

KATYONİK PAMUK ELDESİ VE UYGULAMALARI

Nurhan ONAR

Dokuz Eylül Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Tekstil Mühendisliği Bölümü
Bornova- İzmir

ÖZET

Pamuklu kumaşların boyanabilirliğini ve basılabilirliğini geliştirmek ve formaldehitsiz buruşmazlık işlemlerini geliştirmek için kationizasyon ön işleminin uygulanma olanakları günümüzde araştırılmaktadır. Pamuklu kumaşın sulu ortamda hafif anyonik olan yüzeyi kationizasyon işlemi ile kationik hale dönüştürülmekte ve böylelikle anyonik boyarmaddelere afinitesi ve substantivitesi artırılmaktadır. Bu ön işlem sayesinde tuzsuz, nötr ortamda boyamaların gerçekleştirilmesi ile kimyasal maddeden tasarruf sağlanabilmekte ve çevreye verilen zarar azaltılabilmektedir ve berrak boyama atık sularının elde edilmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışmada kationizasyon ön işleminin enerji ve kimyasal maddeden tasarruf sağlaması ve çevre dostu bir uygulama olması açısından önemi vurgulanarak literatürdeki çalışmalar incelenmiştir. Ayrıca literatürde bu amaçla kullanılmış olan kimyasal maddeler ve uygulama yöntemlerinden ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kationik pamuk, buruşmazlık, tuzsuz boyama

CATIONIC COTTON AND THEIR APPLICATIONS

ABSTRACT

It was recently investigated to improve the dyeability and printability of cotton fabric and the wrinkle-resistance finishing process without formaldehyde by the cationization pretreatment on cotton fabric. The surface of cotton fabric which was slightly anionic nature in aqueous mediums was changed cationic nature by cationisation pretreatment and thus the affinity and substantivity for anionic dyestuffs of the cotton fabric were increased. Even it is possible to provide the saving from chemical agents and to reduce the harmful on environmental due to dyeing conditions containing salt-free and neutral pH after the pretreatment. It was aim to obtain all clear textile waste water on dyeing process.

In this study, we compiled these studies about cationisation of cotton fabric on the literature while it was emphasized that it was important to provide saving from chemical agent and energy as well as being environmentally-friendly.

Keywords: Cationic cotton, wrinkle-free, salt-free dyeing

1. GİRİŞ

Günümüzde pamuk liflerinin boyanabilirliğini ve basılabilirliğini değiştirmek ve/veya artırmak ve formaldehitsiz buruşmazlık işlemi uygulamak amacıyla pamuğun iyonik özelliklerinin kimyasal modifikasyonu üzerine çalışılmaktadır. Pamuk lifleri sulu bir ortamda hafif negatif yüke sahiptir. İyonik modifikasyon ile bu yükler kationik yüke dönüşmektedir. Böylece elde edilen kationik pamuğun anyonik boyarmaddelere afinitesi ise işlem görmemiş pamuğa göre artmaktadır.

Harper ve Stone (1986), kationizasyon maddesi olarak kolin klorürü (choline chloride) kullanarak bir çalışma yapmışlardır. Bu kationizasyon maddesini pamuğa bağlamak için köprü bağı oluşturucu madde gerekmektedir. Bu çalışmada köprü bağı oluşturucu madde olarak trimetilol asetilen diürein kullanılmıştır. Ayrıca kationizasyon işleminden sonra reaktif ve direkt boyarmaddelerle boyamalar gerçekleştirilmiştir.

Harper ve ark. (1987) kolin klorür, metilpolioksietilen kokoamonyum klorür ve suda çözülebilen bir polimeri kationizasyon maddesi olarak kullanmışlardır.

Çeşitli amin bileşikleri de kationizasyon işlemi için kullanılmıştır. Blanchard ve Reinhardt (1989), amin içerikli aditif madde olarak; monoetanol amin, dietanol amin ve trietanol amini kullanmışlardır.

Blanchard ve Reinhardt (1992), kationizasyon işlemi için çalışmalarında trietanol aminin hidroklorür türevlerini kullanmışlardır, işlem banyosuna bir glikol ilave etmişlerdir.

Lewis ve McIlroy (1997), selüloz yapısına amino gruplarının girişi ile kationizasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla amino polimerler, N-metilol akrilamid ve sülfonyum türevlerini kullanmışlardır. Bu çalışmada selülozun dispers

boyarmaddelerle boyanabilirliğini artırmak için çeşitli kimyasal modifikasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

Jang, Ko ve Carr (2001), kationik monomerler ile pamuklu kumaşın foto aşılmasını (photografting) ultraviolet (UV) ışması kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kationik pamuğun direk, reaktif ve kükürt boyarmaddeleri ile tuzsuz boyanabildiğini bildirmişlerdir. Modifiye edilen pamuklu kumaşın işlem görmeyen kumaş ile aynı renk haslıklarına sahip olduğu bulunmuştur.

Eom, Shin ve Yoon (2001), doğal boyarmaddelerle (Redwood, Gromwell, Cochineal, Goldthread ve Amur cork tree) boyamadan önce birkaç kationizasyon maddesi ile pamuklu kumaşın kationizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. İşlem görmeyen pamuklu kumaşa göre kationik pamuklu kumaş; Redwood, Cochineal ve Gromwell boyarmaddeleriyle boyama sonucunda daha yüksek boyarmadde verimi vermiştir. Pamuklu kumaşın Goldthread ve Amur cork tree boyarmaddeleriyle boyanabilirliği ise kationizasyon işlemi ile değişmemiştir. Kationizasyon işleminde kullanılan NaOH konsantrasyonu belirli düzeyi aştığında NaOH'ın kationizasyon maddesini hidrolizasyonu tespit edilmiş ve boyanan pamuklu örneklerin K/S değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada kationizasyon işlemi için gerekli optimum NaOH konsantrasyonu belirlenmiştir.

Chattopadhyay (2001), kationik pamuk eldesi için kullanılan kimyasal maddelerin çoğunun çevresel açıdan güvenilirliğinin olmadığını ifade etmiştir. Dolayısıyla çevre dostu kimyasal maddelerin pamuğun kationizasyon işlemi için kullanılmasının araştırılması gerektiğini belirtmiştir. Kitinden türetilen bir polimer olan kitosanın bu amaçla kullanımı bu yönde atılan bir adım olarak bildirilmiştir.

Srikulkit ve Larpsuriyakul (2002), pamuklu kumaşın tek banyoda ağartmasının ve boyanabilirliğinin modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, tek banyoda ağartma işlemi sırasında kationik bir monomerin (metakrilolaminometilamonyum klorür, MAPTAC) aşısı (graft) polimerizasyonu ile pamuklu kumaşın kationizasyonu gerçekleştirilmiştir. Selüloza MAPTAC'ın fiksaj yüzdesi belirlenmiştir. MAPTAC varlığında hidrojen peroksitin ağartma performansının az miktarda azaldığı bulunmuştur. Bu yöntemle elde edilen kationik pamuklu kumaşın tuz kullanmadan reaktif boyarmadde ile boyanabildiği ve renk kuvveti ve boyarmadde veriminin MAPTAC konsantrasyonunun artışı ile belirgin şekilde arttığı bulunmuştur.

Ponsa ve Salva (2003), bir halohidrin (Williamson intermoleküler sentezi) maddesi kullanarak pamuk lifinin yüzeyinin kimyasal modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ardından modifiye edilen pamuklu kumaşı direk ve reaktif boyarmaddelerle emdirme-bekletme yöntemine göre boyamışlardır. Kationik pamuk, boyama banyosundan boyarmaddeyi tamamıyla çekmiş ve durulama flotteleri berrak olarak gözlenmiştir.

Simeonov ve Petkova (2005), kationizasyonu gerçekleştirilen viskoz çözeltisinden viskoz liflerinin çekimini

araştırmışlardır. Viskoz çözeltisine ilave edilen farklı miktarlarda kationizasyon maddesi ile bu çözeltinin teknolojik parametrelerindeki değişimler araştırılmıştır. Bu çözeltilerden lifin çekilebilirliği incelenmiştir. Üretilen poliamfolitik lifler mukavemet, uzama ve boyanabilirlik özellikleri bakımından incelenmiştir.

2. KATYONİK PAMUĞUN BOYAMA İŞLEMLERİ

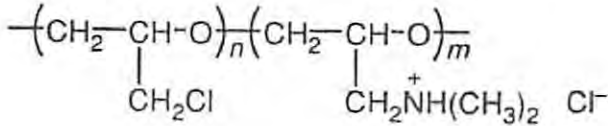
2.1 DİREK BOYARMADDELER

Pamuklu kumaşın direk boyarmaddelerle boyanmasında boyarmadde çekimini artırmak ve özellikle renk haslıklarını geliştirmek için kationizasyon işlemi çeşitli kimyasal maddeler kullanarak gerçekleştirilmiştir. Kamel ve ark. (1999), N,N dimetil azetidinyum klorür (DMA-AC), N,N dietil azetidinyum klorür (DEA-AC) ve Sandene 8425 (alifatik poliamin esaslı ticari ürün, Sandoz) maddelerini kullanarak pamuklu kumaşın aminizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ardından modifiye edilen ve edilmeyen kumaşlar farklı yapıda direk boyarmaddelerle boyanmıştır. Bu kumaşların azot yüzdesinin saptanması, renk veriminin ve haslık özelliklerinin değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Pamuklu kumaşın aminizasyonu lifin boyanabilirliğini artırmıştır. Selüloz liflerinin boyarmaddeye artan ilgisi nedeniyle boyama işleminde tuza ihtiyaç azalmıştır ve kimyasal maddeden tasarruf sağlanmıştır. Nötr pH'da boyamanın mümkün olduğu bulunmuştur. Boyarmadde çekimi ve renk haslığı değerleri önemli miktarda gelişmiştir. Daha iyi boyarmadde fiksajı sağlanmıştır. Kaynama sıcaklığı yerine 80 0C'de boyama ile enerjiden tasarruf sağlanmıştır. Boyarmadde konsantrasyonunun % 1'den % 4'e artması ile kationik pamuğun renk kuvvetinde kationik olmayan pamuğa göre artış gözlenmiştir. Daha yüksek boyarmadde konsantrasyonlarında ise kationik ve kationik olmayan pamuğun renk kuvvetleri arasında fark görülmemiştir. Farklı kationizasyon maddeleri ile işlem gören pamuklu kumaşların renk kuvvetleri DMA-AC>Sandene>DEA-AC sırasına göre değişmiştir. Kationik pamuklu kumaşın direk boyarmaddelerle boyanması ile boyarmadde fiksajı, işlem görmemiş pamuğa göre artmıştır. Boyarmaddenin yapısına bağlı olarak kationizasyon işleminin etkinliği değişmiştir. Boyarmaddedeki sülfonik grup sayısı, konumu ve bunların aminasyona uğrayan selüloza çekimi, selülozun hidroksi grupları ile hidrojen bağı oluşturabilecek boyarmadde OH, NH₂, NHCO ve N=N gibi grupların varlığı, Van der Waals bağlarının varlığı, kumaş ve boyarmadde arasında Van der Waals ve hidrojen bağlarının oluşmasında etkili olan boyarmadde düzlemselliği kationizasyon etkinliğini belirlemiştir.

Gülümser ve Seventekin (1995); kationizasyon maddesi olarak trietanolamin hidroklorürü, dimetilol dihidroksietilen üre, metilol hidroksi etilen üre, metilol ve dimetilol çok komponentli sistem esaslı apre maddesi gibi çeşitli köprü bağı

oluşturucu maddeleri magnezyum klorür hegzahidrat katalizörü ile birlikte kullanmışlardır. Sürtme haslığı, yıkama haslığı ve ışık haslığı değerlerinde işlem görmüş ve görmemiş kumaşlar arasında farklılık gözlenmemiştir. Böylelikle kationizasyon işleminin haslık değerlerine olumsuz bir etkisinin bulunmadığı anlaşılmıştır.

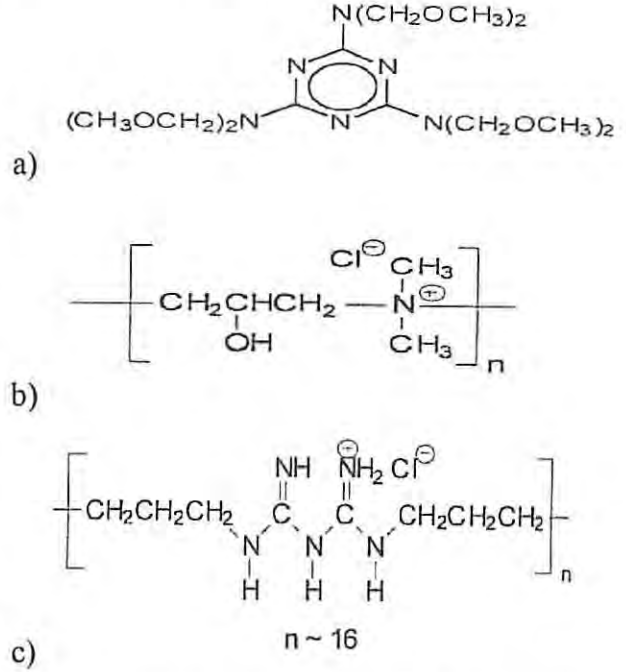
Wu ve Chen (1992); poliepiyor hidrini (PECH), epiklor hidrinin polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Ardından PECH'in dimetil amin ile aminasyonu ve suda çözülebilir PECH-amin bileşiğinin üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). pH 12,8'de pamuklu kumaş PECH-amin ile çektirme yöntemine göre işlem görmüştür. Kationize edilen pamuk farklı yapıda direk boyarmaddelerle boyanmıştır. Çeşitli reaktif gruplara ve kationik bölgelere sahip olması nedeniyle PECH-amin maddesi, pamuğun anyonik boyarmaddelere substantivitesini ve reaktivitesini artırmıştır. Bu ise, kationik pamuğun direk boyarmaddelerle boyanabilirliğini artırmıştır. Daha yüksek boyarmadde çekimi ve renk verimine ulaşmak için daha az tuz (25 g/l yerine 2 g/l) kullanılmıştır. PECH-aminin moleküler kütlesi ve konsantrasyonu arttıkça, daha yüksek boyarmadde çekimi elde edilmiştir. Kationik pamuğa göre kationik olmayan pamuğun tere karşı renk haslıkları gelişmiş, yıkamaya karşı renk haslıkları ise değişmemiştir.



Şekil 1. PECH-amin kationik maddesinin kimyasal yapısı.

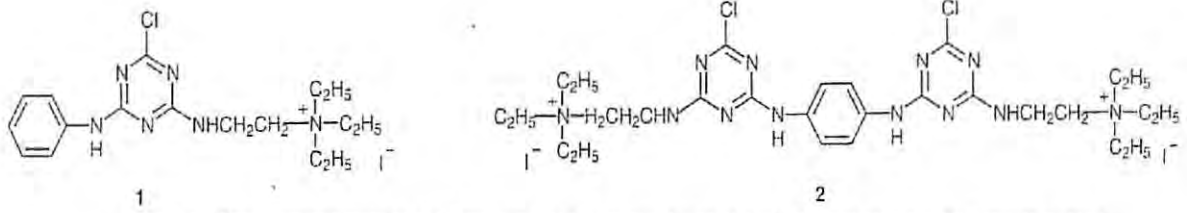
Direk boyarmaddelerle boyamalardan sonra haslıkları geliştirmek amacıyla fiksator olarak kullanılan kimyasal maddeler, boyama öncesinde pamuklu kumaşın kationizasyonu için kullanılabilir. Örneğin Hauser ve ark. (2004) kationizasyon maddesi olarak kullanılan formaldehit içermeyen dimetilamin-epiklorhidrin polimerini, pamuklu kumaşın direk boyarmaddelerle boyanmasından sonra fiksaj işleminde (pH, nötr) fiksator madde olarak kullanmışlardır. Ayrıca formaldehit içeren amino-aldehit kondensatı (pH, 4,5) ve poli(hekzametil biguanid) (PHMB) antimikrobiyal maddesini (pH, nötr) de direk boyarmaddelerin fiksajında kullanmışlardır (Şekil 2). Formaldehit içeren fiksator maddenin, formaldehit varlığı nedeniyle iyi renk haslığı ve iyi antimikrobiyal özellik göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Formaldehit içermeyen dimetilamin-epiklorhidrin polimeri ile antimikrobiyal etkinin az veya hiç olmadığı, haslıkların ise fiksator kullanılmayan kumaşlara göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kationik antimikrobiyal madde PHMB'nın direk boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaşın yıkama ve sürtme haslıklarını geliştirmek için etkili bir ard işlem maddesi olduğu bulunmuştur. Boyanan ve PHMB ile ard işlem gören kumaşın antimikrobiyal özelliklerinin, kullanılan boyarmadde ve PHMB miktarına ve boyarmaddenin moleküler yapısına bağlı olduğu bulunmuştur. Kabul edilebilir

antimikrobiyal etki için boyarmaddenin anyonik karakteri arttıkça daha yüksek miktarda PHMB kullanımının gerektiği bulunmuştur. Direk boyarmaddelerle boyama sonrasında ard fiksaj işleminde kullanılan maddelerin ve antimikrobiyal maddelerin kationizasyon maddesi olarak kullanılabilmesi nedeniyle bu çalışma vurgulanmıştır.



Şekil 2. a) Tipik amino-aldehit kondensat fiksatorü , b) Tipik formaldehit içermeyen fiksator, dimetilamin-epiklorhidrin polimeri, c) Poli(hekzametilen biguanid)

Youssef (2000); monoklorotriazin mono-reaktif kationik maddesini (1) (kationik-s-triazin) ve bisklorotriazin bis-reaktif kationik maddesini (2) kondenzasyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlemiştir (Şekil 3). % 2-10 konsantrasyon aralığında bu kimyasal maddelerle, çektirme yöntemine göre pamuklu kumaşın kationizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kationik pamuk, direk boyarmaddelerle boyanmıştır. Kationik maddelerin karakterizasyonu, NMR spektroskopu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kationizasyon maddesinin konsantrasyonunun ve tipinin, boyama sıcaklığının ve süresinin, tuz ve boyarmadde konsantrasyonunun kationizasyon performansına etkisi incelenmiştir. Kationik ve işlem görmemiş pamuklu kumaşların haslık değerleri tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, mono-reaktif kationik maddelere göre bis-reaktif kationik maddelerle işlem gören pamuklu kumaşın daha yüksek boyarmadde çekimine ve fiksajına sahip olduğu bulunmuştur. İşlem görmemiş kumaşlara göre, kationik pamuk tuzsuz boyama sonrasında daha yüksek yaş haslık değerleri vermiştir ve boyarmadde fiksajında %80 artış göstermiştir. Bis-reaktif kationik madde ile işlem gören ve boyanan pamuklu kumaşın ışık haslıkları, yüksek molekül ağırlığına sahip boyarmaddeler kullanıldığında 1-2 puan düşmüştür.



Şekil 3. (1) Monoklorotriazin mono-reaktif kationik maddesi (2) (kationik-s-triazin) ve bisklorotriazin bis-reaktif kationik maddesi.

2. 2 REAKTİF VE ASİT BOYARMADDELER

Pamuklu kumaşların reaktif boyarmaddelerle boyanabilirliğinin geliştirilmesinde Wu ve Chen (1993); pamuklu kumaşa, PECH-amin kullanarak çektirme ve emdirme yöntemlerine göre ön işlem uygulamışlardır. Ardından kationik pamuklu kumaşı çektirme ve emdirme yöntemlerine göre yüksek ve düşük reaktivitede reaktif boyarmaddelerle boyanmışlardır. Kationik pamuğun nötr koşullarda çektirme yöntemine göre boyanabildiğini bulmuşlardır. Ayrıca düşük reaktivitede boyarmaddelerin boyama banyosundaki normal tuz miktarının 1/10'u ile, yüksek reaktivitede boyarmaddelerin ise tuzsuz olarak boyanabildiği bulmuşlardır. Çektirme ve emdirme yöntemlerine göre boyamada kationik pamuk, kationik olmayan pamuktan daha yüksek renk verimi vermiştir. Kationik pamuk daha yüksek yıkama haslıkları, 1-2 puan daha düşük ışık haslıkları vermiştir.

Hauser ve Tabba (2003); %100 pamuklu örme kumaşı 3-kloro-2-hidroksi-propil trimetil amonyum klorür (CHTAC) ile emdirme-bekletme yöntemine göre muamele etmişlerdir. Kationik pamuk reaktif, direk ve asit boyarmaddelerle boyanmıştır. Ayrıca işlem görmemiş pamuklu kumaş, reaktif ve direk boyarmaddelerle ve işlem görmemiş poliamid kumaş asit boyarmaddelerle karşılaştırmak amacıyla boyanmıştır. Kationik pamuklu kumaşlar reaktif ve direk boyarmaddelerle tuz kullanmadan mükemmel renk verimi vermiştir. Bu boyamaların renk haslıklarının işlem görmemiş pamuklu kumaşın haslıkları ile aynı olduğu bulunmuştur. İşlem görmemiş pamuklu kumaşa göre kationik pamuk; daha kısa sürede, daha az su, kimyasal madde ve enerji tüketimiyle boyanabilmiştir. Direk boyarmaddelerle kationik pamuğun azot içeriği artarken boyama süresi azalmıştır. Kationik kumaşta azot içeriği yüzdesi artarken, K/S değeri ve boyama kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Kationizasyon işleminde kationik madde miktarı artarken, kumaşın sararması artmıştır. Dolayısıyla istenen kumaş özellikleri için aşırı miktarda CHTAC kullanılmamalıdır (Draper ve ark., 2002). Kationik pamuğun asit boyarmaddelerle boyanmasıyla, işlem görmemiş pamuğa göre çok daha koyu nüanslar elde edilmiştir. Fakat kationik pamuklu kumaşın yıkama haslıkları, asit boyarmaddelerle boyanan poliamid kumaşın haslıklarına göre çok düşüktür.

Bairagi, ve ark. (2005); farklı miktarlarda poli-dialildimetil amonyum klorür (poli-DMDAAC) kationik aditif maddesini viskoz çekim çözeltisine ilave etmişler ve bu çekim çözeltisinden N-modifiye viskoz lifleri çekmişlerdir. Bu

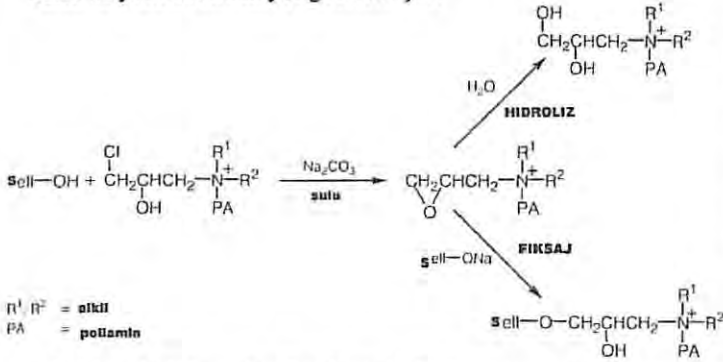
modifiye lifler farklı reaktif boyarmaddelerle boyanmıştır. Üretilen liflerin fiziksel özellikleriyle boyanma ve haslık özellikleri incelenmiştir. Bu modifikasyon işlemi sayesinde, modifiye viskoz liflerinin reaktif boyarmaddelerle boyanabilirliği gelişmiştir. Aditif madde miktarının artması ile daha yüksek nem tutma, daha düşük yoğunluk ve kristalinite indeksi gözlenmiştir. Dolayısıyla daha amorf yapıda viskoz lifi çekilmiştir ve buna bağlı olarak modifiye edilen liflerin kuru ve yaş mukavemetleri azalmıştır. Modifiye edilen liflerde amino gruplarının varlığı fourier transform infrared (FTIR) spektroskopu kullanarak doğrulanmıştır. Modifiye edilen lifler tuzlu ve tuzsuz reaktif boyarmaddelerle boyandığında modifiye edilen lifler iyi boyarmadde alımı ve %90'ın üzerinde toplam boyarmadde fiksajı göstermişlerdir. Modifiye edilmeyen liflerin tuzsuz boyanması ile karşılaştırıldığında, boyarmadde alımı ve fiksaj değerlerinin oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Modifiye edilen liflerin düşük kristalinite ve yoğunluk özelliklerinin boyarmaddenin life girebilirliğini artırdığı ileri sürülmüştür. Genellikle modifiye edilen liflerin yıkama ve ışık haslıkları çok iyi olduğu bulunmuştur.

Zhang ve ark. (2005); kationik nişasta ile ön işlem gören pamuklu kumaşları reaktif boyarmaddelerle kontinü boyama yöntemine göre boyanmışlardır. Ön işlem koşullarının işlem gören pamuğun boyanabilirliğine etkilerini araştırmışlardır. Kationik pamuğun tuzsuz koşullarda düzgün olarak boyanabildiğini bulmuşlardır. İşlem görmeyen pamuk ile karşılaştırıldığında boyarmadde fiksajının arttığı bulunmuştur. Boyamalar yüksek yıkama ve sürtme haslıkları göstermiştir.

3. KATYONİK PAMUĞUN BASKI İŞLEMLERİ

Pamuklu kumaşın basılabilirliğinin geliştirilmesinde El-Shishtawy ve Nassar (2002); epoksi fonksiyonallitesi ile poliaminoklorhidrin kuartern amonyum tuzunu (Solfix E, Ciba) kationizasyon maddesi olarak kullanmışlardır (Şekil 4). Çektirme yöntemine göre pamuklu kumaşların kationizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kationik pamuk pigment, asit ve direk boyarmaddeler ile basılmıştır. Kationik pamuklu kumaşın pigment, asit ve direk boyarmaddelerle basılması için farklı baskı patı formülasyonları kullanılmıştır. Sentetik kıvamlaştırıcı (poliakrilik asit) veya bir pigment emülsiyonu içeren baskı patları, pigment baskısı için uygunluk göstermiştir. Kıvamlaştırıcı olarak Meypro-gümü içeren patlar anyonik boyarmaddelerle ile iyi basılabilirlik özelliği

göstermiştir. Kationik pamuklu kumaşın baskısı; işlem görmemiş pamuklu kumaşın baskısından daha iyi haslık değerleri vermiştir. Tekrarlı yıkamalardan sonra kationik pamuk üzerine baskılar, işlem görmeyen pamuğa göre çok daha az yüzde renk kaybı göstermiştir.



Şekil 4. Epoksi fonksiyonlitesi ile poliaminoklorhidrin kuarterner amonyum tuzunun selüloz ile fiksaj reaksiyonu ve hidroliz reaksiyonu

Kanık ve Hauser (2004); pamuğun kationizasyonu ile direk boyarmaddelerle basılabilirliğini geliştirmişlerdir. 2,3-epoksipropiltrimetil amonyum klorür (EPTAC) ile soğuk emdirme-bekletme yöntemine göre pamuğun kationizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kationik reaktif maddenin konsantrasyonu, buharlama süresi, boyarmadde konsantrasyonu, renk verimi, kolorimetrik özellikler, haslık özellikleri, beyaz zemini lekeleme ve kumaşlara penetrasyon davranışı değerlendirilmiştir. Kationik pamuğun direk boyarmaddelerle basılmasının yüksek yaş haslıklar verdiği, basit ve maliyet bakımından verimli bir yöntem olduğu bulunmuştur.

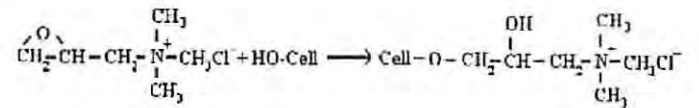
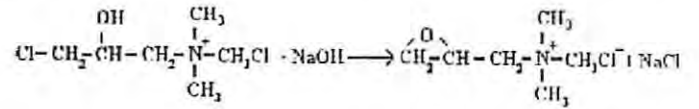
Kanık ve Hauser (2003) başka bir çalışmalarında aynı kationizasyon işlemleri ile kationik pamuklu kumaşı soda, üre ve aljinat kıvamlaştırıcı maddesi içeren banyo ile emdirmişler ve ardından reaktif boyarmaddelerle injet yöntemi ile basmışlardır. Baskı için 4 primer renk (CMYK) kullanılmıştır. İşlem görmeyen kumaşlara göre kationik pamuk ile emdirme işleminde daha az kıvamlaştırıcı madde ve alkali madde kullanımı mümkün olmuştur. Ayrıca kationik pamuk üzerine daha düşük rezolüsyon ile daha koyu nüanslar basılabilmektedir. Kationizasyon özellikle koyu renkli tasarımlar için daha yüksek hızda baskıya izin vermiştir. Fakat bazı reaktif mürekkepler ile beyaz zemini lekelemede ve sürtme haslıkları üzerinde kationizasyonun ters etkisi tespit edilmiştir.

Hauser ve Kanık (2003) diğer bir çalışmalarında; yine EPTAC ile soğuk emdirme-bekletme yöntemine göre kationik pamuklu kumaşı egaliz, dinkleme asit ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ile basmışlardır. Kationik reaktif maddenin konsantrasyonu, buharlama süresi, renk verimi, haslık özellikleri, beyaz zemini lekeleme özellikleri değerlendirilmiştir. Boyarmaddenin sülfonat grubu sayısının ve boyarmaddenin molekül ağırlığının kationik pamuğun baskısında önemli parametreler olduğu bulunmuştur. Asit boyarmaddeleri ile kationik pamuğun basılması; baskı patında

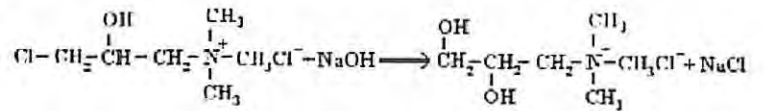
pH regülatörü kullanımını ve yıkama boyunca nötralizasyon ihtiyacını ortadan kaldırarak nötr pH'da yapılabilmektedir. Dolayısıyla bu yöntem aşırı yıkama prosedürlerine ihtiyaç duymamıştır ve çok daha çevre dostu bir baskı işlemi olarak görülmüştür. Buharlama süresinin 10 dk.'da tutulması yeterli olmuştur. Başarılı sonuçlar için boyarmadde seçiminin önemli bir parametre olduğu saptanmıştır. Düşük molekül ağırlıkları ile monosülfonlanmış asit boyarmaddeler ile başarılı sonuçlar alınmazken; iyi yıkama haslıkları, sürtme özellikleri, düşük zemin lekeleme özellikleri elde etmede disülfonlanmış asit boyarmaddeler başarılı olmuştur. Monosülfonlanmış 1:2 metal kompleks boyarmaddelerinin kationik pamuk ile mükemmel baskı özellikleri göstermiş olduğu bulunmuştur.

4. KATYONİK PAMUĞUN BİTİM İŞLEMLERİ

Pamuklu kumaşların formaldehidsiz buruşmazlık bitim işleminin geliştirilmesinde Hasem ve ark. (2003), 3-kloro-2-hidroksi-propil trimetil amonyum klorür (CHTAC) maddesini kullanmışlardır (Şekil 5). CHTAC ile iyonik çapraz bağlama esasına dayanarak pamuklu kumaşın kationizasyonu gerçekleştirilmiştir. Alkali ortamda flottedeki NaOH miktarı fazlalığında bir miktar CHTAC hidrolize uğramakta ve kationizasyon işlemine katılmamaktadır (Şekil 6). Bu nedenle kullanılacak NaOH miktarının optimum seviyesinin belirlenmesi önemlidir.



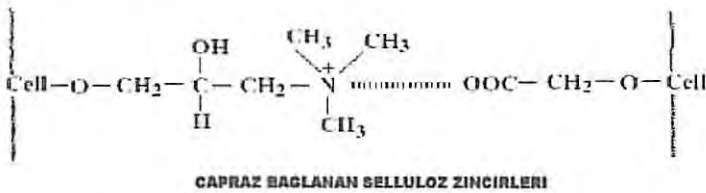
Şekil 5. 3-kloro-2-hidroksi-propil trimetil amonyum klorürün (CHTAC) selüloz ile reaksiyonu



Şekil 6. CHTAC'ın hidrolizasyonu reaksiyonu.

Bu çalışmada; kationizasyon işlemi için NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, flote oranı, reaksiyon süresi, kationizasyon maddesi (CHTAC) konsantrasyonu, kullanılan çözügenin seçimi (aseton > su > metilalkol > etilalkol > isopropil alkol gibi) ve aplikasyon yönteminin (emdirme-bekletme, emdirme-buharlama, emdirme-kurutma-buharlama, çektirme, emdirme-kurutma-fiksaj ve susuz

çözgenlerle kationizasyon gibi) seçimi ve işlem adımlarının sırasının seçimi ile optimum kationizasyon koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca kationizasyon flottesine; sodyum lauril sülfat (SLS), guanidin (GUAN), trietanol amin (TEA), etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), bütan tetra karboksilik asit (BTCA), sodyum tetraborat, sodyum tiyosülfat, sodyum tetraborat, sodyum klorür, dietilen amin (DEA), epiklorhidrin (ECH) gibi aditif maddelerin ilavesinin kationizasyon maddesinin fiksaj yüzdesine etkisini incelemişlerdir. Pamuklu kumaşın kationizasyon performansı yüzde fiksaj değerine ve pamuklu kumaş üzerindeki yüzde azot içeriğine göre belirlenmiştir. Yüzde fiksaj değeri kumaşa fikse edilen CHTAC miktarı ile hidrolize uğrayan CHTAC miktarının oranının 100 ile çarpımı olarak ifade edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kationizasyon öncesi bir ön işlem ile pamuğun kationizasyon miktarı, yani elde edilen kationik pamuğun yüzde azot içeriğinin artırılması denenmiştir. Ön işlemde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler guanidin (GUAN), sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, trimetilamonyum klorür (TMAC) ve seyreltik amonyaktır. Pamuğun kationizasyonu iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adım olan karboksimetilasyon adımında; pamuklu kumaş monokloro asetik asitin sodyum tuzu ile emdirilerek alkali ortamda karboksimetillenmiştir. Pamuklu kumaş sulu bir ortamda hafif anyonik yüklere sahiptir, bu karboksimetilleme adımı ile pamuklu kumaş üzerindeki anyonik grup miktarı ve dolayısıyla sonrasında gerçekleştirilen kationizasyon işleminin etkinliği artırılmaktadır. Fakat pamuğun karboksimetilleme adımı olmadan da, CHTAC pamuklu kumaş üzerine uygulanabilir ve bu yöntemle kationik pamuklu kumaşın anyonik boyarmaddelerle boyanmasında gelişme sağlanabilir. Karboksimetilleme adımı ile kısmi olarak karboksimetillenen pamuklu kumaş (PCMC) ikinci adım olan kationizasyon adımında, CHTAC kationizasyon maddesi ile alkali ortamda kesikli, yarı-kesikli ve kesiksiz yöntemlere göre işlem görmüştür. Bu çalışma sonucunda, kısmi olarak karboksimetillenen pamuk (PCMC) ve kısmi olarak karboksimetillenen kationik pamuk arasında çapraz bağlanma gerçekleşebileceği ileri sürülmüştür (Şekil 7). Kationik pamuğun buruşmazlık özelliklerindeki gelişme selüloz zincirleri arasındaki bu çapraz bağlanma reaksiyonuna dayandırılmıştır.



Şekil 7. PCMC ve kationik PCMC arasında çapraz bağlanma.

İyonik çapraz bağlanma esasına dayanarak CHTAC ile kationik pamuklu kumaşın kolay bakım özelliklerinin geliştiği bulunmuştur. Bu yöntemle kuru buruşmazlık açısından az, kopma uzaması, mukavemet ve yaş buruşmazlık açısından

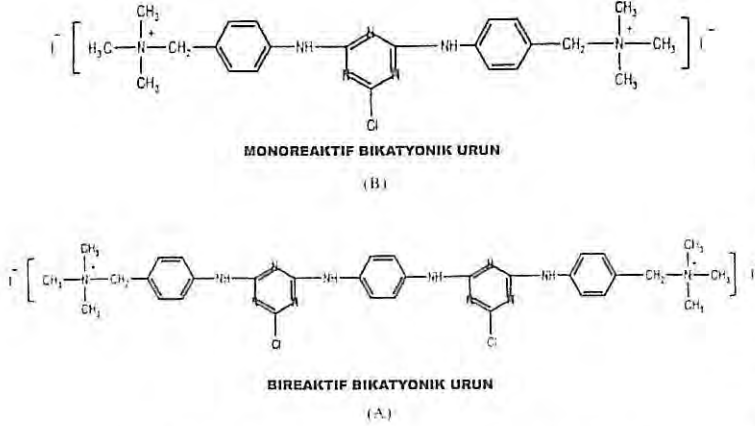
önemli gelişme sağlanabilmiştir. İyonik çapraz bağlanma derecesi azot ve karboksil içeriğine bağlı olarak ifade edilmiştir. Optimum kationizasyon koşullarının 24 saat emdirme-bekletme yöntemine göre 1:2 CHTAC/NaOH oranı kullanılarak sağlandığı bulunmuştur.

Selülozik kumaş üzerinde CHTAC fiksajının aplikasyon yöntemine, kullanılan CHTAC konsantrasyonuna, alkali miktarına, reaksiyon süresi ve sıcaklığına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Çektirme yöntemi ile, %10'un altında fiksaj seviyesiyle en az etkinlik elde edilmiştir. Emdirme-bekletme ve emdirme-buharlama yöntemleri ise yaklaşık %25 fiksaj düzeyi ile daha etkin olarak bulunmuştur. Emdirme-kurutma-buharlama; %50 civarında fiksaj yüzdesi verirken, optimize edilen emdirme-kurutma-fiksaj yöntemi ile %85 civarında verim elde edilmiştir. Çektirme ve emdirme-kurutma-fiksaj yöntemi için fiksaj yüzdesi daha düşük CHTAC konsantrasyonları için daha yüksek olarak bulunmuştur. Kationizasyon işleminin reaksiyon hızını artırması tasarlanan aditif maddelerin kationizasyon flottesine ilavesinin, kationizasyon etkinliği üzerinde hiç veya az etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Aseton gibi inert çözümlerin kullanımı ise suyun uzaklaştırılması ile CHTAC'ın hidroliz potansiyelini azaltarak çok daha yüksek kationizasyon reaksiyon etkinliği ile sonuçlanmıştır. Çözümlerin ticari kullanımı ise daha az olanaklı olarak görülmüştür. Emdirme-kurutma-fiksaj ve emdirme-kurutma-buharlama yöntemleriyle suyun uzaklaştırılması veya inert bir çözümlerin kullanımı maksimum fiksaj eldesi sağlamıştır.

Hashem ve ark. (2003) diğer bir çalışmalarında pamuğun kationizasyonu için 3 farklı yöntem denemişlerdir. Birinci yöntemde, kitosan ve CHTAC kullanarak alkali koşulda (pH=10-11) kationize kitosan (CC) elde edilmiştir. Daha sonra selülozik kumaşın kloroasetik asit (CAA) kullanarak karboksimetillenmesi gerçekleştirilmiştir. Karboksimetillenen pamuklu kumaş, %0, 0.5, 2, 4, 6 gibi farklı düzeylerde kationize kitosan kullanarak emdirilmiş ve ardından 105 °C'de kurutulmuştur. İkinci yöntemde, kloroasetik asit (CAA) veya sodyum klorometil sülfonat (CMSA) ile aynı banyoda CHTAC kullanarak pamuklu kumaş emdirilmiştir. Üçüncü yöntemde, öncelikle kloroasetik asit (CAA) veya sodyum klorometil sülfonat (CMSA) ile kumaş işlem görmüştür. Daha sonra ayrı bir banyoda karboksimetillenen kumaş, CHTAC ile emdirilmiştir. Kationik kitosan ile işlem gören kumaşın yıkanması sonrasında yapılan azot analizi bu işlemin yıkama için dayanıklı olduğunu göstermiştir. Ayrıca kationik pamuklu kumaşların 3/4'ünün kopma mukavemetinde %10'dan daha fazla artış görülmüştür. İyonik çapraz bağlanma uygulamasıyla selülozik kumaşa buruşmazlık etkisi verilmiştir.

Mureşan ve ark. (1997); %100 pamuklu kumaş monoreaktif bikationik ve bireaktif bikationik madde ile emdirme-bekletme ve çektirme yöntemlerine göre işleme tabi tutmuşlardır (Şekil 8). Kationik selülozdaki hidroksil gruplarının esterifikasyonu veya eterifikasyonuna göre substitüsyon derecesi ve azot içeriği saptanmıştır. Emdirme-

bekletme yönteminde; monoreaktif ve bireaktif ürünler ile kationik selülozun süstitüsyon değerlerinin yakın değerler gösterdiği bulunmuştur. Bireaktif kationik maddenin konsantrasyonunun artışı ile selülozun süstitüsyon derecesinin arttığı bulunmuştur.



Şekil 8. Monoreaktif bikatyonik ve bireaktif bikatyonik madde

Blanchard, Reinhardt ve Graves (1995,1999), buruşmaz kationik pamuk üretmek ve ardından reaktif ve direk boyarmaddelerle boyamak için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla bir alkanol amin veya hidroksialkil kuarternar amonyum tuzu yapısında maddeyi; kationik aditif madde olarak, bir metilolamid veya polikarboksilik asit esaslı maddeyi, çapraz bağlayıcı madde olarak uygun bir katalizörle birlikte kullanmışlardır. Pamuğun kationizasyonu sayesinde reaktif boyarmaddelerle boyama işleminde alkali ve elektrolit kullanımı gerekmemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Pamuklu kumaşın kationizasyonu için literatürde, genellikle çeşitli amin bileşikleri, epiklorhidrin bileşikleri ve türevleri ve yeni araştırmalarda 3-kloro-2-hidroksi-propil trimetil amonyum klorür ve glisidil-trimetil amonyum klorür (Glytac) gibi yapısında trimetil amonyum klorür içeren bileşikler kullanılmıştır. Pamuklu kumaşın kationizasyon işlemi için kesikli, yarı-kesikli ve kesiksiz yöntemlere göre farklı işlem sıralarında uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Kationizasyon işleminde NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, flotte oranı, reaksiyon süresi, kationizasyon maddesi konsantrasyonu, aplikasyon yöntemi ve işlem adımlarının sırası parametrelerine göre optimum çalışma koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Özellikle NaOH konsantrasyonunun belirli bir seviyesinden sonra trimetil amonyum klorür içerikli bileşiklerin hidrolize uğraması ve pamuğun kationizasyonu için kullanılamaması nedeniyle NaOH konsantrasyonunun dikkatli bir şekilde seçilmesi önemlidir. Ayrıca kationizasyon maddesinin fazla miktarda kullanılması ile kumaş yüzeyinde fazla yer işgal etmesi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Dolayısıyla kationizasyon işlemi

ile kumaş yüzeyine bağlanan kationizasyon maddesi, boyarmaddeyi bağlamamakta yalnızca boyarmadde çekimini ve boyarmaddeye olan afiniteyi ve substantiviteyi artırmaktadır. Nano boyutta kationizasyon maddelerinin kumaş yüzeyine uygulanabilmesinin kationizasyon maddesinin kumaş yüzeyinde işgal ettiği alanı azaltacağı ve boyarmaddenin de kumaşa bağlanabileceği alan bırakacağı ve böylelikle kationizasyon işleminin etkinliğini artıracığı ve berrak boyama atık suyu elde edilmesini mümkün kılacağı önerilebilir. Ayrıca kationizasyon maddesinin boyarmadde ile kovalent bağ yapma imkanının yaratılması, kationizasyon işleminin dezavantajını ortadan kaldıracak diğer bir yöntem olarak ileri sürülebilir. Bu imkan ise kationizasyon maddesi üzerinde -OH veya -OR gruplarının bulundurulması ile yaratılabilir. Ayrıca farklı boyarmadde sınıflarının ve boyarmadde üzerinde farklı grupların kationizasyon maddesi ile reaksiyon olasılıkları araştırılmalıdır. Bununla birlikte kanserojen özelliği nedeniyle epiklorhidrin içerikli bileşikler yerine trimetil amonyum klorür içerikli kationizasyon maddelerinin tercih edilmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Bairagi, N., Gulrajani, M.L., Deopura, B.L., Shrivastava, A., 2005, Dyeing of N-modified viscose rayon fibres with reactive dyes, Coloration Technology, 121(3), pp. 113-120
- Blanchard, E.J., Reinhardt, R.M., 1989, Ind. Eng. Chem. Res., 28 (4), p.490
- Blanchard, E.J., Reinhardt, R.M., Graves, E.E., 1995, Methods for producing and coloring durable-press cationic cotton, Book of Papers. Proc. Conf. of the AATCC, Atlanta, 1995, pp. 519-525
- Blanchard, E.J., Reinhardt, R.M., Graves, E.E., 1999, Dyeable durabel-press cationic cotton, Colourage, 46 (Issue SUPPLEMENT), pp. 55-62
- Blanchardt, E.J., Reinhardt, R.M., 1992, Textile Chemist and Colorist, 24 (11), p.13
- Cannon, K.M., Hauser, P.J., 2003, Color assessment of cationic cotton dyed with fiber reactive dyes, AATCC Review, 3(5), pp. 21-23
- Chattopadhyay, D.P., 2001, Cationization of cotton for low-salt or salt-free dyeing, Indian Journal of Fibre and Textile Research, 26 (1-2), pp. 108-115
- Draper, S.L., Beck, K.R., Smith, C.B., Hauser, P.J., 2003, Characterization of the dyeing behavior of cationic cotton with acid dyes, AATCC Review, 3(8), pp. 51-55
- Draper, S.L., Beck, K.R., Smith, C.B., Hauser, P.J., 2002, Characterization of the dyeing behavior of cationic cotton with direct dyes, AATCC Review, 2(10), pp. 24-27
- El-Shishtawy R.M.; Nassar S.H., 2002, Cationic pretreatment of cotton fabric for anionic dye and pigment printing with better fastness properties, Coloration Technology, 118(3), pp.115-120
- Eom, S.I., Shin, D.Y., Yoon, K.J., December 2001, Improving the dyeability of natural colorants on cotton by

cationization, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 26(4), pp.425-431

-Gülümser, T., Seventekin, N., 1995, Katyonikleştirilmiş pamuklu kumaşların substantif bir boyarmadde ile boyanması, *Tekstil ve Konfeksiyon*, V.4, pp.343-351

-Harper, R.J., Cheek, L., English, S. Ethers, J.N., Hsu, L.H., Roussel, L., Allen, H.A., Blanchard, E.J., Reinhardt, R.M., 1987, *Book of Papers, 1987 International Conference and Exhibition, AATCC (USA)*, 31

-Harper, R.J., Stone, R.L., November 1986, *Textile Chemist and Colorist*, 18 (11), p. 33

-Hashem, M., Hauser, P., Smith, B. (2003), *Wrinkle for Cellulosic Fabric by Means of Ionic Crosslinking*, *Textile Research Journal*, 73(9), pp.762-766

-Hashem, M., Refaie, R., Hebeish, A. (2005), *Crosslinking of partially carboxymethylated cotton fabric via cationization*, *Journal of Cleaner Production*, 13, pp. 947-954

-Hauser P.J., Tabba A.H. 2001 , *Improving the environmental and economic aspects of cotton dyeing using a cationised cotton*, *Coloration Technology*, 117(5), pp. 282-288

-Hauser, P.J., Kanik, M., 2003, *Printing of cationized cotton with acid dyes*, *AATCC Review*, 3(3), pp. 25-28

-Hauser, P.J., Tabba, A.H., 2002, *Dyeing cationic cotton with fiber reactive dyes: Effect of reactive chemistries*, *AATCC Review*, 2(5), pp. 36-39

-Hauser, P.J., Tariq, M., Rajan, J.. 2004, *Dye fixation properties of an antimicrobial finish*. *A A T C C Review*, 4(4), pp. 24-27, 2004.

- ang, J., Ko, S.W., Carr, C.M., 2001, *Investigation of the improved dyeability of cationised cotton via photografting with UV active cationic monomers*, *Coloration Technology*, 117(3), pp. 139-146

-Kamel, M.M., Youssef, B.M., Shokry, G.M., 1999, *Dyeing of cationized cotton part 2: Direct dyes*, *American Dyestuff Reporter*, 88(6),pp. 28-31

-Kanik, M., Hauser, P.J., 2003, *Ink-jet printing of cationised cotton using reactive inks*, *Coloration Technology*, 119(4), pp. 230-234

-Kanik, M., Hauser, P.J., 2004, *Printing cationized cotton with direct dyes*, *Textile Research Journal*, 74(1), pp. 43-50

- Kanik, M., Hauser, P.J., Parillo-Chapman, L., Donalson, A., 2004, *Effect of cationization on inkjet printing properties of cotton fabrics*, *AATCC Review*, 4(6), pp. 22-25, 2004.

-Lewis, D.M., McIlroy, K.A., 1997, *The chemical modification of cellulosic fibres to enhance dyeability*, *Review of Progress in Coloration*, 27, pp. 5-17

-Muresan, R., Muresan, A., Simionescu, C.I., Tataru, L., Vata, M., 1997, *Modification of the tinctorial capacity of cellulosic fibers through cationization*, *Cellulose Chemistry and Technology*, 31(1-2), pp. 17-23

-Ponsa, L., Salva, J., June 2003, *Improving the ecological aspects of cotton dyeing*, *Revista de la Industria Textil*, 409, pp. 24-29

-Simeonov, N., Petkova, M., April 2005, *Spinning of viscose fibers from cationized viscose solution*, *Man-Made*

Textiles in India, 48(4), pp. 132-135

-Srikulkit, K., Larpsuriyakul, P., 2002, *Process of dyeability modification and bleaching of cotton in a single bath*, *Coloration Technology*, 118(2), pp. 79-84

-Wu, T.S., Chen, K.M., 1992, *New cationic agents for improving the dyeability of cellulose fibres. I. Pretreating cotton with polyepichlorohydrinamine polymers for improving dyeability with direct dyes*, *Journal of Society Dyers and Colourists*, 108(9), pp. 388-394

-Wu, T.S., Chen, K.M., 1993, *New cationic agents for improving the dyeability of cellulosic fibres. III. The interaction between direct dyes and polyepichlorohydrin/dimethylamine polymers*, *Journal of Society Dyers and Colourists*, 109(11), pp. 365-368

-Wu, T.S., Chen, K.M., 1993, *New cationic agents for improving the dyeability of cellulose fibres. II. Pretreating cotton with polyepichlorohydrinamine polymers for improving dyeability with reactive dyes*, *Journal of Society Dyers and Colourists*, 109(4), pp. 153-158

-Youssef, Y.A., 2000, *Direct dyeing of cotton fabrics pretreated with cationising agents*, *Journal of Society Dyers and Colourists*, 116(10), pp. 316-322

-Zhang, S., Ma, W., Ju, B., Dang, N., Zhang, M., Wu, S., Yang, *Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes*, *Coloration Technology*, 2005, 121(4), pp. 183-186