

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**POLYESTER KUMAŞLARIN İNDİGO BOYAR MADDELERİ İLE
BOYANABİLİRLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ İÇİN POLİ(VİNİL ALKOL) VE
MODİFİYE POLİ(VİNİL ALKOL) POLİMERLERİ İLE MODİFİYE
EDİLMESİ**

Meryem KALKAN ERDOĞAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Meryem Kalkan ERDOĞAN tarafından hazırlanan “**Polyester Kumaşların İndigo Boyar Maddeleri ile Boyanabilirliğinin Geliştirilmesi için Poli(vinil alkol) ve Modifiye Poli(vinil alkol) Polimerleri ile Modifiye Edilmesi**” adlı tez çalışması 06/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Teoman TİNÇER
Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Hatice Kaplan CAN
Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Zarife MISIRLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06/07/2017



Meryem KALKAN ERDOĞAN

ÖZET

Doktora Tezi

POLYESTER KUMAŞLARIN İNDİGO BOYAR MADDELERİ İLE
BOYANABİLİRLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ İÇİN POLİ(VİNİL ALKOL) VE
MODİFİYE POLİ(VİNİL ALKOL) POLİMERLERİ İLE MODİFİYE EDİLMESİ

Meryem KALKAN ERDOĞAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

Bu çalışmada, tekstil sanayiinde önemli sentetik liflerden olan poli(etilen teraftalat) (PET) esaslı polyester (PES) kumaşların, indigo boyarmaddesi ile pamuklu denim (kot) kumaşlara benzer şekilde yüzeysel ve kesintisiz olarak soğukta boyanabilmesi amacıyla, poli(vinil alkol) (PVA) ve farklı bileşimlerde sentezlenen modifiye PVA (M-PVA) polimerlerini kullanarak fiziksel ve kimyasal yöntemler ile modifikasyonu gerçekleştirildi. M-PVA polimerleri, PVA varlığında glisidil metakrilat (GMA), hidroksietil metakrilat (HEMA) ve N-vinil prolidon (NVP) monomerlerinin radikalik polimerizasyonu ile, sırasıyla, PVA-ko-poli(glisidil metakrilat) (PVA-ko-PGMA), PVA-ko-poli(hidroksi etilmetakrilat) (PVA-ko-PHEMA) ve PVA-ko-poli(N-vinilpirolidon) (PVA-ko-PNVP) aşırı kopolimerleri şeklinde sentezlendi. PVA ve M-PVA ile modifikasyon öncesi PES kumaşlar, farklı derişimdeki NaOH çözeltilerinde alkali hidroliz ön işlemine tabi tutularak hidroliz dereceleri ve buna bağlı olarak dökümlülükleri farklı kumaşlar hazırlandı. PVA ve M-PVA polimerleri ile yüzey modifikasyonu işlemleri hidroliz dereceleri farklı PES kumaşlara ayrı ayrı uygulandı. M-PVA polimerlerinin ve modifiye PES kumaşların yapısal analizi ATR-FTIR, H-NMR ve XPS spektroskopik teknikleri, morfolojik analizi ise SEM ile yapıldı. Modifiye PES kumaşların hidrofilitesi yüzey temas açısı sonuçları ile değerlendirildi. Kumaşların kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin yüzey modifikasyonu ile değişimleri incelendi. Son olarak modifiye PES kumaşların indigo ile boyama işlemleri sonrası fiziksel etkiler karşısında renk değiştirme yetenekleri, ışık, sürtme ve yıkama haslık test sonuçlarına dayanarak değerlendirildi.

Temmuz 2017, 222 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polyester, yüzey modifikasyonu, modifiye poli(vinil alkol), aşırı kopolimer, indigo boya, yüzeysel boyama

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

MODIFICATION OF POLYESTER FABRICS WITH POLY(VINYL ALCOHOL) AND MODIFIED POLY(VINYL ALCOHOL) TO IMPROVE THE DYEABILITY OF POLYESTER FABRICS WITH INDIGO DYES

Meryem KALKAN ERDOĞAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

In this study, to provide cold continuous ring dyeing with indigo dyes similar to cotton denim fabrics to poly (ethylene terephthalate) (PET) based polyester (PES) fabrics, which are one of the most important synthetic fibers used in the textile industry, physical and chemical modification processes were carried out using poly(vinyl alcohol) (PVA) and modified PVA polymers (M-PVA) synthesized with different compositions. M-PVA polymers were synthesized as graft copolymers of PVA-co-poly(glycidyl methacrylate) (PVA-co-PGMA), PVA-co-poly(hydroxyethyl methacrylate) (PVA-co-PHEMA) and PVA-co-poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVA-co-PNVP), respectively, by free radical polymerisation of glycidyl methacrylate (GMA), hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and N-vinyl pyrrolidone (NVP) monomers in presence of PVA. Prior to modification with PVA and M-PVA, PES fabrics were subjected to alkaline hydrolysis pretreatment in NaOH solutions at different concentrations to prepare different fabrics with different hydrolysis degree and consequently, drapability. Surface modification processes with PVA and M-PVA polymers were applied separately to PES fabrics with different hydrolysis degrees. Structural analysis of M-PVA polymers and modified PES fabrics were performed by ATR-FTIR, H-NMR and XPS spectroscopic techniques, and morphological analysis by SEM. The hydrophilicity of the modified PES fabrics was evaluated by the surface contact angle results. The changes in mechanical properties of the fabrics such as tensile strength and tear strength with surface modification were also investigated. Finally, the ability of the modified PES fabrics to change their color in response to physical effects after indigo dyeing was evaluated based on light, rub and wash fastness test results.

July 2017, 222 pages

Key Words: Polyester, Surface modification, modified poly(vinyl alcohol), graft copolymer, indigo dye, ring dyeing

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de etkin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan, hayata karşı duruşunu örnek aldığım ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN 'e (Kimya Anabilim Dalı) ve danışmanlığında yüksek lisans yapma fırsatı bulduğum, derin bilgi birikiminin yanı sıra insani değerleri ile şahsıma çok şey katan beni ilk yetiştiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet SAÇAK 'a (Kimya Anabilim Dalı), çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen değerli dostlarım Yrd. Doç. Dr. Nuray YILMAZ BARAN ve, Araş. Gör. Dr. Gözde AYDOĞDU TIĞ 'a, değerli katkılarından dolayı SANKO Tekstil İşletmeleri A.Ş İSKO Şubesi ARGE Müdürü sayın Dr. Agamirze HAMİTBEYLİ 'ye, Teknoloji Geliştirme biriminden sayın Dr. Özgür AKDEMİR 'e ve ekip arkadaşlarına, Polimer Kimyası Araştırma laboratuvarında birlikte çalıştığım arkadaşlarım ve öğrencilerime, çalışmalarım süresince birçok fedakârlık ve anlayış göstererek beni destekleyen, çok değerli eşim Dr. Hakan ERDOĞAN 'a, bu günlere gelmemde büyük emeği olan, zor zamanlarımda her türlü ilgi, sevgi ve desteğini esirgemediğim yanımda olan biricik aileme ve varlığıyla neşe saçan canım oğluma en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 'Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Bilim ve Teknoloji Genel Müdürlüğü Sanayi Tezleri Programı (0799.STZ.2014-SAN-TEZ) ' ' tarafından desteklenmiştir.

Meryem KALKAN ERDOĞAN
Ankara, Temmuz 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Tekstilde Kullanılan Polimerler	3
2.2 Tekstil Polimerlerinin İşleme Teknikleri.....	5
2.2.1 Lif hazırlama	5
2.2.2 Dokumasız kumaş	6
2.2.3 Dokumalar	8
2.3 PES	10
2.3.1 PET	10
2.4 Tekstil Malzemelerinin Modifikasyonu	14
2.4.1 Fiziksel modifikasyon	15
2.4.2 Kimyasal modifikasyon	19
2.4.3 Yığın (bulk) modifikasyon.....	26
2.4.4 Tekstil modifikasyonunda kullanılan polimerler	26
2.4.4.1 PVA	27
2.5 Tekstillere Boyanması	32
2.5.1 İndigo boya	35
2.5.2 Boyama teknikleri	36
2.5.3 Kumaş boyama işlemi.....	39
2.6 Tekstilde Kullanılan Test Yöntemleri	40
2.6.1 Mekanik testler.....	40
2.6.2 Haslık testleri.....	43
2.7 Kaynak Özetleri	45
2.7.1 Tekstillere modifikasyon yöntemleri	45
2.7.1.1 Fiziksel modifikasyon	45
2.7.1.2 Tekstillere kimyasal modifikasyonu	49
2.7.2 Modifikasyon ile kazandırılmış özellikler	52
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	60
3.1 Materyal.....	60
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	60
3.1.2 Çalışmalarda kullanılan cihazlar	61
3.2 Yöntem	62
3.2.1 M-PVA polimerlerinin sentezi	62
3.2.1.1 PVA-ko-PGMA	62
3.2.1.2 PVA-ko-PHEMA.....	63
3.2.1.3 PVA-GMA-ko-PNVP	64
3.2.2 PES kumaşların alkali hidrolizi.....	65

3.2.3 PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel modifikasyonu.....	66
3.2.4 PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile kimyasal modifikasyonu.....	67
3.2.4.1 Çapraz bağlanma ile modifikasyon	67
3.2.4.2 Aşılama ile modifikasyon.....	67
3.2.5 İndigo boya ile boyama ve boyama sonrası testler.....	68
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları	70
3.3.1 ATR-FTIR	70
3.3.2 ¹ H-NMR	70
3.3.3 XPS	71
3.3.4 Yüzey temas açısı ölçümü ve hidrofilitite	71
3.3.5 SEM	71
3.3.6 Mekanik özelliklerinin incelenmesi	71
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	73
4.1 PVA Kopolimerleri	73
4.1.1 PVA-ko-PGMA hın sentezi ve karakterizasyon.....	74
4.1.2 PVA-ko-PHEMA.....	79
4.1.3 PVA-GMA-ko-PNVP	83
4.2 Alkali Hidroliz	91
4.2.1 Karakterizasyon çalışmaları	94
4.2.1.1 ATR-FTIR	94
4.2.1.2 XPS analizi.....	96
4.2.1.3 SEM görüntüleri	99
4.3 PES Kumaşların PVA ve M-PVA Polimerleri ile Fiziksel Modifikasyonu	100
4.3.1 Karakterizasyon çalışmaları	102
4.3.1.1 XPS analizi.....	102
4.3.1.2 SEM görüntüleri	104
4.4 PES Kumaşların PVA ve M-PVA Polimerleri ile Kimyasal Modifikasyonu	105
4.4.1 Çapraz bağlanma reaksiyonları ile kimyasal modifikasyon	105
4.4.1.1 PVA çapraz bağlanması	105
4.4.1.2 M- PVA polimerlerinin çapraz bağlanması.....	110
4.4.2 Karakterizasyon çalışmaları	111
4.4.2.2 XPS analizi.....	112
4.4.2.3 SEM görüntüleri	118
4.4.3 Aşılama ile kimyasal modifikasyon	120
4.4.3.1 PVA hın PES kumaşa aşılması	120
4.4.3.2 M-PVA polimerlerinin PES kumaşa aşılması	125
4.4.4 Karakterizasyon çalışmaları	126
4.4.4.1 XPS analizleri	126
4.4.4.2 SEM görüntüleri	132
4.5 Modifiye PES Kumaşların Özellikleri.....	134
4.5.1 Yüzey hidrofilitelerinin incelenmesi.....	134
4.5.1.1 Alkali hidroliz olmuş PES kumaşlar	134
4.5.1.2 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşlar.....	139

4.5.1.3 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış kumaşlar	144
4.5.1.4 PVA ve M-PVA polimerleri aşılınmış kumaşlar	150
4.5.2 Mekanik özelliklerinin incelenmesi	155
4.5.2.1 Alkali hidroliz olmuş kumaşlar.....	155
4.5.2.2 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşlar	157
4.5.2.3 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş kumaşlar.....	166
4.5.2.4 PVA ve M-PVA polimerleri aşılınmış kumaşlar	175
4.6 HPES ve Modifiye HPES Kumaşların İndigo ile Boyaması	182
4.6.1 HPES kumaşların boyanması	186
4.6.2 PVA ve M- PVA polimerleri fiziksel kaplanmış kumaşların boyanması	189
4.6.3 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı kumaşların boyanması	193
4.6.4 PVA ve M- PVA polimerleri aşılınmış kumaşların boyanması	199
5. SONUÇLAR	203
KAYNAKLAR	207
ÖZGEÇMİŞ.....	220

SİMGELER DİZİNİ

M_w	Kütlece ortalama mol kütlesi
M_n	Sayıca ortalama mol kütlesi
Naylon 6,6	Poli(hekzametilen adipamit)
Naylon 6	Poli(ϵ -kaprolaktam)

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
APS	Amonyum peroksidisülfat
AMPS	Amonyum monopersulfat
AIBN	Azobis(izobütironitril)
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
BPO	Benzoil peroksit
CIE lab	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu tarafından belirtilen matematiksel tanımlı renk tanımlama sistemi
CAS	Seryum amonyum sülfat
CD	Siklodekstrin
CRP	Kontrollü yaşayan polimerizasyon
Dk	Dakika
DMF	N,N-dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
EDANA	Avrupa Tek Kullanımlık Ürünler ve Dokunmamış Yüzeyler Birliği
EVA	Etilen vinil asetat
GMA	Glisidil metakrilat
$^1\text{H-NMR}$	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HPES	Hidroliz olmuş PES kumaş
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
INDA	Dokunmamış Yüzey Kumaş Endüstrisi Birliği
KPS	Potasyum peroksidisülfat
M-PVA	Modifiye PVA
MPa	Megapaskal
NMP	N-metil prolidon
PA	Poli(amit)
PAN	Poli(akrilonitril)
PDMS	Poli(dimetil siloksan)
PE	Poli(etilen)
PES	Polyester
PET	Poli(etilen teraftalat)
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
PHEMA	Poli(hidroksietil metakrilat)
PNVP	Poli(N-vinil 2-prolidon)
PP	Poli(propilen)

PVA	Poli(vinil alkol)
PVC	Poli(vinil klorür)
PVDC	Poli(viniliden klorür)
PU	Poliüretan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofur
UV	Mor ötesi
UPES	İşlem görmemiş PES kumaş
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dokuma kumaşlarda kullanılan temel örgü yapıları (Çiftçi 2014)	9
Şekil 2.2 PET liflerin yapısı	10
Şekil 2.3 Endüstride PET lifin üretimi	11
Şekil 2.4 Endüstride PET liflerin üretimini gösteren iş akış diyagramı (Anonymous 2015)	11
Şekil 2.5 Farklı mukavemet değerlerine sahip PET liflerin gerilim gerinim eğrileri (Hegde vd. 2004b)	13
Şekil 2.6 Sentetik tekstil lif/kumaşlarına uygulanan modifikasyon yöntemleri	15
Şekil 2.7 Laminasyon tekniği ile kaplanmış kumaşa ait SEM mikrografı (Buyle 2012)	18
Şekil 2.8 Aşılama kopolimer eldesi için kullanılan yöntemler (yollar) (Kang vd. 2015)	23
Şekil 2.9 CRP yolu ile selüloz yüzeyinin fonksiyonlandırılması (Hansson vd. 2013)	24
Şekil 2.10 Selüloz kumaşa CD in polikarboksilik asit üzerinden çapraz bağlanma tepkimesi (Martel vd. 2002a)	24
Şekil 2.11 PET lifin sulu ortamdaki alkali hidroliz mekanizması (McIntyre 1998)	25
Şekil 2.12 PET lifin sulu asidik ve bazik ortamlarda hidrolizi sonucu oluşan türler	26
Şekil 2.13 PVA nın yapısı	28
Şekil 2.14 Farklı hidroliz derecelerine sahip PVA çekme dayanımı (Anonymous 2011)	30
Şekil 2.15 Tamamıyla hidroliz ve kısmi hidrolizli PVA zincirlerindeki hidrojen bağı	30
Şekil 2.16 N-izopropil akrilamid (NIPAM) monomerinin PVA zincirine aşılması (Yang vd. 2012)	31
Şekil 2.17 PVA nın maleik anhidrit ile asit katalizli çapraz bağlanma tepkimesi (Gohil vd. 2006a, Qin ve Wang 2008)	32
Şekil 2.18 İndigofera bitkisi ve bu bitkiden elde edilen indigo boyanın öncüsü indikanın yapısı	36
Şekil 2.19 İndigo boyanın yükseltgenmiş ve indirgenmiş yapısı	36
Şekil 2.20 E-kontrol yöntemi ile kumaş boyanması işlemi (Monforts 2016)	40
Şekil 2.21 Gri skala türleri	44
Şekil 2.22 Pad-dry yöntemi ile ZnO ve PVP polimerinin pamuklu kumaşa kaplanma işlemi (Selvam vd. 2012)	47
Şekil 2.23 LBL düzenlenme ile kumaş yüzeyinin çok tabakalı modifikasyonu	50
(Malucelli 2016a)	50
Şekil 2.24 PoliCTR-bCD ile kaplanmış PP liflerin dispers bir boya olan Blue artisin BSQ molekülleri ile olan etkileşimleri (Ghoul vd. 2010)	58
Şekil 3.1 PVA-ko-PGMA kopolimerinin sentez şeması	63
Şekil 3.2 PVA-ko-PHEMA kopolimerinin sentez şeması	64
Şekil 3.3 Hidroliz işleminin basamaklarını gösteren akış diyagramı	66
Şekil 3.4 CIE sistemindeki L*a*b* renk koordinatları	70

Şekil 4.1 Kopolimerleşme tepkimelerinde kullanılan APS ve AIBN başlatıcılarının bozunması ile oluşan radikalik türler ile PVA'ya olası aşılama tepkimesi	73
Şekil 4.2 PVA, PGMA ve PVA-ko-PGMA kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumları	76
Şekil 4.3 PVA, PGMA ve PVA-ko-PGMA kopolimerine ait ¹ H-NMR spektrumları	79
Şekil 4.4 PVA, PHEMA ve PVA-ko-PHEMA kopolimerlerine ait ATR-FTIR spektrumu.....	81
Şekil 4.5 PVA, PHEMA ve PVA-ko-PHEMA kopolimerine ait ¹ H-NMR spektrumları	83
Şekil 4.6 PVA-GMA önpolimeri	84
Şekil 4.7 PVA ile GMA'nın olası tepkimeleri: 1) ester değişim tepkimesi (transesterifikasyon), 2) epoksi halka açılması (De Smedt vd. 1995, Crispim-Edson vd. 2006).....	85
Şekil 4.8 PVA ve PVA-GMA önpolimerine ait FTIR spektrumları.....	86
Şekil 4.9 PNVP ve PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumları	87
Şekil 4.10 PVA ve PVA-GMA önpolimerine ait ¹ H-NMR spektrumu	89
Şekil 4.11 PVA ve modifiye PVA önpolimerine ait ¹ H-NMR spektrumu	89
Şekil 4.12 PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerinin sentez şeması	91
Şekil 4.13 UPES ve 300HPES kumaşlara ait FTIR spektrumları.....	95
Şekil 4.14 UPES ve 300HPES kumaşlara ait genel tarama XPS spektrumları.....	97
Şekil 4.15 a. UPES, b. 300HPES kumaşların C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumları.....	98
Şekil 4.16 a. UPES, b. 100HPES, c. 200HPES, d. 300HPES kumaşlara ait SEM mikrografları.....	100
Şekil 4.17 %3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış PVA/300HPES kumaşın genel tarama XPS spektrumu.....	103
Şekil 4.18 %3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış PVA/300HPES kumaşın C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumu.....	103
Şekil 4.19 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA/300HPES, b. PVA-ko-PGMA/300HPES, c. PVA-ko-PHEMA/300HPES, d. PVA-GMA-ko-PNVP/300HPES	105
Şekil 4.20 Farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeylerine kaplanan % PVA miktarının çapraz bağlanma ile kimyasal modifikasyon işleminde çapraz bağlayıcı türü ile değişimi	107
Şekil 4.21 Çapraz bağlanma ile kimyasal modifikasyon işleminde farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeylerine kaplanan % PVA miktarının çapraz bağlayıcı maleik anhidrit derişimi ile değişimi	108
Şekil 4.22 Alkali hidroliz olmuş HPES kumaşlara PVA'nın maleik anhidrit ile çapraz bağlanması sonucunda oluşabilecek olası ürünler (Gohil vd. 2006b, Qin vd. 2008, Peresin vd. 2014).....	109
Şekil 4.23 300HPES ve PVA-ÇB-300HPES kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumu	112
Şekil 4.24 PVA-ÇB-300HPES kumaşın genel tarama XPS spektrumu	113

4.25 PVA-ÇB-300HPES kumaşın C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumları	114
Şekil 4.26 a. PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşlara ait C1s ve O1s genel tarama XPS spektrumları.....	116
Şekil 4.27 a. PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşlara ait C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumları	117
Şekil 4.28 PVA ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş UPES ve farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA-ÇB-UPES, b. PVA-ÇB-100HPES, c. PVA-ÇB-300HPES	119
Şekil 4.29 M-PVA polimerlerinin çapraz bağlanması ile hazırlanan modifiye HPES kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES	120
Şekil 4.30 PES yüzeyinde Ce(IV) kullanılarak makroradikal oluşumu (Chansook ve Kiatkamjornwong 2003).....	121
Şekil 4.31 PES kumaş yüzeyine aşıl原因an % PVA miktarının başlatıcı türü ile değişimi	123
Şekil 4.32 PES kumaş yüzeyine aşıl原因an % PVA miktarının CAS derişimi ile değişimi	125
Şekil 4.33 300HPES ve PVA-g-300HPES kumaşlara ait genel tarama XPS spektrumları	128
Şekil 4.34 PVA-g-300HPES kumaşın C1s ve O1s kısmi taramalarına ait XPS spektrumu	128
Şekil 4.35 PVA'nın PES yüzeye Ce(IV) iyonu ile aşıl原因ması.....	129
Şekil 4.36 a. PVA-ko-PGMA-g-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-g-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşlara ait genel tarama XPS spektrumları.....	130
Şekil 4.37 a. PVA-ko-PGMA-g-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-g-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşlara ait kısmi tarama XPS spektrumları.....	131
Şekil 4.38 PVA ve M-PVA polimerleri aşıl原因mış 300HPES kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA, b. PVA-ko-PGMA, c. PVA-ko-PHEMA ve d) PVA-GMA-ko-PNVP	133
Şekil 4.39 Hidrofilik ve pürüzlü bir yüzeyde su damlasının davranışı (Bico vd. 2002)	135
Şekil 4.40 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	137
Şekil 4.41 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı görüntülerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	138
Şekil 4.42 a. % 1, b.% 3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşların temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi	140
Şekil 4.43 PVA-ko-PGMA polimerinin farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara fiziksel olarak kaplanması sonrası kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi	141

Şekil 4.44 PVA-ko-PHEMA polimerinin farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara fiziksel olarak kaplanması sonrası kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi	142
Şekil 4.45 PVA-GMA-ko-PNVP polimerinin farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara fiziksel olarak kaplanması sonrası kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi	143
Şekil 4.46 PVA ile çapraz bağlanmış HPES kumaşların a. ıslanma sürelerinin, b. temas açısı değerlerinin % PVA içerikleri ile değişimi.....	146
Şekil 4.47 PVA-ko-PGMA kopolimeri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	147
Şekil 4.48 PVA-ko-PHEMA kopolimeri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	148
Şekil 4.49 PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	149
Şekil 4.50 PVA aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	151
Şekil 4.51 PVA-ko-PGMA aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	152
Şekil 4.52 PVA-ko-PHEMA aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	153
Şekil 4.53 PVA-GMA-ko-PNVP aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi.....	154
Şekil 4.54 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan a. kopma ve b. yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri.....	156
Şekil 4.55 a. %1, b. %3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların kopma testlerinden elde edilen kuvvet-uzama eğrileri	158
Şekil 4.56 a. % 1, b. %3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların yırtılma mukavemeti testlerinden elde edilen kuvvet-uzama eğrileri.....	159
Şekil 4.57 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri.....	162
Şekil 4.58 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri.....	164
Şekil 4.59 Alkali hidroliz, %1 ve %3 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış PES kumaşların a. kopma kuvveti, b. yırtılma kuvveti değerlerinin toplu halde gösterimi	165
Şekil 4.60 Farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşların farklı miktarlarda PVA ile çapraz bağlanma ile modifikasyon sonrası çekme etkisi altındaki kuvvet- uzama eğrileri	168

Şekil 4.61 Farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşların farklı miktarlarda PVA ile çapraz bağlanması sonrası yırtılma testi sonunda gösterdiği kuvvet-uzama eğrileri	170
Şekil 4.62 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların a.PVA-ko-PGMA, b.PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile çapraz bağlanması sonrası uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri (devam).....	173
Şekil 4.63 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların a.PVA-ko-PGMA, b.PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile çapraz bağlı modifikasyonu sonrası uygulanan yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri	174
Şekil 4.64 M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanma yoluyla modifikasyon işleminden geçmiş farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların a. kopma, b. yırtılma kuvveti değerlerinin toplu olarak gösterimi	175
Şekil 4.65 Farklı hidroliz derecelerine sahip PVA aşılansmış kumaşların a. kopma, b. yırtılma mukavemeti testlerinden elde edilen kopma-uzama eğrileri	177
Şekil 4.66 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşlara uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri	179
Şekil 4.67 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşlara uygulanan yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri	181
Şekil 4.68 M-PVA polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların a. kopma, b. yırtılma kuvveti değerlerinin toplu olarak gösterimi	182
Şekil 4.69 İndigonun yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında gerçekleşen tepkimeleri ile farklı pH değerlerinde indigo molekülünün aldığı çözümlü tuz yapıları (Baig 2010)	183
Şekil 4.70 İndigo boya indirgenmesinde kullanılan sodyum hidrosülfidin sulu ortamdaki verdiği tepkimeler (Bird 1975).....	184
Şekil 4.71 Farklı derişimlerde NaOH ve hidrosülfid çözeltileri ile seyreltilmiş indigo boya ile boyanmış A.UPES, B. 100HPES, C. 300HPES fotoğrafları	185
Şekil 4.72 Farklı hidroliz derecesine sahip boyanmış kumaşların fotoğrafları.....	187
Şekil 4.73 A. %1, B. %3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış ve farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış kumaşlara ait fotoğraflar	190
Şekil 4.74 M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış kumaşlar: A. PVA-ko-PGMA serisi, B. PVA-ko-PHEMA serisi, C. PVA-GMA-ko-PNVP serisi.....	190
Şekil 4.75 Farklı % PVA içeriklerine sahip PVA ile çapraz bağlı modifiye kumaşlara ait fotoğraflar: A. PVA-ÇB-100HPES serisi, B. PVA-ÇB-200HPES serisi, C. PVA-ÇB-300HPES serisi	194
Şekil 4.76 M-PVA ile çapraz bağlanmış kumaşlara ait fotoğraflar: A. PVA-ko-PGMA serisi, B. PVA-ko-PHEMA serisi, C. PVA-GMA-ko-PNVP serisi	198

Şekil 4.77 PVA ve M-PVA aşılannmış farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış kumaşlara ait fotoğraflar: A. PVA serisi, B. PVA-ko-PGMA serisi, C. PVA-ko-PHEMA serisi, D. PVA-GMA-ko-PNVP serisi201



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 PES grubundan üretilen tekstil ürünlerinin pamuk kökenli tekstil ürünlerine göre sahip olduğu avantajlar	4
Çizelge 2.2 Farklı lif malzemeleri kullanılarak hazırlanmış dokumasız kumaşların sahip olduğu olumlu/olumsuz özellikler (Patel ve Bhrambhatt 2015).....	8
Çizelge 2.3 PET filament ve kesikli liflerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri (Hegde vd. 2004b).....	13
Çizelge 2.4 Fiziksel modifikasyonda kullanılan tekstil kaplama yöntemleri ve özellikleri (Fung 2002, Bulut vd. 2008).....	19
Çizelge 2.5 Tekstil modifikasyonunda sıklıkla kullanılan polimerlerin sahip olduğu özellikler ve kullanıldığı tekstil ürünleri (Hallensleben 2000, Sen ve Damewood 2001, Fung 2002).....	27
Çizelge 2.6 Farklı sentetik polimerlere PVA'nın yapışabilirliği (g/mm) (Anonymous 2011).....	29
Çizelge 2.7 Tekstil malzemelerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerin özellikleri ve boyadığı lif türü (Baumann vd. 1966).....	33
Çizelge 2.7 Tekstil malzemelerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerin özellikleri ve boyadığı lif türü (Baumann vd. 1966) (Devam).....	34
Çizelge 2.8 Malzeme türüne göre kesikli veya kesintisiz olarak emdirme veya çektirme tekniği kullanılarak gerçekleştirilen boyama yöntemleri (http://www.tekstildershanesi.com.tr , http://www.teonline.com).....	38
Çizelge 2.9 Tekstil örneklerine uygulanan fiziksel ve kimyasal testler (hweb.deu.edu.tr 2016).....	41
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan PES kumaşların özellikleri.....	60
Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılan PVA türlerinin özellikleri.....	60
Çizelge 3.3 Kumaşların boyama banyosunda kullanılmak üzere hazırlanan stok indigo boya çözeltisinin içerdiği kimyasallar ve çözelti içindeki derişimleri.....	68
Çizelge 4.1 Farklı koşullarda gerçekleştirilen alkali hidroliz sonrasında PES kumaşlarda gözlenen % kütle kaybı değerleri.....	93
Çizelge 4.2 UPES ve HPES kumaşların ATR-FTIR spektrumlarında gözlenen bantların dalgasayıları ve karşılık geldiği bağ türü	95
Çizelge 4.3 UPES ve 300HPES kumaşların XPS spektrumlarından elde edilen atomik yüzdeler ve bağlanma türlerine ait %bağlı bolluk değerleri	98
Çizelge 4.4 Farklı hidroliz derecesine sahip PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanması sonrası elde edilen % M-PVA verileri	102
Çizelge 4.5 %3 lükPVA ile fiziksel olarak kaplanmış 300HPES kumaşa ait XPS spektrumlarından elde edilen atomik yüzdeler ve bağlanma türlerine ait %bağlı bolluk değerleri.....	104
Çizelge 4.6 Farklı hidroliz derecesine sahip PES kumaşların M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanma ile kimyasal modifikasyon sonrası % M-PVA verileri	110
Çizelge 4.7 300HPES, PVA/300HPES ve PVA-ÇB-300HPES kumaşların kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen atomik yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağlı bolluk değerleri.....	114

Çizelge 4.8 M-PVA polimerlerinin çapraz bağlanması ile modifiye edilmiş 300HPES kumaşların kısmi ve genel tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerleri.....	118
Çizelge 4.9 Aşılama da kullanılan ısısal başlatıcıların farklı sıcaklıklardaki bozunma hız sabitleri ve bu değerlerinden hesaplanan $\tau_{1/2}$ değerleri.....	123
Çizelge 4.10 APS ve CAS başlatıcıları kullanılarak PES kumaş yüzeyine PVA'nın aşılama ile modifikasyonunda kumaşların içerdiği % PVA miktarına sıcaklığın etkisi (PES:100HPES, [APS]: 0,07 M, [CAS]: 0,05 M, PVA derişimi: %3 (w/V), süre: 20 dk).....	124
Çizelge 4.11 Farklı hidroliz derecesine sahip PES kumaşlara M-PVA polimerlerinin aşılması sonrası elde edilen % M-PVA verileri	126
Çizelge 4.12 300HPES, PVA/300HPES ve PVA-g-300HPES kumaşların kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerlerinin kıyaslamalı sonuçları.....	128
Çizelge 4.13 M-PVA polimerleri aşılansmış 300HPES kumaşların kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerlerinin kıyaslamalı sonuçları	132
Çizelge 4.14 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı ve ıslanma sürelerinin değişimi.....	144
Çizelge 4.15 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların temas açısı ve ıslanma süreleri	150
Çizelge 4.16 PVA ve M-PVA polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların temas açısı ve ıslanma süreleri	154
Çizelge 4.17 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan kopma ve yırtılma mukavemeti testlerine ait sonuçlar	157
Çizelge 4.18 % 1 ve %3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan kopma ve yırtılma mukavemeti testlerine ait sonuçlar	160
Çizelge 4.19 UPES, 100HPES ve 300HPES kumaşların % ΔE ve K/S değerleri üzerine indigo boya banyosu seyeltmede kullanılan NaOH ve hidrosülfite çözeltilerinin derişiminin etkisi.....	186
Çizelge 4.20 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların $L^*a^*b^*$ değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri.....	188
Çizelge 4.21 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları.....	189
Çizelge 4.22 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel modifikasyon işlemlerinden geçmiş farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların $L^*a^*b^*$ değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri.....	191
Çizelge 4.23 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak modifiye edilmiş farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları	193
Çizelge 4.24 Farklı %PVA içeriklerine sahip PVA ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların $L^*a^*b^*$ değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri	195
Çizelge 4.25 PVA ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecesine ve % PVA içeriğine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları	196

Çizelge 4.26 M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri	197
Çizelge 4.27 M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların K/S ve haslık testleri sonuçları	199
Çizelge 4.28 PVA ve M- PVA polimerleri aşılınmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri	200
Çizelge 4.29 PVA ve M- PVA polimerleri aşılınmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları	202



1. GİRİŞ

Doğal veya sentetik kökenli tekstil iplik/kumaşlarının modifiye edilmesiyle, istenilen amaca yönelik fonksiyonel tekstillerin hazırlanması, ilgili endüstriyel kurumların dikkatini çeken bir konudur. Bu amaçla, çeşitli tekniklerle birlikte farklı materyallerin kullanılmasıyla modifiye edilerek, değişik özellikler kazandırılmış tekstil iplik/kumaşları katma değeri yüksek malzemeler sınıfına girmekte ve başta giyim olmak üzere endüstride birçok alanda tercih edilmektedir.

Pamuklu kumaşların indigo ile boyanması sonrası hazırlanan denim kumaş ürünleri, dünya tekstil endüstrisinin giyim sektörü içerisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle üreticiler, denim kumaşlardan hazırlanmış yenilikçi ürünlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara yönelmiştir. Örneğin denim kumaşların yanı sıra, istenilen amaca yönelik pamuk/elastan, pamuk/Tencel, pamuk/PES gibi farklı karışımlar kullanılarak farklı desenler/efektlere sahip tekstil ürünler elde edilmektedir. Bu nedenle, %100 PES veya yüksek oranda PES içeren karışımlardan hazırlanacak olan denim kumaşların, tekstil sektöründe önemli bir açığı kapatacağı beklenmektedir.

PES lifler, hidrofilik doğal lifler ile karışabilir olmaları, bakımlarının kolay olması, kimyasallara ve UV ışınlarına karşı dirençli olması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde en çok tercih edilen sentetik liflerdir. Ancak, PES liflerin hidrofob yapısı, boyarmaddelerin bağlanacağı fonksiyonel gruplar içermemesi ve yüksek oranda kristalin bir yapıya sahip olması nedeniyle suda çözünen veya boyama için çözünebilir hale getirilen (indigo gibi) boyarmaddelerle, pamuğa benzer şekilde yüzeysel (ring) olarak atmosferik şartlarda boyanamamaktadır. İndigo boyar maddeleri ile atmosferik şartlarda boyanamayan PES lifleri, ancak yüksek sıcaklık ve basınç altında özel şartlarda boyandığında da boyarmaddeler liflerin/ipliklerin özüne kadar işlediğinden, yapılan yıkama/eskitme işlemlerinde istenen desen/efektler alınamamaktadır. Dolayısıyla, normal haliyle yüzeysel boyanamayan PES liflerin istenen görünüm ve efektlere sahip olacak şekilde boyanabilmesi için lif yüzeyinin modifiye edilmesi gerekmektedir. Her ne kadar literatürde PES liflerin boyanabilirliklerine yönelik çeşitli yöntemler önerilmiş

olsa da, pratikteki uygulama zorluğu ve yüksek maliyet gibi nedenlerden dolayı endüstride uygulama alanı bulamadıkları görülmektedir.

Gerçekleştirilen tez çalışmasıyla, tekstil sanayinde kullanılan en önemli sentetik lif olan poli(etilen tereftalat) (PET) esaslı PES kumaşlar modifiye edilerek, indigo boya ile yüzeysel ve kesintisiz (kontinü) olarak soğukta boyanabilmesi için uygun modifiye kimyasalları ve yöntemleri önerildi ve kullanıldı. PES kumaşların yüzey modifikasyonunda hem fiziksel ve hem de kimyasal yöntemler kullanılarak sonuçlar karşılaştırıldı. Bu amaçla, saf PVA polimerleri yanında tez kapsamında sentezlenen farklı bileşimlerde M-PVA kopolimerleri de kumaş yüzeylerine fiziksel ve kimyasal yöntemlerle uygulandı. Bu yöntemlerle PES kumaş yüzeylerinin hidrofilik özelliğe sahip olması hedeflendi. Ayrıca, modifikasyon yöntemlerinin ve işlem şartlarının PES kumaşların mekanik özelliklerinin ve indigo ile boyanma sonrası özellikleri üzerine etkisi detaylı şekilde incelendi.

Sonuç olarak indigo ile boyanmış modifiye PES kumaşların kesintisiz sistemde boyanıp boyanamayacağı ve fiziksel etkiler karşısında renk değiştirme yetenekleri için hangi yöntemler ve polimer malzemenin uygun olabileceği görüşleri deneysel çalışmalara ve tekniklerle desteklenerek sunuldu.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Tekstilde Kullanılan Polimerler

Tekstil endüstrisi, giyim sektörü başta olmak üzere inşaat, yol, otomobil, dekorasyon, medikal gibi birçok farklı alana hitap eden geniş bir ürün yelpazesine sahiptir ve tarımdan sonra dünyada ikinci en büyük endüstridir. Bu nedenle, ürün çeşitliliğini arttırmak için mevcut kullanılan doğal veya sentetik polimerlere değişik özellikleri kazandırma çalışmaları her geçen gün artmaktadır. Tekstilde kullanılan doğal polimerler arasında bir selüloz türevi olan pamuk, yüksek nem çekiciliği, kolay boyanabilir olması, hammaddesinin ucuz olması gibi istenilen özellikleri nedeniyle en sıklıkla kullanılan doğal polimer türüdür. Ancak pamuktan hazırlanan iplik/kumaşların fiziksel mukavemetinin (yırılma, aşınma) düşük olmasından dolayı endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğinin zayıf olması, kırışmasından dolayı bakımlarının zor olması, renk haslığının düşük olması gibi istenmeyen özellikleri ve artan tüketime karşı talebi karşılayamaması gibi sınırlamalar, üreticileri sentetik polimerlerin arayışına yönlendirmiştir (Basu 2012).

Sentetik polimerlerin tekstil endüstrisinde kullanılmaya başlaması, bir poliamit olan naylonun 1930 yılında W. Carothers (Du pont Araştırma Merkezi) tarafından bulunması ve 1939 yılında ilk kez tekstil lifi olarak ticarileştirilmesiyle başlamıştır. Sentetik polimerlerin tekstilde yaygınlaşması 1946 'da Du pont şirketinin ORLON adı altında büyük çaplı poli(akrilonitril) (PAN) üretimi ile devam etmiştir. PAN lifler, doğal bir polimer olan yün liflere büyük oranda benzerlik gösterdiğinden, yünden imal edilmiş malzemelere daha düşük maliyetli bir alternatif olarak daha çok giyim ve ev tekstili ürünlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Black vd. 2012). Tekstilde kullanılan bir diğer sentetik polimer ise, olefin polimerler olarak bilinen poli(propilen) (PP), poli(etilen) (PE) ve diğer olefinleri kapsayan çoğunluğu alifatik hidrokarbon zincirinden oluşan lif formuna getirilmiş termoplastik polimerlerdir. Olefin polimerler grubunu temsil eden bu polimerlerden PP, lif formuna getirilebilen çok yönlü bir malzeme iken, PE ise lif olarak kullanıma pek elverişli değildir. PP lifin tekstil endüstrisine girişi 1950 li yıllara

dayanmakta ve dünya tekstil endüstrisinde tüketimi gün geçtikçe artarak devam etmektedir (Hegde vd. 2004a).

1970 lerden sonra ise PES ler, sahip olduğu üstün özellikleri sayesinde zamanla tekstil sektörünü ele geçirmeyi başarmıştır. PES lifler, kütlece en az % 85 oranında sübstitute aromatik veya alifatik karboksilik asit esterleri içeren sentetik tekstil polimerlerine verilen addır (Hegde vd. 2004b). PES grubunu temsil eden en önemli polimer PET olarak bilinmektedir. PET ten imal edilmiş tekstil ürünleri, dokumasız (nonwoven) kumaş olarak pazarda en büyük paya sahiptir. PES grubundan üretilen tekstil ürünlerinin pamuk kökenli tekstil ürünlerine göre sahip olduğu avantajlar çizelge 2.1 'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 PES grubundan üretilen tekstil ürünlerinin pamuk kökenli tekstil ürünlerine göre sahip olduğu avantajlar

	PES	Pamuk
Ürün ömrü	Uzun	Kısa
Kumaş dayanımı	Yüksek	Düşük
Dış görünümü	Görece daha iyi	Görece daha zayıf
Stil / tasarım ürünleri kapsamı	Daha fazla (mikro fiber, parlak, mat, yarı mat, süper parlak seçenekleri)	Çeşitlilik yakalanması zor
Üretim maliyeti	Düşük	Yüksek (eğirme, haşılama gerektirir)
Islak işlem uygulanabilirlik	Kolay	Zor (Haşıl sökme, ovalama, ağartma gerektirir)
Günlük bakım	Kolay	Ütüleme gerekebilir
Renk haslığı	Görece yüksek	Görece düşük
Doğal uyumu	Uyumsuz	Uyumlu

Bugün sentetik tekstil polimerleri, doğal tekstil polimerlerinin üretimini geçmiştir (Gashti vd. 2011). Sentetik tekstil polimerler, doğal polimerlere kıyasla yüksek modül ve dayanım, sertlik, gerinme ya da elastikiyet, kırışma ve aşınma dayanımı, nispeten düşük maliyet, uyumlu işlenebilirlik, uyarlanabilen performans ve kolay geri dönüştürülebilirlik gibi üstün özelliklere sahiptir (Gashti vd. 2011).

2.2 Tekstil Polimerlerinin İşleme Teknikleri

2.2.1 Lif hazırlama

Tekstilde kullanılan polimerlerin lif geometrisinde şekillendirilmesi için kullanılan yöntemler

- Eriyikten çekme
- Çözeltiden çekme
 - a. Yaş çekim
 - b. Kuru çekim
- Jel Çekme (kuru-yaş çekim)
- Elektrospinning

şeklinde sıralanabilir:

Polimerlerin lif formunda işlenmesinde hangi yöntemin seçileceği polimerin özelliklerine bağlıdır. Örneğin erime noktası yakınlarında bozulan polimerlere eriyikten çekme işlemi uygulanamaz. Tekstilde kullanılan polimerlerin işlenmesini etkileyen en önemli faktör polimerin mol kütlesi ve onunla ilişkili olan viskozitesidir. Tekstil lifi üretiminde kullanılacak olan polimer için en uygun sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) aralığı 14.000-20.000 aralığıdır (Hegde vd. 2004c). Yoğunluk, nem çekme, yapışkanlık, kopma noktasındaki uzama gibi lifin birçok fiziksel özellikleri lifin çekilmesi işleminden önemli ölçüde etkilenir (Hegde vd. 2004c).

Eriyikten çekme yönteminde erime noktasına kadar ısıtılan polimer granülleri, düze üzerindeki filtrelerden basınç yardımıyla süzülür ve ardından düze deliklerinden geçirilerek oluşan filamentler soğuk hava üflenerek çekilir.

Çözeltiden çekme işleminde filament haline getirilecek polimer uygun çözücüde çözüldükten sonra pompa yardımı ile bir koagülasyon banyosuna basılarak çöktürülüyor ve filament haline getiriliyorsa yaş çekim, çöktürme banyosu olmaksızın hava ile çözücüsü uçurularak filament haline getiriliyor ise kuru çekim olarak

adlandırılmaktadır. Eriyikten çekme işleminden farklı arak çözeltiden çekme işlemi yüksek yapışkanlığa sahip filament oluşumuna olanak sağlayan yüksek mol kütleli poliamitlerin çekilmesinde kullanılmaktadır (Smook vd. 1990).

Diğer bir adı kuru-yaş çekim olarak bilinen jel çekme işlemi, yüksek mekanik dayanım istenen liflerin hazırlanmasında kullanılır. İşlemde önce lifler hava ile kurutulur, ardından bir sıvı banyosu içinde soğutulur. Yüksek dayanıma sahip polietilen ve aramit lifler bu yöntemle hazırlanır. Kısmen sıvı olan polimer çözeltisinin jel formu, polimer zincirlerinin birbirlerine daha iyi bağlanmasını sağlar. Bu bağ ise liflerin çekme dayanımını artıran zincirler arası etkileşimin güçlü olmasını sağlar (Anonymous 2016b).

Polimerlerden lif hazırlanmasında kullanılan yeni yaklaşımlardan biri ise elektrospinnig tekniğidir. Bu teknikte sıvı formda olan polimer eriyiği veya çözeltisine elektrik akımı uygulandığında sıvı yüzeyi, yüzey gerilimini yenerek elektriksel yüklü jetten ayrılır (Darrell ve Iksoo 1996). Böylece nano veya mikro boyutlarda lifler hazırlanması mümkün olmaktadır. Yöntem ile büyük ve kompleks moleküllerden lif çekilebilmektedir.

2.2.2 Dokumasız kumaş

En eski ve en temel kumaş türü olan dokumasız kumaşların bilinen en yaygın örneği keçedir. M.Ö 3000-3500 yılları arasında çeşitli hayvan tüylerinin bir araya getirilmesiyle ilk kez kullanılmış olsa da, modern tekstil terminolojisine girişi 1965 yılına dayanmaktadır. Genel bir ifadeyle kesikli veya sürekli haldeki doğal ya da yapay liflerin farklı bağlama teknikleri ile bir araya getirilmesiyle oluşan kumaş olarak da tanımlanabilir. Dokumasız kumaşları kâğıttan farklılaştırmak için, EDANA (European Disposables and Nonwoven Association) (Avrupa Tek Kullanımlık Ürünler ve Dokunmamış Yüzeyler Birliği) ve INDA (The Association of the Nonwoven Fabrics Industry) (Dokunmamış Yüzey Kumaş Endüstrisi Birliği) iki temel tanım yapmıştır. Buna göre;

- Lif miktarı dokunun % 50 'den fazlasını meydana getiriyorsa uzunluğun çapa oranı 300 'den daha büyük olan lifler kullanılıyorsa bu kumaşlar dokunmamış yüzey olarak isimlendirilir.
- Dokunun lifli miktarı toplam kütleinin % 30 'undan daha fazlaysa ve uzunluğun çapa oranı 60 'den fazla veya dokuma yoğunluğu 0,4 g/cL değerinden az ise bu kumaşlar dokunmamış yüzey olarak isimlendirilir (Anonim 2014).

Dokumasız tekstil malzemeleri, tek kullanımlık (disposable), yarı dayanıklı (semi-durable) ve uzun süre kullanılabilir dayanıklı (durable) olmak üzere üç farklı amaç için üretilmektedir. Dokumasız kumaş üretiminde son ürünün kullanılacağı uygulama alanına göre naylon, PES, PP, akrilik, pamuk, rayon, asetat ve yün gibi çok çeşitli sentetik veya doğal polimer kullanılabilir. Bu polimerler arasında dokumasız endüstrisinde kullanılan liflerin % 83 ü PP, PES ve selülozik kökenli elyaflardan oluşmaktadır. Farklı elyaf malzemeleri kullanılarak hazırlanmış dokumasız kumaşların sahip olduğu özellikler Çizelge 2.2 'de özetlenmiştir.

Dokumasız tekstillerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal bağlayıcı ajanlar, sıvı veya katı fazda elyaf, toz ya da pasta formunda bulunmaktadır. En çok kullanılan maddeler, bütadien polimerleri (sentetik latex veya doymamış polimerler), akrilik asit polimerleri (doymuş polimerler), vinilik polimerler (vinil asetat, vinil eter, vinil ester veya vinil klorürler) 'dir. Bağlayıcı maddelerden lif olarak en çok kullanılanlar ise PVA, PVA-kopoliamit, poliolefin, PES ve PVC gibi termoplastik polimerlerdir, Dokumasız tekstil üretiminde kullanılacak olan ideal bir bağlayıcı ajanın sahip olması beklenen özellikler; dayanıklı olması, liflere adezyonunun yüksek olması, esnek/işlenebilir olması, yıkama/kurutma işlemlerine dayanıklı olması, renk tutuculuğunun iyi olması ve kimyasallara dirençli olmasıdır.

Çizelge 2.2 Farklı lif malzemeleri kullanılarak hazırlanmış dokumasız kumaşların sahip olduğu olumlu/olumsuz özellikler (Patel ve Bhrambhatt 2015)

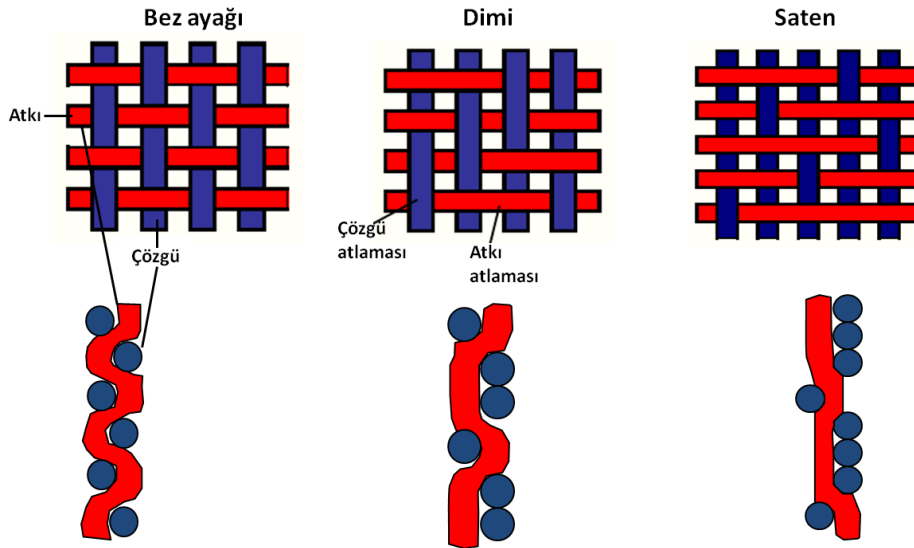
Lif grubu	Kazanılan özellik	
	Olumlu	Olumsuz
PES	<ul style="list-style-type: none"> *İyi geri kazanılabilirlik *yüksek elastikiyet *İyi derecede dökümlülük *Yüksek ıslak dayanım *İyi ısı ayarlama özelliği 	<ul style="list-style-type: none"> Yüksek tüylenme eğilimi Statik yük birikimi
Poliamit	<ul style="list-style-type: none"> * Yüksek ıslak dayanım *Kirlenmeye karşı direnç *Çabuk kuruma *Yüksek kimyasal direnç *İyi derecede elastikiyet *İyi ısısal işlenebilirlik 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük işlenebilirlik Zayıf ışık dayanımı Yüksek tüylenme eğilimi Yüksek maliyet
Akrilik	<ul style="list-style-type: none"> *İyi geri kazanılabilirlik *İyi derecede dökümlülük *Yüksek kimyasal direnç *İyi nem direnci *Yüksek güneş ışığı dayanımı *Yumuşak his verme 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük aşınma mukavemeti Tüylenme eğilimi Yüksek maliyet
Pamuk	<ul style="list-style-type: none"> * Yüksek aşınma mukavemeti *Yüksek ıslak dayanım *Yumuşak işlenebilirlik *Düşük maliyet *Mükemmel absorplama kapasitesi *Kolay bağlanma 	<ul style="list-style-type: none"> Elastik geri kazanım olmaması Düşük kirlenme direnci Liflerinin tek düzelikliğin zayıf olması
Asetat	<ul style="list-style-type: none"> *Yüksek işlenebilirlik *Tüylenme olmaması *İyi geri kazanım *İyi derecede dökümlülük *Kolay bağlanma *Düşük maliyet 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük ıslak dayanım Düşük aşınma mukavemeti Düşük yumuşama noktası
Rayon	<ul style="list-style-type: none"> *Yüksek dayanım *İyi derecede dökümlülük *Tüylenme olmaması *Düşük maliyet *Kolay temizlenebilirlik 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük ıslak dayanım Düşük aşınma direnci Yavaş kuruma Zor işleme
Yün	<ul style="list-style-type: none"> *Yüksek elastikiyet *Yumuşak ve sıcak hissiyat *Çabuk geri kazanım *Yüksek absorplama kapasitesi 	<ul style="list-style-type: none"> Tüylenme eğilimi Düşük aşınma direnci Tutarsız fiyat Düşük dayanım Yüksek oranda kırışma

2.2.3 Dokumalar

Tekstilde dokuma işlemi, kumaş ya da bez üretmek üzere birbirinden ayrı iki ipliğin dik açıyla örülmesidir. Kumaşın hazırlanmasında kullanılan bu ipliklerden uzunlamasına olanlara çözü, yanlamasına olanlara ise atkı veya dolgu denir.

Dokuma işlemi tezgâha tutturulan çözgü iplikleri arasından atkı ipliklerinin geçirilmesi ile gerçekleştirilir. Dokuma kumaşlar, kullanım amacına göre tasarlanırlar ve giyim, ev tekstil-dekorasyon, endüstriyel ve teknik amaçlı olmak üzere birçok alanda kullanılırlar. Kumaşların mukavemeti, kalınlığı, esnekliği, gözenekliliği ve kullanım ömrü gibi farklılık gösteren özellikleri kumaşın örgü yapısı, atkı ve çözgü iplik sıklığı, ipliğin oluşturulduğu malzeme türü, kesikli veya sürekli olma durumu, büküm durumu gibi faktörlere bağlıdır.

Normal dokunmuş tekstil kumaşlarının hazırlanmasında kullanılan temel örgü yapıları; bez ayağı (plain weave), dimi (twill) ve çözgü sateni (satin weave) olarak bilinen örgülerdir. Bunların haricinde bilgisayar tarafından oluşturulan karmaşık örgü, kadife kumaş örgü gibi örgü tipleri de mevcuttur. Şekil 2.1 'de dokuma kumaşların temel örgü yapıları görülmektedir. Atkı ve çözgü ipliklerinin en basit şekilde bağlantı yapımları ile üretilen örgü çeşidi olan *bez ayağı örgü* en yaygın dokuma tipidir. Bez ayağı örgüden türetilen diğer örgü tipleri ise ribs (kord) ve panama örgüdür (Çiftçi 2014). Bez ayağı örgüsünde çözgü veya atkı yönünde iplik sayısının artırılmasıyla ribs örgü, bez ayağı dokusunun iki veya daha fazla atkı ve çözgü ile dokunmasıyla (en küçük birimi 4 çözgü ve 4 atkıdan oluşuyorsa) panama örgü adı verilen yapılar elde edilir.



Şekil 2.1 Dokuma kumaşlarda kullanılan temel örgü yapıları (Çiftçi 2014)

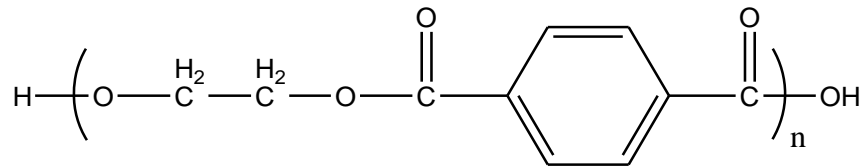
Dimi örgü, atkı ve çözgü yönünde üç veya daha fazla sayıda tekrar eden bir örgüdür ve kumaş yüzeyinde çapraz (diyagonal) çizgiler oluşturmak üzere kullanılır. En sık kullanılan türleri 2/1, 2/2 3/3 ve 3/1 olanlardır. Kumaş yüzeyindeki çapraz çizgilerin yönü, genel olarak kumaşın çözgü yönünden bakıldığında görüldüğü gibi tanımlanır. Dimi örgü ile elde edilen kumaşlar, bez ayağı örgüden elde edilenlere göre daha yumuşaktır (Collier 1970). Denim kumaşlar 3/1 dimi kullanılarak hazırlanırlar.

2.3 PES

Kütlece en az %85 oranında bir sübstitute aromatik (veya alifatik) karboksilik asit esterinden oluşan lif grubuna PES denmektedir. PES grubu tekstil malzemeleri, üstün mekanik dayanım ve elastikiyet özelliklerine rağmen rejenere selülozik liflerden daha ekonomiktir.

2.3.1 PET

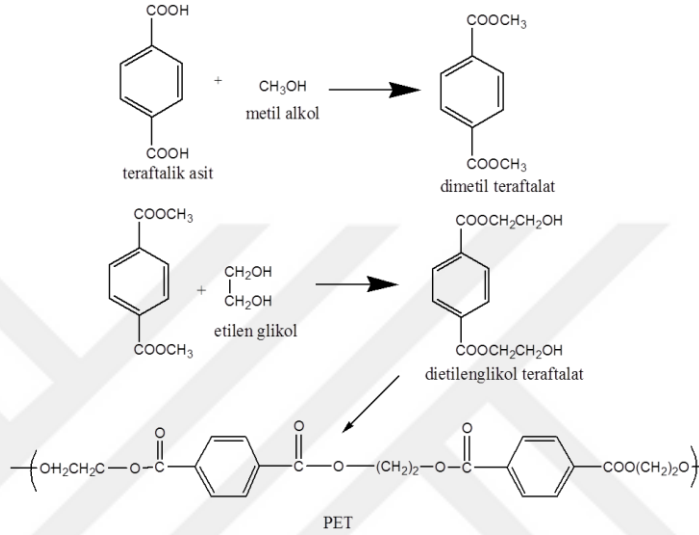
PES tekstil grubunun en önemli temsilcisi PET ' dir (BISFA 2009) (Şekil 2.2). PET lifler, yüksek mukavemet, elastik modül, düşük çekme, yüksek ışık haslığı, yüksek kimyasal direnç gibi özelliklerinden dolayı çok yönlü bir malzemedir. PET, hidrofobik bir lif türüdür ve %100 bağıl neme sahip bir ortamda bile en yüksek nem alımı %1 ' dir. Bu özelliklerinden dolayı hafif yüz kaplama malzemesi olarak tek kullanımlık malzeme üretim endüstrisinde sıklıkla tercih edilmektedir.



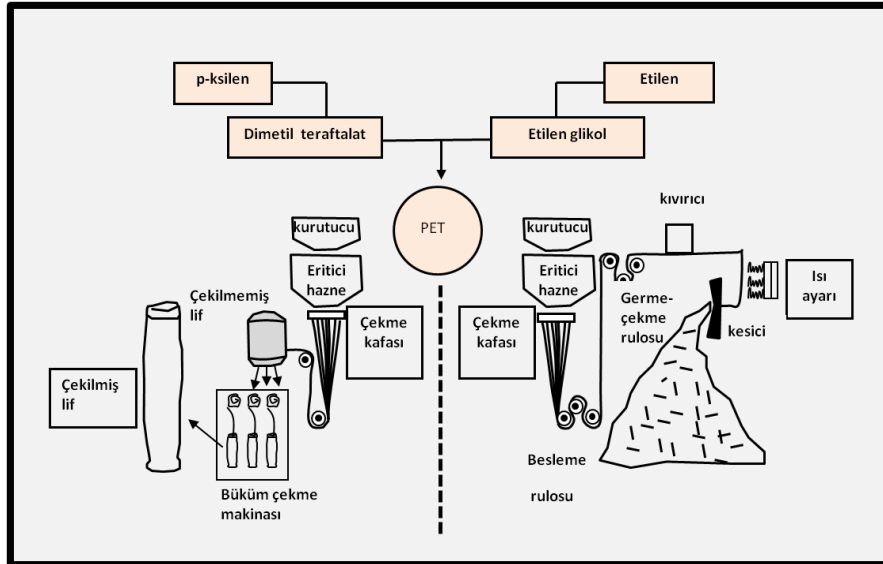
Şekil 2.2 PET liflerin yapısı

PET lifler endüstride ya tereftalik asit ya da dimetil tereftalat ' ın etilen glikol ile polikondenzasyon tepkimesi sonucunda üretilir (Şekil 2.3).

PET liflerin polimerizasyon derecesi ürünün son kullanım alanını belirleyen bir özellik olduğu için kullanım yerine bağlı olarak kontrollü bir şekilde ayarlanır. Genel olarak bakıldığında, PET liflerin mol kütlesi 15,000-20,000 g mol⁻¹ aralığında değişmektedir. Endüstride PET liflerin çekilmesi sırasında yürütülen iş akış diyagramı şekil 2.4 'de görülmektedir.



Şekil 2.3 Endüstride PET lifin üretimi



Şekil 2.4 Endüstride PET liflerin üretimini gösteren iş akış diyagramı (Anonymous 2015)

Düşük mol kütlelerine sahip PET lifler, 265 °C 'de çekilip lif formuna getirilirken, ultra yüksek mol kütlelerine sahip olanlar ise 300 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda çekilirler. PES liflerin yönlenme derecesi, genellikle lif çekimi sırasındaki sarma hızıyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Zincirlerinde düzgün dağılımlı PET elde edilebilmesi için lifin germe-çekme işlemi, PET 'in camısı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerindeki (80-90 °C aralığında) bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Yönlenmenin yanı sıra, lifin kristalitesi de 140-220 °C sıcaklığı arasında yürütülen germe-çekme işlemiyle geliştirilebilir (Cook 2001).

PET liflerin özellikleri lifin yapısından oldukça etkilenmektedir. Lifin uygulanabilirliği üzerine önemli ölçüde etki eden lifin yapısı, lif oluşumunda kullanılan çekme hızı, sıcak germe-çekme, gerilim gevşemesi, ısı stabilizasyonu gibi uygulanan işlem parametrelerine bağlıdır. Örneğin lif çekme sırasında lif çekme hızının artmasına bağlı olarak life etki eden gerilimin artmasıyla PET molekülleri genişlemektedir ve böylece daha düzgün dağılımlı, düşük uzamalı ve yüksek mukavemetli, daha iyi derecede yönlenmiş ve kristalitesi artmış bir lif elde edilmesi sağlanmaktadır.

PET liflerin rijit yapısı, yüksek kristalitesi ve boyanabilir reaktif alanlarının olmaması gibi özelliklerinden dolayı, geleneksel boyama sistemlerinde çok az miktarda boya absorplayabilmektedir (Hegde vd. 2004b). Bu durum yüksek oranda germe-çekme işlemine maruz bırakılan oldukça kristalin PET 'de daha çok geçerlidir. Bu nedenle PET lifler çoğunlukla dispers boyalarla boyanabilmektedirler. PET liflerin boyanabilirliklerini geliştirmek amacı ile birçok çalışma yürütülmüştür.

Yüksek kristalite ve moleküler yönlenme ile lifin gerilme mukavemeti ve başlangıç Young modülü artarken uzaması ise genellikle düşmektedir. Mol kütlelerinin daha fazla artması ile gerilme özellikleri, modülü ve uzaması ise artmaktadır. Filament ve kesikli lif formundaki PET liflerin karakteristik fiziksel özellikleri ile birlikte mekanik özelliklerini gösteren gerilim-gerinim eğrileri sırayla çizelge 2.3-2.5 'de gösterilmiştir (Hegde vd. 2004b).

Çizelge 2.3 PET filament ve kesikli liflerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri (Hegde vd. 2004b)

Özellik	Filament iplik		Kesikli elyaf	
	Normal mukavemet ^a	Yüksek mukavemet ^b	Normal mukavemet ^c	Yüksek mukavemet ^d
Kopma dayanımı ^e (N/tex)	0,35-0,5	0,62-0,85	0,35-0,47	0,48-0,61
Kopma uzaması	24-50	10-20	35-60	17-40
% Elastik geri kazanım (% 5 uzama)	88-93	90	75-85	75-85
Başlangıç modülü ^f (N/tex)	6,6-8,8	10,2-10,6	2,2-3,5	4,0-4,9
Özgül ağırlık	1,38	1,39	1,38	1,38
% Nem tutuculuk ^g	0,4	0,4	0,4	0,4
Erime Sıcaklığı (°C)	258-263	258-263	258-263	258-263

a dokunmuş ve örülmüş kumaşların tekstil-filament iplikleri

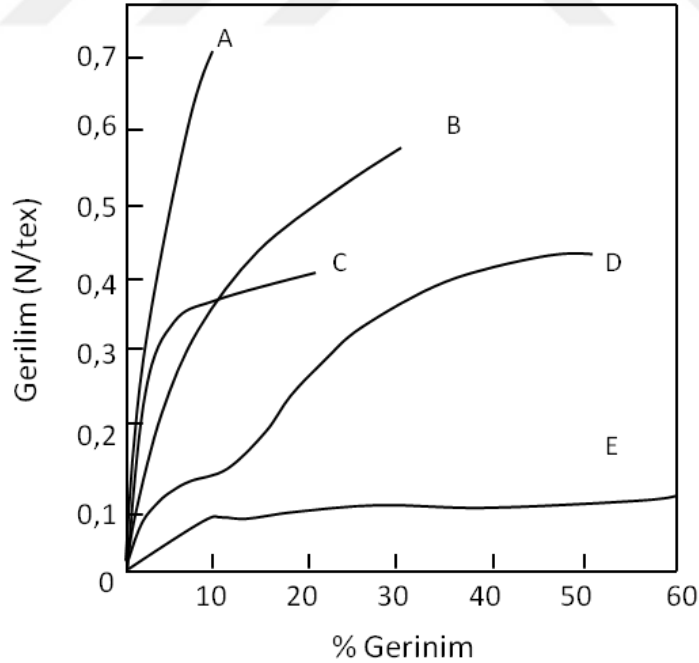
b kord bezi gibi yüksek mukavemetli yüksek modüllü endüstriyel iplikler

c % 100 PES kumaşlar, halı ipliği, doldurma lifi, selülozik ve yün ile blend karışımları

d Endüstriyel uygulamalar için yüksek mukavemet ve yüksek modüllü kesikli iplikler, dikiş iplikleri

f Hava ortamında 22 °C'de %65 bağıl nemde gerçekleştirilen standart ölçüm

g Liflerin 21°C ve %65 bağıl nemdeki dengedeki nem miktarı



Şekil 2.5 Farklı mukavemet değerlerine sahip PET liflerin gerilim gerinim eğrileri (Hegde vd. 2004b)

A. yüksek mukavemetli filament, B.yüksek mukavemetli kesikli lif, C. normal mukavemetli filament, D. normal mukavemetli kesikli lif, E.Kısmen yönlendirilmiş iplik

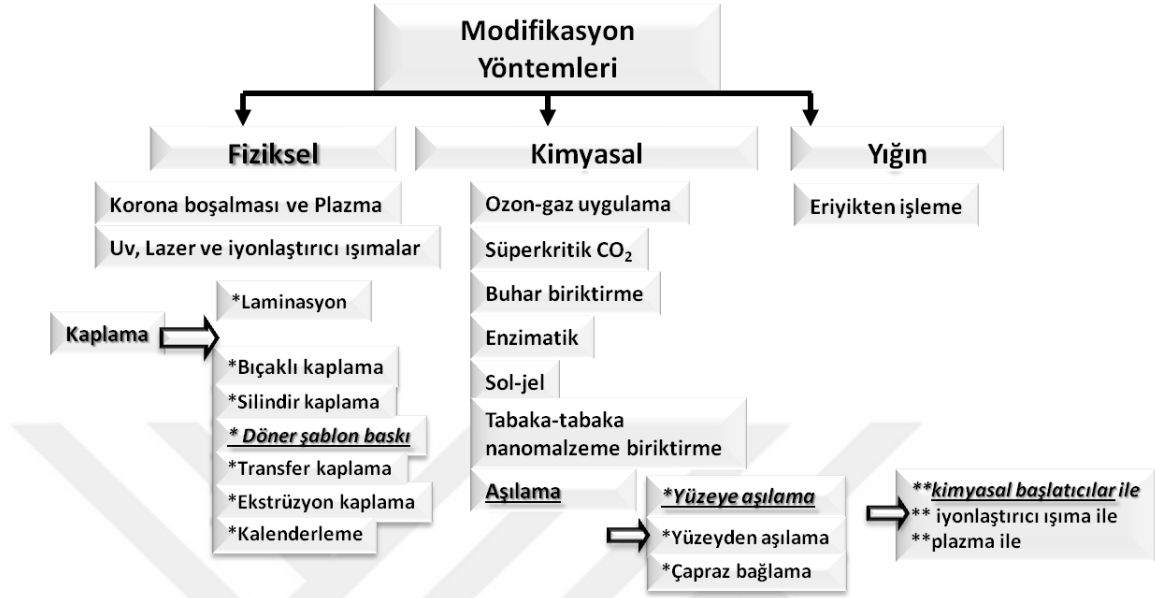
Şekilden görüldüğü gibi C eğrisinde normal mukavemete sahip filamentin, D eğrisindeki normal mukavemete sahip kesikli life kıyasla başlangıç modülü daha yüksektir. Diğer yandan D lifi daha büyük bir mukavemet ve uzamaya sahiptir. Yüksek mukavemetli filament ve kesifli lifler (A ve B eğrileri) çok yüksek kopma dayanımı ve modüle sahipken, uzama miktarları ise çok düşüktür. E eğrisinde görülen kısmi yönlendirilmiş lif ve eriyikten çekilmiş iplikler ise düşük dayanım fakat yüksek uzama göstermektedir.

PES liflerden üretilmiş tekstil malzemeleri, giyim, ev dekorasyon ve ip, halat, kort bezi, hortum gibi diğer endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra modifiye edilmiş PES kompozit malzemeden hazırlanan cerrahi önlükler de cerrah ve hasta arasında nefes alabilen bir bariyer sağlayarak hastane enfeksiyonunu büyük ölçüde engellemektedir. PET, inert, biyouyumlu, esnek ve belli ölçüde dokuyu kabul edebilmesi gibi özelliklerinden dolayı lifsi protez malzemelerin hazırlanması için önemli bir polimerdir ancak yapısında bulunan başlatıcılar, antioksidan malzemeler ve TiO₂ gibi bulunan diğer safsızlıklar biyouyumluluğunu kısıtlamaktadır.

2.4 Tekstil Malzemelerinin Modifikasyonu

Sentetik polimerlerden hazırlanmış tekstil lif/kumaşları, birçok üstünlüğe sahip dikkat çekici malzemelerdir. Hem sahip oldukları kimyasal bileşimlerinin malzeme yüzeyine sağladığı özellikler hem de lif/kumaş malzeme formunun sağladığı mekanik özellikler sayesinde biyoteknoloji, mühendislik ve endüstriyel alanlar gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Ancak malzemelerin sahip olduğu kolay tüylenme, terbiye işlemlerinin zorluğu, elektrostatik yük oluşturma, kir tutma, düşük boyanabilirlik gibi bazı olumsuz özellikleri adı geçen uygulama alanlarında kullanımını sınırlamaktadır. Sentetik liflerin bu olumsuz özelliklere sahip olması daha çok hidrofobik doğalarından kaynaklanmaktadır. Sentetik liflerin yüzeylerini hidrofilik hale getirerek doğal tekstil liflerinin olumlu özelliklerini taklit etmek amacıyla araştırmacılar, malzemelerin fiziksel, kimyasal özelliklerini ya da polimerin yığın özelliğini değiştirme yoluna giderek lif/kumaş yüzeylerini çeşitli yöntemler ile modifiye

etmiştir (Gashti vd. 2011, Shahidi vd. 2013). Sentetik tekstil malzemelerinin modifikasyonunda kullanılan yöntemler şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 Sentetik tekstil lif/kumaşlarına uygulanan modifikasyon yöntemleri

Sentetik tekstil malzemelerinin çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir olabilmesi için yüzeylerinin fonksiyonlaştırılması işlemi (yüzey modifikasyonu) uygulanmaktadır. Ancak sentetik tekstil malzemelerinin yüksek derecede yönlenmiş olmaları ve yüksek oranda kristalin bölgeler içeriyor olmaları, boya bileşiklerinin malzemeye nüfuzuna direnç oluşturmaktadır ve bu da lif/kumaş yüzeyinin daha iyi boya alımını sağlamak için çeşitli malzemelerle uygulanan terbiye/modifikasyon işlemlerini güçleştirmektedir (Gashti vd. 2011). Fiziksel teknolojilerin ve nanoteknolojinin bir arada kullanımı tekstil malzemelerinin yıkama, uv ışınma, sürtünme, aşınma ve solma gibi çevresel koşullara olan dayanımını iyileştirmektedir.

2.4.1 Fiziksel modifikasyon

Korona ve plazma ile muamele sonrasında poli(dimetil siloksan) (PDMS) gibi hidrofobik bir polimerin hidrofilik hale dönüştürülebilmesi, (Ferguson vd. 1993, Owen ve Smith 1994) bir diğer hidrofobik malzeme olan polimerik tekstil yüzeylerinin de

modifiye edilebilmesine ışık tutmuştur. Korona, plazma, ışımada teknolojisinde farklı enerji düzeyindeki ışınların (γ , lazer) kullanımı ile enerji açısından tasarruf sağlamaları, düşük sıcaklıkta uygulanmasından dolayı malzemeye zarar vermemesi, malzeme kuru iken uygulanmaları, kesintisiz bir şekilde uygulanabilirlik sağlaması, en düşük miktarda başlangıç maddesi gerektirmesi gibi üstünlükleri sayesinde tekstil yüzeylerinin hidrofilik modifikasyonu için oldukça uygun yöntemlerdir (Öktem vd. 2000). Ayrıca, modifikasyon işlemi tekstili meydana getiren polimerin mekanik özelliklerini etkileyecek düzeyde nüfuz etmeden sadece malzemenin en dış yüzeyinde fiziksel bir değişime yol açmaktadır ve bu değişimler işlem süresine bağlı olarak yüzeyden birkaç mikrometre derinliğe kadar ulaşmaktadır.

Korona boşalması tekniğinin temeli iki elektrot arasında gaz moleküllerini (çoğunlukla hava) parçalanması işlemine dayanır. Eğer parçalanan bu gaz hava haricindeki herhangi bir gaz ise, işlemin adı plazma modifikasyonu olarak adlandırılır. İşlem, polimerik bir yüzeye maruz bırakılan bir gaz tabakası içine yüksek gerilim ya da elektrik akımı uygulandığında, gaz molekülleri iyonlara parçalanarak elektriği iletmesi esasına dayanır. Elektrik kaynağından gelen bu mavimsi parlak hava kıvılcımına korona denmektedir.

Korona boşalması, zayıf bir tür plazma modifikasyonudur ve atmosferik basınç koşullarında gerçekleştirildiği için avantajlı bir yöntemdir ancak yöntem ile açığa çıkan korona plazması, çoğu zaman tekstillerin veya dokumasızların yüzeyinde istenilen modifikasyonunu sağlayamamaktadır. Korona, çoğunlukla dokunmamış gevşek elyafların yüzeylerinin modifikasyonunda kullanılmaktadır. Çünkü dokunmuş kumaşlar veya ipliklerin modifikasyonu için yeterince derinliğe nüfuz edememektedir.

Plazma modifikasyonu dielektrik boşalmasının hava molekülleri haricinde bir ortamda gerçekleşmesi ile oluşturulan plazma ortamındaki modifikasyon işlemidir. Vakum veya atmosferik basınç koşullarında yürütülmektedir. İşleminde kullanılan gazlar, O_2 , N_2 , Ar, NH_3 ve bazı reaktif monomerlerden oluşabilir. Korona haricindeki diğer atmosferik basınç koşullarında oluşan plazmalar ise dielektrik bariyer boşalması ile ışımada boşalmadır. Işımalı boşalmada He, Ar ve N_2 gazlarının iki paralel tabakalı elektrot

arasından geçirilmesi sırasında radyo frekans gerilimi uygulanması ile gerçekleştirilir. Örneğin elektrik boşalması Ar, N₂ ve hava içinde yürütülen plazma yöntemi ile PET in hidrofilitliğinin oldukça geliştiği bildirilmiştir (Hsieh ve Chen 1985). Plazma ile modifikasyon sonrası polimerik yüzeylerinin hidrofilitesinin artması şu nedenlerden ileri gelir: (1) O₂ gibi reaktif gazlarla yükseltgenme gibi reaksiyon oluşumu (2) serbest radikal oluşumu ve sonrasında takip eden bozunma ve çapraz bağlanma reaksiyonları (Hsieh vd. 1985).

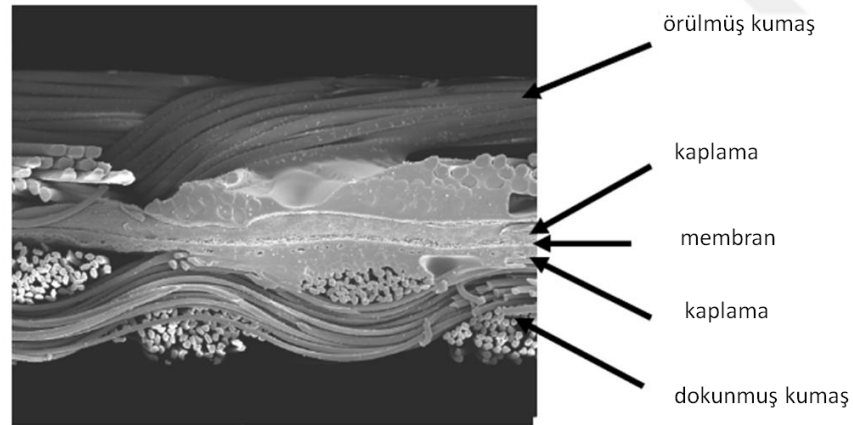
Plazma modifikasyonu ile yüzeyde bağ kırılmaları sonucu yüzey aktivasyonu gerçekleştirilerek reaktif alanlar oluşturulmaktadır. Bu yöntemin yüzeye uygulanması ile farklı kimyasal çevrelerin ve fonksiyonlu grupların yüzeye aşılması, malzeme yüzeyinin buharlaştırılması veya aşındırılması, yüzey kirliliklerinin temizlenmesi ve kaplama yapılması gibi işlemlerle tekstil yüzeyinin modifikasyonu gerçekleştirilmektedir (Shahidi vd. 2013). Böylece lifi oluşturan malzemenin yığın özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden yeni ve istenilen özellikleri lif ya da kumaş yüzeyine kazandırılmaktadır.

Lazer ile uyarılmış yüzeyin modifikasyonunda da polimerin yığın özelliklerinde herhangi bir değişim olmadan yüzeyler etkili bir şekilde modifiye edilebilmektedir. Bu yöntemin avantajlarından biri lazer ışınması uygulanan bölgenin çok küçük olabilmesidir. Seçilen güce bağlı olarak, yüzeyden uzaklaştırma veya yüzeyde kimyasal veya fiziksel değişimler oluşturmak mümkündür. Bu yöntemle parçacık veya kaplamaların yüzeye iyi bir şekilde yapışması, yüzeyin ıslanabilirlik davranışı ve optik görünümü değiştirilebilir (Knittel ve Schollmeyer 1998).

Yüksek enerjili elektronlar, X-ışınları, γ -ışınları gibi iyonlaştırıcı radyasyon ile yüzey modifikasyonu, yüzeydeki atom veya moleküllerden elektron kopararak iyon oluşturma esasına dayanır. Bu yöntemin diğer fiziksel ışınalı yöntemlere göre farkı daha yüksek enerjili olması ve bu enerjiyi malzemeye de dağıtmasıdır.

Kaplama yöntemi, sentetik tekstil malzemelerinin fiziksel modifikasyonunda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Kaplamada kullanılan sıvı, köpük veya film formundaki polimerin sahip olduğu fonksiyonel özellikler sayesinde tekstil malzemeleri ziraat, inşaat, medikal ve giyim sektörü başta olmak üzere birçok alanda kullanım potansiyeli bulmaktadırlar. Kaplama işlemi sonunda tekstil malzemesinin özellikleri, kaplamada kullanılan polimer, zeminde kullanılan tekstil malzemesi ve kaplama yöntemine göre değişebilmektedir.

Laminasyon ile kaplama yapılan kumaşlar, kaplamalardan bir tanesi tekstil karakterinde olan en az iki veya daha çok katmandan oluşan birleştirilmiş kumaşlardır (Masteikaite ve Saceviciene 2005). Laminasyon tekniğinde, kompozit bir malzeme oluşturmak için kumaş katmanları birleştirilmektedir. Bu amaçla, kaplama hamuru halindeki polimerik maddeler, film haline getirilip daha sonra kumaşa uygulanmaktadır (Bulut ve Sular 2008). Şekil 2.7 'de laminasyon tekniği ile kaplanmış bir kumaşa ait SEM mikrografı görülmektedir (Buyle 2012).



Şekil 2.7 Laminasyon tekniği ile kaplanmış kumaşa ait SEM mikrografı (Buyle 2012)

Tekstillerin kaplanmasında kullanılacak yöntem, malzemenin cinsi, kullanılan kaplama malzemesinin formu ve kaplama sonrası istenilen özelliğe bağlı olarak değişmektedir. Örneğin kaplama yapılacak malzeme sıvı formda ise bıçaklı (rakleli) kaplama, döner şablon kaplama ve silindir kaplama, katı formda ise transfer kaplama, kalenderleme ve

ekstrüzyon kaplama kullanılmaktadır. Çizelge 2.4’de kaplama yöntemlerinin özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.4 Fiziksel modifikasyonda kullanılan tekstil kaplama yöntemleri ve özellikleri (Fung 2002, Bulut vd. 2008)

Sıvı kaplama maddesi	*Kaplama maddesinin sonradan eklendiği yöntemler	<i>Bıçaklı kaplama</i>	Sabit bir rakle kullanılarak tekstil yüzeyine kaplama yapılacak malzemenin homojen bir şekilde sürülmesi sağlanır. Kullanılacak tekstil zeminin homojen dokuma kumaş olması gerekmektedir.
	**Kaplama maddesinin önceden eklendiği yöntemler	<i>Döner şablon</i>	Dönerek baskı (rotasyonel) yöntemi gibidir.
		<i>Silindir kaplama</i>	Düşük viskoziteli kaplamalarda kullanılır.
		<i>Püskürtme</i>	Kaplama maddesi, taşıyıcı silindirler ile yönlendirilen kumaşa püskürtücü jetler tarafından aktarılır. Düşük viskoziteli, su bazlı ve çok ince kaplamalar için uygundur.
Katı kaplama maddesi	<i>Ekstrüzyon kaplama</i>	Termoplastik polimer, ekstrüderde eriyik hale getirilir, silindirler arasında sıkışmış halde bulunan kumaş ile birbirine yapıştırılır, ardından soğutma silindiri ile sabitlenir.	
	<i>Kalenderleme</i>	Isıtılmış silindirler arasından geçerek akışkan hale gelen katı kaplama maddesinin kumaşa dönen silindirler ile aktarılmasıdır.	
	<i>Transfer kaplama</i>	Önceden hazırlanmış kesintisiz kaplama tabakası ısıyla ya da yapıştırıcıyla kumaşa aktarılır. Bu yöntem ile kaplama filmi gözeneksiz ve hatasız bir şekilde hazırlanabilir ve daha yumuşak bir tutum sağlanabilir. Her türlü dokumasız yüzey, örme, likralı ve hassas kumaşlar kaplanabilir.	

2.4.2 Kimyasal modifikasyon

Polimer tekstil malzemelerinin kimyasal modifikasyonu, diğer yaygın fiziksel yöntemlerle modifikasyonu zor olan malzemelere uygulanan bir modifikasyon

yöntemdir. Bu yöntemler arasında ozon gazı uygulama (ozonoliz), süperkritik CO₂ kullanımı, kimyasal buhar biriktirme, aşılama, enzimatik modifikasyon, sol-jel biriktirme, tabaka-tabaka biriktirme, alkali/asidik olarak mikro yüzey modifikasyonları, yüzey uç grubunu değiştirme (aminleme, kitosan, β-siklodekstrin gibi makro moleküllerin bağlanması) ve boya moleküllerinin makro-yerleştirilmesi gibi yöntemler sayılabilir.

Ozon gazına maruz bırakılan yüzeylerin peroksit molekülleri ile fonksiyonlaştırması sonucu yüzeylerinin hidrofilikliği ve su geçirgenliği önemli ölçüde artırılabilir. Bu yöntemin üstünlüklerinden biri reaktif peroksit molekülleri ile yüzeyin üç boyutlu olarak homojen bir şekilde kaplanabilmesidir. Bu yöntemde O₃ gazı sadece malzeme yüzeyine değil polimerik yığın kısmına da nüfuz edebilir (Fujimoto vd. 1993).

Süperkritik CO₂ akışkanı içinde susuz boyama işlemi tekstil çalışmaları içinde giderek dikkat çekmektedir. Bu yöntemle boyama işlemi sırasında basınç yardımıyla boyanın kontrollü çözünürlüğü sağlandığı için pH düzenleyici, disperjant gibi boya moleküllerinin ortamda çözünmesini sağlayan kimyasallara gerek yoktur (Kikic ve Vecchione 2003). Boya moleküllerinin difüzyonu ve lifin boşluklarına olan penetrasyonu akışkan içindekine göre daha yüksektir. Bu yöntem ile işlem sırasında açığa çıkan atık miktarı ve boyama işlem maliyeti azalmaktadır (Kikic vd. 2003). Bu nedenlerden dolayı geleneksel çözücü olarak suyun kullanıldığı boyama işlemlerine kıyasla daha çevreci olarak kabul edilmektedir.

Kimyasal buhar biriktirme veya mıknatıssal saçtırma liflerin farklı fonksiyonel özelliklere sahip nano boyuttaki malzemelerle kaplanmasında kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, vakum altında yüksek gerilimin düşük basınç altındaki gaz moleküllerine uygulanmasıyla reaktif gaz moleküllerinin oluşması ve oluşan bu gaz moleküllerinin hedef yüzeye çarpması sonucunda yüzeyden atom kopması ve kopan atomun kaplanacak yüzeye yönelmesi ile kaplama sağlanır.

Enzimlerle yüzey fonksiyonlandırılması işlemi, biyoteknolojinin tekstil endüstrisindeki en çevreci uygulamalarından biridir (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003, Parvinzadeh 2009)

Doğal liflerin enzimlerle modifikasyonu pamuğun görünümünün iyileştirilmesi, ham pamuğun istenmeyen yan ürünlerinin uzaklaştırılması, enzimatik hidroliz yoluyla haşıl sökme, odunsu liflerin yumuşatılması, ipeğin pişirilmesi ve yünün boyanabilirliğinin iyileştirilmesi işlemlerinde kullanılmıştır (Heine ve Höcker 1995, Buschle-Diller vd. 1999, Riva vd. 2002, Arami vd. 2007). Sentetik tekstil liflerinde ise hidrofobikliğin giderilmesi, boyanabilirliğinin geliştirilmesi, terbiye işlemlerinin kolaylaştırılması, elektrostatik yük oluşumunun giderilmesi, yıkanabilirliğin iyileştirilmesi amacıyla tercih edilmektedir (Gubitz ve Paulo 2003, Silva vd. 2005, Ciechańska ve Kazimierczak 2006, Heumann vd. 2006).

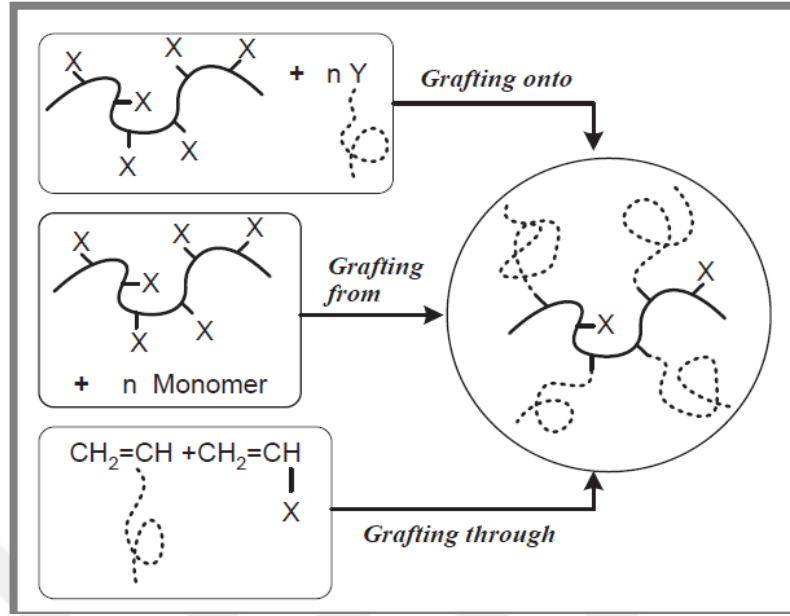
Sol-jel teknolojisi, küçük moleküllerden katı malzemeler oluşturmak üzere uygulanan bir yöntemdir. “Sol” oluşturmada kullanılan hazırlayıcı veya öncü malzeme genellikle inorganik metal tuzları veya metal alkoksitler gibi organometal bileşiklerdir (Berendjchi vd. 2013). Bu öncül bileşikler bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimesinin ardından koloidal bir süspansiyon olan solü oluşturur. Bu sol karışımı malzemenin yüzeyine biriktirilir, jel yapıya dönüştürülür ve son olarak ısı işlem ardından bir oksit tabakasına dönüşür. Bu oksitler çoğunlukla titanyum veya silisyum dioksitleridir. Alüminyum, bor, zirkonyum ve kurşun oksitler de içeren kaplamalar mevcuttur. Sol-jel teknolojisi ile tekstil yüzeylerinin kaplanması sonrasında liflerin

- * Sertliği, işlenebilirliği, tutuculuğu, geçirgenliği,
 - * Hidrofiliklik/hidrofobiklik, aşınma dayanımı, foto katalitik aktivitesi,
 - * Optik özellikleri, boyanabilirliğinin gelişimi, fotokromik etki, uv-absorplama özelliği,
 - * Biyoaktif sistemlerdeki rolü
 - * Isıl direnci, elektriksel iletkenliği, yanma dayanımı, uv dayanımı
- gibi özellikleri değiştirilebilir veya iyileştirilebilir. Sollerin tekstil liflerine uygulanması, yaygın olarak tekstil endüstrisinde basit bir daldırma ya da doldurma işlemlerini takip eden germeli bir çerçevede ısı işlem ile yürütülür.

Tabaka tabaka nanomalzemelerin birikmesi/düzenlenmesi (LBL) tekniği ile tekstil yüzeyleri birçok farklı özelliğe sahip ince filmler ile fonksiyonlandırılabilir. Yüzeyde oluşturulan bu filmler genellikle 1 µm'den daha incedir ve malzeme yüzeyinin değişen bir sırada pozitif ve negatif yüklü çeşitli moleküller, polimerik elektrolitler veya parçacıklar ile tabaka tabaka kaplanması şeklinde oluşturulurlar. Yöntemin avantajları arasında yüzeydeki kaplama kalınlığının nm seviyesinde olacak şekilde ayarlanabilmesi, ılıman ortam koşullarında uygulanması ve malzemenin mekanik davranışını değiştirmemesi sayılabilir. Örneğin dokumasız kumaşlar bu teknik ile kaplandığında, her bir filament homojen ve ince bir şekilde kaplanabildiğinden yumuşaklık ve esnekliğini kaybetmezler (Gashti vd. 2011).

Aşılama ya da aşı kopolimerizasyon, her türlü doğal veya sentetik polimerden oluşan membran, lif/kumaş, film gibi yüzeylerin fonksiyonlandırılması çalışmalarında en sık başvurulan yöntemlerden biridir. Aşılama tekniği ile yüzeye aşılama (grafting onto), yüzeyden aşılama (grafting from) ve birlikte aşılama (grafting through) olmak üzere üç farklı şekilde kopolimer hazırlanabilirken, yüzey fonksiyonlandırma çalışmalarında daha çok yüzeye ve yüzeyden aşılama teknikleri kullanılmaktadır.

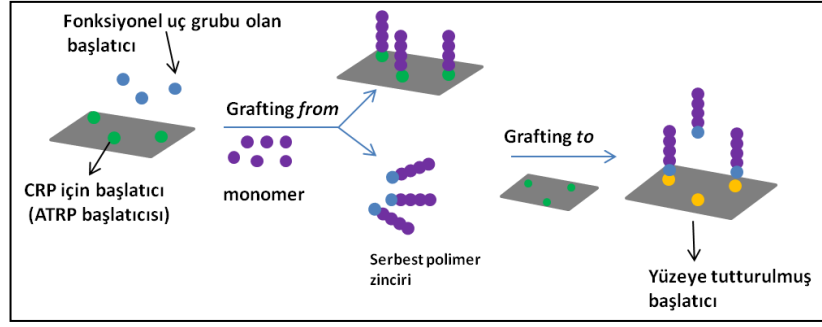
Aşı kopolimerizasyon yöntemi ile elde edilebilecek kopolimer yapılar şekil 2.8'de görülmektedir. Yüzeye aşılama tekniğinde iki farklı polimerin üzerinde bulunan fonksiyonlu gruplar arasında veya oluşturulacak aktif merkezler ile polimer zincirleri arasındaki tepkime ile kopolimer oluşumu gerçekleşirken, yüzeyden aşılama ise polimerin başlatıcı ve vinil türü monomerlerin bulunduğu bir ortamda aktifleşen polimer yüzeyinden gerçekleşecek polimerleşme tepkimesi sonucu polimer yüzeyi fonksiyonlandırılmaktadır. Ancak yüzeye aşılama tekniğinde, makromoleküler tepkimelerin aktivitesinin düşük olmasından dolayı tepkime verimleri daha düşük olmaktadır (Hansson vd. 2013). Bu durumda aşılama verimi, yüzeyde bulunan fonksiyonlu grupların aktive edilmesi ve çeşitli kimyasalların kovalent olarak yüzeye bağlanması sonrasında polimer zincirlerinin yüzeye aşılması ile artırılmaktadır (Lin vd. 2003). Ancak bu yöntemin çok fazla kimyasal işlem basamağı içeriyor olması ve ağır kimyasallar kullanımını gerektirmesi açısından pratik olmamaktadır.



Şekil 2.8 Aşılama kopolimer eldesi için kullanılan yöntemler (yollar) (Kang vd. 2015)

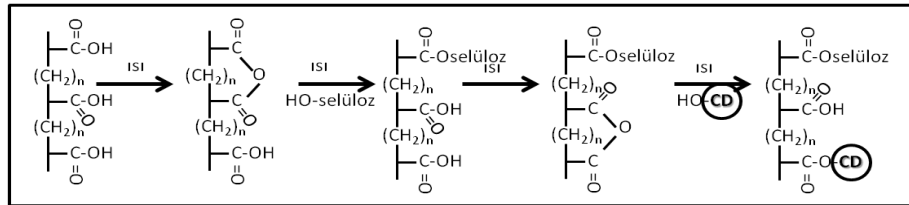
Yüzeiden aşılama tekniğinde öncelikle ana zincir üzerindeki reaktif bölgeler, kimyasal ön işlemlerle veya fiziksel modifikasyon yöntemi ile oluşturulduktan sonra monomer ilave edilerek polimerizasyonun başlatılması ile aşılama kopolimer yapılar elde edilmektedir. Örneğin, üzerinde herhangi bir reaktif grup bulundurmeyen polieolefin yüzeyi, öncesinde iyonlaştırıcı ışımaya veya fiziksel yöntemlerden plazma ile uyarılarak aktive edildikten sonra aşılama için uygun yüzeyler haline getirilebilmektedir.

Yüzeiden aşılama tekniğinde aşılama kopolimer oluşumu, polimer ana zinciri üzerinde klasik serbest radikalik polimerizasyon ile doğrudan gerçekleştirilebilmektedir. Bu tür bir aşılama istenmeyen homopolimer oluşumu, aşılama yoğunluğu ve aşılama polimer mol kütlesinin kontrol edilememesi, aşılama sırasında polimerik ana zincirin degrade olabilmesi gibi sorun olabilecek olaylar ile de karşılaşılabilir (Kang vd. 2015). Bu sınırlamalar atom transfer radikalik polimerizasyonu (ATRP) gibi kontrollü yaşayan radikalik polimerizasyon (CRP) tekniği kullanılarak giderilebilmektedir. Şekil 2.9 'da ATRP ile selüloz yüzeyinin iki farklı aşılama tekniği kullanılarak fonksiyonlandırılması görülmektedir (Hansson vd. 2013).



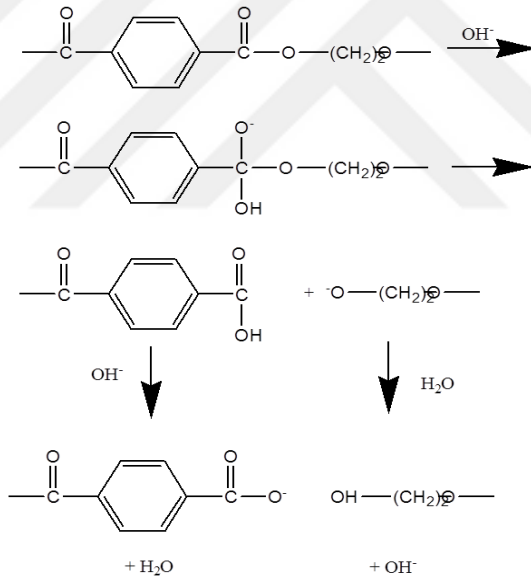
Şekil 2.9 CRP yolu ile selüloz yüzeyinin fonksiyonlandırılması (Hansson vd. 2013)

Çapraz bağlanma, iki ya da daha çok molekülün zincir uçları dışındaki bölgelerinden kovalent olarak birbirine bağlanması işlemidir. Fonksiyonlu uç gruplara sahip polimerler dialdehitler, diasitler, anhidritler, alkoksisisilanlar gibi çapraz bağlayıcı moleküller kullanarak ısı ve asit katalizli dehidrasyon işlemleri ile polimer zincirlerinin birbirine bağlanması sağlanabilmektedir (Martel vd. 2002b, Martel vd. 2002a, Bolto vd. 2009, Vismara vd. 2012, Kim vd. 2015). Çapraz bağlanma işlemi genellikle -OH, -COOH gibi fonksiyonlu gruplar bulunduran polimerik tekstil yüzeylerine diasit, dialdehit veya polialkol gibi çapraz bağlayıcılar ve bağlanması istenilen polimer zinciri veya molekül kullanılarak ve ısı işlem uygulanarak gerçekleştirilir. Bazen de polimer zincirinin kendi polimer zincirleri ile çapraz bağlanması sağlanabilir. Yün lifin keratin zincirlerinde bulunan -SH bağlarının yüksek sıcaklıkta birbirleri ile disülfid çapraz bağı yapması buna örnek olarak verilebilir. Çapraz bağlanma verimi, ortamın pH'sı, kütleme sıcaklığı ve süresi, çapraz bağlayıcı türü ve derişimi gibi parametrelerden etkilenir. Şekil 2.10'da polikarboksilik asidin çapraz bağlama ajanı olarak kullanılması ile siklodekstrinin (CD) selüloz üzerine aşılama tepkimesi görülmektedir.



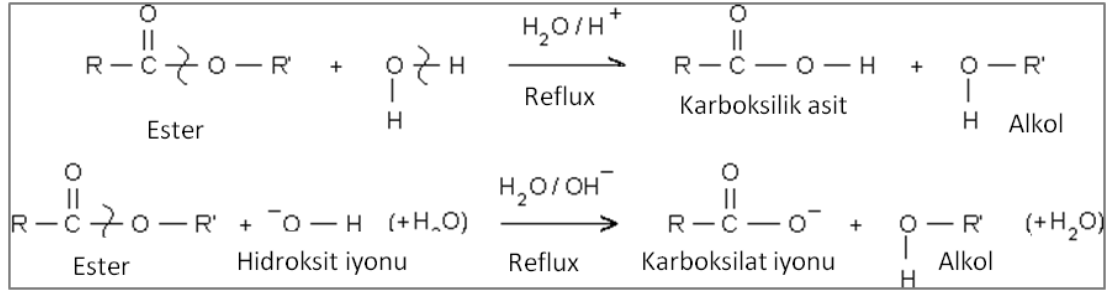
Şekil 2.10 Selüloz kumaşa CD'in polikarboksilik asit üzerinden çapraz bağlanma tepkimesi (Martel vd. 2002a)

Alkali veya asidik hidroliz işlemi, sentetik tekstil liflerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan diğer bir kimyasal modifikasyon yöntemidir. Bu yöntemlerden alkali hidroliz yöntemi, PET gibi hidrofobik liflerin düşük su çekicilik ve düşük yumuşaklık gibi bazı problemlerinin üstesinden gelmek ve ipek gibi doğal liflere benzer dökümlü, yumuşak karakter kazanmalarını sağlamak için en sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir (Lee vd. 2012). PET liflerin alkali hidroliz işlemi, çoğunlukla NaOH gibi sulu bazik bir çözeltide gerçekleştirilir. İşlemin mekanizması şekil 2.11 'de verilmiştir. Alkali hidroliz işleminde PET nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesine uğrar. PET 'in zincirlerinde makaslama görülür (Chaouch vd. 2009) ve bu durum, lifte önemli ölçüde kütle kaybı ve lifin nem çekicilik, boyanabilirlik ve yumuşama gibi özelliklerinin iyileşmesini sağlayan uç gruplarda hidroksil ile karboksilat gruplarının oluşumuna yol açar (Kim vd. 2009).



Şekil 2.11 PET lifin sulu ortamdaki alkali hidroliz mekanizması (McIntyre 1998)

Asidik hidroliz işleminde, zincir üzerinde bulunan ester grubuna ait oksijen atomu önce protonlanır ardından bu işlemi takiben su ile tepkime vererek bir alkol ve bir adet karboksilik asit grubu oluşur (Rahman 2012) (Şekil 2.12) Ancak ester yapıda olan PES liflerin belli sıcaklıkta seyreltik asit çözeltisinde yürütülen asidik hidrolizi, benzer şekilde gerçekleştirilen bazik hidrolizinden daha yavaş ilerler çünkü PES lif yüzeyine olan asidik saldırı bazik saldırıdan oldukça yavaştır (McIntyre 1998).



Şekil 2.12 PET lifin sulu asidik ve bazik ortamlarda hidrolizi sonucu oluşan türler

2.4.3 Yığın (bulk) modifikasyon

Sentetik polimerlerin inorganik veya organik dolgu malzemeleri ile eriyik olarak işlenmesi (melt-processing) tekniği, yukarıda sıralan fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemlerine göre hazırlama maliyetinin düşüklüğü, kolay uygulanabilirliği, yüksek miktarda üretime olanak sağlaması ve çevre dostu olması gibi avantajlara sahiptir. Bu sayede elde edilen polimer kompozitin bazı mekanik ve fiziksel özellikleri başlangıç sentetik polimerine göre geliştirilmektedir. Örneğin çeşitli tabakalı killer ile doldurulmuş sentetik polimerlerin alev dayanımı, mekanik özellikleri (modül, sertlik, mukavemet), çözücü ve ısı direnci, biyobozunurluk, ısıl dayanım ve hatta boyanabilirlik gibi özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir (Razafimahefa vd. 2005, Leszczyńska vd. 2007). Bu özelliklerin kazanılması için selüloz, kil, kalsiyum karbonat, metal oksitler, ve çeşitli formlardaki silika gibi dolgu maddeleri kullanılmaktadır.

2.4.4 Tekstil modifikasyonunda kullanılan polimerler

Tekstil malzemelerinin yüzey modifikasyonunda kullanılan polimerlerin büyük bir kısmı yüksek mol kütleli termoplastiklerden oluşmaktadır. Sıcak eriyik yapıştırıcı ve iyi yapışma gösterdikleri için tekstil modifikasyonunda en sık kullanılan termoplastik polimerler PE ve PP gibi poliolefinler, PVC ve PS gibi ticari termoplastiklerdir. Bunların yanı sıra PVDC, PU, PVA ve akrilik polimerleri ve her türlü doğal veya sentetik kauçuklar da tekstillerin modifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Modifikasyon sonrası çevresel koşullara karşı dayanım gibi tekstil malzemesinin

göstereceği özellikler, modifikasyonda kullanılan polimerlere oldukça bağlıdır. Bu nedenle modifikasyon için polimer seçimi de titizlikle yapılmalı ve modifikasyon sonrası incelenecek koşullara karşı malzemenin göstereceği tepkiler önceden tahmin edilmelidir. Çizelge 2.5 'de tekstil modifikasyonunda sıklıkla kullanılan polimerlerin sahip olduğu özellikler ile elde edilecek ürünün kullanım alanları görülmektedir.

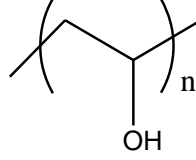
Çizelge 2.5 Tekstil modifikasyonunda sıklıkla kullanılan polimerlerin sahip olduğu özellikler ve kullanıldığı tekstil ürünleri (Hallensleben 2000, Sen ve Damewood 2001, Fung 2002)

Polimer	Özellikleri	Kullanım alanı
Olefinler	Asit, baz gibi kimyasallara yüksek dayanım, düşük maliyet, düşük erime sıcaklığı, hafiflik	Tente-çadır, spor, çanta malzemesi
PVC	Yüksek elastikiyet, aşınma dayanımı, yağ ve çözücü direnci, güç tutuşma	Döşeme, muşamba, inşaat, askeri giyim, güneşlik, tente-çadır, bagaj malzemesi
PVA	Yüksek film yapma kabiliyeti, yüksek yapışma kabiliyeti, yüksek yağ ve çözücü dayanımı, biyobozunurluk	Tekstilde haşılama malzemesi, kâğıt, deri, tıbbi-medikal
Poliüretan (PU)	Yüksek uzama, çevresel koşullara dayanım, yüksek yırtılma ve aşınma direnci, yağ itici	Giyim, ayakkabı, çanta, su geçirmez ve hafif giysiler, tente-çadır
Doğal kauçuk	Kırılma ve aşınma dayanımı, yüksek elastikiyet	Otomobil, taşıyıcı bant, koruyucu giysiler
Akrilik	Yüksek UV dayanım	Otomobil, döşeme, tente-çadır
Etilen vinil asetat (EVA)	Yüksek adezyon kabiliyeti, düşük sıcaklıkta yüksek esneme	Halı arkası malzemesi, duvar kaplamaları

2.4.4.1 PVA

Suda çözünebilir bir polimer olan PVA (Şekil 2.13), tekstil endüstrisinde en sık kullanılan polimerlerden biridir. Vinil alkol monomerinin kararsız olmasından dolayı vinil asetatın polimerizasyonu sonrası oluşan poli(vinil asetat) 'ın hidrolizi ile PVA sentezlenmektedir. Elde edilen polimerin çözünürlük, erime noktası gibi birçok özelliği, polimerin hidroliz derecesine göre değişim gösterir. Endüstride PVA, süper hidroliz (>% 99,3), tamamıyla hidroliz (%98-98,8), orta seviyede hidroliz (%95,5-97,5) ve kısmi

hidroliz (%87-90) olmak üzere dört farklı hidroliz derecesine sahip olacak şekilde hazırlanmaktadır.



Şekil 2.13 PVA'nın yapısı

PVA, kristalite gösteren ataktik bir polimerdir. Mükemmel film yapma, emülsifiye etme ve yapıştırma özelliği gösterir (Zhu ve Qian 2007). Ayrıca yağa ve çözücülere karşı dayanıklıdır ve oldukça hidrofildir. Suda çözünebilir ve biyouyumlu özelliğinden dolayı tekstil endüstrisinin yanı sıra tıbbi-medikal uygulamalarda ve kâğıt kaplama, film, plastik, baskı, inşaat gibi diğer birçok alanda da kullanılmaktadır (Finch 1992).

Tekstilde dokuma sırasında germe, çekme ve sürtünme gibi fiziksel kuvvetlere maruz kalan ipliklerin kopmasını engellemek ve ipliklerin dokunabilirliğini geliştirmek amacıyla çözgü iplikleri üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturmak üzere PVA polimeri ile kaplanmaktadır. Bu işleme tekstilde haşılama veya çözgü haşılama (warp sizing) adı verilmektedir. PVA'nın yüksek esneklik/uzama, aşınma direnci, dayanım ve sentetik liflere yüksek yapışabilirlik gibi özellikleri çözgü haşılama işleminde aranan bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Tamamıyla hidrolizli PVA, % 100 pamuk veya pamuk ağırlıklı tekstil ürünlerinin hazırlanmasında kullanılırken, orta ve kısmi hidrolizli PVA, PES veya diğer sentetik dokumaların hazırlanmasında yüksek yapışabilirlik gösterdiği için sıklıkla kullanılmaktadır. Çizelge 2.6'da farklı sentetik polimerlere PVA'nın yapışabilirliği görülmektedir.

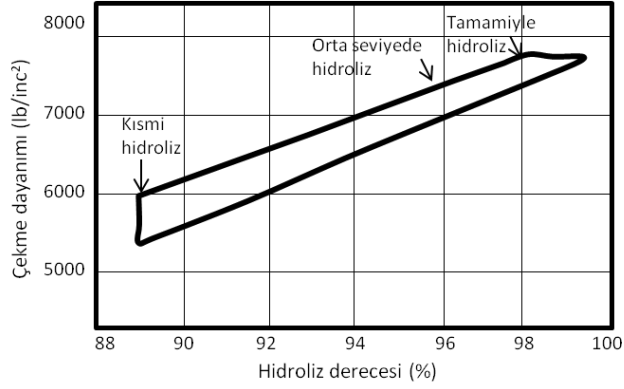
Çizelge 2.6 Farklı sentetik polimerlere PVA'nın yapışabilirliği (g/mm) (Anonymous 2011)

Polimer	Kısmi hidrolizli PVA	Tamamiyle hidrolizli PVA
Asetat	10	2
Naylon 6	11	6
Akrilik	9	4
PES	7	1

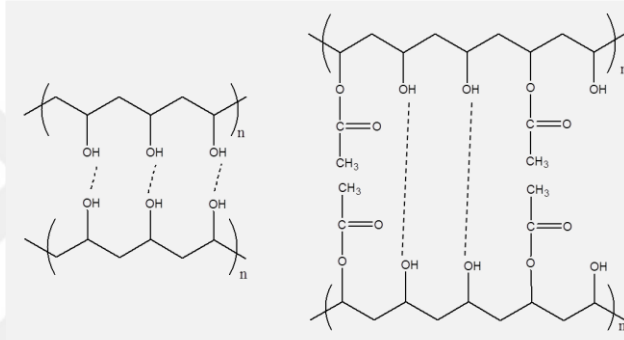
*Kütütlece % 4 lük PVA çözeltisi (orta viskozite), polimerler film formunda %65 bağıl neme sahip ortamda şartlandırılmıştır.

PVA'nın çekme dayanımı ve esnekliği, polimerin hidroliz derecesine göre farklılık gösterir. Şekil 2.14'de farklı hidroliz derecelerine sahip PVA polimerlerinin çekme dayanımı değerleri görülmektedir (Anonymous 2011). Şekilden görüldüğü gibi PVA'nın çekme dayanımı hidroliz derecesinin artması ile artar çünkü polimerin hidroliz derecesinin artışı ile içerisindeki su plastikleştirici gibi davranır, yırtılma dayanımı ve kopma uzaması ise artar. Tekstilde kullanılan PVA'nın çekme dayanımı değerinin düşük olması daha avantajlıdır, çünkü bu durum uygulanan PVA film boyutunun bozulmasını en aza indirir ve ipliklerin birbirinden ayrılmasını kolaylaştırır. Böylece iplik tüylenmesi ve iplik bitim sayısının en aza indirgenmesi sağlanır.

Dokunmuş bir kumaşın hazırlanmasında çözgü haşılama işlemi kadar haşıl sökme işlemi de büyük önem taşır. Kumaş üzerindeki kısmi hidrolizli PVA filmi, tamamiyle hidrolizli PVA'ya göre ısı ayarlı koşullara maruz bırakıldığında daha kolay çözünmektedir. Tamamiyle hidrolizli PVA ısı etkisi altında hidrojen bağı oluşumuna neden olan kristallenmeye eğilimlidir (Şekil 2.15). Bu durumda suyun kumaşa nüfuz etmesi zorlaşmaktadır. Kısmi hidrolizli PVA içerisinde bulunan asetat kalıntıları kristallenmeyi ve dolayısıyla hidrojen bağı oluşumunu azaltmaktadır.



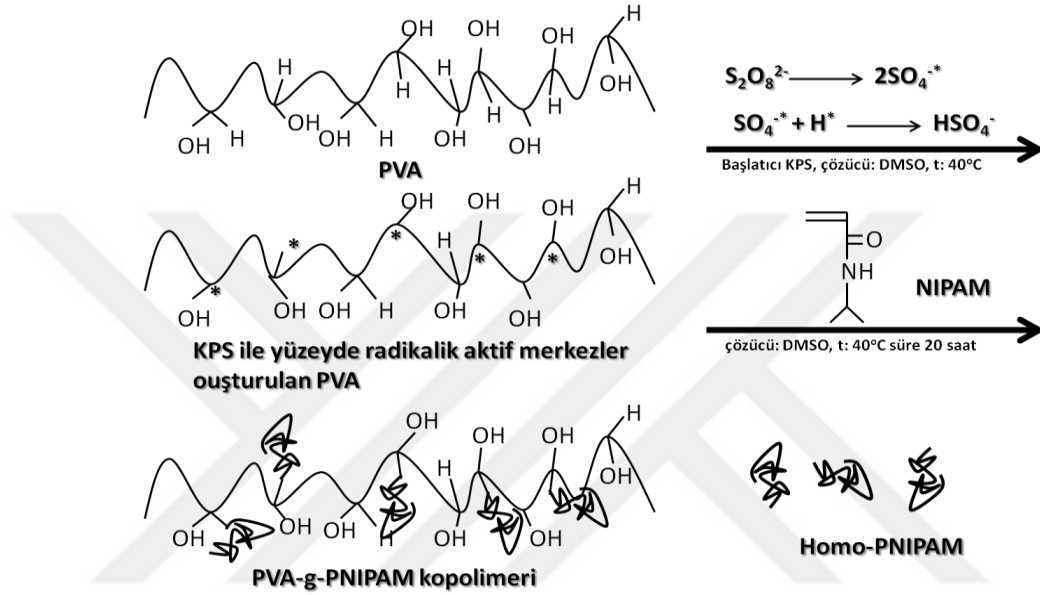
Şekil 2.14 Farklı hidroliz derecelerine sahip PVA çekme dayanımı (Anonymous 2011)



Şekil 2.15 Tamamıyla hidroliz ve kısmi hidrolizli PVA zincirlerindeki hidrojen bağı

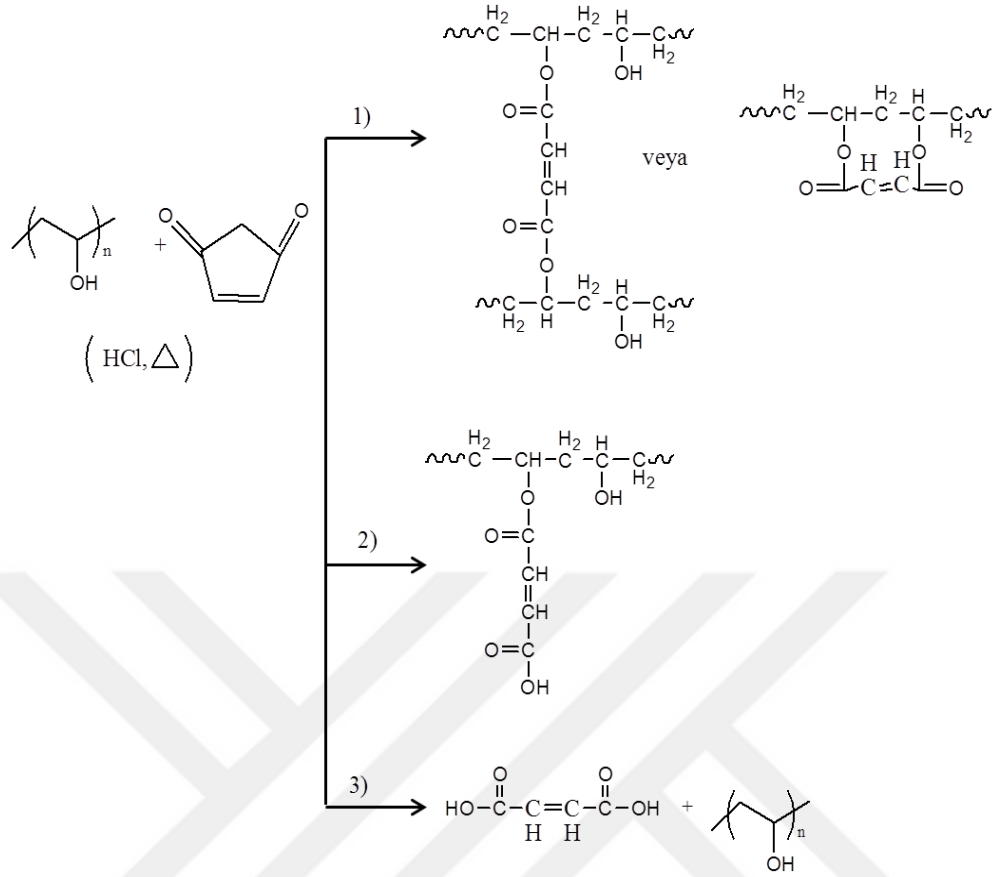
Bilimsel ve ticari uygulamalarda sahip olduğu üstün özellikleri ile sıklıkla tercih edilen PVA'nın sahip olduğu bazı dezavantajları ya da özelliklerini iyileştirme çabaları, PVA'nın fiziksel veya kimyasal yollarla modifikasyonu çalışmalarını arttırmıştır. Örneğin PVA'nın zayıf termal karakteri eritilerek işlenmesini olanaksız hale getirmektedir, çünkü PVA'nın erime sıcaklığı, bozunma sıcaklığına yakın olduğu için PVA eritilerek film formuna getirilememektedir (Pritchard 1970). Yapışkanlık özelliğinin geliştirilmesi (Yang vd. 2012), hidrofilik karakterinin amfibilik hale getirilmesi (Bai vd. 2009, Guerrouani vd. 2013) ya da hidrofilik karakterine elastomerlik gibi yeni özellikler kazandırılması (Wongthep vd. 2013) PVA'nın iyi özelliklerinin iyileştirilmesi/geliştirilmesinde kullanılan kimyasal modifikasyonlara örnek verilebilir. Bu sayede hidrofilik hidroksil gruplarının yanı sıra istenilen amaca yönelik yeni fonksiyonlu grupların PVA zincirlerine katılması sağlanmaktadır. PVA'nın kimyasal modifikasyonunda kullanılan yöntemlerin başında PVA zincirlerine vinil monomerlerinin aşırı kopolimerizasyonu ve çeşitli fonksiyonlu gruba sahip moleküllerin

çapraz bağlanması gelmektedir. Aşı kopolimerizasyon tekniğinde APS, KPS gibi persülfatlar ve AIBN gibi radikalik başlatıcılar yardımı ile PVA zincirinden H kopartılarak vinil grubu taşıyan makromolekülün aşılması (yüzeye aşılama) sağlanabilmektedir. Şekil 2.16'de *N*-izopropil akrilamid (NIPAM) monomerinin PVA'ya yüzeye aşılama tekniği ile aşılması görülmektedir (Yang vd. 2012).



Şekil 2.16 *N*-izopropil akrilamid (NIPAM) monomerinin PVA zincirine aşılması (Yang vd. 2012)

PVA'nın bir çapraz bağlanma ajanı ile asit katalizli dehidrasyon tepkimesi sonunda PVA zincirlerinin çapraz bağlanması sağlanabilir. Bu şekilde kimyasal yolla modifiye edilen PVA'nın termomekanik dayanımı artırılabilir (Immelman vd. 1993). PVA'nın çapraz bağlı modifikasyonu, dikarboksilik asit, dialdehit, dianhidrit gibi kimyasalların PVA zincirlerindeki hidroksil grubu ile çapraz bağlanma tepkimesi ile sağlanmaktadır. PVA'nın bir maleik anhidrit molekülü ile asit katalizli vereceği çapraz bağlanma tepkimesi iki farklı şekilde sonuçlanabilir (Şekil 2.17). (i) Aynı polimerin farklı iki zinciri arasında hidroksil grupları arasında kurulan çapraz bağlı yapı (moleküller arası) veya aynı zincirin iki komşu hidroksil grupları ile kurulan ilmik şeklindeki çapraz bağlı yapı (molekül içi) (Gohil vd. 2006a). (ii) Anhidrit molekülünün açılıp asit formuna döndüğü ve yalnızca bir ucundan PVA zincirine hidroksil grubundan bağlandığı yapı.



Şekil 2.17 PVA'nın maleik anhidrit ile asit katalizli çapraz bağlanma tepkimesi (Gohil vd. 2006a, Qin ve Wang 2008)

2.5 Tekstillerin Boyanması

Boyama, boyar maddelerin çeşitli renk ve gölgelerinin kumaş yüzeyine homojen bir şekilde uygulanması işlemidir. Boyama işleminde kullanılan boyar maddeler, bir sıvı içinde çözünme veya dağılma sonrası uygun bir yoğunlaştırma ajanı ile ortamda yoğunlaştırıldıktan sonra tekstil yüzeyine uygulamanın ardından buharlı makineler ile yüzeye sabitlenmektedir. Boyar madde tekstil yüzeyine desen formunda uygulandığında ise ismi tekstilde baskılama adını almaktadır.

Boyama işlemi, lif, iplik, kumaş gibi tekstil üretiminin herhangi bir aşamasında veya terbiye işlemleri sonrası elde edilecek hazır giyim ve konfeksiyon ürünlerine uygulanmaktadır. Boyama işlemi, boyanacak iplik, lif veya kumaş formundaki tekstil türüne göre uygun boya seçimi ve boyamanın gerçekleştirileceği ortam ile boyama

yöntemine oldukça bağlıdır (Baumann ve Fletcher 1966, Anonymous 2016a). Kullanılacak boyar maddeler, kumaştan istenilen haslık özellikleri ve boyanacak lif türüne göre belirlenmektedir. Boyar maddeler, her bir sınıf boyaya özgü geliştirilen yöntemlere göre uygulanmaktadır. Kullanılan boyar maddeler çizelge 2.7'de sınıflandırılmıştır.

Çizelge 2.7 Tekstil malzemelerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerin özellikleri ve boyadığı lif türü (Baumann vd. 1966)

Boyarmadde	Özellikleri	Boyadığı lif türü
Direkt boyalar	Yıkama haslıkları zayıftır. Işık haslıkları iyi olan yaygın bir boya sınıfıdır, zamanla renk verirler. Selülozik liflere affinite gösterirler.	Selülozik lifler ve ipek.Yün ve naylonu lekeleyerek boyar.
Asidik boyalar	Uygulama yöntemi ve bileşimlerine göre 5 alt gruba ayrılırlar: 1. Güçlü asidik boyalar, yüne nüfuz etmek için güçlü aside ihtiyaç duyar. 2. Zayıf asidik boyalar, yüne nüfuz etmek için sadece zayıf aside ihtiyaç duyar. 3. Kromik boyalar, krom tuzlarına ihtiyaç duyarlar. 4. Premetalize edilmiş asidik boyalar, yüne nüfuz etmek için güçlü aside ihtiyaç duyan hızlı boyalar. 5. Nötral premetalize edilmiş boyalar, aside ihtiyaç duymayan hızlı boyalardır.	Yün lifler
Bazik (katyonik) boyalar	Genellikle akrilik lifleri boyamak için kullanılan suda çözünür boyalardır ve mordant adı verilen boya ile suda çözünmez bir bileşik oluşturarak kumaş yüzeyinde boyanın sabitlenmesini sağlayan bir kimyasal madde ile birlikte kullanılır.	Yün ve akrilik lifler. Özel koşullar altında pamuk ve rayon lifler de boyanır.
Disperse boyalar	Suda çözünmeyip suda ince dispersiyonlar oluşturan, genellikle pasta veya toz formunda bulunan boyalardır.	Selüloz Asetat, selüloz triasetat, naylon ve akrilik lifler.
Mordant boyalar	Diğer adı krom boya olan mordant boyalar asidik karakterlidir, krom iyonunun bağlanması için, boyama banyosu veya işlem sonrasında sodyum veya potasyum bikromat tuzları kullanılır.	Yün lifler (iyi yıkama haslığı) ayrıca zayıf olarak pamuk, keten, ipek, naylon ve rayon lifler de boyanır.

Çizelge 2.7 Tekstil malzemelerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerin özellikleri ve boyadığı lif türü (Baumann vd. 1966) (devam)

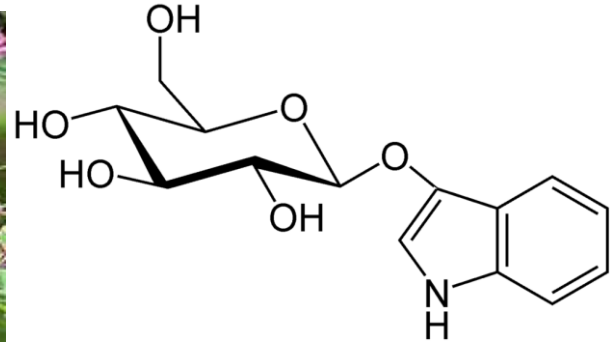
Vat boyalar	Vat boyalar suda çözünmezler ve doğrudan lifleri boyayamazlar. Bunun için vatting anlamına gelen bazik çözelti içinde sodyum hidrosülfid ile indirgenip çözünür hale geldikten sonra tekstil liflerine tutunabilirler. Boyamayı müteakip yükseltgenme veya havaya maruz bırakma işlemi boyayı çözünmez hale getirir. İndigo bir vat boya türüdür.	Pamuk, keten ve rayon lifleri hızlı bir şekilde, yün, naylon, PES , akrilik ve modakrilik lifleri mordant kullanımı ile boyar.
İndigosoller	Vat boyaların indirgenmiş leuco türü olup çözünür formda bulunurlar.	Pamuk, rayon ve yün lifler.
Sülfür boyaları	Suda çözünmeyen kostik soda ve sodyum hidrosülfid ile çözünür hale gelen boyalardır, boyama işlemi yüksek sıcaklıkta yüksek miktarlarda tuz çözeltileri kullanımı ile gerçekleşir ve böylece rengin life penetrasyonu sağlanır, boyama sonrası kumaş havaya maruz bırakılarak yükseltgenir, kumaş yüzeyinde istenilen gölgeler elde edilmiş olur. Vat boyaları kadar hızlı olmasa da, direkt boyalardan daha hızlıdır.	Pamuk ve keten lifler.
Reaktif boyalar	Reaktif boyalar, lifler ile tepkimeye girerek kimyasal bir bileşik oluşturur. Bazik çözelti içinde uygulanır veya nötral çözelti içinde uygulama sonrası ayrı bir işlem ile bazikleştirilir. Boyama sonrası kumaşlara tutunmamış bir boya kalmaması için sabun ile iyice yıkanır. Direkt boyalardan hızlı olsalar da vat boyalar kadar hızlı değildir.	Pamuk ve rayon lifler, naylon lifler. Ayrıca yün, ipek, naylon, akrilik ve blendleri de boyanabilmektedir.
Pigmentler	Her ne kadar bir boyar madde olmasalar da pigmentler doğal ve sentetik liflerin renklendirilmesinde-çoğunlukla baskılamada iyi ışık haslığı gösterdiği için kullanılmaktadır. Liflere affinite göstermedikleri için reçine kullanılarak life sabitlenirler, işlem sonrası kumaşlar yüksek sıcaklığa maruz bırakılır.	Cam lif, pamuk, yün ve sentetik lifler.

Çizelge 2.7 'den görüldüğü gibi kullanılan boyaların büyük çoğunluğu selülozik ve yün gibi doğal liflerin boyanmasında kullanılmaktadır. Sentetik liflerin düşük gözeneklilik, düşük şişme davranışı göstermesi ve rijit olması gibi özellikleri boyanabilirliklerini güçleştirmektedir. Ayrıca sentetik liflerin yüksek Tg değerleri boya moleküllerinin sulu ortamda penetrasyonunu zorlaştırmaktadır.

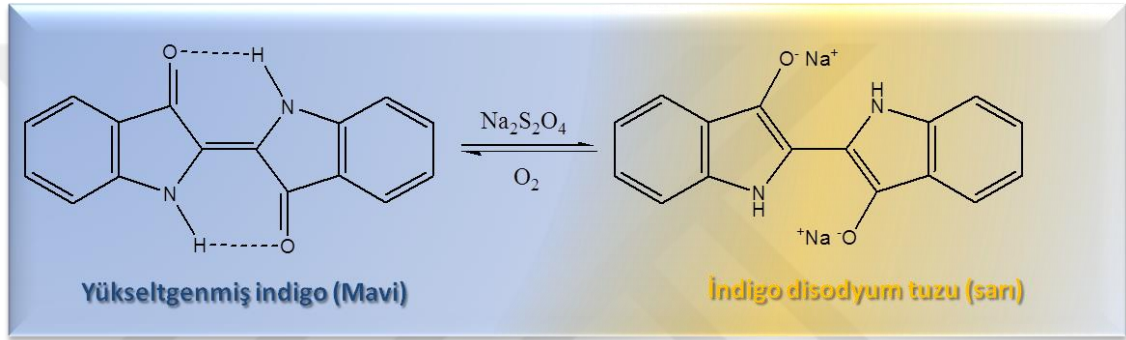
2.5.1 İndigo boya

Vat boya grubunun bir üyesi olan *indigo* (indigotin), çiçekli indigofera bitkisinden elde edilen renksiz ve suda çözünen bir glikozit olan indikan maddesinin hava oksijeni gibi ılımlı yükseltgenlerle yükseltgenmesi sonucu oluşan mavi renkli bir boyar maddedir (Şekil 2.18). İndigo, suda veya diğer birçok çözücüde ısıtma ya da karıştırma ile çözünmeyen ancak çözünür tuz formuna dönüştürülerek kullanılan bir boya türüdür (Şekil 2.19). Yükseltgenmiş indigonun sulu bazik çözelti ortamında sodyum hidrosülfid çözeltisi ile indirgenmesi sonucu çözünür disodyum formu olan sarı renkli leuco-indicotin (indigo beyazı) elde edilir (<https://tr.wikipedia.org>). Dünya tekstil sektöründe özellikle pamuklu denim kumaşların boyanmasında oldukça önemli bir yeri olan indigo, günümüzde sentetik olarak Baeyer-Drewson yöntemi ile aldol kondenzasyonu tepkimesine göre sentezlenmektedir.

İndigo ile kumaşların boyanması işleminde, önceden yıkanmış veya ıslak kumaşlar indigo boya banyosuna daldırılarak belli süre karıştırılır, ardından kumaşlar boya banyosundan çıkarılıp hava ile temas ettirilerek yüzeydeki leuco-indigonun yeniden yükseltgenmesi ile çözünmez formuna dönüşerek liflere tutunması sağlanır. Bu sırada kumaşların rengi önce sarı-yeşil, ardından maviye dönmektedir. İşlem bir kaç kez daha tekrarlanarak istenilen koyuluğa ulaşıldıktan sonra kumaş üzerindeki fazla boya su ile yıkanarak uzaklaştırılır (<http://www.dharmatrading.com>).



Şekil 2.18 İndigofera bitkisi ve bu bitkiden elde edilen indigo boyanın öncüsü indikanın yapısı



Şekil 2.19 İndigo boyanın yükseltgenmiş ve indirgenmiş yapısı

2.5.2 Boyama teknikleri

Tekstillerin renklendirilmesi işlemi, lif, iplik, kumaş veya terbiye sonrası giysi gibi tekstillerin farklı üretim basamaklarında birçok farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Boyanacak tekstil malzemelerine uygun boyama yöntemi, malzeme türüne (doğal veya sentetik), malzeme yüzey formuna (lif, iplik, kumaş) ve boyanacak malzeme ebadına bağlılık gösterir. Boyama yöntemi ise, boyamanın gerçekleştirileceği makinenin türüne göre kesintisiz (kontinü), yarı kesintili ve kesintili (diskontinü), uygulama tekniğine göre çektirme (aplikasyon) ve emdirme (empregnasyon) ve malzeme türüne göre iplik, açık elyaf, kumaş ve giysi mamul gibi parametrelere göre değişmektedir.

Kesintisiz boyama işlemi aralıksız olarak çalışan makinelerden oluşmaktadır. Boya çözeltisi ile doyurulmuş kumaş sıkılarak fazla boyanın boya teknesinde kalması

sağlanır. Boyar madde aralıksız olarak buharla veya sıcak hava ile lif/kumaş yüzeyine sabitlenir. Yöntem, büyük çaplı üretime sahip işletmelerde verimli bir şekilde kullanılmaktadır.

Yarı Kesintili boyamada kumaşlar, boya çözeltisine sürekli daldırılır, ardından boya lif/kumaş üzerinde kesintili olarak sabitlenir.

Kesintili boyama yönteminde ise kumaşa boya çözeltisi birkaç kez çektirilir, boyar madde kumaşa aynı homojenlikte dağılıp sabitleninceye kadar boyama işlemi tekrarlanır.

Çektirme tekniği rengin tekstil malzemesine uygulanmasında en sık kullanılan tekniktir. Tekniğin temeli, fazla miktarda hazırlanan işlem çözeltisindeki (flotte) kimyasal maddelerin kumaş yüzeyine çekilmesi esasına dayanır. Buna göre lif, iplik veya kumaş formundaki malzeme yüksek sıcaklıkta yüksek miktarlarda bulunan boyarmaddenin sulu çözeltisine daldırılır ve yüksek affiniteli bu kimyasalların lifler tarafından çekilip alınması beklenir. Yöntemin aplikasyon süresi uzundur çünkü tekstil malzemesinin homojen bir şekilde çekip alma işlemi uzun sürmektedir, bu nedenle kesikli çalışılmaktadır. İşlemden çözünmüş veya dispers edilmiş boyar maddenin tekstile adsorbe edilmesi, lif içine nüfuz etmesi, boyar madde ile tekstilin kimyasal olarak etkileşmesi ve boyanın sabitlenmesi adımları gerçekleşir. Teknikte sabitleme işlemi, tuz derişimi, işlem sıcaklığı ve süresi gibi parametreler değiştirilerek ayarlanır (Wikipedia 2013).

Emdirme tekniğine göre boyamada ise boyanacak tekstil materyali kimyasal madde içeren flotte ile emdirilir, malzeme üzerindeki fazla flotte, silindirler arasından sıkılarak uzaklaştırılır ve yeniden emdirme işlemi uygulanır. Bu şekilde tekstil üzerine homojen bir şekilde flottenin aktarılması sağlanmış olur. Emdirme tekniğinde kurudan yaşa ve yaştan-yasha olmak üzere iki farklı şekilde uygulama yapılabilmektedir. Kurudan yaşa işleminde, belli oranlarda neme sahip kuru kumaşa flotte emdirilir. Yaştan yaşa işleminde ise ıslak kumaşın önce üzerindeki su miktarı % 50-70 olacak şekilde sıkma

yapılır, ardından flotte uygulanır. Emdirme tekniğinde çektirmeden farklı olarak az miktarda flotte ile çalışılır, flottedeki maddelerin affineteleri olması gerekmemektedir, işlem süresi saniyeler mertebesinde oldukça kısadır ve kesintisiz çalışılır. Emdirme işleminde en önemli parametre flotte oranının iyi ayarlanmasıdır. flottenin etkili bir şekilde uygulanabilmesi için silindir basıncı, kumaşı oluşturan malzeme türü, flotte sıcaklığı, kumaş geçiş hızı, kumaş ıslatıcı türü gibi parametreler iyi ayarlanmalıdır (<https://tr.wikipedia.org>). Kullanılan malzeme türüne göre kesikli veya kesintisiz olarak emdirme veya çektirme tekniği kullanılarak gerçekleştirilen boyama yöntemleri çizelge 2.8'de sıralanmıştır.

Çizelge 2.8 Malzeme türüne göre kesikli veya kesintisiz olarak emdirme veya çektirme tekniği kullanılarak gerçekleştirilen boyama yöntemleri (<http://www.tekstildershanesi.com.tr>, <http://www.teonline.com>)

Boyama tekniği	Açıklama
Tops (taranmış tarak bandı) ve açık elyaf boyama (top dyeing, stock dyeing)	Yünün taranmış band görünümüne tops adı verilir. Tops boyamada, kısa lifleri uzaklaştırılmış iplik şeklinde eğrilmemiş yün, delikli makaralara sarılır ve boya çözeltisi makaraların içinden dolaştırılır. Açık elyaf boyama ise benzer şekilde iplik haline getirilmemiş gevşek kesikli liflerin boya banyosuna alınıp ısı uygulanması ile gerçekleştirilir. *Boyarmaddelerin elyafa nüfuzu iyi olduğu için çok iyi boyama elde edilir.
İplik boyama (yarn dyeing)	Boyama işlemi lifler iplik haline getirildikten sonra uygulanırsa işlem adı <i>iplik boyama</i> (yarn dyeing) adını alır. İplik boyamada boyar maddeler lif merkezine kadar diffüzenir. Birçok farklı tür iplik boyama tekniği mevcuttur, bunlar; çile boyama (skein-hank dyeing), bobin boyama (packace dyeing), çözgü levendi boyama (warp beam dyeing) ve aralıklı boyama (space dyeing).
Kumaş, örgü (halat) boyama	Dokunmuş ya da örülmüş kumaşın boyanması işlemidir. Düz renkli kumaşların boyanmasında düşük maliyetle kullanılan bir yöntemdir. Kesikli olarak jet, overflow ve haspel makinalarında çektirme tekniği ile, kesintisiz ve yarı kesintili olarak fulard makinalarında (pad-batch, pad-roll, pad-jig, pad-steam, pad-dry) emdirme tekniği kullanılarak boyama mümkündür.

2.5.3 Kumaş boyama işlemi

Kumaşlar, iplik ve açık elyaflara kıyasla boyama işlemlerinde birçok avantaja sahiptir. Örneğin, kesintisiz-kesintili çalışmaya ve çektirme-emdirme teknikleri ile boyanmaya uygun olduğu için farklı makinelerde boyanabilmektedir.

Kumaşların emdirme tekniği ile fullard makinelerinde boyanmaları, az flotte kullanılması ve kısa süre işlem uygulanması gibi avantajları açısından sıklıkla tercih edilmektedir. Yarı kesintili çalışılan emdirme tekniğinde en sık başvurulan yöntem **pad-batch** ile boyama işlemidir. Pad-batch yöntemi, kumaşların boya çözeltisine emdirilmesi sonrası makaralara sarılarak soğukta bekletilmesidir. **Pad-roll** işlemi ise IR kutucularda kurutma, ısıtma ve bekletme basamağında termo bekletme odalarında ısı işlem uygulanması haricinde pad-batch işlemine benzemektedir (Anonim 2015b).

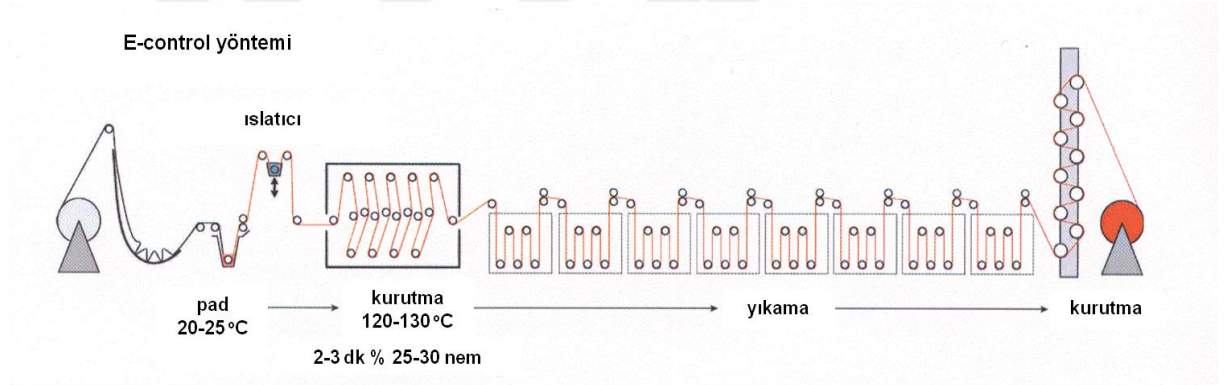
Emdirme tekniği ile yarı kesintili çalışılan diğer bir yöntem olan **pad-jig** yönteminde, boyarmadde çözeltisinin emdirilmesi ardından sabitleme işlemi jigger adı verilen aparatta gerçekleştirilmektedir. Jigger, enlemesine açık haldeki kumaşın sürekli olarak bir silindirden diğer silindire flotteden geçirilme sonrası sarıldığı aparatır.

Pad-steam yöntemi, kesintisiz çalışmalarda en fazla kullanılan boyama yöntemidir. Bu yöntemde kumaş enlemesine açık halde boyarmadde ve diğer çözeltilerle emdirilip sıkıldıktan sonra buhara maruz bırakılmaktadır. Yöntemde kumaşlara kuru veya yaş halde buhar işlemi yapılabilmektedir. Bu yöntem uzun metrajlı kumaş kullanımı durumunda tercih edilmektedir (Şahinli 2004).

Pad-dry yönteminde, özellikle PES ve PES karışımları içeren enine açık haldeki kumaşın boyarmadde çözeltisi emdirilmesi ve sıkılması sonrası sıcak hava yardımı ile kurutularak sabitleme yapılması basamakları takip edilir. Yöntemin PES boyamada etkili olmasının sebebi fiziksel yolla (ısı yoluyla) PESin açılmasına olanak sağlamasıdır. Bu yöntemde PES, PES/pamuk karışımları ve % 100 pamuk kumaşları reaktif/dispers

boyarmaddeleri ve pigmentlerle boyanabilir. Kurutma işlemi, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ramöz adı verilen gergefli kurutucularda gerçekleştirilmektedir.

Pad-dry ve pad-steam yöntemleri arasında yer alan ve e-kontrol adı verilen thermex boyama yöntemi, kesintisiz çalışan bugüne kadar kullanılan en ekonomik ve hızlı yöntemdir (Anonim 2013). Pamuk ve pamuk karışımı kumaşların boyanmasında kullanılan en gelişmiş yöntemdir. Uzun metrajlı kumaşların boyanabilmesine olanak sağlar. E-kontrol yöntemi, işlem süresi ve proseslerinin kısa olması, az kimyasal kullanılması ve tekrarlanabilirliğinin yüksek olması açısından kullanılan geleneksel pad-dry proseslerine kıyasla avantajlıdır. İşlemden önce kurutma ve sabitleme (fiksasyon) sıcak hava ile sağlanmaktadır (Şahinli 2004). İşlemden sonra kullanılan basamaklar şekil 2.20'de görülmektedir.



Şekil 2.20 E-kontrol yöntemi ile kumaş boyanması işlemi (Monforts 2016)

2.6 Tekstilde Kullanılan Test Yöntemleri

2.6.1 Mekanik testler

Çeşitli fiziksel/kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş tekstil malzemelerinin uygulama öncesi sahip olduğu metrekare ağırlığı (gramaj), kalınlık, dokuma sıklığı gibi özelliklerinin yanı sıra, uygulamaların malzemelerin yapısal ve performans özelliklerine olan etkisinin belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Bu amaçla tekstil

malzemelerinin özellikleri ve performansları birçok farklı test yöntemi ile belirlenmektedir. Bu testler, ASTM (American Society for Testing Materials), ISO (International Organization for Standardization) ve AATCC (American Association for Textile Chemists and Colorists) gibi belli metotlara göre tanımlanmış olup lif, iplik veya kumaş formundaki örneklerin oluşturulma süreçlerindeki fiziksel özelliklerini ve kullanımları sırasında maruz kalabilecekleri mekanik stresleri içeren fiziksel ve kimyasal testlerdir (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9 Tekstil örneklerine uygulanan fiziksel ve kimyasal testler (hweb.deu.edu.tr 2016)

Fiziksel testler			Kimyasal testler
Lif	İplik	Kumaş/örme	
*Uzunluk tayini *Mikroskopik incelik tayini	*numara tayini * büküm yönü ve sayısı *İplik düzgünlüğü *İplik tüylülüğü Mekanik testler: *İplik-iplik sürtünmesi *kopma mukavemeti ve uzaması	- Örgü tipi - Sıklık tespiti - Kumaş metrekare ağırlığı (g/m ²) - Kumaş kalınlığı -Boyutsal stabilite Mekanik testler: - Kopma mukavemeti ve uzaması (atkı ve çözgü yönünde) - Yırtılma mukavemeti (atkı ve çözgü yönünde) -Aşınma direnci - Adezyon testi -Sürtünme mukavemeti - Kumaş dökümlülüğü - Eğilme direnci (atkı ve çözgü yönü) -Kumaşta boncuklanma -Dikiş mukavemeti (atkı ve çözgü yönü) - Dikiş kayması (atkı ve çözgü yönü) - Bükülme testi	-Kalitatif ve kantitatif lif analizi -Kalitatif ve kantitatif haşıl analizi -Boyar madde analizi - Hidrofilite testi (su/yağ iticilik) - Uv geçirgenliği Haslık testleri: - Yıkama haslığı -Asidik/bazik ter haslığı - Renk sürtme haslığı - Kuru temizleme haslığı - Işık haslığı -Deniz suyu haslığı

Tekstillere uygulanan fiziksel test metotları arasında yer alan mekanik test yöntemleri, malzemelerin kullanımları süresince maruz kalacakları gerilimlere karşı gösterdiği dayanıklılıkları hakkında fikir vermektedir. Kumaş formundaki malzemelere en sık uygulanan mekanik test yöntemleri, kopma mukavemeti (tensile strength), yırtılma mukavemeti (tear strength), sürtünme mukavemeti, aşınma direnci ve adezyon (yapışabilirlik) testidir.

Kopma mukavemeti testi, şerit ve kavrama metodu olmak üzere farklı ebatlarda kesilmiş dokunmuş kumaşlara atkı veya çözgü yönünde çekme kuvveti uygulanması deneyidir. Kopma mukavemeti terimi, kumaşın kopması için uygulanan en büyük kopma kuvveti olup birimi Newton veya kg kuvvet cinsinden verilmektedir. Fiziksel/kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası kumaşların sertliği ve anizotropisi değiştiğinden germe-çekme gibi deformasyon altındaki davranışları da değişmektedir (Masteikaite vd. 2005). Örneğin fiziksel kaplama ile modifikasyon işlemi sonrası kumaşın çözgü yönünde eğilme rijitliğinin ve gerilme modülünün arttığı belirtilmektedir (Bulut vd. 2008). Kopma mukavemeti testi, maksimum kuvvet, maksimum kuvvette uzama miktarı, kopma uzaması, gerilme modülü ve enerjisi parametreleri açısından değerlendirilir.

Yırtılma mukavemeti testi, dokunmuş kumaşların belli bir eksen etrafında döndürülmesi sırasında kopartılması için çekme kuvveti uygulanması testidir. Yırtılması istenilen özel amaçlı kumaşlar haricinde genel olarak kumaşlardan yırtılma mukavemetinin yüksek olması beklenmektedir. Yırtılma mukavemeti testleri, sabit hızlı hareket eden dinamometrelerle veya düşen sarkaç aleti ile yapılmaktadır. Yırtılma mukavemeti testinde kumaşlar atkı yönünde kesildiğinde çözgü ipliklerinde kopma olmaktadır, bu nedenle atkı yönündeki yırtılma mukavemeti çözgü mukavemeti olarak değerlendirilmektedir. Bir kumaşın kopma mukavemeti değeri yüksek iken, yırtılma mukavemeti değeri düşük olabilmektedir. Genellikle sert ve rijit kumaşların, kendisini oluşturan ipliklerin tek tek kopmasından dolayı yırtılma mukavemeti değerinin düşük olduğu bilinmektedir (Bulut vd. 2008).

Aşınma direnci (aprasyon), tekstil malzemesinin aşındırıcı bir malzemeye sürtünmesi ile liflerin kumaş yüzeyinden dışarı çıkması sonucunda yüzeyde oluşan aşınmaya karşı gösterilen direnme yeteneği olarak ifade edilmektedir. Özellikle dokuma kumaşlarda fiziksel kaplama işlemi sonrası kaplama tabakasının aşınma direncinin belirlenmesi, malzemenin dayanıklılığının tespit edilmesi açısından kopma mukavemetinden sonra oldukça önemlidir. Ayrıca kaplanmış kumaşın aşınma direncinin tespit edilmesi, kumaşın su geçirmezlik özelliğini de etkilemektedir. Aşınma direnci testi, Martindale aşınma direnci ölçer aleti ile gerçekleştirilmektedir. Modifikasyon sonrası kumaşların

aşınma direncinin belirlenmesinde, aşınma sonrası kumaşta meydana gelen kütle kaybı önemlidir (Sen vd. 2001). Kumaşların aşınma direnci, düz aşınma, esneme veya bükülme aşınması, kenar aşınması ve sürtünme ile renk atması gibi açılardan ele alınarak değerlendirilmektedir (Anonim 2015a).

Adezyon testi, zemin kumaşı ile fiziksel/kimyasal modifikasyon işlem sonrası yüzeye kaplanan tabaka arasındaki bağlanma dayanımını inceleyen bir test yöntemidir. Kaplama tabakası ile zemin kumaş arasındaki bağlanma kuvveti (adezyon) zayıf ise tabakalar arası ayrılma olması durumunda testin yapılması önem taşımaktadır (Sen vd. 2001). Bu yöntemde yaş haldeki numunenin kaplama tabakasının zemin kumaştan ayrılması için uygulanması gereken çekme kuvveti ölçülmektedir.

Eğilme direnci, kumaşların sertliği ve dökümlülüğü hakkında fikir veren bir test yöntemidir. Eğilme, yatay olarak serilmiş dikdörtgen şeklindeki bir kumaşın, kendi ağırlığı altında yatay durumundan sapması olarak ifade edilebilir (Plattürk ve Kılıç 2014). Kumaşta sertlik, eğilmeye karşı gösterilen mukavemet olarak ifade edilir ve sertlik arttıkça dökümlülük azalarak ortadan kalkar. Kumaşların sertliği üzerine birçok parametrenin etkisi vardır. Bunlar, iplik büküm sayısı, iplik kalınlığı, dokuma sıklığı, dokuma türü ve kumaş kalınlığıdır. Kumaşa uygulanan terbiye işlemleri de kumaşın sertliğini etkilemektedir (Anonim 2015a).

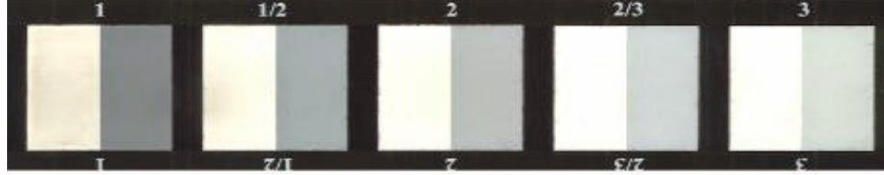
Kumaş dökümlülüğü ise kumaşın görselliği ve konforu açısından etkili bir parametre olup, kumaşın sahip olduğu ağırlığı altında şekil değiştirme davranışı olarak ifade edilmektedir (Plattürk vd. 2014). Kumaş dökümlülüğü, çoğunlukla bir örnek tablası, ayna ve ışık sisteminden oluşan ve kes-tart prensibine göre çalışan Cusicks dökümlülük ölçer cihazı ile belirlenmektedir.

2.6.2 Haslık testleri

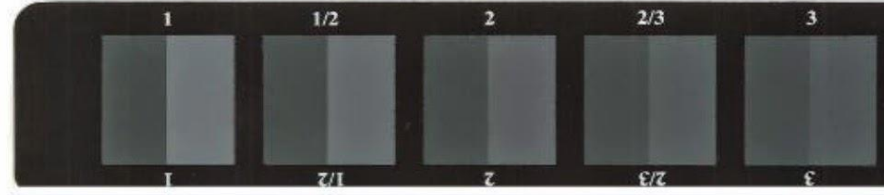
Tekstil malzemelerine uygulanan haslık testleri, çoğunlukla boyama veya benzer modifikasyon işlemlerinden geçmiş malzemelerin kullanımları sırasında maruz

kalacakları etkenlere karşı koyma kabiliyetlerinin ölçülmesinde uygulanan testlerdir. Bu testler günlük hayatta sıklıkla karşılaşılan deterjan veya kuru temizleme sıvısı ile yıkama, ter, sürtme veya ışığa maruz kalma gibi koşulları içermektedir. Haslık sonuçlarının değerlendirilmesinde iki tür skala kullanılmaktadır. Bunlar beş basamaklı gri skala ve sekiz basamaktan oluşan mavi skaladır. Mavi skala ışık haslığı değerlendirilmesinde kullanılırken, gri skala ışık haslığı haricindeki tüm haslık değerlendirmelerinde kullanılmaktadır. Gri skala, incelenen numunedeki kirletmeyi gösteren lekeleme ve renk değişimini belirleyen renk solma olmak üzere iki türdür (Şekil 2.21).

Lekeleme değerlendirmesinde kullanılan gri skala (ISO 105 A03)



Solma değerlendirmesinde kullanılan gri skala (ISO 105 A02)



Şekil 2.21 Gri skala türleri

Sürtme haslığı, sürtme işlemine tabi tutulan boyalı/baskılı tekstil malzemedeki renk dayanıklılığının belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. Bir başka deyişle, kumaş renginin başka bir malzemeyi ne kadar kirlettiğinin belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Test, sürtme test cihazı olan krokmetreye yerleştirilen kumaş numunesi ile ağartılmış pamuklu bez kumaşın birbirine sürtünmesi sonucu bez kumaştaki lekelenmenin belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. İşlem yaş ve kuru sürtme olmak üzere iki türdür. Kuru sürtmede numune ve bez kumaş kuru halde iken, yaş sürtmede ise numune kuru bez kumaş ise yaş olarak kullanılmaktadır. Ancak yaş sürtme haslığı değerlendirilirken işlem sonrası bez kumaşın oda sıcaklığında kurutulması gerekmektedir.

Işık haslığı, güneş ışığına benzer yapay ışık kaynağına maruz bırakılmış boyanmış veya baskılanmış tekstil yüzeyinin rengini koruyabilme direncini belirleyen bir test yöntemidir. Yöntemde, tekstil numunesi ile birlikte mavi skala olarak kullanılan referans yün malzemenin ışık kaynağına maruz bırakılması sonrası numune rengindeki değişmenin belirlenmesi esastır. Günlük hayatta yüksek ışık haslığı istenen perdelik kumaş gibi malzemeler için önemli bir test metodudur.

Yıkama haslığı, boyanmış ya da baskılanmış tekstil malzemesinin belli standartlara uygun deterjan veya kuru temizleme sıvısı olan perkloroetilen, tetrakloroetilen gibi sıvılarla yıkanmaları sonrası renklerini koruyabilme direncini belirleyen test yöntemidir. Deterjan ile yıkama haslığı yönteminde yıkama haslığı testi uygulanacak numuneye, numune ile aynı lif türüne sahip boyasız kumaş dikilmektedir. Örneğin test edilecek kumaş pamuklu ise, referans kumaş da boyasız pamuklu kumaş olmalıdır. Eğer kumaş birden fazla tür liften oluşuyorsa bu bileşenleri içeren lif türü kumaşlar refakat bezi olarak seçilmektedir. Yıkama işlemi sonrası boyalı kumaştan boyasız kumaşa akan renk, gri skala ile kontrol edilerek sonuç değerlendirilmektedir.

2.7 Kaynak Özetleri

2.7.1 Tekstillerin modifikasyon yöntemleri

Son yıllarda birçok farklı özelliği bir arada taşıyan ve kullanım alanına göre fonksiyonellik gösteren tekstil malzemelerinin hazırlanması amacıyla doğal veya sentetik tekstil malzemelerinin çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemler ile modifikasyonu gerçekleştirilmektedir.

2.7.1.1 Fiziksel modifikasyon

Tekstil malzemelerinin yığın özelliklerini değiştirmeyen fiziksel modifikasyon işlemlerinden en sık başvuru yöntem, kaplama ile yüzey modifikasyonudur. Kaplama işlemleri, aşınma dayanımı, yıkama dayanımı, boncuklanma direnci gibi çevresel

koşullara dayanımı artırma amaçlı polimerik kaplamalar kullanarak veya yeni fonksiyonel özellikler kazandırmak için nano parçacık gibi katkı maddeleri ile kaplanarak gerçekleştirilmektedir.

Polimerik kaplama işlemi

Pamuk ve pamuk-PES karışımı kumaşlara boncuklanma direnci ve sertlik gibi özellikler kazandırmak üzere yapılan çalışmalarda farklı derişimlerde kumaşlar PVA çözeltileri ile dip-pad dry tekniği ile kaplanmışlardır (Zia vd. 2012). Hazırlanan PVA kaplı kumaşların yarı iç içe geçmiş network yapı gösterdiği ve kumaşların oldukça sert bir hal aldığı rapor edilmektedir (Zia vd. 2012). Bir başka çalışmada, farklı bileşimlerde PES, pamuk ve PA içeren dokunmuş veya örülmüş kumaşları PU ile kaplayarak nefes alabilir özellikte kumaş tasarımı gerçekleştirmişlerdir (Padleckienė ve Petruolis 2009). Çalışmada yazarlar, hazırladıkları farklı nefes alabilir kumaşların hava geçirgenliği ve kütle kaybı üzerine aşınmanın etkisini takip etmiş ve laminasyon tekniği ile kaplanan kumaşların ikiyüzlü aşınmaya maruz kalacak kullanımlar için uygun olduğunu öne sürmüşlerdir. Bunlardan başka, PU, akrilik ve florokarbon-izosiyanat hibrit polimeri gibi farklı polimerler ile silindir üstü bıçaklı kaplama yöntemi ile % 100 pamuklu kumaşlara tek yüze kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Balcı vd. 2011). Hazırlanan tek yüzü kaplanmış kumaşların kaplamasının arka yüze geçme oranı, CIELAB değerlerinin ölçümü ile belirlenmiş ve kumaşların kullanılabilirliği mekanik testler ile değerlendirilmiştir.

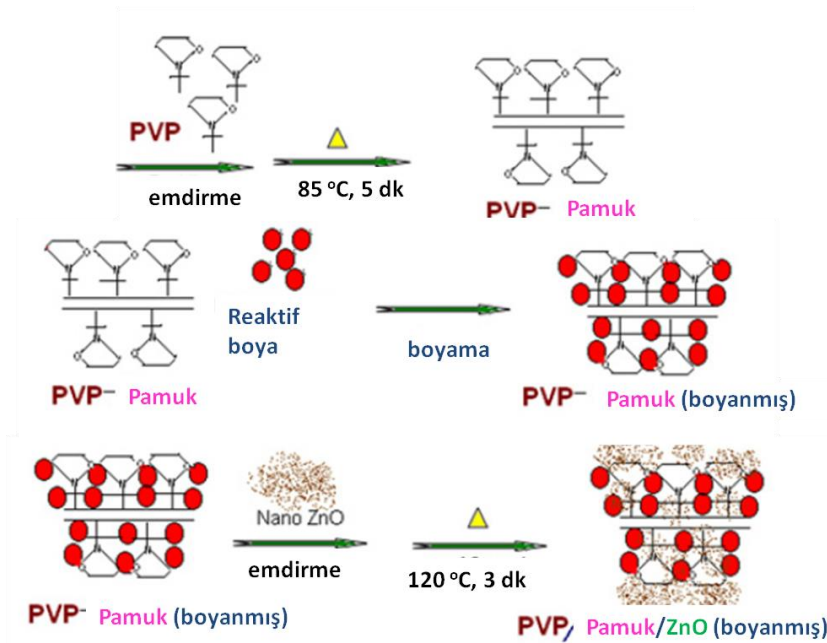
Aynı kumaşın farklı iki yüzüne farklı özelliklere sahip kaplamalar yapılarak, kumaşların işlevselliğinin artırılabilmesine yönelik çalışmalar da bildirilmiştir. Bunlardan, kaplama ve emdirme yöntemlerini bir arada kullanarak kumaşın her iki yüzünü farklı tür malzemeler kaplamışlar ve farklı özellikleri aynı malzemedeki melez kumaşlar elde etmişlerdir (Asker vd. 2011). Bu çalışmada yazarlar, % 100 pamuktan oluşan dokuma veya örme kumaşların bir yüzüne hidrofobik, diğer yüzüne ise hidrofilik ve antibakteriyel olmak üzere sırayla florokarbonlu ve dendrimer bazlı hibrit polimeri ile

amino fonksiyonlandırılmış mikro silikon, PU ve gümüş-titanyum dioksit kaplamalar gerçekleştirilmişlerdir.

nano parçacık katarak kaplama işlemi

Nano parçacık esaslı kaplamaların tekstillere kazandırdığı fonksiyonel özelliklere vurgu yapılan bir çalışmada, ZnO nanoparçacığı ve PVP polimeri ile pad-dry yöntemine göre kapladıkları pamuklu kumaşların (Şekil 2.22) hem reaktif boyalar ile boyanabilirlik hem de antibakteriyel aktivite özelliği kazandığını belirtilmektedir. Ayrıca yazarlar, bu yolla elde ettikleri modifiye kumaşların iyi haslık özelliği gösterdiğini de bulmuşlardır (Selvam ve Sundrarajan 2012).

Nanoparçacıklı kumaş kaplama çalışmalarına örnek bir diğer çalışmada, (Li vd. 2006), gümüş nitrat ve titanyum dioksit karışımından oluşan nanoparçacıkların roll tipi makinelerle kaplandıkları yüz maskelerinin, *E. coli* ve *S. aureus* gibi bulaşıcı mikroplara karşı antibakteriyel aktivite gösterdikleri gözlenmiştir.



Şekil 2.22 Pad-dry yöntemi ile ZnO ve PVP polimerinin pamuklu kumaşa kaplanma işlemi (Selvam vd. 2012)

Korona boşalması ve plazma

Tekstil malzemelerinin fiziksel modifikasyonunda kaplama tekniğinden sonra en sık kullanılan bir diğer teknik ise, lif yüzeyinden belli derinliğe kadar nüfuz ederek lif yüzeyinin homojen bir şekilde modifikasyonunu sağlayan korona boşalması ve soğuk veya düşük sıcaklıktaki plazma modifikasyonudur. Örneğin, PET, PA ve PP gibi sentetik liflerin boyanabilirliğini geliştirmek ve liflerin yüzey topolojilerindeki değişimi AFM ile izlemek amacıyla korona boşalması tekniği kullanılmıştır (Brzezinski vd. 2010). Çalışmada korona boşalması tekniği ile modifiye edilen pürüzlü yüzeylerin boyanabilirliğinin incelenmiş ve bu sırada kullanılan pad-batch ve termosol boyama tekniklerinden, yüzeysel boyama işlemine daha çok yatkın olan, termosol boyama ile boyanan liflerin boyanabilirliklerinin daha çok artırıldığı bildirilmiştir.

Tekstil malzemelerinin düşük sıcaklıkta farklı gaz ortamlarında yürütülen plazma modifikasyonları ile ıslanabilirliklerinin önemli ölçüde artırıldığı rapor edilmiştir (Wróbel vd. 1978, Tsai vd. 1997, Molina vd. 2003, Costa vd. 2006). Bunlardan (Wróbel vd. 1978), N₂, O₂, hava, CO₂ ve NH₃ gibi çeşitli gazların bulunduğu ortamda PET kumaş plazma ile modifiye ederek ıslanabilirliğini takip etmiş ve PET kumaşın ıslanma süresinin modifiye olmamış PET 'e kıyasla oldukça azaldığını gözlemlemiştir. Çalışmada yazarlar en iyi sonucu O₂, N₂ ve hava ortamında gerçekleştirilen modifikasyonda elde ettiğini bildirmiştir. (Costa vd. 2006)da PET kumaşın ıslanabilirliği üzerine plazma modifikasyonunda kullanılan gaz karışımı bileşiminin etkisini incelemiştir. Eriyikten çekilmiş PP liflerin ıslanabilirlik davranışı üzerine plazmanın incelendiği bir çalışmada CO₂ ve O₂ gaz karışımı ve yüksek sıcaklık kullanımının uygulamanın etkinliğini artırdığı rapor edilmiştir (Tsai vd. 1997).

Araştırmacılar plazma modifikasyonunda kumaş ağların ıslanabilirliğinin, güç frekansı, güç voltajı, elektrot boşluğu, çalışılan gaz ortamı, muamele süresi ve sıcaklığı gibi altı önemli parametre ile belirlendiğini ve bu parametrelerinin herbirinin birbirinden bağımsız olduğunu bildirmektedirler. Bunlardan başka doğal liflerin ıslanabilirliği üzerine de plazma modifikasyonunun etkili olduğu rapor edilmiş ve su buharı ortamında

yürütülen modifikasyonda keratin liflerin ıslanabilirliğinin önemli ölçüde artırıldığı bildirilmiştir (Molina vd. 2003).

2.7.1.2 Tekstillerin kimyasal modifikasyonu

Kimyasal modifikasyon ile tekstil malzemelerinin yüzeyleri ile birlikte bazı yöntemler ile iç kısımlarda da değişiklikler oluşturulabilmektedir. Örneğin, naylon 6 ve PES kumaşların ozon gazı ile modifiye edilmesi ile kumaş yüzeylerindeki oksijen miktarının OCOH, OCOOH gibi fonksiyonlu gruplar oluşturularak artırıldığı ve kumaşların su penetrasyon ve boyanabilirlik özelliklerinin geliştirildiği bildirilmiştir (Lee vd. 2006). Böylece ozon gazı ile etkileştirmenin, kumaşların hem yüzey hem de içyapılarında değişikliğe yol açtığı anlaşılmaktadır.

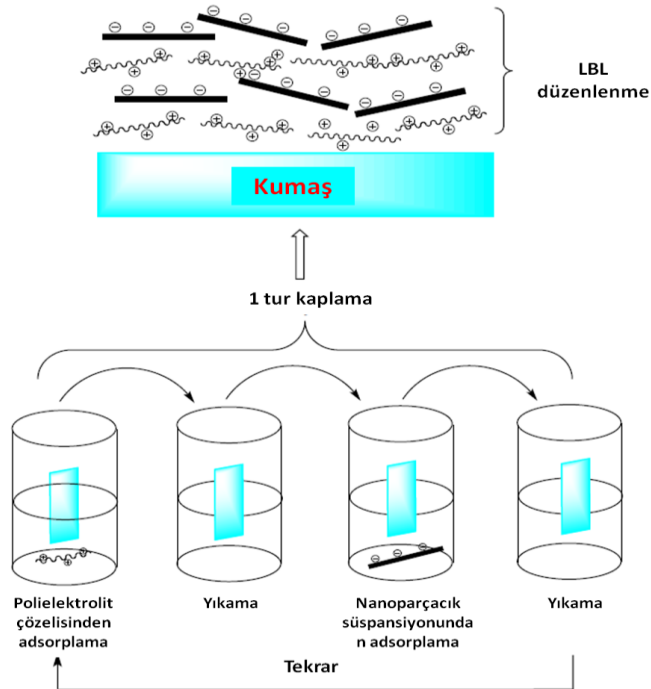
Tekstil malzemelerinin farklı özelliklere sahip nanoparçacıklar ile kimyasal olarak modifikasyonunda son yıllarda sol jel ve tabaka tabaka biriktirme (LBL) yöntemlerinin de verimli bir şekilde kullanılabildiği birçok çalışma rapor edilmiştir (Abidi vd. 2007, Onar vd. 2007, Yu vd. 2007, Xue vd. 2008, Uğur vd. 2010). Bu yöntemler temelde malzeme yüzeyinde bir bariyer oluşturarak yüzey özelliklerini değiştirmekle birlikte aslında birbirinden oldukça farklıdır. Örneğin sol jel yöntemi ile yüzey modifikasyonunda aşağıdan yukarıya bir strateji izlenirken (bottom-up strategy) LBL yönteminde ise yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşım uygulanmaktadır (Malucelli 2016b). Sol jel yönteminin uygulandığı pamuk kumaşlarda silisyum nanoparçacıkları perflorooktilenmiş kuarternler amonyum silan eşleşme ajanı ile kompleks oluşturularak pamuk kumaşlara ince bir film halinde kaplandığında süperhidrofobik bir yüzey tasarımı gerçekleştirilmiştir (Yu vd. 2007). Çalışmada kaplama amacıyla kullanılan silisyum nanoparçacıkları tekstil yüzeyini daha pürüzlü bir hale getirirken, silanlı eşleşme ajanınının kumaşın en üst yüzeyinin yüzey serbest enerjisini düşürdüğü rapor edilmiştir.

Sol-jel yöntemi ile pamuk kumaşların modifiye edildiği bir başka çalışmada, pamuk kumaşlar tetraetil ortotitanat ve tetraetil ortosilikat aktif nanosolleri ile kaplanarak UV

koruyucu olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır (Abidi vd. 2007). Bunlardan başka Ti-temelli Ag ile katkılanmış şeffaf nanosol çözeltisi ile Ag-katkılı TiO₂ ince filmi ile pad-dry yöntemine göre kaplanmış pamuk kumaşların UV koruma özellikleri incelenmiştir (Onar vd. 2007).

LBL yöntemi ile tekstil modifikasyonlarında yüzeyde basamak basamak H-bağı, kovalent bağlanma, dörnor-akseptör ilişkisi gibi elektrostatik kuvvetler aracılığıyla oldukça ince kaplamalar yapılabilmektedir. LBL düzenlenme ile kumaş yüzeyinin modifikasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.23 'de gösterilmiştir (Malucelli 2016a).

Örneğin Uğur vd. (2010), LBL tekniğini kullanarak katyonik hale getirilmiş dokunmuş pamuk kumaşlar üzerinde ZnO nanoparçacık temelli çok tabakalı kaplama yaptıklarını rapor etmiştir. Kumaşların katyonik modifikasyonu 2,3-epoksipropiltrimetilamonyum klorür kullanılarak pad-batch yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. ZnO modifiyeli kumaşların mükemmel antibakteriyel özellik gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 2.23 LBL düzenlenme ile kumaş yüzeyinin çok tabakalı modifikasyonu (Malucelli 2016a)

Çeşitli fonksiyonlu gruplara sahip pamuk, PES, naylon gibi kumaş yüzeylerine kimyasal grupların kovalent olarak immobilizasyonu ile modifikasyonları da mümkündür. Örneğin, yaygın dokunmuş tekstillerden pamuk, yün, naylon ve PES gibi kumaşların yüzeyinde önce hidroliz ile fonksiyonlu gruplar açığa çıkarıp ardından 4-bromobutiril klorür ile açilleyip, poli(etilenimin) (PEI) polimerinin kovalent olarak yüzeye bağlandığı bildirilmektedir. (Lin vd. 2003). Ardından farklı mol kütleli PEI immobilize edilmiş yüzeyler N-alkilleme tepkimeleri (hekzilleme ve metilleme) ile antibakteriyel hale getirilmiştir. Çalışmada yüksek mol kütleli PEI ile modifiye edilen kumaşların yüksek antibakteriyel ve antifungal özellik gösterdiği rapor edilmektedir.

Çapraz bağlanma ile modifikasyon yöntemi de fonksiyonel gruba sahip tekstil malzemelerinin kimyasal modifikasyonunda en sık başvurulan yöntemlerden biridir. Örneğin Martel vd. (2002) nin aynı yıl yaptığı iki farklı çalışmada, pamuk, yün ve PES kumaşlara poli(akrilik asit), 1,2,3,4-tetrabütan karbosilik asit, sitrik asit gibi polikarboksilik asitler kullanılarak siklodekstrinin kumaş yüzeylerine çapraz bağlanmasını rapor etmiştir. Çalışmalarda fosfor tuzlarının tepkimeyi katalizlediği ve kullanılan asitlerin kumaş yüzeylerinde esterifikasyon ya da amidifikasyon yolu ile çapraz bağlandığı bulunmuştur (Martel vd. 2002b, Martel vd. 2002a)

Vismara vd. (2012) tarafından, pamuk liflerin yüzeyi femton reaktifi ile ve ardından elektron ışınması ile radikal olarak aktive edilmiş ve glisidil metakrilat ile kimyasal çapraz bağlanma gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Yazarlar, GMA monomeri ile pamuk liflerin absorpsiyon ve salım gibi yeni özellikler kazandığını ve bu sayede pamuk liflerin su filtrasyonundan ilaç salımına kadar birçok farklı uygulama alanı için uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir (Vismara vd. 2012).

Aşı kopolimerizasyon tekniği ile yüzey modifikasyon çalışmaları yayımlanan kimyasal yöntemler arasında, araştırmacılar tarafından en ilgi çekici yöntemlerden biridir. Aşılama yönteminde, tekstil malzeme yüzeylerine yüzeye aşılama ve yüzeyden aşılama olmak üzere iki farklı şekilde aşı kopolimer malzeme hazırlanabilmektedir. Örneğin Hansson vd. (2013), yaşayan polimerizasyon türü olan atom transfer radikal

polimerizasyonu (ATRP) ile pamuk kumaş yüzeylerine poli(metil metakrilat) aşılmasını, her iki aşılama tekniğini kıyaslayarak incelemiştir (Hansson vd. 2013). Araştırmacılar, yüzeyden aşılama metil metakrilatın aşılmasını gerçekleştirirken, yüzeye aşılama ise, ortamda oluşan serbest PMMA zincirlerini prepolimer olarak kullanmışlar ve kumaş yüzeyine immobilize edilen başka bir başlatıcı ile bu prepolimerlerin yüzeye kimyasal olarak aşılmasını sağlamışlardır. Bu şekilde yüzeyden aşılama ile elde edilen modifiye pamuk kumaşlarda, aşılama polimer zincir uzunluğunun artışı ile yüzeydeki polimer miktarında artış gözlenmiş ve bu durum yüzeye aşılama kumaşlarla, yüzeydeki polimer miktarı ve dağılımının kontrol edilebilir olması açısından daha üstün olarak değerlendirilmiştir.

Aşılama ile yüzey modifikasyonuna yönelik bir başka çalışmada, iyonlaştırıcı ışımaya ile önceden uyarılarak yürütülen akrilik asidin PET liflere aşılması çalışmasında (yüzeye aşılama) kumaşların bozunma sıcaklığı gibi termal ve kristalite yüzdesi gibi fiziksel özelliklerinin önemli ölçüde etkilendiği rapor edilmiştir (Grover vd. 2010).

Tragoonwichian vd. (2009), pamuk kumaş yüzeylerine UV- absorplayıcı bir monomer olan 2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hidroksifenil]etil metakrilat ve vinil trietoksilani aşılmasını gerçekleştirerek UV- koruyucu pamuk hazırlamıştır (Tragoonwichian vd. 2009).

2.7.2 Modifikasyon ile kazandırılmış özellikler

Tekstil malzemeleri, fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrasında yeni kazandırılan veya iyileştirilen özellikleri sayesinde birçok farklı uygulama alanlarında kullanım potansiyeli bulabilmektedir. Tekstiller, modifikasyon işlemleri ile boyanabilirlik, ıslanabilirlik (hidrofilite/hidrofobite), kir tutmazlık, yumuşaklık gibi özelliklerinin geliştirilmesinin yanı sıra, kendi kendini temizleme, alev dayanımı, antibakteriyel ve antifungal özellik, biyoyumumluluk, gibi yeni özelliklere de sahip olabilmektedirler.

Literatürde polimerik malzemeler ile kaplama gibi fiziksel, ya da aşılama, çapraz bağlama gibi kimyasal modifikasyonlar sonrası medikal alanda kullanılabilen tekstil malzemelerinin hazırlanmasına yönelik çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Örneğin (Ye vd. 2006), poli(*n*-butil akrilat) çekirdek ve kitosan kabuğundan oluşan nano ölçekli çekirdek-kabuk parçacıkları ile pamuk kumaşları pad-dry yöntemi ile kaplayarak hazırladıkları kumaşların antibakteriyel aktivitelerini incelemiş ve kaplanmış kumaşların elli yıkama döngüsü sonrasında bile hala %90 seviyesinde aktiviteye sahip olduğunu gözlemlemiştir. Literatürde kitosanın antimikrobiyal aktivitesinin güçlü olmasına rağmen kaplama ile uygulamasının uzun ömürlü olabilmesi için kumaş yüzeylerine sitrik asit, glutarik dialdehit veya bütantetrakarboksilik asit gibi ajanlar yardımı ile çapraz bağlanmasını bildiren çalışmalar da mevcuttur (Zhang, Z vd. 2003, El-tahlawy vd. 2005, Alonso vd. 2009).

Kitosan ile muamele edilmiş tekstil malzemelerinin bir diğer önemli kullanım alanı yara pansumanı olarak kullanılmasıdır. Lou (2008), kitosan ile daldırma-çöktürme faz dönüşüm yöntemi ile muamele ettiği tencel/pamuk dokumasız kumaşların yara pansumanı olarak kullanılabilirliğini incelemiştir (Lou 2008).

Tekstil malzemelerinin farklı modifikasyonlar sonrası kazanılması veya geliştirilmesi istenilen en önemli özelliklerinden biri de hidrofilitiktir. Malzemelerin hidrofilité özelliğinin değişmesi sonrası diğer başka özellikleri de önemli ölçüde etkilenmektedir. Bunların başında nem tutuculuk, yün çekme direnci, kir dayanımı ve boyanabilirlik gelmektedir (Ryu vd. 1991, Öktem vd. 2000, Hwang vd. 2005, Zhang vd. 2008). Çeşitli fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri sonrası tekstillerin hidrofilitésinin değiştirilmesi için literatürde en sık karşılaşılan yöntemlerin başında plazma modifikasyonu gelmektedir. Plazma modifikasyonu ile lif yüzeyine C-O, O-C=O ve C=O gibi oksijen içeren polar grupların katılması sağlanarak kumaşların sıvı absorplama kapasitesi artırılmaktadır (Morent vd. 2008). Taşıdığı -COOH polar grubu sayesinde kumaş yüzeylerinde hidrofilité modifikasyonunda akrilik asitin plazma ile modifikasyonunu içeren çalışmalara da sıklıkla rastlanmaktadır (Öktem vd. 1999, Öktem vd. 2000, Cireli vd. 2007). Düşük sıcaklıktaki su, hava, akrilik asit, O₂ ve argon gazı ortamlarında plazma ile muamele edilen PET ve PA kumaşların hidrofilité, kir

dayanımı ve boyanabilirlik gibi özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirildiği (Öktem vd. 2000), böylece PET kumaşların 6 saniye olan ıslanma süresinin akrilik asit plazma modifikasyonu ile 0,5 saniyeye düştüğü bildirilmiştir.

Fiziksel kaplama yöntemleri ile tekstil malzemelerinin hidrofilitesinin artırılabilmesine yönelik çalışmalara da rastlanmaktadır. Örneğin (Zhang vd. 2008), PP dokumasız kumaşların yüzeyini hidrofilik PVA polimeri ile daldırma-kaplama yöntemi ile kaplayarak, hidrofobik olan PP kumaşın hidrofilitesini önemli ölçüde artırdıklarını rapor etmiştir. Çalışmada, kaplanmış kumaşların hidrofilite değişimi temas açısı ölçümü ve serum bovin albumin proteini absorpsiyonu testi ile değerlendirilmiş ve hidrofilik kumaşların ilaç atık sularında proteinler ile kirlenmeyen (anti-fouling) membran filtre olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Tekstillerin hidrofobik modifikasyonu, hidrofilikten farklı olarak belirli fonksiyonlu grupların, fiziksel kaplama ya da plazma, kimyasal aşılama gibi yöntemlerle yüzeye tutturulması, zemin yüzeyinde bulunan hidrofilik grupların uzaklaştırılması veya hidrofilik grupların hidrofobik hale dönüştürülmesi şeklinde gerçekleşmektedir (Morent vd. 2008). Tekstillerin hidrofobik modifikasyonunda, florokarbon bileşikler, silikon, kükürt hekzaflorür gibi hidrofobik grupların kullanıldığı bilinmektedir (Iriyama vd. 1990, Lei vd. 2000, Zhang, J vd. 2003). Örneğin, düşük sıcaklıkta doymuş (C_nF_{2n+2} , $n=1-4, 6$), doymamış (C_2F_4 ve C_3F_6) ve CF_4 ve H_2 karışımından oluşan florokarbon plazması kullanarak naylon 6 kumaşların hidrofobik modifikasyonu ile su itici özelliğinin geliştirildiği bildirilmiştir (Iriyama vd. 1990).

Tekstillerin yüzey modifikasyonu ile kazandığı bir diğer fonksiyonel özellik ise çinko oksit, titanyum dioksit gibi nano ölçekli foto katalizör özellik gösteren yarı iletken maddelerin kullanılarak tekstillerin fotokatalitik etki ile kendi kendini temizlemesidir (Yuranova vd. 2007). Bu malzemeler, tekstil yüzeyine geleneksel fiziksel kaplama işlemleri ile doğrudan kolaylıkla kaplanabilmektedir (Qi vd. 2007). Nanomalzemelerin tekstillere uygulanması öncesinde tekstillerin plazma, vakum-UV uyarımı ya da pozitif yüklü karboksilik asit çapraz bağlanması gibi ön kimyasal modifikasyon işlemlerine

maruz bırakıldığı çalışmalar da bildirilmiştir (Bozzi vd. 2005, Meilert vd. 2005, Ibrahim vd. 2010).

Ibrahim vd. (2010), kırışmazlık, kendi kendini temizleme, UV-koruma ve antibakteriyellik gibi birçok özellik kazandırılmış pamuk kumaşların hazırlanmasında yeni bir yaklaşım önermektedir. Yaklaşım, sitrik asit ya da poli(etilen glikol) (PEG) gibi çapaz bağlayıcı reaktif bir reçine ile ön muamele, magnezyum klorür katalizörü ilavesi sonrası TiO₂ nanoparçacık biriktirilmesi ve kütleme basamaklarından oluşmaktadır (Ibrahim vd. 2010).

Bu yaklaşıma göre hazırlanan kumaşlardaki TiO₂ nanoparçacıklarının kumaşa daha iyi tutunduğu belirtilmiştir. Kumaşa uygulanan TiO₂ derişiminin artması ile kumaşın çözgü yönündeki gerilme dayanımının azaldığı buna karşın kırışma dayanımının arttığı, antibakteriyel, kendi kendini temizleme ve UV koruma etkinliğinin ise önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir.

Giraud vd. (2005), ara yüzey polimerizasyonu ve çözücü buharlaştırma yöntemleri ile dihidrojen amonyum fosfat bileşimini PU ve PES matriksleri içine mikrokapsüle etmiş ve bu yapıları pamuk kumaşlara uygulayarak kumaşların alev geciktirici özelliğini incelemiştir (Giraud vd. 2005).

Tekstil malzemelerinin modifikasyonunda kazandırılması istenilen en önemli özellik ise boyanabilirliklerinin geliştirilmesidir. Literatürde fiziksel /kimyasal birçok farklı yöntem ile doğal veya sentetik tekstil malzemelerinin boyanabilirliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar bildirilmiştir (Lewis ve McIlroy 1997, Öktem vd. 1999, Özdoğan vd. 2002, Ferrero vd. 2004, Liao vd. 2005, Yaman vd. 2008, Parvinzadeh 2009, Ghoul vd. 2010). Sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri olan plazma modifikasyonu ile tekstillerin kazandığı özellikleri derleyen Morent vd. (2008), liflerin en dış kısmında bulunan hidrofobik tabakanın uzaklaştırılması ile boya molekülünün lifin yüzeyinden bulk derinliklerine kadar nüfuzunun arttığını rapor etmektedir (Morent vd. 2008). Bu sayede boyanabilme özelliğinin geliştirilmesi ile boyama hızında, boya banyosu tüketiminde ve boyama homojenliğinde artış olduğu ifade edilmektedir. Çalışmalarda kullanılan

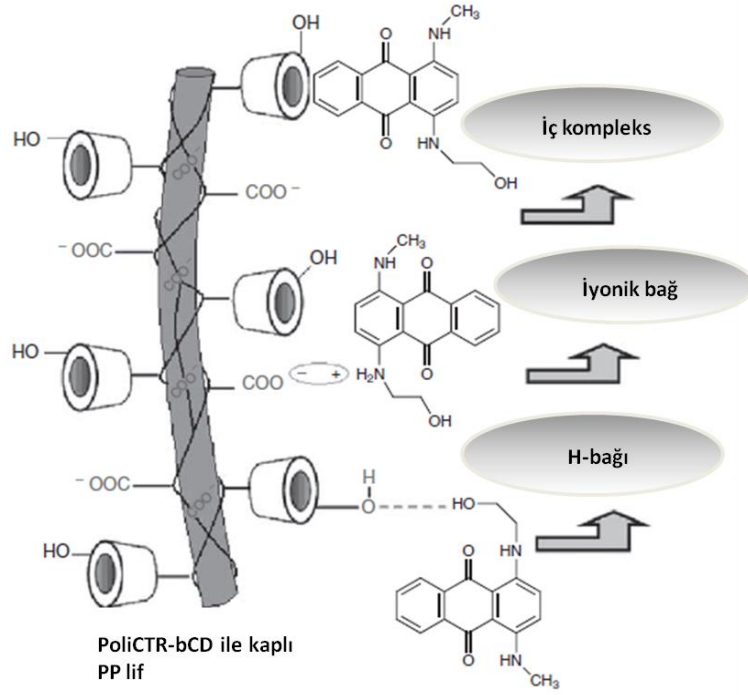
plazmaların, lif yüzeyinde plazma ile polimerleşerek yüzeye gerekli fonksiyonel gruplar ile kaplama sağlayan biriktiren plazmalar; yüzeyde kimyasal olarak iyonik boya molekülü ile etkileşecek fonksiyonel gruplar sunan ya da yüzeyin hidrofobik karakterini yenerek boya molekülünün difüzyonunu ilerleten, biriktirmeyen, plazmalar olmak üzere iki türlü olduğu bildirilmektedir.

Hidrofilik modifikasyonda olduğu gibi boyanabilirlik geliştirilmesine yönelik yürütülen plazma modifikasyon çalışmalarında da yüzeye -COOH gibi hidrofilik grupların kazandırılması üzerine araştırmalar mevcuttur. Örneğin, PET, PA ve PP dokunmuş kumaşlar üzerinde akrilik asitin plazma ile polimerizasyonu sonrası boyanabilirliklerini takip edilmiştir (Ferrero vd. 2004). Çalışmada aşılama olayı PET ve PP kumaş yüzeylerinde gerçekleşirken, PA kumaşın ise iç kısımlarında da modifikasyonun gerçekleştiği rapor edilmektedir. Kumaşların boyanabilirliği açısından yapılan değerlendirmede ise, PET ve PP liflerin modifikasyonunda akrilik asit monomerinin liflere olan penetrasyonu zayıf olmasından dolayı bu kumaşların boyama sonrası yıkama haslığı sonuçlarının iyi olmadığı gözlenmiştir. Liao vd. (2005) ise çalışmasında benzer şekilde Naylon 6 kumaşlara akrilik asit veya 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) monomerlerini plazma polimerizasyonu ile aşılarken boyanabilirliğini incelemiştir. Boyama öncesi ve sonrası plazma etkisinin incelendiği çalışmada her iki durumda da PHEMA aşılama kumaşların boya affinitesi, boyanma algısı ve hidrofilitesinin PAA aşılama kumaşa göre daha iyi olduğu ve boyama işlemi sonrası plazma ile modifikasyonun yüzey hidrofilitesinde daha çok artışa yol açtığı bulunmuştur (Liao vd. 2005).

Literatürde amin fonksiyonlu grupları içeren modifikasyonlar sonrası boyanabilirliğin geliştirilebileceğine yönelik çalışmalara da rastlanmaktadır. Örneğin Lewis vd. (1997), tersiyer amin kalıntısı içeren pamuk liflerin hazırlanması amacıyla nikotinoil tiyoglikolat (NTG) kimyasalını sentezlemiş ve bu madde ile pamuk liflerin pad-thermosol yöntemi ile kimyasal olarak modifiye ederek nikotinoil selüloz esterini hazırlamıştır (Lewis vd. 1997). Modifiye ettiği pamuk liflerin düşük reaktiviteye sahip anyonik bir reaktif boya olan bifonksiyonel monoklorotriazin türü C.L Reaktive Red 120 ile boyanabilirliğini herhangi bir elektrolit madde kullanmadan incelemiş ve iyi

derecede boyanan lifler elde ettiğini rapor etmiştir. Ancak liflerin haslık sonuçlarının umut verici olmadığını belirtmişlerdir. Benzer bir başka çalışmada ise anyonik karakterde olan pamuk kumaşlar, iki farklı yol üzerinden multi aminli bileşiklerle kationik olarak modifiye edilerek boyanabilirlikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Birinci yolda kumaşlar, etilendiamin, trietilentetraamin gibi multi amin içeren ortamda plazma ile modifiye edilirken, ikinci yolda ise argon plazmaya maruz bırakılmış kumaşlar multi amin çözeltilerine daldırılarak muamele edilmiştir. İşlemler sonrası kumaşların boyanabilirlikleri reaktif bir boya olan Remazol Black B ile incelenmiş ve ikinci yol izlenerek yürütülen deneylerde daha yüksek boyanma verimi (K/S oranı) elde edildiği bildirilmiştir (Özdoğan vd. 2002).

Ghoul vd. (2010), PP kumaşların boyanabilirliğinin geliştirilmesi üzerine sitrik asit ile β -siklodekstrin (b-CD) ı polimerleştirip elde edilen üç boyutlu polimer yapıyı pad-dry tekniği ile PP kumaş yüzeyine kaplamıştır. Bu şekilde modifiye edilen kumaşların dispers, asidic ve reaktif boyalar ile boyanabilirliklerini inceledikleri çalışmalarında, kumaş yüzeylerinde immobilize edilen gruplar arasında kompleksleşme gerçekleştiği ve modifiye edilmiş yüzey ile boyar maddeler arasında hidrojen bağı ve iyonik bağlar kurulduğu için boyanmış kumaşların iyi yıkama dayanımı gösterdiği belirtilmiştir. Şekil 2.24 'de poliCTR-bCD ile kaplanmış PP liflerin boya molekülleri ile olan etkileşimleri şematize edimiştir (Ghoul vd. 2010).



Şekil 2.24 PoliCTR-bCD ile kaplanmış PP liflerin dispers bir boya olan Blue artistil BSQ molekülleri ile olan etkileşimleri(Ghoul vd. 2010)

Parvinzadeh (2009), enzimatik yolla modifiye ettiği naylon 6 liflerin yapısal değişimini, boyanabilirlik, hidrofilitte, kimyasal değişimler ve haslık özellikleri açısından değerlendirmiştir. Yazar bu amaçla proteaz enzimi ile naylon 6 lifleri muamele etmiş ve ardından liflerin boyanabilirliğini dispers ve asidik boyalar ile denemiştir. Çalışmada enzim ile muamele edilen naylon 6 liflerin yüzeyleri hidrolize uğrayarak yüzeyde amit fonksiyonlu gruplar açığa çıkmış ve modifikasyon sonrası liflerin amorf ve parakristalin yapıları daha ulaşılabilir bir hal aldığı için liflere boya ve su moleküllerinin penetrasyonunun arttığı, böylece liflerin boyanabilirliğinin yıkama haslık testleri sonrasında iyileştirildiği rapor edilmiştir (Parvinzadeh 2009)

Literatürde PES liflerinin doğal selülozik liflere benzer boyama sonrası davranış göstermesi üzerine yapılmış modifikasyon sonuçlarını içeren bazı patent çalışmaları mevcuttur. Bunlardan Adelman ve Turner (1983), indigo boyalı pamuk gibi yıkama ve sürtme davranışı gösteren PES liflerin hazırlanması amacıyla PES lifleri çapraz bağlı PVA polimeri ile kapladıklarını bildirmiştir (Adelman ve Turner 1983). Çalışmada PVA polimerinin, ikincil amino grubu içeren suda çözünebilir bir poliamit zincirinin kendi

yapısındaki ve PVA 'daki oksijen atomları üzerinden kurulan eter köprüleri ile çapraz bağlandığı ileri sürülmektedir. Bu şekilde çapraz bağlanan PVA, pad-termosol yöntemine benzer olarak sıcak olarak PES life uygulanıp, kurutma ve kürleştirme basamakları sonrasında yüzeye kaplanmış ve ardından yıkama sonrası liflerin boyanma derinliği incelenmiş ve modifikasyon ile lifin boya derinliğinin arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, indigo boyalı pamuğun haslık sonuçlarına benzer özellik gösteren PES liflerin hazırlanması amacıyla lif yüzeyini indigo boya tutan farklı kimyasallar ile muamele edildiği bildirilmiştir (Bailey ve Candler 1987). Patentte dioleilamin, dikokoamin gibi uzun karbon zincirine sahip aminli monomerler ile farklı uzunluklarda uzun karbon zincirlerinden oluşan R yan gruplarına sahip tersiyer aminler PES yüzeyinde indigo tutucu olarak kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen indigo ile boyanabilir PESin denim üretiminde pamuklu kumaşlar ile belli oranda karıştırılıp kullanılabilceği önerilmiştir.

Sunulan literatür özetlerinden de görüldüğü gibi tekstil malzemelerinin hidrofilik yüzey modifikasyonları ve boyanabilirlikleri üzerine bir çok çalışma bildirilmiş olsa da, tez kapsamında önerilen PVA ve hidrofilik monomerlerle kopolimerleşme yoluyla elde edilen M-PVA kopolimerlerinin fiziksel veya aşılama/çapraz bağlama gibi kimyasal yollarla PES kumaşlara uygulanması üzerine çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan PES kumaşlar, SANKO Tekstil İşletmeleri A.Ş İSKO Dokuma İşletmeleri firmasından temin edildi. Kumaşların sahip olduğu özellikler çizelge 3.1 'de verildi.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan PES kumaşların özellikleri

Çözü	70/F36 Denye PES
Atkı	150/288 Soft İmg Ham PES
Çözü sıklığı	53,7 ç/cm
Atkı sıklığı	41,6 a/cm
Dokuma örgüsü	3/1 Z dimi

Laboratuvar ve işletmede kullanılan kumaşlar, kullanım öncesi 60 °C'ye ayarlanmış makinada 1-2 g/L ECE referans deterjanı, 1 g/L soda, 1 g/L Primasol NF gaz giderici (deacerator) kimyasalları içeren su ile yıkanıp, kurutulduktan sonra belirlenen ölçülerde kesildi. PES kumaşların modifikasyonunda farklı mol kütlesi ve hidroliz derecesine göre seçilen 2 farklı PVA polimeri kullanıldı. Bu polimerlerin özellikleri ve temin edildikleri firma bilgileri çizelge 3.2 'de verildi.

Çizelge 3.2 Çalışmada kullanılan PVA türlerinin özellikleri

PVA türü	Mol kütlesi (M_w , $g\text{mol}^{-1}$)	Hidroliz derecesi (% mol)	Temin edildiği firma
PVA-1	146.000-186.000	98,5	Sigma-Aldrich
PVA-2	13.000-23.000	87-89	Sigma-Aldrich

PVA kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılan 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), glisidil metakrilat (GMA), N-vinil prolidon (NVP) monomerleri ile N,N,N,N-tetrametiletildiamin (TEMED), Sigma-Aldrich firmasından temin edildiği gibi kullanıldı.

Başlatıcı olarak kullanılan kimyasallardan azobis(izobutironitril) (AIBN) ve benzoil peroksit (% 75) (BPO) Merck firmasından temin edildi ve her biri kullanımdan önce sırayla metanol ve kloroform/metanol (50/50 (V/V) çözücü karışımından kristallendirildi. Seryum amonyum sülfat (CAS), Amonyum peroksidisülfat (APS) ve sodyum hidrosülfat (Sigma-Aldrich) başlatıcıları ise temin edildikleri gibi kullanıldı.

Çapraz bağlı modifikasyon deneylerinde kullanılan maleik asit, maleik anhidrit, gliksal çapraz bağlayıcıları Sigma-Aldrich firmasından temin edildikleri gibi kullanıldı.

Boyama için kullanılan kimyasallardan iyon tutucu olan EDTA, anyonik ıslatıcı, hidrosülfat, toz indigo ve dağıtıcı madde olarak kullanılan Permulsin firmalardan temin edildiği gibi kullanıldı. Diğer kimyasallardan HCl (% 37), NaOH, çözücüler etanol, metanol, aseton, kloroform, diklorometan, dimetil sülfoksit (DMSO), N,N-dimetil formamid (DMF), N-metil prolidon (NMP) ve tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından temin edildi ve doğrudan kullanıldı.

3.1.2 Çalışmalarda kullanılan cihazlar

Kopolimerlerin sentezinde Radleys marka çoklu ısıtıcı karıştırıcı özelliği olan paralel reaksiyon sistemi kullanıldı. Kumaşların alkali hidroliz işlemi, Rapid Steamer marka laboratuvar tipi buhar makinasında gerçekleştirildi. PES kumaşların PVA ile fiziksel modifikasyonu sırasında PES kumaşa PVA'nın fiziksel kaplanması, gözenekli PET membrandan yapılmış döner çerçeve (şablon) kullanıldı.

3.2 Yöntem

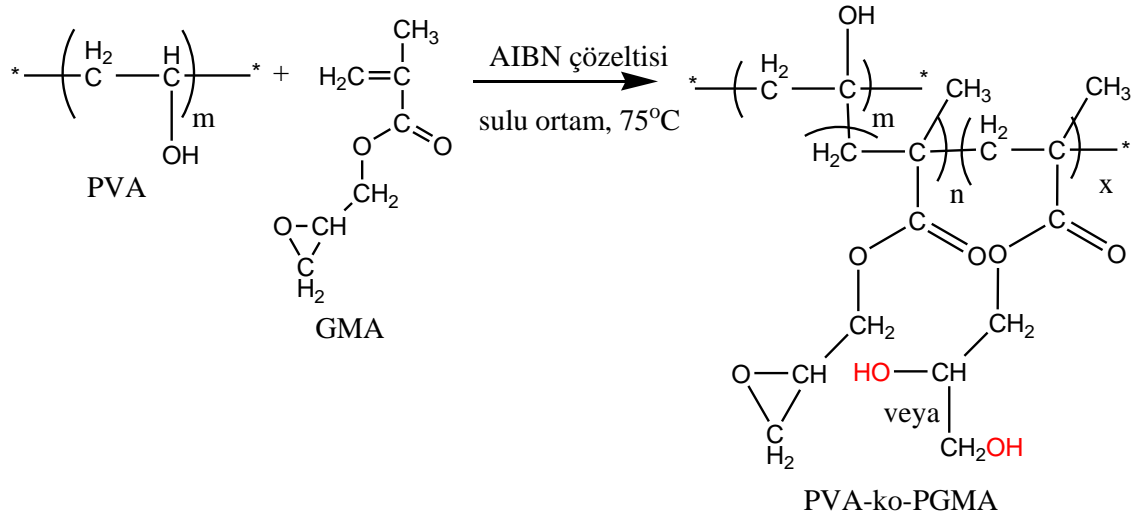
3.2.1 M-PVA polimerlerinin sentezi

M-PVA polimerleri, PVA'nın varlığında GMA, HEMA ve NVP monomerlerinin radikalik katılma polimerizasyonu ile PVA'nın aşırı kopolimerleri şeklinde hazırlandı. PVA'nın GMA ile sentezlenen PVA-ko-PGMA ve HEMA ile sentezlenen PVA-ko-PHEMA kopolimerlerinde polimerizasyon ortamında PVA polimeri doğrudan kullanılırken, NVP ile sentezlenen PVA-ko-PNVP kopolimerinde PVA'nın önceden belli oranlarda GMA ile karıştırılması ile hazırlanan PVA-GMA ön polimeri kullanıldı.

3.2.1.1 PVA-ko-PGMA

1,0 ±0,0001 g tartılan PVA iki boyunlu dibi yuvarlak polimerizasyon tüpüne alınarak 47 mL su içinde 90 °C'de karıştırılarak çözüldü. Çözme işleminin ardından çözelti sıcaklığı 75 °C'ye düşürüldü ve üzerine belli derişimdeki AIBN ve APS başlatıcılarının, sırasıyla, aseton ve sudaki 3 mL'lik çözeltileri eklendi. Bir süre karıştırıldıktan sonra belli miktardaki GMA monomeri ortama eklenerek, 2 saat süre ile polimerleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözelti üzerine aseton ilavesi ile PVA-ko-PGMA polimeri çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kopolimer sırası ile kaynamakta olan su, geri soğutucu altında kaynama noktalarındaki THF ve kloroformda yıkandı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan PVA-ko-PGMA kopolimerinin sentez şeması şekil 3.1'de verilmiştir.

Saf PGMA polimeri de GMA'nın sulu çözelisinde AIBN başlatıcısı benzer polimerizasyon koşullarında sentezlendi, Monomer ve başlatıcı kalıntılarını uzaklaştırmak için su ve aseton ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu ve kıyaslamalı karakterizasyon çalışmalarında kullanmak üzere desikatörde saklandı.

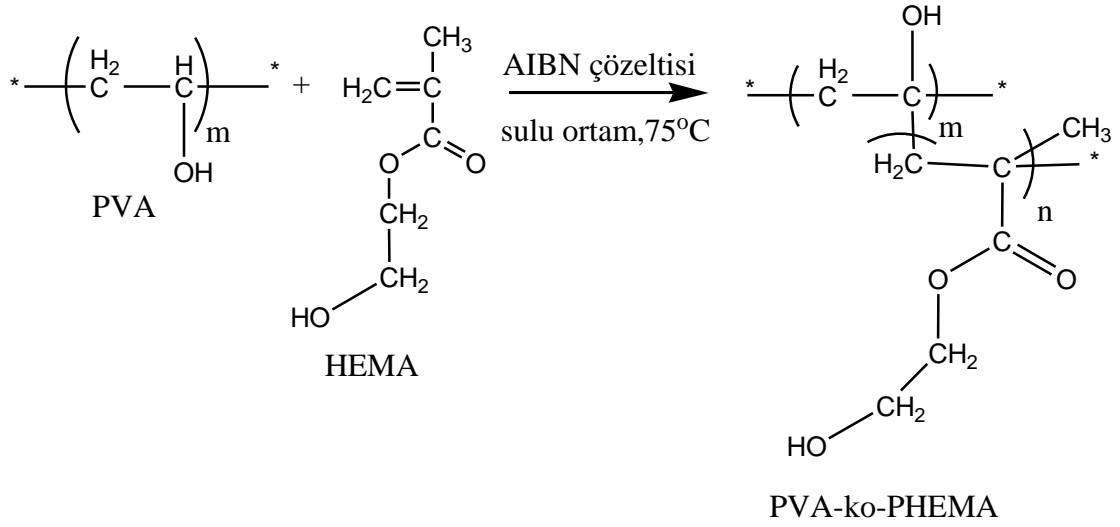


Şekil 3.1 PVA-ko-PGMA kopolimerinin sentez şeması

3.2.1.2 PVA-ko-PHEMA

PVA-ko-PHEMA kopolimeri, PVA-ko-PGMA kopolimerinin hazırlanmasına benzer şekilde, PVA ve başlatıcı karışımına, belli derişimde olacak şekilde, HEMA'nın eklenmesi ile, ancak 80 °C'de 4 saat sürede gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonunda sentezlendi. Yüksek verimde polimer eldesi için uygun sıcaklık, polimerizasyon süresi başlatıcı/monomer oranı gibi polimerizasyon koşulları yapılan ön denemeler sonucunda belirlendi. Polimerizasyon sonunda çözeltide oluşan kopolimer aseton ile çöktürüldükten sonra, çökelti sırası ile kaynamakta olan su ve geri soğutucu altında etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde 40 °C'de kurutuldu. Kopolimerin sentez şeması şekil 3.2'de görülmektedir.

Saf PHEMA polimerinin sentezi de, kopolimer sentez koşullarına benzer şekilde, ancak PVA kullanmadan hazırlanan çözeltide gerçekleştirildi ve sentezlenen homopolimer, karşılaştırma amaçlı, karakterizasyon çalışmalarında kullanmak üzere desikatörde muhafaza edildi..



Şekil 3.2 PVA-ko-PHEMA kopolimerinin sentez şeması

3.2.1.3 PVA-GMA-ko-PNVP

PVA-GMA önpolimerinin sentezi

Doğrudan PVA çözeltisinde NVP'nun polimerizasyonu ile kopolimerleri hazırlanamadığı için, PVA polimerinin hidroksil gruplarına GMA monomerinin vinil metakrilat kısmından ester değişimi tepkimesi (transesterifikasyon) ile bağlanarak modifiye edilmiş PVA-GMA ön polimeri, literatürde daha önce yayımlanan yöntemle hazırlandı (Crispim-Edson vd. 2006). Buna göre, $5,0 \pm 0,0001$ g PVA-2, iki boyunlu dibi yuvarlak cam balona alınıp 50 mL DMSO içinde 70°C 'de karıştırılarak çözüldü. Sıcaklığı 60°C 'ye ayarlandıktan sonra üzerine, PVA'ya göre kütlece % 10 luk 0,44 mL (0,5 g) GMA monomeri eklenip karıştırıldı. Bir süre sonra 0,17 mL TEMED eklenerek 6 h boyunca tepkime sürdürüldü. Tepkime sonunda çözelti bir behere boşaltılıp, soğuyunca su ilavesi ile çöktürüldü. Üzerindeki sıvı faz atılıp, geriye kalan çökelti 1/1 oranındaki aseton/etanol çözücü karışımında (v/v) karıştırılarak 60°C 'de çözüldü, soğuyunca tekrar su ilavesi ile çöktürülerek temizlendi. Çöken kısım saat camına alınarak 30°C 'deki vakum etüvünde kurutuldu, kuruduktan sonra -5°C 'deki buzdolabında saklandı.

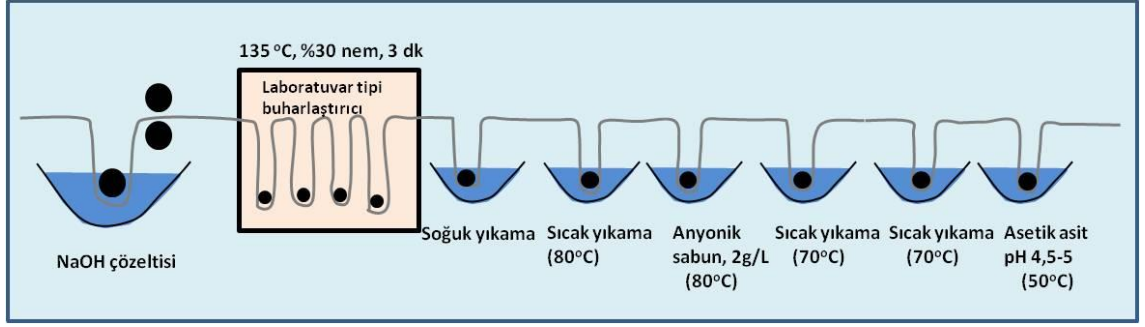
PVA-GMA-ko-PNVP sentezi

PVA-ko-PNVP kopolimeri, PVA-GMA önpolimeri kullanılarak hazırlandı. Bu amaçla belli miktar tartılan PVA-GMA önpolimeri 1/1 aseton/etanol çözücü karışımında (v/v) 60 °C 'de çözüldü ve üzerine belli derişimde AIBN 'nin asetondaki çözeltisi eklenerek bir süre başlatıcı ile önpolimerin etkileşmesi sağlandı. Ardından belli derişimde NVP monomeri ortama eklendikten sonra 4 saat süre ile polimerleştirildi. Tepkime sonunda çökerek ayrılan polimer behere alındıktan sonra aseton ve etanol karışımında yıkandı ve santrifüjlenerek ayrıldı. Daha sonra 40 °C 'deki vakum etüvünde 24 saat kurutuldu.

Saf PNVP polimeri, kopolimer hazırlama koşullarında PVA ön polimeri olmaksızın NVP nin AIBN ile polimerizasyonu ile hazırlandı. Polimerizasyon çözeltisinde çöken polimer soğuk aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu, karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere saklandı.

3.2.2 PES kumaşların alkali hidrolizi

PES kumaşlar, farklı derişimlerdeki NaOH çözeltileri içinde alkali hidroliz işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla belli boyutlarda kesilip tartılan PES kumaşlar, 70-300 gL⁻¹ aralığında değişen derişimlere sahip NaOH çözeltileri içeren tanklara daldırıldı, ardından 135 °C 'de % 30 neme sahip koşullarda 3 dk boyunca doygun buhar üreten laboratuvar tipi buharlaştırıcı makinasından geçirilerek kurutuldu. Hidroliz sonrası PES kumaşlar, sırayla soğuk su, sıcak su, 2g/L anyonik sabun içeren su ve tekrar 2 kez sıcak su olmak üzere toplam 5 adet tekneden yaklaşık 1 dk boyunca geçirilerek iyice yıkandı. 6. teknede ise kumaşlar, pH 'sı 4,5-5 arasında olan asetik asit teknesinden geçirilerek nötrleştirildi. Hidroliz işlemi basamaklarını gösteren akış diyagramı şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Hidroliz işleminin basamaklarını gösteren akış diyagramı

3.2.3 PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel modifikasyonu

Tez konusu, aynı zamanda San-Tez proje konusu olduğu için projedeki iş paketi dağılımına göre PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel kaplama uygulaması işletme koşullarında gerçekleştirildi. Bu amaçla, herhangi bir ön işlemde geçirilmemiş PES kumaş ile farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşlar farklı derişimlerde hazırlanan PVA çözeltileri ile fiziksel yöntemle kaplandı. Kaplama işlemi, derişim ve hidroliz dereceleri belirli PVA ve laboratuarda en az 100 g sentezlenen M-PVA polimer çözeltilerinin ebat ve kütleleri belirli olan PES kumaşlar üzerine şablon ile uygulanması şeklinde gerçekleştirildi.

Saf PVA ile fiziksel kaplama deneylerinde yüksek mol kütleli ve yüksek hidroliz derecesine sahip PVA-1 polimerinin kütlece %1 ve % 3 lük olmak üzere iki farklı derişimdeki çözeltileri kullanıldı. Ancak, 2 farklı derişimdeki saf PVA ların fiziksel olarak uygulamalarından PVA derişimine göre elde edilen boyama sonuçlarının değerlendirilmesi ile M-PVA ' ların yalnızca % 3 ' lük çözeltileri hazırlandı ve PES kumaş yüzeyine uygulandı. PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak modifiye edilmiş işlem görmemiş ve hidroliz edilmiş PES kumaşlar 120 °C 'de 3 dakika boyunca laboratuvar tipi buharlaştırıcı makinasından geçirilerek kurutuldu. İşlem sonrası kumaşlar 80 °C 'deki su ile iyice yıkandıktan sonra kurutuldu. Kumaşlara kaplanan PVA veya M-PVA polimeri miktarları (% PVA veya % M-PVA), eşitlik 3.1 e göre hesaplandı:

$$\% \text{ PVA veya } \% \text{ M-PVA} = \frac{m_k - m_s}{m_s} * 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte verilen mk ve ms sırayla modifikasyon sonrası ve öncesi PES kumaş kütlelidir.

3.2.4 PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile kimyasal modifikasyonu

3.2.4.1 Çapraz bağlanma ile modifikasyon

PES kumaşların laboratuvar koşullarında çapraz bağlanma yöntemi ile kimyasal modifikasyonu işlemlerinde uygulanacak yol seçiminde, işletme koşullarına uygulanabilir olması dikkate alındı. Buna göre, belli miktarda kesilip tartılan PES kumaşlar, farklı çapraz bağlayıcıların derişimi belli çözeltileri ile belli hacimde ıslatıldıktan sonra, 120 °C'de 3 dk kurutuldu ardından üzerlerine % 3'lük PVA çözeltisi eklenerek aynı sıcaklıkta 3 dk daha kurumaya bırakıldı. Daha sonra kumaşların 3 dk boyunca 160 °C'deki etüvde kürleşmesi sağlandı. İşlem sonrası kumaşlar 80 °C'deki su ile iyice yıkandıktan sonra kurutuldu. Bu şekilde hazırlanmış çapraz bağlı kumaşların içerdiği % PVA veya % M-PVA, eşitlik 3.12e göre hesaplandı ve kumaşların % PVA değerleri üzerine çapraz bağlayıcı türü ve derişimi gibi koşulların etkisi araştırıldı.

3.2.4.2 Aşılama ile modifikasyon

Laboratuvarda gerçekleştirilen aşılamanın PES kumaşa uygulama işlemi işletme koşullarına da uygulanabilecek şekilde düzenlendi. Geniş ve yayvan bir cam kap içerisine 20 cm x 5 cm ebatlarında kesilen PES kumaşlar serildikten sonra üzerine belli derişimdeki AIBN, BPO, APS, CAS gibi başlatıcı çözeltilerinden belli hacimde alınarak kumaşa homojen bir şekilde emdirildi. Ardından başlatıcı ile PES yüzeyinin etkileşmesinin sağlanması amacıyla 120 °C belli bir süre tutuldu. Kumaşların üzerlerine % 3 lük PVA veya M-PVA polimer çözeltileri emdirilerek aynı sıcaklıkta belli bir süre daha bekletildi. İşlem sonrası kumaşlar, 70 °C'deki su ve kullanılan polimer yapısına göre uygun çözücü ve çözücü karışımları ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve kumaşların % PVA ve % M-PVA değerleri, eşitlik 3.1'e göre hesaplandı.

3.2.5 İndigo boya ile boyama ve boyama sonrası testler

Herhangi bir ön işlemden geçirilmemiş, alkali hidroliz edilmiş ve PVA ile modifiye edilmiş PES kumaşların indigo ile boyama işlemleri için ilk olarak, çizelge 3.3’de belirtilen derişimlerde kimyasallar içeren bir stok indigo çözeltisi hazırlandı. Ardından belli derişimde NaOH ve hidrosülfite içeren sulu çözelti ile stok indigo çözeltisinin 1/15 oranında seyreltilmesi ile bir boyama banyosu oluşturuldu. Kumaş örnekleri, boyama banyosuna 6 kez daldırılıp havalandırılarak boyandı, daha sonra örnekler soğuk su ile iyice yıkanıp 130-140 °C’de kurutuldu.

Çizelge 3.3 Kumaşların boyama banyosunda kullanılmak üzere hazırlanan stok indigo boya çözeltisinin içerdiği kimyasallar ve çözelti içindeki derişimleri

Kimyasal	Derişimi (g/L)
İndigo	45
Hidrosülfite	40
48 Baume NaOH çözeltisi	65
Islatici	1
Dispergator	3,75
İyon tutucu	1

İndigo ile boyanmış kumaşların sürtme haslığı testleri, Colorfastness to Crocking: AATCC Crockmeter AATC 8-2005, standart test metoduna göre, boyanmış bir kumaş yüzeyinden başka kumaş yüzeyine geçen rengin tayin edilmesi esasına göre krometre cihazı ile gerçekleştirildi. Buna göre 20 cm x 5 cm ebatlarında kesilmiş ve belli koşullarda şartlandırılmış indigo boyalı kumaşlar krometreye tutturulup, üzerine beyaz test kumaşı yerleştirilerek 10 tur boyunca test kumaşının boyalı kumaşa sürtünmesi sağlandı. Daha sonra beyaz kumaşa geçen renk gri tonlama (grey scale for staining) gösterge çizelgesine göre değerlendirildi.

Kumaşların ışık haslığı testleri, Colorfastness to Light AATC 16-2004, standart test metoduna göre, belli koşullar altında bir ışık kaynağına maruz bırakılan tekstil

malzemesinin renk değişiminin tayin edilmesi esasına göre yapıldı. Buna göre test, en az 7 cm x 12 cm ebatlarındaki bir kumaş örneği üzerindeki en az 3cmx3cm lik bir alana ksenon veya karbon-ark lambası ile belli koşullarda ışık tutulması ile gerçekleştirildi. Örneklerin ışık haslığı testinin değerlendirmesi, örneğin ışığa maruz bırakılmamış kısmının renk değişimi için AATCC Gri tonlama (grey scale) gösterge çizelgesi ile kıyaslanması ile yapıldı. Örneklerin ışık haslığı sınıflandırması, değerlendirme sonuçları ile ışığa maruz tutulan AATCC mavi yün ışık haslığı standartlarının kıyaslanması ile gerçekleştirildi.

Kumaşların yıkama haslığı testleri, Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated AATC 61-2003, standart test metoduna göre, farklı tür elyaf şeritlerinden oluşan bir refakat bezi dikilmiş test numunesinin, deterjan çözeltisi ile 5 kez yıkama sonrası renk değişimi sağlayan aşındırıcı koşullar altında yıkanması esasına göre yapıldı. Aşındırma işlemi ise çelik toplar ve düşük banyo oranı kullanımı ve yıkama kabinine kumaşın sürtünmesi gibi etkilerin bir sonucu olarak elde edildi.

İndigo boyalı kumaşların reflektans ölçümlerinde Beckman Coulter DU 800 model UV VIS spektrofotometresi kullanıldı. Örneklerin renk kuvveti (K/S), maksimum absorpsiyonun alındığı dalgaboyunda (λ_{max}), eşitlik 3.2 'de verilen Kubelka-Munk fonksiyonuna göre hesaplandı:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

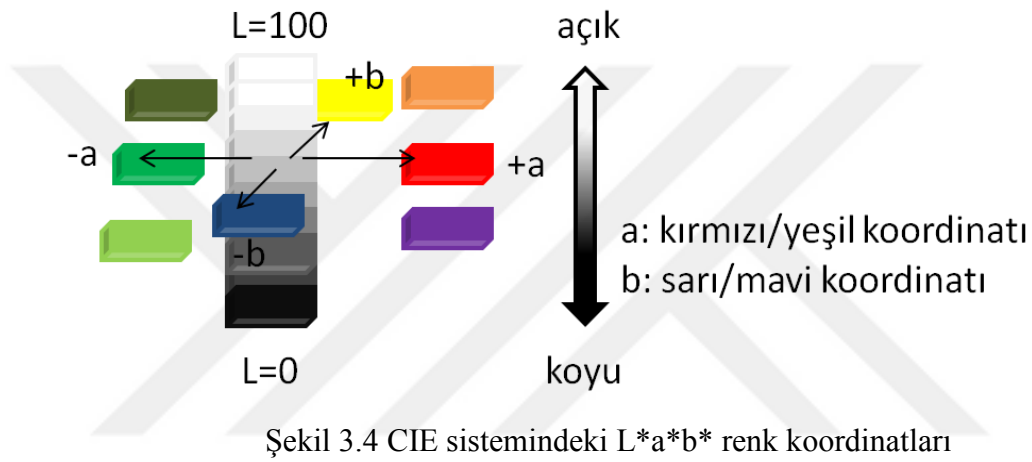
Eşitlikte verilen R reflektans, K ve S ise sırayla absorpsiyon ve saçılma katsayılarıdır.

Boyanmış ve boyanmamış kumaşların renk farkının belirlenmesinde, CIE L*a*b* renk koordinatlarından elde edilen ΔE renk uzaklıkları farkı değerleri kullanıldı. CIE L*a*b* sistemi, C.I.E. (Commission Internationale de l'Éclairage) tarafından tanımlanan üç boyutlu renk uzayı olup sistemin L*, a* ve b* koordinatı değerleri şekil 3.4 'de görülmektedir. CIELAB sisteminden bulunan ΔE , renk düzleminde bulunan iki renk

koordinatları arası uzaklık olarak nitelendirilmektedir ve eşitlik 3.3'e göre hesaplanmaktadır:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.3)$$

Bu değerin büyüklüğü iki renk arasındaki farkın da büyüklüğünü ortaya koymaktadır. Örneğin ΔE renk uzaklıkları farkı 1 olan iki malzemenin rengi arasında çok küçük bir fark olurken, ΔE değeri 5 olduğu durumda ise çok büyük fark olmaktadır (Özcan 2008).



Şekil 3.4 CIE sistemindeki L*a*b* renk koordinatları

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

3.3.1 ATR-FTIR

Örneklerin ATR-FTIR spektrumları, Perkin Elmer marka Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi cihazı ile $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ATR aksesuarı kullanılarak alındı.

3.3.2 $^1\text{H-NMR}$

Hazırlanan PVA-GMA öpolimeri ile M-PVA kopolimerlerinin yapılarının aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi tekniğinden faydalanıldı. Analiz, örneklerin

70 °C 'de d-DMSO 'da çözülmeleri sonrası Agilent marka 600 MHz lik NMR cihazı ile gerçekleştirildi.

3.3.3 XPS

Modifikasyonlar sonrası kumaş yüzeylerinin elementel bileşimleri, X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) tekniği ile ortaya konuldu. Örneklerin XPS ile analizi, PHI 5000 VersaProbe marka cihaz ile genel ve belirlenen elementlere göre kısmi tarama yapılarak gerçekleştirildi ve kısmi tarama sonuçları, Origin Lab Pro 9 programında çizim sonrası en uygun fonksiyona göre fitlenmesi ile elde edildi.

3.3.4 Yüzey temas açısı ölçümü ve hidrofilité

Modifikasyon öncesi ve sonrası kumaş örneklerinin yüzey temas açısı ölçümleri, Attension marka Theta Lite model Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı ile Sessile Drop metodu kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.5 SEM

Modifikasyonlar ile kumaşların yüzey morfolojilerindeki değişim, Au-Pd ile kaplanan örneklerin Quanta 400F Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) cihazında çekilen görüntüleri ile belirlendi.

3.3.6 Mekanik özelliklerinin incelenmesi

Kumaş örneklerinin kopma mukavemeti testi, ASTM D 5034 (Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Textile Fabrics), standardına göre iki kavrama arasına sabitlenmiş 13x28 cm ebatlarındaki örneğin çözümlü yönünde gerilim etkisi altındaki davranışının incelenmesiyle belirlendi. Aynı ve/veya aynı koşullarda hazırlanmış 3 farklı kumaş örneğinin ölçümünün ortalaması analiz sonucu olarak verildi.

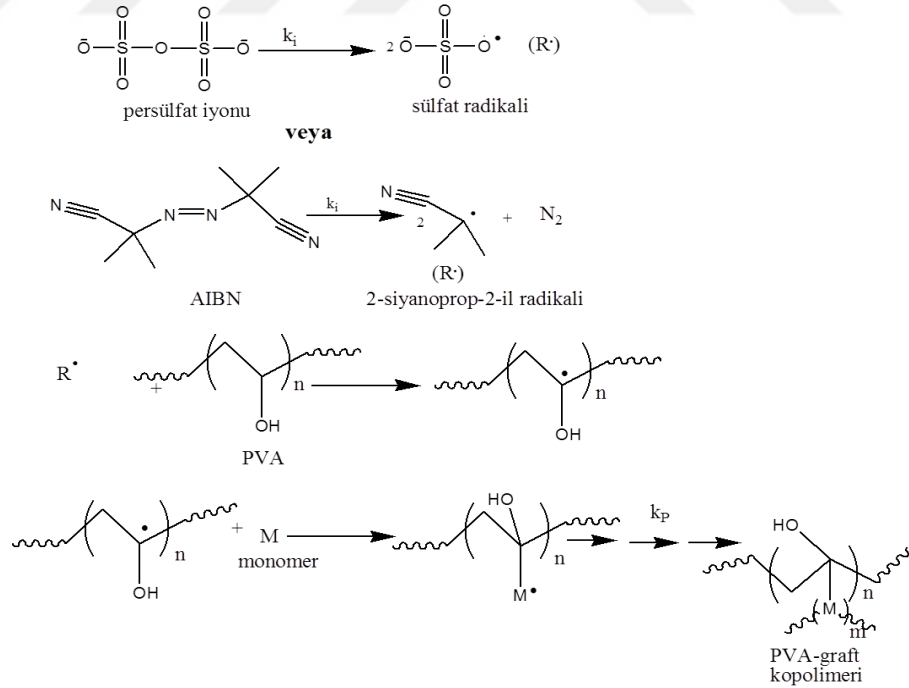
Kumaşların yırtılma mukavemeti, ASTM D 1424 (Test Method for Tearing Strength of Fabrics by Falling Pendulum (Elmendorf) Apparatus) standardına göre, 10x13 cm ebatlarındaki örneğin, düşen bir sarkaç tarafından çözgü yönünde yırtılması sırasındaki davranışının incelenmesiyle tespit edildi. lm sonucu, aynı ve/veya aynı koşullarda hazırlanmış farklı kumaş örneklerinin 3 ölçümünün ortalaması olarak verildi.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 PVA Kopolimerleri

APS ve AIBN başlatıcıları kullanılarak serbest radikalik kopolimerizasyon tekniği ile PVA'nın aşı kopolimerleri sentezlendi. Bu amaçla PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PHEMA aşı kopolimerleri sulu ortamda sentezlenirken, PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri ise modifiye PVA-GMA kullanılarak PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri şeklinde organik aseton/etanol (1/1) çözücü karışımı ortamında hazırlandı. APS ve AIBN, PVA'nın yer aldığı kopolimerizasyon tepkimelerinde PVA zincirinden hidrojen koparma yeteneklerinin güçlü olmasından dolayı sıklıkla kullanılan radikalik başlatıcılardır (Okaya vd. 1999, Okaya vd. 2002, Prabhakar vd. 2012, Yang vd. 2012). Her iki başlatıcının bozunmasıyla oluşan radikalik türler ve PVA zincirlerine aşılama tepkimesi şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Kopolimerleşme tepkimelerinde kullanılan APS ve AIBN başlatıcılarının bozunması ile oluşan radikalik türler ile PVA'ya olası aşılama tepkimesi

Literatürde PVA'nın radikalik kopolimerizasyon tepkimelerinde sıklıkla bu iki başlatıcı tercih edilmektedir.

4.1.1 PVA-ko-PGMA'nın sentezi ve karakterizasyon

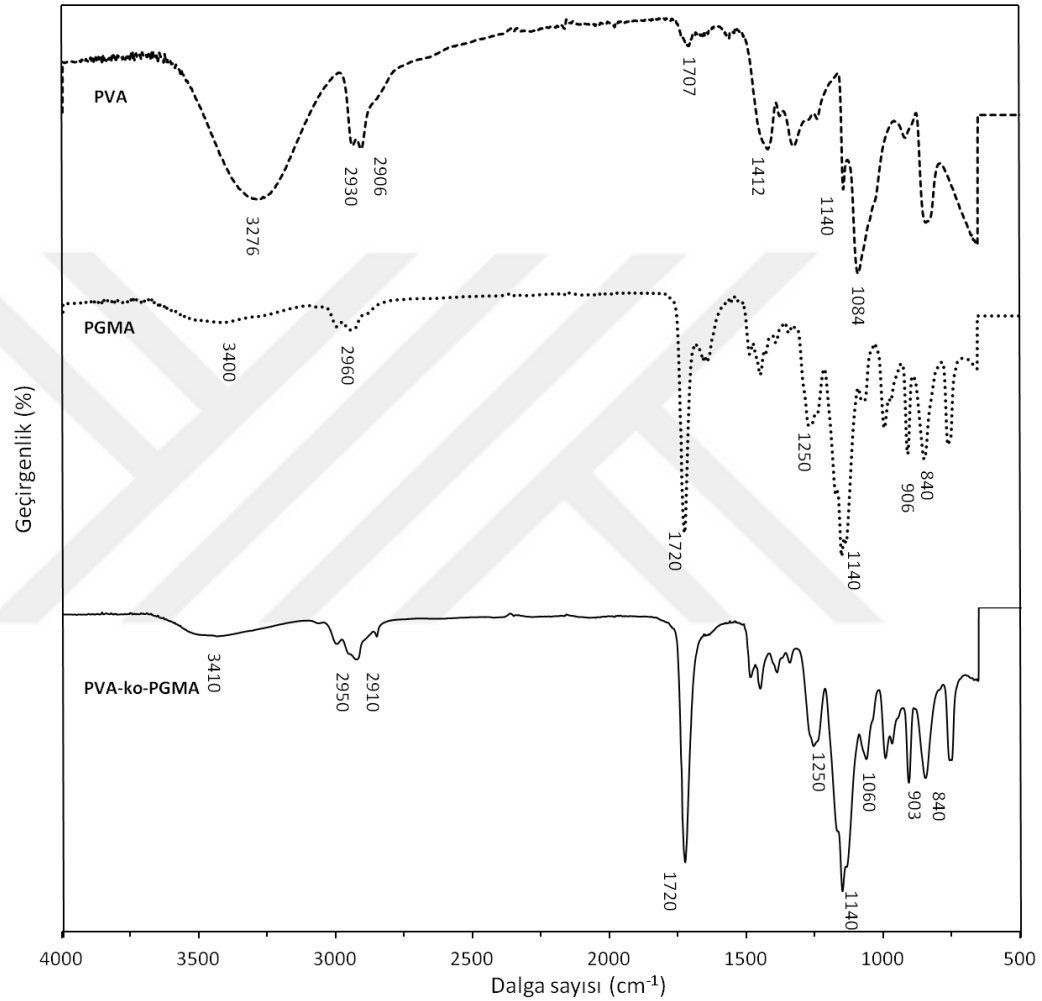
PVA-ko-PGMA kopolimerinin sentezinin ilk aşamasında APS ve AIBN başlatıcılarının kopolimer oluşumu üzerine etkisi incelendi. Bu şekilde her iki başlatıcının uygun derişimdeki çözeltisi PVA çözeltisi üzerine eklenerek önce PVA zinciri üzerinde makroradikal oluşumu, ardından GMA ilavesi ile kopolimerleşme başlatıldı. APS ile yürütülen kopolimerleşme deneyinde polimerizasyon kabında herhangi bir çökme gerçekleşmezken, AIBN kullanıldığı durumda ise balonda belirgin bir çökme oldu. APS kullanılan tüpteki polimerizasyon karışımına ise aseton ilavesi sonrası çökme oldu, ancak çökeltinin tepkimeye girmeyen PVA'dan temizlenmesi amacı ile yapılan kaynar suda yıkama sonrasında çökeltinin tamamen çözündüğü gözlemlendi. Bu durum, çöken yapının PVA olduğunu ve APS ile kopolimer yapının elde edilemediğini gösterdi. Çünkü benzer şekilde PVA kopolimerlerinin hazırlandığı çalışmalarda asetonda çözünen homopolimer, suda çözünen PVA ve çöken kopolimer kısımları olmak üzere kopolimer çözeltisinin üç fraksiyonda olduğu bildirilmiştir (Okaya vd. 2002). AIBN ile elde edilen çökeltinin suda ve homoPGMA'nın uzaklaştırılması amacıyla THF ve kloroform çözücülerinin kaynama sıcaklıklarında yapılan yıkama işlemleri sonrasında çözünmeden kalması, yapının kopolimer olduğuna işaret etmektedir.

Literatürde AIBN ve APS başlatıcıları kullanılarak PVA aşı kopolimerinin hazırlandığı ve kinetik olarak incelendiği bir çalışmada, APS'ye kıyasla AIBN'nin yüksek aşılama kabiliyetinin iki etkene bağlı olduğu rapor edilmektedir. Bunlar PVA'dan hidrojenin koştuğu birincil başlama basamağında AIBN'nin parçalanma hız sabitinin APS'ye göre oldukça düşük olması (10^{-4} kat) ve AIBN'nin PVA'dan hidrojen koparma tepkimesi hız sabitinin birincil radikale monomer katılma tepkimesi hız sabitine bağlı oranının büyük olmasıdır. AIBN'den oluşan izobutironitril radikalinin monomere katılma tepkimesi hızı, PVA'dan hidrojen koparma tepkimesine göre de yavaştır ve bu durum aşılama işlemini ilerlettiği şeklinde rapor edilmiştir (Okaya vd. 2002). Bu şekilde AIBN'nin APS'ye göre daha düşük reaktivitede olması ise AIBN'nin APS'ye kıyasla süper

konjuge yapıda olması ile ilişkilendirilmiştir (Shipp vd. 1995)., Literatür verilerine dayanarak, deneysel gözlemlerimizden AIBN ile elde edilen çökeltide PVA zincirine aşıl原因 PGMA zincir boyalarının daha uzun olduğu söylenebilir.

Sulu ortamda AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen PVA-ko-PGMA kopolimerinin yapısının aydınlatılması için ilk olarak ATR-FTIR spektrumları kaydedildi ve kopolimer ile bileşenleri olan PVA ve PGMA polimerlerinin spektrumları şekil 4.2 'de karşılaştırmalı olarak verildi. PVA 'ya ait spektrumda 3276 cm^{-1} civarında gözlenen geniş band, hidrojen bağı yapmış O-H gerilimine karşılık gelirken (Coates 2006, Pereira Jr vd. 2015), 2930-2900 cm^{-1} aralığındaki bantlar ise alifatik C-H gerilimine aittir. 1412 cm^{-1} 'de gözlenen bant, CH-CH₂ bağının düzlem içi eğilmesinden (makaslama) ileri gelmektedir (Pereira Jr vd. 2015). Literatürde 1140 cm^{-1} dolaylarında gözlenen bandın PVA 'nın kristalitesine atfedilen C-O bağından ileri geldiği bildirilmektedir ve bu bandın varlığı, PVA yapısının tayin edilmesinde önemli bir belirteç olarak kullanılmaktadır (Coates 2006, Mansur vd. 2004). Çünkü PVA polimeri, işleme parametrelerine göre değişiklik gösterebilen yarı-kristalin bir polimerdir (Hennink and van Nostrum 2002). PVA için bir diğer karakteristik bant ise, 1084 cm^{-1} 'de gözlenen C-OH gerilme titreşiminden ileri gelen banttır (Anicuta vd. 2010). Bunlardan başka 1707 cm^{-1} 'de gözlenen bandın, PVA polimerinde az oranda bulunan asetat kalıntısındaki C=O gerilimine ait olduğu söylenebilir. Saf PGMA spektrumu incelendiğinde, 3400 cm^{-1} civarında gözlenen bant hidrojen bağı yapmış alkol grubu olarak nitelendirilmektedir (Bayramoğlu ve Arıca 2008). Bu durum sulu ortamda sentezlenen PGMA 'ın epoksi halkasının az oranda açılmış olabileceğini göstermektedir. Bundan başka 2960 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise PGMA birimlerindeki metilen gruplarından kaynaklanmaktadır (Rahman vd. 2012). 1720 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} de gözlenen bantlar sırayla ester yapısında bulunan C=O ve C-O-C bağlarından ileri gelmektedir. PGMA yapısı için belirleyici olan epoksi grubuna (oksiran halkası) ait 1250 cm^{-1} (breathing), 906 cm^{-1} (düzlem dışı titreşim) ve 840 cm^{-1} (simetrik deformasyon) bantları (Field vd. 1950, Skaria vd. 1997), yapısındaki OH grubuna rağmen zincirlerde epoksi grubunun büyük ölçüde korunduğuna işaret etmektedir.

PVA-ko-PGMA spektrumunda ise hem PVA hem de PGMA à ait karakteristik bantlar bazılarında az oranda kayma ile birlikte tespit edilebilmiştir. Buna göre PVA-ko-PGMA spektrumunda kendisini oluşturan polimer bileşenlere ait bantlara rastlanması, yapının kopolimer olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.2 PVA, PGMA ve PVA-ko-PGMA kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumları

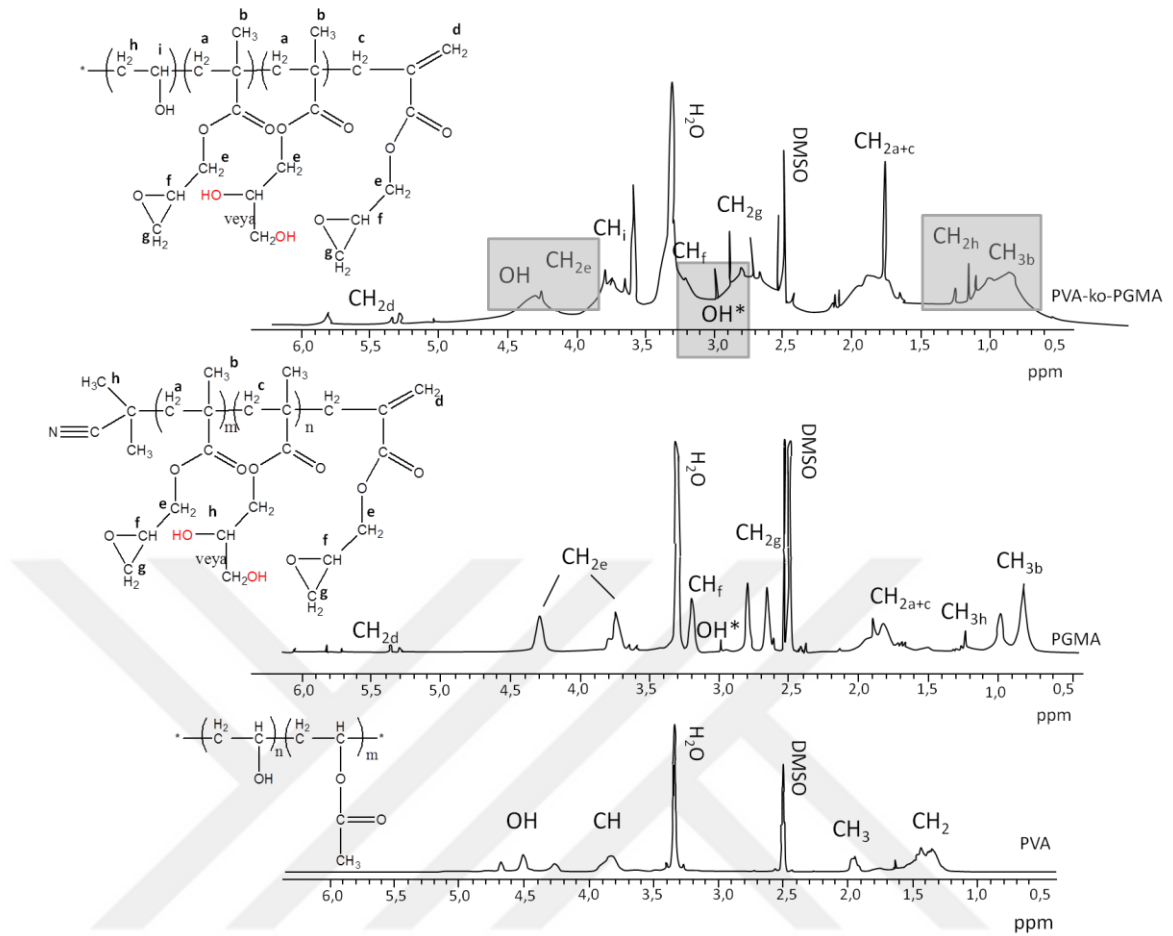
PVA-ko-PGMA kopolimer yapısının daha ileri aydınlatılması amacıyla örneklerin ¹H NMR spektrumları da alındı ve sonuçlar şekil 4.3 'de kıyaslamalı olarak gösterildi. Buna göre PVA, PGMA ve PVA-ko-PGMA'ya ait spektrumlar genel olarak incelendiğinde, tüm polimerlerin yapılarında kalan H₂O/DMSO gibi çözücülerin protonlarına ait sırayla δ=3,3 ppm ve 2,5 ppm 'de yüksek şiddette sinyaller ortaya çıkmıştır. Bunlardan PVA 'ya ait spektrum incelendiğinde, PVA 'nın karakteristik -OH, -

CH ve $-\text{CH}_2$ gruplarında bulunan protonlara ait pikler, literatürle uyumlu olarak sırayla $\delta = 4,3-4,7$ ppm (1H, $I_{4,3-4,7} = 5,03$), $\delta = 3,7-4,0$ ppm (1H, $I_{3,7-4,0} = 5,17$) ve $\delta = 1,4$ ppm (2H, $I_{1,4} = 14,2$) 'de gözlenmiştir (Crispim Edson vd. 2006). Bunların yanı sıra, PVA zincirindeki asetat kısmında bulunan $-\text{CH}_3$ grubunun protonlarına ait pikler ise $\delta = 1,9$ ppm (3H, $I_{1,9} = 2,51$) 'de görülmektedir. Buna göre, asetat grubundaki birim proton integral alanının, alkol ve asetat gruplarındaki birim proton integral alan toplamına oranından ($\% \text{asetat} = I_{\text{CH}_3/3} / I_{\text{OH}+I_{\text{CH}_3/3}}$), polimerdeki asetat yüzdesi yaklaşık %14 olarak hesaplanmıştır ve bu değer %87-89 oranında hidrolizlenmiş PVA-2 'nin değerine yakındır ($\sim\%12$). Bu değerler kullanılarak yaklaşık bir hesaplama yapılacak olursa, $M_n = 13,000-23,000$ g mol⁻¹ (ort: 18,000 g mol⁻¹) olan PVA 'daki $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$ tekrarlayan birim sayısının 310, $\text{CH}_2-\text{CHOCOCH}_3$ 'in ise 50 olduğu düşünülmektedir.

PGMA homopolimerine ait spektrum incelendiğinde, $\delta = 4,3$ ppm ve $3,8$ ppm (CH_2 e 2H, $I_{4,3} = 1,34$, $I_{3,8} = 1,79$) 'deki kimyasal kaymalar, GMA 'daki e ile simgelenen metilen (CH_2) birimindeki protonlara karşılık gelmektedir. $\delta = 3,2$ ppm (CHf 1H, $I_{3,2} = 1,02$), $\delta = 2,6$ ppm ve $\delta = 2,8$ ppm (CH_2 g 2H, $I_{2,6\text{ve}2,8} = 1,70$) 'deki sinyaller sırayla oksiran halkasındaki CHf ve CH_2 g birimlerindeki protonlara karşılık gelmektedir. Bundan başka $\delta = 3,0$ ppm (OH 1H, $I_{3,0} = 0,15$) 'deki sinyal epoksi halkasının açılmasıyla oluşan $-\text{CHOH}$ grubundaki hidroksil grubuna ait protondan ileri gelmektedir (McEwan vd. 2013) ve bu sinyal daha önce ATR-FTIR spektrumunda gözlenen OH bağı varlığını desteklemektedir. Bunun yanı sıra epoksi halkasının az oranda açıldığının bir başka kanıtı ise karakteristik CHf ve CH_2 g birimlerindeki protonların integral alanları oranlarının ($I_{\text{CHf}}/I_{\text{CH}_2\text{g}}$) yaklaşık 0,6 olarak hesaplanmasıdır. Çünkü literatürde susuz ortamda sentezlenen PGMA için bu oranın değeri 0,5 olarak bulunmuş ve bu durum PGMA 'ın epoksi halkasında istenmeyen başka bağlanmaların olmadığı şeklinde yorumlanmıştır (Gu vd. 2015). PGMA spektrumunda dikkat çeken bir başka ayrıntı ise $\delta = 5,7-6,1$ ppm (CH_2 d, 2H) 'de çift bağı CH_2 d ile gösterilen yapıya ait düşük şiddetli sinyallerin varlığıdır ve bu durum metakrilat türü monomerlerin radikalik polimerizasyonunda ayrı ayrı sonlanma ile elde edilen polimer yapısına işaret etmektedir (Nakamura and Yamago 2015). Son olarak $\delta = 0,8-1$ ppm (CH_{3b} , 3H) ve $\delta = 1,3$ ppm (CH_{3h} , 6H) 'de gözlenen sinyaller ise sırayla polimerdeki metil grubuna ait

protonlar ile zincir ucuna bağlı izobutironitril grubuna ait metil grubunun protonlarından ileri gelmektedir (Gu vd. 2015).

PVA-ko-PGMA kopolimerine ait spektrumda ise, kopolimerin bileşenleri olan PVA ve PGMA 'a ait karakteristik piklerin az oranda kayma ile birlikte ortaya çıktığı ve her iki polimere ait bazı piklerin örtüşmesine bağlı olarak bazı piklerde genişlemelerin olduğu dikkat çekmektedir ve bu örtüşen pikler spektrumda gri ile işaretlenmiştir. Bunun yanı sıra, homoPGMA 'a kıyasla kopolimer spektrumunda $\delta=3$ ppm (OH,1H) 'deki sinyalin şiddetinin belirgin derecede arttığı buna karşın $\delta= 3,2$ ppm (CHf 1H) 'deki sinyalin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Kopolimere ait spektrumda, yapıların belirlenmesinde rol alan protonlara ait piklerin örtüşmelerinden dolayı sinyal şiddetleri net bir şekilde kıyaslanamamakla birlikte, PVA-ko-PGMA kopolimerinin yapıdaki PGMA zincirinden kaynaklanan yüksek oranda OH grubu bulundurduğu tespit edilebilmiştir. Buna göre hedeflenen M-PVA polimerlerinden ilkinin başarılı bir şekilde hazırlanabildiği söylenebilir.



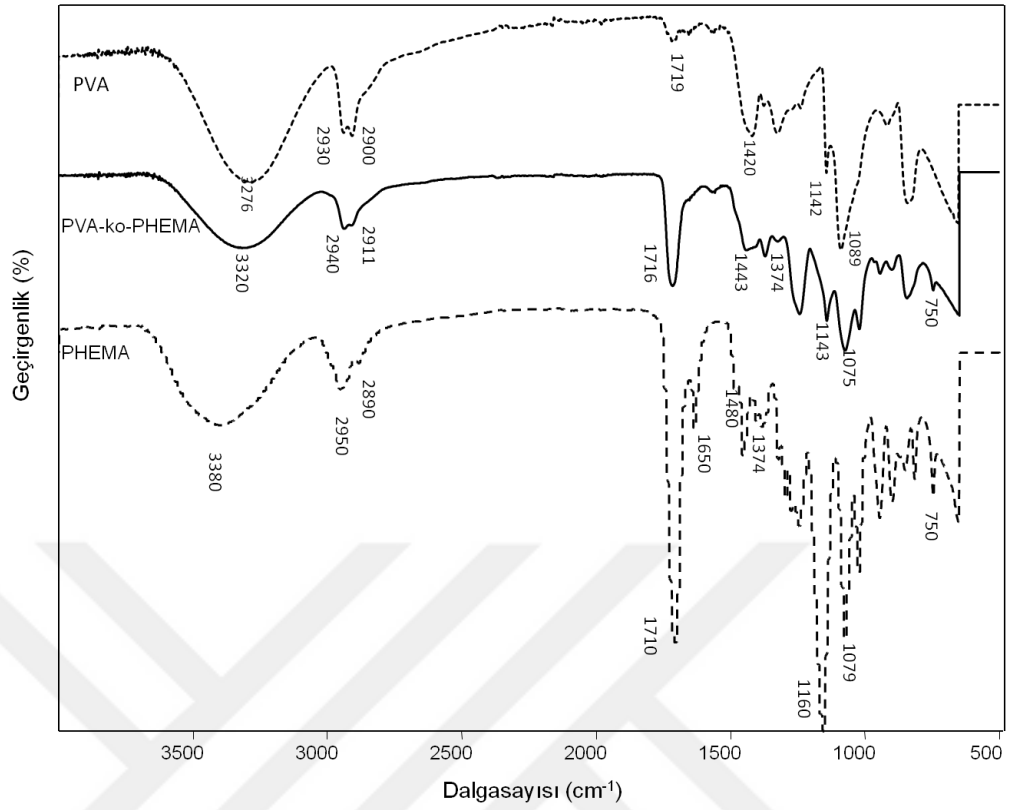
Şekil 4.3 PVA, PGMA ve PVA-ko-PGMA kopolimerine ait ¹H-NMR spektrumları

4.1.2 PVA-ko-PHEMA

M- PVA olarak kullanılan bir diğer kopolimer olan PVA-ko-PHEMA'nın sentezinde de ilk olarak başlatıcı türünün etkisi araştırılarak, APS ve AIBN başlatıcıları ile polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Her iki polimerizasyonun gerçekleştiği tüpte çözeltiler tepkime sonunda bulanıklaşmış, AIBN kullanılan polimerizasyon tüpünde dipte şeffafa yakın beyaz renkli çökelti oluşurken, APS kullanıldığında ise koloidal tanecikler halinde polimer çökeltileri belirmiştir. Her iki polimerizasyon çözeltisinin aşırı aseton ilavesi ile çöktürülmesi sonrası elde edilen yapıların, su içinde kaynatılması sonrasında APS li olanın tamamının çözüldüğü, AIBN li olanın ise dipte az oranda çökelti ile birlikte büyük bir kısmının çözüldüğü gözlenmiştir. AIBN ile elde edilen yapının ise homopHEMA'nın uzaklaşması amacıyla etanol, metil etil keton gibi

çözücüler ile yıkanması sonrasında az oranda çözünmeden kalan bir yapının elde edilmesi yapısının kopolimer olduğuna işaret etmektedir. Buna göre AIBN 'nin kopolimer eldesi için uygun bir başlatıcı olduğu kanısına varılmıştır.

Bu şekilde AIBN kullanılarak hazırlanan PVA-ko-PHEMA kopolimerinin yapısını aydınlatılması üzerine kopolimerin bileşenleri olan PVA ve PHEMA ile kıyaslamalı ATR-FTIR spektrumları, şekil 4.4 'de gösterilmiştir. Buna göre saf PHEMA 'ya ait spektrum incelendiğinde, normalde 3500 cm^{-1} civarında beklenen OH gerilme bandının 3380 cm^{-1} 'de şiddetli ve genişlemiş olarak daha düşük frekansta gözlenmesi, polimer yapısında bulunan suya işaret etmektedir (Pimentell ve McClellan 1960). Bundan başka 2950 cm^{-1} ve 2890 cm^{-1} deki bantlar ise sırayla CH_3 ve CH_2 (veya CH) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1710 cm^{-1} ve 1079 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırayla bağ yapmış karbonil (C=O) ve C-O-C bağlarından ileri gelmekte olup bu bantların PHEMA için en karakteristik bantlar olduğu söylenebilir. Literatürde PHEMA 'nın içerdiği su miktarına bağlı olarak IR spektrumlarının değişiminin takip edildiği bir çalışmada, polimerin içerdiği su miktarının artışına bağlı olarak 1650 cm^{-1} 'de zayıfca bağlanmış H-O-H eğilme titreşiminden ileri gelen bant gözlendiği ve bu bandın şiddetinin polimerin su içeriğinin artışı ile arttığı bildirilmektedir (Perova vd. 1997). Geriye kalan 1480 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'deki bantar ise sırayla CH_2 eğilme, CH_2 bükülme, O- CH_2 gerilme ve C-O düzlem dışı eğilme titreşimine karşılık gelmektedir (Perova vd. 1997). PVA-ko-PHEMA kopolimerine ait spektrumda bu bağlanmalara karşılık gelen bantların az oranda kaymalarla birlikte bulunmasının yanı sıra daha önce PVA 'daki bağlanma türleri aydınlatılmış bantların da bulunması, yapının kopolimer olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.4 PVA, PHEMA ve PVA-ko-PHEMA polimerlerine ait ATR-FTIR spektrumu

M-PVA polimerlerinden PVA-ko-PHEMA'nın da yapısının detaylı olarak aydınlatılması amacıyla, kopolimerin bileşenleri ile kıyaslamalı olarak $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alındı ve sonuçları şekil 4.5'de gösterildi. Bunlardan PHEMA homopolimerine ait spektrum incelendiğinde, $\delta=4,8$ ppm (OH 1H, $I_{4,8}= 1,84$)'deki kimyasal kayma, PHEMA için karakteristik olan OH grubundaki protondan ileri gelmektedir (Babazadeh 2007, Visnevskij vd. 2014). Diğer $\delta= 3,9$ ppm (CH_{2c} , 2H, $I_{3,9}= 3,70$) ve $\delta= 3,6$ ppm (CH_{2d} , 2H) 'deki belirleyici pikler ise sırayla COO-CH_2 ve CH_2OH gruplarının metilen birimlerindeki protonlara karşılık gelmektedir (Babazadeh 2007, Chen vd. 2015). Polimer ana zincirini oluşturan metilen birimlerindeki protonlar $\delta=1,9-2,1$ ppm (CH_{2a} , 2H $I_{1,9-2,1}= 3,93$) 'de pik verirken, vinil grubuna bağlı metil grubundaki protonlar ise $\delta=0,7-0,9$ ppm (CH_{3b} , 3H, $I_{0,7-0,9}= 5,65$) aralığına yerleşen bir pik vermiştir (Davaran vd. 2017). Son olarak PGMA homopolimerine benzer şekilde PHEMA 'da da, zincir sonlarında başlatıcıdan ileri gelen izobütironitril grubunun metil birimlerindeki

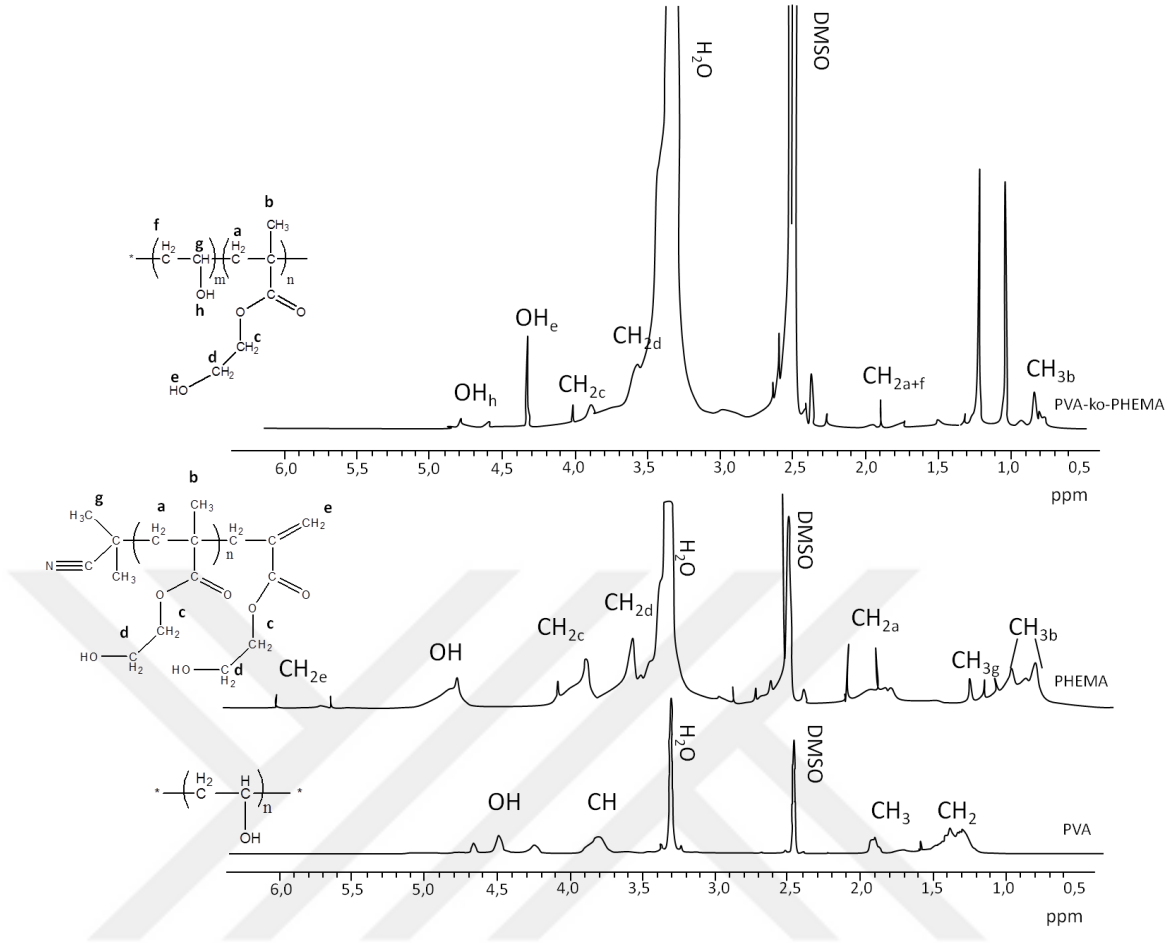
protonlara ait $\delta = 1,1-1,3$ ppm (CH_{3g} , $6\text{H } I_{1,1-1,3} = 1,17$) piki ve ayrı ayrı sonlanma sonucu zincirin diğer ucunda oluşması muhtemel çift bağlı CH_{2e} grubunun protonlarına karşılık gelen $\delta = 5,6-6,1$ ppm (CH_{2e} , $2\text{H } I_{5,6-6,1} = 0,08$) 'de piklere rastlandı.

PVA-ko-PHEMA kopolimerine ait spektrumda ise kopolimerin bileşenleri olan PVA ve PHEMA 'ya ait karakteristik piklerin düşük şiddette varlığı tespit edilebilmektedir. Pik şiddetlerinin düşük olması, kopolimerin DMSO- $\delta 6$ 'da az oranda çözünmesine bağlı olarak seyreltik bir numunenin analiz edilmiş olmasından kaynaklı olabilir. Ancak piklerin birbiri ile örtüşmesi söz konusu olmadığından, her bir polimer için karakteristik olan piklerin şiddetlerinin birbirlerine oranlanması ile kopolimerin bileşimi hakkında yorum yapılabilir. Literatürde de PHEMA 'nın yer aldığı çalışmalarda benzer hesaplamalar ile zincirdeki PHEMA mol kesri hesaplanmıştır. Örneğin (Babazadeh 2007), kopolimer zincirindeki PHEMA 'ya ait hidroksil protonlarının integral alanını, spektrumdaki tüm alifatik protonların integral alanlarına oranlamış ve zincirdeki HEMA 'nın mol kesrine m_1 , diğer bileşenin mol kesrine ise $(1-m_1)$ diyerek hesaplama yapmıştır. HEMA 'da 1 adet hidroksil protonuna karşılık, 9 adet alifatik proton, PVA 'da ise 3 adet alifatik proton bulunmaktadır. Buna göre, PHEMA 'nın mol kesri değeri,

$$B = \frac{I_{OH-HEMA}}{I_{alifatik}} = \frac{m_1}{9m_1 + (1-m_1)*3} \quad , \quad (4.1)$$

$$m_1 = \frac{3B}{1-6B} * 100 \quad (4.2)$$

eşitlik 4.1 ve 4.2 'ye göre hesaplanabilir. Buna göre B değeri $0,17/2,48 = 0,069$ ve bu değerden hesaplanan m_1 değeri ise yaklaşık 0,35 olarak hesaplanmıştır. Bu durum kopolimerdeki PHEMA mol oranının % 35 olduğunu göstermektedir. Buna göre çalışmada önerilen ikinci M-PVA polimerinin de başarılı bir şekilde hazırlanabildiği söylenebilir.



Şekil 4.5 PVA, PHEMA ve PVA-ko-PHEMA kopolimerine ait ¹H-NMR spektrumları

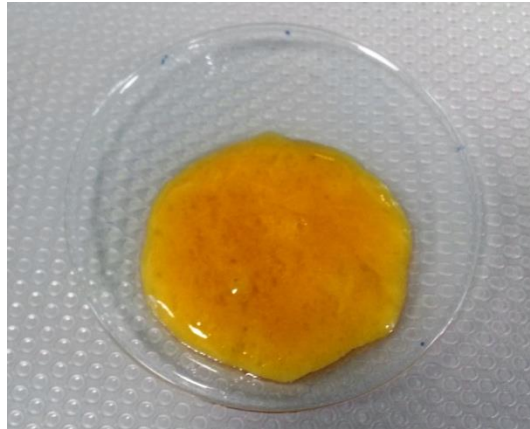
4.1.3 PVA-GMA-ko-PNVP

Literatürde PVA-GMA-ko-PNVP aşırı kopolimerinin serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile hazırlanmasına yönelik çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak, vinil asetat ve NVP monomerlerinden yola çıkılarak kontrollü yaşayan polimerizasyon tekniği ya da tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ile blok kopolimerlerin hazırlanabildiği bildirilmiştir (Debuigne vd. 2005, Debuigne vd. 2007, Debuigne vd. 2010). Bu amaçla PVA polimerine NVP monomerinin serbest radikalik kopolimerizasyon tekniği ile aşılama çalışması önceki aşırı kopolimer çalışmalarına benzer şekilde gerçekleştirildi. Değiştirilen polimerizasyon koşulları ve alternatif başlatıcı seçimlerin rağmen kopolimeri hazırlanamadı. Bu nedenle, PVA polimerinin önce GMA monomeri ile fonksiyonlandırılması ve böylece hazırlanan PVA-GMA

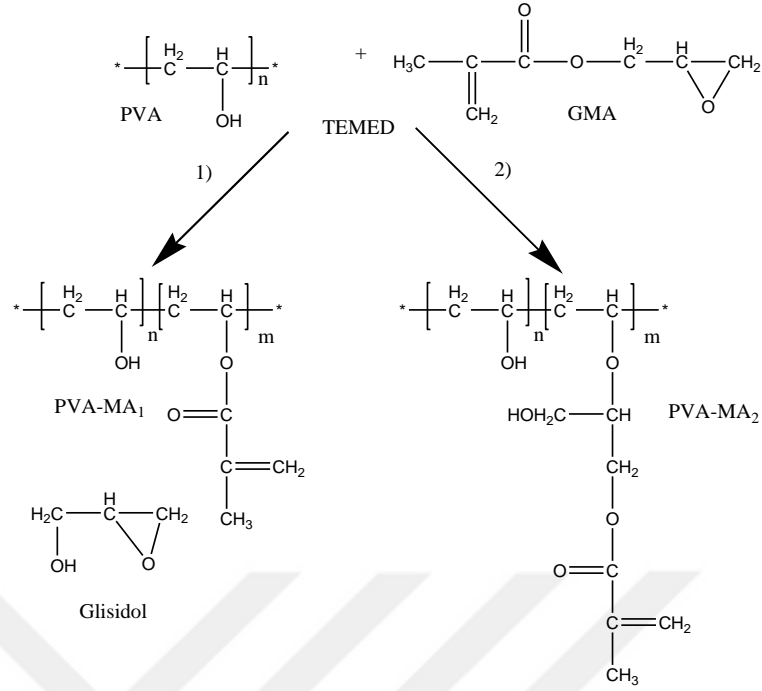
önpolimerinde yer alması beklenen vinilik yapı aracılığı ile NVP monomerinin PVA polimerine aşılması gerçekleştirildi.

Şekil 4.7 'da PVA 'nın GMA monomeri ile fonksiyonlandırılmasında oluşacak olası iki farklı M-PVA önpolimeri yapısı görülmektedir. (Crispim-Edson vd. 2006) yaptıkları çalışmalarında, PVA-GMA önpolimerinin yapısının şekildeki 1 nolu ester değişimi tepkimesinin (transesterifikasyon) ürünü olan PVA-MA₁ yapısı ile uyumlu olduğunu, çeşitli spektroskopik teknikler ile aydınlatarak belirtmişlerdir. Ester değişimi tepkimesinde ve GMA monomerinin vinil metakrilat kısmının PVA 'nın hidroksil grubundan bağlandığı ve glisidol grubunun yan ürün olarak açığa çıktığı bildirilmiştir. Ayrıca, bu tepkimenin DMF, DMSO gibi polar aprotik çözücü ortamında hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Crispim Edson vd. (2006), PVA zincirinde yüksek GMA süstitüsüyonu (> % 5) veren koşulları uygulanarak hazırlanan PVA-GMA önpolimeri, beyaz renkli toz formundaki PVA polimerinden farklı olarak sarı-turuncu renkte yapışkan bir formda elde edildi (Şekil 4.6). Elde edilen önpolimerin aseton/etanol karışımında çözüldüğü, sulu ortamda ise çöktüğü gözlemlendi.

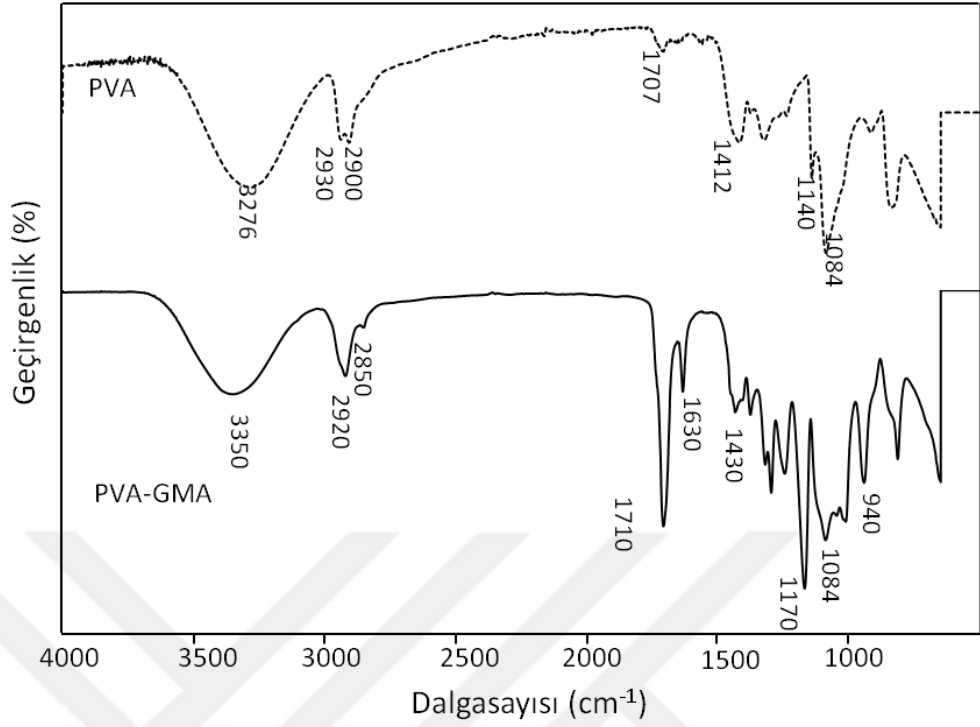


Şekil 4.6 PVA-GMA önpolimeri



Şekil 4.7 PVA ile GMA'nın olası tepkimeleri: 1) ester değişim tepkimesi (transesterifikasyon), 2) epoksi halka açılması (De Smedt vd. 1995, Crispim-Edson vd. 2006)

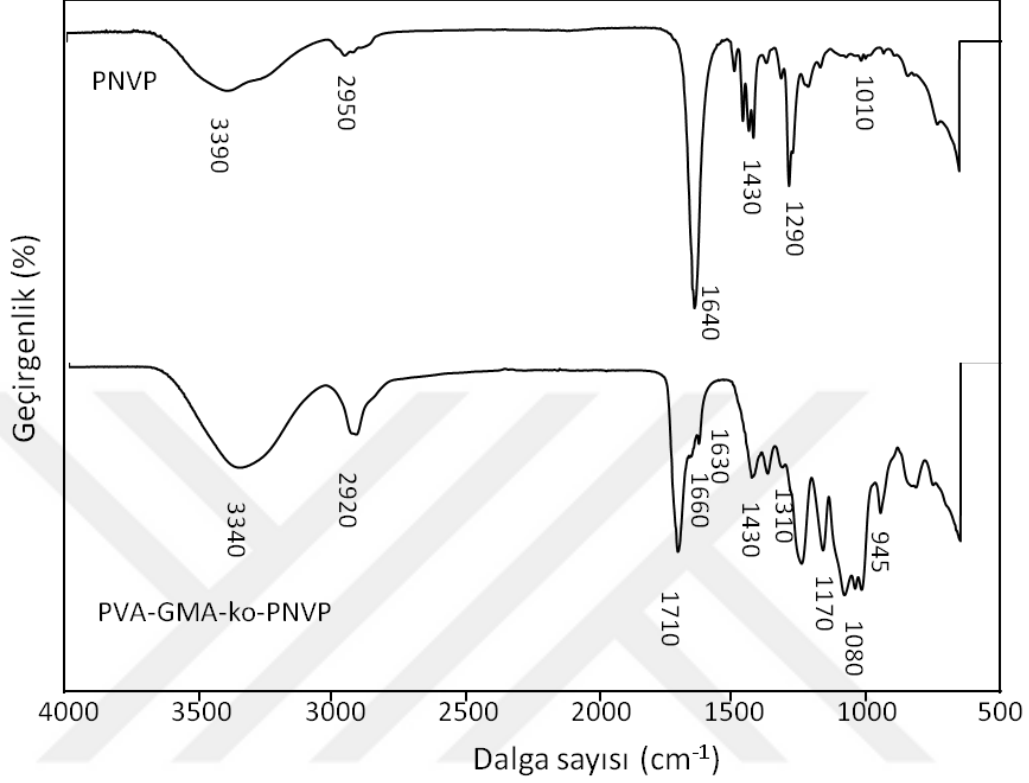
Şekil 4.8'de PVA polimeri ve PVA-GMA önpolimerine ait FTIR spektrumları verildi. PVA-GMA önpolimerine ait spektrum incelendiğinde, PVA için tanımlanan karakteristik bandlarla birlikte yapıya GMA'nın katılması ile yeni bantların oluştuğu görülmektedir. Örneğin, 1710 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} 'deki bantlar, sırasıyla C=O (ester grubu) ve C=C (vinil grubu) eğilme titreşimleri, C-O-C (ester grubu) gerilme ve $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. (Crispim-Edson vd. 2006). Önpolimere ait spektrumda, GMA'nın epoksi halkasına ait olan 1255 cm^{-1} (breathing), 908 cm^{-1} (asimetrik deformasyon) ve 845 cm^{-1} (simetrik deformasyon)'deki bantların olmaması yapıdaki epoksi grubunun glisidol olarak uzaklaştığını desteklemektedir. Buna göre, modifiye PVA-GMA önpolimerinin literatürle uyumlu olarak ester değişim tepkimesi üzerinden elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.8 PVA ve PVA-GMA önpolimerine ait FTIR spektrumları

PNVP homopolimeri ile PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerine ait FTIR spektrumu şekil 4.9 'da görülmektedir. PNVP polimerine ait spektrumda 1640 cm^{-1} de gözlenen keskin bant yapıdaki C=O gerilme titreşimine karşılık gelirken, 1430 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} ve 1010 cm^{-1} de gözlenen bantlar ise sırayla $-\text{CH}_2$ eğilme ve C-N gerilme titreşimlerine aittir (Selvam vd. 2012). Bu bantların yanı sıra 2950 cm^{-1} 'de asimetrik C-H gerilme titreşimi gözlenirken, 3390 cm^{-1} 'de ise adsorplanmış hidroksil grubuna ait gerilme titreşimleri bulunmaktadır (Sivaiah vd. 2010). PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerinin spektrumunda ise PVA-GMA önpolimerine ait bantların yerini koruduğu, PNVP 'a ait karakteristik 1640 cm^{-1} ve 1290 cm^{-1} 'de gözlenen bantların ise sırayla 1660 cm^{-1} ve 1310 cm^{-1} 'e kaydığı (blue shift) gözlenmiştir. Literatürde PNVP içeren başka çalışmalarda da C=O gerilme titreşim bandının yükseğe kaydığına yönelik bulgulara rastlanmıştır (Zhang vd. 2003, Sivaiah vd. 2010). Örneğin Zhang vd. (2003), PNVP ile polilaktid (PLA) polimerlerinin karışabilirliğini inceledikleri çalışmalarında C=O titreşim bandında 13 cm^{-1} lik bir yükseğe kayma gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Yazarlar bu durumu, PNVP

polimerinin amit fonksiyonlu grubu ile birleşik p- π konjugasyonundaki değişmelerin, C=O gerilme titreşimlerinde yükseğe kaymaya yol açabileceği şeklinde açıklamıştır.



Şekil 4.9 PNVP ve PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerine ait ATR-FTIR spektrumları

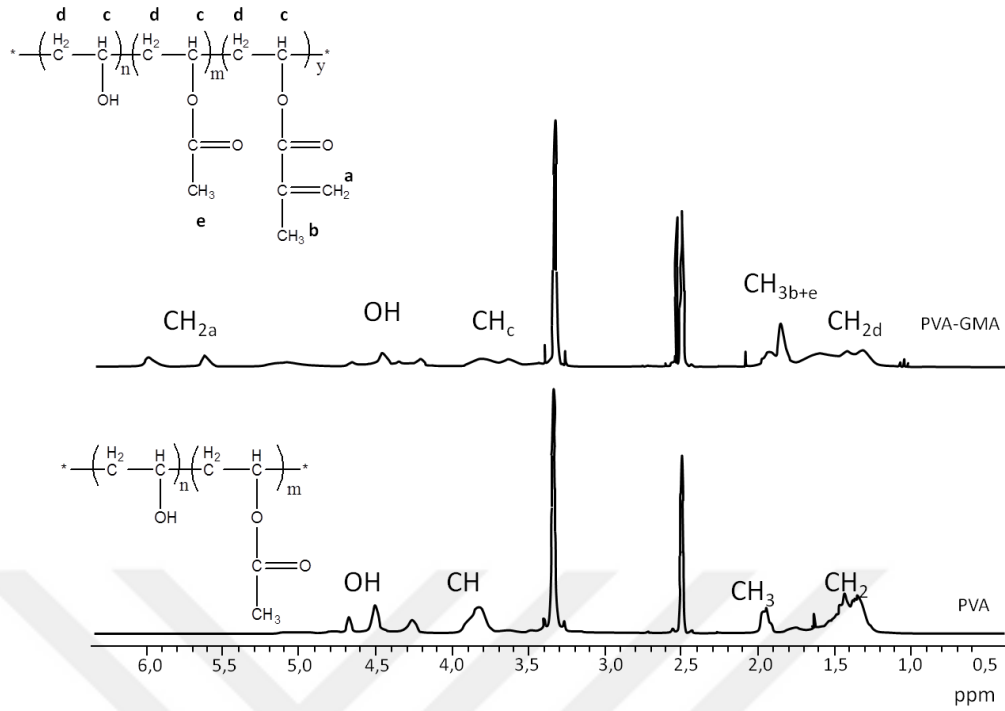
Şekil 4.10 4.11’de, PVA ve PVA-GMA önpolimeri ile PNVP polimerinin ve PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerinin yapılarının aydınlatılması amacıyla DMSO-d₆ çözüsündeki çözeltilerinden kaydedilen ¹H-NMR spektrumları sunuldu. PVA-GMA önpolimerinin spektrumunda, PVA polimerine ait piklerin ($\delta=4,2-4,7$ ppm OH, 1H, $I_{4,2-4,7}= 3,46$; ($\delta=3,6-3,9$ ppm CH, 1H, $I_{3,6-3,9}= 3,14$) yanı sıra, yapıya katılan GMA monomerinin vinil karbonuna bağlı protonlara ait pikler $\delta=5,6$ ve 6,0 ppm (CH₂, 2H, $I_{5,6-6}= 2,04$)’de gözlenirken, metil karbonuna bağlı proton pikleri ise $\delta=1,9$ ppm (CH₃, 3H, $I_{1,9}= 6,0$)’de ortaya çıkmıştır (Crispim-Edson vd. 2006). GMA monomerinin PVA zincirine bağlandığı CH grubunun protonu ise $\delta=5,1$ ppm (CH, H, $I_{5,1}= 1,44$)’de pik vermiştir. PVA-GMA önpolimerinde, daha önce PGMA homopolimerinde epoksi grubunun -CH₂-(CH-(O)-CH₂) protonlarına ait $\delta=4,3$ ve 3,7 ppm, 3,2 ppm, 2,8 ve 2,6

ppm lerde gözlenmesi gereken piklerin olmaması yapıdan bu grubun glisidol olarak uzaklaştığını desteklemektedir (Crispim-Edson vd. 2006). Çünkü (Reis vd. 2009), PVA'nın GMA ile modifikasyonunu inceledikleri çalışmalarında elde ettikleri yapının D₂O'da aldıkları ¹H-NMR spektrumunda, δ=3,5-4,3 ppm aralığında gliseril halkasına ait pik elde ettiğini rapor etmiştir. Elde edilen bu bulgulara göre, modifiye PVA-GMA önpolimerinin esas alınan literatüre uyumlu olarak, ester değişimi tepkimesi üzerinden sentezlendiği söylenebilir.

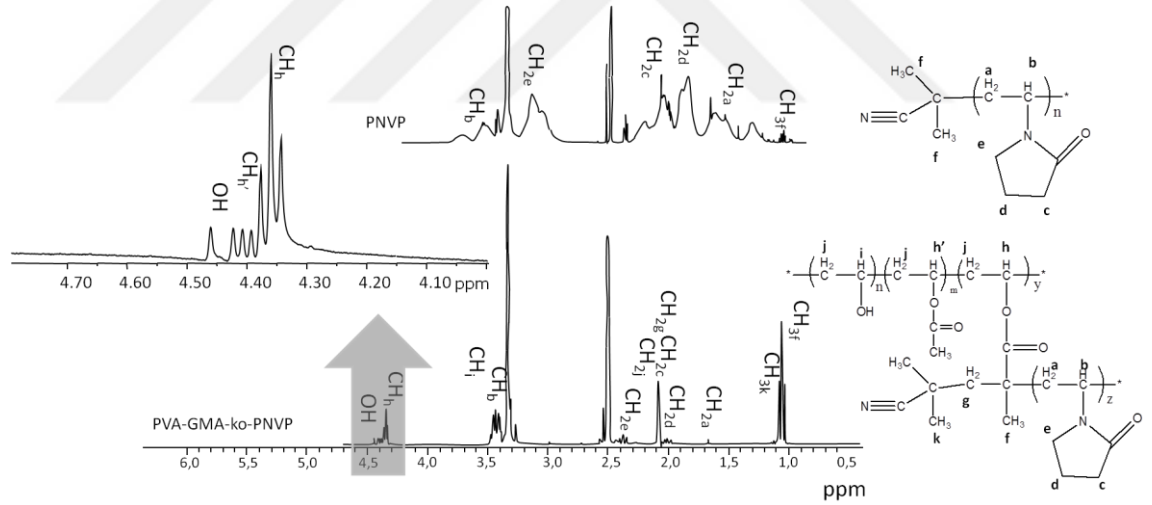
PVA-GMA önpolimerinin içerdiği GMA fonksiyonlu grup yüzdesi (süstitüsyon derecesi, DS), bileşenlerin karakteristik piklerinin bağıl oranları ile de bulunabilmektedir. PVA-GMA'nın metakrilil kısmının (vinil grubuna bağlı kısmın) protonlarının integral alan oranı ile PVA'nın hidroksil protonunun integral alanı oranlanarak elde edilen eşitlik 4.3'e göre yapıya katılan GMA yüzdesi hesaplanabilmektedir (Crispim-Edson vd. 2006).

$$(\%)DS = \left[\frac{\frac{[I(H_1)+I(H_2)]}{2}}{\frac{[I(H_1)+I(H_2)]}{2} + I(OH)} * 100 \right] \quad (4.3)$$

Eşitlikte verilen $I_{(H_1)}$, $I_{(H_2)}$ ve $I_{(OH)}$ sırayla vinil grubunun 5,6 ve 6 ppm'deki protonları ile PVA'nın hidroksil grubu protonunun pik alanlarıdır. Buna göre 1/0,75 PVA/GMA kütle oranı alınarak hazırlanan modifiye PVA-GMA önpolimerinde PVA zincirinin % 37 oranında GMA ile fonksiyonlandırıldığı söylenebilir. Buna göre daha önce 310 olan CH₂-CH-OH tekrarlayan birim sayısının yaklaşık 195 tanesi OH olarak kalırken, 115 tanesinin GMA olarak fonksiyonlandırıldığı söylenebilir. Bu durumda yeni elde edilen önpolimer bileşiğinin M_n değeri yaklaşık 26,000 g mol⁻¹ olarak hesaplanabilmektedir.



Şekil 4.10 PVA ve PVA-GMA önpolimerine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.11 PVA ve modifiye PVA önpolimerine ait ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.11'deki PNVP homopolimerine ait spektrumunda, $\delta=3,55$ ppm (CH_b , 1H), $\delta=3,19$ ppm (CH_{2e} , 1H), $\delta=2,20$ ppm (CH_{2c} , 1H), $\delta=1,84$ ppm (CH_{2d} , 1H) ve $\delta=1,61$ ppm (CH_{2a} , 1H)'deki pikler, literatürle uyumlu olarak sırayla CH_b , CH_{2e} , CH_{2c} , CH_{2d} ve CH_{2a} ile gösterilen protonlara karşılık gelmektedir (Dutta ve Brar 1999, Roscigno vd. 2003). PNVP spektrumunda piklerin oldukça geniş olması PNVP ün suda iyi çözünür

bir polimer olmasından dolayı olduğu bildirilmiştir (Rosigno vd. 2003). Ayrıca prolidon halkasının rijiditesinin olmasından dolayı aynı karbon atomuna bağlı iki hidrojen atomunun ayrı yerlerde sinyaller verdiği de rapor edilmiştir (Luan vd. 2009).

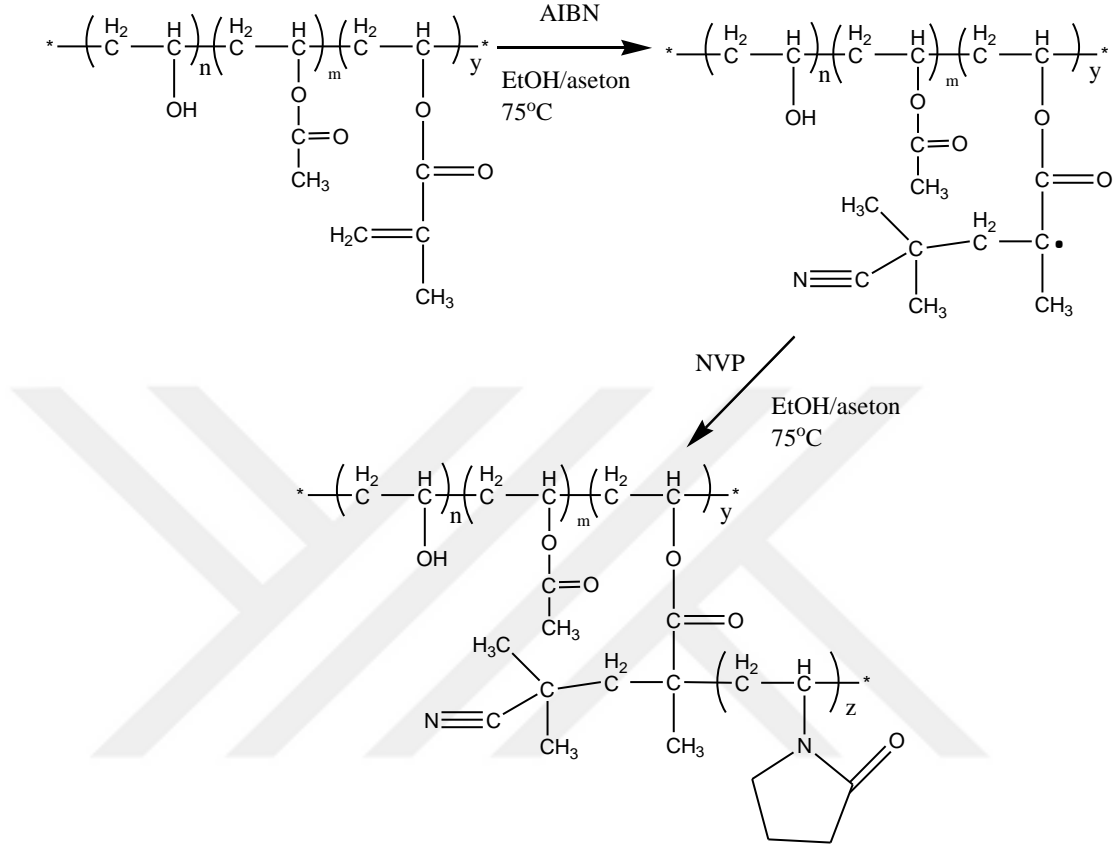
PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerine ait spektrumda PVA-GMA ön polimerinin vinil grubundaki metilen birimlerinin protonlarına ait 5,6 ve 6,0 ppm'deki piklerin gözlenmemesi dikkat çekmektedir; bu durum ise kopolimerleşme sırasında vinilik yapının açıldığını ve kopolimer oluşumunun bu kısımdan ilerlediğini desteklemektedir. Ayrıca, spektrumları daha önce verilen PVA (şekil 4.10) ve PNVP (şekil 4.11) homopolimerleri ile PVA-GMA önpolimerine ait bazı pikler örtüşmekle birlikte kopolimer spektrumunda ayırt edilebilmiştir. Bundan başka PVA-GMA spektrumunda 2 ppm dolaylarında gözlenen metil protonlarına ait pikin, kopolimer spektrumunda $\delta = 1,1$ ppm (CH_{3k} , CH_{3f} , 9H, $I_{1,1} = 34,53$)'de izobütironitril grubundaki metil protonları ile birlikte gözlenmesi de yapıdaki değişmeyi ortaya koymaktadır. Buna göre daha önce PVA-GMA önpolimerinin tekrarlayan birim sayısı (115) ve net bir şekilde alan şiddeti değeri hesaplanabilen piklerin oranlanması ile PVA-GMA birimine bağlı NVP birimlerinin tekrarlayan birim sayısı da eşitlik 4.4'e göre bulunabilir:

$$\frac{I_{\text{CH}_3/9}}{I_{\text{CH}_3/9} + I_{\text{CH}_2/2}} = \frac{115}{115 + n_{\text{NVP}}} \quad (4.4)$$

Eşitlikte verilen $I_{\text{CH}_3/9}$ ve $I_{\text{CH}_2/2}$ değerleri, sırayla kopolimerdeki PVA-GMA'da bulunan CH_3 grubundaki protonların birim şiddeti ile NVP halkasındaki CH_2d metilen birimindeki protonların birim şiddetidir. n_{NVP} ise zincire aşılana NVP için tekrarlayan birim sayısını temsil etmektedir. Buna göre eşitliğin sol tarafı 0,659 ve bu değerden yola çıkılarak n_{NVP} değeri ise yaklaşık 60 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda elde edilen aşı kopolimerin yapısı yaklaşık olarak $(\text{PVA})_{195}(\text{PVAc})_{50}(\text{PVA-GMA-AIBN})_{115}(\text{PNVP})_{60}$ ve M_n değeri ise 40240 g mol^{-1} olduğu söylenebilir. Buna göre;

PVA < PVA-GMA < PVA-GMA-ko-PNVP sıralaması için polimerlerin M_n değerleri $18000 < 26000 < 40000 \text{ g mol}^{-1}$ sırasında artmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen

bilgiye göre, PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerin oluşum mekanizmasının şekil 4.12'deki gibi olabileceği düşünülmektedir:



Şekil 4.12 PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerinin sentez şeması

Sonuç olarak, PES kumaşların yüzeylerinin modifiye edilmesinde kullanılmak üzere hazırlanması hedeflenen tüm M-PVA polimerlerinin başarılı bir şekilde hazırlanabildiği söylenebilir.

4.2 Alkali Hidroliz

Alkali hidroliz işlemi, PES liflere, ipeğe benzer yumuşaklık, dökümlülük ve konfor hissinin sağlanması amacıyla yapılmaktadır (Kim vd. 2009). Ayrıca PES'in sıcak NaOH gibi kuvvetli bir bazik çözelti ile alkali hidrolizi sonrası zincir uçlarında oluşan -COOH ve -OH polar grupları, liflerin hidrofilitte ve boya affinitesi gibi özelliklerini iyileştirmektedir (Niu ve Wakida 1993, Wei ve Gu 2001, Xiao vd. 2005). Bu çalışmada

da farklı dökümlülük derecesine ve hidrofilité değerlerine sahip kumaşlar elde etmek için, PES kumaşların sulu NaOH çözeltisi ile alkali hidroliz işlemi gerçekleştirildi. Hidroliz derecesine fiksaj (termofikse) ön işlemi, fikse süresi, hidroliz uygulama yönteminin ve alkali derişiminin etkisi incelendi.

Alkali hidroliz işlemi sonrası elle yapılan ilk incelemelerde PES kumaşların ele yumuşaklık hissi verdiği ve kütle kaybına bağlı olarak dökümlülük halinin değiştiği ve kumaşların belirgin şekilde incelendiği gözlendi. Buna göre hidroliz koşulları değiştirilerek kumaşlarda gözlenen kütle kaybı takip edildi. İşletmede yürütölen deneylerde ilk olarak, kumaşların boyutsal stabilitesini sağlamak, buruşmasını önlemek ve olası deformasyonunu engellemek için fiksaj ön işleminin etkisi araştırıldı (Anonim 2016).

Sıcak hava ile fiksaj işleminde kumaşlar, ramöz makinesinde 190 °C'deki hava ortamında 30 s ve 1 dk boyunca gerdirildi. Ardından farklı NaOH derişimi ve sıcaklık gibi koşulları değiştirilebilen veya sabit tutulabilen, pad-steam ve e-kontrol yöntemi ayrı ayrı uygulanarak PES kumaşlar hidroliz edildi. Her bir veri için 3 kez tekrar edilen hidroliz işlemleri sonrası kumaşların kütle kaybı değerlerinin ortalaması alındı ve kütlece yüzde olarak çizelge 4.1'de verildi. Çizelgeden göröldüğü gibi 30 s'lik fikse sonrasında pad steam yöntemi ile gerçekleştirilen hidroliz işleminde, NaOH derişiminin artırılması ile kumaşların % kütle kaybı değerlerinde tutarlı bir değişim gözlenmedi. Örneğin 70 g/L'lik NaOH çözeltisi kullanılarak hidroliz yapıldığında PES kumaş kütlelerinde % 3,6'lık kayıp gözlenirken, derişimin artması ile artması beklenen kütle kaybının, 200 g/L NaOH çözeltisi kullanıldığında % 0.6'gibi düşük değerde olduğu gözlendi. 1 dk lık fikse işleminde geçirilmiş ve e-kontrol yöntemi uygulanarak hidroliz edilmiş PES kumaşın kütle kaybı değerleri ise NaOH derişiminin arttırılması ile düzenli bir şekilde arttı. Çalışmaların bundan sonraki bölümlerinde ihtiyaç duyulan hidroliz edilmiş kumaşlar bu şartlar altında hazırlandı. Deneyler sırasında hidroliz olmuş kumaşlar tanımlarken kütle kaybı değerleri ile birlikte vermek yerine karışıklığa neden olmamak için 70HPES, 100HPES, 150HPES, 200HPES ve 300HPES şeklinde NaOH derişimini belirtecek şekilde isimlendirildi. Hidroliz olmamış kumaş ise UPES olarak tanımlanırken, genel anlatımlarda hidroliz olmuş kumaş HPES olarak kısaltıldı.

Çizelge 4.1 Farklı koşullarda gerçekleştirilen alkali hidroliz sonrasında PES kumaşlarda gözlenen % kütle kaybı değerleri

Fikse	Yöntem	NaOH Derişimi (gL ⁻¹)	% Kütle kaybı
190C 30s	pad steam	20	3,6
190C 30s	pad steam	40	1,8
190C 30s	pad steam	40	0,6
190C 30s	pad steam	80	1,8
190C 30s	e-kontrol*	80	1,1
190C 1dk	e-kontrol*	80	2,0
190C 1dk	e-kontrol**	70	2,2
190C 1dk	e-kontrol**	100	4,5
190C 1dk	e-kontrol**	150	7,3
190C 1dk	e-kontrol**	200	10,5
190C 1dk	e-kontrol**	300	17,5

*140 °C'de %30 nem 2 dk

**135 °C'de %30 nem ve 3 dk

Literatürde sıcak NaOH çözeltisi gibi sulu bazik bir çözelti ile muamele sonrası PET'in nükleofilik süstitüsyona uğradığı (Yang ve Gu 2006) ve hidroksil anyonlarının zincir üzerindeki esterleri hidrolitik makaslamaya uğratarak küçük monomer/oligomer gibi birimleri uzaklaştırdığı rapor edilmektedir (Wei vd. 2001, Donelli vd. 2010). PET'in sulu bazik çözelti ile muamelesi sırasındaki alkali saldırı sadece PET yüzeyinde gerçekleşirken, PET'in güçlü apolar çevresinden dolayı bulk kısmına nüfuz edememektedir. Bu nedenle PET zincirlerin özellikle uç gruplarına gerçekleşen alkali saldırı ile hidroliz olmuş PET birimlerini uzaklaştırarak yeni yüzeylerin açığa çıkmasını sağlayan bir kavlama mekanizmasının olduğu önerilmektedir (Datye ve Palan 1989).

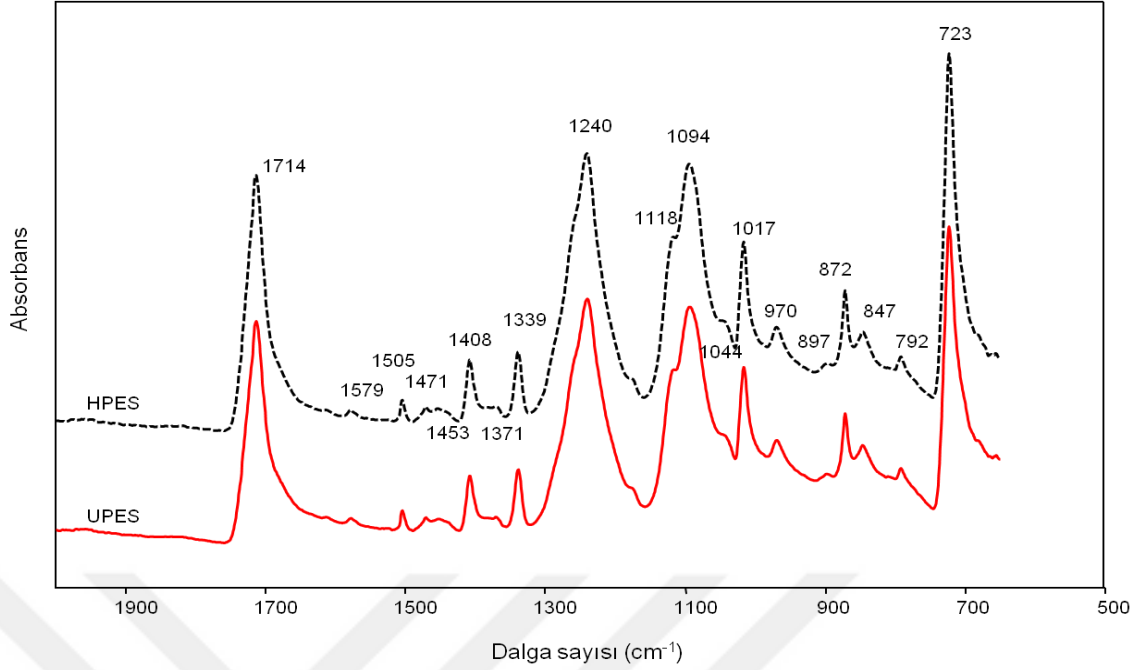
Lif yüzeyinde gerçekleştiği önerilen bu kavlama, liflerde belirgin kütle kaybı ve incelme olarak kendini göstermektedir. Bu durum, kumaşlarda gözlenen incelme ve kütle kaybını açıklamaktadır.

4.2.1 Karakterizasyon çalışmaları

4.2.1.1 ATR-FTIR

Alkali hidroliz işleminden geçirilmiş PES kumaştaki yapısal değişimlerin belirlenmesi amacı ile alınan ATR-FTIR spektrumlarına ait sonuçlar şekil 4.13'de gösterildi. Kumaşlarda gözlenen bantlar ve karşılık geldiği bağlanma türleri ise çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Şekilden, PES kumaşa ait bantların yerlerinde alkali hidroliz işlemi sonrasında herhangi bir kayma olmadığı ve bazı bantların şiddetinin HPES kumaşa göre arttığı gözlenmiştir.

Literatürde PET'in en önemli moleküler konformerlerinin, yapısındaki etilen glikol birimlerinin çevresinde bulunan trans ve rastgele (gauche) dönel konformerleri olduğu ve amorf yapıda iken her iki konformerin etkin olduğu, kristalin yapıda ise sadece trans konformerin yer aldığı belirtilmektedir (Štokr vd. 1982). PES spektrumunda, 1471, 1339, 1118, 972 ve 847 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar PET'in kristalin yapısına ait belirteç bantlar iken, 1371, 1044, and 898 cm^{-1} 'deki bantların ise amorf konformasyon için karakteristik olduğu rapor edilmiştir (D'Esposito ve Koenig 1976, Ward ve Wilding 1977, Štokr vd. 1982, Cole vd. 1994, Donelli vd. 2010). PET'in hidrolizi sonrası FTIR spektrumunun incelendiği çalışmalarda, PET'in kristalin ve amorf yapılarına belirteç olan bant şiddetlerinin veya absorbans değerlerinin oranlanması ile yapıdaki değişimin takibi edilebildiği bildirilmiştir (Donelli vd. 2009, Donelli vd. 2010). Örneğin sırayla 1339 cm^{-1} /1409 cm^{-1} (A_{1339}/A_{1409}) ve 1118 cm^{-1} /1094 cm^{-1} (A_{1118}/A_{1094}) bantlarının absorbanslarının oranlanması ile yapıdaki kristalite derecesindeki değişme spektroskopik olarak tayin edilmektedir. Buna göre örneklerin FTIR spektrumlarından bu değerler hesaplandığında, UPES kumaş için A_{1339}/A_{1408} ve A_{1118}/A_{1094} değerleri sırayla 1,08 ve 0,74 olarak hesaplanırken, bu değerlerin HPES kumaşa 1,11 ve 0,74 olduğu bulundu. Elde edilen sonuçlara göre, hidroliz işlemi sonrasında kumaş yüzeyinin kristalitesinde az oranda bir artış olduğu söylenebilir. Amorf ve kristalin PET filmlerinin alkali hidroliz edildiği bir çalışmada (Donelli vd. 2010), işlemin kristalin PET film yüzeyini amorf PET'e kıyasla daha büyük ölçüde etkilediğini ve film yüzeyindeki PET zincirlerinin yönlendirmesinin değiştiği rapor edilmiştir.



Şekil 4.13 UPES ve 300HPES kumaşlara ait FTIR spektrumları

Çizelge 4.2 UPES ve HPES kumaşların ATR-FTIR spektrumlarında gözlenen bantların dalgasayıları ve karşılık geldiği bağ türü

UPES Dalgasayı (cm ⁻¹)	HPES Dalgasayı (cm ⁻¹)	Bağ türü	Literatür
1714ş	1714ş	C=O gerilme	(Cole vd. 1994)
1471çz	1471çz	CH ₂ eğilme	(Bahl vd. 1974, D'Esposito vd. 1976, Cole vd. 1994, Holland ve Hay 2002)
1453çz	1455çz	CH ₂ eğilme	(Bahl vd. 1974, D'Esposito vd. 1976, Cole vd. 1994, Holland vd. 2002)
1408o	1409o	aromatik C-H düzlem içi eğilme ve aromatik C-C gerilme	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, Cole vd. 1994, Donelli vd. 2010)
1371çz	1371çz	CH ₂ sallanma	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, D'Esposito vd. 1976, Ward vd. 1977)
1339o	1339o	CH ₂ sallanma	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, D'Esposito vd. 1976, Ward vd. 1977)
1240ş	1241ş	C(=O)O gerilme, halka-ester C-C gerilme, C=O düzlem içi eğilme	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, Holland vd. 2002, Donelli vd. 2010)
1118om	1118om	O-CH ₂ gerilme, halka CH düzlem içi eğilme	(Donelli vd. 2010)
1094ş	1095ş	C-O gerilme	(D'Esposito vd. 1976, Ward vd. 1977)

Çizelge 4.2 UPES ve HPES kumaşların ATR-FTIR spektrumlarında gözlenen bantların dalgasayıları ve karşılık geldiği bağ türü (devam)

1017ş	1017ş	halka CCC gerilme, halka CC eğilme, halka CH düzlem içi eğilme	(Cole vd. 1994, Donelli vd. 2010)
970z	970z	O-CH ₂ gerilme ve (C=O)-O gerilme	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, Cole vd. 1994, Holland vd. 2002, Donelli vd. 2010)
872o	872o	Halka ester CC düzlem dışı eğilme, halka CH düzlem dışı eğilme	(Donelli vd. 2010)
847z	847z	Halka C-C gerilme CH ₂ sallanma C=O düzlem içi eğilme	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, D'Esposito vd. 1976, Cole vd. 1994)
723ş	723ş	C=O düzlem dışı eğilme, halka CH düzlem dışı eğilme	(Bahl vd. 1974, Boerio vd. 1976, D'Esposito vd. 1976, Cole vd. 1994)

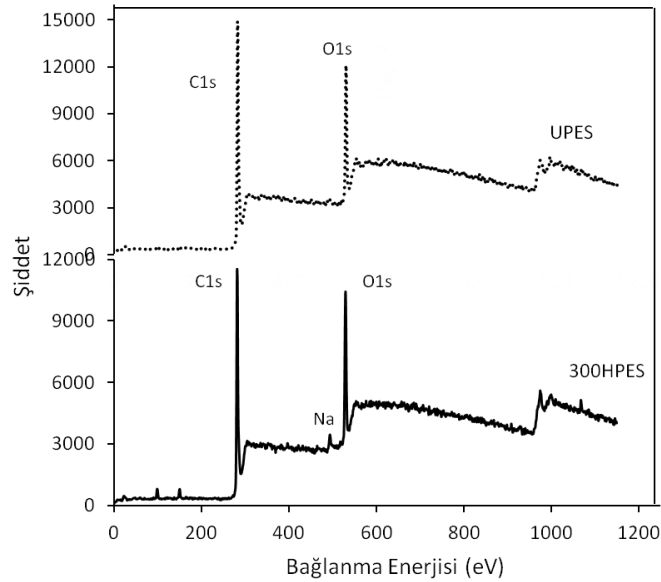
ş: şiddetli, o: orta z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz

4.2.1.2 XPS analizi

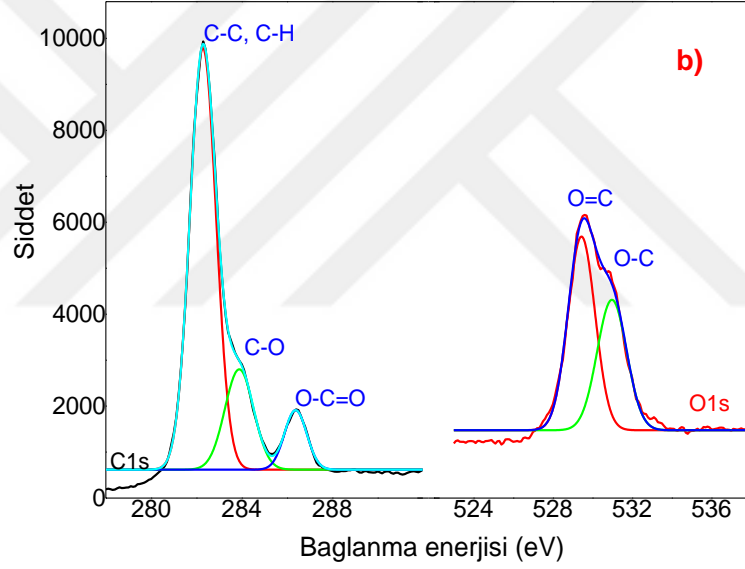
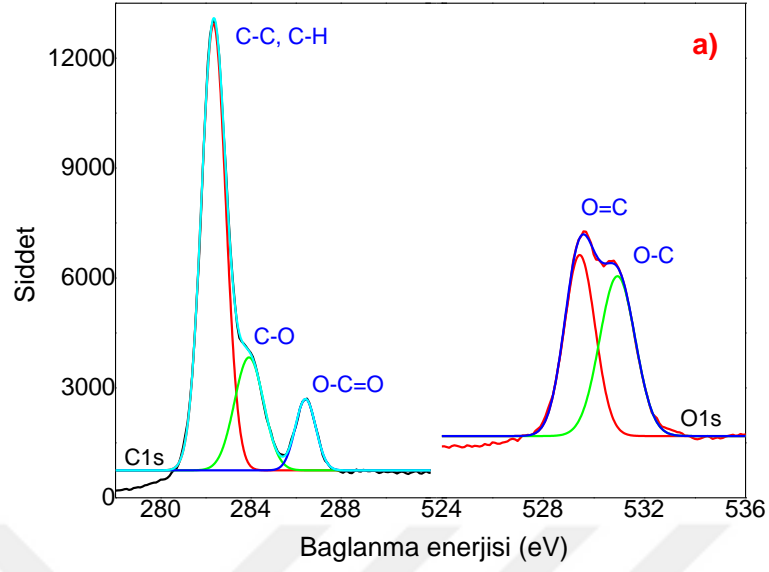
Alkali hidroliz işlemi sonrası kumaş örneklerinin yüzey elementel bileşimlerindeki değişme XPS spektrumları ile takip edildi ve sonuçlar şekil 4.14 - 4.15'de grafiğe geçirildi. Yüzeydeki genel element dağılımını gösteren şekil 4.14 incelendiğinde, 300HPES kumaştaki C1s ve O1s elementlerin şiddetlerinin UPES kumaşa kıyasla daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum hidroliz işlemi sonrası PET zincirlerinin kısaldığını ve buna bağlı olarak daha az şiddette pik verdiğini göstermektedir. Ayrıca 300HPES kumaşta O/C bağıl pik şiddetleri oranının arttığı (0,29'dan 0,3'e) ve hidroliz işlemine bağlı olarak Na elementinin kalıntı bıraktığı görülmektedir. Kısmi tarama spektrumlarında ise her iki kumaşın C1s ve O1s atomlarına ait pikler (Şekil 4.15.a.b), eğrilere uygun fonksiyonlara göre oturtma (fitting) sonrası piklerin karşılık geldiği bağlanma türlerine göre ayrıştırıldı ve sonuçlar çizelge 4.3 'de de özetlendi. Buna göre UPES ve 300HPES kumaşın kısmi tarama spektrumlarındaki C1s pikleri, literatürle uyumlu olarak 282,4 eV aromatik/alifatik karbon (C=C, C-C, veya C-H), 283,9 eV tekli oksijene bağlı karbon (C-O veya C-OH) ve 286,4 eV karboksilik karbon (O-C=O) olmak üzere üç adet bağlanmaya karşılık gelmektedir (Uchida vd. 2000, Zhou vd. 2007, Brueckner vd. 2008). Kısmi tarama spektrumlarındaki C1s ve O1s piklerine karşılık

gelen farklı bağlanma türlerine ait pik alanlarının oranlanması ile %bağlı bolluk değerleri de hesaplandı. Buna göre UPES kumaşta 69,6:21,1:9,4 olan C-C:C-O:O-C=O %bağlı bolluk oranları, 300HPES kumaşta 72,3:19,0:8,7 olarak hesaplandı. Benzer durum (Brueckner vd. 2008) tarafından C-C pik daralması ve pik şiddetinde artış olarak da gözlenmiş; bu durum hidroliz işlemi sonrası yüzeyde temizleme etkisi ile oligomer gibi safsızlıkların uzaklaşması şeklinde yorumlanmıştır.

Örneklerin O1s kısmi tarama pikleri incelendiğinde ise 529,4 eV 'da π -bağlı karbonil türü $\underline{\text{O}}=\text{C}$ ve 530,9 eV 'da σ -bağlı esterdeki eter türü $\underline{\text{O}}-\text{C}$ olmak üzere iki farklı bağlanma türü tanımlanmıştır (Zhou vd. 2007). Teorik olarak %bağlı bolluk oranları 50:50 olması beklenen O=C:O-C piklerinin, UPES kumaşta 49,5:51,5 iken HPES kumaşta 57,8:42,2 olarak değiştiği görüldü. Bu durum hidroliz işlemi sonrası kumaş yüzeylerinde karboksilik asit esteri grubu sayısının arttığını göstermektedir. Ancak 300HPES kumaşa ait kısmi tarama spektrumunda 290 eV civarında gözlenen O=C-OH gibi serbest asit grubuna karşılık gelen pike rastlanmaması, alkali hidroliz işlemi sonunda, PES kumaş yüzeyinde COO^-Na^+ şeklinde tuz yapısının oluştuğu sonucuna ulaştırıldı.



Şekil 4.14 UPES ve 300HPES kumaşlara ait genel tarama XPS spektrumları



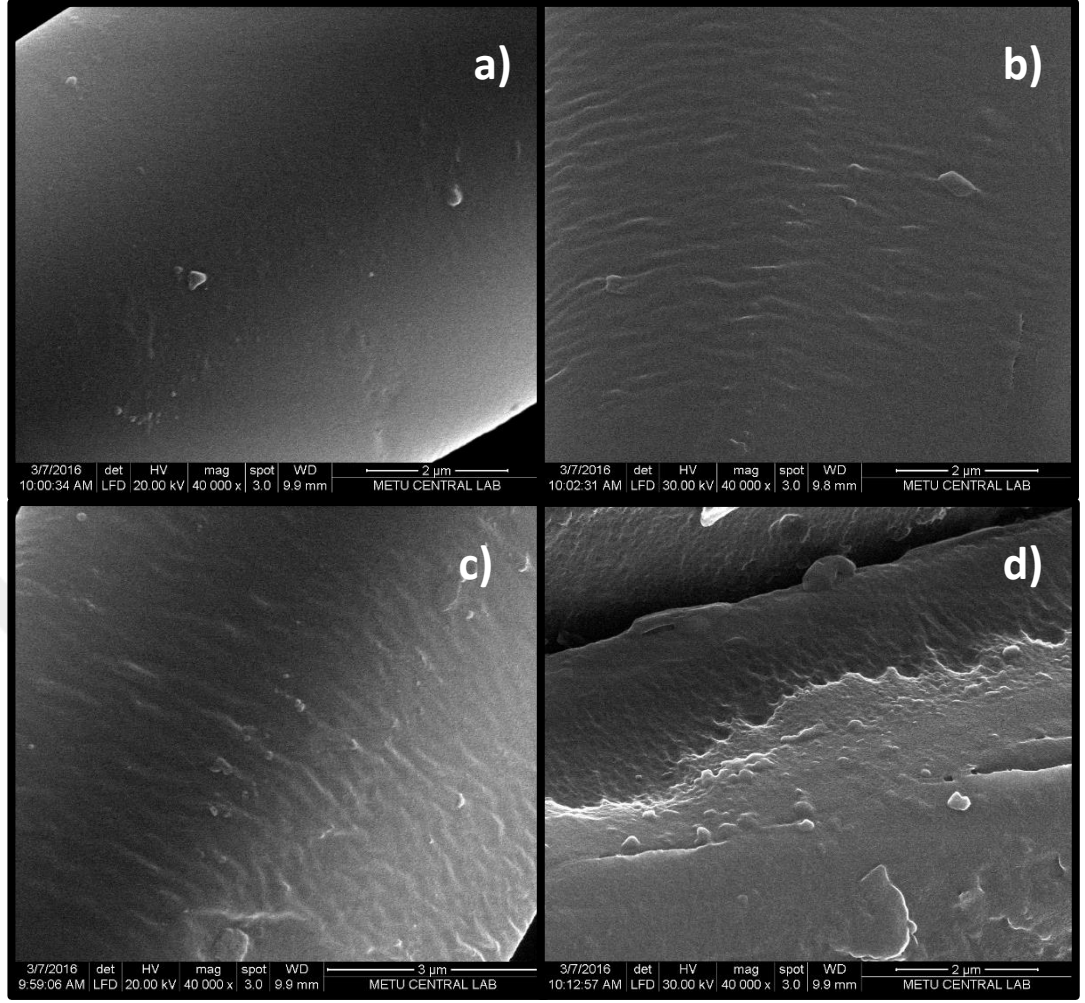
Şekil 4.15 a. UPES, b. 300HPES kumaşların C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumları

Çizelge 4.3 UPES ve 300HPES kumaşların XPS spektrumlarından elde edilen atomik yüzdeler ve bağlanma türlerine ait %bağıl bolluk değerleri

Örnek	C1s	O1s	O/C	Bağıl bolluk (%)				
				<u>C</u> -C	<u>C</u> -O	O- <u>C</u> =O	<u>O</u> =C	<u>O</u> -C
UPES	78,6	20,8	0,27	69,5	21,1	9,4	49,5	50,5
300HPES	74,7	22,2	0,30	72,3	19,0	8,7	57,8	42,2

4.2.1.3 SEM görüntüleri

Alkali hidroliz işleminin PES liflerin morfolojisine olan etkisinin incelenmesi amacıyla alınan UPES ve farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşların SEM mikrografları şekil 4.16 'da gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi, UPES kumaş pürüzsüz düz bir yüzeye sahip iken, hidroliz derecesinin artması ile kumaş liflerinde, 100HPES 'den 300HPES 'e doğru gidildikçe yüzeylerdeki deformasyonun belirgin bir şekilde giderek arttığı görülmektedir. 300HPES kumaşta ise (Şekil 4.16.d.) lif yüzeyinin süngerimsi bir hal aldığı ve bazı bölgelerde kavlamalar olduğu dikkat çekmektedir. Literatürde ise alkali hidroliz işlemi sonrası PET yüzeyinde krater veya çukur korozyonuna benzer boşluklar oluştuğu ve bu boşlukların derinlik, çap ve sıklığının yüzeyin amorf veya kristalin yapısına bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir (Kim ve Song 2006, Brueckner vd. 2008, Lee vd. 2012). Alkali hidroliz sonrası kumaş yüzeylerinde oluşan bu boşlukların, su tutma veya ıslanabilirlik davranışı gibi yüzeye ilişkili olgularda etkili olduğu belirtilmiştir (Lee vd. 2012).



Şekil 4.16 a. UPES, b. 100HPES, c. 200HPES, d. 300HPES kumaşlara ait SEM mikrografları

4.3 PES Kumaşların PVA ve M-PVA Polimerleri ile Fiziksel Modifikasyonu

Alkali hidroliz işleminden geçirilmiş PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile modifikasyonunda kullanılan ilk yöntem, kumaşların polimerler ile fiziksel olarak kaplanması işlemidir. Bu yöntemde UPES ve farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşlara, kütlece farklı yüzdelerde PVA veya M-PVA çözeltileri, bir rakle ve şablon yardımı ile homojen bir şekilde sürüldü ve ardından ısı işlem uygulandı. Böylece kısaltmalarını PVA/UPES, PVA/HPES şeklinde gösterdiğimiz, sırasıyla fiziksel olarak PVA kaplı UPES ve HPES kumaşlar, M-PVA/UPES ve M-PVA/HPES ile gösterdiğimiz M-PVA kaplı UPES ve HPES kumaşlar hazırlandı. Fiziksel modifikasyon için yapılan ilk ödeneme çalışmalarında, düşük mol kütlesine sahip, PVA-2 polimeri

kullanıldığı zaman yıkama sonrası yüzeydeki polimer kaplamanın kolaylıkla uzaklaştığı ve lif yüzeylerinde kaplamanın homojenliğini kaybettiği gözlemlendi. Bu nedenle PVA ile fiziksel kaplama çalışmasına yüksek mol kütleli PVA-1 polimeri (Mw 146.000-186.000) ile devam edildi ve bu polimerin kütlece % 1 ve % 3 olmak üzere iki farklı derişimdeki sulu çözeltisi fiziksel kaplama deneylerinde kullanıldı. M-PVA polimerlerinin kullanıldığı durumda ise kopolimerler suda çözünmedikleri için PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PHEMA kopolimerleri DMF’de, PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri ise NMP çözücüsünde çözüldükten sonra PES kumaş yüzeylerine uygulandı. M-PVA polimerlerinin çözünmesinde kullanılan DMF ve NMP çözücülerini kaplama sıcaklığında PET için şişirici/çözücü olmaması için Hansen çözünürlük parametreleri dikkate alınarak seçildi (δ_{DMF} : 24,9 MPa^{1/2}; (δ_{NMP} : 23,0 MPa^{1/2}); (δ_{PET} : 20,5 MPa^{1/2}).

PVA ve M-PVA polimerleri ile kaplama işlemi sonrası elle yapılan ilk incelemelerde, alkali hidroliz işlemi sonrası ele yumuşak his veren kumaş yüzeylerinin sertleştiği ve kumaşların kırışıklığının azaldığı gözlemlendi. PES kumaş yüzeylerindeki bu değişmelerin, %3 lük PVA çözeltisi kullanıldığı durumda daha belirgin olduğu tespit edildi. Örneklerin temas açısı verileri ve mekanik özelliklerinde de bu duruma benzer bulgulara rastlandı. Kaplama işlemi sonrası kumaşlardaki kütle artışı da takip edildi (Çizelge 4.4). Buna göre kütlece %1’lik PVA ile kaplama sonrası kumaş kütlelerinde yaklaşık %6 lık bir artış olurken, bu değerin kumaşların hidroliz derecelerinin değişmesi ile değişmediği gözlemlendi. Kütlece %3’lük PVA çözeltisi ile kaplama sonrası ise kumaş kütlelerindeki artış daha büyük oldu (~%10). M-PVA çözeltileri ile kaplama çalışmalarında kaplama çözeltilerinin derişimi % 3 olarak tercih edildi. Ancak kumaşların % M-PVA verileri saf PVA ile kaplanmış kumaşların % PVA larına kıyasla daha düşüktü. Bu durum M-PVA polimerlerinin PES yüzeylere kaplanmasında kullanılan DMF ve NMP çözücülerinde çözünen fraksiyonlarının mol kütlelerinin düşük olmasına bağlı olarak daha kısa zincirli polimerlerin kaplanmasından kaynaklanıyor olabilir.

Çizelge 4.4 Farklı hidroliz derecesine sahip PES kumaşların PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanması sonrası elde edilen % M-PVA verileri

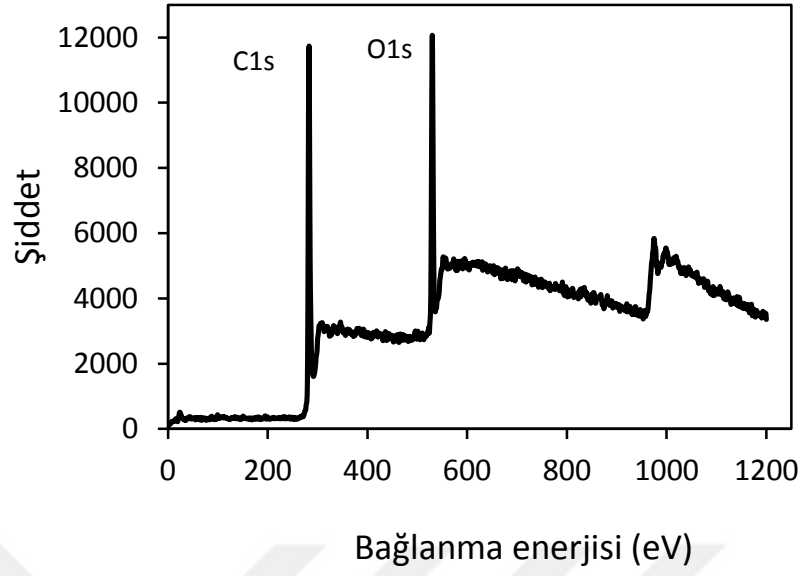
Kumaş	Polimer kaplama miktarı				
	% PVA		%M-PVA		
	%1 (w/w)	%3 (w/w)	PVA-ko-PGMA*	PVA-ko-PHEMA*	PVA-GMA-ko-PNVP*
UPES	6,6	7,4	1,6	0,28	2,6
100HPES	6,6	10,5	1,6	0,25	2,1
200HPES	6,2	10,8	1,8	0,47	3,2
300HPES	5,1	7,9	1,6	0,50	3,2

*PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PHEMA'nın DMF çözücüsünde, PVA-GMA-ko-PNVP'nin ise NMP çözücüsünde hazırlanmış kütlece % 3 lük çözeltileri kullanıldı.

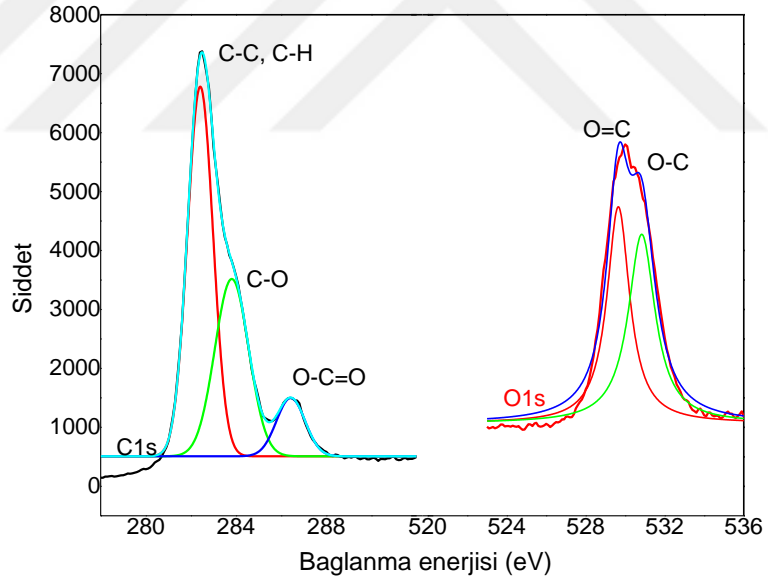
4.3.1 Karakterizasyon çalışmaları

4.3.1.1 XPS analizi

Kütlece %3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış 300HPES kumaşın (PVA/300HPES) şekil 4.17 - 4.18'de verilen genel ve kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen yüzey elementel bileşimi verileri 300HPES kumaşla kıyaslamalı olarak çizelge 4.5'de özetlendi. Buna göre PVA'nın yüzeye kaplanması sonrası yüzeyin C1s ve O1s pik şiddetlerinin yanı sıra C1s ve O1s % atom yüzdeleri ile O/C bağıl oranının 300HPES kumaşa kıyasla arttığı gözlemlendi. Kısmi tarama spektrumlarındaki C1s ve O1s elementlerinin fitting işlemi sonrası ayrıştırılmış bağlanma türlerinin % bağıl bollukları incelendiğinde ise C-C ve O=C bağlarının % bağıl miktarları azalırken, O-C ve özellikle C-O (veya C-OH) bağlarının ise arttığı dikkat çekmektedir. Bu durum, PVA'nın kumaş yüzeyini fiziksel olarak kaplamasından dolayı zemin 300HPES yüzeyindeki C-C veya O=C sinyallerinden çok, baskın şekilde yüzeydeki PVA sinyallerinin alınabildiği anlamına geliyor olabilir. Ayrıca PVA/300HPES kumaşa ait C-C, C-O, O-C=O, O=C ve O-C bağ türlerinin bağlanma enerjisi değerlerinde, 300HPES kumaşınkilere kıyasla bir değişme veya kayma (shift) olmaması veya kimyasal çevresi farklı yeni bir bağ türüne rastlanmaması, PVA'nın ısı işlem sonrasında da yüzeyde kimyasal olarak tutunmadığını göstermektedir.



Şekil 4.17 % 3'lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış PVA/300HPES kumaşın genel tarama XPS spektrumu



Şekil 4.18 % 3'lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış PVA/300HPES kumaşın C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumu

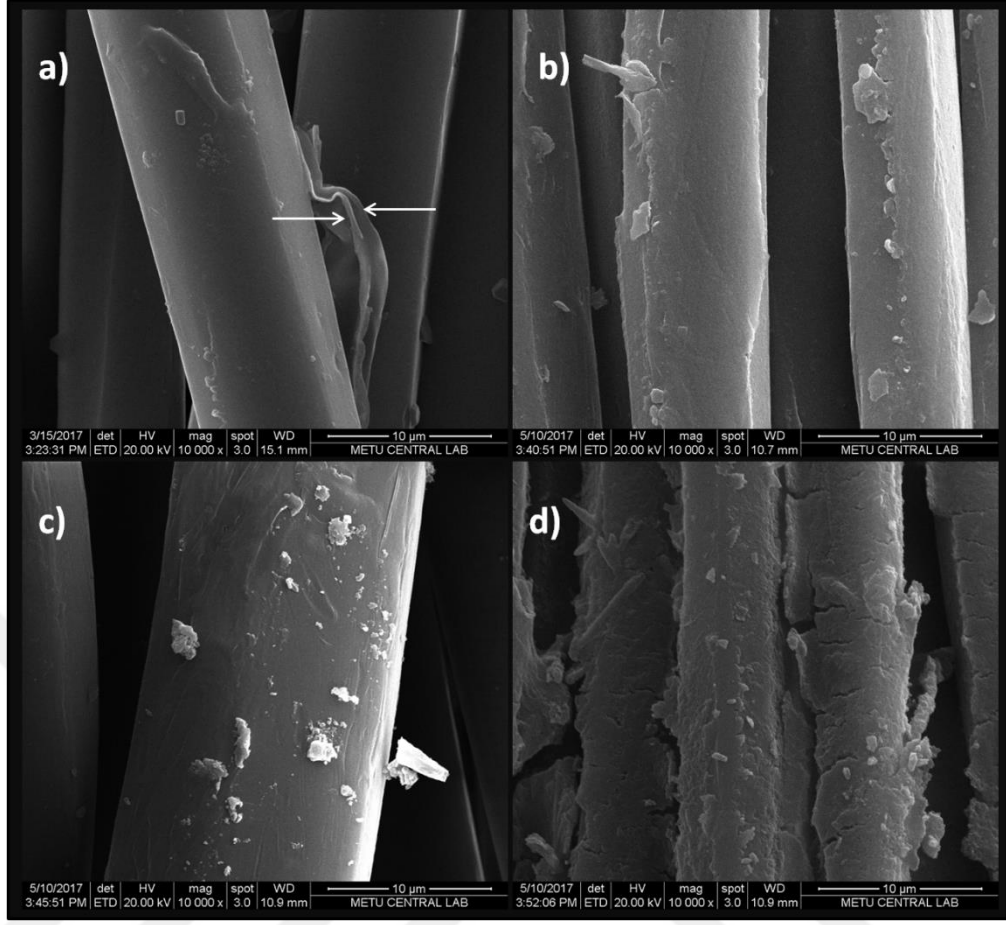
Çizelge 4.5 % 3'lükPVA ile fiziksel olarak kaplanmış 300HPES kumaşa ait XPS spektrumlarından elde edilen atomik yüzdelere ve bağlanma türlerine ait %bağıllık bolluk değerleri

Örnek	C1s	O1s	O/C	Bağıllık bolluk (%)				
				<u>C-C</u>	<u>C-O</u>	<u>O-C=O</u>	<u>O=C</u>	<u>O-C</u>
300HPES	74,7	22,2	0,30	72,3	19,0	8,7	57,8	42,2
PVA/300HPES	74,9	25,1	0,34	55,1	35,1	9,8	49,2	50,8

4.3.1.2 SEM görüntüleri

300HPES kumaşın yüzey morfolojisinin (Şekil 4.16.d), %3'lük PVA ve M-PVA çözeltileri ile fiziksel olarak kaplandıktan sonrasında, değişimini göstermek için PVA/300HPES ve M-PVA/300HPES kumaşlarının SEM görüntüleri alındı ve mikrograflar şekil 4.19 'de verildi. Şekilden görüldüğü gibi, yoğun alkali hidroliz işlemi sonrası deforme olan PES yüzeyinin, %3 lük PVA ile kaplama sonrası büyük ölçüde düzleştiği ve deformasyonlarının azaldığı, bazı bölgelerinde ise fazla kaplamaya bağlı olarak PVA katmanlarının kavlayarak sıyrıldığı dikkat çekmektedir. Yüksek büyütmede alınan görüntülerdeki kavlayan PVA katmanları incelendiğinde ise kaplama kalınlığının yaklaşık olarak 200-350 nm aralığında değiştiği söylenebilir.

M-PVA/300HPES kumaşlara ait SEM mikrografları incelendiğinde ise (Şekil 4.19.b.c.d), PVA-GMA-ko-PNVP ile kaplı örneğe kıyasla PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PHEMA ile kaplı örneklerin yüzeylerindeki kaplamanın daha tanecikli olduğu dikkat çekmektedir. PVA-GMA-ko-PNVP ile kaplı kumaş yüzeyinin ise daha yoğun ve homojen bir şekilde kaplandığı ve kaplama kalınlığının ise diğer modifiye polimerler ile kaplananlara kıyasla daha kalın olduğu görülmektedir. Bu durum, jel gibi bir yapıya sahip olan PVA-GMA önpolimeri ile hazırlanan PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerinin PES kumaş yüzeyine yapışabilirliği arttırdığı için çamur gibi sıvanmış bir görüntü vermesinden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.19 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşlara ait SEM mikrografları:

a. PVA/300HPES, b. PVA-ko-PGMA/300HPES, c. PVA-ko-PHEMA/300HPES, d. PVA-GMA-ko-PNVP/300HPES

4.4 PES Kumaşların PVA ve M-PVA Polimerleri ile Kimyasal Modifikasyonu

4.4.1 Çapraz bağlanma reaksiyonları ile kimyasal modifikasyon

4.4.1.1 PVA çapraz bağlanması

Çalışmanın bu bölümünde PVA'nın dialdehit, diasit ve anhidrit gibi gruplar içeren kimyasallar ile PES kumaşa asit katalizli çapraz bağlanması gerçekleştirildi. Alkali hidroliz edilmiş PES yapısı ile PVA'nın, adı geçen bu kimyasallar ile çapraz bağlanması

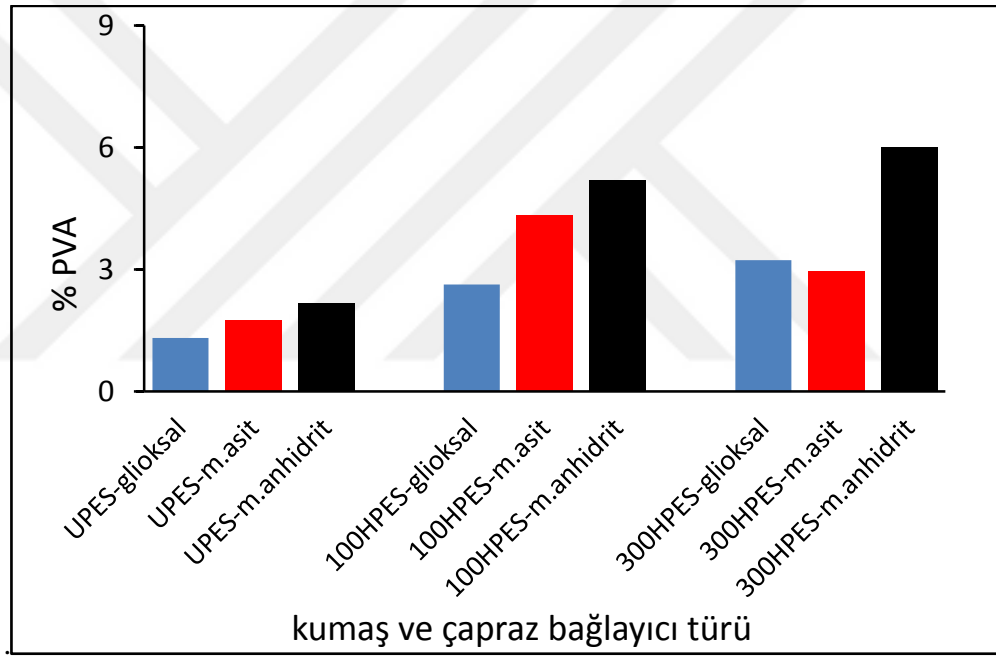
hedeflenmişti. Herhangi bir ön işlemden geçirilmemiş UPES kumaşlar da karşılaştırma amacıyla kullanıldı.

Literatürde PVA'nın kimyasal modifikasyonuna yönelik çalışmalarda, diasit/poli karboksilik asit, anhidrit, dialdehit gibi gruplara sahip moleküllerin PVA zincirlerindeki hidroksil grubu ile kolayca kondenzasyon tepkimesi vererek çapraz bağlayıcı olarak kullanıldıkları bilgisi verilmiştir (Dinçer and Telefoncu 2007, Mahanta and Valiyaveetil 2011, Peresin vd. 2014). Ayrıca, PVA'nın bu kimyasallar ile, kondensasyon tepkimesi dışında, ısıl işlem, radikal oluşumu ve ışınlama gibi birçok farklı yolla molekül içi, moleküller arası veya bir başka moleküle çapraz bağlanabilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur (Farid vd. 2016, Gohil vd. 2006b, Jian and Xiao Ming 1987, Katz and Wydeven 1981, 1982, Uragami vd. 2002, Wu and Wisecarver 1992).

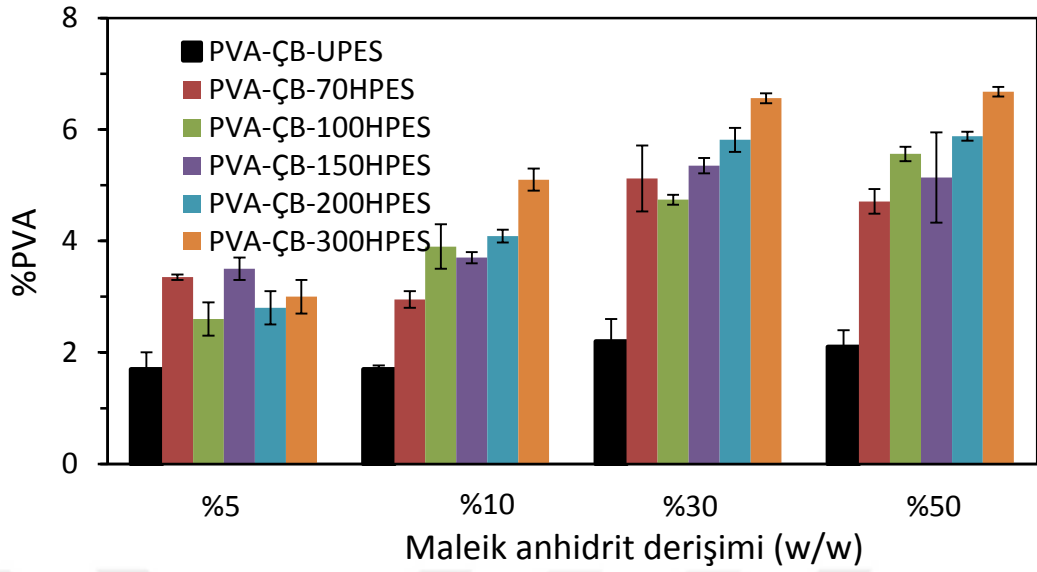
Farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara PVA'nın çapraz bağlanmasının ilk denemelerinde, sıcaklık, etkileşim süresi, çapraz bağlayıcı ve PVA miktarı sabit tutularak çapraz bağlayıcı türünün değiştirilmesi ile HPES kumaşa kaplanan ve kumaştan yıkama ile uzaklaşmayan PVA miktarının değişimi incelendi. Çapraz bağlayıcı olarak suda yüksek çözünürlüğe ve düşük toksisiteye sahip maleik asit, maleik anhidrit ve glioksal gibi kimyasallar seçildi.

Deneylerde HPES kumaş yüzeyine polimerlerin ve çapraz bağlayıcıların uygulanması işlemi, işletme koşullarında uygulanabilecek şekilde seçildi. Uygulama, çapraz bağlayıcı ve PVA çözetilerinin ardışık olarak kumaş yüzeyine sürülmesi, sonrası ısıl işlem ve en son sıcak su ile (70-80 °C) yıkanması şeklinde gerçekleştirildi. Bu çalışmada seçilen çapraz bağlayıcıların çözelti derişimleri, kullanılan PVA miktarına göre kütlece % 10 olarak hazırlandı ve kullanıldı. Isıl işlem aşamasında kumaşlar 120 °C sıcaklıkta, 3 dk gibi kısa bir süre tutularak çapraz bağlanma tepkimesi gerçekleştirildi. Bu işlem sonrası kumaşlara kaplanan PVA miktarı, yıkama ve kurutma işlemlerinin ardından gravimetrik olarak hesaplandı. Alkali hidroliz ile incelen ve yumuşak-dökümlü bir his veren HPES kumaşların, PVA ile kaplanması sonrası,

sertleştiği ve kalınlaştığı gözlemlendi. Bu şekilde çapraz bağlanma ile modifiye edilen kumaşların içerdiği % PVA miktarının PES kumaşın hidroliz derecesi ve kullanılan çapraz bağlayıcı türü ile değişimi şekil 4.20’de verildi. Şekilden her bir hidrolizli kumaş türü için yıkama sonrası kumaş yüzeyinde kalan en yüksek % PVA miktarının yüksek hidroliz olmuş PES kumaşta (300HPES) maleik anhidrit ile yapılan çapraz bağlanmayla elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle, sonraki deneylerde maleik anhidrit kullanıldı. Maleik anhidritin deneysel anlamda uygunluğu yanında maliyetinin düşük olması ve kumaşta bulunması durumunda ürünün kullanımında toksisite açısından da en düşük zararlı madde olması da bir avantaj oluşturdu.



Şekil 4.20 Farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeylerine kaplanan % PVA miktarının çapraz bağlanma ile kimyasal modifikasyon işleminde çapraz bağlayıcı türü ile değişimi



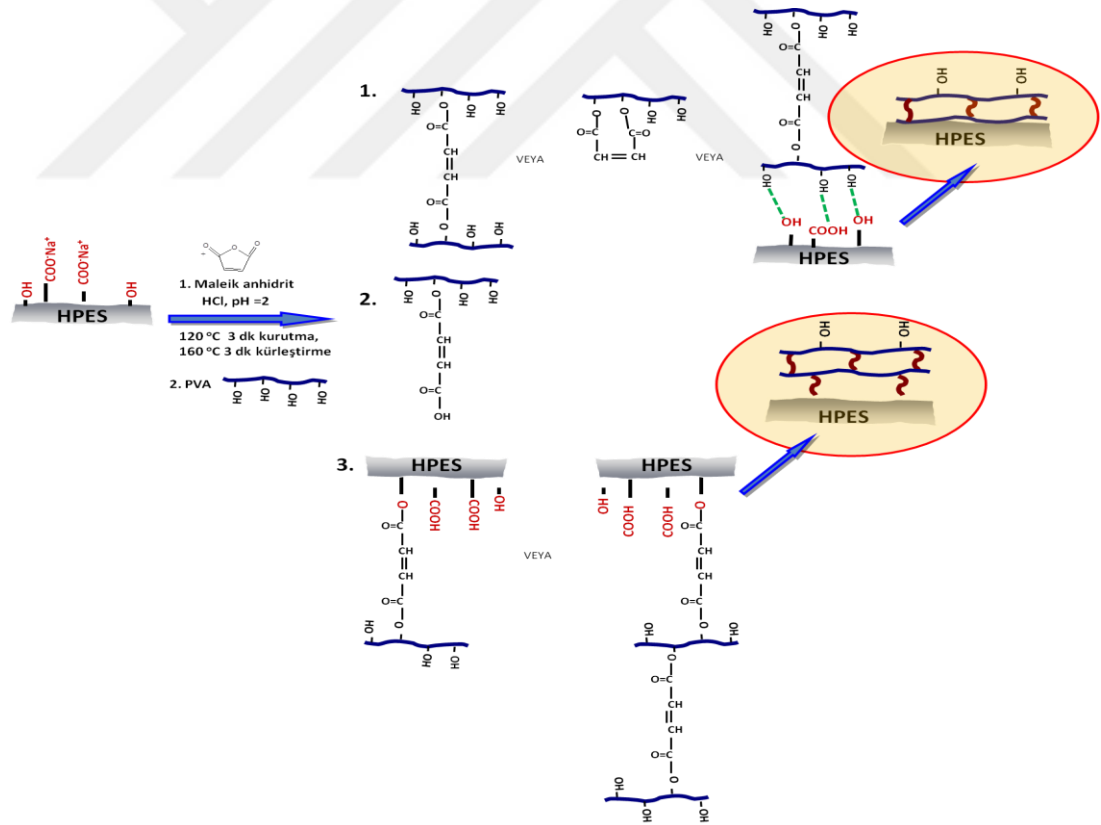
Şekil 4.21 Çapraz bağlanma ile kimyasal modifikasyon işleminde farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeylerine kaplanan % PVA miktarının çapraz bağlayıcı maleik anhidrit derişimi ile değişimi

Sonraki aşamada maleik anhidrit miktarının kullanılan PVA miktarına göre kütlece değişik yüzdelerde kullanılması ile çapraz bağlayıcı derişiminin farklı derecelerde hidroliz olmuş kumaşların yüzeyine kaplanan % PVA miktarına etkisi incelendi ve sonuçlar şekil 4.21’de gösterildi.

Maleik anhidrit derişiminin % 5 den % 50 e kadar artırılması ile farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların içerdikleri % PVA miktarlarının arttığı ve PES kumaşın hidroliz dercesindeki artışın da kaplanan PVA miktarındaki artışa katkısının olduğu gözlemlendi. Örneğin 300HPES kumaşlarda (~% 20 hidrolizli), kaplanan % PVA miktarı yaklaşık %7,2 değeri ile en yüksek değerine ulaştığı dikkat çekmektedir. Maleik anhidrit derişiminin ise % 30’dan daha fazla artırılması ile de kaplama miktarının değişmediği gözlemlendi. Çapraz bağlayıcıların artışına bağlı olarak yıkama ile HPES kumaş yüzeyinden ayrılmayan PVA miktarının artması çapraz bağlanma yoğunluğunun artması ile PVA’nın suda çözünmeye karşı direncinin artması ile açıklanabilir. Literatürde PVA’nın sentetik kumaş yüzeyinde çapraz bağlı modifikasyonunda da benzer sonuçlara rastlanmıştır. Örneğin PP dokumasız yüzeyinde PVA’nın glutaraldehit ile çapraz bağlanmasının incelendiği bir çalışmada, glutaraldehit derişiminin artışı ile kumaşların % PVA içeriğindeki az orandaki artış, çapraz bağlanma oranındaki artış ile

ilişkilendirilmiştir (Zhang vd. 2008). Çalışmada çapraz bağlanma derecesindeki artışın, kumaş yüzeyindeki PVA film yoğunluğunu artırdığı ve buna bağlı olarak PVA'nın sulu ortamda kararlılığının arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Çapraz bağlanma ile modifikasyon işleminde HPES kumaş yüzeyi, maleik anhidrit ve PVA zincirleri arasındaki olası bağlanmalar (etkileşimler) dikkate alınarak olması muhtemel yapılar Şekil 4.22'de önerildi (Gohil vd. 2006b, Peresin vd. 2014, Qin vd. 2008).

Önerilen yapılara göre maleik anhidrit PVA ile ve HPES ile ayrı ayrı 3 farklı mekanizma ile tepkime ve etkileşim verebilmektedir. HPES kumaş ile olası üç farklı tepkimesinde ve etkileşiminde kumaş yüzeyi her üç yolla da modifiye olabilir de, PVA ile yüzey modifikasyonu birinci veya üçüncü modifikasyon mekanizması ile sağlanabilmektedir. Bu şekilde önerilen kumaş yüzeyindeki modifikasyon türünün belirlenebilmesi için ATR-FTIR ve XPS teknikleri kullanıldı.



Şekil 4.22 Alkali hidroliz olmuş HPES kumaşlara PVA'nın maleik anhidrit ile çapraz bağlanması sonucunda oluşabilecek olası ürünler (Gohil vd. 2006b, Qin vd. 2008, Peresin vd. 2014)

4.4.1.2 M- PVA polimerlerinin çapraz bağlanması

UPES ve farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanma kimyasal modifikasyonu, PVA ile kimyasal modifikasyon işlemine benzer şekilde, maleik anhidritin PVA'ya göre % 30'luk çözeltisinin seçilerek kullanılması ile gerçekleştirildi. Ancak PVA'dan farklı olarak M-PVA polimerleri suda çözünmediğinden dolayı çözücüleri olarak belirlenen DMF ve NMP çözücülerinde çözüldükten sonra kumaş yüzeyine uygulandı. İşlem sonrası PES kumaşların hesaplanan % M-PVA içerikleri çizelge 4.6'da verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi kumaşların % M-PVA içeriği, PVA ile çapraz bağlanma işleminden geçmiş kumaşlara kıyasla daha düşüktü. Sonuç olarak, PVA ile modifikasyon işlemine benzer şekilde M-PVA polimerleri ile de en yüksek % M-PVA, en yüksek hidroliz derecesine sahip 300HPES kumaş ile elde edildi. Modifikasyon işlemi sonrası kumaşların yüzeylerindeki olası kimyasal değişimlerin belirlenebilmesi amacıyla örneklerin XPS spektrumları kaydedildi.

Çizelge 4.6 Farklı hidroliz derecesine sahip PES kumaşların M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanma ile kimyasal modifikasyon sonrası % M-PVA verileri

Kumaş	% M-PVA		
	PVA-ko-PGMA*	PVA-ko-PHEMA*	PVA-GMA-ko-PNVP*
UPES	1,0	0,8	1,4
100HPES	1,2	0,9	1,5
200HPES	1,2	1,3	1,6
300HPES	1,7	1,8	2,3

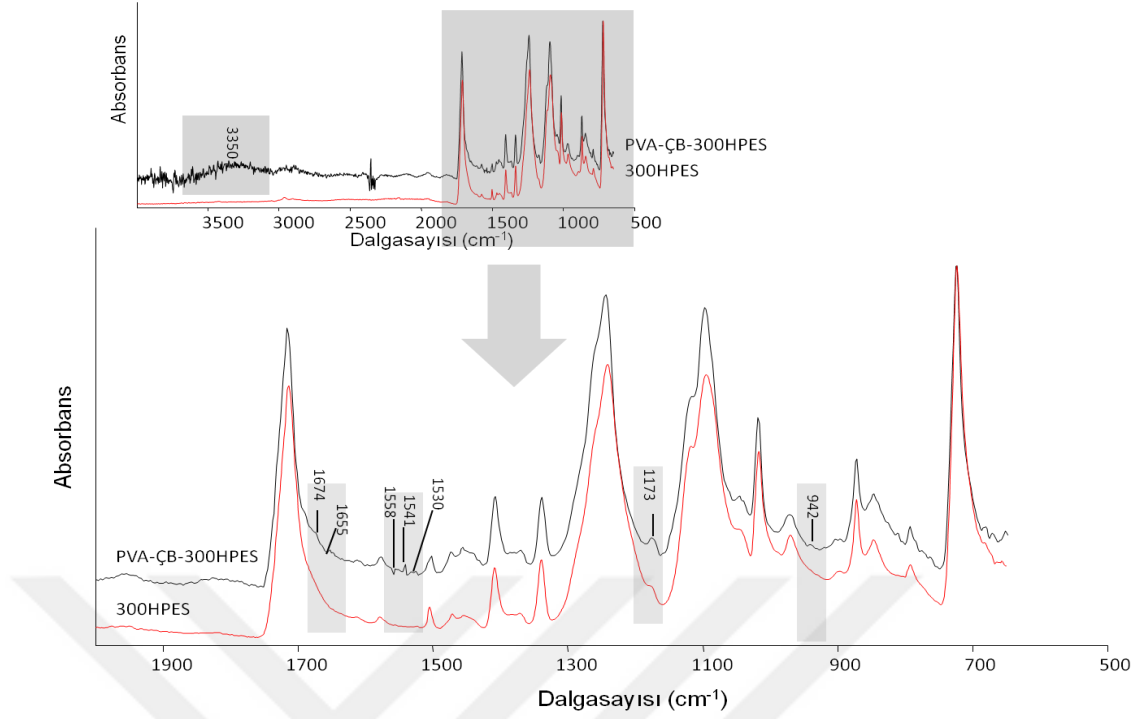
* PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PHEMA kopolimerleri DMF çözücü ortamında, PVA-GMA-ko-PNVP ise NMP çözücü ortamında uygulandı.

4.4.2 Karakterizasyon çalışmaları

4.4.2.1 FTIR

Şekil 4.23’de, 300HPES ve PVA çapraz bağlanmış 300HPES (PVA-ÇB-300HPES) kumaşlarına ait 4000-500 cm^{-1} (üstte) ve genişletilmiş 2000-500 cm^{-1} (altta) aralığındaki ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.

Üstteki geniş bant aralığına sahip spektrum incelendiğinde, PVA çapraz bağlı modifiye HPES kumaşta 3350 cm^{-1} civarında gözlenen geniş bant PVA’nın molekül içi veya moleküller arası etkileşime girmiş OH grubundan kaynaklanmaktadır (Peresin vd. 2014). Alttaki 500-2000 cm^{-1} aralığındaki spektrum incelendiğinde, HPES kumaştan farklı olan bantların zayıf şiddette ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durumda, çapraz bağlanma sonrası kumaş yüzeyinin ince bir tabaka halinde modifiye edilebildiği söylenebilir. PVA-ÇB-300HPES’e ait spektrumda zayıf bir omuz olarak beliren 1674 cm^{-1} ’deki bantın çapraz bağlayıcı olan maleik asit/anhidrit yapısındaki -CO-CH=CH- bağ gerilmesinin varlığından ileri geldiği rapor edilmektedir (Nakanishi and Solomon 1977). Bundan başka HPES kumaşta 1714 cm^{-1} ’de C=O gerilme titreşiminden kaynaklanan bant, çapraz bağlı modifiye HPES kumaşta kayma göstererek 1717 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu durumun çapraz bağlanma tepkimesi sonrası PVA ile maleik anhidrit arasında kurulan ester karbonilinden ileri gelebileceği yorumlanabilir. 1173 cm^{-1} ’de gözlenen bant ise maleik asit ile çapraz bağlı PVA yapısındaki C-O-C bağından ileri gelmektedir (Thomas 2011). Literatürde PVA’nın çapraz bağlanması sonrasında oluşan C=O, C=C, C-O-C ve COOH gibi bağların birbiri ile konjugasyona girmesinden dolayı bantlarda kayma olabileceği de ileri sürülmektedir (Qin vd. 2008). Spektrumlardan elde edilen sonuçlara göre PVA’nın maleik anhidrit ile çapraz bağlandığı belirlenmiş olsa da, modifikasyon sonrası yüzeyde değişiklik olması beklenen C-O ve C=O bağları zemin malzemesi olan HPES kumaşta da var olduğundan dolayı FTIR analizi yapıyı açıklamak için yetersiz kalmaktadır. PVA-ÇB-300HPES kumaşın ATR-FTIR spektrumunda çapraz bağlanmanın varlığını gösterir pikler çok iyi ayırt edilemediği için M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış PES kumaşların spektrumları verilmedi.



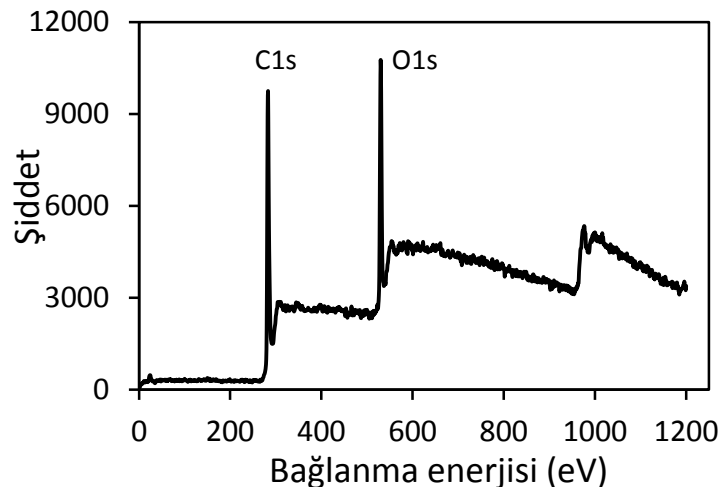
Şekil 4.23 300HPES ve PVA-ÇB-300HPES kumaşlara ait ATR-FTIR spektrumu

4.4.2.2 XPS analizi

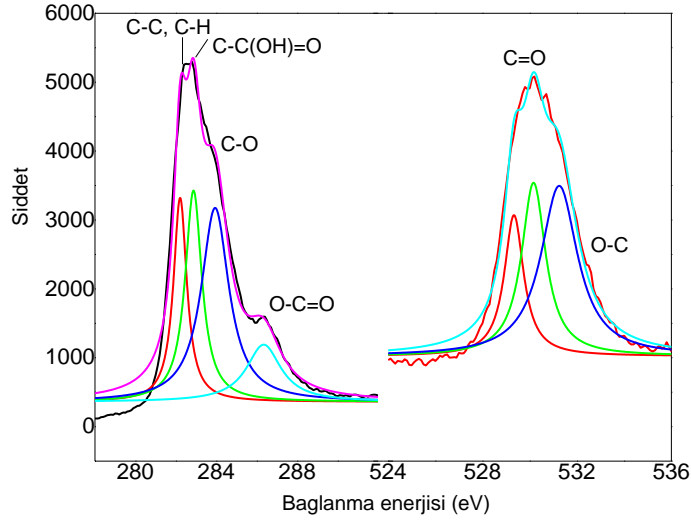
4.24 ve 4.25 'de PVA-ÇB-300HPES kumaşın yüzey elementel bileşimi genel ve kısmi tarama XPS spektrumları ile gösterildi ve sonuçları 300HPES ve PVA/300HPES kumaşlarla kıyaslamalı olarak çizelge 4.7'de özetlendi. Çizelgeden 300HPES ve PVA/300HPES kumaşlara kıyasla PVA-ÇB-300HPES kumaşın C1s pik şiddetinin azaldığı, O1s atom yüzdesi ile O/C bağıl oranının arttığı görülmektedir. Bu durum çapraz bağlama sonrası kumaş yüzeyinde oksijence zengin bir tabakanın varlığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, kısmi tarama spektrumunda daha önce karşılaşılan bağlanma türlerinden farklı olarak 282,8 eV 'da karboksilik asiti/esteri grubuna bağlı karbon (C-C(OH)=O) ve 530,2 eV 'da O-C olmak üzere kimyasal çevresi farklı yeni pikler gözlenmiştir (Davies vd. 1996, Ryan vd. 1996, Uchida vd. 2000, Zhang vd. 2008). Buna göre zemin 300HPES yüzeyinden farklı olan bu bağlanma türlerinden 282,8 eV 'daki pikin maleik anhidritin (O=(O)C-CH=CH-C(O)=O) yapısından ileri geldiği (Greenwood vd. 1994, Ryan vd. 1996, Schiller vd. 2002) ve bu bağlanma türünün varlığının, kumaş yüzeyinde maleik anhidrit ile çapraz bağlı PVA varlığını desteklediği söylenebilir. Bu bağlanmayı destekleyen bir başka bulgu ise, 300HPES ve

PVA/300HPES kumaşta 530,8 eV'da gözlenen O-C bağının PVA-ÇB-300HPES kumaşta daha yüksek enerjiye (531,2 eV) kayması, yeni bir bağ oluşunu sonrası değerlik elektron yükleri değişmesi ile açıklanmaktadır (Cristancho vd. 2013). Kısaca, 531,2 eV'luk bağlanma enerjisi çapraz bağlanma ile oluşan ester yapısındaki (C-O-C=O) eterik oksijenin varlığını göstermektedir (López vd. 1991, Zhou vd. 2007). 530,2 eV'daki pik ise ısıl etki ile su kaybederek kendi molekülleri arasında çapraz bağlanmış (Gohil vd. 2006b) PVA yapısına işaret ediyor olabilir.

Kısmi tarama spektrumundan elde edilen % bağıl bolluk değerleri incelendiğinde ise, 300HPES ve PVA/300HPES kumaşlara kıyasla PVA-ÇB-300HPES kumaştaki C-O ve O-C=O içeriğinin de belirgin derecede arttığı görölmektedir. Benzer durum O1s verilerinin değerlendirilmesinde de ortaya çıkmaktadır. 300HPES zemin kumaşa kıyasla PVA ile fiziksel kaplama sonrası artan O-C bağıl bolluğunun, çapraz bağlı modifikasyon sonrası da arttığı görölmektedir. Ancak PVA-ÇB-300HPES örneğinde zemin 300HPES kumaşından ileri gelen C-O, O-C=O ve O=C bağlanma enerjilerinde kayma olmaması, yüzeydeki 300HPES kumaşla yeni bir bağlanmanın olmadığını düşündürmektedir. Buna göre XPS spektrumlarından elde edilen bulgulara göre, çapraz bağlanma tepkimesinin maleik anhidrit ile PVA arasında sınırlı olduğu sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 4.24 PVA-ÇB-300HPES kumaşın genel tarama XPS spektrumu



Şekil 4.25 PVA-ÇB-300HPES kumaşın C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumları

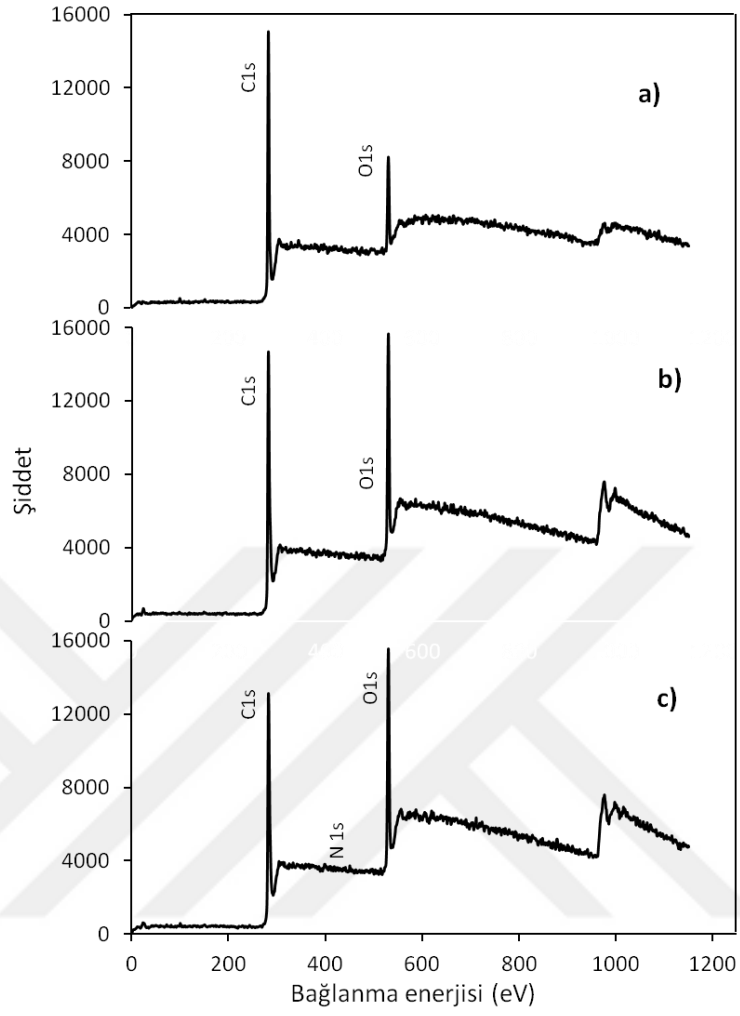
Çizelge 4.7 300HPES, PVA/300HPES ve PVA-ÇB-300HPES kumaşların kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerleri

Örnek	C1s (%)	O1s (%)	O/C	Bağıl bolluk (%)						
				C-C	C-C(OH)=O	C-O	O-C=O	O-C	O-C	
300HPES	74,7	22,2	0,30	72,3	-	19,0	8,7	57,8	42,2	
PVA/300HPES	74,9	25,1	0,34	55,1	-	35,1	9,8	49,2	50,8	
PVA-ÇB-300HPES	73,7	26,3	0,36	20,0	26,0	39,5	14,5	20,7	31,7	47,6

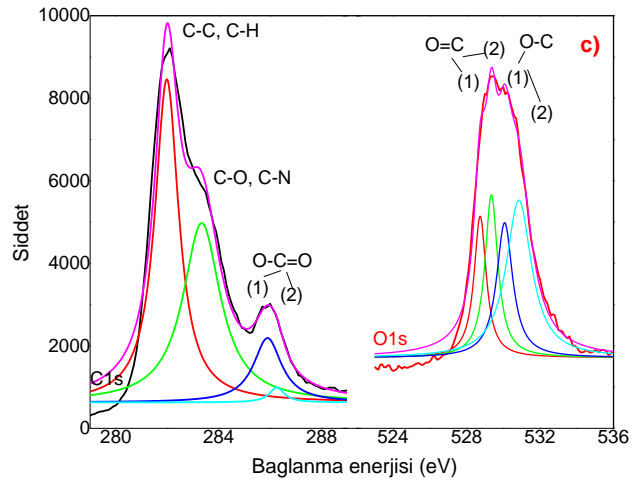
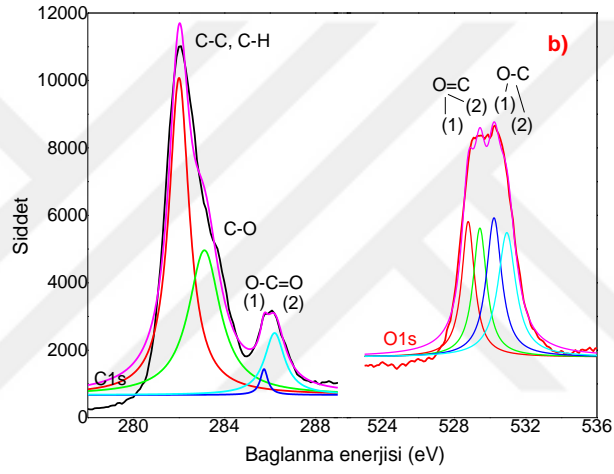
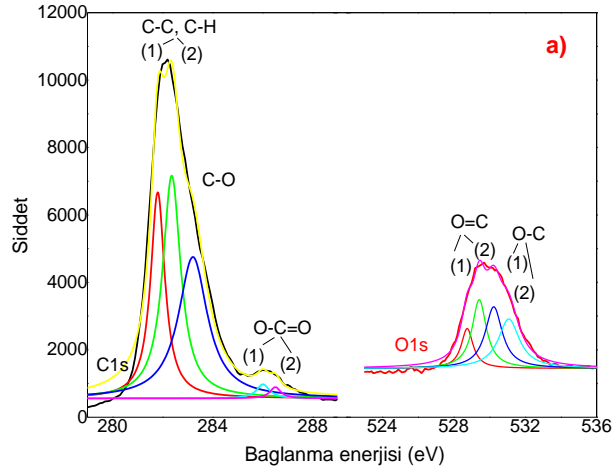
M-PVA polimerleri kullanarak çapraz bağlanma ile modifikasyon işleminden geçmiş 300HPES kumaşlara ait genel ve kısmi tarama XPS spektrumları sırayla şekil 4.26 ve şekil 4.37 'de; bu spektrumlardan elde edilen atom yüzdeleri ve % bağıl bolluk değerleri ise çizelge 4.8 'de verildi. Şekil 4.26 genel olarak incelendiğinde, 300HPES ve sadece PVA-ÇB-300HPES kumaşlara kıyasla tüm M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış 300HPES kumaşlar da C1s pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. O1s pik şiddetleri ise PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES ve PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşlarda artarken, PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES kumaşta belirgin derecede azalmıştır. O/C oranı da PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES kumaşta belirgin derecede azalırken, PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES ve PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşlarda 300HPES ve PVA-ÇB-300HPES kumaşların verilerine yakın olduğu gözlenmiştir. PVA-GMA-

ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşın genel tarama spektrumunda (Şekil 4.27.c) %1,1 oranında N1s pikinin gözlenmesi kumaş yüzeyinde kopolimer yapının varlığını doğrulamaktadır.

Örneklerin kısmi tarama spektrumlarındaki C1s pikleri incelendiğinde, daha önce 300HPES için tanımlanan $\underline{\text{C}}\text{-C}$, $\underline{\text{C}}\text{-O}$, $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$ piklerine ek olarak, PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES spektrumunda 281,8 eV 'da ve tüm modifiyeli kumaşlar da 286,0 eV civarında, farklı pikler tespit edildi. Bu piklerden 281,8 eV 'daki pikin kumaştaki olası kontaminasyondan ileri geldiği, 286,0 eV 'daki piklerin ise zemin 300HPES 'deki $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$ bağından farklı olarak her üç kopolimerin metakrilat grubundaki $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$ yapısından ileri geldiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, daha önce PVA-ÇB-300HPES kumaşta maleik anhidritten ileri gelen $\text{HC}\underline{\text{C}}\text{(OH)=O}$ bağına ait pike modifiye polimer ile çapraz bağlı örneklerde rastlanamamış ve bu durum incelenen yüzeylerde M-PVA polimer sinyallerinin maleik anhidrite kıyasla daha yüksek alınabildiği şeklinde yorumlanmıştır. Örneklerin O1s spektrumlarında ise, zemin 300HPES kumaşta daha önce sırayla 529,4 eV ve 530,8 eV 'da gözlenen $\underline{\text{O}}\text{=C}$ ve $\underline{\text{O}}\text{-C}$ piklerine ek olarak, 528,8 eV ve 530,2 eV 'da yeni pikler gözlenmiş, zemin piklerinde ise herhangi bir kayma tespit edilmemiştir. Bu piklerden 528,9 eV 'daki pikin farklı kimyasal çevreye sahip $\underline{\text{O}}\text{=C}$ bağına ait olduğu ve bu pikin varlığının, C1s spektrumlarında da gözlenen modifiye polimerlerdeki metakrilat yapısını desteklediği söylenebilmektedir. 530,2 eV 'daki pikin ise, daha önce PVA-ÇB-300HPES kumaşta da gözleendiği gibi modifiye polimer yapısındaki PVA 'nın kendi zincirleri arasında ısı etkisi ile çapraz bağlanması ile kurulan $\text{C-}\underline{\text{O}}\text{-C}$ bağına işaret ettiği düşünülmektedir. Buna göre gerek modifikasyonda kullanılan M-PVA polimerlerinin yüzeyde homojen dağılmaması, gerek yüzeydeki kaplama kalınlığının analiz metodunun duyarlık sınırının üzerinde olması (5 nm) gibi olası nedenlerden dolayı modifiye polimerler ile çapraz bağlı kumaşların XPS spektrumlarından çapraz bağlanmanın mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır.



Şekil 4.26 a. PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşlara ait C1s ve O1s genel tarama XPS spektrumları



Şekil 4.27 a. PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaşlara ait C1s ve O1s kısmi tarama XPS spektrumları

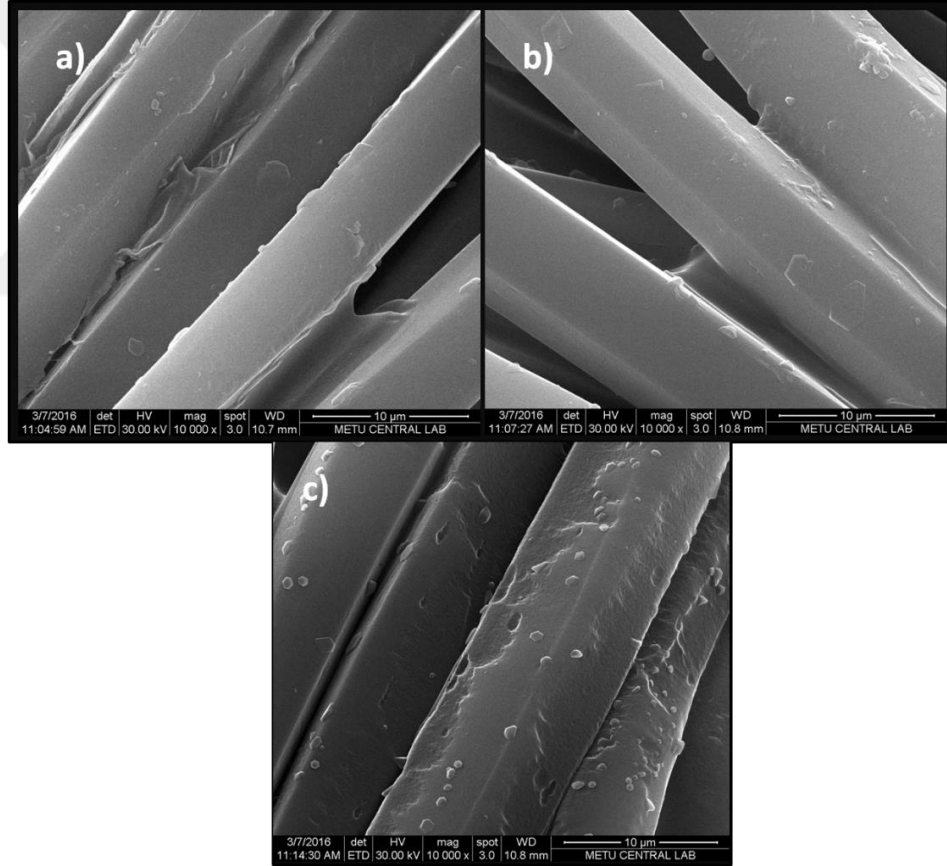
Çizelge 4.8 M-PVA polimerlerinin çapraz bağlanması ile modifiye edilmiş 300HPES kumaşların kısmi ve genel tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerleri

Örnek	C1s (%)	O1s (%)	O/C	Bağıl bolluk (%)				
				C-C	C-O veya C-N	O-C=O	O=C	O-C
300HPES	74,7	22,2	0,30	72,3	19,0	8,7	57,8	42,2
PVA-ÇB-300HPES	73,7	26,3	0,35	20,0	39,5	14,5	20,7	31,7 ve 47,6
PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES	84,5	14,8	0,18	25,8 ve 35,4	36,2	1,6 ve 1,1	13,3 ve 27,6	29,6 ve 29,5
PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES	77,3	22,7	0,29	49,1	36,0	12,4 ve 2,6	22,1 ve 22,4	27,1 ve 28,3
PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES	72,4	26,2	0,36	46,6	41,0	11,0 ve 1,4	17,2 ve 21,1	21,8 ve 39,9

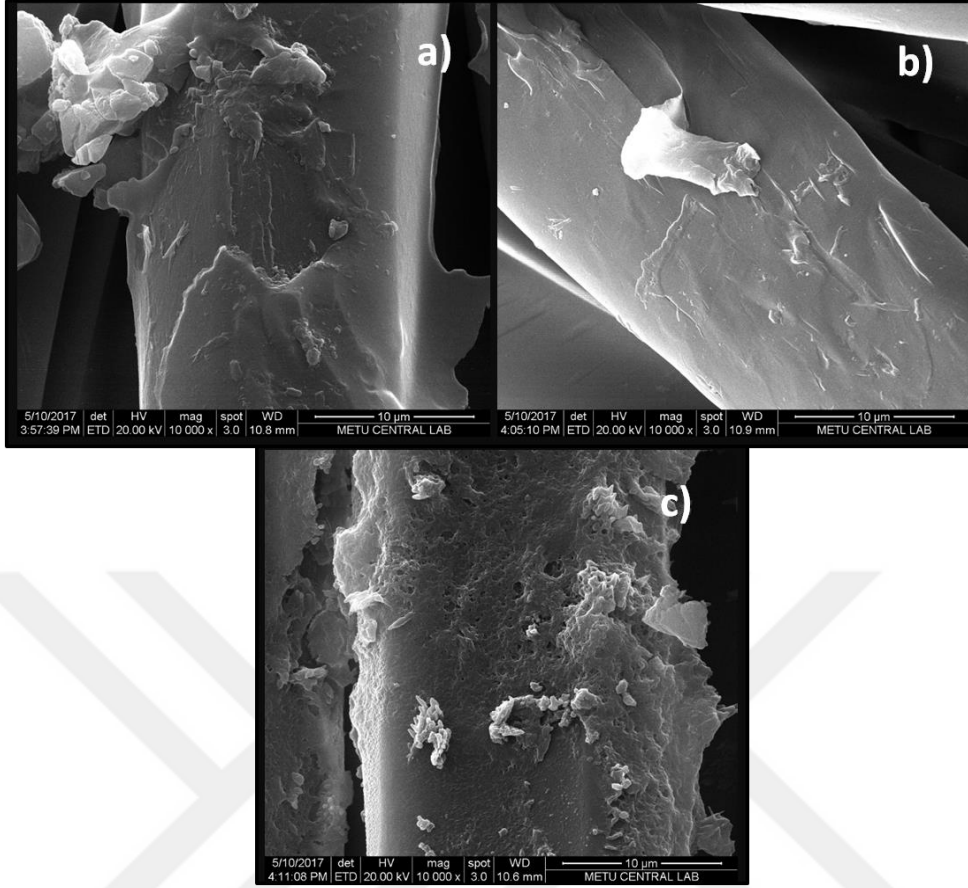
4.4.2.3 SEM görüntüleri

Maleik anhidrit kullanılarak hazırlanan PVA-ÇB-UPES ve 2 farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşlar ile hazırlanan PVA-ÇB-100HPES ve PVA-ÇB-300HPES kumaşların SEM mikrografları şekil 4.28 'de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, çapraz bağlanma sonrası tüm kumaş yüzeylerinin PVA ile homojen bir film gibi kaplandığı ve bu kaplamanın bazı bölgelerde lifler arasında örtü gibi bir görüntü oluşturduğu görülmektedir. Çapraz bağlanma ile modifikasyon sonrası 100HPES kumaş yüzeyi daha pürüzsüz ve UPES 'e göre önemli bir morfolojik değişim göstermezken (Şekil 4.28.b), 300HPES kumaşta ise hidrolizin yüksek olmasından ileri gelen çukur görüntüleri PVA ile çapraz bağlı modifikasyon sırasında yüzeyin film gibi kaplanması ile farkedilmemektedir (Şekil 4.28.c). Kumaşların yüzeyinde, özellikle 300HPES kumaş ile hazırlanan modifiye kumaşta daha belirgin bir şekilde gözlenen, düzgün geometrik şekillere sahip parçacıkların yıkama ile uzaklaşmadan yüzeyde kalan maleik anhidrit kalıntıları olabileceği söylenebilir.

M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış 300HPES kumaşların SEM mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.29), PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES kumaş yüzeyinde büyük polimer yığınları görülse de, kaplamanın homojen ve daha yoğun bir örtü şeklinde olduğu görülmektedir. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES kumaş yüzeyindeki kaplamanın fiziksel modifikasyondaki görüntülere de benzer şekilde daha gözenekli ve süngerimsi bir yapıda kaplandığı dikkat çekmektedir. (Singh vd. 2017) de çalışmalarında, γ -ışıması ile çapraz bağlanmış yarı iç içe geçmiş ağ yapılı PVA-PNVP hidrojelinin SEM mikrograflarında farklı büyüklüklerde gözeneklere rastladıklarını rapor etmiştir. Bu SEM görüntüsüne göre PVA-GMA-ko-PNVP birimleri arasında maleik anhidrit yardımıyla olası çapraz bağlar oluşmuş olabilir.



Şekil 4.28 PVA ile çapraz bağlanarak modifiye edilmiş UPES ve farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA-ÇB-UPES, b. PVA-ÇB-100HPES, c. PVA-ÇB-300HPES



Şekil 4.29 M-PVA polimerlerinin çapraz bağlanması ile hazırlanan modifiye HPES kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-ÇB-300HPES

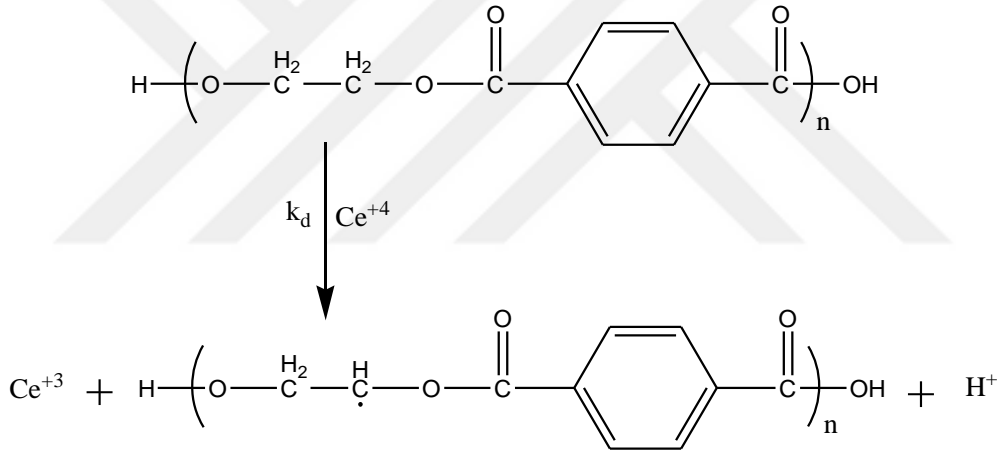
4.4.3 Aşılama ile kimyasal modifikasyon

4.4.3.1 PVA'nın PES kumaşa aşılması

PES lif/kumaş yüzeylerinin aşılama ile kimyasal olarak modifikasyonunda, radikalik aşılama polimerizasyonu tekniği en sık başvurulan yöntemlerden biridir. Bu yöntemle aşılama polimerinin taşıdığı birçok özellik PES lif/kumaş yapısına kazandırılmaktadır. Çalışmanın bu basamağında da PES kumaş yüzeylerine PVA ve M-PVA polimerlerinin uygun radikalik başlatıcılar ve redoks yükseltgenleri yardımı ile aşılması ile modifikasyonu incelendi. Çalışmada, PES'in aşılama kopolimerlerinin hazırlanmasında sıklıkla tercih edilen radikalik başlatıcılardan BPO ve AIBN ile aşılama çalışmalarında

çok rastlanmayan APS ve Ce (IV) tuzlarından $Ce(NH_4)_2(SO_4)_3$ (CAS) redoks başlatıcısı tercih edildi.

Ce (IV) tuzları, literatürde PET 'e aşılama çalışmalarında kullanımına az rastlanan bir redoks başlatıcısıdır (Chansook and Kiatkamjornwong 2003, Ma, Z vd. 2005). Ce (IV) tuzları, etkileştirildiği makromolekülün sahip olduğu OH, COOH, SH gibi fonksiyonlu gruplar ile kompleks oluşturmakta ve kendisi Ce(IV) 'den Ce(III) 'e indirgenirken makromolekülden H kopararak makroradikal oluşturmaktadır (Katai vd. 1963, Pradhan vd. 1982, Subramanian and Santappa 1968). Ce(IV) kullanılarak PES yüzeyinde yürütülen aşı polimerizasyonunun başlama basamağının şekil 4.30 'da verilen mekanizma üzerinden gerçekleştiği rapor edilmiştir (Chansook vd. 2003).

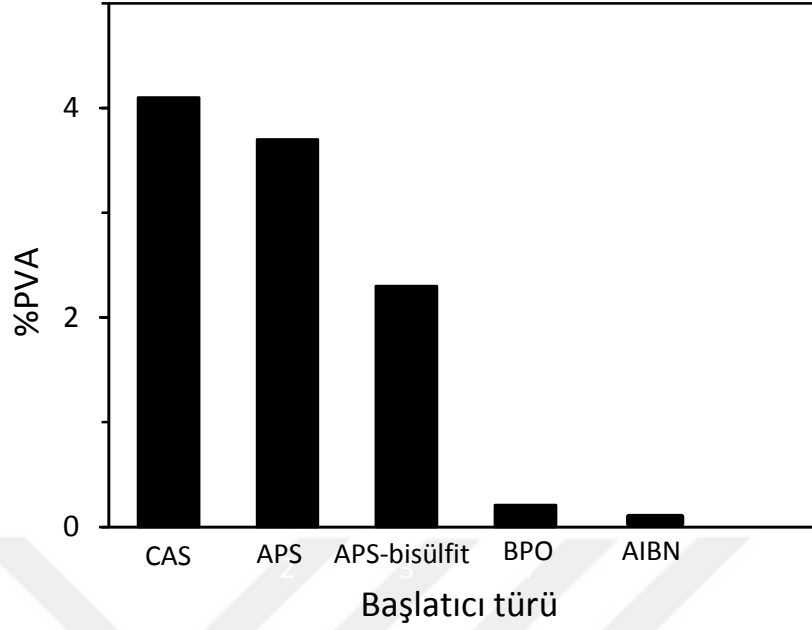


Şekil 4.30 PES yüzeyinde Ce(IV) kullanılarak makroradikal oluşumu(Chansook ve Kiatkamjornwong 2003)

Başlatıcıların polimerizasyonun başlama basamağındaki etkinliklerinin farklı olmasından dolayı UPES ve HPES kumaşların, belirlenen işlem sıcaklığında her bir başlatıcı çözeltisi ile 5 dk süre ile etkileşmesi sağlandı. Daha sonra aşılacak PVA ve M-PVA polimerlerinin çözeltisi bu yüzeye uygulandı. Böylece bu koşullarda başlatıcı türlerinin kumaş yüzeylerine aşılacak PVA miktarına etkisi incelendi. Bu amaçla, 100HPES gibi düşük hidroliz derecesine sahip kumaş seçilerek kumaş yüzeyinde PVA aşılama deneyleri gerçekleştirildi. 4 farklı başlatıcının kullanılmasıyla yapılan aşılama çalışmaları sonunda HPES yüzeyinden yıkama ile uzaklaşmayan PVA

miktarlarının değişimi Şekil 4.31 'de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi incelenen aşılama koşullarında AIBN ve BPO gibi PET için bilinen başlatıcılar ile PES 'e aŐılanan PVA miktarları (sırasıyla, % 0,2 ve % 0,1) ok düşük olarak gözlendi. APS, APS-bisülfit ve CAS başlatıcıları ile gözlenen kütle artıŐları ise nisbeten yüksekti. En yüksek PVA içeriğine sahip kumaş CAS ile yapılan aşılama deneyinde elde edildi. Ayrıca APS ve APS-bisülfit başlatıcıları kullanılarak hazırlanan PVA aŐılanmıŐ PES (PVA-g-UPES ve PVA-g-100HPES) kumaşlarda PVA ilavesi sonrası kurutma işlemi sırasında kumaş yüzeyinde belirgin derecede sararmalar gözlendi. Bu nedenle APS ile aŐılanan PVA miktarları CAS 'inkilere yakın ve APS 'nin CAS ' a göre ekonomik olmasına rağmen çalışmalarda tercih edilmedi.

Radikalik başlatıcı bozunma tepkimelerinin birinci dereceden kinetiğe uyduğu varsayılarak ($\tau_{1/2} = \ln 2 / k_d$), 120 oC gibi yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilen aşılama tepkimesinde, radikal oluŐma yarı ömrünün ($\tau_{1/2}$) birkaç dk gibi kısa bir sürede olabileceği (izelge 4.9) ve bu nedenle PES kumaş yüzeyinde aşılama işleminin bu sıcaklıkta kısa sürede gerçekleŐebileceęini desteklemiŐtir. (Liu and Sun 2008). Buna göre izelge 4.9'da sunulan veriler değerlendirildiğinde, aşılama ile modifikasyon işlemlerinde uygun yükseltgen olarak seçilen CAS ile 120 oC'de 20 dk lık sürenin PVA 'nın aŐılanması için yeterli olabileceği kanısına varıldı.



Şekil 4.31 PES kumaş yüzeyine aşıl原因an % PVA miktarının başlatıcı türü ile değişimi

(PES: 100HPES, PVA derişimi: % 3 (w/V), başlatıcı derişimi: CAS: 0,05M, APS: 0,07M, APS- bisülfid: 0,05-0,025M, BPO: 0,02M, AIBN: 0,02 M, süre: 20 dk, sıcaklık: 120°C)

Çizelge 4.9 Aşıl原因ada kullanılan ısısal başlatıcıların farklı sıcaklıklardaki bozunma hız sabitleri ve bu değerlerinden hesaplanan $\tau_{1/2}$ değerleri

Başlatıcı	Sıcaklık (°C)	Bozunma hız sabiti, k_d (s^{-1})	E_a (J/mol)	k_d (120 °C)	$\tau_{1/2}$ (dk) 120°C'de
AIBN	50	$2,2 \times 10^{-6}$	130616,8	$1,09 \times 10^{-2}$	1,06
	70	$3,2 \times 10^{-5}$			
	100	$1,5 \times 10^{-3}$			
BPO	60	$2,0 \times 10^{-6}$	142508,9	$5,19 \times 10^{-3}$	2,2
	78	$2,3 \times 10^{-5}$			
	100	$5,0 \times 10^{-4}$			
APS	60	$1,93 \times 10^{-5}$	62622,3	$6,10 \times 10^{-4}$	18,9
	80	$6,9 \times 10^{-5}$			

Literatürde yapılan çalışmalar başlatıcının nükleofilitesinin artmasıyla hidrojen koparma yeteneğinin artacağını göstermiştir (Pryor vd. 1982, Sheldon and Kochi 1970). APS başlatıcısının PET'e olan affinitesinin düşük olmasından dolayı PET'e aşıl原因a çalışmalarında kullanımına çok az rastlanmıştır, çalışmalarda UV ile uyarım ya da başka bir radikalik başlatıcı kullanımı gibi ilave yöntemlere başvurulmuştur (Chen vd. 2002,

Chen vd. 2006, Liu vd. 2008). Bu çalışmada ise APS, ısıl radikalik başlatıcı olarak yalnız veya bisülfid indirgeyici kimyasalı ile birlikte redoks tepkimesi verecek şekilde kullanıldı.

APS ile kumaşların sararmasının önüne geçebilmek ve seçilen CAS yükseltgeni ile aşılana PVA miktarına sıcaklığın da etkisini incelendi ve sonuçlar çizelge 4.10 'da listelendi. Çizelgeden görüldüğü gibi aşılama sıcaklığının 120 °C den 70 °C 'ye kadar düşürülmesi ile CAS ile hazırlanan kumaşların % PVA değerlerinin % 4.1 'den % 1 'e kadar düştüğü gözlemlendi. Bu düşüş, başlatıcı redoks sisteminin bozunma hızının düşmesi ve PVA zincirinin hareketliliğinin düşmesi nedeniyle PET zinciri yüzeyinde oluşan makroradikalere olan difüzyonunun azalması ile açıklanabilir (Rahman vd. 2000).

APS başlatıcısı ile aşılama 70 °C den 120 °C ' e kadar uygulanan her sıcaklıkta PVA 'nın ilavesinden sonra yapılan sıcaklık artışına bağlı olarak kumaşta artan şiddette kahverengi bölgelerin oluştuğu gözlemlendi. Sonuç olarak aşılama sıcaklığının düşürülmesine rağmen APS ile yürütülen deneylerde istenmeyen kumaş sararmasının önüne geçilemedi.

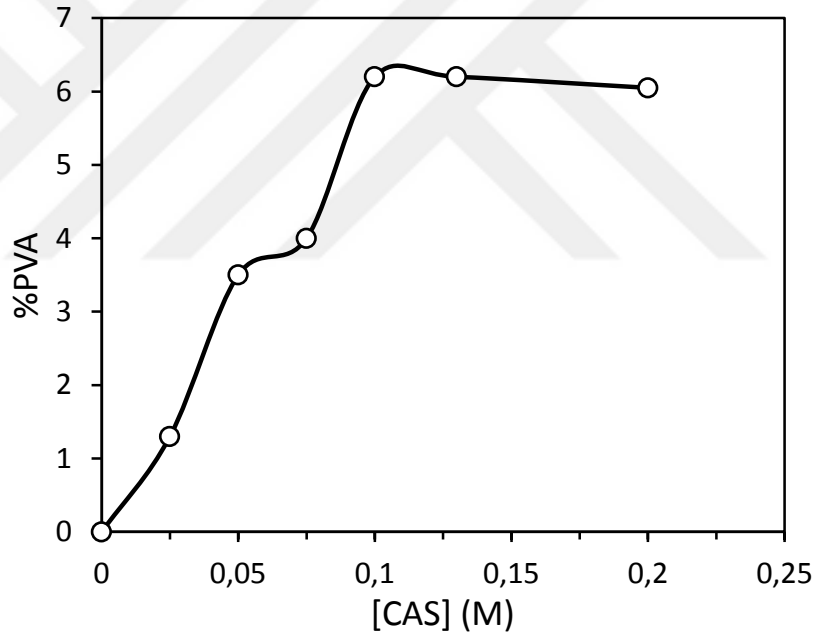
Çizelge 4.10 APS ve CAS başlatıcıları kullanılarak PES kumaş yüzeyine PVA 'nın aşılama ile modifikasyonunda kumaşların içerdiği % PVA miktarına sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	APS	CAS
120	3,7	4,1
100	5,1	1,3
90	2,0	1,5
80	2,9	1,1
70	3,3	1,2

(PES:100HPES, [APS]: 0,07 M, [CAS]: 0,05 M, PVA derişimi: % 3 (w/V), süre: 20 dk)^

PES kumaşlara aşılana % PVA miktarı üzerine CAS derişiminin etkisi incelendi ve elde edilen veriler şekil 4.32'de grafiğe geçirildi. Şekilden görüldüğü gibi kumaş

yüzeyine uygulanan CAS derişiminin 0,1 M 'a kadar artırılması ile kumaşların içerdiği % PVA miktarı düzenli olarak atarken, bu derişim değerinden sonra önemli bir değişim göstermedi ve en yüksek % PVA miktarı 0,1 M CAS ile yürütölen aşılama ile elde edildi. CAS derişiminin artması ile, şekil 4.31 mekanizmasında önerildiği gibi, PET makroradikallerinin sayısının artmasına, böylece aşılama PVA zincir sayısının ve kumaşa aşılama % PVA miktarının artmasına yol açmaktadır. Başlatıcı derişiminin daha fazla artırılması ile PES yüzeyinde oluşturulan makroradikallerin başlatıcı radikalleri ile de zincir sonlanma tepkimesi vermesi olasılığı radikal sayısında azalmaya bağlı olarak % PVA içeriğinde ve aşılama düşmeye yol açtığı söylenebilir (Bhattacharyya and Maldas 1984). Benzer sonuçlar literatürde de gözlenmiştir (Pourjavadi vd. 2003, Rahman vd. 2000)



Şekil 4.32 PES kumaş yüzeyine aşılama % PVA miktarının CAS derişimi ile değişimi (PES: 100HPES, PVA derişimi: % 3(w/V), süre: 10dk, sıcaklık: 120 °C)

4.4.3.2 M-PVA polimerlerinin PES kumaşa aşılama

HPES kumaşların M-PVA polimerleri kullanarak aşılama ile modifikasyonunda, kopolimer yapıların kumaşa uygulanması işlemleri ticari uygulanabilirlik açısından

istenilen hedef ürüne ulaşmada uygun bulunmadı. Bu nedenle aşılama deneyleri UPES ve farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşlarla M-PVA polimerleri kullanarak 0,1 M CAS yükseltgeni ile gerçekleştirildi ve aşılama % M-PVA değerleri çizelge 4.11 'de verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi PVA aşılama kumaşlara kıyasla, M-PVA polimerleri aşılama kumaşlardaki % kütle artışı değerleri daha küçüktü. Bu durumun, yüzeydeki PES makroradikalleri ile aşılama tepkimesi verecek M-PVA polimerlerindeki OH gruplarından oluşabilecek makroradikallerin, sterik engelli yapısından dolayı yüzeye yanaşamaması ve bu nedenle daha az sayıda zincirin aşılama bir sonucu olduğu düşünülmektedir. PVA ve M-PVA polimerlerinin PES kumaş yüzeyine aşılama ile ilgili ayrıntılı bilgi, ilerleyen bölümde verilen XPS analizleri ile belirlenmiş olup ve şekil 4.35 'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Farklı hidroliz derecesine sahip PES kumaşlara M-PVA polimerlerinin aşılama sonrası elde edilen % M-PVA verileri

Kumaş	% M-PVA		
	PVA-ko-PGMA*	PVA-ko-PHEMA*	PVA-GMA-ko-PNVP**
UPES	2,3	1,4	1,4
100HPES	2,6	2,0	1,7
200HPES	2,8	2,1	2,3
300HPES	3,6	2,1	2,3

* PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PHEMA kopolimerleri DMF çözücü ortamında, PVA-GMA-ko-PNVP ise NMP çözücü ortamında uygulandı.

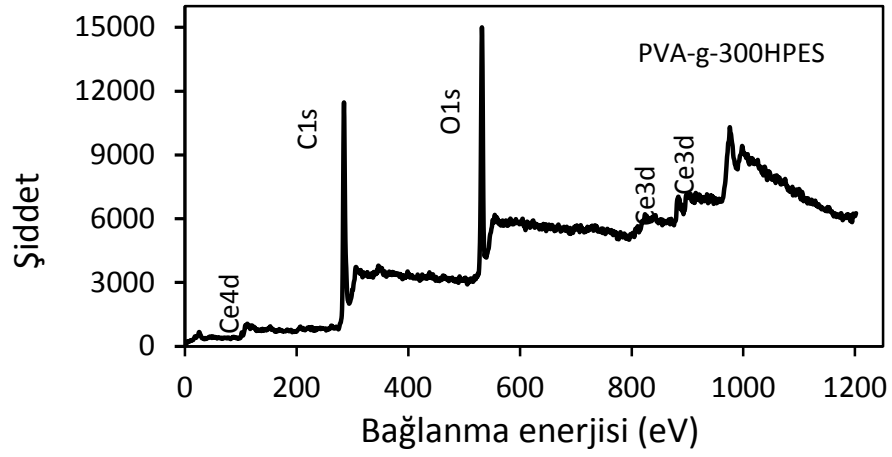
([CAS]: 0,1 M, M-PVA polimer çözeltisi: %3(w/V), sıcaklık: 120 °C, süre 10 dk)

4.4.4 Karakterizasyon çalışmaları

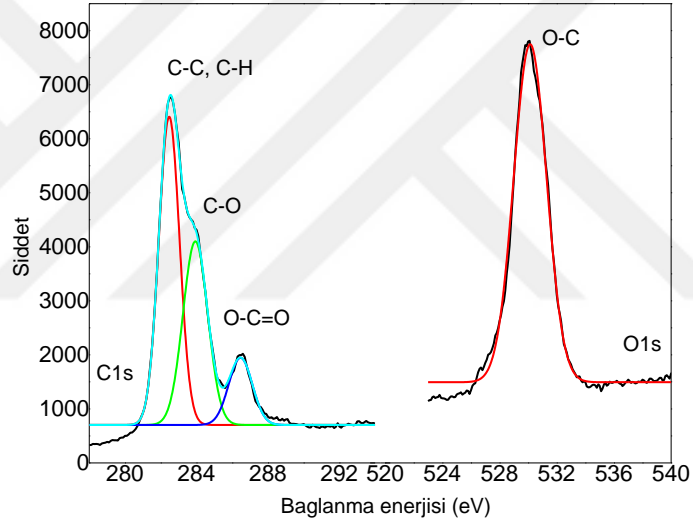
4.4.4.1 XPS analizleri

Şekil 4.33 4.34'de PVA-g-300HPES kumaşa ait genel ve kısmi tarama XPS spektrumları verildi ve spektrumlardan elde edilen veriler ise daha önce verilen 300HPES ve PVA/300HPES'e ait veriler ile kıyaslamalı olarak çizelge 4.12'de özetlendi. Buna göre 300HPES ve PVA/300HPES kumaşlara kıyasla PVA-g-300HPES kumaşta C1s pik şiddetinde önemli bir değişim olmazken, C1s atom yüzdesinin azaldığı, buna karşın O1s pik şiddetinin, O1s yüzdesi ile O/C bağıl oranının belirgin

derecede arttığı görülmektedir. Genel tarama spektrumunda görülen Ce iyonlarının varlığı ise aşılama sonrası yıkama ile uzaklaşmamış başlatıcı kalıntısı olduğunu göstermektedir ve bu durumun O1s pik şiddetinin yüksek olmasında etkili olmuş olabileceği düşünülmektedir. PVA-g-300HPES kumaşın C1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde, C-O % bağlı bolluğu 300HPES kumaşa kıyasla belirgin derecede artarken, PVA/300HPES kumaşa kıyasla ise önemli bir değişme göstermediği görülmektedir. PVA-g-300HPES kumaşın O1s spektrumunda ise, zemin 300HPES kumaşa ait O=C bağlanma türüne ait pik gözlenmezken, O-C bağlanma türü ise 530,1 eV'da yüksek şiddette tek bir pik vermiştir. Bu pik, yüzeyde 300HPES kumaşa ait O-C bağından (531 eV) farklı bir kimyasal çevreye sahip O-C bağının varlığına işaret etmektedir. Bu durumda, aşılama sonrası yüzeyden yoğun bir şekilde PVA sinyalinin alındığı söylenebilmektedir. Ancak fiziksel kaplı PVA/300HPES kumaşa ait kısmi tarama spektrumunda bu pikin olmayışı, PVA-g-300HPES kumaş yüzeyinde kimyasal bir değişimin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Buna göre aşılama sonrası PET zinciri üzerinde yeni bir O-C bağı kurulduğu ve PVA'nın -OH grubu üzerinden PET zincirine aşılandığı söylenebilir. Literatürde Ce (IV) tuzları ile PVA'ya yapılan aşılama çalışmalarında da, PVA'nın -OH grubu ile Ce⁺⁴ arasında oluşan kompleksin bozunarak oksijen üzerinden bir makroradikal oluşturduğu ve aşı kopolimerizasyonun bu noktadan ilerlediği bildirilmiştir (Alghezawi vd. 2005, Chiang and Huang 1993, Chowdhury 1998, Ma, Z Y vd. 2005). Literatür ve XPS analizinden edinilen bu bilgilere göre PVA'nın PES kumaş yüzeyine olası aşılama mekanizması şekil 4.35'de şematize edilmiştir. Buna göre, Ce⁺⁴ ile PES yüzeyinde radikalik merkezler oluşturulduktan sonra, yüzeydeki diğer Ce⁺⁴ iyonları ile PVA'nın alkol grubu arasında oluşan kompleksin bozunarak PVA makroradikalleri verdiği ve bu makroradikallerin de yüzeydeki radikalik bölgelere kimyasal olarak bağlandığı düşünülmektedir.



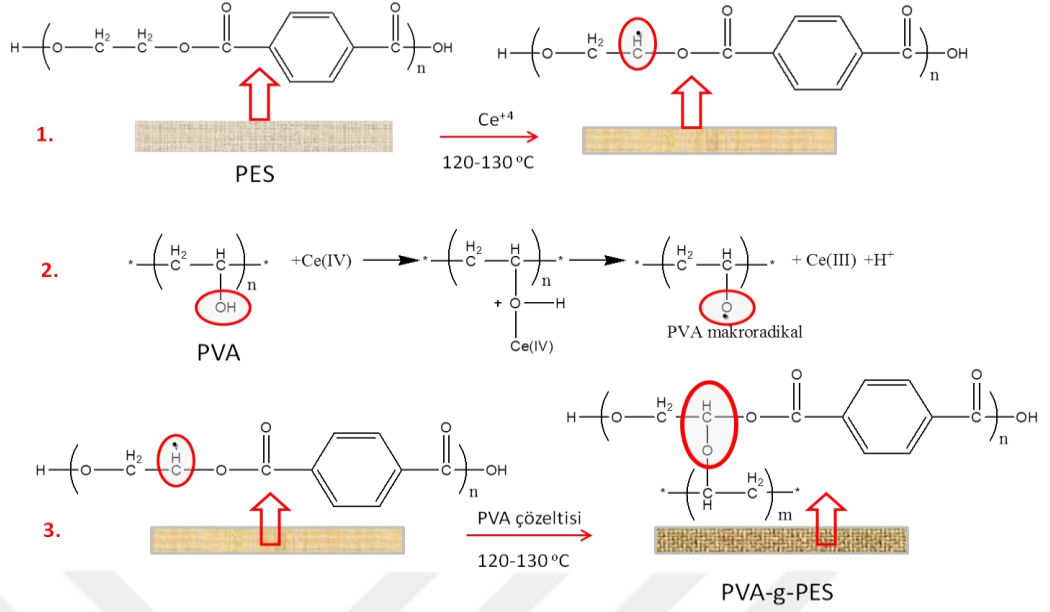
Şekil 4.33 300HPES ve PVA-g-300HPES kumaşlara ait genel tarama XPS spektrumları



Şekil 4.34 PVA-g-300HPES kumaşın C1s ve O1s kısmi taramalarına ait XPS spektrumu

Çizelge 4.12 300HPES, PVA/300HPES ve PVA-g-300HPES kumaşların kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerlerinin kıyaslamalı sonuçları

Örnek	C1s (%)	O1s (%)	O/C	Bağıl bolluk (%)				
				C-C	C-O	O-C=O	O=C	O-C
300HPES	74,7	22,2	0,30	72,3	19,0	8,7	57,8	42,2
PVA/300HPES	74,9	25,1	0,34	55,1	35,1	9,8	49,2	50,8
PVA-g-300HPES	66,7	31,0	0,47	50,9	36,4	12,7	-	100



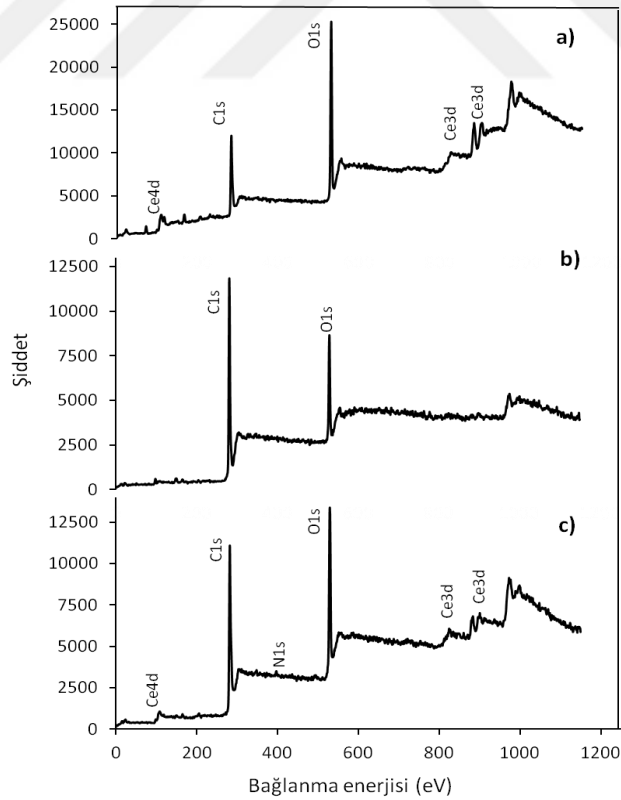
Şekil 4.35 PVA'nın PES yüzeye Ce(IV) iyonu ile aşılması

M-PVA polimerleri aşılansmış 300HPES kumaşın genel ve kısmi tarama XPS spektrumları ile bu spektrumlardan elde edilen bağlanma türlerine ait veriler sırayla şekil 4.36 - 4.37 ve kıyaslamalı olarak çizelge 4.13'de sunuldu. Buna göre M-PVA polimerleri aşılansmış kumaşların genel tarama spektrumları incelendiğinde, 300HPES kumaşa kıyasla PVA-ko-PGMA-g-300HPES ve PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşların O1s şiddeti ile O/C bağıl oranlarının belirgin derecede arttığı, PVA-ko-PHEMA-g-300HPES kumaşının ise azaldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra PVA-ko-PGMA-g-300HPES ve PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşların spektrumlarında gözlenen Ce(IV) iyonlarının varlığı, kumaşlarda yıkama ile uzaklaşmamış başlatıcı kalıntısının bulunabileceğini göstermektedir. PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES ait genel tarama spektrumunda ise % 0,8 oranında gözlenen N1s pikinin varlığı, modifiye polimer yapısındaki PNVP polimerinin varlığını doğrulamaktadır.

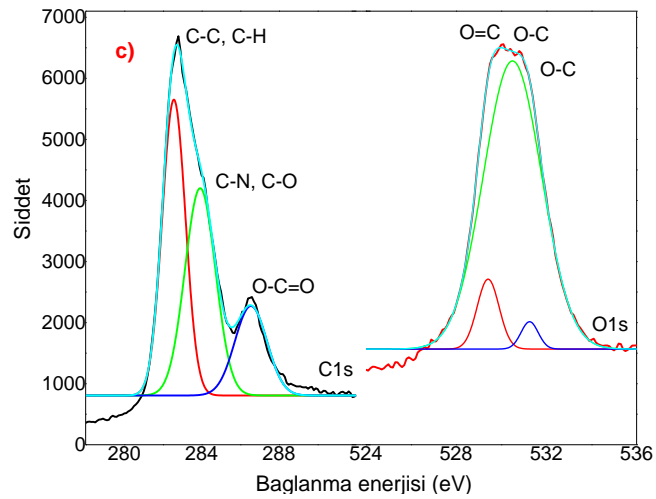
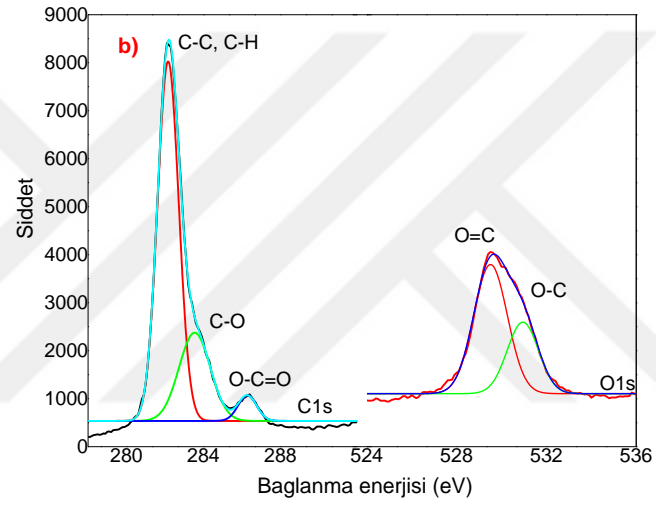
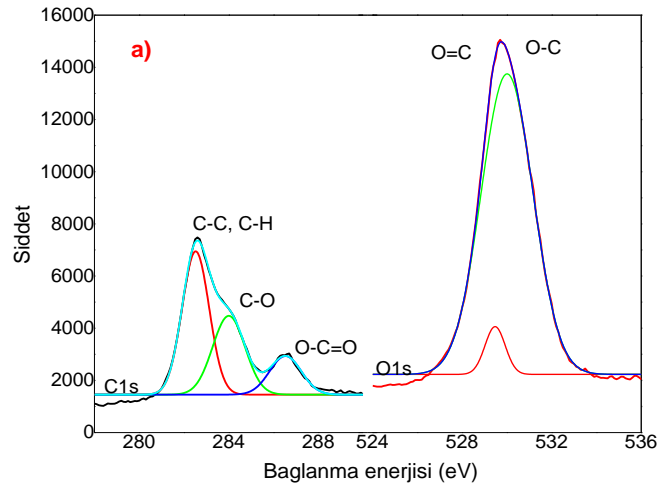
M-PVA aşılansmış kumaşların kısmi tarama spektrumları incelendiğinde, daha önce 300HPES ve PVA-g-300HPES örneklerinde C1s ve O1s atomları için tanımlanan $\underline{C}-C$, $\underline{C}-O$, $O-\underline{C}=O$, $\underline{O}=C$ ve $\underline{O}-C$ piklerine ek olarak PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşta 283,9 eV'da $\underline{C}-N$ piki de gözlenmiştir (Wang vd. 2009). Ayrıca PVA-ko-PGMA-g-300HPES ve PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşların O1s spektrumunda 300HPES'e kıyasla $\underline{O}-C$ piklerinin sırayla 530,0 eV ile 530,5 eV'a

kaydı gözlenmiştir. Bu bulgu, bu kumaşların da PVA-g-300HPES kumaşta olduğu gibi PES yüzeyine PVA'nın oksijen atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Daha önce PVA-g-300HPES kumaş için önerilen aşılama mekanizmasının PVA-GMA-ko-PNVP ve PVA-ko-PGMA modifiye polimerleri için de geçerli olduğu ancak PVA-ko-PHEMA kopolimerinin ise incelenen koşulda yüzeye aşılama yapılamadığı ve H-bağı gibi fiziksel etkileşimler ile PES yüzeyinde tutunmuş olabileceği söylenebilir.

Kumaşların bağlanma türlerine ait % bağıl bolluk değerleri 300HPES kumaşla kıyaslandığında (Çizelge 4.9), PVA-ko-PGMA-g-300HPES ve PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşlarda C-C değerinin azaldığı buna karşın C-O ve O-C=O değerlerinin ise iki kata kadar arttığı görülmektedir. Bu durum zemin kumaşa kıyasla yüzeyde metakrilat yapısında M-PVA polimerlerinin varlığını göstermektedir. PVA-ko-PHEMA-g-300HPES kumaşta ise C-C değerinde önemli bir değişim olmazken, C-O değerinin az oranda arttığı, O-C=O değerinin ise azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.36 a. PVA-ko-PGMA-g-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-g-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşlara ait genel tarama XPS spektrumları



Şekil 4.37 a. PVA-ko-PGMA-g-300HPES, b. PVA-ko-PHEMA-g-300HPES, c. PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES kumaşlara ait kısmi tarama XPS spektrumları

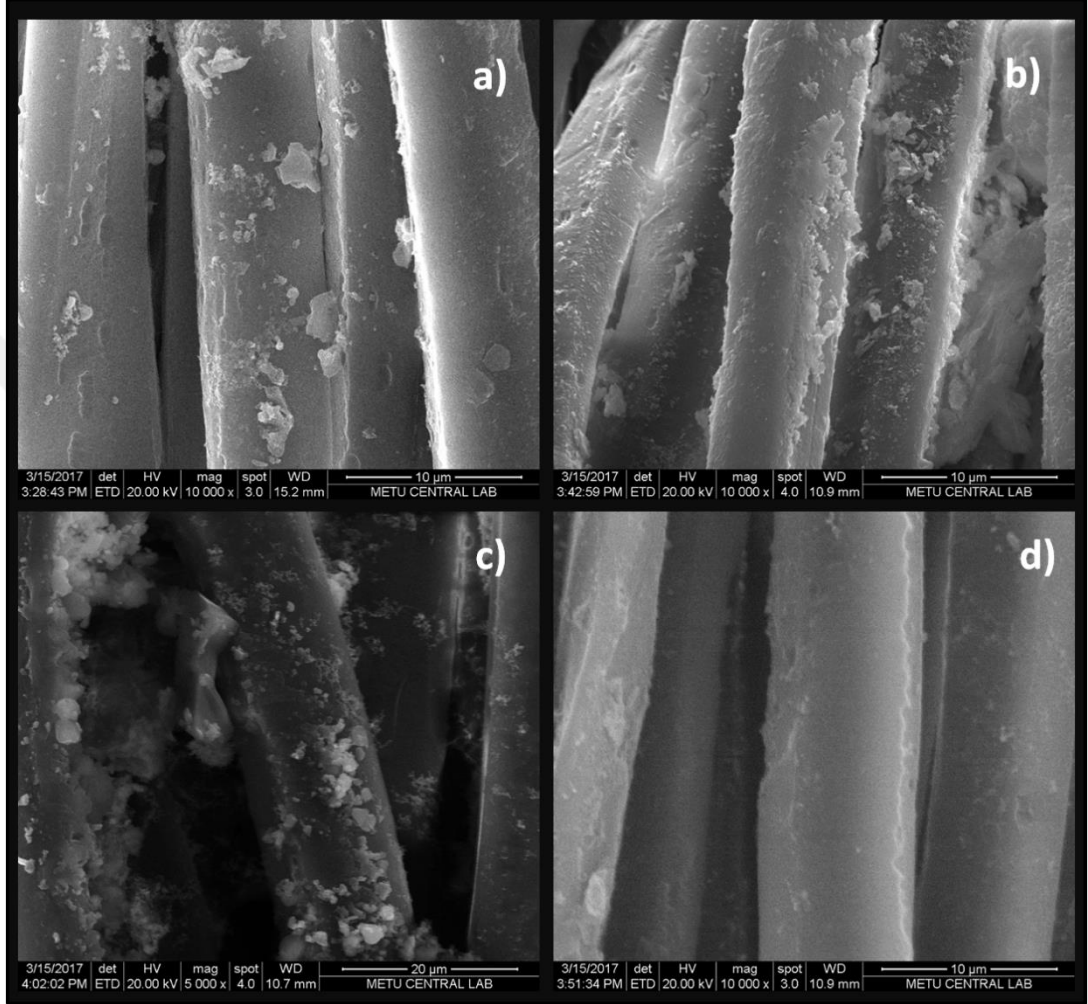
Çizelge 4.13 M-PVA polimerleri aşılammış 300HPES kumaşların kısmi tarama XPS spektrumlarından elde edilen atom yüzdeleri ve bağlanma türlerine ait % bağıllık değeriinin kıyaslamalı sonuçları

Örnek	C1s (%)	O1s (%)	O/C	Bağıllık (%)					
				C-C	C-O	O-C=O	O=C	O-C	
300HPES	74,7	22,2	0,30	72,3	19,0	8,7	57,8	42,2	
PVA-g-300HPES	66,7	31,0	0,47	50,9	36,4	12,7	-	100	
PVA-ko-PGMA-g-300HPES	49,4	43,4	0,88	50,7	33,3	16,0	5,8	94,2	
PVA-ko-PHEMA-g-300HPES	79,6	18,6	0,23	70,3	25,4	4,0	66,0	34,0	
PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES	69,3	28,6	0,41	42,7	39,4	17,9	8,2	89,3	2,5

4.4.4.2 SEM görüntüleri

PVA ve M-PVA polimerleri aşılammış kumaşların SEM mikrografları şekil 4.38 'de görülmektedir. Mikrograflardan görüldüğü gibi, PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri aşılammış kumaş haricindeki diğeri örneklerin yüzeyindeki aşılammış polimer tabakasının tanecikli bir görüntü sergilediği, PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri aşılammış yüzeyin ise daha tekdüze bir film gibi kaplandığı göze çarpmaktadır. Ayrıca, aşılama yolu ile elde edilen yüzey morfolojilerinin bir diğeri kimyasal modifikasyon yöntemi olan çapraz bağlanma ile modifikasyondan daha farklı bir görüntü verdiği görülmektedir. Örneğin daha önce çapraz bağıllı modifiye kumaşlarda yüzeydeki PVA ve M-PVA tabakasının daha kalın ve örtü gibi olduğu belirgin iken, aşılammış kumaşlarda ise belli bölgeler etrafında yoğunlaşan tanecikli yapıların varlığı söz konusudur. Bu durum, CAS başlatıcısı ile etkileşim sonrası kumaş yüzeyinde belli kısımlarda oluşturulan makroradikalik bölgelere, PVA veya M-PVA zincirlerinin nüfuz ettiğini ve aşılamanın bölgesel oluştuğunu düşündürmektedir. Ayrıca, aşılaman M-PVA polimerlerinin PVA karakterine benzer morfolojiye sahip olduğu da dikkat çekmektedir. Ancak PVA-ko-PHEMA aşılammış kumaşta yüzeydeki polimer yoğunluğunun fazla olması, yüzeydeki modifiye polimerin fazlalığını ve dolayısıyla aşılammadan kalmış ve fiziksel olarak kaplanmış olabilecek polimerin varlığını işaret ediyor olabilir.

PVA-GMA-ko-PNVP aşılansmış kumaşın, daha önceki fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemlerinde elde edilen görüntülere benzer şekilde oldukça homojen kaplama verdiği görülmektedir.



Şekil 4.38 PVA ve M-PVA polimerleri aşılansmış 300HPES kumaşlara ait SEM mikrografları: a. PVA, b. PVA-ko-PGMA, c. PVA-ko-PHEMA ve d) PVA-GMA-ko-PNVP

4.5 Modifiye PES Kumaşların Özellikleri

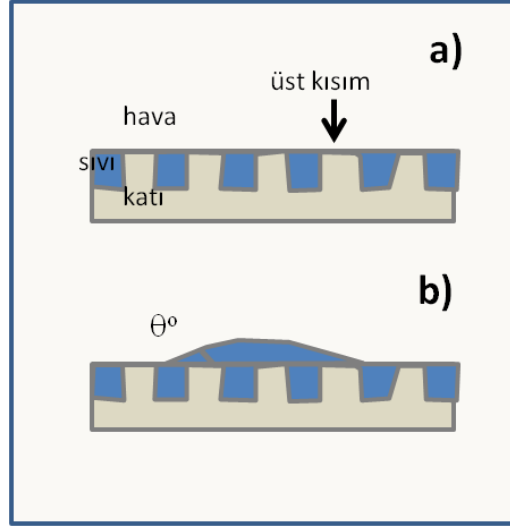
4.5.1 Yüzey hidrofiliterinin incelenmesi

4.5.1.1 Alkali hidroliz olmuş PES kumaşlar

Modifiye edilmiş malzeme yüzeylerinin hidrofiliterindeki değişimi belirlemenin en kolay ve hızlı yolu, malzeme yüzeyinin en dış tabakasının su damlası ile etkileşimi sonunda damlanın yüzeye oluşturduğu temas açısı değerinin ölçümü olduğu bilinmektedir. Buna göre düşük yüzey serbest enerjisine sahip hidrofobik bir yüzeyde temas açısı değeri büyük olurken ($\theta > 90^\circ$ ve $\cos\theta < 0$), yüksek yüzey serbest enerjili ve hidrofilik bir yüzeyde ise su damlası yayılma eğilim göstererek küçük temas açısı vermektedir ($\theta < 90^\circ$ ve $\cos\theta > 0$) (Xu vd. 2002).

Bundan başka hidrofilitesi belirlenecek olan katı yüzeyinin topolojisinin de ıslanma davranışı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Örneğin hidrofilik ve pürüzlü bir katı yüzeyinin sıvıyı emebilen iki boyutlu bir gözenekli malzeme olarak kabul edilebileceği ve malzemenin yayılma (spreading) ile emme (imbibisyon) arası bir *yarı emme* (hemiwicking) şeklinde ıslanma davranışı göstereceği bildirilmiştir (Bico vd. 2001). Şekil 4.39'da hidrofilik ve pürüzlü yüzeylerde olası ıslanabilirlik davranışları şematize edilmiştir (Bico vd. 2002).

Literatürden elde edilen bilgiler dikkate alınarak kumaş örneklerinin modifikasyon işlemleri sonrası hidrofiliterindeki değişme, temas açılarının yanı sıra, ıslanma görüntüleri ve ıslanma sürelerinin takip edilmesi ile belirlendi.



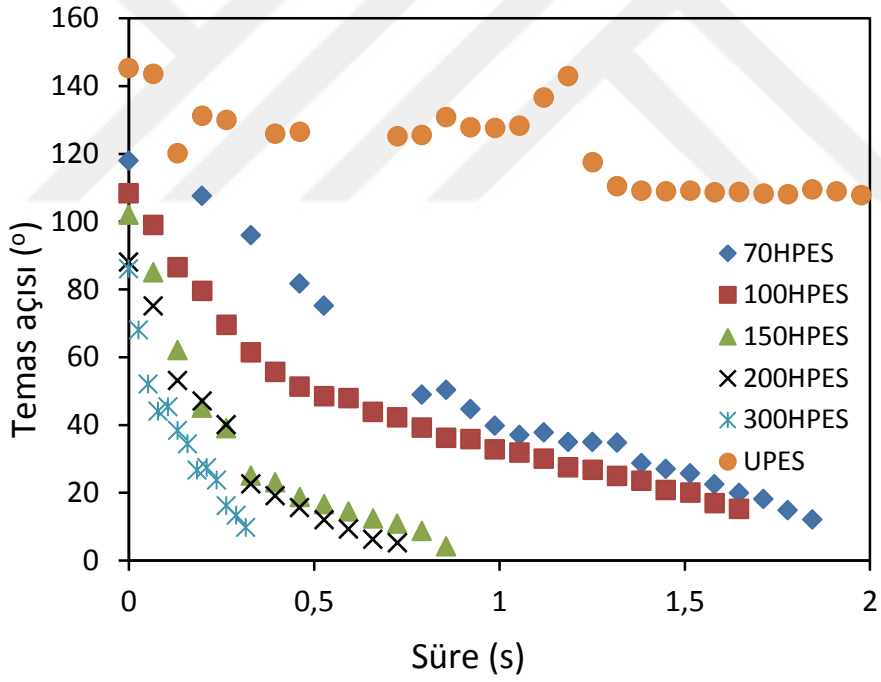
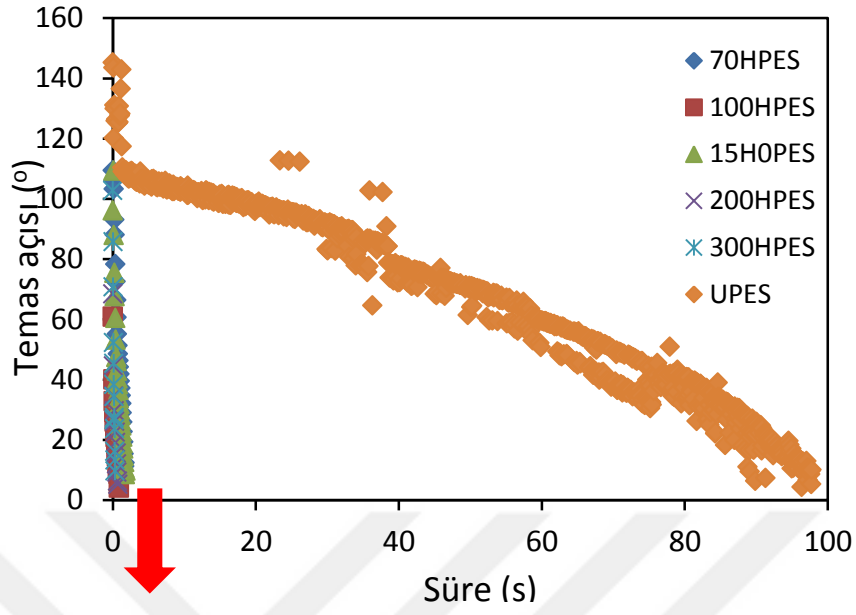
Şekil 4.39 Hidrofilik ve pürüzlü bir yüzeyde su damlasının davranışı (Bico vd. 2002)

a. çıkmış/pürüzlü (veya mikro kanalları olan) bir katı dokuyu istila eden sıvı film. Kısmi ıslatma durumunda, çıkıntılı uçların üstü kuru kalır, b. Bir sıvı filminin katı dokuyu istila ettiği durumda, katı / sıvı arayüzeyinde uzanan damlanın θ ile (substrat sadece sıvıdan oluşuyorsa) θ (düz ve homojen bir katı üzerinde ise) arasında aldığı değer

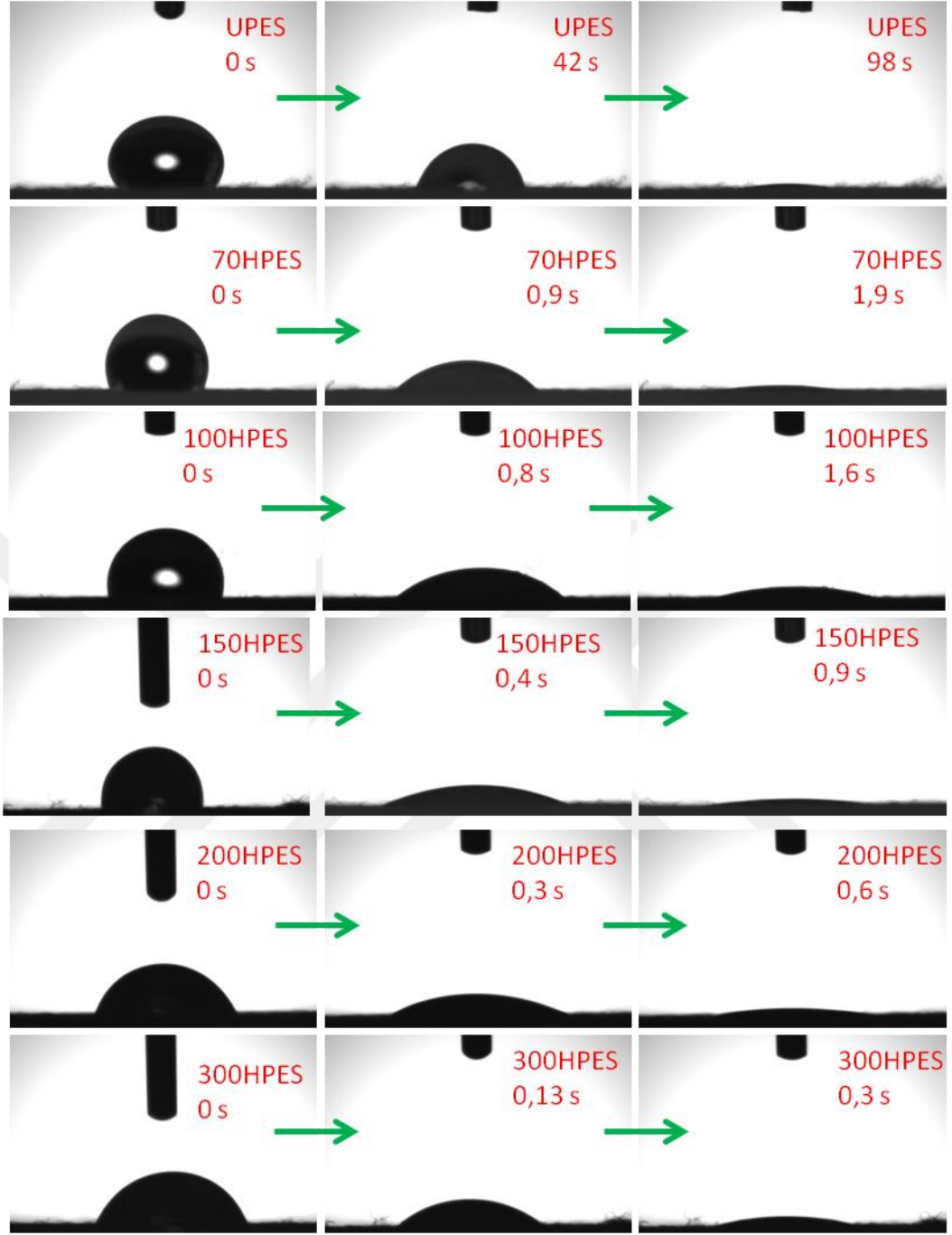
Buna göre ilk olarak UPES ve farklı derecelerde hidroliz edilen HPES kumaşların su temas açılarının ıslanma süreleri ile değişimi izlendi ve sonuçlar şekil 4.40'da verildi. Şekilden, hidroliz olmamış UPES kumaşın temas açısı değerinin (145°), hidroliz olmuş kumaşlara kıyasla oldukça yüksek olduğu ve UPES kumaşın tamamen ıslanması için geçen sürenin yaklaşık 98 s olduğu görülmektedir. Diğer yandan hidroliz olmuş kumaşların hidroliz derecelerinin artışı ile temas açıları ve ıslanma süreleri ise düzenli olarak azalmaktadır. En yüksek hidroliz derecesine sahip 300HPES kumaşın ıslanma süresi ise yaklaşık 0,3 s olarak okunmuştur. Kumaşların farklı sürelerde alınan görüntüleri incelendiğinde (şekil 4.41), UPES kumaştan 300HPES kumaşa doğru gidildikçe kumaş üzerindeki damlaların giderek yayılmış bir görüntü aldığı ve ıslanma sonunda temas açısının 0° den farklı ancak cihazın ölçüm hassasiyetinden küçük bir değer aldığı da dikkat çekmektedir. Bu durumun, şekil 4.39b'de verilen pürüzlü yüzeydeki katı/sıvı arayüzeyinde bir θ açısı veren damla görüntüsü ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Literatürde PET yüzeyinin hidrofilitesinin alkali derişimi artışı ile artması, hidroliz sonrası zincir uçlarından tepkime olması ve zincirin orta kısmından moleküllerin

ayrılması şeklinde gerçekleşen iki farklı mekanizma sonucunda, PET yüzeyinde hem hidrofilik grupların oluşması hemde gözenekliliğinin artmasına bağlı olarak açıklanmıştır (Hsieh vd. 1996). Buna göre alkali hidroliz işlemi sonrası kumaş hidrofilitesindeki değişimler şu şekilde açıklanabilir: İlk olarak UPES kumaştan 300HPES kumaşa gidildikçe kumaş yüzeyine kazandırılan polar $\text{COO}^- \text{Na}^+$ grup sayılarının artması ile kumaşların hidrofiliteleri artmaktadır. Ayrıca belli oranda pürüzlülüğe sahip PES kumaşın alkali hidroliz işlemi sonrası, kütle kayıplarının artışına bağlı olarak, pürüzlülüğünün artması ve kumaşın gözenekli bir malzeme gibi davranması ile hidrofilitesinin daha çok etkilendiği söylenebilmektedir (Brueckner vd. 2008). Bu şekilde gözenekli bir yapıya sahip malzemenin ıslanabilirlik davranışının yarı-emme şeklinde, kumaş dokusu içine nüfuz etmiş su damlasının yüzeydeki ada şeklindeki pürüzlü çıkıntıların da dolmasından dolayı üst kısımlarda 0° 'den büyük bir açı verecek şekilde olduğu söylenebilir.



Şekil 4.40 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi

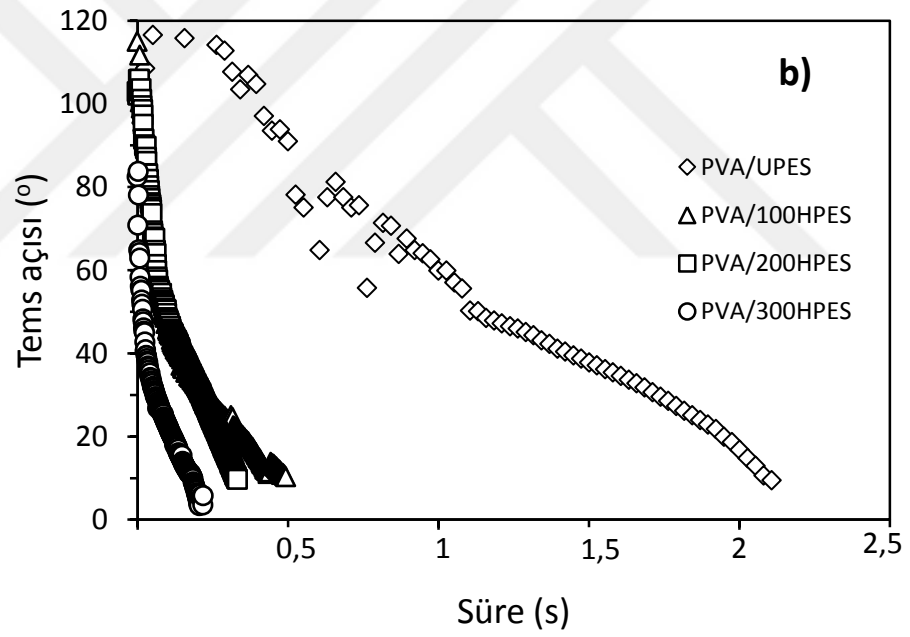
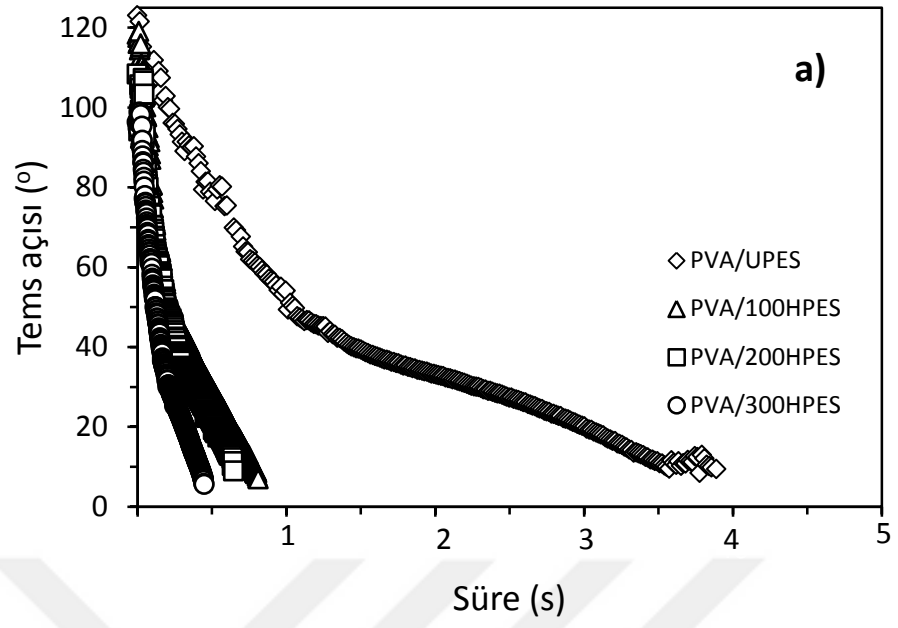


Şekil 4.41 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı görüntülerinin ıslanma süresi ile değişimi

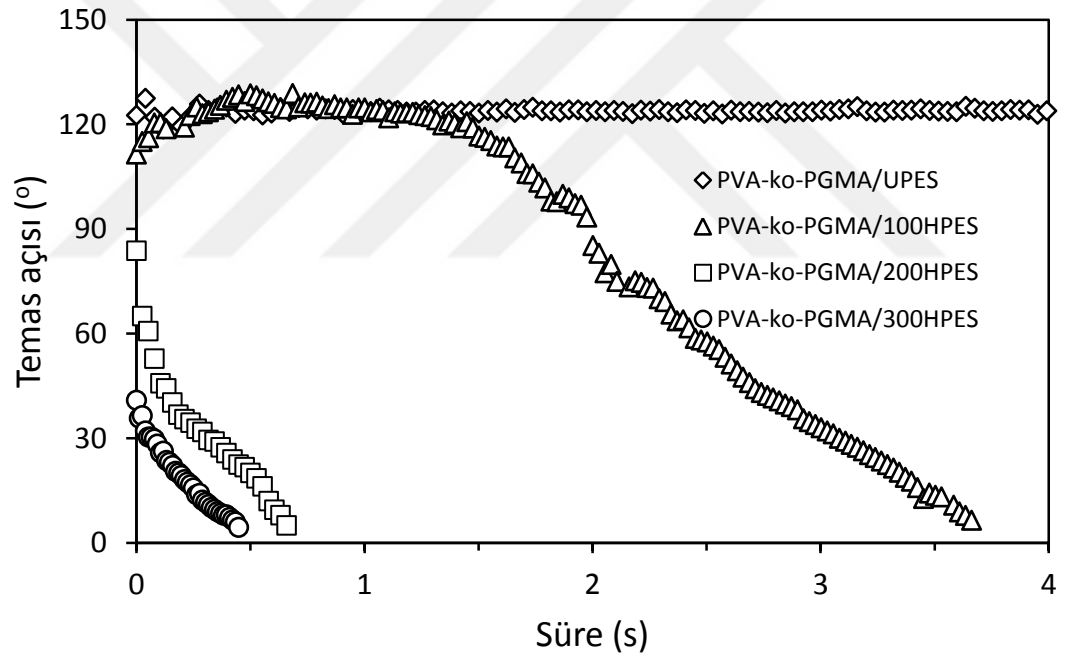
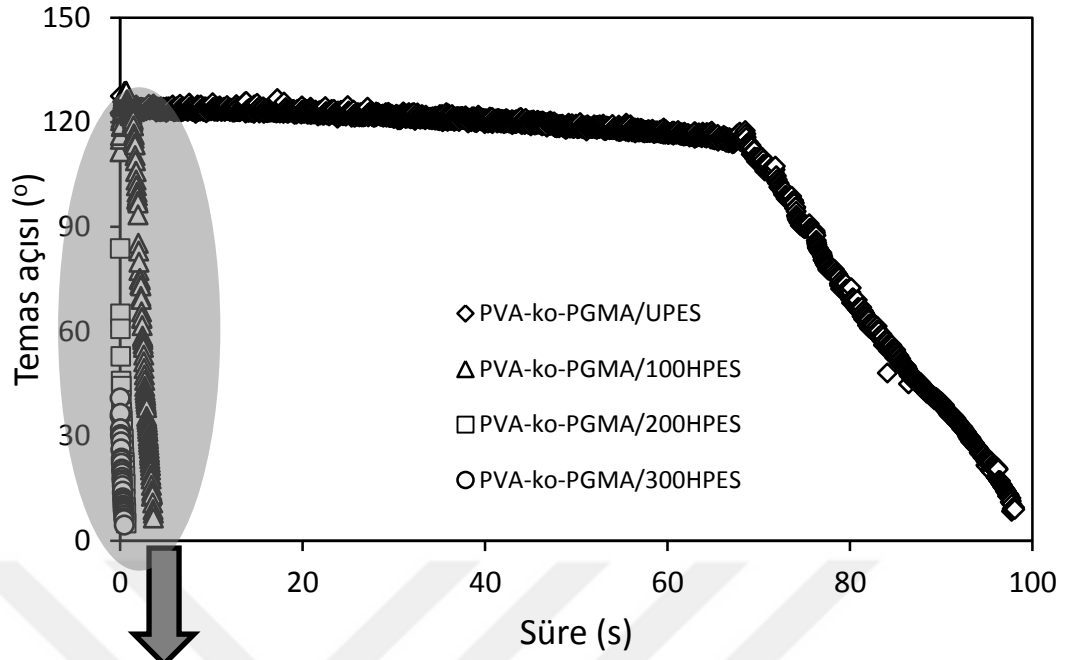
4.5.1.2 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşlar

Kütlece % 1 ve % 3 lük PVA ve % 3 lük M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşların su temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi, şekil 4.42 - şekil 4.45 aralığındaki grafiklerle verildi ve grafiklerden okunan değerler çizelge 4.14 'de özetlendi. % 1 ve % 3 PVA ile kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşlara ait veriler incelendiğinde (şekil 4.42), her iki seri için örneklerin temas açısı değerlerinin hidroliz derecesinin artması ile az oranda azaldığı, ıslanma sürelerinin ise belirgin derecede düştüğü görülmektedir. Bu kaplanmış örneklerin ıslanma süreleri hidrolizli kumaşların verileri ile kıyaslandığında, %1 PVA ile kaplama sonrası önemli bir değişme olmazken, % 3 lük kaplama sonrası ise ıslanma sürelerinin daha çok da azaldığı gözlemlendi. Bu durum, kumaşlardaki %PVA miktarının artışı ile yüzeydeki su damlası ile etkileşen polar -OH grup sayısının artması ile ilişkilendirilebilir.

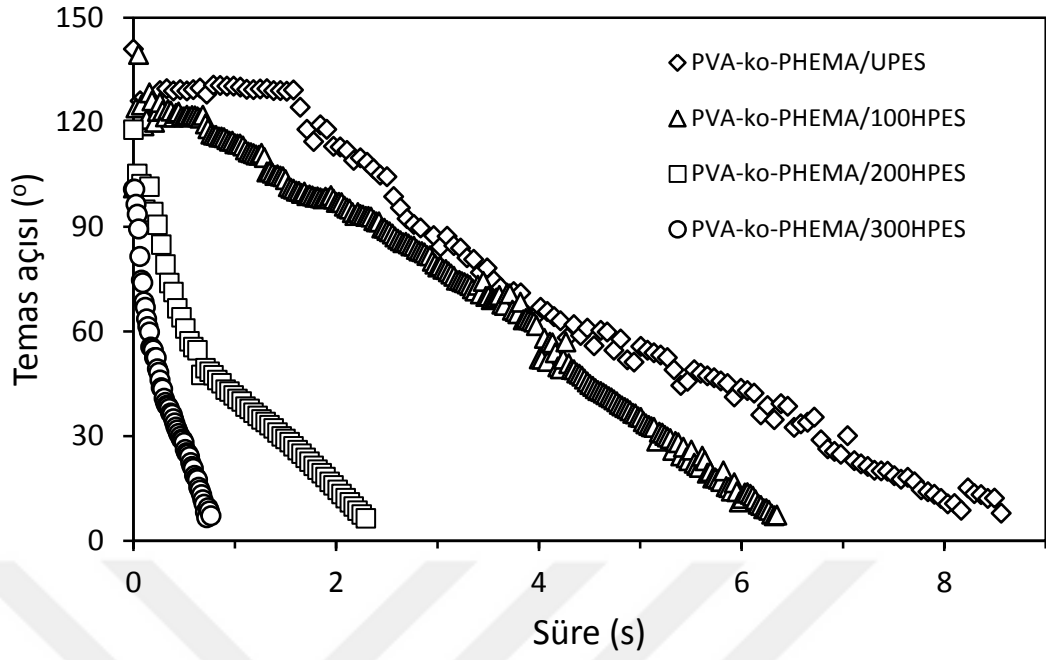
M-PVA polimerleri ile kaplanmış kumaşlara ait grafikler incelendiğinde ise (şekil 4.43-4.45), her bir M-PVA ile kaplı kumaş serisi için temas açısı değerlerinin kumaşların hidroliz derecesinin artması ile düştüğü görülmektedir. Ancak PVA ile kaplanmış kumaşlara kıyasla modifiye polimerler ile kaplama sonrası örneklerin temas açısı değerlerinde önemli bir değişme olmazken, ıslanma sürelerinin arttığı gözlemlendi. Suda çözünmeyen M-PVA polimerlerinin, polar gruplara sahip olmasına rağmen, zemindeki hidrolizli kumaşa kıyasla ıslanma süresinin artırması veya hidrofilitiyi azaltması, SEM görüntülerinde gözlenen yüzeyden yukarı doğru çıkıntılar oluşturan polimer yığınlarının damlanın yayılmasını engellemesi ile açıklanabilir.



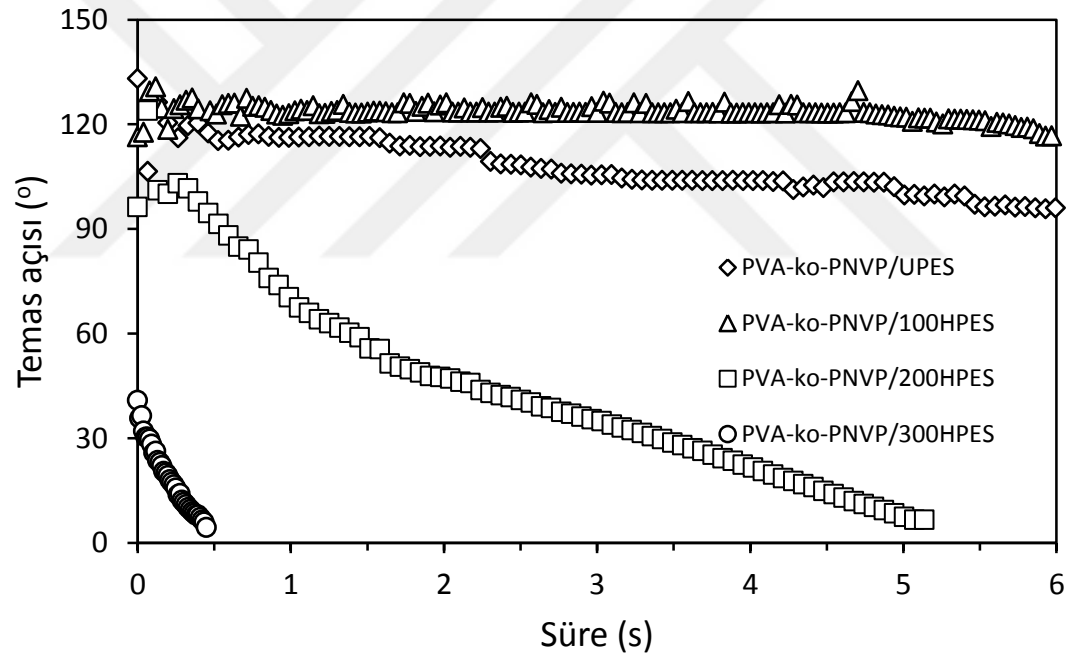
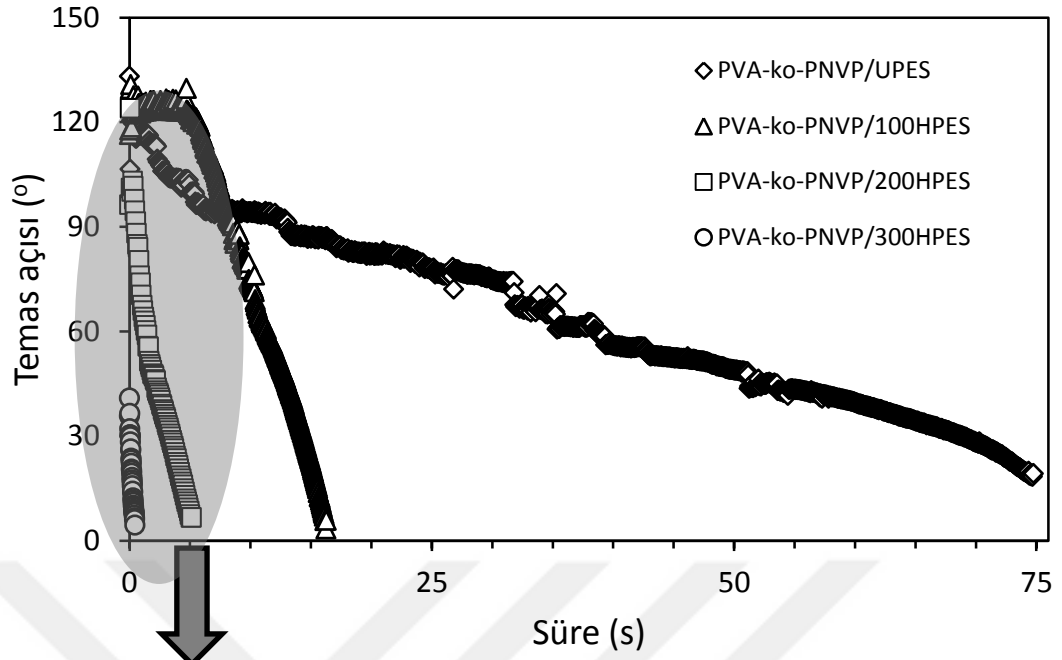
Şekil 4.42 a. % 1, b.% 3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşların temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi



Şekil 4.43 PVA-ko-PGMA polimerinin farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara fiziksel olarak kaplanması sonrası kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi



Şekil 4.44 PVA-ko-PHEMA polimerinin farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara fiziksel olarak kaplanması sonrası kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi



Şekil 4.45 PVA-GMA-ko-PNVP polimerinin farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşlara fiziksel olarak kaplanması sonrası kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi

Çizelge 4.14 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı ve ıslanma sürelerinin değişimi

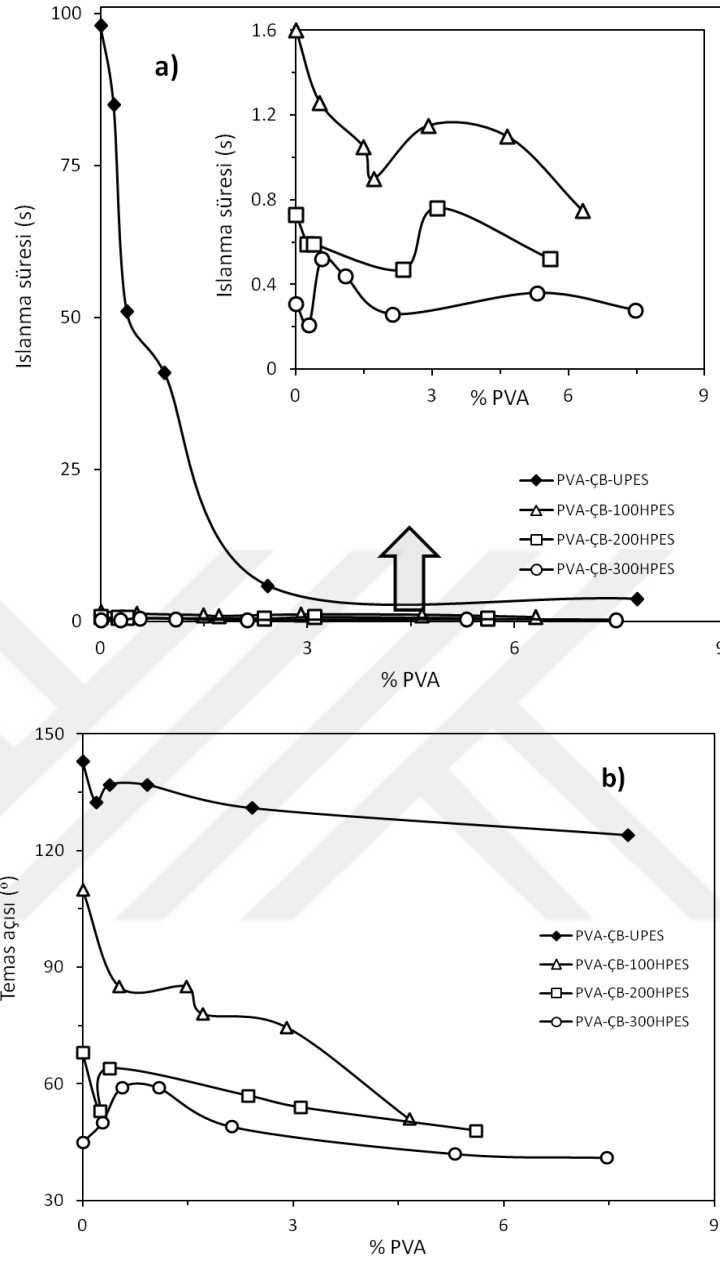
Kumaş	PVA				PVA-ko-PGMA		PVA-ko-PHEMA		PVA-GMA-ko-PNVP	
	% 1 (w/w)		% 3 (w/w)		Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)
	Temas Açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas Açısı (°)	Islanma süresi (s)						
UPES	128	3,8	123	3,2	123	97,5	130	8,6	127	73,9
100HPES	118	0,8	115	0,5	111	3,7	124	6,2	116	16,0
200HPES	108	0,6	102	0,3	84	0,7	118	2,3	96	5,1
300HPES	96	0,4	82	0,2	41	0,4	101	0,7	36	0,4

4.5.1.3 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış kumaşlar

Şekil 4.46'da çapraz bağlanma yöntemi ile PVA ile modifiye edilmiş HPES kumaşların % PVA miktarına bağlı olarak ıslanma süreleri ve temas açısı değerlerinin değişimi grafiğe geçirildi. Şekilden aynı miktar çapraz bağlanan % PVA miktarına sahip farklı hidrolizli kumaşların ıslanma sürelerinin, kumaşların hidroliz derecelerinin artması ile düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Örneğin yaklaşık % 2,5 PVA içeriğine sahip çapraz bağlı kumaşların ıslanma süreleri UPES (5,9 s) > 100HPES (1 s) > 200HPES (0,6 s) > 300HPES (0,4 s) sıralaması ile azaldı. Ancak, aynı hidroliz derecesine sahip kumaşların içerdiği PVA miktarı ile kumaşların ıslanma süreleri iki aşamalı değişim gösterdi. İlk aşamada, düşük PVA miktarlarında daha az çapraz bağlayıcı (% 5) kullanıldığından ıslanma süresi bir süre düştü, ancak ikinci aşamada çapraz bağlayıcı derişiminin artışı ile kumaşlara kaplanan PVA miktarı arttığı için (şekil 4.46) ıslanma süresinde de artış gerçekleşti ve daha fazla PVA'nın katılması ile de değişmedi. Burada, artan PVA miktarı ile ıslanma süresinin artışı kumaş yüzeyinde hidrofilitenin düştüğünü göstermektedir. Bu da yüzeye daha fazla PVA'nın katılması için eklenen çapraz bağlayıcının da artması ile PVA zincirlerinin kendi aralarında çapraz bağlanması ile PVA'nın hidrofilitesini düşürmesi ile açıklanabilir. % 30 maleik anhidritten yüksek değerlerde ise ıslanma süresinin az da olsa arttığı ve sonra değişmediği gözlemlendi.

Kumaşların temas açısı değerleri incelendiğinde ise (şekil 4.46b), ıslanma sürelerini destekler şekilde aynı % PVA içeriğine sahip hidrolizli kumaşlar için hidroliz

derecesinin artması ile düzenli olarak temas açısının azaldığı gözlemlendi. Bu durum, kumaşların ıslanabilirlik davranışı üzerinde alkali hidroliz sonrası kazanılan pürüzlü yapının etkinliğini PVA çapraz bağlama sonrasında da devam ettirdiği söylenebilir. Aynı hidroliz derecesine sahip çapraz bağlanmış kumaşların içerdiği % PVA miktarındaki artış ile temas açısı değerlerinin de düzenli olarak azaldığı tespit edildi. Bu durum yüzeyde hala çapraz bağlanmadan kalmış hidroksil gruplarına sahip PVA'nın bulunduğuna işaret etmektedir (Suk vd. 2013). Bunun yanı sıra PVA ile fiziksel kaplı kumaşlara kıyasla çapraz bağlanma ile modifikasyonun hidrofilitiyi daha az artırması kumaş yüzeylerinde PVA zincirleri arasında gözlenen çapraz bağlanmadan kaynaklanmaktadır. Örneğin kütlece % 3'lük PVA ile fiziksel kaplanmış 100HPES kumaşın ıslanma süresi 0,5 s olarak okunurken, bu değer PVA-ÇB-100PES kumaşta 0,8 s olarak ölçülmüştür. Benzer durum diğer hidroliz kumaşlar için de gözlenmiştir. Bu durum literatürde (Suk vd. 2013) tarafından yüzeydeki PVA'nın zincirlerarası çapraz bağlanmasının bir göstergesi olarak kabul edilmiş ve su ile etkileşecek polar hidroksil grupların azalması ile açıklanmıştır

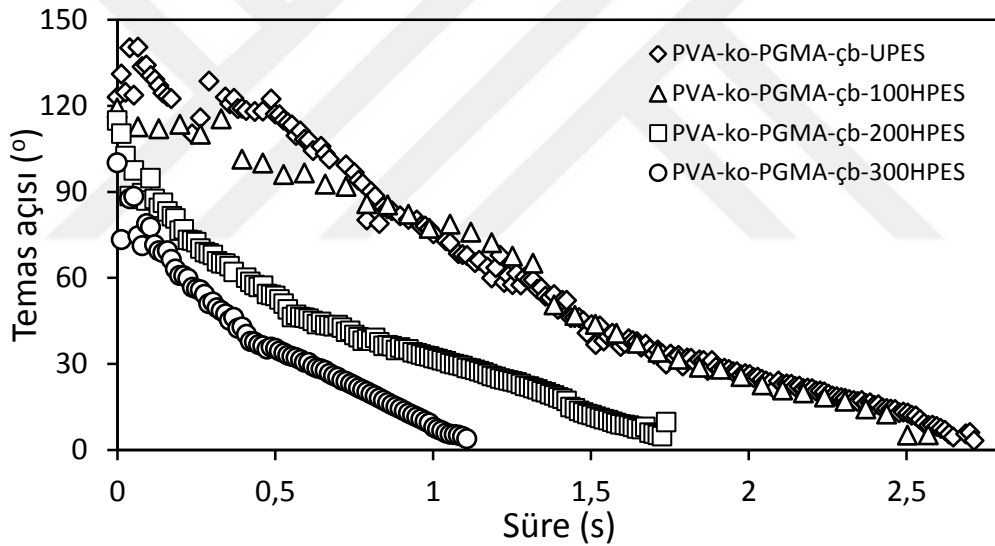


Şekil 4.46 PVA ile çapraz bağlanmış HPES kumaşların a. ıslanma sürelerinin, b. temas açısı değerlerinin % PVA içerikleri ile değişimi

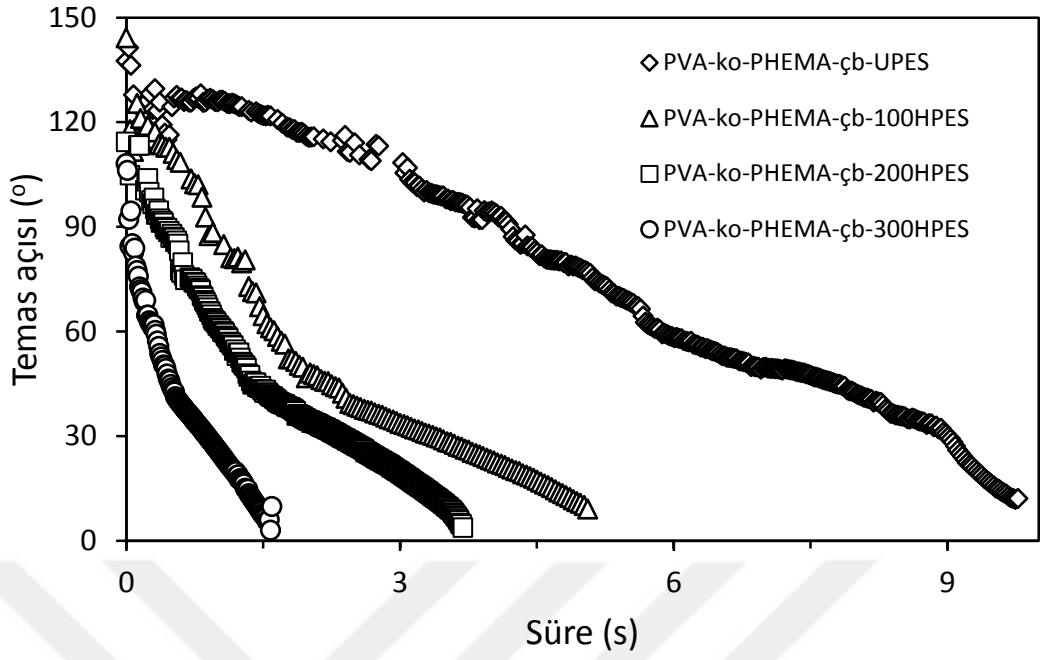
M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanma işleminden geçmiş farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara ait grafikler incelendiğinde (şekil 4.47-4.49), örneklerin ıslanma sürelerinin PVA kaplanmış ve PVA çapraz bağlanmış kumaşlara kıyasla daha hidrofobik olduğu görülmektedir. Buna göre şekillerden elde edilen veriler çizelge 4.15 'de özetlendi. Örneğin, her seri içinde en hidrofobik örnek olan 300HPES kumaşlara ait veriler değerlendirildiğinde, PVA-ÇB-300HPES kumaşta ortalama 0,3 s olan

ıslanma süresi, PVA-ko-PGMA-ÇB-300HPES kumaşta 1,1 s, PVA-ko-PHEMA-ÇB-300HPES te 1,6 s ve PVA-GMA-ko-PNVP-300HPES te ise 1 s olarak okundu. Aynı örnekler için ise temas açıları değerlerinin ise sırayla 41°, 100°, 104°, 116° olduğu ve M-PVA polimerlerinin PVA ' a göre oldukça yüksek temas açısı verdikleri görülmektedir.

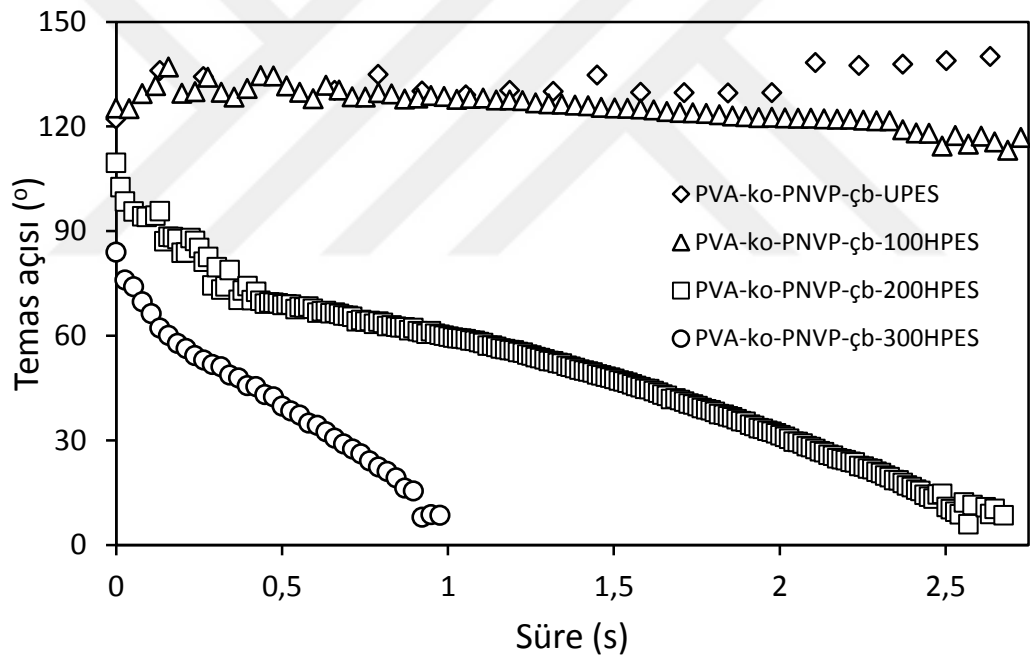
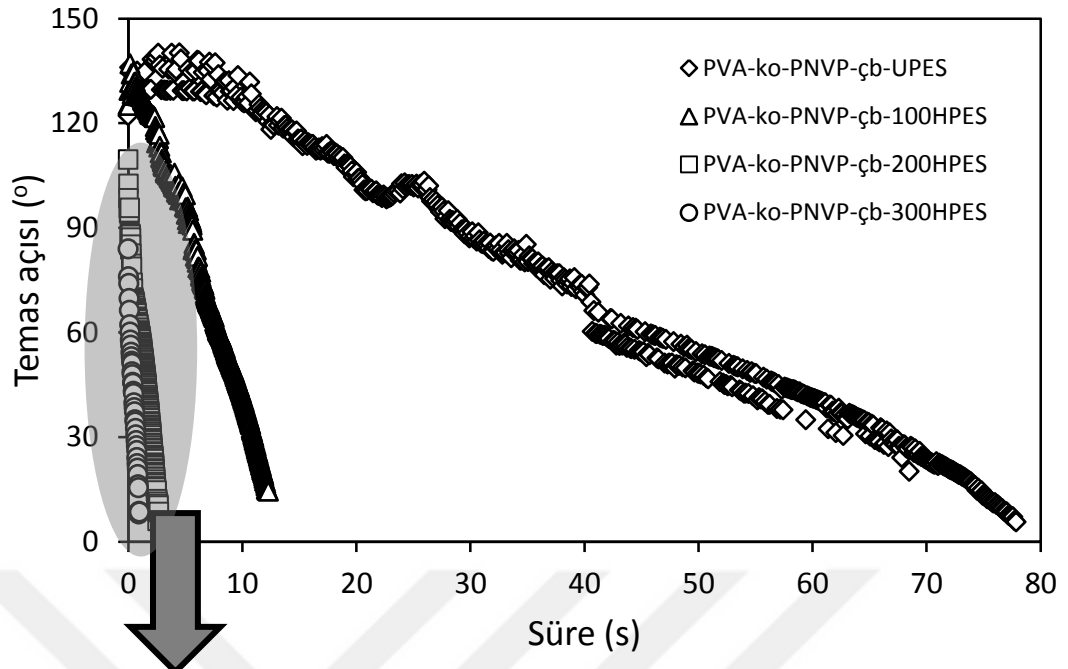
Bu temas açıları ve ıslanma sürelerinin aynı modifiye polimerler ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşların verilerine kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. Buna göre M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı modifiye modifikasyon sonrası kumaşların UPES kumaşa kıyasla hidrofilik, ancak diğer modifiye kumaşlara kıyasla (Temas açıları çoğu örnekte > 90° olduğundan) daha hidrofobik olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.47 PVA-ko-PGMA kopolimeri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi



Şekil 4.48 PVA-ko-PHEMA kopolimeri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi



Şekil 4.49 PVA-GMA-ko-PNVP kopolimeri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların su temas açısı verilerinin ıslanma süresi ile değişimi

Çizelge 4.15 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların temas açısı ve ıslanma süreleri

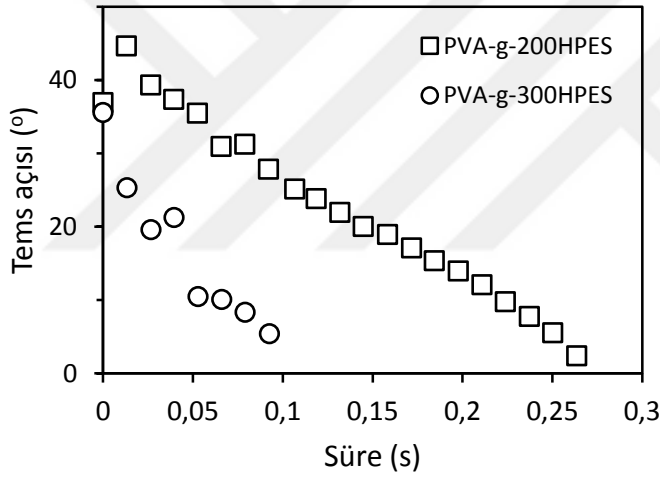
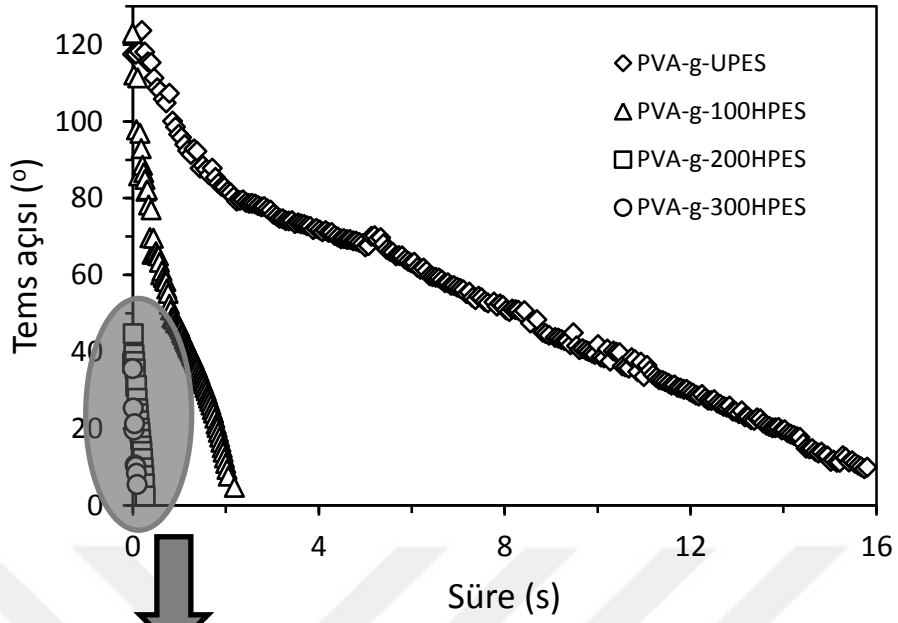
Kumaş	PVA*		PVA-ko-PGMA		PVA-ko-PHEMA		PVA-GMA-ko-PNVP	
	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)
UPES	129	5,9	123	2,7	139	9,7	130	77,4
100HPES	72	0,7	119	2,5	125	4,9	125	12,0
200HPES	67	0,5	114	1,7	113	3,8	109	2,7
300HPES	41	0,3	100	1,1	104	1,6	76	1,0

*Kütütlece %30 Maleik anhidrit ile çapraz bağlanmış kumaşlara ait veriler kullanılmıştır

4.5.1.4 PVA ve M-PVA polimerleri aşılansmış kumaşlar

PVA ve M-PVA polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi şekil 4.50 ve şekil 4.53 aralığındaki grafikler ile gösterildi ve bu grafiklerden elde edilen veriler çizelge 4.16 'da kıyaslamalı olarak verildi.

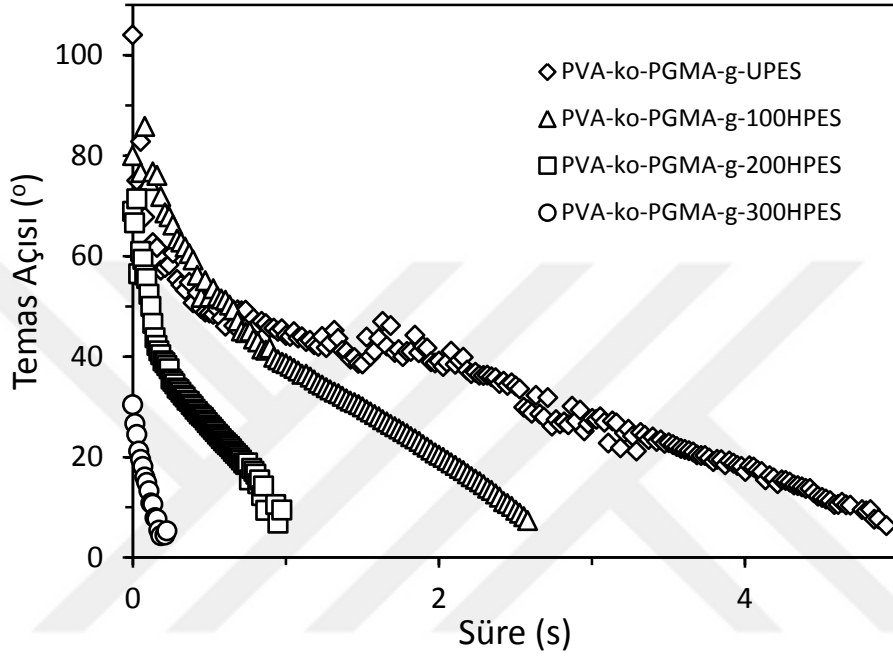
Buna göre PVA aşılansmış örneklerin verileri incelendiğinde, aşılama sonrası kumaşların hidrofilitelerinin, hidrolizli, diğer fiziksel ve çapraz bağlanma ile modifiye olmuş kumaşlarınkine kıyasla belirgin derecede arttığı gözlemlendi. Benzer durum diğer aşılansmış HPES kumaşlarda da gözlemlendi. Her ne kadar PVA 'nın PES yüzeyine aşılansması hidroksil gruplarındaki oksijen atomu üzerinden gerçekleşse de, kumaş hidrofilitelerinin hidrolizli kumaşlara kıyasla daha yüksek olması, kumaşların pürüzlü yapılarının yanı sıra yüzeyin yoğun bir şekilde fonksiyonlandırılabildeğini yani hidroksil grupları ile zenginleştideğini göstermektedir ve bu da XPS sonuçları ile desteklenmiştir (şekil 4.33 - 4.34) Literatürde de hidrofilik monomerlerin aşılansması sonrası PET kumaş yüzeyinin hidrofilitelerinin artışına yönelik bulgulara rastlanmıştır (Grover vd. 2010).



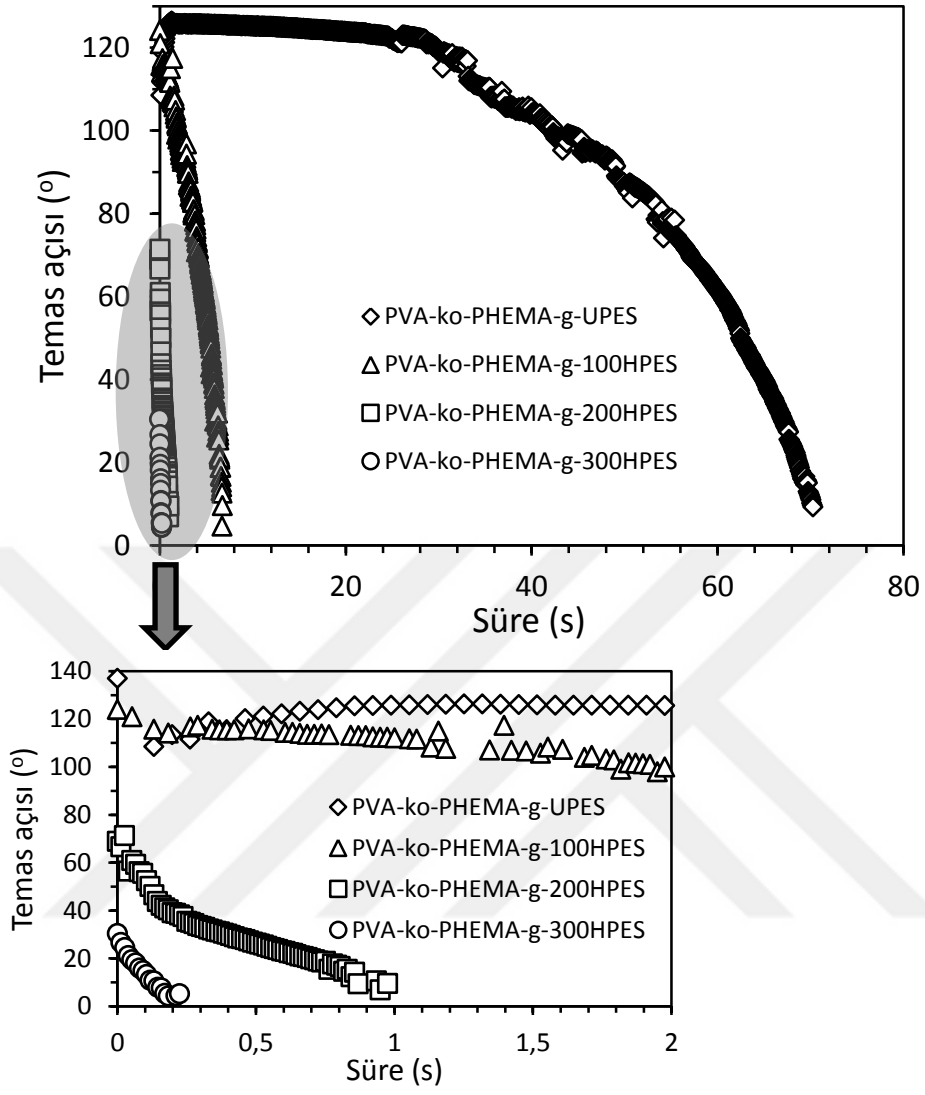
Şekil 4.50 PVA aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değışimi

M-PVA polimerleri aşılansmış kumaşların verileri incelendiğinde (şekil 4.51-4.53), kumaşların temas açısı ve ıslanma süreleri değerlerinin, çapraz bağlanmış kumaşlarından daha hidrofilik ve fiziksel kaplı kumaşlarına ise daha yakın, ancak bazı örneklerde az oranda düşük olduğu da görülmektedir. Bu durum M-PVA polimerlerinin aşılansması sonrası kumaş yüzeylerindeki hidrofilik fonksiyonlu grup sayısının aynı polimerler ile fiziksel olarak kaplanmış olanlardan az, ancak çapraz bağlı olanlara kıyasla daha fazla sayıda olduğunu göstermektedir. Ancak M-PVA polimerleri aşılansmış örneklerin temas açısı ve ıslanma süresi verilerinin, daha önceki fiziksel ve

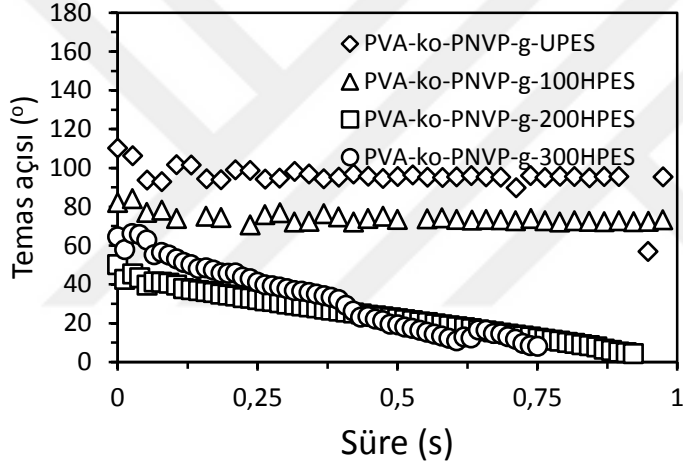
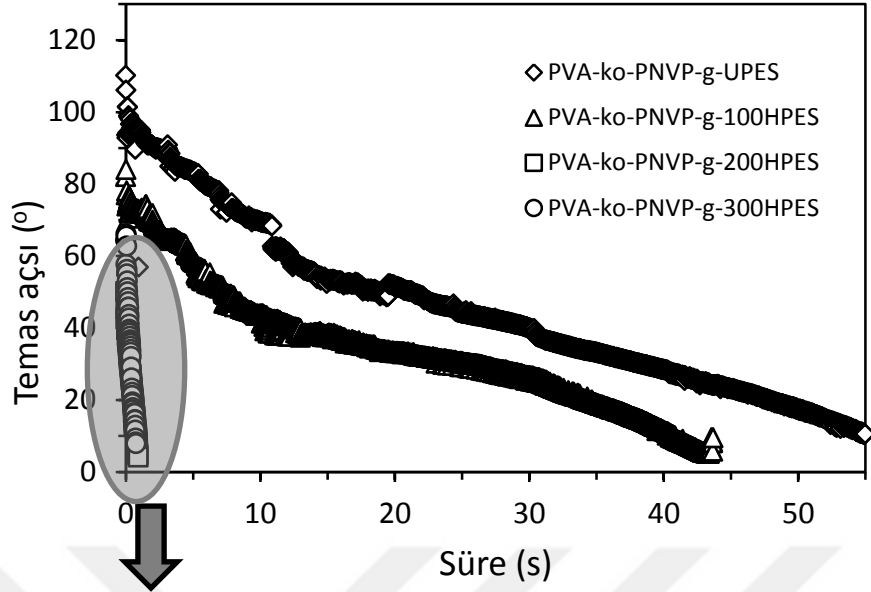
çapraz bağı serilerde olduğu gibi PVA aşılansmış kumaşların verilerinden de daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, diğerserilerdeki sonuçlara benzer şekilde suda çözünmez modifiye polimerlerin aşılansması sonrası kumaşların hidrofilitelerinin düşme eğilimi şeklinde sonuçlandığını göstermektedir.



Şekil 4.51 PVA-ko-PGMA aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi



Şekil 4.52 PVA-ko-PHEMA aşılannmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değışimi



Şekil 4.53 PVA-GMA-ko-PNVP aşılınmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların temas açısı değerlerinin ıslanma süresi ile değişimi

Çizelge 4.16 PVA ve M-PVA polimerleri aşılınmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların temas açısı ve ıslanma süreleri

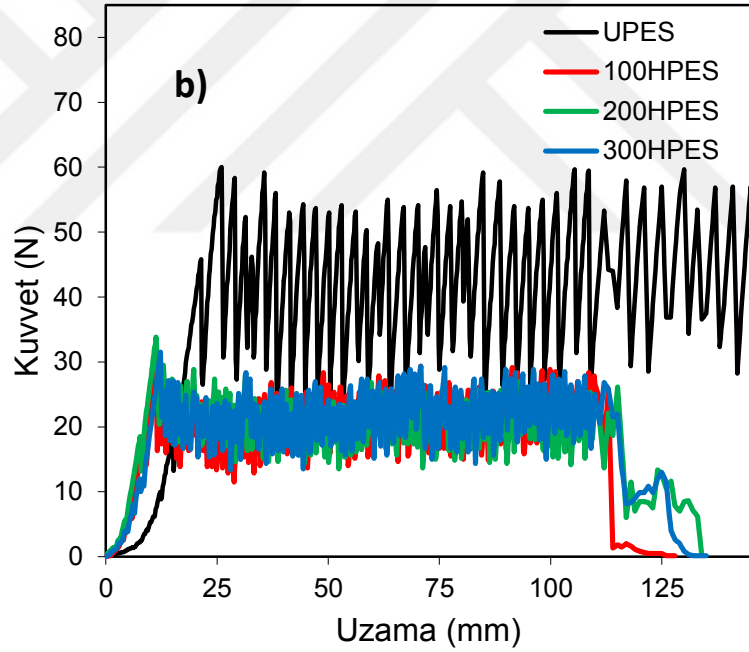
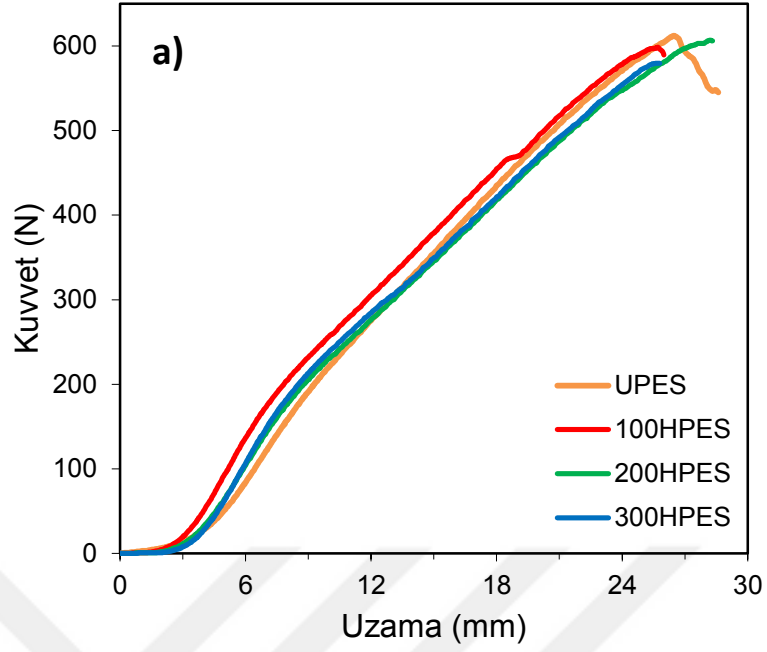
Kumaş	PVA		PVA-ko-PGMA		PVA-ko-PHEMA		PVA-GMA-ko-PNVP	
	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)	Temas açısı (°)	Islanma süresi (s)
UPES	123,5	15,7	104	4,9	136	70	110	57
100HPES	117	2,1	80	2,5	120	6,7	80	43
200HPES	45	0,2	71	1,0	70	1,0	42	0,9
300HPES	37	0,1	40	0,2	30	0,2	64	0,7

4.5.2 Mekanik özelliklerinin incelenmesi

4.5.2.1 Alkali hidroliz olmuş kumaşlar

Alkali hidroliz işlemi sonrası kumaşlara kopma ve yırtılma mukavemeti testleri uygulandı ve UPES kumaş ile karşılaştırmalı sonuçlar şekil 4.54 ve çizelge 4.17 'de sunuldu. Kumaşların alkali hidroliz sonrası sertlik değerlerindeki değişme ise, ölçüm yönteminin hassasiyet sınırının altında kalmasından dolayı tam olarak belirlenemedi. Çizelgeden görüldüğü gibi hidroliz derecesinin artması ile kumaşların kopma kuvveti ve yırtılma kuvveti değerlerinde düşme olurken, kopmadaki uzama miktarlarında önemli bir değişme kaydedilmedi. Kumaşların kuvvet-uzama eğrilerinin PET lifler için tanımlanan doğrusala yakın kuvvet-uzama eğrileri ile uyumlu olduğu da görüldü (Lechat vd. 2006, Wang vd. 2013). Kumaşlara uygulanan yük etkisi altında uzama miktarlarının doğrusal değişim gösterdiği elastik (tersinir) deformasyon bölgesi incelendiğinde (3-6 mm uzama arası), tüm kumaşların aynı büyüklükte uzamaları için uygulanması gereken kuvvetin 100HPES kumaş için UPES ve diğer yüksek hidroliz kumaşlara göre yüksek olduğu gözlemlendi. Bu durumda, alkali hidroliz işlemi ile kumaşların esnekliğinin düşük hidroliz ile UPES 'e göre arttığı ve hidroliz derecesinin artması ile az oranda düşerek daha ileri hidroliz olmuş kumaşta değişmediği belirlendi.

Kumaşların yırtılma kuvveti değerleri dikkate alındığında ise yırtılma mukavemetlerindeki düşüşün kopma kuvvetindekinden daha büyük olduğu gözlemlendi. Örneğin, UPES kumaştan 300HPES kumaşa doğru gidildikçe örneklerin kopma mukavemetlerindeki kayıp sırayla % 2,7, % 4 ve % 7 iken, yırtılma mukavemetlerinde sırayla % 53,6, % 53,1 ve % 55,1 lik bir düşüş gözlemlendi. Literatürde de PES kumaşların alkali hidroliz işlemi sonrası mukavemetinin incelendiği çalışmalarda kumaşların kütle kaybı/hidroliz derecesinin artışı ile mukavemet kaybının arttığına yönelik verilere rastlanmıştır (Vigneswaran ve Anbumani 2011, Lee vd. 2012, Allahyarzadeh vd. 2013).



Şekil 4.54 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan a. kopma ve b.yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri

Örneğin literatürde 5g/L NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilen alkali hidroliz işlemi sonrası % 0,5 kütle kaybı gösteren PES kumaşın kopma kuvvetinde % 8,2 lik bir kayıp gözlenmiş (Allahyarzadeh vd. 2013) ve bu durum alkali hidroliz işleminin lif yüzeyinde çekirdeklenme merkezleri oluşturarak çukur oluşumuna yol açması şeklinde

açıklanmıştır. Alkali hidroliz işlemi sonrası yük etkisi altında liflerin yüzeyinde oluşan çukurlar, yüzeyde çatlama ile yol açarak liflerin yırtılmasına neden olmaktadır (East ve Rahman 1999).

Çizelge 4.17 Farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan kopma ve yırtılma mukavemeti testlerine ait sonuçlar

Kumaş	Kopma kuvveti (N)	Kopmadaki uzama (mm)	Yırtılma kuvveti (N)
UPES (kontrol)	624	26,4	39,7
100HPES	607	28,0	18,4
200HPES	599	25,7	18,6
300HPES	580	25,8	17,8

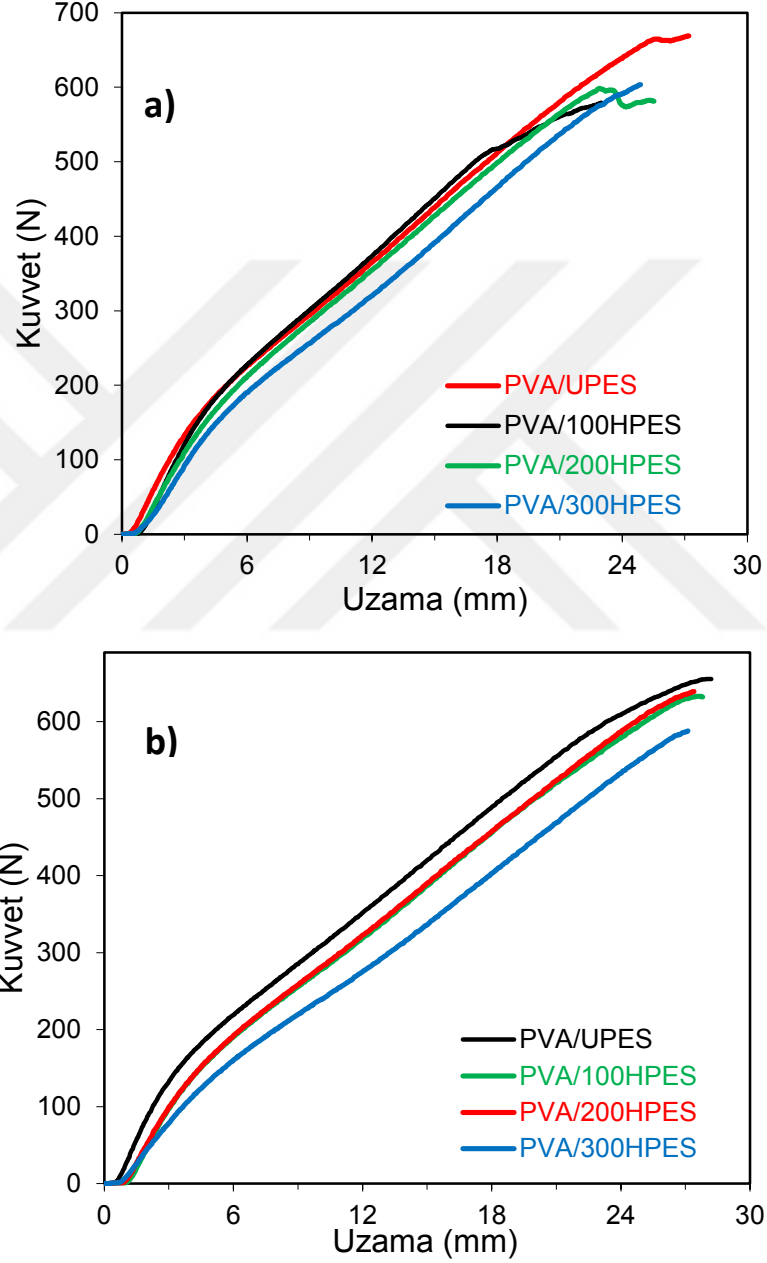
4.5.2.2 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşlar

Kütlece % 1 ve % 3 lük PVA çözeltisi ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecelerine sahip PES kumaşların kopma ve yırtılma mukavemeti testlerinden elde edilen kuvvet-uzama eğrileri (şekil 4.55 ve 4.56) ve eğrilerden okunan kopma kuvveti, kopma uzaması ve yırtılma kuvveti değerleri çizelge 4.18 'de verildi.

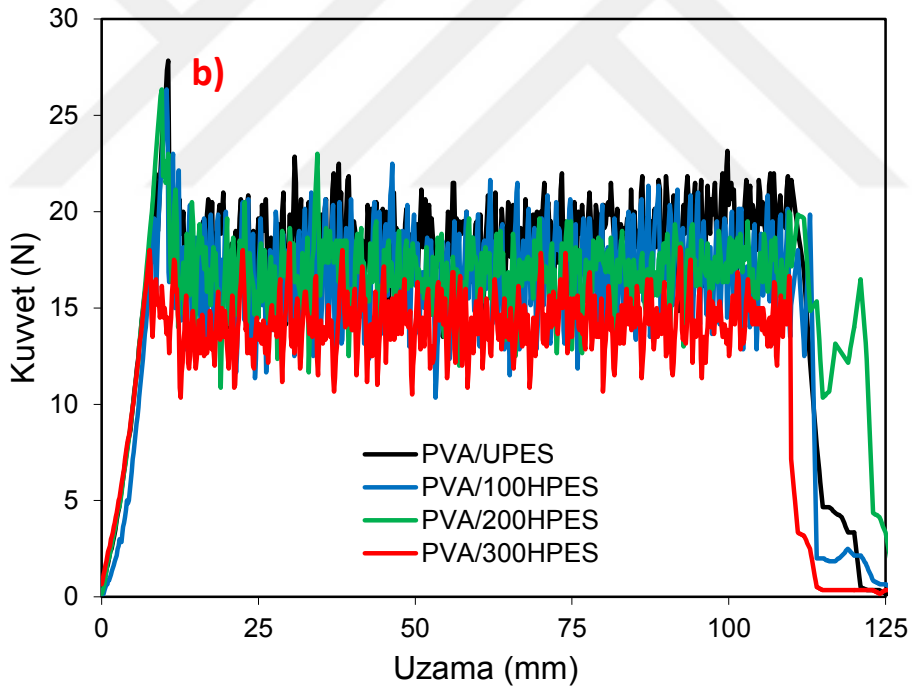
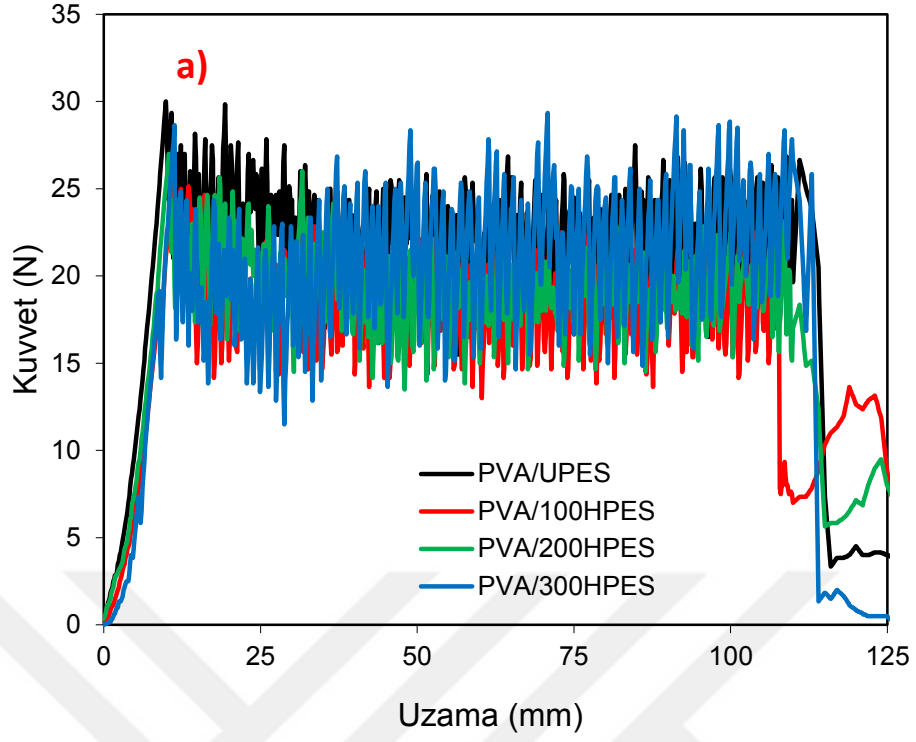
Her iki kaplama sonrası kumaşların ilk 3 mm 'ye kadar olan tersinir deformasyon bölgelerinde aynı birim uzama için uygulanması gereken kuvvet değerleri kıyaslandığında, kumaşların hidroliz derecesinin artması ile % 1 lik kaplamada önemli bir değişme gözlenmezken, % 3 lük kaplama sonrası az oranda azalma olduğu görülmektedir. Bu durum kumaş yüzeyine kaplanan PVA miktarının artışı ile kumaşların esnekliğinin az oranda artmış olabileceğini göstermektedir.

Tüm hidroliz olmuş kumaşlar için % 1 veya % 3 lük PVA ile kaplama sonrası kopma mukavemetinde yaklaşık % 5 artış olurken, yırtılma mukavemetinde ise % 8,1 ile % 39,3 aralığında düşme olduğu ve bu düşüşün % 3 lük PVA ile kaplanan örneklerde belirgin olduğu gözlemlendi. Bu da % 3 lük PVA çözeltisi ile kaplama sonrası kumaşların

sertliğinin artması ile açıklanabilir. Bu durum, literatürde, kumaşların çözgü yönünde eğilme rijitliği ve gerilme modülünün artması ile ilişkilendirilmiştir. Kaplama sonrası sertleşen kumaşların ipliklerinin uygulanan kuvvet ile birlikte birer birer kopması kumaşın yırtılma mukavemetini düşürmektedir (Bulut vd. 2008).



Şekil 4.55 a. %1, b. %3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların kopma testlerinden elde edilen kuvvet-uzama eğrileri



Şekil 4.56 a. % 1, b. %3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların yırtılma mukavemeti testlerinden elde edilen kuvvet-uzama eğrileri

Çizelge 4.18 % 1 ve %3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan kopma ve yırtılma mukavemeti testlerine ait sonuçlar

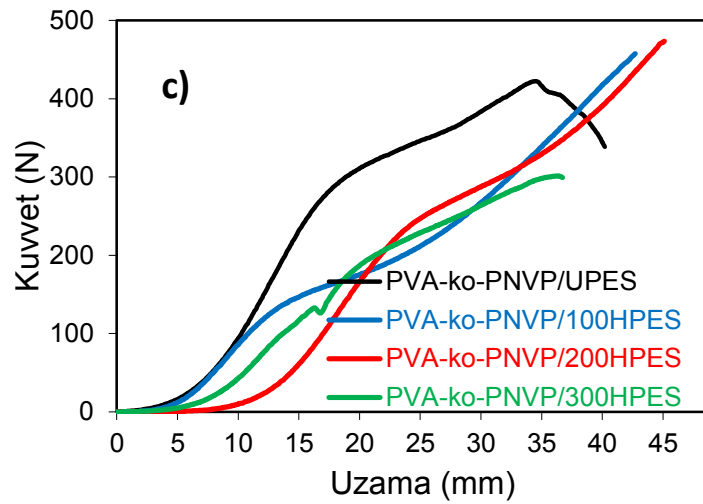
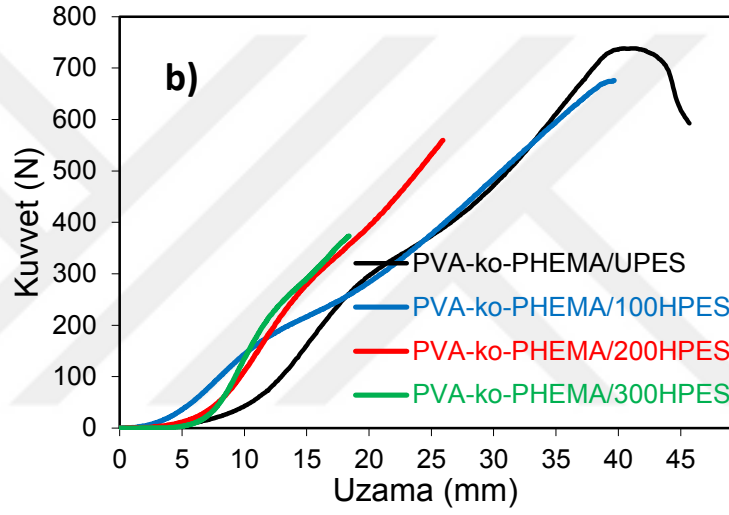
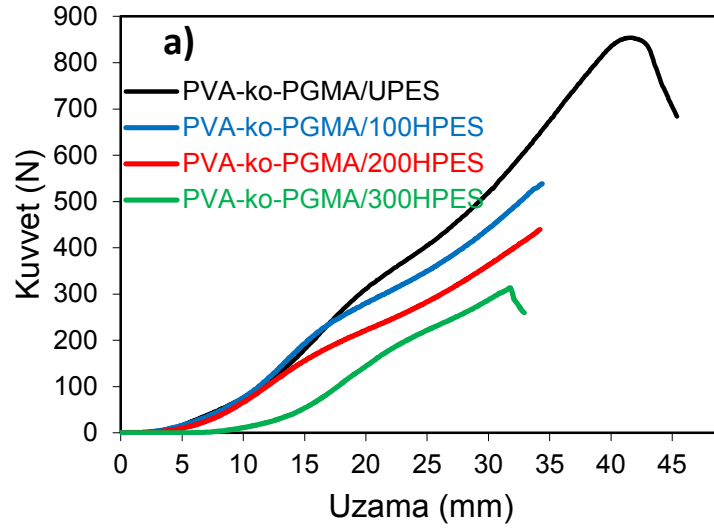
Kumaş	%PVA	Kopma kuvveti (N)	Kopmadaki uzama (mm)	Yırtılma kuvveti (N)	Yırtılma mukavemeti kaybı (%)
PVA/100HPES	1	609	27,0	16,9	-8,1
PVA/100HPES	3	639	27,4	14,7	-20,1
PVA/200HPES	1	590	25,4	16,3	-12,4
PVA/200HPES	3	633	27,7	11,4	-38,7
PVA/300HPES	1	604	24,9	15,4	-13,5
PVA/300HPES	3	588	27,1	10,8	-39,3

* Sonuçlar çözgü yönünde yapılan mekanik testlere aittir

M-PVA polimerleri ile kaplanmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların kopma mukavemeti testlerinde edilen kuvvet-uzama grafikleri, şekil 4.57 'de grafiğe geçirildi. Grafiklere genel olarak bakıldığında, kuvvet-uzama eğrilerinin PES kumaşın tipik doğrusala yakın eğrisine kıyasla, PVA gibi doğrusal olmayan (nonlineer) bir eğilim gösterdiği görülmektedir (Wan vd. 2002). PVA-ko-PGMA ile kaplanmış kumaşlara ait grafik incelendiğinde (şekil 4.57a), kumaşların hidroliz derecesinin artışı ile en yüksek kopma kuvveti ve bu kuvvetler etkisi altında gözlenen kopma uzaması düzenli olarak azalmıştır. Örneğin, PVA-ko-PGMA ile kaplanmış UPES kumaşa, uygulanan maksimum 854 N luk çekme kuvveti altında 43 mm uzama gösterirken, PVA-ko-PGMA/300HPES kumaş ise maksimum 314 N luk kuvvet etkisi ile 32 mm uzayabilmiştir. Kumaşların tersinir deformasyon gösterdiği yaklaşık 15 mm lik bölge incelendiğinde ise modifiye polimerin türüne göre tersinir deformasyon gösterebildiği sınırın değiştiği görülmektedir. En düşük kuvvette en çok uzayan kumaşın PVA-ko-PGMA/300HPES olduğu, ikinci sırada PVA-GMA-ko-PNVP/200HPES kumaşa gözlemlendiği görülmektedir. PVA-ko-PHEMA ve PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile kaplı kumaşların mekanik özelliklerinin PVA-ko-PGMA/HPES kumaştan farklı bir değişim verdiği belirlendi. Örneğin PVA-ko-PHEMA ile kaplı UPES ve HPES

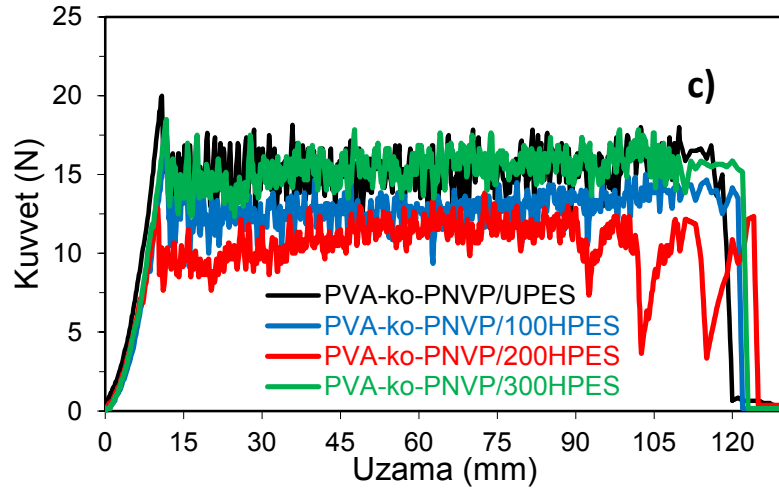
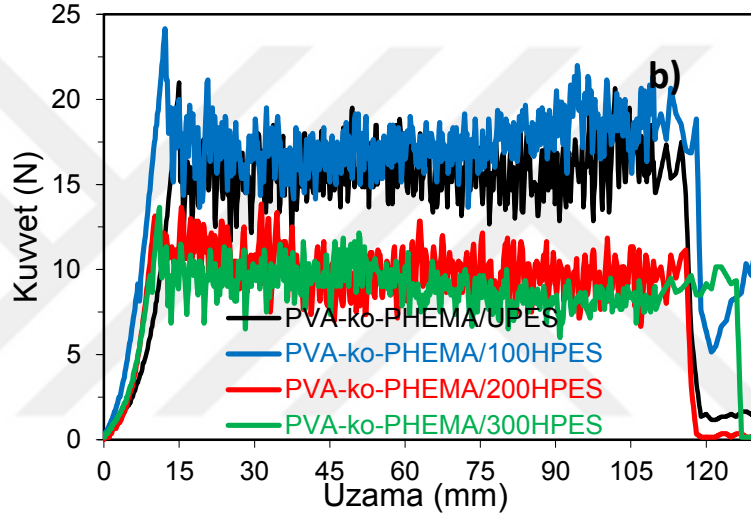
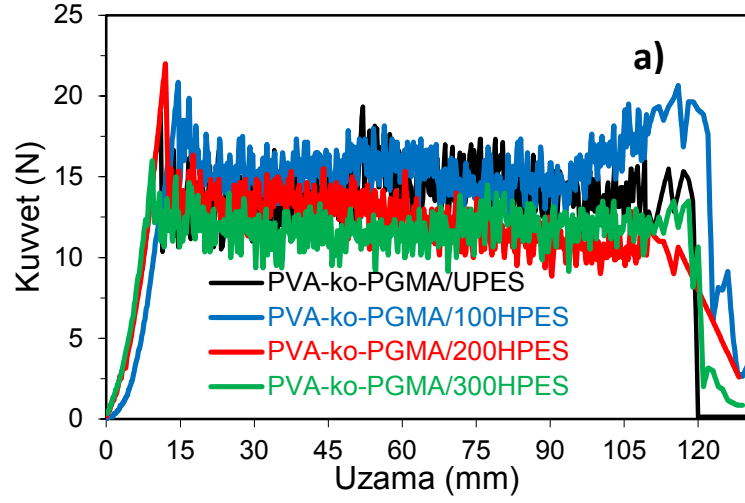
örneklerde (şekil 4.57b), kumaşların hidroliz derecelerinin artması ile kopma kuvvetlerinin ve kopma uzaması değerlerinin UPES 'e göre azaldığı görülmektedir. Kumaşların tersinir deformasyon gösterdiği düşünülen ilk 10 mm lik uzama bölgelerinde PVA-ko-PHEMA ile kaplama sonrası UPES diğer polimerlerden farklı olarak çok düşük kuvvette en yüksek uzamayı vermektedir, oysa hidroliz olmuş kumaşlarda hidroliz derecelerinin artması ile aynı miktar uzama için uygulanması gereken kuvvetin arttığı görülmektedir. Bu durum PVA-ko-PHEMA ile kaplanan kumaşlar hidroliz olmuş kumaşlara kıyasla esnekliğini kaybetmektedir.

PVA-GMA-ko-PNVP ile kaplanmış HPES kumaşlar (şekil 4.57c), genel olarak UPES kumaşa göre daha düşük kopma kuvveti ve kopmaz uzaması vermektedir. HPES kumaşlarda ise kopma kuvveti ve kopma uzaması değerlerinin 200HPES kumaşa en yüksek, 300HPES kumaşa ise en düşük olduğu görülmektedir. İlk 15 mm lik tersinir deformasyon bölgesinde ise aynı miktar uzamanın elde edilmesi için uygulaması gereken çekme kuvvetinin, yüksek hidrolizli 300HPES kumaşa kadar düzenli şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum da PVA-GMA-ko-PNVP kaplama işleminin kumaşların esnekliğini artırıcı etki yaptığı söylenebilir.

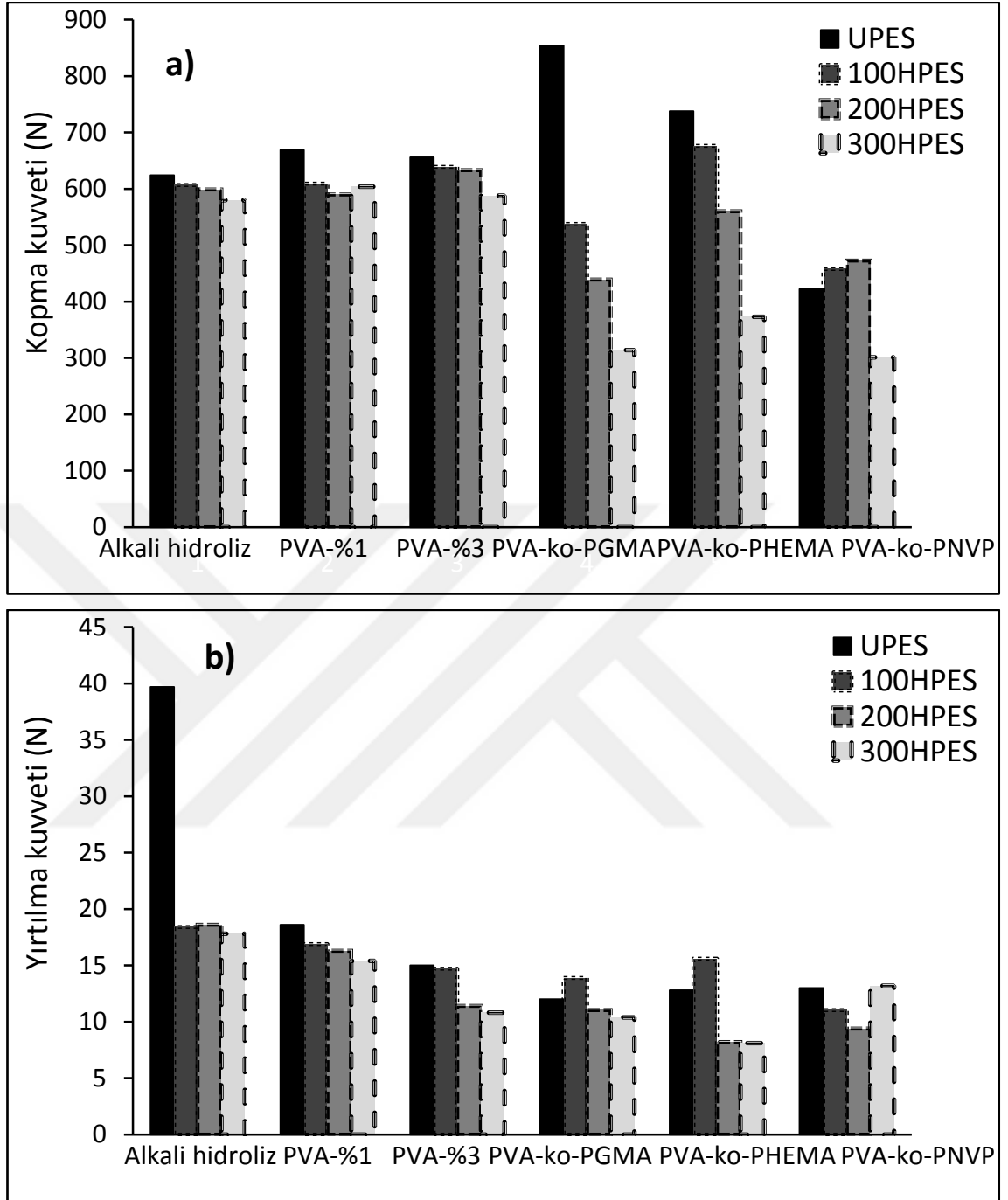


Şekil 4.57 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşlara uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri

M-PVA polimerleri ile fiziksel kaplanmış kumaşların yırtılma test sonuçlarını gösteren kuvvet-uzama grafiklerinde (şekil 4.58), kaplama işleminden geçmiş kumaşların yırtılma mukavemeti değerlerinin, kumaşların hidroliz derecesinin artması ile az oranda düştüğü görülmektedir. Bunun yanı sıra kaplanmış kumaşların yırtılma kuvveti değerlerinin ise, alkali hidroliz olmuş kumaşlara kıyasla daha düşük olduğu da dikkat çekmektedir. Modifiye PVA polimerleri ile kaplanmış kumaşların yırtılma mukavemetlerindeki bu azalma, özellikle 200HPES ve 300HPES gibi yüksek hidroliz derecesine sahip kumaşlarda daha belirgin olup, en yüksek mukavemet kaybı PVA-ko-PHEMA/200HPES ve PVA-ko-PHEMA/300HPES kumaşlarda yaklaşık %55 olarak hesaplanmıştır. Bu değer % 3 lük PVA ile fiziksel kaplanmış kumaşlarınkinden daha büyük olması, modifiye polimerler ile kaplama işleminin kumaşlara daha çok sertlik kazandırdığı şekilde yorumlanabilir. Tüm PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşların kopma kuvveti ve yırtılma kuvveti değerlerindeki değişme, alkali hidroliz işleminden geçmiş kumaşlar ile kıyaslamalı olarak şekil 4.59 'da gösterildi.



Şekil 4.58 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP kaplanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri



Şekil 4.59 Alkali hidroliz, %1 ve %3 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış PES kumaşların a) kopma kuvveti ve b) yırtılma kuvveti değerlerinin toplu halde gösterimi

4.5.2.3 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş kumaşlar

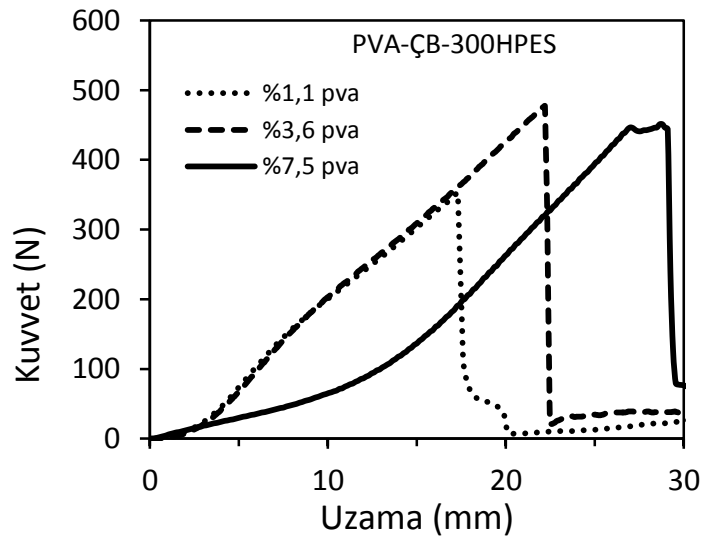
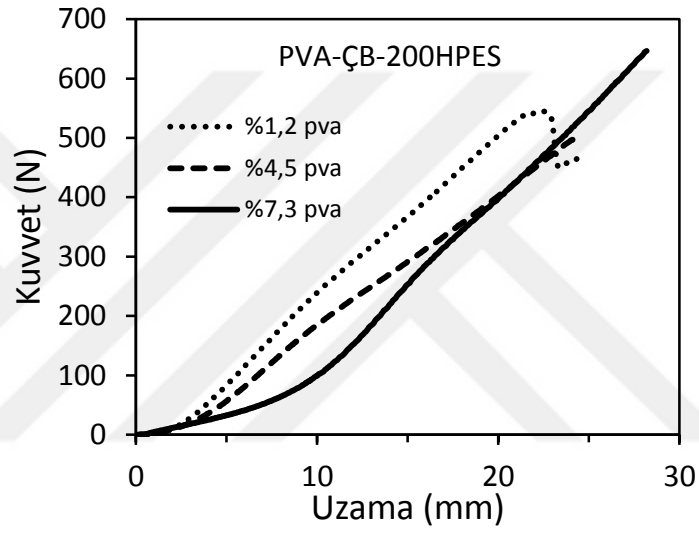
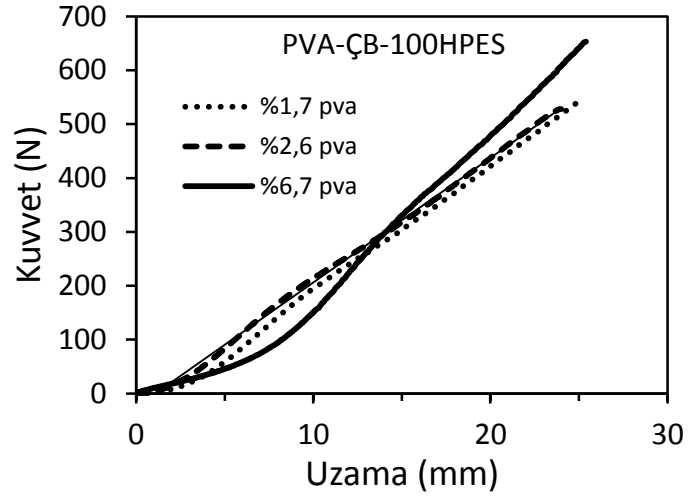
Maleik anhidrit kullanarak PVA ve M-PVA polimerlerinin çapraz bağlanması ile hazırlanan kumaşların kopma ve yırtılma kuvveti test sonuçları şekil 4.60-şekil 4.64 aralığında verilen grafiklerde gösterildi. Farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşların kuvvet-uzama eğrilerinin içerdiği % PVA miktarı ile değişimi şekil 4.60 'da görülmektedir. Şekil genel olarak incelendiğinde, çapraz bağlanma ile modifiye edilmiş farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşların hidroliz derecelerindeki artış ile kopma kuvvetleri azalırken, kopma uzaması değerlerinin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Örneğin % 6,7 oranında PVA içeren PVA-ÇB-100HPES kumaş maksimum 653N luk kuvvet etkisi altında 25,5 mm uzarken, %7,5 PVA içeren PVA-ÇB-300HPES kumaş ise maksimum 446 N yükte 27 mm lik uzama göstermiştir. Farklı yüzdelerde PVA çapraz bağlanmış PVA-ÇB-100HPES ve PVA-ÇB-200HPES kumaşların PET kumaşa benzer eğilimde, doğrusala yakın, kuvvet-uzama eğrileri verdiği, PVA-ÇB-300HPES kumaşın ise PES kumaştan az oranda farklılık gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu durum, PVA-ÇB-300HPES kumaşlarda çekme işlemi sırasında kumaş yapısında kopmamış ve inceleyerek boyun oluşturmuş liflerin kalmasından dolayı cihazın ölçüm almaya devam ettiği ve bu nedenle uzama için uygulanması gereken kuvvetin zamanla düştüğü şeklinde açıklanabilir.

Çapraz bağlanmış kumaşlar PVA içeriklerine göre kendi içlerinde değerlendirildiğinde, PVA-ÇB-100HPES ve PVA-ÇB-200HPES'e ait grafiklerde, düşük % PVA içeriklerinde kumaşların kopma kuvveti ve kopmadaki uzama miktarlarında önemli bir değişim olmazken, yüksek % PVA içeriklerinde ise arttığı görülmektedir. Böylece çapraz bağlı modifikasyonun 100HPES ve 200HPES kumaşın kopma mukavemetini arttırdığı söylenebilir. Ancak bu değerlerin 100HPES ve 200HPES kumaşlar ile PVA/100HPES ve PVA/200HPES kumaşın verilerine yakın olması, düşük hidrolize sahip bu kumaşlarda yüksek yoğunlukta bir çapraz bağlı modifikasyonun sağlanamamış olması şeklinde yorumlanabilir.

PVA-ÇB-300HPES kumaşta ise % PVA içeriğinin artması ile kumaşların kopma kuvveti önce arttı, daha sonra önemli bir değişim göstermedi. Kopma uzaması değerlerinin ise PVA artışına bağlı olarak düzenli olarak arttığı gözlemlendi. PVA-ÇB-300HPES kumaşın farklı % PVA içeriklerinde gösterdiği kopma kuvveti ve kopma uzaması değerlerinin, hem 300HPES hem de PVA/300HPES kumaşlarındakinden daha düşük olması, yüksek hidroliz derecesine sahip 300HPES kumaşta yüksek yoğunlukta bir çapraz bağlı modifikasyon sağlanabilmiş olabilir.

Kumaşlarda tersinir deformasyon bölgesinde, ilk 10mm lik uzamaya kadar olan çekme kuvveti değerleri kıyaslandığında, örneklerin % PVA içeriklerinin artışı ile uygulanması gereken çekme kuvveti değerlerinin tüm kumaşlar için azaldığı görülmektedir. Ayrıca bu durum % 3'lük PVA ile fiziksel kaplanmış kumaşlara göre daha küçüktür. Böylece PVA ile çapraz bağlanma sonrası hidrolizli kumaşların esnekliğinin arttığı görülmektedir.

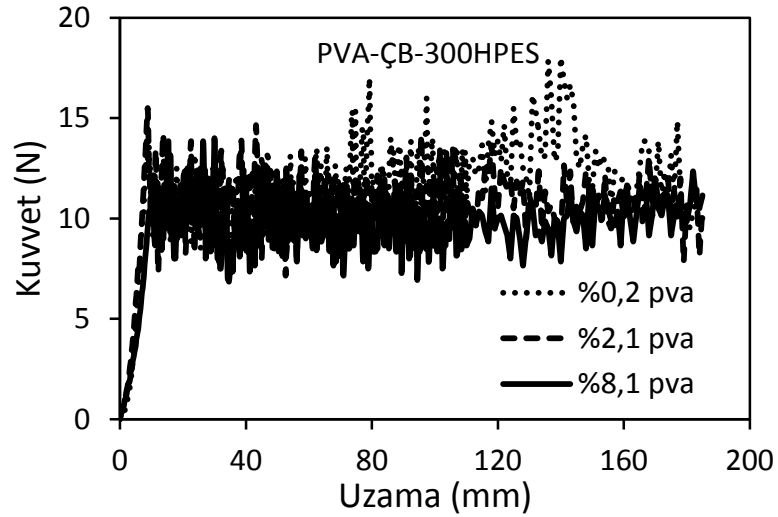
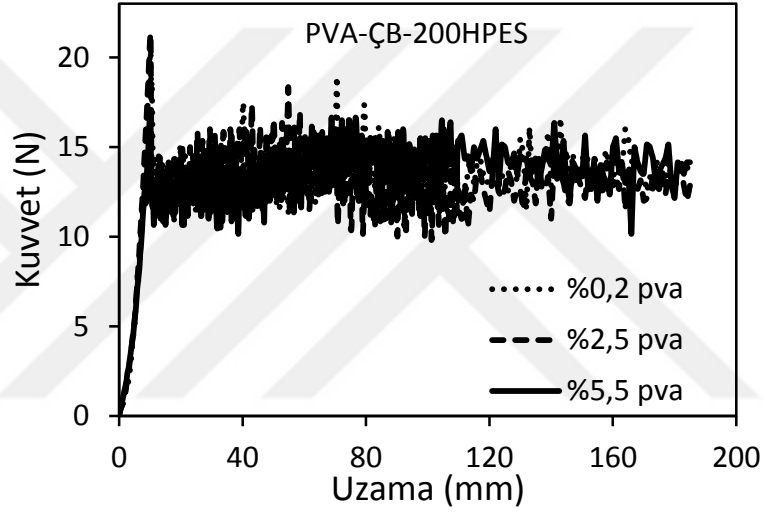
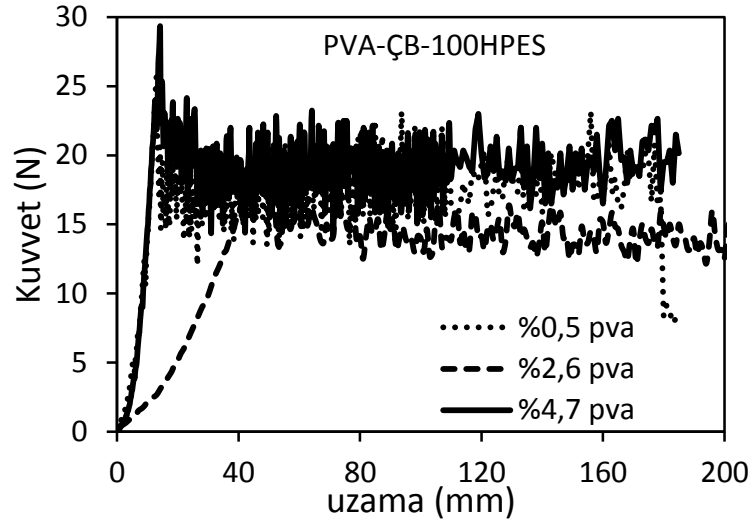
Her ne kadar tüm hidrolizli kumaşlarda aynı oranda % PVA içeriklerine ulaşılmış olsa da, PVA-ÇB-300HPES kumaşın kuvvet uzama eğrileri dikkate alındığında, yüksek hidroliz derecesine sahip 300HPES kumaşın daha polar ve daha hidrofilik olması sebebiyle PVA ile daha çok noktadan etkileştiğini ve daha çok modifiye olabildiğini söyleyebiliriz. Çünkü literatürde molekül içi çapraz bağlı PVA'nın mekanik özelliklerinin incelendiği çalışmalarda, yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip PVA'nın plastik deformasyondan ziyade kırılğan bir davranış sergilediği ifade edilmektedir (Birck vd. 2014).



Şekil 4.60 Farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşların farklı miktarlarda PVA ile çapraz bağlanma ile modifikasyon sonrası çekme etkisi altındaki kuvvet-uzama eğrileri

Farklı % PVA değerlerinde çapraz bağlanmış HPES kumaşların yırtılma mukavemeti testlerinden elde edilen kuvvet-uzama grafikleri incelendiğinde (şekil 4.61), her bir seri için kumaşların % PVA içerikleri ile yırtılma kuvveti değerlerinin önemli bir değişim göstermediği görülmektedir. Ancak bu değerlerin hem alkali hidroliz olmuş hem de % 3 PVA ile fiziksel olarak kaplanmış kumaş serilerinin değerlerinden daha düşük olması, kumaşların PVA ile çapraz bağlanma yolu ile kimyasal olarak modifiye edilebildiğini göstermektedir.



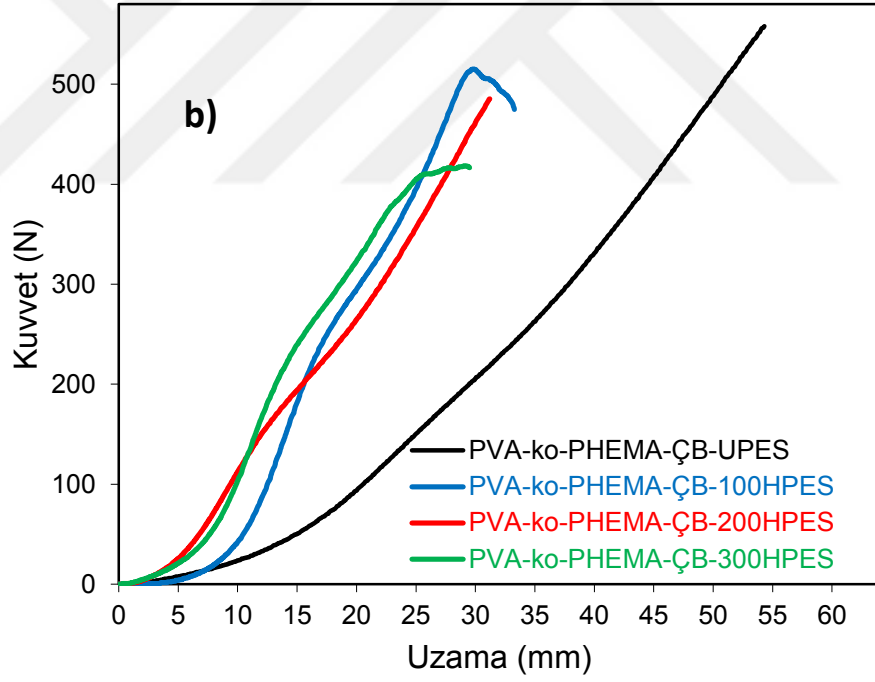
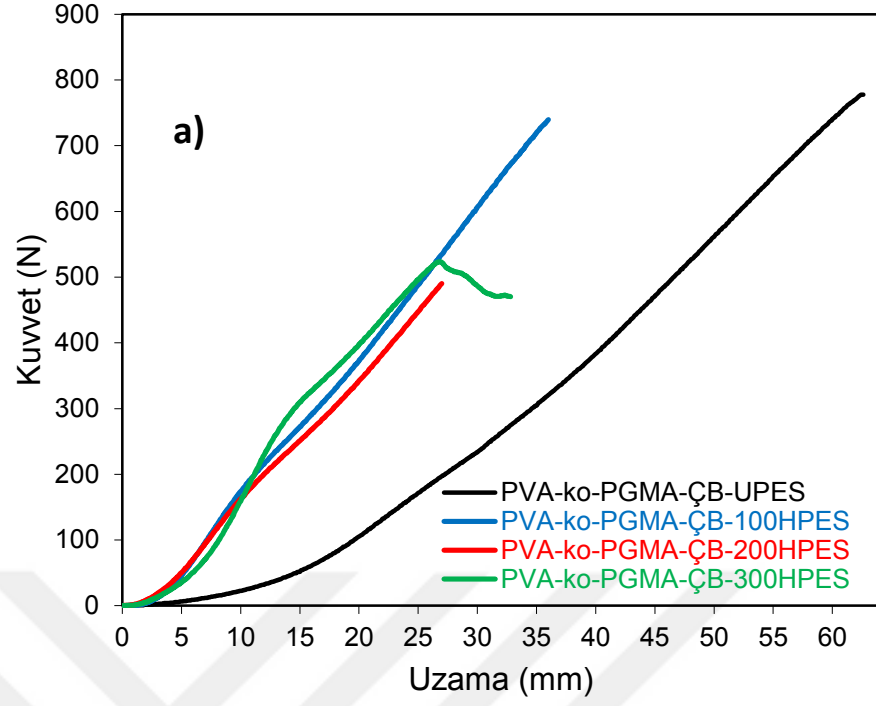


Şekil 4.61 Farklı hidroliz derecesine sahip HPES kumaşların farklı miktarlarda PVA ile çapraz bağlanması sonrası yırtılma testi sonunda gösterdiği kuvvet-uzama eğrileri

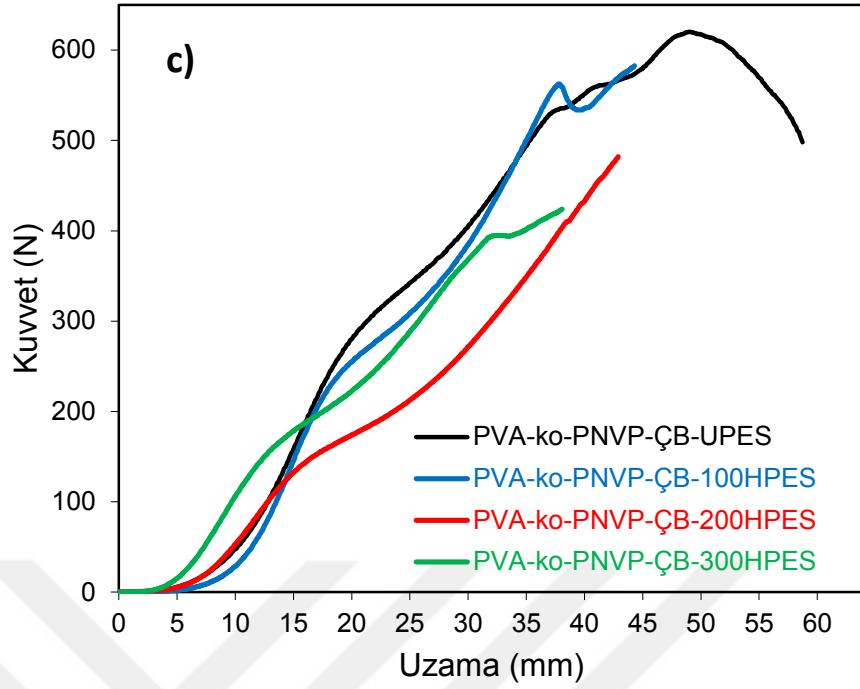
M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların kopma testinde elde edilen kuvvet-uzama grafikleri (şekil 4.62), çapraz bağlanma ile modifikasyon sonrasında da kumaşların kopma kuvveti değerlerinin artan hidroliz derecesi ile azaldığı gösterdi. Çapraz bağlanmış kumaşların kopma kuvveti değerleri işlem görmemiş UPES ve HPES kumaşlar ile kıyaslandığında çapraz bağlanmış UPES ve 100HPES kumaşları için kopma kuvveti değerlerinde düzenli bir değişme olmazken, 200HPES ve 300HPES kumaşlarda ise azalma olduğu görüldü. PVA ile çapraz bağlanmış kumaş serilerinde de karşılaşılan bu durum, çapraz bağlanma ile modifikasyon işleminin yüksek hidroliz derecelerinde etkili olduğunu göstermektedir.

Kumaşların elastik deformasyon gösterdiği düşünülen ilk 10 mm lik bölgedeki çekme kuvveti değerleri kıyaslandığında, tüm M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış kumaşlarda aynı miktar uzama elde edilmesi için uygulanması gereken çekme kuvveti değerlerinin hidroliz derecesi artışı ile az oranda arttığı görülmektedir. Bu ise çapraz bağlanmış UPES kumaşa kıyasla, hidrolizli kumaşların esnekliğinin az oranda azalması şeklinde yorumlanabilir. Bu durum PVA ile çapraz bağlanmış kumaşlarda ise tam tersi şeklinde gözlenmiştir.

Saf PVA ile çapraz bağlı modifiyeli kumaşlara kıyasla, M-PVA polimerleri ile modifiye hidrolizli kumaşların esnekliğinin azalması şu nedenlerle açıklanabilir. Birincil olarak M-PVA polimerlerinin sulu ortamda znmemelerinden dolayı, bu polimerler ile yüzeyi çapraz bağlı modifiye edilen hidrolizli kumaşların su tutuculuğu azalmıştır, bu ise kumaşların daha sert ve kırılğan bir form almasına yol açmaktadır. Bir başka olasılık ise M-PVA polimerlerinin aşı kopolimer yapısında olmalarından dolayı, PVA zincirindeki polar ve hidrofilik OH grup sayıları azalmış, geriye kalan OH gruplarının da çapraz bağlanmaya katılması ile kumaşların hidrofilitesi azalmıştır. Bu ise kumaşların esnekliğinin azalmasında rol oynayabilmektedir.

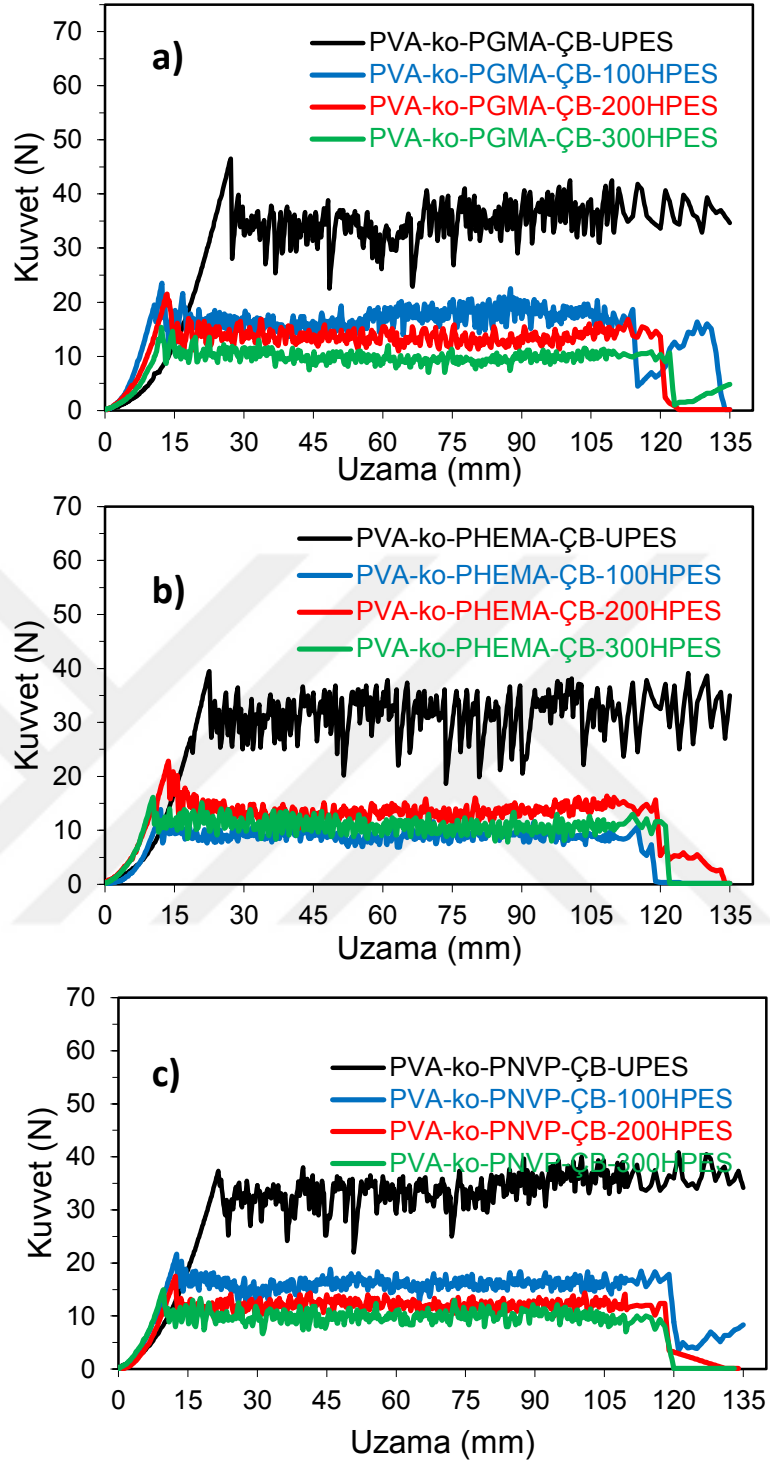


Şekil 4.62 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile çapraz bağlanması sonrası uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri

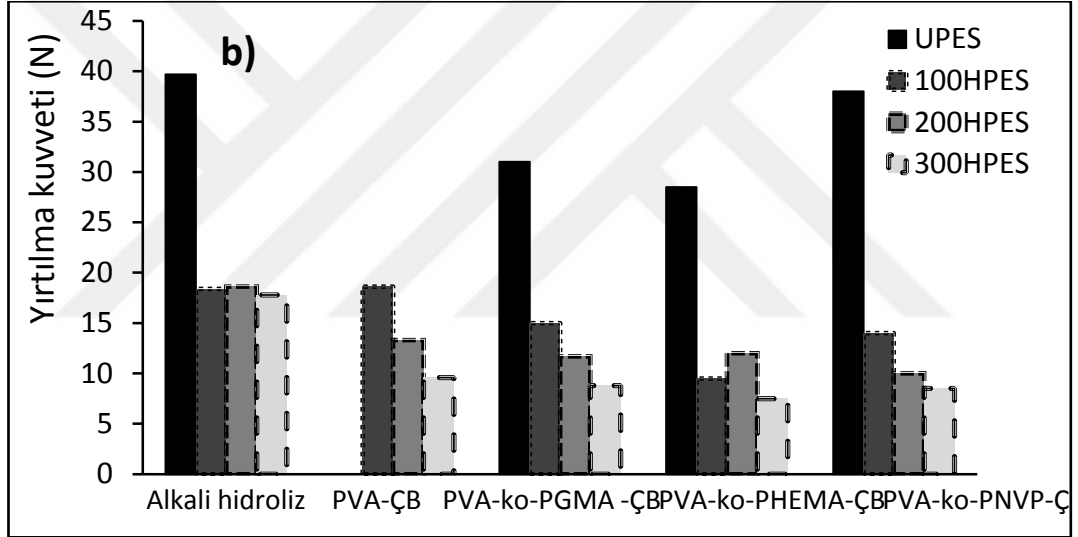
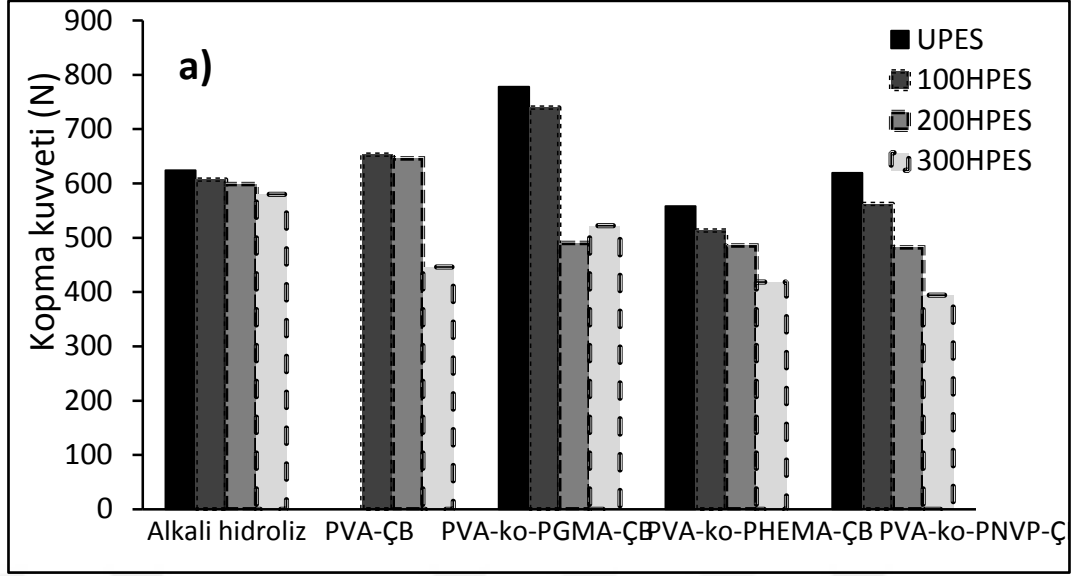


Şekil 4.62 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların a.PVA-ko-PGMA, b.PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile çapraz bağlanması sonrası uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri (devam)

Şekil 4.63 'deki M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış hidrolizli kumaşların yırtılma testi sonuçları incelendiğinde, tüm M-PVA polimerli kumaş serileri için kumaşların hidroliz derecesinin artışı ile yırtılma kuvveti değerlerinin azaldığı ve bu değerlerin de şekil 4.64 'deki özet grafikte verilen alkali hidroliz değerlerine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Buna göre M-PVA polimerlerinin çapraz bağlanma ile modifikasyonunun, özellikle yüksek hidrolizli kumaşlarda, yırtılma mukavemetini azaltıcı yönde etki ettiği söylenebilir.



Şekil 4.63 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların a.PVA-ko-PGMA, b.PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri ile çapraz bağlı modifikasyonu sonrası uygulanan yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri



Şekil 4.64 M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanma yoluyla modifikasyon işleminden geçmiş farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların a) kopma ve b) yırtılma kuvveti değerlerinin toplu olarak gösterimi

(karşılaştırma örnekleri, yukarıdaki kopma ve yırtılma testlerinde en yüksek % PVA içeriklerine sahip örneklerden seçilmiştir)

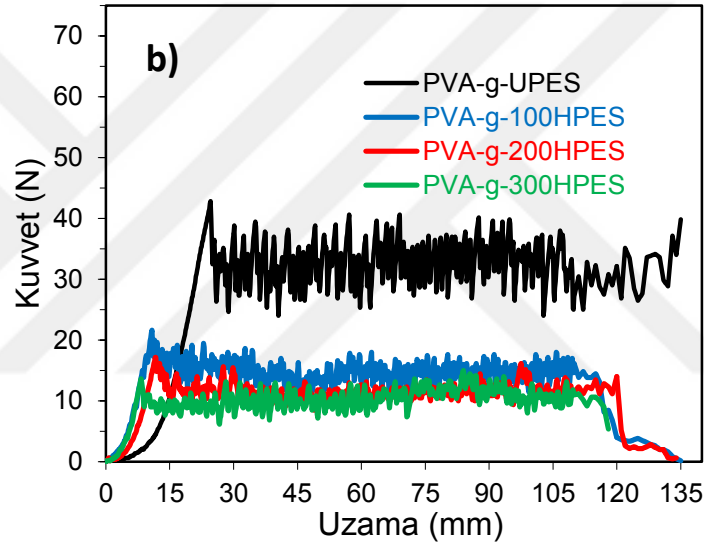
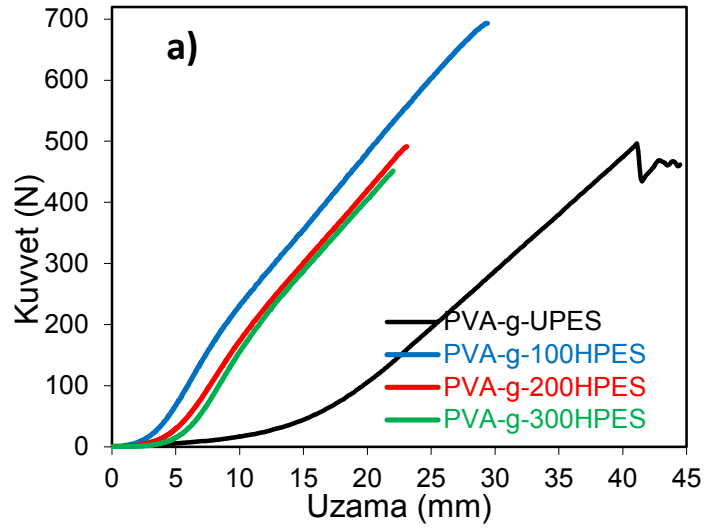
4.5.2.4 PVA ve M-PVA polimerleri aşılınmış kumaşlar

PVA aşılınmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların kopma ve yırtılma testlerinden elde edilen kuvvet-uzama grafikleri şekil 4.65 'de gösterilmiştir. Buna göre PVA aşılınmış kumaşların kopma kuvvetleri, hidroliz derecesi ile düzenli bir değişim

göstermezken, kopma uzamasının hidroliz derecesinin artması ile azaldığı görülmektedir. Örneğin PVA-g-UPES kumaşta 496,5 N olan kopma kuvveti değeri PVA-g-100HPES kumaşta 693 N 'a yükselirken yüksek hidrolizli PVA-g-200HPES ve PVA-g-300HPES kumaşlarda ise sırayla 491,5 N ve 451,5 N olarak okunmuştur. Kumaşların maksimum yük altındaki kopma uzaması değerleri ise sırayla 41 mm, 29 mm, 23 mm ve 21 mm olarak ölçülmüş; bu değerler hidroliz olmuş kumaşlar ile kıyaslandığında PVA aşılama sonrası kumaşların kopma mukavemetinin azaldığı, kopma uzaması değerlerinin ise UPES kumaşta artarken hidrolizli kumaşlarda ise önemli bir değişme göstermediği görülmektedir.

Kumaşların tersinir deformasyon gösterdiği düşünülen (ilk 5-10 mm lik uzama) bölgeleri incelendiğinde, aynı miktar uzamanın elde edilmesi için uygulanması gereken kuvvetin, aşılama sonrası kumaşların hidroliz derecesinin artışı ile arttığı böylece kumaşların esnekliğinin azaldığı görülmektedir. Bu durum PVA aşılama sonrası kumaşların az oranda sertleştiğini göstermektedir.

Aşılama sonrası kumaşların yırtılma kuvveti değerlerinin (şekil 4.65.b), aynı kumaşların UPES ve hidrolizli serilerin verilerine göre düştüğü gözlemlendi.

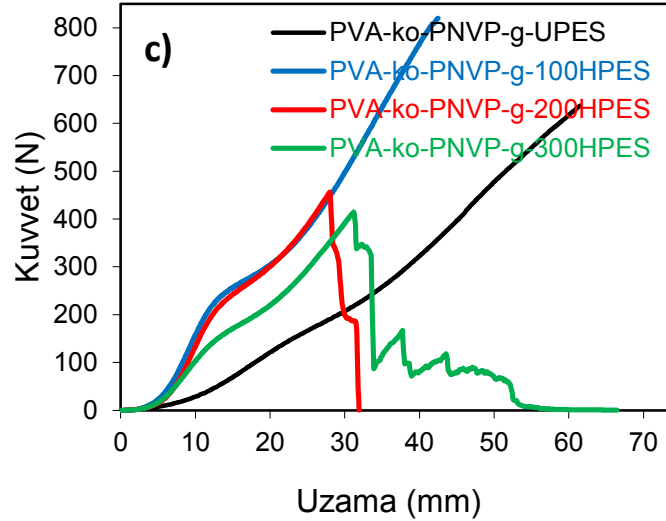
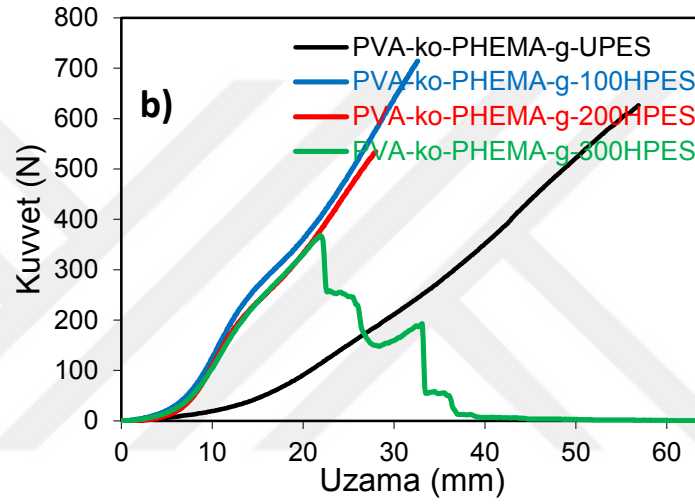
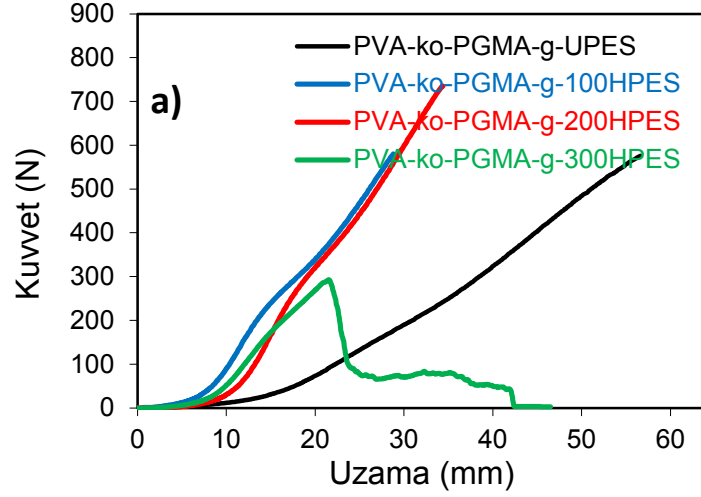


Şekil 4.65 Farklı hidroliz derecelerine sahip PVA aşılannmış kumaşların a. kopma, b. yırtılma mukavemeti testlerinden elde edilen kopma-uzama eğrileri

M-PVA polimerleri aşılannmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların grafiklerinden (şekil 4.66-4.67), kumaşların kopma kuvveti ve kopma uzaması değerlerinin hidroliz derecesinin artışı ile genel olarak azaldığı ancak kendi içlerinde değerlendirildiğinde PVA-ko-PGMA aşılama serisi için düzenli bir değişim göstermediği görülmektedir. Örneğin PVA-ko-PGMA-g-UPES kumaşın kopma kuvveti 576 N iken, PVA-ko-PGMA-g-100HPES kumaşın 574 N, daha yüksek hidroliz dereceli PVA-ko-PGMA-g-200HPES ve PVA-ko-PGMA-g-300HPES kumaşlarda ise 735 N ve 293 N olarak ölçüldü. Diğer polimerler için ise hidroliz derecesinin artışı ile kopma kuvveti ve kopma uzaması değerleri düzenli azalma göstermiştir. Modifiye polimerlerin aşılannması sonrası

yüksek hidrolizli 300HPES kumaşın kopma kuvveti değerinin 300HPES ve PVA-g-300HPES kumaşa kıyasla belirgin derecede düşmesi kumaşın çekme dayanımının modifiye polimerlerin kullanımı ile iyice azaldığını göstermektedir.

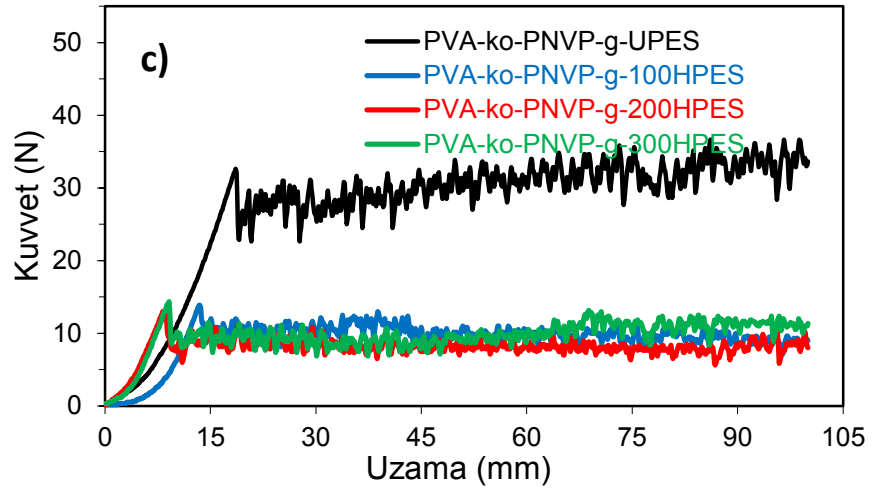
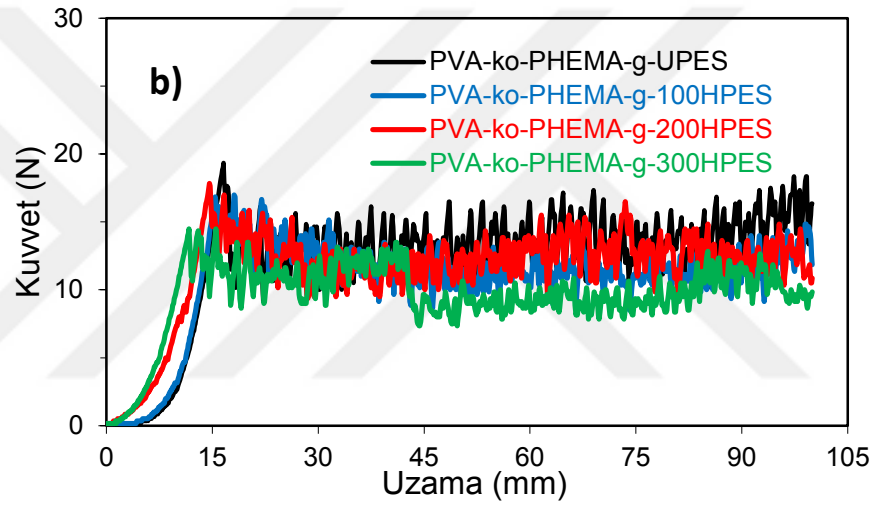
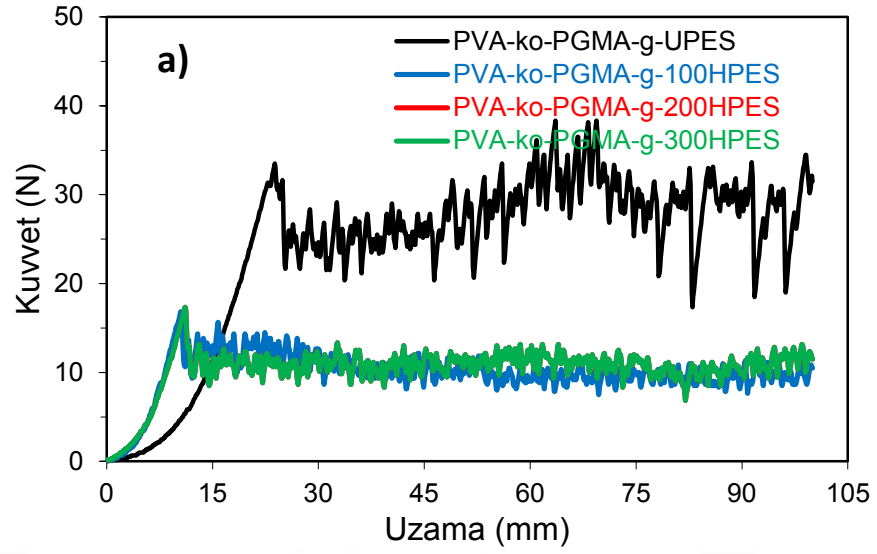
Şekil 4.68 'de, PVA ve M-PVA polimerleri aşılınmış kumaşların kopma kuvveti değerleri birbiri ile kıyaslandı ve buna göre, M-PVA polimerleri aşılınmış kumaşların kopma kuvveti değerlerinin sadece PVA aşılınmış serininkine kıyasla daha büyük olduğu görüldü. Tüm modifiye polimer aşılama serileri için kumaşların tersinir deformasyon gösterdiği bölgeler incelendiğinde, her bir aşılama serisinde UPES kumaşa kıyasla hidrolizli kumaşların aynı miktar uzaması için uygulanması gereken kuvvetin arttığı ve böylece kumaşların esnekliğinin azaldığı söylenebilir.



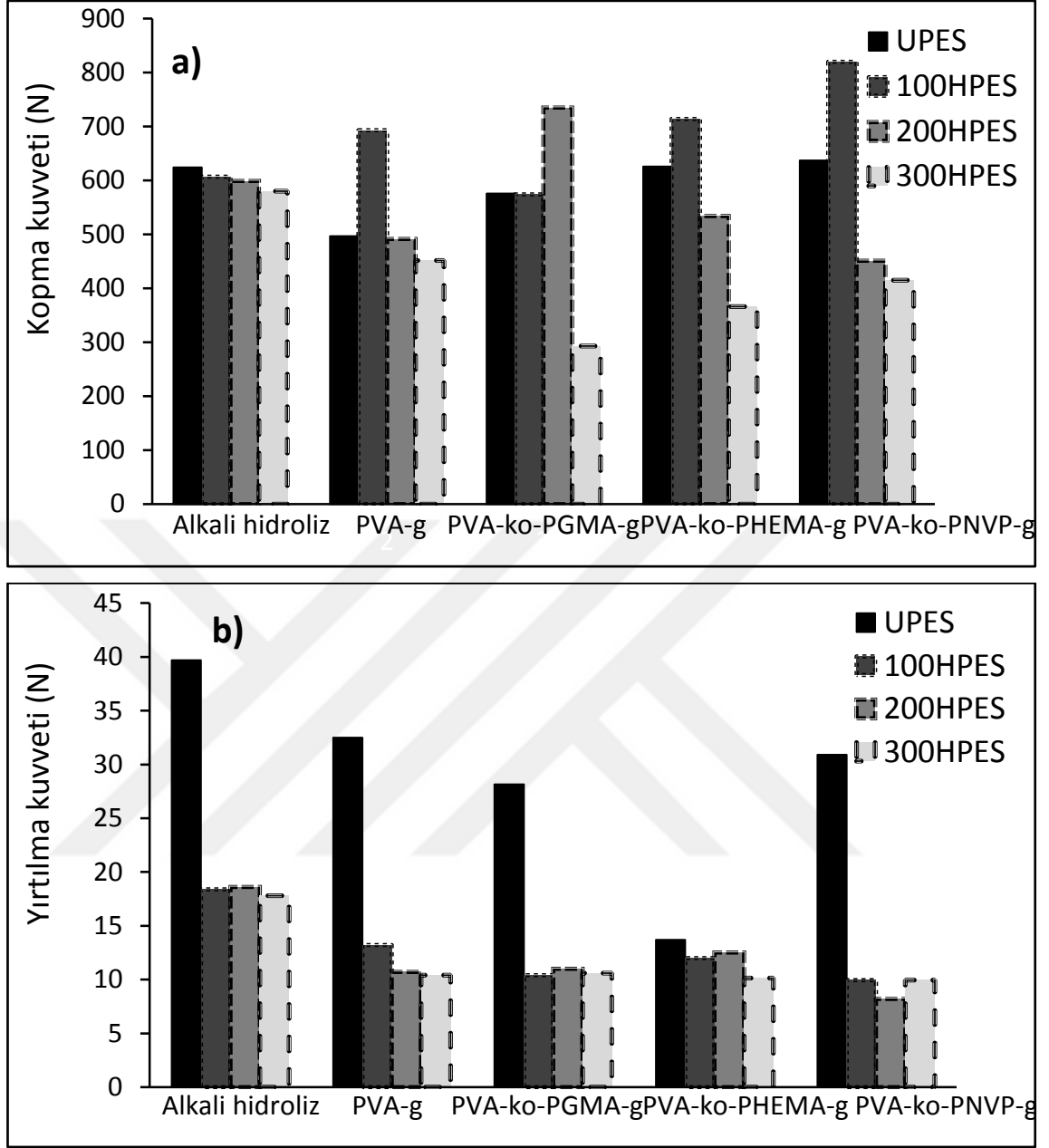
Şekil 4.66 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri aşılarmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşlara uygulanan kopma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri

M-PVA polimerleri aşılınmış kumaşların yırtılma kuvveti değerleri karşılaştırıldığında (şekil 4.67), PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PNVP aşılama serilerinde aşılınmış hidrolizli kumaşların değerlerinin aşılınmış UPES kumaşın değerinden düşük ve aşılınmış UPES kumaşın değerinin ise UPES kumaşa yakın olduğu görülmektedir. Yani UPES kumaşa kıyasla PVA-ko-PGMA ve PVA-ko-PNVP aşılınmış UPES kumaşlarda yaklaşık %25 mukavemet kaybı bulunmaktadır. PVA-ko-PHEMA aşılama serisinde ise aşılınmış UPES ve aşılınmış hidrolizli kumaşların tüm yırtılma kuvveti değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu serideki UPES kumaşın yırtılma kuvveti değeri, UPES kumaşa kıyaslandığında aşılama sonrası % 63 mukavemet kaybı bulunduğu görülmektedir.

Genel olarak incelenecek olursa, aşılama ile modifikasyon sonrası kumaşların kopma kuvveti, kopma uzaması ve esnekliğinin özellikle yüksek hidrolizli 300HPES gibi kumaşlarda düştüğü dikkat çekmektedir. Literatürde de aşı modifikasyon sonrası polimerlerin kopma mukavemeti ve kopmadaki uzama değerlerinin azaldığına yönelik bulgulara rastlanmıştır ve özellikle yüksek aşılama verimlerinde yüksek mukavemet kaybı olduğu rapor edilmiştir. Bu durum, yüksek aşılama verimlerinde aşılama zincirlerinin yönlenmesinin sınırlanması ve gerinim sertleşmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Literatürden edinilen bu bilgi, çalışmada yer alan diğer hidrolizli kumaşlara kıyasla yüksek aşılama verimlerine sahip 300HPES kumaştaki yüksek mukavemet kayıplarını açıklamaktadır.



Şekil 4.67 a. PVA-ko-PGMA, b. PVA-ko-PHEMA, c. PVA-GMA-ko-PNVP polimerleri aşılınmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşlara uygulanan yırtılma mukavemeti testlerine ait kuvvet-uzama eğrileri



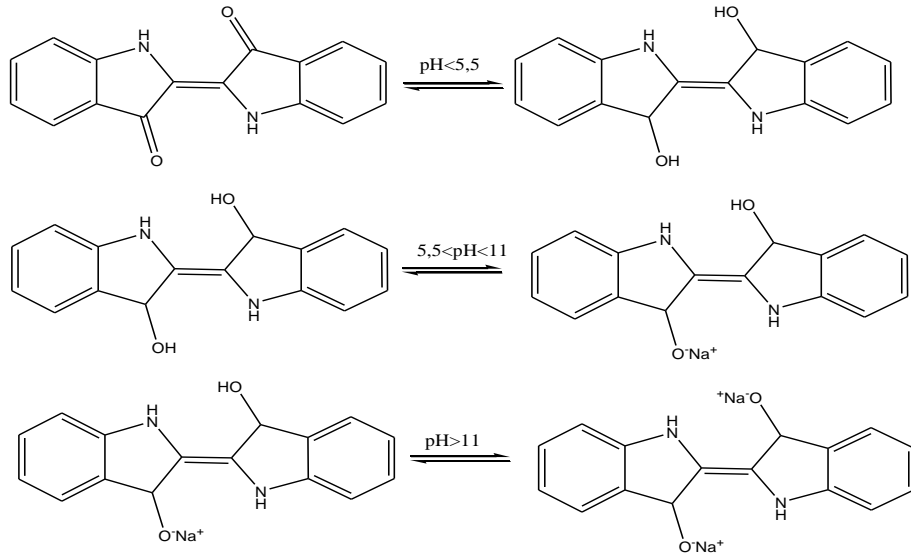
Şekil 4.68 M-PVA polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların a. kopma, b. yırtılma kuvveti değerslerinin toplu olarak gösterimi

4.6 HPES ve Modifiye HPES Kumaşların İndigo ile Boyaması

Bu tez çalışmasında, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak PVA ve M-PVA polimerleri ile modifiye edilen PES kumaşların, denim sektöründe kullanılabilirliğini geliştirmek amacıyla, indigo boya ile pamuklu kumaşların boyanabildiği ılıman

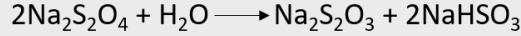
koşullarda boyanabilirliği incelenmiştir. Literatürde indigo boyar maddelerin pamuk, ipek gibi doğal kumaşlara affinitesinin iyi olduğu ve PES, naylon gibi sentetik liflerin ise pamuk boyama koşullarında boyanamadığı bilinmektedir. Ancak oldukça yüksek sıcaklıklarda, asit kullanımı veya buhar fazı gibi tekniklerle dispers boyalara benzer şekilde boyanabildiği bildirilmiştir (Hongyo ve Moriwaki 1999, Hongyo 2001, Kuntou vd. 2005, Baig 2011).

Suda çözünmeyen noniyonik yapıdaki yükseltgenmiş indigo, bazik ortamda sodyum hidrosülfid ile verdiği redoks tepkimesi sonrasında, ortamın pH değerine göre mono iyonik veya diyonik tuz formunda suda çözünür hale gelmektedir. Şekil 4.69 'de farklı pH değerlerinde indigonun yükseltgenme ve indirgenme ürünlerinin yapıları görülmektedir. Şekil 4.70 'de ise sodyum hidrosülfidin bazik ortamda verdiği tepkimeler yer almaktadır. Pamuklu kumaş boyamacılığında indigonun diyonik suda çözünür disodyum tuzu formu kullanılarak boyamalar gerçekleştirilmektedir. Literatürde bu formun PES gibi hidrofobik bir kumaşa affinite sağlamayacağı ve iyi bir boyanmanın elde edilemeyeceğine yönelik çalışma sonuçları yayımlanmıştır (Etters 1990, Kuntou vd. 2005).

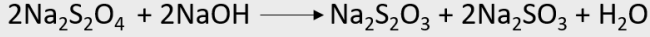


Şekil 4.69 İndigonun yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında gerçekleşen tepkimeleri ile farklı pH değerlerinde indigo molekülünün aldığı çözünür tuz yapıları (Baig 2010)

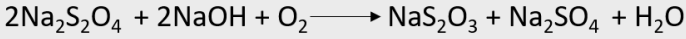
Nötral:



Bazik:



Hava Ortamı:

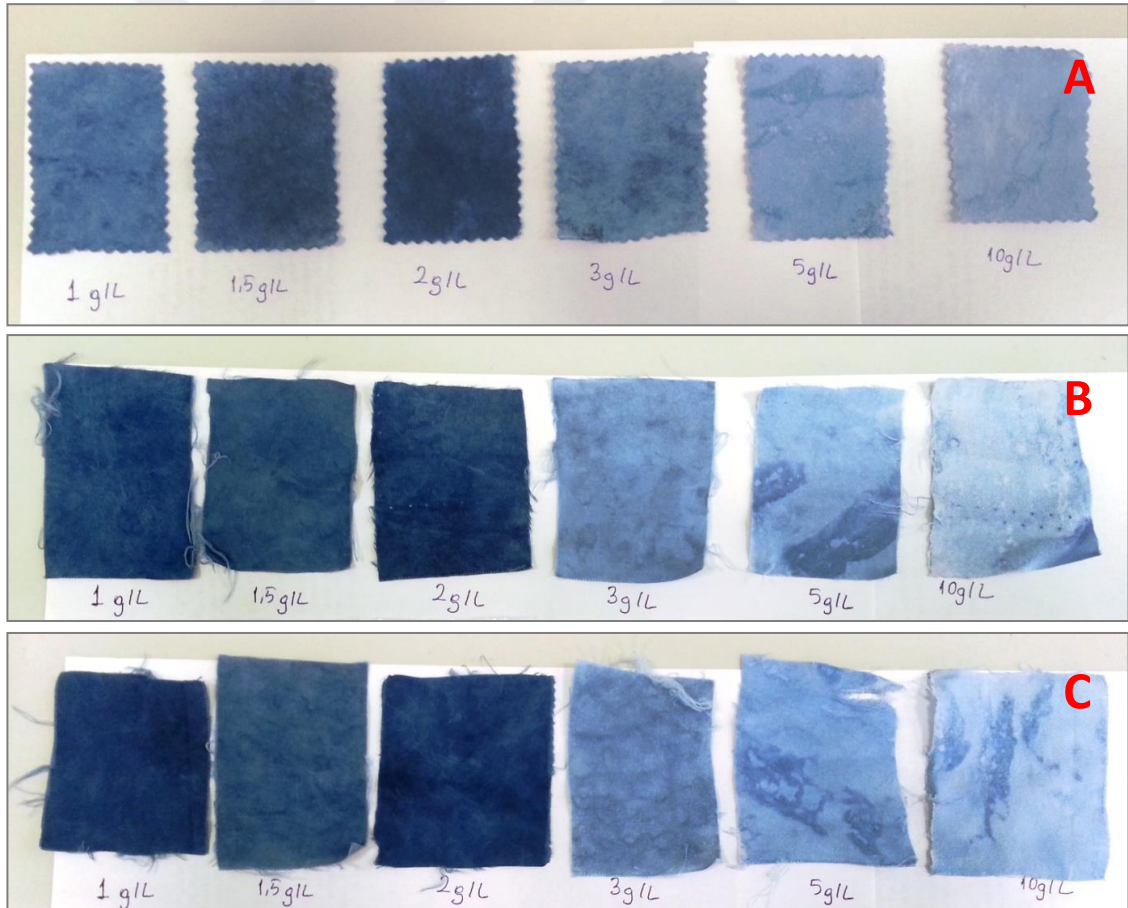


Şekil 4.70 İndigo boya indirgenmesinde kullanılan sodyum hidrosülfitin sulu ortamdaki verdiği tepkimeler (Bird 1975)

İlk olarak UPES ve farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşların ılıman koşullarda boyanabilirliğine derişik stok indigo boya çözeltilsinin seyreltilmesinde kullanılan, NaOH ve hidrosülfite karışımından oluşan seyreltme banyosu derişiminin etkisi incelendi. Bu amaçla 1 g/L ile 10 g/L arasında değişen derişimlere sahip çözeltiler ile seyreltilmiş indigo boya çözeltileri hazırlandı ve kumaşların boyama işlemleri işletme koşullarına uygun şekilde gerçekleştirildi. Bu şekilde boyanmış kumaşlara ait fotoğraflar şekil 4.71 'de gösterildi. Boyama sonrası kumaşların boyanabilirliklerinin değerlendirilmesinde, CIELAB renk koordinatı verilerinden hesaplanan ΔE değeri ile Kubelka Munk denkleminde elde edilen K/S % renk kuvveti değerleri kullanıldı ve sonuçlar çizelge 4.19 'da verildi. Literatürde, ΔE değeri 1 olan iki malzemenin renk tonu % 50 ve 2 olduğunda insan gözü ile %100 oranında algılanabilmektedir (Haug vd. 1992, Donelli vd. 2009). ΔE değerinin iki tonun kıyaslanmasında pratik bir yol iken, K/S değerinin absorplanan boya miktarı ve renk kuvveti hesaplanmasında kullanılmaktadır. Renk kuvveti değerinin boyama işlemi ve boyama kapasitesinin değerlendirilmesinde dikkate alınması gereken bir parametre olduğuna bildirilmiştir (Kanelli vd. 2015).

Şekil 4.71 'deki fotoğraflar incelendiğinde, seyreltmede kullanılan NaOH ve hidrosülfite çözeltilsinin derişiminin 1 g/L 'den 2 g L 'ye artması ile örneklerin renk tonunun ve homojenliğinin arttığı, bu derişim değerinden sonra giderek azaldığı görülmektedir. Gözle yapılan değerlendirme sonuçlarına, boyanmış örneklerin ΔE ve K/S değerlerinin yorumlanması ile ulaşılmıştır. İncelenen örnekler için en büyük K/S değerleri 2g/L

NaOH ve hidrosülfid çözeltisinde yapılan boyamalarda elde edildi. Kumaşların boyanabilirliklerinin (renk tonunun koyulaşması) artışı daha çok K/S parametresinin artışı ile ifade edilmiştir. Çünkü K/S değerinin artışı, ışığı absorplayan boyar maddenin derişimi ile saçılma katsayısı ise boyanan malzemenin yapısı ile ilişkili olduğundan K/S değeri büyük olan malzemedeki boyar madde miktarının yüksek olduğu söylenebilmektedir (Malacara 2002). Ayrıca, sarı/mavi rengi gösteren b koordinatının 2g/L olan çözeltide boyanmış örneklerde daha küçük değer ve hatta “eksi“ değer aldığı yani daha çok maviye yaklaştığı, açıklık/koyuluğu gösteren L değerinin ise koyu anlamına gelen “eksi“ değer aldığı gözlemlendi. Bu durum en iyi boyanma/en koyu rengin/en uzak renk farkının 2g/L seyreltme ile hazırlanan boyama çözeltisinde elde edildiğini göstermektedir. Buna göre ilerleyen deneylerde boyama işlemine 2 g/L NaOH ve hidrosülfid çözeltisi ile seyreltilen boya çözeltisi ile devam edildi.



Şekil 4.71 Farklı derişimlerde NaOH ve hidrosülfid çözeltileri ile seyreltilmiş indigo boya ile boyanmış A.UPES, B. 100HPES, C. 300HPES fotoğrafları

Çizelge 4.19 UPES, 100HPES ve 300HPES kumaşların % ΔE ve K/S değerleri üzerine indigo boya banyosu seyeltmede kullanılan NaOH ve hidrosülfite çözeltilerinin derişiminin etkisi

		UPES			
Seyreltme banyosu derişimi (g/L)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	K/S
1	-0.46	0.27	0.24	0,58	3.90
1,5	-6.27	2.81	1.49	7,03	5.34
2	-10.53	3.99	0.41	11,27	7.30
3	5.42	0.95	3.38	6,46	2.50
5	13.76	-1.7	0.22	13,87	1.62
10	18.76	-1.01	2.85	19,00	1.09
		100HPES			
Seyreltme banyosu derişimi (g/L)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	K/S
1	-0.6	0.15	-0.24	0,66	6,6
1,5	6.59	-1.25	1.80	6,94	4.00
2	-0.04	0.20	2.39	2,39	5,85
3	21.73	-3.37	5.25	22,6	1.31
5	23.61	-3.79	4.64	24,36	1.20
10	35.52	-3.34	9.41	36,89	0.46
		300HPES			
Seyreltme banyosu derişimi (g/L)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	K/S
1	1.22	-0.44	-0.22	1,32	7.30
1,5	9.11	-2.91	1.53	9,68	4.52
2	-2.2	0.55	-0.39	2,3	9.04
3	22.44	-4.66	3.08	23,12	1.63
5	30.27	-5.83	4.02	31,09	1.03
10	33.77	-4.66	6.94	34,79	0.72

4.6.1 HPES kumaşların boyanması

PES kumaşların fiziksel ve kimyasal modifikasyon işlemleri öncesi gerçekleştirilen alkali hidroliz ile hazırlanan HPES kumaşların indigo boya ile boyanabilirlik çalışmaları incelendi. Bu kumaşlara ait boyanabilirlik sonuçları modifiye edilmiş kumaşlara referans olarak alındı. Bu amaçla daha önce derişimi belirlenen indigo boya banyosu içerisinde UPES ve farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların boyama sonrası

fotoğrafları şekil 4.72 'de verildi ve kumaşların renk tonları ve renk kuvveti sırayla $L^*a^*b^*$ değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S değerleri Çizelge 4.20 'de sunuldu.

Şekil 4.72 'de, farklı hidrolizli kumaşların renk tonları kıyaslandığında, hidroliz derecesinin artışı ile kumaşların boyanabilirliğinin iyeleştiği ve renk tonunun arttığı görülmektedir. Benzer sonuçların çizelge 4.20 'deki ΔE ve K/S değerlerinde de elde edilmiştir. Örneğin UPES ve 100HPES kumaşın K/S değerleri birbirine yakın iken yüksek hidrolizli 300HPES kumaşın K/S değerinin UPES 'e kıyasla yaklaşık 7 kat büyük olduğu dikkat çekmektedir.

Literatürde PET liflerin alkali hidroliz veya enzimatik hidrolizi sonrası boyanabilirliklerinin incelendiği çalışmalara sıklıkla rastlanmakla beraber, bu çalışmalarda genellikle katyonik bazik boyaların kullanıldığı ve alkali hidroliz olmuş kumaşların boyanabilirliklerinin belirgin derecede arttığı rapor edilmiştir (Yoon vd. 2002, Kim vd. 2006, Brueckner vd. 2008). Kumaşların boyanabilirliklerindeki artış ise, hidroliz sonrası kumaşların yüzey alanı ve gözenek yapısının değişimi ve boyama için uygun fonksiyonlu grup sayısının artışı ile ilişkilendirilmiştir (Brueckner vd. 2008).

Buna göre alkali hidroliz işlemi sonrası indigo ile boyanmış kumaşların boyanabilirliklerinin artışı, daha önce XPS ile varlığı desteklenen hidrofilik COO^-Na^+ fonksiyonlu grup oluşumunun yanı sıra yüzeylerdeki pürüzlülüğünün artışı ile ilişkilendirilebilir.



Boyanmamı

UP

100H

200H

300H

Şekil 4.72 Farklı hidroliz derecesine sahip boyanmış kumaşların fotoğrafları

Boyanmış HPES kumaşların UPES'e ve hidroliz derecesine kıyasla fiziksel etkilere karşı renk değiştirme kabiliyetlerinin belirlenmesinden sonra ışık, sürtme haslığı ve farklı dokumalara geçen rengin belirlenmesi amacıyla yıkama haslığı testleri gerçekleştirilerek sonuçlar gri skala ile değerlendirildi (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21'deki haslık sonuçları incelendiğinde, 300HPES kumaşa kadar tüm kumaşlarda "iyi (5)" derecede ışık haslığı elde edilmiş iken, 300HPES kumaşta yüksek boyanabilirliğe bağlı olarak "çok iyi (6)" düzeyde sonuç elde edildiği görülmektedir. Kumaşların yıkama haslık sonuçları dikkate alındığında tüm örneklerin birbirine yakın ve "yüksek (4)" düzey ile "en yüksek (5)" düzey arasında yıkama haslığı sonuçları verdiği görülse de 300HPES kumaşın değerlerinin diğerlerine kıyasla çok az oranda düşük olduğu görülmektedir. Bu durum kumaşların günlük fiziksel etkilerden ışık ve yıkamaya karşı dayanımlarının iyi olduğunu göstermektedir. Sürtme haslığı sonuçları incelendiğinde ise, boyanmış UPES kumaşın sürtme dayanımının hidrolizli diğer kumaşlardan yüksek olduğu ve kumaşın hidrolizi ile sürtme dayanımı düşerken hidroliz derecesinin artışı ile değişmediği görüldü. Bu ise hidroliz işleminden geçen boyanmış kumaşların UPES kumaşa kıyasla daha koyu tonlamada olmasından ileri gelmektedir. Bu durumda hidroliz kumaşların pamuklu denim kumaşlarda olduğu gibi sürtme gibi fiziksel bir etki ile efekt alabileceği düşünülmektedir. Çünkü literatürde PES kumaşın yüksek sıcaklıkta yürütülen indigo boyama çalışmasında, iyi derecede sürtme haslığı elde edildiği rapor edilmiştir (Kuntou vd. 2005), bu ise kumaşın yüzeysel boyanmadığını ve boyanın lif merkezine doğru nüfuz ettiği anlamına gelir.

Çizelge 4.20 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri

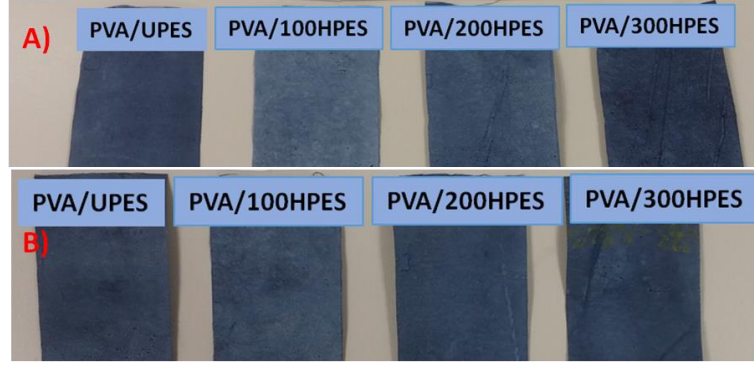
Kumaş Türü	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	K/S
UPES	1,6	-0,01	0,92	1,85	1,13
100HPES	-4,27	1,24	1,51	4,70	1,30
200HPES	-5,35	1,01	1,00	5,54	2,40
300HPES	-6,06	0,61	1,29	6,23	7,0

Çizelge 4.21 Farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları

Kumaş türü	Işık haslığı	Sürtme haslığı	Yıkama haslığı (lekeleme)					
			Asetat	Pamuk	Naylon	PS	Akrilik	Yün
UPES	5	2	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
100HPES	5	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
200HPES	5	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
300HPES	6+	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5

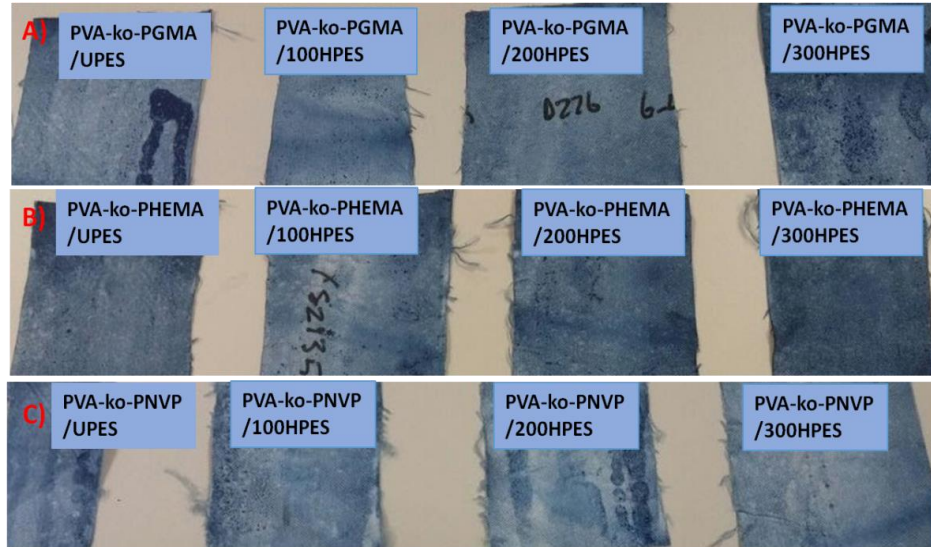
4.6.2 PVA ve M- PVA polimerleri fiziksel kaplanmış kumaşların boyanması

PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak modifiye edilmiş farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaşların indigo ile boyandıktan sonra ölçülen $L^*a^*b^*$ ve hesaplanan ΔE değerleri ile K/S renk kuvveti değerleri çizelge 4.22 'de ve bu kumaşların haslık testlerinden elde edilen sonuçlar ise çizelge 4.23 'de listelendi. Boyanmış kumaşların fotoğrafları ise şekil 4.73 'da verildi. Kütlece % 1 ve % 3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplandıktan sonra boyanmış kumaşlara ait sonuçlar genel olarak incelendiğinde (Çizelge 4.22), her iki seri için kumaşların hidroliz derecesinin artışı ile ΔE ve K/S değerlerinin arttığı görülmektedir. % 3 lük PVA ile kaplandıktan sonra, yüksek % PVA içeriklerine sahip kumaşların, ΔE ve K/S değerlerinin daha büyük olduğu ve % PVA miktarının artışı ile elde edilen K/S artışının hidroliz artışından daha etkin olduğu dikkat çekmektedir. Örneğin % 3 lük PVA ile kaplı PVA/300HPES kumaşın K/S değeri, %1 lik PVA ile kaplı PVA/300HPES 'e göre iki kat daha büyüktür. Ayrıca, her iki serideki PVA/300HPES kodlu örneklerin K/S değerleri PVA/UPES kodlu örneklerinkinden 1,6 kat daha büyüktür. Bu durum yüzeydeki hidrofilik PVA tabakasının etkisini açıkça ortaya koymakta ve kumaşların içerdiği PVA miktarının artışına bağlı olarak yüzeyde adsorplanan indigo boya miktarının da arttığını göstermektedir. Aynı zamanda bu veriler, PES kumaşa karşı affinitesi bulunmayan indigonun diyonik suda çözünür disodyum tuzuna karşı modifiye PES kumaşların, yüksek affiniteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu da PES kumaş yüzeylerinin iyi derecede hidrofilik hale getirildiğini ve ılıman koşullarda pamuklu kumaşlar gibi indigo ile boyanabildiği desteklemektedir.



Şekil 4.73 a. %1, b. %3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış ve farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış kumaşlara ait fotoğraflar

Aynı çizelgede M-PVA polimerleri ile fiziksel kaplı boyanmış örneklerin verileri incelendiğinde ise, PVA ile kaplı örneklere benzer şekilde hidroliz derecelerinin artışı ile K/S değerlerinin çoğunlukla arttığı, ancak düzenli bir değişim olmadığı dikkat çekmektedir. Bu durum, kumaş yüzeyinde her bölgede aynı homojenlikte boyamanın sağlanamamış olmasından kaynaklanıyor olabilir (Şekil 4.74). Genel olarak kumaşların hidroliz derecelerinin ve dolayısıyla yüzeye kaplanan % M-PVA miktarının artması ile daha iyi boyanmanın elde edildiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.74 M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak kaplanmış farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış kumaşlar:

a. PVA-ko-PGMA serisi, b. PVA-ko-PHEMA serisi, C. PVA-GMA-ko-PNVP serisi

Çizelge 4.22 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel modifikasyon işlemlerinden geçmiş farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri

Kumaş türü	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	K/S
PVA/UPES (%1)					2,03*
PVA/100HPES (%1)	2,10	-0,63	0,14	1,53	2,90
PVA/200HPES (%1)	-1,15	0,33	-0,95	2,19	3,10
PVA/300HPES(%1)	-7,38	4,04	2,38	8,74	3,30
PVA/UPES (%3)					3,91*
PVA/100HPES(%3)	-2,74	1,62	1,35	3,28	4,59
PVA/200HPES(%3)	-4,90	2,22	0,99	5,47	5,33
PVA/300HPES(%3)	-7,78	3,15	0,82	8,50	6,49
PVA-ko- PGMA/UPES	-12,29	-1,61	-1,18	12,45	3,93
PVA-ko-PGMA/100HPES	-5,10	1,05	-1,47	5,41	2,37
PVA-ko-PGMA/200HPES	0,56	-0,47	1,87	2,01	1,78
PVA-ko-PGMA/300HPES					1,77*
PVA-ko- PHEMA/UPES	-5,38	0,30	-0,15	5,39	3,05
PVA-ko- PHEMA /100HPES	-5,27	0,79	-1,64	5,58	3,04
PVA-ko- PHEMA /200HPES					2,17*
PVA-ko- PHEMA /300HPES	-9,34	1,37	-0,68	9,46	4,01
PVA-ko- PNVP/UPES	-8,66	-0,04	-3,51	9,35	1,81
PVA-ko- PNVP/100HPES					0,88*
PVA-ko- PNVP/200HPES	-7,40	0,76	3,03	8,03	1,05
PVA-ko- PNVP/300HPES	-16,64	1,39	-4,06	17,18	2,87

*en açık renge sahip olan referans olarak alınan örnek

Kütlece % 1 ve % 3 lük PVA ile fiziksel olarak kaplanmış kumaşların haslık sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.23), hemen hemen tüm örneklerin yüksek renk verimlerine işaret eden "çok iyi (6 veya 6+)" düzeyde ışık haslığı gösterdiği dikkat çekmektedir. Örneklerin yıkama haslıkları ışık haslıklarına benzer şekilde çoğu örnek için "yüksek düzeyde (4/5)" dir. Sürtme haslıkları ise genellikle kötü veya orta düzey olarak nitelendirilebilecek bir aralıkta (2-2,5) ve kumaşların hidroliz derecelerinin artışı ile az oranda düşüş göstermektedir. PVA kaplanmış hidrolizli kumaşların sürtme haslıkları

sadece hidrolizli kumaşların değerleri ile kıyaslanacak olursa, genel itibari ile PVA 1ı kumaşların yarım derece daha büyük haslığa sahip olduğu görülmektedir ve bu durum kumaşlara kaplanan PVA ın az oranda sürtme dayanımını artırdığı şeklinde yorumlanabilir.

M-PVA polimerleri ile kaplı kumaşlara ait sonuçlar incelendiğinde, ışık haslığı sonuçlarının sadece PVA kaplı örneklere kıyasla daha düşük ancak yine " çok iyi (6) ve orta (3)" seviye aralığında olduğu görülmektedir. Her bir seri içinde kumaşların hidroliz derecesinin artışı ile olası tutunan boya molekülünün artışına bağlı olarak ışık haslığının arttığı söylenebilir. Bu seriler içinde en yüksek ışık haslığı sonuçları PVA-ko-PHEMA ile kaplı kumaşlarda elde edildi. Bu seriyi ise PVA-ko-PGMA kaplı seri takip etmektedir. Kumaşların yıkama haslıklarının da PVA ile kaplı kumaşlara kıyasla düşük olması, kumaş yüzeyinde iyi tutunmamış boya molekülü kalmış olabileceğini ve kumaşlarda boyanmanın homojen bir şekilde sağlanamadığını göstermektedir. Örneklerin sürtme haslıkları ise ışık haslıklarına paralel sonuç göstermiş ve yüksek boyanabilirliğe bağlı olarak PVA-ko-PHEMA ile kaplı serilerin diğer serilere kıyasla az oranda düşük bir haslık verdiği gözlemlendi. Sonuç olarak, M-PVA polimerleri ile kaplı kumaşların haslık sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, modifikasyon sonrası kumaş yüzeylerinde polimerlerin homojen dağılımı sağlanamadığı için boyanmada da homojenliğin sağlanamadığı ve yer yer bölgesel boyanmaların elde edildiği sonucu çıkarılabilir.

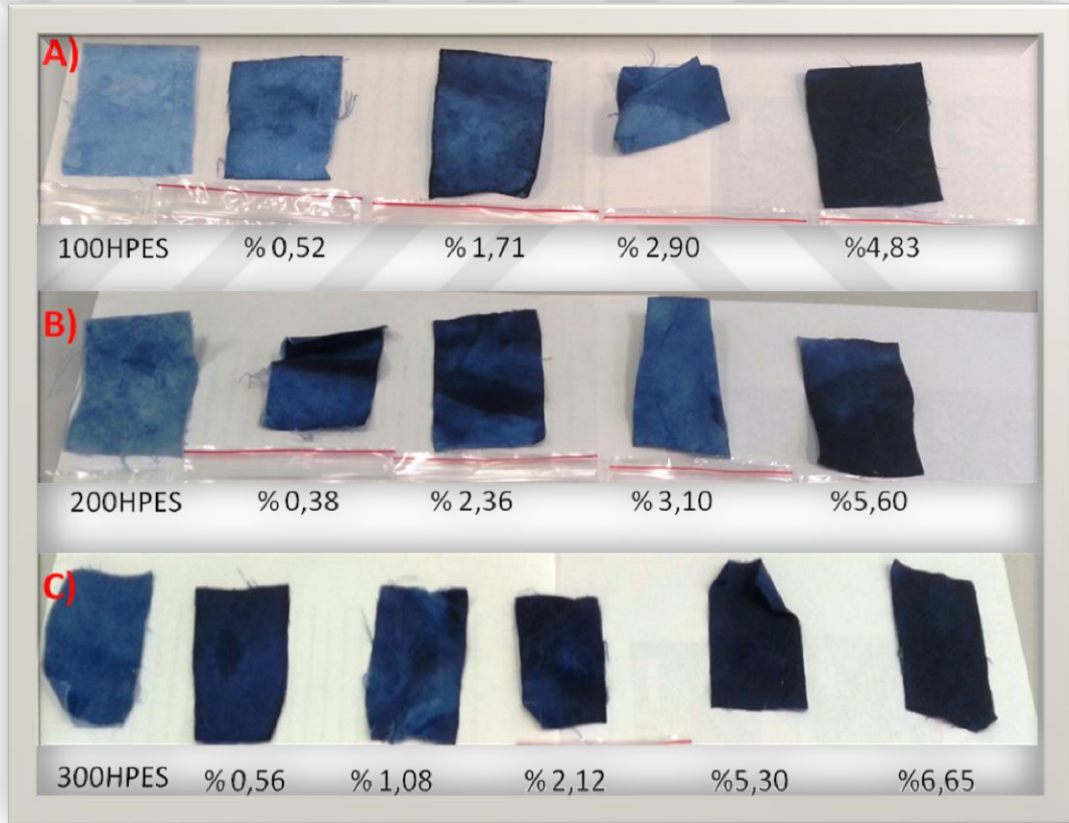
Çizelge 4.23 PVA ve M-PVA polimerleri ile fiziksel olarak modifiye edilmiş farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları

Kumaş türü	Işık haslığı	Sürtme haslığı	Yıkama haslığı (akma)					
			Asetat	Pamuk	Naylon	PS	Akrilik	Yün
PVA/UPES (%1)	6+	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
PVA/100HPES(%1)	6+	2,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
PVA/200HPES(%1)	6+	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
PVA/300HPES(%1)	6+	2	4/5	4/5	4	4	3/4	4/5
PVA/UPES (%3)	6	2,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
PVA/100HPES(%3)	6	2,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
PVA/200HPES(%3)	6+	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
PVA/300HPES(%3)	6+	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
PVA-ko-PGMA/UPES	5	3	3/4	3/4	3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PGMA/100HPES	5	3	4	4	3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PGMA/200HPES	4	3	4	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PGMA/300HPES	5	2,5	4	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PHEMA/UPES	5	1,5	3	4/5	3	4/5	2/3	4/5
PVA-ko-PHEMA/100HPES	5	2,5	3/4	4/5	3/4	4/5	3	4/5
PVA-ko-PHEMA/200HPES	5	2	3	4/5	3	4,5	2	4/5
PVA-ko-PHEMA/300HPES	6	1,5	2/3	4/5	3	4/5	2/3	2/3
PVA-ko-PNVP/UPES	3	2	3/4	3/4	2/3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PNVP/100HPES	3	2,5	4	4/5	3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PNVP/200HPES	3	2,5	4	4/5	3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko-PNVP/300HPES	5	2,5	3/4	3/4	2/3	4/5	4/5	4/5

4.6.3 PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı kumaşların boyanması

PVA ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine ve %PVA içeriklerine sahip boyanmış kumaşların ΔE ve K/S değerlerinin değişimi çizelge 4.24 'de özetlenmiş ve örneklere ait fotoğraf görselleri şekil 4.75 'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi farklı hidroliz derecelerine sahip tüm serilerin % PVA içeriklerinin artışı ile ΔE ve K/S değerleri düzenli olarak artmıştır. Kumaşların K/S ve ΔE değerlerinin ise şimdiye kadar

boyanmış modifiye PES kumaşlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin daha önce %3 lük PVA/300HPES kumaşın K/S ve ΔE değerleri 8,50 ve 6,49 iken, bu değerlerin % 5 PVA içeren PVA-ÇB-300HPES kumaşta sırayla 15,70 ve 18,99 olduğu görülmektedir. Bu durum aynı hidroliz derecesine sahip çapraz bağlı modifiye kumaşların fiziksel modifiyeli kumaşlara kıyasla daha büyük renk kuvveti ve daha belirgin renk ton farkına sahip olduğunu böylelikle çapraz bağlı modifiye kumaşların daha etkili bir şekilde boyandığını göstermektedir. Bunun yanı sıra yüzeydeki çapraz bağlı PVA'nın da yüzeyde tutunan boya molekül sayısını artırdığı söylenebilir. Yaklaşık aynı %PVA içeriğine sahip kumaşların hidroliz derecelerinin artışı ile K/S değerlerinin de arttığı dikkat çekmektedir.



Şekil 4.75 Farklı % PVA içeriklerine sahip PVA ile çapraz bağlı modifiye kumaşlara ait fotoğraflar: A. PVA-ÇB-100HPES serisi, B. PVA-ÇB-200HPES serisi, C. PVA-ÇB-300HPES serisi

Çizelge 4.24 Farklı % PVA içeriklerine sahip PVA ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri

PVA-ÇB-100HPES					
% PVA içeriği	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE	K/S
0	-0,60	0,04	-0,17	0,62	1,13
%0,52	-14,04	1,41	-2,30	14,30	2,70
%1,71	-20,64	3,52	-0,24	20,94	3,82
%2,90	-24,45	3,97	0,03	24,77	5,00
%4,83	-40,92	9,75	3,40	42,20	11,95
PVA-ÇB-200HPES					
% PVA içeriği	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE	K/S
0	-0,23	0,06	0,10	0,25	2,40
%0,38	-12,15	2,34	-1,79	12,50	5,82
%2,36	-18,72	3,87	-0,77	19,13	7,82
%3,1	-14,05	2,11	-1,34	14,27	6,10
%5,6	-25,09	6,21	2,32	25,95	10,80
PVA-ÇB-300HPES					
% PVA içeriği	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE	K/S
0	-0,16	0,01	-0,02	0,16	7
%0,56	-8,95	2,74	3,57	10,01	9,53
%1,08	-6,92	1,99	2,36	7,58	8,57
%2,12	-13,61	4,17	4,96	15,07	12,59
%5,30	-15,62	5,89	6,65	17,97	14,25
%6,65	-16,89	5,57	-6,65	18,99	15,70

Farklı % PVA içeriklerine sahip PVA ile çapraz bağlı hidrolizli kumaşların haslık sonuçları çizelge 4.25 'de gösterilmiştir. Çizelgeden kumaşların ışık, yıkama ve sürtme haslıklarının çoğu kumaş için sırayla "çok iyi(6 veya 6+), yüksek (4/5) ve beklentiyi karşılayan düzeyde orta (2-2/5)" olduğu ve bu değerlerin ise daha önceki %3 lük PVA ile fiziksel kaplı serilere yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar da PVA ile çapraz bağlı modifikasyon sonrası PES yüzeylerin indigo ile iyi bir şekilde boyanabildiğini göstermektedir ve çapraz bağlanma işleminin yüzeyde indigonun tutunabilirliğini-dayanımını artırdığı göstermektedir. Buna göre, çapraz bağlı modifikasyon işlemi ile

elde edilecek boyanmış kumaşların, pamuklu kumaşlar gibi iyi derecede yüzeysel boyanabildiği ve fiziksel etkiler karşısında istenilen düzeyde renk tonunda açılma verebileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.25 PVA ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecesine ve % PVA içeriğine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları

Kumaş türü	Işık haslığı	Sürtme haslığı	Yıkama haslığı (akma)					
			Asetat	Pamuk	Naylon	PS	Akrilik	Yün
PVA-ÇB-100HPES								
0,85	6	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
1,28	5	2	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
3,1	6+	2,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
7,7	6	2,5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
PVA-ÇB-200HPES								
0,69	6	2,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
1,9	5	2,5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
3,1	6+	2	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
7,0	6+	2	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
PVA-ÇB-300HPES								
0,88	6+	2,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
2,3	6	2,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
3,9	6	2	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
7,7	6	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5

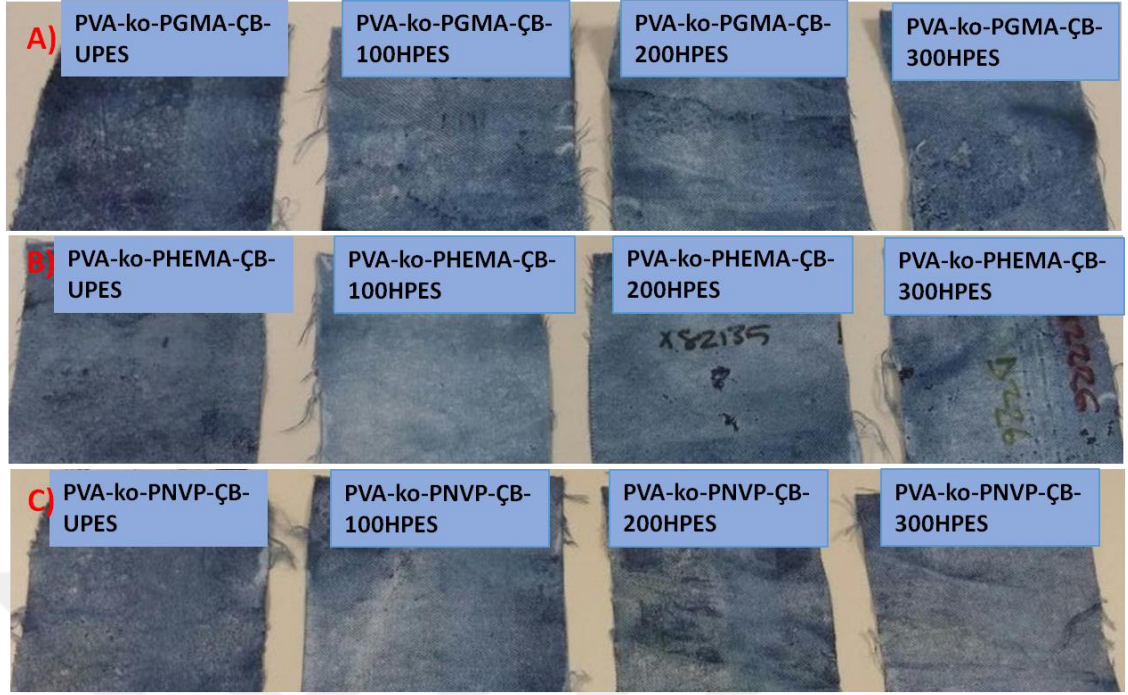
M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış PES kumaşların ΔE ve K/S sonuçlarından (Çizelge 4.26 ve Şekil 4.76) kumaşların K/S değerleri ile hidroliz derecelerinin bir korelasyon içinde olmadığı ve hatta UPES kumaşların 300HPES li kumaşlara yakın seviyede boyanabildiği görülmektedir. Tüm seriler için genel bir değerlendirme yapılacak olursa, elde edilen K/S renk kuvveti değerlerinin aynı polimerler ile fiziksel kaplanmış kumaşlarınkinden daha düşük olduğu, buna göre daha az boyandıkları görülmektedir. Bu durum çapraz bağlanma ile modifikasyon sonrası kopolimerlerdeki PVA birimlerinde bulunan serbest hidroksil

grup sayısının azalmasına bağılı olarak, yüzeyde indigonun tutunmasını sağılayan H-bağı etkileşimlerinin azalmış olması ile ilişkilendirilebilir. Çünkü literatürde indigonun naylon gibi sentetik tekstil yüzeylerinde tutunması olayı, indirgenmiş diiyonik formda bulunan indigonun polimer zincir uçlarında bulunan katyonik yapı ile kuracağı iyonik etkileşimlerin yanı sıra polimer zincirleri arasında polar OH ve NH grupları üzerinden kurulan H-bağı vasıtasıyla olduğu rapor edilmiştir (Baig 2010).

Çizelge 4.26 M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri

Kumaş türü	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE	K/S
PVA-ko- PGMA-ÇB-UPES	-2,22	0,52	0,82	2,42	1,38
PVA-ko- PGMA-ÇB-100HPES					1,07*
PVA-ko- PGMA-ÇB-200HPES	3,32	-0,21	0,55	3,38	1,34
PVA-ko- PGMA-ÇB-300HPES	-7,65	0,64	-1,20	7,66	1,55
PVA-ko- PHEMA-ÇB-UPES	-7,93	0,45	-2,00	8,19	1,07
PVA-ko- PHEMA-ÇB-100HPES					0,61*
PVA-ko- PHEMA-ÇB-200HPES	-9,19	0,78	-1,21	9,30	0,90
PVA-ko- PHEMA-ÇB-300HPES	-9,42	0,34	-3,16	9,94	1,17
PVA-ko- PNVP-ÇB-UPES	-3,83	0,26	0,66	3,90	1,39
PVA-ko- PNVP-ÇB-100HPES					0,71*
PVA-ko- PNVP-ÇB-200HPES	-3,24	-0,38	1,80	3,72	1,35
PVA-ko- PNVP-ÇB-300HPES	-10,92	1,47	-1,03	11,06	1,55

* en açık renge sahip referans olarak alınan örnek



Şekil 4.76 M-PVA ile çapraz bağlanmış kumaşlara ait fotoğraflar: A. PVA-ko-PGMA serisi, B. PVA-ko-PHEMA serisi, C. PVA-GMA-ko-PNVP serisi

M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış modifiye HPES kumaşlar haslık sonuçları açısından değerlendirildiğinde (Çizelge 4.27), ışık haslıklarının çoğunlukla "iyi (5)", yıkama haslıklarının ise çoğu örnek için kabul edilebilir 3 sınırdan yüksek (4, 4/5) düzeyde olduğu görülmektedir. Bu ise kumaşlardaki renk dalgalanmalarının az oranda olabileceğini göstermektedir. Benzer sonuçlar sürtme haslığı sonuçlarından da çıkarılmaktadır. Tüm seriler ile modifiye edilmiş UPES kumaşların sürtme haslıklarının seri içindeki diğer hidrolizli kumaşlara kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, yıkama ile uzaklaşmamış polimer yığınlarına tutunmuş halde bulunan indigonun, zemin kumaşta tutunacak hidrofilik gruplar olmadığı için yüzeyde mekanik etki ile yüzeyden uzaklaşmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 4.27 M-PVA polimerleri ile çapraz bağlanmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların K/S ve haslık testleri sonuçları

Kumaş türü	Işık haslığı	Sürtme haslığı	Yıkama haslığı (lekeleme)					
			Asetat	Pamuk	Naylon	PS	Akrilik	Yün
PVA-ko- PGMA-ÇB-UPES	5	1	4	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5
PVA-ko- PGMA-ÇB-100HPES	5	1,5	4	4/5	3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko- PGMA-ÇB-200HPES	4	2	4	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5
PVA-ko- PGMA-ÇB-300HPES	5	1,5	4	4/5	3	4/5	4	4/5
PVA-ko- PHEMA-ÇB-UPES	5	1	4	4/5	3/4	4/5	4	4/5
PVA-ko- PHEMA-ÇB-100HPES	5	2	4	4/5	3	4/5	2/3	4/5
PVA-ko- PHEMA-ÇB-200HPES	5	2	4	4/5	3/4	4/5	3	4/5
PVA-ko- PHEMA-ÇB-300HPES	6	2	3/4	4/5	3/4	4/5	2	4/5
PVA-ko- PNVP-ÇB-UPES	5	1,5	4	4	3/4	4/5	4/5	4/5
PVA-ko- PNVP-ÇB-100HPES	5	1,5	4	4/5	3	4/5	4/5	4/5
PVA-ko- PNVP-ÇB-200HPES	5	1,5	4	3/4	3/4	4/5	4/5	4/5
PVA-ko- PNVP-ÇB-300HPES	5	1,5	4	3/4	3/4	4/5	4/5	4/5

4.6.4 PVA ve M- PVA polimerleri aşılansmış kumaşların boyanması

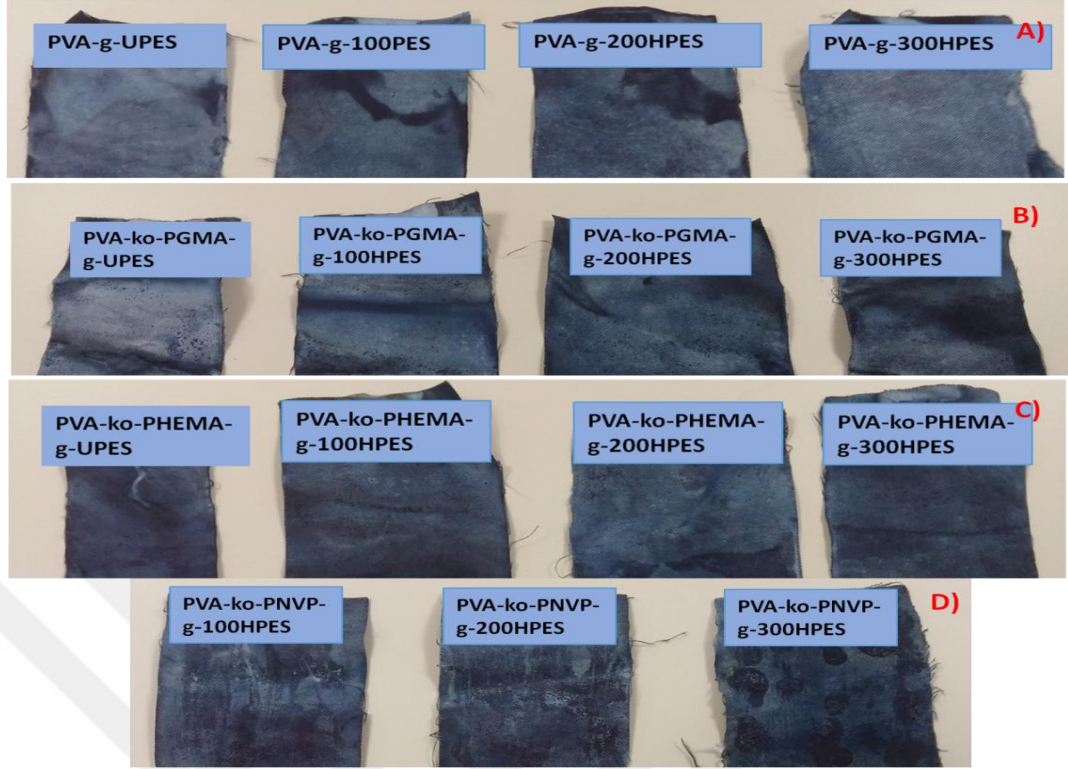
Çizelge 4.28 ve şekil 4.77 'de, sırayla, PVA ve M-PVA polimerleri aşılansmış farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış HPES kumaşların boyanabilirliklerine ait sonuçlar ve boyanmış kumaşlara ait fotoğraflar görölmektedir. Çizelge genel olarak incelendiğinde, tüm aşılama serileri için UPES kumaşların da iyi derecede boyandığı, hidroliz derecesinin artışı ile K/S renk kuvveti ile ΔE değerleri arasında bir ilişki olmadığı ve hatta bazı seriler içinde en iyi renk veriminin UPES kumaşta alındığı

gözlendi. Bu durum, kumaşlara aşılana % PVA ve % M-PVA miktarlarının kumaşların hidroliz derecesinden bağımsız olması ve aşılama ile kumaş yüzeyinin etkili bir şekilde modifiye edilebilmiş olması nedeni ile zemin kumaşların boyamada etkinlik göstermemesi ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 4.28 PVA ve M- PVA polimerleri aşılama farklı hidroliz derecelerine sahip kumaşların L*a*b* değerlerinden elde edilen ΔE ve K/S renk kuvveti değerleri

Kumaş türü	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE	K/S
PVA-g-UPES	-6,23	3,06	0,53	6,96	15,48
PVA-g-100HPES					9,85*
PVA-g-200HPES	-3,20	1,10	-0,75	3,46	12,43
PVA-g-300HPES	-0,89	0,68	-0,44	1,20	10,36
PVA-ko-PGMA-g-UPES					4,05*
PVA-ko-PGMA-g-100HPES	-7,18	1,71	-0,45	7,39	6,47
PVA-ko-PGMA-g-200HPES	-8,98	4,64	1,57	10,23	6,97
PVA-ko-PGMA-g-300HPES	-6,27	1,31	2,54	6,89	6,34
PVA-ko-PHEMA-g-UPES	-2,86	0,77	4,01	4,98	3,14
PVA-ko-PHEMA-g-100HPES	-1,53	1,27	3,10	3,68	2,79
PVA-ko-PHEMA-g-200HPES					2,69*
PVA-ko-PHEMA-g-300HPES	-7,25	1,54	2,97	7,98	4,06
PVA-GMA-ko-PNVP-g-UPES	-2,30	1,12	-1,36	2,90	1,73
PVA-GMA-ko-PNVP-g-100HPES					1,33*
PVA-GMA-ko-PNVP-g-200HPES	-4,87	1,58	-3,62	6,27	2,87
PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES	-11,76	2,82	-5,58	13,32	2,95

* en açık renge sahip referans olarak alınan örnek



Şekil 4.77 PVA ve M-PVA aşılansmış farklı hidroliz derecelerine sahip boyanmış kumaşlara ait fotoğraflar:

A. PVA serisi, B. PVA-ko-PGMA serisi, C. PVA-ko-PHEMA serisi, D. PVA-GMA-ko-PNVP serisi

Çizelge 4.29’da verilen haslık test sonuçlarından, aşılama ile modifiye boyanmış kumaşların yüksek renk kuvveti değerlerine bağlı olarak yüksek ışık haslığı (6) ve yıkama haslığı (4/5) verdiği ancak sürtme haslık değerlerinin ise tersine, düşük olduğu dikkat çekmektedir. Sürtme haslıklarının bu denli düşük olmasında, çapraz bağlanma ile modifikasyondan farklı olarak daha önce aşı modifiye kumaş serisinin SEM görüntülerinde belli bölgelerde kümelenmiş polimer yığınlarının görülmesi etkili olabilir. Buna göre kumaşların her bölgesinde homojen aşı polimer dağılımının olmaması ya da yüzeyde aşılansmadan kalmış olabilecek yığın polimerlerin olması, yıkama ile uzaklaşmayan bu polimer yığınlarına tutunan indigonun sürtme gibi bir mekanik etki ile uzaklaşmasına yol açmış olabilir. Benzer durum yıkama haslığı test sonuçları ile de doğrulanmaktadır. Çünkü M-PVA polimerleri suda çözünmediğinden yüzeyden uzaklaşmamakta ve dolayısıyla yüzeyinde indigoyu tutmaya devam etmektedir. Ancak mekanik etki ile yüzeyden kolayca alınabildiklerinden, bu sırada boya molekülleri de yüzeyden uzaklaşmaktadır.

Çizelge 4.29 PVA ve M- PVA polimerleri aşılannmış farklı hidroliz derecesine sahip kumaşların haslık testleri sonuçları

Kumaş türü	Işık haslığı	Sürtme haslığı	Yıkama haslığı (lekeleme)					
			Asetat	Pamuk	Naylon	PS	Akrilik	Yün
PVA-g-UPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
PVA-g-100HPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
PVA-g-200HPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
PVA-g-300HPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
PVA-ko-PGMA-g-UPES	6	1	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
PVA-ko-PGMA-g-100HPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
PVA-ko-PGMA-g-200HPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
PVA-ko-PGMA-g-300HPES	6	1	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
PVA-ko-PHEMA-g-UPES	5	1	4/5	3/4	4/5	4	4/5	4/5
PVA-ko-PHEMA-g-100HPES	5	1	4/5	3/4	4/5	4	3/4	4/5
PVA-ko-PHEMA-g-200HPES	6	1,5	4/5	3	4/5	4	4	4/5
PVA-ko-PHEMA-g-300HPES	6+	1	4/5	3/4	4/5	4	4	4/5
PVA-GMA-ko-PNVP-g-UPES	-	-	4/5	4/5	4/5	4	3/4	4/5
PVA-GMA-ko-PNVP-g-100HPES	5	1	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
PVA-GMA-ko-PNVP-g-200HPES	6	1,5	4/5	4/5	4/5	4	3/4	4/5
PVA-GMA-ko-PNVP-g-300HPES	5	1	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5

Sonuç olarak, gerçekleştirilen tüm modifikasyon işlemleri sonrasında en yüksek renk kuvveti ve boyanabilirlik, PVA ve M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı modifiye HPES kumaş serilerinde elde edildi. Çapraz bağlanma ile modifikasyon işlemi ise aşılama ve yüksek derişimde PVA ile fiziksel kaplama işlemleri takip etmektedir. Özetle yüzeyi kimyasal olarak PVA ile etkili bir şekilde modifiye olmuş ya da hidrolizli zemini üzerinde dayanıklı bir şekilde çapraz bağlı PVA bulunduran HPES kumaşların indigo ile istenilen düzeyde etkili bir şekilde boyanabildiği sonucuna varılabilir.

5. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada PVA polimerinden yola çıkılarak farklı hidrofilitelere sahip M-PVA polimerleri olarak adlandırılan PVA-ko-PGMA, PVA-ko-PHEMA ve PVA-GMA-ko-PNVP kopolimerleri hazırlandı ve literatürde kabul görece şekilde yapıları aydınlatıldı

2. HPES kumaş yüzeyinin fiziksel ve kimyasal yollarla PVA ve M-PVA polimerleri ile modifikasyonu gerçekleştirildi. Fiziksel yöntem olarak şablon kaplama, kimyasal olarak da kumaş yüzeyine çapraz bağlanma ve aşılama ile modifikasyon tekniklerinden kullanıldı.

3. Farklı amaçlar için kullanılacak yumuşaklık ve dökümlülüğe sahip PES kumaşların elde edilmesi ve yüzeyde fonksiyonlu grupların oluşturulması amacıyla PES kumaşlar, modifikasyon işlemleri öncesi PES kumaş, alkali hidroliz ön işlemine tabi tutuldu. Hidroliz sonrası yüzeyde COO^-Na^+ gruplarının varlığı tespit edildi ve yüzeyin daha pürüzlü hale geldiği SEM mikrograflarından belirlenirken, aynı zamanda su temas açısı ölçümlerinden kumaş yüzeyinin belirgin derecede hidrofilik hale geldiği görüldü. Kumaşlara uygulanan çekme testlerinden kopma mukavemetinde önemli bir değişimin olmadığı, ancak yırtılma mukavemetinin belirgin derecede azaldığı tespit edildi.

4. PVA ve M-PVA polimerleri, farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeylerine şablon kaplama tekniği ile fiziksel olarak uygulandı. Kumaşların içerdiği % PVA miktarı, kaplamada kullanılan PVA derişimi ile takip edildi ve kütlice %3 lük PVA kaplı kumaşların yüksek oranda PVA içerdiği görüldü ancak ısı işleminden geçen kaplama sonrasında yüzeyde herhangi bir kimyasal değişimin olmadığı XPS analizinden tespit edildi. Özellikle %3 lük PVA ile kaplı yüzeylerin iyi derecede hidrofilik oldukları, M-PVA ile kaplı kumaşların ise PVA ile kaplı kumaşlara ve zemin hidrolizli kumaşlara kıyasla daha hidrofobik oldukları görüldü. Kumaşların mekanik özellikleri incelendiğinde, sadece PVA ile kaplı örneklerde zemin hidrolizli kumaşa göre kopma mukavemetinde önemli bir fark olmazken, yırtılma mukavemetinde yüksek hidrolizli örneklerde az oranda düşme gözlemlendi. Modifiye polimerler ile kaplanmış

kumaşlarda ise mukavemetlerin az miktarda azaldığı, kumaş esnekliklerinin ise az oranda arttığı görüldü.

5. Farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeyleri, çapraz bağlayıcı yardımıyla, PVA ve M-PVA polimerleri çapraz bağlanarak modifiye edildi. Çapraz bağlayıcı türü, çapraz bağlayıcı derişimi gibi koşulların kumaş yüzeyine kaplanan PVA miktarına etkisi araştırıldı ve PVA 'ya göre kütlece % 30 oranında maleik anhidrit kullanıldığı zaman yüksek % PVA içeriklerine ulaşıldığı görüldü. XPS analizlerinden çapraz bağlanmanın kumaş yüzeyi ile PVA arasında değil, PVA zincirleri arasında gerçekleştiği ortaya konuldu. PVA ile çapraz bağlı modifikasyon sonrası yüzeylerin iyi derecede hidrofilik olduğu, M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı kumaşların ise fiziksel kaplı kumaşlarda olduğu gibi daha hidrofobik olduğu görüldü ve bu yöntemle modifiye edilmiş kumaşların fiziksel olarak modifiye edilmiş kumaşlara göre hidrofilitesinin azaldığı da gözlemlendi. Kumaşların mekanik test sonuçlarına göre, PVA ile çapraz bağlı kumaşların kopma mukavemetlerinin az oranda arttığı, yırtılma mukavemetlerinin ise kumaşların hidroliz derecelerinin artışı ile azaldığı gözlemlendi. M-PVA polimerleri ile çapraz bağlı modifiye kumaşların ise alkali hidrolizli kumaşların verilerine yakın veya önemli bir değişme göstermediği sonucuna varıldı. Yırtılma mukavemetleri ise kumaşların hidroliz derecelerinin artışı ile azaldı.

6. Farklı hidroliz derecelerine sahip HPES kumaş yüzeylerine PVA ve M-PVA polimerlerinin aşırı kopolimerizasyon tekniği ile aşılması sağlandı. Kumaşların içerdiği % PVA miktarı üzerine aşılama kullanılan başlatıcı türü, başlatıcı derişimi, polimerizasyon sıcaklığı gibi koşulların etkileri araştırıldı. 120 °C 'de CAS başlatıcısı ile gerçekleştirilen aşırı kopolimerizasyonda en yüksek % PVA değerlerine ulaşıldığı görüldü. XPS analizi ile kumaş yüzeyindeki aşılamanın PVA 'nın OH grupları üzerinden yürüdüğü literatürle uyumlu bir şekilde desteklendi. M-PVA polimerlerinin de kumaş yüzeyine aynı mekanizma üzerinden bağlandığı ancak PVA-ko-PHEMA 'nın yüzeye aşılama olmadığı H-bağı gibi etkileşimler ile yüzeyde tutunduğu sonucuna varıldı. Aşılama modifikasyon işleminin incelenen tüm yöntemler arasında kumaşların hidrofilitesini en çok artıran yöntem olduğu görüldü. Kumaşların mekanik sonuçlarından yüksek aşılama

verimlerinde (yüksek % PVA) polimerlerin kopma mukavemetinde düşme olduğu görüldü, yırtılma mukavemetlerinin ise hidrolizli seriye kıyasla azaldığı görüldü.

7. Kumaşların indigo ile boyama işlemleri, pamuklu kumaşların boyama koşullarına benzer ve sürekli sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Alkali hidroliz, fiziksel modifikasyon, çapraz bağlanma ve aşılama ile kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçmiş kumaşların boyanabilirlik sonuçları, K/S renk kuvveti ölçümleri ve ΔI^* , Δa^* ve Δb^* renk koordinatı bileşenlerinden hesaplanan ΔE renk ton uzaklıkları dikkate alınarak kıyaslamalı olarak değerlendirildi. Boyanabilirliklerin dayanımları, ışık, sürtme ve yıkama haslık testleri ile değerlendirilerek pamuklu kumaşlar gibi fiziksel etkiler karşısında kumaşların renk değiştirme kabiliyetleri/efekt alabilirlikleri değerlendirildi. İncelenen tüm modifikasyon işlemlerinden elde edilen kumaşların hedeflenen boyama işlemine cevap verdiği ve pamuklu kumaş gibi davranabildiği gözlemlendi. Kumaşların boyanabilirliğinde, yüzeyi en çok hidrofilik modifikasyona uğratan çapraz bağlanma ile modifikasyon yönteminin en yüksek boyanma, en büyük renk tonu farkı ve renk kuvveti değerlerine sahip olduğu görüldü. Kumaşların boyanabilirlik renk kuvveti değerleri, şu işlem sırasında azaldı: çapraz bağlı modifikasyon> aşı modifikasyon>fiziksel kaplama>alkali hidroliz.

8. Yüksek boyanabilirliğe sahip kumaşların genellikle yüksek ışık haslığı ve yıkama haslığı, buna karşın düşük sürtme haslığına sahip olduğu görüldü. Kumaşların yüzeylerindeki polimerlerin heterojen dağılımının, yüzeye tutunan boya moleküllerinin fiziksel etkilerle daha kolay uzaklaşmasına yol açtığı görüldü. Modifiye polimerler ile yürütülen tüm modifikasyon işlemlerinde uygulama şekline bağlı olarak kumaş yüzeylerinde homojen bir dağılım yapılamadığından bazı örneklerde yer yer renk dalgalanmalarının olduğu saptandı.

Sonuç olarak tez çalışmasında, hidrofobik PES yüzeyinin, PVA ve PVA esaslı kopolimer yapıdaki üç farklı polimer ile üç farklı yöntemle hedeflenen hidrofiliteye ulaşması sağlandı. Bu şekilde belli derecede hidrofiliteye kazandırılmış kumaş yüzeyleri pamuk kumaşları taklit ederek, nihai hedef olan ticari pamuklu denim kumaşlar gibi

soğukta yüzeysel olarak indigo ile boyanabilirlik gösterdi. Yüzeysel boyanmış kumaşlar, uygulanan yıkama ve sürtme gibi mekanik etkiler karşısında istenilen düzeyde renk tonunda açılmalar gösterdi ve böylece kumaşların denim görünümlü desen alması sağlandı. Sonuçta tez çıktılarının "SANTEZ Projesi" kapsamında ürüne dönüşme potansiyelinin olması, tezin başarılı bir şekilde amacına ulaştığını gösterdi.



KAYNAKLAR

- Abidi, N., Hequet, E., Tarimala, S. and Dai, L.L. 2007. Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol–gel process. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1); 111-117.
- Adelman, R.L. and Turner, J.J.P. 1983. *Process for Preparing Indigo-Dyeable Polyester Fibers*. 377,313.
- Allahyarzadeh, V., Montazer, M., Nejad, N.H. and Samadi, N. 2013. In situ synthesis of nano silver on polyester using NaOH/Nano TiO₂. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(2); 892-900.
- Alonso, D., Gimeno, M., Olayo, R., Vázquez-Torres, H., Sepúlveda-Sánchez, J.D. and Shirai, K. 2009. Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles. *Carbohydrate Polymers*, 77(3); 536-543.
- Anonim. 2013. Pad-thermosol yöntemi ile boyama. Web Sitesi: <https://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/pad-thermosol-yontemi-ile-boyama.html>, Erişim Tarihi: 25.11.2016.
- Anonim. 2014. Nonwoven (Dokusuz) Tekstil Yüzeyleri. Web Sitesi: <http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/nonwoven-dokusuz-tekstil-yuzeyleri.html>, Erişim Tarihi: 26.01.2016.
- Anonim. 2015a. Kumaş Performans Testleri. Web Sitesi: <http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/kumas-performans-testleri.html>, Erişim Tarihi: 12.12.2016.
- Anonim. 2015b. Boyama esasları ve makineleri. Web Sitesi: <http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/boyama-esaslari-ve-makineleri.html>, Erişim Tarihi: 23.11.2016.
- Anonim. 2016. Sentetiklerin Ön Terbiye İşlemleri, Fiksaj ve Termofiksaj İşlemi Web Sitesi: <http://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/fiksaj-ve-termofiksaj-islemleri.html>, Erişim Tarihi: 19.07.2016.
- Anonymous. 2011. Selvol™ Polyvinyl Alcohol for Textile Warp Sizing. Web Sitesi: http://www.sekisui-sc.com/wp-content/uploads/SelvolUltalux_WarpSizing_EN.pdf, Erişim Tarihi: 15.11.2016.
- Anonymous. 2015. Polyester Manufacturing Process. Web Sitesi: <http://textilelibrary.weebly.com/polyester-mfg-process.html>, Erişim Tarihi: 23.12.2015.
- Anonymous. 2016a. Dyeing. Web Sitesi: <http://www.teonline.com/knowledge-centre/dyeing-fiber-to-apparel.html>, Erişim Tarihi: 11.18.2016.
- Anonymous. 2016b. Manufacturing: Synthetic and Cellulosic Fiber Formation Technology. Web Sitesi: <http://www.fibersource.com/f-tutor/techpag.htm>, Erişim Tarihi: 14.11.2016.
- Arami, M., Rahimi, S., Mivehie, L., Mazaheri, F. and Mahmoodi, N.M. 2007. Degumming of Persian silk with mixed proteolytic enzymes. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1); 267-275.

- Asker, G., Balcı, O. ve Topçal, F. 2011. Kaplama ve Emdirme Aplikasyon Yöntemlerinin Kombinasyonu ile Üretilen Melez Kumaşların Performans Özelliklerinin Belirlenmesi *Tekstil ve Mühendis*, 18(82); 6-18.
- Babazadeh, M. 2007. Synthesis, characterization, and in vitro drug-release properties of 2-hydroxyethyl methacrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(4); 2403-2409.
- Bahl, S.K., Cornell, D.D., Boerio, F.J. and McGraw, G.E. 1974. Interpretation of the vibrational spectra of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 12(1); 13-19.
- Bai, L.B., Wang, C.Y., Jin, J. and Liu, Y.H. 2009. Graft Copolymerization of Styrene onto Poly(vinyl alcohol) Initiated by Potassium Diperiodatocuprate(III). *Iranian Polymer Journal*, 18(11); 847-855.
- Baig, G.A. 2010. Dyeing Nylon with Indigo In Various pH Regions. *AUTEX Research Journal*, 10(1); 21-25.
- Baig, G.A. 2011. Dyeing of Polyester Fabrics with Indigo *Research Journal of Textile and Apparel*, 15(4); 19-25.
- Bailey, B.J. and Candler, N.C. 1987. *Indigo-dyeable Polyester Fibers and Pretreatment of Polyester to Produce Same*. 473,489.
- Balcı, O., Çaylan, Ö. ve Can, N. 2011. Silindir Üstü Bıçak Yöntemi Kullanılarak Yapılan Tek Yüz Kaplama İşlemini Etkileyen Proses Parametrelerinin İncelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 18(84); 15-22.
- Basu, B. 2012. Polymers in Textiles. Web Sitesi: <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/40/3906/polymers-in-textiles1.asp>, Erişim Tarihi: 23.11.2015.
- Baumann, H.P. and Fletcher, J.M. 1966. *Textile Dyeing Part 1*. International Textbook Company, USA.
- Berendjchi, A., Khajavi, R. and Yazdanshenas, M.E. 2013. Application of Nanosols in Textile Industry. *International Journal of Green Nanotechnology*, 1.
- Bico, J., Thiele, U. and Quéré, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3); 41-46.
- Birck, C., Degoutin, S., Tabary, N., Miri, V. and M., B. 2014. New crosslinked cast films based on poly(vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties. *EXPRESS Polymer Letters*, 8(12); 941-952.
- Bird, C.I. 1975. *The Theory of Coloration of Textiles*. Dyers Company Publication Trust, 53, England.
- BISFA 2009. *Terminology of man-made fibers*. Brussels, Belgium: The International Bureau For the Standardization of Man-Made Fibres.
- Black, K., Hatch, S., Hatch, J. and L., S. 2012. From Fiber to Fabric: Acrylic. Web Sitesi: http://extension.usu.edu/files/publications/factsheet/FC_Clothing&Textiles_2012-20pr.pdf, Erişim Tarihi: 12.08.2015.

- Boerio, F.J., Bahl, S.K. and ve McGraw, G.E. 1976. Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 14(6); 1029-1046.
- Bolto, B., Tran, T., Hoang, M. and Xie, Z. 2009. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science*, 34(9); 969-981.
- Bozzi, A., Yuranova, T., Guasaquillo, I., Laub, D. and Kiwi, J. 2005. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174(2); 156-164.
- Brueckner, T., Eberl, A., Heumann, S., Rabe, M. and Guebitz, G.M. 2008. Enzymatic and chemical hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) fabrics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(19); 6435-6443.
- Brzezinski, S., Kaleta, A., Kowalczyk, D., Malinowska, G. and Gajdzicki, B. 2010. Effect of changes in the nanostructure of the outer layer of synthetic fibers on their dyeing properties. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 18(4); 92-98.
- Bulut, Y. ve Sular, V. 2008. Kaplama ve laminasyon teknikleri ile üretilen kumaşların genel özellikleri ve performans testleri. *Tekstil ve Mühendis*, 15(70-71); 5-16.
- Buschle-Diller, G., Fanter, C. and Loth, F. 1999. Structural Changes in Hemp Fibers as a Result of Enzymatic Hydrolysis with Mixed Enzyme Systems. *Textile Research Journal*, 69(4); 244-251.
- Buyle, G. 2012. Coatings and their applications in textiles. *6th Mikkeli International Industrial Coating Seminar (MIICS)*. Finland.
- Cavaco-Paulo, A. and Gübitz, G. 2003. 3 - Catalysis and processing. In: *Textile Processing with Enzymes*. Woodhead Publishing, 86-119.
- Chansook, N. and Kiatkamjornwong, S. 2003. Ce(IV)-initiated graft polymerization of acrylic acid onto poly(ethylene terephthalate) fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(7); 1952-1958.
- Chaouch, W., Dieval, F., Le Nouen, D., Defoin, A., Chakfe, N. and ve Durand, B. 2009. ¹H-NMR spectroscopic study of the effect of aging vascular prostheses made of poly(ethylene terephthalate) on the macromolecular weight. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 91A(3); 939-952.
- Chen, W., Shah, L.A., Yuan, L., Siddiq, M., Hu, J. and Yang, D. 2015. Polymer-paclitaxel conjugates based on disulfide linkers for controlled drug release. *RSC Advances*, 5(10); 7559-7566.
- Ciechańska, D. and Kazmierczak, J. 2006. Enzymatic Treatment of Fibres from Regenerated Cellulose. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 55(1); 92-95.
- Çiftçi, Y. 2014. *Tekstil Teknolojileri El Kitabı*. Web Sitesi: <http://www.istgumlab.com/yciftci/?p=143>, Erişim Tarihi: 28.01.2016.
- Cireli, A., Kutlu, B. and Mutlu, M. 2007. Surface modification of polyester and polyamide fabrics by low frequency plasma polymerization of acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(4); 2318-2322.

- Cole, K.C., Guèvremont, J., Aji, A. and Dumoulin, M.M. 1994. Characterization of Surface Orientation in Poly(Ethylene Terephthalate) by Front-Surface Reflection Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 48(12); 1513-1521.
- Collier, A.M. 1970. *A Handbook of Textiles*. Pergamon Press, 258.
- Cook, J.G. 2001. 2 - POLYESTER FIBRES. In: *Handbook of Textile Fibres*. Woodhead Publishing, 328-391.
- Costa, T.H.C., Feitor, M.C., Alves Jr, C., Freire, P.B. and De Bezerra, C.M. 2006. Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics. *Journal of Materials Processing Technology*, 173(1); 40-43.
- Crispim-Edson, G., Piai Juliana, F., Schüquel Ivânia, T.A., Rubira Adley, F. and Muniz Edvani, C. 2006. Functionalization of poly(vinyl alcohol) by addition of methacryloyl groups: characterization by FTIR and NMR and optimization of reaction conditions by RSM. *e-Polymers*.
- D'Esposito, L. and Koenig, J.L. 1976. Application of fourier transform infrared spectroscopy to the study of semicrystalline polymers: Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 14(10); 1731-1741.
- Darrell, H.R. and Iksoo, C. 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3); 216.
- Datye, K.V. and ve Palan, B.H. 1989. Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 38(8); 1447-1468.
- Davaran, S., Ghamkhari, A., Alizadeh, E., Massoumi, B. and Jaymand, M. 2017. Novel dual stimuli-responsive ABC triblock copolymer: RAFT synthesis, "schizophrenic" micellization, and its performance as an anticancer drug delivery nanosystem. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488; 282-293.
- De Smedt, S.C., Lauwers, A., Demeester, J., Van Steenberghe, M.J., Hennink, W.E. and Roefs, S.P.F.M. 1995. Characterization of the Network Structure of Dextran Glycidyl Methacrylate Hydrogels by Studying the Rheological and Swelling Behavior. *Macromolecules*, 28(14); 5082-5088.
- Debuigne, A., Caille, J.-R., Willet, N. and Jérôme, R. 2005. Synthesis of Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol) Containing Block Copolymers by Combination of Cobalt-Mediated Radical Polymerization and ATRP. *Macromolecules*, 38(23); 9488-9496.
- Debuigne, A., Willet, N., Jérôme, R. and Detrembleur, C. 2007. Amphiphilic Poly(vinyl acetate)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) and Novel Double Hydrophilic Poly(vinyl alcohol)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) Block Copolymers Prepared by Cobalt-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, 40(20); 7111-7118.
- Debuigne, A., Poli, R., De Winter, J., Laurent, P., Gerbaux, P., Wathelet, J.-P., Jérôme, C. and Detrembleur, C. 2010. Effective Cobalt-Mediated Radical Coupling (CMRC) of Poly(vinyl acetate) and Poly(N-vinylpyrrolidone) (Co)polymer Precursors. *Macromolecules*, 43(6); 2801-2813.

- Donelli, I., Freddi, G., Nierstrasz, V.A. and Taddei, P. 2010. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9); 1542-1550.
- Donelli, I., Taddei, P., Smet, P.F., Poelman, D., Nierstrasz, V.A. and Freddi, G. 2009. Enzymatic surface modification and functionalization of PET: A water contact angle, FTIR, and fluorescence spectroscopy study. *Biotechnology and Bioengineering*, 103(5); 845-856.
- Dutta, K. and Brar, A.S. 1999. Poly(vinylpyrrolidone): Configurational assignments by one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(21); 3922-3928.
- East, G.C. and Rahman, M. 1999. Effect of applied stress on the alkaline hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate). Part 1: room temperature. *Polymer*, 40(9); 2281-2288.
- El-tahlawy, K.F., El-bendary, M.A., Elhendawy, A.G. and Hudson, S.M. 2005. The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 60(4); 421-430.
- Etters, J. 1990. New opportunities in indigo dyeing. *Am. Dyest. Rep.*, 79(19); 101.
- Ferguson, G.S., Chaudhury, M.K., Biebuyck, H.A. and Whitesides, G.M. 1993. Monolayers on disordered substrates: self-assembly of alkyltrichlorosilanes on surface-modified polyethylene and poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 26(22); 5870-5875.
- Ferrero, F., Tonin, C., Peila, R. and Pollone, F.R. 2004. Improving the dyeability of synthetic fabrics with basic dyes using in situ plasma polymerisation of acrylic acid. *Coloration Technology*, 120(1); 30-34.
- Finch, C.A. 1992. *Polyvinyl Alcohol*. Wiley, 1-3, New York.
- Fujimoto, K., Takebayashi, Y., Inoue, H. and Ikada, Y. 1993. Ozone-induced graft polymerization onto polymer surface. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(4); 1035-1043.
- Fung, W. 2002. *Coated and Laminated Textiles*. Woodhead Publishing.
- Gashti, M.P., Willoughby, J. and Agrawal, P. 2011. Surface and Bulk Modification of Synthetic Textiles to Improve Dyeability. In: *Textile Dyeing*. P. P. Hauser (ed.) Intech.
- Ghoul, Y.E., Martel, B., Achari, A.E., Campagne, C., Razafimahefa, L. and Vroman, I. 2010. Improved dyeability of polypropylene fabrics finished with [beta]-cyclodextrin-citric acid polymer. *Polym J*, 42(10); 804-811.
- Giraud, S., Bourbigot, S., Rochery, M., Vroman, I., Tighzert, L., Delobel, R. and Poutch, F. 2005. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. *Polymer Degradation and Stability*, 88(1); 106-113.
- Gohil, J.M., Bhattacharya, A. and Ray, P. 2006a. Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol). *Journal of Polymer Research*, 13(2); 161-169.

- Gohil, J.M., Bhattacharya, A. and Ray, P. 2006b. Studies On The Crosslinking Of Poly (Vinyl Alcohol). *Journal of Polymer Research*, 13(2); 161-169.
- Grover, N., Singh, H. and Gupta, B. 2010. Characterization of acrylic acid grafted poly(ethylene terephthalate) fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(6); 3498-3505.
- Gubitz, G.M. ve Paulo, A.C. 2003. New substrates for reliable enzymes: enzymatic modification of polymers. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(6); 577-582.
- Guerrouani, N., Couturaud, B., Mas, A., Schué, F. and Robin, J.-J. 2013. Environment-friendly synthesis of amphiphilic polyester-graft-poly(vinyl alcohol). *European Polymer Journal*, 49(6); 1621-1633.
- Hallensleben, M.L. 2000. Polyvinyl Compounds, Others. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hansson, S., Trouillet, V., Tischer, T., Goldmann, A.S., Carlmark, A., Barner-Kowollik, C. and Malmström, E. 2013. Grafting Efficiency of Synthetic Polymers onto Biomaterials: A Comparative Study of Grafting-from versus Grafting-to. *Biomacromolecules*, 14(1); 64-74.
- Haug, S.P., Andres, C.J., Munoz, C.A. and Okamura, M. 1992. Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part III. *Physical properties*. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 68(4); 644-651.
- Hegde, R.R., Dahiya, A. and Kamath, M.G. 2004a. Olefin Fiber. Web Sitesi: <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Olefin%20fibers.htm> Erişim Tarihi: 08.12.2015.
- Hegde, R.R., Dahiya, A. and Kamath, M.G. 2004b. Polyester Fibers. Web Sitesi: <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Polyester%20fiber.htm> Erişim Tarihi: 08.12.2015.
- Hegde, R.R., Dahiya, A. and Kamath, M.G. 2004c. Nylon Fibers. Web Sitesi: <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nylon%20fibers.htm> Erişim Tarihi: 23.11.2015.
- Heine, E. and Höcker, H. 1995. Enzyme treatments for wool and cotton. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 25(1); 57-70.
- Heumann, S., Eberl, A., Pobeheim, H., Liebming, S., Fischer-Colbrie, G., Almansa, E., Cavaco-Paulo, A. and Gubitz, G.M. 2006. New model substrates for enzymes hydrolysing polyethyleneterephthalate and polyamide fibres. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 69(1-2); 89-99.
- Holland, B.J. and Hay, J.N. 2002. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6); 1835-1847.
- Hongyo, S. 2001. Dyeing technology by indigo base dyestuff. *Senshoku Kenkyu*, 45; 30-35.
- Hongyo, S. and Moriwaki, H. 1999. Dyeing of Cotton Garments and Synthetic Fibers with Indigo Dyes, *Dyeing Ind. Jpn*, 47; 55-62.

- Hsieh, Y.L. and Chen, E.Y. 1985. Improvement of hydrophilicity of poly(ethylene terephthalate) by non-polymer-forming gaseous glow discharge. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(2); 246-252.
- Hwang, Y.J., Mccord, M.G., An, J.S., Kang, B.C. and Park, S.W. 2005. Effects of Helium Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Low-Stress Mechanical Properties of Polypropylene Nonwoven Fabrics. *Textile Research Journal*, 75(11); 771-778.
- Ibrahim, N.A., Refaie, R. and Ahmed, A.F. 2010. Novel Approach for Attaining Cotton Fabric with Multi-Functional Properties. *Journal of Industrial Textiles*, 40(1); 65-83.
- Immelman, E., Sanderson, R.D., Jacobs, E.P. and Van Reenen, A.J. 1993. Poly(vinyl alcohol) gel sublayers for reverse osmosis membranes. I. Insolubilization by acid-catalyzed dehydration. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(6); 1013-1034.
- Iriyama, Y., Yasuda, T., Cho, D.L. and Yasuda, H. 1990. Plasma surface treatment on nylon fabrics by fluorocarbon compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(2); 249-264.
- Kanelli, M., Vasilakos, S., Nikolaivits, E., Ladas, S., Christakopoulos, P. ve Topakas, E. 2015. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers by a cutinase from *Fusarium oxysporum*. *Process Biochemistry*, 50(11); 1885-1892.
- Kang, H., Liu, R. and Huang, Y. 2015. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. *Polymer*, 70; A1-A16.
- Kikic, I. and Vecchione, F. 2003. Supercritical impregnation of polymers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(4-5); 399-405.
- Kim, C.H., Youn, H.J. ve Lee, H.L. 2015. Preparation of cross-linked cellulose nanofibril aerogel with water absorbency and shape recovery. *Cellulose*, 22(6); 3715-3724.
- Kim, E.S., Lee, C.H. ve Kim, S.H. 2009. Effects of pretreatment reagents on the hydrolysis and physical properties of PET fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(5); 3071-3078.
- Kim, H.R. and Song, W.S. 2006. Lipase treatment of polyester fabrics. *Fibers and Polymers*, 7(4); 339-343.
- Knittel, D. and Schollmeyer, E. 1998. Surface structuring of synthetic polymers by UV-laser irradiation. Part IV. Applications of excimer laser induced surface modification of textile materials. *Polymer International*, 45(1); 110-117.
- Kunttou, K., Hongyo, S., Maeda, S. and Mishima, K. 2005. Dyeing Polyester Fabrics with Indigo. *Textile Research Journal*, 75(2); 149-153.
- Lechat, C., Bunsell, A.R., Davies, P. and Piant, A. 2006. Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate & polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading. *Journal of Materials Science*, 41(6); 1745-1756.

- Lee, J.H., Park, S.H., Oh, K.W., Lee, C.H. and Kim, S.H. 2012. Effect of pretreatment conditions on the hydrolysis and water absorption behavior of poly(ethylene terephthalate) fibrous assembly. *Polymer International*, 61(4); 657-663.
- Lee, M., Lee, M.S., Wakida, T., Tokuyama, T., Inoue, G., Ishida, S., Itazu, T. and Miyaji, Y. 2006. Chemical modification of nylon 6 and polyester fabrics by ozone-gas treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2); 1344-1348.
- Lei, J., Shi, M. and Zhang, J. 2000. Surface graft copolymerization of hydrogen silicone fluid onto fabric through corona discharge and water repellency of grafted fabric. *European Polymer Journal*, 36(6); 1277-1281.
- Leszczyńska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K. and Banerjee, J.R. 2007. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochimica Acta*, 454(1); 1-22.
- Lewis, D.M. and McIlroy, K.A. 1997. Modification of cotton with nicotinoyl thioglycollate to improve its dyeability. *Dyes and Pigments*, 35(1); 69-86.
- Li, Y., Leung, P., Yao, L., Song, Q.W. and Newton, E. 2006. Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles. *Journal of Hospital Infection*, 62(1); 58-63.
- Liao, J.-D., Chen, C., Wu, Y.-T. and Weng, C.-C. 2005. Hydrophilic Treatment of the Dyed Nylon-6 Fabric using High-density and Extensible Antenna-coupling Microwave Plasma System. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25(3); 255-273.
- Lin, J., Qiu, S., Lewis, K. and Klivanov, A.M. 2003. Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently modified with alkylated polyethylenimine. *Biotechnology and Bioengineering*, 83(2); 168-172.
- Lou, C.-W. 2008. Process technology and properties evaluation of a chitosan-coated Tencel/cotton nonwoven fabric as a wound dressing. *Fibers and Polymers*, 9(3); 286-292.
- Luan, Y., Song, A. and Xu, G. 2009. Location of probe molecule in double-chain surfactant aggregates in absence and presence of water-soluble polymer by NMR. *Soft Matter*, 5(13); 2587-2595.
- Malacara, D. 2002. *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications*. SPIE press, Bellingham, Washington.
- Malucelli, G. 2016a. Layer-by-Layer nanostructured assemblies for the fire protection of fabrics. *Materials Letters*, 166; 339-342.
- Malucelli, G. 2016b. Surface-Engineered Fire Protective Coatings for Fabrics through Sol-Gel and Layer-by-Layer Methods: An Overview. *Coatings*, 6(3); 33.
- Martel, B., Weltrowski, M., Ruffin, D. ve Morcellet, M. 2002a. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(7); 1449-1456.

- Martel, B., Morcellet, M., Ruffin, D., Ducoroy, L. and Weltrowski, M. 2002b. Finishing of Polyester Fabrics with Cyclodextrins and Polycarboxylic Acids as Crosslinking Agents. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 44(1); 443-446.
- Masteikaite, V. and Saceviciene, V. 2005. Study on Tensile Properties of Coated Fabrics and Laminates. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 30; 267-272.
- McIntyre, J. 1998. Polyester Fibres. In: *Handbook of Fibre Science and Technology: Fibre Chemistry*. M. Lewin. and E. Pearce (eds.), M. Dekker, 1-73, Newyork.
- Meilert, K.T., Laub, D. and Kiwi, J. 2005. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237(1-2); 101-108.
- Molina, R., Jovančić, P., Jocić, D., Bertran, E. and Erra, P. 2003. Surface characterization of keratin fibres treated by water vapour plasma. *Surface and Interface Analysis*, 35(2); 128-135.
- Monforts 2016. Econrol® T-CA. A. *Monforts Textilmaschinen GmbH & Co. KG*. Mönchengladbach.
- Morent, R., De Geyter, N., Verschuren, J., De Clerck, K., Kiekens, P. and Leys, C. 2008. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface and Coatings Technology*, 202(14); 3427-3449.
- Niu, S. ve Wakida, T. 1993. Effect of Heat-Setting Temperature on Alkali Hydrolysis of Poly (ethylene Terephthalate) Fibers. *Textile Research Journal*, 63(6); 346-350.
- Öktem, T., Ayhan, H., Seventekin, N. ve Piskin, E. 1999. Modification of polyester fabrics by in situ plasma or post-plasma polymerisation of acrylic acid. *Coloration Technology*, 115(9); 274-279.
- Öktem, T., Seventekin, N., Ayhan, H. ve Pişkin, E. 2000. Modification of Polyester and Polyamide Fabrics by Different in Situ Plasma Polymerization Methods. *Turkish Journal of Chemistry*, 24(3); 275-285.
- Onar, N., Ebeoglugil, M.F., Kayatekin, I. ve Celik, E. 2007. Low-temperature, sol-gel-synthesized, silver-doped titanium oxide coatings to improve ultraviolet-blocking properties for cotton fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1); 514-525.
- Owen, M.J. and Smith, P.J. 1994. Plasma treatment of polydimethylsiloxane. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(10); 1063-1075.
- Özcan, A. 2008. Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün L*a*b* Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7(14); 53-61.
- Özdoğan, E., Saber, R., Ayhan, H. ve Seventekin*, N. 2002. A new approach for dyeability of cotton fabrics by different plasma polymerisation methods. *Coloration Technology*, 118(3); 100-103.
- Padleckienė, I. ve Petruelis, D. 2009. Effect of Abrasion on the Air Permeability & Mass Loss of Breathable-Coated Fabrics. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 17(2); 50-54.

- Parvinzadeh, M. 2009. A new approach to improve dyeability of nylon 6 fibre using a subtilisin enzyme. *Coloration Technology*, 125(4); 228-233.
- Patel, M. and Bhrambhatt, D. 2015. Nonwoven Technology. Web Sitesi: <https://textInfo.files.wordpress.com/2011/10/nonwoven-fabrics1.pdf>, Erişim Tarihi: 25.01.2016.
- Peresin, M.S., Vesterinen, A.-H., Habibi, Y., Johansson, L.-S., Pawlak, J.J., Nevzorov, A.A. and Rojas, O.J. 2014. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11); n/a-n/a.
- Perova, T.S., Vij, J.K. and Xu, H. 1997. Fourier transform infrared study of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA. *Colloid and Polymer Science*, 275(4); 323-332.
- Pimentell, G.C. and McClellan, A.L. 1960. *The Hydrogen Bond*. San Francisco.
- Platttürk, G.G. ve Kılıç, M. 2014. Kumaş Dökümlülüğünün Görüntü Analizi Temelli Yöntemlerle Ölçülmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 21(94); 31-45.
- Pritchard, J.G. 1970. *Poly(vinyl Alcohol)*. Gordon and Breach Science Publishers, 81, London.
- Qi, K., Chen, X., Liu, Y., Xin, J.H., Mak, C.L. and Daoud, W.A. 2007. Facile preparation of anatase/SiO₂ spherical nanocomposites and their application in self-cleaning textiles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(33); 3504-3508.
- Qin, X.-H. and Wang, S.-Y. 2008. Electrospun nanofibers from crosslinked poly(vinyl alcohol) and its filtration efficiency. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(2); 951-956.
- Rahman, M. 2012. Degradation of Polyesters in Medical Applications. In: *Polyester*. D. H. E.-D. Saleh (ed.) InTech, 99-132.
- Razafimahefa, L., Chlebicki, S., Vroman, I. and Devaux, E. 2005. Effect of nanoclay on the dyeing ability of PA6 nanocomposite fibers. *Dyes and Pigments*, 66(1); 55-60.
- Reis, A.V., Fajardo, A.R., Schuquel, I.T.A., Guilherme, M.R., Vidotti, G.J., Rubira, A.F. and Muniz, E.C. 2009. Reaction of Glycidyl Methacrylate at the Hydroxyl and Carboxylic Groups of Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid): Is This Reaction Mechanism Still Unclear? *The Journal of Organic Chemistry*, 74(10); 3750-3757.
- Riva, A., Algaba, I. and Prieto, R. 2002. Dyeing kinetics of wool fabrics pretreated with a protease. *Coloration Technology*, 118(2); 59-63.
- Roscigno, P., Asaro, F., Pellizer, G., Ortona, O. and Paduano, L. 2003. Complex Formation between Poly(vinylpyrrolidone) and Sodium Decyl Sulfate Studied through NMR. *Langmuir*, 19(23); 9638-9644.
- Ryu, J., Wakida, T. and Takagishi, T. 1991. Effect of Corona Discharge on the Surface of Wool and Its Application to Printing. *Textile Research Journal*, 61(10); 595-601.

- Şahinli, M. 2004. Kontinü boyama prosesleri ve pad batch boyama prosesi Web Sitesi: https://muratsahinli.files.wordpress.com/2012/12/pad_batch_tr.pdf, Erişim Tarihi: 24.11.2016.
- Selvam, S. and Sundrarajan, M. 2012. Functionalization of cotton fabric with PVP/ZnO nanoparticles for improved reactive dyeability and antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*, 87(2); 1419-1424.
- Sen, A.K. and Damewood, J. 2001. *Coated Textiles: Principles and Applications*. CRC Press.
- Shahidi, S., Wiener, J. and Ghoranneviss, M. 2013. *Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics*.
- Silva, C., Matamá, T., Guebitz, G.M. and Cavaco-Paulo, A. 2005. Influence of organic solvents on cutinase stability and accessibility to polyamide fibers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(13); 2749-2753.
- Sivaiah, K., Rudramadevi, B.H. and Buddhudu, S. 2010. Structural, thermal and optical properties of Cu²⁺ and Co²⁺: PVP polymer films. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48; 658-662.
- Smook, J., Vos, G.J.H. and Doppert, H.L. 1990. A semiempiric model for establishing the drawability of solution-spun linear polyamides and other flexible chain polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(1-2); 105-116.
- Štokr, J., Schneider, B., Doskočilová, D., Lövy, J. and Sedláček, P. 1982. Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra. *Polymer*, 23(5); 714-721.
- Tragoonwichian, S., O'Rear, E.A. and Yanumet, N. 2009. Grafting polymerization of 2-[3-(2h-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]ethyl methacrylate on vinyltriethoxysilane-treated cotton for the preparation of ultraviolet-protective fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1); 62-69.
- Tsai, P.P., Wadsworth, L.C. and Roth, J.R. 1997. Surface Modification of Fabrics Using a One-Atmosphere Glow Discharge Plasma to Improve Fabric Wettability. *Textile Research Journal*, 67(5); 359-369.
- Uchida, E., Iwata, H. and Ikada, Y. 2000. Surface structure of poly(ethylene terephthalate) film grafted with poly(methacrylic acid). *Polymer*, 41(10); 3609-3614.
- Uğur, Ş.S., Sarıışık, M., Aktaş, A.H., Uçar, M.Ç. ve Erden, E. 2010. Modifying of Cotton Fabric Surface with Nano-ZnO Multilayer Films by Layer-by-Layer Deposition Method. *Nanoscale Research Letters*, 5(7); 1204-1210.
- Vigneswaran, C. and Anbumani, N. 2011. Partial alkaline hydrolysis treatment on the physical characteristics of polyester rotor spun yarns. *The Journal of The Textile Institute*, 102(2); 140-149.
- Vismara, E., Melone, L. and Torri, G. 2012. Surface Functionlized Cotton with Glycidyl Methacrylate: Physico-chemical Aspects and Multi-tasking Applications. In: *Cotton: Cultivation, Varieties and Uses*. B. Giuliano. and E. J. Vinci (eds.), Nova Science Publishers, 125-147.

- Visnevskij, C., Ciuta, G., Ketleriute, S., Savickaite, M. and Makuska, R. 2014. ISARA ATRP of methacrylic acid neutralized by simple amines yielding linear polymers and anionic molecular brushes. *European Polymer Journal*, 55; 66-75.
- Wan, W.K., Campbell, G., Zhang, Z.F., Hui, A.J. and Boughner, D.R. 2002. Optimizing the tensile properties of polyvinyl alcohol hydrogel for the construction of a bioprosthetic heart valve stent. *Journal of Biomedical Materials Research*, 63(6); 854-861.
- Wang, Y., Rouabhia, M. and Zhang, Z. 2013. PPy-coated PET fabrics and electric pulse-stimulated fibroblasts. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(31); 3789-3796.
- Ward, I.M. and Wilding, M.A. 1977. Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers. *Polymer*, 18(4); 327-335.
- Wei, Z. and Gu, Z. 2001. A study of one-bath alkali-amine hydrolysis and silk-fibroin finishing of polyester microfiber crepe fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(6); 1467-1473.
- Wikipedia. 2013. Çektirme (tekstil). Web Sitesi: [https://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%87ektirme_\(tekstil\)&oldid=13970186](https://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%87ektirme_(tekstil)&oldid=13970186), Erişim Tarihi: 24.11.2016.
- Wongthep, W., Srituileong, S., Martwiset, S. and Amnuaypanich, S. 2013. Grafting of poly(vinyl alcohol) on natural rubber latex particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(1); 104-110.
- Wróbel, A.M., Kryszewski, M., Rakowski, W., Okoniewski, M. and Kubacki, Z. 1978. Effect of plasma treatment on surface structure and properties of polyester fabric. *Polymer*, 19(8); 908-912.
- Xiao, W., Yu, H., Han, K. and Yu, M. 2005. Study on PET fiber modified by nanomaterials: Improvement of dimensional thermal stability of PET fiber by forming PET/MMT nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(6); 2247-2252.
- Xue, C.-H., Jia, S.-T., Chen, H.-Z. and Wang, M. 2008. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3); 035001.
- Yaman, N., Özdoğan, E., Seventekin, N. and Öktem, T. 2008. Tekstil Liflerinin Adhezyonunu Geliştirmek için Yüzey Modifikasyon Yöntemleri *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2; 89-93.
- Yang, J., Hu, D.-D. and Zhang, H. 2012. Preparation and thermally induced adhesion properties of a poly(vinyl alcohol)-g-N-isopropylacrylamide copolymer membrane. *Reactive and Functional Polymers*, 72(7); 438-445.
- Yang, Y. and Gu, H. 2006. Superfine structure, physical properties, and dyeability of alkaline hydrolyzed poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposite fibers prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4); 3691-3697.

- Ye, W., Xin, J.H., Li, P., Lee, K.-L.D. and Kwong, T.-L. 2006. Durable antibacterial finish on cotton fabric by using chitosan-based polymeric core-shell particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(2); 1787-1793.
- Yoon, M.Y., Kellis, J. and Poulose, A.J. 2002. Enzymatic modification of polyester. *Aatcc Review*, 2(6); 33-36.
- Yu, M., Gu, G., Meng, W.-D. and Qing, F.-L. 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.
- Yuranova, T., Laub, D. and Kiwi, J. 2007. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. *Catalysis Today*, 122(1-2); 109-117.
- Zhang, Zhang, J., Zhou, X. and Shen, D. 2003. Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(vinylpyrrolidone). *Journal of Applied Polymer Science*, 88(4); 973-979.
- Zhang, C.-H., Yang, F.-l., Wang, W.-J. and Chen, B. 2008. Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol). *Separation and Purification Technology*, 61(3); 276-286.
- Zhang, J., France, P., Radomyselskiy, A., Datta, S., Zhao, J. and van Ooij, W. 2003. Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(6); 1473-1481.
- Zhang, Z., Chen, L., Ji, J., Huang, Y. and Chen, D. 2003. Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan. *Textile Research Journal*, 73(12); 1103-1106.
- Zhou, J.-H., Sui, Z.-J., Zhu, J., Li, P., Chen, D., Dai, Y.-C. and Yuan, W.-K. 2007. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45(4); 785-796.
- Zhu, Z. and Qian, K. 2007. Effects of the molecular structure of polyvinyl alcohol on the adhesion to fibre substrates. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15(1); 82-85.
- Zia, K.M., Zuber, M., Rizwan, A., Jamil, T., Tabasum, S. ve Shahid, M. 2012. Modification of cellulosic fabric using polyvinyl alcohol—Part-I: Physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 87(3); 2063-2067.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meryem KALKAN ERDOĞAN

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Tarihi : 17.09.1986

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Süleyman Demirel Anadolu Lisesi (2004)

Lisans : Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2011)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı,
Araştırma Görevlisi, (2009-

Yayınları (SCI ve SCI-Expanded)

M.K. Erdoğan, M.Karakışla, M. Saçak. Polypyrrole and silver particles coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite for electromagnetic interference shielding Journal of Composite Materials. (2017) *accepted*.

M.K. Erdoğan, M.Karakışla, M. Saçak. Fabrication of Poly(*o*-anisidine)/Ag Particles Coated Poly(ethylene terephthalate) Nonwoven Composite and Investigation of Antibacterial Activity. Polymer Composites. (2017) Doi: 10.1002/pc.24348

C.B. Turay, **M.K. Erdoğan**, M.Karakışla, M. Saçak. Conductive poly (*o*-anisidine)/poly (ethylene terephthalate) nonwoven composite: Investigation of synthesis

parameters and electromagnetic shielding effectiveness. Journal of Industrial Textiles. (2015) Doi: 10.1177/1528083715613629.

M.K. Erdoğan, M.Karakışla, M. Saçak, Conductive polyaniline–polythiophene/poly(ethylene terephthalate) composite fiber: Effects of pH and washing processes on surface resistivity, Journal of Applied Polymer Science. (2015) 132:20, 41979.

M.K. Erdoğan, M.Karakışla, M. Saçak. Preparation, Characterization and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Conductive Polythiophene/Poly(ethylene terephthalate) Composite Fibers. Journal of Macromolecular Science Part A, Pure and Applied Chemistry, (2012) 49: 6, 473-482.

G.Demirel, S.Coşkun, **M.Kalkan**, T.Çaykara. Preparation of a Novel Polymer-Modified Si(111) Surface for DNA Immobilization. Macromolecular Bioscience, (2009) 9: 472–479.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

OKAY ZEYNEP, **KALKAN ERDOĞAN MERYEM**, ŞAHİN MERAL, SAÇAK MEHMET (2016) Preparation of Conductive Composite Fiber by the Reduction of Silver Particles onto Hydrolyzed Poly(acrylonitrile) Fiber. World Academy of Science, Engineering and Technology (Sözlü Bildiri), NewYork, ABD.

KALKAN ERDOĞAN MERYEM, ŞAHİN MERAL, SAÇAK MEHMET (2013). Preparation and Characterization of Conductive Poly(o-anisidine) Coated Wool Fabrics. European Polymer Congress (Poster), Pisa, İtalya .

TURAY CEVAHİR BULUT, **KALKAN ERDOĞAN MERYEM**, ŞAHİN MERAL, SAÇAK MEHMET (2012). Conducting Nonwoven Poly(ethylene terephthalate) Fabric Composite. The 12th International Symposium on Multiscale, Multifunctional & Functionally Graded Materials (Poster), Pekin, Çin .

KALKAN MERYEM, ŞAHİN MERAL, SAÇAK MEHMET (2011). Preparation and Characterization of Conducting Composite of Polyaniline/Polythiophene/Poly(ethylene terephthalate) Fiber. 14. International Asian Chemistry Conference (Sözlü Bildiri), Bangkok, Tayland.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

KALKAN ERDOĞAN MERYEM, ŞAHİN MERAL, SAÇAK MEHMET (2012). o-,m- ve p- Poliaminofenol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. 4. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, (Poster), Çanakkale.

KALKAN MERYEM, SHAHSAVAR ELHAM RAHİMİ , MARŞAN GAMZE,ŞAHİN MERAL,SAÇAK MEHMET (2010). İletken Politiyofen/ Poli(etilenteraftalat) Kompozit Liflerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. 24.Ulusal Kimya Kongresi (Poster), Zonguldak

KALKAN MERYEM, MARŞAN GAMZE ,ŞAHİN MERAL,SAÇAK MEHMET (2010). Polifuran/Poli(etilenteraftalat) Kompozit Liflerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu,. 3.Polimer Bilimi ve Teknoloji Kongresi (Poster), Kocaeli.