



Investigation of the pilling properties of polyvinyl phosphonic acid treated fabrics

Burcu Büyükkoru^{1,2*}, Ali Kara¹

¹Bursa Uludağ University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 16120, Bursa, Turkey

²Rudolf-Duraner Chemicals Substances Industry and Trade Inc., 16159, Bursa, Turkey

Highlights:

- Improving the pilling value of fabrics
- Synthesis and characterization of polyvinyl phosphonic acid (PVPA) polymer
- Textile applications of PVPA on different fabrics

Keywords:

- Polyvinyl phosphonic acid
- Anti-pilling
- Pilling
- Hydrophilicity

Article Info:

Research Article
Received: 11.12.2020
Accepted: 02.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.839317

Acknowledgement:

The authors gratefully acknowledge the financial support of TUBITAK under grant 3170840.

Correspondence:

Author: Burcu Büyükkoru
e-mail:
burcub@rudolf-duraner.com.tr
burcubuyukkoru@hotmail.com
phone: +90 224 294 1733

Graphical/Tabular Abstract

Table A. Comparison of pilling and hydrophilicity results of treated fabrics with 30 g/l PVPA and untreated fabrics

Fabric No	Pilling values		Hydrophilicity values	
	Untreated fabrics	Treated fabrics with 30 g/l PVPA	Untreated fabrics	Treated fabrics with 30 g/l PVPA
F-1	2	3-4	1 s	1 s
F-2	2-3	4	1 s	1 s
F-3	2-3	3,5	1 s	1 s
F-4	3	3,5-4	4 min	9 s
F-5	2-3	3	11 s	4 s

Purpose: For the pilling problem, which is one of the important quality problems in the textile industry, it is aimed to develop a product that improves the pilling values of the fabrics when applied, is effective in different fabrics, and can be used as an anti-pilling chemical without causing negative effects on the fabrics. Unlike the anti-pilling products in the literature and used in the textile auxiliary chemicals market, synthesizing an anti-pilling polymer that works on all fabrics and does not disturb the hydrophilicity values of the fabrics is the key point of the study.

Theory and Methods:

Polyvinyl phosphonic acid (PVPA) polymer, thought to improve the pilling value of fabrics, has been successfully synthesized and characterized. Different concentrations of PVPA polymer were applied to various fabrics with low pilling values using the padding method. Pilling, hydrophilicity and yellowing tests were carried out on these PVPA treated fabrics.

Results:

The pilling values of different fabrics treated with our functional polymer PVPA increased by approximately 1.5-2 pilling degrees when 30 g/l PVPA solution were applied onto fabrics. PVPA functional polymer has not demonstrated the problem of negatively affecting the hydrophilicity of fabrics caused by most other chemicals used to reduce pilling. On the contrary, the hydrophilicity values of PVPA applied fabrics have also increased.

Conclusion: It has been proven that the functional PVPA polymer, which does not cause negative effects in terms of hydrophilicity and brightness values of the fabrics, can be used as an effective, anti-pilling chemical in different types of fabrics. It differs from other products that are used in the textile industry and reported in the literature to reduce pilling, especially in that it also increases hydrophilicity and is effective in various fabrics such as viscose, polyester, and blended fabrics.



Polivinil fosfonik asit uygulanmış çeşitli kumaşların boncuklanma özelliklerinin araştırılması

Burcu Büyükkoru^{1,2*}, Ali Kara¹

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 16120, Bursa, Türkiye

²Rudolf-Duraner Kimyevi Maddeler San. ve Tic. A.Ş., 16159, Bursa, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Kumaşların boncuklanma değerlerinin iyileştirilmesi
- Polivinil fosfonik asit (PVPA) polimerinin sentezi ve karakterizasyonu
- PVPA'nın çeşitli kumaşlarda tekstil uygulamalarının yapılması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 11.12.2020
Kabul: 02.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.839317

Anahtar Kelimeler:

Polivinil fosfonik asit,
boncuklanma azaltıcı,
boncuklanma,
hidrofilite

ÖZ

Boncuklanma (pilling), tekstil sektöründeki önemli bir kalite sorunu olup kumaş yüzeyinde birbirine karışmış lif yumağından meydana gelen bir kumaş hatası olarak tanımlanmaktadır. Bu sorunu tanımlamak, farklı yöntemlerle boncuklanma değerlerini belirlemek ve boncuklanma değerlerini iyileştirmek için birçok çalışma yapılarak literatürde rapor edilmiştir. Bu çalışma, kumaşların boncuklanma değerlerini iyileştirmek ile ilgilidir. Bu amaçla kullanılan yöntemler arasında en etkili olanlarından biri kimyasal bitim işlemi olup çalışmalar bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Kumaşların boncuklanmasını azaltmak amacıyla tekstil yardımcı kimyasalın kumaşa uygulandığı bu yöntemde, çalışma için sentezlenen ve karakterize edilen polivinil fosfonik asit (PVPA) polimeri kullanılmıştır. Farklı çözelti konsantrasyonlarında, 5 çeşit kumaşa fular yöntemi ile PVPA kumaşlara applike edilmiştir. Karışım kumaşların boncuklanma değerlerinin daha kötü olması ve zor iyileştirilmesi nedeniyle genellikle boncuklanma değerleri 2-3 arasında olan polyester, pamuk karışımı veya polyester, viskon karışımı gibi harmanlanmış kumaşlar seçilmiştir. Sonuç olarak, PVPA tüm kumaşlarda etkili olarak, yaklaşık 1,5-2 boncuklanma derecesi bir iyileştirme sağlamıştır. Kumaşlara uygulanan çözeltideki PVPA konsantrasyonu arttıkça kumaşların hem boncuklanma değerleri hem de hidrofilite değerleri artmıştır. Boncuklanmayı azaltmak amacıyla tekstil sektöründe kullanılan ve literatürde rapor edilen diğer ürünlerden, özellikle hidrofiliteyi de artırması ve viskon, polyester, karışım kumaşlar gibi çeşitli kumaşlarda etkin olması yönüyle ayrılmaktadır.

Investigation of the pilling properties of polyvinyl phosphonic acid treated fabrics

H I G H L I G H T S

- Improving the pilling values of fabrics
- Synthesis and characterization of polyvinyl phosphonic acid (PVPA) polymer
- Textile applications of PVPA on different fabrics

Article Info

Research Article
Received: 11.12.2020
Accepted: 02.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.839317

Keywords:

Polyvinyl phosphonic acid,
anti-pilling,
pilling,
hydrophilicity

ABSTRACT

Pilling is an important quality problem in the textile industry and is defined as a fabric defect consisting of a tangle of fibers on the fabric surface. To define this problem, to determine the pilling values with different methods and to improve the pilling values, many studies have been conducted and reported in the literature. This work is about improving the pilling values of fabrics. One of the most effective methods used is chemical finishing. Polyvinyl phosphonic acid (PVPA) is synthesized and characterized to be applied to fabrics in order to reduce the pilling of the fabrics. PVPA was applied to 5 different fabrics by using foulard method in different solution concentrations. Blended fabrics such as polyester, cotton blend or polyester, viscose blend with pilling values between 2-3 were generally chosen, since the pilling values of these blended fabrics are worse and difficult to improve. PVPA effectively led to an improvement of about 1.5-2 degrees of pilling on all fabrics. As the concentration of PVPA increased, pilling and hydrophilicity values improved. It differs from other products to reduce pilling, especially in that it also increases hydrophilicity and is effective in various fabrics such as viscose, polyester, and blended fabrics.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sürdürülebilir tekstillerde giysinin özelliklerini kaybetmeden uzun süre kullanabilmesi için kalitenin artırılması çok önemlidir. Kullanılan kıyafetlerin uzun ömürlü olması durumunda kullanıcının yeni kıyafet ihtiyacı azalır ve diğer tüketiciler tarafından ikinci el kıyafet olarak da kullanılabilir. Ayrıca kaliteli ürünlerin üretimi sonucu dolaylı olarak enerji, üretim ve işletme maliyetleri de düşmüş olur [1]. Tekstil sektöründe giysilerin ömrünü kısaltan en önemli kalite problemlerinden biri kumaşların boncuklanmasıdır. Boncuklanma, kumaşa istenmeyen bir yüzey görüntüsü olmasının yanı sıra delik oluşumuna da yol açarak ürünün kullanım ömrünü azaltmaktadır [2]. Bu nedenle boncuklanma, kumaşın kalitesi ve sürdürülebilir tekstiller için çok önemli bir parametredir.

Boncuklanmanın tanımı, iplik içerisinde bulunan liflerin yüzeye göç etmesiyle tekstil yüzeyinde oluşan birbirine karışmış lif yumağı şeklinde yapılmaktadır [3]. Bu lif yumağı, mekanik sürtünmeler sonucu meydana gelmektedir. Mekanik sürtünmeler genellikle tekstil yüzeylerinin yıkanması sırasında oluşmaktadır [4, 5]. Ayrıca yabancı maddeler yapışarak boncuklanmayı destekler. Belirli bir büyüklüğe ulaşan boncuklar, dıştan uygulanan mekanik etkilerin kuvveti, boncuğu tutan lifin tutunma kuvvetinden büyük ise yüzeyden koparak dökülür ve kumaş yüzeyinden uzaklaşır. Eğer lifin tutunma kuvveti dış kuvvetten fazla ise boncuklar kumaş yüzeyinde tutunarak kalır ve boncuk oluşur [6, 7]. Eğer oluşum hızı dökülme oranından fazlaysa, kumaş yüzeyinde boncuk birikmesi görülmektedir. Boncuklanma mekanizması o kadar karmaşıktır ki üretim aşamalarından sonra bile kumaşın kullanımı sırasında birçok faktör boncuklanmayı etkiler. Giysilerin yanlış kullanılması ve yıkanması sonucu boncuklanma sorunu ortaya çıkabilir. Boncuk oluşumunu hızlandıran temel nedenlerden biri, ev tipi yıkama proseslerinde gereksiz yere yüksek yıkama süreleri ve sıcaklıklardır [8].

Boncuk oluşumunu etkileyen başlıca faktörler; kumaş tipi, kumaş üretim teknolojisi, terbiye teknolojisi, elyaf tipi ve iplik özellikleridir [9]. Liflerin karmaşıklaşmasında ise; lifin kesit şekli, inceliği ve sertliği önemlidir. Oluşan boncukların zamanla dökülmesinde etkili olan parametreler ise lifin aşınma direnci, eğilme kabiliyeti ve esnekliğidir [10]. Gevşek yapılı örme kumaşlar, dokuma kumaşlara göre daha fazla boncuk içerir, çünkü iplik sırası aynı zamanda boncuklanma derecesini de değiştirir. Bu nedenle örme kumaşların boncuklanma değerlerini iyileştirmek daha zordur [11]. Son yıllarda sentetik elyafların (genellikle polyester) ve bunların karışımlarının kullanımının artmasıyla boncuklanmanın önemi daha da artmıştır [9]. Polyester kumaşlar yüksek mukavemet, çekici tutuş, boyutsal stabilite ve kolay bakım gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Bu nedenle dış mekan, spor ve aktif giyim dahil olmak üzere tekstil endüstrisinde, koruyucu kıyafetlerde, medikal tekstillerde, otomotiv parçalarında ve teknik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak bu

kumaşların hidrofobik özelliği, kumaşların fizyolojik özelliklerini zayıflatan ve boncuklanma gibi terbiye işlemlerinde zorluklara yol açan önemli bir dezavantajdır [12]. Polyester ve pamuk karışımli bir kumaşta polyester içeriği arttıkça boncuklanma artmaktadır [13].

Kumaşın boncuklanma eğilimini belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmış ve literatürde bildirilmiştir [14-16]. Martindale boncuklanma test cihazı bu yöntemler arasında en çok tercih edilenlerden biridir. Martindale boncuklanma test cihazında, dokuma ve örme kumaşlarda test edilecek numunelerin kendi kumaşına belirli tur sayılarında sürtünmesi sonucu yüzeyde boncuk oluşmaktadır [17, 18]. Cihazda uygulanan bu mekanik etkiler; giysilerin kolları, pantolonların paçaları gibi kullanım sırasında meydana gelen sürtünme hareketlerine benzerdir. Programlanmış hareket ve sabit basınç, test sonuçlarına yüksek tekrarlanabilirlik güvencesi sağlamaktadır [19]. Bu nedenle genellikle 2000 turda boncuklanma testi tamamlanmaktadır [20]. Martindale cihazına tabii tutulan kumaşların boncuklanma değerleri, standart boncuklanma fotoğraflarıyla karşılaştırılarak subjektif şekilde belirlenebilir [21]. Fotoğraflı standartlarla karşılaştırma yöntemi, EMPA tarafından geliştirilmiş olup üçü dokuma diğer üçü örme kumaşlara ait olmak üzere toplam altı kategoriye ayrılan fotoğraflar kullanılmaktadır. Her alt kategoride dört fotoğraf bulunmakta ve beş dereceli skala kullanılmaktadır [22]. Bu çalışmada da, kumaşlar Martindale boncuklanma test cihazı kullanılarak ISO-12945-2 yöntemine göre 2000 döngü işlemine tabii tutulmuştur. Ardından, boncuklanma değerlerini tanımlamak için subjektif yöntem kullanılmıştır.

Kumaşların boncuklanmasını azaltmak amacıyla kullanılan bazı yöntemler literatürde bildirilmiştir [23-25]. Bu yöntemlerin en kullanışlılarından biri kimyasal bitim işlemidir [26-28]. Kimyasal bitim işleminde kullanılan boncuklanma azaltıcı ürünler, genellikle pamuk veya polyester kumaşlarda kullanılmaktadır. Ancak bu ürünlerin karışım kumaşlarda iyileştirici özelliği ya çok azdır ya da hiç yoktur. Ayrıca, bu ürünler viskon kumaşlarda etki göstermemektedir. Bu amaçla kullanılan ürünler genellikle enzimlerdir [29, 30]. Ancak, enzim kullanımı, üretimde zorluklara sebep olmakta ve yüksek üretim maliyetleri oluşturmaktadır. İlaven enzimler, viskonun amorf/kristalin bölge oranından kaynaklanan yapısal özelliklerinden dolayı viskon kumaşlarda istenilen sonucu verememektedir. Öte yandan enzimler, polyester viskon karışımı veya pamuk viskon karışımı gibi karışım kumaşlarda yeterli boncuklanma iyileşmesini sağlayamamaktadır. Piyasada mevcut boncuklanma azaltıcı olarak kullanılan bir diğer ürün grubu ise poliüretan, poliakrilat gibi polimerleri içeren ürünlerdir. Ancak benzer şekilde bu ürünler de viskon kumaşlar için yeterli düzeyde başarı sağlayamamakta ve ürünlerin içeriğinde yer alan polimerlerin yapısı dolayısıyla kumaşlara sert bir tuşe vermektedir. Ayrıca ürünlerin çoğu kumaşlar üzerindeki hidrofiliteyi olumsuz yönde etkileyerek kumaşların su emiciliğini azaltmaktadır. Tüm kumaşlarda istenilen sonucun elde edilememesi ise diğer bir sınırlayıcı

etkendir. Sonuç olarak yukarıda anlatılan olumsuzluklardan dolayı ve mevcut çözümlerin konu hakkındaki yetersizliği nedeniyle ilgili bu alanda bir geliştirme yapılmasını gerekli kılınmıştır.

Öte yandan, tekstil endüstrisi için boncuklanma önleyici bir kimyasalın sadece boncuklanma sorununu azaltması yeterli değildir. Kumaşların hidrofilitesi, sararmaması, renk değişimi olmaması ve banyo stabilitesi de dikkate alınması gereken diğer önemli alanlardır. Bu nedenle, boncuklanma önleyici kimyasalın uygulandığı kumaşlarda tüm bu parametreler açısından da iyi sonuçlara yol açması gerekmektedir [31]. Bununla birlikte, boncuklanma azaltıcı ürünler genellikle kumaşların hidrofilitesini olumsuz etkiler. Bu çalışmada ise kumaşların boncuklanma değerlerini iyileştirirken hidrofilitesini de arttıran bir ürün geliştirilmiştir. Bu ürün polivinil fosfonik asit (PVPA) olup serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer, FT-IR ve NMR cihazları ile karakterize edilmiştir. PVPA polimerinin boncuklanma değerlerini iyileştirdiğini net bir şekilde ortaya koymak için iyileştirmenin en zor olduğu, genellikle polyester veya viskon elyaflar içeren karışım kumaşlardan seçilmiştir. PVPA polimeri, farklı konsantrasyonlarda fular uygulaması ile 5 çeşit kumaşa uygulanmıştır. Çalışılan kumaşların hepsinde etkin olan PVPA, fiyat performans açısından optimum uygulama miktarı olan 30 g/l çözelti konsantrasyonunda, ortalama olarak 1,5 boncuklanma derecesi iyileşme sağlamaktadır. PVPA'nın kumaş hidrofilitesi üzerindeki etkisi de çoğu muadilinin aksine olumlu yönde olmuştur. PVPA uygulanmış kumaşlar, işlemsiz halleri ile kıyaslanarak hidrofilite testleri yapılmış ve tüm kumaşlarda PVPA'nın hidrofilite değerlerini arttırdığı görülmüştür. Kumaşların sararma ve renk değişimi durumları, banyo stabilitesi de araştırılmıştır. Bu alanlarda da PVPA'nın negatif etkileri olmadığı anlaşılmıştır. Özetle, fonksiyonel PVPA polimerinin farklı tipteki kumaşlar üzerinde olumsuz etkileri olmaksızın tekstil sektöründe boncuklanma azaltıcı kimyasal olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

2.1.1. Kimyasallar (Chemicals)

Vinilfosfonik asit (Sigma-Aldrich) monomer olarak kullanılmıştır. Benzen (Merck) çözücü olarak görev almaktadır. Toluen içindeki 2 M Azobisisobütironitril, Sigma-Aldrich'ten temin edilerek polimerizasyonda başlatıcı olarak görev almıştır.

2.1.2. Kumaşlar (Fabrics)

PVPA'nın boncuklanmaya etkisini anlamak için boncuklanma değeri maksimum 3 olan 5 farklı kumaş ile çalışılmıştır. Kumaşlar farklı elyaf bileşimlerine ve renklere sahip olup kumaşlarda hangi liflerin bulunduğunu kalitatif olarak belirlemek için mikroskopik yöntem kullanılmıştır. Kullanılan mikroskopun markası: Olympus, modeli: BX51'dir. Kumaşlardaki liflerin mikroskopik yöntemle belirlenmesinden sonra, ISO-1833-11'e göre kimyasal yöntemle liflerin yüzdeleri belirlenmiştir. Kumaşların özellikleri, lif bileşimleri, boncuklanma ve hidrofilite sonuçları aşağıdaki Tablo 1'de özetlenmiştir.

2.2. PVPA Sentezi (Synthesis of PVPA)

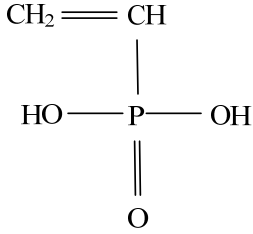
Monomer olarak vinilfosfonik asit (VPA), çözücü olarak benzen, katalizör olarak toluen içerisindeki 2 M Azobisisobütironitril (AIBN) kullanılarak azot atmosferi altında ve 70°C'de serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilerek polimer olarak PVPA başarıyla sentezlenmiştir. Kullanılan reaksiyon yöntemi, literatürde bildirilen prosedürlerden bazıları ile benzerlik göstermektedir [32-34]. VPA (21,12 g, 0,196 mol), benzen (63 ml, 0,705 mol) içerisinde çözünerek homojen karışım sağlanmıştır. Ardından katalizör olarak toluen içerisindeki 2 M Azobisisobütironitril (4 ml, 0,021 mol) eklenmiştir. Reaksiyon, N₂ azot atmosferi altında 70°C'de yürütülmüştür.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan kumaşların özellikleri (Properties of the fabrics used in the study)

No	Renk	İplik dizisi	Boncuklanma değerleri*	Hidrofilite değerleri	Lif bileşimi
K-1	Açık pembe	Dokuma	2	1 s.	%77 Viskon, %23 Polyester
K-2	Koyupembe	Dokuma	2-3	1 s.	%78 Viskon, %22 Polyester
K-3	Turuncu	Örme	2-3	1 s.	%100 Pamuk
K-4	Yeşil ekoseli	Dokuma	3	2-6 min, ort. 4 min	%66 Polyester, %32 Viskon, %2 Elastan
K-5	Siyah	Dokuma	2-3	7-14 s, ort. 11 s	%64 Polyester, %32 Viskon, %4 Elastan

*Tüylenme derecesi 5: boncuklanma olmadığı; 1 çok şiddetli boncuklanma anlamına gelir.

Polimerleşme 2,5 saat sonra gerçekleşerek PVPA polimeri sarı renkte balımsı formda elde edilmiştir. Vakum destilasyonu yapılarak çözücü olarak kullanılan benzen 500-600 mmHg basınçlarda ve 50°C-55°C sıcaklıklarda ortamdan uzaklaştırılmıştır. Polimerin eldesi için kullanılan VPA monomerinin kimyasal yapısı (Şekil 1) ve reaksiyon şeması aşağıda (Şekil 2) verilmiştir.



Şekil 1. VPA'nın yapısı (Structure of VPA)

2.3. Polimerin Karakterizasyonu (Characterization of polymer)

PVPA polimeri FT-IR ve NMR cihazları ile karakterize edilmiştir. FT-IR cihazı olarak Shimadzu marka IR-Prestige-21 model Pike Miracle ATR kullanılmıştır. FT-IR analizi yapılırken dalga sayısı 650-4000 cm⁻¹ aralığında çalışılmıştır. NMR cihazı olarak Jeol marka ECZ500R modelinden yararlanılmıştır.

2.4. Kimyasal bitim işlemi (Chemical finishing process)

Sentezlenen PVPA polimeri, kumaşlara laboratuvar ortamında emdirme-kurutma-kondenzasyon (pad-dry-cure process) yöntemine göre uygulanmıştır [35]. PVPA polimeri, yumuşak su içerisinde çözünerek 10, 20, 30, 40 g/l konsantrasyonlarda olacak şekilde polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı asetik asit ile 5,0-5,5 aralığına ayarlanmıştır. Çözeltilerinin banyo stabiliteyi gözlemlendiğinde herhangi bir ayırma, yağlanma, partikül olmadığı, homojen stabil çözeltiler olduğu görülmüştür. Bunun üzerine bu 4 farklı konsantrasyondaki polimer çözeltileri kullanılarak çalışılan 5 çeşit kumaşın her birine fular aplikasyonu yapılmıştır. Aplikasyon esnasında, fular makinesinde kumaşlar 3 bar basınçtan geçirilerek yaklaşık %65-70 pick-up değeri elde edilmiştir. Bu işlemden sonra kumaşlar ram makinesinde 130°C'de kurutulmuştur. PVPA'nın kumaşlar üzerinde tutulan miktarını belirlemek için kumaşların işlem öncesi ve ram makinesinde kurutulduktan sonraki ağırlık miktarları kaydedilmiştir. Ağırlık farkının ilk kumaş ağırlığına bölünüp 100 ile

çarpımı, PVPA'nın kumaşlar üzerinde tutulan yüzdesini vermektedir. Aplikasyon işleminden sonra kumaşlar bir gün şartlandırılmış odada bekletilmiştir. Bu kumaşlar sararma ve hidrofilitate testleri için ayrılmıştır. Boncuklanma testi için, yukarıda bahsedilen işlemler tekrarlanarak başka bir parti kumaş hazırlanmıştır.

2.5. PVPA uygulanmış kumaşların boncuklanma değerlerinin ölçülmesi (Measuring pilling values of PVPA treated fabrics)

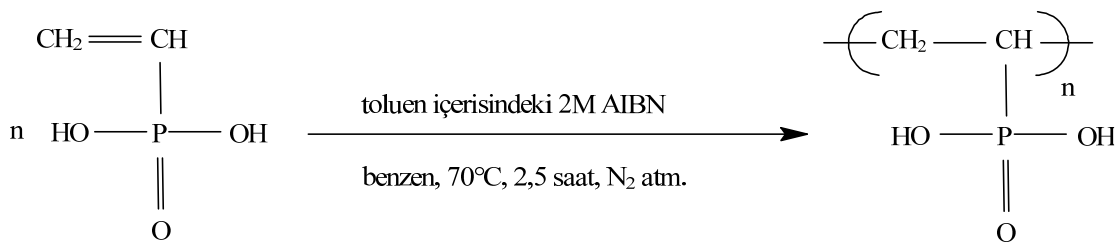
Kumaşların boncuklanma değerlerini belirlemek için birçok yöntem kullanılmaktadır [22]. Yöntemler arasında en çok tercih edilenlerden biri olan Martindale boncuklanma test cihazından yararlanılarak tüm kumaşlar ISO- 12945-2 yöntemine göre test edilmiştir. Kumaşların boncuklanma derecesi belirlemek için kumaşlar Martindale boncuklanma test cihazında 2000 döngüye tabii tutulmuştur.

2.6. PVPA uygulanmış kumaşların boncuklanma değerlerinin belirlenmesi (Determination of pilling values of PVPA treated fabrics)

Martindale test cihazı ile boncuklanma testine tabii tutulan kumaşların boncuklanma derecelerini belirlerken subjektif yöntem kullanılmıştır. Değerlendirme 5 üzerinden yapılmakta olup boncuklanma derecesi 5 olan bir kumaşa hiç boncuklanma olmadığı anlaşılmalıdır. Çok az miktarda boncuklanma var ise derecesi 4, ortaderecede boncuklanma varsa derecesi 3 olarak nitelendirilmektedir. Boncuklanma derecesi 2 olarak belirlenen bir kumaşa ise açıkça görülebilecek miktarda boncuklanma olduğu düşünülmelidir. Çok yoğun miktarda boncuklanmanın olduğu kumaşların derecesi ise 1 olarak notlandırılmaktadır.

2.7. PVPA uygulanmış kumaşların hidrofilitate değerlerinin belirlenmesi (Determination of hydrophilicity values of PVPA treated fabrics)

Kumaşların hidrofilitate değerleri belirlenirken kumaşların su emme kapasitesi değerlendirilir. Bu amaçla standart yöntem: AATC 79 kullanılmıştır. Bu yöntemde kronometre kullanılarak zaman ölçülür. Kronometre, bir pipetle kumaşın üzerine su damlatıldıktan hemen sonra başlatılır ve kumaş suyu emdiğinde durdurulur. Geçen süre kumaşın hidrofilitate değeri olarak not edilir. Uygulanan tüm kumaşlarda hidrofilitate ölçümleri bu şekilde yapılmıştır. Böylece anti-pilling kimyasallarının kumaşın su emme değerlerine etkisi araştırılmıştır.



Şekil 2. PVPA'nın polimerizasyon reaksiyonu şeması (Polymerization reaction scheme of PVPA)

2.8. PVPA uygulanmış kumaşların sararma durumunun incelenmesi
(Investigation of yellowing tendency of PVPA treated fabrics)

PVPA'nın kumaşlarda sararmaya yol açıp açmadığını görmek için PVPA ile applike edilen kumaşlar, asetik asitle pH değeri 5,5'e ayarlanmış yumuşak su kullanılarak aplikasyonu yapılan kumaşlar kıyaslanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR
(RESULTS AND DISCUSSIONS)

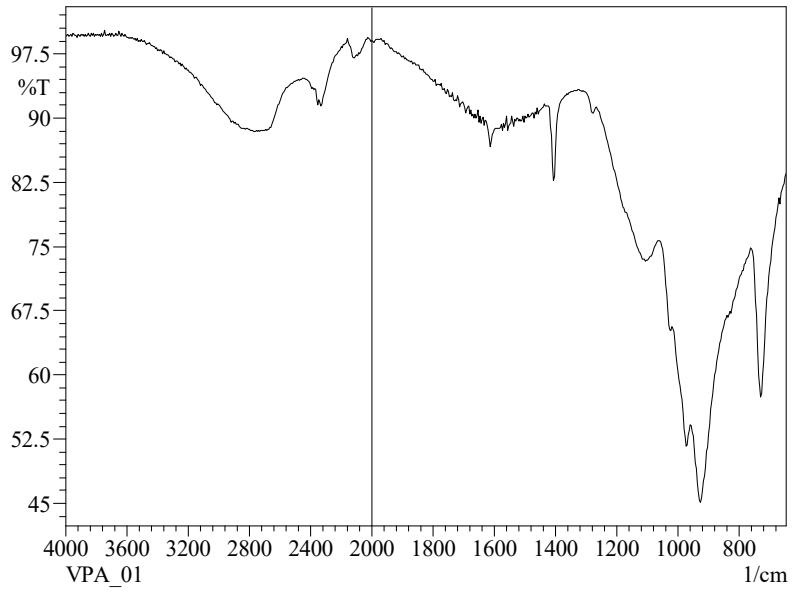
Monomer olarak kullanılan VPA, çözücü olarak benzen, katalizör olarak toluen içindeki 2 M Azobisisobütironitril

kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonuna tabii tutulmuştur. Sonuç olarak, PVPA polimeri bu kimyasallar ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

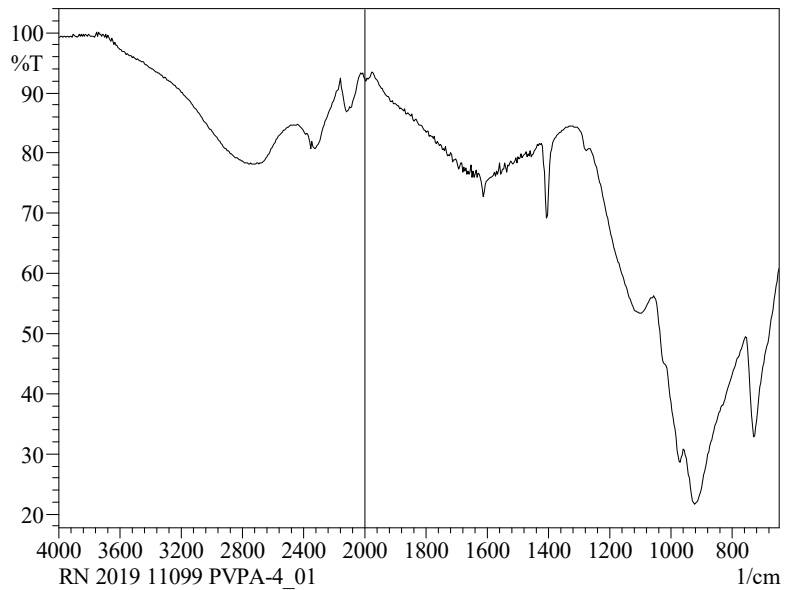
3.1. FT-IR çalışmaları (FT-IR studies)

Literatürdeki örneklerde olduğu gibi istenilen pikler elde edilmiş ve polimerlerin başarı ile sentezlendiği kanıtlanmıştır. VPA monomerinin ve PVPA polimerlerinin FT-IR spektrumları aşağıda verilmiştir.(Şekil 3-Şekil 5)

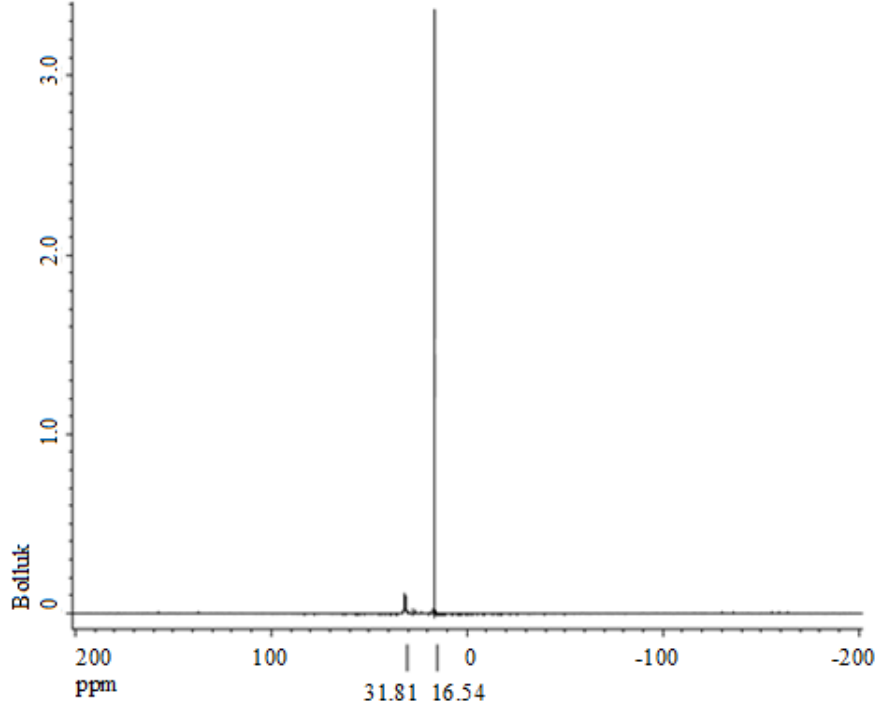
PVPA'nın FT-IR spektrumunda görülen, 1101 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} ve 729 cm^{-1} 'deki bantlar: (P)-O-C ester grubunun ve 923 cm^{-1} 'deki bantın absorpsiyonları, P-O-(C)



Şekil 3. VPA için FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum for VPA)



Şekil 4. PVPA için FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum for PVPA)



Şekil 5. PVPA için P-NMR spektrumu (P-NMR spectrum for PVPA)

titreşimlerine atfedilmiştir. (P)-O-H eğilme titreşimi: 972 cm^{-1} 'de ve geniş (P)-O-H germe bandı: 2324 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu sonuçlar, literatürde bildirilenlere çok benzerdir [36]. PVPA'nın FTIR spektrumu, literatürle tutarlı sonuçlara sahiptir, bu da polimerin başarıyla sentezlendiğini açıkça göstermiştir.

3.2. NMR çalışmaları (NMR studies)

PVPA yapısını aydınlatmak için ^{31}P -NMR'dan yararlanılmıştır. PVPA'nın ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 5'de verilmektedir. Ana pik $31,81 \text{ ppm}$ 'de gelmiştir. Bu pik, P-OH bağından ileri gelmektedir. Literatürde ise bu ana pik 32 ppm olarak rapor edilmiştir [37]. Elde edilen analiz sonucu, literatürle uyumlu olduğundan homopolimerizasyonun gerçekleştiğini ve PVPA'nın başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamıştır.

3.3. Polimerin kumaşlar üzerindeki etkileri (Effects of the polymer on fabrics)

3.3.1. PVPA'nın kumaşlar üzerinde tutunması (Adhesion of PVPA on fabrics)

Kimyasal bitim işlemi ile polimerin başarılı bir şekilde kumaşlara tutunup tutunmadığını anlamak için kumaşların işlem öncesi ve fular işleminden sonra ram makinesinde kurutulmasının ardından çıkan ağırlık miktarları kaydedilmiştir. PVPA'nın kumaşlar üzerinde tutunan yüzdesi ise ağırlık farkının ilk kumaş ağırlığına bölünüp 100 ile çarpımı sonucu elde edilir. Tablo 2'de kumaşların ağırlıkları ve PVPA'nın kumaşlara tutunan yüzdeleri hesaplanarak verilmiştir. W_0 kumaşların işlem öncesi ağırlık

miktarını ifade ederken W_1 işlem sonrası tartılan kumaşların ağırlığını belirtmektedir. $\%P_t$ PVPA'nın kumaşlar üzerinde tutulan yüzdesidir.

Tablo 2. 40 g/l PVPA uygulanan kumaşlarda polimerin tutunması
(Adhesion of polymer on fabrics treated with 40 g/IPVPA)

No	W_0	W_1	$\%P_t$
K-1	13,10	28,48	2,44
K-2	20,43	44,47	3,03
K-3	12,47	26,10	2,33
K-4	37,80	70,88	3,17
K-5	40,30	71,90	2,27

3.3.2. Boncuklanma ve hidrofilité değerleri üzerindeki etkisi (Effect on pilling and hydrophilicity values)

Farklı konsantrasyonlardaki PVPA çözeltileri ile applike edilen kumaşların (F1-F5) Martindale cihazı kullanılarak boncuklanma testine tabii tutulmasının ardından boncuklanma ve hidrofilité değerleri belirlenmiştir. 10, 20, 30, 40 g/l PVPA çözeltileri ile applike edilen bu kumaşlarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki tablolarda sırasıyla verilmiştir. 10 g/l PVPA polimeri uygulama sonucu elde edilen boncuklanma ve hidrofilité değerleri aşağıdaki tablolardaki gibi olup işlemsiz kumaşların verileri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 3'ten de görülebileceği gibi, işlemsiz kumaşların boncuklanma değerleri 2 ile 3 arasındadır. Bu değerler, kalite açısından yeterli olmayıp iyileştirilmesi gerekmektedir. Oldukça düşük bir aplikasyon miktarı olan 10 g/l

uygulanmasında bile PVPA polimerinin işe yarayarak hem boncuklanma hem de hidrofilitite değerlerini (Tablo 4) iyileştirdiği görülmektedir.

Tablo 3. 10 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların boncuklanma sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of pilling results of treated fabrics with 10 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (10 g/l)
K-1	2	3
K-2	2-3	3-4
K-3	2-3	3-3,5
K-4	3	3-3,5
K-5	2-3	3

Tablo 4. 10 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların hidrofilitite sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of hydrophilicity results of treated fabrics with 10 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (10 g/l)
K-1	1 s	1 s
K-2	1 s	1 s
K-3	1 s	1 s
K-4	2-6 min, ort. 4 min	10-20 s
K-5	7-14 s, ort. 11 s	10-22 s

Kumaşlara 20 g/l PVPA polimeri uygulanması sonucu elde edilen boncuklanma ve hidrofilitite değerleri işlemsiz kumaşlara ait veriler ile birlikte kıyaslanarak Tablo 5'te verilmiştir. 20 g/l uygulamasında 10 g/l uygulamasına göre elde edilen sonuçlar daha iyidir. Bu da çözelti konsantrasyonu arttıkça PVPA etkisinin arttığını göstermektedir.

Tablo 5. 20 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların boncuklanma sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of pilling results of treated fabrics with 20 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (20 g/l)
K-1	2	3,5
K-2	2-3	3-4
K-3	2-3	3,5
K-4	3	4
K-5	2-3	3

Tablo 6. 20 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların hidrofilitite sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of hydrophilicity results of treated fabrics with 20 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (20 g/l)
K-1	1 s	1 s
K-2	1 s	1 s
K-3	1 s	1 s
K-4	2-6 min, ort. 4 min	12-14 s
K-5	7-14 s, ort. 11 s	5-7 s

PVPA polimerinin 30 g/l uygulanması sonucu elde edilen veriler Tablo 7 ve Tablo 8'de verilmiştir. Hem boncuklanma

hem de hidrofilitite değerleri işlemsiz kumaşların değerleri ile kıyaslandığında oldukça iyidir. Kumaşların boncuklanma değerlerindeki iyileşme 1,5 ya da 2 birim artış şeklinde olup 3,5-4 boncuklanma değerleri elde edilmiştir. Genellikle bu alanda kullanılan ürünlerin kumaşların hidrofilititesini geriye götürdüğünden PVPA polimerinin hidrofilititeyi daha da arttırması ise ürünün diğer bir avantajı olmuştur.

Tablo 7. 30 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların boncuklanma sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of pilling results of treated fabrics with 30 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (30 g/l)
K-1	2	3-4
K-2	2-3	4
K-3	2-3	3,5
K-4	3	3,5-4
K-5	2-3	3

Tablo 8. 30 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların hidrofilitite sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of hydrophilicity results of treated fabrics with 30 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (30 g/l)
K-1	1 s	1 s
K-2	1 s	1 s
K-3	1 s	1 s
K-4	2-6 min, ort. 4 min	9 s
K-5	7-14 s, ort. 11 s	3-4 s

Kumaşlara 40 g/l PVPA uygulanması sonucu elde edilen boncuklanma ve hidrofilitite değerleri işlemsiz kumaşların verileri ile birlikte kıyaslanarak Tablo 9 ve Tablo 10 ile sunulmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde 30 g/l uygulamasına yakın veriler elde edildiği görülmektedir. Bu da PVPA konsantrasyonu arttıkça boncuklanma ve hidrofilitite değerlerinin arttığını, ancak belli bir konsantrasyondan sonra fiyat-performans açısından düşünüldüğünde daha fazla iyileştirmenin gerekli olmadığını göstermektedir. 40 g/l uygulamada, hidrofilitite verilerinde daha da iyileşme görülse de maliyet göz önünde bulundurulduğunda fiyat artışına degecek bir artış olmadığı düşünülmektedir. Zaten 30 g/l'de elde edilen hidrofilitite değerleri yeterlidir. Bu sebeple, 30 g/l uygulamanın PVPA için optimum çözelti konsantrasyonu olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 9. 40 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların boncuklanma sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of pilling results of treated fabrics with 40 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (40 g/l)
K-1	2	3-4
K-2	2-3	4
K-3	2-3	3,5
K-4	3	3,5-4
K-5	2-3	3-3,5

Tablo 10. 40 g/l PVPA uygulanan kumaşlar ile işlemsiz kumaşların hidrofilite sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of hydrophilicity results of treated fabrics with 40 g/l PVPA and untreated fabrics)

No	İşlemsiz	PVPA (40 g/l)
K-1	1 s	1 s
K-2	1 s	1 s
K-3	1 s	1 s
K-4	2-6 min, ort. 4 min	8 s
K-5	7-14 s, ort. 11 s	2-3 s

Boncuklanma değerlerinin tablolarda verilmesinin yanı sıra, işlemsiz kumaşlar ile PVPA uygulanan kumaşların boncuklanma testine tabii tutulmasının ardından yüzey görüntüleri de çekilerek boncukların azalması fotoğraflar (Şekil 6-Şekil 15) ile de gösterilmiştir. Kumaş yüzeylerinin görüntüleri dijital yüzey mikroskobu (LEICA marka, DVM6 model) ile x44 büyütmede alınmıştır. Görüntüler karşılaştırıldığında, PVPA uygulanan kumaşlarda boncuklanmanın azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum PVPA'nın kumaş üzerinde tutunduğunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca PVPA ile applike edilen kumaşlarda var olan boncukların eşit olarak dağılması ve kumaşların çeşitli bölgelerinden bakılan hidrofilite değerlerinin yakın olması PVPA'nın kumaşlara homojen dağıldığını göstermektedir.



Şekil 6. Boncuklanma testinden sonra işlemsiz K-1'in yüzey görüntüsü (Surface image of untreated K-1 after pilling test)

Özetle, PVPA'nın kumaşların boncuklanma değerlerini iyileştirdiği tablolardan ve şekillerden açıkça anlaşılmaktadır. Bu çalışmada amaç, işlem görmemiş kumaşların boncuklanma değerlerini en az 1 derece iyileştirmektir. PVPA polimerinin, incelenen 5 farklı kumaşın tümünde bu gelişmeyi etkili bir şekilde sağladığı görülmektedir. Tüm kumaşlar için 30 g/l PVPA uygulaması yeterli olmaktadır. Hem hidrofilite hem de boncuklanma değerleri açısından PVPA polimeri ile istenilen sonuçlar elde edilmiştir. PVPA'nın boncuklanma değerlerini iyileştirme sebebi, polimer yapısında bulunan vinil fosfonik asit molekülündeki fosfor atomu sayesinde PVPA kumaşlara fular yöntemi ile applike edilirken kumaşlar ramda yüksek sıcaklıkta (130°C) tutulmaktadır. Bu esnada, kumaş ile polimer arasında kuvvetli kimyasal bağlar oluşmaktadır. Bu bağlanmalarda en önemli katkı, fosfor grupları neticesinde gerçekleşmektedir. Özetle, PVPA polimerinin yapısındaki

fosfor grupları sayesinde PVPA kumaşlar üzerinde boncuklanma azaltıcı etki sağlamaktadır.



Şekil 7. Boncuklanma testinden sonra 40 g/l PVPA uygulanmış K-1'in yüzey görüntüsü (Surface image of K-1 treated with 40 g/l PVPA after pilling test)



Şekil 8. Boncuklanma testinden sonra işlemsiz K-2'nin yüzey görüntüsü (Surface image of untreated K-2 after pilling test)



Şekil 9. Boncuklanma testinden sonra 40 g/l PVPA uygulanmış K-2'nin yüzey görüntüsü (Surface image of K-2 treated with 40 g/l PVPA after pilling test)



Şekil 10. Boncuklanma testinden sonra işlemsiz K-3'ün yüzey görüntüsü
(Surface image of untreated K-3 after pilling test)



Şekil 13. Boncuklanma testinden sonra 40 g/l PVPA uygulanmış K-4'ün yüzey görüntüsü
(Surface image of K-4 treated with 40 g/l PVPA after pilling test)



Şekil 11. Boncuklanma testinden sonra 40 g/l PVPA uygulanmış K-3'ün yüzey görüntüsü
(Surface image of K-3 treated with 40 g/l PVPA after pilling test)



Şekil 14. Boncuklanma testinden sonra işlemsiz K-5'in yüzey görüntüsü
(Surface image of untreated K-5 after pilling test)



Şekil 12. Boncuklanma testinden sonra işlemsiz K-4'ün yüzey görüntüsü
(Surface image of untreated K-4 after pilling test)



Şekil 15. Boncuklanma testinden sonra 40 g/l PVPA uygulanmış K-5'in yüzey görüntüsü
(Surface image of K-5 treated with 40 g/l PVPA after pilling test)

3.3.3. Kumaşların sararma eğilimi (Yellowing tendency of fabrics)

Farklı konsantrasyonlarda PVPA uygulanmış kumaşların sararma durumu, işlemsiz kumaşları ile karşılaştırılarak incelenmiştir. En yüksek konsantrasyon olan 40 g/l PVPA ile muamele edilen kumaşlarda bile herhangi bir sararma eğilimi görülmemiştir. Bu durum, PVPA polimerinin bu uygulama haliyle kumaşlarda sararmaya yol açmadığını göstermektedir. İşlemsiz kumaşlar ile 40 g/l PVPA ile uygulanan kumaşların yüzeylerinin görüntüleri dijital yüzey mikroskobu (LEICA marka, DVM6 model) ile x44 büyütmede alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 16-Şekil 20'de yer almaktadır.



Şekil 16. 40 g/l PVPA uygulanmış K-1'in yüzey görüntüsü
(Surface image of K-1 treated with 40 g/l PVPA)



Şekil 17. 40 g/l PVPA uygulanmış K-2'nin yüzey görüntüsü
(Surface image of K-2 treated with 40 g/l PVPA)

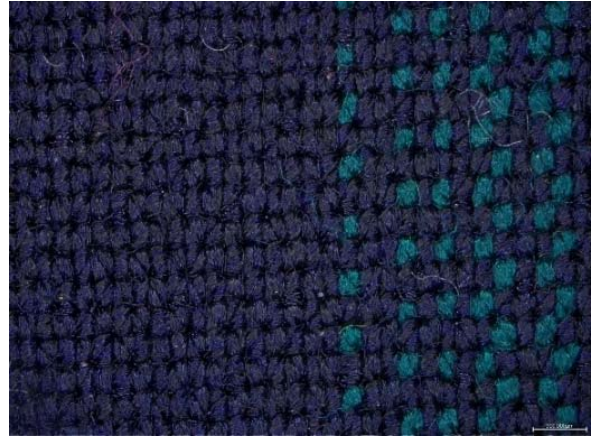
3.3.4. Sıcaklığın etkisi (The effect of temperature)

Fular uygulamasında optimum çalışma sıcaklığının belirlenmesi için kumaşlar ram makinesinde farklı sıcaklıklara maruz bırakılmıştır. Sonuçlar, kumaşlardaki boncuklanma değerlerinin ve diğer parametrelerin ram makinesindeki çalışma sıcaklığına göre değiştiğini göstermektedir. 120°C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda boncuklanma değerlerinde beklenen

iyileşme sağlanamamıştır. Öte yandan 140°C'nin üzerinde çalışıldığında kumaşlarda sararmanın olduğu net bir şekilde görülmektedir. Özetle, yapılan çalışmalar neticesinde en iyi sonuçlar 130°C'de alınmıştır. Bu sebeple, tüm fular uygulamalarında ram makinesinde kumaşların kurutma sıcaklığı 130°C olarak ayarlanmıştır.



Şekil 18. 40 g/l PVPA uygulanmış K-3'ün yüzey görüntüsü
(Surface image of K-3 treated with 40 g/l PVPA)



Şekil 19. 40 g/l PVPA uygulanmış K-4'ün yüzey görüntüsü
(Surface image of K-4 treated with 40 g/l PVPA)



Şekil 20. 40 g/l PVPA uygulanmış K-5'in yüzey görüntüsü
(Surface image of K-5 treated with 40 g/l PVPA)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Kumaşların boncuklanma değerlerini iyileştireceği düşünülen PVPA polimeri başarıyla sentezlenerek karakterize edilmiştir. Fonksiyonel polimer PVPA ile işlem gören kumaşların boncuklanma değerleri, uygulama miktarına bağlı olarak yaklaşık 1,5-2 boncuklanma derecesi artmıştır. Elde edilen verilere göre, PVPA'nın artan uygulama miktarı ile kumaşların hidrofilite değerlerinin ve boncuklanma derecelerinin daha da iyileştiği kanıtlanmıştır. 30 g/l PVPA aplikasyon çözeltisi ise tüm kumaşlar için yeterli bir iyileşme sağlamaktadır.

Çalışma sonuçlarına göre, PVPA uygulandığı tüm kumaşlarda etkili olmuştur. Piyasadaki ürünlerin özellikle viskon ve polyester karışımı kumaşlarda etkili olmadığı düşünülürse, PVPA polimeri performans açısından oldukça başarılı bir boncuklanma iyileştirici ürünüdür.

Fular aplikasyonu sırasında, ramda yüksek sıcaklığa (130°C) maruz bırakılan kumaş ile polimer arasında yapısındaki fosfor atomu üzerinden kuvvetli kimyasal bağlar oluşmaktadır. Polimer, bu davranışı sayesinde kumaşlar üzerinde boncuklanma azaltıcı etki sağlamaktadır.

Öte yandan, PVPA fonksiyonel polimeri, boncuklanmayı azaltmak için kullanılan diğer çoğu kimyasalın yol açtığı kumaşların hidrofilitesini azaltma sorunu göstermemiştir. Aksine, PVPA uygulanan kumaşların hidrofilite değerleri de artmıştır.

PVPA polimerinin fular aplikasyonu sırasında, çalışılacak sıcaklığı belirlemek adına ram makinesinde farklı sıcaklıklarda uygulamalar yapılarak kumaşların sararma durumu ve boncuklanma değerlerindeki iyileşme araştırılmıştır. Düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, beklenen boncuklanma değerleri sağlanamazken; yüksek sıcaklıklarda ise kumaşların sarardığı gözlenmiştir. Boncuklanma değerleri ve sararma durumu değerlendirildiğinde, optimum çalışma sıcaklığı 120°C ile 140°C arasında belirlenmiştir ve aplikasyonların tümü 130°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

PVPA polimeri, Rudolf-Duraner ürün listesine dahil edilmek üzere "EPW 19280" olarak tanımlanmıştır. EPW19280'in kumaşlarda boncuklanma iyileştirici ürün olarak kullanılabilmesi ve tekstil sektöründe diğer önemli parametreler olan kumaşlarda hidrofilitenin bozulmaması, sararmaya ve renk değişimlerine neden olmaması gibi özellikler de düşünüldüğünde fonksiyonel bir ürün olarak pazarda yer bulabileceği kanıtlanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK-TEYDEB (proje numarası: 3170840) ve Bursa Uludağ Üniversitesi (proje numarası: OUAP(F) 2019/9) tarafından desteklenmiş ve Uludağ Üniversitesi-Rudolf Duraner işbirliği ile gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, finansal destek için TÜBİTAK'a teşekkür etmektedir.

Kumaşlar üzerinde anti-pilling etki gösteren vinilimidazol bazlı bir polimer ve polimerin uygulama yöntemi" adlı patent numarası PT2019-00086 olup bu makaledeki çalışmaya aittir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Oğlakçioğlu N., Marmaralı A., Thermal comfort properties of some knitted structures, *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, 15 (5-6), 94-96, 2007.
2. Khoddami A., Carr C. M., Gong R. H., Effect of hollow polyester fibres on mechanical properties of knitted wool/polyester fabrics *Fibers and Polymers*, 10 (4), 452-460, 2009.
3. Kahraman B., Örme kumaşlarda boncuklanma nedenlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı, İstanbul, 2006.
4. Candan C., Factors affecting the pilling performance of knitted wool fabrics, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 24 (1), 37-46, 2000.
5. Candan C., Yünlü Kumaşlarda Boncuklanmaya Tesir Eden Faktörler, *Tübitak*, 35-44, 2000.
6. Sridharan V., Ways To Eliminate Pilling, *Man-Made Textile, India*, 445-447;475, 1982.
7. Ukponmwan J. O., Mukhopadhyay A., Chatterjee K. N., Pilling, *Textile Progress, The Textile Institute*, 28, 1-57, 1998.
8. Man L., Raymond W., Mechanisms of pilling formation and reduction by attrition methods, *The Hong Kong Polytechnic University Institute of Textiles & Clothing*, 2009.
9. Telli A., An image processing research consistent with standard photographs to determine pilling grade of woven fabrics, *Tekstil ve Konfeksiyon* 29 (1), 268-276, 2019.
10. Özçelik G., Kumaş boncuklanma özelliğinin objektif olarak değerlendirilmesi ve tahminlenmesi üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2009.
11. Ukponmwan J.O., Mukhopadhyay A., Chatterjee K.N., Pilling, *Text. Prog.*, 28, 40, 1998.
12. Başığit Z.Ö., Effects of chemical and surface modification on mechanical and chemical properties of polyester fabrics, *Düzce University Journal of Science & Technology*, 6, 1344-1353, 2018.
13. Sivakumar V.R., Pillay K.P.R., Study of pilling in polyester/cotton blended fabrics, *Ind. J. Text. Res.*, 6, 22, 1981.
14. Dalbaşı E.S., Kayseri G.Ö., Research about the effect of the anti-pilling treatments on different structured cotton knitted fabrics, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 25, 54-60, 2015.
15. Wang X.Y., Gong R.H., Dong Z., Porat, I., Abrasion resistance of thermally bonded 3D nonwoven fabrics, *Science Direct, Wear*, 262, 424-431, 2007.
16. Tusief M.Q., Mahmood N., Saleem M., Effect of different anti-pilling agents to reduce pilling on

- polyester/cotton fabric, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 34 (1), 53-57, 2012.
17. Zhang J., Wang X., Objective pilling evaluation of wool fabrics, *Textile Research Journal*, 77(12), 929–936, 2008.
 18. Nihat C., Değirmenci Z., Kaynak H.K., Effect of nano-silicone softener on abrasion and pilling resistance and color fastness of knitted fabrics, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 20(1), 41-47, 2010.
 19. Biermann I., Pilling Tendency of Textiles-Special Features of Measurement and Assessment, *Melliand*, 4, 83-84, 2001.
 20. Özdil, N., Kumaşlarda Fiziksel Kalite Kontrol Yöntemleri, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, 21, 90-104, 2003.
 21. Abril H.C., Millan M.S., Torres Y., Navarro Y., Automatic Method Based on Image Analysis For Pilling Evaluation In Fabrics, *Opt. Eng.*, 37 (11), 2937–2947, 1998.
 22. Özçelik G., Kumaş boncuklanma özelliğinin objektif olarak değerlendirilmesi ve tahminlenmesi üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, Ege üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
 23. Kowalczyk D., Brzezinski S., Kaminska I., Multifunctional bioactive and improving the performance durability nanocoatings for finishing PET/CO woven fabrics by the solgel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 387-393, 2015.
 24. Hashemikia S., Montazer M., Sodium hypophosphite and nano TiO₂ inorganic catalysts along with citric acid on textile producing multi-functional properties, *Applied Catalysis A: General*, 417-418, 200-208, 2012.
 25. Kulyk I., Scapinello M., Stefan M., Generation of nano roughness on fibrous materials by atmospheric plasma, 12th High-Tech Plasma Processes Conference (HTPP-12), *Journal of Physics*, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/406/1/012015>, 2012.
 26. Tusief M.Q., Mahmood N., Amin N., Saleem M., Fabric tensile strength as affected by different anti-pilling agents at various concentration and ph levels, *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 34 (1), 53-57, 2012.
 27. Montazer M., Mazaheri F., Khosravian S.H., Azimi M., Bameni M., Sadeghi A.H., Application of resins and crosslinking agents on fiber blend fabric to reduce pilling performance, Optimized by Response Surface Methodology, Society of Plastics Engineers, *Journal of Vinyl&Additive Technology*, <https://doi.org/10.1002/vnl.20274>, 2011.
 28. Ming Yu M., Wang Z., Lv M., Hao R., Zhao R., Qi L., Liu S., Yu C., Zhang B., Fan C., Li J., Antisuperbug Cotton Fabric with Excellent Laundering Durability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 19866-19871, 2016.
 29. Ala D.M., Bakıcı G.G., Abdulvahitoglu A., Investigation of thickness, air permeability and pilling properties of single jersey fabrics, *Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 32, 3, 2017.
 30. Mavruz S., Oğulata R., Biyoparlatma uygulanmış örme kumaşlara tekrarlı (çoklu) yıkamaların etkisinin incelenmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 224-230, 2009.
 31. Özkahraman B., Acar I., Gök M. K., Güçlü G., Optimization of synthesis conditions of poly(n-vinylcaprolactam) microgels, *Akü femübid*, 14, 011201 2014.
 32. Tekin N., Kadıncı E., Demirbaş Ö., Alkan M., Kara A., Doğan M., Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 93, 125-133, 2006.
 33. Uzluk E., Synthesis and characterization of some polymers and investigation of properties, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara, 2008.
 34. Özkan G., Özkan G., İnce E., Bildi Ö., Determination of optimal synthesis conditions of porous styrene divinyl benzene copolymer beads in the presence of the ammonia borane, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 1-7, 2017.
 35. Orhan M., Wrinkle recovery and performance properties of viscose surface treated with different crosslinking agents, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2), 883-896, 2021.
 36. Parvole J., Jannasch P., Polysulfones grafted with poly(vinylphosphonic acid) for highly proton conducting fuel cell membranes in the hydrated and nominally dry state, *Macromolecules*, 41, 11, 2008.
 37. Mizuno M., Iwasaki A., Umiyama T., Ohashi R., Ida T., Local structure and dynamics of imidazole molecules in proton-conducting poly(vinylphosphonic acid)-imidazole composite material, *American Chemical Society, Macromolecules A*, 47, 7469–7476, 2014.

