

**POLİAMİD KUMAŞLARIN DÜŞÜK SICAKLIKTA
BOYANABİLİRLİĞİNİ VE KISA FİKSAJ SÜRELERİNDE
BASILABİLİRLİĞİNİ SAĞLAYACAK YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

Muhammed Fatih YÜKSEL
Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Rıza ATAV

2015

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİAMİD KUMAŞLARIN DÜŞÜK SICAKLIKTA BOYANABİLİRLİĞİNİ VE
KISA FİKSAJ SÜRELERİNDE BASILABİLİRLİĞİNİ SAĞLAYACAK YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

Muhammed Fatih YÜKSEL

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. RIZA ATAV

TEKİRDAĞ-2015

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Rıza ATAV danışmanlığında, Muhammed Fatih YÜKSEL tarafından hazırlanan “Poliamid Kumaşların Düşük Sıcaklıkta Boyanabilirliğini ve Kısa Fiksaj Sürelerinde Basılabilirliğini Sağlayacak Yöntem Geliştirilmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof.Dr. Nevin Çiğdem GÜRSOY

İmza :

Üye : Prof.Dr. Özer GÖKTEPE

İmza :

Üye : Doç. Dr. Rıza ATAV

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
POLİAMİD KUMAŞLARIN DÜŞÜK SICAKLIKTA BOYANABİLİRLİĞİNİ VE KISA
FİKSAJ SÜRELERİNDE BASILABİLİRLİĞİNİ SAĞLAYACAK YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ

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

Bu tez kapsamında, tekstil sanayinde yaygın olarak kullanılan poliamid/elastan kumaşların 1:2 metal kompleks boyarmaddeleriyle verim kaybına yol açmadan kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda boyanabilme ve kısa fiksaj sürelerinde basılabilme imkânları incelenmiştir. Tez projesinde öncelikle poliamid kumaşların düşük sıcaklıkta boyanması ve kısa fiksaj süresinde basılmasını sağlama amacı ile lifleri kimyasal modifikasyona uğratabilecek bir yardımcı kimyasalın ve bunun aplikasyonuna ilişkin yöntemin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda boyama sıcaklığını 80°C'a düşürebilmek için katyonikleştirme işleminin optimum koşullarının, pH 7, 60°C, 30 dk. ve %5'lik konsantrasyon olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katyonikleştirme işlemi sonrası poliamid kumaşların renk verimi ve haslıklarında herhangi bir kayba uğramadan baskı sonrası fiksaj süresinin 30 dakikadan 15 dakikaya kısaltılabileceği görülmüştür. Tez kapsamında poliamid kumaşların düşük sıcaklıkta boyanması ve kısa fiksaj süresinde basılmasını sağlama amacı ile uygun düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalının ve bunun aplikasyonuna ilişkin yöntemin geliştirilmesi konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucuna göre boyamada bütül-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasal kullanılmasının gerek boyamada sıcaklığın düşürülmesi gerekse baskıda fiksaj süresinin kısaltılması hususlarında pek bir fayda sağlamadığı söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Poliamid, boyama, katyonikleştirme, renk verimi, haslık

2015, 47 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

**INVESTIGATION OF A METHOD WHICH ENABLE POLYAMIDE FABRICS TO BE
DYED AT LOWER TEMPERATURES AND TO BE PRINTED WITH SHORTER
FIXATION TIMES**

Muhammed Fatih YÜKSEL

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Rıza ATAV

Within this thesis, dyeability of the polyamide/elastane fabrics, which are commonly used in textile industry, below the boiling temperature with 1:2 metal complex dyes without causing loss of efficiency and their printability under short fixation periods were examined.

In this thesis project, firstly studies on developing an auxiliary, which can modify fibers chemically, and its application process were carried out with the aim of making possible to dye polyamide fabrics at low temperatures and print at short fixation periods. As a result of experiments, optimum conditions of cationization treatment were determined as pH 7, 60°C, 30 min. and a concentration of 5% for decreasing dyeing temperature to 80°C. Furthermore it was observed that fixation time after printing could be shortened from 30 min. to 15 min. Without a loss in color efficiency and fastness of polyamide fabrics after cationization treatment. Within this thesis project, studies also on developing a suitable low temperature dyeing auxiliary and its application process were carried out with the aim of making possible to dye polyamide fabrics at low temperatures and print at short fixation periods. According to the results of experimental studies, it can be said that the usage of butyl-isopropyl phtalimide based auxiliary does not provide benefits neither in lowering dyeing temperature nor shortening the fixation time in printing.

Keywords: Polyamide, dyeing, cationization, color yield, fastness

2015, 47 pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1 Poliamid Liflerinin Genel Özellikleri.....	2
2.2 Poliamid Liflerinin Boyanması	4
2.2.1 Poliamid Liflerinin Asit boyarmaddeleri ile Boyanması.....	5
2.2.1.1 Orta Kuvvetli Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri (Egalizasyon Tipi).....	6
2.2.1.2 Zayıf Asidik veya Nötr Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri (Dinkleme Tipi)	7
2.2.2 Poliamid Liflerinin Kromlama boyarmaddeleri ile Boyanması	8
2.2.3 Poliamid Liflerinin Metal Kompleks Boyarmaddeleri ile Boyanması.....	8
2.2.4 Poliamid Liflerinin Dispersiyon Boyarmaddeleri ile Boyanması	9
2.3 Poliamid Kumaşlarda Baskı İşlemi	9
2.4 Poliamid Liflerinin Katyonikleştirilmesine İlişkin Literatürdeki Çalışmalar	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM	12
3.1 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi	13
3.2 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi	19
3.3 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi	20
3.4 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna Ait Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar	25
4.2 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar	34
4.3 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar	37
4.4 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar	39
5. SONUÇ	42
6. KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	46
TEŞEKKÜR	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: Dünya’da pamuk, yün ve sentetik liflerin yıllara göre üretim yüzdesi	2
Şekil 2.2: PA 6,6 ve PA 6 liflerinin elde edilme reaksiyonları	3
Şekil 3.1: Poliamid kumaşların konvansiyonel ve düşük sıcaklıkta boyanmasına ilişkin boyama grafiği	13
Şekil 3.2: Modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürünün sentezi	15
Şekil 3.3: Poliaminoklorhidrin kuaterneramonyum bileşiği esaslı ürünün sentezi	15
Şekil 3.4: Navy Blue M-BR boyarmaddesine ait kalibrasyon eğrisi.....	17
Şekil 3.5: Bütil-isopropil ftalimid bileşiği esaslı ürünün sentezi	21
Şekil 4.1: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin bağlı renk verimi (%) sonuçları	25
Şekil 4.2: Modifiye kuaterner polialkilamin esaslı katyonikleştirme maddesinin poliamid liflerine bağlanma mekanizması	26
Şekil 4.3: Poliaminoklorhidrin kuaterneramonyum bileşiği esaslı katyonikleştirme maddesinin poliamid liflerine bağlanma mekanizması	26
Şekil 4.4: Katyonikleştirme maddesiyle çeşitli koşullarda ön işlem görmüş poliamid kumaşların Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin bağlı renk verimi (K/S) sonuçları	29
Şekil 4.5: İşlemsiz ve optimum koşullarda katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş kumaş numunelerine ait FTIR analizi sonuçları	30
Şekil 4.6: İşlemsiz (solda) ve katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş (sağda) numunelerin SEM (5000X) analizi sonuçları	31
Şekil 4.7: %3 Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile yapılan boyamalara ait ikinci mertebe kinetik denklemleri.....	32
Şekil 4.8: Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile işlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş kumaşlarla yapılan baskı denemelerine ait renk verimi (K/S) değerleri.....	35
Şekil 4.9: Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal kullanımının poliamid kumaşların farklı sıcaklıklarda boyanmasında elde edilen renk verimi (K/S) üzerine etkileri ..	38
Şekil 4.10: Bütil-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasalın poliamid kumaşların Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile kısa fiksaj süresinde basılmasında elde edilen renk verimi (K/S) üzerine etkileri	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1: PA 6,6 ve PA 6 liflerinin çeşitli özelliklerinin karşılaştırılması	3
Çizelge 2.2: Poliamid liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler	4
Çizelge 3.1: Denemelerde kullanılan kumaşın fiziksel özellikleri	12
Çizelge 3.2: Katyonikleştirme denemelerinde kullanılan faktörler ve seviyeleri	16
Çizelge 4.1: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin CIE L*a*b* değerleri.....	27
Çizelge 4.2: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların CIE L*a*b* ve beyazlık derecesi değerleri.....	27
Çizelge 4.3: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin haslık değerleri.....	28
Çizelge 4.4: Katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların HT jet boyama makinesinde Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile boyanmasına ait renk verimi ve düzgünlük (%) değerleri.....	33
Çizelge 4.5: Katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların HT jet boyama makinesinde Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile boyanmasına ait CIE L*a*b* değerleri.....	33
Çizelge 4.6: Katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların HT jet boyama makinesinde Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile boyanmasına ait yıkama, sürtme ve ışık haslığı değerleri.....	34
Çizelge 4.7: Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile farklı fiksaj sürelerinde gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin CIE L*a*b* değerleri.....	35
Çizelge 4.8: Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile farklı fiksaj sürelerinde gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri	36
Çizelge 4.9: Nyloset Black MRX boyarmaddesi ile işletme koşullarında gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin K/S ve CIE L*a*b* değerleri.....	36
Çizelge 4.10: Nyloset Black MRX boyarmaddesi ile işletme koşullarında gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri	37
Çizelge 4.11: Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal kullanımının poliamid kumaşların farklı sıcaklıklarda boyanmasında elde edilen renk üzerine etkileri	38
Çizelge 4.12: Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal kullanımının poliamid kumaşların farklı sıcaklıklarda boyanmasında elde edilen yıkama, sürtme ve ışık haslığı üzerine etkileri.....	39
Çizelge 4.13: Bütil-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasal kullanımının poliamid kumaşların kısa fiksaj süresinde basılmasına ilişkin CIE L*a*b* değerleri.....	40
Çizelge 4.14: Nyloset Navy Blue M-BR ile farklı fiksaj sürelerinde gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri.....	41

1. GİRİŞ

Poliamid (PA) ve poliamid karışımı ürünler elyaf, iplik veya dokuma-örme kumaş halinde daha çok çektirme ve az da olsa emdirme yöntemlerine göre boyanmaktadır. PA lifleri kimyasal yapı olarak protein liflerine benzerlikleri nedeniyle yünü boyayan boyarmaddelerle ve ayrıca dispers boyarmaddelerle de boyanabilmektedir. Poliamid lifleri normalde kaynama sıcaklığında boyanmakta olup, boyamada düzgünlük sorununun fazla yaşandığı durumlarda ise HT şartlarında (115°C civarı) boyanabilmektedir. Ancak poliamid liflerinin boyanmasında karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi kaynama sıcaklığında yapılan uzun süreli boyama işlemleri sırasında liflerin çeşitli fiziksel-teknolojik özelliklerinin zarar görmesidir. Özellikle de elastan lifi içeren poliamid iplik veya kumaşların boyanmasında elastan liflerinin elastikiyetinin bozulması sorunu sanayide en sık yaşanan problemlerden biridir. Bu nedenle, poliamid liflerinin kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda boyanması büyük önem taşımaktadır.

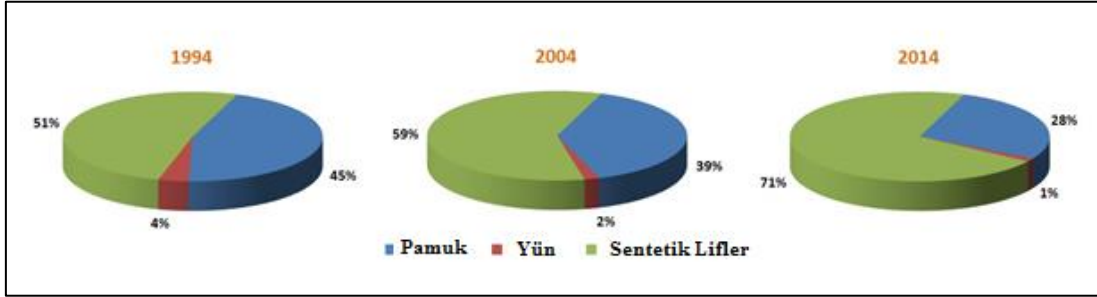
Düşük sıcaklıklarda boyama ise, boyarmaddenin çözünürlüğünde, boyamanın hızında ve lifin şişmesi ve gözeneklerinin açılmasında azalma gibi sakıncalara yol açmaktadır. Dolayısıyla poliamid liflerinin önlem alınmadan düşük sıcaklıkta boyanması başta verim kaybı olmak üzere çeşitli sorunlara yol açacaktır. Bu nedenle, liflerin boyanma veriminde kayba yol açmadan ve boyamanın haslık özelliklerini olumsuz etkilemeden düşük sıcaklıklarda boyanmasını sağlayabilecek uygun yardımcı kimyasal ve yöntemin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun ötesinde poliamid kumaşların asit ve metal kompleks boyarmaddelerle baskısında basılıp kurutulan kumaşlar, doymuş buharla 30 dakika kadar buharlanmaktadır. Daha kısa buharlama sürelerinde yeterli verimin alınabilmesi için yine uygun yardımcı kimyasal ve yöntemin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu tez projesi kapsamında, poliamid kumaşların çeşitli boyarmadde sınıflarıyla (asit ve 1:2 metal kompleks) kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda boyanabilme ve kısa fiksaj sürelerinde basılabilme imkânları araştırılmıştır. Bu amaçla; uygun bir yardımcı kimyasalın ve bu yardımcı kimyasalın kullanıldığı boyama/baskı prosesinin geliştirilmesi ile poliamid liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasını veya kısa fiksaj sürelerinde basılmasını sağlayacak şekilde lifleri kimyasal modifikasyona uğratacak bir yardımcı kimyasalın ve bunun aplikasyonuna ilişkin yöntemin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Poliamid Liflerinin Genel Özellikleri

Dünyada sentez yolu ile üretilen ilk sentetik lif poliamid lifidir. Poliamid (PA) liflerinin çeşitli tipleri bulunmakla beraber, bu lifler içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip olan Naylon (PA 6,6) ve Perlon (PA 6) lifleridir. Naylon, 1938 yılında ABD’de Dr. Wallace H. Carothers tarafından deneysel olarak keşfedilmiş ve 1939 yılında DuPont’un pilot işletmesinde bu lifin üretimine başlanmıştır. Aynı tarihlerde Alman bilimadamı Prof.Dr. Paul Schlack tarafından da Perlon lifi keşfedilmiştir (Andreoli ve Freti 2004). Dünya’da pamuk, yün ve sentetik liflerin yıllara göre üretim yüzdelerinde meydana gelen değişimler Şekil 2.1’de verilmektedir.

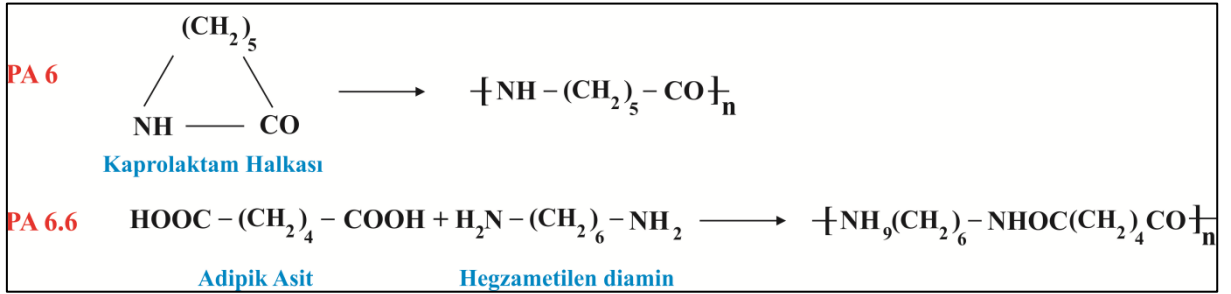


Şekil 2.1: Dünya’da pamuk, yün ve sentetik liflerin yıllara göre üretim yüzdesi (Anonim A 2015)

Şekil 2.1’den görülebileceği gibi sentetik liflerin önemi son yıllarda gittikçe artmaktadır. PA lifleri, halı, giyim ve oto lastiklerinde takviye malzemesi olarak birçok alanda kullanılan önemli bir sentetik lif grubudur (Yılmazer ve Kanık 2009). Genel olarak bakıldığında poliamid liflerinin en çok kullanıldığı tekstil mamulleri; ince çoraplar, iç çamaşırları, mayo, korse, bayan elbiseleri, gömlek, bluz, spor giysiler, günlük giysiler, astarlıklar, halı ve benzerleridir. Poliamid lifleri ayrıca dikiş ipliği üretiminde de filament ve kesikli olarak kullanılmaktadır. Kesikli haldeki poliamid elyafı genellikle yün veya pamuk elyafı ile karıştırılarak; şardonlu örme kumaşlar, eldiven, çorap, kazak, pelüş, halı, dekorasyon kumaşları vb. gibi alanlarda kullanılmaktadır. Poliamid liflerinin kolay işlenmesi, dayanıklılığı, formunu koruyabilmesi, bakımının kolay olması, çabuk kuruması gibi özellikleri kullanımını artırıcı sebeplerdir. Poliamid liflerinden üretilen kumaşlar tekstüre edilebilmektedirler. Hem filament hem de kesikli poliamid lifleri tafting halılarının en önemli hav malzemesini meydana getirmektedirler. Endüstriyel alanda ve çadır, balık ağı, uyku tulumu gibi ürünlerde kullanılmaktadırlar. Poliamid, yün, rayon ve pamuk gibi liflerle

karıştırılarak bunların yıpranmaya karşı direnci artırılabilir. Kontinü filament olarak şifon, çözümlü örme, iç çamaşır, bluz ve gömleklik kumaşlar, hacimli iplik olarak jarsek ağır kumaşlar, gece elbiseleri için yüksek havlu örgü kumaşlar, anoraklar için kaplanmış hafif kumaşlar ve yağmurluk kumaşları için kullanılır. Poliamid lifleri hafif oluşları ve mamulde iyi bir estetik oluşturmaları nedeniyle iç çamaşırlarında da çokça kullanılmaktadır. İç çamaşırlarında özellikle pamuk ve poliamid karışımları yaygın olarak kullanılmaktadır (Çiftçi 2015).

PA 6,6 heksametilen diamin [$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$] ile adipik asidin [$HOOC-(CH_2)_4-COOH$] polikondenzasyonu sonucunda elde edilmekte olup, lifin genel yapısı Şekil 2.2’de görülmektedir. Öte yandan PA 6 lifleri ise kaprolaktamdan elde edilmektedir. Sentez sırasında önce kaprolaktam halkası açılarak 6-amino heksanoik aside [$H_2N-(CH_2)_5-COOH$] dönüşmekte ve daha sonra bu amino asidin kendi kendine kondenzasyonu ile PA 6 polimeri elde edilmektedir (Bernstein 2005).



Şekil 2.2: PA 6,6 ve PA 6 liflerinin elde edilme reaksiyonları (Anonim B 2015)

Bu yapısal farklılıklar nedeniyle Çizelge 2.1’den görülebileceği gibi liflerin boyanma özellikleri, erime noktası, mukavemetleri, özgül ağırlıkları vb. farklılık göstermektedir (Yurdakul ve Atav 2006).

Çizelge 2.1: PA 6,6 ve PA 6 liflerinin çeşitli özelliklerinin karşılaştırılması (Yurdakul ve Atav 2006)

Özellik \ Lif	PA 6,6	PA 6
Erime noktası (°C)	250	215
Camlaşma noktası (°C)	65-80	50-60
Kopma dayanımı (CN/dtex)	3,5-5,5	2,5-5

Poliamid liflerinin asitlere karşı dayanımı özellikle yüksek sıcaklıkta kısıtlıdır. PA lifleri bazlara ve indirgen maddelere karşı ise oldukça dayanıklıdır. Ancak lifler yükseltgen

maddelere karşı oldukça hassastır. Lifler otooksidasyon özelliğine sahip olup, hava oksijeni ile bile reaksiyona girerek kendi kendine oksidasyona uğramakta ve zarar görmektedir. PA liflerinin güneş ışıklarına karşı dayanıklılığı PES ve PAC liflerinden düşüktür. Uzun süre güneş ışığı etkisinde kalan liflerin kopma dayanımı düşmekte ve beyaz liflerin rengi sararmaktadır (Atav 2015).

2.2 Poliamid Liflerinin Boyanması

PA lifleri asit, krom, metal kompleks boyarmaddelerle ve ayrıca hidrofob yapıları nedeniyle dispers boyarmaddelerle de boyanabilmektedir (Wang ve Wang 2006). Bunların dışında az da olsa bazı seçilmiş reaktif boyarmaddeler ve ayrıca açık renklere pigment boyalar da kullanılabilir. Boyamanın koyuluğuna göre hangi boyarmadde sınıfının uygun olduğu Çizelge 2.2’de verilmektedir (Yurdakul ve Atav 2006)

Çizelge 2.2: Poliamid liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler (Yurdakul ve Atav 2006)

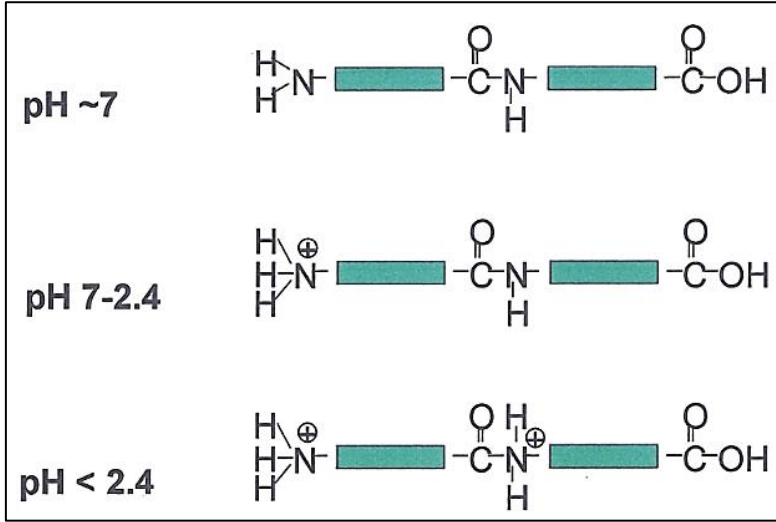
Boyarmadde Sınıfı	Boyama Koyuluğu		
	Açık	Orta	Koyu
Asit	+	+	(+)
1:1 Metal Kompleks	-	+	+
1:2 Metal Kompleks	+	+	+
Reaktif	+	(+)	-
Dispers	+	(+)	-

+ iyi, (+) orta, - kullanılmaz

Bütün poliamid liflerinin boyanma özellikleri birbirine benzemekle beraber aralarında derece farklılıkları vardır. Naylon liflerinde makromoleküller arası H köprüsü sayısı perlon göre daha fazla olduğu için lif saha sıkı bir yapı kazanmakta ve bu nedenle perlon göre daha zor boyanmaktadır. Başka bir deyişle aynı miktar boyarmadde ile boyandığında naylon lifleri, perlon göre daha açık tonda boyanmaktadır. Buna karşın perlon lifinin gevşek yapısı nedeniyle boyanması daha kolay olsa da, yine bu gevşek yapı nedeniyle haslıklar naylon göre daha düşük çıkmaktadır. Bu farklılıklar dışında bu iki lifin hemen hemen tüm boyama sistemleri birbirine benzemektedir (Yurdakul ve Atav 2006).

PA liflerinde normal şartlar altında amino ve karboksil grupları iyonlar halinde bulunmaktadır. Eğer ortama asit ilave edilirse karboksil gruplarının disiasasyonu azalarak (+)

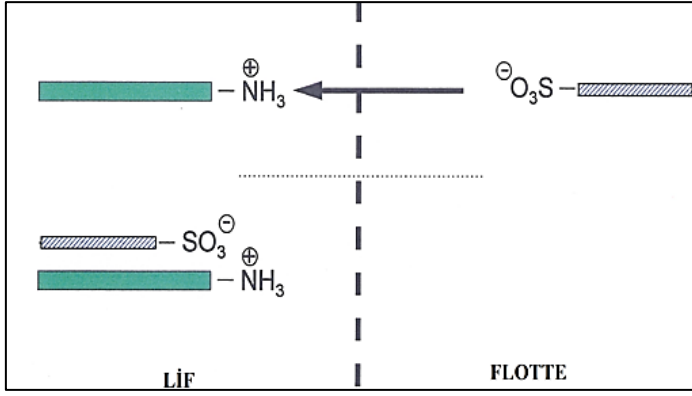
yüklü amonyum gruplarının miktarı artmakta ve PA lifi katyonik karakter kazanmaktadır. Böylece lifler asit bağlama yeteneği kazanırlar. Asit bağlama yeteneği pH 5'e kadar artmakta ve 5-2,4 arasında sabit kalmaktadır. pH 2,4'ün altına düşüldüğünde ise PA'in asit bağlama yeteneği yeniden artmaktadır. Çünkü bu pH'dan itibaren Şekil 2.3'den de görülebileceği üzere peptid bağlarındaki imino grupları (-NH-) asidin protonlarını alarak (+) yüklü amido (-NH₂⁺) gruplarına dönüşmektedir (Yurdakul ve Atav 2006).



Şekil 2.3: pH aralığının PA lifinin fonksiyonel grupları üzerine etkisi (CIBA 2015)

2.2.1 Poliamid Liflerinin Asit boyarmaddeleri ile Boyanması

Yün lifleri ağırlıklarının %30'u kadar asit boyarmaddesini alıp bağlayabilirken, PA lifleri ancak ağırlıklarının %1-5'i kadar asit boyarmaddesini bağlayabilmektedirler (Çiftçi 2015). Bu farklılığın nedeni PA liflerindeki amino grubu sayısının yüne göre oldukça daha az olmasıdır (Yurdakul ve Atav 2006). Poliamid lifleri anyonik yapıdaki boyarmaddeleri, yapılarındaki amino gruplarının asidik ortamda asidin protonunu bağlamasıyla oluşan (+) yüklü amonyum grupları üzerinden elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlayarak almaktadır. Boyarmaddeler ile poliamid lifleri arasındaki affiniteyi yaratan liflerdeki amino (asidik ortamda (+) yüklü amonyum) gruplarıdır (Çiftçi 2015).



Şekil 2.4: Poliamidin asit boyarmaddeleri ile boyanma mekanizması (CIBA 2015)

Optimal boya alımı ve düzgün boyama işlemi;

- sıcaklık kontrolü
- pH kontrolü
- yardımcı madde kullanımı

ile yakından ilgilidir. Boyarmaddenin lifler tarafından hızlı alındığı kritik sıcaklık (PA 6'da 50-65°C, PA 6,6 60-80°C) bölgesinde sıcaklığın yavaş artırılması, flotteye uygun yardımcı maddelerin ilavesi ve flotte pH'nın artırılarak (nötr ortama doğru) (+) yüklü amonyum gruplarının azaltılması ile boyarmadde alım hızı düşürülerek düzgünlük sağlanabilmektedir (Tarakçıoğlu 1982).

PA liflerini boyayan asit boyarmaddelerini iki grupta incelemek mümkündür:

- a) Orta kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleri (Egalizasyon tipi)
- b) Zayıf asidik veya nötr ortamda boyayan asit boyarmaddeleri (Dinkleme tipi)

2.2.1.1 Orta Kuvvetli Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri (Egalizasyon Tipi)

Egalizasyon tipi asit boyarmaddelerinin molekülleri pek büyük değildir. Dolayısıyla PA liflerine, daha ziyade elektrostatik çekim kuvvetiyle bağlanmaktadır. Bunun sonucunda da; bu tip asit boyarmaddelerinin PA liflerine olan affiniteleri fazla değildir. Affinitelerinin düşük olmasının sonucu olarak, bu tip boyarmaddelerin migrasyon (sonradan düzgünleşme) özellikleri iyidir. Yüksek migrasyon özellikleri nedeniyle, bu boyarmaddelerle düzgün boyama eldesi daha kolay olmaktadır. Kombinasyon imkanları iyi olmakla birlikte canlı

nüanslar elde edilmektedir. Daha ziyade açık ve orta tondaki boyamalarda kullanılırlar. Yaş haslıkları düşüktür. Küçük molekülü boyarmaddeler olduklarından koyu ton boyamalarda kullanılmazlar (Çiftçi 2015).

Avantajları;

- ✓ Tekrarlanabilirliği iyi
- ✓ Parlaklıkları yüksek
- ✓ Kombinasyon imkanı fazla
- ✓ Açık ve orta tonlara uygun (düzgün boyamaya elverişli)
- ✓ Migrasyon özellikleri iyi

Sakıncaları;

- Koyu boyamaya uygun değil
- Haslıklar (başta yaş haslıklar olmak üzere) düşük

2.2.1.2 Zayıf Asidik veya Nötr Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeleri (Dinkleme Tipi)

Dinkleme tipi boyarmaddelerin PA liflerine affiniteleri yüksektir. Bu nedenle life yalnız elektrostatik çekim kuvvetleriyle değil, aynı zamanda Van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen köprüleri ile de bağlanmaktadır. Dinkleme tipi boyarmaddelerin yaş haslıkları egalizasyon tipi asit boyarmaddelerine göre daha yüksektir. Diğer taraftan daha büyük molekülü olan bu boyarmaddelerin migrasyon yetenekleri düşük olduğu için, bu boyarmaddelerle düzgün boyama eldesi de daha zor olmaktadır (Çiftçi 2015).

Avantajları;

- ✓ Koyu tonlarda boyamaya uygundur.
- ✓ Haslıklar daha yüksektir.

Sakıncaları;

- Migrasyon özellikleri kötü olduğundan düzgün boyama eldesi zordur, açık ve orta tonlarda tercih edilmezler.

Zayıf asidik ortamda boyayan asit boyarmaddelerinin sonradan düzgünleşme yeteneği düşük olduğu için, düzgün boyama eldesi ancak boyayı baştan itibaren düzgün aldirarak mümkün olmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006).

2.2.2 Poliamid Liflerinin Kromlama boyarmaddeleri ile Boyanması

Kromlama boyarmaddeleri, poliamid boyamada önemli bir boyarmadde sınıfı değildir. Ancak, siyah renk elde etmede tercih edilir. İyi ışık ve yaş haslıklar verirler. Poliamid makromoleküllerinde, yündeki gibi, uç grup sayısı fazla olmadığından, boyarmaddenin elyafa bağlanması, poliamidin peptid bağlarının amino grupları üzerinde gerçekleşir. Poliamidin yün gibi indirgen özelliği olmadığı için Cr^{6+} iyonlarının indirgenmesi için sodyum ditiyonit gibi indirgen maddeler kullanılır. Bu; poliamidin ışığa dayanımını da artırır. Boyama; sonradan kromlama veya tek banyoda kromlama metoduyla uygulanır. Kromlama potasyum bikromatla yapılır, ancak mamul üzerinde potasyum bikromat artığı kalmaması, boyamaların süblimasyon haslığı açısından önemlidir. Anyonik bir boyarmadde olan kromlama boyarmaddeleriyle çizgili boyama tehlikesi fazladır (Çiftçi 2015).

2.2.3 Poliamid Liflerinin Metal Kompleks Boyarmaddeleri ile Boyanması

Gerek 1:1, gerekse de 1:2 metal kompleks boyarmaddelerinin esasını metal iyonlarıyla kompleks meydana getirmeye elverişli asit boyarmaddeleri oluşturmaktadır. 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ile PA lifleri genellikle koyu renklerde kullanılmaktadır. 1:1 metal kompleks boyarmaddelerinin liflere karşı affinitesi oldukça yüksek olup, bu boyarmaddeler liflere elektrostatik çekim kuvvetleri ve koordinatif bağlarla bağlanmaktadır. Eğer önlem alınmazsa; sağlam koordinatif bağlar, daha boyamanın başından itibaren meydana gelir ve düzgün boyama eldesi zorlaşır. Boyamaya kuvvetli asidik ortamda başlanmasıyla lifin yapısındaki tüm serbest amino gruplarının, (+) yüklü amonyum grubuna dönüşmesi sağlanmasıyla boyamanın başlangıcında koordinatif bağ oluşumu engellenir. PA liflerindeki serbest amino grupların (+) yüklü amonyum grubuna dönüştürülmesi için gerekli olan asit miktarı PA liflerinde zarar yaratacağı için, bu boyarmaddelerle çalışma yerine 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri tercih edilmektedir. 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ile PA liflerinin boyanmasında daha çok, çözünürlük sağlayan grup içermeyen ve sülfü grubu içeren tipteki boyarmaddeler tercih edilmektedir. PA lifleri bu boyarmaddelerle zayıf asidik-nötr ortamda, koyu renk tonlarında boyanmaktadır. Molekülleri büyük olan bu boyarmaddelerin sonradan düzleşme yetenekleri oldukça düşüktür. Düzgün boyama eldesi için boyarmaddenin life baştan düzleşmesi gerekmektedir. Bu da sıcaklık, pH ve yardımcı madde parametrelerini ayarlayarak sağlanabilir (Yurdakul ve Atav 2006).

2.2.4 Poliamid Liflerinin Dispersiyon Boyarmaddeleri ile Boyanması

Dispersiyon boyarmaddeleri suda çözülmeyen, fakat bir dispersiyon meydana getirebilen ve bu dispersiyon ile hidrofob lifleri boyayan boyarmaddelerdir. Bu nedenle dispersiyon boyarmaddeleri bütün sentetik liflerde olduğu gibi, hidrofob karakterleri ve özel molekülerüstü yapısı sayesinde PA liflerinin boyanmasında da kullanılabilir. Dispersiyon boyarmaddeleri ile PA lifleri genellikle pH 5-6,5 arasında egaliz maddesi içeren flotite ile kaynama sıcaklığı civarında boyanmaktadır. Bu boyarmaddelerle düzgün boyama eldesi kolay olup, çizgili boyama tehlikesi yoktur. Koyu tonlarda haslıklar yetersiz olduğu için bu boyarmaddelerle genellikle açık ve orta renk tonlarındaki boyamalar yapılmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006).

2.3 Poliamid Kumaşlarda Baskı İşlemi

Poliamid doku ve örgüler, baskıdan önce kumaş üzerindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Ayrıca boyut stabilitesinin sağlanması için sıcak hava, sıcak su veya buharla bir ön fiksaj işlemi de yapılmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006).

Poliamid kumaşta baskı, fantezi kumaşlar ve mayoluk kumaşlar için önem taşımaktadır. Düz boyamada görülen çizgili boyama hatası baskıda sorun değildir. Poliamid elyafının; düzgün, silindirik yapısı ve düşük şişme özellikleri nedeniyle kumaşın çözelti ve patı absorplaması zordur. Bu nedenle; düşük mesh numaralı rotasyon şablonları, düşük sıklıktaki gaze bezleri ve derin gravürlü rulo baskı şablonları poliamid baskı için uygun değildir. Bunlara dikkat etmek şartıyla tüm baskı teknikleri poliamid için uygundur. Yüksek kuru madde içeriğine sahip kıvamlaştırıcılar poliamid için çok uygundur. Kristal gummi, guar zamkı, keçiboynuzu çekirdeği unu, sodyum aljinat uygun kıvamlaştırıcı maddelerdir. Poliamid liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler baskı için de kullanılabilir. Ancak özellikle asit ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri tercih edilmektedir (Çiftçi 2015).

Asit boyarmaddeleri ile yapılan baskı işlemi parlak baskılardır. Bazılarının gerek poliamid 6, gerekse poliamid 6.6 için haslıkları iyidir. Ancak yüksek haslıklar için metal kompleks boyarmaddelerinin kullanılması şarttır. Bu boyarmaddeler ise genellikle mat baskı

vermektedirler (Çiftçi 2015). Basılıp kurutulmuş kumaşlar, doymuş buharda 20-30 dakika buharlandıktan sonra, durulama ve yıkama işlemlerinden geçirilmektedir. Yıkama işlemi sırasında basılmayan yerlerdeki amino gruplarını bloke ederek, beyaz fonun kirlenmesini önlemek amacıyla, life karşı affinitesi olan anyonaktif bir reserve edici madde kullanılmasında fayda vardır (Yurdakul ve Atav 2006).

Dispers boyarmaddelerinin ve transfer baskının poliamidde kullanımı çok azdır. Transfer baskı; çorap ve spor giysilerde uygulanmaktadır (Çiftçi 2015). Aşınabilen dispers boyarmaddelerle boyanmış PA kumaşlar üzerine beyaz aşındırma ve ayrıca aşınmaya dayanıklı dispers veya seçilmiş küp boyarmaddeleri kullanılarak renkli aşındırma yapılabilmektedir (Yurdakul ve Atav 2006). Pigment boyarmaddeler universal boyarmaddeler olarak poliamid malzemeler için de kullanılabilir (Çiftçi 2015). Pigment boyarmaddeler daha çok açık renklerin basılmasında kullanılmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006).

2.4 Poliamid Liflerinin Katyonikleştirilmesine İlişkin Literatürdeki Çalışmalar

Pamuğun anyonik karakterini katyonik maddelerle işlem yaparak katyonik hale getirme (negatif yükü pozitif çevirme) imkânı uzun yıllardır bilinmekte olup, bu konudaki çalışmalar halen sürmektedir. Pamuğun iyonik yapısını değiştirmek anyonik boyaların pamuğa affinitesini artırmakta, klasik boya ile pamuğun boyanması sırasında karşılaşılan çeşitli problemlerin (reaktif boyamada yüksek miktarda tuz gereksinimi, direkt boya ile düşük yıkama haslıkları vb.) üstesinden gelinmesine yardımcı olmaktadır. Katyonikleştirme işlemi, pamuğun zaten kullanılan boya ile boyanabilirliğini artırırken, liflerin asit, metal kompleks gibi boya grupları ile de boyanabilir hale gelmesini sağlamaktadır. Pamuğun anyonik boyalara karşı substantivitesini geliştirmek için yapılan çalışmaların çoğunda, pamuk ile reaksiyona girebilen çeşitli reaktif gruplara sahip (epoksi, aktif halojen, etoksilat veya amino) kuaterner katyonik maddeler veya aminler kullanılmaktadır (Özdoğan 2003).

Poliamid liflerinde sadece makromolekülün uç kısımlarında serbest amino grubu bulunduğu poliamid liflerinin yapısına bağlayabileceği anyonik boyarmadde miktarı sınırlıdır. Poliamid lifleri modifikasyona uğratarak yapısındaki katyonik grupların sayısı artırılabilirse, elde edilen katyonik poliamidin anyonik boyarmaddelere affinitesinde, işlem görmemiş poliamide göre artış sağlanabilecektir. Ancak literatürde selülozik liflerin

katyonikleştirilmesi üzerine pek çok çalışma bulunmakla beraber, poliamid liflerinin katyonikleştirilmesi üzerine yapılmış sadece iki çalışmaya rastlanmıştır.

El-Molla ve ark.(2011) yapmış olduğu çalışmada pamuk ve PA 6 kumaşlarının ticari olarak kullanılan anyonik boyarmadde ile boyanmasında farklı katyonik gruplara sahip kimyasal maddelerle (*Solfix E, Tino fix ECO, Acramine Berfix K* ve setil trimetil amonyum bromür) katyonikleştirilmesinin kullanılabilirliğini araştırmıştır. Yapılan bu çalışmada hem emdirme hem de çektirme yöntemi kullanılmıştır. Katyonikleştirme kimyasalının konsantrasyonuna göre (50, 100 ve 150 g/L) pamuk ve PA 6 kumaşlarının azot içeriği(%), beyazlık indeksi, kopma mukavemeti ve uzama(%) özellikleri kıyaslanmıştır. Katyonikleştirilen pamuk ve PA 6 kumaşlar ile işlem görmemiş pamuk ve PA 6 kumaşlar sülfonik asit grubu içeren asit boyarmaddelerle boyanarak renk verimleri karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada kuarterneramonyum yapısındaki ticari ürün ile katyonikleştirilen kumaşlar, diğer ürünlere göre bütün boyama koşullarında daha iyi renk verimi göstermiştir. Katyonikleştirme işlemi sayesinde pamuk ve PA 6 kumaşların renk koyuluğunun yanı sıra haslık özellikleri de geliştirilmiştir (El-Molla ve ark. 2011).

Khalifaoui ve ark.(2006) yapmış olduğu çalışmada kuarterneramonyum ile katyonikleştirilmiş Poliamid 6,6'nın Acid Blue 25, Acid Yellow 99, Reactive Yellow 23 ve Acid Blue 74 asit boya ile boyanmasındaki adsorpsiyon izotermelerini çift tabakalı adsorbsiyon modelini kullanarak analiz etmişlerdir. Bu modele ait analitik denklemde kullanılan grup başına adsorblanan boya molekülü, adsorban gramı başına alıcı grup sayısı ve yarı boyama süresi ($C_{1/2}$) parametreleri 293 ile 353°K arasındaki 4 farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon izotermelerinden elde edilmiştir. Bu parametrelerin sıcaklıkla değişimi adsorbsiyon prosesi ve farklı boyaların davranışları (boyaların özel yapıları dikkate alınarak) ile ilişkili olarak tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar katyonikleştirilmiş pamuk üzerine aynı boyaların adsorpsiyonu ile ilgili yayınlanmış olan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Khalifaoui ve ark. 2006).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu proje;

- poliamid liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasını sağlayacak şekilde lifleri kimyasal modifikasyona uğratan bir yardımcı kimyasalın ve bunun uygulamasına ilişkin yöntemin geliştirilmesi,

- poliamid liflerinin kısa fiksaj süresinde basılmasını sağlayacak şekilde lifleri kimyasal modifikasyona uğratan bir yardımcı kimyasalın ve bunun uygulamasına ilişkin yöntemin geliştirilmesi,

- poliamid liflerinin düşük sıcaklıkta boyanmasını sağlayacak yardımcı kimyasalın ve bunun uygulamasına ilişkin yöntemin geliştirilmesi ve

- poliamid liflerinin kısa fiksaj süresinde basılmasını sağlayacak yardımcı kimyasalın ve bunun uygulamasına ilişkin yöntemin geliştirilmesi

olmak üzere dört bölüme ayrılmıştır. Bu nedenle, her bölüme ait yöntem aşağıda ayrı ayrı açıklanmaktadır.

Tüm denemeler Çizelge 3.1’de özellikleri verilen %84/16 Naylon/Elastan karışımı kumaş kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi Naylon lifleri yaygın olarak elastanla karışım halinde kullanılmaktadır. Naylon/Elastan karışımı iplik ve kumaşların boyanmasında en sık karşılaşılan sorunlardan biri kaynama sıcaklığındaki uzun süreli boyamaların elastanın elastikiyetini düşürmesidir. Baskıdaki uzun fiksaj süreleri de benzer etkiye yol açabilmektedir. Bu nedenle, denemelerde baskıda fiksaj süresinin kısaltılmasının ve özellikle de düşük sıcaklıkta boyama yapılmasının kritik öneme sahip olduğu Naylon/Elastan karışımı kumaş kullanılmıştır.

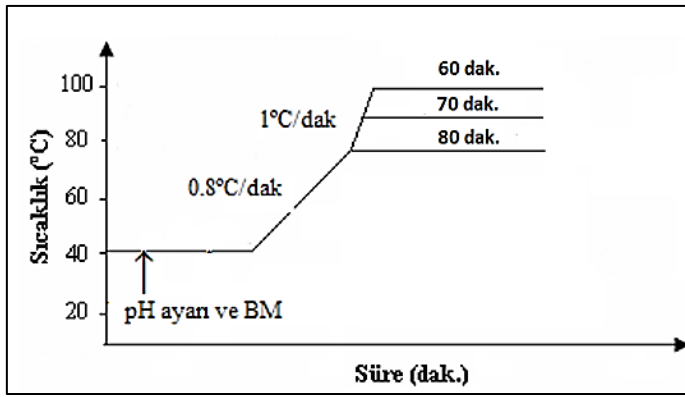
Çizelge 3.1: Denemelerde kullanılan kumaşın fiziksel özellikleri

Örgü Tipi	Süprem
Ağırlığı (g/m²) (TS251)	260

Tüm laboratuvar denemeleri saf su kullanılarak 1:15 flote oranında gerçekleştirilmiştir. Numune ve üretim denemeleri ise yumuşak işletme suyu kullanılarak 1:15 flote oranında yapılmıştır. Boyama ve baskı işlemlerinde Setaş Kimya tarafından

poliamid boyama ve baskıcılığı için önerilen 1:2 metal kompleks (Nyloset M serisi) boyarmaddeleri kullanılmıştır.

Setaş Kimya poliamid boyamacılığında kullanılan 1:2 metal kompleks (Nyloset M serisi) boyarmaddelerinin elyaf tarafından çekiminin 40°C'da başladığını 80°C'a gelindiğinde ise boyarmaddenin %85-90'ının alındığını belirtmektedir. Bu nedenle, 80°C'a kadar ısıtma hızının kontrollü ve yavaş (0,8°C/dk.) bir şekilde artırılması önerilmektedir. Boyama işlemleri pH 5'de (asetik asit ile) yapılmıştır. Boyama sonrası kumaş numunelerine yıkama işlemleri uygulanıp, numuneler kurutulmuştur. Boyama işlemleri tamamlandıktan sonra boyanmış numunelerin spektral fotometre ile renk verimi ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüştür.



Şekil 3.1: Poliamid kumaşların konvansiyonel ve düşük sıcaklıkta boyanmasına ilişkin boyama grafiği

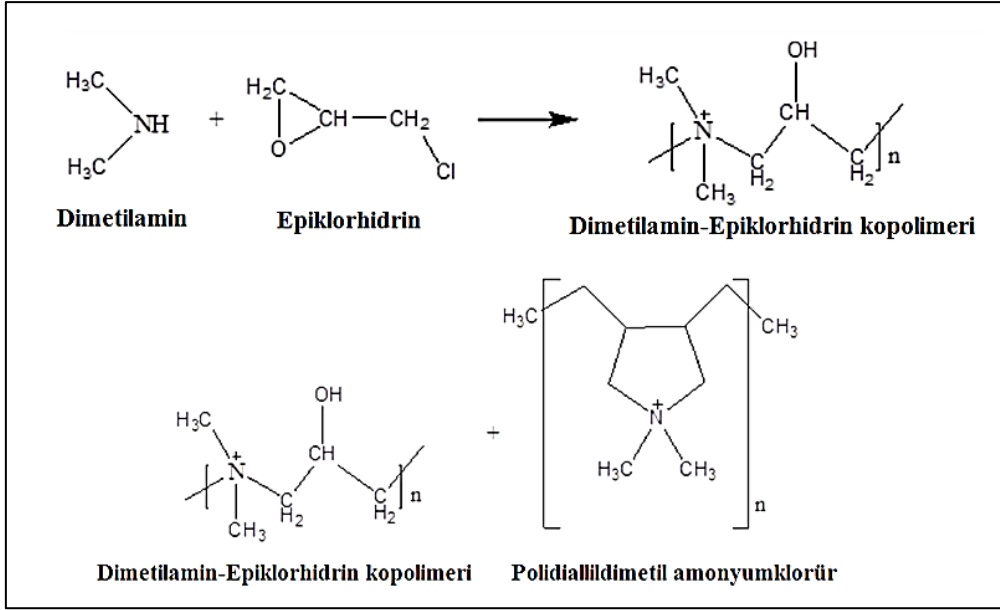
3.1 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi

Bilindiği gibi poliamid lifleri anyonik yapıdaki 1:2 metal kompleks boyarmaddelerini, yapılarındaki amino gruplarının asidik ortamda asidin protonunu bağlamasıyla oluşan (+) yüklü amonyum grupları üzerinden elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlayarak almaktadır. Dolayısı ile söz konusu boyalar ile poliamid lifleri arasındaki affiniteyi yaratan liflerdeki amino (asidik ortamda (+) yüklü amonyum) gruplarıdır. Normalde yün liflerinden farklı olarak poliamid liflerinde sadece makromolekülün uç kısımlarında serbest amino grubu bulunduğundan poliamid liflerinin yapısına bağlayabileceği anyonik boyarmadde miktarı sınırlıdır. Buradan hareketle eğer poliamid liflerine kimyasal modifikasyon yapılarak liflerin

yapısına yeni katyonik gruplar bağlanabilirse, liflerin anyonik boya alma yetenekleri artacağı fikri doğmuştur. Zaten **Atav (2009)** tarafından yapılan doktora tezinde tiftik ve angora liflerine polietilen poliamin bileşiği ve poliaminoklorhidrin kuaterneramoniyum bileşiği esaslı iki farklı ürünle ön işlem uygulanması durumunda liflerin çeşitli boyarmadde sınıflarıyla düşük sıcaklıkta boyanmasının mümkün olabileceği ortaya konulmuştur (Atav 2009). Benzer şekilde poliamid liflerine de ön işlem uygulayarak yeni katyonik grupların eklenmesinin sağlayacağı verim artışının, boyama sıcaklığının düşürülmesinin yol açacağı verim düşüşünü kompanse ederek liflerin düşük sıcaklıkta boyanmasını sağlayabileceği düşünülmüştür.

Bu amaçla kullanılabilir kimyasal maddeler çeşitli reaktif gruplara sahip (epoksi, aktif halojen, etoksilat veya amino) kuaterner katyonik maddeler veya aminlerdir. Söz konusu kimyasal maddeler ya poliamid liflerine liflerin (-) yüklü karboksilat anyonları üzerinden elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanmakta ya da reaktif gruba sahip olanlar liflerin serbest amino grubu üzerinden kovalent bağ yapabilmektedir. Bu nedenle, bu proje kapsamında her iki mekanizmaya göre çalışan ürünlerden de sentezlenmiştir. Bunlardan biri liflere elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanabilen modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği (Ürün A), diğer ise liflerle kovalent bağ yapabilen poliaminoklorhidrin kuaterneramoniyum bileşiği (Ürün B) esaslı esaslı iki farklı üründür. Her iki ürünün sentezine ilişkin bilgiler aşağıda verilmektedir.

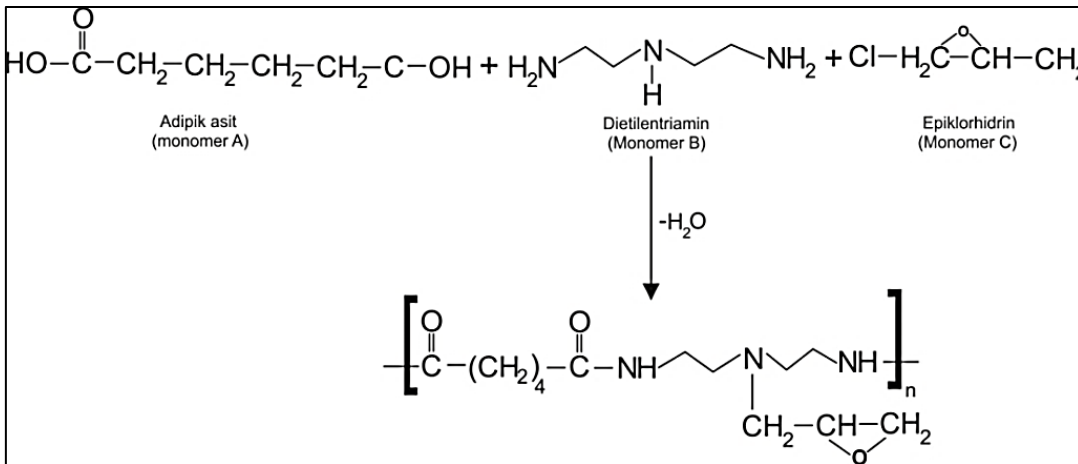
- **Modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürünün sentezi (Ürün A):** Dimetilamin ile epiklorhidrin reaksiyona sokulmuş olup, reaksiyon amin indisi ve katyoniklik parametreleri üzerinden izlenmiştir. Ardından elde edilen poliamin bileşiğine PoliDADMAC (Polidialildimetil amonyumklorür) eklenerek modifiye edilmiştir. Bu ürünün sentezine ilişkin reaksiyonlar Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2: Modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürünün sentezi

➤ **Poliaminoklorhidrin kuaterneramoniyum bileşiği esaslı ürünün sentezi (Ürün B):**

Dietilen triamin adipik asit ile 140-160°C’da reaksiyona sokulmuş olup, reaksiyon asit indisi ve amin indisi parametreleri üzerinden izlenmiştir. Ardından elde edilen poliamin bileşiği 15-25°C aralığında epiklorhidrin ile reaksiyona sokulmuştur. Devamında önce 40°C’a, sonrasında ise 60°C’a ısıtılarak kuaternizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu ürünün sentezine ilişkin reaksiyonlar Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3: Poliaminoklorhidrin kuaterneramoniyum bileşiği esaslı ürünün sentezi

Daha sonra üretilen bu katyonikleştirme maddelerinden hangisinin poliamid liflerinin boyanabilirliğini geliştirmede daha etkili olduğunun saptanması için iki farklı ürün ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşlar Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta

80°C’da boyanmışlardır. Boyama sonrası kumaş numunelerinin renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar konvansiyonel olarak kaynama sıcaklığında boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca katyonikleştirme işleminin kumaş numunesinin zemin renginde yol açtığı değişimi saptamak için işlemsiz ve iki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş kumaş numunelerinin CIE L*a*b* ve beyazlık derecesi değerleri ölçülmüştür. Katyonikleştirme işleminin boyamanın haslıkları üzerine etkisini gözlemlemek için ise numunelere yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır.

Yapılan denemelerde modifiye kuaterner polialkilamin esaslı ürün (Ürün A) ile daha iyi sonuç alındığından, projenin bundan sonraki denemelerine bu ürün ile devam edilmiştir. Öncelikle söz konusu ürün ile poliamid kumaşların katyonikleştirilmesine ilişkin proses optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla;

- 3 farklı pH (5-7-9),
- 3 farklı konsantrasyon (%2,5-5-10),
- 3 farklı sıcaklık (40-60-80°C) ve
- 3 farklı sürede (10-20-30 dk.)

poliamid kumaşlara ön işlem yapılmıştır. Katyonikleştirme denemelerinde kullanılan faktörler ve seviyeleri Çizelge 3.2’de verilmektedir.

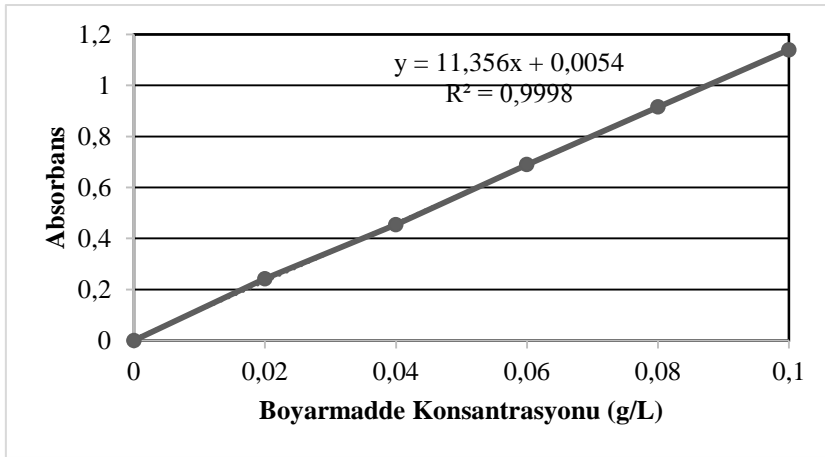
Çizelge 3.2: Katyonikleştirme denemelerinde kullanılan faktörler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	1	2	3
pH	5	7	9
Konsantrasyon (%)	2,5	5	10
Sıcaklık (°C)	40	60	80
Süre (dk.)	10	20	30

Daha sonra çeşitli koşullarda ön işlem görmüş kumaşlar aynı koşullarda 80°C’da Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3’lük boyamalara tabi tutulmuştur (Bkz. Şekil 3.1). Her parametre için orta düzeye ait numunenin renk verimi değeri 100 kabul edilerek diğer düzeylere ait numunelerin Bağıl (%) Renk Verimi değerleri hesaplanmıştır. Böylece modifiye kuaterner polialkilamin esaslı ürün (Ürün A) için en iyi aplikasyon koşulu (pH,

sıcaklık, süre ve konsantrasyon olarak) saptanmıştır. Bundan sonra en iyi sonuçların alındığı işlem görmüş liflerin fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimleri saptamak amacıyla ATR/FTIR ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca yüzey yapılarında bir değişim olup olmadığını görmek için SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Buraya kadar yapılan denemelerle poliamid kumaşların katyonikleştirme işlemi sonrası verim kaybına yol açmadan ve haslıkları çok olumsuz etkilemeden kaynama sıcaklığı yerine 80°C’da boyanabileceği ortaya konulduktan sonra, bu işlemin boyama kinetiği üzerine etkisi de incelenmiştir. Bunun için katyonikleştirme işlemi görmüş ve görmemiş poliamid kumaşlar iki farklı sıcaklıkta (80 ve 100°C) 1:15 flote oranında izoterm olarak boyanmıştır. Bu amaçla her bir deney için eşdeğer 6 tüp boyama hazırlanmış ve boyama sırasında her 20 dakikada bir tüplerden birisi çıkartılmıştır. Boyama sonu kalan flottelerden numune alınarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Daha sonra bilinen konsantrasyondaki boyarmadde çözeltileriyle elde edilmiş standart eğriden yararlanarak lif üzerine aktarılan boyarmadde miktarı (mg/g) hesaplanmıştır. Denemelerde kullanılan Navy Blue M-BR boyarmaddesine ilişkin kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4’te verilmektedir.



Şekil 3.4: Navy Blue M-BR boyarmaddesine ait kalibrasyon eğrisi

Birinci mertebeden kinetik şu şekilde gösterilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Bu denklemde k_1 hız sabiti (dak^{-1}), q_e denge durumunda lifler tarafından alınan boya miktarı (mg boya/g lif), q_t ise t anında lifler tarafından alınan boya miktarıdır (mg boya/g lif). Bu ifadenin integralenmiş hali şu şekildedir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.2)$$

Eğer $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye bağlı grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilirse, bu tepkimenin kinetiğinin birinci mertebeden olduğunu gösterir. Ancak bizim yaptığımız denemelerde bu fonksiyon için R^2 değerleri düşük çıkmıştır. O nedenle ikinci mertebeden kinetik denenmiştir. İkinci mertebeden kinetik şu şekilde gösterilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Bu ifadenin integralenmiş hali şu şekildedir;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{veya} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)/(3.5)$$

Eğer t/q_t 'nin t 'ye bağlı grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilirse, bu tepkimenin kinetiğinin ikinci mertebeden olduğunu göstermektedir (Kaykioğlu ve Güneş 2015). Yaptığımız denemelere ait kinetik çalışma sonuçları ikinci mertebe ile uyumlu çıkmıştır. Elde edilen denklemlerden yola çıkılarak k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Böylece işlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş kumaşların boya alımına ilişkin hız sabitleri ortaya konularak, katyonikleştirme işleminin liflerin boya alımı üzerine etkisi açıklığa kavuşturulmuştur.

Laboratuvar ölçekli yapılan bu denemelerden sonra numune ölçekli üretimde denemelere geçilmiştir. Bu amaçla önce kumaşa %5 Ürün A ile 1:15 flote oranında pH 7'de 60°C 'da 30 dakika ön işlem yapılmış ve ardından kumaş Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta 80°C 'da boyanmıştır. Diğer bir kumaş numunesi ise ön işleme tabi tutulmadan konvansiyonel boyama sıcaklığı olan kaynama sıcaklığında boyanmıştır. Bu denemeler Setaş Kimya Sanayi A.Ş.'de bulunan 20 kg'lık M makine-HT20 marka HT jet

boyama makinesinde gerçekleştirilmiştir. Boyama sonrası kumaş numunelerinin renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Katyonikleştirme işleminin boyamanın haslıkları üzerine etkisini gözlemlemek için ise numunelere yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır.

3.2 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi

Naylon/elastan karışımı kumaş için düşük sıcaklıkta boyama yöntemi geliştirildikten sonra kısa fiksaj süresinde baskı prosesinin geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla yine SETAŞ kimyanın poliamid baskı için önerdiği 1:2 metal kompleks boyarmadde ile katyonikleştirme ön işlemi görmüş ve görmemiş kumaş numunelerine baskı yapılmıştır. Bu denemelerde katyonikleştirme işlemi, boyama denemelerinde yapılan çalışmalar sonucu seçilmiş olan Ürün A ile yürütülmüştür. Bu ürünün aplikasyon koşulları %5 konsantrasyon ve 1:15 flotte oranında pH 7'de 60°C'da 30 dakika işlem şeklindedir. Bu işlem Setaş Kimya Sanayi A.Ş.'de bulunan 20 kg'lık M makine-HT20 marka HT jet boyama makinesinde gerçekleştirilmiştir.

Baskı reçetesi:

Açma Patı

Kıvamlaştırıcı	120 g/kg
Köpük Kesici	20 g/kg
Amonyum Sülfat	120 g/kg
Su	740 g/kg

Boya Patı

Nyloset Navy Blue M-BR	18 g/kg
Egalizatör	30 g/kg
Üre	30 g/kg
Stok Patı	461 g/kg
Su	461 g/kg

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan patla basılıp kurutulan kumaşların doymuş buharla fiksajı 15 ve 30 dk. olmak üzere iki farklı sürede yapılmıştır. Daha sonra baskı işlemi yapılmış numunelerin spektral fotometre ile renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüştür. Ayrıca numunelere yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır.

Laboratuvar koşullarında yapılan denemelerden sonra optimum şartlar işletme koşullarında da denenmiştir. Bu amaçla Serhas Tekstil A.Ş. firmasında 1:2 metal kompleks

boyarmaddesi (Nyloset Black MRX) ile katyonikleştirme ön işlemi görmüş ve görmemiş poliamid kumaş numunelerine aşağıda verilen reçeteye göre baskı yapılmıştır.

Baskı reçetesi:

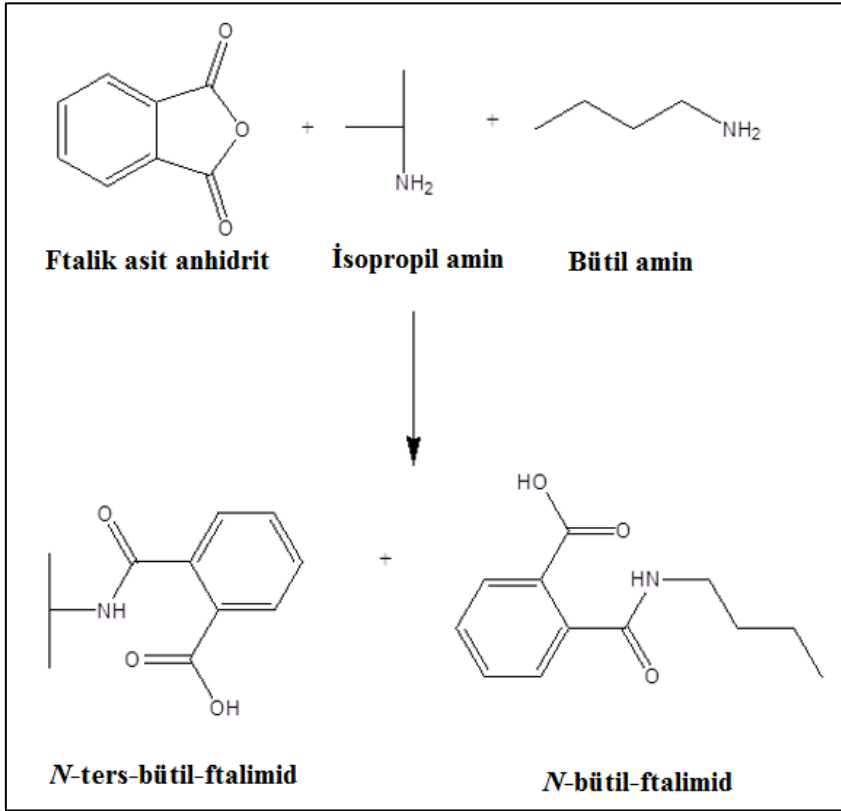
Nyloset Black MRX	50 g/kg
Kıvamlaştırıcı (Guar)	60 g/kg
Sitrik asit	5 g/kg
Üre	50 g/kg
Amonyum Sülfat	20 g/kg
Egalizatör	50 g/kg
Su	765 g/kg

Basılıp kurutulan kumaşların doymuş buharla fiksajı işlemsiz kumaş için 30 dk., katyonikleştirme işlemi görmüş kumaş için 15 dk. olacak şekilde yapılmıştır. Fiksaj sonrası kumaş numuneleri 0,5 g/L NaOH ve 0,5 g/L Setawash QW (katyonik yıkama sabunu) ile 5 kez 10'ar dakikalık soğuk durulama ve nötralizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra baskı işlemi yapılmış numunelerin spektral fotometre ile renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüştür. Ayrıca numunelere yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır.

3.3 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi

Günümüzde liflerin daha düşük sıcaklıklarda boyanabilmesi için çeşitli imkânlar bulunmakla beraber, uygulamada öncelikle toksikolojik kriterler ve ardından maliyet açısından uygunluk büyük önem taşımaktadır. Bu düşünceden hareketle poliamid liflerinin düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak için proje kapsamında “bütil ve isopropil ftalimid” esaslı bir ürün sentezlenmiş ve ardından bu ürünle boyama denemeleri yapılmıştır. Söz konusu ürünün sentezine ilişkin bilgiler aşağıda verilmektedir.

- **Bütil-isopropil ftalimid bileşiği esaslı ürünün sentezi:** Ftalik asit anhidrit öncelikle isopropil amin ile 70-80°C'da reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon hızlı ve ekzoterm olarak meydana gelmektedir. Sonrasında bütil amin ilavesi ile 120-130°C'lara kadar reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda sıvı formda renksiz-sarımtırak ürün elde edilmiş olmaktadır. Bu ürünün sentezine ilişkin reaksiyonlar Şekil 3.5'de verilmektedir.



Şekil 3.5: Bütil-isopropil ftalimid bileşiği esaslı ürünün sentezi

Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalının üretimi gerçekleştirildikten sonra, bununla uygun düşük sıcaklıkta boyama yöntemi geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla SETAŞ kimyanın poliamid boyama için önerdiği 1:2 metal kompleks (Navy Blue M-BR) boyarmaddesi ile %3'lük boyamalar yapılmıştır. Boyama işlemleri konvansiyonel sıcaklık olan kaynama sıcaklığı (100°C) referans alındığında toplam boyama süresi sabit kalacak şekilde düşük sıcaklıkta (80°C) yapılmıştır (Bkz. Şekil 3.1). Düşük sıcaklıkta boyama işlemleri yardımcı kimyasal kullanılmaksızın ve çeşitli konsantrasyonlarda (%1 ve %3) yardımcı kimyasal kullanılarak olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Boyama sonrası kumaş numunelerinin renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca numunelere yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır. Laboratuvar koşullarında yapılan denemelerde çok olumlu sonuç alınmadığından bu yönetime ilişkin işletme denemesi yapılmamıştır.

3.4 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesi

Yardımcı kimyasal kullanımı yoluyla Naylon/elastan karışımı kumaşlar için düşük sıcaklıkta boyama yöntemi geliştirildikten sonra kısa fiksaj süresinde baskı prosesinin geliştirilmesi üzerinde de çalışılmıştır. Bu amaçla yine SETAŞ kimyanın poliamid baskı için önerdiği 1:2 metal kompleks boyarmadde ile boya patının içerisine bütil-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasal ilave ederek (10 g/kg ve 20 g/kg olmak üzere iki farklı konsantrasyonda) ve yardımcı kimyasal ilave etmeden olmak üzere iki farklı şekilde baskı yapılmıştır. Denemelerde kullanılan baskı reçetesi şu şekildedir:

Açma Patı

Kıvamlaştırıcı	120 g/kg
Köpük Kesici	20 g/kg
Amonyum Sülfat	120 g/kg
Su	740 g/kg

Boya Patı

Nyloset Navy Blue M-BR	18 g/kg
Egalizatör	30 g/kg
Üre	30 g/kg
Stok Patı	461 g/kg
Su	461 g/kg

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan patlarla basılıp kurutulan kumaşların doymuş buharla fiksajı 15 ve 30 dk. olmak üzere iki farklı sürede yapılmıştır. Daha sonra baskı işlemi yapılmış numunelerin spektral fotometre ile renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüştür. Ayrıca numunelere yıkama, sürtme ve ışık haslığı testleri yapılmıştır. Laboratuvar koşullarında yapılan denemelerde olumlu sonuç alınmadığından bu yönetime ilişkin işletme denemesi yapılmamıştır.

Numunelere Uygulanan Test ve Analizler

- ✓ **Renk ölçümü:** Numunelerin remisyon (%R) değerlerinin ölçümleri D65 gün ışığı altında, 10° gözlem açısıyla Setaş Kimya laboratuvarlarında bulunan Datacolor marka SF-600 Plus C-T model spektrofotometrede 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.

$$K/S = (1 - R)^2 / 2 * R \quad (3.6)$$

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

K =Absorsiyon katsayısı

S =Yansıma katsayısı

Spektrofotometre ile numunelerin ayrıca CIE L*a*b* değerleri de 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)

L*, a*, b* değerlerinden referansa göre toplam renk farklılığı ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.7)$$

✓ **Rengin homojenitesinin (düzgünlüğünün) ölçülmesi:** Bu amaçla kumaş numunelerinin 30 farklı yerinden maksimum absorpsiyon (minimum remisyon) dalga boyunda ölçülen remisyon (%R) değerleri ile Kubelka-Munk eşitliğinden faydalanılarak renk verimi (K/S) değerleri bulunmuş ve aşağıdaki formülden yararlanılarak düzgünlük (D) değerleri hesaplanmıştır.

$$D = 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{K/S_i}{K/S} - 1 \right)^2}{n-1}} \quad (3.8)$$

D: Rengin homojenitesi (düzgünlüğü) (%) (L=1 için renk %100 düzgün, L=0 için renk tamamen düzgünsüz)

K/S: Renk verimi

n: Ölçüm sayısı

✓ **Beyazlık derecesi ölçümü:** Denemelerde kullanılan kumaşın katyonikleştirme işlemi öncesi ve sonrası beyazlık dereceleri WI-CIE'ye göre Setaş kimya laboratuvarlarında bulunan Datacolor marka SF-600 Plus C-T model spektrofotometrede ölçülmüştür.

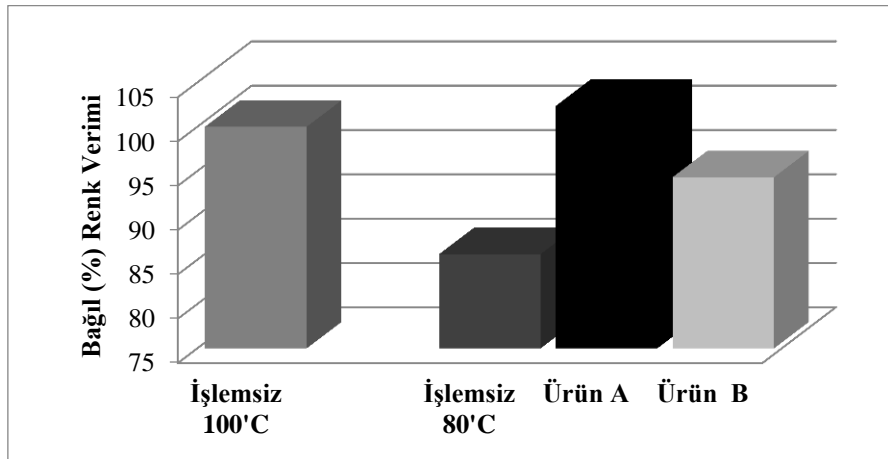
✓ **Yıkamaya karşı renk haslığı tayini:** Boyanmış numunelerin yıkamaya karşı renk haslığı tayini TS-7584'e (ISO-105 C06) göre yapılmıştır. Yıkama haslığı tayini için bir yüzüne multifiber dikilmiş olan numune, 40°C'da 30 dakika süreyle 4 g/L'lik deterjan çözeltisiyle işleme tabi tutulmuş ve gri skala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

- ✓ **Sürtünmeye karşı renk haslığı tayini:** Boyanmış numunelerin sürtünmeye karşı renk haslığı tayini TS-717'ye (ISO 105-X12) göre sürtünme test cihazı (Prowhite marka crockmeter) ile kuru ve yaş olarak yapılmış ve gri skala ile değerlendirilmiştir.
- ✓ **Işığa karşı renk haslığı tayini:** Boyanmış numunelerin ışığa karşı renk haslığı tayini Setaş kimya laboratuvarlarında bulunan SDL Atlas marka I50S+PLUS model ışık haslığı test cihazında TS-1008'e (ISO 105 B02) göre yapılmış ve mavi skala ile değerlendirilmiştir.
- ✓ **Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ölçümü:** Katyonikleştirme işlemi sonucu 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 FTIR ölçümleri yapılmıştır.
- ✓ **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi:** Katyonikleştirme işlemi sonrası liflerin yüzey yapısında bir değişim meydana gelip gelmediğini saptamak amacıyla Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NABİLTEM) bulunan FEİ marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 5000X büyütmede numunelerin SEM fotoğrafları çekilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna Ait Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar

Tez projesinin bu bölümünde öncelikle biri liflere elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanabilen modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği (Ürün A), diğer ise liflerle kovalent bağ yapabilen poliaminoklorhidrin kuaterneramoniyum bileşiği (Ürün B) esaslı iki ürün sentezlenmiş ve daha sonra üretilen bu katyonikleştirme maddesinin liflerin düşük sıcaklıkta boyanmasını sağlamada kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla iki farklı ürün ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşlar Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta 80°C'da boyanmış ve sonuçlar kaynama sıcaklığında boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılmıştır. 100°C'da boyanmış numunenin renk verimi değeri 100 kabul edilerek diğer numunelerin Bağlı (%) Renk Verimi değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin bağlı renk verimi (%) sonuçları

Şekil 4.1 incelendiğinde her iki ürünün de poliamid liflerinin boyanmasında elde edilen renk verimini arttırdığı, ancak modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı olan Ürün A ile daha yüksek verim elde edilebildiği görülmektedir. Şekil 4.1'den de görülebileceği üzere Ürün A ile ön işlem sonrası 80°C'da boyama yapıldığında 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile aynı renk verimi elde edilebilmektedir.

Çizelge 4.1: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin CIE L*a*b* değerleri

İşlem	Boyama Sıcaklığı	L*	a*	b*	ΔE
İşlemsiz	100°C	22,06	0,85	-16,61	Referans
Ürün A	80°C	21,57	1,14	-16,28	0,66
Ürün B	80°C	22,09	2,62	-16,26	1,80

Çizelge 4.1 incelendiğinde Ürün A ile katyonikleştirme işlemi sonrası 80°C'da boyanmış numunenin L* değerinin 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneninkinden bile büyük olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen rengin daha koyu olduğunu göstermektedir. Ürün B ile işlem görmüş numunenin L* değeri ise 100°C'da boyanmış işlemsiz numuneye oldukça yakın çıkmıştır. Katyonikleştirme işlemi sonrası 80°C'da boyanmış numunelerin nüansı 100°C'da boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılacak olursa hem a* hem b* değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum katyonikleştirme işlemi sonrası yapılan boyamaların renginin nüansının daha kırmızı ve daha sarı nüanslı olduğu anlamına gelmektedir. Bilindiği gibi katyonikleştirme işlemi sonrası kumaşların zemin renginde sararma meydana gelmektedir. Bu nedenle, boyamada elde edilen rengin daha sarı nüanslı olması doğaldır. Çizelge 4.2'te katyonikleştirme işlemi görmüş ve işlemsiz numunelere ait CIE L*a*b* ve beyazlık derecesi değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.2: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların CIE L*a*b* ve beyazlık derecesi değerleri

İşlem	L*	a*	b*	WI-CIE
İşlemsiz	99,31	-0,95	2,39	72,62
Ürün A	92,90	-1,94	5,36	57,79
Ürün B	92,83	-1,26	3,79	64,95

Çizelge 4.2'den görüldüğü üzere katyonikleştirme işlemi görmüş poliamid kumaşların beyazlık derecesi işlemsize göre daha düşüktür. Özellikle Ürün A ile yapılan işlem sonrası b* değerlerinin belirgin ölçüde arttığı dikkati çekmektedir. Buna paralel olarak da beyazlık derecesi (WI-CIE) değerleri düşük çıkmıştır. Bu durum, katyonikleştirme işlemi sonucu sararma meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Katyonik maddelerin, özellikle kuaterner amonyum bileşiklerinin, işlem görmüş tekstil materyallerinde sararma eğilimine yol açtığı bilinmektedir. Sararmanın mekanizması katyonikleştirme maddesinin azot atomuna bağlı

serbest hidrojen içeren kuaterner amonyum grupları ile ilişkilidir. Bu serbest hidrojen atomları sarı renkli yan ürünler açığa çıkarmaktadır (Anonim C 2014).

Çizelge 4.2’de asıl dikkati çeken husus, Ürün B ile işlem yapıldığında rengin a* değerinde meydana gelen sapmanın çok büyük olmasıdır. 100°C’da yapılan boyama referans alındığında Ürün A ile işlem sonrası 80°C’da boyanmış numunenin toplam renk farklılığı değerinin (ΔE) Ürün B ile işlem görmüşe kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, sadece verim açısından değil, renkte yol açtığı sapmanın daha az olması bakımından da Ürün A daha avantajlı olduğu söylenebilir.

Boyamaların yıkama, sürtme ve ışık haslığı testi sonuçları Çizelge 4.3’de verilmektedir.

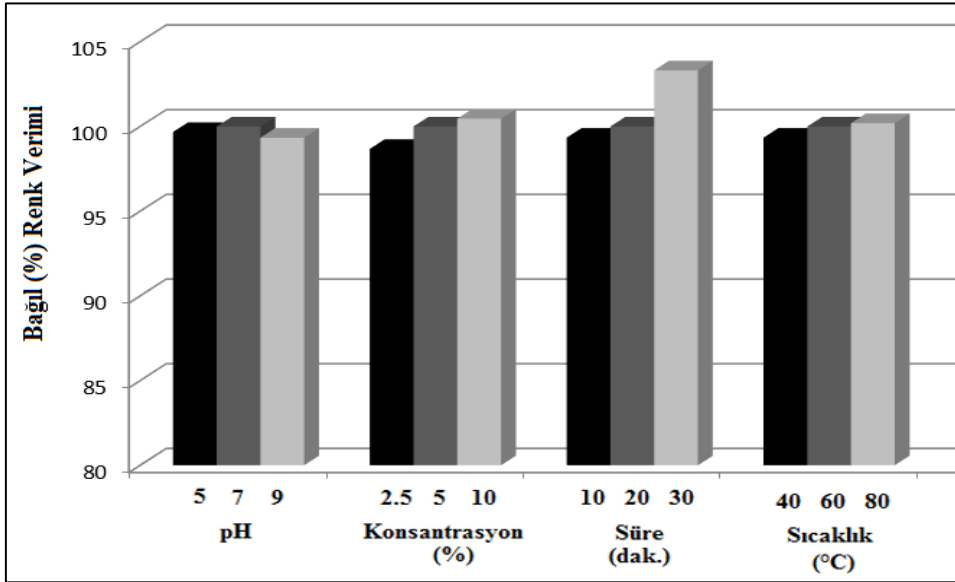
Çizelge 4.3: İki farklı katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3’lük koyulukta boyanmasına ilişkin haslık değerleri

İşlem	Boyama Sıcaklığı	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı					Sürtme Haslığı		
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
İşlemsiz	100°C	5-6	5	5	4/5	5	5	5	4/5	4/5
Ürün A	80°C	5	5	5	4/5	5	5	5	4	4
Ürün B	80°C	5	5	5	4/5	5	5	5	4	4

Çizelge 4.3 incelendiğinde 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile 80°C’da boyanmış işlemlili numunelerin yıkama haslıklarının aynı olduğu, buna karşın sürtme ve ışık haslıklarında konvansiyonel yöntemle göre boyanmış numuneye kıyasla 0,5 puanlık düşüş meydana geldiği anlaşılmaktadır. Katyonikleştirme prosesinin poliamid liflerinin anyonik boyalara karşı yüzey afinitesini artırdığı için boyanın penetrasyonu düşürdüğü düşünülmektedir. Bu durum, sürtme haslıklarında meydana gelen azalmayı açıklamaktadır. Öte yandan katyonik ürünlerin genelde ışık haslıklarını düşürdüğü bilinmektedir. Katyonik maddenin bozunması ve serbest radikaller ve diğer bazı kimyasalları oluşturması boya moleküllerinin bozunmasına ve rengin solmasına yol açmaktadır (Yang ve Carman 1996).

Tüm bu denemelerin sonucunda modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürün ile daha iyi sonuç alındığından, bundan sonraki çalışmaların bu ürün ile yürütülmesine karar verilmiştir. Bu nedenle, öncelikle bu ürün ile poliamid kumaşlara yapılacak ön işlemin koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla poliamid kumaşlara çeşitli pH,

konsantrasyon, sıcaklık ve sürelerde ön işlem uygulanmış ve ardından tüm kumaş numuneleri aynı koşullarda 1:2 metal kompleks boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta 80°C'da boyanmıştır. Her parametre için orta düzeye ait numunenin renk verimi değeri 100 kabul edilerek diğer düzeylere ait numunelerin Bağlı (%) Renk Verimi değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen Bağlı (%) Renk Verimi (K/S) sonuçları Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 4.4: Katyonikleştirme maddesiyle çeşitli koşullarda ön işlem görmüş poliamid kumaşların Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3'lük koyulukta boyanmasına ilişkin bağlı renk verimi (K/S) sonuçları

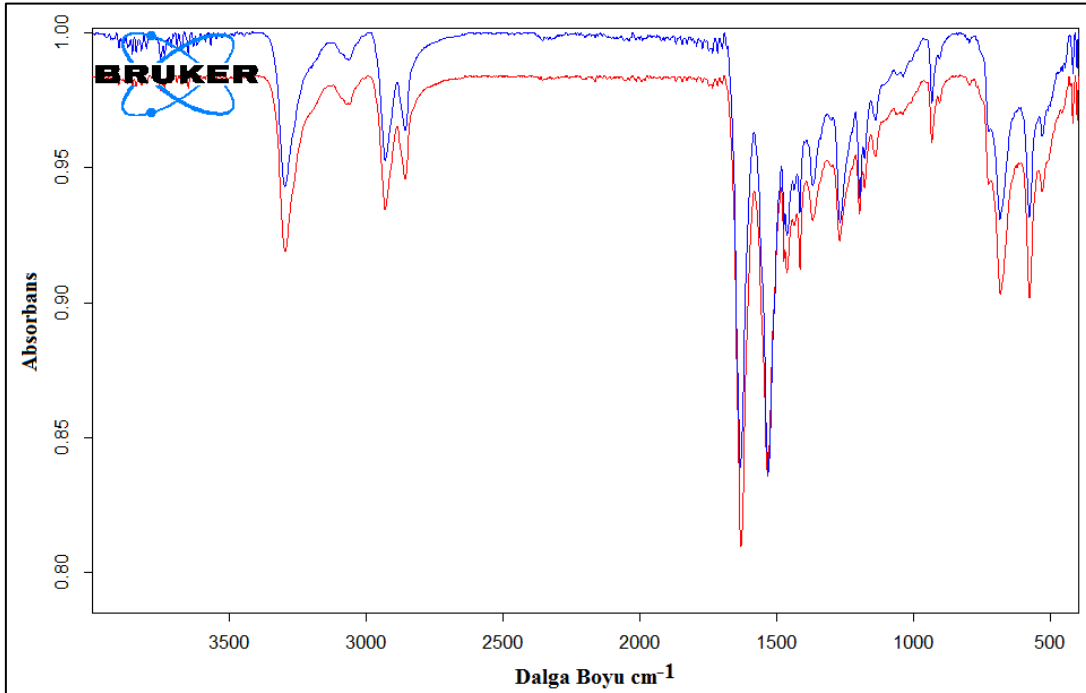
Şekil 4.4 incelendiğinde ilk dikkati çeken husus modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürünle ön işlemden pH'nın önemli bir etkiye sahip olmadığıdır. Bu nedenle, herhangi bir pH ayarlaması gerektirmeyen nötr koşullarda çalışmak avantajlı olacaktır.

Şekil 4.4'de katyonikleştirme işleminde madde konsantrasyonu arttıkça elde edilen verimin bir miktar arttığı görülmektedir. Ancak konsantrasyonun %5'den %10'a çıkarılması durumunda sağlanan artış pek belirgin olmadığından, optimum konsantrasyon %5 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde işlem sıcaklığı arttıkça elde edilen verimin bir miktar arttığı saptanmıştır. Ancak sıcaklığın 60°C'dan 80°C'a çıkarılması durumunda sağlanan artış pek belirgin olmadığından, optimum sıcaklık 60°C olarak kararlaştırılmıştır.

Şekil 4.4 incelendiğinde işlem süresinin önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. En uygun sürenin 30 dk. olduğu sonucuna varılmıştır.

Tüm bu sonuçlara dayanarak poliamid liflerinin boyanabilirliğini geliştirmek için modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürün ile optimum aplikasyon koşullarının pH 7, 60°C, 30 dk. ve %5'lik konsantrasyon olduğu söylenebilir.

Her ne kadar katyonikleştirme işlemi görmemiş numunelerin renk verimleri artmış olsa da, boyama düzgünlüğü oldukça büyük önem taşımaktadır. Katyonikleştirme işlemi sırasında maddenin liflere homojen bir dağılımla bağlanmaması durumunda boyamada düzensüzlük söz konusu olabilecektir. Bu nedenle, optimum koşullarda ön işlem sonrası boyanmış numunenin boyama düzgünlüğü de değerlendirilmiş olup, ışık kabininde yapılan görsel değerlendirmelerde herhangi bir sorunla karşılaşılmamıştır. Bundan sonra, katyonikleştirme ön işleminin liflerin fonksiyonel gruplarında meydana getirdiği değişimi saptamak için işlemsiz ve optimum koşullarda (pH 7, 60°C, 30 dk. ve %5 katyonikleştirme maddesi) ön işlem görmüş liflere FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.5'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

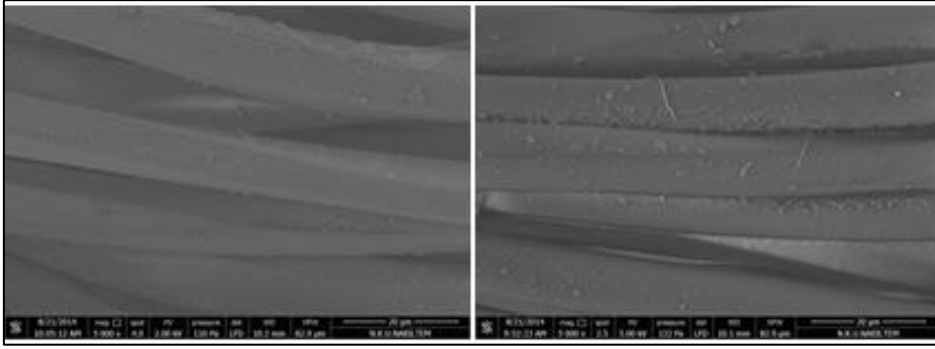


Şekil 4.5: İşlemsiz ve optimum koşullarda katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş kumaş numunelerine ait FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.5 incelendiğinde katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş numunelerin; karbon-hidrojen tek bağı (2910-2930 cm^{-1}), Amid I (C=O gerilmesi) (1620-1640 cm^{-1}), Amid II (N-H bükülmesi) (1510-1530 cm^{-1}) ve Amid III (N-H bükülmesi/C-N gerilmesi) (1230-

1240 cm^{-1}) (Shim 2003, Atav ve ark. 2011) band frekanslarının yoğunluğunda artış meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca 3300 cm^{-1} civarındaki pikler serbest ve hidrojen bağlı N-H gerilmesini göstermektedir. Bu poliamidin yapısındaki NH gruplarına karşılık gelmektedir ki (Bahtiyari 2009); katyonikleştirme işlemi sonrası bu gruplarda da artış meydana geldiği söylenebilir. Denemelerde kullanılan katyonikleştirme maddesinin kimyasal yapısı dikkate alındığında (Bkz. Şekil 4.5), lif yapısına katılması sonucu söz konusu gruplarda artış meydana geleceği anlaşılabilmektedir.

FTIR analizleri ile katyonikleştirme işlemi sonrası liflerin kimyasal yapısında meydana gelen değişimler ortaya konulduktan sonra, liflerin yüzey yapılarında bir değişim olup olmadığını saptamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmektedir.

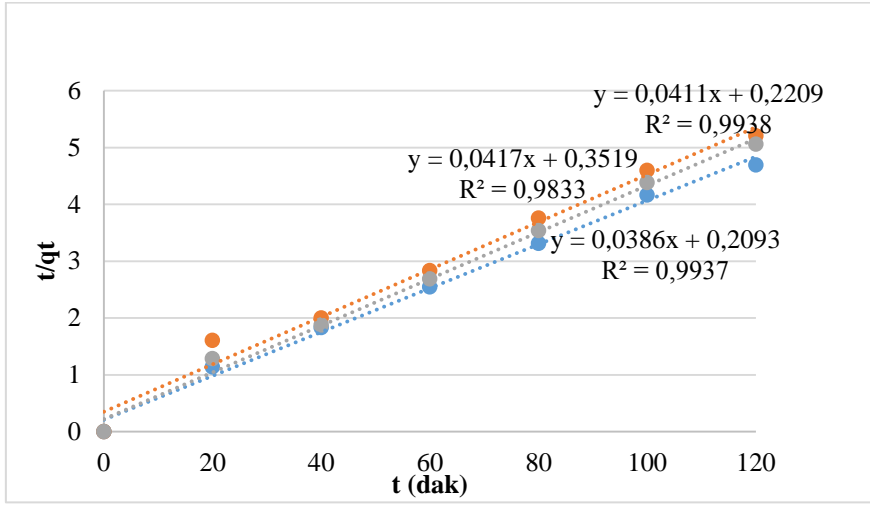


Şekil 4.6: İşlemsiz (solda) ve katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş (sağda) numunelerin SEM (5000X) analizi sonuçları

Şekil 4.6'da verilen SEM fotoğraflarından görülebileceği gibi söz konusu kimyasal modifikasyonla liflerin yüzey yapısında bir değişim meydana gelmemiştir. Zaten katyonikleştirme işlemi liflere yeni fonksiyonel grupların bağlandığı bir kimyasal modifikasyon olup, liflerin kristalinite ya da yüzey yapılarında önemli bir değişim meydana getirmesi beklenmemektedir. Ancak liflerin yüzeyinde katyonikleştirme maddesi ile aplikasyon sonrası kimyasal varlığı görülmektedir.

Buraya kadar yapılan denemelerle poliamid kumaşların katyonikleştirme işlemi sonrası verim kaybına yol açmadan ve haslıkları çok olumsuz etkilemeden kaynama sıcaklığı yerine 80°C'da boyanabileceği ortaya konulduktan sonra, bu işlemin boyama kinetiği üzerine etkisi de incelenmiştir. 100°C'da işlemsiz, 80°C'da işlemsiz ve 80°C'da işlemlili kumaşın %3

Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile izoterm olarak boyanmasına ait kinetik çalışmaların sonuçları Şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7: %3 Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile yapılan boyamalara ait ikinci mertebe kinetik denklemleri

Şekil 4.7’de verilen denklemlerden yola çıkılarak boyamaların hız sabitleri (k) (dk^{-1}) bulunmuştur. Buna göre 100°C’da işlemsiz kumaşla yapılan boyamada hız sabiti 0,007647 iken, boyama sıcaklığı 80°C olduğunda hız sabiti belirgin ölçüde azalarak 0,004941’e düşmektedir. Buna karşın katyonikleştirme işlemi görmüş kumaşın 80°C’da yapılan boyamasında hız sabiti 0,007119 olup, 100°C’da işlemsiz kumaşla yapılan boyamaninkine oldukça yakındır. Bu durum naylon/elastan kumaşa boyama öncesi katyonikleştirme işlemi yapıldığında verim kaybı olmadan 80°C’da boyama yapılabilmesinin nedenini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Laboratuvar ölçekli yapılan bu denemelerden sonra numune ölçekli üretimde denemelere geçilmiştir. Bu amaçla önce kumaşa %5 Ürün A ile 1:15 flotte oranında pH 7’de 60°C’da 30 dakika ön işlem yapılmış ve ardından kumaş Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile %3’lük koyulukta 80°C’da boyanmıştır. Diğer bir kumaş numunesi ise ön işleme tabi tutulmadan konvansiyonel boyama sıcaklığı olan kaynama sıcaklığında boyanmıştır. Yapılan boyamalara ait renk verimi ve boyama düzgünlüğü değerleri ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.4: Katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların HT jet boyama makinesinde Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile boyanmasına ait renk verimi ve düzgünlük (%) değerleri

İşlem	Boyama Sıcaklığı	K/S	Düğünlük(%)
İşlemsiz	100°C	18,65	94,66
İşlemlı	80°C	18,38	95,09

Çizelge 4.4 incelendiğinde katyonikleştirme işlemi görmüş olan kumaş numunesinin 80°C’da boyanması sonucu elde edilen gerek renk verimi gerekse de boyama düğünlüğü değerlerinin 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneninkiyle çok yakın olduğu görülmektedir. Boyanmış kumaş numunelerine ait CIE L*a*b* değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmektedir.

Çizelge 4.5: Katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların HT jet boyama makinesinde Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile boyanmasına ait CIE L*a*b* değerleri

İşlem	Boyama Sıcaklığı	L*	a*	b*	C*	h*	ΔE
İşlemsiz	100°C	21,30	0,81	-16,70	16,72	272,77	Referans
İşlemlı	80°C	21,59	0,93	-16,28	16,31	273,29	0,52

Çizelge 4.5 incelendiğinde Ürün A ile katyonikleştirme işlemi sonrası 80°C’da boyanmış numunenin açıklık-koyuluk değerinin (L*) 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneninkine çok yakın olduğu görülmektedir. Ürün B ile işlem görmüş numunenin L* değeri ise 100°C’da boyanmış işlemsiz numuneye oldukça yakın çıkmıştır. Katyonikleştirme işlemi sonrası 80°C’da boyanmış numunenin nüansı 100°C’da boyanmış işlemsiz numune ile karşılaştırılacak olursa hem a* hem b* değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum katyonikleştirme işlemi sonrası yapılan boyamaların renginin nüansının daha kırmızı ve daha sarı nüanslı olduğu anlamına gelmektedir. Ancak farklılık oldukça küçüktür. Zaten toplam renk farklılığı değerine bakıldığında Ürün A ile katyonikleştirme işlemi sonrası 80°C’da boyanmış numunenin konvansiyonel olarak kaynama sıcaklığında boyanmış numuneden önemli bir farklılığa sahip olmadığı anlaşılmaktadır.

Boyamanın renk verimi ve düğünlüğü yeterli olmayıp, haslıkları da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle haslık testleri de yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmektedir.

Çizelge 4.6: Katyonikleştirme maddesi ile ön işlem görmüş ve işlemsiz kumaşların HT jet boyama makinesinde Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile boyanmasına ait yıkama, sürtme ve ışık haslığı değerleri

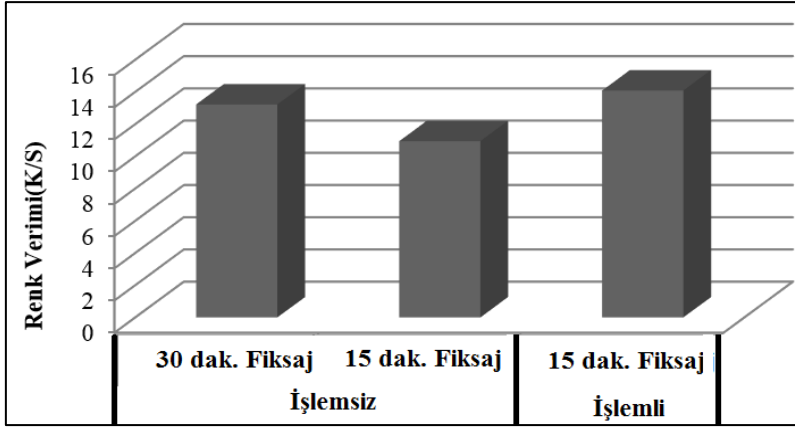
İşlem	Boyama Sıcaklığı	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı					Sürtme Haslığı		
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
İşlemsiz	100°C	6	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
İşlemlili	80°C	5-6	4/5	4/5	3	4/5	4/5	4/5	4	3/4

Çizelge 4.6 incelendiğinde katyonikleştirme işlemi sonrası düşük sıcaklıkta boyanmış numunenin konvansiyonel kaynama sıcaklığında boyanmışa kıyasla yıkama, sürtme ve ışık haslığı değerlerinin 1/2 ile 1 puan kadar daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak buna rağmen elde edilen haslıklar oldukça iyi düzeydedir.

Tüm bu sonuçlar katyonikleştirme işlemi sonrası poliamid kumaşların gerek renk veriminde gerekse de boyama düzgünlüğünde kayba uğramadan ve haslıkları önemli ölçüde olumsuz etkilemeden konvansiyonel yöntemle kıyasla (100°C) daha düşük sıcaklıkta (80°C) boyanabileceğini ortaya koymaktadır. Düşük sıcaklıkta boyama yapılması ise materyalin fiziksel ve teknolojik özelliklerinin korunması sonucu bitmiş üründe daha yüksek kalite ve boyama sırasında daha az enerji tüketimi nedeniyle daha düşük boyama maliyeti anlamına gelmektedir ki her ikisi de endüstriyel ölçekli üretim için yadsınamaz öneme sahiptir.

4.2 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Şekilde Lifleri Kimyasal Modifikasyona Uğratacak Bir Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar

Naylon/elastan karışımı kumaş için düşük sıcaklıkta boyama yöntemi geliştirildikten sonra kısa fiksaj süresinde baskı prosesinin geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla yine Setaş kimyanın poliamid baskı için önerdiği 1:2 metal kompleks boyarmaddesi ile katyonikleştirme ön işlemi görmüş ve görmemiş kumaş numunelerine baskı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de verilmektedir.



Şekil 4.8: Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile işlemsiz ve katyonikleştirme işlemi görmüş kumaşlarla yapılan baskı denemelerine ait renk verimi (K/S) değerleri

Şekil 4.8 incelendiğinde baskıda buharlama süresinin 30 dakikadan 15 dakikaya düşürülmesi durumunda renk veriminin düştüğü görülmektedir Oysa katyonikleştirme işlemi görmüş numunede 15 dakika sonunda bile işlemsiz kumaşla 30 dakikada erişilebilen verim elde edilebilmektedir. Yapılan baskılara ait CIE L*a*b* değerleri Çizelge 4.7’de verilmektedir.

Çizelge 4.7: Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile farklı fiksaj sürelerinde gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin CIE L*a*b* değerleri

İşlem	Fikse Süresi	L*	a*	b*
İşlemsiz	30	26,56	0,67	-15,07
İşlemsiz	15	29,10	0,39	-15,51
İşlemlı	15	25,85	0,57	-15,10

Çizelge 4.7 incelendiğinde baskıda buharlama süresinin 30 dakikadan 15 dakikaya düşürüldüğünde L* değerinin büyüdüğü yani rengin açıldığı, buna karşın baskı öncesi katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerde 15 dakika sonunda bile işlemsiz kumaşla 30 dakikada elde edilene yakın L* değerleri elde edilebildiği görülmektedir. Rengin nüansında meydana gelen değişimler ise oldukça düşüktür. Baskı denemelerine ilişkin haslık testleri de yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmektedir.

Çizelge 4.8: Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile farklı fiksaj sürelerinde gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri

İşlem	Fikse Süresi	Işık Hashlığı	Yıkama Hashlığı						Sürtme Hashlığı	
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
İşlemsiz	30	6	5	5	4-5	5	5	5	5	4-5
	15	5-6	5	5	4-5	5	5	5	5	4-5
İşlemli	15	5-6	5	5	4-5	5	5	5	5	4-5

Çizelge 4.8 incelendiğinde yapılan tüm denemelerde çok iyi ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri elde edildiği görülmektedir. Katyonikleştirme işleminin haslıklar üzerinde önemli bir olumsuz etkisi görülmemiştir.

Her ne kadar laboratuvar ölçekli çalışmalarda baskı öncesi katyonikleştirme işlemi yapılması durumunda fiksaj sürelerinin 30 dakikadan 15 dakikaya düşürülebileceği saptanmışsa da, sonuçların işletme koşullarında da denenmesi gerektiği düşünülmüştür. Bu nedenle, laboratuvar koşullarında yapılan denemelerden sonra optimum şartlar işletme koşullarında da denenmiştir. Bu amaçla Serhas Tekstil firmasında 1:2 metal kompleks boyarmaddesi (Nyloset Black MRX) ile katyonikleştirme ön işlemi görmüş ve görmemiş poliamid kumaş numunelerine baskı yapılmıştır. Basılıp kurutulan kumaşların doymuş buharla fiksajı işlemsiz kumaş için 30 dk., katyonikleştirme işlemi görmüş kumaş için 15 dk. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelere ait K/S ve CIE L*a*b* değerleri Çizelge 4.9’da verilmektedir.

Çizelge 4.9: Nyloset Black MRX boyarmaddesi ile işletme koşullarında gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin K/S ve CIE L*a*b* değerleri

İşlem	Fikse Süresi	K/S	L*	a*	b*
İşlemsiz	30	1,63	24,32	-0,49	-2,87
İşlemli	15	1,64	23,70	-0,53	-3,07

Çizelge 4.9 incelendiğinde baskı öncesi katyonikleştirme işlemi görmüş numunelerde 15 dakikalık buharlama sonunda bile işlemsiz kumaşla 30 dakikada elde edilenle benzer renk verimi (K/S) ve açıklık-koyuluk (L*) değerleri elde edilebileceği görülmektedir. Her iki numunenin renklerinin nüansı karşılaştırılacak olursa aralarındaki farkın oldukça küçük olduğu söylenebilir. CIE L*a*b* değerlerinden toplam renk farklılığı (ΔE) değeri

hesaplandığında 0,2 çıkmaktadır ki bu da her iki numunenin renklerinin birbirine çok benzer olduğunu ortaya koymaktadır. Yapılan baskı denemelerine ilişkin haslık testi sonuçları ise Çizelge 4.10’da verilmektedir.

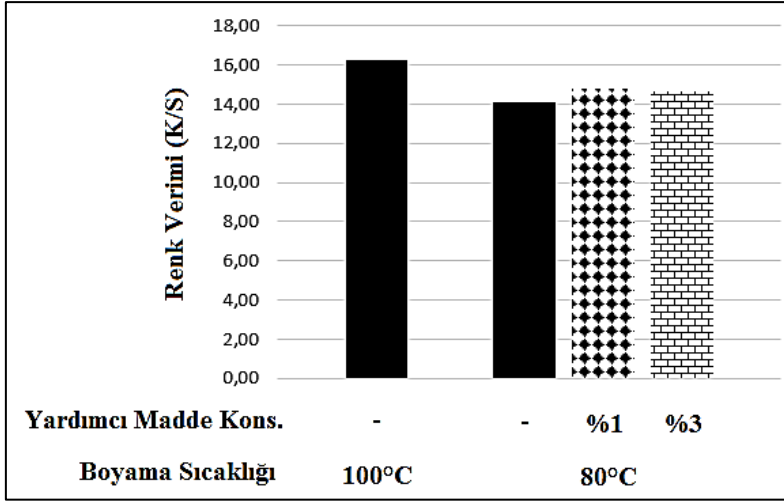
Çizelge 4.10: Nyloset Black MRX boyarmaddesi ile işletme koşullarında gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri

İşlem	Fikse Süresi	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı						Sürtme Haslığı	
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
			İşlemsiz	30	5	4-5	5	3-4	5	5
İşlemlili	15	5	4-5	5	4	5	5	5	5	4-5

Çizelge 4.10 incelendiğinde yapılan tüm denemelerde çok iyi ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar katyonikleştirme işlemi sonrası poliamid kumaşların gerek renk veriminde gerekse de haslıklarında kayba uğramadan baskı sonrası fiksaj sürelerinin 30 dakikadan 15 dakikaya kısaltılabileceğini ortaya koymaktadır.

4.3 Poliamid Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar

Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalı kullanılmaksızın ve çeşitli konsantrasyonlarda (%1-3) bütül-isopropil ftalimid esaslı düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalı kullanılarak 1:2 metal kompleks boyarmaddesi (Navy Blue M-BR) ile farklı sıcaklıklarda (100°C ve 80°C) yapılan %3'lük boyama işlemlerinde elde edilen renk verimi sonuçları Şekil 4.9’da verilmektedir.



Şekil 4.9: Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalı kullanımının poliamid kumaşların farklı sıcaklıklarda boyanmasında elde edilen renk verimi (K/S) üzerine etkileri

Şekil 4.9 incelendiğinde denemelerde kullanılan ürünün liflerin boya alımını bir miktar arttırdığı, ancak 80°C’da yardımcı madde kullanılması durumunda elde edilen renk veriminin konvansiyonel kaynama sıcaklığında yapılan boyamaya göre yine de daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Yardımcı madde konsantrasyonu arttırıldığında ise elde edilen renk verimi bir miktar daha artmış olsa da yine de kaynama sıcaklığında yapılan boyamadaki verimi sağlamaya yetmemiştir.

Poliamid boyamada düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalı kullanımının elde edilen renk üzerine etkileri Çizelge 4.11’de verilmektedir.

Çizelge 4.11: Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasalı kullanımının poliamid kumaşların farklı sıcaklıklarda boyanmasında elde edilen renk üzerine etkileri

Boyama Sıcaklığı	Yardımcı Madde	L*	a*	b*
100°C	-	23,76	0,80	-16,66
	-	25,60	0,69	-16,76
80°C	%1	25,58	0,71	-16,80
	%3	25,15	0,74	-16,68

Çizelge 4.11 incelendiğinde boyama sıcaklığı düştüğünde L* değerinin büyüdüğü yani rengin açıldığı, yardımcı kimyasal kullanımı durumunda ise L* değerinin biraz küçüldüğü yani rengin koyulaştığı ancak kaynama sıcaklığında yapılan boyamaya göre yine de daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar renk verimi (K/S) değerleri ile paralellik

göstermektedir. Elde edilen renklerin nüansına bakılacak olursa, genel olarak yardımcı madde kullanılması durumunda elde edilen rengin hem a* (kırmızı-yeşil) hem b* (sarı-mavi) değerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar yardımcı madde kullanılması durumunda rengin daha kırmızı ve daha az mavi nüanslı olduğunu göstermektedir.

Poliamid boyamada düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal kullanımının elde edilen yıkama, sürtme ve ışık haslığı üzerine etkileri Çizelge 4.12’de verilmektedir.

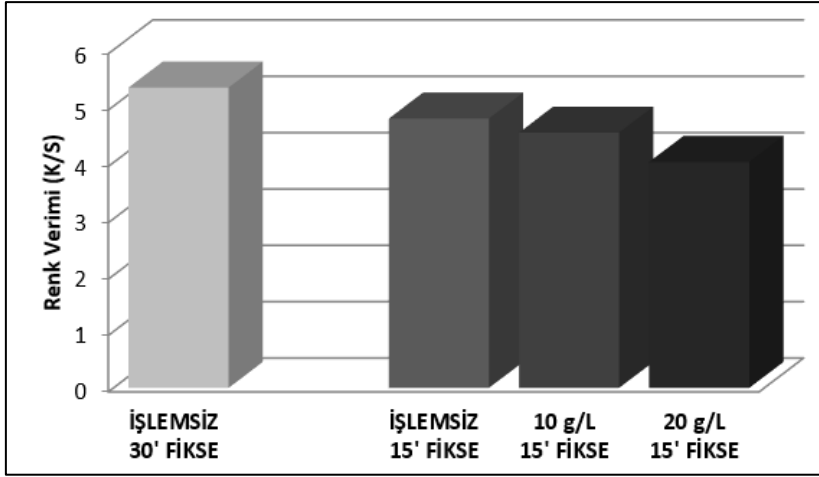
Çizelge 4.12: Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal kullanımının poliamid kumaşların farklı sıcaklıklarda boyanmasında elde edilen yıkama, sürtme ve ışık haslığı üzerine etkileri

Boyama Sıcaklığı	Yardımcı Madde	Işık Hashğı	Yıkama Hashğı						Sürtme Hashğı	
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
100°C	-	6	5	5	4/5	5	5	5	4/5	4/5
	-	5/6	5	5	4/5	5	5	5	4/5	4/5
80°C	%1	5/6	5	5	4/5	5	5	5	4/5	4/5
	%3	5/6	5	5	4/5	5	5	5	4/5	4/5

Çizelge 4.12 incelendiğinde yapılan tüm denemelerde çok iyi ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri elde edildiği görülmektedir. Düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal kullanımının haslıklar üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı söylenebilir. Ancak boyama verimi açısından önemli bir fayda sağlamadığı için bu yardımcı kimyasalın kullanımının bir gereği yoktur. Laboratuvar koşullarında yapılan denemelerde olumlu sonuç alınmadığından bu yönetime ilişkin işletme denemesi yapılmamıştır.

4.4 Poliamid Liflerinin Kısa Fiksaj Süresinde Basılmasını Sağlayacak Yardımcı Kimyasalın ve Bunun Aplikasyonuna İlişkin Yöntemin Geliştirilmesine Ait Sonuçlar

Baskı patının içerisine bütül-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasal ilave ederek (10 g/kg ve 20 g/kg olmak üzere iki farklı konsantrasyonda) ve yardımcı kimyasal ilave etmeden olmak üzere iki farklı şekilde yapılan baskı denemelerine ilişkin renk verimi (K/S) sonuçları Şekil 4.10’da verilmektedir.



Şekil 4.10: Bütil-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasalın poliamid kumaşların Nyloset Navy Blue M-BR boyarmaddesi ile kısa fiksaj süresinde basılmasında elde edilen renk verimi (K/S) üzerine etkileri

Şekil 4.10 incelendiğinde baskıda buharlama süresinin 30 dakikadan 15 dakikaya düşürülmesi durumunda renk veriminin ölçüde düştüğü görülmektedir. Baskı patına bütil-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasal ilave edilmesi durumunda ise renk veriminin artmadığı, hatta bir miktar düştüğü görülmüştür. Bu durumun nedenlerinden birisinin patın içerisine eklenen lif yapısını gevşetici etki gösteren yardımcı kimyasalın patın viskozitesini düşürmesi nedeniyle arkaya geçiş derecesini arttırması olduğu düşünülmektedir. Arkaya geçiş derecesinin artması kumaşların baskılı yüzlerinden yapılan renk ölçümlerinde renk verimi değerlerinin doğal olarak düşük çıkmasına neden olmaktadır. Bu durumun bir diğer nedeni ise baskı patında zaten üre gibi lifleri şişiren, boyarmaddenin agregasyonunu düşürüp, difüzyonunu arttıran (Yurdakul ve Atav 2006) bir kimyasalın kullanılıyor olmasıdır. Zira patın içerisine bir de fazladan lif yapısını gevşeten yardımcı kimyasal koyulduğunda lif gözeneklerinin fazla açılması boyanın kolay girebildiği gibi kolay çıkmasına da neden olabilecektir ki bu durumda renk veriminin artmayıp aksine düşmesi beklenmektedir. Yapılan baskılara ait CIE L*a*b* değerleri Çizelge 4.13’de verilmektedir.

Çizelge 4.13: Bütil-isopropil ftalimid esaslı yardımcı kimyasal kullanımının poliamid kumaşların kısa fiksaj süresinde basılmasına ilişkin CIE L*a*b* değerleri

Fiksaj Süresi	Yardımcı Madde	L*	a*	b*
30	-	28,30	1,31	-15,63
15	-	30,14	1,12	-15,90
15	10 g/kg	31,00	1,02	-16,12
15	20 g/kg	32,60	0,87	-16,07

Çizelge 4.13 incelendiğinde baskıda buharlama süresinin 30 dakikadan 15 dakikaya düşürüldüğünde L* değerinin büyüdüğü yani rengin açıldığı ve baskı patına yardımcı kimyasal ilave edilmesi durumunda bile bu değer azalmadığı yani rengin koyulaşmadığı görülebilmektedir. Rengin nüansında meydana gelen değişimler ise oldukça düşüktür. Baskı denemelerine ilişkin haslık testleri de yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmektedir.

Çizelge 4.14: Nyloset Navy Blue M-BR ile farklı fiksaj sürelerinde gerçekleştirilen baskı çalışmalarına ilişkin ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri

Fikse Süresi	Yardımcı Madde	Işık Haslığı	Yıkama Haslığı						Sürtme Haslığı	
			CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş
30	-	5-6	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
15	-	5-6	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
15	10 g/kg	5-6	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
15	20 g/kg	5-6	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Çizelge 4.14 incelendiğinde yapılan tüm denemelerde çok iyi ışık, yıkama ve sürtme haslığı değerleri elde edildiği görülmektedir. Ancak baskıda renk verimi açısından önemli bir fayda sağlamadığı için bu yardımcı kimyasalın kullanımının bir gereği yoktur. Laboratuvar koşullarında yapılan denemelerde olumlu sonuç alınmadığından bu yönetime ilişkin işletme denemesi yapılmamıştır.

5. SONUÇ

Verim ve haslık özelliklerini olumsuz etkilemeden poliamid kumaşların daha düşük sıcaklıkta boyanabilmesini ve daha kısa buharlama sürelerinde basılabildiğini sağlamak amacıyla yeni bir yöntem geliştirilmesinin hedeflendiği bu yüksek lisans tez projesi sonucunda elde edilen sonuçlar genel olarak şu şekilde özetlenebilir;

- Gerek laboratuvar, gerekse numune ölçekli denemelerde poliamid/elastan karışımı kumaşlara 1:2 metal kompleks boyarmaddesiyle boyama öncesi %5 modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürün ile pH 7, 60°C'da 30 dk. ön işlem yapılması durumunda boyamada verim kaybına yol açmadan ve haslıkları önemli ölçüde olumsuz etkilemeden boyama sıcaklığının kaynama sıcaklığından 80°C'a düşürülmesinin mümkün olacağı saptanmıştır. Yalnız katyonikleştirme işlemi sonrası yapılan boyamaların renginin daha kırmızı ve daha sarı nüanslı olduğu görülmüştür ki; bu durum boyamada aynı rengin eldesi için reçetede bir düzeltme yapılması gerekebileceğini ortaya koymaktadır.

- Gerek laboratuvar, gerekse numune ölçekli denemelerde poliamid/elastan karışımı kumaşlara 1:2 metal kompleks boyarmaddelerle baskı öncesi %5 modifiye kuaterner polialkilamin bileşiği esaslı ürün ile pH 7, 60°C'da 30 dk. ön işlem yapılması durumunda baskıda verim kaybına yol açmadan ve haslıkları önemli ölçüde olumsuz etkilemeden buharlama sürelerinin 30 dakikadan 15 dakikaya düşürülmesinin mümkün olacağı saptanmıştır. Kısa süreli buharlama işlemi görmüş ön işlemlenmiş numunenin rengi ile uzun süreli buharlama işlemi görmüş işlemsiz numunenin rengi arasındaki toplam renk farklılığı değerleri ise kabul sınırları içerisinde kalmıştır.

- Laboratuvar ölçekli denemelerde poliamid/elastan karışımı kumaşların 1:2 metal kompleks boyarmaddesiyle boyanması sırasında flotteye bütül-isopropil ftalimid esaslı düşük sıcaklıkta boyama yardımcı kimyasal eklenmesi durumunda boyamada verim kaybına yol açmadan ve haslıkları olumsuz etkilemeden boyama sıcaklığının düşürülmesinin mümkün olmadığı saptanmıştır.

- Laboratuvar ölçekli denemelerde poliamid/elastan karışımı kumaşların 1:2 metal kompleks boyarmaddelerle basılması sırasında baskı patına bütül-isopropil ftalimid esaslı yardımcı

kimyasal ilave edilmesinin baskıda elde edilecek renk verimi üzerine olumlu bir etkisi olmadığı saptanmıştır.

Elde edilen sonuçların ışığı altında boyama veya baskı prosesi öncesi poliamid/elastan karışımı kumaşlara katyonikleştirme işlemi uygulanması durumunda boyama işleminin kaynama sıcaklığı yerine daha düşük sıcaklıklarda yapılabileceği veya baskıda buharlama süresinin kısaltılabileceği söylenebilir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sayesinde poliamid/elastan karışımı kumaşların verim kaybına yol açmadan düşük sıcaklıkta boyanması veya kısa fiksaj süresinde basılması imkânı ortaya konulmuş olup, bu çeşitli lif özelliklerinin (mukavemet, elastikiyet vb.) korunmasını sağlamanın ötesinde, önemli ölçüde enerji tasarrufu yapılmasına da imkân verecek yeni bir boyama prosesi geliştirilmiş olması anlamına gelmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Andreoli C, Freti F (2004). Reference Books of Textile Technology: Man-Made Fibres. Fondazione Acimit, 6-9, Milano, Italy
- Anonim A (2015) <http://www.cirfs.org/KeyStatistics.aspx>, 2015 Erişim Tarihi: 17.10.2015
- Anonim B (2015) <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nylon%20fibers.htm> Erişim Tarihi: 27.11.2015
- Anonim C (2015) <http://www.google.com.tr/url?sa>, 2014 Erişim Tarihi: 07.12.2014
- Atav R (2009). Yün Dışındaki Bazı Önemli Protein Liflerinin Boyanma Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir
- Atav R (2015), Tekstil Kimyası Ders Notları. Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu-Tekirdağ
- 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.
- Bahtiyari M İ (2009). Effect of Applying Cationic Agent to The Polyamide Fabrics on Their Color Efficiencies When Dyed, *Industria Textila*, 60 4: 197-202.
- Bernstein R, Derzon D K, Gillen K T (2005). Nylon 6.6 Accelerated Aging Studies: Thermal Oxidative Degradation and Its Interaction with Hydolyses, Polymer Degradation and Stability, 88:480-488.
- CIBA (2015), Textile Dyes TD 4.74
- Çiftçi Y (2 Kasım 2015). Tekstil Teknolojileri El Kitabı Ek-1.
- El-Molla M M, Badawy N A, Abdel-Aal A Y, El-Bayaa A A, El-Shaimaa H M G (2011). Dyeability of Cationised Cotton and Nylon 6 Fabrics Using Acid Dyes, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 36:88-95
- Haroun A A, Mansour H F (2007). Effect of Cationisation on Reactive Printing of Leather and Wool. *Dyes and Pigments*, 72(1): 80-87.
- Kaykioğlu G, Güneş E (2015). Kinetic and Equilibrium Study of Methylene Blue Adsorption Using H₂SO₄-Activated Rice Husk Ash, *Desalination and Water Treatment*, 1-13.

- Khalfaoui M, Baouab M H V, Gauthier R, Ben Laminea A (2006). Acid Dye Adsorption Onto Cationized Polyamide Fibres. Modeling and Consequent Interpretations Of Model Parameter Behaviours, *Journal of Colloid and Interface Science* 296:419-427
- Özdoğan E (2003). Selüloz Esaslı Liflerin Katyonize edilerek Boyanma ve Baskı Özelliklerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir
- Shim S (2003). Analytical Techniques for Differentiating Huacaya and Suri Alpaca Fibers. MSci. Thesis, The Ohio State University, Columbus, Ohio.
- Tarakçıoğlu I (1980-1982) Tekstil boyacılığı-II teksiri, İzmir
- Yang Y, Carman E F (October 1996). Non-Formaldehyde Nitrogen-Containing Fixing Agent For Direct Dyeing. *American Dyestuff Reporter*, 39-44.
- Yılmaz D, Kanık M, (2009). Poliamid Liflerinde Meydana Gelen Kimyasal Hasarın Tespitinde Kullanılan Test Yöntemlerinin İncelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14:2
- Yurdakul A, Atav R (2006). Boya Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir
- Wang H H, Wang C C (2006). Dyeing Mechanism and Model of Nylon 6 Fiber Dyeing in Low-Temperature Hydrogen Peroxide–Glyoxal Redox System. *Journal of Applied Polymer Science*, 100:4197-4207.

ÖZGEÇMİŞ

05.08.1989 tarihinde İstanbul'da dünyaya gelmiş olan Muhammed Fatih YÜKSEL ilk ve orta eğitimini Bakırköy İlköğretim Okulu/İstanbul, lise eğitimini Çengelköy Lisesi/İstanbul'da tamamlamıştır. 2006 yılında Çengelköy Lisesi'nden mezun olmuştur. 2008 yılında Namık Kemal Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nü kazanarak buradan 2012 yılında mezun olmuştur. 2012-2013 yılları arasında Sirkeci Tekstil'de Dokuma İşletme Mühendisi, 2013-2014 yılları arasında Data Boya ve Apre A.Ş.'de Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmıştır. 2014 yılında Aycan Tekstil San. ve Tic. A.Ş.'de Boyahane İşletme Mühendisi olarak çalışmaya başlamış olup, halen bu görevini sürdürmektedir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her adımında varlığıyla, sabrıyla, bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan, destek ve yardımını bir an olsun eksik etmeyen değerli tez hocam Doç. Dr. Rıza ATAV'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

1501 TÜBİTAK Sanayi Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında Setaş Kimya A.Ş.'de gerçekleştirilen 3130834 nolu Teydeb projesi'ne vermiş olduğu destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Setaş Kimya firmasından İsmail YAKIN'a bilgileriyle projeye sağladığı destek ve özellikle materyal temini ile numune ölçekli denemelerin organizasyonu konularındaki yardımlarından ötürü özellikle teşekkür etmek isterim. Ayrıca Setaş Kimya firmasından renk ölçümleri ve haslık testleri konusundaki yardımları için öncelikle laboratuvar sorumlusu Evrim Aslı ÖZTÜRK'e daha sonra da Canan YÜCEL'e, baskı çalışmalarındaki yardımları için Metehan YILMAZ'a ve endüstriyel ölçekli denemelerde tecrübeleriyle yardımcı olan Deniz YILMAZ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca göstermiş olduğu destek ve sabır ile projenin son döneminde işletme denemeleri için yardımlarından ötürü Aycan Tekstil San. ve Tic. A.Ş. adına Genel Müdürümüz Soner ÇELİK'e teşekkür ederim. Laboratuvarında yürütülen çalışmalardaki yardımlarından dolayı Uğur ERGÜNAY ve Tolga CAN'a teşekkür ederim. Son olarak, hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve bana her zaman destek olan Serap BAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.