

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUKLU KUMAŞLARIN REAKTİF BOYARMADDELERLE  
BOYANMASINDA SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK VE KAYNAK TÜKETİMİNİN  
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Canan USTA**

**Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tekstil Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**HAZİRAN 2019**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PAMUKLU KUMAŞLARIN REAKTİF BOYARMADDELERLE  
BOYANMASINDA SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK VE KAYNAK TÜKETİMİNİN  
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Canan USTA  
(503131810)**

**Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tekstil Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülay ÖZCAN**

**HAZİRAN 2019**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503131810 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Canan USTA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "PAMUKLU KUMAŞLARIN REAKTİF BOYARMADDELERLE BOYANMASINDA SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK VE KAYNAK TÜKETİMİNİN OPTİMİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Gülay ÖZCAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Dilara KOÇAK** .....  
Marmara Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Umut Kıvanç ŞAHİN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :** **3 Mayıs 2019**  
**Savunma Tarihi :** **11 Haziran 2019**





*Biricik eşime,*





## ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak yanımda olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gülay ÖZCAN'a, göstermiş olduğu ilgi ve anlayış için çok teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği ilk andan itibaren verdiği enerji ve destek ile zoru kolay yapan, pes etme noktasına geldiğim zamanlarda bana güç ve inanç veren biricik eşime en büyük teşekkürlerimi ve en derin sevgilerimi sunarım. İhtiyacım olan desteği fazlasıyla sağladığı için eşime minnettarım.

Çalışmamın deneysel kısmında kullanılan boyar maddelerin temini, sunduğu fırsatlardan ve desteklerinden ötürü Dytara Kimya Teknolojileri LTD. firması ekibinden Sayın Ferda Esra Çiçek ARICAN ve Yıldray ARICAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel kısmında çalışmayı kendi çalışması gibi sahiplenerek destek veren arkadaşım Vehbi AYVA'ya minnetlerimi sunarım.

Arkadaşlıklarını ve yardımlarını bir satırla da olsa hatırlamadan geçemeyeceğim arkadaşlarım Serpil Tatlıdil SALMAN, Damla Baki GÜN, Mehmet ÇAYPINAR, Hüseyin GÜLER, Atilla YILMAZ ve tek tek isimlerini sayıyamadım da birlikte paylaşımlarda bulunduğum tüm arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, yıllardır pek çok konuda desteğini esirgemeyen dostlarım Merve TÜRKOĞLU ve Atabey TÜRKOĞLU'ya çok teşekkür ederim.

Son olarak, tez çalışmam süresince her zaman yanımda olan ailelerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Moralimi ve çalışma azmimi onlar sayesinde üst düzeyde tutmayı başardım.

Haziran 2019

Canan Usta  
(Tekstil Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Genel Bilgiler .....	2
1.2 Tez Çalışmasının Temel Amacı, Kapsamı ve İzlenen Yol.....	4
1.3 Özgün Değer ve Yaygın Etki.....	6
1.4 Problemin Tarihsel Gelişimi ve Literatür Araştırması .....	7
<b>2. REAKTİF BOYAR MADDELERLE PAMUK ELYAFININ BOYANMASI19</b>	
2.1 Pamuk Elyafı ve Özellikleri.....	19
2.1.1 Pamuk elyafının kimyasal yapısı ve özellikleri.....	21
2.1.1.1 Kimyasal yapısı.....	21
2.1.1.2 Kimyasal özellikleri .....	23
2.1.2 Pamuk elyafının fiziksel yapısı ve özellikleri .....	25
2.1.2.1 Fiziksel yapısı .....	25
2.1.2.2 Fiziksel özellikleri.....	26
2.2 Reaktif Boyar Maddeler .....	29
2.2.1 Reaktif boyar maddelerin gelişimi .....	30
2.2.2 Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı.....	33
2.2.2.1 S : Suda çözünebilen grup .....	33
2.2.2.2 C: Moleküle renk veren grup.....	33
2.2.2.3 B : Köprü bağları .....	33
2.2.2.4 R : Reaktif grup.....	34
2.2.3 Reaktif boyar maddelerin sınıflandırılması.....	35
2.2.3.1 Reaktif gruba göre.....	35
2.2.3.2 Kromofor gruplara göre .....	37
2.2.3.3 Elyaf ile gerçekleşen reaksiyona göre.....	39
2.3 Reaktif Boyar Maddelerle Çektirme Yöntemine Göre Boyama .....	40
2.3.1 Temel kavramlar .....	42
2.3.1.1 Hidroliz ve reaktivite .....	42
2.3.1.2 Substantivite .....	44
2.3.1.3 Difüzyon oranı .....	45
2.3.1.4 Çekim ve fikse dereceleri.....	46
2.3.1.5 Elyaf-boyar madde arasındaki bağın dayanıklılığı .....	47
2.3.1.6 Bazık ortamın gerekliliği.....	47
2.3.2 Boyar madde seçimi.....	48

2.3.3 Sıcaklık ve pH'ın ayarlanması .....	48
2.3.4 Tuz ve yardımcı maddelerin ilavesi .....	49
2.3.5 Ard yıkama işlemleri .....	49
2.3.6 Reaktif boyar maddenin çözündürülmesi ve boya banyosunun hazırlanması.....	50
<b>3. EKOLOJİK REAKTİF BOYAMA.....</b>	<b>51</b>
3.1 Reaktif Boyamada Su Tüketimi.....	51
3.2 Reaktif Boyamada Yardımcı Kimyasal Tüketimi .....	54
3.3 Reaktif Boyamada Enerji Tüketimi .....	55
3.4 Ekolojik Reaktif Boyamanın Çevreye Etkileri .....	56
3.5 Sürdürülebilir Reaktif Boyama .....	57
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA .....</b>	<b>59</b>
4.1 Materyal ve Metot.....	59
4.1.1 Kullanılan kumaşın özellikleri.....	59
4.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve boyar maddeler.....	59
4.1.3 Kullanılan cihaz ve makineler .....	61
4.1.4 Boyama yöntemi ve test metotları .....	63
4.1.4.1 Şeker kasar işlemi .....	63
4.1.4.2 Biyoparlatma (enzim) .....	64
4.1.4.3 Merserizasyon .....	64
4.1.4.4 Boyama .....	64
4.1.4.5 Yıkama.....	66
4.1.4.6 Kurutma .....	67
4.1.4.7 Renk ölçümü .....	67
4.1.4.8 Veri analizi.....	68
4.1.4.9 Haslık testleri.....	69
4.2 Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar .....	70
4.2.1 Tuz Etkisinin İncelenmesi .....	72
4.2.1.1 Vinilsülfon tipi C.I. Reactive Red 180 .....	72
4.2.1.2 Monoklorotriazin tipi C.I. Reactive Red 24 .....	74
4.2.1.3 Monoklorotriazin ve Vinilsülfon fonksiyonel gruplarını içeren bifonksiyonel C.I. Reactive Red 195.....	75
4.2.2 Banyo Etkisinin İncelenmesi .....	77
4.2.3 Yıkama Maddesinin Etkisinin İncelenmesi.....	79
<b>5. DEĞERLENDİRMELER VE TARTIŞMA.....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>85</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>91</b>

## KISALTMALAR

<b>BM</b>	: Boyar madde
<b>CA</b>	: Karbon aerogel
<b>Ch</b>	: Color change (Renk değişimi)
<b>CHPTAC</b>	: 3-kloro-2-hidroksipropiltrimetilamonyum klorür
<b>CO</b>	: Pamuk kirletme
<b>DTI</b>	: Boya transfer inhibitörü
<b>GAP</b>	: Güneydoğu Anadolu Projesi
<b>GLDA</b>	: Tetrasodyum N,N- bi(karboksimetil)-L-glutamat
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>ISO</b>	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
<b>K/S</b>	: Renk verimi
<b>KOI</b>	: Kimyasal oksiyen ihtiyacı
<b>LOI</b>	: Limiting Oxygen Index (Sınırlayıcı oksijen indeksi)
<b>MCT</b>	: Monoklorotriazin
<b>NTA</b>	: Nitrotriasetik asit tri sodyum tuzu
<b>PAA</b>	: Poliakrilik asit sodyum tuzu
<b>PVA</b>	: Polivinilalkol
<b>PVP</b>	: Polivinilpirolidon
<b>SPSS</b>	: Statistical Package for the Social Sciences (Sosyal Bilimler İçin İstatistik Programı)
<b>STD</b>	: Standart
<b>TS</b>	: Türk Standardı
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Enstitüsü
<b>UV-VIS</b>	: Ultraviyole ve görünür ışık
<b>VS</b>	: Vinilsülfon
<b>WO</b>	: Yün kirletme
<b>ZP</b>	: Zeta potansiyel



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Klasik pamuk lifinin içeriği (Lewin, 1998).....	22
Çizelge 2.2 : Pamukta bulunan metaller (Brushwood ve Perkins,1994). ....	23
Çizelge 2.3 : Farklı orijinli pamukların uzunluk ve inceliği (Wakelyn ve diğ., 2007). .....	28
Çizelge 2.4 : Farklı reaktif gruba sahip trifenodioksiazin boyar madde örnekleri. ...	38
Çizelge 4.1 : Tuz yerine kullanılacak alternatif kimyasallar, yapı ve tedarikçi bilgileri. ....	60
Çizelge 4.2 : Deneylerde kullanılan boya transfer inhibitörleri, kimyasal yapıları ve tedarikçi bilgileri. ....	61
Çizelge 4.3 : Şeker kasar işleminde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	64
Çizelge 4.4 : Selülaz enzimi uygulama şartları. ....	64
Çizelge 4.5 : Boyama reçetesi. ....	65
Çizelge 4.6 : Yıkama işleminde kullanılan yardımcı kimyasallar. ....	66
Çizelge 4.7 : Yıkama işlemi adımları. ....	66
Çizelge 4.8 : DTI ile yıkama işlemi adımları. ....	67
Çizelge 4.9 : Deney matrisi. ....	71





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : $\beta$ -D Glukozdan selüloz oluşumu. ....	21
Şekil 2.2 : Selülozun kimyasal yapısı. ....	21
Şekil 2.3 : Reaktif boyar maddelerin karakteristik yapısı. ....	33
Şekil 2.4 : C.I. Reaktif Mavi 109 (İçoğlu, 2006). ....	34
Şekil 2.5 : Remazol Kırmızı B adlı boyar madde (İçoğlu, 2006). ....	35
Şekil 2.6 : Haloprimidin yapısı (Hunger, 2003). ....	36
Şekil 2.7 : Çift monoklorotriazin grubu (Hunger, 2003). ....	36
Şekil 2.8 : Substantiviteyi etkileyen faktörler (Hunger, 2003). ....	44
Şekil 2.9 : Difüzyon oranını etkileyen faktörler (Hunger, 2003). ....	45
Şekil 2.10 : Difüzyon derecelerine göre substantivite. ....	46
Şekil 3.1 : 2050 yılına kadar Dünya nüfusunun artış grafiği (Lawrence, 2017). ....	58
Şekil 4.1 : C.I. Reactive Red 180'in kimyasal yapısı. ....	59
Şekil 4.2 : C.I. Reactive Red 24'ün kimyasal yapısı. ....	59
Şekil 4.3 : C.I. Reactive Red 195'in kimyasal yapısı. ....	60
Şekil 4.4 : Boyama ve kurutma işleminde kullanılan makineler a) Boyama makinesi, b) Kurutma makinesi. ....	61
Şekil 4.5 : Datacolor SF850 spektrofotometre. a) Renk ölçüm ünitesi (Datacolor), b) Transmisyon ölçüm ünitesi (Datacolor). ....	62
Şekil 4.6 : Tartım ve kondisyonlama işlemlerinde kullanılan makineler. a) Hassas terazi ve b) iklimlendirme kabini. ....	62
Şekil 4.7 : Haslık testlerinde kullanılan makineler. a) Laundrometer-yıkama haslık makinesi, b) Etüv- su haslık makinesi, c) Crockmeter- sürtme haslık cihazı. ....	63
Şekil 4.8 : Şeker kasar uygulama işlemi. ....	63
Şekil 4.9 : Boyama işlemi. ....	65
Şekil 4.10 : Uygulanan standart yıkama işlemi. ....	66
Şekil 4.11 : Boya transfer inhibitörü (DTI) ile yıkama işlemi (A: DTI). ....	67
Şekil 4.12 : IBM SPSS programında deney değişkenlerinin tanımlanması. ....	68
Şekil 4.13 : IBM SPSS programında veri analizi. ....	69
Şekil 4.14 : Vinilsülfon tipi C.I. Reactive Red 180 boyar maddesi için organik tuz alternatiflerinin renk verimi üzerine etkisi. ....	72
Şekil 4.15 : VS tip boyar maddenin farklı organik tuz alternatifleri ile boyanması sonucu elde edilen renk haslık değerleri. ....	73
Şekil 4.16 : Monoklorotriazin tipi C.I. Reactive Red 24 boyar maddesi için organik tuz alternatiflerinin renk verimi üzerine etkisi. ....	74
Şekil 4.17 : MCT tip boyar maddenin farklı organik tuz alternatifleri ile boyanması sonucu elde edilen renk haslık değerleri. ....	75
Şekil 4.18 : Monoklorotriazin/vinilsülfon fonksiyonel gruplarını içeren C.I. Reactive Red 195 boyar maddesi için organik tuz alternatiflerinin renk verimi üzerine etkisi. ....	76

- Şekil 4.19** : MCT/VS tip boyar maddenin farklı organik tuz alternatifleri ile boyanması sonucu elde edilen renk haslık değerleri. .... **77**
- Şekil 4.20** : Farklı tip boyar maddelerle boyamada flotteye farklı miktarlarda etanol ilavesinin renk verimi üzerine etkisi. .... **78**
- Şekil 4.21** : Yıkama banyosunda deterjan yerine farklı boya transferi inhibitörlerinin farklı kullanım miktarlarının banyo temizliğine etkisi. .... **79**



# **PAMUKLU KUMAŞLARIN REAKTİF BOYARMADDELERLE BOYANMASINDA SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK VE KAYNAK TÜKETİMİNİN OPTİMİZASYONU**

## **ÖZET**

Pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanmasında yüksek oranda çevre kirliliği ve kaynak tüketimi gibi problemlerle karşılanmaktadır. Yaşanılan bu sorunlar temel olarak; biyolojik olarak parçalanamayan inorganik tuzların, alkalilerin, diğer yardımcı kimyasallar ve boyar maddelerin kullanılması ve hem boyama hem de boyama sonrası yapılan ard işlemlerde yüksek miktarda su ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Bu kapsamda mevcut tez çalışmasında, pamuklu kumaşların reaktif boyar maddeler ile boyanmasında daha sürdürülebilir ve kaynak tüketiminin optimizasyonu için alternatif yöntem ve kimyasalların uygulama çalışmaları sunulmaktadır. Pamuklu kumaşların reaktif boyar maddeler ile boyanması işlemlerinde görülen problemleri azaltmak ve/veya ortadan kaldırmak için boyama prosesindeki her bir parametre sistematik bir biçimde ele alınmaya çalışılmış ve alternatif olabilecek kimyasal madde kullanımı ve yöntemler geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında ekolojik reaktif boyama ile ilgili geniş bir literatür taraması yapılmış, boyamada kullanılan inorganik tuz yerine kullanılacak organik tuz alternatifleri araştırılmış, boyamada su ve yardımcı kimyasal tüketiminin azaltılması için boyama banyosunda su yerine ve yardımcı kimyasal olarak kullanılacak alternatif ürünler hakkında bilgi verilmiş, yıkama işlemlerindeki sıcaklık ve banyo sayısını azaltabilecek yeni ürünler ve uygulama koşulları incelenmiştir. Çalışmanın temel hedefi doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin karşılaştırılması ile, pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanmasındaki optimum yöntemler ve işlem koşulları ortaya konmuştur.

Çalışmanın giriş bölümünde; pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması konusunda genel bilgiler verilmiş, çalışmanın temel amacı, kapsamı ve izlenen yol, özgün değer ve beklenen yaygın etkisi anlatılmıştır. Reaktif boyama alanında yapılmış literatür taraması ile konunun geçmişten geleceğe önemi incelenmiş, sürdürülebilir boyama ve kaynak tüketiminin optimizasyonunda yer alan etkin parametreler belirlenmiştir.

İkinci bölümde; pamuk elyafının yapısı ve özellikleri, reaktif boyar maddelerin gelişimi, yapıları ve genel özellikleri detaylı bir şekilde anlatılmış ve tekstilde reaktif boyar maddelerin uygulama yöntemleri kısaca belirtilmiştir. Çektirme yöntemine göre reaktif boyamada temel kavramlar, kullanılacak boyar maddenin seçimini etkileyen etmenler, boyama işleminde kullanılan yardımcı kimyasallar ve boyama sonrasında yapılan ard işlem adımları detaylı olarak açıklanmıştır. Böylece, boyamada su ve enerji tüketiminin hangi işlem adımlarında arttığı, istenmeyen atık yükünün nasıl oluştuğu, nasıl yorumlanmaları gerektiği anlaşılmış ve yapılacak deneysel çalışmalarda bileşenlerin nasıl ele alınmaları gerektiği belirlenmiştir.

Üçüncü bölümde; ekolojik reaktif boyamayı tanımlayan parametreler ele alınarak reaktif boyamada boyar madde ve kimyasal tüketimi, su tüketimi, enerji tüketimi detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Tüm bu parametrelerin sürdürülebilir ve ekolojik boyama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaktif boyamada kullanılan inorganik tuzun (NaCl) kullanım miktarı çok yükseldiği ve biyobozunur olmadığı için atık yükü oluşturmaktadır. Ayrıca düzgün boyama yüzeyi elde edebilmek ve tek adımda doğru boyama için yüksek flote oranlarında, yardımcı kimyasal ilavesi ile boyama işleminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte hidrolize olan/ fikse olmamış boyar madde kısmının uzaklaştırılması için yüksek sıcaklıkta ve çok fazla banyo sayısı ile yıkama işlemi yapılmakta, bu durumun da su ve enerji tüketiminin artmasına neden olduğu gözlenmektedir.

Dördüncü bölümde; deneysel çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylıca anlatılmıştır. Boyama işleminde kullanılan kumaşın özellikleri, deneylerde kullanılan cihazlar, programlar, kimyasal maddeler ve boyar maddeler açıklanmıştır. Tez çalışmasında test edilen numuneler %2 oranında mono fonksiyonel vinilsülfon grup içeren ve lif ile katılma reaksiyonu veren C.I. Reactive Red 180, mono fonksiyonel triazin grup içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren C.I. Reactive Red 24, bi fonksiyonel vinilsülfon ve triazin gruplarını içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren C.I. Reactive Red 195 olarak farklı yapı ve fonksiyonelliklere sahip 3 reaktif boyar madde grubu ile boyanmıştır. Bu üç farklı boyar madde grubunun, boyama işleminde inorganik tuz (NaCl) yerine kullanılacak sodyum sitrat, tetrasodyum N,N- bi(karboksimetil)-L-glutamat (GLDA), nitrotriasetik asit sodyum tuzu (NTA), poliakrilik asit sodyum tuzu (PAA) gibi organik tuz alternatiflerinin boyama verimine etkisi incelenmiştir. Bunun yanı sıra boyama banyosunda yardımcı kimyasal ya da su yerine flottede kullanılacak etanolün gerekli tuz ve su kullanımını minimize etme ya da ortadan kaldırmadaki performansı değerlendirilmiştir. Aynı zamanda yıkama işlemlerinde kullanılan klasik deterjanlar yerine boya transfer inhibitörü (DTI) kullanımının yıkama işleminin ekolojik etkilerini azaltmadaki etkinlik ve çalışma performanslarının sonuçları detaylı olarak verilmiştir. Böylece, seçilen 3 farklı reaktif boya grubu, 4 farklı organik tuzun üçer farklı konsantrasyonunda, 4 farklı boyama banyosunda boyama işlemi gerçekleştirilmiş ve boyanan her bir numune için 2 farklı boya transfer inhibitörünün ikişer farklı konsantrasyonunda yıkama işlemi yapılmıştır. Testler sonrası her bir kumaş numunesinin spektrofotometre ile renk verimleri ölçülmüştür. Spektrofotometre ile elde edilen sayısal değerler sosyal bilimler için istatistik programında (SPSS) analiz edilerek farklı miktarlarda, çeşitli tuzların kullanımı, farklı miktarlarda etanol kullanımı ve farklı miktarlarda çeşitli boya transfer inhibitörü kullanımının üç farklı reaktif boyar maddenin boyama verimi üzerindeki etkisi grafikler ile ortaya konmuştur.

Sonuçlar incelendiğinde bu çalışmada; organik sodyum tuzları kullanıldığında, pamuk yüzeyindeki negatif yük dağılımı, boyar maddenin hidrofobik bileşimi, boyama sisteminin ozmotik basıncı ve boyar maddenin tuzla çökme yani çözünürlük özelliği, boyama prosesinin farklı aşamalarındaki boya alımında etkili rol oynadığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar; sodyum sitrat, trisodyum NTA, tetrasodyum GLDA ve poliakrilik asit tuzu gibi biyobozunur sodyum tuzlarının ekolojik ve sürdürülebilir reaktif boyama için etkili şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Alternatif olarak, organik tuzların kullanılmasıyla elde edilen nihai renk verimi ve renk haslığı değerleri incelendiğinde, inorganik tuz kullanılan klasik boyamalarla benzer ve daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiş, alternatif organik tuz kullanımının reaktif boyamadaki renk derinliği beklentisini karşılayabileceği tespit edilmiştir. 3 farklı

boyar madde tipi için de klasik boyama işlemine göre (standart tuz miktarı 45 g/L NaCl) organik ürünler olan 35 g/L sodyum sitrat ve tetrasodium glutamat (GLDA) kullanımı ile daha düşük miktarda tuz kullanarak nihai kumaşların renk haslık özelliklerinde olumsuz bir etki olmaksızın yüksek renk verimlilikleri elde edilmiştir. Sitrat ve GLDA tuzlarının yüksek konsantrasyonlarında ise klasik boyamaya göre elde edilen renk verimliliği oldukça artmıştır. NTA tuzunun 35 g/L miktarında kullanımı ile de klasik boyamaya yakın boyama verimi değerleri elde edilmiştir. PAA tuzunun düşük konsantrasyonlarda (25 g/L ve 35 g/L) kullanımı ile klasik boyamaya göre renk verimi açısından tatmin edici sonuçlar elde edilememiş fakat 45 g/L 'de renk veriminin arttığı gözlenmiştir.

Etanol ilavesi ile pamuk liflerinin ıslanabilirliği artmakta ve böylece boyar maddenin çekimi de artmaktadır. Aynı zamanda, etanol kullanımı boyar maddelerin absorbans değerlerini ve buna bağlı olarak da agregasyonunu arttırmaktadır. Boyama banyosunda etanol kullanımı; mono fonksiyonel vinilsülfon grubunu içeren ve lif ile katılma reaksiyonu veren, mono fonksiyonel triazin grubunu içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren ve bi fonksiyonel vinilsülfon/triazin gruplarını içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren 3 farklı boyar madde tipi için, 5 g/L konsantrasyonunda olumlu sonuçlar vermiş, klasik boyamaya göre daha yüksek boyama verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte, flottenin %90'ı etanol %10'u su olan banyoda tuz kullanımının tamamen ortadan kaldırıldığı durumlarda tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Bu flotte oranı için sonuçlar kıyaslandığında, bi fonksiyonel yapıdaki boyar madde tipi için elde edilen renk verimi değerlerinin, diğer boyar madde tiplerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Deneysel çalışmada kullanılan yukarıda belirtilen 3 farklı boyar madde tipi için de DTI kullanımının, hem renk verimi hem de elde edilen haslık değerleri bakımından anyonik yıkama deterjanı ile yapılan yıkamaya göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, DTI kullanımı ile 40 °C'de sadece 30 dakika yapılan yıkama işlemi ile yaklaşık %50 oranında su tasarrufu ve %70 oranında enerji tasarrufu sağlandığı belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, fikse ve çekim özellikleri daha yüksek olan bifonksiyonel boyar maddelerin, monofonksiyonel grup içeren boyar madde tiplerine göre daha yüksek renk verimine sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, boyamada inorganik tuz yerine organik ve biyobozunur olan sodyum sitrat veya tetrasodyum glutamat tuzunun daha düşük miktarda kullanımı ile, klasik boyamaya göre renk verimi daha yüksek boyamalar gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda, boyama flottesine 5 g/L miktarında etanol ilavesi ve yıkama banyolarında klasik deterjan yerine polivinilpirolidon (PVP) gibi polimer yapıdaki boya transfer inhibitörünün kullanımı ile, boyama verimliliği daha yüksek, su ve enerji tüketimi daha az, çevreye daha az zararlı ve sürdürülebilir boyamalar yapılabildiği gözlenmiştir. Tez çalışmasında elde edilen nihai sonuca göre, bi fonksiyonel boyar maddelerin sodyum sitrat veya tetrasodyum glutamat organik tuzları ile, banyoda 5 g/L etanol ilave edilerek boyanması ve yıkama işleminde 1 g/L PVP polimer boya transfer inhibitörünün kullanılarak düşük sıcaklıkta yıkanması ile ekolojik ve sürdürülebilir bir boyama işleminin gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmıştır ve bu işlemin endüstriyel ölçekli uygulamalarının yapılması tavsiye edilmektedir.



# **OPTIMIZATION OF SUSTAINABILITY AND RESOURCE CONSUMPTION IN DYEING OF COTTON FABRICS WITH REACTIVE DYESTUFFS**

## **SUMMARY**

In dyeing of cotton fabrics with reactive dyestuffs, problems such as environmental pollution and resource consumption are encountered. These problems are mainly caused from the use of non-biodegradable inorganic salts, alkalis, other auxiliaries and dyestuffs, and high amounts of water and energy consumption in dyeing and post-dyeing processes. In this context, this thesis presents an application of alternative chemicals and application methods for sustainability and optimization of resource consumption in reactive dyeing of cotton fabrics. In order to reduce and / or eliminate these problems, each parameter in the dyeing process has been tried to be considered one by one and alternative chemicals and methods have been developed.

In the thesis study, a comprehensive literature review for ecological reactive dyeing, organic salt alternatives that can be used instead of inorganic salt that used in dyeing process were researched, alternative products that can be used as auxiliary chemical and in place of water in dyeing bath for reducing water and auxiliary consumption in dyeing process were used, new products and application methods which may reduce the temperature and number of baths in washing processes were examined. By comparing the data obtained from the experimental studies carried out in accordance with the main objective of the study, optimum techniques and process conditions for dyeing cotton fabrics with reactive dyestuffs have been demonstrated.

In the introduction part of the thesis, general information are given about the dyeing of cotton fabrics with reactive dyestuffs, the main purpose of the study, the scope and the path followed, the originality of the study and the expected common effects are explained. The importance of the subject from the past to the future was examined with the literature review conducted in the field of reactive dyeing, and the effective parameters in the optimization of sustainable dyeing and resource consumption were determined.

In the second part; structure and properties of cotton fiber, development of reactive dyestuffs, their structure and general properties are explained in detail and application methods of reactive dyestuffs in textile are briefly explained. The basic concepts of reactive dyeing according to the exhaustion method, the factors affecting the choice of dyestuff to be used and the auxiliary chemicals used in the dyeing process and the post processing steps after dyeing are explained in detail. Thus, it was determined in which steps the water and energy consumption increased, how the waste load was occurred, how it should be interpreted and how the components should be handled in experimental studies.

In the third chapter of the study, the parameters defining ecological reactive dyeing were determined and water consumption, dyestuff and chemical consumption, energy consumption in classical reactive dyeing are explained in detail. The effects of all these

parameters on sustainable and ecological dyeing were investigated. The inorganic salt (NaCl) consumption in reactive dyeing process is too high and is not biodegradable that cause high waste load. Also for a uniform and right first time dyeing the amount of water and auxiliary chemicals used in the dyeing bath should be high. However, in washing processes, too many washing steps with high temperature are performed in order to remove the non-hydrolyzed / non-fixed reactive dyestuffs which leads to a large increase in water and energy consumption.

The experimental study, material and methods are briefly presented in the fourth chapter. Properties of material used in dyeing process, devices used in experiments, methods, chemicals and dyestuffs are explained. The fabric samples were dyed at 2% dyeing amount with 3 different reactive dyestuff group which have different structure and functionalities as monofunctional vinylsulphone based C.I. Reactive Red 180 that gives addition reaction with cellulosic fiber, monofunctional triazine based C.I. Reactive Red 24 that gives nucleophilic substitution reaction with cellulosic fiber, bifunctional triazine/vinylsulphone based C.I. Reactive Red 195 that gives nucleophilic substitution reaction with cellulosic fiber. The effects of the organic salt alternatives such as sodium citrate, tetrasodium glutamate, nitrilotriacetic acid sodium salt and polyacrylic acid sodium salt instead of inorganic salt (NaCl) on the dyeing efficiency of these 3 different dyestuff groups are investigated. Besides the performance of ethanol as auxiliary/ liquor in minimizing or eliminating the required salt and water usage is evaluated. And also the effects and performance results of dye transfer inhibitors (DTI) instead of classical washing detergents on reducing the ecological effects of the washing process are given in detail. Thus, 3 different reactive dyestuffs are dyed with selected 4 different organic salts at three different concentrations, 4 different dyeing baths and washing process with 2 different dye transfer inhibitors at two different concentrations was carried out for each dyed fabric. After the tests, color yield of each fabric sample was measured by spectrophotometer. The numerical values obtained by spectrophotometer were analyzed in SPSS programme and the effects of using different amounts of different salts, using different amounts of ethanol and using various amounts of dye transfer inhibitors on the color efficiency of three different reactive dyestuffs were shown with graphs.

The experimental results showed that when organic sodium salts are used; the negative charge distribution on the cotton surface, the hydrophobic composition of the dye, the osmotic pressure of the dyeing system, and the salting-out effect, namely the solubility of the dye, play an effective role in the dye uptake at different stages of the dyeing process. Biodegradable organic sodium salts such as sodium citrate, nitrilotriacetic acid trisodium salt, tetrasodium glutamate (GLDA) and polyacrylic acid sodium salt can be used effectively for ecological and sustainable reactive dyeing. By the alternative system, it has been found that the final color yield and color fastness properties obtained by the usage of organic salts can be closely compared or higher than with the classical dyeings obtained with the inorganic salt. A significant increase in color yield without a negative effect on the color fastness properties of the final fabrics using a lower amount of salt compared to classical reactive dyeing (standard salt amount 45 g/L) is achieved with 35 g/L sodium citrate or tetrasodium glutamate for 3 different dyestuffs. In high concentrations of citrate and GLDA salts (45 g/L), it was observed that the color yield obtained according to classical dyeing increased very much. With 35 g/L of NTA salt, color yield values near to classical dyeing were obtained. With the PAA salt, color yield values of 25 g/L and 35 g/L usage amounts



are lower than the classical dyeing, but with 45 g/L the same amount as the inorganic salt, it provides higher color yield than the inorganic salt.

Ethanol addition increases the wettability of the cotton fibers and thus dye uptake. Also, the use of ethanol increases the absorbance values of the dyestuffs and thus the aggregation. Ethanol use with 5 g/L amount in dyeing bath for 3 different reactive dye with different functionalities as monofunctional vinylsulphone based C.I. Reactive Red 180 that gives addition reaction with cellulosic fiber, monofunctional triazine based C.I. Reactive Red 24 that gives nucleophilic substitution reaction with cellulosic fiber, bifunctional triazine/vinylsulphone based C.I. Reactive Red 195 that gives nucleophilic substitution reaction with cellulosic fiber gives positive results and higher color yield properties compared to classical reactive dyeing. However, satisfactory results could not be obtained in cases where the use of salt was completely eliminated in the bath with 90% ethanol-10% water. Compared to the results for this liquor, the color yield obtained with dyestuff has bi functional structure is higher than the other types of dyestuff.

The use of dye transfer inhibitor (DTI) in washing process of 3 different dyestuff mentioned above is more effective than washing with anionic washing detergent in terms of both color yield and fastness values. In addition, the use of dye transfer inhibitor (DTI) in the washing process at 40°C in just 30 minutes provides about 50% water and 70% energy saving.

When all the results obtained in the study were evaluated, the use of bifunctional dyes with higher fixation and exhaustion properties have higher color yield than monofunctional reactive dyestuffs. Also, the lower usage amount of the organic and biodegradable sodium citrate or tetrasodium glutamate salts instead of the inorganic salt in the dyeing process, higher color yields can be achieved compared to the conventional dyeing. At the same time, the addition of 5 g/L ethanol to the dye bath and the replacement of the anionic washing detergent with polymeric dye transfer inhibitor such as PVP in the washing process increase the dyeing efficiency, decrease water and energy consumption, environmentally less harmful and sustainable dyeings are observed.

According to the final results obtained in the thesis study, an ecological and sustainable reactive dyeing process can be carried out with bi-functional dyestuffs using organic salts such as sodium citrate or tetrasodium glutamate in dyeing process, 5 g/L ethanol addition in the dye bath and after dyeing process, washing at low temperature with the use of 1 g/L dye transfer inhibitor like PVP polymer. It has been concluded that the industrial scale applications are recommended.



## 1. GİRİŞ

Tekstil ticareti, geçmişten günümüze pek çok ülke ekonomisi için büyük önem arz etmektedir ancak, çevre kirliliğine en çok katkıda bulunan sektörlerden biri olduğu da tüm dünyanın bildiği bir gerçektir (Christie, 2007). Küreselleşen dünyada, artan çevre problemleri ve rekabet koşulları, diğer sektörler gibi tekstil sektörü için de yeni yaklaşımlar ve arayışlar getirmektedir. Bu arayışlar, uygulanan tekniklerin, kullanılan hammaddelerin, elde edilen ürünlerin teknolojik gelişmelere paralel olarak sürekli yenilenmesini gerektirmektedir.

Tekstil endüstrisinde boyama sırasında yüksek miktarlarda temiz su tüketilmektedir. Boyama sonrasında ise banyoda kalan fikse olmamış boyar madde, inorganik tuzlar, alkaliler vb. pek çok kimyasal atık, önemli atık yükü oluşturmaktadır. Bu nedenle, boyama işlemindeki su, enerji, boyar madde ve kimyasal tüketimini, atık yükünü ve atık su kirliliğini azaltmak üzere daha ekolojik ve sürdürülebilir yöntemlere gereksinim vardır (Khatri ve diğ., 2014). Ayrıca, dünya nüfusunun artmasına paralel olarak tekstil endüstrisine yönelik kişi başına talebin de sürekli artacağı kolayca tahmin edilebilir. Bu sebeple, günümüzde su kullanımını azaltmak ve zararlı kimyasalları uzaklaştırmak ve hatta geri kazanmaya yönelik çözümler bulmak, ihtiyaçtan ziyade bir zorunluluk haline gelmiştir (King, 2007).

Tekstil endüstrisinin ekolojiye olumsuz etkisinin azaltılabilmesi için çevre dostu ve sürdürülebilir boyama yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Xia ve diğ., 2018). Daha az kimyasal madde ve enerji tüketilen işlemler daha sürdürülebilir ve daha az kirlitici olacaktır. Pek çok araştırmacı daha sürdürülebilir reaktif boyama işlemi için alternatif yollar geliştirmiş, yeni yöntemler ortaya koymuş olsa da, çok büyük sermaye yatırımları gerektirdiğinden bunların pek çoğu ticarileştirilememiş, akademik seviyede kalmıştır. Geliştirilen yöntemlerden hiç biri pamuklu kumaşın boyanmasında tam sürdürülebilir bir uygulama sağlayamamıştır (Farrell, 2012).

Tekstil hazır giyim sektöründe en yaygın kullanılan boyar madde-lif kombinasyonu, reaktif boyar maddeler ve pamuktur. Pamuk lifinin boyanmasında reaktif boyar

maddeler dışında direkt, kükürt, azoik ve küp boyar maddeleri de kullanılmasına rağmen sahip oldukları üstün boyama özelliklerinden dolayı reaktif boyar maddeler, pamuklu kumaşların boyanmasında yaygın olarak kullanılan temel boyar madde grubudur. Bununla birlikte boyama esnasında en fazla su tüketen ve çevreye zararlı atıklar oluşturan boyar madde-lif grubu da yine reaktif boyar madde ve pamuk ikilisidir (Khatrı ve diğ., 2014).

Reaktif boyar maddelerin renk serisi tamdır ve renkleri parlaktır. Diğer boyar maddelerden farklı olarak lif makromolekülleriyle reaksiyona girebilmekte ve life kovalent bağ ile bağlanabilmektedirler. Soğuk, ılık ve sıcak boyama şartlarında uygulanabilen reaktif boyar maddelerin, düşük sıcaklıkta boyama yapılabilen grupları enerji tüketimini azalttığından, bu boyar madde sınıfı kısa zamanda gelişmiştir. Boyar madde üreticileri tarafından çeşitli reaktif gruplar içeren mono-, bi- ve polifonksiyonel yapıda olan, farklı reaktiflik ve fonksiyonellik özelliklerine sahip reaktif boyar maddeler geliştirilmiştir.

Pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanmasında kullanılan klasik yöntemler, yüksek su tüketimi ve enerji gerektiren, yüksek maliyetli, ekolojik olmayan ve çevre kirliliği yaratan işlemlerdir. Ayrıca, ürün özellikleri üzerinde de negatif etki oluşturmaktadırlar. Bu sebeple, pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması konusunda iyileştirmeler yapılması gerekmektedir. Bu pencereden bakıldığında, terbiye işlemlerinde bugünün zorlu ekolojik ve ekonomik ihtiyaçlarına yönelik özgün anlayışlar içeren, uygulanabilir ve çevre dostu yöntemlerin ortaya konması kaçınılmaz hale gelmiştir.

Bu tez çalışmasında da bu anlayışa katkı oluşturabilecek ekolojik bir reaktif boyama işlemi ortaya konulmuştur.

## **1.1 Genel Bilgiler**

Dünya'nın % 71' i su ile kaplı olmasına karşın sadece % 2.5' i temiz ve kullanılabilir sudur. Dünya'daki suyun % 97.5' i ise tuzlu sudur ve insan tüketimine uygun değildir. Erişilebilir temiz su ise dünya yüzeyinin sadece % 0,27' si kadardır, geri kalan temiz su kutuplarda, buzul ve yeraltında yer almaktadır (Korzoun ve diğ., 1978).

Nüfus ve sanayi faaliyetlerindeki hızlı artış yüzünden su talebi, her 21 yılda iki katına çıkmaktadır. Son yıllarda yağışların azalmasından dolayı, dünya nüfusunun yarısından

fazlasının temiz suya erişimi daha zor bir hale gelmiştir. Birleşmiş Milletler'in su kaynakları ile ilgili raporlarında 80'den fazla ülkenin su sorunuyla karşı karşıya olduğu, 1.2 milyar kişinin tüketim için temiz suya erişemediği ve 2025 yılında da bu sayının 2.7 milyar olacağını öngörüldüğü belirtilmektedir. Su kaynaklarının kirlenmesindeki sebeplerin başında boyar madde içeren endüstriyel atıksuları gelmektedir (Ahuja, 2009).

Hem ekosistemi hem de insan sağlığını tehdit eden bu toksik boyar maddeler, güneş ışığına ve ısıya karşı dirençlidir. Dünya çapında, tekstil, ilaç, gıda, deri, gibi pek çok endüstride yıllık 700,000 ton civarında, 10,000 farklı boyar madde ve pigment üretimi olmaktadır. Bu üretimin sadece, % 1-15'i atık olup, yasalara uygun bir şekilde arıtım tesislerinde işlem görüp, deşarj edilmektedir (Christie, 2007).

Küresel bir sorun olan su kaynaklarının temiz tutulması, insan sağlığı ve çevre için hayati önem taşıdığından hem toplum kuruluşları, hem de sanayiler, su ve atık su için gelişen teknolojik uygulamalardan yararlanmakta ve bu konudaki çalışmalarını desteklemektedirler (Ahuja, 2009).

Kirlenmeyi ortadan kaldırmak ve atıksuyu renksizleştirmek için kullanılan kimyasallar da atıklara neden olmaktadır. Bu işlemler için kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu zararlı salınımlar, çevre yasaları ile daha da daraltılan limitler aracılığıyla zorlayıcı yaptırımlar ortaya koymaktadır. Tüm bu nedenlerle reaktif boyama konusunda yeni, sürdürülebilir ve ekolojik yöntemler ortaya konması gerekmektedir.

Reaktif boyar maddelerin diğer boyar maddelere göre avantajları; canlı renklere sahip olması, farklı boyama yöntemleri ile de tekrarlanabilir olması, düzgün boyama yapılabilmesi, geniş renk paleti, boyar maddenin lif içine hızlı difüzyonu ve lifle kovalent bağ oluşturması dolayısıyla yüksek haslık özellikleri, kolay uygulanabilirliği sayesinde düşük enerji gereksinimi, raf ömrünün uzunluğu şeklinde sıralanabilir (Hunger, 2003).

Reaktif boyar maddelerin dezavantajları ise; kolay hidrolize olmaları ve düşük fikse yüzdeleri nedeniyle atık suda fazla miktarda bulunmalarıdır. Boyama işlemlerinde yüksek miktarlarda kimyasal ve su tüketilmektedir. Hem boyama işleminde hem de diğer işlem adımlarında kullanılan inorganik ve organik yapıdaki kimyasalların çeşitlerine göre, oluşan atıksuların özellikleri de değişiklikler göstermektedir. Boyar maddelerin suda yaşayan organizmalarda birikmesi, kanserojenik ve zararlı

bileşiklerin ortaya çıkma riskini arttırmaktadır. Bu konu göz önünde bulundurulduğunda, tekstil atıksularının renksizleştirme işlemleri çevre için büyük önem arz etmektedir. Fakat, atık sularındaki boyar maddelerin karmaşık kimyevi yapıları ve sentetik içeriklerine dayanarak uzaklaştırılması çok zahmetli bir iştir. Renkli atıksuların renksizleştirilmesi için çeşitli alternatif yöntemler mevcuttur (Santhy ve Selvapathy, 2006). Günümüzde reaktif boyama sürecinin daha ekolojik bir hale gelmesi için çalışmalar devam etmektedir. Özellikle boyama işlemi sonrası oluşan atıksuyun incelenmesi üzerine çok sayıda çalışma yürütülmektedir.

## **1.2 Tez Çalışmasının Temel Amacı, Kapsamı ve İzlenen Yol**

Reaktif boyar maddeler, günümüzde tekstil endüstrisinde en çok kullanılan boyar maddeler ve boyama işlemlerinde yüksek su tüketimi ve ciddi atık yükü söz konusu olduğu için, teorik ve deneysel pek çok araştırmaya konu olmuştur. Yapılan literatür araştırması neticesinde boyama işleminde su tüketimini azaltacak, oluşan atık miktarını azaltacak hatta geri dönüştürülebilir atık verebilecek reaktif boyar maddelerin geliştirilmesi konusunda bir takım çalışmaların gerçekleştirildiği ancak, net bir sonuç alınmadığı görülmüştür.

Avrupa Bölgesel Kalkınma Fonu'nun tanımına göre sürdürülebilir bir reaktif boyama işlemi, mevcut yöntemler ile eş değer ya da daha yüksek kalitede, eşit ya da daha düşük maliyetli, çevreye daha az zararlı atık veren, yenilenebilir kaynaklar kullanılmasını hedefleyen, besin ve su döngüsüne negatif etkisi olmayan bir boyama olmalıdır (Lawrence, 2017).

Bu bağlamda bu tez çalışmasında, hazır giyim ve konfeksiyon ürünlerinin büyük bölümünü oluşturan pamuklu ürünlerin, tekstil ihracat sektöründe en yaygın tercih edilen boyar madde grubu olan reaktif boyar maddelerle boyanması süreci için, geliştirilecek yöntem ile daha az su tüketimi ile çevreye daha az zararlı atık veren bir boyama işleminin tasarımı amaçlanmaktadır. Çalışmaya başlamadan önce 5 temel hedef; ekolojik ve sürdürülebilir reaktif boyama ile ilgili geniş bir literatür taraması yapmak, boyamada kullanılan inorganik tuz yerine kullanılabilir organik tuz alternatiflerini belirlemek, boyamada su ve yardımcı kimyasal tüketiminin azaltılması için boyama banyosunda su yerine ve yardımcı kimyasal olarak kullanılabilir alternatif ürünleri tespit etmek, yıkama işlemlerinin banyo sıcaklığını ve sayısını azaltabilecek yeni ürünler ve uygulama koşulları hakkında bilgi sahibi olmak ve

yapılacak deneysel çalışmalar ile elde edilen verilerin karşılaştırılması sonucunda optimum ürünler ve işlem şartlarının belirlenmesi olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada, yüksek oranda çevre kirliliğine ve kaynakların tüketilmesine neden olan pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanmasında, daha sürdürülebilir ve kaynak tüketiminin optimizasyonu için alternatif yöntem ve kimyasalların uygulama çalışmaları yapılmıştır. Yaşanılan bu sorunlar temel olarak; biyolojik olarak parçalanamayan inorganik tuzların, alkalilerin, diğer yardımcı kimyasallar ve boyar maddelerin kullanılması ve hem boyama hem de boyama sonrası yapılan ard işlemlerde yüksek miktarda su ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Bu problemleri azaltmak ve/veya ortadan kaldırmak için boyama işlemindeki her bir parametre tek tek ele alınmış ve alternatif olabilecek kimyasal maddeler belirlenmeye ve yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmasında, farklı yapı ve özelliklere sahip farklı reaktif boyar madde grupları ele alınarak organik tuz alternatifleri kullanımının boyama verimine etkisi, etanolün gerekli tuz ve su kullanımını minimize etme ya da ortadan kaldırmadaki performansı, yıkama işlemlerinin ekolojik etkilerini azaltmak için boya transfer inhibitörlerinin etki ve çalışma performanslarının sonuçları detaylı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda test edilen numuneler %2 oranında mono fonksiyonel vinilsülfon grup içeren ve lif ile katılma reaksiyonu veren C.I. Reactive Red 180, mono fonksiyonel triazin grup içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren C.I. Reactive Red 24, bi fonksiyonel vinilsülfon ve triazin gruplarını içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren C.I. Reactive Red 195 olarak farklı yapı ve fonksiyonelliklere sahip 3 reaktif boyar madde grubu ile boyanmıştır. Bu üç farklı boyar madde grubunun, boyama işleminde inorganik tuz yerine kullanılabilecek sodyum sitrat, tetrasodyum GLDA, nitrotriasetik asit sodyum tuzu, poliakrilik asit sodyum tuzu gibi organik tuz alternatiflerinin boyama verimine etkisi incelenmiştir. Bunun yanı sıra boyama banyosunda yardımcı kimyasal ya da su yerine flottede kullanılabilecek etanolün gerekli tuz ve su kullanımını minimize etme ya da ortadan kaldırmadaki performansı değerlendirilmiştir. Aynı zamanda yıkama işlemlerinde kullanılan klasik deterjanlar yerine boya transfer inhibitörü kullanımının yıkama işleminin ekolojik etkilerini azaltmadaki etkinlik ve çalışma performanslarının sonuçları detaylı olarak verilmiştir. Böylece, seçilen 3 farklı reaktif boyar madde grubu, 4 farklı organik tuzun üçer farklı konsantrasyonunda, 4 farklı boyama banyosunda boyama işlemi gerçekleştirilmiş ve

boyanan her bir numune için 2 farklı boya transfer inhibitörünün ikişer farklı konsantrasyonunda yıkama işlemi yapılmıştır. Testler sonrası her bir kumaş numunesinin spektrofotometre ile renk verimleri ölçülmüştür. Spektrofotometre ile elde edilen değerlerin sayısal olarak dağılımları SPSS programında analiz edilmiştir. Farklı miktarlarda, çeşitli tuzların kullanımı, farklı miktarlarda etanol kullanımı ve farklı miktarlarda çeşitli boya transfer inhibitörü kullanımının üç farklı reaktif boyar maddenin boyama verimi üzerindeki etkisi grafikler ile ortaya konmuştur.

### **1.3 Özgün Değer ve Yaygın Etki**

Literatür incelendiğinde ekolojik reaktif boyama ile ilgili ülkemizde ve uluslararası literatürde çeşitli çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Buna karşın bu tez çalışmasında ele alınan parametreler ve ortaya konan özgün materyeller ile sürdürülebilir ve ekolojik boyama konusunda ulusal ve uluslararası literatürde bir tez çalışmasına rastlanmamıştır.

Daha ekolojik bir boyama işlemi için çevre dostu yardımcı kimyasalların kullanımı, farklı yöntem ve malzemelerle işlemlerin optimizasyonu, boyama banyosunun geri kazanımı gibi çevreye olumsuz etkileri minimuma indirecek yöntemler geliştirmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Fakat yaşanan sorunları çözmeye çalışan bu yöntem ve yaklaşımlar hem boyar madde ve kimyasalların hem de boyama yöntemlerinin değiştirilmesini gerektirirken yatırım masraflarını da arttıran çözümler olmuştur.

Tekstil endüstrisinde, tüm boyar madde- lif kombinasyonları değerlendirildiğinde, reaktif boyar maddelerle boyanmış pamuk elyafının kg'ı başına çok yüksek miktarda su tüketildiği görülmektedir. Ayrıca, bu durum birim elyaf kütlesi başına en yüksek tuz, alkali ve organik maddenin deşarjına sebep olmaktadır (Schmidt ve diğ., 2003). Bu yüzden pamuklu kumaşın reaktif boyar maddelerle boyanması hususunda geliştirilecek bir ekolojik alternatif teknik, oldukça geniş bir kullanım alanı bulacaktır. Tüm bu sebeplerle bu tez çalışması, ekolojik boyama adına önemli bir kaynak teşkil edecektir.

Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler ve denenilen yöntemlerle , daha az su kullanılarak çevreye zararı daha az olan madde atımına müsaade edecek boyama işlemi geliştirilmeye çalışılmaktadır. Tekstil endüstrisinde, boyama kriterlerini



belirlerken daha gerçekçi çözümler üzerinden yola çıkılması hem boyama işleminden alınacak verim hem çevre, hem de insan üzerinde olumlu gelişmelere ön ayak olacaktır.

#### **1.4 Problemin Tarihsel Gelişimi ve Literatür Araştırması**

Boyar maddeler, uygulandığı malzemeye renk veren maddeler olup tekstil, gıda, ilaç, plastik, deri sanayi gibi çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır. Boyar madde, yapısındaki kromofor ile belirli bir spektrumdaki ışığı absorbe ederek farklı renklerin görünmesini sağlamaktadır. Renklendirici maddelerin 180.000 yıl önce ilk insan türü Neandertaller tarafından kullanıldığı bilinmektedir (Gupta ve Suhas, 2009).

Bilinen ilk organik renklendirici madde ise mumyalamada kullanılan indigo mavisidir (Gordon ve Gregory, 1983). Boyar maddeler asırlar boyunca doğal yollarla elde edilip kullanılmıştır. MS 1856 yılında ilk defa Perkin tarafından sentetik olarak üretilmiş ve günümüze kadar gelmiştir (Hunger, 2003).

Tüm dünyada yıllık yaklaşık 700,000 ton üretimi söz konusu olan boyar maddelerin toksik ve kararlı yapılarının çevreye zarar vermesini önlemek amacıyla çeşitli kanunlar çıkartılmıştır. Banyo atıklarının doğal ortama direkt deşarjı engellenirken çeşitli arıtım işlemlerine tabi tutulması yasalarca zorunlu hale getirilmiştir (Papic ve diğ., 2004).

Boyar madde üretiminin ülkeler açısından tarihsel gelişimi incelendiğinde, Birinci Dünya Savaşı yıllarına kadar dünya boyar madde ihtiyacının büyük bir kısmını Almanya'nın karşıladığı görülmektedir. 1. Dünya Savaşı'ndan sonra ise, ticari anlamda ülkeler arası bağların zayıflamasıyla, A.B.D. ile birlikte diğer ülkeler, 1938 yılı sonrasındaysa, Doğu Blok'u ve Sovyetler Birliği kendi boyar madde üretim faaliyetlerini başlatmışlardır. 2. Dünya Savaşı sonrasında, Alman patentlerinin kullanılabilir olmasıyla, özellikle Batı ülkelerinde boyar madde üretimi artmıştır. Sektördeki rekabet, boyar madde üretimindeki söz sahibi ülkeleri yeni boyar madde çeşitlerini araştırma ve geliştirme faaliyetlerine itmiştir.

Türkiye'deyse, boyar madde üretim faaliyetleri ilk defa 1943 yılında Silahlı Kuvvetlerin ihtiyacını karşılamak üzere haki renk boyar maddenin üretilmesi amacıyla Sümerbank'ın desteğiyle, Karabük Demir ve Çelik Fabrikaları'nın yan tesisinde başlatılmıştır. Sonrasında 1954 yılında, diğer firmaların da desteği ile Sümerbank,

ülkemin boyar madde ihtiyacını gidermek ve ithalatı engellemek için Mensucat Boyaları A.Ş.'yi kurmuştur (Alıcılar ve Murathan, 1998).

Reaktif boyar maddeler ise 1956 yılından itibaren dünyada ticari olarak yaygın hale gelmiştir. Selüloz lifleri için ilk reaktif boyar madde ICI (Zeneca) firması tarafından 1956'da üretilmiştir (Rivlin 1992).

Literatür araştırması neticesinde, pamuklu kumaşların reaktif boyar maddeler ile boyanmasındaki eksik yönleri azaltmak için çeşitli çalışmalar yapıldığı, ancak hala bir takım geliştirilmesi gereken kısımlar olduğu saptanmıştır. Pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması ile ilgili yürütülen çalışmaların, genellikle uygun maliyetli ve istenilen haslık değerlerine sahip boyamanın gerçekleştirilmesinde yoğunlaştığı görülmektedir. Etkili kromoforların geliştirilmesi, tuz yükünün azaltılması ve atıksuların renksizleştirilip geri kazanımı, bi- ve poli-fonksiyonel boyar maddelerin geliştirilmesi ve su yerine başka çözücü ortamlarda boyama yapılması gibi farklı konularda çalışmalar yapılmıştır. Pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması konusunda yürütülen çalışmalardan bazıları aşağıda kısaca anlatılmıştır.

Leblanc (1987) çalışmasında pamuğun iki adımlı emdirme-kurutma-emdirme-buharlama (pad-dry-pad-steam) yöntemine göre boyanmasında, iki banyo arasında yapılan kurutma işlemine alternatif vakumlu emme tertibatı kullanmıştır. Çalışmada, buharlama işleminden önce yapılan vakumlama ile yüksek afiniteli boyar maddelerde fikse olma oranının standart yönteminkine göre daha fazla olduğu gösterilmiştir.

Kanık (1988), pamuğun reaktif boyar maddeler ile soğukta bekletme (pad-batch) metoduna göre boyama işleminde, folyo içinde bekletme yöntemiyle vakum ortamında bekletme yöntemlerini kıyaslamıştır. Çalışma neticesinde yöntemlerin birbirine yakın renk verimi sonuçları verdiği belirtilmiştir.

Lewis ve Lei (1989), selüloz esaslı liflerin kimyasal modifikasyonu ile standart boyanabilirlik özelliklerinin geliştirilebileceğini gösterdikleri çalışmalarında, pamuklu kumaşı poliamid- epiklorhidrin reçineyle önileme tabii tutmuş, sonra da reaktif boyar madde ile boyamışlardır. Deneyler sonunda modifiye işlem görmüş kumaş ile görmemiş kumaşların renk değerleri, ışık haslık değerlerini ve fikse özelliklerini karşılaştırmış, oldukça tatmin edici sonuçlar bulmuşlardır.

Smith ve Thakore (1991), reaktif boyar madde banyolarında ultrasonik enerji etkisini araştırmışlardır. Gerçekleştirilen deneylerle vinilsülfon yapıdaki bir reaktif boyar

maddenin ultrasonik enerjiye maruz bırakıldığında hidroliz olma koşulları araştırılmıştır. Çalışma neticesinde homojen durumlarda olumlu sonuçlar bulunmuş, bununla birlikte ısı, kimyasal madde kullanımı ve süre ile ilgili ultrasonik sistemin geleneksel sistemlerden daha farklı olabileceği öne sürülmüştür.

Imada ve diğ. (1992), pamuklu örme kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanması konusunda bir takım optimizasyon çalışmaları yürütmüşlerdir. Çalışmalarında boyama süresi, boyama dengesi (birincil ve ikincil çekme), boyar madde tipi ve eklenen yardımcı kimyasallar arasındaki ilişki incelenmiştir. Yardımcı madde ilavesi ve pH kontrolüyle her reaktif boyar madde için optimum fikse ve çekim gerçekleştiğini göstermişlerdir, uyguladıkları yöntem ile kısa boyama süresi, yüksek renk tekrarlanabilirliği gibi avantajlar kazanıldığını öne sürmüşlerdir.

Keqiang ve diğ. (1994) ise çalışmalarında pamuğun reaktif boyar maddelerle boyanması sırasında kullanılan çözeltilerin, boyama işleminden sonra ozonlanarak tekrar kullanılmasını incelemiştir. Çalışma kapsamında 3 temel renk ve bunların kombinasyonu ile boyamalar gerçekleştirilmiş boyama sonrasında meydana gelen atık flotteler karıştırılıp filtrelenmiştir. Sonrasında atık flotte içerisindeki boyar maddeler ozonla çöktürülmüştür. Elde edilen ozonlanmış flottenin %90'ını alınıp, %10 temiz su ile karıştırılmış, yardımcı kimyasal olarak sadece %10 tuz ilave edilmiştir. Bu elde edilen banyo yeniden boyama işleminde kullanılmış ve bu işlemler 5 kez ardına tekrarlamıştır. Araştırmacılar, deney kapsamında gerçekleştirdikleri çalışmalarda mükemmel renk tekrarlanabilirliği ve birbirlerine oldukça yakın renk verimi değerleri elde etmişlerdir.

Isiyel (1997), örgü pamuklu kumaşların reaktif boyar maddeler ile çektirme metoduna göre boyanması işleminde tuz ve alkali kullanımları ve sıcaklığın elde edilecek renk verimine etkisini araştırmıştır. Çalışmasının sonucunda tuz ve soda derişimlerinin artmasının, boyar madde kuvvetini arttırdığı neticesine ulaşılmıştır.

Sayal (1998), pamuğun reaktif boyar maddelerle boyanması sonrası meydana gelen atık banyoyu tekrar kullanabilme konusunda 3 temel renk ve bunların kombinasyonu ile 4 boyama çözeltisi hazırlayıp denemeler yapmıştır. Sonrasında atık flottelerin hepsi karıştırılıp, Fe iyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve boyar maddeleri flotteden uzaklaştırıp, pH'ı düşürmek için az miktarda asit dışında hiçbir kimyasal madde kullanmadan %100 yenilenen flotte ile denemeleri arka arkaya üç kez tekrarlamıştır. Deneysel sonuçlar

renk tekrarlanabilirliğinin koyu tonlarda iyi çıktığını ve uygulanan yöntemin kimyasal açıdan ve enerji tüketimi açısından uygun maliyetli olduğunu ortaya koymuştur.

Shamey ve Nobbs (1999), bobin formundaki pamuk ipliklerinin reaktif boyar maddeler ile boyanması işlemi için bilgisayar kontrollü makine tasarlayarak boyama banyosu sıcaklığı, basıncı, flotte akış oranı ve yönü, pH ve çözeltideki boyar madde derişimi gibi parametrelerin ekrandan takip edilerek kontrol edilebilmesini sağlamışlardır.

Yang ve Li (2000), pamuk ve polyester karışımli kumaşların reaktif ve dispers boyar maddelerle yüksek sıcaklıkta tek banyoda boyanması için bir alkali işlemi geliştirmişlerdir. Bu işlemin özünde alkali ortamda boyanabilirlik özelliğine sahip dispers boyar madde ve yüksek sıcaklığa dayanabilecek reaktif boyar madde seçimi vardır. Çalışma kapsamında yürütölen deneylerle boyamaya etki eden sıcaklık, boyama süresi, pH, baziklik, tuz, konsantrasyonlar ve boyar madde yapıları gibi şartlar incelenmiştir. Sonuç olarak bu işlem ile zamandan kazanç, su ve enerji tüketimi azalması, arıtma işleminde kullanılacak kimyasallardan kazanç gibi olumlu etkiler elde edilmiştir.

Hauser (2000), 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür bileşigi kullanarak pamuğun boyanmasında çevre kirliliği ve enerji tüketimini azaltan modifiye bir işlem geliştirdiği çalışmasında, pamukta kovalent bağ oluşturabilen katyonik alanlar oluşturulmuştur. Çalışma neticesinde işlem süresi, renk haslıkları, gerekli enerji kullanımı ve atık yükü açısından karşılaştırmalar yapılmış ve olumlu neticeler elde edilmiştir.

Yumuşak (2001), % 100 pamuklu kumaşı 1 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L ve 50 g/L konsantrasyonundaki Reactive Black 5 boyar maddesi ile yapılan boyama işleminde tuz olarak bakır sülfat ya da nikel klorür kullanımının haslıklar üzerindeki etkisini incelemiştir. Yapılan boyamalar sonrasında numunelerin yıkama, sürtme ve ışık haslıkları incelenmiştir. Çalışma neticesinde nikel klorürün haslıklar üzerinde etkisi olmadığı, ancak bakır sülfatın ışık haslığı ve yıkama haslığını bir miktar arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Aniş ve Eren (2003) çalışmalarında, tek banyoda/adımda boyanmış pamuk-polyester karışımlarının renk haslık özelliklerinin geliştirilmesi adına altı farklı yıkama işlemi uygulamış ve elde edilen haslıkları değerlendirmiştir. Redüktif yıkama işleminin çıkarıldığı boyama işlemlerinde, derin renklere haslıkların yetersiz olduğu ve bu

durumun oksidatif yıkama ile çözülebileceği önerilmiştir. Bu çalışmanın devamı olarak Anış ve Eren (2004), pamuk-polyester karışımı kumaşların tek adımda alkali ortamdaki boyamalarında boyar madde seçimini araştırmışlardır. Pamuğun boyanmasında reaktif boyar madde olarak monoklorotriazin (MCT) esaslı boyar maddelerin, yüksek sıcaklığa dayanıklı olması ve nötr ortamda boyayabilme özellikleri taşıması nedeni ile, tek adımda boyama işlemi için en uygun boyar maddeler olduğunu söylemişlerdir.

Yurdakul ve diğ. (2003), %100 pamuklu örme ve dokuma kumaşları, farklı renlerdeki reaktif boyar maddelerle %3 ve %6 konsantrasyonlarda boyamış ve 15 farklı yumuşatıcı kullanarak yumuşatıcıların haslık değerleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan testler neticesinde, yumuşatıcı uygulanmamış numune ile her bir yumuşatıcı uygulanmış numune arasındaki yaş ve kuru sürtme haslığı, yıkama haslığı, ışık haslığı ve hidrofilité değerleri karşılaştırılmıştır. Yumuşatıcılı ve yumuşatıcısız örnekler arasındaki haslıkların delta E renk farklılıkları hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kullanılan boyar madde sınıfından bağımsız olarak tüm yumuşatıcı cinslerinde yıkama haslıklarında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Kuru sürtme haslıklarında ise, tüm koyu renlerde yumuşatıcıların haslık sonucunu 0.5 puan düşürdüğü, bunun yanı sıra yaş sürtme haslıklarında yumuşatıcıların herhangi bir etkisinin olmadığı sonucu elde edilmiştir.

Maeda ve diğ. (2004) çalışmasında, pamuk-polyester karışımı kumaşların reaktif-dispers boyar maddelerle tek adımda süperkritik karbondioksit ortamında boyamış ve klasik termofikse yöntemi ile sonuçları karşılaştırmıştır. Yüksek renk verimi ve yıkama haslıkları elde edilen çalışmada renk haslık özelliklerinin termofikse metoduna göre çok yüksek olabileceği vurgulanmıştır.

Ahmed (2005), pamuğu reaktif boyar maddelerle çektirme yöntemine göre boyamış, inorganik sodyum sülfat tuzunun yerine, organik olan sodyum edat tuzunu kullanmıştır. Çalışmada kumaşlar sodyum sülfat ve sodyum edat kullanılarak çeşitli parametrelere göre boyanmış, renk verimleri ve haslık özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, organik bir tuz olan sodyum edatın, kumaşın boyar madde çekimi ve fiksajı üzerinde olumlu etkileri olduğu ortaya konulmuştur.

İçoğlu (2006) çalışmasında, vinilsülfon yapıdaki reaktif boyar madde ile çeşitli gramaj, sıklık, ve örgü yapısındaki 8 adet pamuklu dokuma kumaşı, üç farklı

konsantrasyonda (20g/L, 60g/L, 120g/L) ve dört farklı yöntem kullanarak (pad-batch, pad-steam, pad-termozol, çektirme) boyamıştır. Çalışmada, kullanılan vinilsülfon yapıdaki reaktif boyar maddeyle kullanılan boyama yönteminin haslık özellikleri ve renk derinlikleri açısından birbirlerine göre avantajlı ve dezavantajlı yanları ortaya konulmuştur.

Lewis (2008), pamuklu kumaş üzerinde çeşitli reaktif boyar maddelerin nötr fiksasyonunun (pH:7) incelendiği çalışmada, elektrolit konsantrasyonunun artırılması, mümkün olan en düşük çözelti oranlarında çalışılması ve floro-triazin için 100 °C'de boyanmasıyla umut verici sonuçlar elde etmiştir.

Sostar ve diğ. (2008), yardımcı kimyasal eklenmesinin reaktif boyamaya etkisini incelendiği çalışmada bir tekstil fabrikasından alınan iki farklı boyama reçetesini incelemiştir. Çalışmanın amacı, mevcut reçetedeki tehlikeli kimyasalları çevre dostu ürünlerle değiştirmektir.

Ahmed ve El-Shishtawy (2010), tekstil liflerinin renklendirilmesinde yeni teknolojilerin kullanımı konusundaki çalışmalarında tekstil elyafının renklendirilmesindeki son gelişmelerin bir özetini sunmuşlardır. Yeni teknolojilere, özellikle nanoteknoloji, elektrokimya, süperkritik karbondioksit ortamında renklendirme, plazma, ultrasonik ve mikrodalga gibi fizikokimyasal yöntemlere ve bunların tekstil liflerinin renklendirilmesinde kullanımlarına önem verileceği vurgulanmıştır.

Popescu ve diğ. (2011) çalışmalarında pamuk lifinin izotermal boyama şartlarında iki farklı reaktif boyar madde ile farklı sıcaklıklarda boyanması sonrasında elde edilen çekim eğrilerini incelemiştir. Çalışmada boyama koşullarından elde edilen sonuçlar değişen ve değişmeyen parametreler olarak gruplandırılmıştır.

Ristic ve Ristic (2012) çalışmalarında, ticari marka olan Sintegal V7 Conc ürünlerinin yardımıyla, pamuklu kumaşların katyonik modifikasyonunun reaktif boyama özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Katyonize kumaşların reaktif boyar maddelerle tuz kullanılmadan boyanmasında boyar madde konsantrasyonu arttıkça, renk konsantrasyonunun arttığını gözlemlemiştir. Boya banyosunda tuz bulunması, tüm kumaşlarda çektirme ve fiksasyonunu olumlu yönde etkilemiştir.

Bahtiyari ve diğ. (2012), deniz suyu tuzluluğundan esinlenerek pamuklu kumaşın terbiye işlemlerinde deniz suyunun kullanılabilirliğini öne sürmüştür. Deniz suyunun

sahip olduğu pH'ın ıslanabilirlik ve kasar işlemleri için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Reaktif boyar maddelerle çektirme yöntemine göre yapılan boyama işlemlerinde afinite, boyama koyuluğu ve flotte oranına bağlı olarak yaklaşık 10-100 g/L tuz kullanılmıştır. Çalışma neticesinde deniz suyu tuzluluk derecesi ile boyamalarda tuz gereksiniminin büyük oranda azalacağını düşünöldüğu vurgulanmıştır.

Farrell (2012)'ye göre, doğal görünömleri ve yumuşak dokusu ile vazgeçilmez olan pamuklu giysilerin renklendirme işleminde reaktif boyar maddelerin kullanılması haslıklar açısından kaçınılmaz olduğu için boyama işlemleri çevreci bir yaklaşımı gerektirmektedir.

Farrell (2012) çalışmasında 3-kloro-2-hidroksipropiltrimetilamonyum klorür (CHPTAC) kullanılarak pamuğun kalıcı bir pozitif yük ile katyonikleştirilmesi ve modifikasyonu anlatılmaktadır. Çalışmada CHPTAC düşük yaş alım (pick-up) oranlarında köpük formunda kumaşa başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Katyonikleştirilmiş pamuğun boyanabilirliğini reflektans data değerleriyle ilişkilendiren modeller, katyonize kumaşın boyanabilirliğinin hızlı ve doğru bir şekilde belirlenmesine olanak tanımaktadır. Ek olarak, katyonizasyon miktarını tahmin etmek ve klasik boyalı pamuk liflerine göre katyonik pamuk liflerinde boyama reçete değişimlerini tahmin etmek için bir yöntem sunulmaktadır.

Yi ve diğ. (2012) çalışmasında, pamuklu kumaşların CI Reactive Red 195 boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Noniyonik yüzey aktif madde olan Triton X-100'in, adsorpsiyon üzerine etkisi deneysel olarak araştırılmıştır. Çalışmada noniyonik yüzey aktif madde ile işlem görmüş pamuklu kumaşların adsorpsiyon özelliğinin daha güçlü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Özdemir ve Tutak (2013) çalışmasında, Denactive Red BRN boyar maddesini kullanarak, %100 pamuklu kumaşı, 3 farklı boyar madde konsantrasyonu ve 3 farklı tuz konsantrasyonunda boyanmıştır. Boyama işleminde, UV-VIS ile renk ölçümleri yapılmış ve boyama grafikleri oluşturulmuştur. Kumaşlar için flotte oranı 1:20 (5 g kumaş için 100 mL boya banyosu) olarak alınarak %0.1, %0.5, %1 ve %2 olmak üzere 4 farklı boyama oranı test edilmiştir. Tüm boyar madde miktarları hazırlanan %1'lik stok boyar madde çözeltisinden alınmıştır. Tüm reaktif boyamalar için 50 g/L, 70 g/L ve 100 g/L sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve 20 g/L soda kullanılmıştır. Test sonuçlarına

göre, tuz miktarının artırılması çekimi artırırken, boyama yüzdesine göre düşüş göstermiştir. Genel olarak her boyama tipinde % 90 üzerinde boyama alımı söz konusudur. Tuz konsantrasyonunun artırılması boyar madde alımı ve hızını arttırarak tüm boyama süresinin kılalmasına yol açmıştır.

Haggag ve diğ. (2014), mikrodalga ışınlama tekniğı ile reaktif boyar maddeler kullanılarak boyama üzerine çalışmıştır. Boyar madde, alkali ve, tuz konsantrasyonu, kullanılan mikrodalga gücü ve çözelti oranı gibi farklı parametreler incelenmiş ve sonuçlar klasik yöntemlerle karşılaştırılmıştır.

Ali ve diğ. (2014) çalışmasında reaktif boyama işlemi, katalaz enzimi ile ön terbiyesi yapılmış pamuklu havlu kumaşta başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Klasik yönteme kıyasla, su tüketiminde yaklaşık % 400 ve termal enerjide % 50 potansiyel tasarruf sağlanmıştır. Renk verimi (K/S) açısından ise klasik yönteme göre biraz daha düşük sonuçlar elde edilmiştir.

Agrawal (2015), pamuklu kumaşın reaktif boyar maddelerle boyanmasında sürdürülebilirlik ve enerji verimliliğini incelemiştir. Çalışmada, enerji verimliliğinin sağlanması için boyama esnasında sıcaklığın düşürülmesi gerektiğı fikri incelenmiştir. Bu kapsamda, düşük sıcaklıklarda bis-monoklor-s-triazin reaktif boyar maddelerin uygulanabilmesi için uygun koşulların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Boyama işlemleri, bir alkali kimyasal madde ve trietanolamin varlığında gerçekleştirilmiştir. Klasik boyama işlemi ve trietanolamin varlığında yapılan boyama işleminde alkali olarak sodyum karbonat kullanılmıştır. Boyalı numunelerin renk verimleri spektrofotometrede ölçülmüş ve klasik yöntemle boyanmış numunelerinkiyile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, boyama performansının alkali kullanımı ile arttığı belirtilmiştir.

Fang ve diğ. (2015) çalışmasında, pamuklu kumaş ekolojik katyonik bir polimer ile kimyasal olarak değiştirilmiştir. Katyonik polimer bu çalışma kapsamında geliştirilmiş olan üç aşamalı bir polikondensasyonun metodu kullanılarak sentezlenmiştir. İşlem görmüş kumaşın tuzsuz boyama neticesinde gösterdiği renk haslığı ve yırtılma mukavemeti özelliklerinin, işlem görmemiş kumaşa göre daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ortaya konan kumaşın reaktif boyar maddeler ile boyanması sonucu çevreye daha az miktarda atık su atıldığı belirtilmiştir.



Amin ve Blackburn (2015), ard yıkama işlemlerinde boya transferini önleyici-inhibitörü etkisini inceledikleri çalışmalarında, DTI'ların pamuk üzerinde kalan hidrolize reaktif boyar maddelerin yıkanmasında kullanılması sonucu; çalışma süresini, su tüketimini ve enerji tüketimini önemli ölçüde azalttığını ve daha verimli, ekonomik ve sürdürülebilir bir işlem geliştirilmesini sağladığını belirtmişlerdir. Çalışmaya göre, DTI'lar gelişmiş yıkama prosedüründe kullanıldığında, anyonik boyar madde molekülleri ile bir kompleksin oluşumu yoluyla nispeten yüksek seviyelerde hidroliz olmuş boyar maddenin uzaklaştırılmasını mümkün kılmaktadır. Çalışma neticesinde hidroliz olmuş boyar maddenin uzaklaştırılmasında en etkili olan DTI'nın polivinilpiridin-N-oksit polimerleri olduğu sonucu elde edilmiştir. Bunun dışında, polivinilpirolidon ve polivinilpiridbetain polimerlerinin de hidrolize boyar maddenin uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu belirtilmiştir.

Rathinamoorthy ve diğ. (2016), yıkamada kullanılan DTI' miktarlarının optimizasyonu konusunda çalışmışlardır. DTI polimeri olarak polivinil pirolidon kullanmışlar ve pamuklu kumaşın reaktif boyar maddelerle boyanmasından sonra yıkanmasını standart bir deterjan ile kıyaslamışlardır. Sonuç olarak DTI polimeri ile daha iyi sonuç elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Islam (2016), çalışmasında pamuklu kumaşın reaktif boyar maddelerle boyanması esnasında çevreye atılan kirliliğin azaltılması için zararlı yardımcı kimyasallar yerine, düşük konsantrasyonda etanol kullanmıştır. Çalışmada haslık özellikleri ve boyama dereceleri de kontrol edilmiştir. Reaktif boyama reçetesine etanol ilave edildiğinde yıkamada renk haslığı ve sürtme haslığı özelliklerinin değişmediği görülmüştür. Sonuç olarak zararlı yardımcı kimyasal maddeler yerine etanol kullanımı ile çevre dostu bir boyama işlemi önerilmiştir.

Lawrence, (2017), Avrupa Birliği projesi kapsamında gerçekleştirdiği çalışmasında, sürdürülebilir kimyanın günümüzde bir zorunluluk olduğunu vurgulamış; hammadde, enerji, su ve atıklar konusunda yeni ve özgün çalışmalara ihtiyaç olduğunu söylemiştir.

Siddiqua ve diğ. (2017), iki fonksiyonel grup içeren bir reaktif boyar madde sentezleyerek, selülozik esaslı kumaşları boyamışlardır. Sentezlenen boyar madde, vinilsülfon ve monoklortriazin fonksiyonel gruplarını içermektedir. Çalışma kapsamında boyama sıcaklığı, tuz konsantrasyonu ve alkali gibi çektirme yöntemi için önemli olan parametreler optimize edilmiş ve etkileşimleri incelenmiştir. Sonuçlar,

61.5 °C'nin boyar maddenin pamuklu kumaş üzerine maksimum çektirme ve fiksasyonu için uygun olduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalar optimum tuz (30.01 g/L) ve alkali (22.32 g/L) konsantrasyonda, deneysel olarak % 84.98 ( $\pm 3$ ) çektirme ve selüloz kumaş üzerinde % 79.00 ( $\pm 3$ ) fiksasyon ile sonuçlanmıştır. Pamuklu kumaşa uygulanan bu yeni reaktif boyar maddenin haslık özelliklerinin çok iyi olduğu da vurgulanmıştır. Sonuçların ticari reaktif boyar madde ile karşılaştırılması, elde edilen sonuçların ticari boyama için uygun olduğunu göstermiştir.

Lopez ve diğ. (2017), çok bileşenli bir yıkama modeli ortamında hidrofobik bir boyar maddenin desorpsiyon ve çekim kinetiğini incelemek için analitik bir yaklaşım sunmuşlardır. Bir naylon kumaş (beyaz poliamid), deterjan miselleri ve bir polyester refakat (kırmızı polyester) arasındaki boyar madde transfer işlemi, kolorimetrik analiz kombinasyonu ile belirlenmiştir. Çalışmada sunulan metodoloji, hidrofobik moleküllerin amfipillerle çözülmesi ve katı malzemeler üzerinde boyar madde adsorpsiyonu arasındaki rekabete ilişkin bir görüş içermektedir ve bu yüzden boyar madde transferi inhibisyonunun yeni yaklaşımlarının tasarlanması için önemlidir.

Wang ve diğ. (2018) çalışmasında, susuz siloksanlı bir boyama sisteminde pamuklu tekstil ürünlerinin reaktif boyar maddelerle boyanması araştırılmıştır. Klasik yani su kullanılarak yapılan boyama ile karşılaştırıldığında, reaktif boyar maddelerin tamamı, susuz boyama sistemlerinde herhangi bir tuz kullanılmadan pamuklu kumaşlar tarafından adsorbe edilebilmiş ve boyar madde fiksasyonu da daha yüksek olarak tespit edilmiştir (susuz boyama için % 80-90; klasik boyama için % 40 ~% 50). Susuz boyama sistemlerinde, reaktif boyar maddelerin adsorpsiyon dengesine hızlıca ulaşılabilmiştir. Özellikle siloksanlı susuz boyama sisteminde, reaktif boyar maddenin adsorpsiyon denge süresi 25 °C'de sadece 5-10 dakika iken, su kullanılan boyama sisteminde 60 °C'de daha fazla zamana ihtiyaç duyulmuştur.

Hu ve diğ. (2018), yıkama aşamasındaki tatlı su tüketimini en aza indirmek için atıkların geri dönüşümü üzerine yenilikçi bir alternatif ele almışlardır. Bu amaçla, geri dönüşüm için durulama atıklarının giderilmesi için oldukça etkili bir katalizör ile katalitik ozonlama uygulanmıştır. Karbon aerojel (CA) içeren bimetalik hibrit malzeme (Ag-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CA) imal edilmiş ve ozonlama işlemleri ile durulama atıklarındaki kalıntı boyar maddelerin parçalanmasında katalizör olarak kullanılmıştır.

Sonuçlar, Ag-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CA'nın katılımının kimyasal oksidasyon gereksinimini % 30 oranında çarpıcı bir şekilde arttırdığını göstermektedir.

Xia ve diğ. (2018), pamuklu kumaşın reaktif boyar madde ile boyanmasında su ve tuz tüketimini azaltmak için etanol kullanmıştır. Pamuklu kumaş, önce alkali çözelti ile ön işleme tabi tutulmuş, ardından 6 farklı reaktif boyar madde ile 90 : 10 (v/v) etanol-su karışımında boyanmıştır. Elektron mikroskobu gibi çeşitli yöntemler kullanılarak, etanolün reaktif boyar maddelerin partikül boyutuna etkisi ve zeta potansiyeli etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Klasik yöntemlerle kıyaslandığında, tuz kullanılmadan etanol-su karışımında farklı reaktif boyar maddelerle boyanan pamuk ipliklerinin çekim (exhaustion), fiksaj, renk parlaklığı özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan literatür araştırması ile tez çalışmasında incelenmesi planlanan parametrelerin sürdürülebilir ve ekolojik boyama üzerindeki etkisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Literatür çalışmasında görülmüştür ki, reaktif boyamada ekoloji ve sürdürülebilirliği etkileyen her bir parametre tek başına ele alınmış, alternatif ürün ve metodlar ile iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında ise, boyama işlemindeki tüm sabit ve bağımlı değişkenlerin aralarındaki bağıntı birlikte incelenerek problemin çözümüne yönelik bir ilişki ortaya konulmuştur. Böylece sürdürülebilir ve ekolojik reaktif boyama işlemindeki her bir parametrenin sonuçlar üzerine etkisi hem ayrı ayrı hem de birarada incelenmiş, süreç iyileştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin sayısal olarak dağılımlarının belirlenmesi SPSS programı ile frekans analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu noktadan hareketle yapılan tez çalışmasında fikse ve çekim özellikleri daha yüksek olan bifonksiyonel boyar maddelerin yanı sıra multifonksiyonel boyar maddelerin kullanımı, boyamada inorganik tuz yerine organik ve biyobozunur olan sodyum sitrat tuzunun düşük miktarda kullanımı, boyama flottesine etanol ilavesi ve yıkama banyolarında deterjan yerine PVP gibi boya transfer inhibitörünün kullanımı ile boyama verimliliği daha yüksek, su ve enerji tüketimi daha az, çevreye daha az zararlı ve sürdürülebilir boyamalar yapılabildiği gösterilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında giriş bölümünün ardından ikinci bölümde pamuk elyafının genel yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, reaktif boyar maddeler, reaktif boyar maddelerle çektirme yöntemine göre boyama adımları kapsamlı bir şekilde

anlatılmıştır. Üçüncü bölümde reaktif boyamada su tüketimi ve yardımcı kimyasal madde tüketimi verildikten sonra, ekolojik reaktif boyamanın çevreye sağlayabileceği katkılar üzerinde detaylı olarak durulmuştur. Dördüncü bölümde yürütülen deneysel çalışmalar ve uygulanan deney metodları detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. 5. Bölümde, elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Bunun yanında, gelecek vadeden uygulama metodları belirtilmiş, yorumlanmış, gelecekte endüstriyel uygulamalarda kullanılacak çözüm önerileri ortaya konmuştur.



## 2. REAKTİF BOYAR MADDELERLE PAMUK ELYAFININ BOYANMASI

### 2.1 Pamuk Elyafı ve Özellikleri

Pamuk, tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahip, tamamına yakını selüloz olan bir lifdir. Geçmişten günümüze tekstil endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahip pamuk lifi, hem diğer liflerle karışım halinde hem de tek başına kullanılmaktadır. Son yıllarda genel tüketimdeki oranı azalmasına karşın pamuk elyafı, hala en fazla tüketim ve üretim miktarına sahip lifdir.

Pamuk elyafının antik zamanlardan bu yana kullanıldığı düşünülmektedir ve pek çok kumaş tipinde yaygın olarak kullanılabilir. Pamuklu kumaşlar, doğallıkları ve tuşeleri nedeniyle tüketiciler tarafından özellikle tercih edilmektedirler.

Pamuk lifinin yapısındaki selüloz makromoleküllerinin homojen ve sıkı bir şekilde yerleştiği kristalin bölgeler lifin % 70'ini, düzensiz ve gevşek bir şekilde yerleşim gösteren amorf bölgeler ise geri kalan kısmı oluşturmaktadır. Kristalin bölgelerdeki yüksek çekim kuvvetleri nedeniyle mercerizasyon dışındaki diğer tüm terbiye işlemleri amorf bölgelerde gerçekleşmektedir.

Pamuk, bitki tohumunun etrafını saran lifli tüylerden elde edilen doğal bir elyafıdır. Bu elyaf, uzunluk ve kalınlık olarak farklılık göstermektedir ve hidrofilyk özellikleri sayesinde giyimi rahat ve yumuşaktır. Bunun yanı sıra pamuklu kumaşlar serin tutma özelliklerinden dolayı sıcak iklimlerde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Pamuğun temel özellikleri aşağıda verildiği şekilde sıralanabilir (Wakelyn, 2007):

- Tamamına yakın bir kısmı selülozdan oluşur.
- Mikroskop ile incelendiğinde taranmış, bükümlü bir şerit halindedir.
- Uzunluklarına göre aşağıda verilen 3 temel grupta toplanabilir.

a) Uzunluğu 30-60 mm arası: En kaliteli pamuk lifleri bu gruptadır. Mısır ve Sea-Island pamukları bu grubun içindedir.

b) Uzunluğu 20-30 mm arası: Hacimli ve orta uzunluktaki lifler olup Amerikan-Upland pamuğu bu gruptadır.

c) Uzunluğu 20 mm'den kısa: Kaba ve düşük kaliteli pamuk lifleridir. Asya ve Hindistan pamukları bu grubta yer alır.

- Islak iken mukavemeti yaklaşık olarak % 25 artmakta olup kuru haldeki mukavemeti 2.0-4.5 g/dtex'dir.
- Elastikiyet özelliği düşüktür ve bu nedenle pamuklu kumaşlar kolay kırılmaktadır.
- Isı iletkenliği iyidir. Bu sebeple, pamuklu kumaşlar serin tutma özelliğine sahiptir.
- Suyu absorbe etme özellikleri vardır ve bu yüzden kurumaları uzun sürmektedir (içerdiği nem oranı % 8.5'tir).
- Kuvvetli ve derişik ağartıcılarla yüksek sıcaklıkta işlem yapıldığında zayıflar, fakat iyi bir durulama işlemi ile uzaklaştırılarak ağartma yapılabilir.
- Çok yanıcı bir lifdir ve 240 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yanmakla birlikte, nemli durumda yüksek sıcaklıkta güvenle ütülenebilir (Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) = 18).
- Nemli ortamlarda depolanmamalı, küften uzak tutulmalıdır.
- Uzun süre güneş ışığında kaldığında sararır ve mukavemeti azalır.
- Alkalilere karşı dayanıklı, asitlere karşı ise dayanıksızdır.
- Çok farklı boyar madde grupları ile boyanabilir.

Pamuklu kumaş boyama işlemine geçilmeden önce üzerinde bulunan mum, pektin, yağ ve minarellerin, bulunuyorsa haşılın uzaklaştırılması gerekir. Bunların yanısıra ağartma işlemi yapılması da gerekebilir. Düzgün boyama eldesi için ön işlemlerin düzgün yapılması gerekmektedir.

Antartika dışında dünyanın her yerinde yetişebilen (yaklaşık 75 ülkede) pamuk bitkisi, daha çok nemli ve sıcak iklimi sevmektedir. ABD, Çin, Hindistan, Kazakistan, Türkmenistan, Pakistan, Özbekistan, Avustralya, Meksika, Brezilya, Türkiye ve Mısır önemli pamuk üreticisi ülkelerindedir. Sıralamadaki ilk 7 ülke dünyadaki toplam pamuk lifi üretiminin %75'inden fazlasını oluşturmaktadır (Cotton Outlook, 2019).

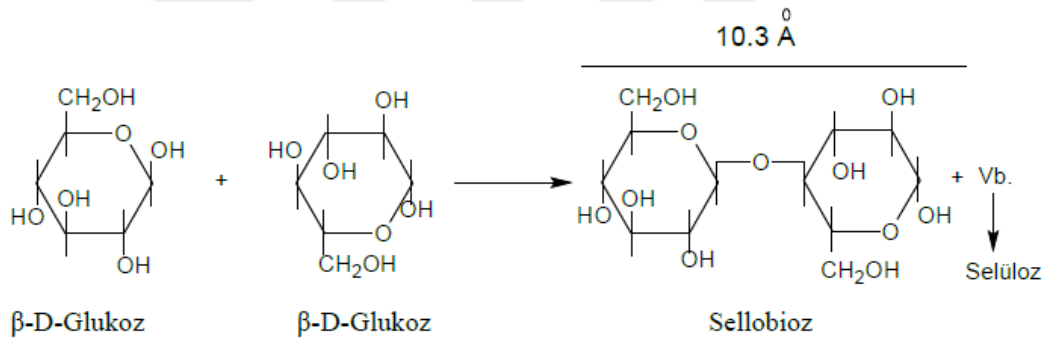
Türkiye'de Ege Bölgesi, Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve Çukurova'da pamuk üretimi vardır. En fazla pamuk üretilen bölge Güneydoğu Anadolu Bölgesi olup, tekstil sanayinin kullandığı yerli pamuğun büyük bir kısmı bu bölgemizde üretilmektedir.

Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP)'nin tamamlanması ile bölgede sulama sorunu büyük ölçüde çözülmüş ve pamuk üretilebilir alanlar artmıştır. Bölgeye yönelik teşvik ve yatırım destekleri de bölgedeki pamuk üretimini arttırmıştır. Çukurova Bölgesi'ndeki pamuk üretimi yapılan tarlalar ise dalgalanmalar göstermektedir ve gittikçe azalmaktadır. Bölgedeki iklim koşulları uygun olmasına karşın, sulama imkanlarındaki kısıtlılık pamuk üretimini sınırlandıran en önemli etkidir. Ülkemizin yıllarca pamuk ihtiyacını karşılayan en önemli bölgesi Ege olmasına rağmen, son yıllarda yerini Güneydoğu Anadolu Bölgesine bırakmıştır (Pamuk Raporu, 2018).

## 2.1.1 Pamuk elyafının kimyasal yapısı ve özellikleri

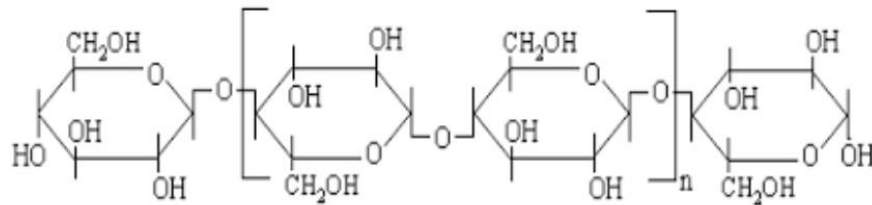
### 2.1.1.1 Kimyasal yapısı

Pamuk elyafı, büyük ölçüde selüloz yapısındadır ve pamuğun kimyasal reaktifliğini selüloz polimeri belirlemektedir. Selüloz polimeri, Şekil 2.1'de gösterilen  $\beta$ -D glikozun, birinci ve dördüncü karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşur.



Şekil 2.1 :  $\beta$ -D glikozdan selüloz oluşumu.

Çırcır ve mekanik işlemlerden sonra, ham pamuk lifi %95 oranında selüloz içerir. Selülozun kimyasal yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2 : Selülozun kimyasal yapısı.

Selülozun bu kimyasal yapısındaki 2-OH, 3-OH ve 6-OH grupları, selülozun bir polialkol etkisi göstermesine sebep olur. Selüloz molekül zincirleri hidrojen

köprüleriyle birbirlerine bağlanarak mikrofibrilleri oluşmakta, mikrofibriller de birleşerek makrofibrilleri meydana getirmektedir (Gordon ve Hsieh, 2007).

Pamuk lifi yapısındaki selüloz dışındaki bileşenlerin çoğu, bir sonraki alt başlıkta anlatılan primer duvar ve etrafında bulunur. Çizelge 2.1’de klasik pamuk lifinin içeriği verilmiştir.

**Çizelge 2.1 : Klasik pamuk lifinin içeriği (Lewin, 1998).**

Bileşenler	(Kuru ağırlık %'si)	
	Genel	Değişim Aralığı
Selüloz	95	88-96
Protein	1.3	1.1-1.9
Pektik Maddeler	1.2	0.7-1.2
Kül	1.2	0.7-1.6
Yağ	0.6	0.4-1.0
Toplam şeker	0.3	0.1-1.0
Pigment	Eser mik.	-
Diğer	1.4	-

Pamuktaki selüloz dışındaki maddeler, terbiye işlemleriyle uzaklaştırılarak lifin selüloz oranı %99’a kadar çıkarılmaktadır. Çizelge 2.1 ile verilen selüloz dışındaki bileşenler; yağlar, organik asitler, pektik maddeler, azot içerikli bileşikler (protein), ve şekerlerdir. Pamuk lifinde pigmentler ise eser miktarlarda bulunmaktadır. Bileşenlerin miktarlarını belirleyen temel parametreler iklim ve toprak yapısı, hava koşulları, zirai uygulamalar olarak verilebilir (Gordon ve Hsieh, 2007).

Selüloz dışındaki diğer yabancı maddeler, farklı kimyasal yöntemler ile uzaklaştırılabilir. Bu maddelerin neredeyse tamamı, pamuğun seyreltik kostik ile kaynatılması ve sonra da yıkanması ile uzaklaştırılır.

Pamuk lifinde azot içeren bileşikler en fazla orana (% 1-2) sahip gruptur. Ön terbiye yapılmış pamuk lifindeki protein oranı %0.22 civarındadır. Pamuk lifi ve primer çeper, protein ve serbest aminoasitin yanı sıra protein olmayan azot da içerir. Pamukta bulunan serbest amino asitler treonin, glutamik ve aspartik asit ve valindir. Yağ, lifin primer çeperinde bulunur ve pamuk lifinin düzgün eğrilebilmesi için ihtiyaç duyulan yağlayıcılık görevini üstlenmektedir. Ancak aynı zamanda pamuk lifinin mukavemetini düşürmektedir. Pamuğun yüzeyi genişleyip lif kalınlığı azaldıkça içerdiği yağ miktarı da artar. Lif yapısındaki şekerler; böceklerden kaynaklanan ve bitkisel olmak üzere iki farklı çeşittir. Bitkisel şekerler genellikle glikoz, monosakkarit, fruktoz ve az miktarda disakkarit şeklinde bulunur. Pektik maddeler,



çoğunlukla primer çeperde bulunur ve lifin kuru ağırlığının %0.7- 1.2'sini oluşturmaktadır. Ham pamuğun yapısındaki organik asitler genellikle malik (%0.5) ve sitrik asitlerdir (%0.07). %1.2 kül oranı inorganik tuzlar (fosfatlar, karbonatlar ve oksitler) ve organik asitlerin tuzlarından oluşmaktadır (Lewin,1998).

Pamukta bulunan metaller, özellikle iplik üretimi, ağartma ve boyama işlemlerinde problemlere neden olduğundan, büyük dikkat gerektiren bileşenlerdir. Kalsiyum, potasyum, kükürt ve demir bitkide bulunan metallerdir. Magnezyum, alüminyum, silisyum, krom, civa, nikel, bakır ise topraktan gelen metallerdir. Çizelge 2.2'de, çeşitli bölgelerde bulunan pamuk lifi örneklerinin metal içerikleri ve hangi metallerin ne kadar bulunduğu bilgisi verilmiştir. (Brushwood ve Perkins, 1994).

**Çizelge 2.2 : Pamukta bulunan metaller (Brushwood ve Perkins,1994).**

Metal	ppm
Potasyum	2000-6500
Magnezyum	400-1200
Kalsiyum	400-1200
Fosfor	180-1000
Sodyum	100-300
Demir	30-90
Çinko	1-10
Mangan	1-10
Bakır	1-10
Arsenik	<1

Pamukta bulunan metaller, örme ve iplik üretiminde sürtünme sorunlarına yol açarlar. Peroksit ağartmaları magnezyum tuzlarından etkilenir. Bunun yanında, Fe ve Cu ağartma işleminde düzgünsüzlüğe yol açarlar. Çözünmemiş Ca ve Mg tuzları boyama işlemine etki ederler. Demir metali pamuğun boyanmasını etkileyen kahve rengi yada pembe bir renk almasına sebep olur. Tekstil atıksularında en çok üzerinde durulan, Cu ve Zn metallere aittir. Bu metaller, pamukta oldukça düşük oranlarda bulunduğu anda atıksularda sorun oluşturmamaktadır. Metaller, uygun ard işlemleri ile pamuktan kolayca uzaklaştırılabilir ve boyamada yaşanacak sorunlar engellenmiş olur.

### **2.1.1.2 Kimyasal özellikleri**

#### ***Asitlerin etkisi***

Pamuk lifi, seyreltik asitlerle sıcakta, derişik asitlerle soğukta zarar görerek parçalanır. Seyreltik asitlerle ise soğukta işlem gördüğünde zarar görmez.

Nitrik asidin selüloz lifine etkisi, oksidasyon özelliğinden dolayı farklıdır. Derişik nitrik asit içerisinde kısa süreliğine işlem görmesi, gerilme mukavemeti ve boyar madde afinitesini arttırmaktadır. Bununla birlikte bir miktar büzülmesine neden olmaktadır. Soğuk nitrik asitle uzun süre işlem gördüğünde oksiselüloz oluşur ve sonrasında oksalik aside dönüşür. Oluşan bu tepkime sıcaklığın yükselmesi ile hızlanmaktadır. Nitrik asit, pamuk üzerinde kurduğunda depolama esnasında çürümesine sebep olmaktadır (Gordon ve Hsieh, 2007).

### ***Alkalilerin etkisi***

Pamuk, alkalilere karşı dayanıklı bir lifdir. Kostik ortamında şişmekte (merserizasyon) ama zarar görmemektedir. Sabunlu çözeltilerle hiç bir zarara uğramadan çok kez yıkanabilmektedir. Ortamda hava yok ise soda gibi zayıf alkali çözeltiler düşük ya da yüksek sıcaklıkta etkilemezler. Ama hava varlığında oksiselüloz oluşacak ve pamuk bozunmaya başlayacaktır Kostik gibi kuvvetli alkali bileşiklerin derişik çözeltilerinin de çok fazla etkisi vardır. Ortamda hava yok ise pamuk lifi % 2'lik kostik çözeltisiyle hiç bozunmadan kaynatılabilmektedir. Eğer hava içeriyorsa oksiselüloz açığa çıkmaktadır.

Seyreltik kostik çözeltisi pamuktaki kristalin yapıyı etkilemez, fakat kostik miktarı % 13'ün üzerine çıktığında, farklı bir kristalin yapı ortaya çıkar. Bu yapı % 19'luk konsantrasyonda tamamlanmaktadır. Yani % 19-20'lik kostik çözeltisiyle işlem yapılarak kristalin yapısı değiştirilen selüloz, bünyesine katılan alkali uzaklaştırıldığında tekrar eski haline dönemez. Kristalin yapısı bu şekilde değiştirilmiş olan selüloz lifi şişmiş ve silindir halini almıştır. % 20'lik kostiğin oluşturduğu bu etkinin ticari uygulama ismi merserizasyondur (King, 2007).

### ***Organik çözücülerin etkisi***

Pamuğu tamamen çözebilen çok nadir organik çözücü bulunmaktadır. Klasik çözümlere karşı çok dayanıklıdır. Fakat  $\text{Cu}(\text{NH}_4\text{OH})_2$ , bakır etilendiamin ve %70'lik derişik sülfürikasitte çözünür (Gordon ve Hsieh, 2007).

### ***Isının etkisi***

Pamuk lifi ısı ile bozunmaya karşı oldukça dirençli liflerdir. 105°C'de içerdiği nemi kaybetmekte, 115- 120°C'de sararmakta, 150°C'de ayrışmaya başlamaktadır. Oksidasyona bağlı olarak 180°C'de kahve rengi renge dönüşmekte, 185- 200°C'de kömürleşmeye başlamakta ve 300°C'de karbonize olmaktadır. Yanarken hemen alev

almakta, kağıt yanığı kokusu çıkarmakta ve yanma sonrası grimsi renkte kül bırakmaktadır (Wakelyn ve diğ., 2007).

Ayrıca pamuk lifleri 71 Watt/meter-Kelvin ısı iletkenlik değerine sahip liflerdir. Isı iletkenliği, bir tekstil malzemesinin birim kalınlığına 1°K sıcaklık farklılığında ısı iletiminin iletim hızıdır. Bir malzemenin daha yüksek iletkenliği, ısının malzemedan çok kolay geçeceğini göstermektedir (Marmaralı ve diğ., 2006).

### ***Hava ve gün ışığının etkisi***

Pamuk lifi güneş ışığına maruz kaldığında mukavemeti düşmektedir. Ortam sıcaklığı yüksek ve rutubet de varsa güneş ışığının etkisi daha da zararlı olmaktadır. Meydana gelen zararların birçoğuna, ultraviyole ve görünür bölgedeki ışınların kısa dalga boyuna sahip olanları neden olmaktadır.

## **2.1.2 Pamuk elyafının fiziksel yapısı ve özellikleri**

### **2.1.2.1 Fiziksel yapısı**

Pamuk lifinin selülozdan oluşan koruyucu tabakaları içerisinde, mineral tuzları ve protoplazmayı içeren hücre özsuyu bulunmaktadır. Protoplazma, protein olarak isimlendirilen azot içeren maddelerden oluşan, kompleks yapıya sahip bir maddedir. Tek hücreli bir bitki olan pamuk lifi oval şeklinde enine kesite sahiptir. Pamuğun yapısı kutikül tabakası, primer çeper, sekonder çeper ve lümen olmak üzere 4 tabakadan oluşmaktadır (Gordon ve Hsieh, 2007).

### ***Kutikül Tabakası***

Lifin en dış kısmında yer alan tabakadır ve vaksli bir yapıdan meydana gelmektedir. Vaksli yapı sayesinde pamuk lifinin primer çeperine kuvvetli şekilde yapışmaktadır. Vaksın stabil yapısı, pamuk lifini diğer ayrıştırıcı ve kimyevi maddelerden korumaktadır. Pişirme, kasar ve bitim işlemleri esnasında kutikül tabakası ya da içerdiği vaksın çoğu uzaklaştırılmaktadır. Bu durumda pamuk lifinin nem absorblaması kolaylaşmaktadır. Sonraki yıkama işlemleri ise geri kalan vaksın büyük bir kısmının uzaklaştırılmasını sağlamak ve kutikül tabakasının uzaklaştırılmasıyla, pamuk lifinin tekstildeki kullanılabilirliği artmaktadır (Hsieh, 2007).

### ***Primer Çeper***

Kutikül tabakasının altındaki tabakadır. Kalınlığı yaklaşık 200 nm'dir. Fibril olarak adlandırılan ince selülozik liflerden meydana gelmektedir. Fibrillerin uzunlukları tam olarak bilinmemekle birlikte, kalınlıkları yaklaşık 20 nm civarındadır. Fibriller, lif eksenine ile yaklaşık 70° açıyla, spiral şekilde bulunmaktadır. Bu spirallik primer çeperin, ve dolayısı ile de pamuk lifinin mukavemetini artırmaktadır. Primer çeper, spiral liflerden meydana gelen bir çeşit kılıf gibi düşünülebilir (Hsieh, 2007).

### ***Sekonder Çeper***

Lif gövdesini oluşturan sekonder çeper, primer çeperin hemen altında bulunmaktadır. Gövdesinde, ağaçların genişleme halkalarına benzeyen selülozik fibriller bulunmaktadır. Bu fibriller yaklaşık olarak 10nm kalınlığında olmakla birlikte, sahip oldukları uzunluklar net bir şekilde ölçülmemiştir. Sekonder çeper fibrilleri, primer çepere yakın, lif eksenine 20-30° açıyla, spiral halde bulunmaktadır. Lifin ve dolayısı ile bundan elde edilen ipliğin ve kumaşların stabilitesi ve dayanıklılığı bu fibriller sayesinde sağlanmaktadır (Hsieh, 2007).

### ***Lümen***

Lümen lif boyunca uzanmış, içi boş kanala verilen bir addır. Bu boş kanal, pamuk lifinin gelişme döneminde protein, glikoz ve mineral çözeltileriyle dolmaktadır. Hücre özsuyu olarak tanımlanan bu çözelti kuruduğu zaman pamuk lifinin rengi oluşmaktadır. Aynı zamanda, bu hücre özsuyu buharlaştığı zaman oluşan atmosfer basıncı life baskı yaparak içe doğru çökmesine neden olmaktadır. Bu olay pamuğun, böbrek şeklindeki bir enine kesite sahip olmasını sağlar ve bu durum lifin sahip olduğu karakteristik bir özelliktir. (Hsieh, 2007).

#### **2.1.2.2 Fiziksel özellikleri**

Pamuk elyafı tamamen bitkisel bir hücredir. Şekil farklılıklarına karşın, tüm bitkisel hücre özelliklerine sahip liftir. Mikroskopla incelendiğinde; bükümlü bir şeride benzer, yassı bir yapıya sahiptir. Bükümler yüzeyde biçimsiz bir görünüm oluştururlar. Enine kesiti böbrek ya da fasulye şekline benzemektedir. Ortasında lümen adı verilen boş bir kanal vardır. Elyafın uzunluğu 1-6 cm olabilmektedir. Uzunluğu 1cm' den kısa olanlara linter adı verilir. 1- 2.5cm arası uzunluğa sahip kısa lifler, 2.5– 3.5cm arası uzunluğa sahip olanlar orta uzunlukta lifler ve 3.5 cm'den uzun olanlar uzun lifler olarak sınıflandırılmaktadır (Gordon ve Hsieh, 2007).

Pamuk elyafının fiziksel özellikleri genel olarak şöyle ifade edilebilir;

Lif inceliği genellikle 12-45µ arasındadır. Kahverengi ve krem renkli olan pamuklar da olmasına rağmen rengi genel olarak beyazdır. Doğal bir matlığı vardır, parlak değildir. Parlaklık mercerizasyon işlemiyle artırılabilir. Mukavemeti genel olarak 3-4.5 g/denye aralığındadır. Islanmışta mukavemeti %10 - 20 oranında artmaktadır. Uzama elastikiyeti %3-10 arasında olup, keten lifinden fazla, yün ve ipek lifinden daha az uzama özelliğine sahiptir. Normal durumlarda, %8.5 oranında nem alma kabiliyetine sahiptir (Wakelyn ve diğ., 2007). Statik elektriklenme ve pilling problemi yoktur. Yoğunluğu 1.54 g/cm<sup>3</sup> olup, çoğu tekstil elyafından daha fazla ağırlığa sahiptir (İçoğlu, 2006).

Fiziksel özelliklerine göre pamuk mukavemet, uzunluk ve incelik, parlaklık ve nem çekme özelliklerine göre incelenebilir.

### ***Mukavemet***

Mukavemet, pamuk lifinin önemli karakteristik özelliklerindedir. Pamuk lifinin bulunduğu ortam koşulları ve lifin olgunluk derecesine göre farklılıklar gösterir. Olgun liflerin en dayanıklı olduğu tip, kaba ve kalın duvara sahiptir ve mukavemeti her lif için 9-13g aralığındadır. Orta olgunluktaki liflerin mukavemet değeri ise her lif için 4-9g aralığındadır. İnce duvara sahip pamuk lifinin mukavemet değerleri çoğunlukla düşüktür fakat özel kullanım yerleri için tercih edilebilirler.

Pamuk lifi normal şartlar altında saftır ve çok basit işlemlerle kolayca temizlenebilmektedir. Yabancı maddelerden temizlenmiş pamuk lifinin dayanıklılığı artabilir. Pamuk sahip olduğu mukavemet özelliğini, uzun polimer zincirlerinin uniform şekilde sıralanması, birbirine yaklaşan polimerler arasında hidrojen bağları ve primer ve sekonder çeper içinde bulunan fibrillerden almaktadır (Wakelyn ve diğ., 2007).

Pamuk ıslanmış zaman mukavemeti artmaktadır. Amorf bölgelerdeki polimer zincirlerine bağlanan su molekülleri, hidrojen köprü sayısını arttırmakta ve lifin mukavemet değerinde yaklaşık %5 artış sağlamaktadır.

### ***Uzunluk ve İncelik***

Uzunluk, pamuğun önemli fiziksel özelliklerindedir. Çevre koşullarının az da olsa etkilediği bu özellik, lifin ve dolayısı ile ipliğin ve elde edilen kumaşın kalitesini de

etkilemektedir. Lifin uzunluğu tekstil sektöründe nerede kullanılacağı hakkında bilgi vermektedir (Wakelyn ve diğ., 2007).

Uzunluk ve incelik pamuk türüne göre değişmektedir ve çoğu zaman aralarında ters bir orantı vardır. Kısa lifler kalın ve uzun lifler incedir. Hint pamuk lifleri kısa-kalın, Amerikan Upland pamuk lifleri orta uzun-kalın, Mısır ve Sea Island pamuk lifleri uzun-incedir. Türk pamuk lifi, 31 mm'yi geçmeyen uzunluk ve 2.7-5µ aralığında bir incelik değerine sahiptir.

**Çizelge 2.3** : Farklı orijinli pamukların uzunluk ve inceliği (Wakelyn ve diğ., 2007).

	Uzunluk (mm)	İncelik (µm)
Hint pamuğu	12-20	14.5-22.0
Amerikan Upland pamuğu	16-30	13.5-17.0
Mısır pamuğu	20-32	12.0-14.5
Sea Island pamuğu	28-36	11.5-13.0

### ***Parlaklık***

Pamuğun sahip olduğu doğal parlaklık lifin şekil ve yapısına bağlıdır fakat ağırlığına, uzunluğuna, çapına ya da inceliğine bağlı değildir. Parlaklık lifin enine kesit şeklinin yuvarlaklık derecesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Mercerize edilmemiş lifle kıyaslandığında, mercerize edilmiş pamuk lifinin enine kesiti daha yuvarlak olduğu için mercerize edilmiş lifler daha yüksek parlaklığa sahiptir.

Pamuk lifindeki parlaklık, yetiştirildiği şartlara da bağlı olarak değişmektedir. Parlaklığını etkileyen parametreler içinde, pamuk lifinin sahip olduğu dış yüzey ve geometrik şekil de 2. sırada yer almaktadır. Pamuk lifinden elde edilen ipliğin sahip olduğu parlaklık üzerinde lif uzunluğunun da etkisi vardır. Aynı parlaklığa sahip 2 liften uzun olanıyla üretilen iplik değerine göre daha parlak olmaktadır. Lifin uzunluğunun yanı sıra parlak iplik elde edilebilmesi için, üretim sırasında liflerin daha paralel hale getirilmeleri gerekir (Wakelyn ve diğ., 2007).

### ***Nem çekme***

Pamuk lifinin nem tutma yeteneği %50' dir. %65 nispi nemde %7 nem içermektedir. Ticari rutubet sınırı %8.5' tir (French ve diğ., 2004).

Ham pamuk lifi saf su ile oda sıcaklığında yavaş yavaş, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında hızlı bir şekilde ıslanmaktadır. Su iticilik özelliği kazandıran kimyasallar soda kaynatmasıyla, doğal kremi rengi ise hafif bir ağartıcı işleme

giderilebilmektedir. Bu işlemlerle temizlenmiş pamuk lifi, neredeyse saf selüloz haline gelir ve suyu kolayca çekmektedir (French ve diğ., 2004).

Su içinde uzun süre kaynatılan pamuğun direkt boyar maddeleri absorblaması kolaylaşmaktadır. Ancak bunun yanında bazik boyar maddeleri alma yeteneği ve mukavemeti azalmaktadır. Yün lifiyle kıyaslandığında, aynı koşullarda su buharı ile işlem yapılan pamuk lifi ve yün lifinin mukavemet değerlerinde %75 gibi yüksek oranda bir düşme meydana gelmesi için yün lifinin 60 saat, pamuk lifinin de 420 saat sürekli bu işleme tabi tutulması gerekir (French ve diğ., 2004).

## 2.2 Reaktif Boyar Maddeler

1956 Yılında ICI çalışanları I.D. Rattee ve W. Stephen tarafından ortaya konan reaktif boyar maddeler, günümüzde hem boyama hem de baskı işlemlerinde sıkça kullanılan boyar madde sınıfıdır. Neredeyse tüm elyaf türleri üzerinde kullanılabilen, elyaf üzerine kimyasal bağla bağlanarak kolay kolay sökülemeyen, yıkama sonucu renk solmasının görülmediği boyar maddelerdir. Rattee ve Stephen, bilinen boyar maddelerin üzerine, bu boyar madde molekülünü kumaşın üzerine kimyasal bağla bağlayan reaksiyon yeteneği yüksek grupları boyar madde molekülüne bağlayarak, reaktif boyar maddeleri ortaya çıkartmışlardır (Khatri ve diğ., 2014).

Reaktif boyar maddeler uygun koşullarda lifle kimyasal bir reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturabilen tek boyar madde grubudur. Karakteristik özellikleri basit ve küçük molekül yapısına sahip olmalarıdır. Sahip oldukları molekül ağırlığı değerleri çoğunlukla 69-221 g/mol' dür. Küçük parçacık özellikleri pamuk lifine hızlı difüze olmalarını sağlamaktadır. Yüksek parlaklık özelliğine sahip reaktif boyar maddeler basit ve küçük molekül yapıları sayesinde renk spektrumunda yüksek ve dar pik göstermektedirler. Çoğunlukla kırmızı, mavi, sarı, orange renklerin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar.

Boyar madde sınıfı olarak reaktif boyar maddeler, geniş renk paleti, yüksek haslık özellikleri ve basit uygulama yöntemleri ile özellikle pamuk liflerinin boyanmasında oldukça büyük başarıya sahiptirler. Pamuk liflerinin yanı sıra az olmakla birlikte ipeği, yünü ve poliamidi boyamada da kullanılabilirler. Türkiye'de pamuklu kumaşları boyama işleminde, hem dokunmuş hem de örgü kumaşlar için en yaygın kullanım alanına sahip boyar madde grubu reaktif boyar maddelerdir. İçerdikleri

gruplar sayesinde suda kolayca çözünebilir oldukları hazırlanan boyar madde çözeltileriyle direkt boyama yapılabilir (Wakelyn ve diğ., 2007).

### **2.2.1 Reaktif boyar maddelerin gelişimi**

Reaktif boyar maddelerin ayırt edici en önemli özelliği, selüloz lifiyle reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmalarıdır. Bu sebeple, boyar madde molekülü, liflerin içerdiği hidroksil, thiol (sülhidril) ve amino grupları ile katılma ya da yer değiştirme reaksiyonu verebilecek özel gruplar içermektedir. Bu bağlamda literatürde ilk kez Cross ve Bevan (1895) selüloz ile kovalent bağ oluşturabilen boyar maddeleri geliştirmişlerdir (Hunger, 2003). Cross ve Bevan'ın kullandığı çok adımlı işlem uygulanabilirlik bakımından zor ve karmaşıktır. Schröter (1906), sülfonil klorid temelli boyar maddelerle ilk çalışmaları gerçekleştirmiş olsa da, bunlar da başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Fakat Günther isotoik anhidrid türeviyle selüloza bağlanmayı gerçekleştirmiştir (Hunger, 2003).

Boyama işlemindeki başka bir yaklaşım ise önce liflerin modifiye edilmesi, daha sonra da renklendirilmesidir. Peacock (1926) çalışmasında, 4-nitro benzildi metil fenil amonyumhidroksit ve 3-nitro benziloksimetil pridinyumkloridle selülozu modifiye etmiş ve ardından indirgeme, diazolama ve boyama işlemini gerçekleştirmiştir. Bir başka alternatif yaklaşım da Haller ve Heckerndorn tarafından bulunmuştur. Selüloz öncelikle siyanürklorür içeren organik çözügen ile işlem görmüş, sonrasında amino grup içeren boyar madde ile ürün renklendirilmiştir (Hunger, 2003).

Endüstriyel olarak ilk reaktif boyar madde uygulama işlemi yün lifi üzerinde gerçekleştirilmiştir. 1952 yılında yün lifini boyamak için çıkarılan ilk reaktif boyar madde grubu Remalan ticari adı ile piyasaya sunulmuştur. 1953'te sonra MCT gruba sahip Cibalan reaktif boyar maddeleri Ciba-Geigy firması tarafından piyasaya sürülmüştür. Yine 1953 yılında Rattee ve Stephen kloro triazin gruba sahip reaktif boyar maddeleri alkali sulu çözeltilerde, uygun maliyetli olarak selüloza uygulamayı başarmışlardır (Hunger, 2003).

1956'ya kadar, yüksek yıkama haslığı elde etmek ümidiyle boyar maddeleri selüloza kovalent bağlarla bağlamak için pek çok girişim yapılmıştır. Bu çabalarda reaksiyon koşullarını oluşturmak oldukça zordur ve liflerin mukavemetinde fazladan düşüşler gözlemlenmiştir. Reaktif boyar maddeler ancak 1956'dan itibaren ticari olarak yaygın



hale gelmiştir. Selüloz lifleri için ilk reaktif boyar madde ICI (Zeneca) firması tarafından 1956'da üretilmiştir (Rivlin 1992).

1956'da ICI firmasının Procion MX boyar maddelerini piyasaya sunmasının akabinde, 1957 yılında Hoechst firması Remazol reaktif boyar maddelerini, Ciba-Geigy firması ise Cibacron reaktif boyar maddelerini çıkarmıştır. 1960 yılındada Bayer Levafix boyar maddelerini, Sandoz firması da Drimaren boyar maddelerini çıkarmıştır. Diğer önemli gelişmeler, flortriazin reaktif boyar maddelerinin geliştirilmesi (Ciba-Geigy, 1978), flortriazin içeren çok gruplu boyar maddelerin (Ciba-Geigy,1988) üretilmesi ve multi fonksiyonel gruplar içeren boyar maddelerin geliştirilmesidir (Solidazol, Casella, 1975; Sumufix Supra, Sumitomo, 1981), (Hunger, 2003). Reaktif boyar maddelerin geliştirilmesi adına çalışmalar günümüz koşullarında da hızlı şekilde bir yürütülmektedir. Ülkemizde de en fazla tüketilen boyar madde sınıfı reaktif boyar maddelerdir. Pamuklu dokuma ve örme kumaşların %80 gibi büyük bir kısmı reaktif boyar maddeler ile boyanmaktadır.

Reaktif boyar maddeler, boyama sırasında oluşan kovalent bağlar sayesinde iyi haslık özelliklerine sahiptir. Reaktif boyar maddelerin bazı genel özellikleri aşağıdaki gibidir: (Hunger, 2003).

- Reaktif boyar maddeler, selüloz, protein ve poliamid liflerinin boyanmasında kullanılan anyonik boyar maddelerdir.
- Reaktif boyar maddeler toz, sıvı ve mat hamur formunda bulunur.
- Boyama sırasında bu boyar maddenin reaktif grubu, fiber polimer ile kovalent bağ oluşturur ve fiberin ayrılmaz bir parçası haline gelir.
- Reaktif boyar maddeler suda çözünür.
- Yaklaşık 6 derece ile çok iyi bir ışık haslığına sahiptirler.
- Reaktif boyar maddelerle boyanmış tekstil malzemeleri, elyaf polimeri ile reaktif boyar madde grubu arasında oluşan güçlü kovalent bağları nedeniyle, yaklaşık 4-5 derece ile yıkama haslığına sahiptir.
- Reaktif boyar madde, daha parlak tonlar verir ve orta sürtme haslığına sahiptir.
- Reaktif boyar maddelerin boyama yöntemi kolaydır.
- Boyama için daha az zaman ve düşük sıcaklık gerektirir.

Reaktif boyar maddelerle selülozik liflerin boyanmasında görülen avantajlar şöyle sıralanabilir: (Khatri ve diğ., 2014)

- Isık haslıkları çok iyi, yaş haslıkları yüksektir. Yıkama haslık özellikleri katyonşk ard işlemlerde arttırılabilmektedir.
- Canlı, parlak renk eldesine imkan tanır.
- Renk gamı tamdır.
- Kombinasyon boyamalarda iyi uyum gösterirler.
- Tüm boyama yöntemlerine uygundur. Bu boyar maddelerin basit uygulanabilirlik özellikleri maliyet açısından önem taşımaktadır.
- Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik gösterirler.
- Çözünürlük özellikleri yüksektir.
- Azo grubu reaktif boyar maddeler kolay aşındırılabilir ve böylece aşındırma baskı işleminde rahatlıkla uygulanabilirler.

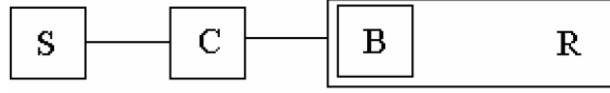
Reaktif boyar maddeler ile boyamada yaşanan dezavantajlar ise aşağıdaki gibidir:

- Alkali çözeltilere karşı dayanıklı değildir ve klor haslıkları düşüktür. Meriserizasyon, kasar ve pişirme gibi ön terbiye işlemlerine karşı dayanıklılıkları olmadığından dokuma kumaş üretiminde iplik halinde boyama işlemi çok yapılmamaktadır.
- Perborat içeren çözeltilerle yapılan yıkama işlemlerine vinil sülfon yapıdaki boyar maddeler dayanıklı değildir, zamanla renklerinde solma oluşabilmektedir.
- Boyama işleminden sonra yapılan yıkama işlemi çok zaman alır, uzundur. Dikkat edilmezse yas haslıklar düşük çıkar. Ard işlemlerin maliyeti yüksektir, su ve atık su problemi oluşturur.
- Merserize olmamış mamullere afiniteleri düşüktür.

Reaktif boyar maddelerin olumsuz özelliği ise boyama sonrası atık su içerisinde istenmeyen katı maddelerin oluşması ve oksijen ihtiyacıdır. Bunun sebebi, reaktif boyar maddelerin etkin kullanımı ve homojen bir şekilde bağlanabilmesi için boyama esnasında önemli miktarda inorganik tuz ve alkali kullanımı gerekmesidir (Khatri ve diğ., 2014).

## 2.2.2 Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyar maddeler, lifle kovalent bağ oluşturan tek boyar madde grubudur. İçerdiği reaktif grup; selülozik ve protein esaslı elyaf cinsleriyle reaksiyona girebildiğinden bu elyaflar için renklendirici olarak kullanılabilir. Bir reaktif boyar maddenin yapısı Şekil 2.3’de sunulmaktadır.



Şekil 2.3 : Reaktif boyar maddelerin karakteristik yapısı.

### 2.2.2.1 S : Suda çözünebilen grup

Selülozik ve protein esaslı lifleri boyayabilme özelliğine sahip reaktif boyar maddeler 1- 4 adet  $-SO_3$  grubu içermektedir. Molekülün suda çözünebilirliğini sağlayan bu  $-SO_3$  grupları, poliamid lifini boyayabilen reaktif-dispers boyar maddelerde bulunmamaktadır. Bu boyar maddelerle dispers boyar maddeleri ile boyama metoduna göre işlem yapılmaktadır.

### 2.2.2.2 C: Moleküle renk veren grup

Reaktif boyar madde bileşiminde, kimyasal sınıflandırmada renklendirici grup olarak görülen pek çok sınıfa rastlanabilmektedir. Genellenecek olursa sarı, orange ve kırmızı boyar maddeler monoazo; mor, koyu kırmızı ve lacivert boyar maddeler bakırlı mono- ve di-azo; parlak ve açık mavi boyar maddeler antrakinon ve fitalosiyanın yapısındadır.

### 2.2.2.3 B: Köprü bağları

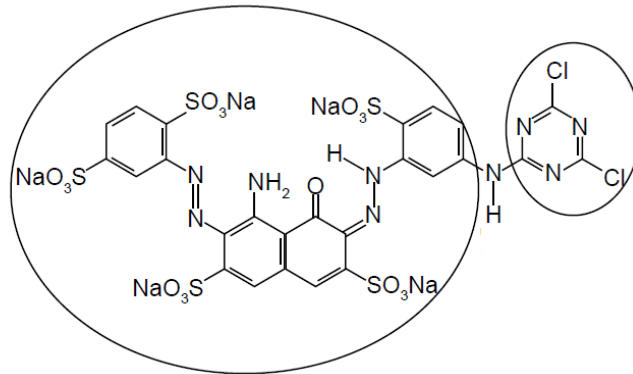
Reaktif boyar madde molekülündeki renklendirici grupla reaktif grubu birbirine bağlayan  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-NH-$  gibi gruplar köprü bağlarıdır. Bu grupların bağlama görevleri yanında başka etkileri de vardır. Örneğin, reaktif grubun reaktivite derecesini etkilemektedirler. Bir amino grubunun dissosiasyonu boyar maddenin reaktivitesini 10kat düşürebilmektedir. Bu durumda süstantivite ve dolayısıyla bağlanabilme

özelliği düşmektedir. Aynı zamanda, köprü bağlarının önemli özelliklerinden biri boya-elyaf bağının kopmasını engellemesidir.

#### 2.2.2.4 R: Reaktif grup

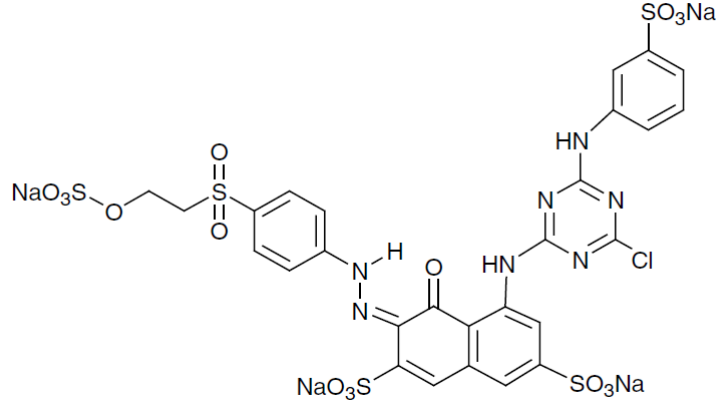
Lifin fonksiyonel grubuyla kovalent bağ meydana getiren grup, boyar maddenin reaktif grubudur. Selüloz liflerinde -OH, protein esalı liflerde ise -NH, -COO, -OH ve tiyoalkol reaktif grup ile reaksiyona girecek lifin fonksiyonel gruplarıdır. Poliamid lifinde ise birkaç tane uç -NH ve -COO grupları bulunmaktadır. İçerdiği bu gruplar nükleofilik özelliktedir, bundan dolayı da reaktif grup içindeki elektrofilik merkeze katılmaktadırlar. Boyama işlemi sulu ortamda gerçekleştirildiğinden su içindeki -OH iyonları da reaktif grupla reaksiyona girebilir. Yani, boyar maddenin hidrolizi gerçekleşmektedir. Hidroliz boyar madde, lifle reaksiyon vermez. Elyaf-boya bağlanması ile su-boya hidrolizi birbirleriyle yarış halinde olduğu için koşulların bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için hazırlanması gerekmektedir. İkinci olarak ise, reaktif boyama işleminin etkinliği elyaf-boya kovalent bağının dayanıklılığına bağlıdır. Oluşturulan kovalent bağın yıkama ve ard işlemlerde hidrolize dayanıklı olması çok önemli bir etkidir (Baser ve İnanıcı,1990; İçoğlu, 2006).

Aşağıda reaktif boyar maddelere örnekler görülmektedir.



Şekil 2.4 : C.I. Reaktif Mavi 109 (İçoğlu, 2006).

Reaktif mavi 109 üzerinde dikkat edilirse iki kısım vardır, büyük daire içine alınmış olan kısım bir monoazo boyar maddesini, küçük daire içine alınan kısım ise diklorotriazin reaktif grubunu göstermektedir.



Şekil 2.5 : Remazol Kırmızı B adlı boyar madde (İçoğlu, 2006).

### 2.2.3 Reaktif boyar maddelerin sınıflandırılması

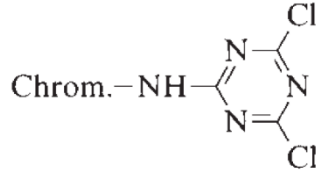
Reaktif boyar maddeler; içerdikleri reaktif grup yapısı, kromofor grup yapısı ve elyafla girdikleri reaksiyon olmak üzere 3 farklı grupta sınıflandırılabilir.

#### 2.2.3.1 Reaktif gruba göre

Reaktif boyar maddelerin reaktif grupları, monofonksiyonel, bifonksiyonel ve polifonksiyonel olmak üzere farklı sayılarda bulunabilir (Khatrı ve diğ., 2014).

En bilindik tek reaktif gruba sahip boyar maddeler, siyanürük klorid türevleridir (2,4,6-triklor, 1,3,5-triazin). Bunlar, triazin halkasındaki 3 klor atomu farklı reaktivite gösterdiği için sentetik potansiyeli geniş moleküllerdir. Bileşiminde –NH grubu bulduran bir kromofor grupla siyanürkloridin kondenzasyonu sonucunda yüksek reaktivlikte diklorotriazin boyar maddelerinin eldesi gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek reaktiviteye sahip bu boyar maddeler, hidrolize karşı hassastır. Klor atomlarından ikisi, örneğin amino ya da alkoksil gruplarıyla yer değiştirirse, monoklorotriazin boyar maddeleri elde edilir.

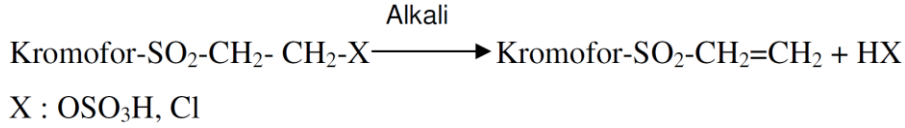
Bu yapıdaki reaktif boyar maddeler, daha düşük reaktiviteye sahiptir ve selülozu çektirme yöntemine göre yüksek sıcaklıkta (80 °C) boyayabilmektedir. Monoklorotriazin boyar maddelerinin reaktivitesi, klor atomu yerine flor atomunun kullanılmasıyla artmaktadır. Böylece, çektirme yöntemi ile boyamada düşük sıcaklıkta (40°C) işlem yapılabilir. 1,3,5-triazinlere ek olarak, diğer heteroçiklik boyar madde sınıfları da pamuk lifinin boyanmasında önemli bir yer kazanmışlardır. Özellikle, Şekil 2.6'da yapısı görülen dikloroprimidin boyar maddeler buna örnek olarak gösterilebilir.



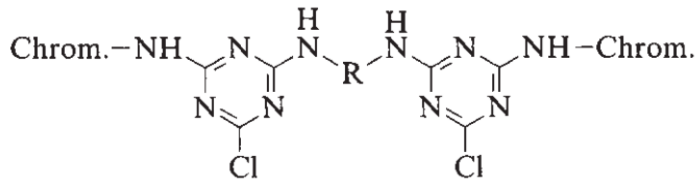
**Şekil 2.6 :** Haloprimidin yapısı (Hunger, 2003).

Bu boyar maddelerde fazla karbon atomu halkanın yeteneğini azalttığı için, reaktiviteleri triazinlerden daha düşüktür.

Reaktif boyar maddeler içerisinde çok büyük etkisi bulunan reaktif grup, 2-sülfoksietilsülfonil grubudur. Bu durumda alkali ile muamele, sülfürik asidin elemine edilmesine ve elyaf- boya bağının oluşmasını sağlayan vinilsülfon formuna dönüşmesine sağlamaktadır. Reaktif vinilsülfonlar ayrıca, 2- kloretilsülfonil türevlerinden hazırlanabilir. Bu mekanizma aşağıda verildiği gibidir:



1980 yılının ortalarından günümüze değin, reaktif boyar maddelerin fikse özellikleri bifonksiyonel reaktif boyar maddelerin geliştirilmesiyle arttırılabilmektedir. Bifonksiyonel yapıdaki reaktif boyar maddeler iki çeşittir. Bunlardan birincisi; aynı 2 reaktif grubu içerenler ve ikincisi; farklı iki reaktif grubu içeren boyar maddeler şeklindedir. Şekil 2.7'de 1.çeşitte belirtildiği gibi aynı 2 monoklorotriazin grubunun bağlanmasıyla oluşan bir örnek gösterilmiştir.



**Şekil 2.7 :** Çift monoklorotriazin grubu (Hunger, 2003).

Böylece reaktif boyar maddelere farklı kromofor grupların bağlanması şansı doğmuştur. Bu şekilde, daha belirgin renk tonları elde edilmektedir. Aynı 2 reaktif grubu içeren boyar maddelerin sınıflandırılmasında, 2 vinilsülfon veya 2-sülfoksietilsülfonil gruplarından oluşan boyar maddeler de yer almaktadır. Bunların yüksek fikse özelliklerine sahip olmalarının yanı sıra kolay üretilebilir ve ekonomik olmaları da sahip oldukları üstünlüklerdendir.

Farklı reaktif grupları içeren reaktif boyar maddeler ilk kez 1959 yılında ortaya konmuştur. 1980'lerde ise bu iki fonksiyonel gruplu boyar maddeler ilk defa piyasaya sürülmüşlerdir. Bu ürünler, farklı reaktiviteye sahip iki gruptan oluşan boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır (Grodon ve Hsieh, 2007):

- Yüksek reaktiflik özelliğine sahip 2-sülfhidroksietilsülfon grubu,
- Düşük reaktiflik özelliğine sahip olan monoklorotriazin grubu.

Ilık ya da soğuk koşullarda boyayabilen bu bifonksiyonel boyar maddeler, halotriazin ve vinilsülfon grupları ile hazırlanmaktadır. Triazin halkasıyla elyafın oluşturduğu bağ alkali şartlarda dayanıklı iken, vinilsülfon grubuyla elyafın oluşturduğu bağ asidik şartlarda dayanıklıdır. Bu sebeple, bu boyar maddelerle boyanan kumaşın haslık özellikleri geniş pH aralığında korunmaktadır.

Diklorotriazin, diklorokinoksalin veya difloroklorprimidin gruplarını içeren iki fonksiyonel gruplu reaktif boyar maddeler, asit ve peroksitlere karşı daha yüksek dayanıklılığa sahiptirler.

İki fonksiyonel grup içeren reaktif boyar maddeler gittikçe önem kazanmaktadır ve sadece monoklorotriazin/ vinilsülfon ve monoflorotriazin/ vinilsülfon gruplarını içeren boyar maddeler ticari önem taşımaktadırlar. Polifonksiyonel reaktif boyar maddelerin yalnızca, boyar maddenin fiksesinde küçük bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Bu nedenle, bu reaktif boyar madde grubunun piyasadaki önemi arka plandadır (Hunger, 2003).

### **2.2.3.2 Kromofor gruplara göre**

Reaktif boyar maddelerin sentezlenmesinde neredeyse tüm kromofor gruplar kullanılmaktadır. Örnek olarak mono azo ve di-azo boyar maddeler, metalkompleks azo boyar maddeler, formazan boyar maddeler, antrakinonlar, trifen dioksiazinler ve fitalosiyeninler söylenebilirler. Kromofor gruplar, boyar madde üretici firmalar tarafından üretilen ürünlerin çoğunda değişiklikler gösterebilir.

#### ***Azo grubu içeren reaktif boyar maddeler***

Reaktif boyar maddelerin birçoğu kromoforlarında azo (-N=N-) grubu içerirler ve bu yüzden de azo grubu içeren sınıftadırlar. Bu grupta renk spektrumundaki her boyar madde, çeşitli yapısal değişikliklerle elde edilebilir. Mono azo ve di-azo yapıları, tekil veya çoğul aromatik ve heteroçiklik halka yapılarının bileşimi bu modifikasyonlara

girmektedir. Örneğin C.I. Reactive Orange 1, C.I. Reactive Red 8 ve C.I. Reactive Red 12, reaktif azo boyar maddelerindedir (Hunger, 2003).

### ***Metal kompleks azo grubu içeren reaktif boyar maddeler***

Boyar maddelerin sahip olduğu yüksek ışık haslık özellikleri yapılarında içerdikleri metal kompleks azo grupları sayesinde. Bakır kompleksini içeren azo boyar maddelerin renk aralığı çok geniştir (sarı, mor, kahve rengi, yeşil, siyah). Örneğin, C.I. Reactive Red 23 boyar maddesi bu grupta yer almaktadır (Hunger, 2003).

### ***Antrakinon grubu içeren reaktif boyar maddeler***

Antrakinon grubu içeren reaktif boyar maddeler sahip oldukları parlaklık özellikleri, yüksek ışık haslık değerleri ve alkali/asidik ortamlardaki renk dayanıklılıklarıyla ön plandadırlar. Piyasadaki antrakinon boyar maddeler; mor renkten mavi renge pek çok tona kadar değişiklik gösterebilmektedir. C.I. Reactive Blue 19 antrakinon boyar maddelerindedir (Hunger, 2003).

### ***Trifenodioksiazin grubu içeren reaktif boyar maddeler***

Trifenodioksiazin grubu içeren reaktif boyar maddeler, trifenodioksiazin halkalı yapısıyla üretilmektedirler. Dioksiazin grubu içeren kromoforlar, alkali ve asitlere dayanıksızdır. Trifenodioksiazin kromoforları genellikle yüksek oranda aglomerasyon gösterir ve düzlemsel yerleşimlerinden dolayı sahip oldukları substantiflik özellikleri yükselmektedir. Farklı reaktif gruplara sahip trifenodioksiazin grubu içeren reaktif boyar madde örnekleri Çizelge 2.4'te verilmiştir (Hunger, 2003).

**Çizelge 2.4 :** Farklı reaktif gruba sahip trifenodioksiazin boyar madde örnekleri.

<b>C.I. Adı</b>	<b>Reaktif Grubu</b>	<b>Satış Tarihi</b>
Reactive Blue 163	Diklorotriazin	1975
Reactive Blue 172	Fosfonik Asit	1978
Reactive Blue 187	Triazilamonyum	1979
Reactive Blue 198	Monoklorotriazin	1982
Reactive Blue 204	Monoflorotriazin	1983
Reactive Blue 224	Sülfatoetilsülfon	1986



### ***Formazan grubu içeren reaktif boyar maddeler***

Formazan grubu içeren reaktif boyar maddelerin bakır kompleksleriyle, kırmızı tondan yeşilimsi mavi tona kadar pek çok ton elde edilebilir. Trifendioksiazin yapıları gibi molar emilim özellikleri yüksektir ve 1- (2- hidroksi fenil)-3-fenil-5-(2- karboksi fenil) formazan yapıdan türetilmektedirler. Yapılarında bulunan 3 halka, diğer gruplar ile boyar maddenin reaktifliğini ve çözünürlük özelliğini arttırıcı bir rol oynamaktadır (Hunger, 2003).

C.I. Reactive Green 15, C.I. Reactive Blue 70, C.I. Reactive Blue 83, C.I. Reactive Blue 84, C.I. Reactive Blue 160 bu grupta yer alan boyar maddelerdendir.

### ***Fitalosiyanın grubu içeren reaktif boyar maddeler***

Suda çözünebilir özelliğe sahip fitalosiyanın boyar madde grubu ile, diğer boyar madde gruplarıyla elde edilemeyecek parlak turquaz ve yeşilimsi renkler elde edilebilir. Yüksek öneme sahip fitalosiyanın boyar maddesinde, bakır veya nikel atomu merkezde yer alır, sülfonik asit ile yer değiştirirler ve ayrıca reaktif grupların bağlanması sülfonamid köprüleri üzerinden gerçekleşir. C.I. Reactive Blue 15 boyar maddesi bu grupta yer almaktadır (Hunger, 2003).

### **2.2.3.3 Elyaf ile gerçekleşen reaksiyona göre**

Reaktif boyar maddeler, boyayacakları lifle 2 farklı şekilde reaksiyona girerler. Bunlar; nükleofilik katılma ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları olarak belirtilebilir. Bu reaksiyonlardan başka farklı katılma ve elimine etme şeklinde reaksiyona giren, lifle asidik pH'ta reaksiyona giren, polifonksiyonel bağlanma bileşikleriyle reaksiyona girebilen reaktif boyar maddeler de vardır (Hunger, 2003).

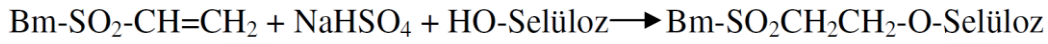
### ***Nükleofilik substitusyonla reaksiyon veren reaktif boyar maddeler***

Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu 2 aşamada gerçekleşir. 1. aşamada, lifin içerdiği nükleofilik fonksiyonel grup alkali ortamda katalizlenmekte ve boyar maddenin içerdiği reaktif grubun elektrofilik merkezine katılmaktadır. 2. aşamadaysa, nükleofilik başka bir grup eliminasyonu gerçekleşmektedir. Reaksiyonlar sonrasında elyaf-boyar madde arasında ester-bağı oluşmaktadır.

Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla bağlanabilen reaktif gruplar triazin türevleri ve diğer heterosiklik gruplar olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir (Hunger, 2003).

### ***Nükleofilik adisyonla reaksiyon veren reaktif boyar maddeler***

Öncelikle alkali yardımıyla katalizlenmeyle bir eliminasyon tepkimesi, ardından yine alkali yardımıyla katalizlenmiş adisyon reaksiyonu vermektedirler. Elyafın içerdiği fonksiyonel grup ile katılma reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Genellikle vinilsülfon (-SO<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), sülfatoetilsülfon (-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub>Na) veya kloroetilsülfon (-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl) gibi gruplarıdır. Aşağıdaki denklemde vinilsülfon yapıdaki reaktif boyar maddenin (Bm) selüloz elyafıyla gerçekleştirdiği nükleofilik katılma reaksiyon adımları gösterilmektedir.



### **2.3 Reaktif Boyar maddelerle Çektirme Yöntemine Göre Boyama**

Çektirme metodu ile uzun flotte oranlarında (1:3'ten uzun) ve uzun sürelerde boyama işlemi gerçekleştirilmektedir. Çektirme yöntemine göre boyama, üç adımdan oluşmaktadır:

- Lif tarafından boyar maddenin alınması,
- Boyar maddenin life fikse olması,
- Fikse olmamış/ hidroliz olmuş boyar maddenin uzaklaştırılması.

Bu yönteme göre yapılacak boyama işlemi için yüksek substantivite özelliğine sahip boyar maddeler seçilmelidir. Çünkü boyamadan sonra flottede fazla boyar maddenin bırakılmaması istenmektedir. Fakat yüksek substantiviteye sahip olan boyar maddelerin kullanımı hâlinde hidrolize olma tehlikesi artacağından boyama verimi azalacaktır. Bunu önlemek için yapılabilecekler;

- Boyamada işlem süresini olabildiği kadar kısaltmak,
- Boyamada flotteye olabildiğince geç ve mümkünse porsiyon halinde alkali ilavesi yapmak.

Reaktif boyar maddelerle çektirme metoduna göre yapılan boyama işlemi, sıcaklığa bağlı ve yardımcı kimyasal ilave etme şekline bağlı olarak aşağıdaki gibi farklı gruplarda incelenebilir;

Sıcaklığa bağlı yapılan çektirme metodları,

- İzoterm (sabit sıcaklıkla boyanma)
- Cool down (azalan sıcaklıkla boyanma)
- Artan sıcaklıkla boyanma.

Yardımcı kimyasalları ilave etme şekline bağlı yapılan çektirm metodları:

- 2 adımlı yöntem,
- Baştan alkali ilavesi ile boyama,
- Hepsi baştan verilerek yapılan boyama yöntemi.

Çektirme metoduyla boyama işleminde kullanılabilcek makineler; elyaf ve bobin boyama makineleri ile jigger, haspel, overflow ve jet makineleridir. Genel yaklaşımlar bu boyama makinelerinde kullanılan yüksek flotte oranlarının düşürülmesidir. Dokuma kumaşlarda flotte oranı 1:3, örme kumaşlarda flotte oranı 1:5 olarak uygulanabilmektedir (Hunger, 2003).

Boyama işlemi aşamalı ya da hepsi içinde (all-in) metodlarından herhangi birine göre uygulanabilmektedir. Çektirme yönteminde boyar madde alınma oranını etkileyen faktörler boyar maddenin substantifliği, elyaf cinsi, flotte oranı, boya banyosu pH'ı, boyama sıcaklığı, tuz konsantrasyonu, çeşidi ve flotteye ilave edilmiş şekli, boyar madde konsantrasyonu, baz konsantrasyonu ve çeşidi, boyar maddenin düzgünleşme özelliği, boyar maddenin kimyasal reaktivitesi, mamulün gördüğü ön terbiye işlemlerinin yeterliliği, boyama cihazının tipi ve boyama süresidir (İçoğlu, 2006).

Elyafın boya alım hızı ise life, boyar maddenin difüzyon özelliğine, boyama şartlarına (örneğin; flottenin hareketli olup olmaması, sıcaklık, lif yüzey-kütle oranı) bağlı olarak değişmektedir (Xia ve diğ., 2018).

Çektirme yöntemine göre boyamanın avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- İşlem süresi ve sıcaklık istenildiği gibi ayarlanabilmektedir.
- Kadife benzeri havlı yüzeye sahip kumaşların boyanması tatmin edicidir.
- Metod sürekli yöntemlere göre daha basit olup hesap yapma ve flotte ilavesi daha kolay yapılmaktadır.
- Baş-son farkı, kanat farkı gibi hatalar meydana gelmez.
- Kısa metraj partileri için de uygulanabilmektedir. 50m uzunluğuna sahip kumaşlar bile rahatlıkla boyanabilmektedir.
- Yatırım masrafları düşüktür.

- Bu yöntemde çalışan ekipmanlar farklı amaçlar için de kullanılabilirler. Örneğin; overflow makinesinde pişme, kasar, boyama, yıkama ve diğer bitim işlemleri yapılabilir.

Çektirme yöntemine göre boyamanın dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bir çok boyama makinesinde halat halinde işlem yapıldığından kumaşta kırık izleri oluşma riski taşımaktadır. Bu nedenle kalıcı kırık izi bakımından tehlikeli kumaşlarda kullanılmamalıdır. Jiger ve levent boyama cihazları açık en çalışan makinelerdir fakat bunlarla da her mamül boyanamamaktadır.
- Uzun flotte oranları sebebiyle yüksek su tüketimi, atık su yükü, yüksek miktarda boyar madde ve kimyasal tüketimi, enerji giderleri açısından yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir.
- Makine içine boyanacak materyalin doldurulması ve çıkarılması çok zahmetli bir iştir.
- Düşük üretim hızı özelliğine sahiptir ve işlemin tamamlanması için gereken süre uzundur.

### 2.3.1 Temel Kavramlar

Reaktif boyar maddeler ile pamuk lifinin boyanması, direk boyar maddelerle gerçekleştirilen boyama işlemi ile benzerlik göstermektedir. İki işlem arasındaki ana fark, elyaf- reaktif boyar madde arasında oluşan kovalent bağdır. Boyama özelliklerini belirleyen temel parametreler, boyar maddenin afinitesi, difüzyon yeteneği, reaktivitesi ve elyaf-boya kovalent bağının sağlamlığıdır.

Reaktif boyar madde yapısında bulunan reaktif grupların yapısal özellikleri ve sayısı, fikse özelliklerini ve boyanmış mamülün haslık özelliklerini etkilemektedir. Patentlerde 300' den fazla elektrofilik grup olduğu görülmektedir. Bunlardan yalnızca 10 -15 civarı selülozik liflerin boyanmasında pratik öneme sahiptir (Hunger, 2003).

#### 2.3.1.1 Hidroliz ve reaktivite

Boyar maddeyle elyaf arasında gerçekleşen reaksiyonlar katılma ve yer değiştirme tepkimeleridir. Vinilsülfon yapıdaki boyar maddelerin selülozla gerçekleştirdiği tepkime, nükleofilik katılma reaksiyonudur.

Substitüsyon grubu olarak,  $\pi$  elektron yoğunluk değeri azaltılmış, heteroçiklik halkaya sahip olan heteroçiklik gruplar kullanılır. Hidroliz ya da alkooliz (selüloz anyonuyla

gerçekleşen reaksiyon) oluşumu oranı, heteroçiklik nükleonlardan, substitüentlerden ve ayrılan grupların yapılarından etkilenmektedir. Nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarında, reaktif gruplar ile selüloz anyonu arasında ester bağı, nükleofilik adisyon reaksiyonunda vinilsülfon ile hidroksil arasında eter bağı oluşmaktadır (Hunger, 2003).

Hidroliz ve alkooliz reaksiyonları adeta birbirleriyle yarışır halde gerçekleşir. Yüksek pH'ta selüloz-O-/OH- oranı azalır. Bununla birlikte, hidrolizin aktivasyon enerjisi alkoolizden daha yüksektir. pH'ın artması ve sıcaklık yükselmesi ile boyar maddenin yapısına göre alkooliz oranı çoğunlukla azalmaktadır. Bu sebeple, sıcaklığın boyar maddeye göre optimum olması gerekmektedir. Böylece, farklı sıcaklık değerlerinde boyayabilen reaktif boyar maddeler vardır. Bu reaktif boyar maddeleri sıcakta boyayan (80°C), ılıkta boyayan (60°C) ve soğukta boyayan (40°C) olarak gruplandırabiliriz.

Hidrolize uğramış boyar maddenin boyama özelliğini kaybederek verimini düşürmesi ve hidrolize uğramış boyar maddenin elyaf yüzeyine mekanik olarak tutunarak yaş haslık özelliklerinin düşmesine sebebiyet vermesi, hidrolizden kaynaklanan iki temel çekincedir. Hidrolizi azaltmak için ise üç yol mevcuttur. Su kullanımının daha az olduğu emdirme metodu uygulamak ilk yoldur. Boyar maddenin selüloz lifine afinitesini arttırmak ikinci seçenektir. Fakat bu olay hidrolizin de artmasına sebep olur. Alkali ilavesinin mümkün olduğunca geciktirilmesi ise en etkili yoldur. Ortama alkali eklenmeden önce reaksiyon hızı yavaştır ve hidroliz de düşük seviyelerdedir. Alkali ilave edilince, hidroliz de artar. Bazı bir ortamda elyafla reaksiyon hızı, hidrolizden daha fazla olsa da %15-20 civarında boyar madde kaybına neden olmaktadır (İçoğlu, 2006).

Haslık ve uygulama özelliklerinin yanında reaktif boyar maddelerin lif üzerine fiksaj olma yüzdeleri de oldukça önemlidir. Lifle kovalent bağ yapan boyar madde miktarının life uygulanan toplam boyar madde miktarına oranı fiksaj yüzdesini verir. Bu yüzde, ilk önce reaktif gruba bağlıdır ancak, daha başka faktörlere göre de değişkenlik göstermektedir. Yüksek sıcaklık ve yüksek pH, genellikle fiksajın artmasına sebep olur.

Fiksaj olayından hiçbir zaman %100 verim alınmaz. Selülozla boyar madde arasındaki reaksiyon kantitatif değildir. Şöyle ki, selülozun her -OH grubuna bir boyar madde molekülü bağlanmamaktadır. Bu sebeple de, selüloz moleküllerinin boyar

madde molekülleri üzerindeki doygunluk derecesi düşüktür. Boyamada, selülozun sadece %1'i boyanabilmektedir. Boyanmış pamuğun, boyanmamış pamuk ile aynı kimyasal özellikleri taşımasının başlıca nedeni budur (İçoğlu, 2006).

### 2.3.1.2 Substantivite

Geçerli olan boyama şartları altında, boyar maddenin boya banyosu ve elyaf arasındaki dağılma özelliğinin ölçüsüdür. Bu nedenle, substantivite anlık bir durumdur ve boya, boya banyosu, sıcaklık ve elyaf gibi bazı parametrelerden etkilenmektedir. Substantiviteyi etkileyen faktörler Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8 : Substantiviteyi etkileyen faktörler (Hunger, 2003).

Bütün bu değişken parametreler sebebiyle olarak, substantivite yerine anlık substantivite terimini kullanmak daha doğru olur (Hunger, 2003).

**Boya Afinitesi:** Boyar maddenin lif olan ilgisidir. Genellikle boyar madde yapısındaki kromor grup tarafından belirlenir.. Boya afinitesi boyar maddenin karakteristik özelliği ile ilgilidir (Hunger, 2003).

**Elektrolit konsantrasyonu:** Selüloz saf su içerisinde negatif yükler taşır. Bu sebeple boyar madde ve selüloz arasında elektrostatik anyon- anyon iticiliği vardır. Boyar maddenin elyaf tarafından absorblanması için tekstil üzerinde pozitif yük oluşturacak elektrolit (tuz) kullanımına ihtiyaç vardır.

**Sıcaklık:** Sıcaklığın artması ile direkt ve reaktif boyar maddelerin substantivitesi azalır, migrasyonu ise artar. Bu sebeple, daha düzgün boyama yapabilmek için migrasyon boyama metodları seçilmektedir.

**Banyo pH sı:** pH artar ise selüloz daha çok negatif yük taşır. Selülozdaki negatif yüklerin artması, boyar madde ve lif arasındaki elektrostatik iticiliği yoğunlaştırır.

Eğer standart afinite ve boyama şartları aynı kalırsa pH'ın artması substantivitenin düşmesine neden olur.

**Elyaf cinsi:** Aynı boyama konsantrasyonunda merserizeli pamuk, merserizesiz pamuğa göre daha derin renklerde boyanır veya viskon, pamuğa göre daha derin renk alır. Bu durumun substantivite ile doğrudan ilgisi yoktur ancak absorblanan boyar madde miktarı aynıdır. Bu durum yansıma ile ilgilidir.

**Banyo oranı:** Banyo oranı arttığında, tüm reaktif boyar maddelerin substantivitesi az veya çok oranda azalır. Bu oran, boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak da değişiklik gösterir.

**Boya konsantrasyonu:** Lif yüzeyinin boya molekülü için sınırlı kapasitesi vardır. Eğer boyar madde konsantrasyonu artarsa, lif yüzeyi de kademeli olarak doyurulacaktır. Boyar madde konsantrasyonunun artması substantiviteyi düşürür.

### 2.3.1.3 Difüzyon oranı

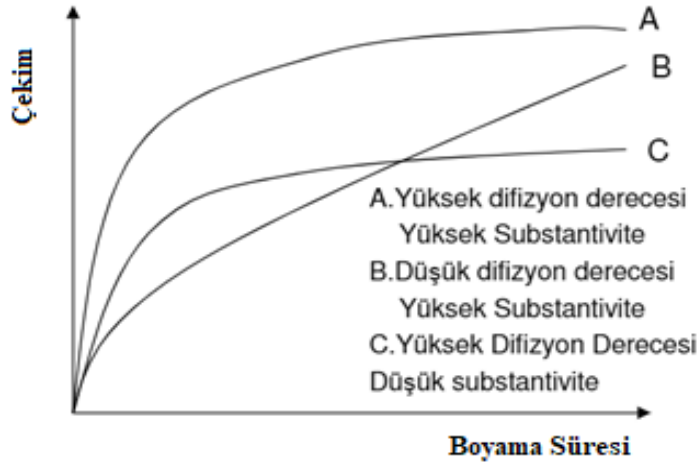
Difüzyon oranı, boyar maddenin lifin iç kısımlarına geçme, transfer olma oranıdır. Lif yüzeyine absorbe olan boyar madde hemen lif içine difüze etmeye başlar. Böylece, lif yüzeyinde boşalan aktif bölgelere yeni boyar madde moleküllerinin çekimi gerçekleşir. Neticede, lif içindeki ulaşılabilir bölgelere boyar maddenin uniform dağılımı gerçekleşir.



Şekil 2.9 : Difüzyon oranını etkileyen faktörler (Hunger, 2003).

Difüzyon oranının yüksek olması, hızlı bir denge kurulmasına ve boyar maddenin adsorpsiyonundaki düzensizliklerin hızlı bir şekilde ortadan kaldırılmasına imkan tanımaktadır. Bunun yanında, difüzyon hızı hidrolize uğramış boyar maddelerin uzaklaştırılmasını da kolaylaştırmaktadır. Boyar madde substantivitesi arttırıldığında,

düşük difüzyon oranlarıyla çoğunlukla birleşmektedir. Sıcaklığın 10 °C ile 20 °C arasında artırılması difüzyon oranını iki kat arttırmaktadır.



Şekil 2.10 : Difüzyon derecelerine göre substantivite.

Kumaşa uygulanan ön terbiye işlemleri ve pamuğun merserize edilmesi de difüzyon oranını etkilemektedir. Pamuğun merserize edilmesiyle difüzyon oranı artmaktadır (Hunger, 2003).

#### 2.3.1.4 Çekim ve fiksaj dereceleri

Çekim ve fiksaj dereceleri terimleri boyama sonucunda boyar maddenin verimini ifade etmekte kullanılmaktadır. Çekim, birinci ve ikinci çekim olmak üzere iki basamaklıdır. Çekim miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir.

$$\%E = 100 \times (C_i - C_s) / C_i \quad (2.1)$$

Burada; %E, çekim yüzdesi,  $C_i$ , ilk çözeltide bulunan boyar maddenin konsantrasyonu (g/L),  $C_s$  ise son çözeltide bulunan boyar maddenin konsantrasyonu (g/L) olarak tanımlanmaktadır.

Fiksaj yüzdesi hesaplanırken, hidroliz olan boyar maddenin miktarı da göz önünde bulundurulmalıdır.

$$\%F = 100 \times (M_i - M_s - M_u) / M_i \quad (2.2)$$

Burada; %F, fiksaj yüzdesi,  $M_i$ , ilk çözeltide bulunan boyar maddenin kütlesi (g),  $M_s$ , son çözeltide bulunan boyar maddenin kütlesi (g),  $M_u$ , yıkamayla uzaklaştırılan boyar maddenin kütlesini (g) ifade etmektedir (Lewis ve Broadbent, 2008).



### 2.3.1.5 Elyaf ile boyar madde arasındaki bağı dayanıklılığı

Reaktif boyar maddeler çok çeşitli olmalarından dolayı, bu boya tipinin haslık özelliklerinin geliştirilmesi zordur. Yaş haslık özellikleri çoğunlukla reaktif gruplar tarafından belirlenmesine rağmen, diğer haslık özelliklerinin çoğu, boyar maddenin tümüne veya kromofor grubun yapısına göre değişkenlikler gösterir. Reaktif boyar maddelerin çoğunluğunu oluşturan azo ve antrakinon boyar maddeleri, farklı haslık karakterleri bulundurmaktadır. Trifenodioksiazin, fitalosiyenin ve formazan türevleri de ayrıca önemlidir. İlâveten, uygulama koşulları ve bitim adımları da haslık özelliklerini etkilemektedir. Örneğin, bazı reçine apre maddeleri ışık haslığı özelliklerinde düşmeye sebebiyet vermektedirler.

Reaktif grubun çeşidine göre, lif-boyar madde bağına hidrolize karşı mukavemeti de değişkenlikler göstermektedir. Adisyon tepkimesiyle selüloza bağlanan vinilsülfon boyar maddeleri, eter bağı oluşturur ve eter bağı asidik hidrolize karşı çok büyük dayanıklılık göstermektedir. Eter bağına, alkali çözeltilere karşı stabilitesi düşük olduğu için sıcak sodyum karbonat çözeltisine karşı haslığı kötüdür. Substitüsyon reaksiyonu veren boyar maddelerin, elyafı yaptıkları bağına stabilitesi alkali çözeltilere karşı genellikle iyidir. Bununla birlikte, elektron çekici substitüentler var olduğunda iyi haslık özellikleri büyük ölçüde azalmaktadır (İçoğlu, 2006).

### 2.3.1.6 Bazik ortamın gerekliliği

Pamuğun reaktif boyar maddeler ile boyanmasının bazik ortamda gerçekleştirilmesinin iki ana nedeni bulunmaktadır. İlk neden, selülozun bazik ortamda reaksiyona girme isteğinin yüksekliğidir. Diğer ise, alkalinin klor atomu içeren heteroçiklik halkalı boyar maddelerden reaksiyon esnasında görülen HCl (hidroklorik asit) asidini nötrleştirmesidir. Böylece, asidin liflere zarar vermesi engellenir. Alkali, HCl'yi nötrleştirecek şekilde ortamdan uzaklaştırmasının yanı sıra, kimyasal denge açısından reaksiyon hızını artırır ve böylece dengeyi boyar madde/elyaf yönüne çevirir. Ayrıca,  $\beta$  substitüe etan türevlerini içeren boyar maddelerde ise substitüentin koparak esas reaktif grup olan vinil grubunun oluşması bazik ortamda mümkün olmaktadır (İçoğlu, 2006).

Pamuğun reaktif boyar maddelerle boyanması çoğunlukla bazik ortamda gerçekleşmekle birlikte, farklı ortamda boyayabilen reaktif boyar maddeler de vardır. Fosfonat grubu içeren boyar maddeler, asidik ortamda, dört seviyeli nikotinik asit

türevleri ise nötr ortamda uygulanmaktadır. Bu boyar maddeler, çoğunlukla polyester-selüloz karışımlarının boyanmasında kullanılmaktadır (Hunger, 2003).

### **2.3.2 Boyar madde seçimi**

Çektirme yöntemine göre boyama işleminde, substantivitesi yüksek olan ya da orta seviyede süstantiviteye sahip boyar maddeler tercih edilmektedir. Bu durumda substantivite fazla olduğunda, hidroliz de fazla olur ve fiksaj oranı düşer. Fiksaj oranını arttırabilmek için flotte oranını olabildiğince kısa tutmak ve bol miktarda tuzu flotteye ilave etmek gerekmektedir.

Yüksek reaktiviteye sahip olan boyar maddeler düşük sıcaklıklarda çözülür, düşük reaktiviteye sahip boyar maddeler ise kaynar suda çözülürler. Çözme işleminde yararlanılan üre, çözünürlüğü arttırmakta ve soğutma etkisi göstermektedir. Üre, özellikle kontinü yöntemlerde kullanılır. Çektirme yöntemine göre boyamalarda ise nadiren kullanılır (İçoğlu, 2006).

Optimum boyama koşulları, boyar maddenin reaktivite özelliklerine göre değişkenlik gösterir. Soğukta boyayan boyar maddeler, 30-50 °C'de, pH 10-11'de uygulanmakta, sıcakta boyayan boyar maddeler ise 70-90 °C'de, pH 11-12'de uygulanmaktadır. pH'ın ayarlanmasında alkali olarak soda ve kostik kullanılmaktadır (Hunger, 2003).

Türkiye'de, çektirme yöntemine göre gerçekleştirilen boyamalarda ise %70 oranında sıcakta boyayan reaktif boyar maddeler kullanılmaktadır (İçoğlu, 2006).

### **2.3.3 Sıcaklık ve pH'ın ayarlanması**

Reaktif boyar maddeler ile boyama işleminde sıcaklık 10°C arttırıldığında, boyar maddenin reaksiyon hızı 4 kata kadar artmaktadır. Boyar maddenin lifler tarafından alınması, düşük sıcaklıklarda daha fazladır. Yüksek sıcaklıklarda ise, difüzyon ve düzgünleşme daha fazladır. Sıcaklıktaki artış substantiviteyi düşürmekte, reaktiviteyi ise arttırmaktadır. Boyar maddenin fikse olması için gereken sıcaklık, boyar maddenin cinsine ve baza göre değişkenlikler göstermektedir (İçoğlu, 2006).

pH'ın 1 derece artması, reaksiyon hızının 9-10 kat artabilmesini sağlamaktadır. pH ayarı için baz olarak soda yani sodyum karbonat ile kostik yani sodyum hidroksit kullanılır. İlaveten, sodyum bikarbonat ve trisodyumfosfat da kullanılabilir. Hangisinin tercih edileceği, boyar maddenin cinsine ve boyama yöntemine göre

belirlenmektedir. Reaktif boyamalarda en çok tercih edilen baz, kalsine sodadır (% 98 susuz sodyumkarbonat) (İçoğlu, 2006).

#### **2.3.4 Tuz ve yardımcı maddelerin ilavesi**

Tuz eklenmesi substantiviteyi arttırıcı etki oluşturmaktadır. Fakat tuz ilavesinin tamamının tek seferde yapılması, çok miktarda ise, düzgünsüz boyamaya sebep olmaktadır. Bunun önüne geçmek için tuz, porsiyonlar şeklinde eklenmelidir. Tuz çeşidi olarak sofr tuzu ya da Glauber tuzu (sodyum sülfat) kullanılabilir. Sofra tuzu suda daha kolay çözünür ve atık su açısından da daha avantajlıdır. Saflığı yüksek olan, tercihen kurutulmuş veya kalsine bir Glauber tuzu kullanılmalıdır.

Tuz ve alkaliden haricinde flotteye kırık önleyici, ıslatıcı, köpük giderici gibi yardımcı maddeler de eklemek mümkündür. Islatıcılar, mamulün düzgün ve hızlı bir şekilde ıslanmasını sağlar. Bunun yanında, kayganlaştırıcı etkisi kırık tehlikesini azaltıcı rol oynamaktadır. Genelde non-iyonik ıslatıcılar kullanılmaktadır (İçoğlu, 2006).

#### **2.3.5 Ard yıkama işlemleri**

Gerekli olan yaş haslık kriterlerinin sağlanabilmesi için, bağlayıcı alkali ve fikse olmamış hidroliz boyar maddenin yıkanarak uzaklaştırılması gerekmektedir. En iyi yıkama şartları mümkün olduğunca yüksek sıcaklık (boyar maddenin moleköl yapısına zarar vermeden), mümkün olduğu kadar düşük konsantrasyonda elektrolit, yüksek banyo oranında gerçekleştirilir. Yıkamada, yüksek pH avantajlı olmasına rağmen, boya molekölünü bozarak hidroliz yapma riskinden dolayı pek tercih edilmemektedir.

Yıkamada amaç, elyaf üzerine tutunan hidrolize uğramış boyar maddeleri mamülden uzaklaştırmaktır. Önce soğuk, sonrasında sıcak durulamanın ardından, tekrar soğuk durulama yapılmaktadır. Duruma göre asetik asitle nötrleştirme de uygulanabilir. Yıkama işlemi, yaş haslık özelliklerine etki ettiği için çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Yıkama şiddeti, substantiviteye göre ayarlanmaktadır. Çektirme yönteminde yüksek substantiviteli boyar maddeler kullanıldığından hidrolize uğrayan boyar maddeleri uzaklaştırmak oldukça zordur. Zaman, sıcaklık, banyo değişim sayısı gibi parametreler yıkama işleminin sonucunu etkilemektedir. Sabunlama yapılacak ise, 1-3 g/L yıkama maddesi içeren flotteyle 90-95 °C'de, 15-30 dakika işlem yapılır. Fiksator kullanımı ile hidrolize uğramış boyar maddelerin bir kısmı ürüne fikse edilerek renkte koyulaşma elde edilebilir. Fiksatorler yıkama sayısını azaltır, böylece

su tüketimi ve atık su miktarını da düşürür. Boyar maddenin cinsi ve boyama koşullarına göre durulama sayısı değişkenlik göstermektedir. Çektirme yönteminde kullanılabilir ard yıkama işlemi basamakları şu şekilde sıralanabilir: (Amin ve Blackburn, 2015).

- Taşar durulama,
- 50 °C'de 10 dakika yıkama,
- 60 °C'de 10 dakika nötralizasyon (1 g/L asetik asit ile),
- 80 °C'de 10 dakika sıcak yıkama,
- 95 °C'de 1 gr/lt anyonik yıkama maddesi ile yıkama,
- 80 °C'de 10 dakika sıcak yıkama,
- 50 °C'de 10 dakika sıcak yıkama,
- 30 °C'de 2 dakika durulama.

### **2.3.6 Reaktif boyar maddenin çözülmesi ve boya banyosunun hazırlanması**

Boya banyoları çoğunlukla otomatik olarak hazırlanmaktadır ve emdirme işlemi sırasında azalan flotteye dozaj pompaları yardımıyla eklemeler yapılabilmektedir. Boyama işlem esnasında kimyasallar flotteye ilave tankıyla eklenmektedir. Reaktif boyar maddeler çoğunlukla iki teknikten birisi kullanılarak çözülmetedirler. Önce, soğuk suyla pat haline getirilip sonra da istenen sıcaklıktaki suyun eklenmesiyle çözülür. Toz boyar maddenin, kararlı bir akışla yüksek hızda karıştırılmakta olan istenilen sıcaklıktaki suya ilave edilmesiyle çözülür. Yüksek reaktivite özelliğindeki reaktif boyar maddeler, 50-60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara gereksinim duymazlar. Düşük reaktivite özelliğindeki boyar maddeler ise, 80 °C'lik bir çözünme sıcaklığına gereksinim duymaktadırlar (İçoğlu, 2006).

### 3. EKOLOJİK REAKTİF BOYAMA

#### 3.1 Reaktif Boyamada Su Tüketimi

İnsanlar yakın bir zamana kadar doğadaki temiz suyun sonsuz bir kaynak olduğunu zannettiği için, suyu para ödemedi ya da çok az bir ücret ödeyerek, diledikleri gibi kullanmıştır. Günümüzde ise, suyun nasıl daha tasarruflu kullanılabileceği üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Tekstil, sanayi kolları içerisinde en fazla su tüketimi gerçekleştirilen alanlardan birisidir. Dünya’da tekstil endüstrisinde 4 trilyon litre/gün veya birkaç milyon litre/dakika atık su bırakıldığı düşünülmektedir. Dünya genelinde tekstil sanayii olan her yerde su ve atıksu problemleri yaşanmaktadır. Türkiye’deki tekstil kuruluşlarında, 1 ton tekstil kumaşının boyanması sürecinde 20-230 m<sup>3</sup> arasında su tüketimi olmaktadır (Orhon ve diğ., 2003; Can, 2014). Bu şekilde devam edildiği takdirde, yakın gelecekte ülkemizde de tekstil sanayisi kaynaklı su tüketiminin problem oluşturacağı beklenmektedir.

Tekstil kaynaklı atık sularına yönelik Avrupa’da ve Kuzey Amerika’nın büyük bir kısmında oldukça sıkı devlet kuralları vardır. Bazı Asya, Latin Amerika ve Afrika ülkelerinde ise, efektif üretim için gereken daha yüksek temizlikte ve kalitede su temin edilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Su kullanımında daha kontrollü, ekolojik ve sürdürülebilir olmak her iki problem için de tek çözüm yoludur. Üretim süreçlerinin her geçen gün büyüyen hacimleri, daha yüksek kalitede su gereksinimleri, tekstil sanayii için suyun temin edilmesi, kalitesi, temizliği, maliyeti ve atıkların çevreye uyumlu şekilde yok edilebilmeleri problemlerinin günümüzde olduğu gibi gelecekte de önemli bir sorun olacağı ön görülmektedir. (Can, 2014).

Reaktif boyamalarda su tüketimi ve oluşan atıklar, tekstil uygulamalarında görülen ve istenmeyen iki temel sorundur.

Boyamada kullanılan suyun miktarı üç açıdan önemlidir; suyun kendi maliyeti, su miktarının artmasıyla gereken enerji miktarının da artması ve oluşan atık suyun miktarı. Kullanılan su miktarının artması, oluşacak atık suyun artması anlamına gelmektedir ve atık suyun maliyetinin de düşünülmesi gerekmektedir.

Su gereksinimini etkileyen ana değişken flote oranıdır. Çektirme yönteminde, düzgün boyama eldesi için yüksek flote oranlarında boyama yapıldığından çok yüksek miktarda su kullanımı görülmektedir (Farrell, 2012).

Reaktif boyar maddelerle boyama sonrası yüksek renk haslığının elde edilebilmesi için çeşitli yıkama işlemleri gerekmektedir. Boyar maddenin durumuna göre yedi defadan fazla durulama işlemi yapılabilir. Yıkama ve durulama sürecinde çok büyük miktarlarda su kullanılmaktadır. Yıkama suyunun istenen sıcaklığa getirilmesinde ise enerji gereksinimi olmaktadır. Soğuk yıkama 25-60 C°, sıcak yıkama için ise 80-95 C° sıcaklıktaki su ile yapılmaktadır. Yıkama ve sonrasında atık su temizleme işlemlerinde tüm boyama sürecinin yaklaşık %50'si kadar maliyet olmaktadır (Farrell, 2012).

Reaktif boyamada kullanılan su temiz olmalıdır. Boyanan ürünlerde sorun oluşmaması için kullanılan suyun renginde bulanıklık olmamalı, suyun içerisinde metaller gibi kirleticiler bulunmaması gerekmektedir. Boyama sonrası ürünün rengi üzerinde hayati etkisi olduğu için, boyama sürecindeki suyun özellikleri ve kalitesi, özellikle boya ve terbiye adımları açısından büyük önem taşımaktadır.

Reaktif boyama sonrası atık sular, yüksek oranlarda inorganik ve organik kirleticiler içermektedir. Boyar maddelerin suda yaşayan organizmalarda birikmesiyle, zehirli ve kanserojen ürünlerin meydana gelme riski ortaya çıkmaktadır. Bu çerçevede, reaktif boyar madde içeren atık sularının renk giderim süreçleri çevre açısından oldukça önemlidir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyama sonrasında atık sular boşaltılmadan önce arıtma uygulayabilmek için bu atıların pH seviyesinin düzenlenmesi gerekmektedir. Boşaltmadan önce gerekli pH seviyesini ayarlayabilmek için asit ve bazlar kullanılmaktadır. Atık suların arıtılmasında yararlanılan kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri, uygun seviyedeki çıkış konsantrasyonlarını sağlamak için Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) vb. parametrelerin seviyeleri baz alınarak tasarlanmalıdır. Boyama sürecinde su kullanımının azaltılmasından ya da suyun geri dönüşümünün arttırılmasından sağlanacak iki temel fayda su tüketiminin ve deşarj edilen maddelerin azaltılmasıdır. Su kullanımının ayrıntılı olarak değerlendirilmesi ve ona göre adımlar atılmasıyla, bir işletmenin su tüketimi azaltılabilir. Bunun yapılabilmesi için işletmede uygulanan tüm işlemlerde başından sonuna kadar, hangi adımlarda ne kadar su kullanıldığının ortaya

konması gerekmektedir. Sonrasında da, kullanılan suyun kalitesinden ödün vermeksizin tüketimin azaltılmasına yönelik opsiyonlar tanımlanmalıdır. Bunu gerçekleştirmenin yolu ise, suyun tekrar kullanılmasını mümkün kılacak geri dönüşüm teknolojilerinin kullanımı ile olacaktır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kazanlarda bulunan sulara, kazan taşı oluşumuna sebep olan ve suya sertlik veren kalsiyum ve Magnezyum iyonlarının giderilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, korozyona sebep olan ve suda çözünmüş halde bulunan gazların da giderilmesi gerekmektedir. Boyama işlemlerinde kullanılacak su nötr (pH= 7-7.5), renksiz ve tüm sertliği sıfıra yakın olmalıdır. Suyun içerisinde indirgen ya da yükseltgen madde, mangan, demir gibi iyonlar bulunmamalıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Reaktif boyar maddelerle pamuklu boyama sistemleri için atık su kalitesinin artırılması için bir takım gelişmeler olmuştur. Literatürde bu gelişmeler aşağıda verilen beş temel alan altında incelenmektedir: (Farrell, 2012).

- Reaktif boyar maddelerin gelişimi
- Boya makineleri ve işlemlerinde gelişmeler
- Pamuk lifinin boyama öncesi kimyasal modifikasyonu
- Boya banyosu formülasyonunda biyobozunur organik bileşiklerin kullanımı
- Atık su arıtma işlemleri

Göl ve nehirlerden sağlanan sular, daha yumuşaktır. Ayrıca bu sular kirletici, magnezyum ve kalsiyum gibi sertlik maddeleri daha az içermekle birlikte, tarin gibi organik maddeler içerebilirler. Bu organik maddeler düzgünsüz boyamaya neden olabilir. Kuyulardan sağlanan suların ise sertlik dereceleri, diğer kaynaklardan gelen sulara göre daha yüksektir. Kuyu sularında bulunan metal iyonları, bazı boyar maddeler ile birleştiğinde renk sapmalarına sebep olabilmektedir. Sudaki sertlikler nedeniyle makinalarda oluşan tortular, kumaşlarda leke oluşturabilir. Su sertlikleri selüloz lifin hazırlanması işleminde sabunlarda çökmeye ve yağ asitlerinde de sabunlaşmaya neden olabilmektedir. Ayrıca, sudaki sertlik reaktif boyar maddelerin yıkanmasında zorluklara neden olmaktadır. Reaktif boyar maddeler, suyun içerisindeki klorlardan zarar görmektedir. Suyun içerisindeki partikül şeklindeki maddeler bazı boyama sistemlerinde veya kumaşta lekeler bırakmaktadırlar.

Reaktif boyar maddeler ile yapılan boyama işlemleri, nispeten kısa sürelerde tamamlanabilmesine rağmen, son yıkama işlemleri uzun sürelerde gerçekleşmektedir.

Son yıkama işlemlerinin özenli ve dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmesi, yaş haslık özellikleri açısından oldukça önemlidir. Bunun sebebi, reaktif boyar maddelerin su ile reaksiyona girmeleridir. Suyla reaksiyona giren boya, tıpkı substantif boyar maddeler gibi, zayıf bağlarla life bağlanmaktadır. Bu durum, boyamada yaş haslık özelliklerini düşürmektedir. Böylece, boyama sonrasındaki yıkama adımları soğuk durulama, sıcak durulama, iki kez kaynar sabunlama, sıcak ve soğuk durulama gibi uzun işlem adımlarına ihtiyaç duymaktadır. Bu işlem adımlarının uygulandığı bir yıkama işlemiyse masraflı olmasının yanında uzun zaman gerektirmektedir ve atık su açısından uğraştırıcı olmaktadır (Çoban, 1999). Bu bağlamda, tez çalışması kapsamında boyama işlemi için suya eklenecek bir katkı maddesi ile boyama gerçekleştirilerek bu sorunun çözümüne yönelik bir katkı oluşturulabileceği düşünülmektedir.

Reaktif boyamadaki ikinci temel problem atık sudaki zararlı maddelerdir. Atık su sorunu üzerine iki yaklaşım vardır: (Farrell, 2012).

- Alternatif boyama teknikleri ve teknolojisi,
- Boyamadan sonra atık su arıtımı.

Atık su arıtması, ek sermaye yatırımı ve yüksek arıtma ve bakım maliyetleri gerektirmektedir. Bu nedenle, ilk yaklaşım her zaman tercih edilir (Khatrı, 2014).

Reaktif boyamadaki atık sorunu için geliştirilmiş bir dizi yöntem vardır. Bu sebeple, bu tez çalışması kapsamında reaktif boyama işleminde ortaya konacak yeni teknikler ile, çevreye daha az zararlı, hatta geri dönüştürülebilir atık veren bir boyama işlemi elde edilebileceği düşünülmektedir.

### **3.2 Reaktif Boyamada Yardımcı Kimyasal Madde Tüketimi**

Tekstil sanayii, yüksek miktarlarda su tüketimine ek olarak yüksek kimyasal madde (yardımcı kimyasal, boya vb.) tüketimi ile de gündemdedir. Ön terbiye, boyama ve diğer işlem adımlarından doğan yüksek kimyasal yük, tekstil fabrikalarındaki süreçlere göre değişkenlikler göstermektedir. Kullanılan toplam kimyasal miktarı, üretilen ürünün ağırlığının %10'u ile %100'ü arasında değişmektedir (Hendrickx ve Boardman, 1995).



Kimyasal madde tüketimini flotte oranı etkilemektedir. Flotte oranının artmasıyla kimyasal madde tüketimi artmaktadır. Bu sebeple emdirme yöntemlerinde daha az miktarda kimyasal madde tüketimi görülmektedir. Çektirme yöntemlerinde kullanılan makineler farklı flotte oranlarında çalışmaktadır. Jiggerler düşük flotte oranlarına sahip olduğundan kimyasal madde tüketimleri düşüktür. Haspeller yüksek flotte oranlarında çalışmaktadır ve bu yüzden de kimyasal madde tüketimleri daha fazla olmaktadır. Günümüzde gelişen teknolojinin etkisiyle daha düşük flotte oranlarında verimli boyamanın gerçekleştirilebileceği HT jet boyama makineleri geliştirilmiştir.

Reaktif boyamalarda yüksek miktarlarda tuz kullanılır. Boya banyosunda tuz ilave edilmesi, kullanılan boyar maddenin liflere olan substantifliği ve liflerin kumaş içine difüzyon yeteneğine göre değişmektedir. Çektirme yöntemine göre gerçekleştirilen boyamada, reaktif boyar maddelerin substantiflikleri çoğunlukla düşük olduğundan flotteye fazla miktarda tuz eklenmesi gerekmektedir. Boyamadan sonra tuzlu su tekrar kullanılabilir, ancak kimyasal ihtiyaçları karşılayabilmek için tuz miktarının ölçülebilmesi gerekmektedir. Bu ve benzeri açıdan bakıldığında, boyahanelerin çoğunun suyun tekrar kullanabilmesi ile uğraşmadıkları görülmektedir. Bu durumda taze suyun bulunabilmesi ve maliyeti, suyun tekrar kullanılabilmesi için gereken işlemlerin karışıklığı ve bunun da bir maliyet gereksinimi olmasından dolayı, atık suyun tekrar kullanılabilir hale getirilmesini işletmeler için mantıklı kılamayabilir. Ancak, özellikle su sıkıntılarının yaşandığı ve suyun pahalı olduğu ülkelerde, suyun tekrar kullanılabilir duruma getirilmesi yatırım ve işlem maliyetlerine ve meydana gelecek diğer problemlere karşın mantıklı olabilmektedir. Bu durum, dünya nüfusunun artması ve taze su kaynaklarının tükenmeye devam etmesi ile, gelecekte daha yaygın hale gelecektir (Lawrence, 2017).

### **3.3 Reaktif Boyamada Enerji Tüketimi**

Sürdürülebilir boyama bakış açısına göre, tekstilde boyamada en büyük iki problem su tüketimi ve enerjidir. Tekstil endüstrisinde enerji tüketimi ve dolayısıyla da enerji maliyeti sürekli artmakta ve toplam tekstil işleme maliyetinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Yıkama ve sonrasında atık su işlemlerinde tüm boyama sürecinin neredeyse %50'si kadar enerji tüketimi olmaktadır. Bir başka ifade ile, çeşitli yaş işlem operasyonları arasında, toplam giderlerin % 50'den fazla enerji tüketimi içindir. Bu nedenle, boyama sırasında enerji tüketimini azaltmak için çeşitli teknikler tasarlamak

esastır. Boyama sırasında ve yapılan ard işlem işlemlerinde sıcaklığın düşürülmesi, enerji gereksinimlerini büyük ölçüde azaltan bir özelliktir.

Terbiye işlemlerinde yüksek miktarlarda enerji kullanıldığından bu işlemlerin maliyetleri de oldukça yüksektir. Enerji maliyetleri, özellikle pamuklu ürünlerin yaş terbiye işlemlerinde %30-35'lik bir paya sahiptir. Bu enerjinin %20'si kadarı boyama işlemlerinde harcanmaktadır (Kanık, 1988).

Enerji tüketiminin bu kadar yüksek olması, boyamada yapılacak tasarrufların ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Boyamada enerji, en çok ısıtma ve soğutma işlemleri esnasında gerekmektedir. Flotte oranı ile enerji tüketimi arasında sayısal bağıntılar ortaya koyan çalışmalar mevcuttur.

Flotte oranının artması kullanılan su miktarını arttırmakta, böylece enerji tüketim miktarını arttırmaktadır. Bununla birlikte, boyama sıcaklığı ve kurutma süresi, ara kurutmanın olup olmaması da enerji tüketimini etkileyen parametrelerdendir.

### **3.4 Ekolojik Reaktif Boyamanın Çevreye Etkileri**

Tekstil endüstrisinde 10.000'den fazla farklı boya ve pigmentin endüstriyel olarak kullanıldığı ve yılda  $7 \times 10^5$  tondan fazla sentetik boya üretildiği tahmin edilmektedir. Boyama ve terbiye işlemleri sırasında her yıl 200.000 tona kadar boya atık şeklinde kaybedilmektedir (Ogugbue ve Sawidis, 2011). Maalesef, bu boyar maddelerin çoğu, geleneksel atık su arıtma işlemlerinden kaçır ve ışık, sıcaklık, su, deterjanlar, kimyasallar, sabun gibi diğer parametrelere karşı yüksek stabiliteyi nedeniyle çevrede kalmaktadır. Ek olarak, biyolojik bozulmaya karşı dirençli anti-mikrobiyal maddeler, tekstil üretiminde, özellikle pamuk gibi doğal elyaflarda sıklıkla kullanılmaktadır (Couto, 2009; Chequer, 2013).

Tekstil endüstrisinde, ağırlıklı olarak boyama ve terbiye işlemlerinde kullanılan üretim işlemlerinde önemli miktarda su tüketilmektedir. Tekstil tesislerinden kaynaklanan atık sular, atık su bileşiminin yanı sıra üretilen hacim dikkate alındığında, tüm sanayi sektörleri arasında en fazla kirletici olanıdır (Chequer, 2013). Tekstil ürünlerine olan talebin artması ve üretimindeki orantılı artış ve reaktif boyar maddelerin yaygın olarak kullanılması ile birlikte boya atık suyunun kirlilik sorunlarının önemli

kaynaklarından biri haline gelmesine katkıda bulunmuştur (Ogugbue ve Sawidis, 2011).

Tekstil atık suları, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI), pH, renk ve tuzluluk gibi birçok parametrede aşırı dalgalanmalar ile karakterize edilir. Atık suyun bileşimi, kuru ve ıslak işleme adımlarında kullanılan farklı organik bazlı bileşiklere, kimyasallara ve boyar maddelere bağlı olacaktır. Yapısı bozulmayan bileşenler, toksik, yüzeyaktif maddeler (kayganlaştırıcı madde), klorlu bileşikler ve tuzlar tekstil atıklarındaki ana kirleticilerdir (Ben Mansour ve diğ., 2012).

Tekstil endüstrilerinin atık su arıtma tesislerinin karşılaştığı en zor görevlerden biri, esas olarak boyar maddeler ve pigmentlerin, uzun süre çevrede kalacakları şekilde, biyolojik bozulmaya dayanacak şekilde tasarlanmaları nedeniyle, bu bileşiklerin renginin giderilmesidir. Örnek verilecek olursa Reactive Blue 19 boyasının yarı ömrü 25 °C sıcaklık ve pH 7 koşullarında yaklaşık olarak 46 yıldır (Hao ve diğ., 2000).

### **3.5 Sürdürülebilir Reaktif Boyama**

Çevresel sürdürülebilirlik, çeşitlilik ve üretkenliğin devamlılığının sağlanırken daimi olma; doğal kaynakların doğru tüketimi ile çevreci yaklaşım sergileme anlamlarına gelmektedir. Sürdürülebilir kalkınma ise gelecek kuşakların kendi ihtiyaçlarını karşılayabilme imkanlarını tehlikeye sokmaksızın, bugünkü neslin ihtiyaçlarının karşılanmasıdır. Dünya Çevre Komisyonu'nun raporuna göre sürdürülebilir kalkınma 'kaynak tüketiminin, teknolojik gelişmelerin, yatırım kararlarının ve kurumsal değişimlerin uyum içerisinde gerçekleştiği; insan ihtiyaçlarının ve isteklerinin şimdi ve gelecekte karşılanabilme potansiyelinin arttırıldığı değişim süreci' olarak tanımlanmıştır. Sürdürülebilirliğin bağımsız değişkenleri hammaddeler, enerji, su ve emisyonlar yani atık maddelerdir (Lawrence, 2017).

Sürdürülebilir ürünlere olan ihtiyaç günümüzde bir zorunluluktur. Şekil 3.1'den de görüleceği üzere dünya nüfusu 2012 yılında 7 milyardır. 2050 yılında ise 9 milyar

olması beklenmektedir. Bu durum yiyecek, enerji, su ve kaynakların sürdürülebilirliğini zorunlu hale getirmektedir.



Şekil 3.1 : 2050 yılına kadar Dünya nüfusunun artış grafiği (Lawrence, 2017).

Reaktif boyar maddelerde çok çeşitli gelişmelere rağmen hala yüksek miktarda tuz, su, enerji kullanılmakta, boyama sonrası zararlı atıklar çevreyi kirletmektedir.

Tekstil ürünlerinin boyanması süreçlerinde;

- Geleneksel boyama işlemlerinde yılda 5.8 trilyon litre su kullanılmaktadır. Olimpik havuzlarda bu rakam 3.7 milyar litredir.
- Boyama sonrasında suda %10-20 oranında boyama atığı ve diğer kimyasallar kalmaktadır. (Dünyanın toplam endüstriyel su kirlenmesinin beşte biri oranında).
- Tekstil ürünlerinin boyanması süreçlerinde 391 milyar kWh enerji tüketilmektedir.

Bu sebeple su, enerji ve yardımcı kimyasalların tüketiminin azaltılması gerekmektedir.

Boyama kaynaklı atık sular su kaynaklarında çok ciddi zararlara sebebiyet vermektedir. Sudaki oksijen seviyesindeki azalma fotosentetik süreçleri etkilemekte, sudaki organizmaların, bitki ve hayvanların nefes alamayıp ölmesine sebep olmaktadır. Boya kaynaklı atıksular ayrıca suyu zehirleyerek sudaki canlıların zarar görmesine sebep olmaktadır. Eğer boya atıklarının karıştığı dere/nehir suyu tarımda sulamada kullanılıyorsa etki alanı çok daha geniş, sonuçları çok daha vahim olacaktır.

Geliştirilecek yeni yöntemler, yeni boyar madde ve kimyasal ürün grupları, teknolojik cihazlar ile amaç, sürdürülebilir ve tamamen doğa dostu bir boyama gerçekleştirebilmektir. Bu anlamda da reaktif boyamada sürdürülebilirlik kazancı elde etmek; yıkama prosedürünün azaltılması, enerji tüketimini azaltılması, işlem sürelerinin kısaltılması, maliyetlerin düşürülmesi, boyama verimliliğinin artırılması, sınırlı kaynakların tüketiminin azaltılması demektir (Lawrence, 2017).

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 4.1 Materyal ve Metot

#### 4.1.1 Kullanılan kumaşın özellikleri

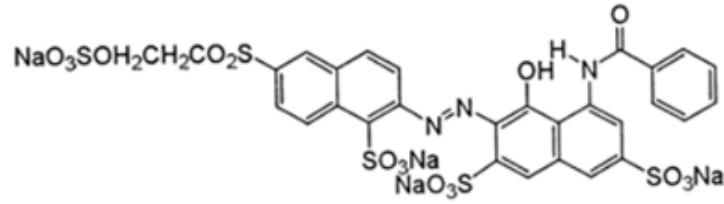
Yapılan deneysel çalışmada; %100 pamuklu, şeker kasarlı ve merserize edilmiş, selülaz enzimi ile biyoparlatma işlemi yapılmış, Ne 30/1 ve 160 g/m<sup>2</sup> penye süprem kumaş kullanılmıştır.

#### 4.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler ve boyar maddeler

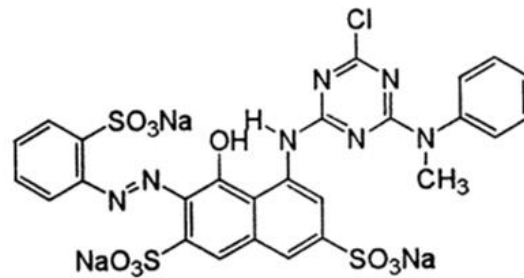
Deneysel çalışmada 3 adet reaktif boyar madde kullanılmıştır. Bu boyar maddeler;

- C.I. Reactive Red 180 (VS)
- C.I. Reactive Red 24 (MCT)
- C.I. Reactive Red 195 (MCT/VS) tir.

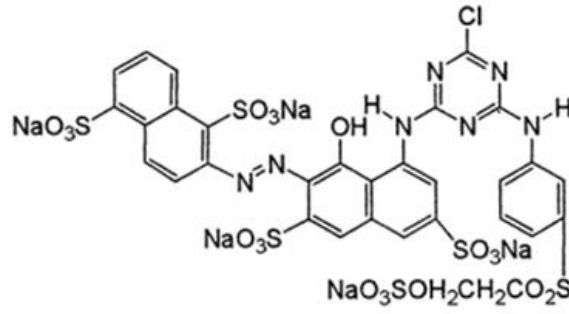
Çalışmada kullanılan boyar maddelerin yapısı Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.1 : C.I. Reactive Red 180'in kimyasal yapısı.



Şekil 4.2 : C.I. Reactive Red 24'ün kimyasal yapısı.



**Şekil 4.3** : C.I. Reactive Red 195 in kimyasal yapısı.

Diğer laboratuvar kimyasalları; tuz (NaCl), sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), asetik asit, kostik (48Bè), hidrojen peroksit (50%) BRP Kimya ( Birpa Birlik Pazarlama Taah. Tic. LTD. ŞTİ)'dan temin edilmiştir.

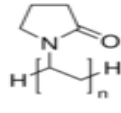
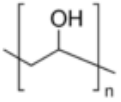
Tuz yerine kullanılacak alternatif kimyasallar, yapı ve tedarikçi bilgileri de Çizelge 4.1'de detaylı şekilde belirtilmiştir.

**Çizelge 4.1** : Tuz ve tuz yerine kullanılacak alternatif kimyasallar, yapı ve tedarikçi bilgileri.

Ticari Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı	Tedarikçi Firma
Sodyum klorür	NaCl	$[Na]^+ [Cl]^-$	BRP Kimya
Trisodyum sitrat	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>		Merck
Nitritotriasetik asit trisodyum tuzu (NTA)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> Na <sub>3</sub>		Merck
Tetrasodium N,N-bi(karboksimetil)-L-glutamat	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NNa <sub>4</sub> O <sub>8</sub>		Echa
Poliakrilik asit sodyum tuzu			Organik Kimya

Deneylerde boyama sonrasında yapılan klasik yıkama işlemlerinde Betakim Boya Kimya Tekstil San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasına ait polimerik dispersant yapıdaki anyonik deterjan (1 g/L) kullanılmıştır. Deterjan yerine kullanılan alternatif boya transfer inhibitörleri (DTI) de aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

**Çizelge 4.2 :** Deneylerde kullanılan boya transfer inhibitörleri, kimyasal yapıları ve tedarikçi bilgileri.

Ticari Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı	Tedarikçi Firma
Polivinilpirolidon	$(C_6H_9NO)_n$		Alfa Kimya
Polivinilalkol	$Na_3C_6H_5O_7$		Organik Kimya

#### 4.1.3 Kullanılan cihaz ve makineler

Boyama çalışmaları Dytara Kimya Teknolojileri LTD. firmasının laboratuvarında yapılmıştır. Çektirme yöntemine göre boyama işlemi için Eco Dyer HT numune boyama makinesi kullanılmıştır. 24 tüp kapasiteli ve tüp hacmi 200 mL olan bu cihaz 20-140°C sıcaklık aralığında çalışmaya imkan sunmaktadır. Isıtma IR prensibine göre olup, soğutma için hava kullanılmaktadır. Şekil 4.4 a)'da bu makine gösterilmiştir. Boyama sonrası kurutmalar, ATAÇ firmasının ATC-FT200 modeli olan kurutucuda yapılmıştır. Bu kurutucu Şekil 4.4 b)'de verilmiştir.



a)



b)

**Şekil 4.4 :** Boyama ve kurutma işleminde kullanılan makineler. a) Boyama makinesi, b) Kurutma makinesi.

Yapılan boyamaların renk kuvvetlerini karşılaştırmak için Datacolor SF850 spektrofotometre ve D65 ışığı- 10° ölçüm geometrisi kullanılmıştır. Renk okuyucu kafa, bilgisayar ve yazıcıdan oluşan bu cihazın renk okuyucu ünitesi Şekil 4.5 a)'da gösterilmektedir. Ayrıca boyama sonrası ve yıkama sonrası banyoların kıyaslanması için kuvvet ölçümleri yine aynı cihaz üzerinde, transmisyon ölçüm aparatı ile yapılmıştır. Transmisyon ölçüm kısmı da Şekil 4.5 b)'de gösterilmektedir.



a)



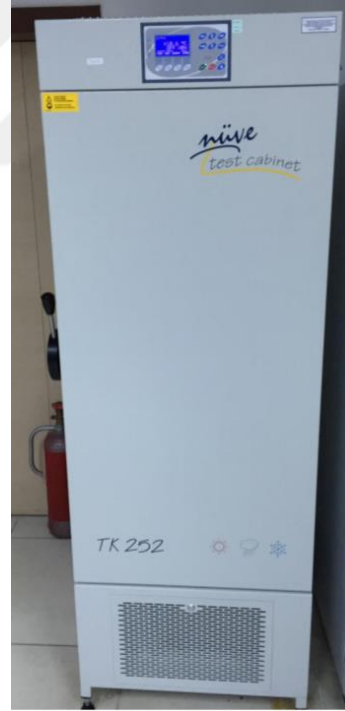
b)

**Şekil 4.5 :** Datacolor SF850 spektrofotometre. a) Renk ölçüm ünitesi (Datacolor), b) Transmisyon ölçüm ünitesi (Datacolor).

Ayrıca tartımlar için hassas terazi, kondisyonlama için de Nüve etüv kullanılmıştır. Cihazlar Şekil 4.6’da sırası ile verilmiştir.



a)

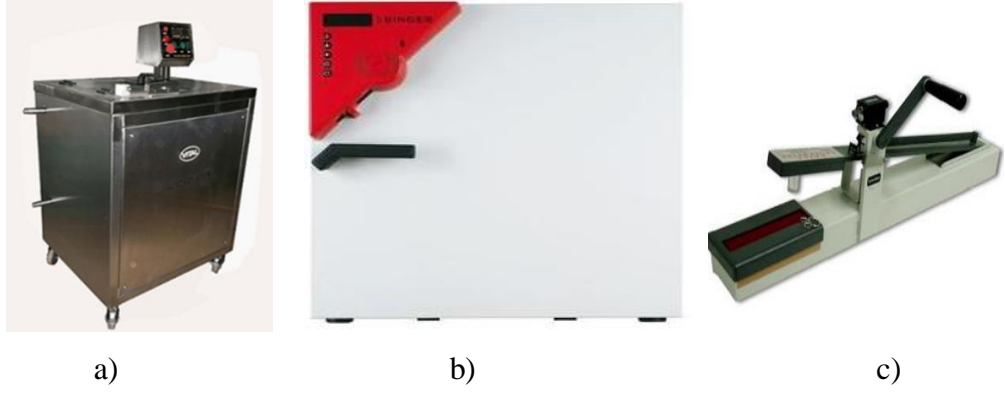


b)

**Şekil 4.6 :** Tartım ve kondisyonlama işlemlerinde kullanılan makineler. a) Hassas terazi ve b) iklimlendirme kabini.

Boyama sonrası yapılan haslık testlerinde kullanılan cihazlara ait görseller Şekil 4.7’de verilmiştir.





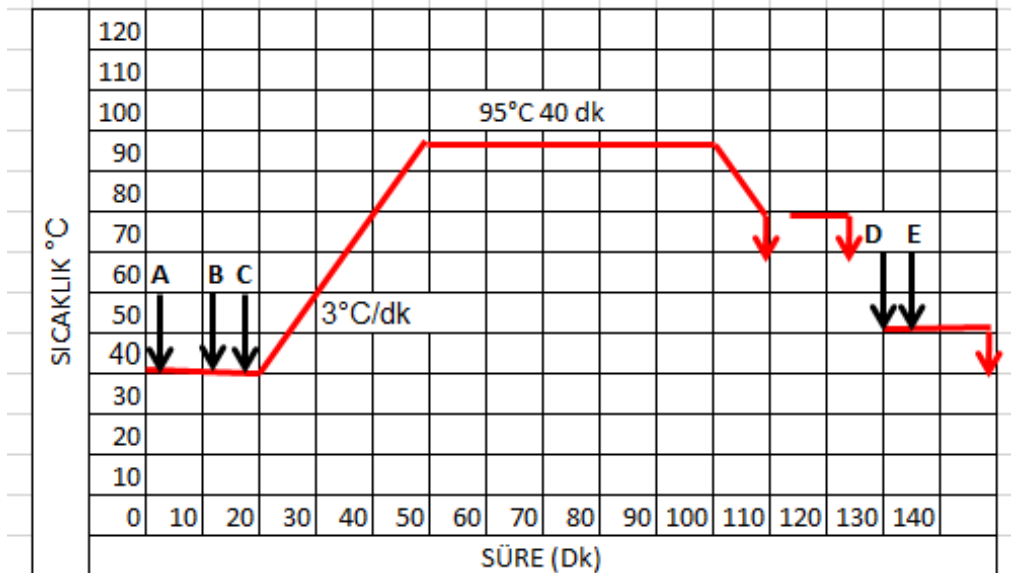
**Şekil 4.7 :** Haslık testlerinde kullanılan makineler. a) Laundrometer-yıkama haslık cihazı, b) Perspirometre- su haslık cihazı, c) Crockmeter- sürtme haslık cihazı.

#### 4.1.4 Boyama yöntemi ve test metotları

Numune kumaşlar boyanmadan önce ön terbiye işlemlerinden geçirilmişlerdir. Daha sonra belirlenen yöntemlere göre boyanmışlar ve renk şiddetleri ile haslık değerleri ölçülmüştür. Ön terbiye işlemleri aşağıda detaylı olarak belirtilmiştir.

##### 4.1.4.1 Şeker Kasar İşlemi

Kasar; pamuk lifinin yapısında bulunan doğal boyar maddelerin ve yabancı maddelerin genellikle peroksitle muamele edilerek uzaklaştırılarak belli bir beyazlık derecesi elde etmek için yapılan bir ön işlemdir. Pamuk lifine yapılan şeker kasarına yarım kasar da denilmektedir. Uygulama işlemi Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.8 :** Şeker kasar uygulama prosesi.

**Çizelge 4.3 :** Şeker kasar işleminde kullanılan kimyasallar ve miktarları.

<b>Sembol</b>	<b>Kullanılan Kimyasal ve Miktarı</b>
<b>A</b>	1g/L Islatıcı
<b>B</b>	1g/L Kostik (48 Bè)
<b>C</b>	1 g/L Peroksit (50%)
<b>D</b>	1 g/L Asetik asit (Nötralizasyon)
<b>E</b>	0.2 g/L Katalaz enzimi

#### **4.1.4.2 Biyoparlatma (Enzim)**

Enzimlerin kullanılmasıyla; daha düşük tüylülükte temiz bir yüzey, boncuklanma eğiliminde azalma, daha iyi tutum kazandırılmaktadır. Selülaz enzimleri, kumaş yüzeyindeki kısa tüycüklerin ve boncukların temizlenmesi için büyük bir yardımcıdır.

Enzim uygulama şartları Çizelge 4.4’de belirtilmiştir.

**Çizelge 4.4 :** Selülaz enzimi uygulama şartları.

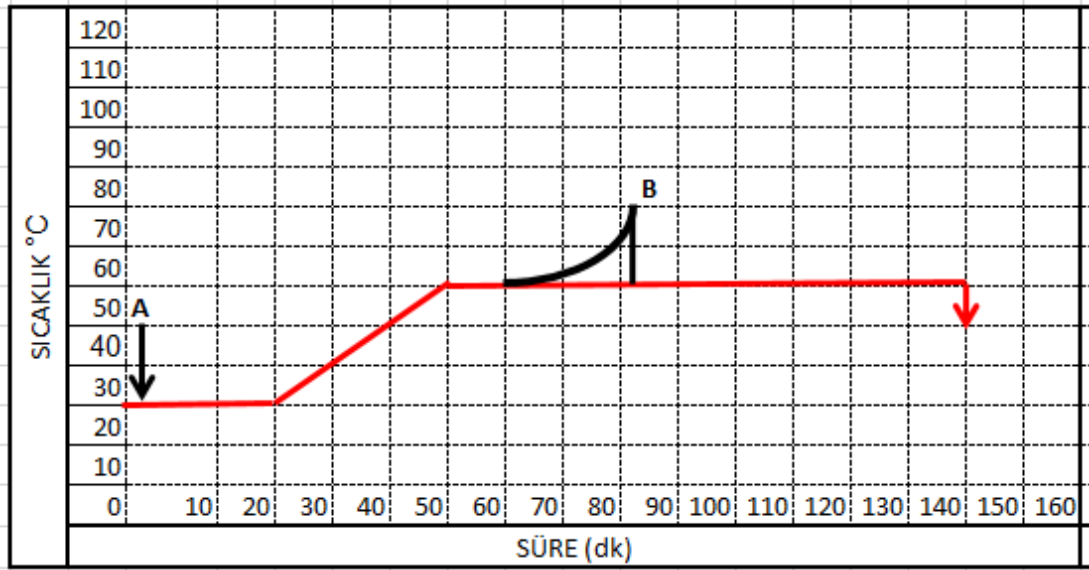
<b>Parametre</b>	<b>Değer</b>
pH aralığı	4.5-5.0
Banyo sıcaklığı (efekte göre)	55-60 °C
Selülaz	% 0.2-0.4
Süre	45-60 dk

#### **4.1.4.3 Merserizasyon**

Merserizasyon; pamuklu iplik veya kumaşın düzgünlüğünün, parlaklığının, mukavemetinin, boya alma ve tutma kabiliyetinin artırılması için yapılan bir işlemdir. Gergin ortamda ve 15-18 °C sıcaklıkta, kuvvetli (270-300g kostik/l ya da 170-350 g kostik/kg) bazik çözelti ile yapılmıştır.

#### **4.1.4.4 Boyama**

Yapılan deneysel çalışmada; vinilsülfon, monoklorotriazin ve bunların karışımı yapıya sahip 3 farklı reaktif kırmızı boyar madde ile, %2 renk koyuluğunda, çektirme yönteminde Şekil 4.9’da belirtilen boyama şartlarına göre boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Boyama reçetesi Çizelge 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.9 : Boyama işlemi.

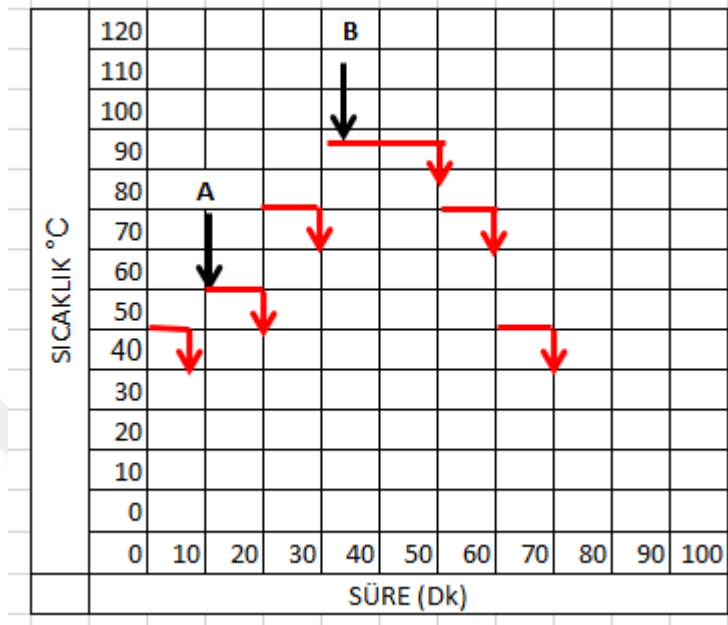
Çizelge 4.5 : Boyama reçetesi.

Sembol	Kimyasal	Seviye
A	Tuz	NaCl ve alternatif ürünler ve bunların üç farklı konsantrasyonları (25 g/L, 35 g/L, 45 g/L).
	Boya	%2
B	Soda (Sodyum karbonat)	55-60 °C

Kumaşlar 5 g ağırlığında kesilmişlerdir ve flotte oranı ve boyama yüzdesine göre gerekli boyar madde ve kimyasal miktarları hazırlanmıştır. Standart tuz için kullanım miktarı 45 g/L olarak belirlenmiş, denemesi yapılacak organik sodyum tuzu alternatifleri için 25 g/L- 35 g/L -45 g/L olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda boyama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca banyo flotte oranı 1/10 standart alınarak, her farklı işlem parametresi için sadece su ile, banyoya 1 g/L etanol ilavesi ile, banyoya 5 g/L etanol ilavesi ile banyonun %90'ı etanol-%10'u su olacak şekilde 4 farklı flotte hazırlanarak boyama denemeleri yapılmıştır. Boyama süresi sabit tutularak her deney numunesi için 60 °C'de 60 dakika sürmüştür. Numunelerin makinede boyanması bittikten sonra, tüpler makineden çıkarılarak kumaşlar alınmış ve ard yıkama işlemlerine geçilmiştir.

#### 4.1.4.5 Yıkama

Değerlendirmelerde standart olarak ele alınacak boyamalar için uygulanan klasik yıkama işlemi Şekil 4.10'da verilmiştir. Ayrıca işlem adımları detaylarıyla Çizelge 4.6'da anlatılmıştır.



Şekil 4.10 : Uygulanan standart yıkama işlemi.

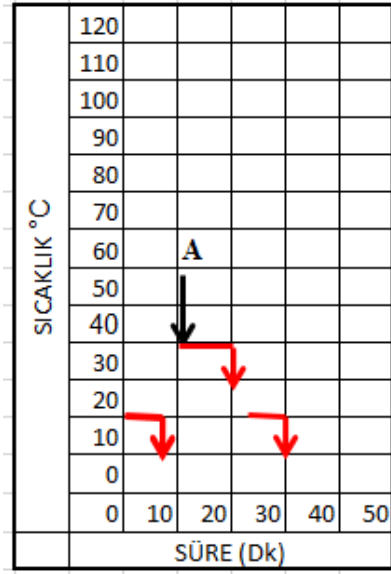
Çizelge 4.6 : Yıkama işleminde kullanılan yardımcı kimyasallar.

Sembol	Kimyasal ve Miktarı
A	1 g/L Asetik asit
B	1g/L Anyonik yıkama maddesi

Çizelge 4.7 : Yıkama işlemi adımları.

Adım	İşlem
1. Adım	Taşar durulama
2. Adım	50 °C- 10dk yıkama
3. Adım	60 °C- 10dk nötralizasyon
4. Adım	80 °C- 10dk sıcak yıkama
5. Adım	95 °C- 10dk 1 g/L anyonik yıkama maddesi ile yıkama
6. Adım	80 °C- 10dk sıcak yıkama
7. Adım	50°C- 10dk yıkama

Boya transfer inhibitörleri kullanılarak yapılan alternatif yıkama işlemleri Şekil 4.11'de, işlem adımlarının detaylı açıklaması Çizelge 4.8'de belirtilmiştir.



Şekil 4.11 : Boya transfer inhibitörü ile yıkama işlemi (A: DTI).

Çizelge 4.8 : DTI ile yıkama işlemi adımları.

Adım	İşlem
1. Adım	20°C- 10 dakika yıkama
2. Adım	40°C- 10 dakika DTI ile yıkama
3. Adım	20°C- 10 dakika yıkama

#### 4.1.4.6 Kurutma

Yıkama sonrası kurutma işlemleri 102 °C’de yapılmıştır.

#### 4.1.4.7 Renk Ölçümü

Numune kumaşların boyama işlemleri tamamlandıktan sonra, spektrofotometrede (datacolor 850) renk şiddetleri ölçülmüştür. Kumaşların ön yüzü, 30nm ölçüm kafası kullanılarak, atkı ve çözgü yönü olarak multi okutmaları yapılmıştır. CIEL\*a\*b\* renk ölçüm sistemine göre tüm kumaşların parametreleri belirlenmiş ve birbirleriyle karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV Vis)- Spektrofotometre (datacolor 850) üzerinde ise boyama ve yıkama sonrası banyoların konsantrasyon ölçümü yapılmıştır. UV-Vis Spektrofotometre ile ölçüm metodu kısaca açıklanacak olursa; fotometrenin ışık kaynağından çıkan ışık önce slitten geçerek ışık bölücüye ulaşmaktadır. Bu esnada ışığın iki kesite ayrılarak uygun optik sistem yardımıyla referans ve örnek küvetine farklı zamanlarda gönderimi sağlanmaktadır. Küvetten çıkan ışık hüzmeye dedektöre ulaşmakta ve bu ışık şiddetleri ölçülerek kaydedilmektedir. Sonraki süreçte elde edilen

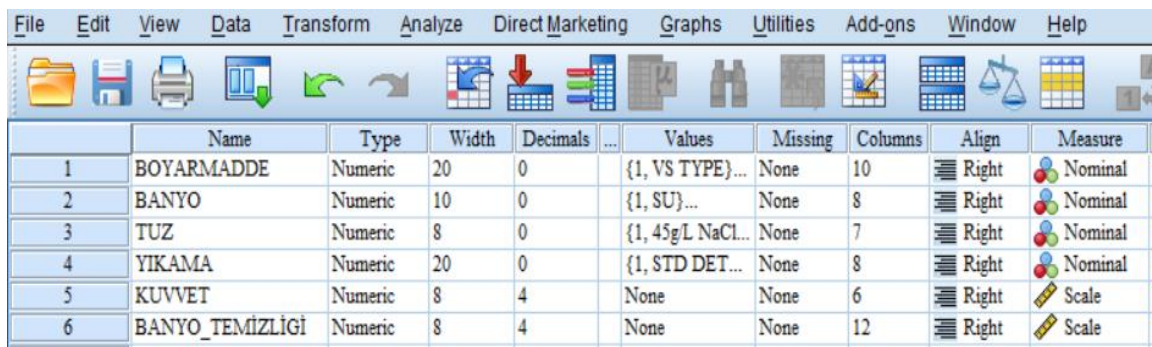
veriler absorbansa karşı dalga boyu grafiğine aktarılmaktadır. Küvet içerisindeki renkli çözeltiden UV görünür bölge ışınları geçerse, çözelti bu ışınların bir kısmını seçimli olarak soğurur (yani absorpsiyon), diğerlerini ise çok az soğurur veya olduğu gibi geçirir (transmisyon). Çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde geçiş yaptığı yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır.

#### 4.1.4.8 Veri analizi

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerde incelenen her bir parametre için renk verimliliği sonuçlarının sayısal olarak dağılımları, IBM SPSS Statistics 22 programında frekans analizi ile elde edilmiştir. IBM SPSS programı gelişmiş istatistiki analiz olanağı sunmaktadır. Kullanım kolaylığı, esneklik ve ölçeklenebilirlik özellikleri göz önünde bulundurularak bu program tercih edilmiştir.

DeneySEL veriler önce belli bir düzende organize edilerek excel programına girilmiştir. Veriler excel dosyasına sırasıyla ve eksiksiz bir şekilde yerleştirildikten sonra SPSS programına alınmıştır. Kodlanan verilerin tanımlamaları yapıldıktan sonra genellikle bağımlı değişken dikey, bağımsız değişken yatay ekseninde gösterilecek şekilde sütun grafiğı çizmek için verilerin frekansları çıkartılmış, sonrasında her bir parametre için grafik ve tablolar oluşturulmuştur.

IBM SPSS programında deney değişkenlerinin tanımlanması ve tanımlanan değişkenlerin veri girişleri sırasıyla Şekil 12 ve Şekil 13'te sunulmaktadır.



	Name	Type	Width	Decimals	...	Values	Missing	Columns	Align	Measure
1	BOYARMADDE	Numeric	20	0		{1, VS TYPE}...	None	10	Right	Nominal
2	BANYO	Numeric	10	0		{1, SU}...	None	8	Right	Nominal
3	TUZ	Numeric	8	0		{1, 45g/L NaCL...	None	7	Right	Nominal
4	YIKAMA	Numeric	20	0		{1, STD DET...	None	8	Right	Nominal
5	KUVVET	Numeric	8	4		None	None	6	Right	Scale
6	BANYO_TEMİZLİĞİ	Numeric	8	4		None	None	12	Right	Scale

Şekil 4.12 : IBM SPSS programında deney değişkenlerinin tanımlanması.

Şekil 4.12'den de görüldüğü üzere boyar madde, banyo, tuz ve yıkama maddesi ‘nominal’, kuvvet ve son yıkama banyosunun temizliği ise ‘scale’ olarak tanımlanmıştır.

BOYARMADDE		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Eta	Eta Squared
KUVVET	<u>Between Groups</u> (Combined)	517,333	687	,753	15,330	,000	,284	,081
	<u>Within Groups</u>	5618,289	4,667	95	,049			
	Total	6112,638	522,000	782				
BANYO_TEMİZLİĞİ	<u>Between Groups</u> (Combined)	,000	20	,000	,000	1,000	,000	,000
	<u>Within Groups</u>	,173	522,000	762	,685			
	Total	,173	522,000	782				
<b>BANYO</b>								
KUVVET	<u>Between Groups</u> (Combined)	927,747	687	1,350	2,673	,000	,830	,688
	<u>Within Groups</u>	1904,233	48,000	95	,505			
	Total	6112,638	975,747	782				
BANYO_TEMİZLİĞİ	<u>Between Groups</u> (Combined)	585,747	20	29,287	57,223	,000	,991	,983
	<u>Within Groups</u>	,003	390,000	762	,512			
	Total	,173	975,747	782				
<b>TUZ</b>								
KUVVET	<u>Between Groups</u> (Combined)	10137,770	687	14,757	1,510	,006	,220	,048
	<u>Within Groups</u>	5816,506	928,667	95	9,775			
	Total	6112,638	11066,437	782				
BANYO_TEMİZLİĞİ	<u>Between Groups</u> (Combined)	1110,080	20	55,504	4,248	,000	,092	,009
	<u>Within Groups</u>	,172	9956,357	762	13,066			
	Total	,173	11066,437	782				
<b>YIKAMA</b>								
KUVVET	<u>Between Groups</u> (Combined)	1369,454	687	1,993	,935	,683	,027	,001
	<u>Within Groups</u>	6108,083	202,500	95	2,132			
	Total	6112,638	1571,954	782				
BANYO_TEMİZLİĞİ	<u>Between Groups</u> (Combined)	1259,954	20	62,998	153,860	,000	,042	,002
	<u>Within Groups</u>	,173	312,000	762	,409			
	Total	,173	1571,954	782				

Şekil 4.13 : IBM SPSS programında veri analizi.

Şekil 4.13'ten görüldüğü üzere elde edilen veriler yapılan kodlamalarla programa girilmiş ve faktörlere ait değişkenlerin ortalamalarını karşılaştırmak için kullanılan ANOVA testiyle ele alınan faktörlerin bağımlı değişkenler üzerinde anlamlı bir etkisinin olduğu görülmüştür. Sonrasında 'Graphs' seçeneğinden sütun grafiği seçilmiş, istenilen parametrelere göre sonuçlar grafikler halinde gösterilmiştir.

#### 4.1.4.9 Haslık Testleri

##### *Yıkama haslığı testi*

TS EN ISO 105 C06 ve TS 7584 standartlarına göre boyalı numune kumaşlara A2S kodlu ticari ve ev tipi yıkamalara karşı renk haslığı testi uygulanmıştır. Yıkama haslığı testi cihazında 40°C'de 30 dakikada yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. İlgili standarda göre tüplere, içinde 4g/L ECE Referans Deterjan B ve 1g/L Sodyum perborat bulunan yıkama çözeltisinden 150 mL ve hazırlanan test numuneleriyle birlikte sürtünmeyi sağlamak amacıyla 10 adet çelik bilye konulmuştur.

##### *Sürtme haslığı testi*

TS EN ISO 105-X12 standardına göre boyalı numune kumaşlara sürtünmeye karşı renk haslığı testi uygulanmıştır. Belirlenen ebatta kesilen kumaşlar, krokmetreye

yerleştirilmiş ve 10 saniyede 10 kez gidiş geliş hareketi yapılarak kumaşların kuru ve yaş sürtünme haslıkları kontrol edilmiştir. Yaş sürtünme testi için pamuklu refakat bezi kendi ağırlığı kadar ıslatılmıştır.

### ***Su haslığı testi***

TS EN ISO 105-E01 standardına göre boyalı kumaşların suya karşı renk haslıkları ölçülmüştür. Hazırlanan 4x10 cm boyutundaki deney numunesinin yüzü aynı boyutlardaki refakat bezi (multifibre) ile birleştirilmiş ve dört kenarından dikilmiştir. Birleşik deney numunesi tartılmış ve F.O:1/50 olacak şekilde standartta belirtilen Sınıf 3 su içerisinde, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Bekletme sonunda üzerinde %100 flotte kalacak şekilde sıkılmıştır. Sonra perspirometreye yerleştirilmiş ve etüvde 37±2 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Süre sonunda cihazdan çıkarılan numuneler serbest halde oda sıcaklığında kurutulmuşlardır.

### **4.2 Deneylelerden Elde Edilen Sonuçlar**

Bu çalışmada; vinilsülfon esaslı C.I. Reactive Red 180, monoklorotriazin esaslı C.I. Reactive Red 24 ve monoklorotriazin/vinilsülfon karışımı esaslı C.I. Reactive Red 195 reaktif boyar maddeleri ile %2 renk koyuluğundaki kırmızı renginin, ektirme yöntemine göre boyaması yapılmıştır. Çalışmanın temel amacı; standart boyamada kullanılan sodyum klorür (NaCl- 45 g/L) yerine 4 farklı organik tuz alternatifinin (sodyum sitrat, nitrilotriasetik asit trisodyum tuzu, glutamat, poliakrilik asit sodyum tuzu) farklı konsantrasyonlarda (25-35-45 g/L) kullanımının sonuçlarının kıyaslanması ve alternatif çözümler üretilmesidir. Ayrıca boyama işleminde atık yükü ve su tüketimini azaltmak için su yerine alternatif kimyasal olarak etanol kullanımının etkilerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, yıkama işleminin ekolojik etkilerini azaltmak, enerji ve su tasarrufu sağlayabilmek için PVP ve PVA kopolimerleri gibi farklı boya transfer inhibitörlerinin kullanım etkileri incelenmiştir.

Tüm bu çalışmalar için hazırlanan deney matrisi ve kodlamalar izelge 4.9'da belirtilmiştir. Bundan sonraki anlatımlar izelge 4.9'da belirtilen kısaltmalar üzerinden yapılacaktır.



**Çizelge 4.9 : Deney matrisi.**

Boyarmadde		Banyo		Tuz		Yıkama	
Kod	Ürün	Kod	Ürün	Kod	Ürün	Kod	Ürün
1	VS	1	Su	1	45g/L NaCl	1	1g/L Yıkama maddesi
2	MCT	2	1g/L Etanol	S1	25g/L Sodyum sitrat	2	0.5 g/L PVP
3	MCT+VS	3	5g/L Etanol	S2	35g/L Sodyum sitrat	3	1 g/L PVP
		4	90/10 (Etanol/su karışımı)	S3	45g/L Sodyum sitrat	4	0.5g/L PVA
				G1	25g/L Glutamat	5	1 g/L PVA
				G2	35g/L Glutamat		
				G3	45g/L Glutamat		
				PAA1	25g/L Poliakrilik asit tuzu		
				PAA2	35g/L Poliakrilik asit tuzu		
				PAA3	45g/L Poliakrilik asit tuzu		
				NTA1	25g/L Nitriлотriaseti k asit tuzu		
				NTA2	35g/L Nitriлотriaseti k asit tuzu		
				NTA3	45g/L Nitriлотriaseti k asit tuzu		
				2	Tuzsuz		

Boyamalarda; 1-2-3 numaralı boyar maddelerin NaCl ile 1/10 flote oranında su ortamında boyanarak standart yıkama maddesi ile yıkanması sonucu elde edilen değerleri standart olarak ele alınmış, her boyar madde grubu için yapılan diğer alternatif tuz denemeleri, su yerine etanol kullanımını çalışmaları ve yıkama prosesinde DTI kullanımının sonuçları standart boyalı kumaşa göre değerlendirilmiştir.

Nihai kumaş numuneleri Datacolor 850 cihazında, 400-700 nm arasındaki reflektans eğrisi kullanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplanan K/S değerleri ile renk verimi açısından test edilmiştir.

Kubelka-Munk fonksiyonu aşağıda verildiği gibidir.

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Reaktif boyar maddenin pamuklu kumaş tarafından çekimi, boyama öncesi ve sonrası boyama banyo çözeltisinin Datacolor 850 UV-Vis spektrofotometrede ölçülmesiyle belirlenmiştir. Burada boya banyosunun konsantrasyonu, boyar maddelerin max dalga boyundaki ( $\lambda$ ) değerleri ile ölçülmektedir. Çekim değeri (%E) aşağıda belirtilen eşitliğe göre hesaplanmaktadır;

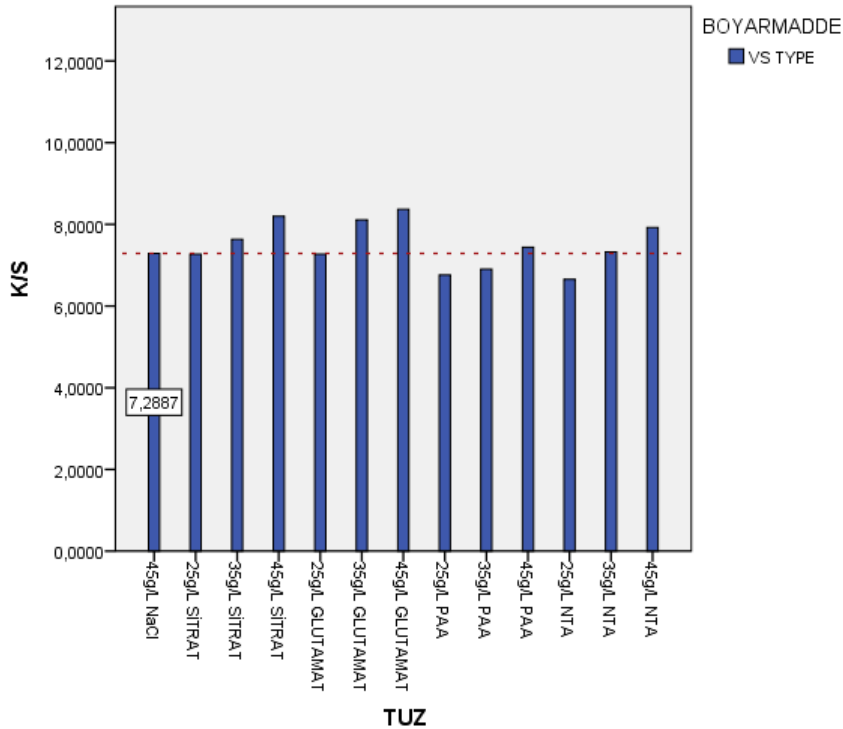
$$E\% = ((C_1 - C_2)/C_1) * 100$$

Burada  $C_1$  ve  $C_2$  boyama öncesi ve sonrası boya banyosu konsantrasyonlarıdır.

#### 4.2.1 Tuz Etkisinin İncelenmesi

##### 4.2.1.1 Vinilsülfon tipi C.I. Reactive Red 180

Vinilsülfon tipi C.I. Reactive Red 180 boyar maddesi için farklı tuz alternatiflerinin farklı miktarlarda kullanımının elde edilen renk verimine etkisi Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Burada boyar madde tipi, boyama sıcaklığı, boyama süresi, flotte oranı, alkali miktarı sabit tutulmuştur. Bu parametrelerin dışındaki, banyo içeriği ve ard işlemlerde kullanılan yıkama maddesi gibi değişken parametrelere de bağlı olarak kullanılan tuz cinsi ve kullanım miktarının boyama verimine etkisi belirtilmiştir.



Şekil 4.14 : Vinilsülfon tipi C.I. Reactive Red 180 boyar maddesi için organik tuz alternatiflerinin renk verimi üzerine etkisi.

C.I. Reactive Red 180 (mono fonksiyonel) boyası ile elde edilen sonuçlar klasik boyama işlemine göre (standart tuz miktarı 45 g/L NaCl) organik ürünler olan 25 g/L sodyum sitrat (S1), 25 g/L tetrasodium GLDA ve 35 g/L nitrilotriasetik asit sodyum tuzunun (NTA2) kullanımı ile hem daha düşük miktarda tuz kullanarak daha yüksek renk verimlilikleri elde edilebileceğini göstermiştir. Sitrat ve GLDA tuzlarının yüksek konsantrasyonlarında ise klasik boyamaya göre elde edilen renk verimliliğinin çok arttığı gözlenmiştir. Poliakrilik asit sodyum tuzunun ise düşük konsantrasyonlarında (25 ve 35 g/L) renk verimi açısından tatmin edici sonuçlar vermediği fakat 45 g/L 'de renk veriminin arttığı görülmüştür.

Bu boyar madde grubu için klasik boyamaya göre renk verimliliği açısından en yüksek renk verimliliği 45 g/L glutamat kullanımı ile elde edilmiştir. 35 g/L sitrat ve glutamat kullanımının da klasik boyamalara göre yüksek renk derinliği verdiği görülmektedir.

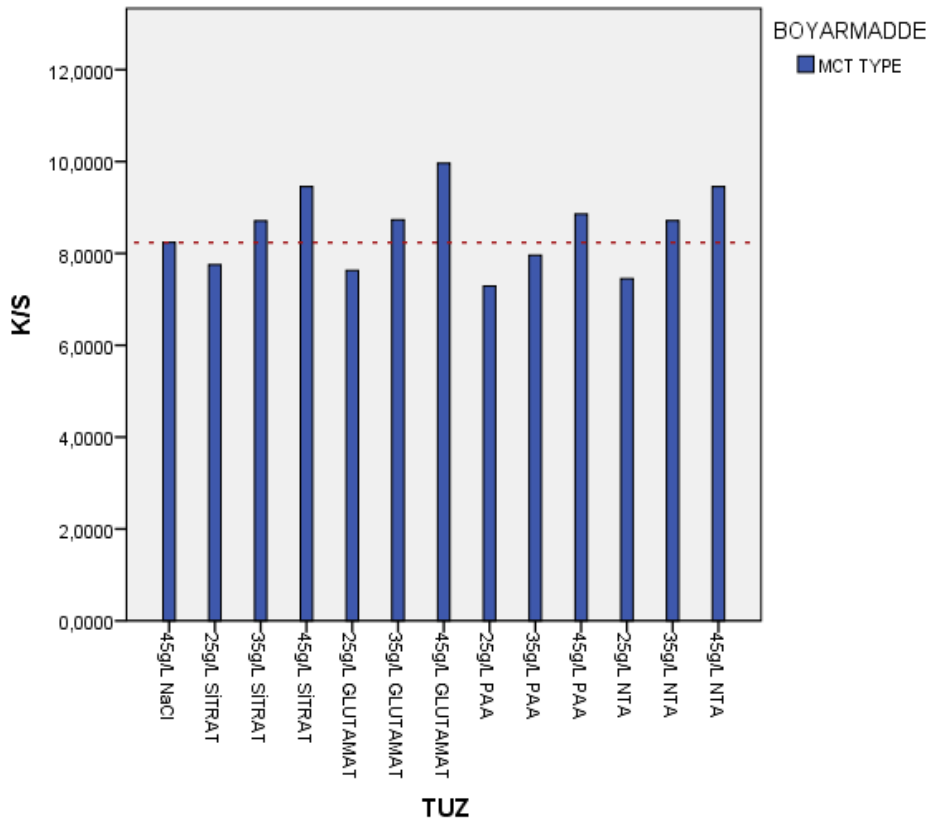
Şekil 4.15'te görüldüğü gibi, organik tuz alternatifleri ile yapılan boyama sonucu elde edilen yıkama, su ve sürtme haslıkları klasik boyamanınki ile benzer neticeler vermiştir, sonuçlar motive edicidir. PAA ve NTA tuzlarının düşük konsantrasyonlardaki kullanımlarında ise su ve sürtme haslıklarında yarım puan geri kaldığı görülmüştür.

HASLIK SONUÇLARI								
PROSES	SU HASLIĞI			SÜRTME HASLIĞI		YIKAMA HASLIĞI (40°C)		
	Renk Değişimi (Ch)	Pamuk Kirlenme (CO)	Yün Kirlenme (WO)	Kuru	Yaş	Renk Değişimi (Ch)	Pamuk Kirlenme (CO)	Yün Kirlenme (WO)
Standart boyama	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L Glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L Glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L Glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L PAA	4	4	4	4	4	4-5	4	4-5
35 g/L PAA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L PAA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L NTA	4	4	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

**Şekil 4.15 :** VS tip boyar maddenin farklı organik tuz alternatifleri ile boyanması sonucu elde edilen renk haslık değerleri.

#### 4.2.1.2 Monoklorotriazin tipi C.I. Reactive Red 24

Monoklorotriazin tipi C.I. Reactive Red 24 boyar maddesi için farklı tuz alternatiflerinin farklı miktarlarda kullanımının elde edilen renk verimine etkisi Şekil 4.16'da verilmiştir. Burada boyar madde tipi, boyama sıcaklığı, boyama süresi, flote oranı, alkali miktarı sabit tutulmuştur. Bu parametrelerin dışındaki, banyo içeriği ve ard işlemlerde kullanılan yıkama maddesi gibi değişken parametrelere de bağlı olarak kullanılan tuz cinsi ve kullanım miktarının boyama verimine etkisi belirtilmiştir.



Şekil 4.16 : Monoklorotriazin tipi C.I. Reactive Red 24 boyası için organik tuz alternatiflerinin renk verimi üzerine etkisi.

C.I. Reactive Red 24 (mono fonksiyonel) boyası ile elde edilen sonuçlar klasik boyama işlemine göre (standart tuz miktarı 45 g/L NaCl) organik ürünler olan 35 g/L sodyum sitrat (S2), 35 g/L tetrasodium GLDA (G2) ve 35 g/L nitrilotriasetik asit sodyum tuzunun (NTA2) kullanımı ile hem daha düşük miktarda tuz kullanarak daha yüksek renk verimlilikleri elde edilebileceğini göstermiştir. Sitrat, GLDA ve NTA tuzlarının yüksek konsantrasyonlarında ise klasik boyamaya göre elde edilen renk verimliliğinin çok arttığı gözlenmiştir. 25 g/L miktarlarındaki kullanımlarında ise yeterli renk veriminin elde edilemediği görülmüştür. Poliakrilik asit sodyum tuzunun ise düşük

konsantrasyonlarında (25 ve 35 g/L) renk verimi açısından tatmin edici sonuçlar vermediği fakat 45 g/L’de renk veriminin arttığı gözlenmiştir.

Bu boyar madde grubu için klasik boyamaya göre renk verimliliği açısından en yüksek renk verimliliği 45 g/L glutamat kullanımı ile elde edilmiştir. 35 g/L sitrat, glutamat ve NTA kullanımının da klasik boyamalara göre yüksek renk derinliği verdiği görülmektedir.

Şekil 4.17’den görüldüğü gibi organik tuz alternatifleri ile yapılan boyama sonucu elde edilen yıkama, su ve sürtme haslıkları klasik boyamanınki ile benzer neticeler vermiştir, sonuçlar motive edicidir. PAA tuzunun düşük konsantrasyonlardaki kullanımında su haslığında yarım puan geri kaldığı, sitrat tuzunun yüksek konsantrasyonda kullanımında ise sürtme haslığının yarım puan yükseldiği görülmüştür.

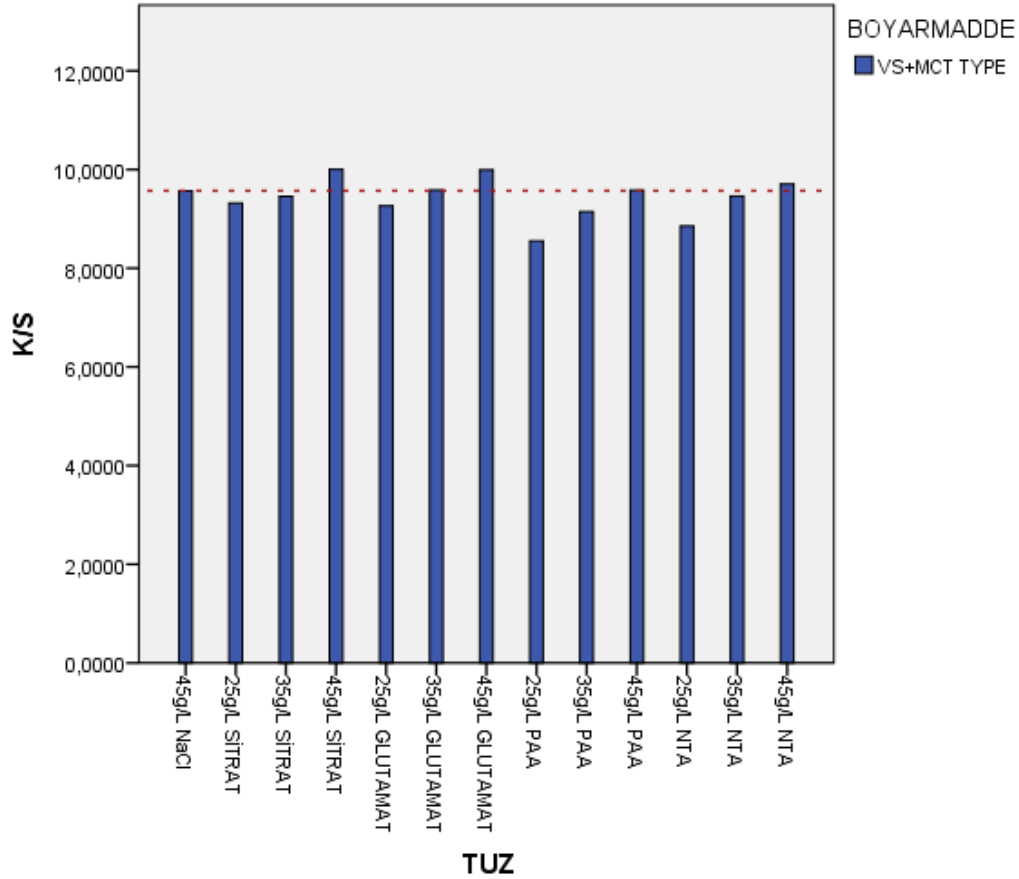
HASLIK SONUÇLARI								
PROSES	SU HASLIĞI			SÜRTME HASLIĞI		YIKAMA HASLIĞI (40°C)		
	Ch	CO	W	Kuru	Yaş	Ch	CO	W
Standart boyama	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
25 g/L Glutamat	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4	4-5
35 g/L Glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L Glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L PAA	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L PAA	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L PAA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

**Şekil 4.17 :** MCT tip boyar maddenin farklı organik tuz alternatifleri ile boyanması sonucu elde edilen renk haslık değerleri.

#### 4.2.1.3 Monoklorotriazin ve Vinilsülfon fonksiyonel gruplarını içeren bifonksiyonel C.I. Reactive Red 195

Monoklorotriazin ve vinilsülfon olmak üzere yapısında iki fonksiyonel grup bulunduran C.I. Reactive Red 195 boyar maddesi için farklı tuz alternatiflerinin farklı miktarlarda kullanımından elde edilen renk verimine ilişkin sonuçlar Şekil 4.18’de

gösterilmiştir. Burada boyar madde tipi, boyama sıcaklığı, boyama süresi, flotte oranı, alkali miktarı sabit tutulmuştur. Bu parametrelerin dışındaki, banyo içeriği ve ard işlemlerde kullanılan yıkama maddesi gibi değişken parametrelere de bağlı olarak kullanılan tuz cinsi ve kullanım miktarının boyama verimine etkisi belirtilmiştir.



**Şekil 4.18 :** Monoklorotriazin/vinilsülfon fonksiyonel gruplarını içeren C.I. Reactive Red 195 boyar maddesi için organik tuz alternatiflerinin renk verimi üzerine etkisi.

C.I. Reactive Red 195 (bifonksiyonel) boyası ile elde edilen sonuçlar klasik boyama işlemine göre (standart tuz miktarı 45 g/L NaCl) organik ürünler olan 35 g/L tetrasodium GLDA (G2) ve 35 g/L sitrat (S2) kullanımı ile hem daha düşük miktarda tuz kullanarak daha yüksek renk verimlilikleri elde edilebileceğini göstermiştir. Sitrat ve GLDA tuzlarının yüksek konsantrasyonlarında ise klasik boyamaya göre elde edilen renk verimliliğinin çok arttığı gözlenmiştir. 25 g/L miktarlarındaki kullanımlarında ise yeterli renk veriminin elde edilemediği görülmüştür. Nitrilotriasetik asit sodyum tuzu (NTA) ve poliakrilik asit sodyum tuzunun (PAA) düşük konsantrasyonlarında (25 g/L ve 35 g/L) renk verimi açısından tatmin edici sonuçlar elde edilemediği fakat 45 g/L'de renk veriminin arttığı gözlenmiştir.

Bu boyar madde grubu için klasik boyamaya göre renk verimliliği açısından en yüksek değer 45 g/L glutamat ve sitrat kullanımı ile elde edilmiştir. 35 g/L glutamat kullanımının da klasik boyamaya yakın renk derinliği verdiği görülmektedir.

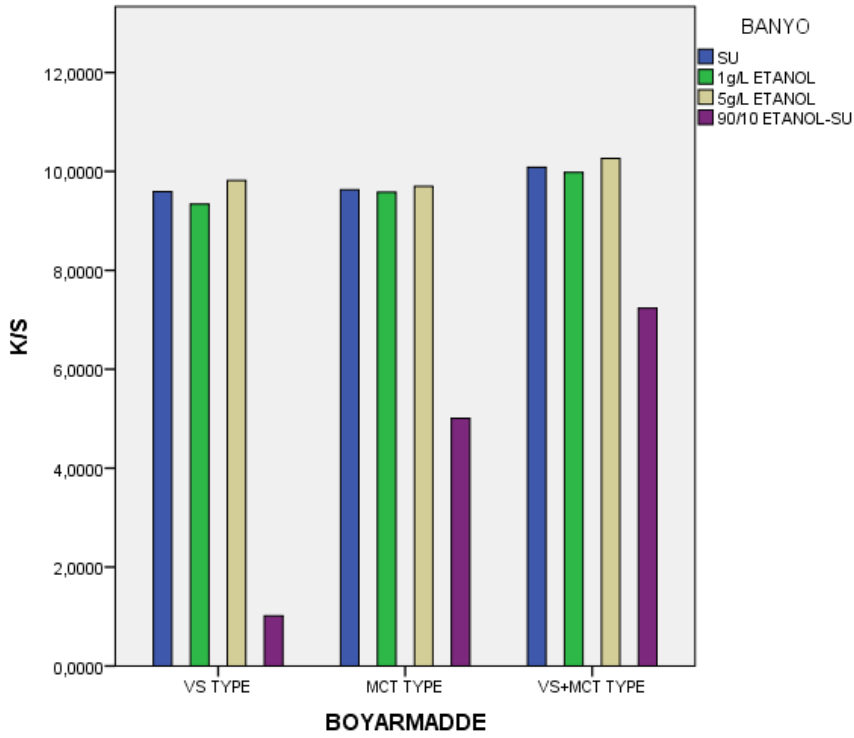
Şekil 4.19'dan görüldüğü gibi organik tuz alternatifleri ile yapılan boyama sonucu elde edilen yıkama, su ve sürtme haslıkları klasik boyama ile benzer neticeler vermiştir, sonuçlar motive edicidir. PAA tuzunun düşük konsantrasyonlardaki kullanımında ise su haslığında yarım puan geri kaldığı, sitrat tuzunun yüksek konsantrasyonda kullanımında ise sürtme haslığının yarım puan yükseldiği görülmüştür.

HASLIK SONUÇLARI								
PROSES	SU HASLIĞI			SÜRTME HASLIĞI		YIKAMA HASLIĞI (40°C)		
	Ch	CO	W	Kuru	Yaş	Ch	CO	W
Std boyama	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L Sodyum sitrat	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
25 g/L Sodyum glutamat	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4	4-5
35 g/L Sodyum glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L Sodyum glutamat	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L PAA	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L PAA	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L PAA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
25 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
35 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
45 g/L NTA	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

**Şekil 4.19 :** MCT/VS tip boyar maddenin farklı organik tuz alternatifleri ile boyanması sonucu elde edilen renk haslık değerleri.

#### 4.2.2 Banyo Etkisinin İncelenmesi

Boyamada su kullanımının ve diğer yardımcı kimyasalların tüketiminin azaltılması için hem banyo çözeltisi hem de yardımcı kimyasal olarak etanol kullanımı ve uygulanan işlemlerin boyama verimine etkisi Şekil 4.20'de belirtilmiştir. Diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur.



**Şekil 4.20 :** Farklı tip boyar maddelerle boyamada flottede farklı miktarlarda etanol ilavesinin renk verimi üzerine etkisi.

Şekil 4.20’den görüldüğü gibi; VS tipi boyar madde ile boyamada flottede, su yerine etanol kullanımı, renk verimi bakımından tatminkar sonuçlar vermemiştir. Boyama banyosuna, etanolün, yardımcı kimyasal olarak 5 g/L oranında ilave edilmesiyle elde edilen renk verimi klasik boyamaya göre artmış fakat 1 g/L oranında kullanımıyla standart boyamaya kıyasla renk veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu boyar madde tipi için en yüksek renk verimi, boyama banyosuna, diğer yardımcı kimyasallar yerine 5 g/L etanol ilavesi sonucu elde edilmiştir.

MCT tipi boyar madde ile boyamada flottede, su yerine etanol kullanımı ile standart su ile yapılan boyamaya göre renk verimi bakımından tatmin edici sonuçlar vermemiştir. Boyama banyosuna, etanolün, yardımcı kimyasal olarak 1 g/L ve 5 g/L oranında ilave edilmesiyle de renk verimleri artmıştır. Bu boyar madde tipi için en yüksek renk verimi, boyama banyosuna, diğer yardımcı kimyasallar yerine 5 g/L etanol ilavesi ile elde edilmiştir.

VS/MCT karışımı boyar madde ile boyamada, flottede su yerine etanol kullanımı, renk verimi bakımından tatminkar sonuçlar vermemiştir. Boyama banyosuna, etanolün, yardımcı kimyasal olarak 1 g/L ve 5 g/L oranlarında ilave edilmesiyle standart boyamaya kıyasla renk veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu boyar madde tipi

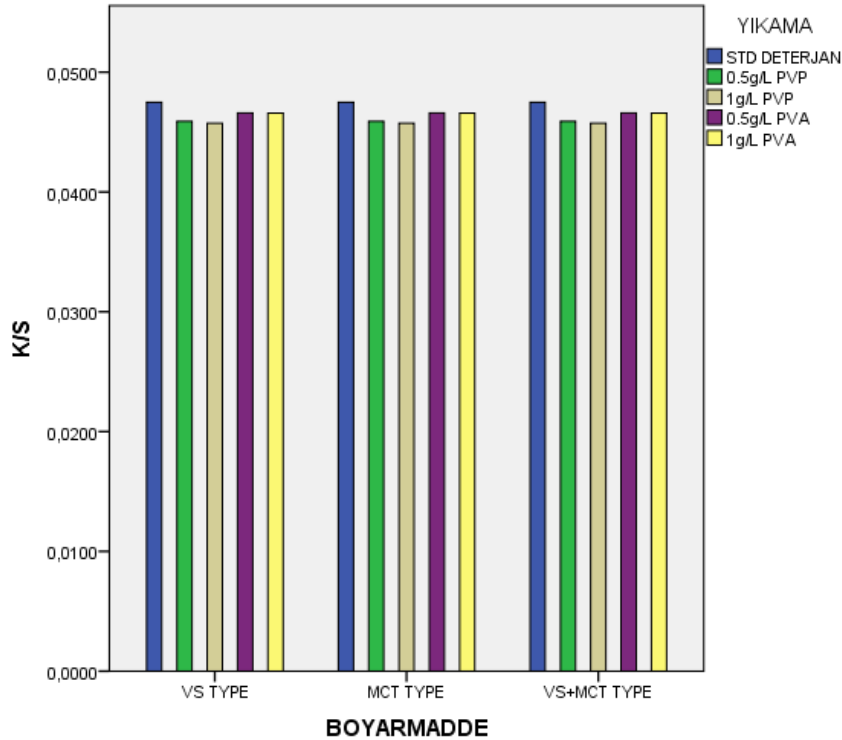


için en yüksek renk verimi, boyama banyosuna, diğer yardımcı kimyasallar yerine 5 g/L etanol ilavesi ile elde edilmiştir.

#### 4.2.3 Yıkama Maddesinin Etkisinin İncelenmesi

Boyama sonrası yapılan ard işlemlerde yıkama banyosunda standart deterjan yerine 2 farklı konsantrasyonda 2 farklı boya transfer inhibitörü kullanımının, deterjanla yapılan standart yıkamaya göre renk verimi, enerji ve su tüketimi açısından etkileri incelenmiştir. Son yıkama banyolarının konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometrede ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.21’de gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlarda yüksek K/S değeri, banyoda kalan renkli çözelti konsantrasyonunun daha fazla ve daha kirli olduğunu göstermektedir. VS tip boyar maddelerin, düşük substantivite özelliklerinden dolayı ard işlemler esnasında uzaklaştırılmaları daha kolay olmaktadır. Ayrıca yıkama banyosunda deterjan yerine PVP kullanımının, hem 0.5 g/L hem de 1 g/L oranlarında birbirine benzer ve standarda göre daha olumlu sonuçlar verdiği, hidroliz olmuş/ fikse olmamış boyar madde kısmının banyodan daha etkili uzaklaştırıldığı görülmektedir. PVA kullanımında ise yıkama etkisinin düşük kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.21 : Yıkama banyosunda deterjan yerine farklı boya transferi inhibitörlerinin farklı kullanım miktarlarının banyo temizliğine etkisi.

MCT tip boyar maddelerin, düşük reaktivite/ yüksek substantivite özelliklerinden dolayı ard işlemler esnasında uzaklaştırılmaları vinilsülfon boyar maddelere göre daha zor olmaktadır. Şekil 4.21'den de görüleceği gibi; yıkama banyosunda deterjan yerine PVP ya da PVA kullanımı, hem 0.5 g/L hem de 1 g/L oranlarında, standarda göre daha olumlu sonuçlar vermekte, hidroliz olmuş/ fikse olmamış boyar madde kısmı banyodan daha etkili bir şekilde uzaklaştırılmaktadır.

MCT/VS tip boyar maddelerin büyük molekül ve çok yüksek substantivite özelliklerinden dolayı ard işlemler esnasında uzaklaştırılmaları diğer boyar madde tiplerine göre daha zor olmaktadır. Şekil 4.21'den de görüleceği gibi; yıkama banyosunda deterjan yerine PVA kullanımı, hem 0.5 g/L hem de 1 g/L oranlarında, standarda göre daha olumlu sonuçlar vermekte, hidroliz olmuş/ fikse olmamış boyar madde kısmı banyodan daha etkili şekilde uzaklaştırılmaktadır. Deterjan yerine PVP kullanımı ile, standart yıkama işlemine kıyasla daha etkili sonuçlar elde edilmiştir.

Yıkama banyosunda DTI kullanımı ile hem yüksek sıcaklıklara gerek duyulmadan sadece 40°C de yıkama yapılabilmekte ve böylece enerji tasarrufu sağlanmakta, hem de standart yıkama işlemindeki banyo sayısı 7'den 3 adıma düşürülerek yüksek miktarda su tasarrufu sağlanabilmektedir.

## 5. DEĞERLENDİRMELER VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yüksek oranda çevre kirliliğine ve kaynakların tüketilmesine neden olan pamuklu kumaşların reaktif boyar maddelerle boyanmasında, daha sürdürülebilir ve kaynak tüketiminin optimizasyonu için alternatif yöntem ve kimyasalların uygulama çalışmaları yapılmıştır. Yaşanılan bu sorunlar temel olarak; biyolojik olarak parçalanamayan inorganik tuzların, alkalilerin, diğer yardımcı kimyasallar ve boyar maddelerin kullanılması ve hem boyama hem de boyama sonrası yapılan ard işlemlerde yüksek miktarda su ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Bu problemleri azaltmak ve/veya ortadan kaldırmak için boyama prosesindeki her bir parametre tek tek ele alınmaya çalışılmış ve alternatif olabilecek ürün, reçete ve yöntemler geliştirilmiştir. Bunun için lif ile katılma reaksiyonu veren, mono vinilsülfon fonksiyonel grubu içeren Reactive Red 180, lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren monoklorotriazin fonksiyonel grubu içeren Reactive Red 24, vinilsülfon ve monoklorotriazin fonksiyonel gruplarını içeren bifonksiyonel Reactive Red 195 olarak seçilmiş 3 farklı boyar madde grubu kullanılarak, boyama banyosuna 1 g/L, 5 g/L ve toplam flottenin %90'ı oranında olacak şekilde 3 farklı konsantrasyonda etanol ilave edilerek, yıkama banyosunda klasik yıkama deterjanı yerine 2 farklı boya transfer inhibitörü (polivinilpirolidon ve polivinilalkol) 0.5 g/L ve 1 g/L olarak 2 farklı konsantrasyonda kullanılarak 783 tane boyama reçetesi hazırlanmış ve toplamda 783 tane kumaş boyanmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde bu çalışma; sodyum sitrat, trisodyum NTA, tetrasodyum GLDA ve poliakrilik asit tuzu gibi biyobozunur sodyum tuzlarının ekolojik ve sürdürülebilir reaktif boyama için etkili şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Alternatif olarak, organik tuzların kullanılmasıyla elde edilen nihai renk verimi ve renk haslığı değerleri incelendiğinde inorganik tuz kullanılan klasik boyamalarla benzer ve daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiş, alternatif organik tuz kullanımının reaktif boyamadaki renk derinliği beklentisini karşılayabileceği tespit edilmiştir. 3 farklı boyar madde tipi için de klasik boyama işlemine göre (standart tuz miktarı 45 g/L NaCl) organik ürünler olan 35 g/L sodyum sitrat ve tetrasodium glutamat kullanımı ile

daha düşük miktarda tuz kullanarak nihai kumaşların renk haslık özelliklerinde olumsuz bir etki olmaksızın yüksek renk verimlilikleri elde edilebileceği gösterilmiştir. Sitrat ve GLDA tuzlarının yüksek konsantrasyonlarında ise klasik boyamaya göre elde edilen renk verimliliğinin çok arttığı gözlenmiştir. NTA tuzunun 35 g/L miktarında kullanımı ile de klasik boyamaya yakın boyama verimi değerleri elde edilmiştir. PAA tuzunun düşük konsantrasyonlarda (25 g/L ve 35 g/L) kullanımı ile klasik boyamaya göre renk verimi açısından tatmin edici sonuçlar elde edilemediği fakat 45 g/L 'de renk veriminin arttığı gözlenmiştir. Organik sodyum tuzları kullanıldığında; pamuk yüzeyindeki negatif yük dağılımı, boyar maddenin hidrofobik bileşimi, boyama sisteminin ozmotik basıncı ve boyar maddenin tuzla çökme yani çözünürlük özelliği, boyama prosesinin farklı aşamalarındaki boya alımında etkili rol oynamaktadır. Hem yüksek miktardaki tüketimi hem de atık yükü göz önünde bulundurulduğunda inorganik NaCl yerine sodyum sitrat, NTA ve tetrasodyum GLDA organik tuzlarının daha düşük oranlarda kullanımı endüstriyel olarak da uygulanabilir alternatif bir yöntem olarak tavsiye edilmektedir.

Reaktif boyamada su yerine etanol kullanımı dört spesifik role sahiptir. İlk olarak, etanol-su karışımı dispersiyon ortamı olarak işlev görmektedir. Kullanılan boyar maddeler sadece suda çözülebildiğinden, az miktarda su çok sayıda boya molekülü içerir. Böylece, etanol içeriğinin artırılması, boya banyosundaki nispi boya konsantrasyonunun artmasına neden olur. Su ve etanolün karşılıklı mükemmel çözünürlüğü sayesinde, çözülmüş boyar maddeler bu boyama ortamı içinde eşit bir şekilde dağılabilir. İkincisi, boya çözeltisinin dielektrik sabiti, etanolün eklenmesi nedeniyle büyük ölçüde düşürülebilir. Reaktif boyar maddelerin mutlak zeta potansiyel (ZP) değerlerinde ortaya çıkan düşüş, pamuk elyafları ve reaktif boyar maddeler arasındaki elektrostatik itmenin azaltılmasına katkıda bulunabilir. Üçüncüsü, boyar maddelerin agregasyonu, çekim kinetiği ve absorpsiyonu etanol varlığında önemli ölçüde artabilir. Pamuk kumaşın içi ve dışı arasındaki boya konsantrasyon farkı etanol-su karışımında daha fazla olduğu için çekim ve boya alımı da daha hızlı olmaktadır. Son olarak, etanolün eklenmesi, boya çözeltisinin yüzey gerilimini azaltma ve bu sayede boyama veriminin artırılmasında olumlu bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak, etanol- su karışımlarında pamuk liflerinin ıslanabilirliği daha yüksektir ve bu da boya çekimini arttırmaktadır. Tüm bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda yapılan bu çalışmada; mono vinilsülfon fonksiyonel grubunu içeren ve lif ile katılma

reaksiyonu veren, mono triazin fonksiyonel grubunu içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren, bi fonksiyonel vinilsülfon/triazin gruplarını içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren 3 farklı boyar madde tipi için, boyamada 5 g/L oranında etanol kullanımı olumlu sonuçlar vermiş, klasik boyama sonuçlarına göre daha verimli boyama sonuçları elde edilmiştir. Fakat flottenin %90'ı etanol-%10'u su olan banyoda tuz kullanımının tamamen ortadan kaldırıldığı durumlarda tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Sonuçlar kıyaslandığında bi fonksiyonel yapıdaki boyar madde tipi için elde edilen renk verimi diğer boyar madde tiplerine göre daha yüksektir. Etanol kullanımı boyar maddelerin absorbans değerlerini ve buna bağlı olarak da agregasyonunu arttırmaktadır. Boyar maddeler için J-tipi ve H-tipi olarak iki farklı agregasyon oluşumu söz konusudur ve agregasyon moleküler geçiş dipollerinin güçlü bir şekilde birleşmesine neden olmaktadır. Vinilsülfon grubu, aromatik iskelet düzleminin dışında bulunmakta ve boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerde bir azalmaya yol açmaktadır. Bu uzun zincirli reaktif grup, boya molekülleri çerçevesinden çıkıntı yapmakta yani başka bir deyişle, bu grubun reaktif boyar maddenin yapısında ve bifonksiyonel reaktif boyar maddelerdeki varlığı, boyar madde moleküllerinin birbirlerine çok yaklaşımlarını engellemektedir. Farklı boyar madde tipleri için farklı oluşumlar söz konusu olduğundan ilerideki çalışmalarda etanolün seçilen boyar maddelerin partikül büyüklükleri ve zeta potansiyelleri üzerine etkisi detaylı bir şekilde incelenecektir.

Pamuklu kumaşların mono vinilsülfon fonksiyonel grubunu içeren ve lif ile katılma reaksiyonu veren, mono triazin fonksiyonel grubunu içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren, bi fonksiyonel vinilsülfon/triazin gruplarını içeren ve lif ile yer değiştirme reaksiyonu veren 3 farklı boyar madde ile boyama işlemi sonrasında yapılan klasik yıkama işlemi ve boya transfer inhibitörü kullanılarak yapılan yıkama işlemi arasındaki renk farklılıkları ve haslık değerleri ile ilgili olarak şu çıkarımlar elde edilmiştir:

1) Çalışmalarda kullanılan 3 farklı boyar madde tipi için de DTI kullanımının hem renk verimi hem de elde edilen haslık değerleri bakımından standart deterjanla yapılan yıkamaya göre daha etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca 40 °C de sadece 30 dakika yapılan yıkama prosesi ile hem yaklaşık %50 su tasarrufu ve %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır.

2) Vinilsülfon yapıdaki boyar maddelerle boyama sonrası yapılan yıkama işlemlerinde PVP polimerinin kullanımının 3 farklı boyar madde grubu için de daha etkili sonuçlar verdiği ve boyama verimliliğini daha fazla arttırdığı gözlenmektedir.

Çalışma kapsamında elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, fikse ve çekim özellikleri daha yüksek olan bifonksiyonel boyar maddelerin, monofonksiyonel grup içeren boyar madde tiplerine göre daha yüksek renk verimine sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, boyamada inorganik tuz yerine organik ve biyobozunur olan sodyum sitrat veya tetrasodyum glutamat tuzunun daha düşük miktarda kullanımı ile, klasik boyamaya göre renk verimi daha yüksek boyamalar gerçekleştirilebildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda, boyama flottesine 5 g/L miktarında etanol ilavesi ve yıkama banyolarında klasik deterjan yerine PVP gibi polimer yapıdaki boya transfer inhibitörünün kullanımı ile, boyama verimliliği daha yüksek, su ve enerji tüketimi daha az, çevreye daha az zararlı ve sürdürülebilir boyamalar yapılabildiği gözlenmiştir. Tez çalışmasında elde edilen nihai sonuca göre, bi fonksiyonel boyar maddelerin sodyum sitrat veya tetrasodyum glutamat organik tuzları ile, banyoda 5 g/L etanol ilave edilerek boyanması ve yıkama işleminde 1 g/L PVP polimer boya transfer inhibitörünün kullanılarak düşük sıcaklıkta yıkanması ile ekolojik ve sürdürülebilir bir boyama işleminin gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmıştır ve bu işlemin endüstriyel ölçekli uygulamalarının yapılması tavsiye edilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Agrawal, B. J.** (2015). Sustainable and energy-efficient dyeing of hot brand reactive dyes on cotton substrat, *Eastern Academic Journal*, Issue 3, pp.63-70.
- Ahmed, N. S. E. El-Shishtawy, R. M.** (2010). The use of new technologies in coloration of textile fibers, *J Mater Sci*, Vol. 45, pp. 1143–1153. DOI 10.1007/s10853-009-4111-6
- Ahmed, N. S. E.** (2005). The Use of Sodium Edate in the Dyeing of Cotton with Reactive Dyes, *Dyes and Pigments*, Vol. 65, pp. 221-225.
- Ahuja, S.** (2009). *Handbook of Water Purity and Quality*, 1st ed., IWA Publishing, Great Britain, eBook ISBN: 9780080921129.
- Alıcılar, A. ve Murathan, A.** (1998). Bazı dispers mavi tekstil boyar maddelerin eldesinin ve uygulanabilirliğinin araştırılması, *Standard Dergisi*, Vol. 435, pp. 76-79.
- Amin, M. N. ve Blackburn, R. S.** (2015). Sustainable Chemistry Method to Improve the Wash-off Process of Reactive Dyes on Cotton. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 3 (4), pp. 725 - 732. ISSN 2168-0485
- Aniş, P., Eren H. A.** (2003). Improving the Fastness Properties of One-Step Dyed Polyester/Cotton Fabrics, *AATCC Review*, Vol. 3(4), pp. 20-24.
- Aniş, P., Eren H. A.** (2004). Dye Selection for Alkaline One-Step Disperse-Reactive Dyeing of Polyester/Cotton Blends, *AATCC Review*, Vol. 4 (7), pp. 23-27.
- Bahtiyari M.İ., Davulcu A. ve Benli H.** (2012). Deniz Suyunun Tekstil Terbiye Proseslerinde Kullanılabilirliği, IV. Uluslararası Arge Proje Pazarı, pp. 273-274.
- Ben Mansour, H., Houas, I., Montassar, F., Ghedira, K., Barillier, D., Mosrati, R., Chekir-Ghedira, L.** (2012). Alteration of in vitro and acute in vivo toxicity of textile dyeing wastewater after chemical and biological remediation. *Environmental science and pollution research international*. DOI 10.1007/s11356-012-0802-7.
- Can, Y.** (2014). *Tekstil Sektöründe Su Kullanımı ve Atık Su Yönetimi*, ISEM2014, Adıyaman, Türkiye.
- Chequer, F. M. D., Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. ve Oliveira, D. P.** (2013). *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*. <http://dx.doi.org/10.5772/53659>
- Couto S. R.** (2009). Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances*, Vol. 27(3), pp. 227-235.
- Cotton Outlook**, (2019). USDA's 95<sup>th</sup> Annual, Agricultural Outlook Forum 2019.
- Cross, C. F., Bevan, E. J.** (1895-1900) *J. Res. Cellulose*, Vol. 34 – 39.

- Çoban, S.** (1999). Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri, Ege Üniversitesi Basımevi, 1. Baskı, ISBN NO: 975-483-457-1.
- Christie, R.M.** (2007). Environmental Aspects of Textile Dyeing, first ed. Woodhead Publishing Ltd, Manchester, England.
- Fang, L., Zhang, X., Ma, J., Sun, D., Zhanga, B. ve Luana, J.** (2015). Eco-friendly cationic modification of cotton fabrics for improving utilization of reactive dyes, RCS Advances Journal, Vol. 57.
- Farrell, M. J.** (2012). Sustainable Cotton Dyeing, Graduate Faculty of North Carolina State University, Doktora Tezi.
- French, A. D., Goynes, W. R., Rousselle, M.A., Thibodeaux, D. P.** (2004). Cotton Fiber and Moisture - Some of the Basics, Beltwide Cotton Conferences, San Antonio, Texas, USA.
- Gordon, P. F. ve Gregory, P.G.** (1987). Organic Color in Chemistry, Imperial Chemical Industries.
- Gordon, S., Hsieh, Y.L.** (2007). Cotton: Science and Technology, first ed. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England.
- Gupta, V.K. ve Suhas,** (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management, 90 (8), 2313-2342.
- Haggag, K., El-Mollaa, M. M., Mahmoud, Z. M.** (2014). Dyeing of cotton fabrics using reactive dyes by microwave irradiation technique, Indian Journal of Fibre & Textile Research, Vol. 39, pp. 406-410.
- Hao, O. J., Kim, H., Chiang, P. C.** (2000). Decolorization of wastewater. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 30 (4), pp. 449-505.
- Hauser, P. J.** (2000). Reducing Pollution and Energy Requirements in Cotton Dyeing, Textile Chemist and Colorist, Vol. 32(6), pp. 44-48.
- Hendrickx, I. ve Boardman, G.D.,** (1995). Pollution prevention studies in the textile wet processing industry, Department of Environmental Quality, Office of Pollution Prevention, Virginia, USA.
- Hsieh, Y. L.** (2007). Chemical structure and properties of cotton, Cotton Science and technology, Chapter 1, University of California, USA.
- Hu, E., Shang, S., Tao, X., Jiang, S. ve Chiu, K. L.** (2018). Minimizing Freshwater Consumption in the Wash-Off Step in Textile Reactive Dyeing by Catalytic Ozonation with Carbon Aerogel Hosted Bimetallic Catalyst, Polymers, Vol. 10, 193. doi:10.3390/polym10020193
- Hunger, K.** (2003). Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, pp. 350-358.
- Imada, K., Harada, N., Yoshida, T.** (1992). Recent Development in Optimizing Reactive Dyeing of Cotton, Textile Chemist and Colorist, Vol. 24(9), pp. 83-87.
- İsiyel, H.** (1997). Bazı Reaktif Boyar maddelerin Farklı Kosullardaki Boyama Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.



- Islam, M. T.** (2016). Environment-friendly reactive dyeing process for cotton to substitute dyeing additives, *Clean Techn. Environ. Policy*, Vol 18, pp. 601–608.
- İçoğlu, H. İ.** (2006). Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyar maddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği ABD, Yüksek Lisans Tezi.
- Kanık, M.** (1988). Pamuklu Mamullerin Reaktif Boyar maddelerle Boyanmasında Kullanılan Yarı Kontinü Boyama Yöntemlerinin Karşılaştırılmalı Olarak İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Keqiang, C., Hubei, W., Perkins, W. S., Reed, I. E.** (1994). Dyeing of Cotton Fabric with Rective Dyes Using Ozonated Spent Dyebath Water, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 26(4), pp. 25-28.
- Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., White, M.** (2014). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, *Journal of Cleaner Production*, pp. 1-8.
- King, D.** (2007). Dyeing of cotton and cotton products, In: Gordon, S., Hsieh, Y.L. (Eds.), *Cotton: Science and Technology*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, pp. 353-377.
- Kocaer, O, F., Alkan, U.** (2002). Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- Korzoun, V. I., Budyko, M. I., Sokolov, A. A., Voskresensky, K. P., Konoplyantsev, A. A., Kalinin, G. P.** (1978). *World Water Balance and Water Resources of the Earth*, USSR National Committee for the International Hydrological Decade, Paris, UNESCO Press.
- Lawrence, C.** (2017). *New Sustainable Chemistry, Reset*, Interreg Europe, European Union European Regional Development Fund, 3rd Thematic Presentation, Bucharest.
- Leblanc, M. A.** (1987). The Impact of Vacuum Extraction on the Continuous Dyeing of Cotton with Reactive Dyes, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 20 (1), pp. 39- 44.
- Lewis, M. D., Lei, X.** (1989). Improved Cellulose Dyeability by Chemical Modification of the Fiber, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 21(10), pp. 23-29.
- Lewis, D.M., Broadbent, P.J., Vo, L.T.T.** (2008). Covalent fixation of reactive dyes on cotton under neutral conditions. *AATCC Rev.*, Vol. 8 (1), pp. 35-41.
- Lopez, C. G., Manova, A., Hoppe, C., Dreja, M., Schmiedel, P., Job, M., Richtering, W., Böker, A., Tsarkova, L.** (2017). Combined UV-Vis-absorbance and Reflectance Spectroscopy Study of Dye Transfer Kinetics in Aqueous Mixtures of Surfactants, *ChemRxiv*. doi.org/10.26434/chemrxiv.5571553.v1
- Maeda, S., Kunitou, K., Hihara, T., Mishima, K.** (2004), One-Bath Dying of Polyester/Cotton Blends with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Research Journal*, Vol. 74(11), pp. 989-994.

- Marmaralı, A., Kretschmar, S. D., Özdil, N., Oglakcioglu, N. G.** (2006), Giysilerde Isıl Konforu Etkileyen Parametreler (Parameters That Affect Thermal Comfort of Garment), *Tekstil ve Konfeksiyon*, Vol. 4, pp. 241-246.
- Ogugbue CJ, Sawidis T.** (2011). Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent, *Biotechnology Research International*. DOI 10.4061/2011/967925.
- Orhon, D., Kabdasli, I., Germirli Babuna, F., Sozen,S., Dulkadiroglu, H., Dogruel, S., Karahan, O. Ve Insel, G.** (2003). Wastewater reuse for the minimization of fresh water demand in coastal reasslected cases from the textile finishing industry, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. 38, pp. 1641-1657.
- Özdemir, A. O. Tutak, M.** (2013). Pamuklu örme kumaşların reaktif boya ile boyanması esnasında tuz ve boyar madde miktarına bağlı olarak boyama kinetiğinin incelenmesi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Vol. 29(3), pp. 200-205.
- Pamuk Raporu,** (2018). TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası. ([http://www.zmo.org.tr/genel/bizden\\_detay.php?kod=30467&tipi=17&sube=0](http://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30467&tipi=17&sube=0), Alındığı tarih: 03.06.2019).
- Papic, S., Kopravinac, N., Bozic, A.L. and Metes, A.** (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewaters by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes and Pigments*, Vol. 62, pp. 291-298.
- Peacock, D. H.** (1926). *J. Soc. Dyers Colour.*, Vol. 42, 53.
- Popescu, C., Bucur, M., Szabo, M.** (2011). Invariant kinetic parameters of dyeing, *Coloration Technology*, Vol. 117(4), 199-203.
- Rathinamoorthy, R., Ayswarria, N., Kadambari, R., Sreelatha, R., Janani, K. G.** (2016). Optimization of dye transfer inhibition properties of polyvinyl pyrrolidone for reactive dye on cotton fabric, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, Vol. 41, pp. 432-439.
- Ristić, N., Ristić, I.** (2012). Cationic Modification of Cotton Fabrics and Reactive Dyeing Characteristics, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Vol. 7, Issue 4. <http://www.jeffjournal.org>
- Rivlin, J.** (1992). *The Dyeing of Textile Fibers: Theory and Practice*, J. Rivlin Associates, Philadelphia, Vol. 127, pp. 137-140.
- Santhy, K. ve Selvapathy, P.** (2006). Removal of reactive dyes from waste water by adsorption on coir pith activated carbon, *Bioresource Technology*, Cilt 97, No 11, sayfa 1329-1336.
- Sayal, V.** (1998). Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes Using Hydrogen Peroxide Renovated Spent Dyebath Water, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 30(1), pp. 17-19.
- Schmidt, A., Bach, E., Schollmeyer, E.** (2003). The Dyeing of Natural Fibres with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, 56: 27-35.

- Schröter, G.** (1906). Ber. Dtsch. Chem. Ges., Vol. 39, 1559.
- Shamey, M. R., Nobbs, J. H.** (1999). Computer Control of Batchwise Dyeing of Reactive Dyes on Cotton, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 31(2), pp. 35-39.
- Siddiqua, U. H., Ali, S., Hussain, T., Bhatti, H. N., Asghar, M.** (2017). The Dyeing Process and the Environment: Enhanced Dye Fixation on Cellulosic Fabric Using Newly Synthesized Reactive Dye, *Pol. J. Environ. Stud.* Vol., 26, No., 5. DOI: 10.15244/pjoes/68430
- Smith, C. B., Thakore, K. A.** (1991). The Effect of Ultrasound on Fiber Reactive Dye Hydrolysis, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 23(10), pp. 23-25.
- Sostar-Turk, S., Schneider, R., Petrinic, I., Fijan, R.** (2008). Ecological alternatives in the conventional process of dyeing with reactive dyes, *Tekst*, Vol. 51 (4), pp. 122-133.
- Wakelyn, P. J., Bertoniere, N. R., French, A. D., Thibodeaux, D. P., Triplett, B. A., Rousselle, M. A., Goynes, W. R., Edwards, J. V., Hunter, L., McAlister, D. D., Gamble, G. R.** (2007). *International Fiber Science and Technology Series, Cotton Fiber Chemistry and Technologies*, CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Wang, J., Gao, Y., Zhu, L., Gu, X., Dou, H. ve Pei, L.** (2018). Dyeing Property and Adsorption Kinetics of Reactive Dyes for Cotton Textiles in Salt-Free Non-Aqueous Dyeing Systems, *Polymers*, Vol. 10, 1030, doi:10.3390/polym10091030
- Xia, L., Wang, A., Zhang, C., Liu, Y., Guo, H., Ding, C., Wang, Y., Xu, W.** (2018). Environmentally friendly dyeing of cotton in an ethanol–water mixture with excellent exhaustion, *Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, DOI: 10.1039/c8gc01814f
- Yi, S. X., Dong, Y. C., Li, B.** (2012). Adsorption and fixation behaviour of CI Reactive Red 195 on cotton woven fabric in a nonionic surfactant Triton X-100 reverse micelle, *Coloration Technology*, Vol, 128(4), pp. 306-314.
- Yang, Y., Li, S.** (2000). One-step Dyeing of Polyester/Cotton with Disperse/Reactive Dyes, *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 32(3), pp. 38-45.
- Yumuşak, N.** (2001). Reaktif ve Dispers Boyalarla Boyalı Malzemelerin Renk Haslıklarının İyileştirilmesi için Yapılabilecek İşlemlerin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Yurdakul, A., Öktem, T., Kumbasar, P., Atav, R., Korkmaz, A. ve Arabacı, A.** (2003). Boyama İşleminde Sonra Kullanılan Tekstil Kimyasallarının ve Diğer Terbiye İşlemlerinin Haslık Özellikleri Üzerine Etkileri, Türk Tekstil Vakfı Proje No: Tam, 2002-02, Türk Tekstil Vakfı, İzmir.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Canan Usta

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Çay 10.10.1988

**Adres:** Barbaros Hayrettin Paşa Mah. 2274.Sokak No:7 Royal Garden Sitesi, B Blok

Kat:10, D:113, 34517, Esenyurt / İstanbul

**E-Posta:** cananyucel88@gmail.com

**Lisans:** Ege Üniversitesi - Tekstil Mühendisliği Bölümü