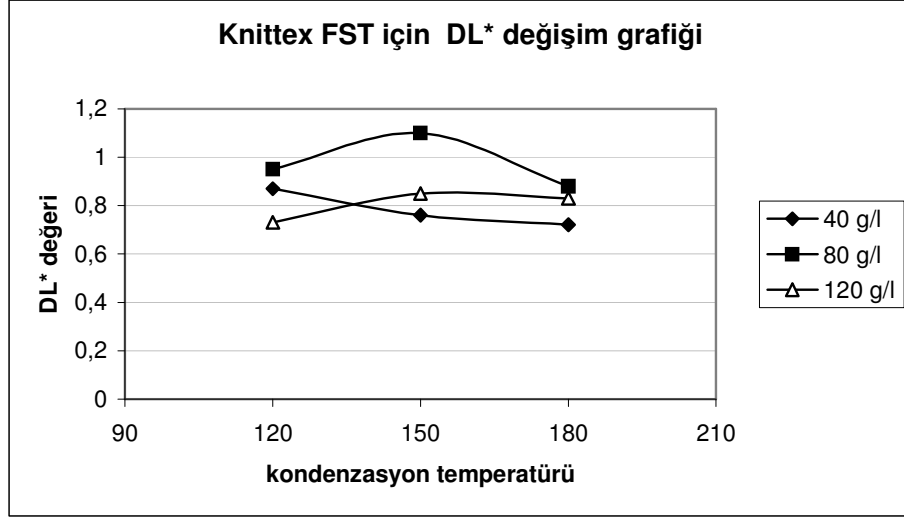


Şekil 4.11. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği

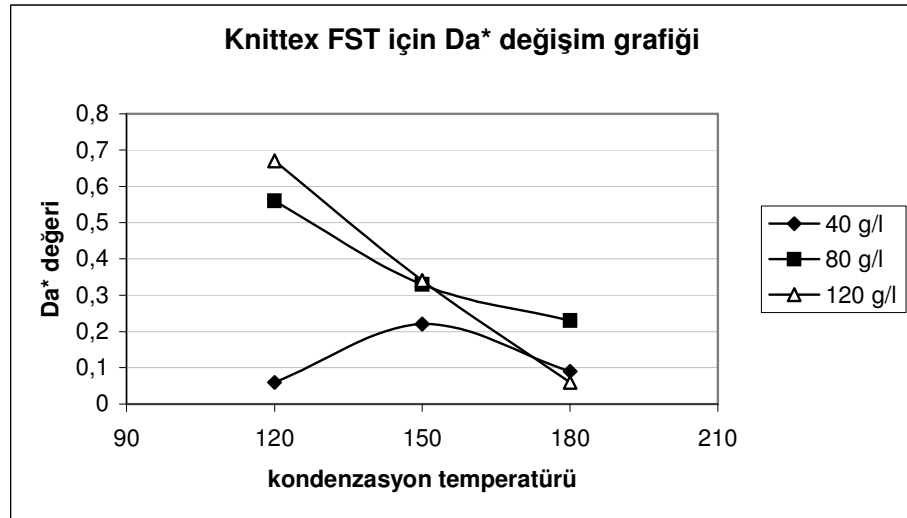


Şekil 4.12. Orgacrease VLF Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği

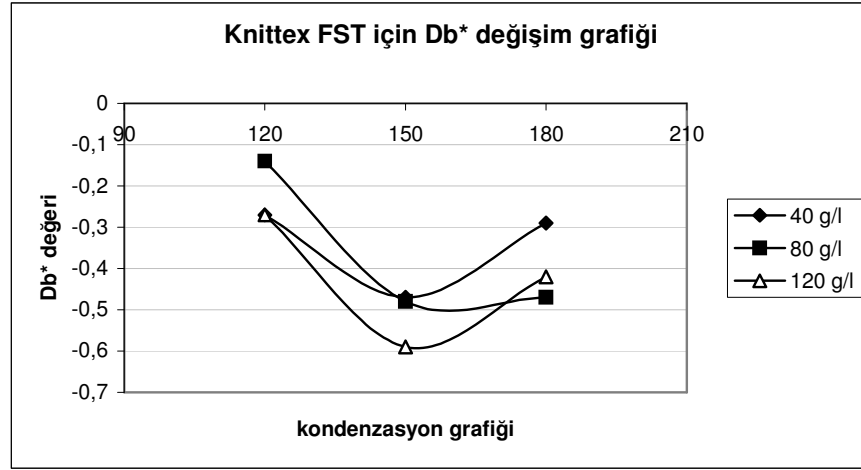
4.6.4. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Apre Sonuçlarına Ait Grafikler



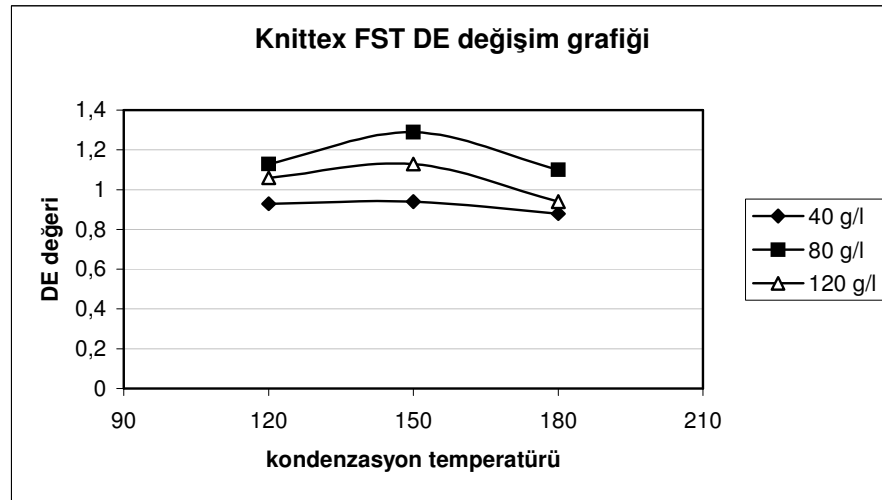
Şekil 4.13. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔL^* Değişimi Grafiği



Şekil 4.14. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δa^* Değişimi Grafiği

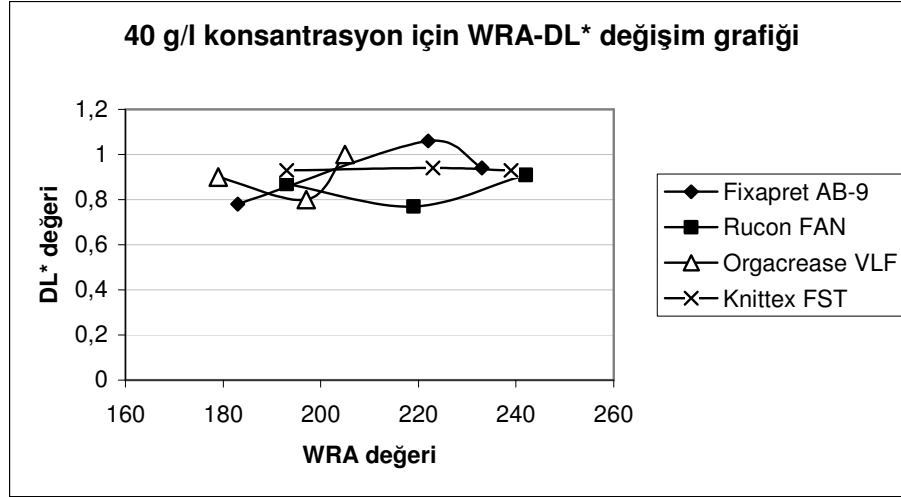


Şekil 4.15. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede Δb^* Değişimi Grafiği

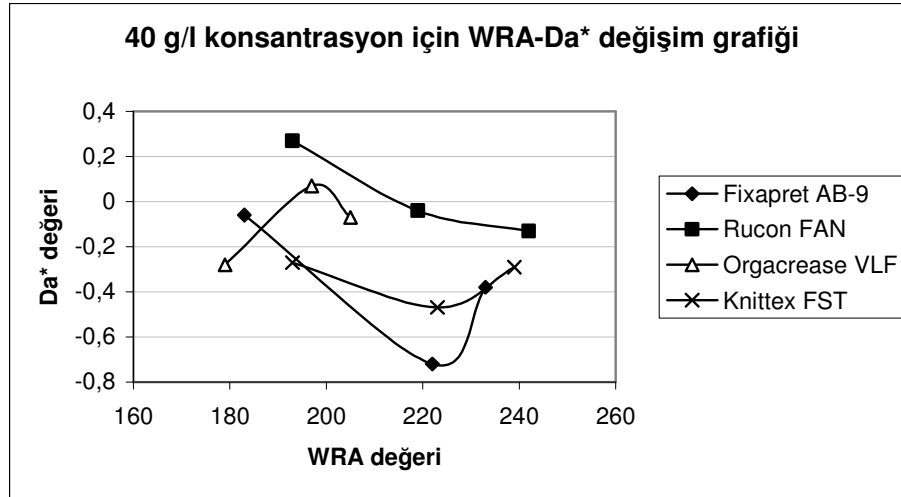


Şekil 4.16. Knittex FST Buruşmazlık Maddesiyle Yapılan Aprede ΔE Değişimi Grafiği

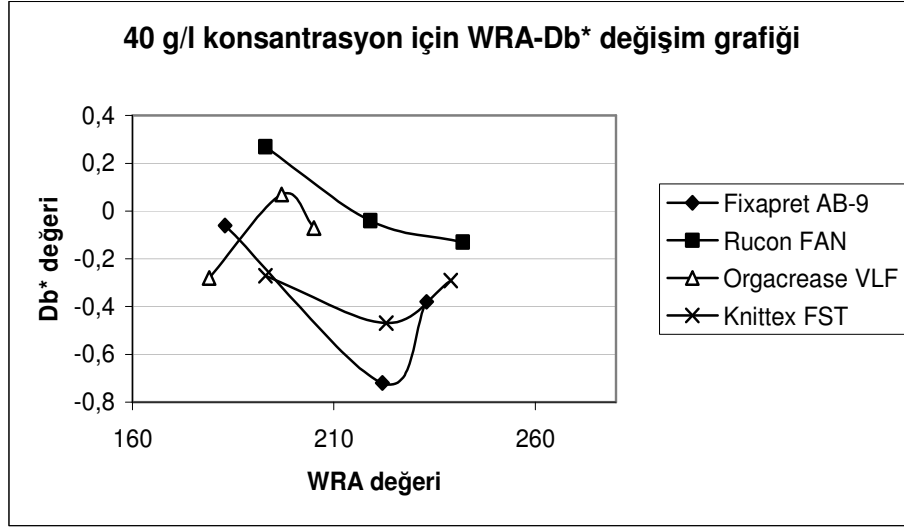
4.7. WRA Değerinin Değişimine Bağlı Olarak Renk Parametrelerinin Değişiminin Grafiklerle Gösterilmesi



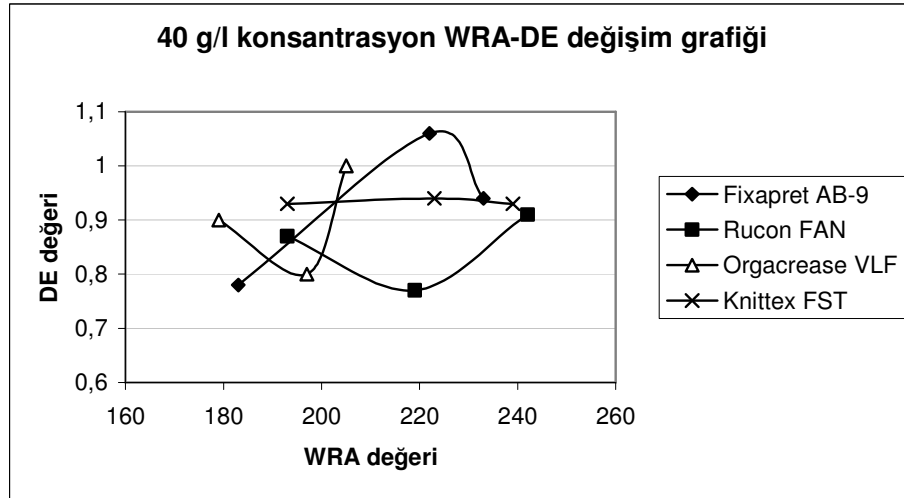
Şekil 4.17. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- ΔL^* Değişimi Grafiği



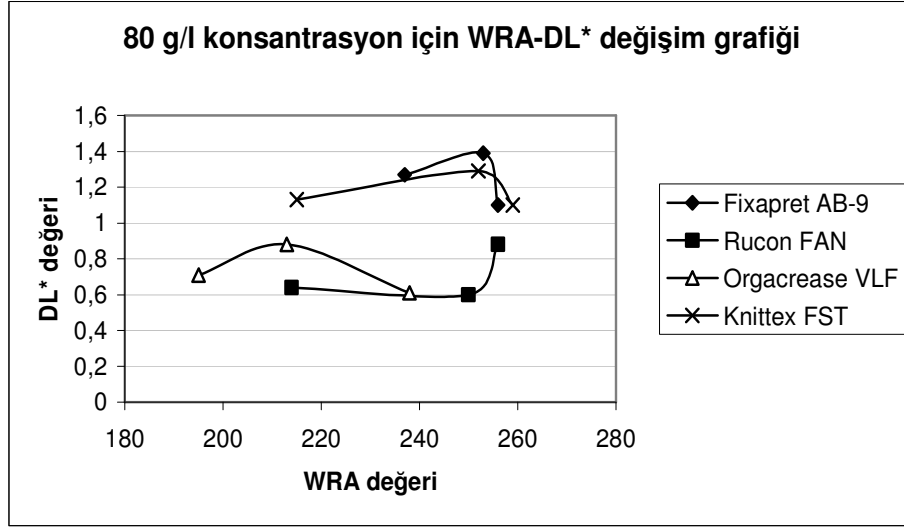
Şekil 4.18. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δa^* Değişimi Grafiği



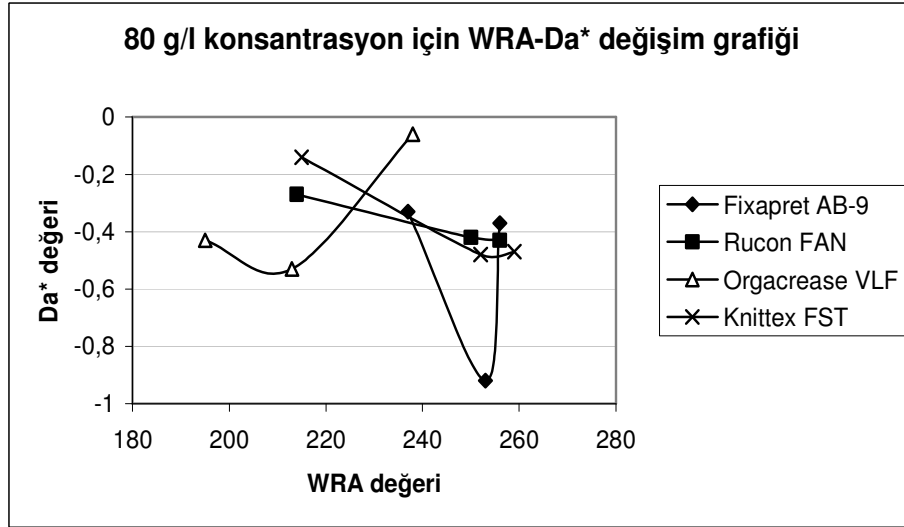
Şekil 4.19. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δb^* Değişimi Grafiği



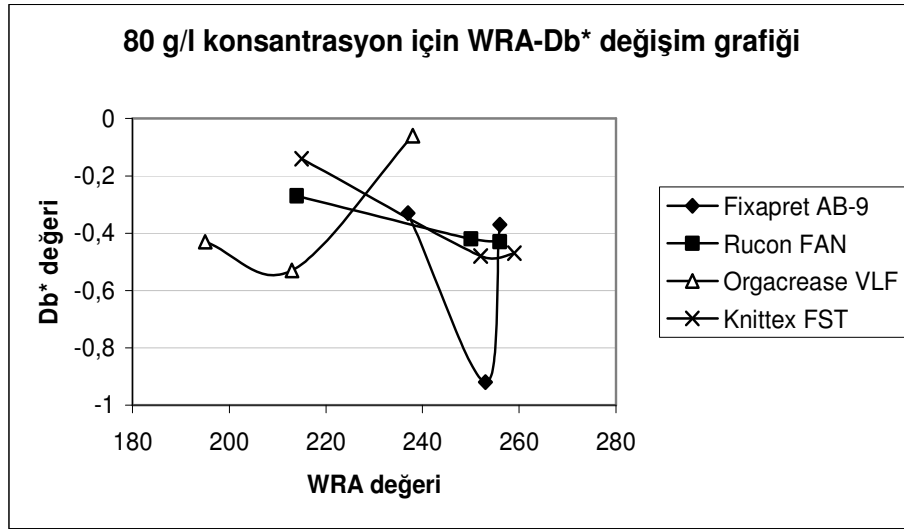
Şekil 4.20. 40 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- ΔE Değişimi Grafiği



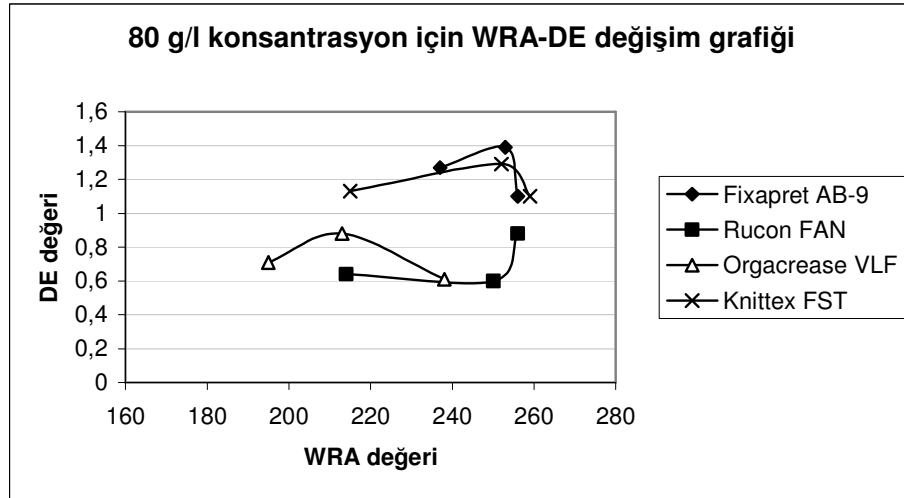
Şekil 4.21. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- ΔL^* Değişimi Grafiği



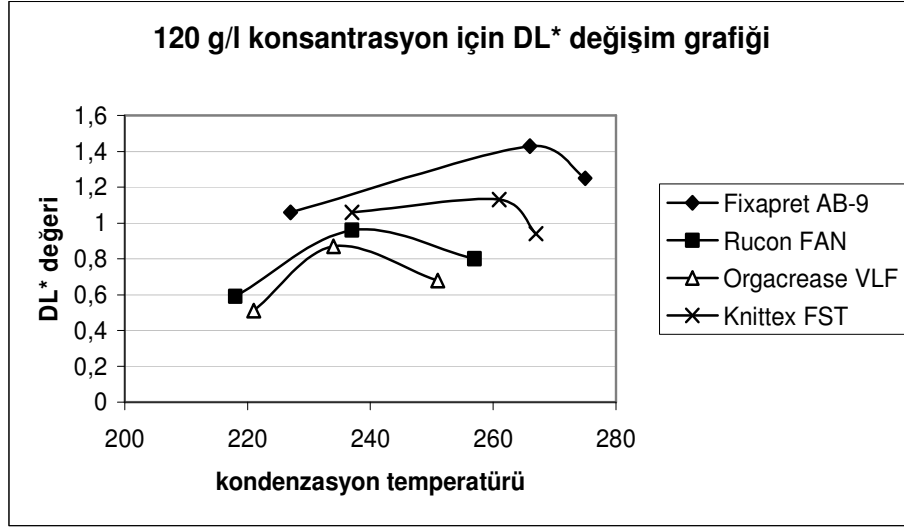
Şekil 4.22. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δa^* Değişimi Grafiği



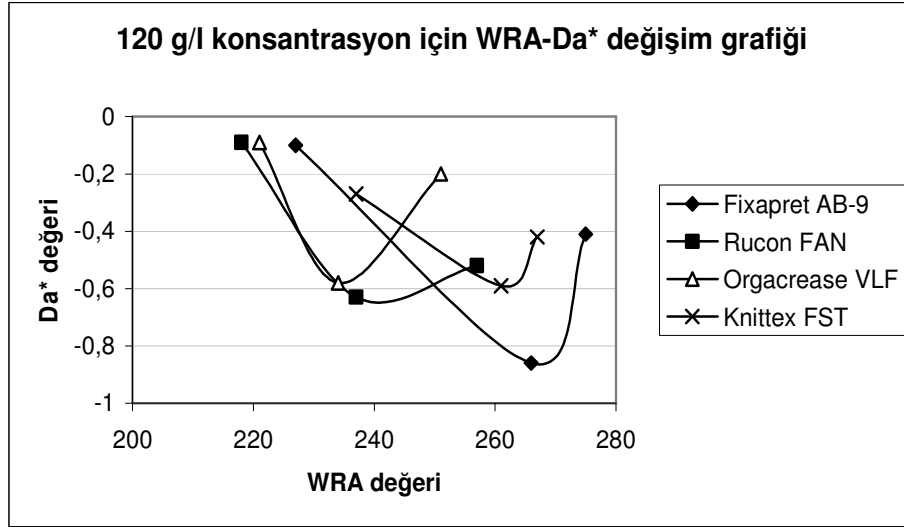
Şekil 4.23. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δb^* Değişimi Grafiği



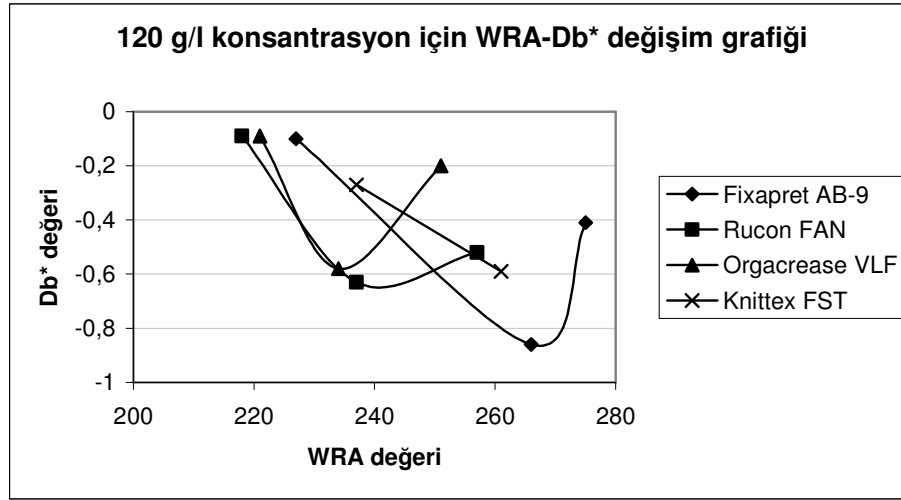
Şekil 4.24. 80 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- ΔE Değişimi Grafiği



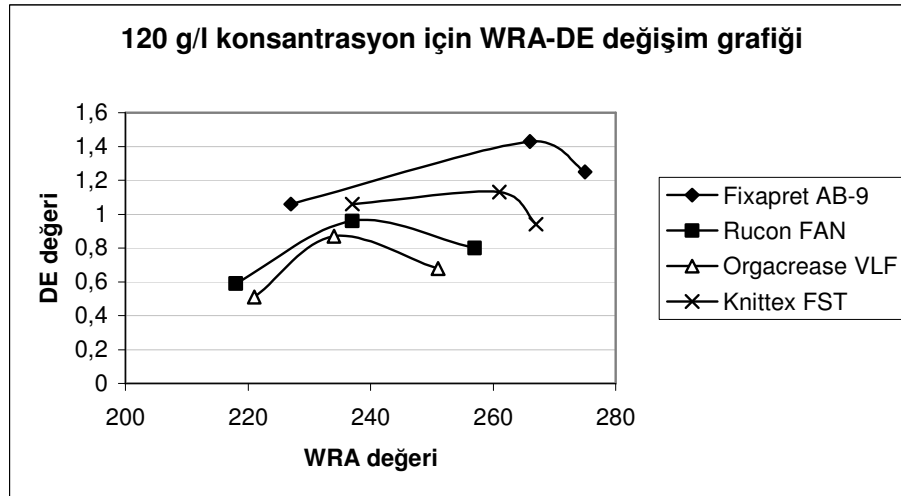
Şekil 4.25. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- ΔL^* Değişimi Grafiği



Şekil 4.26. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δa^* Değişimi Grafiği



Şekil 4.27. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δb^* Değişimi Grafiği



Şekil 4.28. 120 g/l Konsantrasyon İçin Tüm Kimyasalların WRA- Δe Değişimi Grafiği

5. TARTIŞMA

Boyanmış pamuklu kumaş numunelerine dört farklı kimyasal madde ile üç farklı konsantrasyon ve üç farklı kondenzasyon temperaturü esas alınarak buruşmazlık bitim işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra boyanmış numunelerin bitim işlemleri öncesi ve bitim işlemleri sonrasındaki renk değerleri ölçülmüş ve buruşmazlık bitim işleminin kumaş rengini nasıl etkilediği incelenmiştir. Buna ek olarak kumaş numunelerinin buruşmazlık açısı değerleri ölçülmüş ve elde edilen WRA değerleri ile kimyasal maddelerin buruşmazlık performansları değerlendirilmiştir.

Buruşmazlık bitim işlemleri denemelerinde kullanılan bütün kimyasal maddeler için konsantrasyon ve kondenzasyon temperaturü arttıkça WRA (buruşmazlık açısı) da artmaktadır.

Konsantrasyon arttıkça lif ile kimyasal madde arasındaki çapraz bağlanma miktarı da artmakta, dolayısıyla buruşmazlık açısı da yükselmektedir. Aynı şekilde kondenzasyon temperaturündeki artışa bağlı olarak lif ile apre maddesi arasındaki çapraz bağlanma artmakta ve bunun sonucunda buruşmazlık açısı yükselmektedir.

Dört farklı kimyasal maddenin buruşmazlık açıları karşılaştırıldığında WRA sıralaması Fixapret AB-9, Knittex FST, Rucon FAN ve Orgacrease VLF şeklindedir. Kimyasal maddeler arasındaki bu sıralamanın sebebinin buruşmazlık maddelerinin kimyasal yapısının etkinliği olduğu düşünülebilir. Ayrıca Orgacrease VLF maddesinin buruşmazlık açılarının diğer kimyasal maddelere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Uygulanan konsantrasyonların Orgacrease VLF ‘ nin aktivasyonu için uygun aralık olmamasının bu sonuca yol açtığı görülmektedir.

Boyanmış kumaş numunelerinin bitim işlemlerinden önceki ve sonraki renk değerleri karşılaştırıldığında tüm kimyasal maddeler için konsantrasyon arttıkça renk farkının arttığı görülmüştür. ΔE değişimi incelendiğinde ΔE değeri sıralamasının Fixapret AB-9, Knittex FST, Rucon FAN ve Orgacrease VLF şeklinde olduğu gözlenmiştir. Aynı sıralama buruşmazlık açıları için de söz konusudur. Buradan yola çıkılarak buruşmazlık açısının artışına bağlı olarak renk farkının artacağı sonucuna varılabilir.

40 g/l ve 80 g/l konsantrasyonlar için ΔL^* değerleri Rucon FAN dışındaki diğer kimyasal maddeler için 120°C’ den 150°C ‘ geçerken artmış, 180°C’ ye geçişte de

azalmıştır. 120 g/l konsantrasyonda ise dört kimyasal madde için de aynı durum söz konusudur.

40 g/l konsantrasyonda Δa^* değişimi Knittex FST ve Fixapret AB-9 ' da 120°C 'den 150°C' ye geçişte artmış, 180°C' ye geçerken azalmıştır. Rucon FAN da a^* değeri bu konsantrasyonda 120°C 'den 180°C 'ye doğru azalmıştır. 80 g/l konsantrasyonda da aynı davranış görülmektedir. 120 g/l 'de ise tüm kimyasal maddeler için 120°C 'den 150 °C 'ye geçerken a^* değeri azalmış, 150°C 'den 180°C 'e geçerken biraz artmıştır. Orgaclease VLF 'nin 40 g/l ve 80 g/l ' de diğer kimyasal maddeler gibi davranmamasının sebebinin, etkinliğinin 80 g/l' den sonra başlaması olduğu tahmin edilmektedir.

40 g/l konsantrasyonda Orgaclease VLF dışındaki tüm kimyasal maddeler için b^* değerleri önce azalmış, sonra biraz artmıştır. 80 g/l 'de de bu kimyasallar için b^* değerinde bir azalma gözlenirken, konsantrasyon 120 g/l olduğunda bütün kimyasal maddeler için 120°C 'den 150°C ' ye geçerken azalmış, 180°C ' ye geçerken biraz artmıştır.

ΔE değişimi göz önünde bulundurulduğunda 120 g/l 'de WRA değeri arttıkça ΔE 'nin de 120°C 'den 150°C 'ye geçişte arttığı, ancak 180°C 'ye geçerken biraz azaldığı görülmektedir. 80 g/l konsantrasyon incelendiğinde Rucon FAN dışındaki kimyasal maddelerin ΔE değişiminin 120°C 'den 150°C ' ye geçerken arttığı ve 180°C ' ye geçerken biraz azaldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak başta da söylendiği gibi WRA değerlerinin artmasına bağlı olarak ΔE değerlerinin de arttığı sonucuna varılabilmektedir. Buruşmazlık bitim işlemi yapılırken istenen WRA değeri, kullanılan kimyasal madde, kimyasal madde konsantrasyonu ve kabul edilebilecek renk farkı değeri düşünülerek hareket edilmesi gerekmektedir.

Orgaclease VLF hariç diğer kimyasal maddeler için 80 g/l konsantrasyon ve 150°C kondenzasyon sıcaklığı ve yukarısı uygun WRA değerlerini verebilmektedir.

KAYNAKLAR

- SADOV, F., M. KORCHAGIN, A. MATETSKY. 1973. Chemical Technology of Fibrous Materials. Mir Publishers, p. 30-42.
- SHORE, J. 1995. Cellulosic Dyeings. Society of Dyers and Colorists, p. 189-196.
- ROUETTE, H.K. 2001. Encyclopedia of Textile Finishing. Springer, Volume 3, p. 1836-1838.
- PRESTON, C. 1986. Dyeing of Cellulosic Fibres. Society of Dyers and Colorist, p. 147.
- RITTER, A. 1999. Reaktivfarbstoffe Mit Cyclischen Amidgruppen-Synthese, Eigenschaften und Färberisches Verhalten. Universität Stuttgart, p. 14-19.
- TOMASINO, C. 1992. Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. North Carolina State University., p. 97-133, Raleigh, North Carolina.
- VONCINA, B., D. BEZEK, A. M. le MARECHAL. 2002. Eco- Friendly Durable Press Finishing of Interlinings. Fibres & Textiles in Eastern Europe, July, September : 68-71.
- WANG, T.J., J. C. CHEN, C. C. CHEN. 2003. Crosslinking of Cotton Cellulose in The Presence of Alpha-Amino Acids – Part-I. Textile Research Journal, 73 (9) : 797-801.
- WELCH, C. ve J. G. PETERS. 1997. Mixed Polycarboxylic Acids and Mixed Catalyst in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing. AATCC Rewiev, Volume 29, No.3: 22.
- SAUPERL O., K. STANA-KLEINSCHEK, B. VONCINA, M. SFILIGOJ-SMOLE, A. M. Le MARECHAL. 2003. Application of Spectrophotometric Methods in Assesing The Influence of Alkaline Treatment on the Degree of Crosslinking of Cotton Cellulose With BTCA. Croat. Chem. Acta. 76 (4) : 293-298.
- SHRAMM C. ve B. RINDERER. 2000. Hypophosphites As Catalists in Durable Pres Finishing with Polycarboxylic Acids. AATCC Rewiev, Volume 32, No.9 : 37-40.
- SHEKARRIS, S., P. COHEN, C. M. CARR, R. MITCELL, C. JONES. 2003. Surface Chemical Analysis of 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid Modified Cotton. Journal of Material Science, (38): 2945-2951.
- WELCH, C. ve J. G. PETERS. 2002. Effect of an Epoxysilicone in Durable Press Finishing with Citric Acid. AATCC Rewiev, January: 21-24.
- WEI, W., C. Q. YANG, Y. JIANG. 1999. Nonformaldehyde Wrinkle-Free Garment Finishing of Cotton Slacks. Textile Chemist Colorists, Volume 31, No.1: 34-38.

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

YANG, C. Q., W. WEI, D. B. McILWAINE. 2000. Evaluating Glutaraldehyde As a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics. Textile Research Journal, 70(3): 230-236.

LEWIS, D. M., X. ZHAO, K. N. TAPLEY. 2002. A New Agent for Cotton Durable Press Finishing under Alkaline Conditions. AATCC Review, September : 38-41.

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

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

<http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html> (24/06/2005)

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

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

http://www.apparesearch.com/education_research_nonwoven_wet-laid_nonwovens.htm (23/05/2005)

http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?modecode=64-35-21-00&page=2&docid=4027 (27/05/2005)

<http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm> (24/06/2005)

<http://quilting.about.com/library/weekly/aa041397.htm> (08/06/2005)

<http://www.ill.fr/AR-99/page/13polym.htm> (11/05/2005)

TEŞEKKÜR

Sayın bölüm başkanımız Prof. Dr. Halil Rifat ALPAY ' a, tüm yardımlarından dolayı sayın danışmanım Prof. Dr. Mustafa Abdülhalik İSKENDER' e teşekkür ederim.

İhtiyaç duyduğum noktalarda bilgilerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Behçet BECERİR ' e, laboratuvar çalışmalarında bana çok yardım eden Yük.Müh. Haluk YÜCE ' ye ve Elif Yonca ŞAHİN ' e teşekkür ederim.

Ayrıca yardımlarından dolayı tüm sayın araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana maddi ve manevi destek olan arkadaşşıma, Nazlı Berna UÇAL' a, her şey için ve onu kazanmama izin verdiği için teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca beni hoş gördüğü için aileme ve Kevser GÜLSOY' a teşekkür ederim.

En çok da gitmesine rağmen hayatıma ışık saçmaya devam eden, her şeyim, desteğim anneme çok teşekkür ederim. Her şeyin en başında ve en sonunda, var olma sebebime, akıl ve hakîm olana çok teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Sakarya ‘ da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Sakarya ‘ da tamamladım. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fak. Tekstil Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimime başladım. 2003 yılında lisans öğrenimimden mezun olduktan sonra aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda lisans üstü öğrenimime başladım. Halen aynı ana bilim dalında öğrenimim devam etmektedir.