

**BOBİN BOYALI FİLAMENT İPEK
İPLİKLERİNİN ATKI OLARAK
KULLANILDIĞI DOKUMA
KUMAŞLARDA KARŞILAŞILAN
ÇEŞİTLİ DÜZGÜNSÜZLÜK
SORUNLARININ ÇÖZÜMÜ İÇİN
PROSES GELİŞTİRME VE İPEK
İPLİKLERİNİN DÜŞÜK SICAKLIKTA
BOYANMASI**

Serap EKİNCİ
Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Rıza ATAV

2014

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BOBİN BOYALI FİLAMANT İPEK İPLİKLERİNİN ATKI OLARAK
KULLANILDIĞI DOKUMA KUMAŞLARDA KARŞILAŞILAN ÇEŞİTLİ
DÜZGÜNSÜZLÜK SORUNLARININ ÇÖZÜMÜ İÇİN PROSES GELİŞTİRME VE
İPEK İPLİKLERİNİN DÜŞÜK SICAKLIKTAKI BOYANMASI**

Serap EKİNCİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. RIZA ATAV

TEKİRDAĞ-2014

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Rıza ATAV danışmanlığında, Serap EKİNCİ tarafından hazırlanan “Bobin Boyalı Filament İpek İpliklerinin Atkı Olarak Kullanıldığı Dokuma Kumaşlarda Karşılaşılan Çeşitli Düzensizlik Sorunlarının Çözümü için Proses Geliştirme ve İpek İpliklerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Ziya ÖZEK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Esen ÖZDOĞAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Rıza ATAV

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOBİN BOYALI FİLAMENT İPEK İPLİKLERİNİN ATKI OLARAK KULLANILDIĞI DOKUMA KUMAŞLARDA KARŞILAŞILAN ÇEŞİTLİ DÜZGÜNSÜZLÜK SORUNLARININ ÇÖZÜMÜ İÇİN PROSES GELİŞTİRME VE İPEK İPLİKLERİNİN DÜŞÜK SICAKLIKTA BOYANMASI

Serap EKİNCİ

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Rıza ATAV

Filament ipek ipliği gördüğü işlemlerin uzunluğu ve az bulunması nedeniyle oldukça pahalı bir iplik türüdür. Bugün için serisini uzaklaştırılmış boyasız iplik fiyatı yaklaşık 100 \$/kg civarındadır. Bu nedenle, ipek katma değeri yüksek değerli bir lif türüdür. Tekstil ürününün katma değerini arttıran en önemli işlem basamağı ise terbiye işlemleridir. İpek liflerinin terbiye işlemlerinde özellikle boyama adımında çeşitli düzgünsüzlük sorunlarıyla karşılaşmaktadır. Her hatalı boyama, yalnızca boyama maliyetini arttırmakla kalmayıp, üretimin düşmesine ve terminlerde gecikmelere de yol açmaktadır. Özellikle ipek gibi katma değeri yüksek bir lif söz konusu olduğunda, hatalı boyamanın firmaya maliyeti de çok yüksek olmaktadır. Bu tez projesinde, öncelikle YÜNSA A.Ş.'de ipek iplik boyamada karşılaşılan çeşitli düzgünsüzlük sorunlarının (ağaç kabuğu efekti, halka, kolon hatası vb.) kaynağının saptanması için bilimsel bakış açısıyla sistematik deneme ve analizler yapılarak sorunun kaynağı tespit edilmiş, ardından düzgünsüzlük sorununun çözülmesi üzerinde çalışılmıştır. Bilindiği gibi ipek liflerine değer kazandıran en önemli özellikleri parlaklığı ve tuşesidir. Ancak kaynama sıcaklığında yapılan boyama işlemleri sırasında ipek liflerinin söz konusu özellikleri zarar görmektedir. Eğer renk veriminde düşüşe yol açmadan düşük sıcaklıkta boyama başarılı olabilirse, liflerin bu özelliklerinin korunmasının yanı sıra, boyamadaki enerji sarfiyatının azaltılması da sağlanabilecektir. İpek liflerinin düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak için ise; enzimatik ön işlem, katyonikleştirme işlemi ve dendrimer ile işlem olmak üzere üç farklı alternatif üzerinde çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: İpek, boyama, düzgünsüzlük, enzim, katyonikleştirme, dendrimer

2014, 79 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

PROCESS DEVELOPMENT FOR SOLVING VARIOUS UNLEVELNESS PROBLEMS FACED BY BOBBIN DYED SILK FILAMENT YARNS, WHICH ARE USED AS A WEFT FOR WOVEN FABRIC AND DYEING OF SILK YARNS AT LOW TEMPERATURES

Serap EKINCI

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Rıza ATAV

Filament silk yarn is so expensive due to its process to be long and the amount of silk fiber produced to be limited. Nowadays price of degummed un-dyed silk yarn is approximately 100 \$/kg. For that reason silk is a valuable fiber. The most important added value increasing step is the finishing process. During finishing processes of silk fibers, there are some unlevelness problems especially in dyeing step. Each faulty dyeing, not only causes increase in dyeing cost but also causes decrease in production and leads delay in supply time. Especially when it comes to a high added value fiber such as silk, the cost of faulty dyeing is also very high for the company. In this thesis project, first the source of various unlevelness problems which occur during dyeing of silk yarn at YUNSA Inc was searched by making systematic trials and analysis under scientific perspective, then it was worked on solving the unlevelness problem. As generally known the most important properties of silk fibers are their lustre and handle. But, during dyeing processes carried out at boiling temperature, these properties of silk fibers can be damaged. For that reason they should be dyed at lower temperatures. If dyeing at lower temperature without causing any decrease in color yield could be achieved, both preserving of some these properties (and reducing the energy consumption in dyeing will be obtained. In order to supply silk fibers to be dyed at lower temperatures, it was worked on three alternatives such as enzymatic pretreatment, cationization and treatment with dendrimer.

Keywords: Silk, dyeing, unlevelness, enzyme, cationization, dendrimer

2014, 79 pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1 İpek Lifleri.....	2
2.2 Proteaz Enzimleriyle Ön İşlem.....	4
2.2.1 Proteaz Enzimlerinin Sınıflandırılması	5
2.2.2 Proteazların Aktivitesine Etki Eden Faktörler.....	6
2.2.2.1 pH.....	6
2.2.2.2 Sıcaklık.....	6
2.2.2.3 İşlem süresi.....	6
2.2.2.4 Aktivatörler.....	7
2.2.2.5 İnhibitörler.....	7
2.2.3 Proteazların Protein Liflerinin Boyanabilirliği Üzerine Etkileri	7
2.3 Dendrimer ile Ön İşlem	11
2.3.1 Dendrimerlerin Tarihçesi.....	11
2.3.2 Dendritik Moleküllerin Sınıflandırılması	11
2.3.3 Dendrimerlerin Eldesi.....	13
2.3.4 Dendrimerlerin Yapısı	14
2.3.5 Dendrimerlerin Protein Liflerinin Boyanabilirliği Üzerine Etkileri.....	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	16
3.1 İpek İpliklerin Boyanmasında Karşılaşılan Düzgünsüzlük Sorunlarının Giderilmesi	16
3.2 İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin Geliştirilmesi.....	24
3.2.1 Proteazlarla Enzimatik Ön İşlem.....	24
3.2.2 Katyonikleştirme Ön İşlemi	25
3.2.3 Dendrimerlerle Ön İşlem.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	34
4.1 İpek İpliklerin Boyanmasında Karşılaşılan Düzgünsüzlük Sorunlarının Giderilmesine İlişkin Sonuçlar.....	34
4.2 İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin Geliştirilmesine İlişkin Sonuçlar	42
4.2.1 Proteazlarla enzimatik ön işleme ilişkin denemelere ait sonuçlar	42
4.2.2 Boyama öncesi katyonikleştirme işlemi yapılmasının etkisi.....	50
4.2.2.1 Oksidatif ön işlemin optimizasyonu	50
4.2.2.2 Katyonikleştirme işleminin optimizasyonu	52
4.2.3 Dendrimerlerle ön işlem	57
4.2.3.1 Oksidatif ön işlemin optimizasyonu	57
4.2.3.2 Dendrimerle işlemin optimizasyonu.....	60
4.2.4 İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin Geliştirilmesine İlişkin İşletme Denemelerine Ait Sonuçlar.....	66
5. SONUÇ	71
6. KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ.....	78
TEŞEKKÜR	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: İpek böceği ve ipek filamentleri.....	2
Şekil 2.2: Endüstri dallarına göre enzim kullanım yüzdeleri	4
Şekil 2.3: Proteazlar tarafından katalizlenen temel reaksiyon.....	5
Şekil 2.4: Proteaz enzimlerinin sınıflandırılması	5
Şekil 2.5: Dendritik moleküllerin sınıflandırılması.....	12
Şekil 2.6: Dendrimerlerde jenerasyonların oluşumu	12
Şekil 2.7: Dendrimerlerin sentezi	13
Şekil 2.8: (a) Dendrimer ve (b) hiperdallanmış polimerlerin genel yapısı.....	14
Şekil 3.1: İpekli kumaşlarda “kolon” hatası	16
Şekil 3.2: İpekli kumaşlarda “çizgisellik” hatası.....	17
Şekil 3.3: İpekli kumaşlarda “ağaç kabuğu” hatası	17
Şekil 3.4: İpekli kumaşlarda iplik kaynaklı hatalar	18
Şekil 3.5: İpek iplik bobinlerinde halka hatası	18
Şekil 3.6: Düzgünlüğün tespitine yönelik yürütülen çalışmalar sonucunda ortaya çıkabilecek senaryolar	20
Şekil 3.7: Düşük sıcaklıkta boyama denemelerine ilişkin boyama grafiği.....	24
Şekil 3.8: Amin (a) ve hidroksil (b) uç gruplarına sahip PAMAM dendrimerlerinin yapısı ...	28
Şekil 4.1: 1. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları.....	34
Şekil 4.2: 2. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları.....	34
Şekil 4.3: 3. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları.....	35
Şekil 4.4: 4. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları.....	35
Şekil 4.5: Ham ipekten dokunmuş kumaşa Marsilya sabunu ile serisin gidermede sabun konsantrasyonu ve sürenin etkisi	36
Şekil 4.6: Serisini giderilmiş diye satın alınan ipekten dokunmuş kumaşa Marsilya sabunu ile serisin gidermede sabun konsantrasyonu ve sürenin etkisi	37
Şekil 4.7: Enzimatik işlem ile serisin gidermede enzim cinsinin etkisi	37
Şekil 4.8: Savinase ile enzimatik işlemden konsantrasyonun etkisi.....	38
Şekil 4.9: Savinase ile enzimatik işlemden sürenin etkisi	38
Şekil 4.10: İşlemsiz (solda), sabunla kaynatma (ortada) ve enzimatik işlem görmüş (sağda) ham ipekli kumaş numunelerine ait SEM fotoğrafları	40
Şekil 4.11: İşlemsiz (solda), sabunla kaynatma (ortada) ve enzimatik işlem görmüş (sağda) YÜNSA A.Ş. firmasının serisini giderildi diye satın aldığı ipekli kumaş numunelerine ait SEM fotoğrafları.....	40
Şekil 4.12: Savinase ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi	42
Şekil 4.13: Papain ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi	43
Şekil 4.14: Pepsin ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi	43
Şekil 4.15: Neutralse ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi	43
Şekil 4.16: Telon Red MR boyarmaddesi ile enzimatik işlemler ve işlemsiz numunelerin boyanmasına ilişkin deneme sonuçları	46
Şekil 4.17: İşlemsiz (solda) ve enzimatik işlemler (sağda) numunelerin SEM fotoğrafları.....	49
Şekil 4.18: İşlemsiz ve enzimatik işlemler numunelerin ATR/FTIR ölçüm sonuçları	49
Şekil 4.19: Oksidatif işlemin optimizasyonuna ilişkin denemelere ait renk verimi (K/S) değerleri	50

Şekil 4.20: Katyonikleştirme maddesi ile ipek lifleri arasındaki reaksiyon	51
Şekil 4.21: Katyonikleştirme işleminin optimizasyonuna ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları	52
Şekil 4.22: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin Telon Red MR boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda boyanmasına ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları	53
Şekil 4.23: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunelerin ATR/FTIR ölçüm sonuçları.....	56
Şekil 4.24: Oksidatif işlemin optimizasyonuna ilişkin denemelere ait renk verimi (K/S) değerleri	57
Şekil 4.25: Peroksitin ipek lifleri üzerindeki etki mekanizması	58
Şekil 4.26: Peroksit ile ön işlem sonrası hidroksil uç gruplarına sahip dendrimerlerin ipek liflerine olası bağlanma mekanizmaları.....	59
Şekil 4.27: Dendrimer konsantrasyonunun etkisi.....	60
Şekil 4.28: İşlem süresinin etkisi (pH 7, 75°C, %0,75)	61
Şekil 4.29: İşlem sıcaklığının etkisi (pH 7, %0,75, 20 dak.)	61
Şekil 4.30: İşlem pH'nın etkisi (75°C, 20 dak., %0,75)	61
Şekil 4.31: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin Telon Red MR boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda boyanmasına ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları	62
Şekil 4.32: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin ATR/FTIR ölçüm sonuçları	65
Şekil 4.33: Lanaset Blue 2RA boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda yapılan numune ölçekli boyamalara ilişkin renk verimi (K/S) değerleri	66
Şekil 4.34: Lanaset Black B boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda yapılan üretim ölçekli boyamalara ilişkin renk verimi (K/S) değerleri	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Denemelerde kullanılan kumaş konstrüksiyonu	19
Çizelge 3.2: İpek boyama reçetesi	19
Çizelge 3.3: Denemelerde kullanılan enzimler ve özellikleri.....	22
Çizelge 3.4: Denemelerde kullanılan faktörler ve seviyeleri	27
Çizelge 3.5: Denemelerde kullanılan faktörler ve seviyeleri	30
Çizelge 4.1: Ham ve serisini giderilmiş ipekli kumaşların sabunla kaynatma ve enzimatik işlem görmüş ve işlemsiz hallerinin boyama testi sonrası fotoğrafları	39
Çizelge 4.2: Boyanmış kumaşların K/S ve CIEL*a*b* değerleri	41
Çizelge 4.3: Çin ipeğinin fibroin ve serisin kısımlarının aminoasit içerikleri.....	45
Çizelge 4.4: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin CIEL*a*b* değerleri	46
Çizelge 4.5: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri	47
Çizelge 4.6: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri.....	47
Çizelge 4.7: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g)..	48
Çizelge 4.8: İşlemsiz ve sodyum metaperiyodat ile oksidatif ön işlem görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.).....	52
Çizelge 4.9: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri	54
Çizelge 4.10: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri	54
Çizelge 4.11: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri	55
Çizelge 4.12: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)	55
Çizelge 4.13: İşlemsiz ve hidrojen peroksit ile oksidatif ön işlem görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.).....	59
Çizelge 4.14: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri.....	62
Çizelge 4.15: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri	63
Çizelge 4.16: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri	63
Çizelge 4.17: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)	64
Çizelge 4.18: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile numune ölçekli üretimde işlem görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri	67
Çizelge 4.19: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile numune ölçekli üretimde işlem görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri.....	68
Çizelge 4.20: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile üretim ölçeklerinde işlem görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri	69
Çizelge 4.21: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile üretim ölçeklerinde işlem görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri.....	70

1. GİRİŞ

İpek iplikleri ynl kumaş sektörü açısından büyük önem taşımaktadır. Ynn doğallığı, nefes alabilme özellikleri, termofizyolojik konforu ipek ipliklerinin zerafeti ile harmanlanınca görüntü ve dokunma hissi açısından çok özel kumaşlar ortaya çıkmaktadır. İpek ve yn ipliklerinin pahalı olması nedeniyle bu ürünler yüksek gelir sınıfına hitap etmektedir. Bu nedenle de kalite standartları üst seviyelerde olmakta ve üretimlerinin son derece hassas ve hatasız bir Şekilde yapılması gerekmektedir.

Filament ipek ipliği gördüğü işlemlerin uzunluğu ve az bulunması nedeniyle oldukça pahalı bir ipliktir. Bugün için serisini uzaklaştırılmış boyasız iplik fiyatı yaklaşık 100 \$/kg civarındadır. Bu nedenle, ipek katma değerı yüksek değerli bir liftir. Tekstil ürününün katma değerini arttıran en önemli işlem basamağı ise terbiye işlemleridir. İpek liflerinin terbiye işlemlerinde özellikle boyama adımında çeşitli düzgünsüzlük sorunlarıyla karşılaşılmaktadır. Her hatalı boyama, yalnızca boyama maliyetini arttırmakla kalmayıp, üretim düşmesine ve terminlerde gecikmelere de yol açmaktadır. Özellikle ipek gibi katma değerı yüksek bir lif söz konusu olduğunda, hatalı boyamanın firmaya maliyeti de çok yüksek olmaktadır.

Bu projede, öncelikle Yünsa A.Ő. firmasında ipek iplik boyamada karşılaşılan çeşitli düzgünsüzlük sorunlarının (ağaç kabuğu efekti, halka, kolon hatası vb.) kaynağının saptanması için bilimsel bakış açısıyla sistematik deneme ve analizler yapılarak sorunun kaynağı tespit edilmiş, ardından boyamada düzgünsüzlük sorununun giderilmesi için bir ön işlem geliştirilmiştir.

Bilindiği gibi ipek liflerine değer kazandıran en önemli özellikleri parlaklığı ve tuşesidir. Ancak kaynama sıcaklığında yapılan boyama işlemleri sırasında ipek liflerinin söz konusu özellikleri zarar görmektedir. Bu nedenle bu projenin ikinci bölümünde, renk veriminde düşüşe yol açmadan ve boyamanın haslık özelliklerini olumsuz etkilemeden ipek liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasını sağlayacak bir yöntem bulunması üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla enzimatik ön işlem, katyonikleştirme işlemi ve dendrimer ile işlem olmak üzere üç farklı alternatif üzerinde denemeler yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde öncelikle proje materyali olan ipek lifleri hakkında genel bilgi verilmektedir. Ardından proteaz ile enzimatik işlem ve dendrimerle işlem konularına ilişkin genel bilgi ve literatürde bu konularda yapılmış önceki çalışmalara ait özet verilmektedir.

2.1 İpek Lifleri

Bombyx Mori türüne giren ve dut yaprağı ile beslenen tırtıl türünden ipek böceğinin yaşam evrelerinden birisini geçirmek üzere 2 tane ipek salgı bezinden gelen salgının alt dudağın ucunda bulunan bir delikte birleşip, tek tel halinde çıkışı ve bununla örmüş olduğu kozadan uygun şartlarda çekilerek elde edilen liflere “İpek” denilmektedir (Tarakçioğlu 1983).



Şekil 2.1: İpek böceği (<http://www.harbiyeipekcilik.com> 2008) ve ipek filamentleri (<http://www.aurorasilk.com> 2008)

Poliamid ve poliester gibi, ipekten daha dayanıklı ve ucuz sentetik liflerin ortaya çıkması ipek üretim ve tüketiminde çok büyük bir azalmaya yol açmışsa da, birçok ülkede ipek halen hafif takım elbise, palto, bol pantolon, ceket, gömlek, kravat, elbise, serbest zaman giysisi, iç giyim, çorap ve eldiven gibi giyim eşyalarında ve aynı zamanda dantel, mendil, perdelik kumaş, yatak örtüleri ve el çantalarında kullanılmaktadır (<http://www.southinvest.gov> 2008).

İpek kelimesinin insanlar üzerinde yol açtığı bir takım çağrışımlar vardır. Bir bayana “ipek” kelimesinin ona ne çağrıştırdığı sorulduğunda muhtemelen “duyarlık”, “lüks”, “çekicilik” gibi kelimelerle karşılık verecektir. İpek, yazarlara ve şairlere çağlar boyunca ilham veren bir lif olmuştur. Ayrıca ipek, “ipek gibi pürüzsüz”, “ipeksi saçlar” gibi deyimlerle günlük konuşma diline de girmiştir. Hatta ipek tekstil alanının da dışına çıkmış ve bu isim

sigara, şampuan, viski ve havayolları gibi ürün ve servislerin tanıtımını yapmak için kullanılmıştır (Hunter 2000).

Son zamanlarda toplam ipek üretiminin dünya lif üretimindeki payı %0.175'dir (Feng 2009). Her ne kadar miktar olarak bakıldığında tüm lifler içerisinde ipeğin payı önemsiz gibi görünse de, değer (ipek liflerinin fiyatı 20-22 US\$/kg.'dır (Hunter 2000)) olarak karşılaştırma yapılırsa ipek liflerinin önemi daha iyi anlaşılabilir.

İpek üreten yaklaşık 70 ülke bulunmakta olup, bunların içinde en önemlileri Çin, Hindistan, Brezilya, Tayland, Özbekistan ve Vietnam'dır. Çin, dünyanın en büyük ipek kozası üreticisi ülkesidir. Hindistan ise dünyanın en büyük ikinci ipek kozası ile ham ipek üreticisi ve en büyük ipekli kumaş tüketicisidir (Atav ve Namırtı 2011).

Diğer protein liflerinden farklı bir yapıya sahip olan ipek lifleri, %75 fibroin ile %25 serisinden oluşmaktadır. Boyama öncesi bu serisin kısmının uzaklaştırılması gerekmektedir (Yurdakul ve Atav 2006). Genellikle, serisin fibroinin üstünü saran ve bunun parlak, güzel görünüşünü örten bir tabaka olduğundan boyama öncesinde uzaklaştırılmaktadır (Tarakçıoğlu 1980). Tüm protein liflerinin boyanma özellikleri temelde aynı olmasına rağmen, ipek liflerinde pul tabakasının bulunmaması ve bazlara karşı yünden daha dayanıklı olmaları, bu liflerin boyanma özelliklerindeki farklılığın esasını oluşturmaktadır. İpek lifleri, 1:1 metal kompleks boyarmaddeleri hariç, yünün boyanmasında kullanılan boyarmaddelerin yanı sıra, selüloz liflerinin boyanmasında kullanılan bazı direkt boyarmaddelerle de boyanabilmektedir (Yurdakul ve Atav 2006).

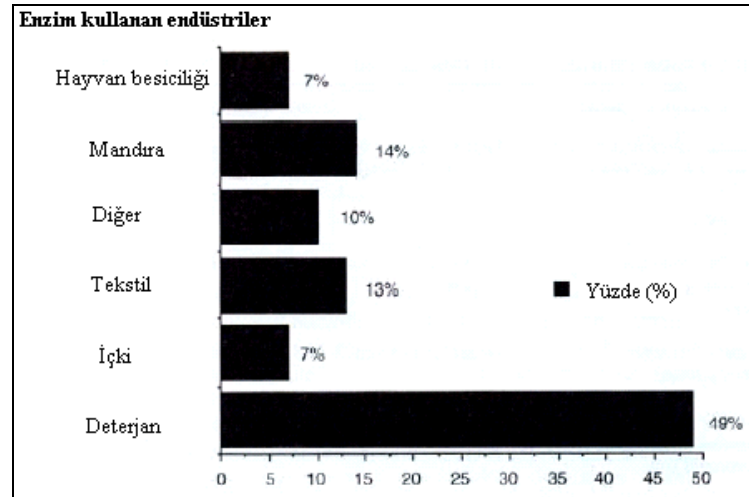
İpek boyamacılığında özellikle asit, direkt ve kromlama boyarmaddeleriyle yapılan boyamalarda önceden ham ipekten uzaklaştırılmış olan serisinli sabunlu çözelti boyama banyosuna ilave edilirse bu madde hem egalizasyon maddesi olarak rol oynamakta, hem de lifin kalitesine önemli şekilde etki etmektedir. Birçok durumda serisin ve sabun içeren çözeltiye asit eklenmekte ve bunun sonucunda sabunu meydana getiren yağ asidi açığa çıkmakta, fakat serisin tarafından ince dispersiyon halde tutulacağı için ayrı bir tabaka meydana getirmemektedir. Serisinli sabunlu çözeltinin bulunmadığı yerlerde başka sentetik yardımcı maddeler de kullanılabilir (Tarakçıoğlu 1980).

2.2 Proteaz Enzimleriyle Ön İşlem

Tekstil terbiyesi işlemleri yüksek oranda enerji, su ve kimyasal tüketiminin olduğu ve aynı zamanda kullanılan kimyasallar nedeniyle atık yükünün fazla olduğu işlemlerdir. Günümüzde ekolojik tekstil üretimi önem kazanmıştır ve çevreyi koruyarak, az enerji ve kimyasal tüketerek yaş tekstil terbiyesi işlemleri yapmanın bir yolu enzim teknolojisinden faydalanmaktır. Enzimler yapısında yüksek düzeyde spesifik aktif merkezler bulunan yüksek molekül ağırlıklı protein yapılarıdır (<http://www.eng.auburn.edu> 2008).

Enzimler güçlü biyokatalizörler olarak reaksiyonları hızlandırdığından tekstil endüstrisinde daha ılıman şartlarda çalışılmasına ve dolayısıyla önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanmasına imkân vermektedir. Ayrıca kontrollü şartlar altında çalışılırsa tekstil liflerine zarar vermeden işlem yapmak mümkündür (<http://www.eng.auburn.edu> 2008).

Son yıllarda enzimatik işlemler artan oranda tekstil materyallerine uygulanmaktadır (<http://www.ejbiotechnology.info> 2008). Çeşitli endüstri dallarında enzimlerin kullanım oranları Şekil 2.2’de verilmektedir (<http://www.cheric.org> 2008).

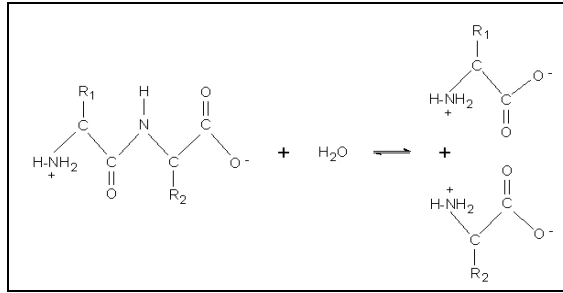


Şekil 2.2: Endüstri dallarına göre enzim kullanım yüzdeleri (<http://www.cheric.org> 2008).

Enzimler haşıl sökme, bazık işlem, bio-parlatma, yıkama, serisin giderme, ağartma banyolarında peroksitin parçalanması, boyahanelerin atık sularının renksizleştirilmesi vb. işlemlerde kullanılabilir. Bunun ötesinde doğal ve sentetik liflerin modifikasyonu, enzimatik boyama, bitim işlemleri gibi birçok yeni uygulamalar da geliştirilmektedir (<http://www.ejbiotechnology.info> 2008).

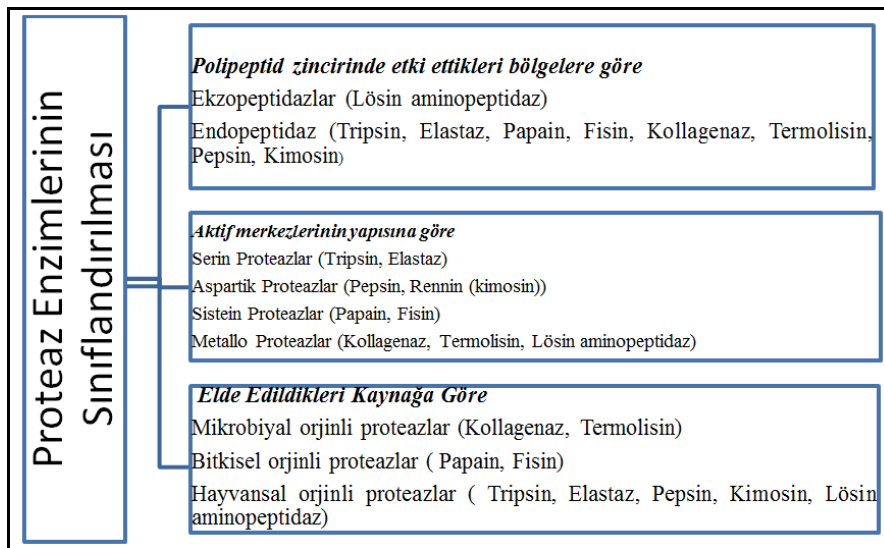
2.2.1 Proteaz Enzimlerinin Sınıflandırılması

Proteolitik enzimler veya proteazlar protein moleküllerindeki peptid bağlarının hidrolizini katalizleyen hidrolaz sınıfı enzimlerdir. Şekil 2.3'te genel reaksiyon şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Proteazlar tarafından katalizlenen temel reaksiyon (<http://sc.ence.ntu.ac.uk> 2008).

Bütün proteazların proteinlerin hidrolizini katalizlemesine karşın kataliz metodları arasında birçok farklılık bulunmaktadır. Proteaz enzimleri protein üzerindeki etkilerine göre endo ve ekzo olmak üzere iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Proteinazlar veya endopeptidazlar büyük peptidler oluşturmak üzere proteinin iç kısmına etki etmektedir. Peptidazlar veya ekzopeptidazlar küçük peptidler ve aminoasitler oluşturmak üzere protein zincirinin uç kısımlarına etki etmektedir (<http://www-biol.paisley.ac.uk> 2008). Proteaz enzimleri polipeptid zincirinde etki ettikleri bölgenin yanı sıra aktif merkezlerinin yapısı ve elde edildikleri kaynağa göre de sınıflandırılabilir. Şekil 2.4'te proteaz enzimlerinin değişik şekillerde sınıflandırılması verilmektedir (Atav 2009).



Şekil 2.4: Proteaz enzimlerinin sınıflandırılması (Atav 2009).

2.2.2 Proteazların Aktivitesine Etki Eden Faktörler

2.2.2.1 pH

Enzimin maksimum aktivite gösterdiği pH'a optimum pH adı verilmektedir. Özellikle bitkisel proteazların optimum pH değerleri substrata çok bağlıdır. Örneğin fisinin kazein, jelatin ve elastine karşı optimum pH değerleri sırasıyla 3,5, 7,5 ve 5,5'dur. Diğer daha az spesifik enzimlerin çoğu pH 5-8,5 bölgesinde aktivite göstermektedir. Pepsin, pH 1-5 aralığında aktif olup, optimum pH'ı 2'dir. Bu enzim pH 6'nin üzerinde dönüşümsüz olarak aktivitesini kaybetmektedir. Papainin optimum pH'ı 5-7,5 arasındadır (Telefoncu 1988).

2.2.2.2 Sıcaklık

Belirli çalışma koşullarında enzimin maksimum aktivite gösterdiği sıcaklığa optimum sıcaklık adı verilmektedir. Tüm kimyasal reaksiyonlar gibi enzim katalizli reaksiyonlar da sıcaklıktan etkilenmektedir. Reaksiyon hızı sıcaklıkla artmaktadır. Fakat bu artış sürekli olmayıp özellikle 40°C'nin üzerinde inkübasyon süresine bağlı olarak önce bir duraklama ve sonra gerileme şeklinde kendini göstermektedir. Bilindiği gibi ana yapısı protein olan enzimler sıcaklıkla denatürasyona uğramaktadır. Özellikle uzun süreli inkübasyonlarda sıcaklıktan kaynaklanan denatürasyon daha 30°C'de kendini göstermektedir. Optimum sıcaklık inkübasyon süresine çok bağlıdır. Örneğin inkübasyon süresinin 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarılması optimum sıcaklığın 10°C düşmesine neden olmaktadır. Hayvansal enzimler için optimum sıcaklık vücut sıcaklığı dolaylarında iken, bitkisel enzimlerde 60-70°C arasındadır. Mikrobiyal enzimlerde ise mikroorganizmanın büyüme ortamına bağlı olarak doğal sıcak kaynaklara adaptasyon söz konusudur, hatta optimum sıcaklık suyun kaynama noktası civarında bile olabilmektedir (Telefoncu 1988).

2.2.2.3 İşlem süresi

Enzimatik hidrolizin tamamlanma süresi 2-4 saattir. 10 dakika gibi kısa süreli enzimatik reaksiyonlar ise birkaç spesifik bağın koparılmasıyla sonuçlanmaktadır. Bazı enzimler veya dirençli substratlar için 16-24 saat gibi uzun süre beklemek gerekmektedir. Sınırlı hidrolitik etki ile yün işlemlerinde enzimlerin kullanımı için ise literatürde 15 dakikadan 12 saate kadar işlem süreleri ile çalışılmıştır (Telefoncu 1988).

2.2.2.4 Aktivatörler

Proteazların çoğunluğu prostetik grup veya herhangi protein olmayan diğer bir materyal içermezler ve aktivatör iyonlara genelde ihtiyaç göstermezler (Telefoncu 1988).

2.2.2.5 İnhibitörler

Hidroliz reaksiyonları; liyofilizasyon, pH ve sıcaklığı değiştirme ve uygun inhibitör ilavesiyle durdurulabilmektedir. Özellikle sınırlı hidroliz reaksiyonlarında spesifik inhibitör ilavesi tercih edilmektedir. Serin proteazlar diizopropilflorofosfat (DFP) ve fenil metansülfonilflorür (PMSF) tarafından inhibe edilmektedir. Sistein proteazların inhibe edilmesi için tiol bileşeninin aşırısı ile iyodoasetik asit gibi alkilleyici reaktiflerden yararlanılmaktadır. Metallo proteazlar ise EDTA gibi şelatlayıcı ajanlarla inhibe edilebilmektedir (Telefoncu 1988).

2.2.3 Proteazların Protein Liflerinin Boyanabilirliği Üzerine Etkileri

Proteaz enzimleri, tekstil endüstrisinde yün ve ipek gibi protein liflerinin *ön terbiye* (Yün liflerinde ağartma işlemlerinin etkinliğini arttırma, ipek liflerindeki serisini giderme vb.), *boyama* (Yün ve ipek liflerinin boyanma özelliklerini geliştirme) ve *bitim işlemlerinde* (Yünlü mamüllere çekmezlik ve keçeleşmezlik kazandırma, yünlü mamüllerin tutum özelliklerini geliştirme vb.) kullanılabilir.

Proteaz enzimleri ile kontrollü olarak muamele edildiğinde, gerek yün gerekse ipek liflerinin boyanma özellikleri gelişmektedir. Proteolitik enzimlerle işlem gören liflerin hidrofillik özellikleri artmakta ve bu da liflerin boyanma özelliklerini geliştirmektedir. Renk koyuluğu ve boyarmadde absorpsiyon hızı enzimatik işlem gören mamüllerde artmaktadır.

Proteaz enzimleri ile ön işlem yaparak protein liflerinin boyanma özelliklerinin geliştirilmesi konusundaki araştırmalar ağırlıklı olarak yün lifleri üzerinde yapılmıştır. Literatürde ipek liflerinde enzimatik işlemler ile ilgili yapılan çalışmalarda ise ağırlık enzimatik serisin giderme işlemi üzerine yoğunlaşmıştır. Aşağıda yün ve ipek liflerinin boyanabilirliğinin geliştirilmesine ilişkin literatür özeti verilmektedir.

Gulrajani ve Gupta (1995); eğrilmis ipeği hidrofilliği artırmak, boncuklaşmayı azaltmak, daha yumuşak bir tutuma sahip temiz bir kumaş sağlamak için selüloz ve proteaz enzimi (Degummase 1000 L) ile muamele etmişlerdir. Selüloz ve proteaz ile muamelenin yalnızca kirlilikleri uzaklaştırmadığı, aynı zamanda hidrofilliği geliştirdiğini de gözlemişlerdir. Enzimle muamele edilen kumaş daha yumuşak tutuma sahip olmuştur. İşlem koşullarını enzimin çalışma sıcaklığı ve konsantrasyonu bakımından optimize etmişlerdir.

Yoon ve ark. (1996); yünlü kumaşları proteaz Enzylon PN-10L (Rakuto Kasei Industrial Co. Ltd.) ve düşük sıcaklık plazması (LTP) ile muamele etmişlerdir. Bu işlemlerin yünün mekanik özelliklerine ve boyanma özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yünlü numuneler egaliz tipi asit boyarmaddesi (C.I. Acid Orange 7) ile boyandığında, plazma işlemi veya proteaz ile enzimatik işlem sonucu dengedeki boyarmadde alımı değişmemiş, fakat boyama hızı plazma ile ön işlem sayesinde artmıştır. Dinkleme tipi asit boyarmaddesi (C.I. Acid Blue 113) ile hem dengedeki boyarmadde alımı hem de boyama hızı, işlemsiz<proteaz işlemi<plazma işlemi<plazma/proteaz işlemi sırasına göre artmıştır. Bu sonuçlardan plazmanın lifin yüzeyine etki ettiği ve enzimin ise esas olarak lifin iç kısımlarına etki ettiği varsayımı çıkarılmıştır.

Korkmaz ve Öktem (1998); %100 yünlü dokuma kumaşı Perizym AFW ile çeşitli konsantrasyonlarda (0,5 - 1- 2- 4 g/l) muamele etmiş ve ardından reaktif, asit ve metal kompleks boyarmaddeleri ile boyamışlardır. Yapılan denemeler sonucunda enzimatik işlemin boyamaların haslık değerlerini etkilemediği, reaktif boyarmadde ile boyanan kumaşların K/S değerlerinde artan enzim konsantrasyonu ile daha da belirginleşen bir yükselme olduğu sonucuna varılmıştır.

Tsatsaroni ve ark. (1998); tripsin ile ön işlem gören yün liflerini Curcumin (C.I. Natural Yellow 3) ve Crocin (C.I. Natural Yellow 6) isimli doğal boyarmaddeler ile boyamışlardır. Enzimatik işlem için farklı sıcaklıklarda (25 ve 60°C), farklı enzim konsantrasyonlarında (2 ve 4 g/l) ve farklı boyarmadde konsantrasyonlarında (%0,5 ve 2) çalışmışlardır. Denemeler sonucunda Crocin adsorbsiyonunun tripsin ile ön işlem sonucu arttığı, Curcumin boyarmaddesinde ise adsorbsiyonda önemli bir artış sağlanmadığı tespit edilmiştir.

Riva ve ark. 'nın (1999) yaptıkları çalışmada, Streptomyces Fradiae proteaz, Bactosol WO (Clariant) ve Alcalase 2.0T (Novo Nordisk) enzimlerinin boya banyosunda kullanılması durumunda liflerin boya absorpsiyon hızı, enzimli ve enzimsiz boyanan yün lifleri arasındaki renk farklılıkları ve numunelerin renk haslıkları incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, enzim varlığında boya absorpsiyonun arttığı ve boyanın lif içine difüzyonun daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu sayede yün boyacılığında boyamanın daha ılıman sıcaklıklarda yapılmasının mümkün olacağı ortaya konulmuştur.

Karin ve ark.(2001) yaptıkları çalışmada, sıcaklık ve alkali dayanımı olan Esperase 8.0 L (Novo Nordisk) ticari isimli proteaz enzimiyle işlemin yün liflerinin beyazlık derecesi, boyanabilirliği ve keçeleşme davranışı üzerine etkilerini incelemiştir. Yapılan denemelerde boyama öncesi yapak yıkama adımında enzim kullanılmasının liflerin beyazlık derecesini ve Lanazol Blue 8G boyarmaddesi ile yapılan boyama işlemleri sırasında boyarmadde alımını arttırdığı, buna karşın renk haslıklarını düşürdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca enzimatik işlem görmüş yün liflerinin keçeleşme özelliği önemli ölçüde azalmış olmakla beraber, liflerin keçeleşme özelliği halen oldukça yüksektir .

Riva ve ark. (2002) çeşitli konsantrasyonlarda (%1-3-5) Novolan T (Novo Nordisk) isimli proteaz enzimiyle işlem görmüş kumaşların asit (C.I. Acid Blue 80) ve 1:2 metal kompleks (C.I. Acid Black 194) boyarmaddeleriyle boyama kinetiklerini incelemiştir. Elde edilen sonuçların çeşitli kinetik denklemlere uyumu ve absorpsiyon hız sabiti ile aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda enzimatik işlem görmüş numunelerin işlemsizlere göre boya alımında artış gözlemlenmiştir. Deneysel veriler en iyi modifiye Cegarra-Puente denklemine uyum sağlamıştır. Bu denkleme göre hesaplanan absorpsiyon hız sabitleri enzimatik işlem görmüş boyamaların daha hızlı gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Enzimatik ön işlem görmüş numuneler her zaman daha hızlı boyanmakla beraber, boyama sıcaklığı arttıkça işlemler ve işlemsiz numuneler arasındaki farklar azalmıştır.

Akçakoca ve Atav (2005) çeşitli protein liflerinin adaçayı ve sumakla boyanması üzerine proteaz ile enzimatik ön işlemin etkisini araştırmış ve enzimatik işlemin ipek liflerinin boyarmadde alımı üzerine önemli bir etkisinin olmadığını, ancak koyun ve angora yünlerinde boyama öncesi enzimatik işlem yapmanın boyarmadde alımını %10-30 civarında arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Onar ve Saruşık (2005) yaptıkları çalışmada, Perizym AFW, Alcalase 2,5L, Savinase 16L ve Papain enzimlerini kullanarak ynl dokuma kumaşa ön işlem uygulamış ve numunelerin çeşitli boyarmadde sınıflarıyla (reaktif, egazliz tipi asit, dinkleme tipi asit ve metal kompleks) boyanabilirlik özelliklerini ve elde edilen haslıkları incelemişlerdir. Yapılan denemeler sonucunda enzimatik işlemin birçok boyarmadde sınıfında alımı arttırdığı ve haslıkları etkilemediği, en iyi sonuçların ise genelde Perizym AFW ve Papain enzimi ile alındığı tespit edilmiştir.

Kim ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada ynl ve ipekli kumaşların kalitesini mikroorganizma kaynaklı proteaz enzimi ile geliştirmeyi amaçlamışlardır. Ürettikleri *Bacillus sp. SJ-121* isimli alkali serin tipi proteaz enzimi ile işlem görmüş kumaşlardaki ipliklerin yüzeyinde meydana gelen değişimler hem optik mikroskopla hem de tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. İpek kumaşın 48 saatlik enzimatik işlem sonucunda boya alımı artmıştır.

Cardamone ve Damert (2006) yaptıkları çalışmada çekme kontrolü için aktive edilmiş peroksit ağartmasını izleyen enzimatik işlemden oluşan yeni iki adımlı ARS prosesi uygulanmış ynl kumaşları 90°C’da (veya daha yüksek sıcaklıklarda) 60 dak. (veya daha uzun sürelerde) boyamaya gereksinim gösteren asit boyarmaddeleriyle konvansiyonel boyamalara kıyasla daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa süreli olarak boyamışlardır. Denemelerinde enzim olarak Esperase (Novozyme) ticari isimli serin tipi proteaz kullanmışlardır. Yazarlar düşük sıcaklıkta daha kısa süreli boyama yapılabilmesini ynn morfolojisi ve kimyasal yapısındaki değişime dayandırmışlardır.

Parvinzadeh (2007), Novalan T (Novo Nordisk) ticari isimli proteaz enzimi ile yaptığı çalışmada enzimatik işlemin yn liflerinin kök boya ile boyanabilirliği üzerine etkisini araştırmıştır. Enzim konsantrasyonu arttıa ipliklerin kopma dayanımının azaldığı, buna karşın boyarmadde alımının arttığı tespit edilmiştir. Liflerin boya alımındaki artış, proteaz enzimi ile liflerdeki pul tabakasının parçalanması ve daha fazla amino uç gruplarının oluşmasına dayandırılmıştır. Elde edilen rengin nansında (a* ve b* değerleri) nemli bir değişim gözlenmezken, enzim konsantrasyonu arttıa renk koyulaştığı için L değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Boyanmış numunelerin yıkama haslıkları değişmemiş, buna karşın %4 ve 6 konsantrasyonlarda enzimle ön işlem görmüş numunelerin ışık haslıkları işlemsize kıyasla daha düşük çıkmıştır.

2.3 Dendrimer ile Ön İşlem

Yakın geçmişte yüksek derecede dallanmış makromoleküllerin özelliklerinin, nadiren kısa ya da uzun dallar içerebilen lineer polimerlerinkinden çok farklı olduğu bulunmuştur (Klajnert ve Bryszewska 2001). Düzenli olarak dallanmış insan yapımı moleküllerin yeni bir sınıfı dendrimerlerdir (Dastjerdi ve Montazer 2010). Bunlar yeni gelişen nano-teknolojide çok önemli rol oynamaktadır. Dendrimerlerin ağaca benzer yapıları ve yüzey fonksiyonellikleri, bunların nano ölçeklerde çok kullanışlı yapı elemanları ve taşıyıcı moleküller olmalarını sağlamaktadır (Sarkar 2005).

2.3.1 Dendrimerlerin Tarihçesi

1974 yılında Vögtle ve arkadaşları çok kollu molekülleri, her ne kadar dallanmış yapıda olmasalar da, ahtapot moleküller olarak tanımlamışlardır. Aynı grup 1978 yılında sürekli dallanma sergileyen bileşiklerin ilk somut temsilcisi olarak sentetik “kademeli (cascade) molekül”lerden bahsetmiştir (Vögtle ve ark. 2009). Dendrimer terimi ilk defa 1985 yılında Tomalia tarafından önerilmiştir (Toit ve ark. 2010). Aynı zamanda Newkome grubu da bağımsız olarak benzer yapıda makromoleküller sentezlemişlerdir. Onlar bu makromolekülleri latince kaynaklı “arbol” kelimesinden yola çıkarak yine ağaç anlamına gelen “aborols” olarak tanımlamıştır. Bunların yanında kademeli (cascade) moleküller kullanıldıysa da “dendrimer” terimi en çok yerleşmiş olanıdır (Klajnert ve Bryszewska 2001).

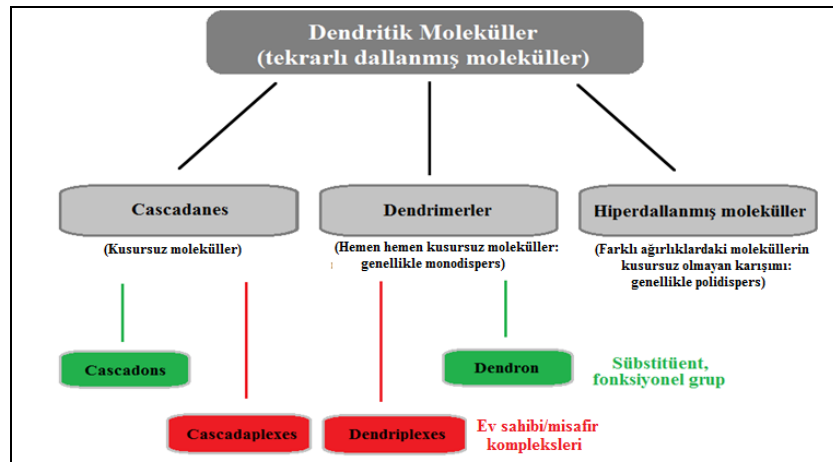
2.3.2 Dendritik Moleküllerin Sınıflandırılması

İlk tam anlamıyla dendritik olarak dallanmış moleküllere kademeli (cascade) moleküller denilmiştir. Dendritik moleküller tekrarlı olarak dallanmış yapılardır. Bu genel terim çeşitli dendrimerleri kapsamaktadır. Dendrimerler genellikle “neredeyse mükemmel” yapılar göstermekte ve monodispers bileşiklerin karakteristik özelliklerini sergilemektedir.

“Cascadane” moleküller yalnızca aynı türde ve aynı molekül ağırlığına sahip moleküllerin hatasız ve düzgün bir şekilde dallanması ile meydana gelmektedir. Bunun aksine sentez yöntemleri nedeni ile mükemmel yapılara sahip olmayan hiperdallanmış bileşikler, farklı ağırlıklarda moleküller içerdiklerinden polidispers özellikler sergilemektedir.

Eğer dendrimer ya da “cascadane” moleküllerin parçaları sübstüient veya fonksiyonel grup görevi görmekteyse, bunlara “dendron” ya da bunlar kusursuz moleküller ise “cascadon” moleküller denilmektedir.

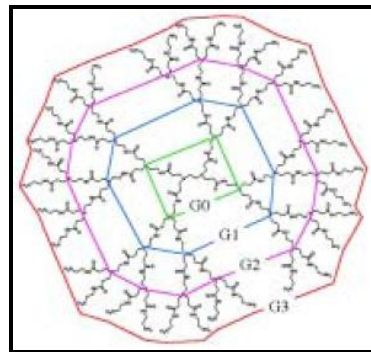
Eğer “cascadene” moleküller ev sahibi/misafir kompleksleri oluşturuyor ise bunlar “cascadaplex”; bunlara benzer dendrimer bazlı komplekslere de “dendriplex” denilmektedir (Vögtle ve ark. 2009).



Şekil 2.5: Dendritik moleküllerin sınıflandırılması (Vögtle ve ark. 2009)

2.3.3 Dendrimerlerin Eldesi

Dendrimerler tekrarlanan reaksiyon adımlarıyla elde edilmektedir (<http://cientifica.eu> 2008). Öz molekül “Jenerasyon 0 (G0)” olarak adlandırılmaktadır. Tüm dallar boyunca tekrar eden her bir sonraki ünite yeni jenerasyonu oluşturmakta ve jenerasyonun sonlandırılmasına kadar “jenerasyon 1 (G1)”, “jenerasyon 2 (G2)” vb. olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.6) (<http://www.essortment.com>, 2008).

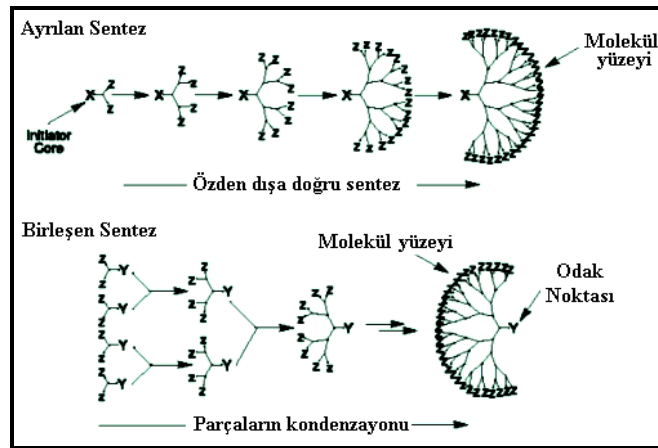


Şekil 2.6: Dendrimerlerde jenerasyonların oluşumu (<http://www.essortment.com>, 2008).

Dendrimer sentezinde iki ana yöntem bulunmaktadır;

(a) Ayrılan sentez (Divergent synthesis): Bu yöntemde dendrimer merkezi bir polifonksiyonel özden yola çıkılarak sentezlenmektedir. Tekrarlanan reaksiyon zincirinde yapı blokları tabaka tabaka eklenmektedir (Şekil 2.7). Her bir tekrarlanan tur daha yüksek bir jenerasyonun oluşumunu sağlamaktadır (Froehling 2001). Ayrılan sentez yaklaşımı yüksek miktarlardaki dendrimerlerin üretimi için başarılı bir yöntemdir. Yan reaksiyonlardan kaynaklanan problemler ve uç grupların tamamlanmamış reaksiyonları yapı bozukluklarına neden olmaktadır (Klajnert ve Bryszewska 2001). Bu bozukluklardan, yüksek miktarlardaki reaktanların eklenmesi halinde bile her zaman kaçınılamaz. Dahası saflaştırma ve kusurlu dendrimerlerin ayrılması da problemlidir çünkü bu bileşikler çok benzer özelliklere sahiptirler (Vögtle ve ark. 2009).

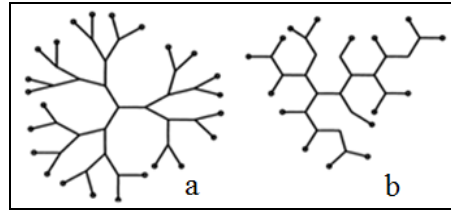
(b) Birleşen sentez (Convergent synthesis): Birleşen sentez yöntemi, ayrılan sentezin eksikliklerine karşılık geliştirilmiştir. Birleşen sentez yaklaşımında dendrimerler uç gruplardan başlayarak içe doğru oluşturulmaktadır. Dendron olarak adlandırılan polimerik kollar yeteri kadar büyüdüktan sonra polifonksiyonel bir merkez molekülde birleştirilmektedirler (Şekil 2.7). Birleşen sentezin bir çok avantajları vardır. Diğer yöntemlere nazaran istenen ürüne saflaştırmak daha kolaydır ve nihai yapıdaki hatalar minimumdur. Bu yöntem ile fonksiyonel grupları makromolekülün çevresine tam olarak yerleştirerek ince mühendisliği dendritik yapılara sunmak mümkündür. Birleşen sentez yaklaşımı yüksek jenerasyonların üretimine izin vermemektedir çünkü dendronlar ve öz molekülün arasındaki reaksiyonlarda sterik problemler ortaya çıkmaktadır (Klajnert ve Bryszewska 2001).



Şekil 2.7: Dendrimerlerin sentezi

2.3.4 Dendrimerlerin Yapısı

Doğal ve sentetik birçok makromolekül basit lineer bir yapıya sahiptir. Bunlar, tekrarlayan monomer yapıtaşlarının kovalent bağlar ile bağlanması ile meydana gelen, her iki başında uç gruplar bulunan zincirlerden oluşmaktadır. Bu iki uç grup, lineer moleküllerden meydana gelen polimer materyalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde çok az etkili olmaktadır. Son 20 yıldır polimer kimyası tarafından çok sayıda lineer olmayan yapılar ortaya çıkartılmış ve polimer sentezi sırasında çok sayıda yan dalların eklenmesi, çok sayıda uç gruplara sahip makromoleküllerin eldesine yol açmıştır. Çok dallı polimerlerin iki tipi olan düzgün yapıda dallanmış dendrimerler ile dallanmanın rasgele olduğu “hiperdallanmış (hyperbranched) polimerler” Şekil 2.8’de görülmektedir (Froehling 2001).



Şekil 2.8: (a) Dendrimer ve (b) hiperdallanmış polimerlerin genel yapısı

Dendrimerler kimyasal anlamda üç farklı bileşenin özel bir şekilde bir araya gelmesiyle oluşmaktadır:

- 1) Çok fonksiyonlu bir merkez,
- 2) İç tabakalar
- 3) Çok değerlikli bir yüzey

Çok fonksiyonlu merkez molekül örneğin amonyak ya da etilendiamin’den sentezlenebilmektedir.

Birçok iç tabakaya sahip yapı taşları birbirini tekrar eden ve boşluklarının arasında çeşitli küçük misafir molekülleri kapsülleyebilecek esnek alanlar oluşturan ünitelerin (poliamidoamin “PAMAM”, poliamino asitler, polifeniller, poliporfirinler ve polieterler vb.) birleşiminden oluşmaktadır (Toit ve ark. 2010).

Reaktif uç gruplar dendritik büyümenin devamı ya da dendrimer bileşiminin reaktifliğinin modifikasyonu için kullanılabilir (Sarkar ve ark. 2005). Çok fonksiyonlu uç gruplar dış çevre ile ilişki kurmayı sağlayacak çok sayıda fonksiyonellik barındırmaktadır. Böylece merkez molekülü, tekrarlayan üniteleri, tabakaların sayısını ve yüzey tabakasının bileşimini değiştirerek, önceden belirlenen üç boyutlu yapı ve önceden tahmin edilebilen fizikokimyasal özellikleri, dolayısıyla makroskobik özellikleri sağlayacak basit bir polimerik dendrimer sentezlemek mümkündür (Toit ve ark. 2010).

2.3.5 Dendrimerlerin Protein Liflerinin Boyanabilirliği Üzerine Etkileri

Literatür incelendiğinde dendrimerlerle ilgili çalışmaların çoğunluğunun pamuk liflerinin boyanma özelliklerinin geliştirilmesi üzerine odaklandığı görülmektedir. Yün ve ipek liflerinin boyanabilirliğinin geliştirilmesi konusuna odaklanmış çalışmalar ise oldukça sınırlı olup, bunlar aşağıda özetlenmektedir.

De-suo ve ark. (2008), hiperdallanmış (hyperbranched) polimerle ipek liflerine ön işlem uygulamış ve daha sonra liflerin Lanazol boyalarıyla boyanabilirliğini incelemiştir. Hiperdallanmış (hyperbranched) polimerdeki kuarterner amonyum tuzu grubundaki artışla sadece boyamada renk veriminin artmakla kalmadığı, aynı zamanda bu şekilde modifiye edilmiş ipek liflerinin boyanmasında elde edilen haslıkların konvansiyonel yöntemdekiyle aynı olmasının sağlandığı belirtilmiştir.

Atav ve Yurdakul (2010), yaptıkları çalışmada, dendrimer ile ön işlem görmüş tiftik ve angora liflerinin düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini araştırmıştır. Dendrimerle ön işlem parametrelerinin (konsantrasyon, sıcaklık ve süre) optimize edildiği çalışmada, dendrimerle ön işlem görmüş liflerin anyonik boya alma yeteneklerinin arttığı ve özellikle tiftik liflerinin reaktif boyalarla boyanması sırasında renk veriminde kayba yol açmadan boyama sıcaklığının 90°C'a düşürülebileceği saptanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

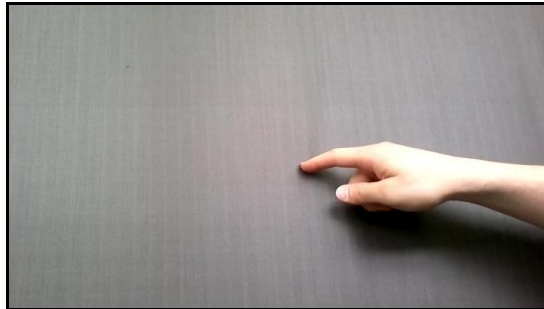
Bu tez projesi kapsamında yapılan çalışmalar ipek ipliklerin boyanmasında karşılaşılan düzgünlük sorunlarının giderilmesi ve ipek ipliklerin boyanabilirliğinin geliştirilmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir. Aşağıda söz konusu deney gruplarına ilişkin izlenen yöntemler ayrı ayrı açıklanmaktadır.

3.1 İpek İpliklerin Boyanmasında Karşılaşılan Düzgünlük Sorunlarının Giderilmesi

Bu tez projesinin birlikte gerçekleştirildiği YÜNİSA A.Ş. firmasında Eylül 2009 - Mart 2011 tarihleri arasında firmanın elindeki ipekli 281 işin 107'sinde düzgünlük sorunuyla karşılaşılmıştır ki bu %38'lik bir orana tekabül etmektedir. Bu durum işletmenin ipekli kalitelerin üretiminde ciddi bir düşüş yaşanmasına yol açmıştır. 2010 yılında yalnızca 200.000 m ipekli kumaş hatasız olarak üretilebilmiştir. Bu değer firmanın dünya çapındaki prestiji ve katma değerli ürün portföyü düşünüldüğünde oldukça düşük bir üretim değeridir. Firmada sıkça karşılaşılan düzgünlük problemlerini incelemek gerekirse:

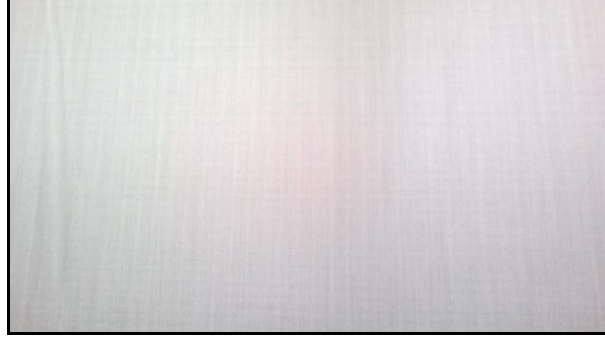
- **Bobin iç-dış renk farklılığı:** Boyama sonrası bobinlerin iç ve dış kısımları arasında ortaya çıkan renk farklılığıdır. Bobin iç kısımları dipten doğru çok daha açık tonda boyanmakta, hatta ipliklerin bu kısımları hiç boya almamış bile olabilmektedir.

- **Bobinler arası renk farklılığı:** Bobinden bobine değişen ton ve nüans farklılıklarıdır. Bu tip renk farklılıkları ipekli kumaşlarda "kolon" ismi verilen hatalara neden olabilmektedir. Bu tip hatalar Şekil 3.1'den görüldüğü gibi kumaş eninde bir bölgenin çok açık bir tondan çok koyu bir tona geçmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır.



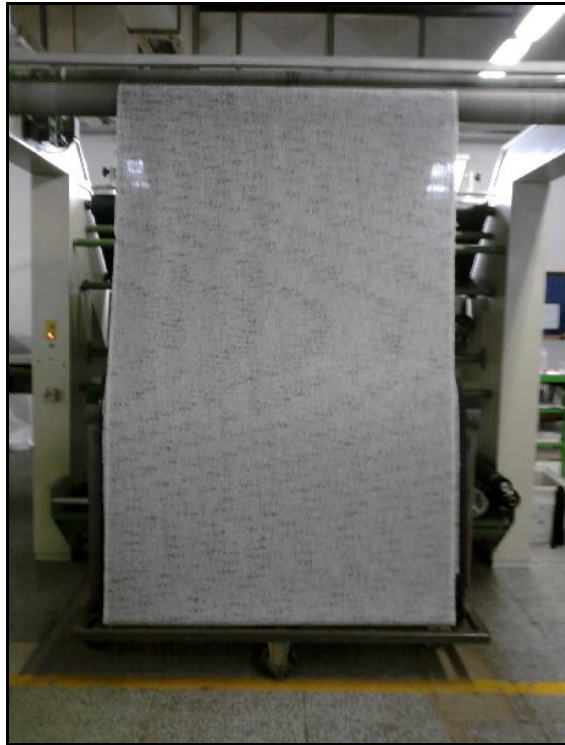
Şekil 3.1: İpekli kumaşlarda "kolon" hatası

- **Çizgisellik:** Bobinler arası ve bobin içi renk farklılığından kaynaklanmaktadır. Bobin içi renk farklılıkları ince çizgiler şeklinde hataya yol açarken, bobinler arası renk farklılıkları kalın ve ince çizgiler şeklinde hatalara yol açabilmektedir. Bu da atkıda çok ince ve kalın çizgiler şeklinde düzensiz bir görüntü yaratmaktadır (Şekil 3.2).



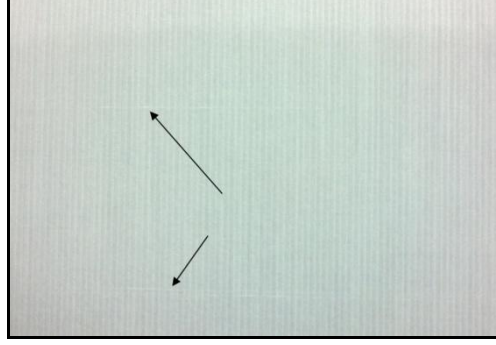
Şekil 3.2: İpekli kumaşlarda “çizgisellik” hatası

- **Ağaç kabuğu:** Serisinin düzgün uzaklaştırılmamasından dolayı farklı oranda boya alan ipekler atkıda atıldığında, aralarındaki ton farklılığı kumaş dokuma işlemi bitince bir ağacın yaş halkaları şeklinde geometrik şekiller oluşturmaktadır (Şekil 3.3). Bu hata “ağaç kabuğu” hatası olarak adlandırılmaktadır.



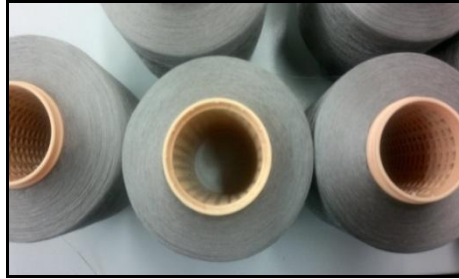
Şekil 3.3: İpekli kumaşlarda “ağaç kabuğu” hatası

- **İplik hatası:** Bazı ipek bobinlerinde boyamadan kaynaklı değil de iplik kalitesinden kaynaklı olarak ince ve kalın çizgiler ortaya çıkabilmektedir. Burada tek atkı ipek ipliğinin bir kısmının ya da tamamının hiç boya almadığı ve kumaş üzerinde çok ince, parlak bir şekilde kendini belli ettiği gözlemlenmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: İpekli kumaşlarda iplik kaynaklı hatalar

- **Halka hatası:** Halkalar bobin boyama sonrası ortaya çıkmaktadır. İpek bobinlerin belirli bir noktasından sonra renk tamamen değişmektedir. Bu değişim kendini bobin üzerinde halka gibi göstermektedir. Şekil 3.5'te bu hatalardan ayrılmış ipek bobinler görülmektedir.



Şekil 3.5: İpek iplik bobinlerinde halka hatası

Boyamada söz konusu hatalar meydana geldiğinde düzeltilebilecek olan ipliklerin boyaları kısmen sökülerek, tekrar boyama prosesi uygulanmaktadır. Buna “egaliz” işlemi adı verilmektedir. Ancak bu işleme rağmen bobinlerin bazılarında hala hatalar giderilememektedir. Dolayısı ile bu hataların kaynağının bulunarak, hatanın oluşmasının baştan önlenmesi gerekmektedir.

Yünsa A.Ş. firmasında ipek boyamada karşılaşılan yukarıda açıklanan hataların kaynağı materyal ve/veya boyama koşullarından ileri geliyor olabileceğinden her iki konuda da çeşitli çalışmalar yapılması gerekmektedir. Bu amaçla 4 farklı lot serisini giderilmiş ipek

iplik temin edilmiş ve bunlardan Yünsa Firmasının ürün gamında bulunan standart bir kumaş kalitesinde yün/ipek karışımı kumaş dokutulmuştur. Ancak standart kumaşta bir yün - bir ipek olan atkı raporu, hataları daha net görmek adına %100 ipek olarak değiştirilmiştir. Denemelerde kullanılan kumaş konstrüksiyonuna ait bilgiler Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1: Denemelerde kullanılan kumaş konstrüksiyonu

Çözümlü sıklığı (adet/cm)	21
Atkı sıklığı (adet/cm)	25
Çözümlü ipliği	Nm 64/2 - %100 Yün
Atkı ipliği	Nm 120/2 - %100 İpek
Doku konstrüksiyonu	Bezayağı

Kumaşlar üretildikten sonra, aşağıdaki boyama işlemleri yapılmıştır;

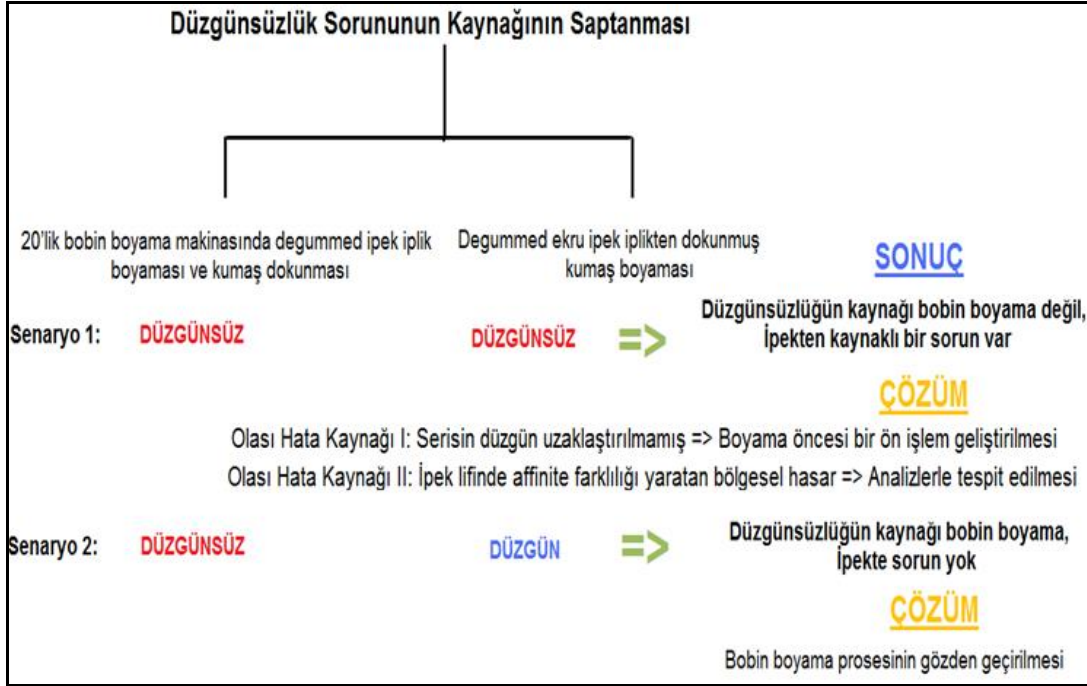
- 20’lik bobin boyama makinasında serisini giderilmiş (degummed) ipek iplik boyaması ve bundan kumaş dokunması
- Serisini giderilmiş (degummed) ekru ipek iplikten kumaş dokunması ve sonra kumaşın boyanması

Boyama işlemleri Çizelge 3.2’de verilen reçeteye göre işletmenin kullandığı Lanaset (1:2 metal kompleks/reaktif karışımı) boyarmaddeleri ile yürütülmüştür.

Çizelge 3.2: İpek boyama reçetesi

Kimyasal	Miktar
Lanaset Gelb 2R	% 0,27
Lanaset Rot G	% 0,084
Lanaset Black B	%2,2
Sodyum sülfat	10 g/L
Asetik asit (%80’lik)	0,1 g/L
Albatex PS35	1 g/L
Kollasol CDS	1 g/L
Sarabid AYN	1,5 g/L
Pronek YK	2 g/L
Tubingal SKI	2 g/L

Boyama işlemleri 4 farklı lot için yapıldıktan sonra boyamaların düzgünlükleri test edilmiştir. Bu durumda iki farklı senaryo ortaya çıkabilecektir. Bu senaryolar açıklanmadan önce konunun net bir şekilde anlaşılabilmesi için Şekil 3.6'da durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.6: Düzensüzlüğün tespitine yönelik yürütülen çalışmalar sonucunda ortaya çıkabilecek senaryolar

Yapılan denemeler sonucunda gerek 20'lik bobin boyama makinasında serisini giderilmiş ipek iplik boyaması ve bundan kumaş dokunması, gerekse de serisini giderilmiş ekru ipek iplikten kumaş dokunması ve sonra kumaşın boyanması durumunda düzensüzlük gözlemlendiği için boyamadaki düzensüzlüğün kaynağının bobin boyama işlemi değil, ipekten kaynaklı bir sorun olduğu sonucuna varılmış ve bu sorunun kaynağı araştırılmıştır.

Bu amaçla numunelerde serisin tayini yapılarak işletmeye gelen ipek ipliklerinde serisin artığı bulunup bulunmadığı incelenmiştir. Sistemik sonuç eldesi için testler iki numune üzerinde yürütülmüştür:

- Satın alınan degummed ipek iplikten dokunmuş kumaş **(üzerinde serisin artığı var mı yok mu bilinmiyor)**
- Ham ipekten dokunmuş kumaş **(üzerinde serisin kesin var)**

Böylece üzerinde kesin serisin var olan kumaş referans alınarak serisin artığı bulunup bulunmadığını bilmediğimiz kumaşın durumu saptanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla C.I. Direct Red 80 (Solophenyl Red 3BL (Hunstman)) boyasıyla serisin testi aşağıda açıklanan şekilde uygulanmıştır.

- **C.I. Direct Red 80 boyası ile serisin testi:** İpek, 0,25 g/L C.I. Direct Red 80 çözeltisi ile 100°C'da ve nötral pH değerinde boyanır. Serisini yeterli uzaklaştırılmamış ipek koyu kırmızıya doğru renk alırken, fibroin beyaz ile açık pembe renk vermektedir.

Yapılan testler sonucunda YÜNİSA A.Ş.'nin serisini tamamen uzaklaştırılmış diye satın aldığı ipek ipliklerde aslında serisin artıkları bulunduğu saptanmıştır. Bu durum boyamadaki muhtemel hata kaynağının düzgün uzaklaştırılmamış serisinden ileri geldiği düşüncesini doğrumuştur. Bu nedenle, boyama öncesi çeşitli işlemlerle (konvansiyonel yöntemler veya enzimatik yöntemler) bu serisin artıkları giderilerek sorun çözülmeye çalışılmıştır. Ham ipekli kumaşlar ile YÜNİSA A.Ş.'nin satın aldığı serisini giderilmiş ipek ipliklerden dokunmuş kumaşlar önce 20°C %65 nem ortamında 24 saat süreyle kondisyonlanmış ve ardından ağırlıkları tartılıp çeşitli yöntemlere göre serisin uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Numuneler işlem sonrası tekrar kondisyonlanıp tartılmış ve % ağırlık kayıpları hesaplanarak söz konusu yöntemlerin serisin uzaklaştırma verimlilikleri aşağıdaki formüle göre kıyaslanmıştır.

$$S=(A - B) * 100/A$$

S: Serisin giderme verimi

A: Serisin uzaklaştırılmadan önceki ağırlık

B: Serisin uzaklaştırıldıktan sonraki ağırlık

Serisin artıklarını gidermede denenen yöntemler ve uygulaması şu şekildedir;

- **Marsilya sabunuyla kaynatma:** %20-30-40 Marsilya sabunu (%30'luk), %0,2 non-iyonik deterjan ve 1 g/L soda içeren flotte ile 45 dak. süreyle 95°C'da işlem yapılip ardından numuneler durulanmıştır. Optimum konsantrasyon saptandıktan sonra işlem süresinin optimizasyonu için %30 Marsilya sabunu, %0,2 non-iyonik deterjan ve 1 g/L soda içeren flotte ile 30-45-60 dak. süreyle işlem yapılip ardından numuneler durulanmıştır.

- **Enzimatik serisin giderme:** Numuneler enzim konsantrasyonunun etkisini gözlemlemek için %1-2-4 enzim içeren flotte ile 45 dak. süreyle her enzimin aktif olduğu pH ve sıcaklıkta mumele edilip durulanmıştır. Enzimatik işlem süresinin etkisini gözlemlemek için ise %2 enzim içeren flotte ile 30-45-90 dak. süreyle her enzimin aktif olduğu pH ve sıcaklıkta mumele edilip durulanmıştır.

Denemelerde kullanılan enzimler ve bunlara ait özellikler Çizelge 3.3’de verilmektedir.

Çizelge 3.3: Denemelerde kullanılan enzimler ve özellikleri

Enzim İsmi	Kaynak	Tip
Savinase® 16 L (Novozymes)	Genetik olarak modifiye edilen <i>Bacillus</i> mikro organizması	Serin tipi proteaz
Neutrase® 1.5 MG (Novozymes)	<i>Bacillus Amyloliquefaciens</i> mikro organizmasının seçilmiş türleri	Metallo proteaz
Papain (Sigma Aldrich)	Papaya Latex	Tiol proteaz
Pepsin (Sigma Aldrich)	Domuz mide mukozası	Aspartik asit proteaz

- ***Savinase ile işlem:*** Enzimatik işlem için öncelikle amonyumklorür (Merck) (5,35 g/L) / amonyak (Saf Kimya) (%25’lik) (6,8 g/L) tamponu kullanılarak pH 8,5’a ayarlanmış ve ardından flotteye enzim ile 1 g/L non-iyonik ıslatıcı ilave edilmiştir. Daha sonra flotte 50°C’a ısıtılıp, materyaller bu sıcaklıkta belirtilen süre kadar işleme tabi tutulmuştur. Ardından numuneler enzimi deaktive etmek için sırasıyla; 70°C’da durulama → 2 g/L asetik asit ile nötralizasyon → soğuk durulama işlemlerine tabi tutulmuşlardır.
- ***Neutrase ile işlem:*** Enzimatik işlem için öncelikle monosodyumfosfat (Merck) (0,5 g/L) / disodyumfosfat (Merck.) (0,5 g/L) tamponu kullanılarak pH 7’ye ayarlanmış ve ardından flotteye enzim ile 1 g/L non-iyonik ıslatıcı ilave edilmiştir. Daha sonra bu flotte 50°C’a ısıtılıp, materyaller bu sıcaklıkta belirtilen süre kadar işleme tabi tutulmuştur. Ardından numuneler enzimi deaktive etmek için sırasıyla; 70°C’da durulama → soğuk durulama işlemlerine tabi tutulmuştur.

- **Papain ile işlem:** Enzimatik işlem için öncelikle monosodyumfosfat (Merck) (4 g/L) / disodyumfosfat (Merck.) (0,05 g/L) tamponu kullanılarak pH 6,2'ye ayarlanmış ve ardından flotteye enzim ile 1 g/L non-iyonik ıslatıcı ilave edilmiştir. Daha sonra bu flotte 25°C'a ısıtılıp, materyaller bu sıcaklıkta belirtilen süre kadar işleme tabi tutulmuştur. Ardından numuneler enzimi deaktive etmek için sırasıyla; 70°C'da durulama → soğuk durulama işlemlerine tabi tutulmuştur.
- **Pepsin ile işlem:** Enzimatik işlem için öncelikle sitrikasit (Horasan Kimya)/ sodyumsitrat tamponu kullanılarak pH 2'ye ayarlanmış ve ardından flotteye enzim ile 1 g/L non-iyonik ıslatıcı ilave edilmiştir. Daha sonra bu flotte 37°C'a ısıtılmış ve materyaller bu sıcaklıkta belirtilen süre kadar işleme tabi tutulmuştur. Ardından numuneler enzimi deaktive etmek için sırasıyla; 70°C'da durulama → 2 g/L soda ile nötralizasyon → soğuk durulama işlemlerine tabi tutulmuştur.

Gerek sabunla kaynatma, gerekse enzimatik serisin giderme işlemleri sonrası kumaş numunelerindeki ağırlık kayıpları (%) hesaplanmış ve buna göre her iki yöntem için optimum işlem koşulları belirlenmiştir. Daha sonra işlemsiz ve optimum koşullarda işlem görmüş numunelere C.I. Direct Red 80 ile boyama testi yapılmıştır. Bunun yanı sıra, işlemsiz numunelerdeki serisin artıklarını saptamak ve işlemlenmiş numunelerde bu artıkların giderilip giderilmediğini göstermek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

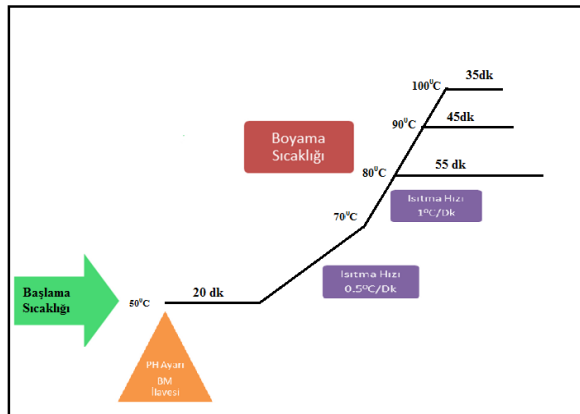
Bu şekilde ipekten serisini uzaklaştırmak için optimum koşullar laboratuvarında yapılan denemelerle saptandıktan sonra numune ve üretim denemelerine geçilmiştir. Bu amaçla YÜNSA A.Ş.'nin satın aldığı serisini giderilmiş ipek ipliğe boyama öncesi %20 Marsilya sabunuyla 95°C'da 60 dak. işlem uygulayıp serisin artıklarını giderdikten sonra, işlemsiz ve işlemlenmiş ipek iplik bobinleri Şekil 3.7'de verilen grafiğe ve Çizelge 3.2'de verilen boyama reçetesine göre 100°C'da Lanaset Black B boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmıştır. Daha sonra bu bobinlerden kumaş üretilerek kumaşların renk ve boyama düzgünlüğü özellikleri birbiri ile karşılaştırılmıştır.

3.2 İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin Geliştirilmesi

3.2.1 Proteazlarla Enzimatik Ön İşlem

Günümüzde ekolojik tekstil üretimi büyük önem kazanmış olup, tekstil materyallerinin gördüğü terbiye işlemleri sırasında çevre dostu yöntemlerin kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Çevreyi koruyarak, az enerji ve kimyasal tüketerek yaşı tekstil terbiyesi işlemleri yapmanın bir yolu enzim teknolojisinden faydalanmaktır. Protein lifleri için proteaz enzimleri kullanılabilir. Proteolitik enzimler veya proteazlar protein moleküllerindeki peptid bağlarının hidrolizini katalizleyen hidrolaz sınıfı enzimlerdir. Proteazlar aktif merkezlerinin etki mekanizmalarına göre serin, sistein (tiol), aspartik (asit) ve metallo olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır. Bütün proteazların proteinlerin hidrolizini katalizlemelerine karşın kataliz metotları arasında birçok farklılık bulunmaktadır. Bu nedenle, çalışmada her sınıfı temsilen bir enzim alınmış ve bu enzimlerle ipek liflerine 3 farklı konsantrasyon (%0,5-1-2) ve 3 farklı sürede (15-30-45 dak.) ön işlem uygulanmıştır.

Denemeler Termal laboratuvar tipi HT boyama cihazında 1:50 flote oranında ve her enzim için o enzimin aktivitesinin en yüksek olduğu sıcaklık ve pH değerlerinde 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Enzimatik işlemlerin yapıları önceki bölümde açıklandığından burada tekrarlanmayacaktır. Enzimatik işlem görmüş ve görmemiş numuneler daha sonra Şekil 3.7’de verilen grafiğe göre pH 4,5-5,5’da (asetik asit (0,6 g/L) ve sodyum asetat (1,25 g/L) ile) %3 Telon Red MR (Dystar) (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi kullanılarak 80°C’da boyanmış ve elde edilen renk verimi (K/S) değerleri 100°C’da boyanan işlemsiz numune referans alınarak karşılaştırılmıştır. Böylece en uygun enzim tipi ve her enzim için optimum işlem koşulları saptanmıştır.



Şekil 3.7: Düşük sıcaklıkta boyama denemelerine ilişkin boyama grafiği

Yapılan denemeler sonucunda her ne kadar enzimatik işlem yapılması liflerin boya alımını arttırıyor olsa da 80°C'da boyanmış işlemlenmiş numunenin renk verimi 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkine göre daha düşük çıkmıştır. Bu nedenle, Savinase ile ön işlem görmüş numunenin renk verimi kaybına yol açmadan 90°C'da boyanmasının mümkün olup olmayacağını gözlemlemek için optimum koşullarda en iyi sonuç veren Savinase enzimi ile optimum koşullarda (%0,5 enzim ile pH 8,5'de 50°C'da 15 dak. işlem) işlem görmüş ve işlemsiz numuneler Telon Red M-R boyarmaddesi ile 90°C'da boyanarak elde edilen elde edilen renk verimleri (K/S), CIEL*a*b* değerleri ve boyama düzgünlükleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır.

Numunelere yıkama ve ışık haslığı testleri de yapılmıştır. Ayrıca renk veriminde düşüşe yol açmadan daha düşük sıcaklıkta (90°C'da) boyanmış olan enzimatik ön işlem görmüş numune ile kaynama sıcaklığında boyanmış işlemsiz numunelere mukavemet testleri yapılarak, liflerin düşük sıcaklıkta boyanmasının liflerin mekanik özelliklerinin korunmasına sağlayacağı yarar gösterilmiştir. Daha sonra enzimatik ön işlemin ipek liflerinin yüzeyinde ve fonksiyonel gruplarında yarattığı değişimi ortaya koyabilmek için işlemsiz numune ve optimum koşullarda enzimatik ön işlem görmüş numuneye sırasıyla SEM ve FT-IR analizleri uygulanmıştır.

3.2.2 Katyonikleştirme Ön İşlemi

Çalışmada enzimatik işleme alternatif olarak ipek liflerine düşük sıcaklıkta boyanabilirlik özelliği kazandırmak amacıyla katyonikleştirme maddeleri ile ön işlem denenmiştir. Katyonikleştirme ile ipek liflerinin modifiye edilmesi ve boyanabilirliğinin geliştirilmesi için ilk önce katyonikleştirme aplikasyon koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Ancak, literatürde pamuk liflerine oksidatif ön işlem uygulanması durumunda liflerdeki sekonder alkol gruplarının yükseltgenerek aldehite dönüştüğü ve bu gruplar üzerinden amin uç grubuna sahip dendrimerlerin liflere bağlanmasının arttığı belirtilmektedir. Bu düşünceden hareketle, oksidatif ön işlem uygulanmasının dendrimerlere benzer şekilde amin grubu içeren katyonikleştirme maddelerinin ipek liflerine de bağlanmasını arttırıp arttırmayacağını saptamak amacıyla ilk önce sodyum metaperiyodat ile ön işlem denemeleri yapılmıştır. Daha sonra katyonikleştirme maddesi aplikasyon koşullarının optimizasyonu çalışmalarına geçilmiştir.

Katyonikleştirme işlemi kullanılarak ipek liflerinin boyanabilirliğinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar kendi içerisinde 2 aşamadan oluşmaktadır;

- oksidatif ön işlemin optimizasyonu
- Katyonikleştirme işleminin optimizasyonu

1.Aşama: Oksidatif ön işlemin optimizasyonu

Çalışmada oksidatif madde olarak sodyum metaperiyodat seçilmiştir. Sodyum metaperiyodat ile ön işlem optimizasyonunda sodyum metaperiyodat konsantrasyonu (%0,5-1-1,5-2) ve işlem süresi (10-20-30-40 dak.) değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Sodyum metaperiyodatın etki göstermesi için gerekli belirli bir pH ve sıcaklık değeri olduğundan bu parametreler incelenmemiştir. Sodyum metaperiyodat oksidasyon işlemi için sıcaklık (50°C) ve pH 5 (asetik asit ile) olarak alınmıştır. Denemeler 1:50 flotte oranında Termal HT boyama cihazında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon işlemine tabi tutulmuş kumaşlar oksidatif madde kalıntılarını uzaklaştırmak için durulanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Daha sonra sodyum metaperiyodat ile işlem görmüş ve işlemsiz kumaşlar katyonikleştirme maddesi ile standart bir reçeteye göre (%5 Katyonikleştirme maddesi ile pH 7, 50°C'da 30 dak. işlem) muamele edilmiştir. Bundan sonra,

- İşlemsiz kumaş
- Sadece oksidatif ön işlem görmüş kumaş
- Oksidatif ön işlem + katyonikleştirme işlemi görmüş kumaş ve
- Sadece katyonikleştirme ön işlem görmüş kumaşlar

%3'lük standart bir boyama reçetesi ile 1:50 flotte oranında 80°C'da Telon Red MR (Dystar) (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi ile Şekil 3.7'de verilen grafiğe göre boyanmıştır. 100°C'da boyanmış işlemsiz kumaş referans alınarak tüm boyanmış numunelerin renk verimi (K/S) değerleri ölçülmüş ve hangi numunenin renk veriminin referansa en çok yaklaştığı saptanmıştır. Böylece kumaşlara katyonikleştirme işlemi öncesi hangi koşullarda oksidatif ön işlem yapılması gerektiği saptanmıştır. Söz konusu oksidatif ön işlemin ipek materyalin mukavemeti üzerindeki etkisinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olup olmadığını saptamak için işlemsiz numune ile optimum koşullarda oksidatif ön işlem görmüş kumaş numunelerine yırtılma mukavemeti testi uygulanmıştır.

2.Aşama: Katyonikleştirme işleminin optimizasyonu

Bu amaçla piyasada yaygın olan polietilenpoliamin bileşiği esaslı ürünlerden bir tane (Albafix ECO) ve poliaminoklorhidrin kuarterneramonyum bileşiği esaslı olandan bir tane (Albafix E) alınmıştır. Polietilenpoliamin bileşiği ile yapılan çalışmalarda abraj oluşumunun önüne geçilemediği için yapılan ön denemeler sonrası bu kimyasal madde deney planından çıkartılmıştır. Bu ürünlerden poliaminoklorhidrin kuarterneramonyum bileşiği esaslı olan Albafix E'nin protein lifi ile reaksiyona giren epoksi forma dönüştürülmesi için (aktive edilmesi için) kostikle pH'ı 8'e ayarlanmış, ondan sonra bu ürün flotteye gereken miktar kadar eklenmiştir.

Katyonikleştirme işleminin optimizasyonu için katyonikleştirme maddesi ile kumaş arasındaki etkileşimi etkileyecek üç faktör: pH, konsantrasyon ve süre (Çizelge 3.4) incelenmiştir. Bu faktörlerden her biri üç düzey içerecek şekilde deneme planları oluşturulmuştur. Deneme desenine göre üretilen deney numuneleri ile işlemsiz numune daha sonra %3'lük standart bir boyama reçetesi ile 1:50 flotte oranında 80°C'da Telon Red MR (Dystar) (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi ile Şekil 3.7'de verilen grafiğe göre boyanmış ve elde edilen sonuçlar 100°C'da boyanan işlemsiz numune referans alınarak karşılaştırılmıştır. Böylece katyonikleştirme maddesi ile ön işlem için optimum koşullar belirlenmiştir.

Çizelge 3.4: Denemelerde kullanılan faktörler ve seviyeleri

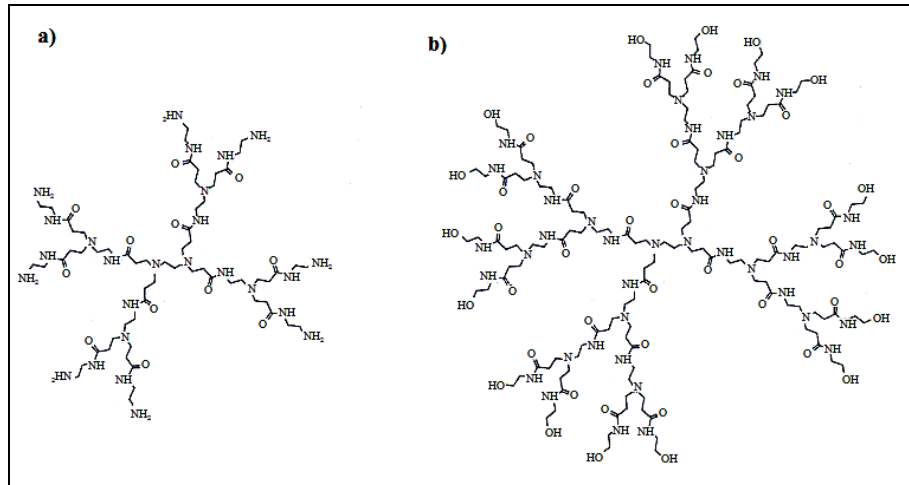
Faktör	1	2	3
pH	5	7	9
Konsantrasyon (%)	2,5	5	10
Süre (dak.)	10	20	30

Yapılan denemeler sonucunda her ne kadar oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem yapılması liflerin boya alımını arttırıyor olsa da 80°C'da boyanmış işlemlen numunenin renk verimi 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkine göre daha düşük çıkmıştır. Bu nedenle, katyonikleştirme maddesi ön işlem görmüş numunenin renk verimi kaybına yol açmadan 90°C'da boyanmasının mümkün olup olmayacağını gözlemlemek için optimum koşullarda oksidatif ön işlem (%0,5 sodyum metaperiyodat ile pH 5'te 50°C'da 20 dak. işlem) sonrası optimum koşullarda katyonikleştirme maddesiyle işlem (pH 5, %2,5, 20 dak.) görmüş ve işlemsiz numuneler Telon Red M-R boyarmaddesi ile 90°C'da boyanarak

elde edilen elde edilen renk verimleri (K/S), CIEL*a*b* değerleri ve boyama düzgünlükleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılmıştır. Numunelere yıkama ve ışık haslığı testleri de yapılmıştır. Ayrıca katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve renk veriminde düşüşe yol açmadan daha düşük sıcaklıkta (90°C'da) boyanmış olan numune ile kaynama sıcaklığında boyanmış işlemsiz numunelere mukavemet testleri yapılarak, liflerin düşük sıcaklıkta boyanmasının liflerin mekanik özelliklerinin korunmasına sağlayacağı yarar gösterilmiştir. Daha sonra işlemsiz numune ve optimum koşullarda oksidatif ön işlem sonrası optimum koşullarda katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş numuneye FT-IR analizleri uygulanmıştır.

3.2.3 Dendrimerlerle Ön İşlem

Çalışmada ipek liflerine düşük sıcaklıkta boyanabilirlik özelliği kazandırmak amacıyla enzimatik işleme ikinci bir alternatif olarak dendrimer ile ön işlem denenmiştir. Bu amaçla Sigma-Aldrich firmasına ait biri amin, diğeri hidroksil uç gruplarına sahip PAMAM dendrimerler kullanılmıştır. Bunlardan amin uç gruplara sahip olan 1. jenerasyon, hidroksil uç gruplarına sahip olan 2. jenerasyon olup, yapıları Şekil 3.8'de verilmektedir.



Şekil 3.8: Amin (a) ve hidroksil (b) uç gruplarına sahip PAMAM dendrimerlerinin yapısı

Dendrimer aplikasyonu ile ipek liflerinin modifiye edilmesi ve boyanabilirliğinin geliştirilmesi için ilk önce dendrimer aplikasyon koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Ancak, literatürde pamuk liflerine oksidatif ön işlem uygulanması durumunda liflerdeki sekonder alkol gruplarının yükseltgenerek aldehite dönüştüğü ve bu gruplar üzerinden dendrimerlerin liflere bağlanmasının arttığı belirtilmektedir. Bu düşünceden

hareketle, oksidatif ön işlem uygulanmasının dendrimerlerin life bağlanmasını ipek liflerinde de arttırıp arttırmayacağını saptamak amacıyla ilk önce hidrojenperoksit ile ön işlem denemeleri yapılmıştır. Bu çalışmalarda sodyum metaperiyodat kullanılmamasının nedeni, hidrojen peroksit göre daha pahalı olmasına karşılık performans açısından önceki bölümde yapılan denemelerde bir üstünlük sağlamamış olmasıdır. Endüstriyel üretime uygulanacak bir proses için maliyetin büyük önem taşıdığı dikkate alınarak hidrojen peroksit ile çalışılmasına karar verilmiştir. Oksidatif ön işlemin optimizasyonu tamamlandıktan sonra dendrimer aplikasyon koşullarının optimizasyonu çalışmalarına geçilmiştir.

Dendrimer teknolojisi kullanılarak ipek liflerinin boyanabilirliğinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar kendi içerisinde 2 aşamadan oluşmaktadır;

- oksidatif ön işlemin optimizasyonu
- dendrimerle işlemin optimizasyonu

1.Aşama: Oksidatif ön işlemin optimizasyonu

Çalışmada oksidatif madde olarak hidrojenperoksit seçilmiştir. Peroksit ile ön işlem optimizasyonunda peroksit konsantrasyonu (%0,5-1-1,5-2) ve işlem süresi (10-20-30-40 dak.) değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Peroksitin etki göstermesi için gerekli belirli bir pH ve sıcaklık değeri olduğundan bu parametreler incelenmemiştir. Peroksitle oksidasyon işlemi için sıcaklık (50°C) ve pH 9 (amonyak ile) olarak alınmıştır. Denemeler 1:50 flote oranında Termal HT boyama cihazında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon işlemine tabi tutulmuş kumaşlar oksidatif madde kalıntılarını uzaklaştırmak için durulanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Daha sonra peroksit ile işlem görmüş ve işlemsiz kumaşlar uç grup olarak amin ve hidroksil grubu içeren saf dendrimerlerle standart bir reçeteye göre (%0,25 dendrimer ile 100°C'da 10 dak. işlem) muamele edilmiştir. Bundan sonra,

- İşlemsiz kumaş
- Sadece oksidatif ön işlem görmüş kumaş
- Oksidatif ön işlem + dendrimerle işlem görmüş kumaş ve
- Sadece dendrimerle ön işlem görmüş kumaşlar

%3'lük standart bir boyama reçetesi ile 1:50 flotte oranında 90°C'da Telon Red MR (Dystar) (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi ile Şekil 3.7'de verilen grafiğe göre boyanmıştır. Önceki deneme grubunda boyamaların 80°C'da yapılmasına karşın bu deney grubunda 90°C'da yapılmış olmasının nedeni, önceki deney sonuçlarına göre liflere ön işlem yapılsa bile verim kaybına yol açmadan 80°C'da boyamanın mümkün olamadığının, ancak 90°C'da boyamanın mümkün olabildiğinin görülmüş olmasıdır. 100°C'da boyanmış işlemsiz kumaş referans alınarak tüm boyanmış numunelerin renk verimi (K/S) değerleri ölçülmüş ve hangi numunenin renk veriminin referansa en çok yaklaştığı saptanmıştır.

Böylece kumaşlara dendrimerle işlem öncesi hangi koşullarda oksidatif ön işlem yapılması gerektiği (eğer oksidatif ön işlem gerekli ise) saptanmıştır. Söz konusu oksidatif ön işlemin ipek materyalin mukavemeti üzerindeki etkisinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olup olmadığını saptamak için işlemsiz numune ile optimum koşullarda oksidatif ön işlem görmüş kumaş numunelerine yırtılma mukavemeti testi uygulanmıştır.

2.Aşama: Dendrimerle işlemin optimizasyonu

Bu denemelerde dendrimer ile kumaş arasındaki etkileşimi etkileyecek dört faktör (sıcaklık, pH, konsantrasyon ve süre) incelenmiştir. Bu faktörlerden her biri üç düzey içerecek şekilde deneme planları oluşturulmuştur. Üretilen deney numuneleri ile işlemsiz numune daha sonra %3'lük standart bir boyama reçetesi ile 1:50 flotte oranında 90°C'da Telon Red MR (Dystar) (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi ile Şekil 3.7'de verilen grafiğe göre boyanmış ve elde edilen sonuçlar 100°C'da boyanan işlemsiz numune referans alınarak karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.5'de denemelerde kullanılan faktörler ve seviyeleri görülmektedir.

Çizelge 3.5: Denemelerde kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktör	1	2	3
Sıcaklık (°C)	50	75	100
pH	5	7	9
Konsantrasyon (%)	0.25	0.75	1
Süre (dak.)	10	20	30

Dendrimer ile işlem için de optimum koşullar belirlendikten sonra optimum koşullarda işlem görüp 90°C'da boyanmış numune ile 100°C'da boyanmış işlemsiz numunenin renk

verimleri (K/S), CIEL*a*b* deęerleri ve boyama dűzgűnlűkleri karřılařtırılmıřtır. Bunun ۆtesinde renk veriminde dűřűőe yol açmadan daha dűřűk sıcaklıkta boyanmıř olan dendrimerle ۆn iřlemlili numune ile kaynama sıcaklıęında boyanmıř iřlemsiz numunelere mukavemet testleri yapılarak, liflerin dűřűk sıcaklıkta boyanmasının liflerin mekanik ۆzelliklerinin korunmasına saęlayacaęı yarar gۆsterilmiřtir. Daha sonra iřlemsiz numune ve optimum kořullarda oksidatif iřlem sonrası optimum kořullarda dendrimerle iřlem gۆrműş numuneye FT-IR analizleri uygulanmıřtır.

Bu şekilde ipek liflerinin dűřűk sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak için enzimatik işlem, katyonikleştirme işlemi ve dendrimerle işlem için optimum koşullar laboratuvarda yapılan denemelerle saptandıktan sonra numune ve ۆretim denemelerine geçilmiştir. Enzimatik işlem ile liflerin boyanabilirliğinde sağlanan gelişme oldukça sınırlı olduğundan numune ve ۆretim ۆlekli denemelerde bu yۆntemle çalışılmamıştır.

Laboratuvar kořullarında yűrűtűlen denemelerde oksidatif iřlemin optimum kořulları; %0,5 peroksit ile pH 5, 50°C’da 40 dak. iřlem olarak belirlenmiřtir. Oksidatif ۆn iřlem sonrası katyonikleřtirme maddesi ve dendrimer ile iřlemin optimum konstrasyon-pH-sıcaklık-sűre kořulları ise sırasıyla %2,5 - pH 9 - 50°C - 20 dak. ve %0,75 - pH 5 - 50°C - 20 dak. olarak tespit edilmiřtir. Bu sonuçlara dayanarak ۆncelikle iřletme kořullarında numune ۆlekli olarak ipek bobinlere,

- oksidatif ۆn işlem sonrası katyonikleştirme işlemi
- oksidatif ۆn işlem sonrası dendrimerle işlem

uygulanmış ve bu numuneler ile işlemsiz numune yine numune ۆlekli olarak şekil 3.7’de verilen grafiğe ve izelge 3.2’de verilen boyama reçetesine gۆre 90°C’da Lanaset Blue 2RA boyarmaddeleri ile %3’lűk koyulukta boyanmıştır. Daha sonra elde edilen renk verimi (K/S) ve CIEL*a*b* değerleri ile haslık ۆzellikleri 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılmıştır.

Numune ۆlekli yapılan bu denemeler sonucunda katyonikleştirme maddesi ile işlemin gerek renk, gerekse de maliyet açısından çok daha uygun bir alternatif olduğu saptanmış olduğundan, ۆretim ۆlekli denemenin sadece bu yۆntemle yapılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla ipek bobinlere oksidatif ۆn işlem sonrası katyonikleştirme işlemi yapılmış ve ardından

bu numuneler Şekil 3.7’de verilen grafiğe ve Çizelge 3.2’de verilen boyama reçetesine göre 90°C’da Lanaset Black B boyarmaddesi ile %3’lük koyulukta boyanmıştır. Bunun yanı sıra işlemsiz ipek iplikler de 90°C ve 100°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta boyanmıştır. Daha sonra bu ipliklerden işletmede Çizelge 3.1’de verilen özelliklerde kumaş üretimleri gerçekleştirilmiş ve kumaşların renk verimi (K/S) ve CIEL*a*b* değerleri ile haslık özellikleri karşılaştırılmıştır.

Numunelere Uygulanan Test ve Analizler

- **Yırtılma mukavemeti testi:** Yırtılma mukavemeti tesleri ISO 13937-1 standardı dikkate alınarak sarkaç prensibine göre Elmatear (James H. Heal) cihazında yapılmıştır.

- **Renk ölçümleri:** Kumaşların remisyon (%R) değerlerinin ölçümleri D65 gün ışığı altında, 100 gözlem açısı altında yapılmıştır. 400-700 nm’lik spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon (minimum remisyon) dalga boyunda ölçülen remisyon (%R) değerleri ile Kubelka-Munk eşitliğinden faydalanılarak renk verimi (K/S) değerleri hesaplanmıştır.

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

R: Maksimum absorpsiyon dalga boyundaki (λ_{max}) reflektans

K: Absorsiyon katsayısı

S: Yansıma katsayısı

Spektral fotometre ile numunelerin ayrıca CIEL*a*b* değerleri ölçülmüştür.

L*: Açıklık/koyuluk değeri (+ daha açık, - daha koyu)

a*: Kırmızılık/yeşillik değeri (+ daha kırmızı, - daha yeşil)

b*: Sarılık/mavilik değeri (+ daha sarı, - daha mavi)

- **Düzensüzlük ölçümleri:** Kumaşların 30 farklı yerinden, maksimum absorpsiyon (minimum remisyon) dalga boyunda ölçülen remisyon (%R) değerleri ile Kubelka-Munk eşitliğinden faydalanılarak renk verimi (K/S) değerleri hesaplanmış ve aşağıdaki formülden yararlanılarak düzensüzlük değerleri (L) hesaplanmıştır.

$$L = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{K/S_i}{K/S} - 1\right)^2}{n-1}}$$

L : Boyama düzgünlüğü (%) (L=1 için boyama %100 düzgün, L=0 için boyama tamamen düzgünsüz)

K/S: Renk verimi

n : Ölçüm sayısı

- **Yıkamaya karşı renk haslığı tayini:** Boyanmış numunelerin yıkamaya haslığı tayini TS-7584'e (ISO-105 C06) göre yapılmıştır. Yıkama haslığı tayini için bir yüzüne multifiber dikilmiş olan numune, 40°C'da 30 dakika süreyle 4 g/L'lik deterjan çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur.

- **Işığa karşı renk haslığı tayini:** Boyalı numunelerin ışığa karşı renk haslığı tayini TS-1008'e (ISO 105 B02) göre yapılmış ve mavi skala ile değerlendirilmiştir.

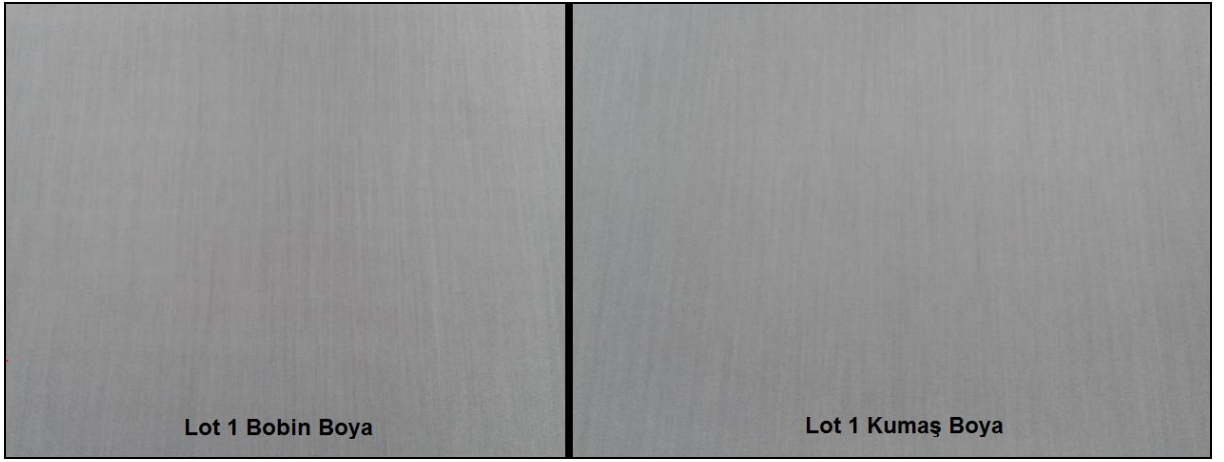
- **Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ölçümü:** Liflerin fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimleri saptamak amacıyla Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) bulunan Bruker marka Vertex 70 ATR model Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi kullanılarak numunelerin FT-IR-ATR ölçümleri yapılmıştır.

- **Tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) analizleri:** Numunelerin yüzey yapılarındaki değişimlerin ve serisin artıklarının görüntülenebilmesi amacıyla Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) bulunan FEI marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak numunelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 İpek İpliklerin Boyanmasında Karşılaşılan Düzensizlik Sorunlarının Giderilmesine İlişkin Sonuçlar

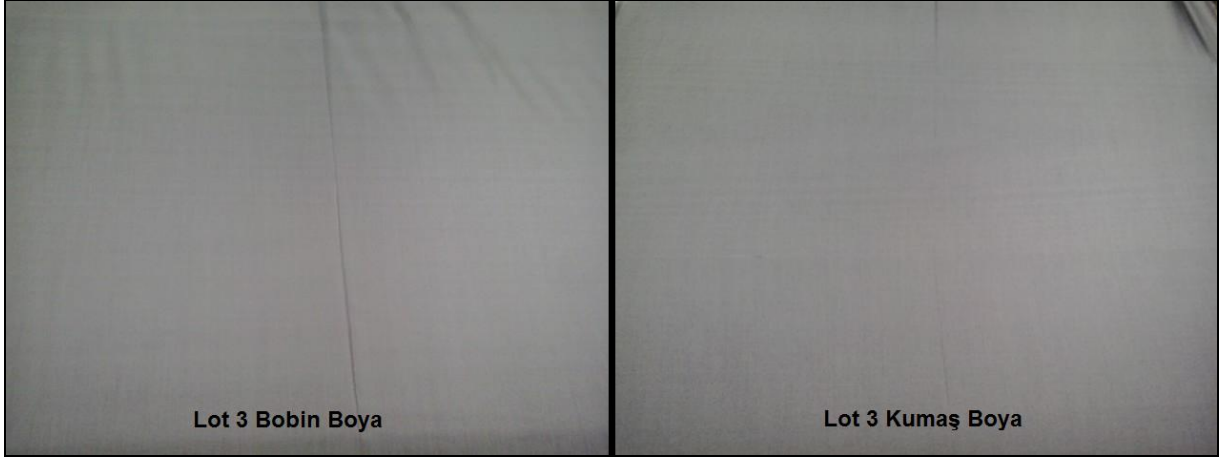
İpek boyamada karşılaşılan hataların kaynağının materyal mi boyama mı kaynaklı olduğunu saptamak amacıyla 4 farklı lot ipek alınarak, bunların bir kısmından iplik halinde boyama sonrası kumaş dokunmuş, bir kısmından ise önce kumaş dokunup sonra boyama işlemi yapılmıştır. Bu çalışmalara ait kumaşların fotoğrafları Şekil 4.1-4.4'te verilmektedir.



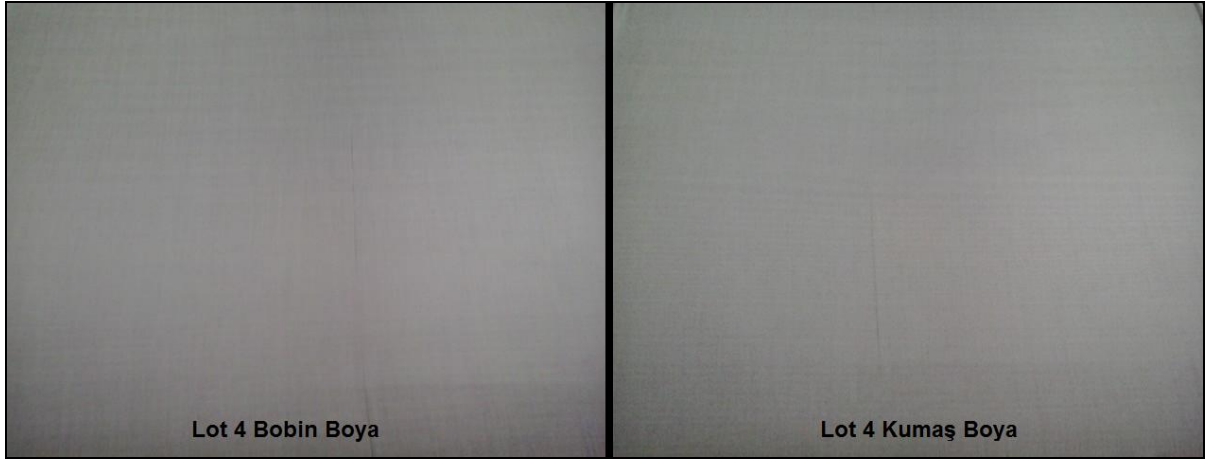
Şekil 4.1: 1. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları



Şekil 4.2: 2. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları



Şekil 4.3: 3. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları



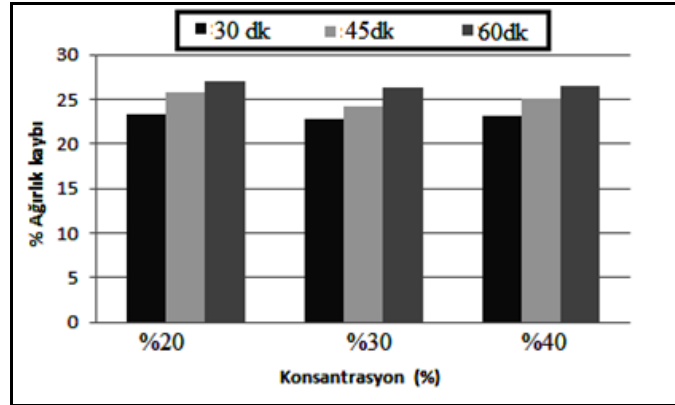
Şekil 4.4: 4. lot ipeğe ait bobin boyalı ve kumaş boyalı kumaşların fotoğrafları

Şekil 4.1 ve 4.2'deki fotoğraflardan da görüldüğü üzere, bobin boyalı kumaşlarda açık koyulu enine çizgisel görüntüye rastlanmıştır. Buna karşın, top boyalı kumaşlarda bu tür bir görüntüye rastlanmamıştır. Ancak Şekil 4.3 ve 4.4 incelendiğinde bu lotlar ile yapılan çalışmalarda, hem bobin boyalı kumaşlarda, hem de top boyalı kumaşlarda çizgisel görüntüye rastlandığı dikkati çekmektedir. Dolayısıyla bu sonuçlardan, sorunun kaynağının bobin boya olmadığı, hammadde kaynaklı bir sorun olduğu yargısına varmanın mümkün olduğu söylenebilir.

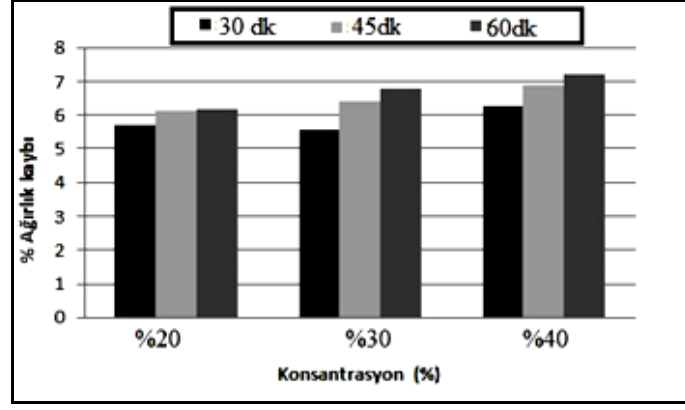
Burada dikkati çeken husus, 1. ve 2. lotlarda (Şekil 4.1 ve 4.2) bobin boyalı kumaşlarda düzgünsüzlüğe rastlanıp, top boyalı kumaşlarda rastlanmazken, 3. ve 4. lotlarda (Şekil 4.3 ve 4.4) her iki yöntemde de düzgünsüzlüğe rastlanmış olmasıdır. Eğer iplik kaynaklı bir düzgünsüzlük var ise her 4 lotta da aynı sonuçların elde ediliyor olması gerekirdi. Sonuçlardaki bu farklılığın nedeninin lotlar arası düzgünsüzlük seviyesindeki farklılıklardan

ileri geldiği düşünölmektedir. Zira, az problemlü bir iplik partisine bobin boyama yapıldığında, bobinin kapalı formundan dolayı düzgünsüzlük ortaya çıkarken, aynı partiye kumaş boyama yapıldığında ise, kumaşın açık formunun getirdiği avantajdan dolayı, bobin boyalı partilere nazaran daha düzgün bir görüntü elde edilebilmesi normaldir. Ancak çok daha düzgünsüz bir iplik partisinden dokunmuş kumaşta, kumaş formunda boyama yapılsa dahi, artık açık formda boyamanın getirdiği avantaj bile bu düzgünsüzlüğü kapatmaya yetmeyerek kumaş halinde boyanmış parti de düzgünsüz boyanabilmektedir.

Yukarıda bahsedilen çalışmaların ışığında, düzgünsüzlük sorununun kaynağının ipek iplikler olduğu sonucuna varılmıştır. Daha sonra laboratuvar ortamında, ipek ipliklerden gelen sorunun tespiti ve çözümüne yönelik çalışmalara geçilmiştir. Yapılan testler sonucunda YÜNSA A.Ş.'nin serisini tamamen uzaklaştırılmış diye satın aldığı ipek ipliklerde aslında serisin artıkları bulunduğu saptanmış olduğundan, boyamadaki muhtemel hata kaynağının düzgün uzaklaştırılmamış serisinden ileri geldiği düşüncesi doğmuştur. Bu nedenle, boyama öncesi çeşitli işlemlerle (konvansiyonel yöntemler veya enzimatik yöntemler) bu serisin artıkları giderilerek sorun çözülmeye çalışılmıştır. Denemeler ham (serisini giderilmemiş) ve serisini giderilmiş (YÜNSA A.Ş.'nin satın alıp kullandığı) ipekli kumaşlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Denemelerde öncelikle Marsilya sabunu ile kaynatma işlemi üzerinde çalışılmış olup, sabun konsantrasyonu ve işlem süresinin etkileri sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmektedir.



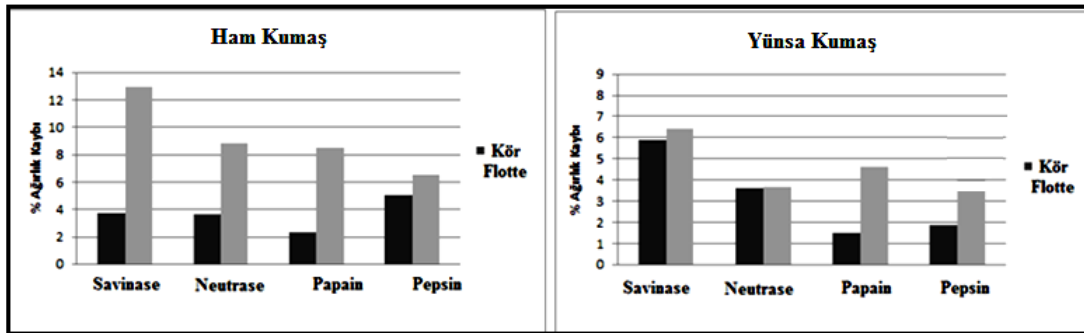
Şekil 4.5: Ham ipektan dokunmuş kumaşta Marsilya sabunu ile serisin gidermede sabun konsantrasyonu ve sürenin etkisi



Şekil 4.6: Serisini giderilmiş diye satın alınan ipekten dokunmuş kumaşta Marsilya sabunu ile serisin gidermede sabun konsantrasyonu ve sürenin etkisi

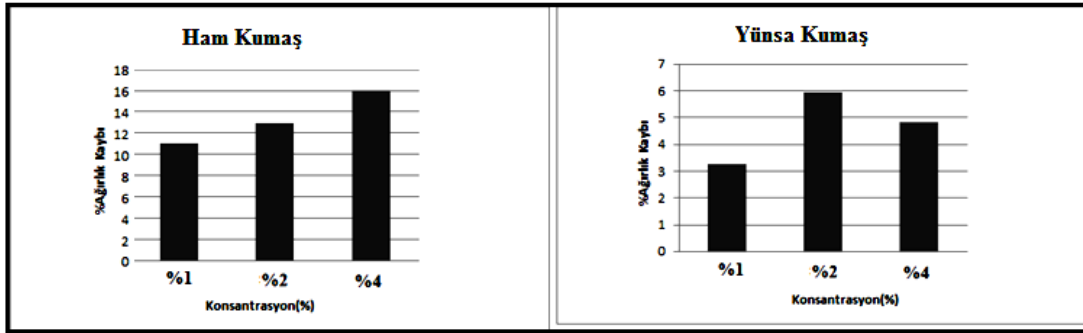
Şekil 4.5 ve 4.6 incelendiğinde konsantrasyonun önemli bir etkisinin olmadığı, ancak işlem süresi arttıkça serisin giderme miktarının arttığı görülmektedir. Buna göre sabunla kaynatmada optimum konsantrasyonun %20, sürenin ise 60 dakika olduğu söylenebilir. Ham kumaşta optimum koşullarda meydana gelen ağırlık kaybı %26-27 civarında olup, bunun %25 kadarlık kısmı serisinin, %1-2'lik kısmı ise yağlı mumlu maddeler ile inorganik maddelerin uzaklaştırılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan iyi bir yıkama işlemi yapılmış, yani üzerinde serisin artığı kalmamış olan kumaşta, sabunla yıkama sonrası bir ağırlık kaybı meydana gelmemesi beklenmektedir. YÜNSA A.Ş. firmasının serisini giderilmiş diye satın aldığı ipekte ise %5-7 arasında bir ağırlık kaybı meydana gelmiş olması, aslında satın alınan ipeğin serisininin tam giderilememiş olduğu sonucunu doğurmaktadır.

Satın alınan ipekteki serisin artıklarını uzaklaştırmak için Marsilya sabunu ile kaynatma işlemine ilişkin denemeler tamamlandıktan sonra, proteazlarla enzimatik işlem yapılarak serisin artıklarını uzaklaştırma imkânı üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. 4 farklı aktif merkeze sahip enzimlerle denemeler yapılarak öncelikle en iyi sonuç veren enzim tipi tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.7'de verilmektedir.

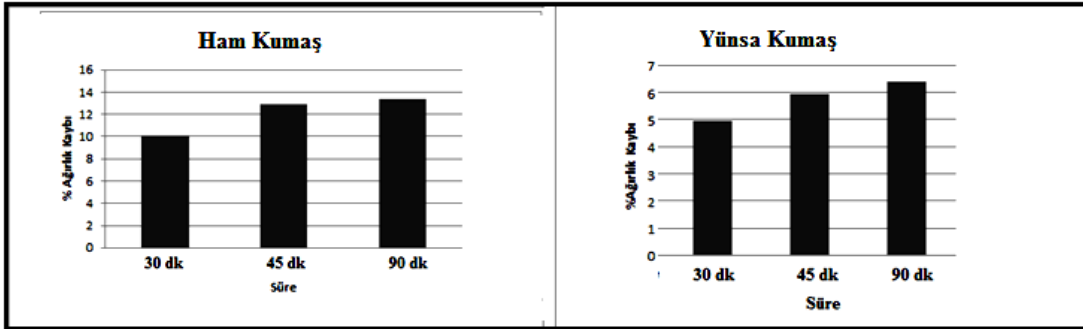


Şekil 4.7: Enzimatik işlem ile serisin gidermede enzim cinsinin etkisi

Şekil 4.7 incelendiğinde ham ipekte en iyi sonuç veren enzimden en kötü sonuç veren enzime göre sıralamanın Savinase > Neutrased > Papain > Pepsin, serisini giderilmiş ipekte ise en iyi sonuç veren enzimden en kötü sonuç veren enzime göre sıralamanın Savinase > Papain > Neutrased > Pepsin şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre en başarılı sonuçların Savinase enzimi ile alınabileceği söylenebilir. Bu durumun nedeni ipek liflerini oluşturan serisin komponentinin aminoasit bileşimi incelendiğinde daha açık bir şekilde anlaşılabilir. Zira serisinin yapısında %34,61'lik oranla en fazla bulunan aminoasit serindir (Çizelge 4.3). Dolayısıyla en başarılı sonuç veren enzimin serin tipi proteaz olan Savinase enzimi çıkması doğaldır. Savinase ile enzimatik işlemden enzim konsantrasyonu ve enzimatik işlem süresinin etkisine ilişkin sonuçlar Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.8: Savinase ile enzimatik işlemden konsantrasyonun etkisi



Şekil 4.9: Savinase ile enzimatik işlemden sürenin etkisi

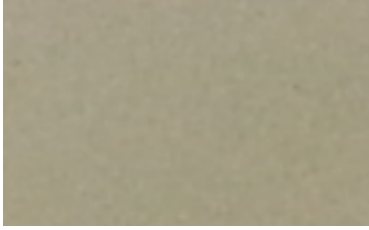
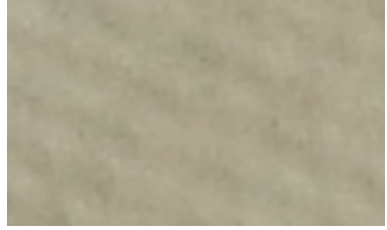

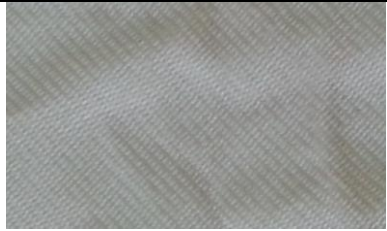
Şekil 4.8 ve 4.9'daki bulgulardan Savinase ile enzimatik işlemden 45 dak. işlem süresinin optimum olduğu, buna karşın %2 enzim kullanımının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Şekiller incelendiğinde ham kumaşta optimum koşullarda meydana gelen ağırlık kaybının %12-13, YÜNSA A.Ş. firmasının serisini giderilmiş diye satın aldığı ipekte ise %5-

6 civarında olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar sabunla kaynatma ile karşılaştırıldığında ham kumaşta yaklaşık verimin yarı yarıya daha düşük olduğu, buna karşın serisini giderilmiş olarak satın alınan ipekte verimin aynı olduğu söylenebilir. Enzimatik serisin giderme işleminin etkinliği sabunla kaynatmaya göre daha düşük olsa da, bizim kumaşımızın serisin giderme işlemi görmüş ve dolayısı ile az miktarda serisin artığı içeren bir kumaş olduğu dikkate alınacak olursa, enzimlerin sabunla aynı performansı gösterebilmiş olmasının nedeni anlaşılmaktadır.

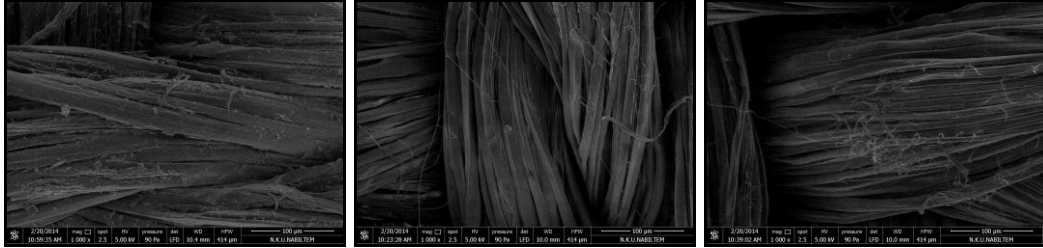
Ağırlık kaybıyla yapılan serisin testlerinin yanı sıra, elde edilen sonuçları doğrulamak için boyama yoluyla da serisin testleri yapılmıştır. Çizelge 4.1’de ham ve serisini giderilmiş diye satın alınan ipeklerden üretilmiş %100 ipekli kumaşların optimum koşullarda sabunla kaynatma ve enzimatik işlem görmüş ve işlemsiz hallerinin boyama testi sonrası fotoğrafları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Çizelge 4.1: Ham ve serisini giderilmiş ipekli kumaşların sabunla kaynatma ve enzimatik işlem görmüş ve işlemsiz hallerinin boyama testi sonrası fotoğrafları

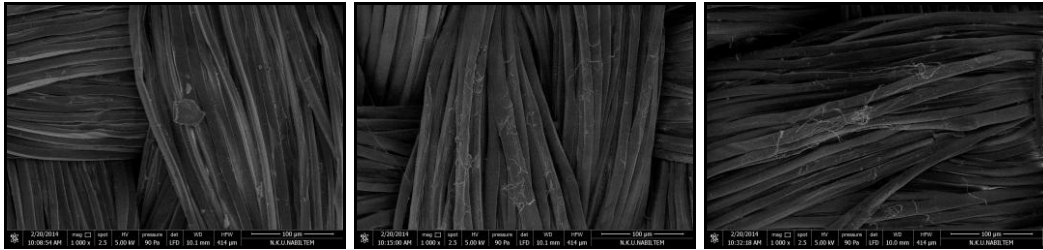
Kumaş Tipi	Ham	Serisini giderilmiş
Sabunla kaynatma		
Enzimatik işlem		

Çizelge 4.1 incelendiğinde ham kumaşın işlemsiz halde koyu kırmızı, enzimatik işlem sonrası açık kırmızı, sabunla kaynatma işlemi sonrası ise açık pembe renge boyandığı görülmektedir. Serisini giderilmiş diye satın alınan ipeklerden üretilen kumaşların ise işlemsiz halde pembe, sabunla kaynatma veya enzimatik işlem sonrası ise açık pembe renge boyandığı görülmektedir.

Ağırlık kaybı ve boyama testlerinin yanı sıra, işlemsiz numunelerdeki serisin artıklarını saptamak ve Savinase ile enzimatik işlem görmüş numunede bu artıkların giderilip giderilmediğini göstermek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri de yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmektedir.



Şekil 4.10: İşlemsiz (solda), sabunla kaynatma (ortada) ve enzimatik işlem görmüş (sağda) ham ipekli kumaş numunelerine ait SEM fotoğrafları (X 1000)



Şekil 4.11: İşlemsiz (solda), sabunla kaynatma (ortada) ve enzimatik işlem görmüş (sağda) YUNSA A.Ş. firmasının serisini giderildi diye satın aldığı ipekli kumaş numunelerine ait SEM fotoğrafları (X 1000)

Şekil 4.10 incelendiğinde ham kumaş numunesinde lifler üzerindeki zamk şeklinde yapışmış serisin görülürken, doğru ve etkili bir sabunla kaynatma veya enzimatik işlem yapıldığında bu serisinin giderilebildiği görülmektedir. Şekil 4.11 incelendiğinde ise YUNSA A.Ş. firmasının serisini giderildi diye satın aldığı ipek kumaşta yer yer serisin artıklarının bulunduğu, buna karşın ilave bir sabunla kaynatma veya enzimatik işlem uygulanması durumunda bu artıkların giderilebildiği anlaşılmaktadır.

İpekten serisinin giderilmesi basit bir işlem olarak görünse de, doğru işlem koşullarının uygulanması büyük önem taşımaktadır. Burada sadece doğru kimyasal ve reçetelerin kullanılması yeterli olmayıp, iplik halinde serisin uzaklaştırmada aynı zamanda makine parametreleri (sirkülasyon hızı ve yönü, bobin formunda ise iplik sargı yoğunluğu, çile formunda ise çilelerin yerleştirilişi ve hareketi vb.) de büyük önem arz etmektedir. Eğer bu parametrelere dikkat edilmezse serisin düzgün bir şekilde ve tamamen uzaklaştırılamayacaktır ki elde edilen bulgular satın alınan ipeğin serisin giderme işleminde

sorun olduğunu göstermektedir. En büyük tedarikçilerin Uzak Doğu kökenli olduğu dikkate alınacak olursa, firmanın ham ipek temin ederek kendisinin serisini düzgün bir şekilde uzaklaştırması fikrinin pek rantabil olmayacağı söylenebilir. Zira bu durumda satın alınan ipeğin %25 kadarlık kısmı, yani her 100 kg. malda 25 kg., yabancı madde olacak, yani boş yere uzaklaştırılacak bir kısım o kadar mesafe taşınmış olacaktır. Bunun ötesinde ek bir ön işlemin işletme içerisinde yapılmasının getieceği iş yükü ve maliyet de söz konusu olacaktır. Bu durumda akla gelebilecek ikinci fikir ise tedarikçinin uyarılması ya da değiştirilmesidir. Ancak her ikisi de denenmiş olsa da bir sonuç alınamamıştır. Zira tedarikçiler sınırlı olup, aralarında önemli bir kalite farklılığı bulunmamaktadır.

Tüm bu sonuçlar, YÜNSA A.Ş. firmasının serisini giderilmiş diye satın aldığı ipek bobinlere boyama öncesi bir ön yıkama işlemi yapması durumunda boyamada serisin kaynaklı düzgünsüzlük sorunlarının önüne geçebileceği düşüncesini uyandırmıştır. Ön işlem olarak ise biri %20 Marsilya sabunuyla 95°C’da 60 dak. işlem, diğeri %2 Savinase enzimi ile 50°C’da 30 dak. işlem olmak üzere iki alternatif bulunduğu söylenebilir. Her ne kadar iki yöntemle de iyi sonuç alınabiliyor olsa da, enzimatik işlem daha pahalı bir yöntem olduğundan endüstriyel üretimde kullanılabilirlik açısından sabunla kaynatma yöntemi daha avantajlı olacaktır. Bu nedenle işletme koşullarında öncelikle bu yöntemin denenmesine, eğer başarılı sonuç alınmazsa enzimatik yöntemle de çalışılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla YÜNSA A.Ş.’nin satın aldığı serisini giderilmiş ipek ipliğe işletme koşullarında boyama öncesi %20 Marsilya sabunuyla 95°C’da 60 dak. işlem uygulayıp serisin artıklarını giderdikten sonra, işlemsiz ve işlemlili ipek iplik bobinleri 100°C’da Lanaset Black B boyarmaddesi ile %3’lük koyulukta boyanmış ve bu ipliklerden kumaş dokutulmuştur. Boyalı kumaş numunelerine ait renk verimi (K/S) ve CIEL*a*b* değerleri Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2: Boyanmış kumaşların K/S ve CIEL*a*b* değerleri

Numune	K/S	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemsiz	11,33	25,65	0,12	-1,61	1,61	274,14
100°C - İşlemlili	11,34	25,64	0,18	-1,41	1,42	277,27

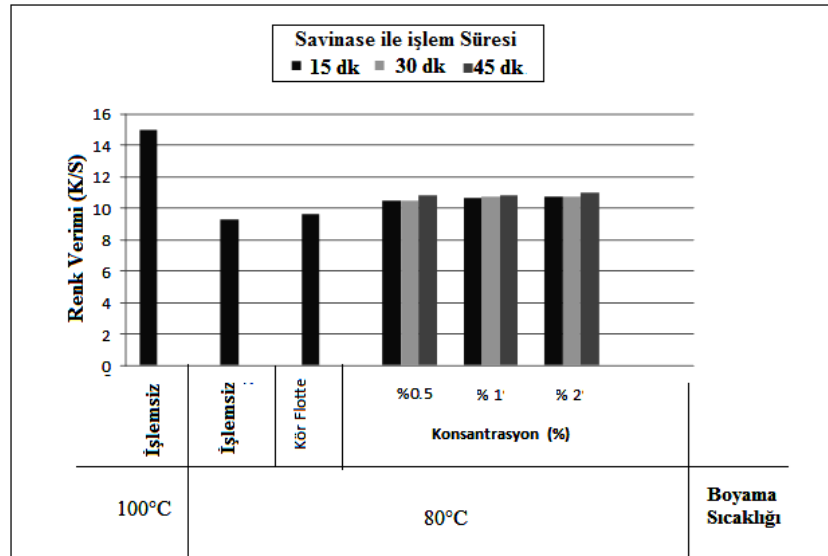
Çizelge 4.2 incelendiğinde her iki kumaş numunesinin renk verimi ve açıklık-koyuluk (L*) değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Kırmızılık-yeşillik (a*) ve

sarılık-mavilik (b^*) değerlerine bakıldığında ise kumaş numunelerinin nüanslarının da birbirine oldukça yakın olduğu söylenebilir. Büyük bir kumaş söz konusu olduğundan, kumaşların boyama düzgünlüklerinin renk ölçümünden ziyade görsel değerlendirme ile karşılaştırılması uygun görülmüş olup, ışıklı masada yapılan kontrollerde işlemsiz kumaşta çok yoğun ince ve kalın çizgisellik ve ağaç kabuğu hatalarına rastlanırken, işlem görmüş kumaşta ağaç kabuğu hatası görülmemiş sadece yer yer ince çizgisellik hatalarına rastlanmıştır. Yalnız bu denemelerde ipek iplikler boyandıktan sonra kumaş üretilirken atkıda tamamen ipek kullanılmıştır. Oysa işletmenin ürün portföyünde yer alan kumaşlarda normalde atkıda bir yün bir ipek atılmaktadır. Dolayısı ile atkıda bir yün bir ipek kullanılması durumunda kumaşta ipek kaynaklı hataların görünmesi azalacağından, ince çizgisellik hatalarının da kapatılacağı düşünülmektedir. Böylece ipek bobinleri boyama işlemine almadan önce basit bir ön işlem ile serisin artıklarını giderip ardından boyamaya alınan işletmenin yaşadığı sorunları önemli ölçüde azaltabileceğini söylemek mümkündür.

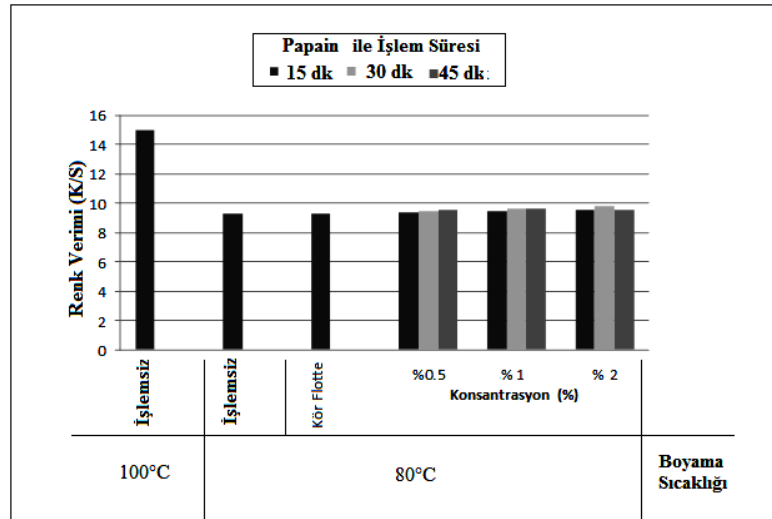
4.2 İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin Geliştirilmesine İlişkin Sonuçlar

4.2.1 Proteazlarla enzimatik ön işleme ilişkin denemelere ait sonuçlar

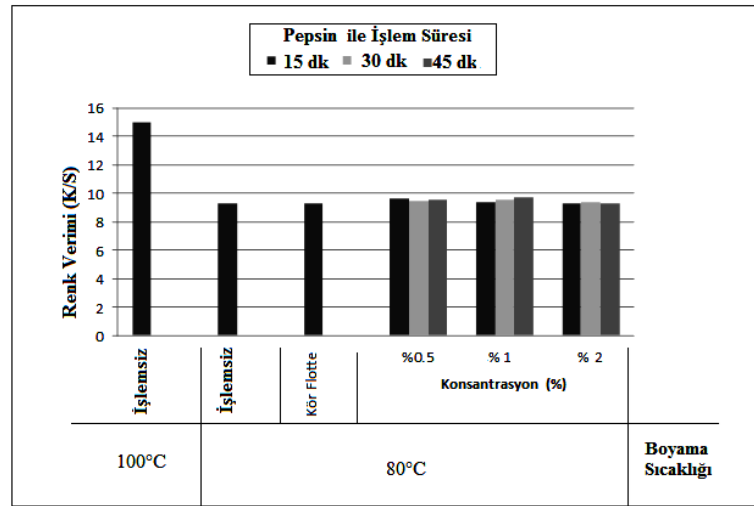
4 farklı enzimle çeşitli konsantrasyon ve sürelerde ön işlem görmüş ipek liflerinin dinkleme tipi asit boyarmaddesi (Telon Red MR) ile 80°C’da yapılan %3’lük boyamalarına ilişkin renk verimi sonuçları Şekil 4.12-4.15’te verilmektedir.



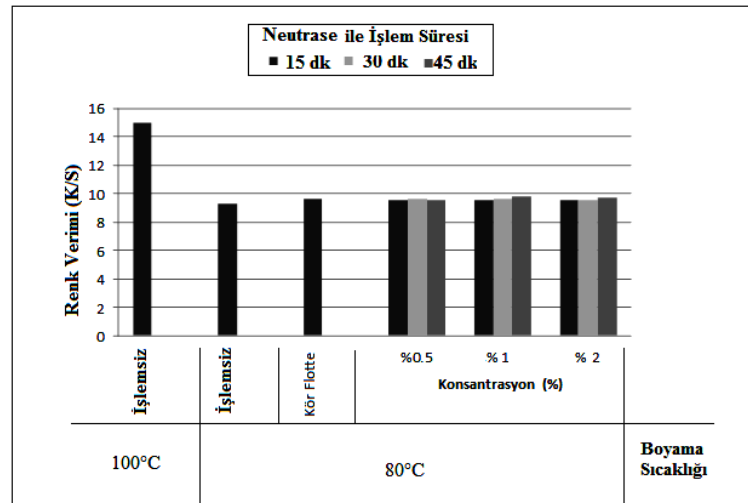
Şekil 4.12: Savinase ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi



Şekil 4.13: Papain ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi



Şekil 4.14: Pepsin ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi



Şekil 4.15: Neutrase ile çeşitli koşullarda ön işlemin ipek liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimi üzerine etkisi

Şekil 4.12-4.15 incelendiğinde, enzimatik ön işlemin ipek liflerinde boyarmadde alımını arttırmış olmasına karşın, sağlanan artışın çok da yüksek olmadığı dikkati çekmektedir. Bunun nedeni denemelerde kullanılan ipeğin serisini giderilmiş, dolayısıyla sadece fibroin proteininden oluşuyor olmasıdır. Enzimlerin fibroin kısmına etki etmesinin daha güç olması ise serisin ve fibroin proteinlerinin farklı makromoleküler yapısından ileri gelmektedir. Bilindiği gibi fibroin oldukça kristalin bir yapıya sahip olup, %60 kristalin, %40 amorf bölgeden oluşmaktadır. Bu nedenle, fibroinde enzimlerin etkisi yetersiz kalmaktadır. Oysaki ipek liflerinin ön terbiyesinden hatırlanacağı üzere serisin uzaklaştırma işleminde enzimlerle başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Çünkü serisin kısmı fibroine göre daha amorf yapıdadır.

Poteolitik enzimler veya proteazlar protein moleküllerindeki peptid bağlarının hidrolizini katalizlemektedir. Proteaz enzimi ile ön işlem yapıldığında lif makromolekülleri arası peptid bağları hidrolize uğramakta ve sonuç olarak lif yapısındaki gevşeme ve peptid bağlarının kopması boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği yeni serbest amino grupları açığa çıkaracağından ipek liflerinin boyarmadde alma yetenekleri artmaktadır. Bilindiği gibi asit boyarmaddeleri $\text{BM-SO}_3\text{Na}$ genel formülüne sahip anyonik boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler sulu ortamda iyonlarına ayrışmakta (diasosiye olmakta) ve asidik ortamdaki boyama sırasında liflerin yapısında oluşan (+) yüklü amonyum gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Eğer lifin yapısındaki serbest amino ($-\text{NH}_2$) gruplarının sayısı artarsa asidik ortamda oluşacak (+) yüklü amonyum gruplarının miktarı artacak ve sonuçta lif daha fazla anyonik boyarmaddeyi bağlayabilecektir ki, bu durumda lif daha koyu boyanmış olacaktır. Bu durum enzimatik ön işlem görmüş ipek liflerinin asit boyarmadde alma yeteneğindeki artışı açıklamaktadır.

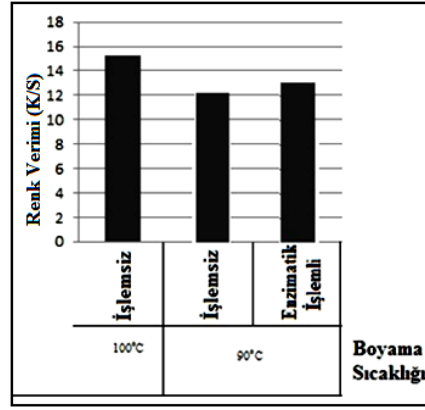
Şekiller incelendiğinde enzim konsantrasyonunun ve enzimatik işlem süresinin arttırılmasının önemli bir fayda sağlamadığı ortaya çıkmaktadır. Enzimler kendi arasında karşılaştırıldığında ise en yüksek etkili olanın serin tipi proteaz olan Savinase enzimi olduğunu söyleyenebilir. Bunun nedeni, ipek liflerinin kimyasal yapısı incelendiğinde anlaşılabilir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3: İpeğin fibroin ve serisin kısımlarının aminoasit içerikleri (Yazıcıoğlu ve Gülümser, 1999)

Aminoasitler	Fibroin	Serisin	Aminoasitler	Fibroin	Serisin
Glisin	45,24	15,55	Serin	11,27	34,61
Alanin	29,18	4,73	Threonin	0,88	8,82
Loysin	0,70	1,32	Fenilalanin	0,66	0,34
Izoloysin	0,51	0,75	Tirosin	5,14	3,36
Valin	2,16	3,12	Prolin	0,46	0,63
Arginin	0,47	3,17	Metionin	0,08	Eser
Histidin	0,20	1,31	Triptofan	0,03	-
Lisin	0,32	2,36	Sistein	0,01	-
Aspartik Asit	1,63	15,95	Sistin	-	0,03
Glutamik Asit	1,19	3,95			

Çizelge 4.3'te ipek liflerinin yapısındaki fibroin ve serisin komponentlerindeki aminoasit yüzdeleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Bizim yaptığımız denemelerde kullanılan ipek lifleri serisini uzaklaştırılmış boyamaya hazır ipek lifleri olduğundan yapılarında esas olarak fibroin proteini bulunduğunu dikkate alacak olursak, fibroinin yapısındaki serin, aspartik asit ve tiol (sistein) aminoasitlerinin yüzdelerinin sırasıyla 11,27, 1,63 ve 0,01 olduğunu söyleyebiliriz. Denemelerde kullanılan proteaz enzimleri aktif merkezlerine göre serin, aspartik asit, tiol (sistein) ve metallo proteazlar olduğuna göre, bu enzimlerin sağlayacakları etki de ipek liflerinin yapısındaki söz konusu aminoasit niceliğine bağlı olacaktır ki, deneysel bulgular en başarılı sonuç veren enzimin serin tipi proteaz olan Savinase olduğunu göstermektedir. Bu durumun nedeni ipek fibroinindeki serin içeriğinin aspartik asit ve özellikle de sistein içeriğinden belirgin ölçüde daha yüksek olmasıdır.

Her ne kadar enzimatik ön işlem yapılması liflerin boya alımını artırıyor olsa da Şekil 4.12'den de görüldüğü üzere enzimatik işlem sonrası 80°C'da boyanmış numunenin renk verimi 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkine göre oldukça daha düşüktür. Bu nedenle, Savinase ile enzimatik ön işlem görmüş numunenin renk verimi kaybına yol açmadan 90°C'da boyanmasının mümkün olup olmayacağını gözlemlemek için Telon Red MR boyarmaddesi ile enzimatik işlem görmüş ve görmüş numuneler 90°C'da %3'lük boyanarak elde edilen renk verimleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.16: Telon Red MR boyarmaddesi ile enzimatik işlemlenmiş ve işlemlenmemiş numunelerin boyanmasına ilişkin deneme sonuçları

Şekil 4.16 incelendiğinde boyama öncesi enzimatik işlem yapılmasının ipek liflerinin boya alımında artışa yol açtığı, ancak yine de verim kaybı olmadan 90°C’da boyanmasını sağlayamayacağı söylenebilir.

Yapılan denemeler sonucunda ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede optimal koşulların %0,5 Savinase enzimi ile 15 dak. ön işlem olduğu söylenebilir. Ancak söz konusu işlemin liflerin boyanabilirliğini geliştirmesinin ötesinde elde edilen rengin nüansını, boyamanın düzgünlüğü ve haslık özelliklerini bozmaması da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, 100°C’da boyanmış işlemlenmemiş numune ile 90°C’da boyanmış enzimatik ön işlemlenmiş numunenin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmektedir.

Çizelge 4.4: İşlemlenmemiş ve enzimatik işlemlenmiş numunelerin CIEL*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemlenmemiş	43,43	57,88	23,49	62,73	14,15
90°C - İşlemlenmiş	44,07	57,40	22,20	61,11	20,94

Çizelge 4.4 incelendiğinde 90°C’da boyanmış enzimatik işlem görmüş ipeğin L* değerinin 100°C’da boyanmış işlemlenmemiş ipekten yüksek olduğu görülmektedir. L* değeri açıklık-koyuluk değeri olup, bu değer büyümeye rengin açıldığını gösterdiğinden, elde edilen sonuçlar K/S değerleriyle paraleldir. a* değerleri incelendiğinde ise numunelerin nüansının kırmızılık-yeşillik açısından çok farklı olmadığı söylenebilir. Ancak b* değerleri incelendiğinde 90°C’da boyanmış numunenin 100°C’da boyanmışa göre b* değerinin daha küçük olduğu dikkati çekmektedir. b* değerinin sarılık-mavilik değeri olduğu ve bu değer büyüdükçe rengin sarılığının arttığı dikkate alınacak olursa, daha yüksek sıcaklıkta boyanmış

olan numunenin renginin nüansının daha sarı olduğu söylenebilir. Bu durumun sıcaklık etkisiyle numunenin zemin renginde meydana gelen sararmadan kaynaklandığı düşünülmektedir ki bu husus rengin parlaklığını da bozan etmendir. Bu nedenle, ipek liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasının boyalı kumaş kalitesi açısından da büyük önem taşıyacağını söylemek mümkündür.

Elde edilen renklerin nüansları karşılaştırıldıktan sonra, 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C’da boyanmış enzimatik ön işlemlili numunenin boyama düzgünlükleri de test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5’te verilmektedir.

Çizelge 4.5: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri

Boyama Düzgünlüğü (%)	
100°C - İşlemsiz	95,64
90°C - İşlemlili	94,38

Çizelge 4.5 incelendiğinde enzimatik ön işlem uygulanmadan kaynama sıcaklığında boyanmış numune ile enzimatik ön işlem sonrası 90°C’da boyanmış numunenin her ikisinin de düzgün boyandığı ve düzgünlükleri açısından aralarında önemli bir farklılık bulunmadığı görülmektedir. Boyama düzgünlüğünün ötesinde enzimatik işlemin haslıklar üzerine de etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmektedir.

Çizelge 4.6: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri

	Yıkama Haslığı						Işık Haslığı
	CA	CO	PA	PES	PAC	WO	
100°C - İşlemsiz	4-5	3	2	3	4	4-5	5-6
90°C - İşlemlili	4-5	3	2	3	4	4-5	5

Çizelge 4.6 incelendiğinde enzimatik ön işlem görmüş ve 90°C’da boyanmış numunelerin yıkama haslığının 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneyle aynı, ışık haslığının ise 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneden 1/2 puan düşük olduğu görülmektedir. Ancak ışık haslığının daha düşük çıkmasının nedeni enzimatik işlemin boyamanın ışık haslığını bozması değil, enzimatik işlem sonrası 90°C’da boyanmış numunenin 100°C’da boyanmışa göre renginin daha açık olmasıdır. Çünkü ışığın etkisiyle zarar gören boya miktarı sabittir ve eğer boyama koyuluğu yüksekse, ışık etkisiyle zarar gören boyama yüzdesi düşecek, bundan dolayı ışık haslığı değerleri daha yüksek olacaktır.

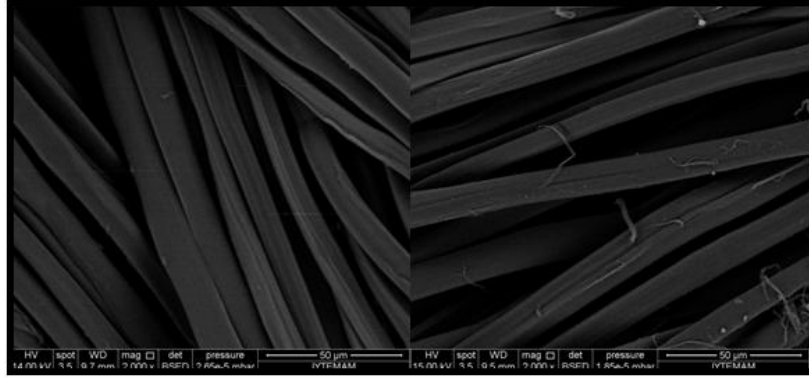
Yukarıda da açıklandığı gibi proteaz enzimleri protein makromoleküllerindeki peptid bağlarını hidrolize uğratan hidrolaz sınıfı enzimlerdir. Söz konusu hidroliz sonucu bir taraftan yeni amino grupları açığa çıkararak liflerin anyonik boyarmadde alma yetenekleri artarken diğer yandan lif makromolekülünü oluşturan yapı taşları arası bağlar kopmuş olacağından lif mukavemeti düşmektedir. Burada önemli olan husus söz konusu mukavemet düşüşünün kabul edilebilir sınırlar içinde olup olmadığıdır. Zira kabul edilemeyecek bir mukavemet düşüşüne yol açan bir ön işlem liflerin boyanabilirliğini çok yüksek oranda geliştiriyor olsa da bir anlam ifade etmeyecektir. Bu nedenle, optimal koşullarda enzimatik ön işlem görmüş numuneye yırtılma mukavemet testi uygulanarak elde edilen sonuçlar işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmektedir.

Çizelge 4.7: İşlemsiz ve enzimatik işlemlenmiş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)

	Atkı	Çözü
İşlemsiz numune	6200	6500
İşlemlenmiş numune	5670	6403

Çizelge 4.7 incelendiğinde enzimatik işlem görmüş numunenin hem atkı hem çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerinde bir miktar düşüş meydana geldiği görülmektedir. Mukavemet düşüşünün nedeni yukarıda da açıklandığı üzere enzimatik hidroliz sonucu peptid bağlarında meydana gelen kopmalardır. Enzimatik işlemin kumaş numunelerinin yırtılma mukavemetinde bir miktar düşüşe yol açmasına karşın, numunelerin başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça iyi olduğu söylenebilir. Zira dünyada yün ve yün karışımı kumaşların kullanıldığı takım elbiselik kumaşlar için kabul edilmiş minimum yırtılma mukavemeti sınırı 900 g.’dır. Pantolonluk kumaşlar için ise bu değer minimum 1200 g.’dır. Dolayısıyla kumaşların zarar görmüş haldeki mukavemetleri bile bu değerlerin oldukça üzerinde kalmakta ve mukavemet değerlerinde az da olsa görülen düşüşler nihai ürün üzerinde etki etmeyecektir.

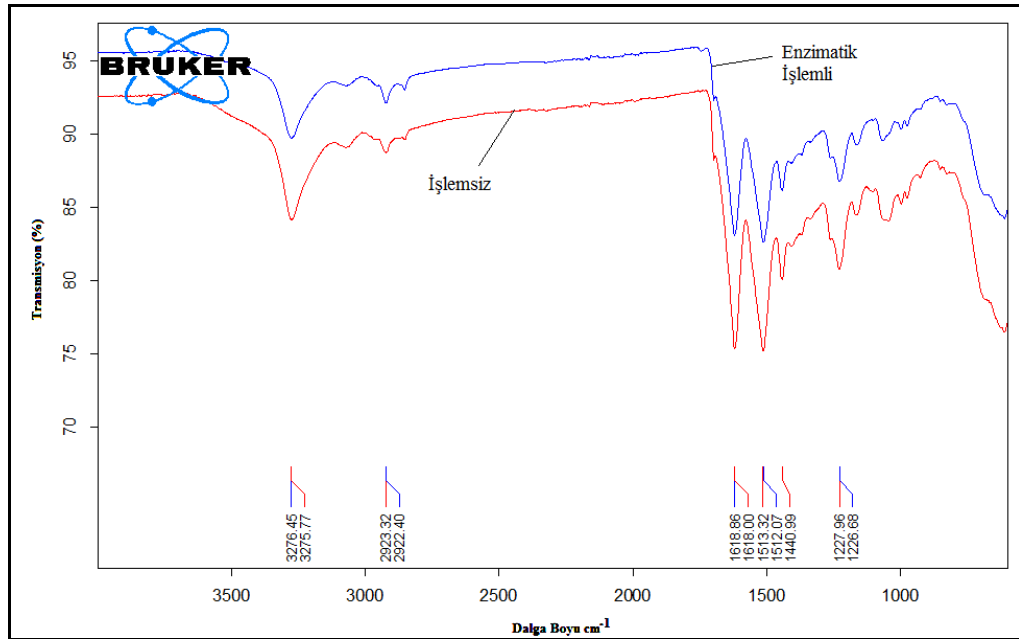
Enzimatik işlem etkisiyle ipek liflerinin yüzey yapısında meydana gelen değişimi gözlemleyebilmek için liflerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17: İşlemsiz (solda) ve enzimatik işlemlili (sağda) numunelerin SEM fotoğrafları (X 2000)

Şekil 4.17 incelendiğinde enzimatik işlem sonrası ipek liflerinin yüzeyinde meydana gelen modifikasyon açıkça görülebilmektedir.

Enzimatik işlemin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimleri göstermek için optimum koşullarda enzimatik işlem görmüş ve işlemsiz ipek liflerinin ATR/FTIR ölçümleri yapılmış olup, sonuçlar Şekil 4.18’de verilmektedir.



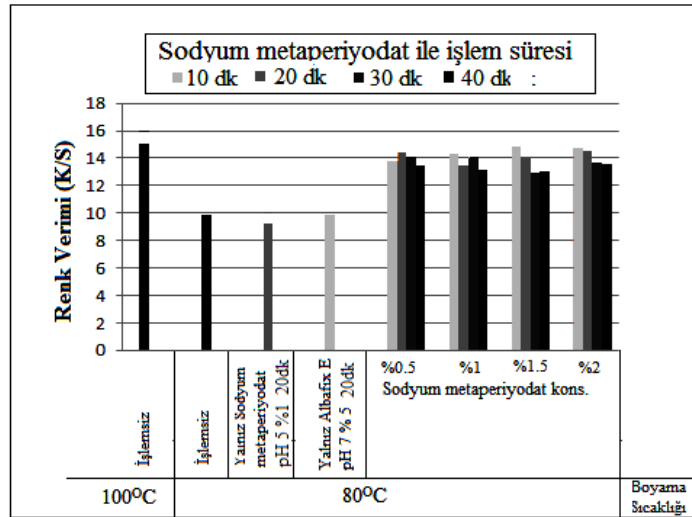
Şekil 4.18: İşlemsiz ve enzimatik işlemlili numunelerin ATR/FTIR ölçüm sonuçları

Şekil 4.18 incelendiğinde enzimatik ön işlem görmüş numunelerin; hidroksil ($3270-3280\text{ cm}^{-1}$), amid I ($1615-1620\text{ cm}^{-1}$), amid II ($1510-1520\text{ cm}^{-1}$) ve amid III ($1220-1230\text{ cm}^{-1}$) band frekanslarının yoğunluğunda işlemsiz numuneye kıyasla artış meydana geldiği görülmektedir.

4.2.2 Boyama öncesi katyonikleştirme işlemi yapılmasının etkisi

4.2.2.1 Oksidatif ön işlemin optimizasyonu

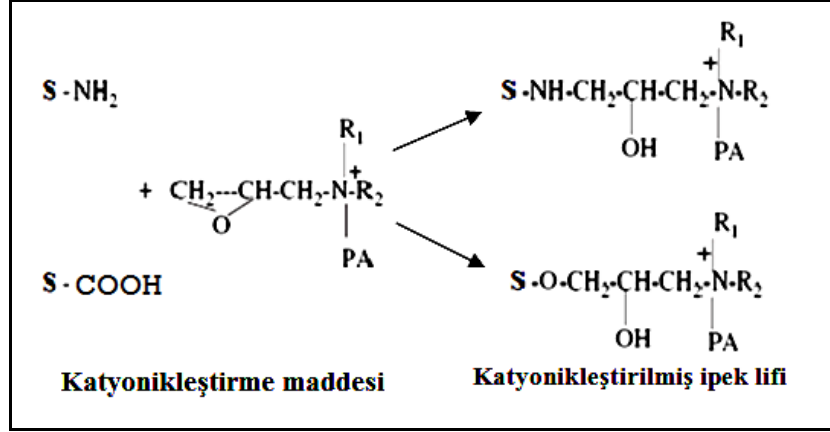
Katyonikleştirme maddesi aplikasyonu öncesi sodyum metaperiyodat ile ön işlem yapmanın ek bir fayda sağlayıp sağlamadığını görebilmek için çeşitli koşullarda (farklı sodyum metaperiyodat konsantrasyonu ile farklı sürelerde) ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş ve boyanmış kumaşların renk verimi değerleri ile ön işlem görmeden doğrudan katyonikleştirilmiş ve boyanmış kumaşların renk verimi değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.19’da verilmektedir.



Şekil 4.19: Oksidatif işlemin optimizasyonuna ilişkin denemelere ait renk verimi (K/S) değerleri

Şekil 4.19 incelendiğinde ilk dikkati çeken husus yalnızca oksidatif ön işlem yapılması durumunda işlemsiz numuneye göre bile daha düşük renk verimi elde edildiğidir. Bunun nedeni daha önce de açıklandığı üzere alkol gruplarının iki basamak yükseltgenmesi ile oluşan karboksilli asit grupları nedeniyle liflerin anyonik karakterinin artması ve anyonik yapıdaki asit boyalarını alma isteğinin azalmasıdır.

Şekil 4.19’dan görülebilecek bir diğer sonuç katyonikleştirme işlemi görmüş ipek liflerinin boyarmadde alma yeteneklerinin arttığıdır. Bunun nedenini anlamak için katyonikleştirme işlemi sonrası liflerin yapısında meydana gelen değişime bakmak gerekmektedir. Denemelerde kullanılan katyonikleştirme maddesi ile ipek lifleri arasında meydana gelen reaksiyon Şekil 4.20’de verilmektedir.



Şekil 4.20: Katyonikleştirme maddesi ile ipek lifleri arasındaki reaksiyon

Şekil 4.20 incelendiğinde alkali ortamda aktif epoksi forma dönüştürülmüş olan poliaminoklorhidrin kuarterneramonyum bileşiği esaslı kationikleştirme maddesi epoksi halkasının açılmasıyla liflere kovalent olarak bağlanmaktadır. Bu sayede ipek liflerinin yapısına (+) yüklü kuarterner amonyum grupları eklenmiş olmakta ve lifin bağlayabileceği anyonik boyarmadde miktarı artmaktadır.

Şekil 4.19 incelendiğinde dikkati çeken en önemli husus ise kationikleştirme maddesi ile işlem öncesi sodyum metaperiyodat ile işlem yapılmasının boyamada daha yüksek renk verimi sağladığıdır. Bu durum oksidatif ön işlem görmüş ipek liflerinin yapılarına kationikleştirme maddesini daha iyi bağlayabildiğini göstermektedir. Oksidatif ön işlem yapılması durumunda kationikleştirme maddesinin life bağlanmasının artmasının nedeni ise liflerdeki hidroksi amino asitlerin (özellikle serin ve tirozin) yükseltgenmesi sonucu oluşan karboksilik asit gruplarının kationikleştirme maddesinin epoksi halkası ile katılma reaksiyonu vermesidir. Böylece liflere kationikleştirme maddesinin daha çok ve kalıcı bir şekilde bağlanması mümkün olmaktadır.

Tüm bu sonuçlara dayanarak ipek liflerine kationikleştirme işlemi öncesi sodyum metaperiyodat ile oksidatif ön işlem uygulanmasının yarar sağladığı ve bu işlemin optimum koşullarının %0,5 konsantrasyon ve 20 dak. olduğu söylenebilir.

Sodyum metaperiyodat ile oksidatif ön işlemin ipekli kumaşlara zarar verip vermediğini görmek için optimal koşullarda oksidatif ön işlem görmüş numuneye yırtılma mukavemeti testi uygulanarak elde edilen sonuçlar işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmektedir.

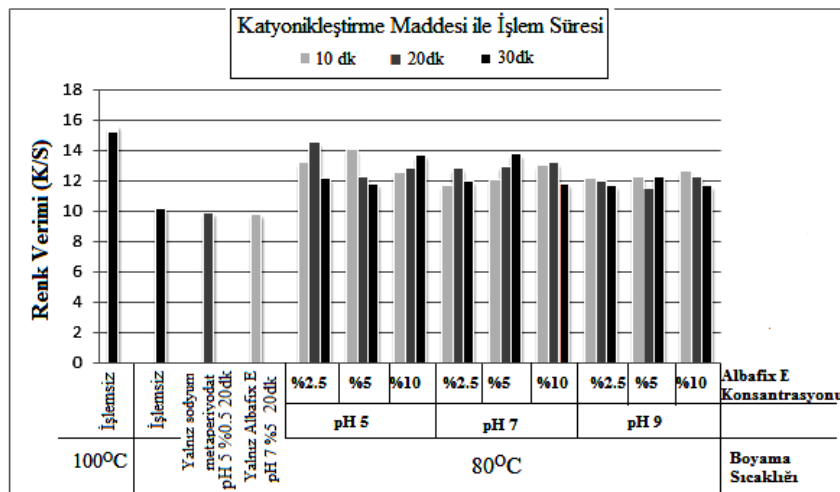
Çizelge 4.8: İşlemsiz ve sodyum metaperiyodat ile oksidatif ön işlem görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)

	Atkı	Çözü
İşlemsiz numune	6200	6500
İşlemlenmiş numune	5716	6127

Çizelge 4.8 incelendiğinde oksidatif işlem görmüş numunenin hem atkı hem çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerinde bir miktar düşüş meydana geldiği görülmektedir. Mukavemet düşüşünün nedeninin oksidasyon işlemi sonucu özellikle tirozin köklerinin bağlandığı peptid bağlarında meydana gelen kopmalar olduğu düşünülmektedir (Tarakçıoğlu 1983). Oksidatif ön işlemin kumaş numunelerinin yırtılma mukavemetinde bir miktar düşüşe yol açmasına karşın, numunelerin başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

4.2.2.2 Katyonikleştirme işleminin optimizasyonu

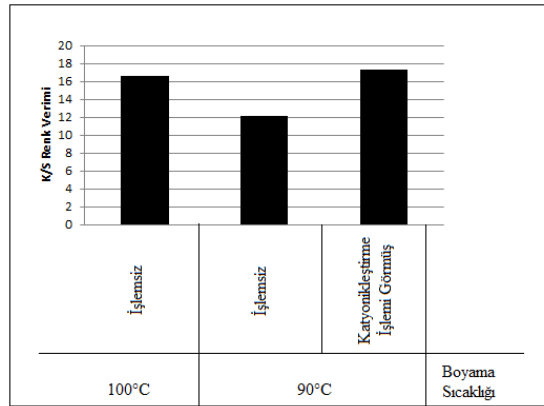
Katyonikleştirme maddesiyle işlem koşullarının optimizasyonu için optimum koşullarda (%0,5 sodyum metaperiyodat ile 20 dak.) oksidatif ön işlem uygulanmış kumaşlara çeşitli koşullarda (pH, konsantrasyon ve süre) katyonikleştirme işlemi yapılmış ve işlemsiz ve işlemlenmiş numuneler dinkleme tipi asit boyarmaddesi (Telon Red MR) ile 80°C’da %3’lük koyulukta boyanarak elde edilen sonuçlar 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.21’de verilmektedir.



Şekil 4.21: Katyonikleştirme işleminin optimizasyonuna ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları

Şekil 4.21 incelendiğinde konsantrasyon ve sürenin katyonikleştirme işlemi sırasında önemli bir etkiye sahip olmadığı, yalnızca pH'ın etkili olduğu açıkça görülebilmektedir. Katyonikleştirme işlemi için optimum koşulların %2,5 konsantrasyon, 20 dak. ve pH 5 olduğu söylenebilir.

Her ne kadar oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem yapılması liflerin boya alımını artırıyor olsa da 80°C'da boyanmış işlemlenmiş numunenin renk verimi 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkine göre daha düşüktür. Bu nedenle, katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunenin renk verimi kaybına yol açmadan 90°C'da boyanmasının mümkün olup olmayacağını gözlemlemek için optimum koşullarda oksidatif ön işlem (%0,5 sodyum metaperiyodat ile 20 dak.) sonrası optimum koşullarda katyonikleştirme maddesi ile (%2,5 Albafix E ile pH 5'de 20 dak.) işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Telon Red M-R boyarmaddesi ile 90°C'da %3'lük boyanarak elde edilen renk verimleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22'de verilmektedir.



Şekil 4.22: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin Telon Red MR boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda boyanmasına ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları

Şekil 4.22 incelendiğinde, oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem gören ipekli kumaşın 90°C'da boyanması durumunda 100°C'da boyanmış işlemsiz kumaşa oldukça yakın bir renk verimine sahip olabileceği görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş liflerin verim kaybına yol açmadan kaynama sıcaklığı yerine 90°C'da boyanabileceği söylenebilir. Bu durum ipek liflerinin boyama işleminde enerji tasarrufu sağlanmasına yol açacağı gibi, liflerin boyama sonrası çeşitli özelliklerinin de daha iyi olmasını sağlayacaktır.

Yapılan denemeler sonucunda ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede optimal koşulların %0,5 sodyum metaperiyodat ile pH 5'te 50°C'da 20 dak. işlem sonrası %2,5 katyonikleştirme maddesi ile pH 5'te 50°C'da 20 dak. işlem olduğu söylenebilir. Ancak söz konusu işlemin liflerin boyanabilirliğini geliştirmesinin ötesinde elde edilen rengin nüansını, boyamanın düzgünlüğü ve haslık özelliklerini bozmaması da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C'da boyanmış katyonikleştirme işlemi görmüş numunenin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemsiz	40,64	56,71	24,51	61,78	23,37
90°C - İşlemlili	40,39	55,85	24,88	64,14	24,01

Çizelge 4.9 incelendiğinde 90°C'da boyanmış katyonikleştirme işlemi görmüş ipeğin L* değerinin 100°C'da boyanmış işlemsiz ipekle yakın olduğu görülmektedir. L* değeri açıklık-koyuluk değeri olup, elde edilen sonuçlar K/S değerleriyle paraleldir. a* değerleri incelendiğinde ise 90°C'da boyanmış numunenin daha yeşil nüanslı olduğu görülmektedir. Buna karşın, b* değerleri incelendiğinde 90°C'da boyanmış numunenin 100°C'da boyanmışa göre b* değerinin daha büyük olduğu dikkati çekmektedir. b* değerinin sarılık-mavilik değeri olduğu ve bu değer büyüdükçe rengin sarılığının arttığı dikkate alınacak olursa, katyonikleştirme işlemi görmüş olan numunenin renginin nüansının bir miktar sarıya kaydığı söylenebilir.

Elde edilen renklerin nüansları karşılaştırıldıktan sonra, 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C'da boyanmış katyonikleştirme işlemi görmüş numunenin boyama düzgünlükleri de test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmektedir.

Çizelge 4.10: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri

Boyama Düzgünlüğü (%)	
100°C - İşlemsiz	95,64
90°C - İşlemlili	93,31

Çizelge 4.10 incelendiğinde katyonikleştirme işlemi uygulanmadan kaynama sıcaklığında boyanmış numune ile katyonikleştirme işlemi sonrası 90°C’da boyanmış numunenin her ikisinin de düzgün boyandığı ve aralarında önemli bir farklılık bulunmadığı görülmektedir.

Katyonikleştirme işleminin boyama düzgünlüğünün ötesinde haslıklar üzerine de etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmektedir.

Çizelge 4.11: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri

	Yıkama Haslığı						Işık Haslığı
	CA	CO	PA	PES	PAC	WO	
100°C - İşlemsiz	4-5	3	2-3	3	4	4-5	5-6
90°C - İşlemlı	4-5	3	2	3	4	4-5	5-6

Çizelge 4.11 incelendiğinde katyonikleştirme işlemi görmüş ve 90°C’da boyanmış numunenin yıkama ve ışık haslığının 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneyle aynı olduğu, dolayısıyla söz konusu işlemin haslıklar üzerinde olumsuz bir etkisinin bulunmadığı söylenebilir.

Yapılan ön işlemlerin liflerin mukavemeti üzerinde olumsuz bir etkisi olup olmadığını saptamak için, optimal koşullarda oksidatif ön işlem sonrası optimal koşullarda katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş numuneye mukavemet testi uygulanarak elde edilen sonuçlar işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmektedir.

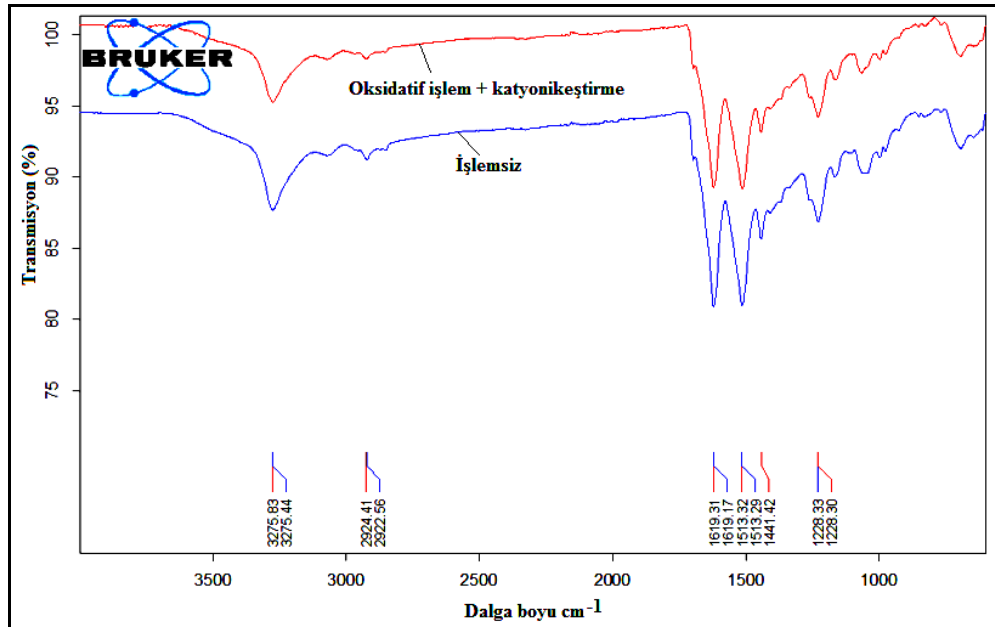
Çizelge 4.12: İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)

	Atkı	Çözü
İşlemsiz numune	6200	6500
İşlemlı numune	5724	5956

Çizelge 4.12 incelendiğinde oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme işlemi görmüş numunenin hem atkı hem çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerinde bir miktar düşüş meydana geldiği görülmektedir.

Aslında bu düşüşün kaynağı kationikleştirme işlemi değil, kationikleştirme işlemi öncesi yapılan oksidatif ön işlemdir. Zira daha önce de açıklandığı üzere oksidasyon işlemi sonucu özellikle tirozin köklerinin bağlandığı peptid bağlarında kopmalar meydana gelmektedir (Tarakçıoğlu 1983). Ancak kumaşların başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Kationikleştirme işleminin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimleri göstermek için optimum koşullarda oksidatif işlem sonrası kationikleştirme maddesi ile işlem görmüş ve işlemsiz ipek liflerinin ATR/FTIR ölçümleri yapılmış olup, sonuçlar Şekil 4.23’de verilmektedir.



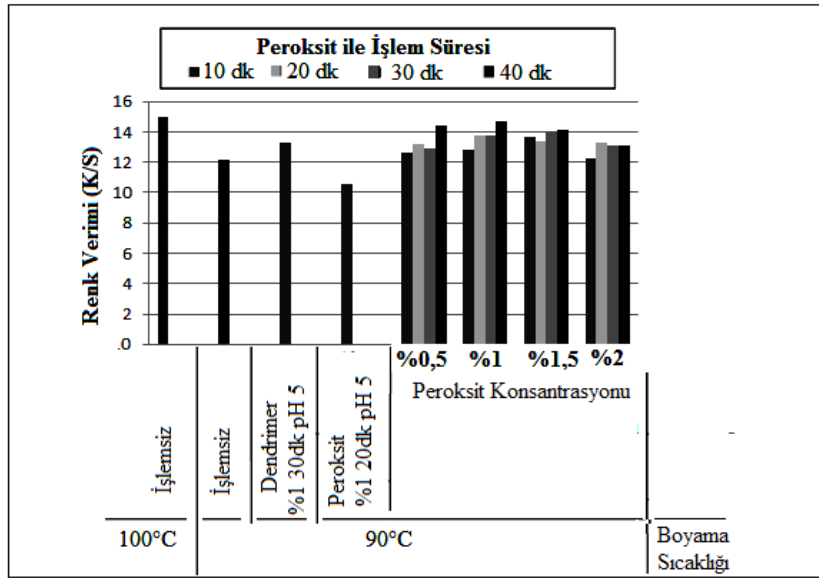
Şekil 4.23: İşlemsiz ve kationikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunelerin ATR/FTIR ölçüm sonuçları

Şekil 4.23 incelendiğinde oksidatif ön işlem sonrası kationikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunelerin; hidroksil ($3270-3280\text{ cm}^{-1}$), karbon-hidrojen tek bağı ($2910-2930\text{ cm}^{-1}$), amid I ($1615-1620\text{ cm}^{-1}$), amid II ($1510-1520\text{ cm}^{-1}$) ve amid III ($1220-1230\text{ cm}^{-1}$) band frekanslarının yoğunluğunda işlemsiz numuneye kıyasla artış meydana geldiği görülmektedir. Denemelerde kullanılan kationikleştirme maddesinin yapısı incelendiğinde (bkz. Şekil 4.20), söz konusu piklerde meydana gelen artışın nedeni açık bir şekilde anlaşılabilir.

4.2.3 Dendrimerlerle ön işlem

4.2.3.1 Oksidatif ön işlemin optimizasyonu

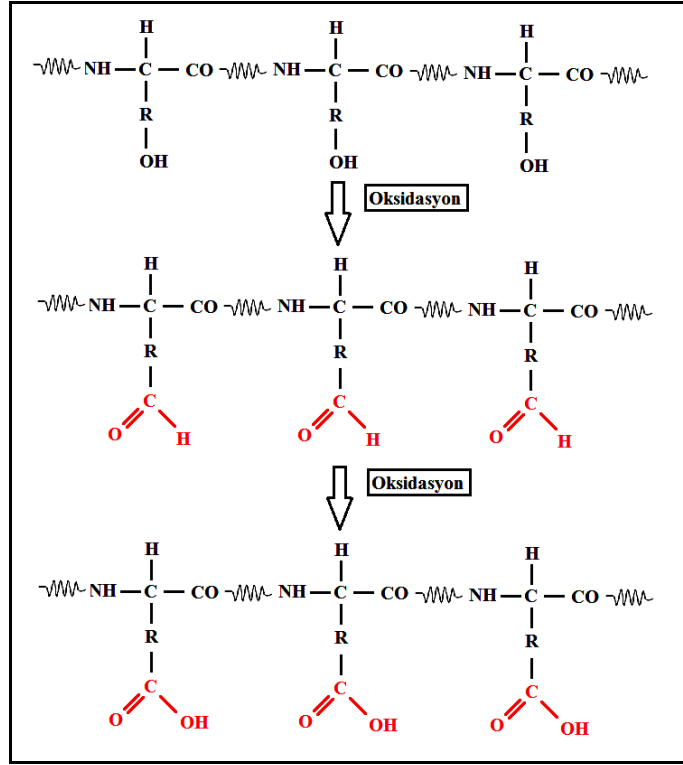
Dendrimer uygulaması öncesi hidrojen peroksit ile ön işlem yapmanın ek bir fayda sağlayıp sağlamadığını görebilmek için çeşitli koşullarda (farklı hidrojen peroksit konsantrasyonu ile farklı sürelerde) ön işlem sonrası hidroksil uç grubuna sahip dendrimer ile işlem görmüş ve boyanmış kumaşların renk verimi değerleri ile ön işlem görmeden doğrudan dendrimer ile işlem görmüş ve boyanmış kumaşların renk verimi değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.24'te verilmektedir. Deneme planlarında aslında amin uç grubu içeren dendrimerlerle de çalışmalar yapılmıştır, ancak bu çalışmalarda düzgünsüzlük sorunuyla karşılaşmıştır. Bu nedenle, amin uç grubu içeren dendrimerlere ilişkin sonuçlara yer verilmemiştir.



Şekil 4.24: Oksidatif işlemin optimizasyonuna ilişkin denemelere ait renk verimi (K/S) değerleri

Şekil 4.24 incelendiğinde boyama sıcaklığı 100°C'dan 90°C'a düşürüldüğünde renk verimin düştüğü görülmektedir. Bilindiği gibi boyarmadde moleküllerinin liflerin içerisine difüzyonu için belirli bir kinetik enerjiye ihtiyaçları vardır. Boyama işleminin sıcaklığı düşürüldüğünde kinetik enerji düşeceğinden verimin düşmesi normaldir. Şekil 4.24 incelendiğinde diğer bir dikkati çeken husus yalnızca oksidatif ön işlem yapılması durumunda işlemsiz numuneye göre bile daha düşük renk verimi elde edildiğidir. Oksidatif ön işlem sonrası ipek liflerinin yapısındaki alkol gruplarının yükseltgenmesi beklenmektedir. Alkol

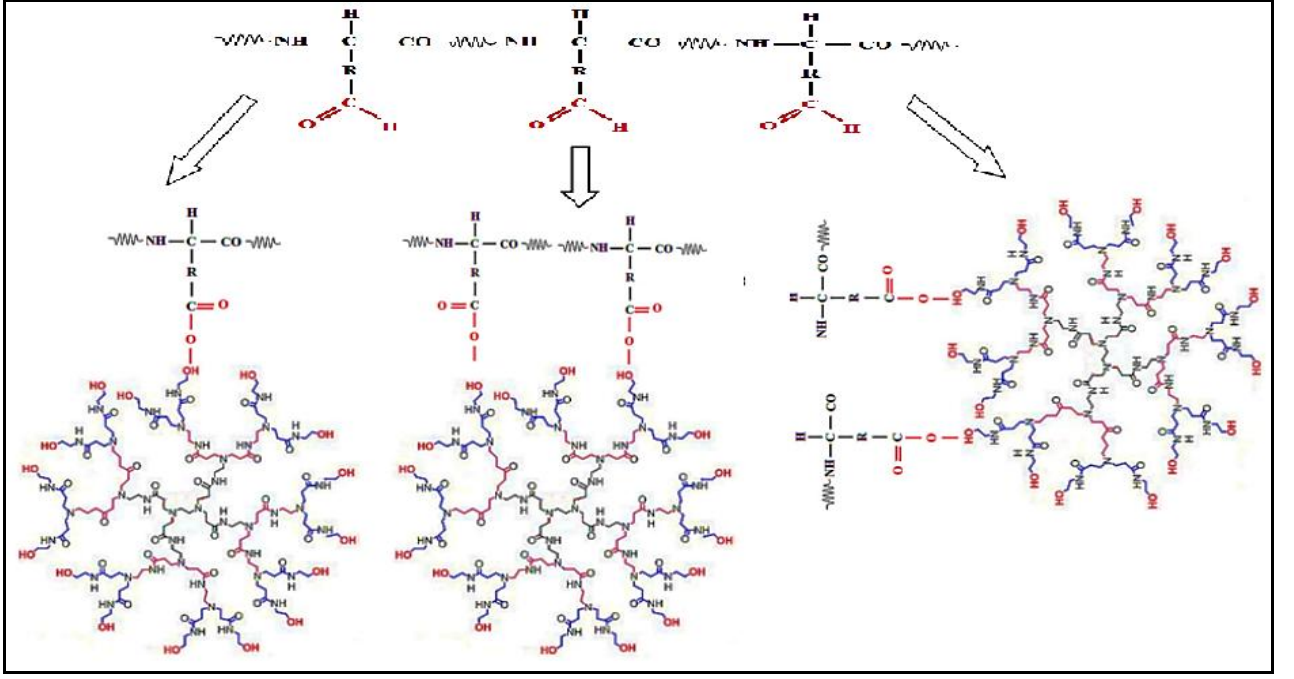
gruplarının bir basamak yükseltgenmesi ile aldehit, bunların da bir basamak daha yükseltgenmesi ile karboksilli asit grupları oluşmaktadır. Dolayısıyla oksidatif ön işlem gören ipek liflerinde anyonik karboksilli asit grupları artmaktadır. Bu durum liflerin anyonik karakterli olan asit boyalarını alma yeteneklerinin azalmasının nedenini ortaya koymaktadır. Peroksitin ipek lifleri üzerindeki etki mekanizmasının Şekil 4.25’de verilen şekilde olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.25: Peroksitin ipek lifleri üzerindeki etki mekanizması (Atav ve ark. 2011)

Şekil 4.24 incelendiğinde hidroksil uç grubu içeren dendrimerle işlem öncesi peroksit ile işlem yapılmasının boyamada daha yüksek renk verimine yol açtığı anlaşılmaktadır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda hidroksil uç grubu içeren dendrimerde peroksit ile ön işlemden optimum konsantrasyonun %0,5, sürenin 40 dak. olduğu tespit edilmiştir.

Oksidatif ön işlem yapılması durumunda dendrimerlerin life bağlanmasının artmasının nedeni ise liflerdeki hidroksi amino asitlerin (özellikle serin ve tirozin) 2 basamak yükseltgenmesi sonucu oluşan karboksilli asit gruplarının dendrimerin hidroksil uç grupları ile ester oluşturacak şekilde reaksiyona girmesidir (Şekil 4.25). Böylece liflere dendrimerlerin daha çok ve kalıcı bir şekilde bağlanması mümkün olmaktadır.



Şekil 4.26: Peroksit ile ön işlem sonrası hidroksil uç gruplarına sahip dendrimerlerin ipek liflerine olası bağlanma mekanizmaları

Tüm bu sonuçlara dayanarak ipek liflerine dendrimer ile işlem öncesi hidrojen peroksit ile oksidatif ön işlem uygulanmasının yarar sağladığı ve bu işlemin optimum koşullarının %0,5 konsantrasyon ve 40 dak. olduğu söylenebilir.

Hidrojen peroksit ile oksidatif ön işlemin ipekli kumaşlara zarar verip vermediğini görmek için optimal koşullarda oksidatif ön işlem görmüş numuneye yırtılma mukavemeti testi uygulanarak elde edilen sonuçlar işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.13’de verilmektedir.

Çizelge 4.13: İşlemsiz ve hidrojen peroksit ile oksidatif ön işlem görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)

	Atkı	Çözü
İşlemsiz numune	6200	6500
İşlemlili numune	5710	5903

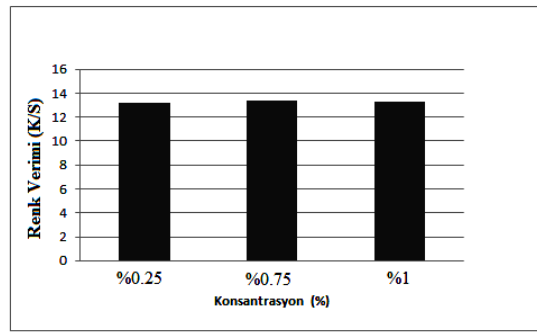
Çizelge 4.13 incelendiğinde oksidatif işlem görmüş numunenin hem atkı hem çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerinde bir miktar düşüş meydana geldiği görülmektedir. Mukavemet düşüşünün nedeninin oksidasyon işlemi sonucu özellikle tirozin köklerinin bağlandığı peptid bağlarında meydana gelen kopmalar olduğu düşünülmektedir

(Tarakçıoğlu 1983). Oksidatif ön işlemin kumaş numunelerinin yırtılma mukavemetinde bir miktar dūřuře yol açmasına karşın, numunelerin başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar grmuş halinin bile mukavemetinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

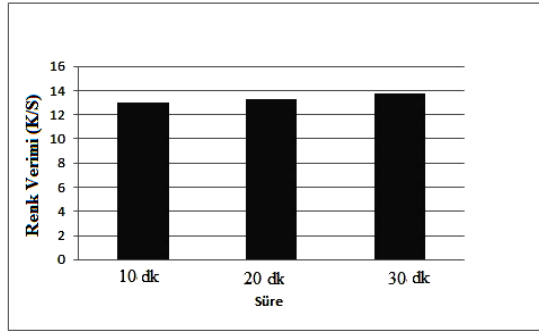
nceki bölümde yapılan çalışmalarda katyonikleştirme maddesi ile işlem öncesi oksidatif işlemin optimum koşulları %0,5 sodyum metaperiyodat ile pH 5, 50°C’da 20 dak. olarak bulunmuştu. Ancak dendrimerle yapılan çalışmalarda hidrojen peroksitin de oldukça iyi sonuçlar verdiği görülünce, katyonikleştirme maddesiyle işlem öncesi sodyum metaperiyodata göre daha ucuz olan hidrojen peroksitle de denemeler yapılmış ve aynı koşulların (%0,5 peroksit ile pH 9, 50°C’da 40 dak.) katyonikleştirme maddesi için de kullanılabilereği saptanmıştır. Bu nedenle işletme denemelerinde hem katyonikleştirme maddesi hem de dendrimer için oksidatif ön işlemler hidrojen peroksitle yapılmıştır.

4.2.3.2 Dendrimerle işlemin optimizasyonu

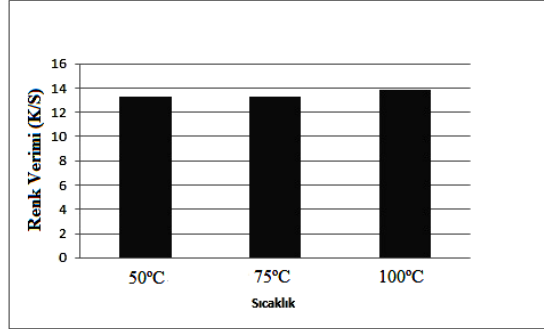
Dendrimer ile işlem koşullarının optimizasyonu için optimum koşullarda (%0,5 hidrojen peroksit ile 40 dak.) oksidatif ön işlem uygulanmış kumaşlara çeşitli koşullarda (sıcaklık, pH, konsantrasyon ve süre) dendrimer ile işlem yapılmış ve işlemsiz ve işlemlı numuneler dinkleme tipi asit boyarmaddesi (Telon Red M-R) ile 90°C’da %3’lk koyulukta boyanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.27-4.30’da verilmektedir.



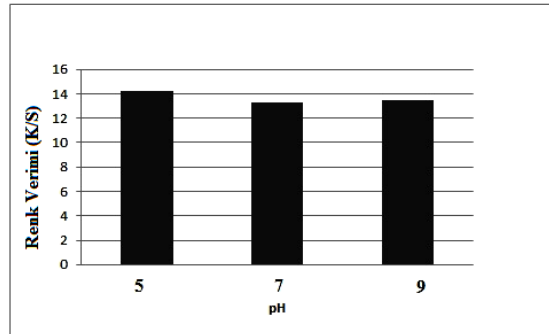
Şekil 4.27: Dendrimer konsantrasyonunun etkisi (pH 7, 75°C, 20 dak.)



Şekil 4.28: İşlem süresinin etkisi (pH 7, 75°C, %0,75)



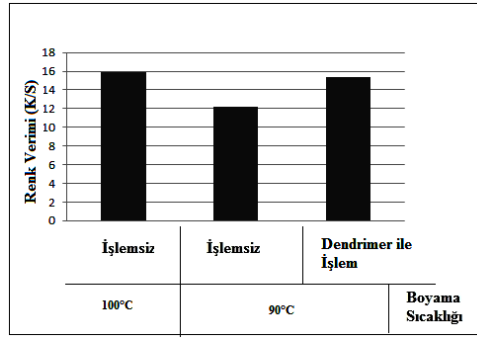
Şekil 4.29: İşlem sıcaklığının etkisi (pH 7, %0,75, 20 dak.)



Şekil 4.30: İşlem pH'ının etkisi (75°C, 20 dak., %0,75)

Şekil 4.27-4.30 incelendiğinde sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin dendrimer aplikasyonu sırasında önemli bir etkiye sahip olmadığı, yalnızca pH'ın etkili olduğu açıkça görülebilmektedir. Bu sonuçlara göre hidroksil grubu içeren dendrimerle işlemde optimum çalışma koşullarının 50°C, %0,75 konsantrasyon, 20 dak. ve pH 5 olduğu söylenebilir.

Dendrimer aplikasyonunun da optimum koşulları saptandıktan sonra, optimum koşullarda oksidatif ön işlem (%0,5 hidrojen peroksit ile 40 dak.) sonrası optimum koşullarda dendrimer ile (%0,75 dendrimer ile pH 5'de 50°C'da 20 dak.) işlem görmüş ve işlemsiz kumaşlar Telon Red M-R boyarmaddesi ile 90°C'da %3'lük boyanarak elde edilen renk verimleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.31'da verilmektedir.



Şekil 4.31: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin Telon Red MR boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda boyanmasına ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları

Şekil 4.31 incelendiğinde, oksidatif ön işlem sonrası dendrimer ile işlem gören ipekli kumaşın 90°C’da boyanması durumunda 100°C’da boyanmış işlemsiz kumaşa oldukça yakın bir renk verimine sahip olabileceği görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak dendrimer ile işlem görmüş liflerin verim kaybına yol açmadan kaynama sıcaklığı yerine 90°C’da boyanabileceği söylenebilir. Bu durum ipek liflerinin boyama işleminde enerji tasarrufu sağlanmasına yol açacağı gibi, liflerin boyama sonrası çeşitli özelliklerinin de daha iyi olmasını sağlayacaktır.

Yapılan denemeler sonucunda ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede optimal koşulların %0,5 peroksit ile pH 9’da 50°C’da 40 dak. işlem sonrası pH 5’de 50°C’da 20 dak. %0,75 dendrimerle işlem olduğu söylenebilir. Ancak söz konusu işlemin liflerin boyanabilirliğini geliştirmesinin ötesinde elde edilen rengin nüansını, boyamanın düzgünlüğü ve haslık özelliklerini bozmaması da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C’da boyanmış dendrimer ile işlem görmüş numunenin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmektedir.

Çizelge 4.14: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemsiz	43,71	57,80	23,72	62,48	22,31
90°C - İşlemlili	44,11	55,49	20,57	59,18	20,34

Çizelge 4.14 incelendiğinde 90°C’da boyanmış dendrimer ile işlem görmüş ipeğin L* değerinin 100°C’da boyanmış işlemsiz ipekle yakın olduğu görülmektedir. L* değeri açıklık-koyuluk değeri olup, elde edilen sonuçlar K/S değerleriyle paraleldir. a* değerleri incelendiğinde ise 90°C’da boyanmış numunenin daha yeşil nüanslı olduğu görülmektedir.

Buna karşın, b* değerleri incelendiğinde 90°C’da boyanmış numunenin 100°C’da boyanmışa göre b* değerinin daha küçük olduğu dikkati çekmektedir. b* değerinin sarılık-mavilik değeri olduğu ve bu değer büyüdükçe rengin sarılığının arttığı dikkate alınacak olursa, daha yüksek sıcaklıkta boyanmış olan numunenin renginin nüansının daha sarı olduğu söylenebilir.

Elde edilen renklerin nüansları karşılaştırıldıktan sonra, 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C’da boyanmış dendrimer ile işlem görmüş numunenin boyama düzgünlükleri de test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.15’te verilmektedir.

Çizelge 4.15: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin boyama düzgünlüğü değerleri

Boyama Düzgünlüğü (%)	
100°C - İşlemsiz	95,64
90°C - İşlemlı	95,25

Çizelge 4.15 incelendiğinde dendrimer ile işlem uygulanmadan kaynama sıcaklığında boyanmış numune ile dendrimer ile işlem sonrası 90°C’da boyanmış numunenin her ikisinin de düzgün boyandığı ve aralarında önemli bir farklılık bulunmadığı görülmektedir.

Dendrimer ile işlemin boyama düzgünlüğünün ötesinde haslıklar üzerine de etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.16’da verilmektedir.

Çizelge 4.16: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri

	Yıkama Haslığı						Işık Haslığı
	CA	CO	PA	PES	PAC	WO	
100°C - İşlemsiz	4-5	3	2	3	4	4-5	3-4
90°C - İşlemlı	4-5	3	2	3	4	4-5	3

Çizelge 4.16 incelendiğinde dendrimer ile işlem görmüş ve 90°C’da boyanmış numunenin yıkama haslığının 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneyle aynı olduğu, ışık haslığının ise 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneden 1/2 puan düşük olduğu görülmektedir. Ancak ışık haslığının daha düşük çıkmasının nedeni dendrimerle işlemin boyamanın ışık haslığını bozması değil, dendrimer işlem sonrası 90°C’da boyanmış numunenin 100°C’da boyanmışa göre renginin daha açık olmasıdır. Çünkü ışığın etkisiyle zarar gören boya miktarı

sabittir ve eğer boyama koyuluğu yüksekse, ışık etkisiyle zarar gören boyama yüzdesi düşecek, bundan dolayı ışık haslığı değerleri daha yüksek olacaktır.

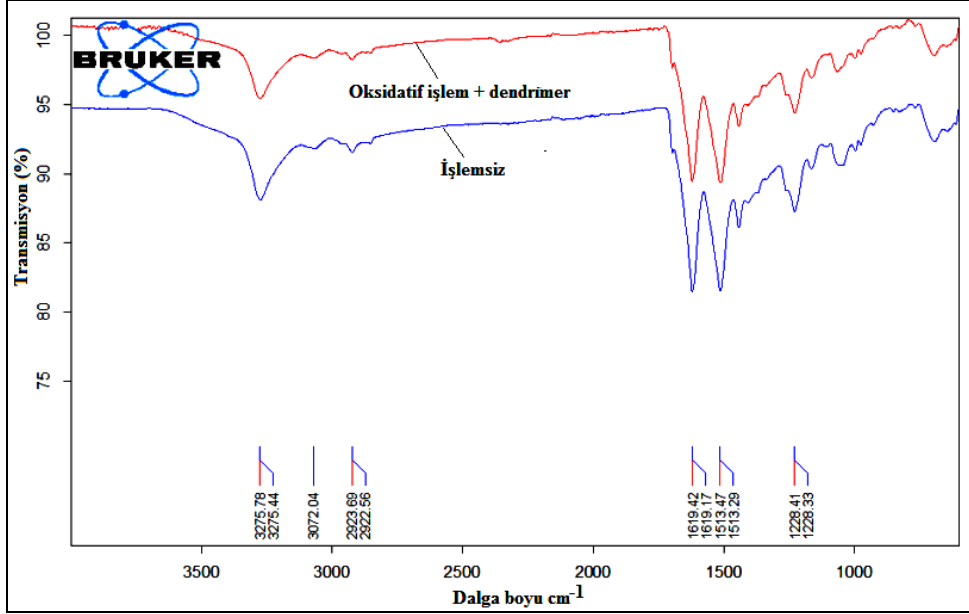
Yapılan ön işlemlerin liflerin mukavemeti üzerinde olumsuz bir etkisi olup olmadığını saptamak için, optimal koşullarda oksidatif ön işlem sonrası optimal koşullarda dendrimer ile ön işlem görmüş numuneye mukavemet testi uygulanarak elde edilen sonuçlar işlemsiz numuneninkiyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.17’de verilmektedir.

Çizelge 4.17: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin yırtılma mukavemeti değerleri (g.)

	Atkı	Çözü
İşlemsiz numune	6200	6500
İşlemlili numune	5686	5898

Çizelge 4.17 incelendiğinde oksidatif ön işlem sonrası dendrimer ile işlem görmüş numunenin hem atkı hem çözgü yönündeki yırtılma mukavemeti değerlerinde bir miktar düşüş meydana geldiği görülmektedir. Aslında bu düşüşün kaynağı dendrimer ile işlem değil, dendrimer ile işlem öncesi yapılan oksidatif ön işlemdir. Zira daha önce de açıklandığı üzere oksidasyon işlemi sonucu özellikle tirozin köklerinin bağlandığı peptid bağlarında kopmalar meydana gelmektedir (Tarakçıoğlu 1983). Ancak kumaşların başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Dendrimer ile işlemin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimleri göstermek için optimum koşullarda oksidatif işlem sonrası dendrimer ile işlem görmüş ve işlemsiz ipek liflerinin ATR/FTIR ölçümleri yapılmış olup, sonuçlar Şekil 4.31’de verilmektedir.



Şekil 4.32: İşlemsiz ve dendrimer ile işlem görmüş numunelerin ATR/FTIR ölçüm sonuçları

Şekil 4.31 incelendiğinde oksidatif ön işlem sonrası dendrimer ile işlem görmüş numunelerin; hidroksil ($3270-3280\text{ cm}^{-1}$), karbon-hidrojen tek bağı ($2910-2930\text{ cm}^{-1}$), amid I ($1615-1620\text{ cm}^{-1}$), amid II ($1510-1520\text{ cm}^{-1}$) ve amid III ($1220-1230\text{ cm}^{-1}$) band frekanslarının işlemsiz numuneye kıyasla artış meydana geldiği görülmektedir. Denemelerde kullanılan dendrimerin yapısı incelendiğinde (bkz. Şekil 4.20), söz konusu piklerde meydana gelen artışın nedeni açık bir şekilde anlaşılabilir.

4.2.4 İpek Liflerinin Boyanabilirliğinin Geliştirilmesine İlişkin İşletme Denemelerine Ait Sonuçlar

Laboratuvar koşullarında yürütülen denemelerde oksidatif işlemin optimum koşulları %0,5 peroksit ile pH 9, 50°C'da 40 dak. olarak belirlenmiştir. Oksidatif ön işlem sonrası liflerin modifikasyonu için optimum koşullar ise;

- katyonikleştirme maddesi için; %2,5 - pH 5 - 50°C - 20 dak.

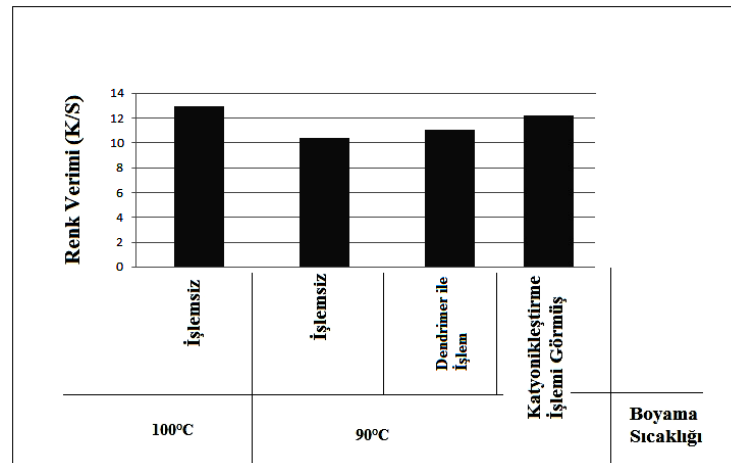
- dendrimer için; %0,75 - pH 5 - 50°C - 20 dak.

olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak öncelikle işletme koşullarında numune ölçekli olarak ipek bobinlere,

- oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme işlemi

- oksidatif ön işlem sonrası dendrimerle işlem

uygulanmış ve bu numuneler ile işlemsiz numune, numune ölçekli üretimde 90°C'da Lanaset Blue 2RA boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmış ve elde edilen renk verimi (K/S) değerleri 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.32'de verilmektedir.



Şekil 4.33: Lanaset Blue 2RA boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda yapılan numune ölçekli boyamalara ilişkin renk verimi (K/S) değerleri

Şekil 4.33 incelendiğinde, oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem gören ipeğin 90°C’da boyanması durumunda 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneye oldukça yakın bir renk verimine sahip olabileceği görülmektedir. Ancak işletme koşullarında yapılan bu çalışmada dendrimerle yapılan işlemin liflerin boya alımını artırıyor olmasına karşın, 100°C’da boyanmış numunenin renk verimini tam olarak sağlayamadığı görülmüştür. İşletmede laboratuvar koşullarından farklı sonuç alınmış olmasının nedeni kullanılan boyarmadde sınıfının farklı olmasından ileri gelmektedir. Laboratuvarında yapılan denemelerde kimyasal yapısı bilinen bir boyarmadde ile çalışılmak istendiği için Telon Red M-R (C.I. Acid Red 114) boyarmaddesi kullanılmıştı. Oysa işletmenin kullandığı boya grubu Lanaset olup, bunlar 1:2 metal kompleks ve reaktif boyaları içeren bir gamdır. Bilindiği gibi 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri 2 boyarmadde molekülünün bir metal iyonu ile kompleks oluşturmuş olduğu oldukça büyük molekülü boyarmaddelerdir. Bu nedenle bu boyarmaddelerle yapılan boyama işlemlerinde liflerde boyarmaddenin bağlanabileceği fonksiyonel grup sayısı artmış olsa dahi sıcaklık düşük olduğunda kinetik enerji düşeceğinden boyanın liflere erişebilmesi ve nüfuz edebilmesinin zor olmasıdır. Bu nedenle asit boyarmaddeleri ile yapılan boyamalarda 1:2 metal kompleks boyarmaddeleriyle yapılan boyamalara kıyasla daha iyi sonuçlar alınmış olması normaldir.

Bu elde edilen sonuçlara göre ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede optimal koşulların %0,5 peroksit ile pH 9’da 50°C’da 40 dak. işlem sonrası pH 5’de 50°C’da 20 dak. %2,5 katyonikleştirme maddesiyle işlem olduğu söylenebilir. Ancak söz konusu işlemin liflerin boyanabilirliğini geliştirmesinin ötesinde elde edilen rengin nüansını ve haslık özelliklerini bozmaması da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, işletmede 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C’da boyanmış katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunenin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.18’de verilmektedir.

Çizelge 4.18: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile numune ölçekli üretimde işlem görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemsiz	35,32	4,71	-42,18	42,45	276,38
90°C - İşlemlili	36,87	4,25	-41,91	42,13	275,79

Çizelge 4.18 incelendiğinde 90°C’da boyanmış katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş ipeğin L* değerinin 100°C’da boyanmış işlemsiz ipekle yakın olduğu görülmektedir.

L* değeri açıklık-koyuluk değeri olup, elde edilen sonuçlar K/S değerleriyle paraleldir. a* değerleri incelendiğinde ise 90°C’da boyanmış numunenin daha yeşil nüanslı olduğu görülmektedir. Buna karşın, b* değerleri incelendiğinde 90°C’da boyanmış numunenin 100°C’da boyanmışa göre b* değerinin daha büyük olduğu dikkati çekmektedir. Bunun nedeni katyonikleştirme maddesi ile işlemin numunenin zemin renginde bir miktar sararmaya yol açıyor olmasıdır.

Elde edilen renklerin nüansları karşılaştırıldıktan sonra, 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C’da boyanmış katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunenin yıkama ve ışık haslıkları da test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.19’da verilmektedir.

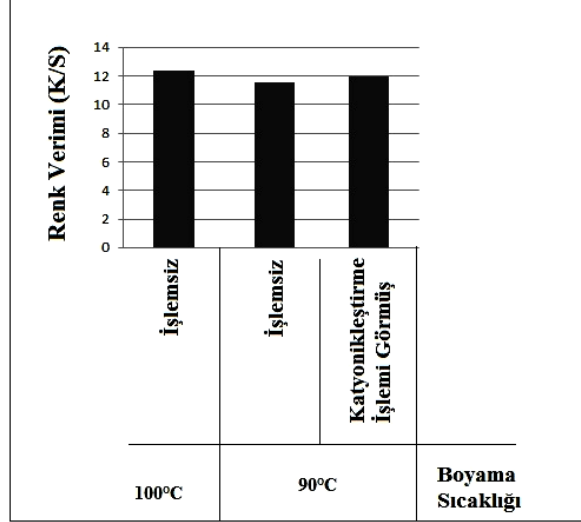
Çizelge 4.19: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile numune ölçekli üretimde işlem görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri

	Yıkama Haslığı						Işık Haslığı
	CA	CO	PA	PES	PAC	WO	
100°C - İşlemsiz	4-5	4	1	3	4-5	3-4	5
90°C - İşlemli	4-5	4	1	3	4-5	3-4	4-5

Çizelge 4.19 incelendiğinde katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş ve 90°C’da boyanmış numunenin yıkama haslığının 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneyle aynı olduğu, ışık haslığının ise 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneden 1/2 puan düşük olduğu görülmektedir. Ancak ışık haslığının daha düşük çıkmasının nedeni katyonikleştirme maddesi ile işlemin boyamanın ışık haslığını bozması değil, katyonikleştirme maddesiyle işlem sonrası 90°C’da boyanmış numunenin 100°C’da boyanmışa göre renginin az da olsa daha açık olmasıdır. Çünkü ışığın etkisiyle zarar gören boya miktarı sabittir ve eğer boyama koyuluğu yüksekse, ışık etkisiyle zarar gören boyama yüzdesi düşecek, bundan dolayı ışık haslığı değerleri daha yüksek olacaktır.

Numune ölçekli yapılan bu denemeler sonucunda katyonikleştirme maddesi ile işlemin gerek renk gerekse de maliyet açısından çok daha uygun bir alternatif olduğu saptanmış olduğundan, üretim ölçekli denemenin sadece bu yöntemle yapılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla ipek bobinlere oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme işlemi yapılmış ve ardından bu numuneler 90°C’da Lanaset Black B boyarmaddesi ile %3’lük koyulukta boyanmıştır. Bunun yanı sıra işlemsiz ipek iplikler de 90 ve 100°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta

boyanmıştır. Daha sonra bu ipliklerden işletmede kumaş (atkısı ipek, çözüğü yün) üretimleri gerçekleştirilmiş ve kumaşların renk verimi (K/S) değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.33’de verilmektedir.



Şekil 4.34: Lanaset Black B boyarmaddesi ile farklı sıcaklıklarda yapılan üretim ölçekli boyamalara ilişkin renk verimi (K/S) değerleri

Şekil 4.34 incelendiğinde, atkısında oksidatif ön işlem sonrası kationikleştirme maddesi ile işlem görüp 90°C’da boyanmış ipek ipliğın kullarıldığı kumaşın renk veriminin, atkısında ön işlem görmeden 100°C’da boyanmış olan ipek ipliğın kullarıldığı kumaşla yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

Ancak daha önce de belirtildiği gibi söz konusu işlemin liflerin boyanabilirliğini geliştirmesinin ötesinde elde edilen rengin nüansını ve haslık özelliklerini bozmaması da endüstriyel üretimde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, işletmede 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 90°C’da boyanmış kationikleştirme maddesi ile işlem görmüş numunenin CIEL*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.20’de verilmektedir.

Çizelge 4.20: İşlemsiz ve kationikleştirme maddesi ile üretim ölçeklerinde işlem görmüş numunelerin CIEL*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	c	H
100°C - İşlemsiz	24,55	-0,33	-1,87	1,90	259,91
90°C - İşlemlı	24,91	-0,30	-1,77	1,79	260,40

Çizelge 4.20 incelendiğinde atkısında oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem görüp 90°C’da boyanmış ipek ipliğin kullanıldığı kumaşın L*, a* ve b* değerlerinin, atkısında ön işlem görmeden 100°C’da boyanmış olan ipek ipliğin kullanıldığı kumaşla neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Normalde laboratuvar koşullarında yapılan boyamalarda ve işletmede numune ölçekli olarak yapılan boyamalarda katyonikleştirme işlemi görmüş olan numunelerin özellikle nüansının işlemsiz göre bir miktar sapmasına karşın, üretim ölçekli denemede bu farklılıklar görülmemiştir. Bunun nedeni burada rengi ölçülen numunenin %100 ipek iplik veya kumaş değil, atkısında ipek iplik, çözgüsünde yün ipliği içeren kumaş olmasıdır. İşlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş ipek ipliklerin aslında arasında bir miktar nüans farkı olsa da, bu iplikler YÜNSA A.Ş.’nin ürün portföyünde yalnızca atkıda kullanıldıklarından ve çözgüde aynı yün kullanıldığından, ipeğin rengindeki farklılıkların toplam kumaş rengi üzerine yansımaları doğal olarak az olmaktadır.

Elde edilen renklerin nüansları karşılaştırıldıktan sonra, numunelerin yıkama ve ışık haslıkları da test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.21’de verilmektedir.

Çizelge 4.21: İşlemsiz ve katyonikleştirme maddesi ile üretim ölçeklerinde işlem görmüş numunelerin yıkama ve ışık haslığı değerleri

	Yıkama Haslığı						Işık Haslığı
	CA	CO	PA	PES	PAC	WO	
100°C - İşlemsiz	4-5	4-5	1-2	4	4-5	4-5	5
90°C - İşlemli	4-5	4-5	1-2	4	4-5	4-5	5

Çizelge 4.21 incelendiğinde katyonikleştirme maddesi ile işlem görmüş ve 90°C’da boyanmış numunenin yıkama ve ışık haslığının 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneyle aynı olduğu, dolayısıyla söz konusu işlemin haslıklar üzerinde olumsuz bir etkisinin bulunmadığı söylenebilir.

Bu yapılan çalışmalarla laboratuvar ve numune ölçekli denemelerden sonra üretim ölçekli denemelerde de ipek ipliklere %0,5 hidrojen peroksit ile pH 9’da 50°C’da 40 dak. ön işlem sonrası %2,5 katyonikleştirme maddesiyle pH 5’de 50°C’da 20 dak. işlem yapılması durumunda ipliklerin boyamada verim kaybına yol açmadan ve rengin nüansı ve haslık özelliklerini olumsuz etkilemeden 100°C yerine 90°C’da boyanabileceği ortaya konulmuştur.

5. SONUÇ

İpek ipliklerin boyanmasında karşılaşılan düzgünsüzlük sorunlarının çözümü ve ipek ipliklerin verim kaybında yol açmadan daha düşük sıcaklıklarda boyanmasını sağlayacak yöntem geliştirilmesi konusunda YÜNSA A.Ş. firması ile ortak yapılan bu tez çalışmasında elde edilen genel sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır.

- ✓ İpek boyamada karşılaşılan hataların kaynağının materyal mi boyama mı kaynaklı olduğunu saptamak amacıyla 4 farklı lot ipek alınarak, işletmede bunların bir kısmından iplik halinde boyama sonrası kumaş dokunmuş, bir kısmından ise önce kumaş dokunup sonra boyama işlemi yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda hem bobin boyalı kumaşlarda, hem de top boyalı kumaşlarda çizgisel görüntüye rastlandığı için, sorunun kaynağının bobin boya olmadığı, hammadde kaynaklı bir sorun olduğu yargısına ulaşılmıştır.
- ✓ Yapılan testler sonucunda YÜNSA A.Ş.'nin serisini tamamen uzaklaştırılmış diye satın aldığı ipek ipliklerde aslında serisin artıkları bulunduğu saptanmış olduğundan, boyamadaki muhtemel hata kaynağının düzgün uzaklaştırılmamış serisinden ileri geldiği kanaatine varılmıştır.
- ✓ Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmalar sonucunda, ipekli kumaşlarda serisin artıklarının giderilmesinde ön işlem olarak biri %20 Marsilya sabunuyla 95°C'da 60 dak. işlem, diğeri %2 Savinase enzimi ile 50°C'da 30 dak. işlem olmak üzere iki alternatif ortaya konulmuştur. Bu alternatiflerden maliyet açısından sabunla kaynatma daha uygun olduğundan YÜNSA A.Ş.'nin satın aldığı serisini giderilmiş ipek ipliğe işletme koşullarında boyama öncesi %20 Marsilya sabunuyla 95°C'da 60 dak. işlem uygulayıp serisin artıklarını giderdikten sonra, işlemsiz ve işlemlili ipek iplik bobinleri 100°C'da Lanaset Black B boyarmaddesi ile boyanmış ve bunlardan kumaş dokutulmuştur. Yapılan görsel değerlendirmelerde ipek bobinleri boyama işlemine almadan önce basit bir ön işlem ile serisin artıklarını giderip ardından boyamaya almanın işletmenin yaşadığı sorunları önemli ölçüde azaltabileceği görülmüştür.
- ✓ İpek liflerinin verim kaybına yol açmadan düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak üzere ilk alternatif olarak enzimatik işlem denenmiştir. Bu amaçla ipek kumaşlara 4 farklı enzimle çeşitli konsantrasyon ve sürelerde ön işlem yapılmış ve kumaşlar dinkleme tipi

asit boyarmaddesi (Telon Red MR) ile boyanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda enzimatik ön işlemin ipek liflerinde boyarmadde alımını arttırdığı, ancak sağlanan artışın çok da yüksek olmadığı görülmüştür. Yapılan işlemlerde enzim konsantrasyonunun ve enzimatik işlem süresinin arttırılmasının önemli bir fayda sağlamadığı, en yüksek etkili enzimin ise serin tipi proteaz olan Savinase enzimi olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre ipek liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede optimal koşulların %0,5 Savinase enzimi ile 15 dak. ön işlem olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmada enzimatik işlemin rengin nüansı, boyama düzgünlüğü, yıkama ve ışık haslığı üzerine de etkileri test edilmiş olup, herhangi bir olumsuz etkiye rastlanmamıştır. Bunun yanı sıra enzimatik işlemin kumaş numunelerinin yırtılma mukavemetinde bir miktar düşüşe yol açtığı, ancak başlangıç mukavemetinin oldukça yüksek olması nedeniyle, kumaşların zarar görmüş halinin bile mukavemetinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca SEM analizleri ile enzimatik işlemin lif yüzeyinde meydana getirdiği modifikasyon ve FTIR analizleri ile liflerin fonksiyonel gruplarındaki değişim ortaya konulmuştur.

- ✓ İpek liflerinin verim kaybına yol açmadan düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak üzere ikinci alternatif olarak katyonikleştirme işlemi denenmiştir. Yapılan çalışmalarda katyonikleştirme maddesi ile işlemden önce liflere %0,5 sodyum metaperiyodat ile pH 5’de 50°C’da 20 dak.’lık bir oksidatif ön işlem uygulanması durumunda, sonraki adımda katyonikleştirme maddesinin liflere bağlanma veriminin arttığı görülmüştür. Katyonikleştirme işlemi için ise optimum koşullar %2,5 poliaminoklorhidrin kuarternramonyum bileşiği esaslı ürün ile pH 5’de 50°C’da 20 dak. işlem olarak bulunmuştur. Bu şekilde oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme işlemi görmüş olan ipek liflerinin önemli bir mukavemet kaybına ve verim kaybına yol açmadan, yıkama ve ışık haslıklarını olumsuz etkilemeden 100°C yerine 90°C’da boyanabileceği görülmüştür.
- ✓ İpek liflerinin verim kaybına yol açmadan düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak üzere üçüncü alternatif olarak dendrimer ile işlem denenmiştir. Yapılan çalışmalarda dendrimer ile işlemden önce liflere %0,5 hidrojen peroksit ile pH 9’da 50°C’da 40 dak.’lık bir oksidatif ön işlem uygulanması durumunda, sonraki adımda dendrimerin liflere bağlanma veriminin arttığı görülmüştür. Dendrimer ile işlem için ise optimum koşullar %0,75 hidroksil uç grubuna sahip dendrimer ile pH 5’de 50°C’da 20 dak. işlem olarak bulunmuştur. Bu şekilde oksidatif ön işlem sonrası dendrimer ile işlem görmüş olan ipek liflerinin önemli bir mukavemet kaybına ve verim kaybına yol açmadan,

yıkama ve ışık haslıklarını olumsuz etkilemeden 100°C yerine 90°C’da boyanabileceği görülmüştür.

- ✓ İpeğin düşük sıcaklıkta boyanması ile ilgili numune ölçekli yapılan işletme denemeleri sonucunda oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem gören ipeğin 90°C’da boyanması durumunda 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneye oldukça yakın bir renk verimine sahip olabileceği, ancak dendrimerle işlem yapılması durumunda 100°C’da boyanmış numunenin renk veriminin tam olarak sağlanamadığı görülmüştür.
- ✓ Laboratuvar ve numune ölçekli denemelerden sonra üretim ölçekli denemelerde de ipek ipliklere %0,5 hidrojen peroksit ile pH 9’da 50°C’da 40 dak. ön işlem sonrası %2,5 katyonikleştirme maddesiyle pH 5’de 50°C’da 20 dak. işlem yapılması durumunda ipliklerin boyamada verim kaybına yol açmadan ve rengin nüansı ve haslık özelliklerini olumsuz etkilemeden 100°C yerine 90°C’da boyanabileceği saptanmıştır.

Tüm bu sonuçlara dayanarak YÜNSA A.Ş. firmasının satın aldığı serisini giderilmiş ipek ipliğe işletme koşullarında boyama öncesi %20 Marsilya sabunuyla 95°C’da 60 dak. işlem uygulaması durumunda başta ağaç kabuğu olmak üzere boyamada karşılaştığı hataları azaltabileceği söylenebilir. Ayrıca firmanın kullanacağı ipek ipliklere oksidatif ön işlem sonrası katyonikleştirme maddesi ile işlem yapması ve bu iplikleri 100°C yerine 90°C’da boyadıktan sonra atkıda kullanması durumunda; kumaşın renk verimi, nüans ve haslık özelliklerini bozmadan üretimde düşük sıcaklıkta boyama nedeniyle enerji tasarrufu elde edebileceği ve ipeğe daha az zarar vererek mamülün başta parlaklık olmak üzere çeşitli özelliklerinin daha iyi olmasını sağlayabileceği söylenebilir.

Bu tez projesi kapsamında elde edilen sonuçların hem akademik alanda literatürdeki ilgili eksikliği gidermede katkı sağlaması hem de tekstil alanında ipek liflerinin boyanması konusunda faaliyet gösteren sanayicilere yararlı olması ümit edilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akçakoca E P, Atav R (2005). Çeşitli Protein Liflerinin Doğal Boyalarla (Adaçayı Ve Sumak) Boyanması Üzerine Proteaz Enzimi ile Ön İşlemin Etkisi. *Tekstil Maraton*, 15:53-58
- Atav R (2009). Yün Dışındaki Bazı Önemli Protein Liflerinin Boyanma Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Atav R, Yurdakul A (2010). The Use of Dendrimers to Obtain Low Temperature Dyeability on Mohair and Angora Fibers. *Industria Textila Magazine*, 61: 5-62
- Atav R, Göktepe F, Yavaş A, Namırtı O (2011). Nanoteknoloji Ürünü Dendrimerlerle Yün Liflerinin Boyanabilirliğinin ve Basılabilirliğinin Geliştirilmesi ve Liflere Aromaterapi Fonksiyonel Özelliğinin Kazandırılması. TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek, Proje No: 110M212.
- Atav R, Namırtı O (2011). İpek Liflerinin Dünü ve Bugünü, SDÜ Mühendislik Bilimleri ve Tasarımı Dergisi, Cilt 1, Sayı 3, 112-119
- Burkinshaw S M, Mignanelli M, Froehling P E, Bide M J (2000). The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton. *Dyes and Pigments*, 47, No:259-267
- Burkinshaw S M, Froehling P E, Mignanelli M (2002). The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres. *Dyes and Pigments*, 53:229-235
- Cardamone J M, Damert W C (2006). Low-temperature dyeing of wool processed for shrinkage control. *Textile Research Journal*, 76: 78-85
- Dastjerdi R, Montazer M (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79:5-18
- De-suo Z, Hongl L, Feng Z, Yu-yue1 C, Wen-quan L (2008). Effects of HBP-HTC Modification on the Silk Fabric Dyed with Lanazol Dyes, *Silk*, 11.
- Esfand R, Tomalia D A (2001). Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications. *DDT*, 6:427-436.
- Feng Z, Yu-yue1 C, De-suo1 Z, Yan-rong H (2007). Effects of HBP-NH₂ modification on salt-free reactive dyeing of cotton fabric. *Dyeing & Finishing*, 22: 5-7.
- Feng Z, Yanhua H L, Yuyuel C (2008). Application of amin-terminated hyperbranched polymers in reactive dyeing of cotton fabrics. *Journal of Textile Research*, 2.
- Feng L, Shimin S, Xianjuan Q (2009). China-Indian Silk Trade: Current Production and Future Prospects, *Chinese Journal of Population, Resources and Environment*, 7:91-96.
- Freire J J, Rodríguez E, Rubio A M (2005). Monte Carlo calculations for the intrinsic viscosity of several dendrimer molecules. *The Journal Of Chemical Physics*, 123:1-14.

- Gulrajani M L, Gupta S V (1995). Enzymatic processing of waste silk fabric, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 20:192-195.
- Froehling P E (2001) Dendrimers and dyes. *Dyes and Pigments*, 48:187-195.
- Hou-ca X, Yun-jun L, Guo-ping L, Hui-min T (2005). Use of low generation polyamidamine dendrimers in cotton dyeing. *Textile Auxiliaries*,7.
- Hunter L, Hunter E L (2000). *Silk, Mohair, Cashmere and other Luxury Fibres*, Edited by R.R.
- Franck, Boca Raton Boston New York Washington DC, U.S.A, CRC Pres ISBN 0-8493-1311-2.
- Kim S J, Cha, M K, Kang S M, So J S, Kwon Y J (2005). Use of Protease Produced by *Bacillus* sp. SJ-121 for improvement of dyeing quality in wool and silk. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 10:186-191.
- Klajnert B, Bryszewska M (2001). "Dendrimers: properties and applications". *ActaBiochimica Polonica*, 48: 199-208.
- Korkmaz A, Öktem T (2003). Enzimatik işlem görmüş yünlü mamüllerin çeşitli özelliklerinin araştırılması, *Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu IX Bildiriler Kitabı*, TMMOB Kimya Muhendisleri Odası Bursa Subesi, Bursa.
- Neerman M F (2007). The efficiency of a PAMAM dendrimer toward the encapsulation of the antileukemic drug 6-mercaptopurine. *Anti-Cancer Drugs*, 18: 839-84.
- Nejad N H, Kordestani S S, Vahabzadeh F (2000). Enzymatic Treatment of Wool Fabric: Effects of the Surfactants. *Iranian Polymer Journal*, 10:125-132.
- Nolte H, Bishop D P, Höcker H (1996). Effects of proteolytic and lipolytic enzymes on untreated and shrink-resist-treated wool. *Journal of Textile Institute*, 87: 212-226.
- Onar N (2003). Protein Liflerinin (Yün, İpek) Terbiyesinde Enzimlerin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir.
- Onar N, Sarıışık M (2005). Use of enzymes and chitosan biopolymer in wool dyeing. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 13:54-59.
- Parvinzadeh M (2007). Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder. *Enzyme and Microbial Technology*, 40:1719-1722.
- Pavlov G M, Korneeva, E V, Meijer, E.W (2002). Molecular characteristics of poly (propylene imine) dendrimers as studied with translational diffusion and viscometry. *Colloid Polymer Science*, 280:416-423.
- Reinhoudt D N (2007). Dendrimers as building blocks for nanofabrication. *Second International Symposium on "Trends in Nanoscience"*, Irsee.
- Riva A, Alsina J M, Prieto R (1999). Enzymes as auxiliary agents in wool dyeing. *Journal of Society of Dyers and Colorists (JSDC)*, 115:125-129.

- Riva A, Algaba J, Prieto R (2002). Dyeing kinetics of wool fabrics pretreated with a protease. *Coloration Technolgy*, 118: 59-63
- Rodriguez E, Freire J J, Echenique G R, Hernandez C J G, Torre J G (2007). “Improved simulation method for the calculation of the intrinsic viscosity of some dendrimer molecules. *Polymer*, 48:1155-1163
- Rosace G, Sancaktaroğlu E, Massafra M R (2007). Dendrimer finishing effect measurement on textile surfaces. *Workshop Nanometrology 2007, National Institute of Metrological Research (INRIM), Torino, Italy.*
- Sarkar A, Kaganove S N, Dvornic P R, Satoh P S (2005). Colorimetric biosensors based on polydiacetylene (PDA) and polyamidoamine (PAMAM) dendrimers. *Polymer News*, 30: 370-377.
- Schumacher K, Heine E, Höcker H (2001). Extremozymes for improving wool properties. *Journal of Biotechnology*, 89: 281-288.
- Tarakçıoğlu I (1979-1980). *Tekstil Boyacılığı-I Teksiri*, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayınları
- Tarakçıoğlu I (1983). *Tekstil Terbiyesi ve Makinaları, Cilt II. Protein (Yumurta akı) Liflerinin Terbiyesi*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- Telefoncu A (Editör) (1988). *Protein Yapısı ve Fonksiyonu, Biyokimya Lisansüstü Yaz Okulu (Bölüm 7: Tarhan, L., Protein Fragmantasyonunda Enzimatik Yöntemler)*
- Tsatsaroni E, Liakopoulou K M, Eleftheriadis I (1998). Comparative study of dyeing properties of two natural pigments-effect of enzymes and proteins. *Dyes and Pigments*, 37: 307-315.
- Toit L C D, Pillay V, Choonara Y E (2010). “Nano-microbicides: Challenges in drug delivery, patient ethics and intellectual property in the war against HIV/AIDS”. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62: 532–546.
- Vögtle F, Richard, G, Werner N (2009). “Dendrimer Chemistry”, Strauss GmbH, Mörlenbach, ISBN 978-3-527-32066-0
- Yazıcıoğlu, G., Gülümser, G., İpek ve Diğer Salđı Lifleri, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, 1993, 99
- Yoon N S, Yong J L, Tahara M, Takagishi T (1996). Mechanical and dyeing properties of wool and cotton fabrics treated with low temperature plasma and enzymes. *Textile Research Journal*, 66:329-336.
- Yurdakul A, Atav R (2006). *Boya-Baskı Esasları*, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İzmir
- Zhang Q, Smith E, Shen J, Bishop D (2006). An ethoxylated alkyl phosphate (anionic surfactant) for the promotion of activities of proteases and its potential use in the enzymatic processing of wool. *Biotechnology Lett*, 28:717-723
- Anonim (2008). <http://cientifica.eu> (2008)

- Anonim (2008). <http://www.aurorasilk.com/shop/img/fiber-spunsilkclose-big.jpg>
(25.01.2008)
- Anonim (2008). <http://www-biol.paisley.ac.uk/Courses/Enzymes/glossary/Protease.htm>
(25.01.2008)
- Anonim (2008). <http://www.cgat.ukm.my/protease/cycteinemech> (25.01.2008)
- Anonim (2008). <http://www.cheric.org/ippage/e/ipdata/2004/05/file/e200405-901.pdf>
(25.01.2008)
- Anonim (2008). http://www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/full/8/#barra_6
(25.01.2008)
- Anonim (2008). <http://www.eng.auburn.edu/department/te/ntc/2002/C02AE07.pdf>
(25.01.2008)
- Anonim (2008). <http://www.essortment.com> (2008)
- Anonim (2008). <http://www.harbiyeipekcilik.com/resimler/tirtil/54.jpg> (25.01.2008)
- Anonim (2008). <http://science.ntu.ac.uk/research/EnzyTex/ERTF/html#Figure%202>
(25.01.2008)
- Anonim (2004). <http://science.ntu.ac.uk/research/EnzyTex/ERTF/html#Figure%202>
(20.11.2004)
- Anonim(2004).<http://www.southinvest.gov.et/Publications/SSNPR%20draft%20Profile/S/%20Silk%20Yarn.pdf> (25.01.2008)
- Anonim (2010). www.dsm.com/ (2010)

ÖZGEÇMİŞ

26.05.1986 tarihinde Tekirdağ'da dünyaya gelmiş olan Serap EKİNCİ ilk, orta ve lise eğitimini Tekirdağ'da tamamlamıştır. 2004 yılında Tekirdağ Anadolu Öğretmen Lisesinden mezun olmuştur. 2006 yılında Süleyman Demirel Mühendislik Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nü kazanarak buradan 2010 yılında mezun olmuştur.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, araştırma süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve bana yeni bir perspektif kazandıran tez danışmanım ve hocam Doç. Dr. Rıza ATAV'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bu tez projesinin yapılmasını SANTEZ 1321.STZ-2012-1 nolu araştırma projesi kapsamında destekleyen Sanayi Bakanlığı'na teşekkürlerimi sunarım. 1321.STZ-2012-1 nolu San-Tez projemizin izleyiciliğini yapan ve proje süresince değerlendirmeleriyle değerli katkılarda bulunan Doç.Dr. Esen ÖZDOĞAN hocamıza teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamda kullandığım kimyasalların ve materyallerin sağlamlığında katkı sağlayan Yünsa A.Ş.'ye ve renk ölçümleri, yırtılma mukavemeti ve yıkama haslığı testleri için bize kapılarını açan Denge Kimya A.Ş.'ye teşekkür ederim. Çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen Tekstil Yüksek Müh. Osman NAMIRTI, Tekstil Yüksek Müh. Fatih TÜRKMEN, Kimya Müh. Ali KÜÇÜK ve Uzman Muhammet AYDIN'a teşekkür ederim. Tüm bunların gerçekleşmesinin mimarı ve asıl destekçisi olan aileme, özellikle anneme en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.