

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SELÜLOZ TABANLI VE KARIŞIM KAPLAMALI BİYOBOZUNUR TEKSTİL
KOMPOZİT MALZEME HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tarık Barkın KOÇ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2024**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SELÜLOZ TABANLI VE KARIŞIM KAPLAMALI BİYOBOZUNUR TEKSTİL KOMPOZİT MALZEME HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tarık Barkın KOÇ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

Bu tez çalışmasında selüloz tabanlı tekstil malzemesi olan pamuklu dokuma yüzeyine, selüloz esaslı polimerler ve çinko borat (ZnB) karışımlarının fiziksel ve kimyasal olarak kaplanmasıyla, biyobozunur tekstil kompozitleri hazırlandı. Karışımın içerdiği bileşen miktarları ve uygulama şekli değiştirilerek en iyi kaplama koşullarının deneysel olarak belirlenmesine çalışıldı. Bu incelemeler sonucunda biyobozunur özelliği korunan pamuklu dokuma yüzeyi, kolay uygulanabilir bir yöntemle işlevselliği artırılırken yüzeyin bazı özelliklerinde değişimler ile birlikte geleneksel kâğıt malzemesine alternatif olabilecek, mürekkep ile yazılabilir/baskılanabilir yeni yüzey özelliği kazandırılması amaçlandı. İşlemlerde saf veya KIO_4 ile yüzeyi seçimli yükseltgenme işleminden geçirilmiş pamuklu dokumalar kullanıldı. Yüzeylerin fiziksel modifikasyonunda, hidroksipropil metil selüloz (HPMC) çözeltisinde ZnB ile saf veya yükseltgenmiş bambu selüloz dispersiyonlarının pamuklu dokuma yüzeylerine döküm yöntemi ile kaplanması sağlandı. Kimyasal modifikasyon işlemi bu karışıma glutaraldehit (GA) eklenmesi ile gerçekleştirildi. Pamuklu dokuma yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal işlemler ile kristal ve kimyasal yapılarındaki değişimler, sırasıyla, XRD kırınım desenleri ve ATR-FTIR spektrumları ile ortaya konuldu. Yüzeyin morfolojisindeki değişim SEM ve optik mikroskop görüntüleri ile değerlendirildi. Bu incelemeler sonucunda pamuk dokumaların ıslanabilirlikleri ve hidrofilik karakterindeki değişimler su teması açısı ölçümü ile izlendi. Modifikasyon öncesi ve sonrası pamuk dokumaların mekanik özellikleri, çekme testi ile kopma kuvveti ve kopma anındaki uzama değerlerinin ölçümü ile belirlendi. Kâğıdı taklit edebilen bir yüzey özelliği kazanıp kazanmadığını gözlemlemek amacıyla, mürekkepli kalem ile tüm kompozit dokumaların yüzeylerine yazma testleri uygulandı. Kompozit dokumalardaki çizimin yıkama ve sürtme gibi zorlayıcı koşullara dayanıklılığı optik mikroskop görüntüleri ve 'L.a.b' renk ölçümünden hesaplanan ' ΔE ' renk uzaklığı değerleri ile kıyaslandı. Bu durum, pamuklu dokumaların kolay uygulanabilen bir dizi yeşil modifikasyon işlemi sonrası kâğıt olarak kullanılabilecek sürdürülebilir bir malzeme olmaya aday olabileceğini ortaya koymaktadır.

Mayıs 2024, 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: pamuk dokuma, fiziksel modifikasyon, çapraz bağlı kimyasal modifikasyon, bambu selüloz, çinko borat, hidroksipropil metil selüloz

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF CELLULOSE BASED AND MIX COATED BIODEGRADABLE TEXTILE COMPOSITE MATERIAL, INVESTIGATION OF ITS CHARACTERIZATION AND SURFACE PROPERTIES

Tarık Barkın KOÇ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

In this thesis study, biodegradable textile composites were prepared using physical and chemical coating techniques using cellulose-based polymers and zinc borate (ZnB) mixtures on the cotton woven fabric surface, which is a cellulose-based textile material. An attempt was made to experimentally determine the most suitable coating conditions by changing the amount of components in the mixture and the method of application. As a result of these investigations, it was aimed to increase the functionality of the cotton woven surface, whose biodegradable feature is preserved, with an easily applicable method, and to provide a new surface feature that can be written/printed with ink, which can be an alternative to the traditional paper material, with changes in some properties of the surface. In the processes, cotton fabrics that were pure or selectively oxidized with KIO_4 were used. In the physical modification, pure or oxidized bamboo cellulose dispersions with ZnB in hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) solution were coated on cotton textile surfaces by the casting method. The chemical modification process was carried out by adding glutaraldehyde (GA) to this mixture. Changes in the crystal and chemical structures of cotton textile surfaces due to physical and chemical treatments were revealed by XRD diffraction patterns and ATR-FTIR spectra, respectively. The change in the morphology of the surface was evaluated with SEM and optical microscope images. As a result of these investigations, changes in the wettability and hydrophilic character of cotton fabrics were monitored by water contact angle measurement. The mechanical properties of cotton fabrics before and after modification were determined by tensile testing and measuring breaking force and elongation at break. Writing tests were applied to the surfaces of all composite fabrics with an ink pen to observe whether they acquired a surface feature that could imitate paper. The durability of the drawing in composite fabrics to challenging conditions such as washing and rubbing was compared with optical microscope images and ‘ ΔE ’ color distance values calculated from ‘L.a.b’ color measurement. This study reveals that cotton textiles can be a candidate for developing sustainable materials used as paper after a series of easy-to-apply green modification processes.

May 2024, 78 pages

Keywords: cotton woven fabric, physical modification, cross-linked chemical modification, bamboo cellulose, zinc borate, hydroxypropyl methylcellulose

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında beni her türlü zorlu dönemimde teşvik eden, bilgi, öneri ve tecrübelerini esirgemeyen, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve tüm özverisiyle bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşıp her şartta destek olan Doç. Dr. Meryem KALKAN ERDOĞAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürü borç bilirim. Ayrıca değerli laboratuvar arkadaşlarıma ve yanımda olan sevgili aileme de teşekkür ederim.

Tarık Barkın KOÇ
Ankara, Mayıs 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Selüloz Lif ve Pamuk Dokumalar	3
2.1.1 Selüloz liflerinin özellikleri.....	3
2.1.1.1 Selüloz liflerinin fiziksel özellikleri.....	3
2.1.1.2 Selüloz liflerinin kimyasal özellikleri	3
2.1.2 Selüloz lif ve dokumalar için uygulanan yüzey modifikasyon yöntemleri.....	7
2.1.2.1 Silanlama.....	8
2.1.2.2 Merserizasyon.....	8
2.1.2.3 Peroksit işlemi.....	8
2.1.2.4 Aşılama işlemi.....	9
2.2 Pamuk Kumaş	9
2.2.1 Pamuk kumaşın modifikasyon yöntemleri	10
2.2.1.1 Pamuğun tüylenme önleyici modifikasyon işlemi	10
2.2.1.2 Pamuğun dayanıklı pres modifikasyonu.....	11
2.2.1.3 Pamuğun antimikrobiyal modifikasyonu	11
2.2.1.4 Pamuğun süperhidrofobik modifikasyonu	12
2.2.1.5 Boyanabilirliği artırmak için pamuğun katyonizasyonu	12
2.2.1.6 Pamuğun alev geciktirici modifikasyonu	13
2.2.1.7 Pamuğun UV korumalı modifikasyonu	14
2.2.1.8 Pamuğun plazma işlemiyle yüzey modifikasyonu	14
2.3 Kaynak Özetleri	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1 Materyal	18
3.2 Yöntem	18
3.2.1 Pamuk dokuma ve bambu selülozun yükseltgenmesi.....	18
3.2.2 Pamuk kumaş yüzeylerinin bambu selüloz dispersiyonu ve ZnB ile fiziksel veya kimyasal olarak modifikasyonu.....	19
3.2.2.1 Fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerinde kullanılacak dispersiyonların hazırlanması	19
3.2.2.2 Fiziksel modifikasyon	20
3.2.2.3 Kimyasal modifikasyon	21
3.2.3 Karakterizasyon çalışmaları	21
3.3 Hazırlanan Kompozit Dokuma Yüzeylerinin Kağıt Benzeri Yazılabilirliğinin İncelenmesi	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1 Pamuk Dokumaların Fiziksel ve Kimyasal Modifikasyonu.....	23
4.1.1 Pamuk dokumaların fiziksel modifikasyonu üzerine ZnB derişiminin etkisi	24

4.1.2 Pamuk dokumaların çapraz bağlı kimyasal modifikasyonu üzerine ZnB derişiminin etkisi.....	28
4.2 Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları.....	34
4.2.1 ATR-FTIR sonuçları.....	34
4.2.2 XRD sonuçları	38
4.2.3 Temas açısı ölçümü sonuçları	41
4.2.4 Optik mikroskop görüntüleri.....	46
4.2.5 SEM mikrografları.....	49
4.2.6 Mekanik test sonuçları.....	52
4.3 Yüzeyi Fiziksel veya Kimyasal Olarak Modifiye Edilen Pamuk Dokumaların Kağıt Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	55
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ.....	78

SİMGELER DİZİNİ

C	Karbon
Zn	Çinko
KIO ₄	Potasyum periyodat
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaClO ₂	Sodyum klorit
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
HCl	Hidroklorik asit
NH ₃	Amonyak
NaOH	Sodyum hidroksit
Au	Altın
Pd	Paladyum
M	Molar
°C	Santigrat
mL	Mililitre
N	Newton

Kısaltmalar

HPMC	Hidroksipropil metil selüloz
GA	Glutaraldehit
ZnB	Çinko borat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Selülozun yapısı.....	5
Şekil 1.2 Selüloz mikrolifinde kristal ve amorf bölgeler.....	6
Şekil 1.3 Selülozdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı oluşumu.....	6
Şekil 1.4 Selülozdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı oluşumu.....	7
Şekil 3.1 Selülozun 2,3-dikarboksiselüloza oksidasyonu.....	19
Şekil 3.2 Lab koordinat sistemi ve karşılık gelen renkler.....	22
Şekil 4.1 Saf pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi....	25
Şekil 4.2 Saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	26
Şekil 4.3 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	27
Şekil 4.4 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	28
Şekil 4.5 Saf pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	29
Şekil 4.6 Saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	30
Şekil 4.7 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	31
Şekil 4.8 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi.....	32
Şekil 4.9 Saf pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisinin toplu gösterimi.....	33
Şekil 4.10 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisinin toplu gösterimi.....	33
Şekil 4.11 Saf pamuk, yükseltgenmiş pamuk ve HPMC ile kaplanmış saf ve yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait ATR-FTIR spektrumları.....	34

Şekil 4.12 Zemini saf pamuk dokuma olan ardışık modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerle ait ATR-FTIR spektrumları.....	35
Şekil 4.13 Zemini yükseltgenmiş pamuk dokuma olan ardışık modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerle ait ATR-FTIR spektrumları.....	36
Şekil 4.14 Saf pamuk, yükseltgenmiş pamuk ve HPMC ile kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait XRD kırınım desenleri.....	39
Şekil 4.15 Yüzeyi HPMC/bambu ve HPMC/bambu/GA ile kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumalara ait XRD kırınım desenleri.....	40
Şekil 4.16 Yüzeyi HPMC/bambu/GA/ZnB ile kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait XRD kırınım deseni	41
Şekil 4.17 Saf pamuk ve saf yükseltgenmiş pamuk dokumaların ve HPMC kaplı hallerinin yüzey temas açısı ölçümleri.....	42
Şekil 4.18 Pamuk dokumanın yüzeyi HPMC kullanılan dispersiyonlarla kaplanması sonrası elde edilen yüzey temas açısı ölçümleri.....	43
Şekil 4.19 Yükseltgenmiş pamuk dokumanın yüzeyi HPMC kullanılan dispersiyonlarla kaplanması sonrası elde edilen yüzey temas açısı ölçümleri.....	44
Şekil 4.20 Pamuk ve yükseltgenmiş pamuk dokumanın HPMC kaplamalı ve işlem görmemiş hallerinin temas açısı ölçümü fotoğrafları.....	45
Şekil 4.21 Pamuk dokuma üzerine yapılmış kaplamaların temas açısı ölçümü fotoğrafları	45
Şekil 4.22 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerine yapılmış kaplamaların temas açısı ölçümü fotoğrafları.....	46
Şekil 4.23 Saf pamuk ve yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk dokumaların 10 x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri.....	47
Şekil 4.24 Saf pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemi sonrası 10x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri	48
Şekil 4.25 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemi sonrası 10x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri	49
Şekil 4.26 Saf pamuk, yükseltgenmiş pamuk ve HPMC/pamuk dokumalara ait farklı büyütmelerde kaydedilen SEM mikrografları.....	50
Şekil 4.27 Y.Pamuk/HPMC/bambu/ZnB, Y.Pamuk/HPMC/bambu/GA, Y.Pamuk/HPMC/bambu/ZnB/GA ve Y.Pamuk/HPMC/yük.bambu/ZnB kompozit dokumalarına ait SEM mikrografları	52
Şekil 4.28 Saf ve yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk dokumalara uygulanan çekme testinde elde edilen kopma kuvveti ve kopma uzaması (%) değerleri.....	53

Şekil 4.29 Pamuk dokumanın ardışık fiziksel veya kimyasal modifikasyonu sonrası kopma kuvveti ve kopma uzaması (%) değerleri	55
Şekil 4.30 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası örneklerin fotoğrafik görüntüleri.....	56
Şekil 4.31 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin işaretleme kalem ile çizilmesi sonrası çekilen fotoğrafik görüntüleri.....	58
Şekil 4.32 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin işaretleme kalem ile çizilmesi sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri.....	59
Şekil 4.33 Yüzeyleri işaretleme kalem ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yıkama sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri.....	60
Şekil 4.34 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin işaretleme kalem ve dolma kalem ile çizilmesi sonrası çekilen fotoğrafik görüntüler.....	61
Şekil 4.35 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin dolma kalem ile 3 kez çizilmesi sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri.....	62
Şekil 4.36 Yüzeyleri işaretleme kalem ve dolma kalem ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin saf pamuk dokuma ile sürtme işlemi sonrası çekilen fotoğrafik görüntüler.....	63
Şekil 4.37 Yüzeyleri dolma kalem ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin saf pamuk dokuma ile sürtme işlemi sonrası pamuk dokumaya geçen lekeleri gösteren fotoğrafik görüntüler.....	64
Şekil 4.38 Yüzeyleri işaretleme kalem ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin sürtme sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri.....	65
Şekil 4.39 Yüzeyi işaretleme kalem ve dolma kalem ile çizilmiş A4 kağıt işaret kalem ile çizilmiş kağıt yüzeyinin yıkama sonrası görüntüsü ve dolma kalem ile çizilmiş kağıda saf pamuk dokuma ile uygulanan sürtme işlemi sonrası çekilen fotoğrafik görüntüler.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 ZnB için 25°C’de yürütülen yarı-kantitatif çözünürlük testi.....	20
Çizelge 4.1 Pamuk dokuma yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonunda dağıtıcı matris olarak HPMC’nin etkisini gösteren sonuçlar.....	24
Çizelge 4.2 Pamuk dokuma yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonu sonrası yapılan sürtme testlerinin ΔL , Δa , Δb ve ΔE sonuçları.....	67
Çizelge 4.3 Yükseltgenmiş pamuk dokuma yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonu sonrası yapılan sürtme testlerinin ΔL , Δa , Δb ve ΔE sonuçlar.....	68

1. GİRİŞ

Tekstil ürünlerinin hammaddesi olan lifler, doğal kaynaklı veya insanlar tarafından üretilmiş olabilirler. Lifler, tekstil sektörü gibi birçok endüstride kullanılmasının yanı sıra vücudumuzun biyolojik süreçleri için gerekli olan yapılardır. Doğal lifler bitki veya hayvan kökenlidir. Çoğu durumda, sentetik lifler doğal lifleri taklit eder.

Lifler, yukarıda bahsedildiği gibi bitkiler ya da hayvanlar gibi doğal kaynaklardan veya yapay olarak petrokimya endüstrisinde kullanılan sentetik hammaddelerden elde edilirler. Bunların yanında doğada metal olarak bulunan asbestten elde edilen lifler ve cam elyaf gibi anorganik yapay lifler de, özel amaçlar için kullanılabilir. Çeşitli işlemlerden sonra lifler önce eğilerek iplik haline, daha sonra da örülerek doku haline getirilir. Bazı dokusuz yüzeye sahip tekstillerde ise lifin iplik haline getirilmesi şart değildir. Örneğin; keçe, halıfleks gibi dokularda direkt olarak lifler kullanılmaktadır. Bu tür dokuların elde edilmesi, liflerin iğneler yardımıyla birbiri içine geçirilmesiyle olur. Sonuç olarak lif; eğilmeye, bükülmeye, dokunmaya, örülmeye ve nihayetinde insanlar tarafından çeşitli amaçlarla kullanılmaya uygun temel tekstil hammaddesidir.

Doğal lifler ve bu liflerden üretilen dokumalar sahip oldukları çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Her lifin sahip olduğu karakteristik özellikler, hangi sektörlerde ne amaçla kullanılacaklarını belirler. Ancak liflerin kullanım alanları, gelişen teknoloji ve sanayi ile birlikte, nüfus artışı ile doğru orantılı olarak, tekstil ürünlerine talebin artması ve buna bağlı olarak ihtiyaçların yeterince karşılanamaması, endüstriyel anlamda sahip oldukları bazı fiziksel özelliklerin yetersiz olması gibi sebeplerle sınırlanmaktadır. Bu durumun üstesinden gelebilmek ve ihtiyaçları karşılayabilmek amacıyla doğal liflerin temel özellikleri korunurken yüzeylerinin uygun yöntemlerle modifikasyonu ile liflere yeni özellikler kazandırılarak veya mevcut özellikleri geliştirilerek endüstrinin ihtiyaçlarına cevap verebilir hale getirilmeleri sağlanmaktadır.

Doğal lifler kökenlerine göre sınıflandırılabilir; yaprağa göre: abaka, kantala, curaua, hurma, henequen, ananas, sisal, muz; tohumu göre: pamuk; kabuk: keten, kenevir, jüt,

rami; meyve: hindistan cevizi, kapok, palm yağı; çimen: alfa, küspe, bambu ve sap: saman (tahıl). Kabuk ve yaprak (sert lifler) türleri kompozit uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır (Xie, Hill vd. 2010). Yaygın olarak kullanılan bitki lifleri pamuk, jüt, kenevir, keten, rami, sisal, hindistan cevizi, henequen ve kapoktur.

Doğal liflerin, atık biyokütle olması ve iyi mekanik özellikler sergilemesi, bol miktarda bulunması, düşük kütlesi, biyolojik olarak parçalanabilirliği, daha ucuz ve yenilenebilir olması, düşük aşındırıcı doğası gibi pek çok avantajı vardır. Bununla birlikte doğal liflerin, nem emme, kalite farklılıkları, düşük termal kararlılık ve hidrofobik polimer matrisi ile zayıf uyumluluk gibi bazı özellikleri dezavantaj olarak ele alınabilir.

Polimerle güçlendirilmiş selüloz lifler, düşük yoğunluğu, aşındırıcı olmaması, yanıcılığı, toksik olmaması, düşük üretim maliyeti ve biyo uyumlu olması gibi özellikleri yüzünden çok fazla ilgi çekmektedir. Dünyada çeşitli kompozit türlerinin hazırlanmasında destekleyici materyal olarak selüloz liflerinin kullanımı adına birçok araştırma yapılmıştır. Ancak arayüz adezyonun yetersizliği, düşük erime noktası ve su hassasiyeti selüloz lif destekli kompozitleri daha az çekici yapmaktadır. Selüloz liflerine uygulanabilecek ön işlemlerle, lif yüzeyi kimyasal olarak işlevselleştirilebilir, nem absorpsiyonu azaltılabilir hatta ortadan kaldırılabilir veya yüzey pürüzlülüğünü artırılabilir. Sayılan örnekler ve niceleri farklı şekillerde modifikasyonla elde edilebilir.

Bu çalışmada da pamuk dokuma yüzeyinin suda çözünür ve dispers edilebilir polimer ve polimer karışımlarının fiziksel ve kimyasal işlemlerle kalıcı olarak modifikasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İşlemler öncesinden zemin dokuma yüzeyinin ve yüzeye uygulanacak selüloz esaslı malzemelerin ön işlemde geçirilerek yapısındaki moleküler birimlerin yükseltgenmiş formları da uygulamada işlem görmemiş halleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Ön işlemde geçirmenin yüzey özelliklerinde fiziksel ve kimyasal olarak ne tür değişikliklere neden olduğu yapılan karakterizasyon teknikleri ve özellik incelemeler ile belirlenmiştir. Bu amaçla yapısal ve morfolojik karakterizasyonlarda ATR-FTIR, XRD teknikleri kullanılırken SEM ile yüzey morfolojisi hakkında bilgi elde edilebilmiştir. Aynı zamanda yüzey temas açısı ölçümleri de yüzeyde gerçekleştirilen hidrofilitenin ölçüsü olarak kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Selüloz Lif ve Pamuk Dokumalar

Ekosistemde özellikle bitkilerden bol miktarda elde edilebilen selüloz lifleri, oldukça ucuz doğal malzemelerdir. Çoğu polimerik yapıya göre daha düşük mol kütlesine sahip selüloz lifler, doğal olmasıyla birlikte biyouyumluluğu ve yenilenebilir bir kaynak olması açısından son derece önemlidir. Ayrıca sahip olduğu zor aşınması gibi iyi olan mekanik özellikleri sebebiyle destek materyali olarak sıklıkla tercih edilmektedirler. Ancak selüloz liflerin, nem absorpsiyonu oldukça fazladır bundan dolayı, hidrofobik polimer malzemelerle uyumluluğu zayıftır ve düşük sıcaklıklarda kararlıdır (Georgopoulos, Tarantili vd. 2005).

2.1.1 Selüloz liflerinin özellikleri

2.1.1.1 Selüloz liflerinin fiziksel özellikleri

Fiziksel işlemler liflerin yapısal ve yüzey özelliklerini değiştirirken yüzeye uygulanacak polimer ile zemin arasındaki etkileşimi kuvvetlendirir. Corona işlemi, selüloz liflerdeki yüzey enerjisini değiştiren bir elektriksel boşalmayla yüzey oksidasyon aktivasyonu için en popüler tekniklerden biridir. Soğuk plazma işlemi bir başka elektriksel boşalma tekniğidir, aynı yüzey etkilerini yapabilir ve lif-matris arasındaki adezyonu artırır (Bledzki ve Gassan 1999). Geleneksel bir başka fiziksel yöntem ise meriserizasyondur. Bu işlemde, lifler, yapılarında, boyutlarında, morfolojilerinde ve mekanik özelliklerinde değişikliklerle sonuçlanacak yüksek oranda şişme ile birlikte yürüyecek şekilde güçlü bir bazın sulu çözeltisiyle lifin etkileşimi işlemidir.

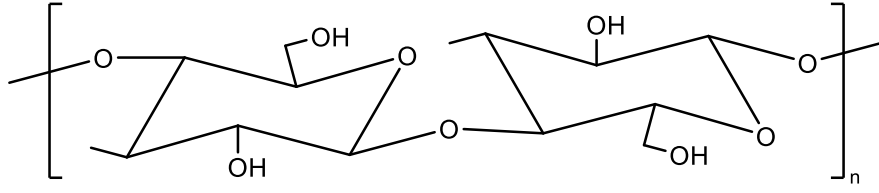
2.1.1.2 Selüloz liflerinin kimyasal özellikleri

Bitki hücrelerinin duvar malzemesinin olan selülozun keşfi ilk kez 1838'de Anselm Payen tarafından yapılmıştır. Anselm Payen, selülozu tekrar eden D-glukoz birimlerinden

oluşan uzun bir polimer zinciri olan basit bir şeker olarak tanımlamıştır. Bununla birlikte selüloz, lignin ve yarı-selüloz gibi başka materyallerle birlikte ağacın bitki yaprakları ve gövdesinde de bulunmaktadır. Genellikle bir bitki materyali olarak düşünülen selülozun bazı bakteriler tarafından da üretildiği bulunmuştur.

Selüloz, küçük moleküllerin birbirlerine bağlanmasıyla, uzun bir zincire sahip doğal bir polimerdir. Selüloz zincirini oluşturan bağlar şeker(β -D-glikoz) içerir. Şeker birimleri, küçük birimlerinin biribirine bağlanması sırasında H_2O 'un ayrılmasıyla birleşerek kovalent bağlanmalar üzerinden oluşmaktadır. İki şekerin bağlanmasıyla selobiyoz adında bir disakkarit meydana gelir. Selüloz zincirlerinde glikoz birimleri, piranoz adı verilen 6 karbonlu halkalı bir yapıdan oluşur. Zincir, piranoz halkasının C1 atomuyla sonraki halkanın C4 atomu arasındaki bir O atomunun zıt yönlü bağ yapmasıyla oluşur. Selüloz polimerindeki glikoz birimleri, alkol ve yarıasetalin asetal oluşturma reaksiyonunda kaybedilen sudan sonra, anhidroglikoz olarak adlandırılır.

Bu asetal bağlarının uzaysal düzenlemesi veya stereokimyası çok önemlidir. Selüloz molekülünü oluşturan piranoz halkalarında hidrojenden büyük her grup halkanın kenarından dışa çıkık şekilde (ekvatoryal) konumlanır. Glikoz molekülündeki C2 C3 C4 ve C5 karbonlarının stereokimyası sabittir ancak C4'deki hidroksil C1deki karbonile yaklaşabilir ve sonuçta C1de iki çeşit stereokimya görülür. C1deki hidroksil grubu C6 karbonuyla aynı taraftaysa buna α konfigürasyonu denir. Eğer glikoz molekülleri bu konfigürasyon ile bağlanarak polimer oluştuyorsa bu yapı nişastadır. Selülozda ise C1 oksijeni C6 karbonuyla zıt tarafta yani β konfigürasyonundadır. Selüloz, poli[β -1,4-D-anhidroglukopiranoz olarak da isimlendirilebilir (**Şekil 1.1**). Bu β konfigürasyonu ve bütün fonksiyonel grupların ekvatoryal pozisyonları sonucunda selüloz, moleküler zincirinin iyi kötü düz bir hat şeklinde genişlemesi yüzünden, lif formunda iyi bir polimer olarak kabul edilir.

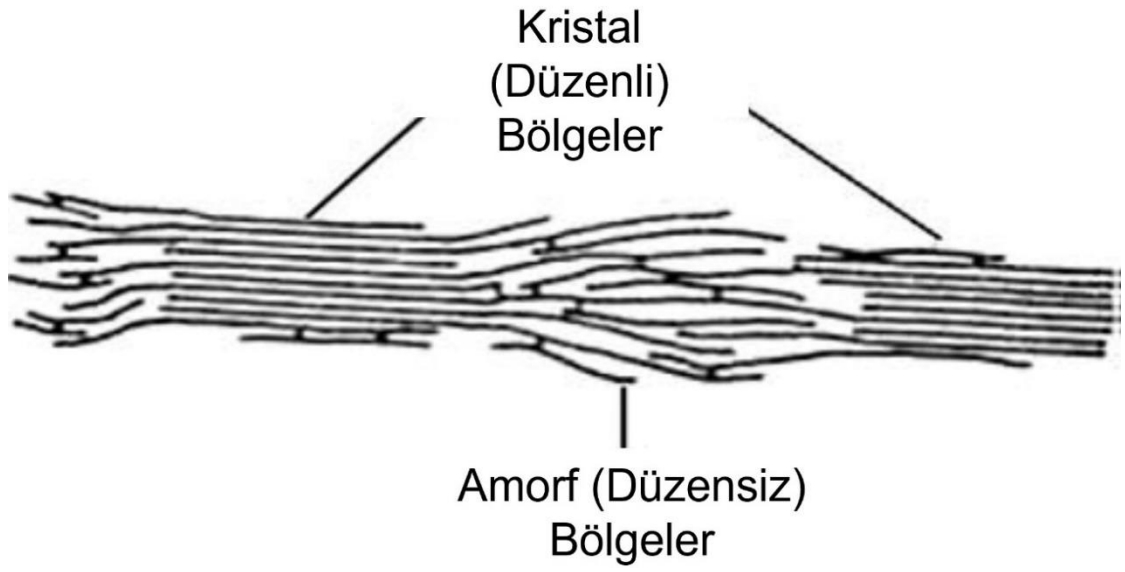


Şekil 1.1 Selülozun yapısı

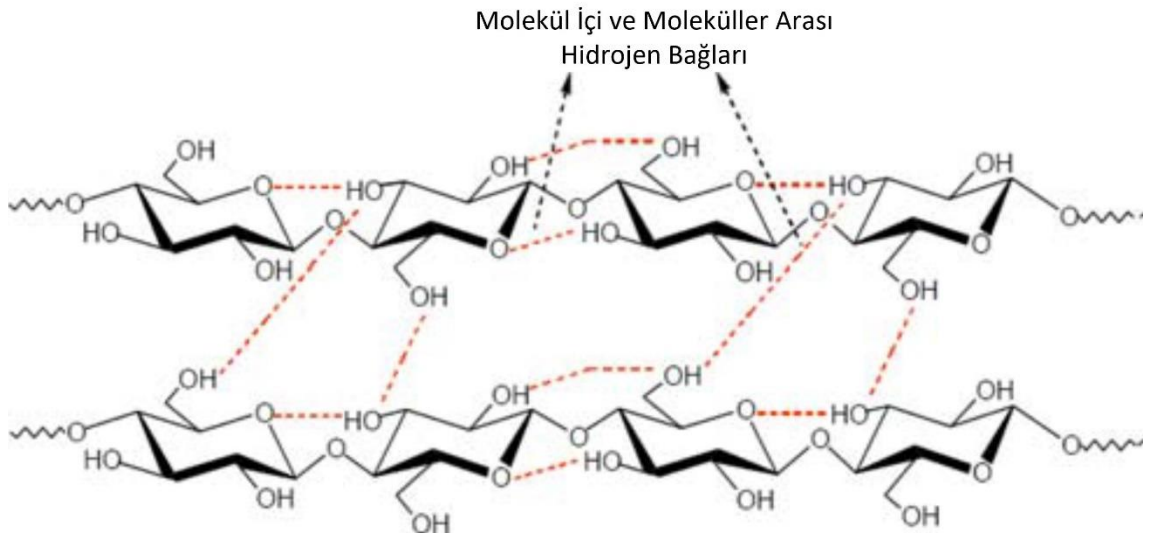
Selüloz zincirindeki ekvatoryal konumlarından dolayı hidroksil grupları, genişlemiş molekül boyunca dışa uzanırlar ve kolaylıkla hidrojen bağı yapabilecekleri bir durumda olurlar. Bu hidrojen bağları yüzünden zincir grupları bir araya gelerek son derece düzgün yani kristallik oranı yüksek bir yapı oluştururlar.

Selüloz, mikrolif ölçeğinde bakıldığında içinde kristal (düzenli) ve amorf (düzensiz) bölgeler bulunan yarı kristal bir polimerdir; burada, saçak misel ("fringed-micelle" modeli) teorisine göre bireysel selüloz molekülünün birkaç kristal ve amorf bölgeden oluştuğu kabul edilir. Zincirler genelde kristal bölgelerinden daha uzun olduğu için zincirlerin arada bozukluklar olan yedi farklı kristal bölgesinden geçtikleri düşünülmektedir. (Şekil 1.2) (Visakh ve Thomas 2010).

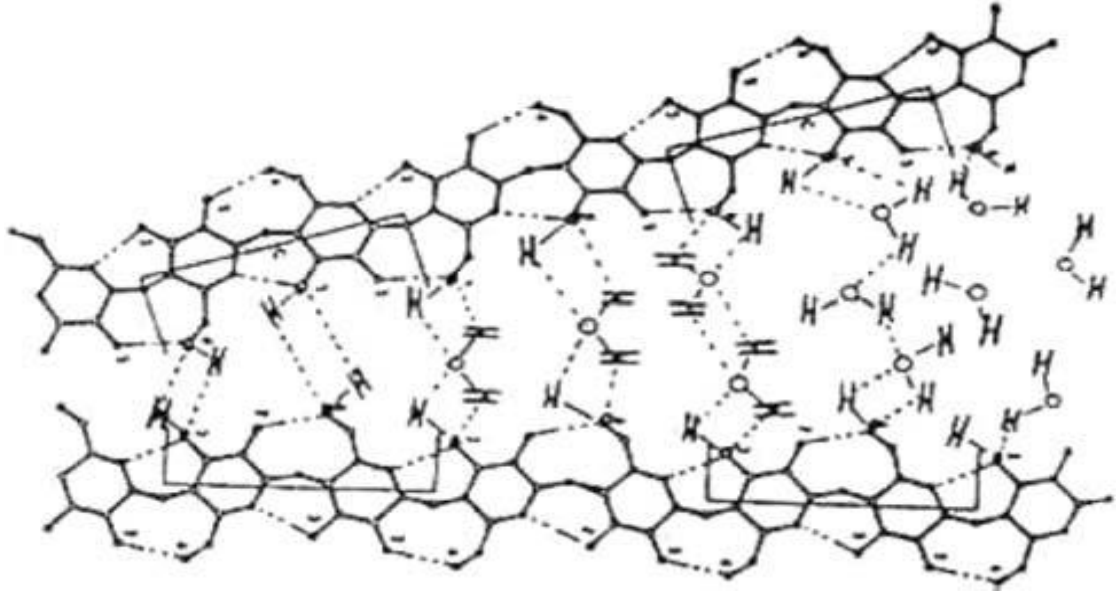
Doğal kristallik derecesi genellikle %40-70 aralığındadır. Bu oran selülozun kaynağına ve izolasyon yöntemine bağlıdır. Kristal bölgeler, zincirler arasındaki hidrojen bağlarının sonucudur. Bu hidrojen bağlarının güçlü ve yüksek oranda bulunması, life iyi bir sağlamlık ve çoğu çözücünde çözünmeyen bir yapıda olmasını sağlar (Şekil 1.3). Ayrıca selülozun çözünmesini ve sıcaklıkla erimesini de önler (termoplastik olmayan davranış). Daha az düzenli bölgelerde zincirler, su gibi daha uzaktaki diğer moleküllerle hidrojen bağı yapmaya daha uygun olurlar. Çoğu selüloz yapısı yüksek miktarlarda suyu absorblayabilir (higroskopik) (Şekil 1.4). Böylelikle selüloz şişer ama suyun içinde çözünmez.



Şekil 1.2 Selüloz mikrolifinde kristal ve amorf bölgeler (Visakh ve Thomas 2010)



Şekil 1.3 Selülozdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı oluşumu (Visakh ve Thomas 2010)



Şekil 1.4 Selülozdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı oluşumu
(Visakh ve Thomas 2010)

Selüloz molekülleri üç farklı çeşit anhidroglikoz birimi içerir. Bunlar; indirgenmiş uç serbest yarıasetal grup C1’de, yükseltgenmiş uç ise serbest bir hidroksil grubuyla C4’de olan anhidroglikoz birimleri ve zincirin iç kısmındaki birbirlerine C1den ve C4’de katılan anhidroglikoz birimleridir. Fakat zincirin uzunluğu yüzünden, zincirler reaksiyon koşullarında yarılmadıkları sürece, kimyasal alkol grupları açıl gruplarını bastırır. Ancak zincir oluşumuna katılmayan hidroksil gruplarının doğal reaktivitesinin temelinde, basit alkollerin aksine, selüloz reaksiyonları genellikle sterik faktörler tarafından kontrol edilir.

C2 C3 ve C6 hidroksilleri ve C-H grupları başka polimer zincirlerinin aşılınması için selülozdaki aktif alanlardır. Aşılama esnasında C6 hidroksil grubunun reaktivitesinin C2 ve C3’ün reaktivitesinden çok daha az olduğu rapor edilmiştir.

2.1.2 Selüloz lif ve dokumalar için uygulanan yüzey modifikasyon yöntemleri

Daha iyi mekanik özellikler ve çevresel performansa sahip nanokompozitlerin geliştirilebilmesi için, selüloz liflerinin hidrofobikliğini arttırmak ve matris ve fiberlerin ara yüzünü geliştirmek bir gereklilik olarak belirlenmiştir. Arayüz adezyonu, düşük erime noktası ve neme karşı zayıf direnç gibi eksiklikleri sebebiyle, lif destekli kompozitlerin

hazırlanmasında bitki selülozunun kullanımı daha az ilgi çekmiştir. Selüloz liflere uygulanacak ön işlemlerle, lif yüzeyi temizlenebilir, kimyasal olarak yüzey modifiye edilebilir, nem absorblaması engellenebilir ve yüzey sertliği arttırılabilir. Silanlama, merserizasyon, peroksitleme, benzoilleme, aşı kopolimerizasyon ve bakteriyel selüloz işlemleri gibi birçok ön işlem tekniği arasında doğal liflerin yüzey modifikasyonunda tercih edilen en iyi metotlar olarak literatürde sunulmuştur (Kalia, Kaith vd. 2008, Kalia, Kaith ve Kaur 2009).

2.1.2.1 Silanlama

Silan-bağlayıcı ajanlar genellikle arayüz bölgesindeki çapraz bağların derecesini artırır ve mükemmel bir bağ oluşumu sağlar. Birçok bağlayıcı ajanın ötesinde silan-bağlayıcı ajanları, doğal lif ve matris ara yüzünü modifiye etmede, son derece etkilidir. Silan işleminin etkinliği, alkil ile muamele edilmiş liflerde edilmemiş liflere göre daha yüksektir çünkü bu işlem silan reaksiyonu için daha fazla reaksiyon alanı sağlar.

2.1.2.2 Merserizasyon

Merserizasyon, yüksek kalitede lifler üretmek için yaygın bir metottur (Ray, Sarkar et al. 2001). Mersezasyon fibrilasyonla sonuçlanır ki bu da kompozit lif destelerinin daha küçük liflere kırılmalarına sebep olur. Merserizasyon lif çapını azaltır, böylece uzunluk oranını artırır, pürüzlü yüzey topografisini geliştirir ve bunun sonucu olarak daha iyi lif-matris ara yüz adezyonu ve arttırılmış mekanik özellikler elde edilir.

2.1.2.3 Peroksit işlemi

Selüloza peroksit işlemi uygulanması, kolay işleme girme ve mekanik özelliklerinin gelişimi yüzünden birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Organik peroksit, daha sonra matris ve selüloz liflerdeki hidrojen gruplarıyla tepkimeye girecek serbest radikallere kolayca parçalanmaya eğilimlidir. Peroksit işlemi aynı zamanda selüloz üzerindeki aktif bölgeleri artırır (Sreekala, Kumaran vd. 2000).

2.1.2.4 Aşılama işlemi

Hedeflenen ve arzulanan özellikler, özelleşmiş uygulamaların gereklerini karşılamak için aşırı kopolimerizasyonu kullanılarak, selüloz liflere kazandırılabilir. Aşırı kopolimerizasyonu, selüloz liflerini modifiye etmek için kullanılan en iyi yöntemlerden biridir. Farklı ikili vinil monomeri ve onların karışımları, selülozik materyalin üzerine sayısız polimer omurgasının özelliklerini modifiye etmek için aşırı kopolimerizasyonunda kullanılmıştır (Kaith, Singha vd. 2005, Kalia, Kaith ve Kaur 2009).

2.2 Pamuk Kumaş

Doğal olarak elde edilen pamuk selülozik bir lifdir. Tekstil endüstrisi, ev mobilyası, giyim ve birçok endüstriyel ürünün üretiminde kullanılan pamuk en önemli tekstil lifi olarak kabul edilir. Dünya genelinde tekstildeki toplam tüketimdeki pazar payının yarısını pamuk oluşturur. Kullanım alanlarının genişliği, düşük maliyeti, hava geçirgenliği, biyolojik olarak parçalanabilir olması yüzünden çevre dostu bir materyal olması, hafifliği, düşük yoğunluğu gibi fazlaca avantajlara sahiptir. Pamuğun, tekstil endüstrisinde özellikle giyim sektöründe yoğun bir şekilde kullanılmasının sebebi sahip olduğu bu özelliklerdir. Bu avantajlarının yanında pamuk lifleri için kolay küf oluşumu, topaklanma eğilimi, yüksek çekme oranı, aside karşı dayanımının düşük olması, kolay kir tutması ve düşük mukavemeti dezavantaj olarak sayılabilmektedir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için tercih edilen birkaç yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri pamuğun polyester, keten yün gibi farklı liflerle belirli oranlarda harmanlanmasıdır. Bu şekilde harmanlanan her bir lifin istenen özelliklerinin ürüne kazandırılması amaçlanır. Birbirinden farklı olan bu liflerin bir araya getirilmesi için silanlama, plazma işlemi, meriserizasyon, eterifikasyon, asetilasyon veya çeşitli monomerlerle aşırı kopolimerizasyonu gibi çeşitli kimyasal işlemler uygulanır. Kırılganlık ve büzülme direnci, antimikrobiyal aktivite, boya tükenmesini arttırmak ve hatta kokuyu arttırmak için tekstillere yüzey modifikasyonu yapmak tekstil endüstrisinde son derece yaygındır. Pamuktaki selüloz liflerin negatif yüklü hidroksil fonksiyonel grupları, kumaşın farklı şekillerde kolayca modifiye edilmesini sağlar.

2.2.1 Pamuk kumaşın modifikasyon yöntemleri

2.2.1.1 Pamuğun tüylenme önleyici modifikasyon işlemi

Boncuklanma, elyafların topar halinde dolaşması nedeniyle kumaş yüzeyinde boncukların oluşmasıdır. Pamuklu kumaşlarda boyama ve terbiye işlemleri, aşınma ve yıkama sırasında oluşan aşınma nedeniyle boncuklar oluşur ve bu da kumaşların görünümünü, tutumunu ve giyilebilirliğini etkiler (Dong, Xing ve Chen 2020).

Kumaşın boncuklanma eğilimi, kumaş yüzeyindeki tüylülüğün varlığıyla ilişkilidir. Pamuklu kumaşta boncuklanma oluşumu dört ana aşamadan oluşur: tüy oluşumu, elyaf dolaşması, hap büyümesi ve devam eden mekanik etki altında hapların aşınması (Montazer, Mazaheri vd. 2011).

Elyaf özellikleri, iplik bükümü, eğirme tekniği, çözgü ve atkı yoğunluğu, kumaş kaplama faktörü ve yakma, termofiksaj ve enzimatik işlem, yumuşatıcı gibi kumaş terbiye işlemleri, kumaşların boncuklanma özelliği üzerinde önemli etkilere sahiptir (Wang ve Xiao 2020). Örme kumaş, gevşek yapısı nedeniyle dokuma kumaşla karşılaştırıldığında daha kolay lif hareketine olanak tanıyan daha kolay boncuklanma eğilimindedir. Daha sıkı bir yapıya sahip ve atkı sayısı yoğunluğu yüksek olan dokuma kumaş, gevşek dokunmuş bir kumaşa göre boncuklanma eğilimine karşı daha fazla dirence sahiptir (Hussain, Ahmed ve Qayum 2008).

Boncuklanma, elyaf karışımları, uygun iplik ve/veya kumaş yapısı kullanılarak ve uygun terbiye uygulanarak önlenabilir veya azaltılabilir. Araştırmacılar tarafından plazma işlemi, sol-gel, enzim, oksidan ve reçine çapraz bağlama işlemi ve ipek proteini kaplama gibi kumaş yüzeylerinden boncuk oluşumunu önlemek için çeşitli modifikasyon teknikleri kullanılmıştır (Dong, Xing ve Chen 2019). Ayrıca selülaz gibi biyolojik terbiye yöntemleri de pamuklu kumaşın yüzeyinden topaklanmaları uzaklaştırabilir ve tüylenme önleyici özellikleri geliştirebilir (İbrahim, Khalifa vd. 2010).

2.2.1.2 Pamuğun dayanıklı pres modifikasyonu

Başta pamuk olmak üzere selülozik elyaflar, aşırı nem emme özelliğinden dolayı çoğunlukla yıkama sonrasında çekilecek veya kırışacaktır. Sonuç olarak lifler şişer ve polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları bozulur, bu da lifin büzülmesine yol açar. Selüloz liflerinde kırışıklık oluşumu baskı, boyama ve apre işlemleri sırasında olumsuz etkilere neden olur. Bu nedenle, bu sorunları önlemek için, çoğunlukla pamuk başta olmak üzere selülozik kumaşlara dayanıklı pres veya kırışma önleyici terbiye uygulanır (Shirvan, Shakeri ve Bashari 2019). Eski zamanlarda polimerize apre, su moleküllerinin elyaf yapısına nüfuz etmesini engellemek için elyafların gözeneklerinde biriktirilirdi. Modern yaklaşımda, liflerin şişmesini engelleyen çok işlevli çapraz bağlama maddeleri kullanılmaktadır (Choudhury 2017). Formaldehit bazlı kimyasallar tekstillerde en yaygın kullanılan kırışıklık önleyici maddelerdir. Ancak çevre kirliliği potansiyelleri nedeniyle, formaldehit içermeyen veya düşük formaldehit içeren kırışıklık önleyici maddeler, örneğin glutaraldehit gibi çapraz bağlama maddeleri, kitosan gibi polimerler ve bir dizi nanomalzeme piyasaya sürülmüştür. Biyopolimer kitosan ve çapraz bağlama maddesi, pamuk için olası bir çevre dostu, kırışık dirençli apre maddesi olarak kabul edilmektedir (Shirvan, Shakeri ve Bashari 2019).

2.2.1.3 Pamuğun antimikrobiyal modifikasyonu

Doğal lifler, yani pamuk, mükemmel nem geçirgenliklerinden dolayı patojen bakteriler, koku üreten bakteriler, virüsler, mantarlar ve küfler gibi mikroorganizmaların büyümesi için mükemmel bir ortamdır. Mikroorganizmalar insanlarda kötü kokuya, renk bozulmasına ve liflerin bozulmasına, tahrişe ve hastalığa neden olabilir (Zhou ve Kan 2014). Bu nedenle, mikroorganizmaların büyümesini kontrol etmek ve yukarıda belirtilen sorunları önlemek için tekstillere antimikrobiyal apreler verilmektedir (Xing, Yang ve Dai 2007).

Son yıllarda, çevre dostu olmaları, bulunabilirlikleri, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve mükemmel antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle doğal ekstrakt antimikrobiyal ajanların tekstillerde kullanımı kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Pek çok bitki tıbbi

özelliklere atfedilmektedir ve olağanüstü antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Bitki özleri, uçucu yağlar ve terpenoidler, polifenoller ve alkaloidler gibi saf bileşikler, üzerinde en çok çalışılan bitki kökenli doğal antimikrobiyal bileşiklerden bazılarıdır (Alvarez-Martínez, Barrajon-Catalán vd. 2021). Bitkilerde bulunan tanenler, flavonoidler, alkaloidler ve terpenoidler gibi ikincil metabolitlerin antimikrobiyal aktivitelere sahip olduğu in vitro olarak bulunmuştur (Gonelimali, Lin vd. 2018).

2.2.1.4 Pamuğun süperhidrofobik modifikasyonu

Yüksek su temas açısına ($>150^\circ$) sahip süperhidrofobik tekstillerin imalatı, su itici ve kolay temizlenebilir özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Süperhidrofobik pamuk, koruyucu giysiler, leke tutmaz kumaşlar, spor giyim, alev geciktirici, antibakteriyel ve su/yağ ayırma gibi tıbbi ve fonksiyonel tekstiller gibi farklı giyim ve teknik uygulamalarda kullanılmaktadır (Zhou, Zhang vd. 2013). Süperhidrofobik tekstiller, ıslak kimyasal işlem yoluyla mikroyapılı ZnO bazlı süperhidrofobik yüzey, polietilenin kristalleştirilmesiyle biyomimetik süperhidrofobik yüzey, elektrohidrokinamik, katman katman, misel agregasyonu ve faz ayırma teknikleri gibi yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır. Florokimyasallar, düşük yüzey serbest enerjileri nedeniyle tekstil terbiyesinde kullanılan su ve yağ itici aprelerin ana sınıfıdır (Yu, Gu vd. 2007).

2.2.1.5 Boyanabilirliği artırmak için pamuğun katyonizasyonu

Pamuk, hem boya hem de substratın anyonik olması nedeniyle ve bu boyaların pamuk elyafına olan afinitesinin düşük olması nedeniyle çoğunlukla reaktif ve direkt boyalarla büyük miktarda tuz varlığında boyanır (Correia, Rainert vd. 2020). Boyaların pamuk elyafına düşük afinitesi, boya banyosunun düşük tükenmesine yol açar ve bu da boyaların düşük boya fiksasyonu ile sonuçlanır. Dolayısıyla düşük boya fiksasyonu, çevreye zararlı olan aşırı renkli bir boya çıkışıyla sonuçlanır (Hauser ve Tabba 2001). Pamuğun reaktif ve direkt boyalara olan ilgisinin artırılması, dolayısıyla elektrolit kullanımının azaltılması veya ortadan kaldırılması konusunda çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir. Pamuğun kimyasal modifikasyonlar kullanılarak katyonizasyonu, pamuğun elektrolitsiz veya düşük miktarda elektrolitle anyonik boyalarla boyanmasının alternatif bir yolu

olarak alınır. Pamuğun katyonizasyonu, elektrolitlerin yokluğunda anyonik boyalara (reaktif, direkt ve asit boyalar) karşı boyanabilirliğini artırır (Wang ve Lewis 2002). Katyonizasyon ayrıca pamuklu kumaşların boyanması sırasında tüketilen su, kimyasal madde ve enerji miktarını da azaltabilir (Correia, Rainert vd. 2020). En yaygın yaklaşım, anyonik boyalara yüksek afinite sunan çeşitli tipte fiber reaktif ikameli amino bileşiklerinin pamukla kullanılmasıdır.

2.2.1.6 Pamuğun alev geciktirici modifikasyonu

Tekstil elyafları ve kumaşlar, özellikle selülozik kumaşlar oldukça yanıcıdır. Sonuç olarak, alev geciktirici tekstil kumaşı üretmek için tekstillere alev geciktirici terbiye verilmektedir. Alev geciktirici kumaşlar yangına maruz kaldığı anda, yangın kaynağı ortadan kaldırıldıktan sonra yangın yayılmaz ve sönmüş olur. Formaldehit bazlı ve halojenli bileşikler, pamuklu tekstillerin alev geciktirici apesinde yaygın olarak kullanıldı. Ancak kumaşın yanması sırasında toksik ve aşındırıcı bileşikler oluşturması nedeniyle organik fosfatlar, bor, silikon ve nitrojen içeren bileşikler gibi çevre dostu alev geciktiriciler geliştirilmiştir (Xie, Gao ve Zhang 2013, Vladimirtseva, Smirnova vd. 2016, Wang, Sui vd. 2016). Biyopolimer kitosan, fosforile edilmiş kitosan ile birlikte pamuk, PET ve poliamid kumaşlarda alev geciktirici malzeme olarak da yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kundu, Wang vd. 2020). Alev geciktirici özelliği olan kitosanın yapısında bulunan azot nedeniyle fosforilasyon işlemi sırasında kitosan ilave edilmektedir (El-Tahlawy 2008).

Alev geciktirici tekstiller yangın kazalarını önlemeye, can ve mal kurtarmaya yardımcı olur. İtfaiyeciler, endüstriyel, askeri, inşaat, perdeler, oteller, döşemeler ve ulaşım gibi çeşitli uygulamalarda alev geciktirici tekstillere ihtiyaç duyulmaktadır (Alongi, Ciobanu ve Malucelli 2011).

2.2.1.7 Pamuğun UV korumalı modifikasyonu

Günümüzde ozon tabakasının kalınlığının azalması nedeniyle yere daha fazla UV ışığı ulaşmaktadır. Ultraviyole radyasyon, kısa dalga boylu ışıkla (290-400 nm) yüksek enerjiye sahiptir. UV radyasyonunun enerjisi muhtemelen fotooksidasyon nedeniyle tekstil liflerini zayıflatabilecek ve insan sağlığına zararlı olabilecek farklı kimyasal reaksiyonları başlatabilir (Mavric, Tomsic ve Simoncic 2018). Cildin uzun süre UV ışığına maruz kalması, cilt yaşlanması, güneş yanığı, eritem (cildin kızarması), fotodermatoz (akne), cilt kanseri ve DNA hasarı gibi bir dizi hastalığı beraberinde getirebilir (Alebeid ve Zhao 2017). Tekstil malzemeleri, ışığı emebilir, iletebilir veya yansıtabilir. Tekstil kumaşının UV ışığını engelleme yeteneği, kumaş tarafından bloke edilen UV radyasyonunun ölçüsü olan UV koruma faktörü (UPF) olarak adlandırılır. UPF değeri ne kadar yüksek olursa UV radyasyonu o kadar fazla engellenir. UV koruyucu tekstil giysilerinin, UV ışınlarının cilde ulaşarak insan vücuduna zarar vermesini önlemek için mümkün olduğu kadar yüksek UV ışını yansıtma ve/veya absorbe etme özelliğine sahip olması gerekmektedir (Alebeid ve Zhao 2017).

Kimyasal bağların emilen UV ışığı tarafından bölünmesi, liflerin fotokimyasal bozulmasına, renk solması ve fiziksel ve kimyasal değişikliklere neden olur. Bir kumaşta pamuğun polyesterle harmanlanması, saf pamuğa kıyasla önemli ölçüde daha iyi UV koruması sağlayacaktır çünkü polyester, polimer zincirlerinde UV ışığını emebilen benzen halkaları içerir (Alebeid ve Zhao 2017). UV korumalı apreler, kaplama malzemeleri, yüksek irtifa kıyafetleri, spor kıyafetleri, giyilebilir sensörler ve diğer teknik tekstiller gibi fonksiyonel tekstillerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. UV koruma kaplamaları, zararlı UV ışığını emebilir ve bu elektron uyarma enerjisini zararsız ısı enerjisine dönüştürebilir (Mavric, Tomsic ve Simoncic 2018).

2.2.1.8 Pamuğun plazma işlemiyle yüzey modifikasyonu

Fizikokimyasal yüzey modifikasyonları oluşturmak için çevre dostu, solvent içermeyen, temiz, zaman tasarrufu sağlayan bir teknoloji olan tekstil substratının plazma işlemi, geleneksel ıslak işleme tekniklerini değiştirmek veya geliştirmek için alternatif bir

yöntem haline geldi (Zille, Oliveira ve Souto 2015). Hacimsel özellikleri üzerinde önemli bir etki olmaksızın hidrofiliklik, su iticilik, iyileştirilmiş boyanabilme, yüzey pürüzlülüğü, antibakteriyel, mekanik ve elektriksel özellikler gibi işlevleri geliştirmek için bir tekstil yüzeyine uygulanabilir (Haji ve Naebe 2020). Tekstillerin plazma işlemi, yüzeyinin radikaller, elektronlar, iyonlar ve nötr parçacıklar gibi plazma parçacıkları ve kimyasal bağları ayrıştırabilen ve elyaf yüzeyinde reaksiyonlar başlatabilen UV fotonları tarafından bombardıman edilmesini sağlar (Peran ve Razic 2020).

Tekstillerin plazma işleminde kullanılan gazlar veya gaz bileşikleri, hava, oksijen, hidrojen, nitrojen, argon, helyum, karbon dioksit, su buharı, tetraflorometan, metan veya amonyağı içerebilmektedir ve buna plazma ile işlenmiş tekstil malzemesinin kimyasal ve morfolojik özelliklerinde değişiklikler eşlik etmektedir (Abd Jelil 2015).

2.3 Kaynak Özetleri

Pamuk ve poliamit yüzey özellikleri üzerine HPMC'nin etkisinin incelendiği bu çalışmada, farklı yüzey özelliklerine sahip pamuk ve poliamit kumaşların mürekkep püskürtmeli baskı sırasında gösterdiği farklılıklar ve HPMC'nin bu farklılıklara katkısı incelenmiştir. Pamuk liflerin yüzey hidrofilikliği azaldığının gözlenmesi ile birlikte HPMC'nin pamuk liflerin aralarındaki boşlukları doldurmuş olması ve bunun sonucu olarak reaktif boyaların tek bir lif üzerinde ilerlemek yerine yan ipliklere göç etmesi sağlanmıştır. Bahsedilen bu durumlar mürekkebin lif üzerindeki yayılımını kontrol ettiği için baskıda kullanılan renklerin kuvvetinin ve keskinliğinin iyileştirilmesine yardımcı olmuştur. (Qiao, Fang vd. 2022).

HPMC membran, elyaf yüzeyini düzgün bir şekilde kaplayarak bitişik elyaf veya iplikler arasında topolojik bir ağ oluşturmuştur. Bu membran yapısının boya mürekkebinin elyafa aşırı difüzyonunu açıkça engellediği, selüloz zarında ve ipliğin üst kısmındaki liflerde daha fazla boya mürekkebi kaldığı gözlenmiştir (Qiao, Fang vd. 2023).

HPMC termal olarak duyarlı bir polimer olmasından faydalanılarak yapılan bu çalışmada pamuk dokuma kumaş üzerine kaplama yapıldığında dokumanın ısı düzenleyici etkisi incelenmiştir. Kaplama yapılan kumaşların ısı temas hissini kaplamasız kumaşlara kıyasla daha serin hissettirdiği belirlenmiştir. Ayrıca kaplama yapılmış kumaşların yüzey ve performans özelliklerinin kontrol kumaşlara göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, kaplanmış dokumaların yüzey ve performans özellikleri kontrol kumaşlara göre iyidir. Kaplanmış dokumalar düşük sıcaklıkta ısıyı daha iyi tutabilirken yüksek sıcaklıklarda ise daha iyi hava geçirgenliği sergileyebilmiştir (Ariharasudhan 2019).

Gözenekli yapıya sahip atık pamuk dokuma ve çinko borattan alev geciktirici kompozit aerogeller elde edilmiştir. Atık pamuklu kumaş hammadde olarak kullanılmıştır. Çinko boratın tamamen dehidre edilmesinden sonra oluşan inorganik kaplama selülozun ayrışmasını önemli ölçüde geciktirmiş ve yanma sırasında ısı salınımını engelleyerek alev geciktirici etki göstermiştir. Çinko boratın kompozit aerogele, daha iyi mekanik özellikler, mükemmel termal kararlılık, alev geciktirme ve hatta kendi kendine sönme yeteneği gibi birçok özellik kazandırdığı bulunmuştur. Bu sonuçlar, ucuz atık pamuklu kumaşlardan elde edilebilecek alev geciktirici malzemelerin üretimi için yeni olanaklar ve büyük bir potansiyel olduğunu göstermiştir (Qin, Guo vd. 2020).

Pamuklu kumaşın nano boyutlu çinko borat ($ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$) ile modifiye edilmesinin sonucu olarak yanma direncine sahip umut verici bir ürün elde edilmiştir. Çinko boratın pamuklu kumaşa adsorbe edilmesinden sonra kumaşta herhangi bir renk değişimi gözlenmezken gözle görülür miktarda sertleşme meydana gelmiştir. Su damlasının temas açısı 120° olarak ölçüldüğü için işlem gören pamuklu kumaşın hidrofobik yüzeye sahip olduğu gözlemlendi. Yanma testi sonuçlarına göre duman bastırma özelliği sonucu işlem görmemiş pamuklu kumaşa göre çok az duman görülmüş ve yüksek oranda karbonizasyon meydana gelmiştir. Pamuklu kumaşın yanma hızı 2,26 cm/s'den 1,26 cm/s'ye düşürülmüştür (Ipek 2022).

Bu çalışmada pamuk kumaştaki lifler, selüloz zincirindeki C2 ve C3 konumlarını aşağıdaki şekilde seçici olarak değiştiren hafif bir oksidasyon işlemine tabi tutuldu. Safaştırılmış pamuk lifleri ilk olarak 0,01 M KIO_4 ile $20^\circ C$ 'de 6 saat veya 24 saat süreyle

oksitlendi. Bu, C2-C3'te aldehit gruplarının oluşumuyla sonuçlanır. Daha sonra aldehit grupları, fiberlerin 20 °C ve pH 6'da 24 veya 48 saat boyunca 0,2 M sodyum klorit (III) (g fiber başına 100 ml çözelti) içerisine daldırılmasıyla seçici olarak karboksil gruplarına oksitlendi (Fras, Johansson vd. 2005).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

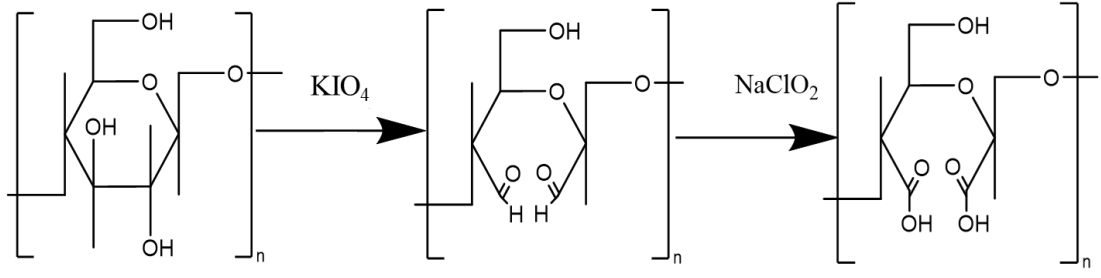
Mermer-şah tipi pamuklu dokuma (iplik numarası: 30 Ne, gramaj: 80-85 g/m² çözgü sıklığı: 23-25 tel; atkı sıklığı: 16-18 tel) yerel bir firmadan (Bursa, Türkiye) temin edildi. Deneysel işlemlerden önce, üzerindeki yağ ve kirlerden uzaklaştırmak amacıyla, 1g/L ECE (optik parlatici içermeyen fosfatsız ev tipi referans deterjanı) ve 1g/L Na₂CO₃ içeren sulu çözelti içerisinde 40 °C'de 30 dakika süre ile yıkandı. Yıkama işlemlerinde kullanılan ECE deterjan ve Na₂CO₃, pamuk dokumaların yükseltgenmesinde kullanılan KIO₄ ve NaClO₂, yüzey modifikasyonunda matriks olarak kullanılan hidroksipropil metil selüloz (HPMC), çapraz bağlayıcı glutaraldehit (GA) Sigma-Aldrich (Türkiye)'den temin edildi. Çinko Borat (ZnB), ETİ-Maden firmasından temin edildi. Deneylerde yıkama çözücüsü olarak kullanılan etil alkol (%96,5) yerel firmalardan teknik saflıkta temin edildi.

3.2 Yöntem

3.2.1 Pamuk dokuma ve bambu selülozun yükseltgenmesi

Ön yıkama işleminden geçirilmiş pamuk kumaşlar ile kumaş yüzeyine dispers edilen bambu selüloz, iki basamaklı yükseltgenme işlemine tabi tutuldu.

İlk basamakta 1 g belli ebatlarda kesilmiş pamuk kumaş veya bambu selüloz, 100 mL 0,01 M KIO₄ sulu çözeltisinde 20 C'de 24 saat süre ile karıştırıldı. Böylece selüloz birimlerindeki 2. ve 3. karbon atomlarına bağlı -OH gruplarının **şekil 3.1**'de görüldüğü gibi aldehit yapıya dönüşümü gerçekleştirildi. Örnekler, 3 kez saf suyla yıkanıp kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.1 Selülozun 2,3-dikarboksiselüloza oksidasyonu (Fras, Johansson vd. 2005)

Selülozun seçimli yükseltgenmesinin 2. aşamasında ise, pamuk kumaşlar veya bambu tozu, 0,2 M 100 mL NaClO_2 çözeltisinin içinde 20 C’de 48 saat süre ile karıştırıldı. Örnekler saf su ile iyice yıkandıktan sonra 50°C’deki vakum etüvünde kurutuldu. Ardından nem almaması için CaCO_3 içeren desikatörde bekletilerek deneylerde kullanıldı (Fras, Johansson vd. 2005).

3.2.2 Pamuk kumaş yüzeylerinin bambu selüloz dispersiyonu ve ZnB ile fiziksel veya kimyasal olarak modifikasyonu

3.2.2.1 Fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerinde kullanılacak dispersiyonların hazırlanması

Saf veya yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk kumaşlar üzerine fiziksel olarak kaplanacak bambu selüloz dispersiyonunun hazırlanmasında matris olarak kullanılan HPMC için 25°C’de sulu ortamda en yüksek çözünürlüğün (g/100 mL) elde edildiği kütlege %5,5 sulu çözelti tercih edildi. Kumaş yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonunda kütlege %5,5 HPMC içeren sulu çözeltiler kullanıldı.

Bambu selüloz dispersiyonları için, kütlege %5,5’lik sulu HPMC çözeltisi içinde, çökme olmaksızın en homojen ve iyi dağılmış saf veya yükseltgenme ön işleminden geçmiş bambu dispersiyonunu sağlayan kütlege %2,5’lik dispersiyon yüzdesi tercih edildi. Bu amaçla bambu selüloz tartılıp, %5,5’lik HPMC sulu çözeltisi içinde ultrasonik banyoda süt gibi homojen bir görüntü alana kadar karıştırıldı.

Kumaş yüzeylerine kaplanan HPMC/bambu selüloz dispersiyonu içine katılacak ZnB parçacıkları için, 25°C’de yarı-kantitatif çözünürlük testi gerçekleştirildi. Bu amaçla, **çizelge 3.1**’de verilen çözücüler/çözeltiler içinde en yüksek çözünürlük değerlerinin tespit edilmesi sağlandı.

Çizelge 3.1 ZnB için 25°C’de yürütülen yarı-kantitatif çözünürlük testi

	Saf su	0,5 M HCl	1,0 M HCl	13,3 M Formik asit	7,4 M (%12,5) NH ₃	0,5 M NH ₃	0,5 M NaOH
Çözünme Durumu	-	+	+	+	+	-	-
Çözünürlük (g/100mL) (25°C)		%4,5	%6,0	%4,0	%3,5		

Bu sonuçlar ışığında çözücü olarak 0.5 M HCl tercih edildi. Her dökümde incelenecek çinko borat yüzdeleri ise %0,5, %1, %2, %3, %4 şeklinde belirlendi. Buna göre değişen derişimlerde ZnB içerecek şekilde 0,5M HCl çözeltisi içinde ZnB çözeltileri hazırlandı.

3.2.2.2 Fiziksel modifikasyon

2x2 cm ebatlarında kesilen ~0,8-0,9 g kütlesindeki saf veya yükseltgenmiş pamuk kumaşlar, polietilen filmler üzerine yerleştirildi. Tabanı düz dibi yuvarlak 20 mL’lik santrifüj tüplerine belli miktarda HPMC ile saf/yükseltgenmiş bambu selüloz eklendi, üzerine 2mL saf su eklenerek HPMC/bambu dispersiyonları hazırlandı. Bu dispersiyona %0,5-%4 aralığında değişen derişimlerde ZnB içerecek şekilde ZnB tartılarak eklenip üzerine 3 mL 0,5 M HCl çözeltileri eklendi. Ardından karışım sırayla ultrasonik banyo ve vortekste iyice karıştırılarak dispersiyonun iyice homojenize edilmesi sağlandı. Dispersiyon, kumaş yüzeylerine döküm yöntemi ile yüzeyin her yerinde homojen bir kaplama sağlayacak şekilde eşit bir şekilde uygulandı. Dökümün homojen olması adına yaklaşık 5 dakika sonra kumaşlar ters çevrilerek mümkün olduğunca kumaş yüzeyinde kabarcık oluşumu engellendi. Sonrasında örnekler oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Örnekler kuruduktan sonra 75 °C'ye ısıtılmış saf su içinde 3 saat süreyle yıkandı. Ardından 50°C'deki vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Fiziksel modifikasyon işlemi sonrası kumaşların kütledeki artış (kütlece verim), işlem öncesi ve sonrası kumaş kütlelerindeki artış dikkate alınarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı:

$$Kütlece\ Verim = \frac{m_k - m_s}{m_s} \quad (Eşitlik\ 3.1)$$

Eşitlikte verilen m_k ve m_s , sırasıyla kaplanmış kumaş ve saf kumaş örneklerinin kütlelerini göstermektedir.

3.2.2.3 Kimyasal modifikasyon

Saf veya yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk kumaşların kimyasal olarak modifikasyonu işlemi, fiziksel modifikasyon işlemine benzer şekilde döküm yöntemi ile kaplama işlemi sırasında gluraladehit (GA) çözeltisinin kullanılması ile yürütüldü. Bu amaçla fiziksel modifikasyon işlemine benzer şekilde hazırlanan kaplama dispersiyonuna, dengedeki derişimi hacimce %0,5 olan gluraladehit (GA) çözeltisi ilave edildi. Hazırlanan karışım iyice homojenize edildikten sonra kumaşların yüzeyine döküm yöntemi ile uygulandı. Fiziksel modifikasyon işlemine benzer şekilde kurutulup, yıkama işlemi uygulandıktan sonra kurutulan örneklerin kütlece verim değerleri, işlem öncesi ve sonrası kumaş kütleleri arasındaki fark dikkate alınarak gravimetrik olarak hesaplandı.

3.2.3 Karakterizasyon çalışmaları

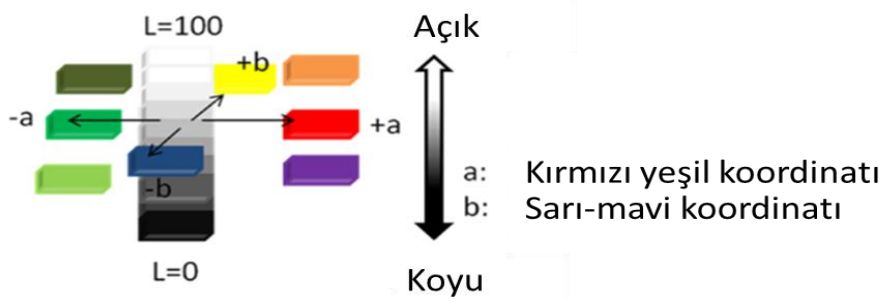
Dokuma yüzeylerinin geçirdiği ardışık modifikasyon işlemleri sonrası yapısal değişiklikler Bruker Alpha ATR-FTIR Spektroskopisi cihazı ile belirlendi. Örneklerin kırınım desenleri, 2θ : 2°- 90°aralığında $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ olan Cu-K α kaynağı kullanılarak Rikagu Ultima-IV X-Işını Kırınımı (XRD) cihazı ile çizildi. Dokuma numunelerinin yüzey morfolojileri Au/Pd ile kaplama sonrası FEI-QUANTA FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) cihazı ile ortaya konuldu. Örneklerin hidrofilik karakterleri, Theta Attension Temas Açısı ölçümü cihazı ile incelendi. Dokumaların optik mikroskop görüntüleri Optika B-350 Optik Mikroskop cihazı ile kaydedildi. Örneklerin çekme ve

yırtılma dayanımı, TS EN ISO 13934-1 standardına göre 20 cm x 5 cm ebatlarındaki dokumalar kullanılarak 100 mm/dk test hızında ZwickRoell Proline marka Universal Test cihazı ile gerçekleştirildi.

3.3 Hazırlanan Kompozit Dokuma Yüzeylerinin Kağıt Benzeri Yazılabilirliğinin İncelenmesi

Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokuma yüzeylerinin geçirdiği fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası yüzeylerinin kağıt gibi yazılabilirliğinin incelenmesi amacıyla, 3 cm x 4 cm ebatlarında kesilen modifiye edilmiş kompozit örnekleri üzerine Faber-Castell marka Multimark permanent pen (işaretleme kalem) veya Mitsubishi marka uni-ball su geçirmez dolma kalem ile 2 cm uzunluğunda enine çizim yapıldı. Aynı işlemler, referans malzeme olarak 80 g/m² gramaja sahip Ve-ge marka 1. Sınıf hamur A4 kağıttan kesilmiş kağıt numuneye de uygulandı. Örneklerin yüzeylerinin işaretleme kalem ile çizilmesi sonrası yıkama dayanımı, sıcaklığı 30°C'ye sabitlenmiş distile su içinde 5 s boyunca çalkalanması sonrası kurutulması ve ardından optik mikroskop görüntülerinden değerlendirildi. Numunelerin sürtme dayanımı, 1 dk boyunca sabit 1 sürtme/s hızda 1,5 cm x 4 cm ebatlarındaki saf pamuk dokumanın dolma kalem ile çizilmiş kısma sürtülmesi sonrası, saf pamuk dokumaya geçen lekenin renk tonunun, saf dokumanın renginden olan uzaklığının belirlenmesi ile tespit edildi. Bu amaçla, kaydedilen fotoğraf görüntülerinin CIE L.a.b değerleri (Şekil 3.2), Adobe Photoshop programında tespit edilmesi sonrası, lekelenen dokumaların saf pamuk renginden olan renk uzaklığı (DE), aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \text{ (Eşitlik 3.2)}$$



Şekil 3.2 L.a.b koordinat sistemi ve karşılık gelen renkler (Erdogan, Karakisla ve Saçak 2020)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Pamuk Dokumaların Fiziksel ve Kimyasal Modifikasyonu

Bu tez kapsamında, ileride atık pamuklu tekstil dokumalarının yüzeylerinin ılıman modifikasyon işlemlerini takiben kağıt olarak kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflendi. Bu amaçla, dokuma yüzeyinde kağıt benzeri homojen ve pürüzsüz, yazılabilir ince film benzeri selülozik bir dokunun fiziksel veya kimyasal yolla oluşturulması hedeflendi. Bu amaç doğrultusunda, pamuk yüzeyi ile uyumlu kimyasal selüloz eter birimleri olan, polar ve protik yapısı sayesinde suda çözünebilen ve biyouyumlu bir polimer olan HPMC polimerinin kullanılması ile (Deshmukh, Ahamed vd. 2017), hem pamuk dokuma yüzeyine yüksek bir yapışma sağlanması hem de yüzeye kaplanacak diğer katkılar için iyi bir dağıtıcı matris olması hedeflenmiştir. Literatürde de HPMC polimeri sahip olduğu üstün özellikleri sayesinde ilaç taşıyıcı sistemlerde (Fu, Wang vd. 2004), boyalarda (Nugrahaeni 2022) ve çeşitli yüzeyler için yapıştırıcı olarak (Fahs, Brogly vd. 2010, Wei, Chen vd. 2021, Wang 2024) sıklıkla kullanıldığı rapor edilmektedir.

Pamuk yüzey modifikasyonu için yürütülen ilk denemelerde HPMC polimeri kullanılmaksızın sadece sulu çözelti ortamında bambu selüloz veya ZnB katkıları, GA varlığında veya yokluğunda pamuk dokuma yüzeylerine uygulanmış ve sonuçları **çizelge 4.1**'de sunulmuştur.

Çizelgeden görüldüğü gibi HPMC'nin kullanılmadığı denemelerde fiziksel döküm işlemi sonrası önemli kütle artışı (%) (% verim) elde edilemedi. HPMC kullanılmaksızın yürütülen GA ile çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminde ise %17,2'lik kütle artışı oldu. Kütlece %5,5'lik HPMC çözeltisi kullanılarak yürütülen fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası dokuma kütlelerinde %90'ın üzerinde artış olduğu ve dokuma yüzeylerinin yoğun kaplamaya bağlı olarak nispeten kalınlaştığı, yüzeyinin kağıt benzeri sert ve pürüzsüz bir doku aldığı tespit edildi. Bu nedenle, fiziksel ve kimyasal modifikasyon çalışmalarına HPMC çözeltisi kullanılarak devam edildi.

Saf pamuk veya yükseltgenmiş pamuk dokuma yüzeylerinin çapraz bağlı kimyasal modifikasyonuna yönelik ilk denemelerde ise, değişen derişimlerde (%0,5-%2,5) GA çözeltileri kullanılarak, saf veya yükseltgenmiş bambu selülozun pamuk dokuma yüzeyine kimyasal olarak çapraz bağlanması incelendi. Buna göre GA derişiminin artması ile dokuma yüzeyine kaplanan polimer veriminide önemli bir artış tespit edilemedi. GA derişiminin artması ile kumaşların giderek önce sarardığı, ardından kurutma sırasında kararmalara yol açtığı gözlemlendi. Dokuma yüzeyine kaplanan/çapraz bağlanan polimerlerin rengi değişmeden kumaş yüzeyinde homojen ve yoğun film benzeri kaplama oluşturmayı sağlayan en uygun GA derişimi hacimce %0,5 olarak seçildi ve ilerleyen kimyasal modifikasyon deneylerinde bu derişim değeri kullanıldı.

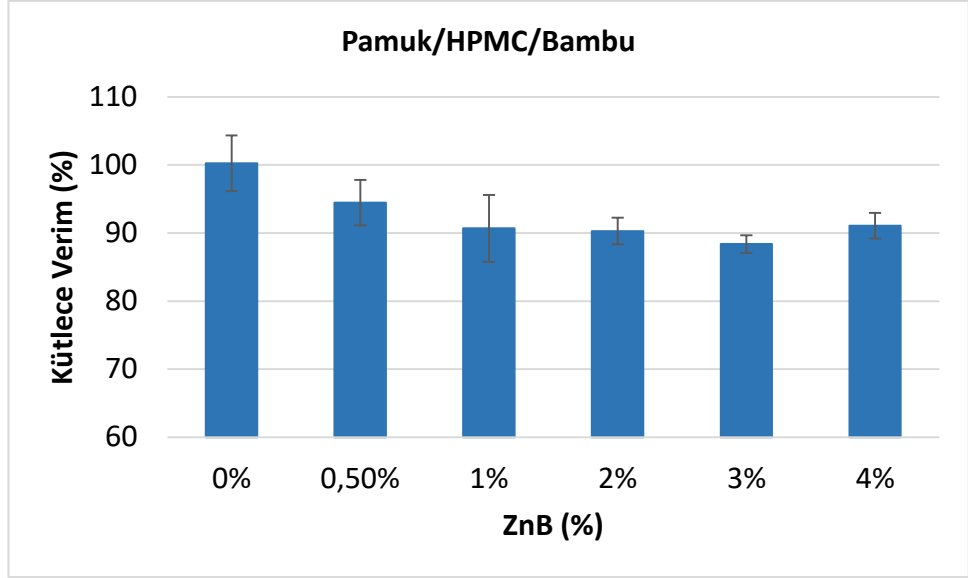
Çizelge 4.1 Pamuk dokuma yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonunda dağıtıcı matris olarak HPMC'nin etkisini gösteren sonuçlar

Örnek no:	HPMC	Gluteraldehit (%0.5)	Çinko borat (%2)	Verim (%)
1.	-	-	-	-----
2.	-	-	+	2,7
3.	-	+	-	-----
4.	-	+	+	17,2
5.	+	-	+	90,3
6.	+	+	+	91,8

4.1.1 Pamuk dokumaların fiziksel modifikasyonu üzerine ZnB derişiminin etkisi

Saf veya yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk dokumalar üzerine yapılan fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin etkisinin örneklerin % kütle artışına olan etkileri araştırıldı ve sonuçları **şekil 4.1-şekil 4.3** aralığında sırayla sunuldu.

Saf pamuk dokuma üzerine saf bambu selüloz kullanılarak yapılan fiziksel kaplama işlemine ait sonuçlar değerlendirildiğinde (**Şekil 4.1**), dispersiyona katkılanan ZnB derişiminin kütlece %1'e kadar artırılması ile kumaşların % veriminin az miktarda azaldığı, bu derişim değerinden sonra önemli bir değişme göstermediği elde edildi.

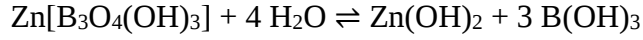


Şekil 4.1 Saf pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

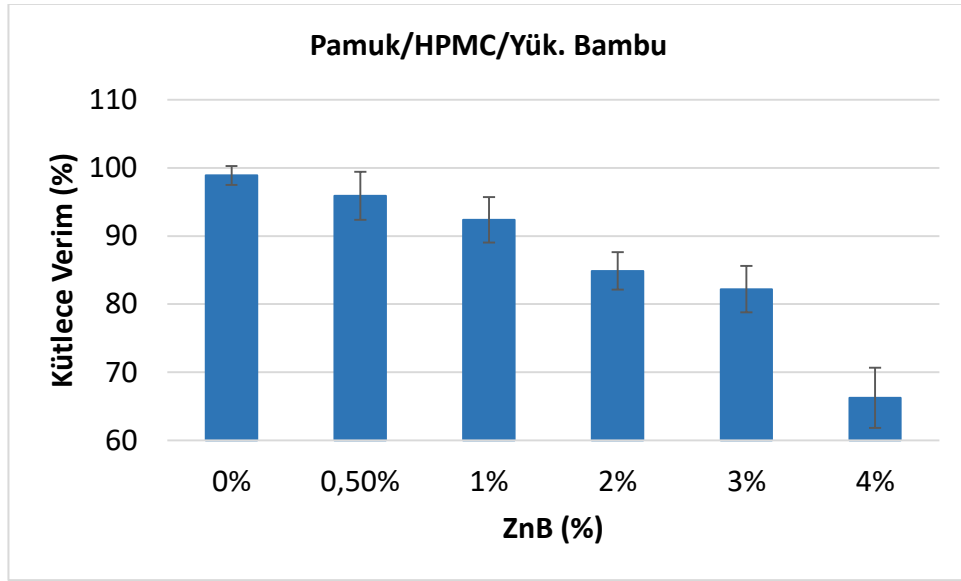
Saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin dokumaların kütle artışına ait sonuçlar değerlendirildiğinde (**Şekil 4.2**), yüzeye kaplanan karışımındaki ZnB derişiminin artmasıyla örneklerin verim değerleri belirgin ölçüde düştüğü görülmektedir. Örneklerin verimlerindeki düşüşün kütlece %2 ZnB miktarından sonra daha da belirginleştiği ise açıkça görülmektedir. Bu durum, kumaş yüzeyine kaplanan yükseltgenmiş bambu selüloz ile ZnB'nin kuvvetli etkileşmesine bağlı olarak, bambu selüloz parçacıklarının yüzeye kaplanmadan ziyade yıkama ile çözeltiye geçmesi şeklinde yorumlanabilir. Zira saf pamuk yüzeyine saf bambu selülozun ZnB ile fiziksel kaplanmasına ait sonuçların sunulduğu bir önceki grafikte ZnB derişiminin artması ile önemli bir değişikliğin gözlenmediği sonuçlardan da çıkarılabilir. Yüzeyindeki C2 ve C3 atomlarına bağlı hidroksi grupları dikarboksilik hale seçimli yükseltgenmiş bambu selüloz dispersiyonu ile ZnB'nin, saf bambu selülozun hidroksi gruplarına kıyasla daha fazla etkileşmiş olabileceği sonucu çıkarılabilir.

Literatürde, $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kimyasal yapısına sahip ZnB'nin suda aşağıda verilen denge tepkimesi uyarınca, suda daha az çözünen çinko hidroksit ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) ile daha çok

çözünen borik asit (B(OH)₃) bileşikleri verecek şekilde inkongruent olarak çözündüğü belirtilmiştir (Schubert 2019).



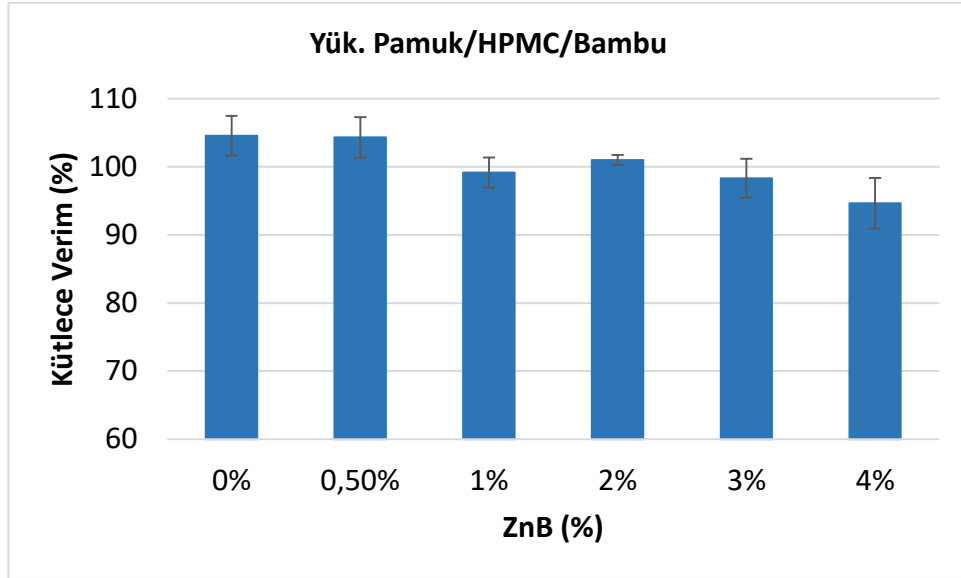
Literatürdeki bu çalışmaya göre, ZnB'nin kütlege %5 derişiminde oda sıcaklığında çamur benzeri hidroliz edilmemiş bir formu bulunurken, %0,05 gibi düşük derişimlerde tamamen hidroliz olmuş halde bulunduğu bildirilmektedir (Schubert, 2019). Buna göre, ZnB derişiminin düşük olduğu derişimlerde dokuma yüzeyine fiziksel kaplanan bileşimde baskın olan borik asitin bileşimde kalarak dokuma yüzeyine dağıldığı, yüksek olan derişimlerde ise baskın tür olan çinko hidroksitin karışımında bulunan seçimli yükseltgenmiş bambu selüloz ile etkileşime girerek dokuma yüzeyine kaplanmadan çözültide kaldığı ve/veya yıkama ile dokuma yüzeyinden uzaklaştığı yorumu yapılabilir.



Şekil 4.2 Saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

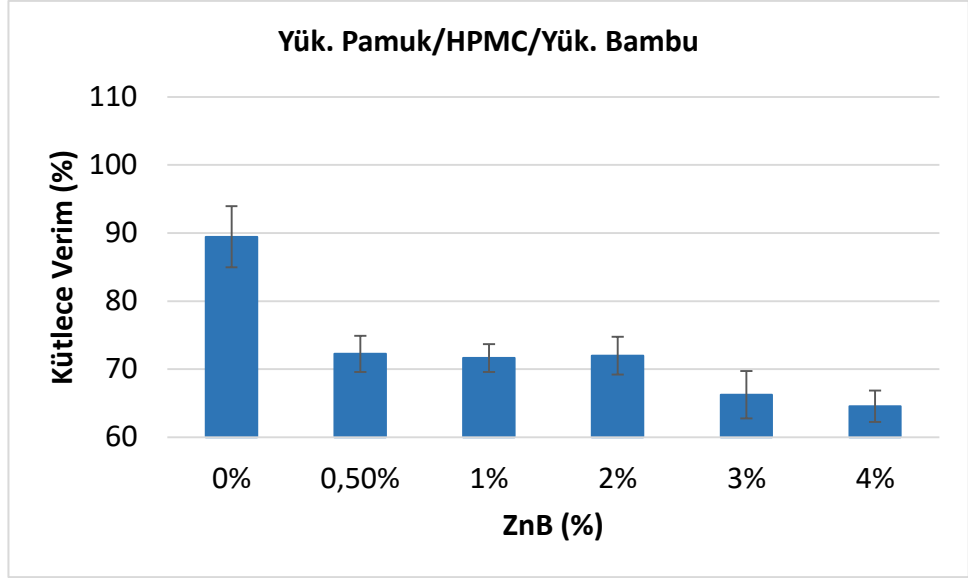
Yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak yürütülen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin etkisi **şekil 4.3'**de grafiğe geçirilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi daha önce saf pamuk dokuma yüzeyinde elde edilen sonuçlara benzer eğilimde ZnB derişiminin artması ile dokumalar üzerine yapılan

kaplama veriminin önemli ölçüde değişmediği anlaşılmaktadır. Bu durum kaplama bileşiminde olan saf bambu selüloz ile ZnB'nin, ZnB derişiminin artırılmasına rağmen önemli ölçüde etkileşmediğini ve böylece kaplama bileşiminde stabil bir şekilde kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.3 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

Şekil 4.4’de yükseltgenmiş pamuk dokumalar yüzeyinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak yürütülen fiziksel modifikasyon işleminde ZnB derişiminin artmasıyla kaplamanın verim değerlerindeki değişme gösterilmiştir. Zemin dokuma kumaş yüzeyi, değiştirilmiş olmasına rağmen, daha önce **şekil 4.2**’de elde edilen sonuçları doğrular nitelikte, fiziksel modifikasyonda yükseltgenmiş bambu selüloz kullanımına bağlı olarak kaplama verimi değerlerinde belirgin düşüş kaydedilmiştir. Bu durum, zemin dokuma kumaşın yüzeyine kaplanan bileşimdeki ZnB derişimi ile bir korelasyon göstermediğini, kaplama bileşiminde bulunan yükseltgenmiş bambu selüloz ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.4 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

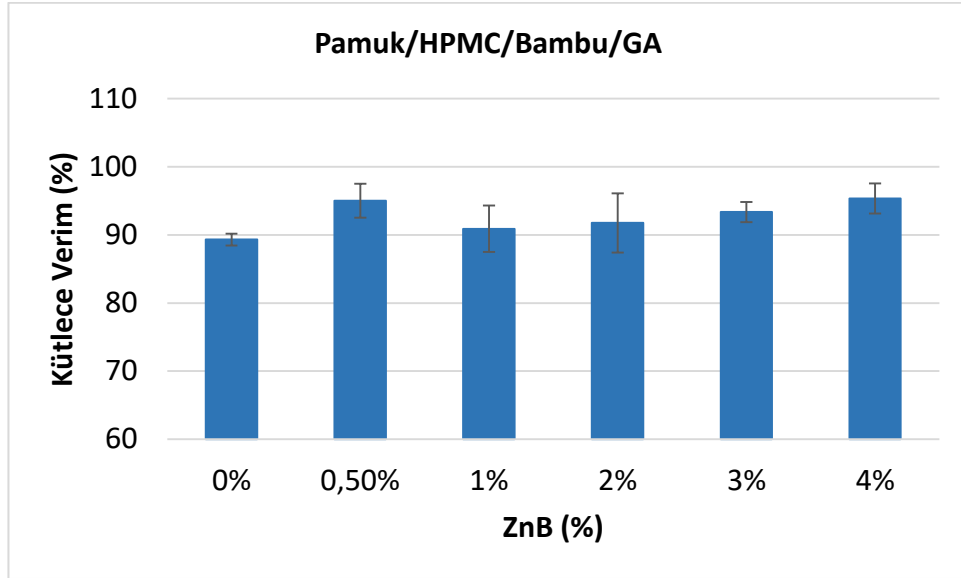
4.1.2 Pamuk dokumaların çapraz bağı kimyasal modifikasyonu üzerine ZnB derişiminin etkisi

Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumaların yüzeyinde, GA varlığında bambu selüloz veya yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak ZnB derişiminin değıştirilmesi ile çapraz bağı kimyasal modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiş, ve sonuçları **şekil 4.5-4.8** grafiklerinde sıralı olarak sunulmuştur.

Sunulan şekiller genel olarak değıerlendirildiğinde, kimyasal modifikasyon işlemi sonrası örnekler üzerine kaplanma verimlerinin fiziksel modifikasyon sonrası elde edilen veriler ile uyumlu ancak artan bir eğilimde olduğı sonucu çıkarılabilir.

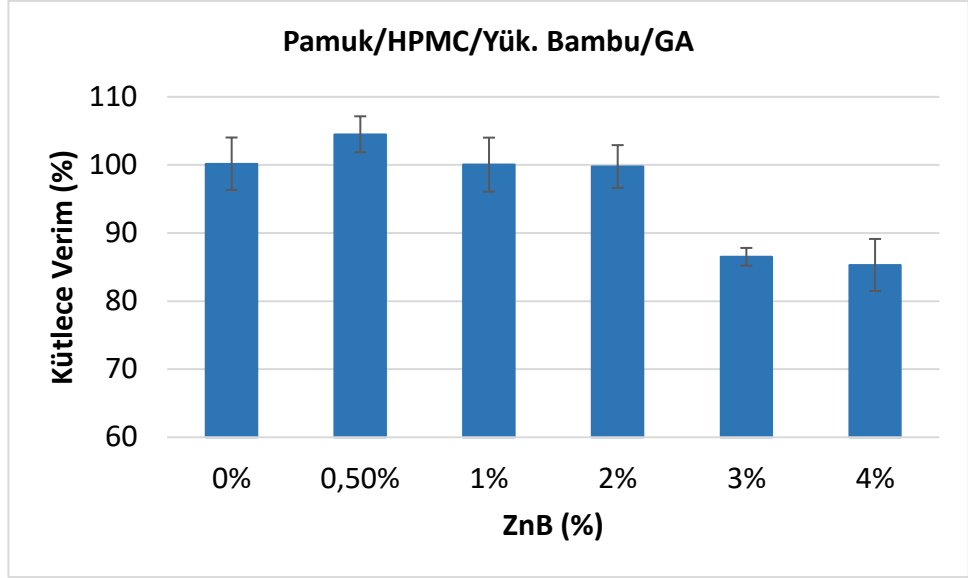
Bunlardan ilk seri olan saf pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin etkisine ait sonuçlarda (**Şekil 4.5**), ZnB kullanılmayan örneğe kıyasla, ZnB derişiminin artması ile dokumaların kaplanma verimlerinin az miktarda arttığı ve birbirlerine yakın değıerler aldığı elde edildi. Kütlege %0,5'lik ZnB derişiminin kullanıldığı koşulda, çözelti ortamında tamamen hidrolize borik asitin bulunması, GA ile

yüzeye kaplanan saf bambu selüloz ve/veya zemindeki saf pamuk dokumanın hidroksil grupları arasındaki çapraz bağlanma tepkimesini kolaylaştırdığı ileri sürülebilir. Böylece yüksek sıcaklıkta yürütülen uzun süreli yıkama işlemi sonrasında dahi yüzeyden kaplamanın yüzeyden uzaklaşmadan stabil durmasını olanaklı kıldığı düşünülmektedir.



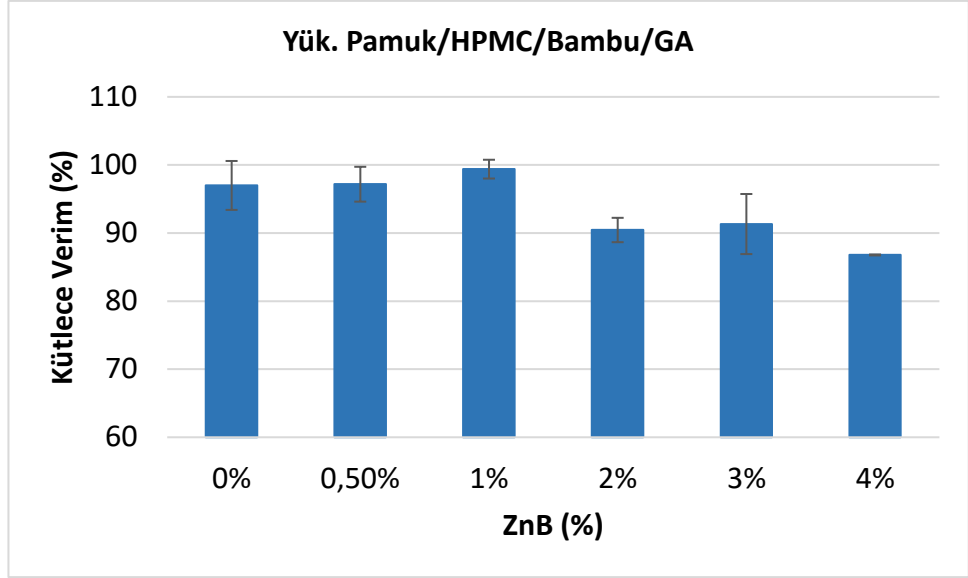
Şekil 4.5 Saf pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

Saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminde ise (Şekil 4.6), düşük ZnB derişimlerinde özellikle zemin pamuk dokumanın hidroksil grubu ile GA arasındaki çapraz bağlanma tepkimesi tercih edilmiş, ZnB derişiminin artması ile GA varlığına rağmen yükseltgenmiş bambu selülozun ZnB nin hidrolize olmayan çinko hidroksit ile olası etkileşiminin bir sonucu olarak kaplanma verimlerinin düştüğü düşünülmektedir. Ancak GA'nın varlığı, daha önce GA kullanılmadan yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak yürütülen fiziksel modifikasyonla elde edilen düşük verimleri (Şekil 4.2) iyileştirdiği de açıkça görülmektedir.



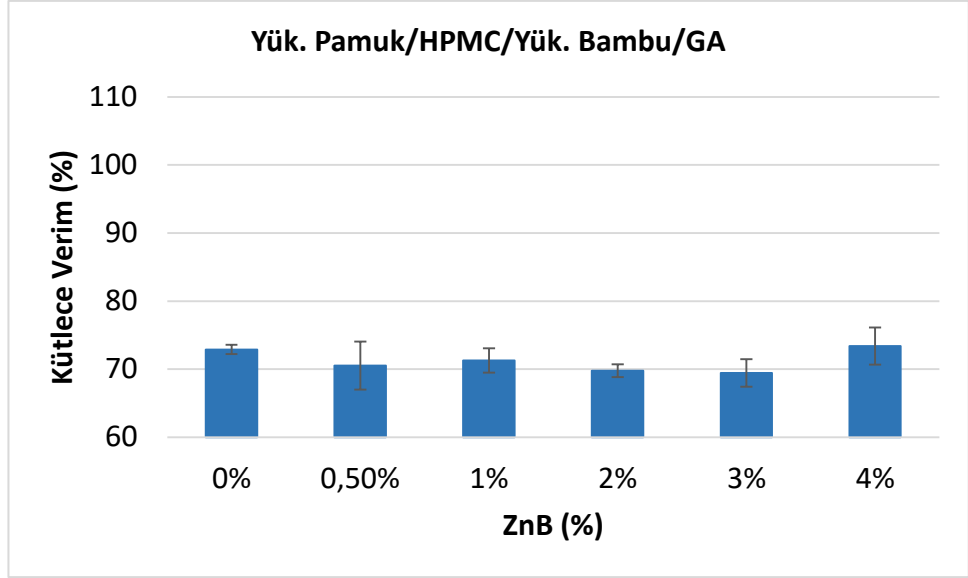
Şekil 4.6 Saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

Zemin pamuk kumaşı yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş örneklere ait sonuçlarda (Şekil 4.7), GA ile çapraz bağlanma tepkimesinde ZnB derişiminin %1'e kadar artırılması ile verim değerleri önemli ölçüde değişmezken, derişimin artırılması ile az oranda düştüğü anlaşılmaktadır. Yüksek ZnB derişiminde elde edilen bu verim değerlerinin, saf bambu selülozun saf pamuk dokumaya kimyasal olarak kaplanmasına ait verim değerlerine yakın veya az oranda yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, yüksek ZnB derişimlerinde zemin pamuk dokumanın GA ile çapraz bağlanmasına önemli bir etki göstermediği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.7 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde saf bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

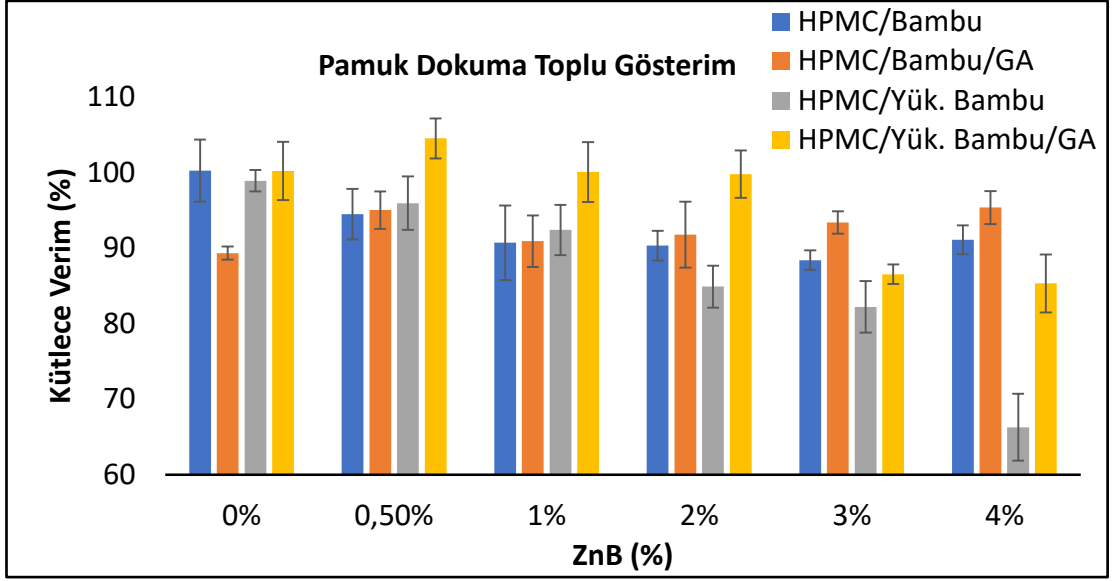
Son olarak yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak yürütölen çapraz bağlı modifikasyon deneylerine ait sonuçlarda, hem yüzeye kaplanan bambu selülozun hem de zemin pamuk dokumanın GA ile çapraz bağlanmaya girecek hidroksil grup sayısındaki azalmaya bağlı olarak, dokuma yüzeylerindeki kaplanma verimlerinin diğör kimyasal modifikasyon verimlerine kıyasla düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda, çapraz bağlanan her iki selülozik birimdeki (pamuk kumaş ve bambu selüloz) hidroksil gruplarının verimler üzerinde etkili olduğu, ZnB derişiminin artırılmasının verim değörleri üzerinde düzenli bir etkisinin olmadığı sonucu çıkarılabilmektedir.



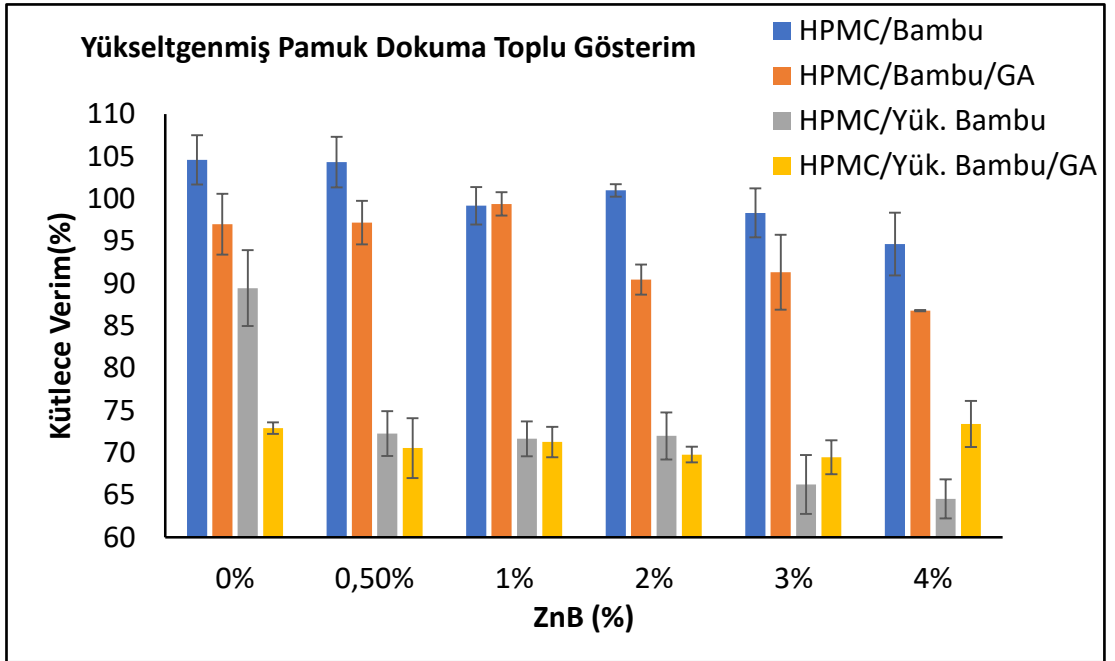
Şekil 4.8 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisi

Sonuç olarak, GA ile yürütölen çapraz bağı kimyasal modifikasyon deneylerinde ZnB derişiminin artırılması, yüzeye kaplama bileşiminde bulunan bambu selülozun yükseltgenmiş olup olmaması üzerinde etkili iken, zemin pamuk dokumanın geçirdiğı yükseltgeme işleminin ZnB derişiminin değışmesinden etkilenmediğı yargısına ulaşılabilir.

Çalışmada fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçirilmiş saf pamuk ve yükseltgenmiş pamuk örneklerinin sonuçları, sırayla toplu halde **şekil 4.9-4.10**'da kıyaslamalı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.9 Saf pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisinin toplu gösterimi

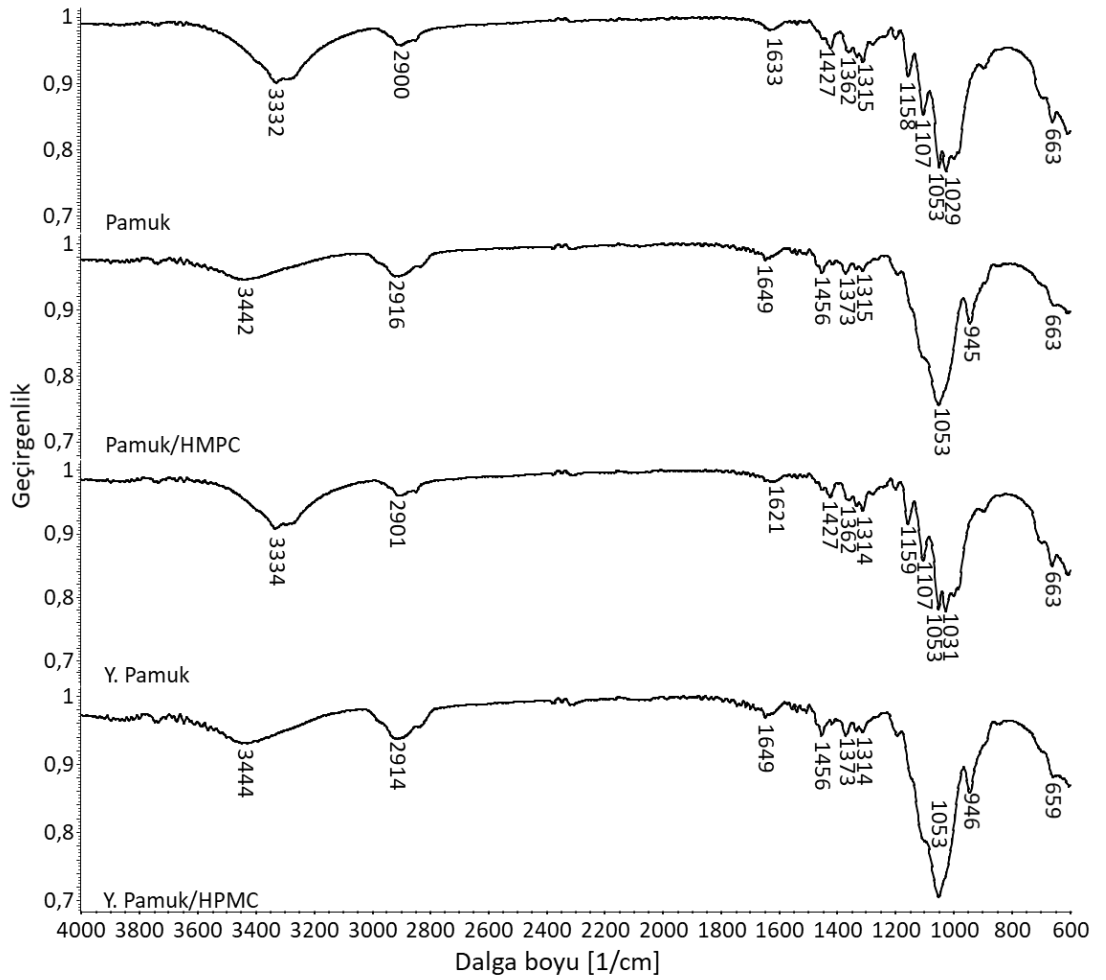


Şekil 4.10 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerde kullanılan ZnB derişiminin verime etkisinin toplu gösterimi

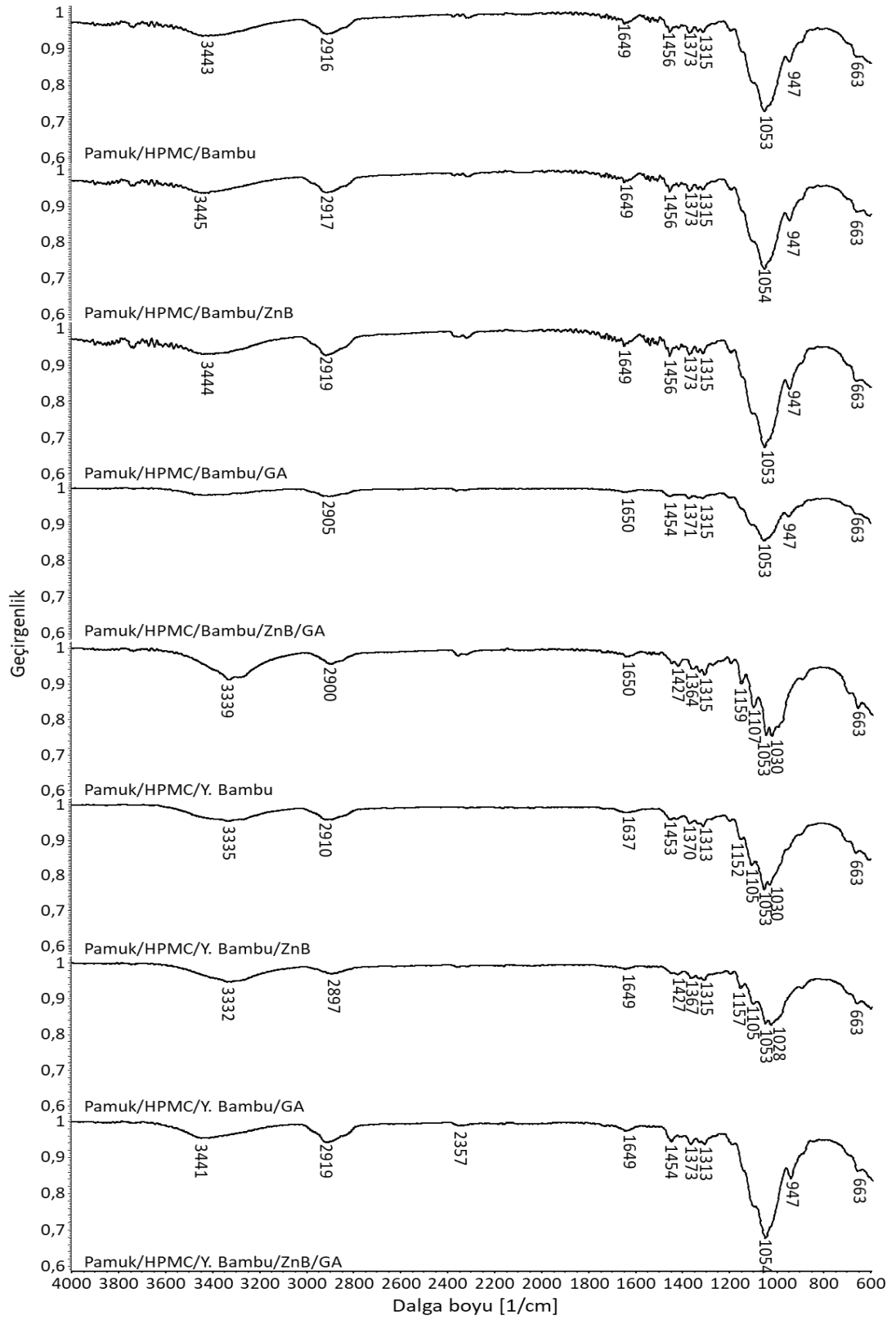
4.2 Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçları

4.2.1 ATR-FTIR sonuçları

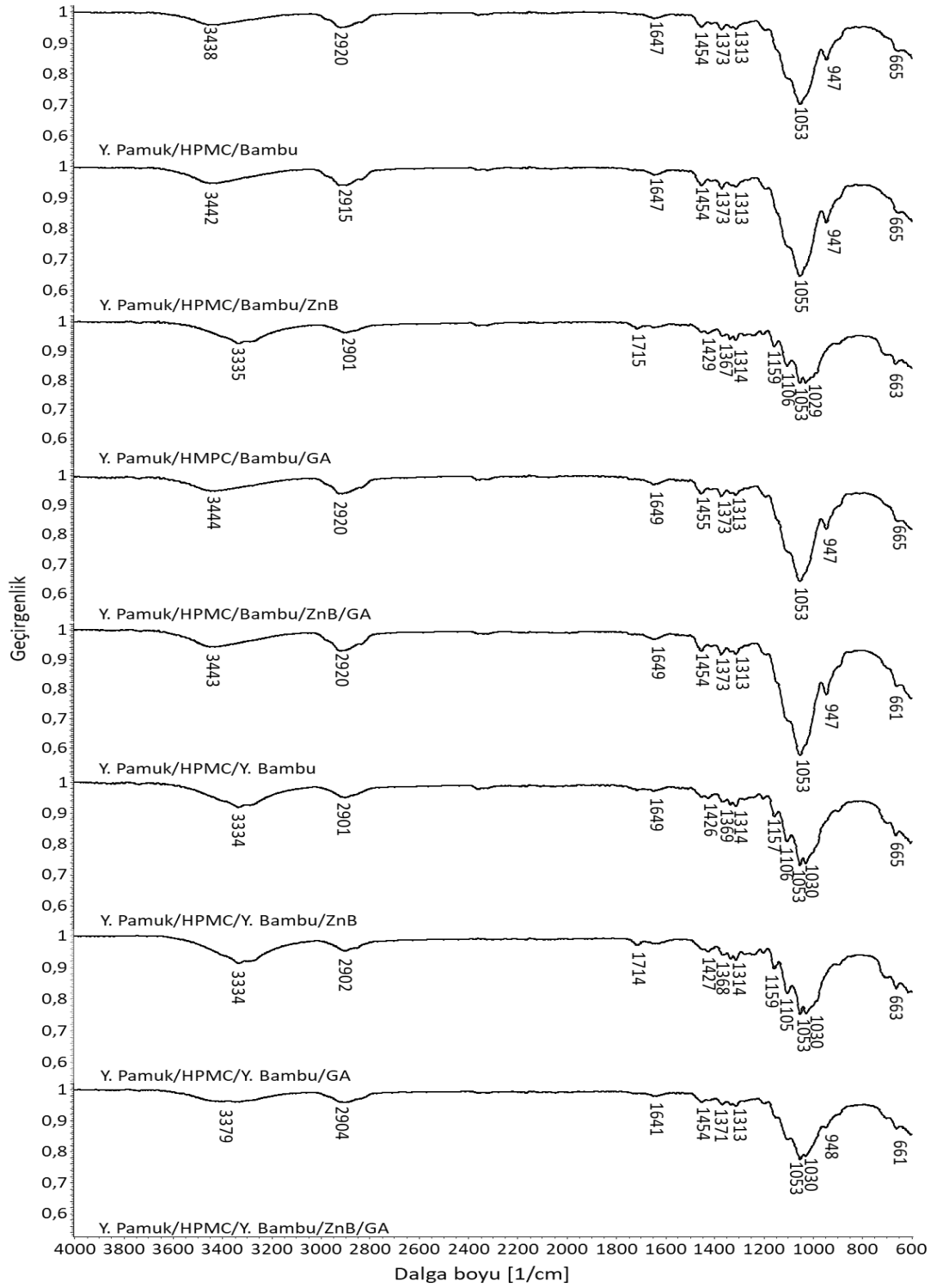
Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumaların geçirdiği ardışık fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası yüzeylerindeki kimyasal değişme ATR-FTIR spektroskopisi tekniği ile incelendi ve sonuçlar sıralı bir biçimde **şekil 4.11-4.13** aralığında sunulmuştur.



Şekil 4.11 Saf pamuk, yükseltgenmiş pamuk ve HPMC ile kaplanmış saf ve yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait ATR-FTIR spektrumları



Şekil 4.12 Zemini saf pamuk dokuma olan ardışık modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklere ait ATR-FTIR spektrumları



Şekil 4.13 Zemini yükseltgenmiş pamuk dokuma olan ardışık modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklere ait ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.11-4.13 aralığında sunulan spektrumlar genel olarak değerlendirildiğinde, 3450 ile 3330 cm^{-1} dalga boyları arasında oluşan bantlar, selüloz zincirindeki O-H bağlarının titreşimleriyle ilintilidir. Kaplama yapılmamış pamuk ve yükseltgenmiş pamuk örneklerinde O-H titreşim bandlarının 3330 cm^{-1} ancak kaplamanın dokuma yüzeyine iyi bir şekilde nüfus ettiği örneklerde ise bu bandın 3445 cm^{-1} civarına kaydığı görülmektedir. ZnB ve GA varlığı, bu bandın şiddetinde düşüşe sebep olmaktadır (Hinterstoisser ve Salmén 2000).

2900 ila 2920 cm^{-1} dalga boyu aralığında oluşan bandlar alifatik CH ve CH_2 gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu bandları, kumaşların HPMC ile kaplanması sonucu, değerlerinde artış net bir biçimde gözlenmiştir (H Kasprzyk 2004).

1640 cm^{-1} dalga boyunda istikrarlı bir biçimde konumunu koruyan band kumaş yüzeyine atmosferden gelen su moleküllerinin etkisidir. Bu değer hiçbir örnekte artış göstermemiştir. Bununla birlikte bu band yükseltgenmiş pamuk ile sadece GA kullanılan numunelerde 1715 cm^{-1} değerine kaymıştır (Chen ve Jakes 2002, Chung, Lee ve Choe 2004).

1427 cm^{-1} dalga boyundaki band karakteristik selüloz 1 kristalize yapısında bulunmaktadır. Bu bandın kaynağı CH_2 yapısının anti simetrik titreşimleridir. Bu band kaplama işlemi sonrası 1456 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır (Carrillo, Colom vd. 2004).

1372, 1335 ve 1315 cm^{-1} C-OH ve HCC bükülme titreşimlerini temsil eder özellikle 1372 ve 1335 cm^{-1} tipik olarak kristalize selülozda görülür. Kristallik azaldıkça keskinliği düşer. Bu bandların genel olarak, beklenildiği üzere bütün örneklerde mevcudiyetini koruduğunu görmekteyiz (Carrillo, Colom vd. 2004, Oldak, Kaczmarek vd. 2005).

1155 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} dalga boyundaki pikler polisakkaritlerde C-OH gerinimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu piklerin kaplamanın miktarıyla orantılı olarak azaldığı veya ortadan kalktığı görülmektedir. Yükselgenmiş bambu kullanılan dispersiyonların kumaşa nüfus etmediği bu dalga boyundaki piklerin geri dönüşü ile anlaşılabilir. Bununla birlikte

bahsedilen bandlarla birlikte oluşan 1030-1034 cm dalga boyundaki pik C-O-C gerinimiyle ilintilidir. Bahsedilen bu 3 pik selüloz için tamamen karakteristiktir. 1053-1058 cm⁻¹ aralığındaki pik yapısının kaynağı ise C-O bağından kaynaklanmaktadır (Ucar, Staccioli ve Stoll 1996) ve genel olarak doğal liflerde oldukça sık görülmektedir. Son olarak 660-665 cm⁻¹ aralığında oluşan omuzların kaynağı ise C-C bağ gerinimlerine atfedilmiştir ve bütün örneklerde görülmektedir (K Mathiyarasi 2020).

4.2.2 XRD sonuçları

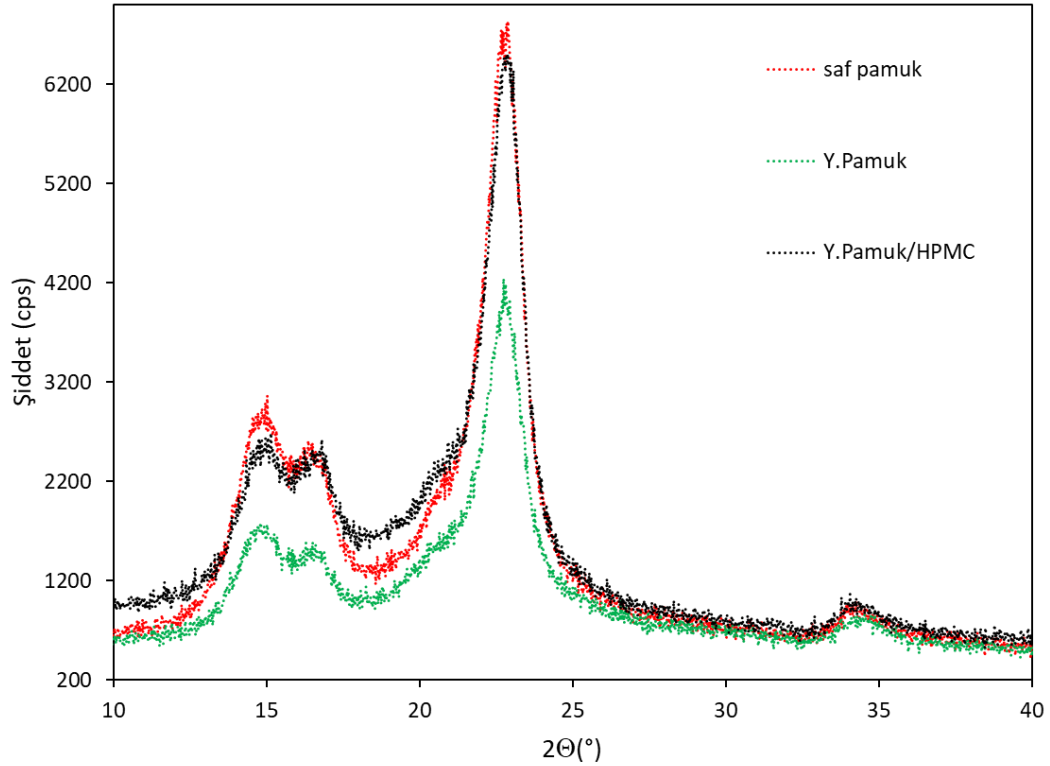
Sıralı modifikasyon işlemlerinden geçirilen pamuk dokumanın kristal yapısında meydana gelen değişimler XRD analizi ile incelendi ve elde edilen sonuçlar **şekil 4.14-4.16** aralığında verilen kırınım desenleri ile ortaya konuldu.

Şekil 4.14'de verilen saf pamuk dokumaya ait kırınım deseninde görüldüğü gibi sırayla $2\theta = 15^\circ$ ve $16,5^\circ$ 'de orta, $22,8^\circ$ 'de yüksek şiddette ortaya çıkan pikler, pamuğun karakteristik selüloz (I) kristal yapısına ait (101), (10 $\bar{1}$) ve (002) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Princi, Vicini et al. 2004, Yazdanshenas and Shateri-Khalilabad 2013). Periyodat ile yükseltgeme işlemi sonrasında pamuk dokumanın selüloz (I) kristalin piklerinin şiddetinin belirgin şekilde düştüğü açıkça görülmekte olup, bu durum literatürde yükseltgenme veya alkali hidroliz gibi ön işlemlerden geçmiş pamuk örneklerinde de gözlenmiş ve pamuğun selüloz birimlerinde meydana gelen yapısal değişiklikler ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde pamuğun selüloz (I) kristalite indeksi (Xc), Segal yöntemine göre aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Princi, Vicini et al. 2004):

$$Xc = \left(\frac{I_{002} - I_{18^\circ}}{I_{002}} \right) * 100 \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Eşitlikte verilen I_{002} , $2\theta = 22,8^\circ$ 'de ortaya çıkan bazal pikin şiddeti, I_{18° ise, $2\theta = 18^\circ$ 'de elde edilen pik zemininin şiddetine karşılık gelmektedir. Buna göre, saf pamuk dokumanın Xc değeri %80,99 iken, yükseltgeme sonrası bu değer %73,50'e düşmüştür.

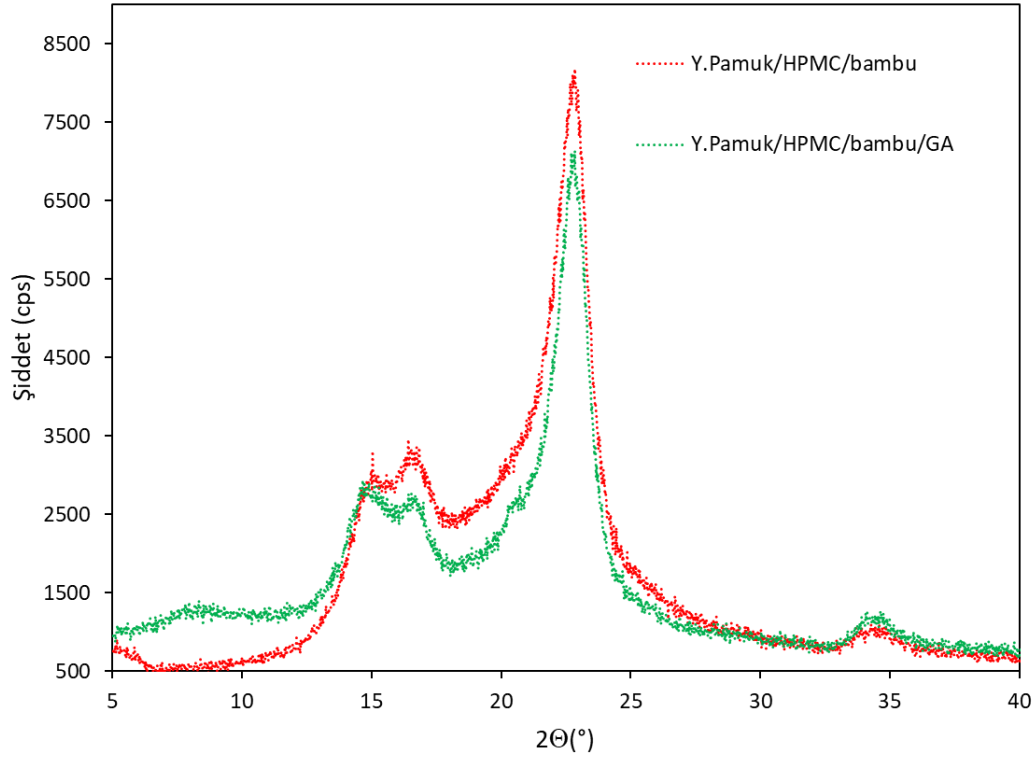
Yüzeyi HPMC kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumaların kırınım deseni incelendiğinde, saf pamuk dokumada ortaya çıkan piklerin pozisyonlarında az miktarda kaymalar ile birlikte tespit edildiği ve bu pik şiddetlerinin belirgin şekilde arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum HPMC'nin saf pamuk dokumada olduğu gibi selüloz(I) kristalin yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Kaplama sonrası yükseltgenmiş pamuk dokumanın kristalite indeks değerinin %76,9'a arttığı hesaplanmıştır.



Şekil 4.14 Saf pamuk, yükseltgenmiş pamuk ve HPMC ile kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait XRD kırınım desenleri

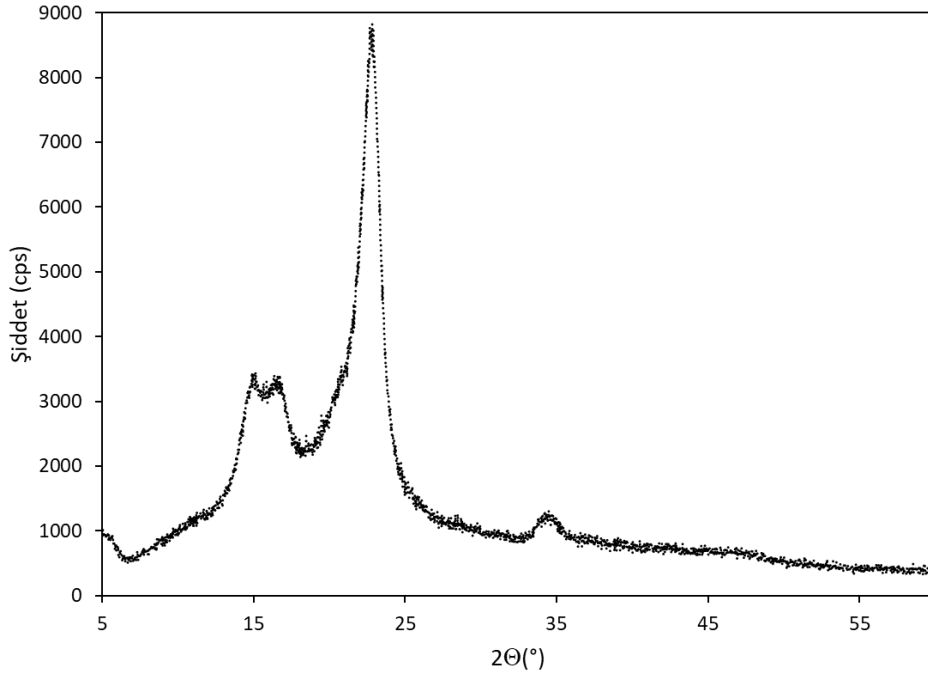
Yükseltgenmiş pamuk dokuma yüzeyinin HPMC matriksinde dispers edilmiş bambu selüloz ile homojen ve yoğun bir şekilde kaplanması sonrası (%104,5 kütle artışı) karakteristik selüloz (I) kristalin piklerinin şiddetindeki artış dikkat çekmektedir (**Şekil 4.15**). GA ile çapraz bağlanma sonrası, yüzeydeki HPMC veya bambunun selüloz birimlerindeki -OH gruplarının çapraz bağlanmasına bağlı olarak Y. pamuk/HPMC/bambu/GA örneğinde $2\theta = 8,3^\circ$ ve 21° de zayıf şiddetli yeni kırınım piklerinin açığa çıktığı görülmektedir. Y. pamuk/HPMC/bambu ve Y.

pamuk/HPMC/bambu/GA örneklerinin kristalite indeksleri sırayla %71,6 ve %73,3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.15 Yüzeyi HPMC/bambu ve HPMC/bambu/GA ile kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumalara ait XRD kırınım desenleri

GA ile çapraz bağlanmış Y. pamuk/HPMC/bambu/GA örneğine ZnB katkılanması sonrası kaydedilen XRD kırınım deseni incelendiğinde (**Şekil 4.16**), zemindeki baskın selüloz (I) birimlerinin varlığına bağlı olarak çinko borata ait $2\theta = \sim 15^{\circ}$, $22,5^{\circ}$, 28° ve 35° bölgesinde ortaya çıkan karakteristik kırınım pikleri (Reddy, Sarma et al. 2016) ile örtüşmesinden dolayı tam olarak ayırt edilemediği, ancak $2\theta = 28^{\circ}$ civarında çok zayıf bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak yapıya katılan ZnB sonrası daha önce GA ile çapraz bağlı örnekte ortaya çıkan $2\theta = 8,3^{\circ}$ 'deki kırınım pikinin tespit edilmemesi, ZnB varlığında yüzeye kaplı selülozik birimler ile GA'dan ziyade ZnB ile etkileşmiş/çapraz bağlanmış olabileceğini düşündürmektedir.

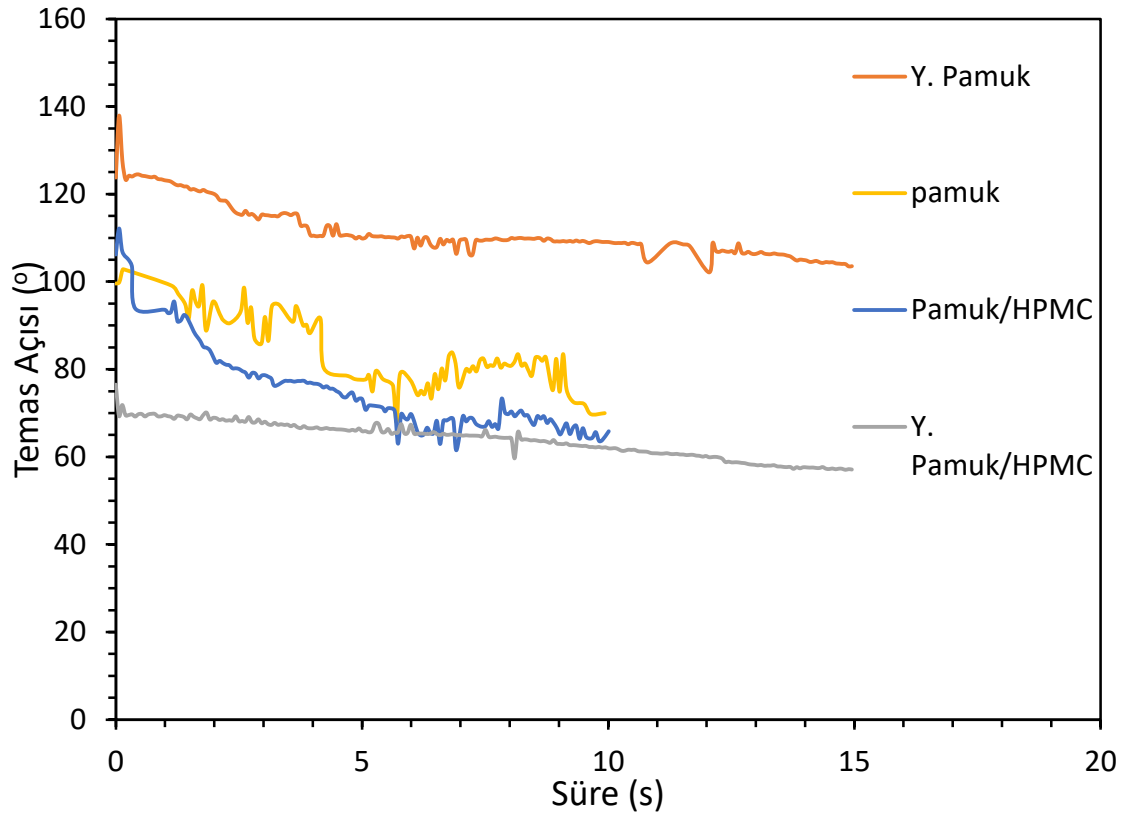


Şekil 4.16 Yüzeyi HPMC/bambu/GA/ZnB ile kaplanmış yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait XRD kırınım deseni

4.2.3 Temas açısı ölçümü sonuçları

Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumanın geçirdiği ardışık modifikasyon işlemleri sonrası yüzeyin hidrofilitesi ve ıslanma süresindeki değişim, su temas açısı ölçümü ve bu sırada kaydedilen fotoğrafları ile izlendi ve sonuçları sıralı olarak **şekil 4.17-4.22** grafiklerinde sunuldu.

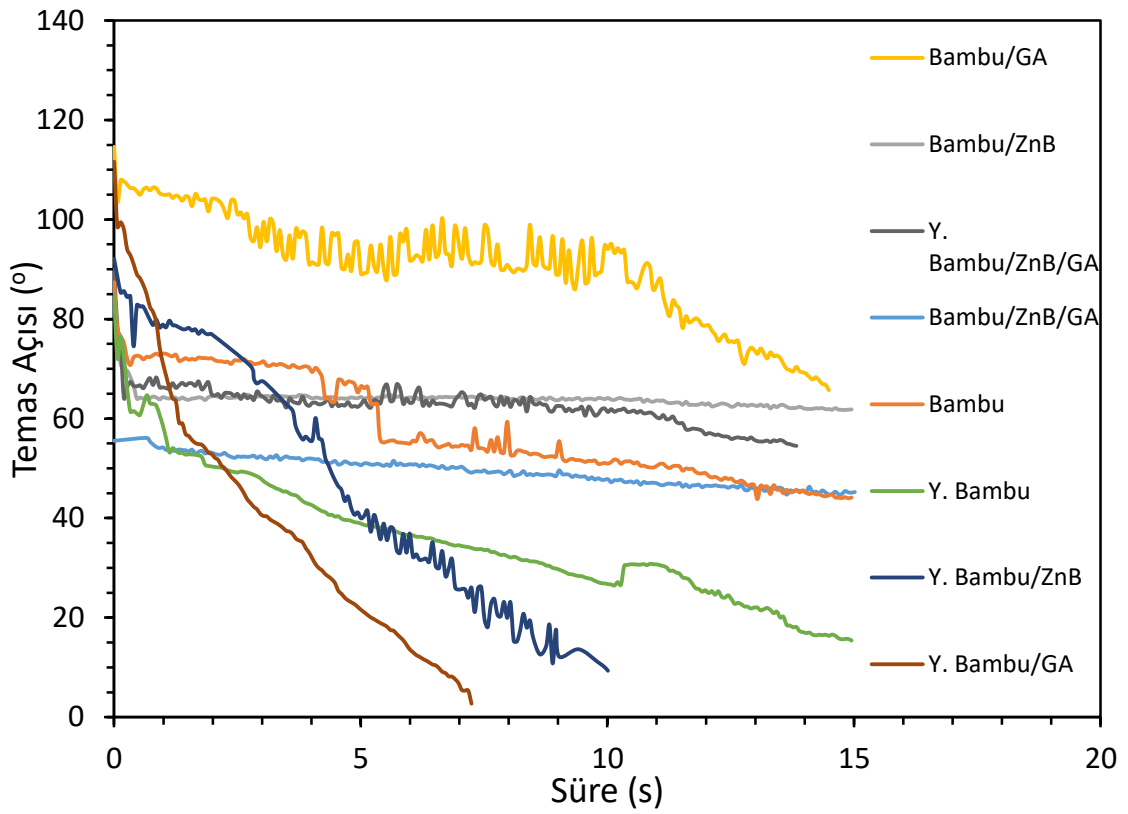
Bunlardan zemin saf pamuk ve yükseltgenmiş pamuğa ait temas açısı verileri değerlendirildiğinde (**Şekil 4.17**), her ne kadar pamuk dokumanın sahip olduğu yoğun polar ve protik OH grupları sayesinde hidrofilik bir yapıya sahip olduğu bilinse de, pamuk selülozunun molekül içi yaptığı yoğun hidrojen bağı gibi ikincil etkileşimleri, dokuma yüzeyinin görece hidrofob bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Dokuma yüzeylerinin ıslatma özelliği yüksek olan HPMC polimeri ile kaplanması sonrası, yüzeyin hidrofilitesinin az oranda arttığı, azalan temas açısı değerlerinden anlaşılmaktadır. Bu durum, özellikle Y. pamuk/HPMC örneğinde daha net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.17 Saf pamuk ve saf yük. pamuk dokumaların ve HPMC kaplı hallerinin yüzey temas açısı ölçümleri

Şekil 4.18’de verilen saf pamuk dokuma üzerinde yürütülen ardışık fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası yüzey temas açısı ve ıslanma süreleri incelendiğinde, yüzeyde bulunan HPMC polimerinin de örneklerin ıslanabilirliklerine olan katkısının artması ve yüzeye katılana polimer/ZnB parçacıklarının hidrofilik doğaları sayesinde, zemin pamuk dokumaya kıyasla örneklerin hidrofilitesinin arttığı (başlangıç su temas açısı değerlerinin ve ıslanma sürelerinin azaldığı) belirgin bir şekilde görülmektedir. Bazı örneklerin ise temas açısı değerlerinin düşmesine rağmen ıslanabilirliğinin zamanla önemli ölçüde değişmediği de görülmektedir. Örneğin, en yüksek hidrofobiteye sahip olan yüzeyi bambu ve GA ile kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş olan pamuk dokumanın temas açısı değeri yüksek iken ıslanabilirlik süresinin en fazla olmadığı anlaşılmaktadır. Benzer bir durum, en yüksek hidrofilitenin elde edildiği yüzeyi bambu ve ZnB ile kimyasal olarak modifiye edilen örnekte de tespit edilmiş olup bu örneğin de zamanla ıslanma süresinde önemli bir değişim olmamıştır. Bu durum, örneklerin yüzey temas açısı değerlerinin kaplama bileşimi veya modifikasyon

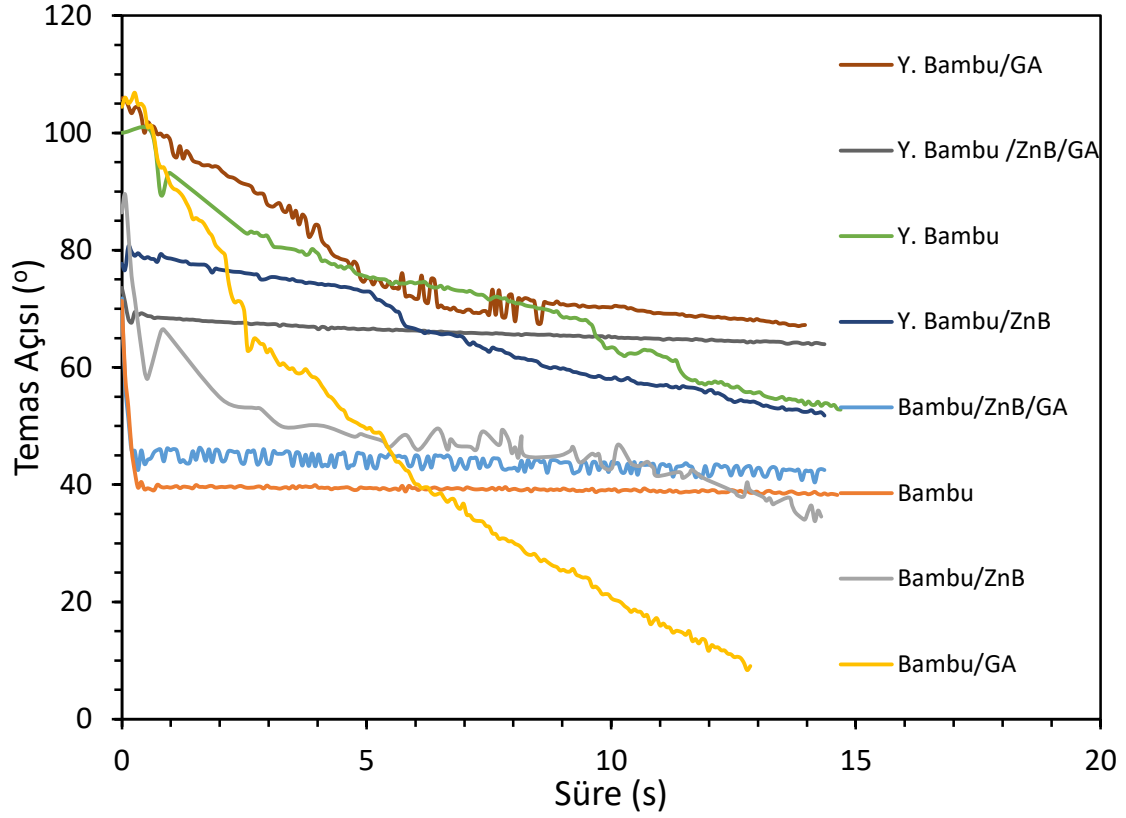
tekniki ile (GA kullanılıp kullanılmaması) ilişkili olduğu, yüzeyin ıslanma süresinin ise dokuma yüzeylerinde oluşturulan film benzeri yoğun ve homojen kaplamaya bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Pamuk dokuma yüzeyleri üzerinde oluşturulan film benzeri yoğun kaplama, malzemenin ıslanma süresinin uzamasına/stabil kalmasına yol açarken, yüzeyin maruz kaldığı polar ve protik fonksiyonel gruplar, yüzeyin su ile temas açısı değerlerinde belirleyici rol oynamaktadır. Bu durumun örneklerin içerdiği % verim değerlerinden bağımsız olduğu da göze çarpmaktadır.



Şekil 4.18 Pamuk dokumanın yüzeyi HPMC kullanılan dispersiyonlarla kaplanması sonrası elde edilen yüzey temas açısı ölçümleri

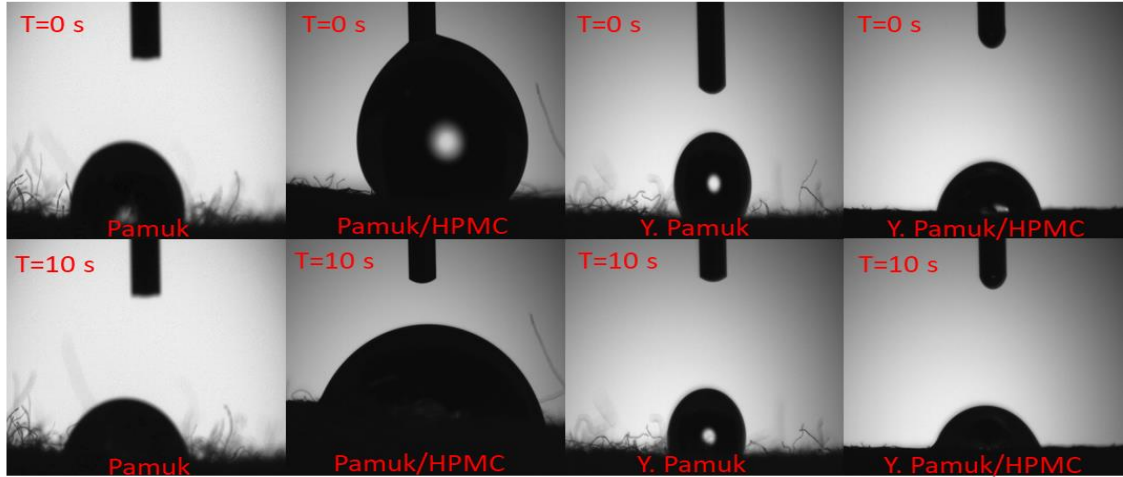
Yükseltgenmiş pamuk dokumanın geçirdiği fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası elde edilen temas açısı ıslanma süresi değişimine ait sonuçlar **şekil 4.19**'da görülmektedir. Saf pamuk dokumanın geçirdiği yükseltgeme ön işlemi sonrası az oranda artan hidrofobitesi, HPMC ile kaplanması sonrası düşmüş (**Şekil 4.17**), bu yüzeye fiziksel veya kimyasal olarak bambu ve/veya ZnB 'nin katkılanması ile yüzey temas açısı

değerlerinin giderek düştüğü ve hidrofilitenin arttığı görülmektedir. Ancak veriler genel olarak değerlendirildiğinde, örneklerin kaplama dokusunun olası benzer yapısının bir sonucu olarak birbirlerine yakın sürelerde ıslanabilirlik verdikleri anlaşılmaktadır.



Şekil 4.19 Yükseltgenmiş pamuk dokumanın yüzeyi HPMC kullanılan dispersiyonlarla kaplanması sonrası elde edilen yüzey temas açısı ölçümleri

Şekil 4.20-4.22 aralığında, yukarıdaki grafiklerde adı geçen örneklerin yüzeyine temas eden su damlasının başlangıç anında ve 10 s sonraki yüzeydeki durumu gösterilmiştir. Yüksek ıslanabilirliğe sahip dokuma yüzeylerinde 10 s sonrasında zeminin pürüzlü doğasına bağlı olarak su damlasının yayıldığı veya örnek tarafından emildiği açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.20 Pamuk ve yükseltgenmiş pamuk dokumanın HPMC kaplamalı ve işlem görmemiş hallerinin temas açısı ölçümü fotoğrafları



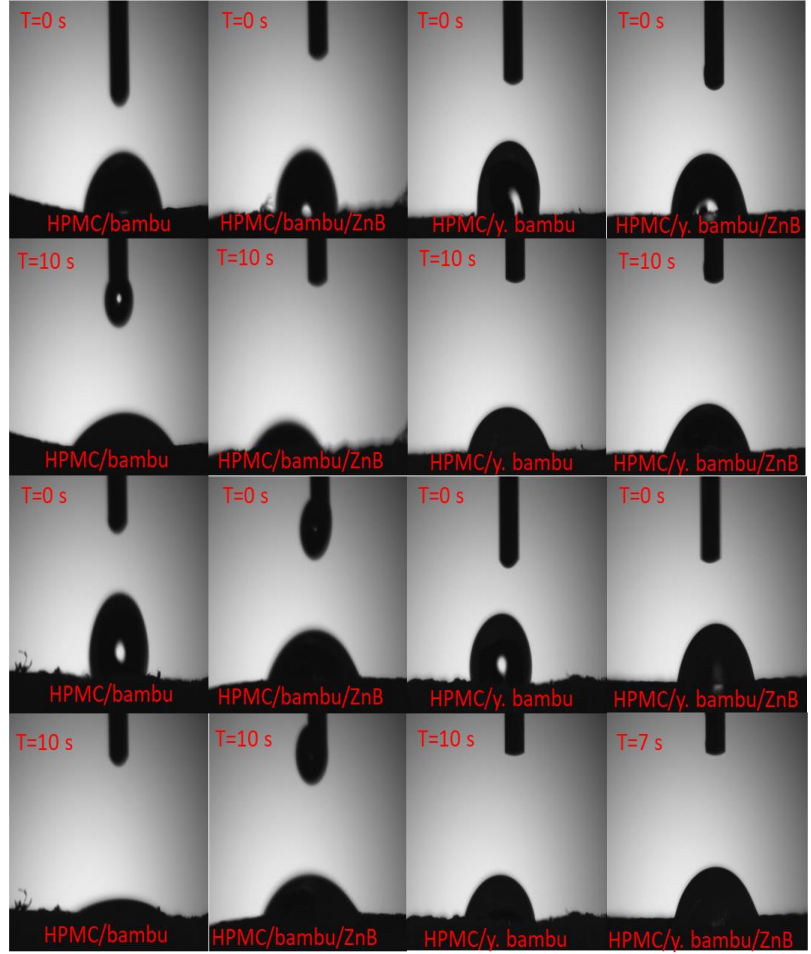
Şekil 4.21 Pamuk dokuma üzerine yapılmış kaplamaların temas açısı ölçümü fotoğrafları

Y. Pamuk dokuma üzerine
fiziksel modifikasyon

Pamuk dokuma üzerine
GA ile çapraz bağlı
kimyasal modifikasyon

Y. Pamuk dokuma üzerine
fiziksel modifikasyon

Pamuk dokuma üzerine
GA ile çapraz bağlı
kimyasal modifikasyon



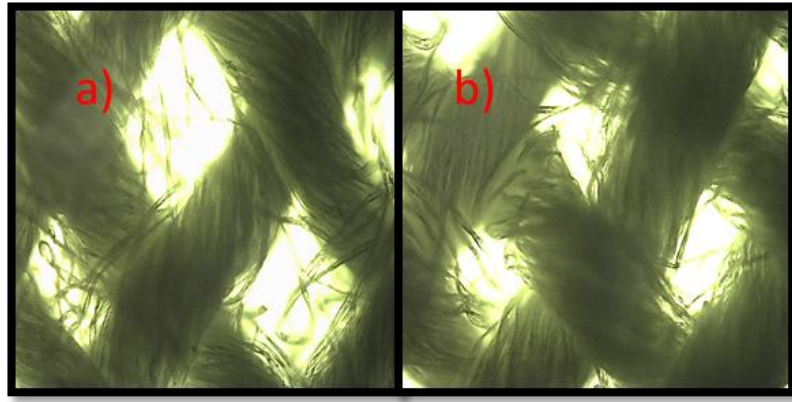
Şekil 4.22 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerine yapılmış kaplamaların temas açısı ölçümü fotoğrafları

4.2.4 Optik mikroskop görüntüleri

Yüzeyi fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçirilmiş saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumaların morfolojilerindeki değişimin ortaya konulmasında yürütülen çalışmalarda ilk olarak optik mikroskop görüntülerinden faydalanıldı. Bu amaçla zemin pamuk dokumalar ile modifiye edilmiş kompozit örneklerinin 10x büyütmede optik mikroskop görüntüleri kaydedildi ve sonuçlar sıralı bir şekilde **şekil 4.23-4.25** aralığında sunuldu.

Bunlardan saf ve yükseltgenmiş pamuk dokumalara ait mikroskop görüntüleri incelendiğinde, saf pamuğa kıyasla yükseltgenmiş pamuk dokumalarda optik mikroskop

ile önemli bir fark belirlenemezken, yükseltgenme işleminin olası dokuma liflerini yıpratmasına bağlı olarak dokumaların boşlukları arasındaki fiber sayısının azaldığı göze çarpmaktadır. Bu durum, yükseltgenme işlemi sırasında dokuma boşlukları arasında kalan liflerin işlem sırasında koparak uzaklaştığını düşündürmektedir. Zira işlem sonrasında kumaşı bir arada tutan bu liflerin uzaklaştığı çözeltiye geçen bazı kısa tüy benzeri liflerden de anlaşılmıştır. Dokumaların yükseltgenme sonrası daha sert bir hal alması ve yer yer yırtılmaları bu durumu açıklamaktadır. Bu durum ilerdeki mekanik incelemeler kısmında da tartışılarak ortaya konulmuştur.

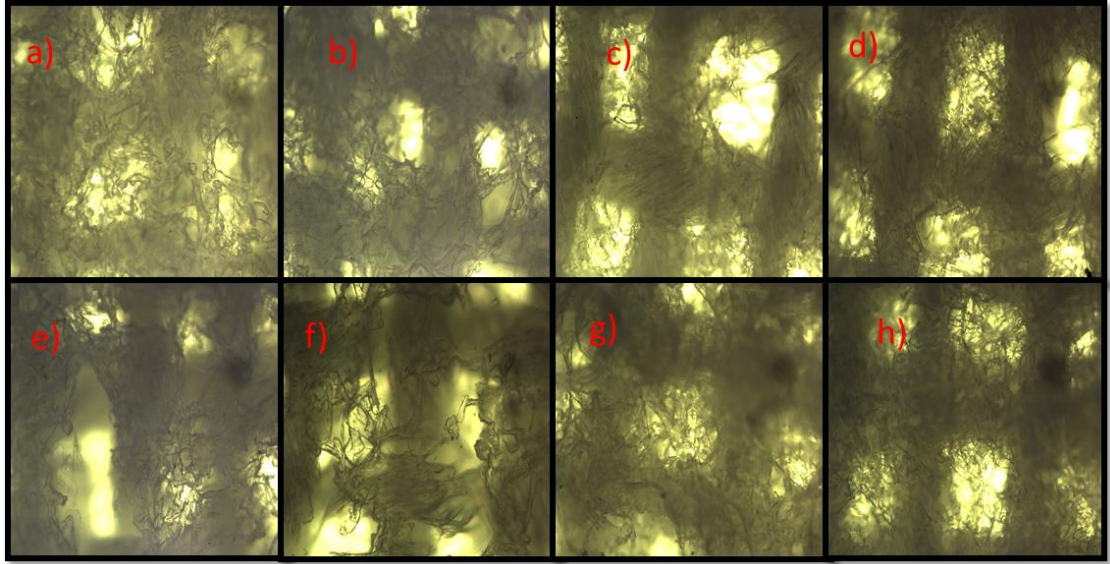


Şekil 4.23 a) Saf pamuk ve b) yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk dokumaların 10 x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri

Saf pamuk dokuma yüzeyine uygulanan fiziksel modifikasyon işlemi sonrası dokuma yüzeylerinin ağ gibi polimerik bağlantılarla sarıldığı, yapıya katkılanan ZnB ile yer yer bu polimerik ağlara gömülü/tutunmuş parçacıkların varlığı **şekil 4.24a-d'**de sunulan mikroskop görüntülerinden seçilmektedir. Yüzeyi HPMC/yükseltgenmiş bambu ile kaplanan örnekte kaplamadaki boşluklar dikkat çekicidir (**Şekil 4.24c**). ZnB'nin katkılıandığı örnekte (**Şekil 4.24d**) ise dokumalardaki kütle artışı daha düşük olarak tespit edilmesine rağmen yüzeyin daha yoğun ve homojen bir örtü gibi kaplandığı seçilmektedir.

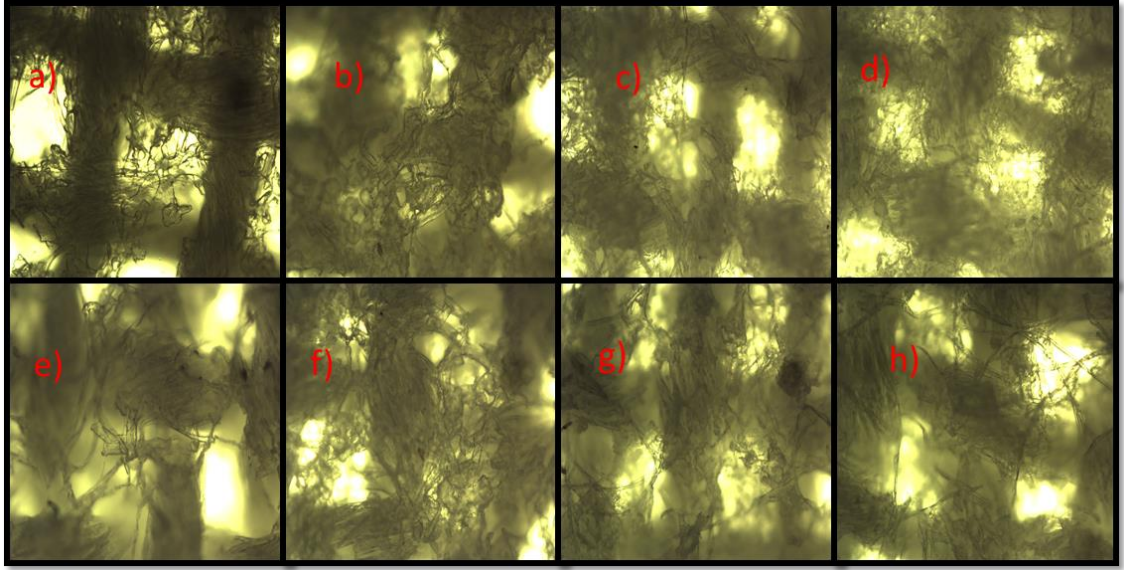
Yüzeyi GA ile çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş saf pamuk dokuma örneklerinde (**Şekil 4.24 e-h**), ZnB'nin bambu ile GA varlığında çapraz bağlı modifikasyonda kaplama morfolojisine önemli bir değişmeye yol açmadığı

düşünülmektedir. Yükseltgenmiş bambu örneği kullanılarak yürütülen çapraz bağlı modifiye pamuk dokumaların yüzeyleri ZnB ile yükseltgenmiş bambu arasındaki yoğun etkileşime bağlı olarak daha homojen ve yoğun bir şekilde kaplanmıştır.



Şekil 4.24 Saf pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemi sonrası 10x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri a) HPMC/bambu, b) HPMC/bambu/ZnB, c) HPMC/yükseltgenmiş bambu, d) HPMC/yükseltgenmiş bambu/ZnB, e) HPMC/bambu/GA, f) HPMC/bambu/ZnB/GA, g) HPMC/yükseltgenmiş bambu/GA, h) HPMC/yükseltgenmiş bambu/ZnB/GA

Zemini yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk dokumaların fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası optik mikroskop görüntüleri **şekil 4.25**'te görülebilmektedir. Bu örneklerde de, daha önce fiziksel modifikasyon işleminden geçmiş saf pamuk dokuma örneklerinde elde edildiği gibi yükseltgenmiş bambu ve ZnB dispersiyonu ile kaplanan örnekte daha sıkı daha homojen ve yoğun kaplama morfolojisinin varlığı seçilebilmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemi sonrasında yükseltgenmiş pamuk dokumaların yüzeyleri, fiziksel modifiyelilerine kıyasla daha zayıf ve daha boşluklu bir biçimde kaplandığı sonucu çıkarılmıştır. Bu durum, zemini daha önce kimyasal bir modifikasyon işleminden geçmiş pamuk dokumanın yüzeyinin aşınmasına bağlı olarak üzerinde yürütülen yeni bir kimyasal modifikasyon işlemi ile liflerin tahrip olması ile ilişkilendirilebilir.



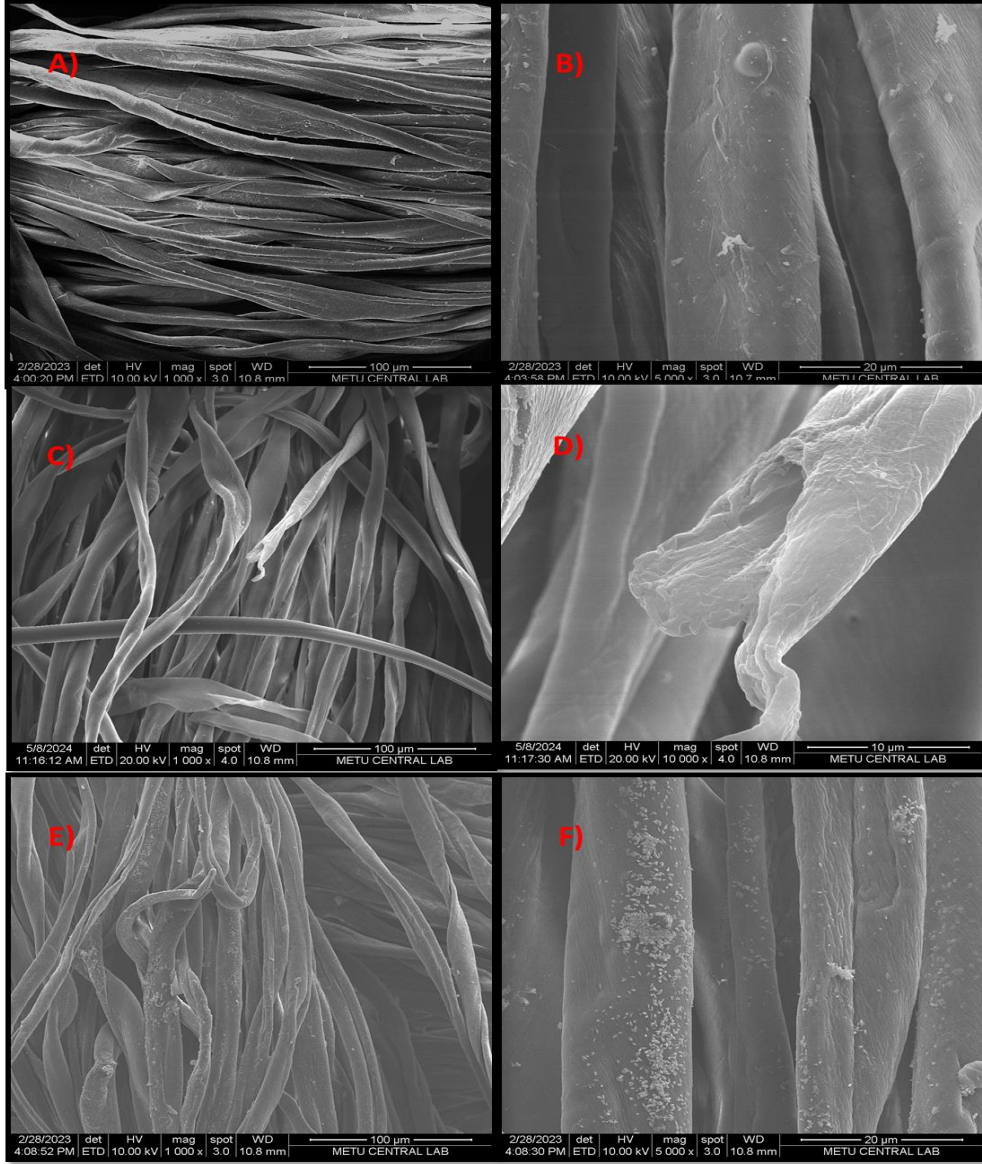
Şekil 4.25 Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemi sonrası 10x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri a) HPMC/bambu, b) HPMC/bambu/ZnB, c) HPMC/yükseltgenmiş bambu, d) HPMC/yükseltgenmiş bambu/ZnB, e) HPMC/bambu/GA, f) HPMC/bambu/ZnB/GA, g) HPMC/yükseltgenmiş bambu/GA, h) HPMC/yükseltgenmiş bambu/ZnB/GA

4.2.5 SEM mikrografları

Çalışmada geliştirilen yüzeyi modifiyeli kompozit örneklerinin zemin pamuk dokumalara kıyasla yüzey morfolojilerindeki değişme daha detaylı olarak SEM mikrograflarından ortaya konulmuş ve elde edilen sonuçlar **şekil 4.26** ve **4.27**'de sıralı olarak sunulmuştur. İncelemede dokumaların yüzeyleri yoğun bir şekilde fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçirildiği ve yüzeylere yüksek verimlerde (~%90) polimer esaslı bir kaplama yapıldığı için, modifiyeli örneklerin SEM görüntülerinin alınmasında zemin dokuma olarak yükseltgenmiş pamuk dokumalar seçilmiştir.

Şekil 4.26'da verilen saf pamuk dokumaya ait mikrograf incelendiğinde, pamuk liflerinin karakteristik kıvrımlı yapıları açıkça belirgindir. Daha yüksek büyütmede alınan görüntüde liflerin yüzeylerinin pürüzsüz bir dokuda olduğu görülebilir. Yükseltgenme ön işlemi sonrası pamuk dokumanın kıvrımlı doğası yer yer bazı liflerde düzleşmiş, daha yüksek büyütmede alınan görüntüde bazı liflerin koptuğu açıkça seçilmektedir. Bu durum

daha önce optik mikroskop görüntülerinde elde edilen boşluklu kısımlardaki lif azalmasını doğrulamaktadır. Yüzeyi düşük derişimde (%2,5 m/v) HPMC ile kaplanmış örnekte ise HPMC'nin dokuma yüzeyini tanecikli bir dokuda kapladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26 a) b) saf pamuk, c) d) yükseltgenmiş pamuk, e) f) HPMC/pamuk dokumalara ait farklı büyütmelerde kaydedilen SEM mikrografları

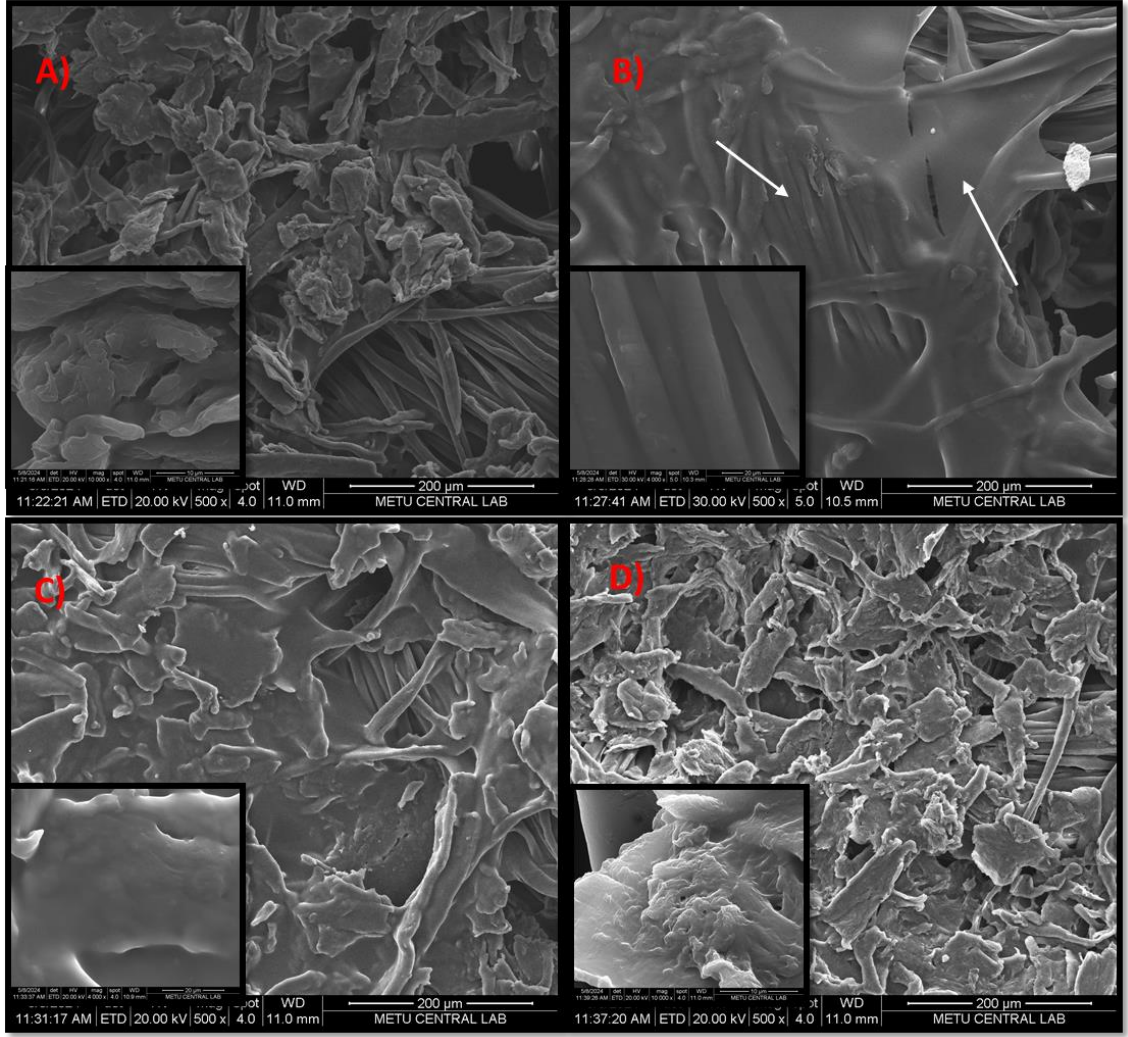
Zemini yükseltgenmiş pamuk dokumaların modifikasyonuna ait mikrografta (şekil 4.27a), fiziksel modifikasyonun bir sonucu olarak bambu ve ZnB'nin zemin dokuma ile etkileşmeksizin yüzeyde kalın yığınlar halinde bulunduğu görülmektedir. Aynı

görüntüden alınan EDX spektrumunda yarı kantitatif olarak Zn içeriği %0,2 olarak bulunmuştur.

ZnB katkılanmamış, yüzeyi bambu ile GA varlığında çapraz bağlı modifiye edilmiş yükseltgenmiş pamuk dokumanın ise (**Şekil 4.27b**) tül gibi ince homojen bir şekilde sarıldığı, zemin dokuma liflerinin birbirlerine yapışarak düz bir görüntü verdiği, ok ile işaretlenen bölgelerde net bir şekilde seçilmektedir. Bu durum yüzeyde tanecikli/yığın şeklinde kaplamanın ZnB dispersiyonundan ileri geldiğini doğrulayarak, her ne kadar bambu dispersiyonunun yüzeyde parçacıklı bir izlenim verse de mikro düzeyde yüzeyde film benzeri bir kaplama dokusu oluşturduğunu gözler önüne sermektedir. Yüzeydeki çapraz bağlı kimyasal modifikasyon, lifler için bir bağlayıcı görev görerek liflerin daha sıkı bir şekilde bir arada tutulmasını sağladığı yorumu yapılabilir.

Şekil 4.27c'de ZnB katkılanmış çapraz bağlı modifiye edilmiş yükseltgenmiş pamuk dokumanın yüzeyinde kimyasal modifikasyonun daha önce gözlenen bir sonucu olarak liflerde birbirine yapışmış bir görünüm aldığı tespit edilmiştir. Daha önce **şekil 4.27a**'daki görüntüden farklı olarak ZnB'nin çapraz bağlanma sırasında polimerik film benzeri kaplamaya gömüldüğü ve daha az yığın benzeri bir morfoloji verdiği anlaşılmaktadır. Bu örnekten kaydedilen EDX spektrumunda Zn içeriği kütlece %5 olarak bulunmuştur. Bu bulgu, ZnB'nin yıkama ile uzaklaşmadan yüzeydeki film gibi kaplamaya gömüldüğünü desteklemektedir.

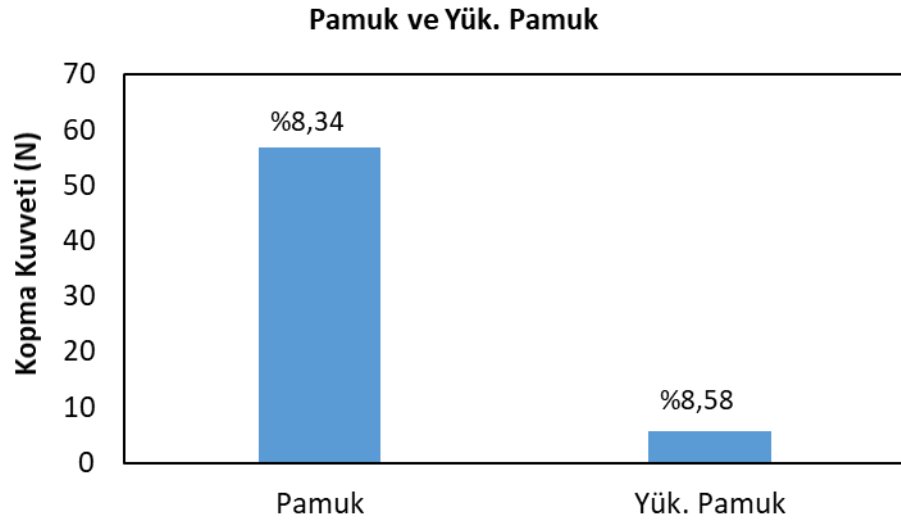
Son olarak yükseltgenmiş bambu ve ZnB dispersiyonu ile fiziksel olarak modifiye edilmiş yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait mikrografta, ZnB ile yükseltgenmiş bambu arasındaki yoğun etkileşimin bir sonucu olarak dokumanın her yerinde eşit dağılım gösteren yığınlaşmamış bir kaplama dokusunun varlığı dikkat çekicidir. Bu örnek, aynı serideki diğer örneklerle kıyasla daha düşük verim değerine sahip olmasına rağmen (%70), yüzeydeki yükseltgenmiş bambunun, ZnB'nin daha iyi bir şekilde tutunmasına yol açtığı sonucu çıkarılmıştır. Zira EDX spektrumunda Zn miktarı kütlece %11 olarak okunmuş, bu durum diğer örneklerle kıyasla en yüksek Zn katkısının bu örnekte olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27 a) Y.Pamuk/HPMC/bambu/ZnB, b) Y.Pamuk/HPMC/bambu/GA, c) Y.Pamuk/HPMC/bambu/ZnB/GA ve d) Y.Pamuk/HPMC/yük.bambu/ZnB kompozit dokumalarına ait SEM mikrografları (mikrografların içinde verilen insetler, her bir görüntünün yüksek büyütmede kaydedilen görüntüsüdür)

4.2.6 Mekanik test sonuçları

Saf ve yükseltgenmiş pamuk dokumaların ve geçirdikleri ardışık fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemleri sonrasında mekanik dayanımları, çekme testi uygulanarak takip edildi. Buna göre uygulanan çekme testinde elde edilen kopma kuvveti (N) ve kopma uzaması (%) değerleri **şekil 4.28 ve 4.29**'de grafiğe geçirilmiştir. Yükseltgenmiş pamuğa ait veriler incelendiğinde, periyodat ile seçimli yükseltgenme işlemi sonrası saf pamuğa (56,9 N) kıyasla çekme dayanımı belirgin derecede düştüğü (5,7N) görülmektedir. Kopma anındaki uzama değerinde ise önemli bir değişme olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28 Saf ve yükseltgenme ön işleminden geçirilmiş pamuk dokumalara uygulanan çekme testinde elde edilen kopma kuvveti ve kopma uzaması (%) değerleri

Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumaların geçirdiği fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası çekme dayanımlarına ait sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde (Şekil 4.28), örneklerin çekme dayanımı değerlerinin zeminde kullanılan dokuma türüne (saf veya yükseltgenmiş pamuk) yakın çekme kuvveti değerlerine sahip olduğu göze çarpmaktadır. Bunun yanı sıra, örneklerin kopma uzaması değerlerinin saf örneklerle kıyasla düşmesinden, esnekliğinin/sünekliğinin azaldığı ve tüm modifikasyon işlemlerinin örneklerin daha kırılğan olmasına yol açtığı düşünülmektedir.

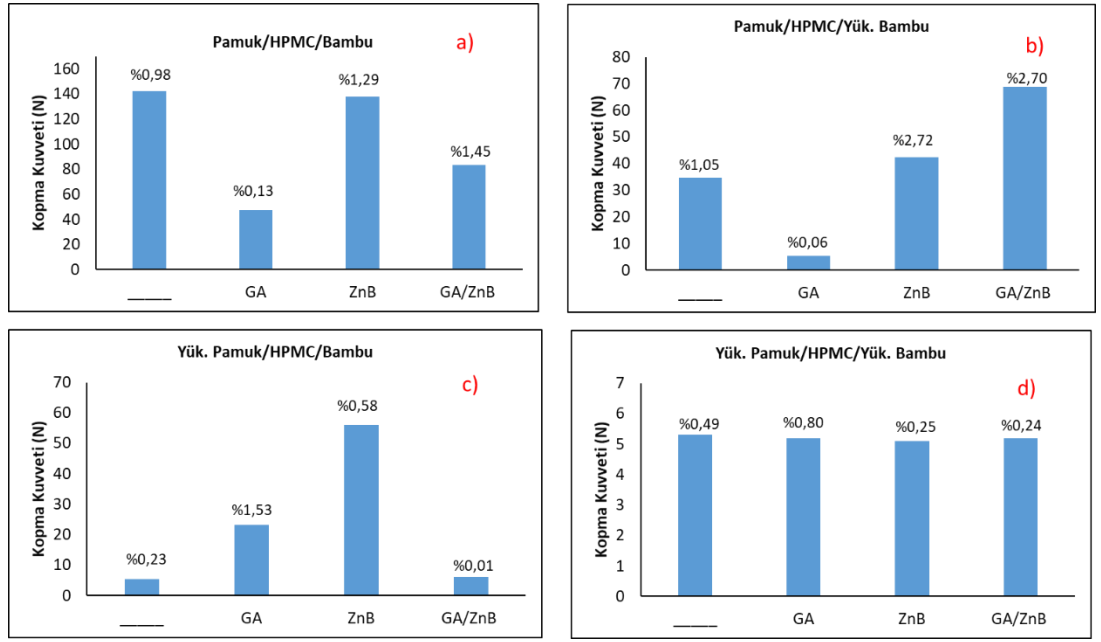
Saf pamuk üzerine saf bambu kullanılarak yürütlen fiziksel modifikasyon sonrası (Şekil 4.29a), yüzeyin yoğun bir şekilde kaplanabilmesine bağlı olarak, çekme dayanımı artmış, bu artışın saf pamuk dokumaya kıyasla 2,5 kat olduğu (142,5 N) görülmektedir. Fiziksel modifikasyonda kullanılan karışım ZnB'nin %2 oranında katkılanması ile pamuk/HPMC/bambu kumaşın kopma kuvveti değeri değışmezken, kopma uzaması değeri az oranda artarak %0,98'den %1,29'a ulaştı. Saf pamuk yüzeyin saf bambu selüloz ile GA varlığında kimyasal modifikasyonu sonrasında çekme dayanımı ise, aynı bileşimin fiziksel modifikasyon ile kaplanmış haline kıyasla belirgin derecede düştü ve kopma kuvveti 47,9 N olarak okundu. Örneğin kopma uzaması değeri ise %0,13 gibi oldukça düşük bir değeri aldı. Bu durum, kumaşa kaplanan bileşimde bulunan saf bambunun GA

varlığında farklı davranarak çapraz bağlandığını ve dokumanın kırılğan bir hal aldığını ortaya koymaktadır. Bu örneğe kimyasal modifikasyonu sırasında ZnB katkılanması, zayıflamış çekme dayanımını az oranda artırdı (83,7 N) ve örneğin az oranda uzama/esneklik kazanmasına yol açtığı (%1,45) görüldü.

Saf pamuk kumaşın yükseltgenmiş bambu selüloz ile fiziksel modifikasyonu sonrası kopma kuvveti ve kopma uzaması değerleri saf pamuğa kıyasla azalmış, yapıya ZnB'nin katkılanması ile kopma kuvveti ve kopma uzaması değerlerinin az oranda arttığı görülmüştür. GA ile çapraz bağlı modifikasyon, kopma kuvveti ve kopma uzamasını belirgin derecede düşürürken, çapraz bağlanma işleminde ZnB'nin katkılanması örneğin mekanik özelliklerini belirgin derecede iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bu durum, yükseltgenmiş bambu selülozun yüzeye kaplanması sırasında ZnB ile olası etkileşimini destekler niteliktedir.

Yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde saf bambu selülozun fiziksel kaplanması sonrası yüksek kaplanma verimi elde edilmesine rağmen, zemin yükseltgenmiş pamuğun saf pamuğa kıyasla mekanik olarak daha zayıf olmasından dolayı, fiziksel kaplamanın mekanik özelliklerde bir iyileşmeye yol açmadığı **şekil 4.29.c'**de açıkça görülmektedir. Bu örneğe ZnB'nin katkılanması ile örneğin çekme dayanımının belirgin derecede iyileştiği, ZnB'nin zemindeki yükseltgenmiş bambunun zayıf mekanik karakterine katkı sunduğu sonucuna ulaşılmıştır. GA ile çapraz bağlı kimyasal modifikasyon sonrası çekme dayanımı yükseltgenmiş pamuğa kıyasla nispeten artmış, ancak bu modifikasyona ZnB'nin katkılanması zemin yükseltgenmiş dokumanın mekanik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmemiştir.

Son olarak yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu selüloz kullanılarak yürütülen fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar sonrası nispeten düşük kaplanma verimlerinin olası bir sonucu olarak, hiçbir modifikasyon işleminin yükseltgenmiş pamuğun mekanik özelliğini değiştirmedeği sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 4.29 Pamuk dokumanın ardışık fiziksel veya kimyasal modifikasyonu sonrası kopma kuvveti ve kopma uzaması (%) değerleri a) saf pamuk dokuma üzerinde saf bambu esaslı, b) saf pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu esaslı, c) yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde saf bambu esaslı ve d) yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerinde yükseltgenmiş bambu esaslı modifikasyon

4.3 Yüzeyi Fiziksel veya Kimyasal Olarak Modifiye Edilen Pamuk Dokumalarının Kağıt Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Bu tez çalışması kapsamında, doğal selüloz esaslı kâğıda alternatif olabilecek, kâğıt gibi yüzeyine mürekkep ile yazı/baskı yapılabilecek, yüzeyi fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçirilmiş pamuk dokuma kompozitlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle tez kapsamında geliştirilen pamuk dokuma kompozitlerinin kâğıda benzer yazılabilirlik/baskılanabilirlik özelliğinin incelenmesi amacıyla, iki farklı mürekkebe sahip mavi renkli işaretleme kalem ve dolma kalem ile yüzeylerine 2 cm uzunluğunda enine çizik atılmış ve elde edilen bulgular gözlemsel olarak fotografik görüntülerinden renk okuma ve mikroskopik olarak değerlendirilmiştir. Bu incelemede kullanılan örneklerin fiziksel durumunu ortaya koyan fotografik görüntüler **şekil 4.30**'de görülebilmektedir.

Pamuk dokuma üzerine
fiziksel modifikasyon

Pamuk dokuma üzerine
GA ile çapraz bağlı
kimyasal modifikasyon

Y. Pamuk dokuma üzerine
fiziksel modifikasyon

Y. Pamuk dokuma üzerine
GA ile çapraz bağlı
kimyasal modifikasyon



Şekil 4.30 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası örneklerin fotoğrafik görüntüleri

Şekil 4.31’de yüzeyleri işaretleme kalemi ile çizilmiş saf veya fiziksel/kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş pamuk dokuma örneklerinin fotoğrafik görüntüleri, şekil 4.32’de ise bu örneklerin işaretlenen kısımlarından 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi saf pamuk veya yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerine işaretleme kalemi ile çizim sonrası mürekkebin dokumanın dikey doğrultuda lifler boyunca dağıldığı, özellikle optik mikroskop

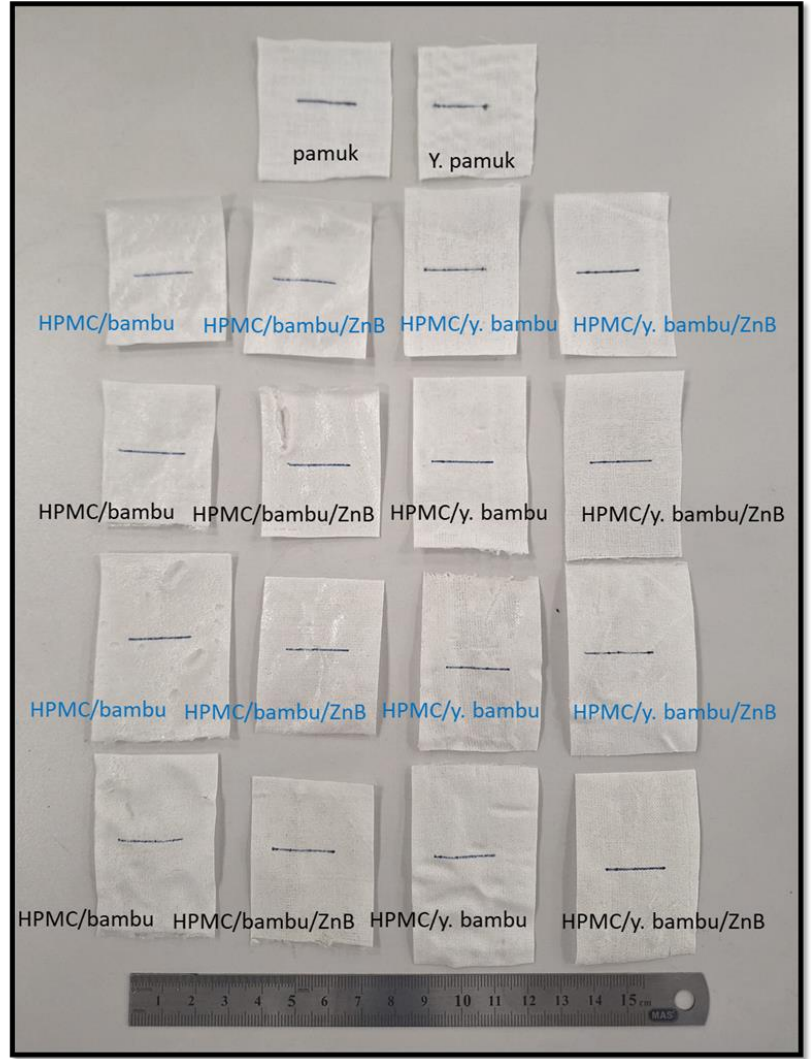
görüntülerinden seçilmektedir. Yüzeyi modifiye edilmiş pamuk dokumlara ait ilk izlenimlerde, çizim sırasında daha kaygan daha yumuşak bir çizim elde edilirken, çizimin yüzeyde dağılmadığı hem fotoğraf hem de optik mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır. Optik mikroskop görüntüleri kıyaslandığında, özellikle saf pamuk dokuma üzerinde gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası yüzeyde mürekkebin dağılmadan kaldığı ve daha yüksek renk şiddetinde olduğu görülmektedir. Bu durum, özellikle ZnB içeren örneklerde daha belirgindir. Yükseltgenmiş pamuk dokumaya ait sonuçlarda ise fotoğraflarda net bir şekilde anlaşılmamakla birlikte optik mikroskop görüntülerinde yüzeydeki yer yer boşluklu kaplama dokusuna bağlı olarak çizim yapılmış bölgelerde kesintilerin olduğu görülmektedir.

Pamuk dokuma üzerine
fiziksel modifikasyon

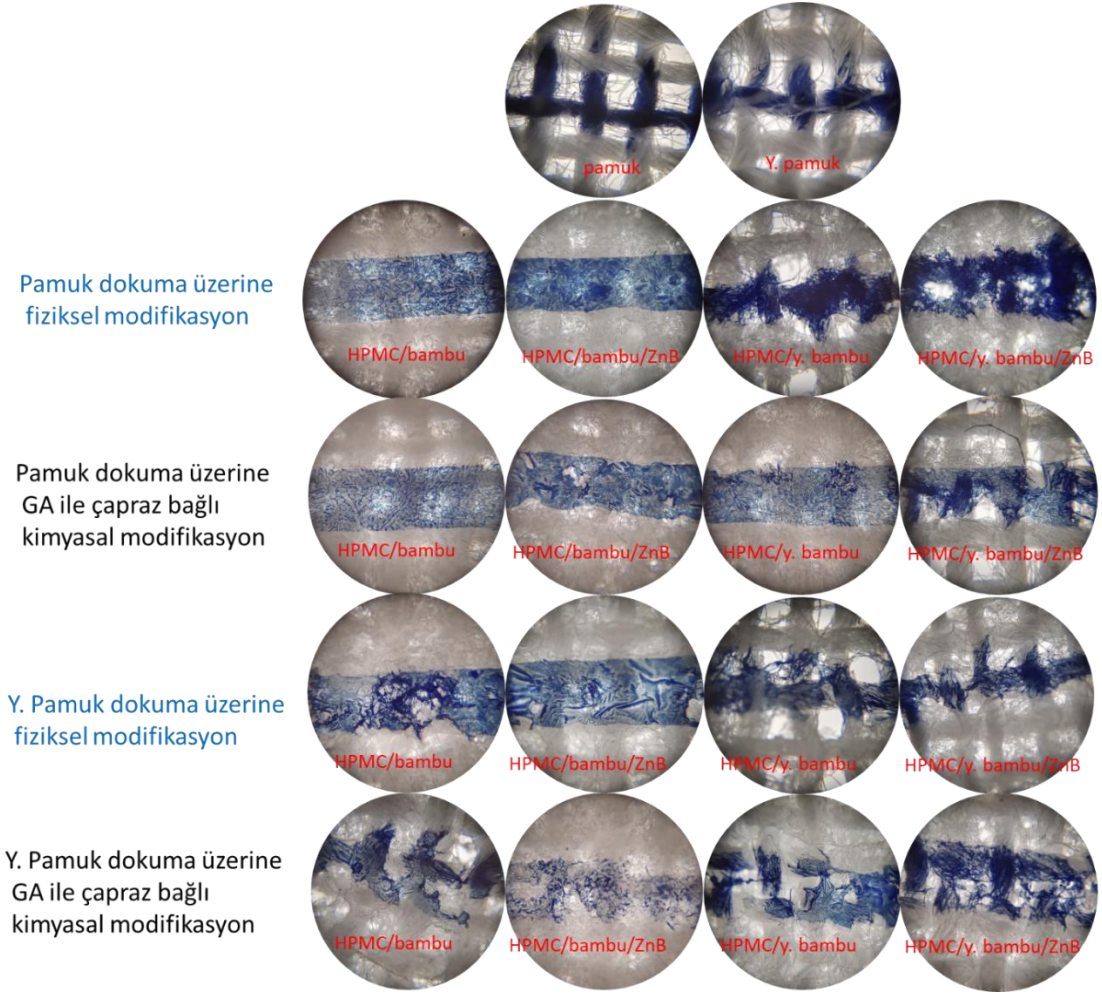
Pamuk dokuma üzerine
GA ile çapraz bağlı
kimyasal modifikasyon

Y. Pamuk dokuma üzerine
fiziksel modifikasyon

Y. Pamuk dokuma üzerine
GA ile çapraz bağlı
kimyasal modifikasyon

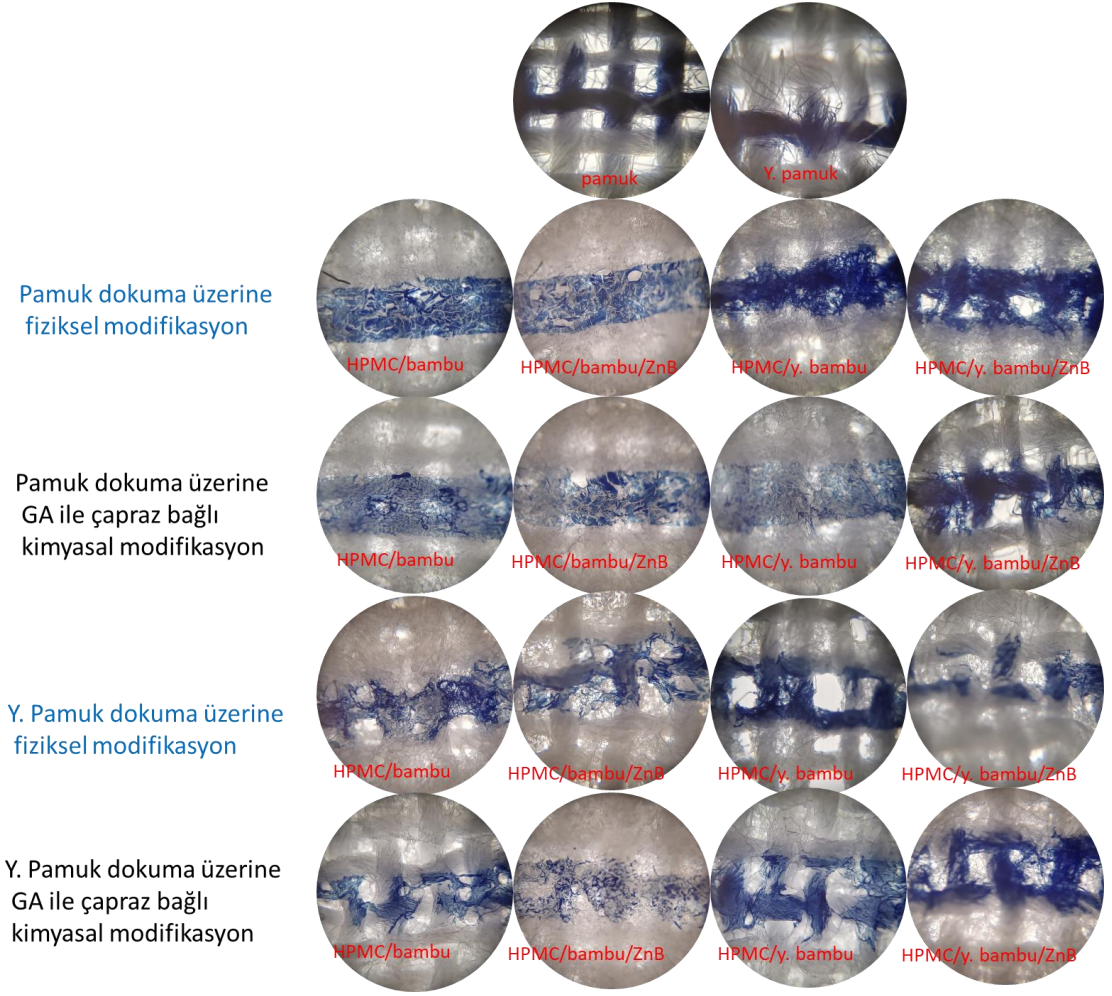


Şekil 4.31 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin işaretleme kalemi ile çizilmesi sonrası çekilen fotoğraflık görüntüleri



Şekil 4.32 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin işaretleme kalemi ile çizilmesi sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri

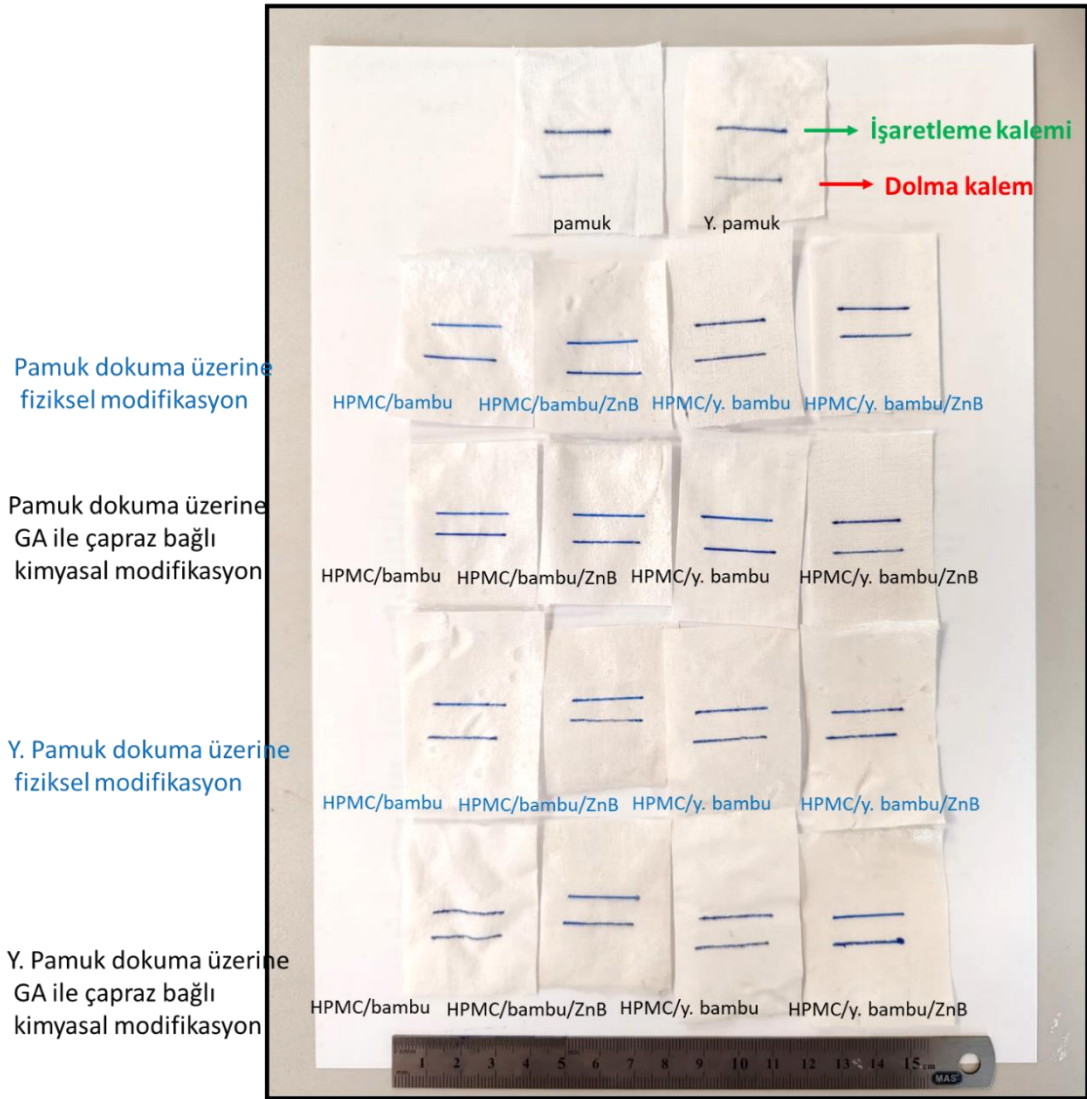
Yüzeyleri işaretleme kalemi ile çizilmiş örneklerin yıkama dayanımını belirlemek amacıyla örnekler 5 s boyunca 30°C’de saf su içinde yıkanmış, ardından kurutularak optik mikroskop görüntüleri kaydedilmiştir. Şekil 4.33’de verilen yıkama sonrası örnekler üzerine yapılan çizim bölgesine ait optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, özellikle saf pamuk üzerine fiziksel modifikasyon gerçekleştirilmiş dokuma yüzeylerinde yıkama sonrası mürekkepte önemli bir değişiklik kaydedilmemiş olup, bu durum, mürekkebin özellikle fiziksel modifiye işleminden geçmiş saf pamuk dokuma ile kuvvetli bir şekilde etkileştiğini düşündürmektedir. Fiziksel ve kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş yükseltgenmiş pamuk dokuma üzerlerindeki mürekkep çizimleri, yıkama öncesine göre az oranda renk şiddetinde azalma olduğu tespit edilmiştir.



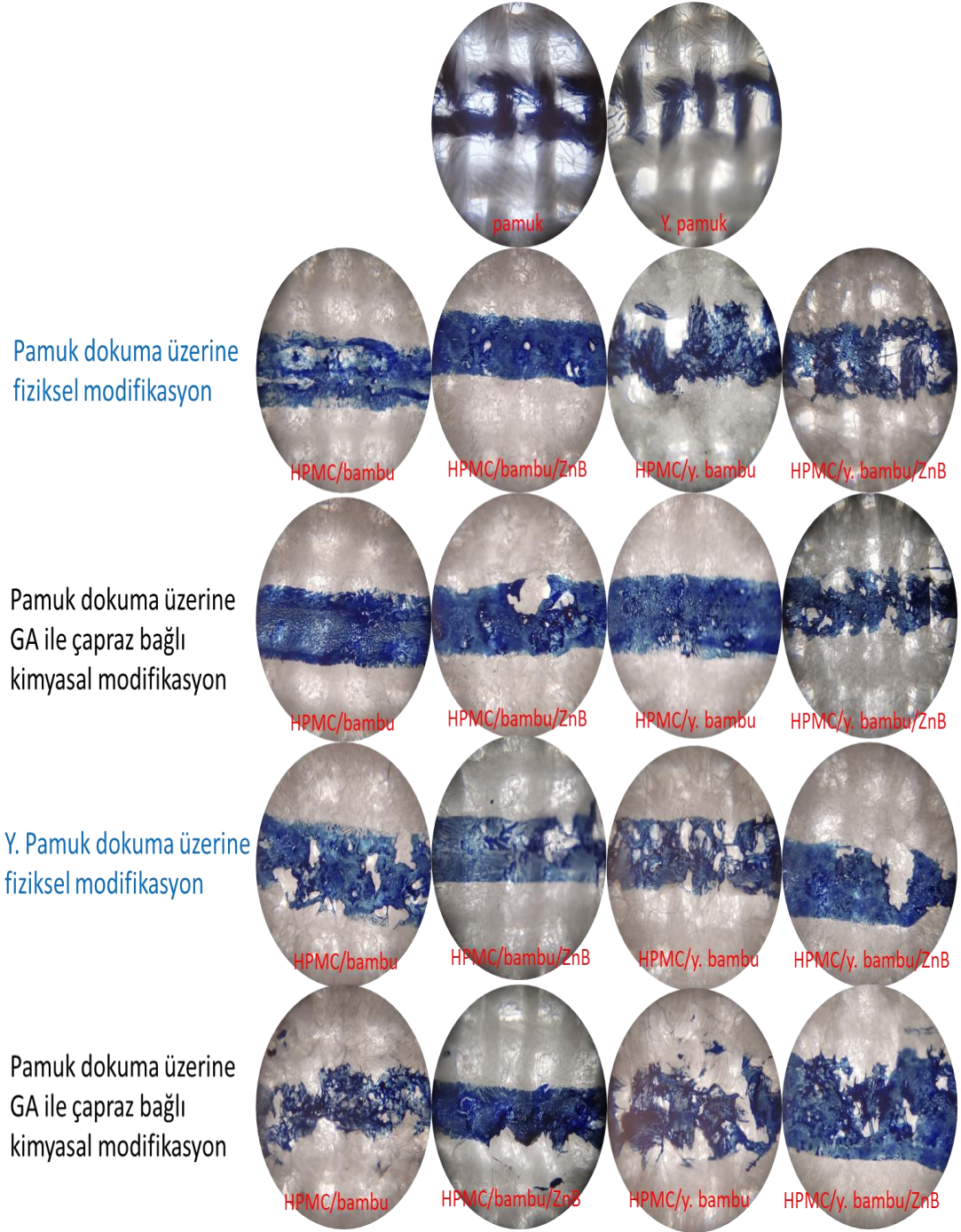
Şekil 4.33 Yüzeyleri işaretleme kalemi ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yıkama sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri

Yüzeyi fiziksel veya kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş saf veya yükseltgenmiş pamuk dokuma örneklerinin mavi dolmakalem ve işaretleme kalemi ile çizilmesi sonrası sürtme işlemine dayanımı izlendi. Bu amaçla yüzeyi çizilmiş örnekler sabit sürtme hızında (60 sürtme/dk) 1 dk boyunca referans bez olan saf pamuk dokuma ile sürtülüp, referans beze geçen renk tonu (L.a.b) ve rengin saf pamuk dokumadan olan uzaklığı (ΔE), kaydedilen fotoğraf görüntülerinin Adobe Photoshop programında renklerin okunması ile belirlendi. Örneklerin yüzeylerinde mürekkeplerin dağılması da optik mikroskop görüntülerinin kaydedilmesi ile takip edildi. Şekil 4.34 ve 4.35’de, sırayla yüzeyi dolmakalem ve işaretleme kalemi ile çizilen örneklere ait fotoğraf görüntüleri ve optik

mikroskop görüntüleri verilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, işaretleme kalemine benzer şekilde yüzeyi fiziksel ve kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş saf pamuk dokuma örneklerinin yükseltgenmiş pamuk dokuma örneklerine kıyasla dolmakalem ile daha iyi bir şekilde yazılabildiği, mürekkebin yüzeyde daha kesiksiz bir çizime olanak sağladığı ve yüzey ile iyi bir etkileşim kurduğu anlaşılmaktadır.



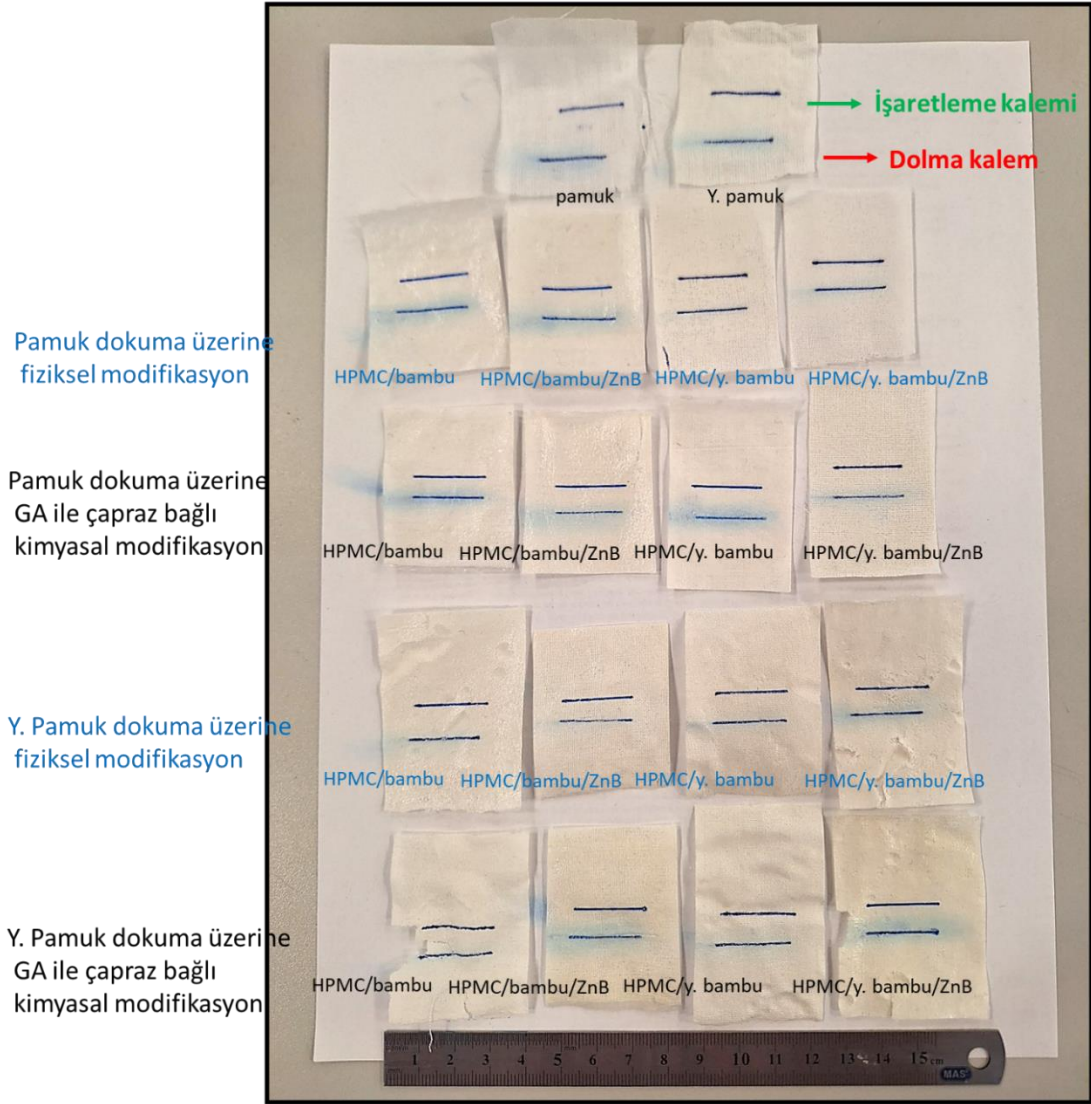
Şekil 4.34 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzeyinin işaretleme kalem ve dolma kalem ile çizilmesi sonrası çekilen fotoğraflık görüntüler



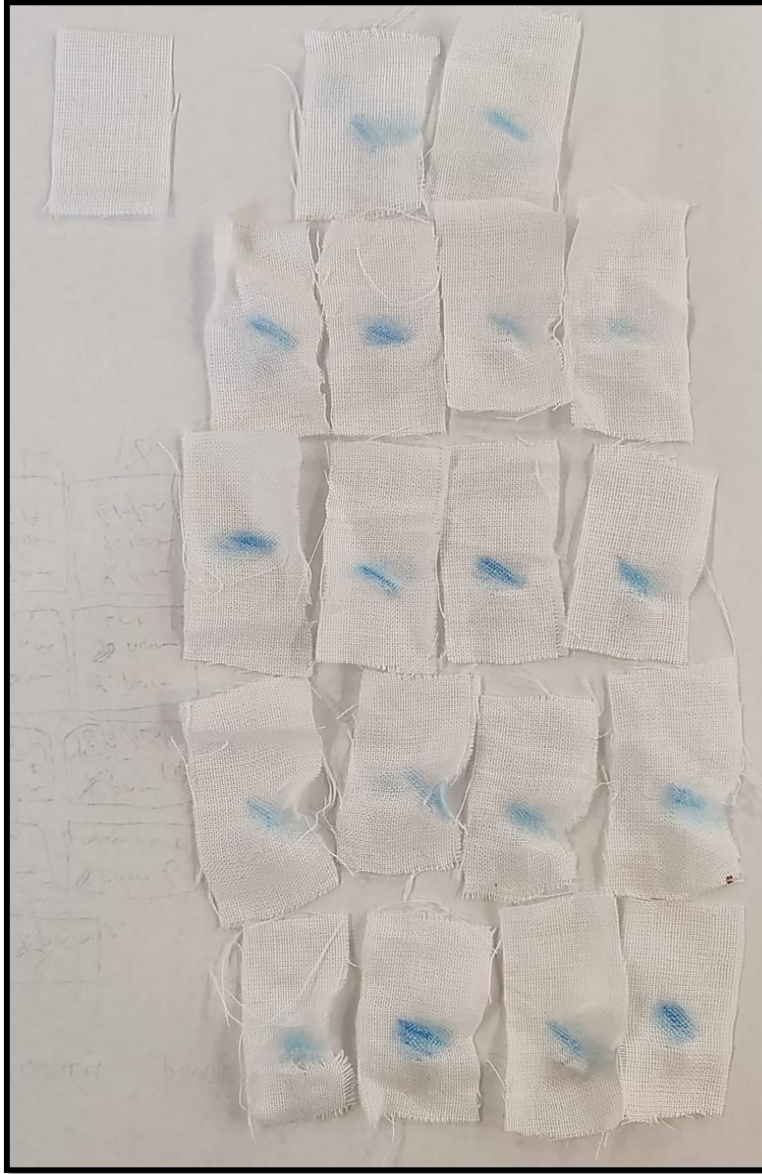
Şekil 4.35 Saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin yüzünün dolma kalemi ile 3 kez çizilmesi sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri

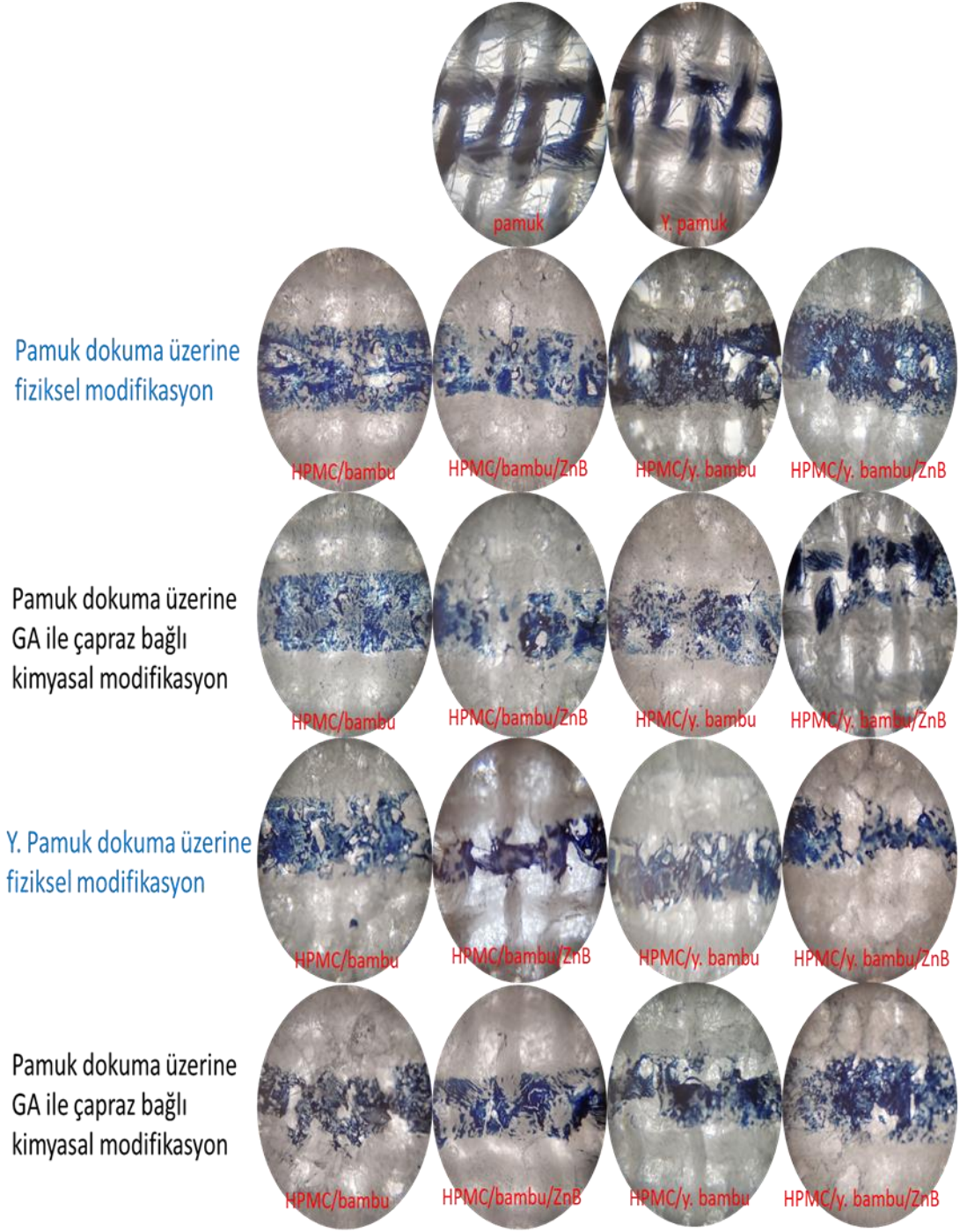
Şekil 4.36 ve 4.37’de yüzeyleri sürtülmüş örnekler ile referans beze geçen renk tonunu gösteren fotoğraf görüntüleri sunulmuştur. Bunlardan ilki olan yüzeyi çizilmiş örneklere ait fotoğraflar incelendiğinde, dokuma yüzeylerindeki sürtme işleminden geçmiş dolma

kalem çizimlerinde önemli miktarda bir dağılmanın olmadığı anlaşılmaktadır. Saf ve yükseltgenmiş pamuk dokumalara ait sonuçlar kıyaslandığında, her iki seride de fiziksel modifikasyon işleminden geçmiş örneklerin dolmakalem çizimi sonrası sürtme işlemine karşı daha dayanıklı olduğu görülebilmektedir. Bu durum **şekil 4.37**'de verilen sürtülen referans bezlere ait görsellerden de anlaşılmaktadır.



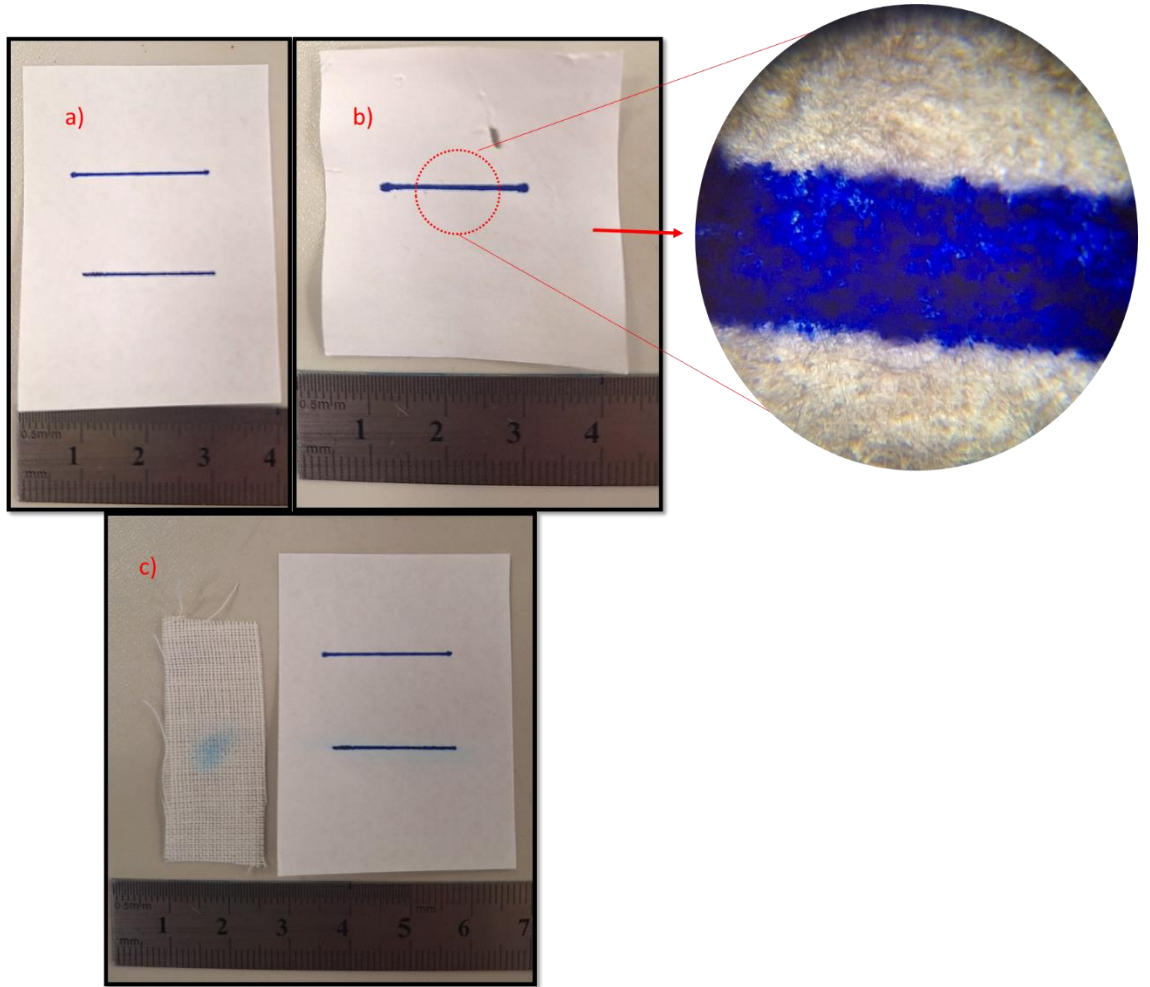
Şekil 4.36 Yüzeyleri işaretleme kalem ve dolma kalem ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin saf pamuk dokuma ile sürtme işlemi sonrası çekilen fotoğrafik görüntüler





Şekil 4.38 Yüzeyleri işaretleme kalemı ile çizilmiş, saf veya yükseltgenmiş pamuk dokumalar üzerinde gerçekleştirilen fiziksel veya çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş örneklerin sürtme sonrası 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüleri

Kıyaslama amacıyla **şekil 4.39**'de gerçek kağıt yüzeyi incelemeye kullanılan işaretleme kalemi ve dolmakalem ile çizilmiş, ardından, yıkama ve sürtme işlemlerine tabi tutularak yıkama sonrası optik mikroskop görüntüsü kaydedilmiştir. **Şekil 39b**'de verilen fotoğraf görüntüsünden anlaşılabacağı gibi yıkama işlemi sonrası kağıt yüzeyinde az oranda bir dağılma olmuş, sürtme işleminde ise hem kağıt yüzeyinde hem de referans pamuk bezde çalışmada geliştirilen kompozitlere benzer/yakın renk tonlarında bir lekelenme gözlenmiştir.



Şekil 4.39 a) Yüzeyi işaretleme kalemi ve dolma kalem ile çizilmiş A4 kağıt b) işaret kalemi ile çizilmiş kağıt yüzeyinin yıkama sonrası görüntüsü ve c) dolma kalem ile çizilmiş kağıda saf pamuk dokuma ile uygulanan sürtme işlemi sonrası çekilen fotoğrafik görüntüler. Kırmızı okun karşısında bulunan görüntü, yıkanmış kağıdın 4x büyütmede kaydedilen optik mikroskop görüntüsüdür.

Pamuk dokuma ve pamuk yüzeyine yapılan fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası yüzeylerinin dolmakalem ile çiziminde, GA ile çapraz bağlı kimyasal modifikasyon yapılan örneklerin daha iyi yazılabilir olmalarına rağmen, sürtme testinden sonra fiziksel modifikasyon uygulanmış örneklerin mürekkebi tutmada daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem sürtmede kullanılan pamuk kumaşın L.a.b değerlerinde de görülmektedir (**Çizelge 4.2**). Çizelgeden görüldüğü gibi, saf pamuk referans bezi ile oluşan farkın renk açıklık koyuluk değerini gösteren ΔL değerleri, fiziksel modifikasyon işleminden geçmiş saf pamuk dokuma örneklerinde daha düşük değerleri almış, bu durum, fiziksel modifikasyon sonrasında mürekkebin referans beze daha az geçtiğini ortaya koymuştur. Saf pamuk dokumalara ait sonuçlar kendi içinde değerlendirildiğinde, Pamuk/HPMC/Y. Bambu/ZnB şeklinde hazırlanmış kompozitte en iyi yazılabilirlik en yüksek sürtme dayanımı elde edilmiştir. Aynı zamanda mürekkebin örneğe tutunması hususunda fiziksel modifikasyonda ilk çizgi kalitesinin daha düşük olmasına rağmen yükseltgenmiş bambu kullanılan kaplamaların bambu kullanılan kaplamalara göre yazıyı daha iyi muhafaza ettiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.2 Pamuk dokuma yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonu sonrası yapılan sürtme testlerinin ΔL , Δa , Δb ve ΔE sonuçları

ÖRNEK	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Pamuk Taban	0	0	0	0
Pamuk	8,66	3,66	7,33	11,93
Pamuk/HPMC/Bambu	25	6,66	5,33	26,41
Pamuk/HPMC/Bambu/ZnB	21	8	18	28,79
Pamuk/HPMC/Y. Bambu	14,33	5,33	8	17,25
Pamuk/HPMC/Y. Bambu/ZnB	6,33	3,33	4,67	8,54
Pamuk/HPMC/Bambu/GA	24,33	8,33	20	32,58
Pamuk/HPMC/Bambu/GA/ZnB	21	11,66	23	33,25
Pamuk/HPMC/Y. Bambu/GA	21,66	9	22,33	32,39
Pamuk/HPMC/Y. Bambu/GA/ZnB	25,66	9,33	15,67	31,48

Yükseltgenmiş pamuk dokumalara ait sonuçlar incelendiğinde (**Çizelge 4.3**), modifiyeli saf pamuk dokumalara kıyasla düşük yazılabilirlik verimine bağlı olarak fotoğraflarda daha zayıf renk tonu, mikroskopta daha boşluklu yazım eldesi), referans bezde daha zayıf

lekelenme (renk tonu uzaklığı) değerleri elde edildiği göze çarpmaktadır. Bu durum, sürtme testinde saf pamuk dokumalara kıyasla genel olarak daha düşük L.a.b değerlerinin okunmasından da anlaşılmaktadır. Ancak yükseltgenmiş pamuk dokumaların fiziksel modifikasyona uğramış örnekleri, aynı serinin kimyasal modifikasyon işleminden geçirilmiş olanlara kıyasla mürekkebi daha iyi tuttuğu da görülmektedir.

Çizelge 4.3 Yükseltgenmiş pamuk dokuma yüzeylerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonu sonrası yapılan sürtme testlerinin ΔL , Δa , Δb ve ΔE sonuçları

ÖRNEK	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Pamuk Taban	0	0	0	0
Y. Pamuk	12	8,33	10,67	18,09
Y. Pamuk/HPMC/Bambu	5,3	6,67	8,33	11,93
Y. Pamuk/HPMC/Bambu/ZnB	17,33	8,33	9,67	21,52
Y. Pamuk/HPMC/Y. Bambu	15,33	8,66	11	20,76
Y. Pamuk/HPMC/Y. Bambu/ZnB	13,33	10	14,67	22,13
Y. Pamuk/HPMC/Bambu/GA	6,33	6	6	10,59
Y. Pamuk/HPMC/Bambu/GA/ZnB	24,66	10,67	26	37,39
Y. Pamuk/HPMC/Y. Bambu/GA	16,33	8	14,67	23,36
Y. Pamuk/HPMC/Y. Pamuk/GA/ZnB	17,66	10,33	20,67	29,09

5. SONUÇLAR

Bu çalışma için uygulanan ilk işlem pamuk dokuma ve toz bambu selülozun yükseltgenmesi işlemiydi. Bu işlem sonrası, toz bambu için herhangi bir pratiksel bir değişim göstermezken yükseltgenmiş pamuk dokumanın pamuk dokumaya göre gözle görülür bir mukavemet kaybı oldu. Bu yükseltgenme işleminin yapılış sebebi yükseltgenmenin olduğu selülozun 4. ve 5. Karbonlarında oluşturulan dikarboksilik asit yapısı ile polimer içerisindeki merlerin üzerinde bulunan bağlanmaya açık aktif bölge sayısının artırıldı.

Pamuk dokuma ve toz bambuya yapılan yukarıda bahsedilen bu yükseltgenme işleminden sonra dokumalar üzerine farklı varyasyonlarda dökümler yapıldı. Kaplamanın film halinde yüzeye homojen dağılımı için hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) kullanıldı. Ayrıca Gluterikdialdehit (GA) ve çinkoborat (ZnB) sırasıyla kimyasal ve fiziksel modifikasyon uygulamak için döküm öncesi dispersiyona ilave edildi. Örneklerle yapılan dökümler sonrasında örnekler, gravimetrik, hidrofobisite, mekanik ve yazım elverişliliği üzerine testlere tabi tutuldu. Ayrıca yapısal yorumlar için FTIR, XRD ve SEM gibi analiz yöntemlerine başvuruldu.

Gravimetrik analiz sonuçlarına göre fiziksel modifikasyonlarda, pamuk dokuma ve yük. pamuk dokumanın bambu kullanılan dispersiyonların dökümünde kayda değer bir gelişme gözlenmemesine karşın, yük. bambu kullanılan dispersiyonlarda ise artan çinko borat (ZnB) yüzdesiyle verimlerde ciddi bir düşüş gözlemlendi. $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kimyasal yapısına sahip ZnB'nin denge tepkimesi sonucu, suda daha az çözünen çinko hidroksit ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) ile daha çok çözünen borik asit ($\text{B}(\text{OH})_3$) olarak çözünmektedir. ZnB'nin yük. bambunun dispersiyondan kumaşa geçmesi yerine dispersiyonda kalmasına sebep olduğu ve bundan dolayı verimde büyük düşüşe sebep olduğu tespit edildi. Bu analizlerdeki kimyasal modifikasyonlarda kullanılan glutaraldehit (GA)'ın yük. bambu dispersiyonlarında ZnB'den kaynaklı verim düşüşünü kısmen engellediği görüldü.

Yapılan temas açısı ölçümlerine göre gerek pamuk kumaşın gerek ise yükseltgenmiş pamuk kumaşın HPMC kaplanması hidrofiliteyi artırdı. Pamuk dokuma ve yükseltgenmiş

pamuk kumaşlarda hidrofilite, kaplamanın kaplama bileşenleri ve kaplamanın fiziksel veya kimyasal modifikasyonu ile ilişkili olduğu ancak ıslanabilirliğin kaplama yüzeyi ile ilişki olduğu görüldü. GA veya ZnB varlığında genel olarak kaplama içeriğine göre değişim göstermiş olsa da kumaşlarda hidrofiliteyi arttırdı.

Mekanik testlere ilişkin olarak ilk göze çarpan pamuk dokumanın çekme dayanımı hususunda yükseltgenme işleminden sonra ciddi bir düşüşe uğradığı görüldü. Kopma uzaması süreleri genel olarak bütün kaplama varyasyonlarında dokuma türü farketmeksizin düşüş yaşadı. Bu da kaplamanın her şartta örneklerin esnekliğini azaldığını göstermektedir. Pamuk kumaşta fiziksel modifikasyondan sonra mekanik özelliklerinde 2.5 kata varan çekme dayanımı artışı gözlemlendi. Ancak çekme dayanımı, kimyasal modifikasyonda GA varlığı çarpaz bağlanmadan kaynaklı ciddi bir düşüş yaşadı. Yükseltgenmiş kumaşta ise bambu dispersiyonunda tek başına GA veya ZnB kullanılmış örnekler harici belirgin bir mekanik dayanım artışı gözlemlenmedi.

Mürekkebin dağılımını anlayabilmek için iki dokuma türünde bütün kaplamalara yıkama ve sürtme testi olmak üzere iki yazım testi uygulandı. En başta pamuk dokumanın yükseltgenmiş pamuk dokumaya kıyasla yazım için yüzey morfolojisi olarak daha uygun olduğu görüldü. Ancak kağıdın gerek mürekkebin dağılımı açısından daha başarılı olduğu tespit edildi. Yıkama testlerinde örneklerde genel manada ciddi bir mürekkep dağılımı olmazken kağıt bu konuda örneklerle kıyasla çok daha iyi sonuç verdi. Ancak yıkama kısa süreli olsa dahi kağıdın suya karşı dayanımının son derece fazla olduğu ancak örneklerin ise yapısal olarak hiç etkilemediğini belirtmek gerekir. Sürtme testlerinde kağıt yüzeyde çalışmadaki kompozitlere yakın lekelenmeler gözlemlenmiştir. Pamuk ve yükseltgenmiş pamuk dokumalarda her iki seride de fiziksel modifikasyon işleminden geçmiş olan örneklerin sürtme işlemine daha dayanıklı olduğu gözlemlendi. Dokuma örneklerinde GA ile çarpaz bağlı kimyasal modifikasyon örnekleri nispeten daha iyi yazım olmasına karşın, fiziksel modifikasyondan geçmiş örneklerin mürekkebi tutmada daha başarılı olduğu gözlemlendi ve bu gözlem L.a.b değerlerinden de görülmektedir.

Bu çalışmada selüloz ve selüloz türevlerinin kimyasal ve fiziksel modifikasyonları birçok açıdan incelenmiştir. Atık kumaşlarla kağıt alternatifi bir ürün yapılması düşünülmüştür.

Mürekkep tutumunda ciddi bir gelişmişlik elde edilememesine rağmen mekanik özellikler ve suya dayanım konusunda kağıda göre iyi bir alternatif sunmuştur. Ayrıca son olarak bu çalışmada işlenmemesine karşın, metal iyonlarının kumaşlarda antibakteriyel özellikleri geliştirdiğinin bilinmesi ve borat anyonunun birçok çalışmada yanmazlık üzerine kullanılmasını düşünecek olursak, elde edilen kompozit malzeme üzerine yapılacak testlerin genişletilmesi mümkündür.

KAYNAKLAR

- Abd Jelil, R. (2015). "A review of low-temperature plasma treatment of textile materials." Journal of Materials Science **50**(18): 5913-5943.
- Alebeid, O. K. and T. Zhao (2017). "Review on: developing UV protection for cotton fabric." Journal of the Textile Institute **108**(12): 2027-2039.
- Alongi, J., M. Ciobanu and G. Malucelli (2011). "Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes." *Carbohydrate Polymers* **85**(3): 599-608.
- Alvarez-Martínez, F. J., E. Barrajon-Catalán, M. Herranz-López and V. Micol (2021). "Antibacterial plant compounds, extracts and essential oils: An updated review on their effects and putative mechanisms of action." *Phytomedicine* **90**.
- Ariharasudhan, S. (2019). "Study on the effect of thermo sensitive polymer on cotton woven fabric."
- Bledzki, A. K. and J. Gassan (1999). "Composites reinforced with cellulose based fibres." *Progress in Polymer Science* **24**(2): 221-274.
- Carrillo, A., X. Colom, J. J. Sunol and J. Saurina (2004). "Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres." *European Polymer Journal* **40**(9): 2229-2234.
- Chen, R. and K. A. Jakes (2002). "Effect of pressing on the infrared spectra of single cotton fibers." *Applied Spectroscopy* **56**(5): 646-650.
- Choudhury, A. K. R. (2017). "Principles of Textile Finishing." *Principles of Textile Finishing*: 1-543.
- Chung, C., M. Lee and E. K. Choe (2004). "Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy." *Carbohydrate Polymers* **58**(4): 417-420.
- Correia, J., K. T. Rainert, F. R. Oliveira, R. D. S. C. Valle and J. A. B. Valle (2020). "Cationization of cotton fiber: an integrated view of cationic agents, processes variables, properties, market and future prospects." *Cellulose* **27**(15): 8527-8550.
- Deshmukh, K., M. B. Ahamed, R. R. Deshmukh, S. K. K. Pasha, P. R. Bhagat and K. Chidambaram (2017). "Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering." *Biopolymer Composites in Electronics*: 27-128.
- Dong, X., T. L. Xing and G. Q. Chen (2019). "Durable Antipilling Modification of Cotton Fabric with Chloropyrimidine Compounds." Polymers **11**(10).

- Dong, X., T. L. Xing and G. Q. Chen (2020). "Improving the Anti-Pilling Performance of Cellulose Fiber Blended Knitted Fabrics with 2,4,6-Trichloropyrimidine Treatment." Coatings **10**(10).
- El-Tahlawy, K. (2008). "Chitosan phosphate: A new way for production of eco-friendly flame-retardant cotton textiles." Journal of the Textile Institute **99**(3): 185-191.
- Erdogan, M. K., M. Karakisla and M. Saçak (2020). "Improvement of the adhesion of conductive poly(-toluidine) onto chemically reduced-wool fabrics." Turkish Journal of Chemistry **44**(3): 775-790.
- Fahs, A., M. Brogly, S. Bistac and M. Schmitt (2010). "Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: Relevance to adhesion and friction surface properties." Carbohydrate Polymers **80**(1): 105-114.
- Fras, L., L. S. Johansson, P. Stenius, L. Laine, K. Stana-Kleinschek and V. Ribitsch (2005). "Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **260**(1-3): 101-108.
- Fu, X. C., G. P. Wang, W. Q. Liang and M. S. S. Chow (2004). "Prediction of drug release from HPMC matrices: effect of physicochemical properties of drug and polymer concentration." Journal of Controlled Release **95**(2): 209-216.
- Georgopoulos, S. T., P. A. Tarantili, E. Avgerinos, A. G. Andreopoulos and E. G. Koukios (2005). "Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues." Polymer Degradation and Stability **90**(2): 303-312.
- Gonelimali, F. D., J. H. Lin, W. H. Miao, J. H. Xuan, F. Charles, M. L. Chen and S. R. Hatab (2018). "Antimicrobial Properties and Mechanism of Action of Some Plant Extracts Against Food Pathogens and Spoilage Microorganisms." Frontiers in Microbiology **9**.
- H Kasprzyk, K. W. (2004). "Some aspects of estimation of the crystallinity of gamma radiation wood cellulose by FTIR spectroscopy " Acta Sci. Pol. Silvarum.
- Haji, A. and M. Naebe (2020). "Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and natural dyes: A review." Journal of Cleaner Production **265**.
- Hauser, P. J. and A. H. Tabba (2001). "Improving the environmental and economic aspects of cotton dyeing using a cationised cotton." Coloration Technology **117**(5): 282-288.
- Hinterstoisser, B. and L. Salmén (2000). "Application of dynamic 2D FTIR to cellulose." Vibrational Spectroscopy **22**(1-2): 111-118.

- Hussain, T., S. Ahmed and A. Qayum (2008). "Effect of different softeners and sanforising treatment on pilling performance of polyester/viscose blended fabrics." Coloration Technology **124**(6): 375-378.
- Ibrahim, N. A., T. F. Khalifa, M. B. El-Hossamy and T. M. Tawfik (2010). "Effect of Knit Structure and Finishing Treatments on Functional and Comfort Properties of Cotton Knitted Fabrics." Journal of Industrial Textiles **40**(1): 49-64.
- Ipek, Y. (2022). "Eco-Friendly, Thermal Resistant Cotton Fabric Enhanced with Nano Zinc Borate Powder." Fibers and Polymers **23**(12): 3435-3441.
- K Mathiyarasi, M. M., P Balasubramaniam, SP Sebastian (2020). "Characterization of organic compounds in soil irrigated with treated paper board mill effluent using FTIR." The Pharma Innovation Journal.
- Kaith, B. S., A. S. Singha, S. Kumar and B. N. Misra (2005). "FAS-H₂O₂ initiated graft copolymerization of methylmethacrylate onto flax and evaluation of some physical and chemical properties." Journal of Polymer Materials **22**(4): 425-431.
- Kalia, S., B. S. Kaith and I. Kaur (2009). "Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites-A Review." Polymer Engineering and Science **49**(7): 1253-1272.
- Kalia, S., B. S. Kaith, S. Sharma and B. Bhardwaj (2008). "Mechanical properties of flax-g-poly(methyl acrylate) reinforced phenolic composites." Fibers and Polymers **9**(4): 416-422.
- Kundu, C. K., X. Wang, L. Song and Y. Hu (2020). "Chitosan-based flame retardant coatings for polyamide 66 textiles: One-pot deposition versus layer-by-layer assembly." International Journal of Biological Macromolecules **143**: 1-10.
- Mavric, Z., B. Tomsic and B. Simoncic (2018). "Recent Advances in the Ultraviolet Protection Finishing of Textiles." Tekstilec **61**(3): 201-220.
- Montazer, M., F. Mazaheri, S. Khosravian, M. Azimi, M. B. Moghadam and A. H. Sadeghi (2011). "Application of Resins and Crosslinking Agents on Fiber Blend Fabric to Reduce Pilling Performance, Optimized by Response Surface Methodology." Journal of Vinyl & Additive Technology **17**(3): 213-221.
- Nugrahaeni, F., & Okvianida, R. (2022). "The effect of HPMC concentration as a gelling agent on color stability of copigmented blush gel extract of purple sweet "In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science **Vol. 1041, No. 1**: 012070.

- Oldak, D., H. Kaczmarek, T. Buffeteau and C. Sourisseau (2005). "Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and Raman spectroscopies." Journal of Materials Science **40**(16): 4189-4198.
- Peran, J. and S. E. Razic (2020). "Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification." Textile Research Journal **90**(9-10): 1174-1197.
- Princi, E., S. Vicini, E. Pedemonte, N. Proietti, D. Capitani, A. L. Segare, L. D'Orazio, G. Gentile, C. Polcaro and E. Martuscelli (2004). "Physical and chemical characterization of cellulose based textiles modified by periodate oxidation." Macromolecular Symposia **218**: 343-352.
- Qiao, X. R., K. J. Fang, X. M. Liu, J. X. Gong, S. Zhang, J. K. Wang and M. Zhang (2022). "Different influences of hydroxypropyl methyl cellulose pretreatment on surface properties of cotton and polyamide in inkjet printing." Progress in Organic Coatings **165**.
- Qiao, X. R., K. J. Fang, X. M. Liu, J. X. Gong, S. Zhang, J. K. Wang, M. Zhang and F. Y. Sun (2023). "High viscosity hydroxypropyl methyl cellulose to improve inkjet printing for cotton/polyamide fabrics." Industrial Crops and Products **191**.
- Qin, Q., R. H. Guo, E. H. Ren, X. X. Lai, C. Cui, H. Y. Xiao, M. Zhou, G. Yao, S. X. Jiang and J. W. Lan (2020). "Waste Cotton Fabric/Zinc Borate Composite Aerogel with Excellent Flame Retardancy." Acs Sustainable Chemistry & Engineering **8**(28): 10335-10344.
- Ray, D., B. K. Sarkar, A. K. Rana and N. R. Bose (2001). "Effect of alkali treated jute fibres on composite properties." Bulletin of Materials Science **24**(2): 129-135.
- Reddy, C. V., G. V. S. S. Sarma, R. V. S. S. N. Ravikumar and J. Shim (2016). "Synthesis and spectroscopic characterizations of copper ions doped zinc borate nanoparticles." Optik **127**(10): 4536-4540.
- Schubert, D. M. (2019). "Hydrated Zinc Borates and Their Industrial Use." Molecules **24**(13).
- Shirvan, A. R., M. Shakeri and A. Bashari (2019). "Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles." Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology: 107-133.
- Sreekala, M. S., M. G. Kumaran, S. Joseph, M. Jacob and S. Thomas (2000). "Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: Influence of fibre surface modifications on the mechanical performance." Applied Composite Materials **7**(5-6): 295-329.

- Ucar, G., C. G. Staccioli and M. Stoll (1996). "Chemical composition and ultrastructure of a fossil wood from the genus of ancestral sequoia." Holz Als Roh-Und Werkstoff **54**(6): 411-421.
- Visakh, P. M. and S. Thomas (2010). "Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass." Waste and Biomass Valorization **1**(1): 121-134.
- Vladimirtseva, E. L., S. V. Smirnova, O. I. Odintsova and M. V. Vinokurov (2016). "Flame-retardant finishing of different textiles." Russian Journal of General Chemistry **86**(2): 460-469.
- Wang, H. T. and D. M. Lewis (2002). "Chemical modification of cotton to improve fibre dyeability." Coloration Technology **118**(4): 159-168.
- Wang, J., Yu, D., Zeng, C., Ji, X., Ye, L., Zhou, P., & Zhao, S. (2024). "Effect of Textile Layers and Hydroxypropyl Methylcellulose on Flexural Behavior of TRLC Thin Plates." Buildings, **14**(4), : 924.
- Wang, R. and Q. Xiao (2020). "Study on pilling performance of polyester-cotton blended woven fabrics." Journal of Engineered Fibers and Fabrics **15**.
- Wang, S., X. F. Sui, Y. Z. Li, J. W. Li, H. Xu, Y. Zhong, L. P. Zhang and Z. P. Mao (2016). "Durable flame retardant finishing of cotton fabrics with organosilicon functionalized cyclotriphosphazene." Polymer Degradation and Stability **128**: 22-28.
- Wei, X. R., D. J. Chen, X. L. Zhao, J. N. Luo, H. X. Wang and P. X. Jia (2021). "Underwater Adhesive HPMC/SiW-PDMAEMA/Fe Hydrogel with Self-Healing, Conductive, and Reversible Adhesive Properties." Acs Applied Polymer Materials **3**(2): 837-846.
- Xie, K. L., A. Q. Gao and Y. S. Zhang (2013). "Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen." Carbohydrate Polymers **98**(1): 706-710.
- Xie, Y. J., C. A. S. Hill, Z. F. Xiao, H. Militz and C. Mai (2010). "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review." Composites Part a-Applied Science and Manufacturing **41**(7): 806-819.
- Xing, Y. J., X. J. Yang and J. J. Dai (2007). "Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method." Journal of Sol-Gel Science and Technology **43**(2): 187-192.
- Yazdanshenas, M. E. and M. Shateri-Khalilabad (2013). "In situ synthesis of silver nanoparticles on alkali-treated cotton fabrics." Journal of Industrial Textiles **42**(4): 459-474.

- Yu, M., G. T. Gu, W. D. Meng and F. L. Qing (2007). "Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent." Applied Surface Science **253**(7): 3669-3673.
- Zhou, C. E. and C. W. Kan (2014). "Plasma-assisted regenerable chitosan antimicrobial finishing for cotton." Cellulose **21**(4): 2951-2962.
- Zhou, X. Y., Z. Z. Zhang, X. H. Xu, F. Guo, X. T. Zhu, X. H. Men and B. Ge (2013). "Robust and Durable Superhydrophobic Cotton Fabrics for Oil/Water Separation." Acs Applied Materials & Interfaces **5**(15): 7208-7214.
- Zille, A., F. R. Oliveira and A. P. Souto (2015). "Plasma Treatment in Textile Industry." Plasma Processes and Polymers **12**(2): 98-131.