

BURUŞMAZLIK BITİM İŞLEMLERİNDE FORMALDEHİT İÇERMİYEN ÜRÜNLER

Yük. Müh. İrfan CİRELİ

Pamuklu mamüllere buruşmazlık özelliği kazandıran; formaldehit içermeyen ve açığa çıkarmayan kimyasal ürünlerden glioksal sitrik asit ve butantetrakarboxilik asit ile işlem ören mamüllerin; buruşmazlık açıları, kopma ve yırtılma mukavemetleri ile sararma etkileri irdelenmiştir.

PRODUCTS NOT CONTAINING FORMALDEHYDE IN DURABLE PRESS FINISHING TREATMENTS

Durable - press finishing agents such as, glyoxal, citric acid, butane tetracarboxylic acid that neither contain nor release formaldehyde when applied cotton are reviewed in regard to fabric wrinkle, resistance, tearing strength, breaking strength and yellowing effect.

Pamuklu, viskon ve bunların poliester ile karışımlarının buruşmazlık bitim işleminde kullanılan kimyasal maddelerin formaldehit içermeyen tipleri üzerine yapılan çalışmaların büyük ölçüde artmasının nedeni, formaldehitin fizyolojik açıdan yan etkilerinin belirlenmiş olmasıdır. Birçok ülkede çalışma yerlerinde formaldehit miktarları sınırlandırılmıştır (1, 2). Formaldehit bazı bakteri türlerinde ve hayvansal dokularda mutajenik etki göstermektedir (3, 7). Formaldehit de dahil olmak üzere, diğer aldehytlerin yağ peroksit mekanizmasına göre dokularda mutajenik etki gösterdiği öne sürülmektedir (8).

Formaldehitin dokularda kanserojen etkisi konusunda ise zıt görüşler hakimdir (2, 5, 7, 9, 10). Bu şekilde mevcut olan ikilemlere son vermek ve tekstil bitim işlemlerinde formaldehit riskini yüklenmemek için en uygun çözüm formaldehit içermeyen ürünler geliştirmek ve kullanmaktır. Diğer bir çözüm ise klasik buruşmazlık ürünlerinin N-metilolamid veya N-metilolüre gruplarının alkil veya hidroksialkileter gruplarına dönüştürülmesidir. Bu şekilde geliştirilmiş ürünlerin kullanılması ile çok daha az formaldehit açığa çıkması sağlanmış olur. Ancak buruşmazlık açıları daha düşük olmaktadır (5).

Klasik buruşmazlık sağlayan ürünlerin geliştirilmesinin nedenlerinden biri de, uygulandıkları tekstil materyaline değişik özellikler kazandırılmasıdır. Örnek olarak, polikarboksilik asitler ile buruşmazlık özelliği kazandırılan selüloz materyalinin katyonik boyarmaddelere karşı afinitesinin artması (11) ve yıkama sonrası oluşan kırışıklıkların kolaylıkla uzaklaştırılması verilebilir.

Bu tip ürünler selülozun OH grupları ile reaksiyona girerek kovalent bağlar oluşturmaktadır. Ayrıca, tekstil materyallerinin boyut stabilite ve buruşmazlık açıları gelişmekte, daha yumuşak tutumlu mamüller elde edilmektedir. Buruşmazlık sağlayan ürünlerde diğer bir alternatif, tekstil mamülerine aktarılan monomerlerin aşı polimerizasyonu ile elastomer özellikte polimerler oluşturulmasına dayanmaktadır.

Selüloz esaslı tekstil materyallerinin buruşmazlık bitim işlemlerinde kullanılacak maddelerin pratikte sınırlı kullanım alanı bulmasının nedenleri şu şekilde özetlenebilir.

1. Yüksek çalışma hızlarında gerçekleştirilen emdirme-kurutma-fiksaj işlemlerine uygunluk,
2. Yüksek fiksaj sıcaklıklarında uçuculuğun olmaması ve sararmaya yol açmaması,
3. Suda çözünürlüğün yüksek olması,
4. Toksik olmayan katalizatörler ile kullanılabilmesi,
5. Allerjik ve toksik olmaması,
6. Kolay ve ucuz temin edilebilmesi,

Bütün bu özellikleri gösteren ürünlerin son derece sınırlı olması yeni ürünlerin geliştirilmesi için çok sayıda araştırmanın yapılmasını gerekli kılmaktadır.

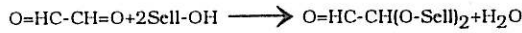
Formaldehit açığa çıkarmayan ürünlerden bazıları şöyle özetlenebilir.

GLİOKSAL:

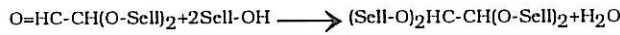
Bu ürün yüksek reaksiyona girme yeteneği olan, suda her oranda çözülebilen, ucuz ve kolay temin edilebilen bir dialdehitdir ve for-

maldehit içermemesi açısından alternatif bir ürün olabilir.

Gliksal, borik asit ve amonyum klorür gibi asidik katalizatörler ile birlikte pamuklu mamlara uygulandığında selüloz ile mono ve diasetal bağları oluşturmaktadır (13). Şekil 1a'da monoasetal bağların aynı selüloz molekülündeki hidroksil grupları ile oluşumu, şekil 1b de ise farklı selüloz zincirindeki hidroksil grupları arasında oluşan diasetal bağlar görülmektedir.



Şekil 1a. Monoasetal bağ oluşumu



Şekil 1b. Diasetal bağ oluşumu

Farklı iki selüloz makromolekülleri arasında diasetal bağlarının oluşması buruşmazlığı sağlayan esas reaksiyondur. Şekil 1b de görüldüğü gibi tek bir gliksal molekülü selüloz ile dört tane bağ yapmaktadır. Formaldehit ise iki tane bağ yapmaktadır. Asetilasyon sonucu selüloz makromolekülleri bakıramonyumhidroksit çözeltilinde çözünmezler.

Gliksal ile yapılan ilk çalışmalarda % 10 gliksal, katalizatör olarak magnezyum klorür kullanılmıştır. Fiksaj işlemi, 135°C de 2 dakikada yapılmıştır. Buruşmazlık açıları (atkı+çözgü) 185°-190° elde edilmiştir. Kopma ve yırtılma mukavemetleri işlem görmemiş mamülünkinden % 50 az çıkmıştır. Mamüle fiksaj sırasında çok fazla sararma olmuştur (15, 16).

Gliksal ve magnezyum klorür ile birlikte ortama aktif hidrojen içeren, alkol, amid, fenol ve tioller ilave edildiğinde yüksek buruşmazlık açıları elde edilmesine karşın kopma ve yırtılma mukavemetlerinde çok fazla düşüşler gözlenmiştir. Bunun nedeni gliksalin selüloz ile çok kısa asetal (-O-CH(R)-O-) bağları oluşturmalarıdır. (Bu bağların uzunluğu formaldehidin oluşturduğu (O-CH₂-O) bağları ile aynı uzunlukta olmasıdır.

Magnezyum klorür yerine alüminyum sülfat kullanılmıştır. Bu durumda gliksal konsantrasyonu % 4 - % 6 alındığında ve fiksaj işlemi 140°-160° derecede 3 dakika süre ile yapıldığında yüksek buruşmazlık açıları (atkı+çözgü) 280° elde edilmiştir. Ancak kopma ve yırtılma mukavemetleri işlem görmemiş mamülünkinden % 70-% 80 daha az çıkmıştır.

% 15 gibi yüksek gliksal konsantrasyonlarında çalışıldığında ve fiksaj işlemi 140°-160° C de, 3 dakika süre ile yapıldığında buruşmazlık açıları (atkı+çözgü) 300°, kopma ve yırtılma dayanımlarındaki azalma ise işlem görmemiş ma-

mülünkine nazaran % 45-%50 daha az çıkmıştır. Bunun nedeni, yüksek gliksal konsantrasyonlarında gliksalin alüminyum iyonları ile şelat oluşturmaları ve asidik katalizörün yüksek fiksaj sıcaklıklarında selüloza zarar vermesini azaltmasıdır.

Glikol gibi polihidrik alkollerin ortama ilave edilmesi mamüldeki aşırı sararmaları engelleyecektir (18, 19).

Glikollerin etki dereceleri yapısındaki karbon sayıları ile ilgilidir. Etki sıraları aşağıdaki gibidir.

Etilen glikol < 1,3 - propandiol < 1,4-butandiol=dietilen glikol < 1,6 heksandiol < tri etilen glikol

Fiksaj sıcaklığının düşürülmesi ve mukavemet kayıplarının daha az olması için ortama alfa-hidroksi asitlerin ilave edilmesi gerekmektedir. % 2.4 gliksal, % 4.9 1,6 heksandiol, % 0.77 alüminyum sülfat % 0.25-% 0.50 polietilen emülsiyonu içeren çözelti ile işlem görmüş ve 120° C de, 2 dakika fiksaj yapılmış mamüller arzu edilen buruşmazlık değerlerini sağlamıştır. Kuru buruşmazlık açıları (atkı+çözgü) 238°-246° bulunmuş, yırtılma mukavemetleri işlem görmemiş mamülünkine nazaran % 40 - % 45 azalmıştır.

Ancak bu çalışmada dikkat edilecek nokta, mamülün işlem öncesi üzerindeki baz artıklarının konsantrasyonunun % 0.1-% 0.15'i geçmemesidir. Aksi takdirde alüminyum sülfatın etkisi düşecektir. Bu da buruşmazlık açılarının azalmasına neden olacaktır. Ortama % 0.1 fosforik ve p-toluen sülfonik asit ilave edildiğinde baz artıklarının bu etkisi giderilmiş olacaktır (19).

Polikarboksilik asitlerin pamuklu mamlarda buruşmazlık özelliklerine etkisi:

Polikarboksilik asitlerin selüloz makromoleküllerindeki hidroksil grupları ile çapraz bağ oluşturmaları asit ile katalizlenmiş klasik esterleşme reaksiyonudur (19).

İçerdikleri karboksil gruplarının sayısına ve kullanılan katalizatör cinsine göre pamuklu mamlara kazandırdığı buruşmazlık özellikleri değişmektedir.

Polikarboksilik asitlerin karboksil gruplarının belirli oranlarda, kuvvetli ve zayıf bazlar kullanılarak nötralize edilmesi gerekmektedir. Bu şekilde oluşan tuzlar hem ortamın asitliğini kontrol etmekte, hem de esterleşme reaksiyonunda katalizör görevi görmektedirler (20).

Dikarboksilli asitlerden tartarik asit, sük-

sinik asit ve maleik asitin sodyum hidroksit, soda, trietilamin ve amonyak ile meydana getirdikleri tuzların 160°C, 170°C ve 180°C lerde 60, 90, 120 saniye süre ile yapılan fiksajlardan sonra şu sonuçlar elde edilmiştir.

Tartarik ve süksinik asit ile mamüle buruşmazlık özelliği kazandırılmamıştır. Ancak, maleik asit ile trietilamin ve amonyak katalizötörlüğünde yapılmış denemelerde buruşmazlık açıları (atki + çözgü) 200 ° ve 204° elde edilmiştir. Ancak bu etkiler üç yıkamaya dayanıklıdır. Mamüde sararma meydana gelmemiştir.

Trikarboksilli asit olarak sitrik asit kullanıldığında, etkin katalizatörlerin fosforik asitin toprak alkali tuzları olduğu belirtilmiştir (20). Bu tuzlar, Na₂HPO₄ (disodyumfosfat), NaH₂PO₄ (sodyumdihidrojenfosfat), NaH₂PO₄ x H₂O (sodyumhipofosfit) dir.

% 7 sitrik asit ve % 4 sodyumhipofosfit katalizatörü ile 180° de, 90 saniyede yapılan fiksaj ile tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Buruşmazlık açıları (atki + çözgü) 220° - 225° dir, kopma ve yırtılma mukavemetleri işlem görmemiş mamüle nazaran % 35 ve % 40 azalma göstermiştir. Mamüde sararma meydana gelmemiştir. Yıkama dayanımları 15 yıkama olmaktadır. Sitrik asit, sodyumhipofosfit ve trietanolamin: HCl tuzu ile birlikte kullanıldığında, sodyumhipofosfit konsantrasyonu düşmesine karşın buruşmazlık açıları aynı kalmış ve yıkama dayanımları 25 yıkamaya kadar artmıştır (21).

Tetrakarboksilik asit olarak bütantetrakarboksilik asit ve katalizatör olarak sodyum hipofosfit kullanıldığında uygun konsantrasyon % 6 bütantetrakarboksilik asit ve % 4 sodyumhipofosfit bulunmuştur. Fiksaj işlemi 180°C de 90 saniyede 230°-235° dir. Kopma ve yırtılma mukavemetlerinde işlem görmemiş mamülüne nazaran % 35 % 40 azalma olmuştur. Yıkama dayanımları 60 yıkamaya kadar artmıştır (22).

Bütantetrakarboksilik asit, sodyumhipofosfit ve trietanolamin: HCl tuzu kullanıldığında sodyumhipofosfit miktarı düşmüş ve yıkama dayanımları 70 yıkamaya çıkmıştır. Bütantetrakarboksilik asitin fiyatının pahalı olması sanayide kullanımları sınırlamaktadır.

Bölüm II'de kolay temin edilebilen ve maliyeti düşük olan sitrik asit ile yapılan buruşmazlık deneyleri hakkında bilgi verilecektir.

KAYNAKLAR

- 1. H.Petersen and N. Pettrl, Meliand Textilber, 66 (1985) 285.
- 2. F. Reinart, Textilveredlung, 24 (1989) 223.
- 3. P. Wikox et al., Mutagenesis, 5 (1990) 285.
- 4. J.A. Zijlstra, Mutat. Res, 210 (1989) 255.
- 5. H.Petersen, Rev. Prog. Coloration, 17 (1987) 7.
- 6. TM Monticello et. Amer J. Pathol, 134 (1989) 515.
- 7. U.S. Environmental Protection Agency. Apr. (1987).
- 8. PJO' Brien et. al., Pharmocal Eff. lipids, 3 (1989) 266.
- 9. H.L. liber et. al., Pharmocal. Eff. lipids, 3 (1989) 266.
- 10. P. Baudot, J.C. Limasset and A. Schmitt, Ann. Falsif Expert. Chim. Toxicol, 82 (1989) 203.
- 11. B.A.K. Andrews, E.J. Blanchard and R.M. Reinhard, Amer. Dyestiff Rep., 79 (Sept 1990) 48.
- 12. S.P. Rowland and MAF Brannan, Text. Research J. 38, (1968) 634.
- 13. FSH Head, J. Textile Ins., 49 (1958) 345.
- 14. EJ. Gonzales and J.D. Guthrie, Amer. Dyestuff Rep., 58 (3) (1969) 27.
- 15. K. Yamamoto, Text. Research J. 52 (1982) 357.
- 16. C.M. Welch and G.F. Danna, Text. Research J., 52 (1982) 149.
- 17. MD Hurwitz and LE Condon, Text. Research J., 28 (1958) 257.
- 18. CM. Welch and JG Peters, Text. Research J., 57 (1987)
- 19. Welch, CM., Polycarboxylic Acid Cellulose Reactant paper presented at the New Orleans Finishing Conference, February 1988.
- 20. L. Brodmann, AATCC., 22 (1990) 13.
- 21. CM Welch, AATCC., March (1991) 29.