POLİESTER KUMAŞLARIN FARKLI MADDELERLE YÜZEY MODİFİKASYONU SONRASI BOYANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE BU MODİFİKASYONLARIN PAMUK/POLİESTER HARMAN KUMAŞLARIN AYNI BANYODA TEK ADIMDA BOYANABİLİRLİĞİNE ETKİLERİ

Tuba TOPRAK ÇAVDUR

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİESTER KUMAŞLARIN FARKLI MADDELERLE YÜZEY MODİFİKASYONU SONRASI BOYANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE BU MODİFİKASYONLARIN PAMUK/POLİESTER HARMAN KUMAŞLARIN AYNI BANYODA TEK ADIMDA BOYANABİLİRLİĞİNE ETKİLERİ

Tuba TOPRAK ÇAVDUR
0000-0001-8475-3197

Prof. Dr. Pervin ANİŞ
0000-0002-6295-637X
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

POLİESTER KUMAŞLARIN FARKLI MADDELERLE YÜZEY MODİFİKASYONU SONRASI BOYANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE BU MODİFİKASYONLARIN POLİESTER/PAMUK KARIŞIM KUMAŞLARIN AYNI BANYODA TEK ADIMDA BOYANABİLİRLİĞİNE ETKİLERİ

Tuba TOPRAK ÇAVDUR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Pervin ANİŞ

Bu tez çalışmasında dünyada çokça tercih edilen poliester/pamuk karışım kumaşların ön terbiye ve boyama işlemleri için çevreci proses tasarımları yapılmıştır. Bu kapsamda öncelikle poliester kumaşların yüzey modifikasyonu için farklı enzimlerin ve kitosanın kullanımı ve bunların karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle farklı şartlardaki boyanma davranışlarına etkileri detaylı şekilde incelenmiştir. Poli (etilen tereftalat) yerine kullanılabileceği düşünülen katyonik boyanabilir poliester ve karışımın ana bileşenlerinden biri olan pamuk da aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Poliesterin yüzey modifikasyonunda guanidin bazlı bir polimer de kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçları lipaz, kutinaz ve esteraz enzimleri ile poliester liflerinin yüzey modifikasyonunun sınırlı da olsa yapılabildiğini ve liflerin enzimatik modifikasyondan sonra reaktif, direkt, asit ve bazik boyarmaddelerle renklendirilebildiğini göstermiştir. Karışım kumaşların poliester liflerinin enzimatik modifikasyonunda kullanılan bu enzimlere ilave olarak prosese eklenen amilaz, pektinaz ve selülaz enzimleri ile pamuk liflerinin de enzimatik ön terbiyesi gerçekleştirilebilmiştir. Enzimatik ön terbiye ve modifikasyon işlemlerine tabi tutulan karışım kumaşlar aynı boyarmaddelerle aynı banyoda tek adımda boyanabilmiştir. Enzimatik modifikasyondan sonra yapılan kitosan aplikasyonu, devamında özellikle asidik çözeltilerde gerçekleştirilen reaktif, direkt ve asit boyamalarda poliester/pamuk karışım kumaşların renk kuvvetlerinin belirgin şekilde artmasını sağlamış ve aynı banyoda tek adımda boyama prosesi geliştirilmesine yardımcı olmuştur. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra en yüksek renk derinlikleri asit boyamadan alınmış; ancak bunların haslıkları diğerlerine göre daha düşük seviyede çıkmıştır. Spektroskopi analizlerinden modifikasyon işlemlerinin etkileri ortaya çıkmasa da liflerin yüzey görüntüleri bu işlemlerin yarattığı değişimleri ortaya koymuştur. Poliesterin reaktif boyamadan önce katyonik polimer ile modifikasyonu, keriyerli konvansiyonel dispers boyamadan bile daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağlamıştır. Karışım kumaşların tek adımda terbiyesi ve boyanması için tasarlanan bu proseslerin sürdürülebilir üretime katkıda bulunma potansiyeli bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Çevre dostu, sürdürülebilir, amilaz, pektinaz, selülaz, lipaz, kutinaz, esteraz, kitosan, guanidin

2021, xix + 402 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF THE DYEING BEHAVIOUR OF POLYESTER FABRICS AFTER SURFACE MODIFICATION WITH DIFFERENT MATERIALS AND THE EFFECTS OF THESE MODIFICATIONS ON THE DYEING OF POLYESTER/COTTON BLENDED FABRICS IN THE SAME BATH

Tuba TOPRAK ÇAVDUR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Pervin ANİŞ

In this thesis, environmentally friendly process designs were made for the pretreatment and dyeing processes of the polyester/cotton blended fabrics, which are widely preferred in the world. In this context, first, the use of different enzymes and chitosan for surface modification of polyester fabrics and their effects on the dyeing behavior of mixed fabrics with different dyestuffs under different conditions were examined in detail. The cationic dyeable polyester, which is thought to be used instead of poly (ethylene terephthalate) and cotton as one of the main components of the blended, were also subjected to the same processes. A guanidine-based polymer was also used in the surface modification of the polyester. The results of the study showed that the surface modification of polyester fibers with lipase, cutinase and esterase enzymes could be made, albeit limited, and that the fibers could be colored with reactive, direct, acid and basic dyestuffs after enzymatic modification. In addition to these enzymes used in the enzymatic modification of polyester fibers of blended fabrics, the enzymatic pre-treatment of cotton fibers could also be performed with the enzymes added to the process, such as amylase, pectinase and cellulase. The blended fabrics, which were subjected to enzymatic pre-treatment and modification processes, could be dyed in one step in the same bath with the same dyestuffs. The application of chitosan after the enzymatic modification provided a significant increase in the color strength of polyester/cotton blended fabrics in reactive, direct and acid dyeing, especially in acidic solutions, and helped to develop a single-step dyeing process in the same bath. After enzymatic treatment and chitosan application, the highest color strengths were obtained by acid staining; but their fastnesses were lower than the others. Although the effects of modification processes did not appear from spectroscopic analysis, surface images of the fibers revealed the changes caused by these processes. The modification of polyester with cationic polymer prior to reactive dyeing enabled even higher color depths to be achieved than conventional carrier disperse dyeing. These processes designed for the one-step pre-treatment and dyeing of blended fabrics have the potential to contribute to sustainable production.

Key words: Environmentally friendly, sustainable, amylase, pectinase, cellulase, lipase, cutinase, esterase, chitosan, guanidine

2021, xix + 402 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Dünya'nın her geçen gün artan nüfusu ve buna paralel olarak temiz su kaynaklarının azalması, enerji maliyetlerinin ve çevre problemlerinin hızla artması, çevreyle ilgili yasaların ağır yaptırımlara sahip olması çok miktarda temiz su, enerji tüketen ve atık su yükü oluşturan sektörlerin başında gelen tekstil sektöründe de sürdürülebilir üretimi zorunlu hale getirmiştir. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada sürdürülebilir ve çevre dostu terbiye prosesleri geliştirilmeye çalışılmıştır.

Tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) bünyesinde faaliyet gösteren Araştırma Destek Programları Başkanlığı (ARDEB) tarafından yürütülen 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında 117M167 proje numarası ve "Poliester Kumaşların Boyanma Şartlarının Enzimatik Modifikasyon ile Değiştirilmesi ve Pamuk/Poliester Harmanlarında Bu Modifikasyonun Boyanma Etkilerinin İncelenmesi" başlığı ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'a maddi desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmada kullanılan malzemelerin temininde yardımlarını esirgemeyen Novozymes, Rudolf-Duraner ve Sözal Kimya firmalarına teşekkürü borç bilirim.

Lisansüstü eğitim hayatım boyunca her konuda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Sayın Prof.Dr. Pervin ANİŞ'e, çalışmalarımda yön gösteren ve destek olan Sayın Prof.Dr. Behçet BECERİR'e ve Sayın Prof.Dr. Merih SARIIŞIK'a teşekkürlerimi sunuyorum. Hayatımın her alanında olduğu gibi, tez çalışmam boyunca da maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili anneme, babama, ağabeyime; bu süreçte her türlü desteği sağlayan ve her an yanımda olan sevgili eşime minnet ve şükranlarımı sunuyorum. Deneysel çalışmalarımda her zaman yanımda olan ve emeklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Egemen KUTLU'ya, Ahmet Tamer ESENER'e, Bilge İNCEKARA'ya ve Görkem DÜLGER'e sonsuz teşekkür ediyorum.

Araş. Gör. Tuba TOPRAK ÇAVDUR

28/05/2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ 4
2.1. Pamuk, Yapısı ve Özellikleri 4
2.1.1. Selüloz 4
2.1.2. Pamuğun ince yapısının entegre görünümü 10
2.1.3. Pamuk lifinin yapısı ve fiziksel özellikleri 11
2.1.4. Pamuk lifinin kimyasal özellikleri 19
2.2. Pamuklu Kumaşların Ön Terbiye İşlemleri ve Boyanması 28
2.2.1. Yakma 29
2.2.2. Haşıl sökme 29
2.2.3. Hidrofilleştirme 30
2.2.4. Ağartma 32
2.2.5. Merserizasyon 39
2.2.6. Boyama 40
2.3. Pamuk Liflerinin Modifikasyon Yöntemleri 51
2.3.1. Çeşitli yöntemlerle modifikasyon 51
2.3.2. Enzimatik modifikasyon 56
2.4. Poliester 63
2.4.1. Poliesterin tarihçesi 64
2.4.2. Poliesterlerin sınıflandırılması 68
2.4.3. Poliesterlerin polimerizasyon metotları 69
2.4.4. Poliesterlerin yapısı 71
2.4.5. Poli (etilen teraftalat) 74
2.4.6. Poli (etilen tereftalat)'ın kimyasal yapısı, hammaddeleri ve üretimi 75
2.4.7. Poliester liflerinin eldesi 81
2.4.8. PET liflerinin fiziksel özellikleri 84
2.4.9. PET liflerinin kimyasal özellikleri 87
2.5. Poliester Liflerinin Yaş Terbiye İşlemleri, Boyanmaları ve Modifikasyon Yöntemleri 88
2.5.1. Poliesterin ön terbiye işlemleri 88
2.5.2. Poliesterin boyanması 90
2.5.3. Poliesterin modifikasyonu 94
2.6. Poliester/Pamuk Karışım Kumaşlar ve Terbiye İşlemleri 107
2.6.1. Yakma 109
2.6.2. Haşıl sökme 109
2.6.3. Hidrofilleştirme 109
2.6.4. Ağartma 110
2.6.5. Optik beyazlatma 110
2.6.6. Isıl fiksaj 111
2.6.7. Merserizasyon 111
2.6.8. Boyama 111
2.7. Biyo-Teknoloji 118
2.7.1. Enzimler 119

2.7.2. Enzimlerin yapısı ve fonksiyonu 121
2.7.3. Enzimlerin adlandırılması 127
2.7.4. Enzimlerin sınıflandırılması ve numaralandırılması 128
2.7.5. Enzim aktivite birimleri, spesifik aktivite ve turnover sayısı 129
2.7.6. Enzimlerin katalitik aktivitesini etkileyen faktörler 132
2.7.7. İnhibasyon 135
2.7.8. Enzimatik reaksiyonlarda termodinamik ve homojen sistemlerde enzim kinetiği 137
2.7.9. Enzim denatürasyonu 144
3. MATERYAL VE YÖNTEM 146
3.1. Materyal 146
3.1.1. Kumaşlar 146
3.1.2. Enzimler 146
3.1.3. Boyarmaddeler 148
3.1.4. Diğer yardımcı kimyasal maddeler 153
3.2. Yöntem 155
3.2.1. %100 PET, CDPET ve pamuk kumaşların enzimatik modifikasyon sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanması 155
3.2.2. %100PET, CDPET ve pamuk kumaşların enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddelerle boyanması 165
3.2.3. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanması 170
3.2.4. Poliester kumaşların katyonik polimer ile modifikasyonu ve boyanması 176
3.2.5. Testler 184
3.2.6. Hipotezler ve Matematiksel Modeller 185
4. BULGULAR 198
4.1. Enzimatik Modifikasyonun %100 PET, Katyonik Boyanabilir ve Poliester/Pamuk Karışım Kumaşların Boyanma Davranışlarına Etkisi 198
4.1.1. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyon sonrası farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının incelenmesi 198
4.1.2. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyon sonrası farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının incelenmesi 243
4.1.3. Pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının incelenmesi 263
4.1.4. Poliester/pamuk karışım kumaşların enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemler sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi 271
4.2. Enzimatik Modifikasyon+Kitosan Aplikasyonunun %100 PET, CDPET ve Poliester/Pamuk Karışım Kumaşların Boyanma Davranışlarına Etkisi 280
4.2.1. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi 280
4.2.2. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi 313
4.2.3. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi 334
4.2.4. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi 343
4.3. Katyonik Polimer ile Modifikasyonun %100 PET Kumaşların Boyanma Davranışlarına Etkisi 357

4.3.1. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşlara ait spektrofotometrik değerler ve istatistiksel analizler 357
4.3.2. Polimer modifikasyonundan sonra boyanan kumaşların haslık testleri 367
4.3.3. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların kopma mukavemeti testleri 368
4.3.4. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların eğilme rijitlikleri..... 369
4.3.5. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların taramalı elektron mikroskop görüntülemeleri 369
4.3.6. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların FTIR-ATR spektroskopisi.... 370
5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... 373
KAYNAKLAR 377
EKLER..... 400
ÖZGEÇMİŞ 401

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
°	Derece
δ	Delta
γ	Gamma
α	Alfa
Å	Angstrom
Bé	Baumé
β	Beta
µ	Mikro
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Fe	Demir
gf	Gram kuvvet
H	Hidrojen
I	İyot
Li	Lityum
Na	Sodyum
O	Oksijen
S	Kükürt
W	Watt

Kısaltmalar	Açıklama
A	Asit boyarmadde
AF	Alınan flotte
Apl.	Aplikasyon
B	Bazik boyarmadde
Bm.	Boyarmadde
BR	Bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde
C	Kutinaz
CDPET	Katyonik boyanabilir poliester
C.I.	Renk indeksi
cm	Santimetre
cP	Sentipoise
D	Direkt boyarmadde
Da	Dalton
dk	Dakika
Enz.	Enzimatik
Fonk.	Fonksiyonel
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
g	Gram
J	Joule
k.a.ü.	Kumaş ağırlığı üzerinden

konv.	Konvansiyonel
kons.	Konsantrasyon
K	Kelvin
KLU	Kilo lipaz aktivite ünitesi
L	Lipex® Evity 100L
l	Litre
m	Metre
ml	Mililitre
mod.	Modifikasyon
P.L.E.	Domuz karaciğeri esterazı
R.O.E.	*Rhizopus oryzae* esterazı
S	Stick Away®
SEM	Taramalı elektron mikroskop analizi
S-N-K	Student-Newman-Keuls
sn	Saniye
T	Tuz
TR	Tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde
UV	Mor ötesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. D-glikoz, β ve α-D-glikopiranoz yapıları 6
Şekil 2.2. Selüloz mikrofibril yapısal modeli 7
Şekil 2.3. Şerit benzeri selüloz molekülünün eğilme ve bükülme davranışları 8
Şekil 2.4. Selüloz I kristal kafesinin şematik görünümü 9
Şekil 2.5. Selüloz molekülü: A) tek selüloz molekülünün şematik gösterimi, B) mikrofibril içine montajı 11
Şekil 2.6. Pamuk lifinin yapısal özellikleri 12
Şekil 2.7. Pamuk yapısının modeli 13
Şekil 2.8. Pamuk liflerinin dönüşleri 14
Şekil 2.9. Hidroselüloz oluşumu 21
Şekil 2.10. Hidroselülozdaki tautomerik değişim 22
Şekil 2.11. Halka açılması olmadan oksiselüloz oluşumu 24
Şekil 2.12. Halka açılması ile oksiselüloz oluşumu 25
Şekil 2.13. Selüloza direkt ve indirekt nem sorpsiyonu şematik gösterimi: A) kristalin bölge, B) amorf bölge, C) fibriller arası bağ, D) boşluk 27
Şekil 2.14. Ağartma maddelerinin sınıflandırılması 34
Şekil 2.15. Reaktif boyarmaddelerin bağlanma mekanizmaları: A) nükleofilik yer değiştirme, B) nükleofilik adisyon 42
Şekil 2.16. Reaktif boyarmadde yapıları: A) soğukta boyayana diklorotriazinin yapısı, B) sıcakta boyayan monoklorotriazinin yapısı 43
Şekil 2.17. Diklorotriazinil boyarmaddenin selüloz ve su ile reaksiyonu 43
Şekil 2.18. Monoklorotriazinil yapıdaki boyarmaddenin selüloz ve su ile reaksiyonu 44
Şekil 2.19. Reaktif boyarmadddenin selüloz ile etkileşiminden ortaya asit çıkması 46
Şekil 2.20. Reaktif boyama profilleri: A) vinilsülfon tipi, B) monoklorotriazin tipi 47
Şekil 2.21. Selüloz ve direkt boyarmadde arasındaki fiziksel etkileşim 49
Şekil 2.22. Pektin liyaz, pektin esteraz ve poligalakturonaz enzimlerinin aktivitesi 59
Şekil 2.23. Lakkazın bakır merkezleri (Tip 1, 2 ve 3) 62
Şekil 2.24. Ticari bazı lineer poliesterlerin yapıları 68
Şekil 2.25. PET'in kimyasal yapısı 74
Şekil 2.26. Terylene lifinin önden, yandan ve üstten görünüşü 75
Şekil 2.27. Esterleşme reaksiyonu 77
Şekil 2.28. DMT ve EG ile ester değişimi ve ön kondenzasyon 78
Şekil 2.29. TFA ve EG ile direkt esterifikasyon ve ön kondenzasyon 79
Şekil 2.30. Polikondenzasyon adımı 80
Şekil 2.31. PET polimerizasyon süreci 80
Şekil 2.32. Eriyik, yaş ve kuru lif çekim prosesleri işlem sırası 81
Şekil 2.33. Eriyik çekim şematik gösterimi: A) eritme ızgaralı, B) ekstrüderli sistem 82
Şekil 2.34. Lif çekimleri şematik gösterimi A) yaş, B) kuru çekim 82
Şekil 2.35. Yüksek hızlı lif çekim prosesi 83
Şekil 2.36. Düze şekline bağlı olarak elde edilen lif kesitleri 85
Şekil 2.37. PET kristal birim hücre 86
Şekil 2.38. Monoazo dispers boyarmadde genel yapısı 90
Şekil 2.39. Poli (etilen tereftalat)'ın kutinaz, poliesteraz ve lipaz ile hidrolizi 95

Şekil 2.40. α-amino asit konfigürasyonları 121
Şekil 2.41. Yan zincirlerin hidrofobik veya hidrofilik karakterine göre amino asitlerin sınıflandırılması 122
Şekil 2.42. Protein ve alt birimlerinin üç boyutlu yapısı 124
Şekil 2.43. Substrat ile aktif bölge etkileşimi modelleri: A) kilit ve anahtar modeli, B) indüklenmiş uyum modeli, C) substratın deformasyonu 125
Şekil 2.44. Bir enzimle kofaktör etkileşimi 126
Şekil 2.45. Sıcaklığın enzim aktivite üzerindeki etkisi 132
Şekil 2.46. Enzim aktivitesi-pH arasındaki ilişki 133
Şekil 2.47. Enzim konsantrasyonu-reaksiyon hızı arasındaki ilişki 134
Şekil 2.48. Substrat konsantrasyonu-reaksiyon hızı arasındaki ilişki 134
Şekil 2.49. Enzimlerin A) reaksiyonu, B) inhibasyonu 136
Şekil 2.50. Katalize edilmiş/edilmemiş reaksiyonlarda serbest enerji değişimleri 140
Şekil 2.51. Sabit enzim konsantrasyonunda tepkime hızı-substrat konsantrasyonu grafiği 141
Şekil 3.1. C.I. Reaktif Kırmızı 195 molekül yapısı 148
Şekil 3.2. C.I. Reaktif Kırmızı 230 molekül yapısı 149
Şekil 3.3. Drimaren®Mavi HF-RL molekül yapısı 149
Şekil 3.4. C.I. Reaktif Mavi 235 molekül yapısı 150
Şekil 3.5. C.I. Reaktif Mavi 19 molekül yapısı 150
Şekil 3.6. C.I. Direkt Kırmızı 243 molekül yapısı 151
Şekil 3.7. C.I. Asit Mavi 277 152
Şekil 3.8. C.I. Bazik Kırmızı 46 152
Şekil 3.9. C.I. Dispers Mavi 60 153
Şekil 3.10. Kitosanın yapısı 154
Şekil 3.11. %100 PET ve CDPET kumaşların lipaz ve kutinaz enzimleri ile muamele ve ard işlem diyagramı 157
Şekil 3.12. Reaktif boyama ve ard işlem diyagramı 162
Şekil 3.13. Direkt boyama ve ard işlem diyagramı 163
Şekil 3.14. Asit boyama ve ard işlem diyagramı 163
Şekil 3.15. Bazik boyama ve ard işlem diyagramı 164
Şekil 3.16. %100 PET kumaşların kostikleme işlemi, enzimatik modifikasyonu ve reaktif boyama diyagramı 164
Şekil 3.17. Enzimatik modifikasyondan sonra deaktivasyon işlemi yapılmadan boyanan %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve boyama diyagramı 165
Şekil 3.18. Karışım kumaşların enzimatik modifikasyonuna ait diyagram 171
Şekil 3.19. Polimer modifikasyonu, asit boyama ve ard işlem diyagramı 178
Şekil 3.20. Polimer modifikasyonu, dispers boyama ve ard işlem diyagramı 178
Şekil 3.21. Polimerle modifikasyon işlemi ve aynı banyoda asit boyama ve ard işlem diyagramı 179
Şekil 3.22. Polimerle modifikasyon işlemi ve aynı banyoda dispers boyama ve ard işlem diyagramı 179
Şekil 3.23. Keriyer yöntemine göre dispers boyama ve ard işlem diyagramı 180
Şekil 3.24. Yüksek sıcaklık (HT) yöntemine göre dispers boyama ve ard işlem diyagramı 180
Şekil 3.25. Polimer modifikasyonu ve reaktif boyama proseslerine ait detaylar 182
Şekil 3.26. Polimer modifikasyonu, reaktif boyama ve ard işlem diyagramı 182

Şekil 3.27. Polimer modifikasyonu, polimer içeren banyoda reaktif boyama ve ard işlem diyagramı.....183
Şekil 3.28. Aynı banyoda polimer modifikasyonu ve reaktif boyama ve ard işlem diyagramı.....183
Şekil 4.1. Enzimatik işlem gören ve tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri.....200
Şekil 4.2. Enzimatik işlem gören ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaşa ait renk kuvvetleri.....202
Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle işlem gören ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri.....204
Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle işlem gören ve reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz ...205
Şekil 4.5. Esterazlar ile yapılan enzimatik modifikasyon ve devamında yapılan reaktif boyamalara ait renk kuvvetleri.....207
Şekil 4.6. Alkali ve/veya enzimatik işlemlerin hidrofiliteye etkileri.....210
Şekil 4.7. Alkali ve enzimatik işlem gören PET kumaşların reaktif boyanmasına ait renk kuvvetleri.....213
Şekil 4.8. Alkali işlemden sonra enzimlerin tekli kullanımıyla modifiye edilen ve reaktif boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz ...214
Şekil 4.9. Alkali işlemden sonra enzimlerin kombine kullanımıyla modifiye edilen ve reaktif boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 215
Şekil 4.10. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 217
Şekil 4.11. Enzimatik modifikasyon devamında reaktif ve direkt boyarmaddelerle tuzlu ortamda boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait kutu diyagramı 218
Şekil 4.12. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 220
Şekil 4.13. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunlerine ait renk kuvvetleri 222
Şekil 4.14. %100 PET kumaşların enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi .224
Şekil 4.15. Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 225
Şekil 4.16. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında enzimlere ait S-N-K testi 225
Şekil 4.17. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında farklı boyarmaddelere ait S-N-K testi.....226
Şekil 4.18. Enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı 227
Şekil 4.19. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 229
Şekil 4.20. Enzimatik işlem devamında deaktivasyon yapılmadan farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanan kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 230
Şekil 4.21. Enzimatik işlem devamında deaktivasyon yapılmadan farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda gerçekleştirilen boyamalarda boyarmaddelere ait S-N-K testi.....231

Şekil 4.22. Enzim deaktivasyon işleminin %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz 231
Şekil 4.23. %100 PET kumaşlara ait SEM görüntüleri: A) işlem görmemiş, B) kombine enzimatik, C) alkali, D) kombine enzimatik işlem+reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan kumaşlar 238
Şekil 4.24. Enzimatik ve/veya boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerinin FTIR spektrumları 240
Şekil 4.25. Enzimatik ve/veya boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerinin Raman spektrumları 242
Şekil 4.26. Enzimatik işlem gören ve reaktif boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 245
Şekil 4.27. Farklı pH değerlerine sahip banyolarda reaktif boyarmadde ile boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetleri karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz 246
Şekil 4.28. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 249
Şekil 4.29. Enzimatik modifikasyon devamında reaktif ve direkt boyarmaddelerle tuzlu ortamda boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetlerine ait kutu diyagramı 250
Şekil 4.30. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 252
Şekil 4.31. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri 255
Şekil 4.32. CDPET kumaşların farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 257
Şekil 4.33. Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 258
Şekil 4.34. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında enzimlere ait S-N-K testi 258
Şekil 4.35. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında boyama şartlarına ait S-N-K testi 259
Şekil 4.36. Enzimatik işlem gören CDPET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı 260
Şekil 4.37. Pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmalarına ait renk kuvvetleri 265
Şekil 4.38. Reaktif ve direkt boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaşların renk kuvvetlerinin karşılaştırması 266
Şekil 4.39. Farklı pH değerlerindeki banyolarda yapılan reaktif ve direkt boyamaların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 267
Şekil 4.40. Farklı pH değerlerindeki banyolarda yapılan reaktif ve direkt boyamaların boyama banyoları pH değerlerine ait S-N-K testi 267
Şekil 4.41. Pamuklu kumaşların farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 268
Şekil 4.42. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle değişik koşullarda boyanmalarına ait renk kuvvetleri 274
Şekil 4.43. Farklı ön işlemlerden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan karışım kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 275
Şekil 4.44. Karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında boyanmasında ön işlemlere ait S-N-K testi 276

Şekil 4.45. Karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi.....276
Şekil 4.46. Karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 277
Şekil 4.47. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk kuvvetleri 283
Şekil 4.48. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde reaktif boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri 287
Şekil 4.49. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası direkt boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk kuvvetleri 290
Şekil 4.50. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri 294
Şekil 4.51. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile pH 4,5'te boyanmasına ait renk kuvvetleri.....297
Şekil 4.52. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile nötr ortamda boyanmasına ait renk kuvvetleri 299
Şekil 4.53. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri 301
Şekil 4.54. %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 302
Şekil 4.55. Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 303
Şekil 4.56. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanması proseslerinde enzimlere ait S-N-K testi 304
Şekil 4.57. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi.....304
Şekil 4.58. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyama banyosu pH'larına ait S-N-K testi 305
Şekil 4.59. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu gören %100 PET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı 306
Şekil 4.60. %100 PET kumaş numunelerinin enzimatik modifikasyon ve enzimatik modifikasyon+kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarının renk kuvvetlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz 306
Şekil 4.61. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu devamında reaktif boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri 312
Şekil 4.62. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde reaktif boyarmadde ile boyanmalarına ait renk kuvvetleri 316
Şekil 4.63. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri 319
Şekil 4.64. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri.....322
Şekil 4.65. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri.....325
Şekil 4.66. CDPET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 327

Şekil 4.67. Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 328
Şekil 4.68. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında enzimlere ait S-N-K testi..... 328
Şekil 4.69. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyama banyosu pH'larına ait S-N-K testi 329
Şekil 4.70. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi..... 329
Şekil 4.71. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu gören CDPET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı 330
Şekil 4.72. CDPET kumaş numunelerinin enzimatik modifikasyon ve enzimatik modifikasyon+kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarının renk kuvvetlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz 331
Şekil 4.73. Pamuk kumaşın kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanmalarına ait renk kuvvetleri..... 336
Şekil 4.74. Kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz 337
Şekil 4.75. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanmasında boyama banyosu pH'larına ait S-N-K testi..... 338
Şekil 4.76. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi..... 338
Şekil 4.77. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 339
Şekil 4.78. Kitosan aplikasyonu yapılan/yapılmayan pamuklu kumaş numunelerinin farklı boyarmaddelerle boyanmalarına ait renk kuvevtlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz 340
Şekil 4.79. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle kitosan aplikasyonu sonrası değişik koşullarda boyanmalarına ait renk kuvvetleri 345
Şekil 4.80. Farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddelerle boyanan karışım kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz..... 346
Şekil 4.81. Karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu devamında boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi..... 347
Şekil 4.82. Karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu devamında farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi 348
Şekil 4.83. Karışım kumaş numunelerinin farklı ön işlemler ve farklı ön işlemler+kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarının renk kuvvetlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz 349
Şekil 4.84. Poliester/pamuk karışım kumaşlara ait SEM görüntüleri: A-B) kombine enzimatik, C-D) kombine enzimatik işlem+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 4,5'te boyama, E-F) kombine enzimatik işlem+kitosan aplikasyonu (30 saniye)+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 4,5'te boyama 353
Şekil 4.85. Kombine enzimatik işlem+kitosan aplikasyonu+reaktif boyarmadde ile pH 4,5'de boyanan karışım kumaşın BSE modunda görüntüsü 355
Şekil 4.86. Poliester/pamuk karışım kumaşların bazılarına ait FTIR spektrumları..... 356

Şekil 4.87. Polimerle modifikasyonundan sonra asit ve dispers boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk kuvvetleri 361
Şekil 4.88. Polimerle modifikasyona tabi tutulan ve farklı reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk kuvvetleri 364
Şekil 4.89. Modifikasyon ve reaktif boyamanın aynı anda gerçekleştirildiği proseste tuz+alkali varlığının/yokluğunun renk kuvveti üzerindeki etkilerine ait istatistiksel analiz 365
Şekil 4.90. Modifikasyon ve reaktif boyamanın aynı anda gerçekleştirildiği proseste tuz ve alkali miktarlarına ait S-N-K testi 366
Şekil 4.91. Aynı banyoda polimerle modifikasyon ve Drimaren ile reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan numunenin kopma mukavemeti 368
Şekil 4.92. Polimerle modifiye edilmiş ve reaktif boyanan bazı PET kumaşların SEM görüntüleri: A)ham, B) pol. mod. sonra aynı banyoda Everzol ile tuz ve alkali içermeyen ortamda, C) aynı banyoda tek adımda pol. mod.ve Drimaren ile tuz ve alkali içermeyen ortamda reaktif boyanan numuneler 370
Şekil 4.93. Polimerle modifiye edilmiş ve reaktif boyanan bazı PET kumaşların FTIR-ATR spektrumları 371

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Selüloz kristal yapıları 10
Çizelge 2.2. Mukavemet parametreleri ile diğer lif özellikleri arasındaki korelasyon katsayıları 15
Çizelge 2.3. Olgun pamuk lifinin bileşimi 19
Çizelge 2.4. Selülozun sıcaklık-mukavemet ilişkisi 20
Çizelge 2.5. Bazı dikarboksilik asitlerin/diollerin kimyasal yapıları 71
Çizelge 2.6. Poli (etilen tereftalat)'ın bazı üreticileri ve ticari isimleri 72
Çizelge 2.7. Poliester karışımlarının/alaşımlarının ticari isimleri 73
Çizelge 2.8. Biyo-teknolojinin sınıflandırılması 119
Çizelge 2.9. Enzimlerin sınıflandırılması 129
Çizelge 2.10. Katal ve ünite arasındaki dönüşümler 130
Çizelge 2.11. Spesifik aktivitenin ifade şekilleri 131
Çizelge 2.12. Bazı enzimlere ait turnover sayıları 131
Çizelge 2.13. Michaelis-Menten eşitliği için klasik doğrusallaştırma yöntemleri 144
Çizelge 3.1. %100 PET kumaşların enzimatik işlemleri ve boyanmaları 159
Çizelge 3.2. Alkali ve enzimatik işlem gören %100 PET numunelerin boyanması 160
Çizelge 3.3. Enzimatik işlemden sonra deaktivasyon işlemi yapılmayan %100 PET numunelerin boyanması 160
Çizelge 3.4. CDPET kumaşların enzimatik işlemleri ve boyanmaları 161
Çizelge 3.5. Boyamaya hazır pamuklu kumaşların farklı boyarmaddeler ile boyanması 162
Çizelge 3.6. %100 PET kumaşların enzimatik işlemi+kitosan aplikasyonu+boyama prosesleri 168
Çizelge 3.7. CDPET kumaşların enzimatik işlemi+kitosan aplikasyonu+boyama prosesleri 169
Çizelge 3.8. Pamuklu kumaşlara kitosan aplikasyonu+boyama prosesleri 170
Çizelge 3.9. Farklı ön işlemler görmüş poliester/pamuk karışım kumaşlara ait proseslerin detayları 174
Çizelge 3.10. Kitosan aplikasyonundan önce farklı ön işlemler görmüş poliester/pamuk karışım kumaşlara ait proseslerin detayları 175
Çizelge 3.11. Polimer modifikasyonuna tabi tutulmuş kumaşların asit ve dispers boyarmadde boyanma proseslerine ait detaylar 177
Çizelge 4.1. Enzimatik işlem gören ve tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 198
Çizelge 4.2. Enzimatik işlem gören ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaşa ait renk koordinatları 201
Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile işlem görmüş %100 PET kumaşların renk koordinatları 203
Çizelge 4.4. Esterazlar ile enzimatik modifikasyon ve devamında yapılan reaktif boyamalara ait renk koordinatları 206
Çizelge 4.5. Alkali işlem sonrası oluşan mukavemet kayıpları 208
Çizelge 4.6. Alkali işlem sonrası ağırlık kayıpları 209

Çizelge 4.7. Alkali ve enzimatik işlem gören PET kumaşların reaktif boyanmasına ait renk koordinatları 212
Çizelge 4.8. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 216
Çizelge 4.9. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 219
Çizelge 4.10. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunlerine ait renk koordinatları 221
Çizelge 4.11. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 228
Çizelge 4.12. Enzimatik işlem gören ve farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 232
Çizelge 4.13. Enzimatik işlem gören ve farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 233
Çizelge 4.14. Reaktif boyamadan önce alkali ve enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 234
Çizelge 4.15. Reaktif boyamadan önce alkali ve enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 235
Çizelge 4.16. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET numunelerin yıkamaya karşı renk haslıkları 236
Çizelge 4.17. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET numunelerin sürtmeye karşı renk haslıkları 237
Çizelge 4.18. Enzimatik işlem gören ve reaktif boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 243
Çizelge 4.19. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 247
Çizelge 4.20. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 251
Çizelge 4.21. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları 253
Çizelge 4.22. Enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 261
Çizelge 4.23. Enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 262
Çizelge 4.24. Pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmalarına ait renk koordinatları 263
Çizelge 4.25. Farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 269
Çizelge 4.26. Farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 270
Çizelge 4.27. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle değişik koşullarda boyanmalarına ait renk koordinatları 272
Çizelge 4.28. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemlerini gören ve boyanan karışım kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 278
Çizelge 4.29. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemlerini gören ve boyanan karışım kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 279
Çizelge 4.30. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk koordinatları 281

Çizelge 4.31. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde reaktif boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları 285
Çizelge 4.32. %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası direkt boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk koordinatları 289
Çizelge 4.33. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları 292
Çizelge 4.34. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile pH 4,5'te boyanmasına ait renk koordinatları 296
Çizelge 4.35. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile nötr ortamda boyanmasına ait renk koordinatları 298
Çizelge 4.36. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları 300
Çizelge 4.37. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 308
Çizelge 4.38. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 310
Çizelge 4.39. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerindeki banyolarda reaktif boyanmalarına ait renk koordinatları 314
Çizelge 4.40. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları 318
Çizelge 4.41. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları 321
Çizelge 4.42. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları 323
Çizelge 4.43. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 332
Çizelge 4.44. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 333
Çizelge 4.45. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanmalarına ait renk koordinatları 334
Çizelge 4.46. Kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 341
Çizelge 4.47. Kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 342
Çizelge 4.48. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle kitosan aplikasyonu sonrası değişik koşullarda boyanmalarına ait renk koordinatları 343
Çizelge 4.49. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemleri devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve boyanan karışım kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları 350
Çizelge 4.50. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemleri devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve boyanan karışım kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları 351
Çizelge 4.51. Polimerle modifikasyonundan sonra asit ve dispers boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk koordinatları 358
Çizelge 4.52. Polimerle modifikasyona tabi tutulan ve farklı reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk koordinatları 362
Çizelge 4.53. Polimer uygulanan %100 PET kumaşın beyazlık ve sarılık indeksleri .. 366

Çizelge 4.54. Polimerle modifikasyon ve boyama işlemlerine tabi tutulan bazı PET kumaşlara ait haslıklar.....367
Çizelge 4.55. Bazı PET kumaş numunelerine ait eğilme rijitlikleri 369

1. GİRİŞ

Günümüzde ulaşılmış refah seviyesinin dünya üzerindeki tüm bireyler için insanca yaşama koşullarını iyileştirecek biçimde yaygınlaştırılması ve sürdürülebilir olabilmesi için kaynakların ekonomik kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Hızla değişen moda ve trendler, ucuzlayan ürünler ve artan nüfus tekstil tüketimini her geçen gün arttırırak kaynakların ciddi anlamda tükenmesine ve kirlenmesine neden olmaktadır. Bu durum çevreyle ilgili artan toplumsal bilinç ve ağır yaptırımlara sahip yasaların yürürlüğe girmesiyle birlikte ele alındığında ise sürdürülebilir üretim bir zorunluluk haline gelmiştir.

İnsanlığın ortak sorunlarının çözümü için her düzeyde katkının önemli olduğu sürdürülebilir gelişme anlayışı, işletmeler açısından ekonomik performansın tek başına yeterli olmadığına, bunun yanında kaynakların etkin yönetimine, geleceğin ihtiyaçlarını karşılayabilecek ürün ve hizmet üretebilme yeteneğine, çevre ve toplum duyarlılığına, çalışanların gelişiminin ve güvenliğinin sağlanmasına ihtiyaç olduğuna vurgu yapmaktadır.

Tekstil sektörü yüksek miktarda temiz su, enerji, kimyasal madde tüketen ve önemli miktarda atık oluşturan sektörlerin başında gelmektedir. Bu durumu bir kişinin yıllık tekstil ürünü tüketiminin yaklaşık 40 kg olması da desteklemektedir. Dolayısıyla sürdürülebiliğin tekstil sektörü için anlamlarından birisi çevreci proseslerin ve kimyasalların geliştirilmesi zorunluluğunun ortaya çıkması olmuştur. Bu anlamda tekstilde ekolojik malzemelerin kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Biyo-teknoloji en basit haliyle biyolojiye dayalı bir teknolojidir. Bu teknoloji ile yaşamlarımızın ve gezegenimizin sağlığını iyileştirmeye yardımcı olan teknolojiler ve ürünler geliştirmek için hücresel ve biyo-moleküler süreçler kullanılmaktadır. Aslında altıbin yılı aşkın zaman önce kullanılan bu teknoloji 1970'lerden itibaren daha detaylı bilinmekte ve kullanılmaktadır. Genin fonksiyonlarının ve bunların hücrelerin metabolizmalarıyla ilişkisinin daha iyi anlaşılmasıyla modern biyo-teknoloji çağı başlamıştır ve 21. yüzyılın anahtar teknolojilerinden biri olarak kabul edilen biyo-teknoloji, günümüzde birçok endüstriyel alanda başarıyla uygulanmaktadır. Biyo-

teknolojinin tekstildeki kapsamı şimdilik enzim teknolojisinin kullanımıdır. Protein yapıdaki bu katalizörler birçok tekstil terbiye işleminde başarıyla kullanılmaktadır.

Tekstil liflerinin üretim oranları sentetik liflerden poliesterin, doğal liflerden ise pamuğun en çok tercih edilen lifler olduğunu göstermektedir. Pamuğun yeterli seviyedeki mekanik özelliklerinin yanı sıra üstün konfor karakteristikleri tekstilin birçok alanında kullanılmasını sağlamaktadır. Sentetik liflerin tüketimini; doğal liflere ulaşmadaki zorluk, bu liflerin genel olarak iyi derecedeki mekanik özellikleri ve kullanım kolaylıkları arttırmaktadır. Poliesterin de sentetik lif pazar payında en yüksek değere sahip olması üstün mekanik özellikleri ve çeşitli yöntemlerle geliştirilebilen konfor özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Herhangi bir tekstil lifi tek başına son kullanıcının tüm gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu sorunun çözüm yollarının en önemlilerinden birisi de liflerin harmanlanarak bir arada kullanılmasıdır. Bu bilgiler ışığında en çok tercih edilen lif karışımının poliester/pamuk olması şaşılacak bir durum değildir; ancak bu kumaşların terbiyesi her zaman tekstilde sorunlu alanlardan birisidir.

Bu çalışma kapsamında poliester/pamuk karışım kumaşların ön terbiyesinde ve boyanmasında çevre dostu yaklaşımlar incelenmiştir. Yapılan çeşitli proses tasarımlarının amacı boyamadan önce gerçekleştirilen çeşitli modifikasyonlarla karışım kumaşların aynı banyoda tek adımda ve tek boyarmadde ile boyanabilirliğini sağlayarak konvansiyonel yöntemlere alternatif çevreci yaklaşımlar sunabilmektir. Bu amaçla modifikasyon işlemlerinde kullanılan enzimlerin ve/veya kitosanın karışım kumaşların tek adımda boyanabilirliğine etkileri incelenmiştir. Bu işlemlerin karışım kumaşların boyanma davranışlarına etkilerini daha iyi anlamak için bu işlemlerin bileşenler üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Karışım kumaşların ekolojik boyanma davranışını iyileştirmesi anlamında karışımda poliester yerine katyonik boyanabilir poliester kullanılması durumunda bu kumaşın enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu devamındaki boyamalara nasıl cevap verdiği de incelenmiştir. Enzimlerle gerçekleştirilen modifikasyonda farklı enzimlerin tek başlarına ve kombine halde kullanımlarının farklı boyarmaddelerle gerçekleştirilen boyamaların renk koordinatları ve renk kuvvetleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Enzimatik modifikasyona ilave olarak doğada en bol bulunan polimerlerden biri olan kitinden elde edilen kitosanın da kumaşlara

aplikasyonunun boyamaya etkileri gözlemlenmiştir. Ana bileşen olan poliesterin enzimlerle ve kitosan ile yapılan modifikasyonlarının yanı sıra kimyasal modifikasyonu da araştırılmıştır. Bu modifikasyonda kullanılan guanidin bazlı polimerin poliesterin çeşitli koşullarda farklı boyarmaddelerle boyanma davranışına etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmaların sonuçları bütün numunelere yapılan renk ölçümleri ve haslık testleri ile değerlendirilmiştir. Numunelerin bazılarına yapılan yüzey analiz testleri, hidrofilite ve ağırlık kaybı analizleri ile sonuçlar detaylandırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Pamuk, Yapısı ve Özellikleri

Pamuk, yün, ipek ve jüt lifleri ticari önem kazanmış başlıca doğal liflerden bazılarıdır. Doğal lifler, sentetik liflerde bulunmayan bazı özel karakteristik özellikler nedeniyle hâlâ ticari önemini korumaktadır; bu nedenle pamuk lifleri hâlâ "liflerin kralı" ipek ise "liflerin kraliçesi" olarak kabul edilmektedir. Pamuk lifi, tarihçilere göre, ilk defa Hindistan'da yetiştirilmiş ve dokunmuştur (Murthy, 2016c).

Tüm bitkiler değişen oranlarda selülozdan oluşmaktadır. Pamuk liflerinin yaklaşık %90'ı selülozdur ve bu lif doğanın en bol polimeri olan selülozun en saf şeklidir. Pamuk liflerindeki selüloz aynı zamanda tüm bitki lifleri arasında en yüksek moleküler ağırlığa ve en yüksek yapısal düzene sahip olandır. Bu sebeple doğanın en bol polimerinin düzenli yapısına sahip olan pamuk, birinci sınıf bir lif ve biyo-kütle olarak görülmektedir (Hsieh, 2007).

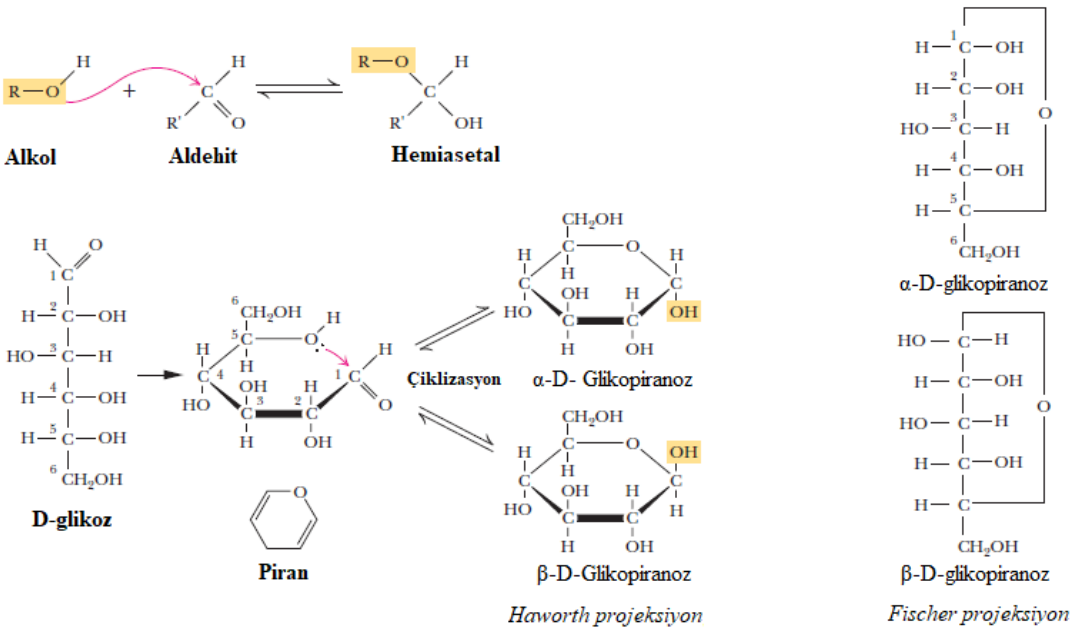
2.1.1. Selüloz

Karbonhidratlar $(CH_2O)n$ temel moleküler formülüne sahiptir. Bu formüldeki n'nin değeri 3 veya daha fazla olabilir. Karbonhidratlar monosakkaritler (ve bunların türevleri), oligosakkaritler ve polisakkaritler olarak üç gruba ayrılır. Monosakkaritler ayrıca basit şekerler olarak adlandırılır ve hafif koşullar altında daha küçük şekerlere bölünemez. Oligosakkaritler, adlarını Yunanca'da az anlamına gelen "oligo" kelimesinden alır ve iki ile on basit şekerden oluşur. Disakkaritler doğada yaygın olarak bulunmakla birlikte trisakkaritler de sıklıkla meydana gelir. Dört ile altı şeker birimli oligosakkaritler genellikle kovalent olarak diğer moleküllere bağlanır. Adından da anlaşılacağı gibi polisakkaritler, basit şekerlerin ve bunların türevlerinin polimerleridir. Doğrusal veya dallı yapıda olabilirler ve yüzlerce, hatta binlerce monosakkarit birimi içerebilirler. Polisakkaritlerin moleküler ağırlıkları 1 milyon veya daha fazladır. Polisakkaritler, depolama malzemeleri, yapısal bileşenler veya koruyucu maddeler olarak işlev görür. Dolayısıyla, nişasta, glikojen ve diğer depolama polisakkaritleri hücreler için enerji

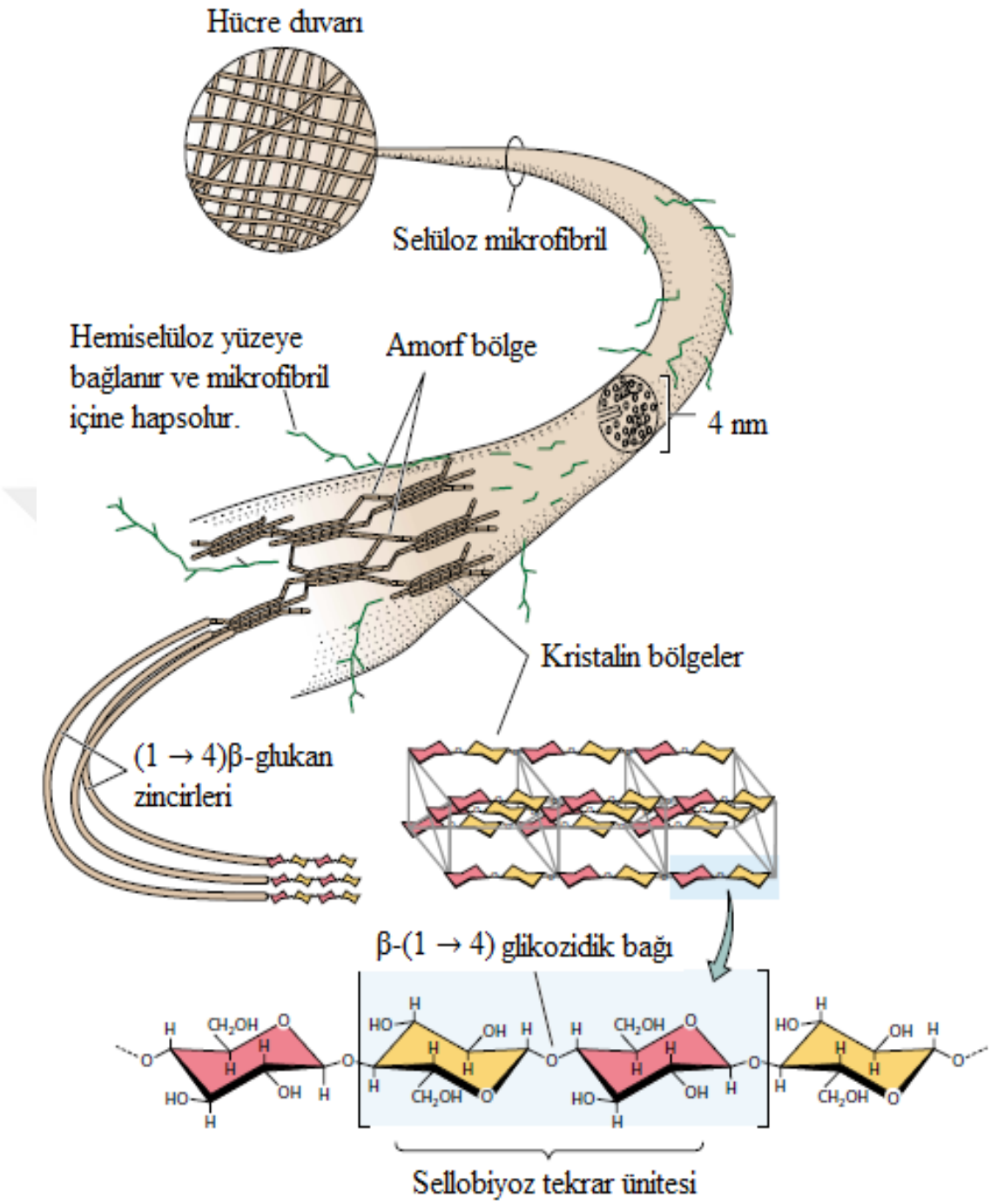
rezervleri sağlar. Selüloz ve kitin ise sırasıyla yeşil bitkilerin ve eklembacaklıların iskeletleri için güçlü bir destektir.

Yapısal polisakkarit olan selüloz hemen hemen tüm bitkilerin hücre duvarlarında bulunur. Selüloz fiziksel yapının oluşumundan ve bu yapının mukavemetinden sorumlu olan temel bileşenlerden biridir. Tekstil malzemesi olarak çok kullanılan pamuk, neredeyse saf selülozdur. Selülozun türevleri de geniş kullanım alanı bulmuştur (Carrett ve Grisham, 2010).

Selüloz (1 → 4) bağıyla bağlanan β-D-glikopiranoz alt birimlerinin bir homopolimeridir; bu nedenle selüloz bir β 1,4-glukandır. Tüm bitkilerin hücre duvarlarında ve bazı bakterilerde bulunan selüloz yeryüzünde en bol bulunan doğal polisakkarittir. β 1,4-glikozidik bağlantısının ortaya çıkardığı stereokimya, her bir glikoz halkasının komşusuna göre 180° döndüğü doğrusal bir glukan zinciri oluşturur. Bu, tekrar eden birimin glikoz değil sellobiyoz olduğu anlamına gelir (Şekil 2.1). Birkaç selüloz zinciri hem zincir içi (molekül içi) hem de zincirler arası (moleküller arası) hidrojen bağları ile stabilize olan bir kristalin veya parakristalin kafes oluşturmak için bir araya gelmektedir. Birbiriyle yan yana uzanan birkaç düzine zincir mikrofibril veya fibril olarak bilinen yapıyı oluşturmak için birbirine bağlanmaktadır (Şekil 2.2). Bir selüloz zincirindeki hidroksil gruplarının çoğu bu bağlanmalarda kullanılır ve bu da düz ve güçlü bir makromolekül oluşumunu sağlamaktadır. Selüloz, en güçlü ve dayanıklı doğal malzemelerden biridir (Srivastava, 2002).

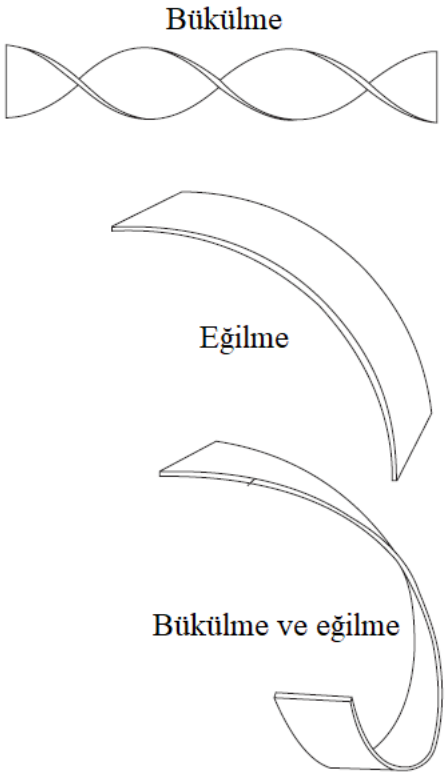


Şekil 2.1. D-glikoz, β ve α-D-glikopiranoz yapıları (Carrett ve Grisham, 2010)



Şekil 2.2. Selüloz mikrofibril yapısal modeli (Taiz ve Zeiger 2002)

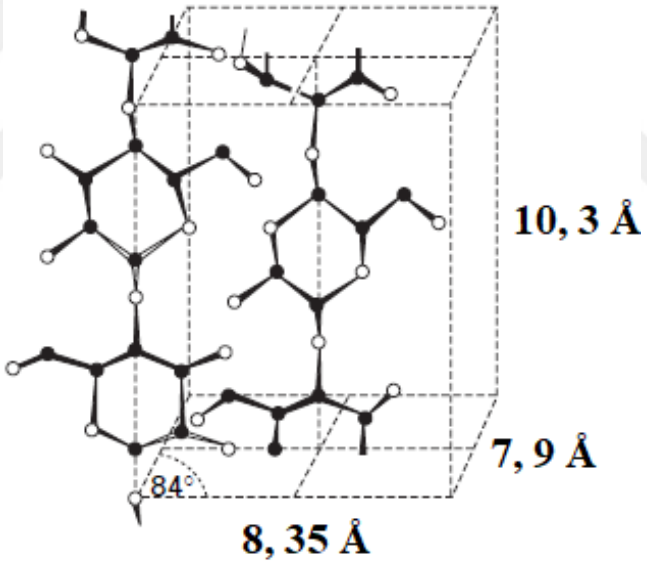
Selüloz molekülü şerit şeklindedir ve bu şeritlerin Şekil 2.3'te gösterildiği gibi önemli ölçüde eğilme ve bükülme yetenekleri vardır.



Şekil 2.3. Şerit benzeri selüloz molekülünün eğilme ve bükülme davranışları (Morton ve Hearle, 2008a)

Selülozun çözünmesiyle ilgili problemler nedeniyle, molekül ağırlıklarının dağılımının tam olarak belirlenmesi zordur. Doğal selüloz liflerinde zincirlerin yaklaşık 10^4 adet glikoz halkası içerdiği tahmin edilmektedir; bu nedenle tüm zincir yaklaşık 5 μm uzunluğunda ve 8×10^{-4} μm genişliğindedir. Bu uzunluk/genişlik oranı bir pamuk lifindeki oran ile yaklaşık aynıdır. Rejenere selülozik liflerin eldesinde zincir uzunluğu önemli ölçüde azaltılmaktadır. Bu durum bir ikilemi göstermektedir. Artan zincir uzunluğu life daha iyi mekanik özellikler verirken, liflerin çekimini olanaksız kılmaktadır.

Selüloz, hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarının molekülleri tabakalara bağladığı kafeslerle kristalleşir ve tabakaların arasında daha zayıf Van der Waals kuvvetleri vardır. Doğal selülozun kristal yapısı selüloz I olarak bilinir; ancak kesin şekli hakkında hâlâ bazı belirsizlikler vardır. Meyer ve Misch 1937 tarafından önerilen yapının biraz değiştirilmiş versiyonu Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Bu lifler, derişik sodyum hidroksit çözeltisi ile işlemden geçirilerek merserize edildiğinde selüloz I, selüloz II kristal yapısına dönüşür ve bu yapının a ve b boyutları selüloz I' e yakındır. Rejenere selüloz lifleri de selüloz II kristal yapısına sahiptir. Selülozun farklı kristal yapılarına ait özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Genel olarak selüloz I'in zincirleri aynı yöne bakan paralel bir yapıda iken, selüloz II'nin paralel olmadığı düşünülmektedir. Monomerik glikoz moleküllerinden farklı olarak kristaller suda çözünmezken, sadece sodyum hidroksit ve bazı çözücüler tarafından bozunabilir (Hearle, 2007; Morton ve Hearle, 2008a).



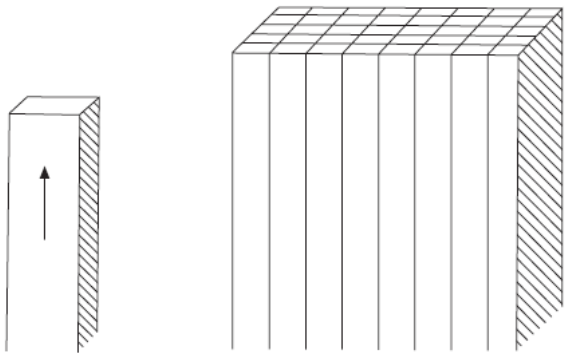
Şekil 2.4. Selüloz I kristal kafesinin şematik görünümü (Meyer ve Misch, 1937)

Çizelge 2.1. Selüloz kristal yapıları (Mishra, 2005)

Selüloz	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**β (°)**
Selüloz I	8,35	10,3	7,9	84
Selüloz II	8,10	10,3	9,1	62
Selüloz III	7,74	10,3	9,9	58
Selüloz IV	8,11	10,3	7,9	90
Bağ	Hidrojen	Kovalent	Van der Waals	
Stabilite (kcal/mol)	15	50	8	

2.1.2. Pamuğun ince yapısının entegre görünümü

Doğal selülozun önemli bir özelliği ince mikrofibriller halinde toplanmasıdır. Parçalanmış materyalin yüzeylerinin incelenmesi nihai mikrofibriler dokunun varlığını göstermiştir. Biyolojik kanıtlar büyüyen hücrelerde enzim komplekslerinin glikoz moleküllerini uzun zincirli selüloz moleküllerine birleştirdiğini ortaya çıkarmıştır. Bunlar doğal olarak yaklaşık 4 nm kalınlığa sahip mikrofibrilleri oluşturmaktadır. Pamuğun ince yapısı Manley (1965) tarafından önerildiği gibi, amorf bölgeleri olmayan ince mikrofibrillerin bir birleşimidir. Kristalleşme, serbest enerjinin en aza indirilmesi ile ortaya çıkmaktadır. En güçlü çekimler moleküllerin kenarlarında olduğundan (Şekil 2.5A), minimum enerji formu muhtemelen Şekil 2.5B'de gösterilen tipte şerit benzeri kristaldir (Morton ve Hearle, 2008a).

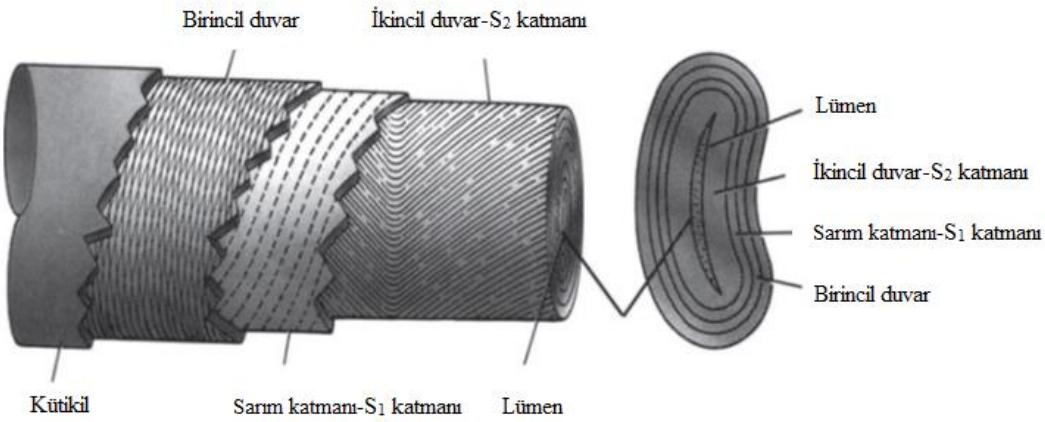


Şekil 2.5. Selüloz molekülü: A) tek selüloz molekülünün şematik gösterimi, B) mikrofibril içine montajı (Morton ve Hearle, 2008a)

Fibrillerin zincirleri arasında bulunan hidrojen ve Van der Waals bağları fibrillerin düz tabakalar veya lameller halinde kristalleşmesini sağlamakta ve bunlar daha sonra paralel tabakalar halinde istiflenmektedir. Model (bkz. Şekil 2.5) çok basit ve düzenlidir, mevcut olduğu bilinen yapısal bozuklukları dikkate almamaktadır (Morton ve Hearle, 2008a).

2.1.3. Pamuk lifinin yapısı ve fiziksel özellikleri

Pamuk lifinin içyapısı kristalin mikrofibrillerin eş merkezli çok tabakalar halinde düzenlendiği hücre duvarlarından oluşur. Pamuk lifinin yapısı Şekil 2.6'da gösterildiği ana bölümlere ayrılmıştır.



Şekil 2.6. Pamuk lifinin yapısal özellikleri (Farag ve Elmogahzy, 2009)

Birinci tabaka kütikül tabakası veya lifin derisidir. Pektin ve proteinli yapıları içeren bu mumsu ve pürüzsüz tabaka pamuk lifinin düzgünlüğü ve işlenmesi sırasında önemli etkilere sahiptir. Bu özelliklerine rağmen birkaç molekül kalınlığında çok ince bir katmandır, bu da onu şiddetli yağmur ve yüksek sıcaklık gibi çevresel etkilere karşı savunmasız kılar. Hidrofilleştirme sırasında, bu katman kaldırılır, bu da lif-lif sürtünmesindeki artışı ve hidrofilleştirilmiş bir lif demetinin demet mukavemetindeki artışı açıklar (El Mogahzy, 2008).

Yapının ikinci kısmı birincil duvardır. Bu duvar ince fibrillerin oluşturduğu selülozik bir ağdır. Birincil duvar, her bir katmanın lif ekseni etrafında yaklaşık 20-30° döndüğü spiral fibril kılıfı olarak görselleştirilebilir. Bu duvarın kalınlığı, pamuk lifinin olgunluk derecesi ile ilişkilidir; duvar ne kadar kalınsa, olgunluk o kadar yüksek olur. Genel olarak, oldukça olgun pamuk lifleri, diğer her şey eşit olmak üzere, olgunlaşmamış liflere göre daha yüksek mukavemet değerleri verir. Çok ince kılcal damarlardan oluşan iyi organize edilmiş bir sistem olan birincil duvar pamuklu malzemenin yüksek ıslanma-kuruma performansına önemli katkı sağlamaktadır.

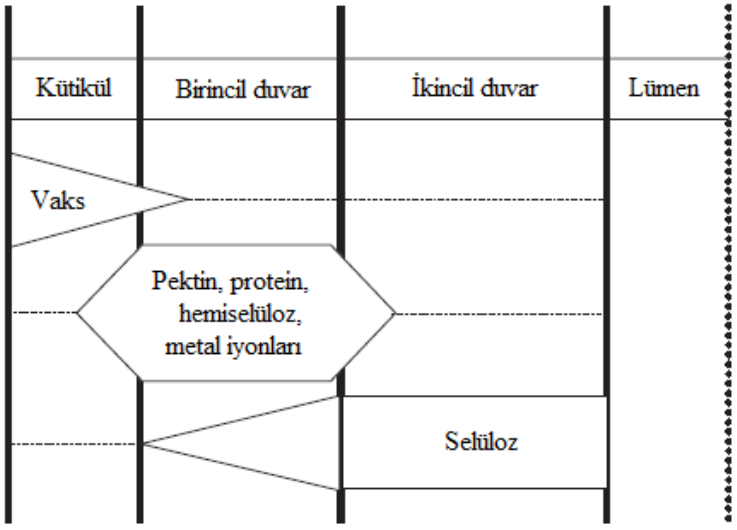
Sarım katmanı veya S1 katmanı da denilen ve yapının üçüncü bölümü ikincil kalınlaşmanın ilk tabakasıdır ve yapı olarak birincil duvardan veya ikincil duvarın geri

kalanından farklıdır. Lif ekseni etrafında yaklaşık 40-70° açılarla hizalanan fibriller "ağ" modeli oluşturur.

Dördüncü kısım, pamuk lifinin ana bölümünü oluşturan eş merkezli saf selüloz katmanlarından oluşan ikincil duvardır (S2 katmanı olarak da adlandırılır). İkincil duvar fibrilleri, lif eksenine yaklaşık 45°'lik açıda uzanırken bu yönelim lif çekirdeğine veya lümene yaklaştıkça fibril eksenine paralel hale gelmektedir. İkincil duvarın kalınlığı lifin inceliğini belirler ve olgunluğunu tanımlar. İkincil duvarın gelişmesi life yapı ve rijitlik sağlar.

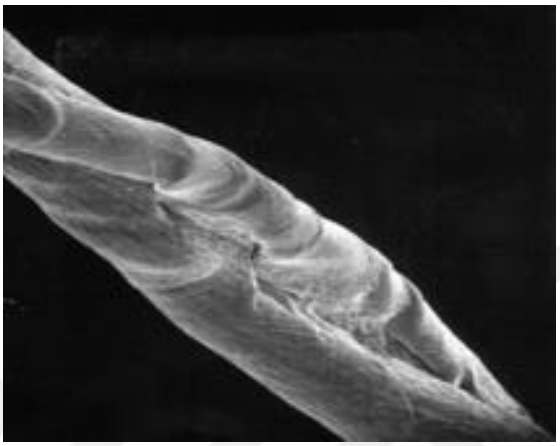
Beşinci kısım, ikincil duvarı altıncı kısımdan veya lümenden ayıran bir katman olan lümen duvarıdır. Belirli reaktiflere karşı ikincil duvar katmanından daha dirençlidir.

Son olarak, lümen, lif ekseni boyunca uzanan içi boş bir kanaldır. Büyüme döneminde canlı protoplastlarla doludur. Lif olgunlaştıktan ve koza açıldıktan sonra protoplast kurur ve lümen doğal olarak çöker (El Mogahzy, 2008; Elmogahzy ve Farag, 2018). Şekil 2.7'de pamuk yapısının modeli verilmiştir.



Şekil 2.7. Pamuk yapısının modeli (Hardin, 2010)

Pamuk lifinin mikroskobik görüntüsü lifin uzunluğu boyunca bükülmüş bir şerit halinde olduğunu hemen ortaya çıkarmakta ve bu da Şekil 2.8'de verilmektedir. Pamuk lifinin kıvrımlı yüzeyi büyük ölçüde lümen çökmesine atfedilir ve eğimli fibril düzenlenmesi ile güçlendirilir. Olgun liflerin bükülme değeri genel olarak yaklaşık 20-40 bükülme/cm'dir (Elmogahzy ve Farag, 2018).



Şekil 2.8. Pamuk liflerinin dönüşleri (Farag ve Elmogahzy, 2009)

Pamuk lifinin bir diğer önemli yapısal özelliği bir ucunun incelerek sivrilirken, diğer ucunun tohuma birleşerek liflenmesidir. Diferansiyel yüzey etkisinin varlığı iki gözlemle desteklenmiştir; uç bölgenin lifin kökünden daha düşük bir kıvrım açısı ve daha düşük yüzey alanıdır. Ayrıca, pamuk lifinin kök kısmının sürtünmesinin uç bölgeden daha yüksek olduğu ve bu farkın özellikle düşük seviyelerdeki yüklerde önemli olduğu bulunmuştur.

%60-80 kristalinite oranı ile yüksek derecede düzenli olan pamuk lifi aynı zamanda orta ile yüksek derecede oryantasyon sergiler. Lifler için moleküler yönelim genellikle çift kırılma indisi kullanılarak incelenir. Bir çift kırılma indeksi tamamen izotropik malzeme için sıfırdan 0,05'in üzerine kadar çıkabilir. Pamuk lifinin çift kırılma indeksi 0,04 ile 0,09 arasında değişebilir. Belirli bir pamuk lifi içinde bu indeks uçtan (0-0,008) lifin köküne (0,04'ün üzerinde) doğru yükselir. Sentetik liflerde çift kırılma, filamentlerin üretimi ve çekilmesi sırasında kontrol edilebilir.

Sentetik liflerin aksine, pamuk lifleri çap, uzunluk, olgunluk, mukavemet, renk vb. gibi özelliklerinde büyük ölçüde değişkenlik göstermektedir. Hatta tek bir pamuk lifi bile uzun ekseni boyunca boyut ve mukavemet özelliklerinde farklılıklar sergiler.

Pamuk lifinin mukavemeti 12 gf/tex-45 gf/tex gibi geniş bir aralıkta olabilir. Bu durum, farklı pamuk türlerinin yapısal parametrelerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Lif mukavemeti üzerinde önemli bir etkiye sahip olan temel parametrelerden biri moleküler oryantasyon derecesidir. Pamuk söz konusu olduğunda bu parametre büyük ölçüde lif ekseni etrafında dönen fibrillerin açısını yansıtır ve bu açı ne kadar küçükse, yönelim derecesi o kadar yüksek olur. Lif mukavemetini etkileyen diğer bir parametre de moleküler ağırlıktır ve genel olarak aralarında pozitif ilişki vardır. Farklı pamuk türlerinin karşılaştırması lif mukavemetinin olgunluk ve uzunluk ile pozitif, incelik ve uzama ile negatif ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır (Farag ve Elmogahzy, 2009).

Bu korelasyonlardan bazıları Çizelge 2.2'de listelenmiştir.

Çizelge 2.2. Mukavemet parametreleri ile diğer lif özellikleri arasındaki korelasyon katsayıları (Farag ve Elmogahzy, 2009)

	Mukavemet	Uzama
Mukavemet	1	
Uzama	-0,712	1
İncelik	-0,399	0,275
Olgunluk	0,694	-0,371
HVI Uzunluk	0,924	-0,524
Viskozite	0,85	-0,4

Kopma uzaması kopmadaki yüzde uzamadır. Lif uzaması bir lifin esneme kolaylığının derecesini kısmen yansıtır. Kopma mukavemetine göre yüksek kopma uzamasına sahip bir lifin küçük yükler altında kolaylıkla esneyebildiği bilinmektedir.

Tek bir pamuk lifinin uzama davranışı onu etkileyen faktörlerin çokluğu nedeniyle oldukça karmaşık olabilir. Bir pamuk lifi tipik olarak işlem sırasında liflerin birbirine tutunması için doğal kıvrım sergiler; sonuç olarak tek lif mukavemet testlerinde life yapılan ilk yükleme bu kıvrımın giderilmesinde harcanabilir ve bu da lif uzama değerlerinin çok yüksek çıkmasına sebep olur. Lif demetleri mukavemet testlerinde, pamuk lifleri testten önce taranır, bu da büyük miktarda kıvrımın giderilmesine yardımcı olur; aynı zamanda lifleri gereksiz yere uzatabilir. Bu durum lif demetinin gerçek uzama değerinin belirlenmesinde hataya yol açabilir.

Lifin kopma uzaması ipliğin kopma uzamasını doğrudan etkilemektedir. Yani, yüksek kopma uzamasına sahip lifler, yüksek kopma uzamasına sahip iplikler elde edilmesini sağlamaktadır. Bu nokta, pamuk ipliklerinin dokunmadan önce haşıllanması (tüylülüğü azaltmak ve aşınma direncini artırmak için) gerektiği için kritiktir. Haşıllama işlemi kaçınılmaz olarak iplik uzamasını azaltacaktır. Bu, dokuma sırasında iplikte istenmeyen sertliğe yol açar; bu nedenle yüksek uzama oranlarına sahip liflerin kullanılması önemlidir, böylece bu liflerden yapılan iplikler, haşıllama sonrası uzamadaki azalmaları tolere edebilecektir.

Lif sertliği, genellikle, mukavemet-gerinim eğrisinin başlangıç eğimi ile belirlenir. Başlangıç modülü olarak da değer ne kadar yüksekse lif de o kadar serttir. Düşük başlangıç modülüne sahip lifler esnek olur. Pamuk lifinin sertliğinin belirlenmesi lif kıvrımından ve lif demetinin hazırlanmasındaki zorluklardan dolayı zordur. Pamuk lifi başlangıç modülü yaklaşık 350-800 gf/tex arasında değişebilir.

Liflerin esnekliği, genel olarak kuvvet uygulanan ve bu kuvvetin ortadan kalkmasıyla liflerin eski boyutlarına dönebilme derecesi ile belirlenir. Pamuk lifi bu işlem sırasında bir miktar kalıcı uzamaya maruz kalacağı için kısmi elastikiyet sergiler. Pamuk liflerinin işlenmeleri ve kullanılmaları sırasında tekrarlı kuvvetlere maruz kalacağı gerçeği göz önüne alındığında, lif esnekliği ile ilgili olan lif uzunluğundaki geri kazanım yüzdesi önemlidir. Pamuk, yaklaşık 1 g/denye kuvvete maruz bırakıldığında uzunluğunun %50'sini geri kazanırken, keten lifi %80'ini geri kazanmaktadır (Farag ve Elmogahzy, 2009).

Doğrusal yoğunluk, birim uzunluğundaki lifin ağırlığıdır ve üreticiler tarafından lif inceliğinin göstergesi olarak kabul edilir. Birimleri denye ve tex'tir. Pamuk liflerinin doğrusal yoğunlukları 1 dtex-3 dtex arasında çeşitlilik gösterir. Bu da ortalama 10-20 µm doğrusal kalınlıklara karşılık gelir. Dünyadaki pamukların çoğu, bu aralığın ortasındadır.

Olgunluk, hücre duvarı alanının aynı çevreye sahip bir daire alanına oranı olarak tanımlanabilir ve olgun lifler için bu değer yaklaşık 0,85'tir. 0,5'ten daha düşük değerlere sahip olan lifler olgunlaşmamış demektir. Uzunluk, incelik ve olgunluk gibi parametreler lif kalitesinin önemli ölçüleridir. Pamuğun hücre duvarının yoğunluğu kuruyken 1,55 g/cm^3, %65 bağıl nemde 1,52 g/cm^3 ve yaş iken 1,38 g/cm^3'tür. Lümen hesaba katıldığında etkin yoğunluk daha düşük olacaktır (Hearle, 2007).

Pek çok lif için statik elektriklenme önemli bir problem iken, pamuk için bu durum geçerli değildir. Pamuğun elektriksel iletkenliği, çok düşük nemlilikler haricinde, yükü hızla dağıtacak kadar yüksektir. Pamuk gibi nem absorbe edebilen lifler için iletkenlik, yüklü iyonların hareketidir. Lifte doğal olarak bulunan tuzlar da elektrik yüklerini taşımak için mevcut olan iyonların sayısını arttırır; bununla birlikte pamuk etkili bir yalıtkandır (Hearle, 2007).

Pamuğun termal özellikleri şöyledir; kuru pamuğun özgül ısısı 1,21 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ (Magee ve diğerleri, 1947), ısı iletkenliği $7{,}1 \times 10^{-4}$ $W \cdot cm^{-1} \cdot {}^{\circ}C^{-1}$ (Rees, 1946), genleşme katsayısı 4×10^{-4} K^{-1}' dir. Pamuk yaklaşık 200 °C'de su kaybı ile kömürleşerek dekompoze olur. Illingworth (1953), 100 °C'de 20 gün bekleyen pamuğun mukavemetinin %8 ve 80 gün bekleyenin %32, aynı sürelerde 130 °C'de bekleyenlerin ise sırasıyla %62 ve %90 azaldığını raporlamıştır.

Pamuğun ekonomik değerini ve algılanan kalitesini belirleyen fiziksel özelliklerinden ilki olan renk daha önce renk skalaları kullanılarak görsel olarak değerlendirilirken, günümüzde renk ölçümü cihazlarla yapılmaktadır (Delhom ve diğerleri, 2018).

Nepsler, lifler veya bunların içine dahil olan tohum kabuğu parçası gibi yabancı maddeleri de içeren dolaşık lif kümesi olarak tanımlanır (Van der Sliujs ve Hunter, 1999). Pearson

(1933) nepsleri 15'e, Lord (1948) ise 5 kategoriye ayırmıştır; ancak genel olarak nepslerin biyolojik/ham ve proses/mekanik olmak üzere iki geniş gruba ayrılabileceği kabul edilmektedir (Mehta ve diğerleri, 1990). Biyolojik/ham nepslerin genellikle tohum kabuğu parçaları gibi yabancı madde içeriğinden veya boşa çıkan tohumdan kaynaklandığı bulunmuştur. Proses/mekanik nepsler ise esas olarak liflerin tohumdan itibaren işlenmesi sırasında ortaya çıkar. Neps oluşumu lif olgunluğundan büyük ölçüde etkilenir. İşlenmeleri sırasında olgunlaşan liflerin neps oluştuma olasılıkları olgunlaşmayan liflere kıyasla daha azdır (Anthony ve diğerleri, 1988). Nepsler daha az miktarda boyarmadde emer ve gelen ışının ipliğin gövdesinden yansıma açısını değiştirerek nihai ürünlerde kusura sebep olur. Nepsler genellikle gram pamuk başına sayı olarak belirlenir (Delhom ve diğerleri, 2018).

Pamuk lifinin doğal parlaklığı lif şekli ve parlaklığı tarafından belirlenir. Parlaklık lifin ağırlığına, uzunluğuna, çapına, inceliğine veya kıvrımına bağlıdır. En yüksek parlaklık dairesel kesitli lifle elde edilir. Parlak bir iplik üretmek için lifin parlaklığının yanı sıra lif uzunluğu bir diğer önemli faktördür. Aynı parlaklıkta iki pamuk kullanıldığında daha uzun lif daha parlak iplik vermektedir.

Pamuk liflerinin paketlenmesindeki kusurlar lifin nemi absorbe edebilmesini sağlar. Nem emilimi, liflerin yüzeyinde gerçekleşir. Ortalama olarak her bir glikoz birimindeki üç hidroksil grubundan biri nem emilimini sağlar. Pamuktaki nem miktarı maruz kaldığı havanın bağıl nemine ve sıcaklığına bağlıdır. Lifin nem absorbsiyonu, bağıl neme karşı sıcaklıktan daha hassastır ve sıcaklıktaki küçük değişikliklerde nem değeri değişmez. 25 °C'de %40 bağıl nemde pamuğun nem alma değeri yaklaşık %5,8 iken, %90 bağıl nemde bu değer %12'ye kadar çıkabilir. 22 °C'de %65 bağıl nemde bu değer %8,3'tür. Daha yüksek nemde, kristalin olmayan bölgelerdeki hidrojen bağlarının kopması ve hidroksil gruplara erişimin artması lifin daha fazla nem absorblamasını sağlar. Ayrıca, daha yüksek bağıl nemde absorpsiyon doğrudan absorbe edilmiş suyun üzerine olur. Buna genellikle "dolaylı absorpsiyon" denir (Mishra, 2005).

2.1.4. Pamuk lifinin kimyasal özellikleri

Pamuğun ana bileşeni selüloz olmasına rağmen yapısında selüloz haricinde maddeler de vardır. Olgun bir pamuk lifinin bileşimi Çizelge 2.3'te gösterilmiştir (McCall ve Jurgens, 1951).

Çizelge 2.3. Olgun pamuk lifinin bileşimi (McCall ve Jurgens 1951'den değiştirilerek alınmıştır)

İçerik	Tipik (%)	Aralık (%)
Selüloz	94	88-96
Protein (Nx 6,25)	1,3	1,1-1,9
Pektik maddeler	0,9	0,7-1,2
Kül	1,2	0,7-1,6
Vaks	0,6	0,4-1
Organik asitler	0,8	0,5-1
Şeker	0,3	
Diğer	0,9	
	100	100

Bitkisel lifler çeşitli safsızlıklar içerir. Hemiselüloz, karbonhidratların genel özelliklerine sahip bir maddedir ve çeşitli bileşiklerin karışımıdır. %18 sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmesi selüloza göre çok daha düşük bir polimerizasyon derecesine sahip olduğunu gösterir. Doğal pamuk, pektik asit türevleri içerir. Pektik asit, altıncı karbon atomunda bir karboksil gruba (CH_2OH yerine) sahip olan ve polisakkarite benzeyen uzun zincirli bir polimerdir. Suda çözünmez, sadece alkali çözeltilerde çözünür. Pamuğun yapısındaki yağların ve vaksların içeriği kolayca sabunlaştırılabilir yağlar (gliserid), zor sabunlaştırılabilen mumsu yapılar (vaks), sabunlaşmayan yağlar, serbest yağ asitleri ve sabun kalıntılarıdır. Yağlar ve vakslar, alkali ortamda yüksek sıcaklıkta sabunla emülsifiye edilerek pamuktan uzaklaştırılabilirler. Vaksların erime noktaları 68 °C-80 °C arasında değişmektedir. Ham pamuktaki azot bileşenlerini proteinler, polipeptidler ve aminoasitler gibi proteinlerin bozunma ürünleri oluşturur. Bu proteinik yapılar pamukta az miktarda bulunmasına rağmen bitmiş malzemelerde istenmeyen etkiler yaratabilir.

Kaynayan alkalide kolaylıkla çözünebilen azot içeren bileşiklerin doğal renkli madde ile bağlantısı olabileceğine inanılmaktadır. Pamuğun yapısındaki mineral maddelerin doğası ve miktarı bir dereceye kadar üzerinde yetiştirildiği toprağın bileşimine bağlıdır. Yaygın olarak bulunan metalik tuzlar; demir, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum tuzlarıdır. Tuzların oranları ve yapıları kesin olarak tespit edilmemiştir; ancak külün incelenmesiyle bulunabilir. Yapılan analiz sonucu külün bileşiminde potasyum karbonat (%44,8), potasyum klorür (%9,9), potasyum sülfat (%9,3), kalsiyum sülfat (%9), kalsiyum karbonat (%10,6), magnezyum sülfat (%8,4), demir oksit (%3) ve aliminyum oksit (%5) olduğu bulunmuştur (Roy Choudhury, 2011b; Trotman, 1970).

Sıcaklığın etkisi

Selülozun termal stabilitesi çok sınırlıdır ve büyük ölçüde sıcaklığa maruz kaldığı süreye bağlıdır. 100 °C'deki sıcaklıkta bile uzun süreli işlem lifin şişme özelliklerini ve boyanabilirliğini olumsuz etkiler. Selüloz 180 °C-200 °C sıcaklıkta sadece kısa süreli ısıtmaya dayanır. 275 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda selülozun dekompozisyonu gerçekleşir. 400 °C-450 °C'de ise gaz halindeki bozunma ürünlerinin tamamı kaybolur ve sert bir kalıntı (karbon) kalır (Sadov ve diğerleri, 1978).

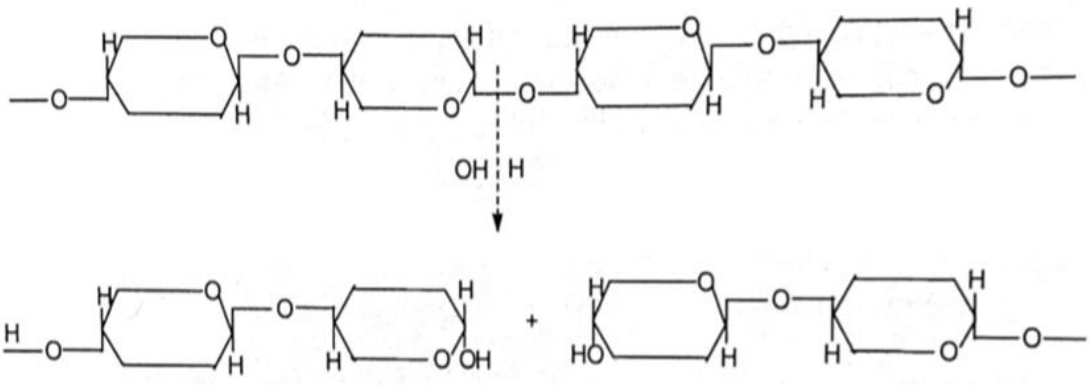
Çizelge 2.4, çeşitli sıcaklıklarda bir saat ısıtıldığında pamuklu kumaşın mukavemetinde gözlenen değişikliklere ilişkin verileri içermektedir.

Çizelge 2.4. Selülozun sıcaklık-mukavemet ilişkisi (Sadov ve diğerleri, 1978)

Sıcaklık (°C)	Kumaş mukavemeti (başlangıç değerinin yüzdesi)
100	100
120	94,4
140	78,4
160	46
180	28

Asitlerin etkisi

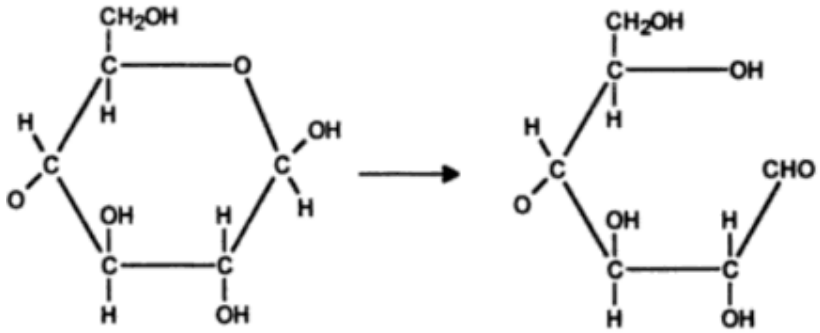
Selüloz makromoleküllerinin yapıtaşı olan glikozlar birbirlerine oksijen köprüleri üzerinden bağlıdırlar ve bunlar asitlere karşı oldukça dayanıksızdırlar. Kısmen hidrolize olmuş ve lifli yapısını kaybetmemiş selüloza hidroselüloz adı verilir (Mishra, 2005).



Şekil 2.9. Hidroselüloz oluşumu (Seventekin, 2012)

Yukarıda da belirtildiği gibi hidroselülozun kimyasal olarak ayrı bir bileşik olmadığı; ancak selüloz ile karışımının ve onun kompozisyonunun hidroliz koşullarına bağlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Hidroselüloz, zayıf alkali çözeltilerde kısmi çözünürlük ve yüksek indirgeme kapasitesi ile karakterize edilir. Selülozun hidroselüloza dönüşümü aynı zamanda lif mukavemetini de azaltır ve ortaya çıkan yapı kolaylıkla toz formuna gelebilir (Sadov ve diğerleri, 1978).

Hidroliz sırasında oluşan alkol uç grubu tautomerik değişime uğrayarak aldehit grubuna dönüşebilir (Şekil 2.10) (Mishra, 2005).



Şekil 2.10. Hidroselülozdaki tautomerik değişim (Mishra, 2005)

Mineral asitler (örneğin nitrik, hidroklorik ve sülfirik asit) özellikle güçlü selüloz bozunmasına neden olurken, fosforik asidin etkisi daha ılımlıdır ve en düşük yıkıma organik asitler (formik, asetik) ve borik asit neden olur.

Asit çözeltilerinin hidrolitik etkisi büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır; örneğin işlem sıcaklığının 80 °C'den 90 °C'ye çıkması, sülfürik asit konsantrasyonunun iki katına çıkmasından daha güçlü bir etki yaratır. 80 °C sıcaklıkta 2 g/l konsantrasyona sahip bir sülfürik asit çözeltisinde 60 dakika kalan pamuk lifinin mukavemeti %25 azalır. Bu sebeple benzer ve daha yüksek konsantrasyonlardaki çözeltiler pamuğun daha düşük sıcaklıktaki ve sınırlı süredeki muamalesi için kullanılabilir. Aksine, çok düşük konsantrasyonlardaki (0,5-3 g/l) sülfürik asit çözeltileri, lif mukavemetinde önemli bir değişikliğe sebep olmaz (Sadov ve diğerleri, 1978).

Yükseltgen ve indirgen maddelerin etkisi

İndirgeyici maddelerin selüloza hiçbir etkisi olmazken, yükseltgen maddeler onu kolayca oksiselüloza dönüştürür. Oksiselüloz, selülozun farklı oksidasyon ürünlerinin karışımına denir. Lifli malzemelerin kimyasal olarak işlenmesi için sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, sodyum klorit, sodyum ve potasyum kloratlar ve kromatlar gibi çeşitli yükseltgen maddelerden ve nitrik asit gibi oksitlenebilen asitlerden büyük ölçüde yararlanılır. Bu reaktifler selülozun fonksiyonel gruplarının az veya çok miktarda oksidasyonuna ve glikozidik bağlarının kopması sonucu zincirlerinin kopmasına neden

olabilir. Yükseltgen maddelerin etkisi lif yüzeyinden içine doğrudur. Selüloz liflerinin uniform olmayan yapısı nedeniyle oksidatif tüm reaksiyonlar aynı anda gerçekleşebilir. Reaksiyona giren kütlenin farklı bölümlerinde sürecin gelişimi farklı ara aşamalarda durabilir. Zincirlerin kopması ilerledikçe lif kırılgan hale gelir ve toz formuna kolaylıkla dönüşür (Sadov ve diğerleri, 1978).

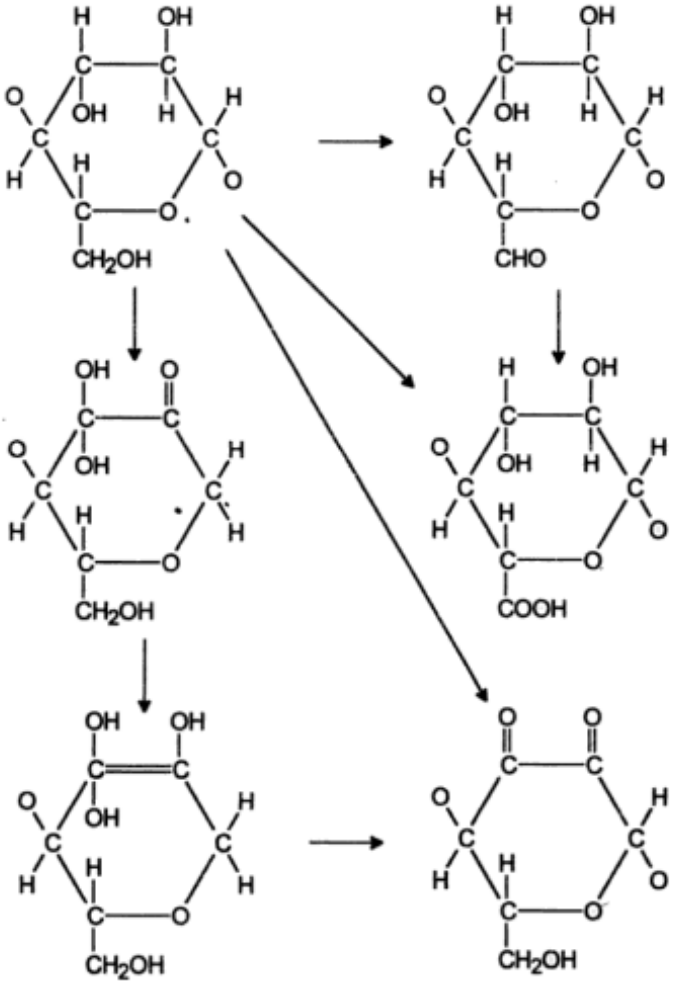
Selülozun yapısal formülü, selülozun her bir anhidro glikoz biriminin birincil ve ikincil alkol grupları içerdiğini gösterir. Birincil alkol grubu oksitlenerek aldehit grubu oluşturabilir (-CHO). Aldehit grubunun oksijen ile daha fazla reaksiyona sokulmasıyla asit grubu (-COOH) elde edilir. İkincil alkol grubu, keto grubuna (=C=O) yükseltgenebilir. Bazen oksidasyonda, ikincil alkol grubu halkanın kopmasıyla iki aldehit grubuna ayrılabilir. Bu aldehit grubu ayrıca karboksil grubuna yükseltgenebilir. Alkol grubunun aldehite ve karboksil grubuna oksidasyonu glikozidik bağlarının bazlara karşı olan direncini düşürür. Sıcaklık yükseldikçe reaksiyonun hızı hızla artar. Depolimerizasyona ek olarak düşük molekül ağırlıklı suda çözünür bozulmuş ürünler de açığa çıkar.

Oksiselüloz yapılarının oluşumu aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Mishra, 2005):

1- Halka açılması olmadan oksiselüloz oluşumu:

   a- İkincil alkolün (C2 veya C3) bir veya her ikisinin aldehit grubuna oksidasyonu,
   b- C2 veya C3'te oluşan aldehit grubunun her ikisinin de ketona oksidasyonu,
   c- Birincil alkolün (C6) aldehite oksidasyonu,
   d- Altıncı karbonda oluşan aldehit grubunun bir karboksilik gruba oksidasyonu ile oluşabilir.

Bu yapıların oluşumu Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Halka açılması olmadan oksiselüloz oluşumu (Mishra, 2005)

2- Halka açılması ile oksiselüloz oluşumu (Mishra, 2005):

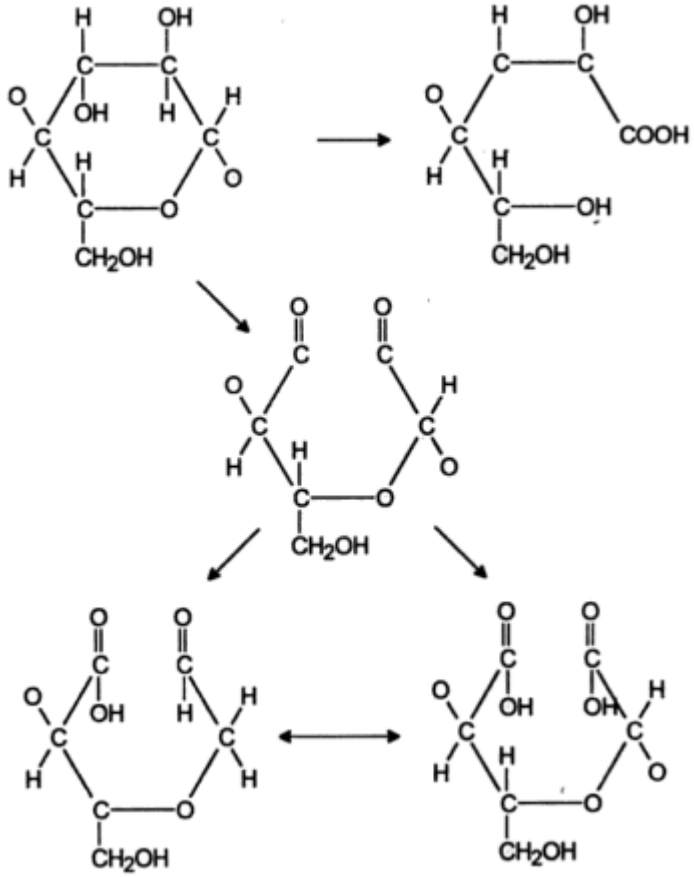
a- Aldehit oluşturmak için ikincil alkol grubunun oksidasyonu ve aynı anda halkanın kopması,

b- C2 ve C3 karbon atomunda oluşan aldehit gruplarından herhangi birinin karboksilik gruba oksidasyonu,

c- C2 ve C3 karbon atomunda oluşan her iki aldehit grubunun karboksil grubuna oksidasyonu,

d- C-1 atomunun bir karboksilik gruba oksidasyonu, oksijen bağının ise halkanın kopmasıyla bir OH grubuna dönüşümü ile oluşabilir.

Bu yapılar Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Halka açılması ile oksiselüloz oluşumu (Mishra, 2005)

Bazların etkisi

Selüloz molekülündeki glikozidik bağların alkalilere karşı direnci oldukça yüksektir. Normal sıcaklıklarda zayıf sodyum hidroksit çözeltilerinin selüloz üzerinde hiçbir etkisi yokken, %1'lik kostik soda çözeltisinde kaynatılan selülozun küçük bir kısmı çözeltiye geçer. Alkali konsantrasyonu arttıkça selüloz çözünürlüğü de önemli ölçüde artar. Sodyum hidroksit, atmosfer oksijen ile birlikte selüloz oksidasyonunu teşvik ederek oksiselüloz formlarının oluşmasına sebep olur.

Normal sıcaklıklarda konsantre sodyum hidroksit çözeltilerinde (>%10), lif şişer, boyu kısalır ve elastik hale gelir. Bu işlemde çekme engellenirse lif parlaklık kazanır. Kimyasal açıdan bakıldığında bu sürecin özü alkali selülozların oluşumu ile alkalinin emilmesidir. Selüloz temel biriminin hidroksil gruplarının alkalilere karşı farklı reaktivite gösterdiği göz önünde bulundurulduğunda reaksiyon koşullarına bağlı olarak selülozun konsantre sulu alkali çözeltileri ile etkileşiminde, hem alkali selüloz hem de selüloz alkolat olabileceği varsayılabilir. Denklem 2.1 ve Denklem 2.2'de sırasıyla alkali selüloz ve selüloz alkolat oluşumu verilmiştir (Sadov ve diğerleri, 1978).

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + NaOH \longleftrightarrow C_6H_7O_2(OH)_3NaOH \quad (2.1)$$

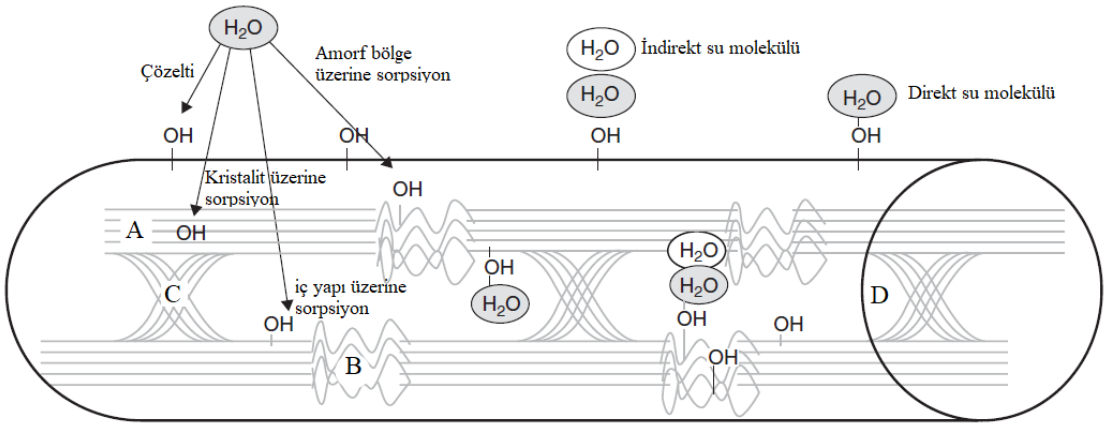
$$C_6H_7O_2(OH)_3 + NaOH \longleftrightarrow C_6H_7O_2(OH)_2ONa + H_2O \quad (2.2)$$

Selüloz lifleri bazlarda belli ölçüde şişerler veya çözünürler. Bu farklılık alkali iyon çapı, alkali konsantrasyonu, selülozun makromolekül uzunluğu ve reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır. Genel olarak alkali iyon çapının büyümesi o bazın selüloz liflerini çözme veya şişirme yeteneğini azaltır; çünkü bazın çevresindeki su halkası küçülür. Makromolekül zincir uzunluğunun artması da lifin baz içindeki çözünürlüğünü azaltır. Buna göre rejenere selüloz lifleri doğal selüloz liflerine göre daha çok çözünür.

Kupraamonyum hidroksit (CUAM) ve kuprietilendiamin (CUEN) gibi bazı kompleks ve tetra-etil-amonyum hidroksit gibi kuvvetli organik bazlar da selüloz liflerini tamamen çözer. Metil amin/hegsilamin karışımları veya etilendiamin bazı organik aminler ise liflerin kristalin bölge miktarını azaltarak bunların reaksiyona girmelerini kolaylaştırır (Seventekin, 2012).

Suyun etkisi

Doğasında hidrofilik çok sayıda hidroksil grubu bulunmasına rağmen selüloz suda çözünmez ancak sınırlı olarak şişebilir. Bu durum muhtemelen moleküller arası hidrojen ve Van der Waals bağlarının varlığından kaynaklanır. Selülozun nem sorpsiyonunun şematik gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13. Selüloza direkt ve indirekt nem sorpsiyonu şematik gösterimi: A) kristalin bölge, B) amorf bölge, C) fibriller arası bağ, D) boşluk (Burkinshaw, 2016)

Suya daldırılan selüloz pamuk lifinin enine kesiti %45-50 ve uzunluğu ise %1-2 artar. Bu değerlere ulaşan lifin X-ışını görüntüsünün değişmemesi suyun daha az ortantasyona sahip bölgelere nüfuz ettiğini gösterir. Lifin nem içeriği ve şişmesi sabit neme sahip ortamda sıcaklıktaki artışla bir miktar azalırken, yüksek nemli ortamda sıcaklığın 60 °C'den 110 °C'ye çıkması ile artar. Lif mukavemeti, buharın uzun süreli etkisiyle azalır (Sadov ve diğerleri, 1978).

Rejenere ve doğal selülozun suyla ıslanma ve sonrasındaki davranışları farklılıklar gösterir. Rejenere selüloz liflerinin makromolekül zincir uzunlukları doğal selüloza göre daha kısa olduğundan makromoleküller arası çekim kuvvetleri de daha azdır. Ayrıca bu liflerin miselleraası (amorf) bölge miktarı da selüloza göre daha fazla olduğundan ıslandıklarında kesitlerindeki şişme de daha fazla olur. Doğal ve rejenere selüloz arasındaki bu yapısal farklılıklar rejenere selüloz lifinin yaş haldeki mukavemetinin doğal selülozunkinden daha düşük ve rejenere selülozun yaş haldeki mukavemetinin kuru haldekinden daha az olmasına sebep olur. Pamukta ise birçok durumda yaş haldeki kopma dayanımı kuru haldekine göre daha yüksek olabilir. Bu duruma rejenere selüloza göre olan yapısal farklılıklarına ilave olarak helisel yapısı da katkı sağlar (Seventekin, 2012).

Tuzun etkisi

Selüloz, bazı nötr tuzların konsantre çözeltilerinde şişer ve ısıtıldıklarında kademeli olarak önce jele benzer hale gelir ve sonra çözeltiye geçer. Bazı tuzların (LiI gibi) çözeltileri selülozun şişmesini ve çözünmesini güçlü bir şekilde etkiler. Asit tuzlarının çözeltileri selüloz üzerinde asitlerle aynı etkiye sahiptir (Sadov ve diğerleri, 1978).

Işığın etkisi

Uzun süre açık havada güneş ışığına maruz kalmanın pamuk üzerindeki etkisi sıcaklığınkine benzer olacaktır. Selüloz atmosfer oksijeni nedeniyle kademeli olarak oksiselüloza dönüşür. Işığın ve havanın etkisi bakır gibi metallerin kalıntıları ile hızlanır (Mishra, 2005).

2.2. Pamuklu Kumaşların Ön Terbiye İşlemleri ve Boyanması

Ön terbiye işlemleri ile devamındaki renklendirme adımında boyarmaddenin düzgün alımı için temiz, düzgün ve beyaz bir yüzey hazırlanır. Ön terbiye işlemleri lif üzerinde bulunan kalıntıların veya safsızlıkların doğasına göre şekillenen kimyasal işlemler dizisidir. Bu işlemlerin malzemedeki etkilerinin homojen olması beklenirken, malzemede hasar ve kalıcı izler oluşmaması da istenir. Pamuklu mamüllerin ön terbiye işlemlerinde kullanılan yüksek miktarda kimyasal madde kumaş üzerinde yüksek miktarda preparasyon kalıntısı ve dolayısıyla uzun ve çok aşamalı ara yıkama prosedürleri demektir. Aynı zamanda kullanılan kimyasal madde oranında atık suyun da kirlendiği düşünülürse pamuğun ön terbiye işlemlerinin atık suda yüksek miktarda kirlilik oluşturduğu anlaşılır. Bu miktar küresel ölçekte yıllık ortalama dokuz milyon ton pamuklu ürün üretildiği göz önüne alınarak hesaplandığındaysa, ön terbiye sürecinin çevre kirliliğinin başlıca sebeplerinden biri olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bu süreçlerde harcanan su, buhar ve elektrik miktarları da çok fazladır.

Pamuk, çoğunlukla kumaş ve nadiren lif formunda işlenir. Ağırlıklı olarak dikiş ve nakış iplikleri ve dokuma ve örme desenlerde renkli iplikler için bir miktar pamuk iplik formunda hazırlanıp boyanmaktadır.

2.2.1. Yakma

Bu işlemde açık endeki kumaşın yüzeyi bir alev vasıtasıyla çıkıntılı liflerden temizlenir. Kumaşın tüylülüğünü azaltmak ve parlak bir görünüm elde etmek için yapılan yakma işlemi özellikle kumaşa daha sonra yapılacak merserizasyon ve baskı işlemleri için kritik öneme sahiptir. Tüm kumaş türleri için yakma gerekli değildir. Poliester/selülozik karışım kumaşlarda yakma işlemi boncuklanmayı kontrol etmek için en iyi yöntemdir. Bazen boncuklanmayı en aza indirmek için çift yakma yapılır.

Yakmanın çok dikkatli yapılması gerekir. Yanlış yakma kumaşta geri döndürülemez hasarlara neden olabilir. Yakmanın hangi aşamada yapılması gerektiği iyi belirlenmelidir. Bitkisel liflerden yapılan kumaşların yakması kumaş ham haldeyken yapılır; çünkü yanma hafif sararmaya neden olur ve bu durum sonraki ağartma işlemi ile düzeltilebilir. Öte yandan, sentetik lifler ve bunların karışımları boyamadan sonra yakılır, aksi takdirde erimiş amorf boncuklar daha fazla boya alır ve koyu lekeler oluşturur.

Yakma işleminden sonra kumaş hâlâ sıcaktır ve beraberinde bazı kıvılcımlar taşıyabilir; bu nedenle tüm kıvılcımlar söndürme kutusu adı verilen bir su çukurundan geçirilerek söndürülür. Kumaşın bu şekilde ıslanması istenmiyorsa kumaş buhardan geçirilerek de söndürülebilir (Roy Choudhury, 2011b; Tobler-Rohr, 2011).

2.2.2. Haşıl sökme

Haşıllama dokuma sırasında aşınmadan dolayı çözgü ipliklerinin hasar görmesini veya kopmasını önlemek için çözgü ipliğine dokumadan önce yapılır. Kumaş üzerindeki haşılın varlığı onu sertleştirir ve devamındaki yaş işlemlerde kullanılan çözeltilerin ipliklere nüfuz etmesini engeller; bu nedenle haşıl sökme yaş ön terbiye işlem adımlarından ilkidir.

Tüm dünyada kullanılan haşıl maddelerinin yaklaşık %75'ini nişasta ve türevleri oluşturur. Nişasta haşılı suda çözünemediğinden kumaş üzerinden uzaklaştırılması zordur. Hidrofilleştirmeden önce nişastanın uzaklaştırılması sonraki temizleme işlemlerinde kullanılan kimyasal madde miktarını ve yapılması gereken işi azaltır.

Nişastanın çözünürlüğü, asitlerin, alkalilerin, yükseltgenlerin ve enzimlerin etkisiyle artırılabilir. Bu sebeple nişasta haşıl sökme yöntemleri hidrolitik ve oksidatif olarak ikiye ayrılabilir. Hidrolitik yöntemler, nişastanın farklı ara bileşiklere ve nihayetinde monomer glikoza indirgenmesini içerir. Hidroliz işlemi alkaliler, asitler ve enzimlerle gerçekleştirilebilir. Hidrolizin süreçleri yavaş olmasına rağmen oksidasyon işlemlerine göre nispeten daha güvenlidir. Oksitleyici maddeler, glikoz halkasına ve karboksil veya aldehit gruplarını oluşturan eter bağlarına saldırır. Her iki reaksiyon da nihayetinde nişastanın suda çözünür ürünlere depolimerizasyonu ile sonuçlanır; bununla birlikte selülozun yapısı nişastaya benzer olduğundan oksitleyici maddelerle yapılan haşıl sökmede selülozun bir miktar oksiselüloza bozunması kaçınılmazdır; bu nedenle oksidatif haşıl sökme işlemleri bu tür bozunmayı en aza indirmek için dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Haşıl sökme için kullanılan oksitleyici maddeler ayrıca selüloz üzerinde ağartma etkisine sahiptir. Böylelikle haşıl sökme sırasında kısmi ağartma da meydana gelir. Asitlerle yapılan haşıl sökme işlemi de uygun koşullarda yapılmazsa selülozdan hidroselüloz bozunma ürünleri oluşur ve kumaş zayıflar; bu nedenle haşıl sökme işlemi daha ılıman koşullarda enzimlerle gerçekleştirilerek selülozun zarar görmesi en aza indirilebilir (Karmakar, 1999b; Roy Choudhury, 2011b; Tobler-Rohr, 2011).

2.2.3. Hidrofilleştirme

Dokuma halindeki pamuklu kumaşta lifin toplam ağırlığının yaklaşık %8-12'si kadar doğal safsızlık bulunur. Bu safsızlıklar esas olarak yağlar, vakslar, proteinler, pektik ve mineral maddelerden oluşur. Buna ek olarak liflere yapışan tohum kabuğu parçaları, yapraklar vb. safsızlıklar da mevcuttur. Bunların dışında, dokuma tezgâhından çıkan kumaş makine yağları, gresler vb. maddelerle de kirlenmiş olmaktadır. Hidrofilleştirmenin amacı terbiye ve boyama işlemlerinden tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için kumaşı bu safsızlıklarından arındırmaktır. Hidrofilleştirme ile vaks, pektik maddeler ve protein gibi doğal safsızlıkları esas olarak içeren selülozun yapısındaki birincil duvar kaldırılmaya çalışılır (Karmakar, 1999g).

Hidrofilleştirme esas olarak sabun veya deterjanla alkali varlığında yapılan işlemdir. Bu banyoya kompleks oluşturucu, ıslatıcı ve dispergatör gibi yardımcı maddelerin eklenmesi de faydalıdır (Tobler-Rohr, 2011). Pamuk lifi alkaliyi absorbe eder. Alkali, selüloz ve

pektindeki karboksil grubunu nötralize eder. Selülozdaki glikoz birimleri üzerindeki hidroksil grupları da zayıf asidiktir. Bu seçimli sorpsiyon sayesinde lifteki alkali konsantrasyonu artar ve böylece safsızlıklara daha yoğun bir şekilde saldırırken daha hızlı hidrofilleştirme işlemi için daha yüksek miktarda kullanılacak alkali hapsolmuş hava ile birlikte selülozun oksidasyonuna neden olarak kumaşa zarar verebilir. Bu durumda sisteme sodyum bisülfit veya hidrosülfit gibi hafif bir indirgeyici ajan ilave edilerek bu durumun önüne geçilebilir. Havasız ortamda ise selüloz %2 konsantrasyona kadar kostik çözelti ile uzun süreli işlemden etkilenmez. Bu önemli bir özelliktir; çünkü ham pamuk yapısında uzaklaştırılması zor olan yüksek moleküler ağırlıklı vakslar içerdiğinden uzun süreli kaynatmaya ihtiyaç duyar. Kaynar sıcaklıkta alkali ile yapılan işlemin pamuklu malzemelerde meydana getirdiği değişiklikler aşağıdaki gibidir (Roy Choudhury, 2011b):

- Hemiselülozlar ve düşük polimerizasyon dereceli selüloz fraksiyonları çözünür.
- Sabunlaşabilen sıvı ve katı yağlar sabuna dönüştürülür.
- Alkali ile sabunlaştırılabilir yağlar ve vakslar sabunla emülsiye edilir.
- Pektinler ve pektozlar, pektik asit ve metapektik asidin çözünür tuzlarına dönüştürülür.
- Proteinler, amino asitlerin veya amonyağın çözünür sodyum tuzlarının oluşumu ile hidrolize edilir.
- Suda çözünen mineral maddeler çözünür.
- Çözünmeyen kir uzaklaştırılır ve süspansiyonda tutulur.
- Eğer varsa haşıl ve diğer ilave safsızlıklar çözünür ürünlere parçalanır.

Doğal yağlar ve kayganlaştırıcılar çoğunlukla trigliserit formundaki esterlerdir. Trigliseritler farklı yollarla pamuktan uzaklaştırılabilir. Esterler, sabun ve gliserin oluşturmak üzere sodyum hidroksit ile reaksiyona girer. Oluşan sabun etkili bir deterjan görevi görerek hidrofilleştirmeyi destekler.

Hidrofilleştirmede en önemli hususlardan biri kullanılan deterjanın ve/veya sabunun kritik misel konsantrasyonudur (CMC). Bu konsantrasyonda bir deterjan/sabun rezervuarı kurulur. Temizleme maksimum seviyededir. Farklı moleküler yapıdaki yüzey aktif maddeler için CMC değerleri farklılık gösterir. Yüksek kaliteli bir sentetik deterjan, ıslatma, temizleme, emülsiye ve disperse etme ve köpürme özellikleriyle iyi bir denge

kurarak yüksek derecede temizlik sağlar. Hidrofilleştirme için çoğunlukla anyonik, iyonik olmayan veya bunların karışımları deterjanlar, çözücü destekli deterjan karışımları ve sabunlar kullanılır. Hidrofilleştirme banyosuna, sabun veya deterjanların aktivitesini arttırmak için boratlar, silikatlar, fosfatlar, sodyum klorür, sodyum sülfat vb. tuzlar da eklenebilir.

Sabun kullanıldığında yumuşak su kullanılmasına dikkat edilmelidir. Sert suda bulunan metal iyonları (Fe^{3+}, Ca^{2+}) sabundaki sodyum iyonu ile yerdeğiştirerek suda çözünmeyen sert sabun oluşturabilir. Şelatlama ajanları, örneğin etilendiamintetraasetik asit (EDTA), negatif yüklüdür ve sert suda ve pamuk pektinlerinde bulunan metal iyonları ile güçlü bağlar yapabilirler. Bu ajanların metal iyonlarını kenetleme gücü hidrofilleştirme banyosunun pH'ından etkilenir. Ticari kullanımda olan organik şelatlama maddeleri sıcak alkali solüsyonlarda stabildir. Organofosfonatlar da şelat maddesi olarak kullanılabilir; ancak bu ürünler yüksek sıcaklıktaki alkali çözeltide stabil değildir.

Hidrofilleştirmeyi hızlandırmak için, bazen ıslatma maddeleri ile birlikte yüksek kaynama derecesine sahip çözücüler (sikloheksanol, metilsikloheksanol vb.) de kullanılır; ancak bu çevre dostu olmayabilir. Çözücülerin işlevi çoğunlukla çözülmeyen yağları ve vaksları çözmek iken, deterjanınki solvent ve vaksları emülsiye etmektir.

Hidrofilleştirmeden sonra oluşan emülsiyonun parçalanmasını ve yabancı maddelerin pamuk üzerine çökmesini önlemek için kademeli olarak sıcaklığın düşürüldüğü sıcak durulamalar yapılır. Kumaş tarafından tutulan alkali, asidik çözelti ile yapılan nötralizasyon işlemi ile giderilerek yıkama adımları tamamlanmış olur (Aniş, 2005a; Karmakar, 1999g).

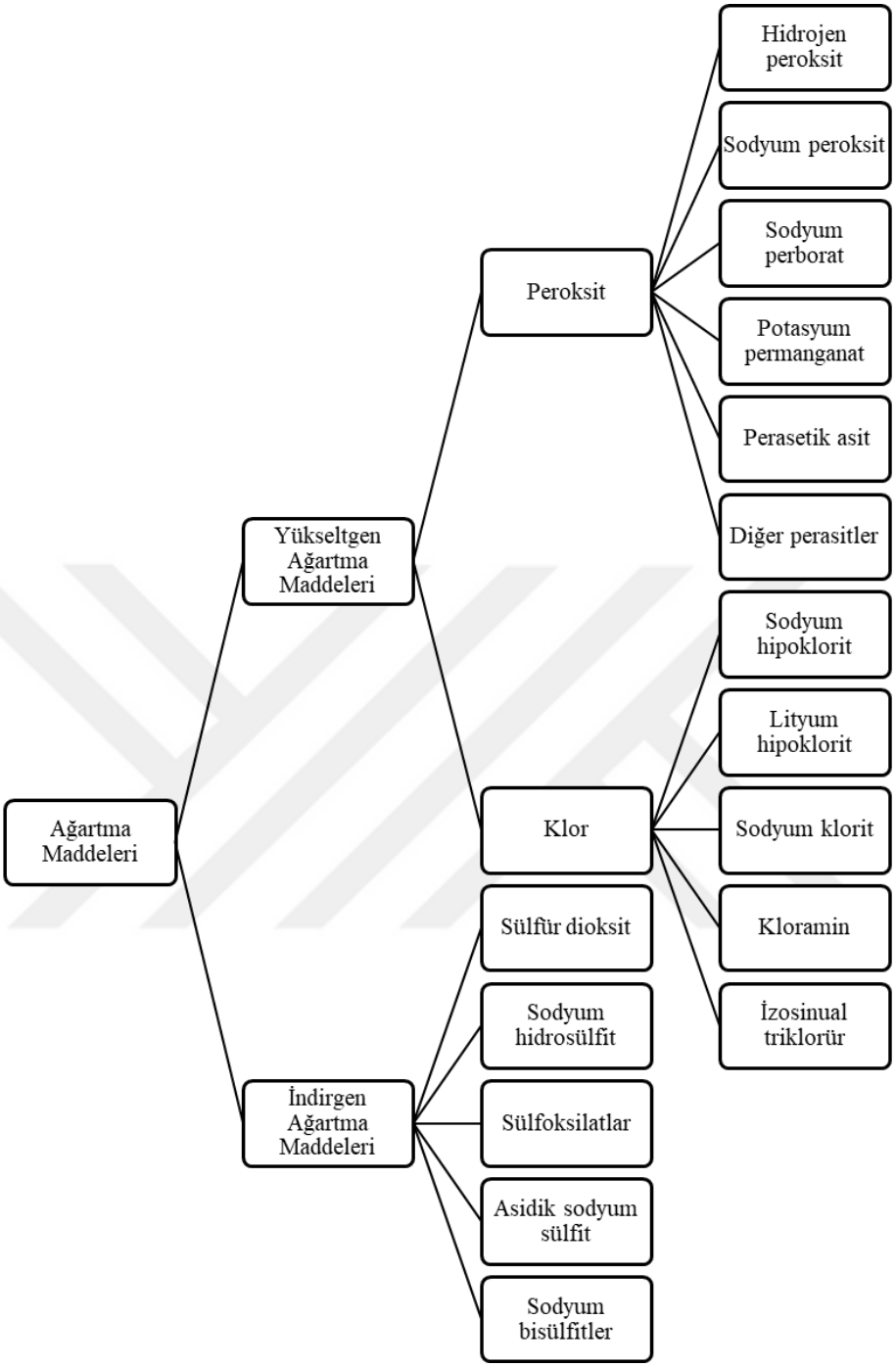
2.2.4. Ağartma

Hidrofilleştirme işleminden sonra bile doğal lifler ve bunlardan elde edilen mamüller renkli safsızlıklar içerir. Pamuk liflerinin sarımsı ve kahverengi renginin pamuk çiçeğinin flavon pigmentlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çeşitli iklim olayları, bitkinin yetiştiği toprak, don vb. gibi olaylar da belli derecelerde sarılığa neden olabilir. Ayrıca lifin hasar ve işlenme şartları da renk değişikliğine katkıda bulunabilir. Ağartmanın

amacı, life renk veren maddeleri life en az miktarda hasar vererek liften uzaklaştırmak ve beyaz ürünler elde etmektir. İyi ağartılmış kumaşlar bile hafif sarımsı bir görünüme sahip olabilir. Malzemelerin hafif sarımsı nüansı optik beyazlatma işlemi ile giderilebilir (Karmakar, 1999a).

Kimyasal ağartma maddeleri renkli maddelerin yapıları ile ilgili değişikliklere sebep olurken, optik beyazlatıcılar kumaş yüzeyinden yansıyan ışığın görünür aralıkta dağılımını iyileştirir. Optik beyazlatma ajanları ile lifin sarımsı nüansı maviye doğru çevrilir ve göz yanılmasından faydalanır. Optik beyazlatma ile elde edilen beyaz mavimsi ve daha az parlaktır, yani daha donuk veya grimsi beyaz elde edilir (Vigo, 1994).

Ağartma işlemlerinde kullanılan maddelerinin genel sınıflandırması Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14. Ağartma maddelerinin sınıflandırılması (Karmakar, 1999a)

1920'lerin sonlarına kadar sodyum hipoklorit, kalsiyum hipoklorit ve sodyum klorit gibi klor bazlı maddeler yoğun olarak kullanılmıştır. 1818'de keşfedilen hidrojen peroksitin beyazlatma ajanı olarak tekstilde kullanımı ilk kez 1866'da önerilmiş; ancak 1935'e kadar

hidrojen peroksitin yüksek maliyeti pamuklu ağartmadaki kullanımını sınırlandırmıştır. 1940'lara gelindiğinde pamuğun yaklaşık % 65'i ve günümüzde ise neredeyse tamamı hipoklorit ve klorit gibi klorlu ajanlara göre çok daha fazla ekolojik olduğu için, daha pahalı olmasına rağmen hidrojen peroksit ile ağartılmaktadır (Karmakar, 1999a, 1999e).

Hidrojen peroksit çeşitli avantajlara sahiptir (Roy Choudhury, 2011b):

- Geniş kapsamlı bir ağartma maddesidir: Malzemelere zarar vermeden tekstil liflerinin çoğunu ağartabilir.
- Çevre dostudur: Hidrojen peroksidin bozunma ürünleri oksijen ve su olduğundan ağartma güvenli bir şekilde yapılabilir. Tuzların varlığında bile AOX üretilmez.
- Kalıcı beyazlık sağlar: Proteinlerle reaksiyona girmediğinden hidrofilleştirme muamelesi olmaksızın kalıcı bir beyazlık elde edilmesini sağlar.
- Hidrofilleştirme ve ağartma işlemlerinin kombine olarak yapılmasına olanak sağlar: Hidrojen peroksit ağartmasısı alkali koşullar altında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiği için kombine olarak yapılacak hidrofilleştirme ve ağartma işlemleri için kullanılabilen tek ağartma maddesidir.
- Farklı ağartma proseslerinde kullanılabilir: Kesikli veya sürekli sistemlerde, sıcak veya soğuk ortamda, kısa veya uzun sürelerde kullanılabilir.
- Daha iyi kumaş görünümü sağlar: Hidrojen peroksit ağartması kaynama sıcaklığında veya yakınında gerçekleştirildiğinden bitçikler de uzaklaştırılır; sonuç olarak ağartmadan sonra kumaş görünümü çok iyi hale gelir.
- Ağartma işlemi sonrası daha az yıpranma görülür: Hidrojen peroksit ağartmasında aşırı ağartmadan dolayı çok az yıpranma riski vardır.
- Renkli ürünlerin ağartılması: Küp boyarmadde ile boyanmış ürünler hidrojen peroksit ile güvenli bir şekilde ağartılabilir.
- Ard işlem gerekliliği yoktur: Ağartma işleminden sonra herhangi bir işlem yapılması gerekmez.
- Uyumludur: Çoğu boyarmadde ve beyazlatma maddeleri ile uyumludur.

Peroksit ağartmanın zorlukları ise aşağıda listelenmiştir (Roy Choudhury, 2011b):

- Kararsızlık: Hidrojen peroksit, yüksek alkalinitedeki çözeltide ve metalik safsızlıkların varlığında stabil değildir.
- Stabilizatör: Hidrojen peroksit oldukça dengesiz olduğu koşullarda ağartma etkisi gösterir; bu nedenle ağartma gücü olmayan ve lif hasarına neden olabilen oksijenin salınmasını düzenleyen stabilizatör kullanılmalıdır. Sodyum silikat en yaygın olarak kullanılan stabilizatör olmasına rağmen kumaş ve ekipman üzerinde birikme eğilimindedir; bununla birlikte piyasada birçok suda çözünür ve biyolojik olarak parçalanabilir organik stabilizatör mevcuttur.
- Süreç kontrolü: Birden fazla kimyasalın kullanımı dikkatli kontrol gerektirir.
- Maliyet: Süreç nispeten pahalıdır.

Peroksitin ayrışması ve dekompozisyonu

Hidrojen peroksit zayıf bir asittir. 20 °C'deki suda peroksitin disasosiye sabiti $K_{disasosiye}=1,78x10^{-12}$'dir. Peroksit disasosiye olmadığında nispeten stabildir. Hidrojen peroksitin disasosiyasyonu Denklem 2.3'te gösterilmiştir. Saf hidrojen peroksit tamamen pürüzsüz bir şişede güneş ışığından uzakta, sülfürik ve fosforik asit varlığında soğukta saklanırsa oldukça kararlıdır.

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \qquad (2.3)$$

Hidrojen peroksitin dekompozisyonu (Denklem 2.4) için yüksek pH ve yüksek sıcaklık gereklidir. Pratikte tekstil ürünlerinin ağartılması için diğer yardımcı maddelerle birlikte (stabilizatör, ıslatıcı vb.) sodyum hidroksit ve sodyum karbonat ile oluşturulan alkali ortamda ve yüksek sıcaklıkta kullanıldığında en tatmin edici sonuçların alınmasını sağlar.

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + OOH^- \qquad (2.4)$$

Hidrojen peroksidin dekompozisyonu yüksek aktivasyon enerjisine (yaklaşık 50,6 kcal/mol) ihtiyaç duysa bile bu ayrışma bakır, demir, manganez, krom vb. gibi birçok

metal ve bunların oksitleriyle kolaylıkla katalize edilir. Bazı maddeler peroksidin dekompozisyonunu azaltacak şekilde etki gösterir. Stabilizatörler ağartmanın alkali pH'ta yapılmasına izin verir ve iki önemli işleve hizmet eder: i) peroksidin ayrışma oranını azaltır, ii) bu ayrışmayı katalize eden ve lif hasarına neden olan metal safsızlıklarlarla birleşir veya nötralize eder. Sodyum silikat tamponlama kabiliyeti ve ağartma banyosunun pH'ını arttırması nedeniyle peroksit ağartma işlemlerinin çoğunda hâlâ tercih edilen stabilizatördür. Bununla birlikte, sodyum silikat lif zararına ve düzgünsüz boyamaya da neden olabilir; bu nedenle peroksit ağartma banyolarında çeşitli organik stabilizatörler de sıklıkla kullanılmaktadır. Organik şelatlama maddelerinin ana sınıflarından olan organofosfonatların amino veya hidroksikarboksilik asitlerden daha uygun olduğu düşünülmektedir. Bunun nedeni ağartma banyolarında oksidasyona karşı daha yüksek direnç göstermeleri ve silikatlarla birlikte kullanıldıklarında silikatların çökmesini önleyerek materyallerin daha beyaz olmasını sağlamalarıdır. Stabilizatör olarak çeşitli asitler de kullanılmaktadır (Aniş, 2005a; Karmakar, 1999a; Roy Choudhury, 2011b).

Peroksit ağartmasının mekanizması

Hidrojen peroksidin beyazlatma etkisinin reaksiyonları sırasında serbest kalan oksijenden kaynaklandığı fikri daha sonra yapılan araştırmalarla ortadan kalkmış ve ağartmadan esas olarak süperoksit radikal anyonunun ($\bullet O_2^-$) sorumlu olduğu kuvvetle desteklenmiştir.

Hidrojen peroksit içeren çözeltilerin ağartma yapabilmesi için bir aktivatöre ihtiyacı vardır. En yaygın kullanılan aktivatör daha sonra süperoksit iyonu vermek için hidrojen peroksit ile reaksiyona girecek olan perhidroksil anyon oluşumunu teşvik eden bir alkalidir. Pamuk ağartması için kullanılan aktivatör genellikle sodyum hidroksit ve sodyum karbonat karışımıdır. Hidrojen peroksit pH 10-12 aralığında hidrojene ve ağartma etkisinin olduğu düşünülen perhidroksil iyonuna (HO_2^-) ayrışır (Denklem 2.5). Oluşan perhidroksil iyonu da peroksitten süperoksit radikal anyonun üretilmesine yardımcı olur (Denklem 2.6); bununla birlikte yüksek pH'ta (10,8'in üzerinde) HO_2^- iyonu çok yüksek hızla ortaya çıkar ve kullanılmayan HO_2^- life zarar verebilir. Bu sebeple pamuklu ürünlerin hidrojen peroksit ağartması için güvenli ve optimum pH, perhidroksil iyonunun oluşum hızının ağartma için tüketim hızına eşit olduğu 10,5-10,8

arasındadır. Sıcaklık 80 °C'den yüksek olmadığı sürece perhidroksil iyonunun oluşumu çok yavaş olacağından ağartma süresi de çok uzayacaktır. Pratikte, ağartma işlemi 90-100 °C'de 1-1,5 saat süreyle gerçekleştirilir; ancak basınçlı bir cihazda sıcaklık 120-130 °C'ye yükseltilebilir ve işlem süresi de 20 dakikaya kadar kısaltılabilir. Sıcaklığın artmasıyla ağartma hızı artar; ancak aynı zamanda çözelti kararsız hale gelir ve pamuğun degradasyonu artar (Karmakar, 1999a; Roy Choudhury, 2011b).

$$H_2O_2 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\leftrightarrow}} H^+ + HO_2^- \quad (2.5)$$

$$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O_2^- + H_2O \quad (2.6)$$

Ham pamuktaki renkli maddelerin yapısı tam olarak bilinmemekle birlikte, renk konjuge çift bağlı sistemdeki serbest elektronların hareketi ile oluşur. Rengin giderilmesi için elektronların hareketliliğinin giderilmesi gerekir. Bir çift bağın serbest elektronları yer değiştirmeyle veya çift bağın kopmasıyla hareketsiz hale getirildiğinde elektromanyetik radyasyon emilmez, spektrumun görünür bölgesinde yansıtılır ve renk varlığı sona erer. •OH radikalleri kromoforlardaki çift bağlar için rekaber eder ve bu bağlar oksitlenince renk kaybolur (Denklem 2.5, 2.6) (Aniş, 2005a).

$$\bullet OH + \bar{\bar{S}} \rightarrow HO\bar{S}\bullet \quad (2.5)$$

$$HO\bar{S}\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO\bar{S}OH + \bullet OH \quad (2.6)$$

Ağartma işleminden sonra eser miktarda dahi kalan hidrojen peroksit (birkaç ppm) boyamada sorunlara neden olabilir. Bu sebeple boyamadan önce peroksit giderimi yapılmalıdır. Katalaz enziminin bir peroksit giderici olarak kullanılmasının avantajı sadece hidrojen peroksite saldırılmasıdır.

Pamuklu mamüllerin hidrofil hale gelmesi için yağların ve vaksların uzun süreli alkali kaynatma ile giderilmesinin gerekli olduğu bilinmektedir; ancak yapılan son çalışmalar absorbanslığı sağlamak için vaksların tamamen giderilmesinin gerekli olmadığını ve vaksın bulunduğu pamuk lifinin birincil hücre çeperlerinin yırtılmasının life emicilik kazandırmak için yeterli olduğunu ortaya koymaktadır. Kombine işlemlerde hidrojen peroksit varlığı hücre duvarlarının yırtılmasını hızlandırmaktadır. Bu bilgiler ışığında, peroksit ağartmasında doğal safsızlıkların aşırı oksijen kaybını önleyerek hidrojen peroksiti stabilize ettiği de göz önüne alındığında hidrofilleştirme ve ağartma işlemleri kombine halde başarılı şekilde yapılabilmektedir. Ayrıca kombine halde yapılan hidrofilleştirme ve ağartma işlemlerinde iyi derecede absorbanlığa, ayrı ayrı hidrofilleştirme ve ağartma işlemlerinden çok daha hızlı ulaşılır. Haşıl sökme işlemi de hidrojen peroksit ile yapılabildiğinden, haşıl sökme, hidrofilleştirme ve ağartma işlemlerini tek bir adımda yapabilmek mümkündür (Aniş, 2005a; Karmakar, 1999a; Roy Choudhury, 2011b; Vigo, 1994).

2.2.5. Merserizasyon

1850'de pamuk ipliğinin veya kumaşın konsantre sulu sodyum hidroksit çözeltisine daldırıldığında şişme gösterdiği John Mercer tarafından bulunmuş ve bu işlem merserizasyon olarak adlandırılmıştır. Merserizasyon pamuğun su absorpsiyonunun, mukavemetinin, yumuşaklığının ve gerilim altında yapıldığında da parlaklığının artmasını sağlar. Bu işlemin olgunlaşmamış liflerin boyanma yeteneklerini iyileştirdiği de bilinmektedir.

Merserizasyonda lifin sadece amorf kısmı değil, aynı zamanda kristal bölgeleri de etkilenir. Selülozun sodyum hidroksit ile muamele edilmesi selülozun kristal yapısında polimorfolojik değişiklik meydana getirir; selülozun kristal yapısı selüloz I'den selüloz II'ye dönüşür. Kristal yapıdaki bu değişiklik merserize pamuk liflerine benzersiz yüzey özellikleri kazandırır.

Pamukta merserizasyon sonrasında meydana gelen değişiklikler sodyum hidroksit konsantrasyonuna, işlemin sıcaklığına ve işlem sırasında malzemenin gerilim altında olup olmadığına bağlıdır. Kumaş hasarı olmadan elde edilebilecek en yüksek derecedeki lif

şişmesi %20 veya daha fazla sodyum hidroksit konsantrasyonunda ortam sıcaklığında veya altında gerçekleştirilir. Şişme, lif enine kesitinin fasulye şeklinden yuvarlağa dönüşmesidir ve buna liflerin uzunluğundaki kısalma eşlik eder. Merserize gerilimsiz ortamda yapıldığında boyuna yönde büzülme meydana gelebilir. Tekstil ürünleri gerilim altında merserize edildiğinde ise çekme en aza indirilir ve daha pürüzsüz yüzey elde edilir. Merserizasyon sıvı amonyakla da yapılabilir ve kostikle yapılan işlemin etkilerine benzer etkiler elde edilir; ancak amonyak kostik kadar etkili değildir (Wang 2009).

2.2.6. Boyama

Pamuğu ve diğer selülozik lifleri boyamak için genellikle reaktif, direkt, kükürt, küp ve inkişaf boyarmaddeler kullanılır. Selülozik liflerin boyanmasında farklı boyarmadde sınıflarının kullanılabilmesi karakteristik özelliklerine göre değişen birçok boyama yöntemlerinin ve koşullarının da kullanılabileceği anlamına gelir. Aslında, bu beş farklı boyarmadde sınıfını substrata uygulamak için yaygın olarak üç farklı yaklaşım kullanılır (Burkinshaw, 2016).

1- Boyarmadde kovalent olarak substrata (reaktif boyarmaddeler) bağlanır.
2- Sulu çözelti içindeki anyonik boyarmadde, boyarmadde-lif çekiciliğinin (direkt boyarmaddeler) sonucu olarak lif tarafından emilir.
3- Suda çözünür formdaki boyarmadde life uygulanır ve ardından suda çözünmeyen orjinaline (küp, kükürt) veya varyanta (azoik boyarmaddeler) dönüştürülür.

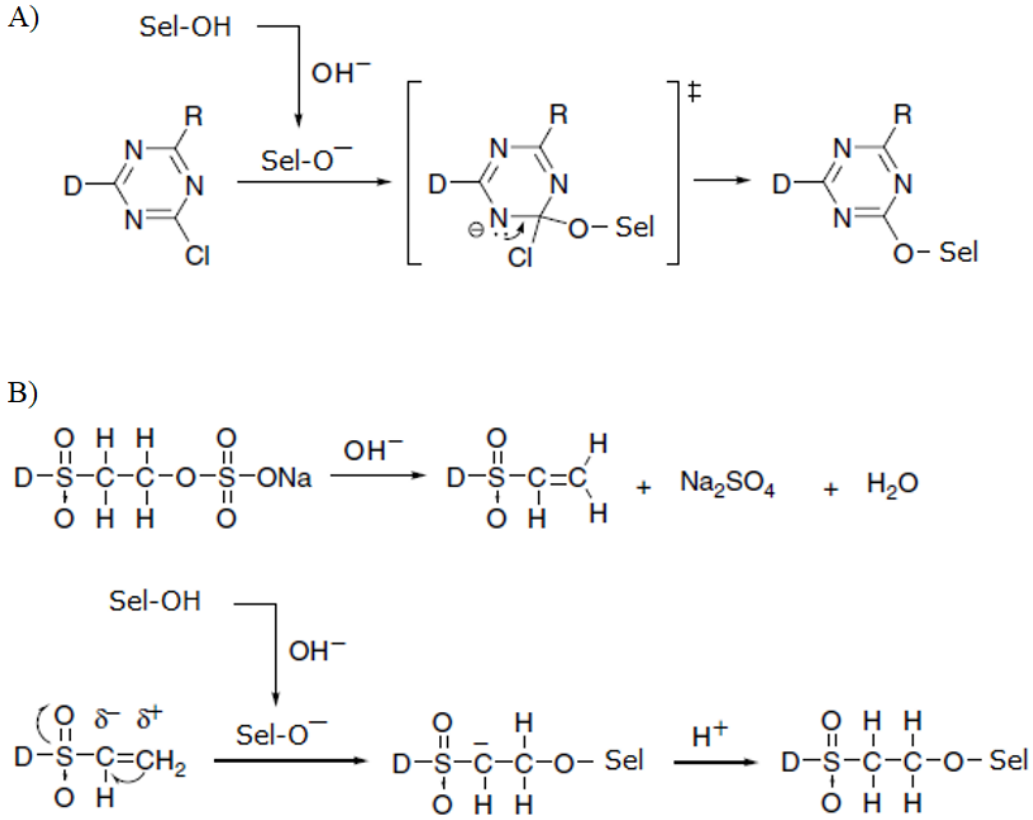
Bu tez çalışmasında selülozik liflerin boyanmasında en yaygın olarak kullanılan reaktif ve direkt boyarmaddeler ile yapılan boyamalar anlatılmıştır.

Reaktif boyama

Reaktif boyarmaddeler ilk olarak 1956'da Procion boyarmaddeleri olarak tanıtılmıştır. Bunlar "lif reaktif boyarmaddeler" olarak da adlandırılırlar. Adından da anlaşılacağı gibi reaktif boyarmaddeler lifle kovalent bağlar oluştururlar. Bu boyarmadde sınıfı uygulama kolaylığı, geniş renk gamı ve yüksek haslık seviyeleri ile tanınmaktadır. Protein ve poliamid lifleri için de ticari olarak temin edilebilen reaktif boyarmaddeler vardır. Reaktif

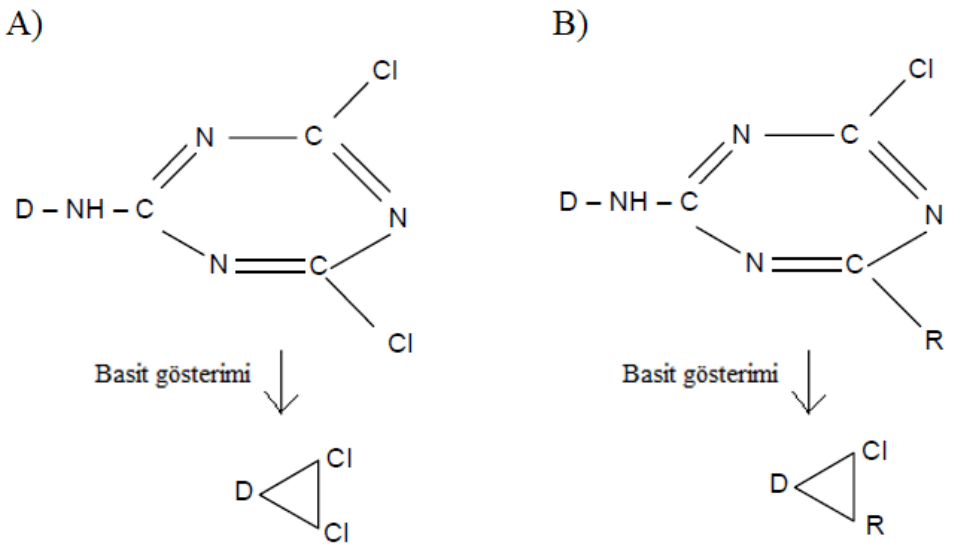
boyarmadde; renkli grup, reaktif grup, reaktif grubu renkli gruba bağlayan köprü grup ve suda çözünürlük sağlayan grup olmak üzere dört kısımdan oluşur. Reaktif boyarmaddelerin çoğu azo sınıfından olmasına rağmen antrakinon bazlı reaktif boyarmaddeler de piyasada mevcuttur (Chattopadhyay, 2011).

Reaktif boyarmaddeler reaksiyon mekanizmalarına göre nükleofilik yer değiştirme ve nükleofilik adisyon reaksiyonu gösterenler olmak üzere ikiye ayrılır. İki reaksiyon mekanizması ile de selüloz ve boyarmadde arasında fiksasyon derecesi, fiksasyon hızı ve boyarmadde-lif bağının stabilitesi açısından endüstriyel gereklilikleri karşılayan kovalent bağ oluşur. Şekil 2.15'te nükleofilik yer değiştirme ve nükleofilik adisyon reaksiyonları gösterilmiştir. Bu şekilde D ile gösterilen kromofordur. Nükleofilik ikamede boyarmaddenin halojen atomu selülozun iyonize nükleofilik oksijen grubu (Sel-O-) ile yer değiştirir. Nükleofilik adisyonda ise boyarmaddenin aktif grubuna selülozun iyonize oksijen grubu ve bir proton bağlanır (Koh, 2011).

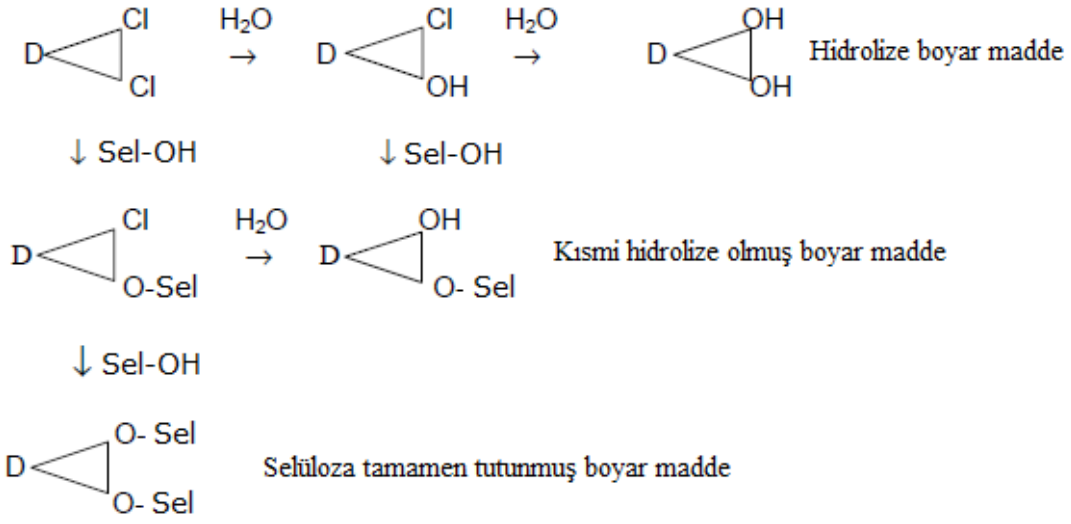


Şekil 2.15. Reaktif boyarmaddelerin bağlanma mekanizmaları: A) nükleofilik yer değiştirme, B) nükleofilik adisyon (Koh, 2011)

Reaktif boyarmaddeler uygulama sıcaklıklarına göre genel olarak soğukta, ılıkta ve sıcakta boyayanlar olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Şekil 2.16'da sıcakta ve soğukta boyayanların genel yapıları gösterilmiştir. İki klor atomunun varlığından dolayı oldukça reaktif olan ve soğukta boyayan reaktif boyarmaddeler hidrolize karşı çok duyarlı olmalarına rağmen bunların fikse oranları yüksektir. Bu boyarmadde moleküllerinin bir klor atomu pamukla tepkimeye girerken, diğeri suyla reaksiyona girerek tamamen ya da kısmen hidrolize olur (Şekil 2.17). Kısmi hidrolize uğramış boyarmaddenin lif üzerinden uzaklaştırılması zor olduğundan haslıkların düşmesine sebep olur. Boyama sırasında hidrolize olmaları batik gibi lokal boyamalarda kullanımını engellerken, yıkama sırasında diğer ürünlerin lekelenmesine sebep olur. Soğukta boyayan reaktif boyarmaddeler pamuk için daha yüksek afiniteye sahiptir (Chakraborty, 2010c; Chattopadhyay, 2011).

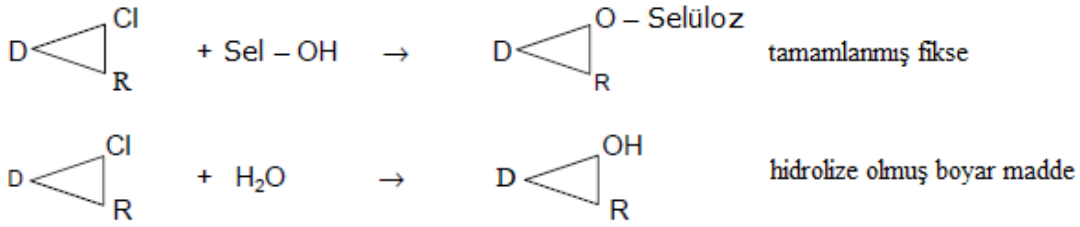


Şekil 2.16. Reaktif boyarmadde yapıları: A) soğukta boyayana diklorotriazinin yapısı, B) sıcakta boyayan monoklorotriazinin yapısı (Chakraborty 2010c'den değiştirilerek alınmıştır)



Şekil 2.17. Diklorotriazinil boyarmaddenin selüloz ve su ile reaksiyonu (Chakraborty, 2010c)

Sıcakta boyayan reaktif boyarmaddelerin pamuğa karşı afiniteleri düşüktür. Boyarmaddenin yapısındaki tek klor atomu ya hidrolize olur ya da pamukla reaksiyona girer; ancak yıkama sırasında diğerlerini lekelemez. Pratikte kısmi hidroliz bir dereceye kadar belirgin olsa da standart boyama koşulları altında boyama hızı çok daha yüksektir (boyama hızı/hidroliz hızı≈$1,8\times10^4$) ve bu da boyarmaddenin hidrolize olma ihtimalini azaltır. Şekil 2.18'de sıcakta boyayan boyarmaddenin selüloz ve su ile olan reaksiyonları gösterilmiştir (Chakraborty, 2010c).



Şekil 2.18. Monoklorotriazinil yapıdaki boyarmaddenin selüloz ve su ile reaksiyonu (Chakraborty, 2010c)

Bazı kaynaklar vinil sülfon boyarmaddeleri ılıkta boyayan reaktif boyarmaddeler olarak kabul eder. Bu boyarmaddelerin genel formülü D-$SO_2CH=CH_2$ olarak yazılabilir (D= kromofor grup). Bu boyarmaddeler pamuk veya su ile reaksiyona girdiklerinde herhangi bir yan ürün oluşmaz ve boyama sırasında nükleofilik adisyon mekanizmasını takip ederler. Denklem 2.7 tamamlanmış fikseye, Denklem 2.8 ise hidrolize olmuş boyarmaddeye aittir (Chakraborty, 2010c).

$$D\text{-}SO_2\text{-}CH=CH_2 + Sel\text{-}OH \rightarrow D\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Sel \quad (2.7)$$

$$D\text{-}SO_2\text{-}CH=CH_2 + H_2O \rightarrow D\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \quad (2.8)$$

Reaktif boyarmaddelerin afiniteleri molekül yapılarıyla doğru orantılıdır. Daha düşük molekül ağırlıklı boyarmaddeler daha düşük afiniteye sahiptir ve hidrolize olma oranları

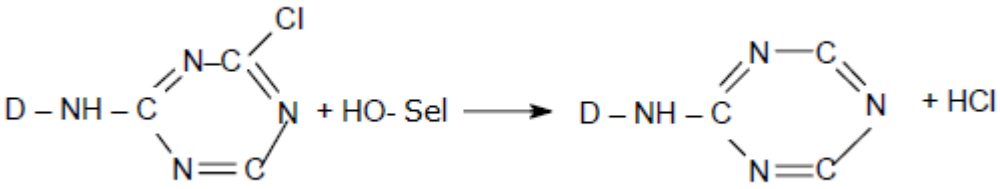
da daha düşüktür. Boyarmaddelerin molekül yapıları boyamaların haslıklarını da etkiler. Bağ enerjisi doğrudan boyarmaddenin yapısına göre değiştiğinden, yapısı büyük olan boyarmaddenin uzaklaştırılması için gereken enerji de yüksek olacağından daha düşük haslık değerleri alınmasına sebep olacaktır. Tamamen hidrolize olmuş boyarmaddenin uzaklaştırılması nispeten basit olsa da kısmen hidrolize edilmiş boyarmaddeninki oldukça zordur.

Reaktif boyarmaddelerin pamuk lifine karşı afinitesi ihmal edilebilir düzeydedir. Pamuk ve boyarmadde banyoya daldırıldıklarında negatif yüklenirler ve dolayısıyla birbirlerini iterler. İkisi arasında ortaya çıkan bu potansiyel farkı azaltmak için boyama banyosuna elektrolit ilave edilir. Çektirme ajanı olarak görev yapan elektrolit boyarmadde moleküllerinin banyodan liflere doğru itilmesine yardımcı olur. Sıcakta boyayan boyarmaddelerin life afinitesi soğukta boyayanlara göre daha düşük olduğundan boyamadaki tuz ihtiyacı daha fazladır (Chakraborty, 2010c).

Reaktif boyarmaddeler boyama mekanizmalarının ve uygulama sıcaklıklarının yanı sıra fonksiyonel grup sayısına göre de sınıflandırılabilir. Monofonksiyonel boyarmaddelerin fikse oranı yaklaşık %70 iken, bifonksiyonel boyarmaddeler için bu oran %98'e kadar çıkabilir. Boyarmadde üreticilerinin sunduğu ürün yelpazesinde monofonksiyonel reaktif boyarmaddelere ek olarak bifonksiyonel ve hatta polifonksiyonel alternatiflerin sayısı giderek daha fazlalaşmaktadır. Bifonksiyonel reaktif boyarmaddelerin life daha yüksek oranda fikse olması aynı zamanda atık sulara bırakılan boyarmadde miktarının ve dolayısıyla atık su temizlenme maliyetinin azaltılması anlamına geldiğinden monofonksiyonel olanlara göre daha çevrecidir. Bifonksiyonel boyarmaddeler homobifonksiyonel ve heterobifonksiyonel olmak üzere ikiye ayrılır. Reaktif grup olarak hem aromatik heteroçiklikler hem de vinilsülfonlar kullanılır (Koh, 2011).

Boyarmadde alkali varlığında life fikse olur. Alkali ilave edildikten sonra boyarmadde moleküllerinin migrasyonu durur ve bunlar ya lifle ya da su molekülleri ile reaksiyona girmeye başlar. Fikse sırasında boyama banyosunda hidrojen klorür (HCl) açığa çıkar (Şekil 2.19). Alkali ilavesi ile oluşan HCl nötralize edilir, ileri reaksiyon hızı korunur (Denklem 2.9). Üretilen HCl ortamdan uzaklaştırılmazsa, boyarmadde moleküllerinin

liflerden ayrılması şeklinde geri reaksiyon meydana gelir. Ortama eklenen sodyum hidroksitin sodyum iyonlarının bir kısmı selüloz ile reaksiyona girerek lifte şişme meydana getirir ve life boyarmadde nüfuziyetini arttırır. Bazik ortamda selülozun nükleofil karakteri de artar. (Chakraborty, 2010c; Chattopadhyay, 2011).



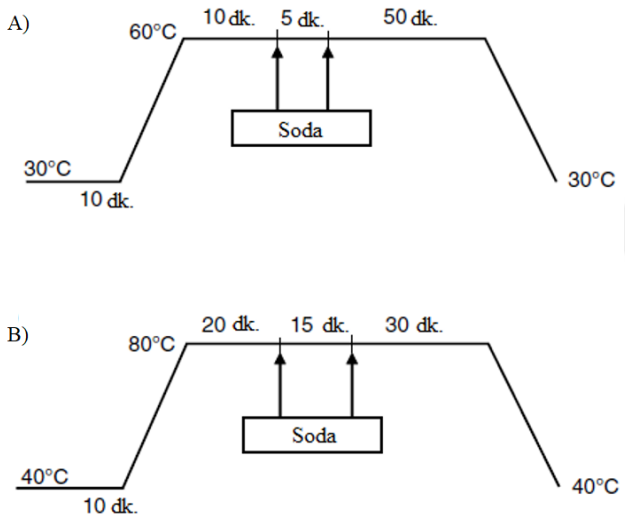
Şekil 2.19. Reaktif boyarmadddenin selüloz ile etkileşiminden ortaya asit çıkması (Chakraborty, 2010c)

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad (2.9)$$

Fikse için kullanılacak alkali türü boyarmaddenin reaktivitesine bağlıdır. Yüksek reaktiviteye sahip boyarmaddeler, soğukta boyayanlar, sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi zayıf bir alkali ile birlikte (pH=10,5-11) kullanılabilirken, sıcakta boyayanlar sodyum hidroksit-sodyum karbonat kombinasyonu ile (pH=11-12,5) kullanılmalıdır. Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) düşük reaktivitesinden dolayı reaktif baskıda veya sürekli boyamalarda kullanılır.

Boyarmaddenin erken fikse ile düzgünsüz boyamaya sebep olmaması için boyama banyosuna boyarmadde çekimi tamamlanıncaya kadar alkali ilavesi yapılmamalıdır. Banyodaki aşırı alkali boyarmaddenin hidrolizini artırır. Hidroliz, flotte oranının ve sıcaklığın artışı ile de artar. Yüksek miktarda tuz ve alkalinin kullanıldığı boyamalarda daha düşük banyo oranları tercih edilmelidir. Boyamalar firmaların önerdiği sıcaklıklarda yapılmalı, arttırılmamalıdır. Aksi takdirde, boyarmadde hidrolizi artacaktır (Chakraborty, 2010c).

Reaktif boyarmaddeler emdirme ve çektirme yöntemine göre uygulanabilir. Bu yöntemin genel prensibi nötr boyama banyosuna yüksek konsantrasyonda tuz ekleyerek 30-45 dakikalık bir süre zarfında mümkün olduğunca fazla miktarda boyarmaddenin life doğru hareketini teşvik etmektir. Bu sürede boyarmadde lifle reaksiyona girmez ve migrasyon hâlâ mümkündür; sonuç olarak alkali ilave edilmeden önce boyarmaddenin çoğu lif üzerine itilir, böylece boyarmadde-lif arasındaki reaksiyon başlamadan önce fikse için mümkün olan en iyi koşullar sağlanır. Alkali ilavesinden sonra başlayan boyarmadde fiksasyonu 30–60 dakika devam eder. Fikse sırasında selüloz ve boyarmadde arasında oluşan kovalent bağlar direkt boyarmaddeler ve selüloz arasındaki fizikokimyasal bağlara göre olağan kullanım koşullarına karşı yüksek direnç sağlar (Koh, 2011). Şekil 2.20'de boyama diyagramları verilmiştir.



Şekil 2.20. Reaktif boyama profilleri: A) vinilsülfon tipi, B) monoklorotriazin tipi (Koh, 2011)

Emdirme-soğukta bekletme (pad-batch) işlemi yarı sürekli önemli bir prosestir. Selülozik mamüllerin soğukta boyayan reaktif boyarmaddeler ile büyük miktarlarda boyanması için mümkün olan minimum yatırımı temsil eden bu yöntem, kumaşın reaktif boyarmadde ve alkali içeren çözelti içinden geçirilmesi ve bekletilmesi demektir. Bekleme sırasında kurumayı önlemek için kumaş plastik bir örtü ile kaplanır ve fikse burada meydana gelir (Koh, 2011).

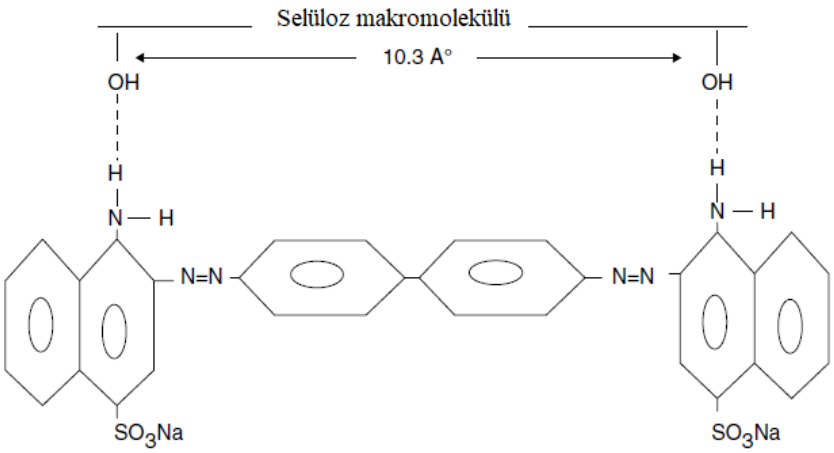
Boyanmış selülozik mamulden hidrolize olmuş boyarmaddenin tamamen uzaklaştırılması iyi haslık değerlerinin alınabilmesi için şarttır. Yukarıda da bahsedildiği gibi sıcakta boyayan boyarmaddelerle renklendirilmiş mamüller soğukta boyayanlara kıyasla daha iyi yıkama haslıkları verirler. Reaktif boyama sonrası yıkamalar çok sayıda adımdan oluşur. 80 °C'deki sabunlama işlemine ilave olarak tekrarlı soğuk ve ılık durulamalar yıkama adımlarını oluşturur. Reaktif boyanmış tüm ürünlerin gerçek rengi üzerindeki alkali giderildiğinde ortaya çıkar; bu nedenle 40-50 °C'de asetik asit ile (CH_3COOH) ile nötralizasyon da yapılmalıdır (Chakraborty, 2010c).

Direkt boyama

Direkt boyarmadde 1883'te Paul Bottinger tarafından keşfedilmıştir. Bugün geniş renk yelpazesine sahip olan ve selülozik liflerin boyanmasında kullanılan çok sayıda direkt boyarmadde bilinmektedir. Direkt boyarmaddelerin çoğu azo sınıfındandır. Alman Tüketim Malları Yönetmeliği (The German Consumer Goods Ordinance) (1994) bazı direkt boyarmaddelerin kullanımını ciddi şekilde kısıtlamıştır. Benzidinden türetilen bisazo boyarmaddelerinin bazılarının kanserojen etkileri vardır ve kongo kırmızı bunlardan biridir. Bu renk birçok boyarmadde üreticisinin üretim yelpazesinden küresel olarak çekilmiştir.

Renk İndeksi sistemindeki direkt boyarmaddeler düzlemsel ve yüksek oranda konjuge moleküler yapılara karşılık gelir. Düzlemsel yapıları ve uzunlukları, selüloz lifleri boyunca uzanarak maksimum sayıda Van der Waals, dipol ve hidrojen bağları oluşturmalarını sağlar. Selülozun hidroksi grupları ile boyarmadde molekülünün lokalize olmayan π elektron sistemi arasındaki etkileşimler boyarmaddelerin liflere karşı substantifliklerinde büyük katkı sağlar (Chattopadhyay, 2011).

Selüloz ve direkt boyarmadde arasındaki fiziksel etkileşim Şekil 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.21. Selüloz ve direkt boyarmadde arasındaki fiziksel etkileşim (Chattopadhyay, 2011)

Direkt boyarmaddelerin molekül yapıları asit boyarmaddelerine benzerdir. Onları asit boyarmaddelerinden boyutları ayırır; çünkü direkt boyarmaddeler daha büyüktür ve bu da selüloza karşı afinite sağlar (Koh, 2011).

Direkt boyarmaddeler yüksek afiniteye sahiptirler ve sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu gibi çeşitli boyama parametrelerinden etkilenir. Direkt boyama kinetiği hakkında yapılan çalışmalar direkt boyarmaddelerin üç grup olarak sınıflandırılabileceğini ortaya çıkarmıştır. A grubu boyarmaddelerin migrasyon yetenekleri yüksek olduğundan kendi kendine egalize olabilir ve bu sayede kolaylıkla düzgün boyamalar elde edilir. Bu gruba ait boyarmaddelerin lifler tarafından alınması için nispeten yüksek miktarlarda elektrolit gerekir. B grubu boyarmaddelerin migrasyon yetenekleri zayıf olduğundan kendi kendilerine düzgünleşemezler. Bu gruptaki boyarmaddelerin çekimleri kontrollü elektrolit ilavesi ile sağlandığından tuz kontrollü boyarmaddeler olarak da adlandırılırlar. Bunlar çoğunlukla disazo boyarmaddelerdir ve üç veya dört adet çözünebilir grup içerir. Sıcaklık kontrollü boyarmaddeler olarak adlandırılmalarına rağmen C grubundaki boyarmaddelerin çekimi hem elektrolit ilavesine hem de sıcaklığa bağlıdır. Bunların elektrolit ihtiyacı A ve B sınıfındakilere göre daha azdır.

Boyarmaddelerin moleküler ağırlığının artmasıyla çözünürlükleri azalır. Uzun süreli depolanan veya atmosferdeki asidik gazlara maruz kalan boyarmaddelerin de çözünürlükleri sodyum sülfonat (SO_3Na) grubunun sülfonik asit (SO_3H) grubuna dönüşmesi nedeniyle azalır. Bu sebeple boyarmaddenin çözünmesi sırasında sülfonik asit grubunun sodyum tuzunu elde etmek için sodyum karbonat ilavesi gerekir (Chattopadhyay, 2011).

Selülozik lifler sulu boyarmadde çözeltisi ile temas ettiklerinde negatif bir yüzey yükü (zeta potansiyeli) geliştirir. Doğası gereği anyonik olan direkt boyarmadde ile lif arasında oluşan itme boyarmaddenin life çekimini engeller. Çözeltiye ilave edilecek elektrolit zeta potansiyelini nötralize ederek boyarmaddenin life yaklaşmasına yardım eder (Chattopadhyay, 2011). Boyarmadde molekülünde ne kadar fazla sülfonik asit grubu varsa, elektrolitin etkisi ve düzgün boyamalar elde etmek için gereken dikkat o kadar fazla olacaktır (Koh, 2011).

Direkt boyarmaddelerin en büyük avantajı uygulama kolaylığı ve düşük maliyeti iken en büyük dezavantajı yıkamaya karşı zayıf-orta haslıklarıdır. Bu durum kullanımlarını yıkama haslığının kritik olmadığı malzemelerle sınırlar. Işık haslıkları ise zayıftan oldukça iyiye kadar değişir; ancak bazı bakır kompleksi direkt boyarmaddeler çok iyi ışık haslığına sahiptir. Direkt boyanmış mamüllerin haslık özellikleri çeşitli yöntemlerle geliştirilebilir. Bu yöntemlerden bazıları boyamanın ışık haslığı değerlerini olumsuz etkilerken, renk açılarında değişimlere sebep olur. Günümüzde piyasada yüksek yıkama ve ışık haslık değerlerine sahip çevre dostu direkt boyarmaddeler mevcuttur.

Direkt boyarmaddelerle çektirme yöntemine göre yapılan boyamalar nötr veya hafif alkali ortamda yapılabilir. Boyarmadde, bir miktar su ve alkali ile karıştırılır. Bu karışıma anyonik veya iyonik olmayan ıslatıcı da eklenebilir. Üzerine su ilave edilen karışıma boyamada yumuşak su kullanılmayacaksa kompleks yapıcı ilavesinde de fayda vardır. Boyama karışımı sıcaklığı 40-50 °C'ye ayarlanmış banyoya eklendikten sonra mamül 10 dakika bu çözeltiyle muamele edilir. Sıcaklık yavaş yavaş kaynama sıcaklığına yükseltilir ve 45-60 dakika bu sıcaklıkta boyamaya devam edilir. Boyamadan sonra banyo boşaltılır ve malzeme soğuk ve sıcak su ile iyice durulanır. Normalde yıkama işleminde sabunlama

yapılmaz; ancak son zamanlarda üretilen yüksek yaş haslığına sahip boyarmaddeler kullanıldığında büyük renk kaybı tehlikesi olmadan sabunlama yapılabilir. Bu boyama prosedürü direkt boyarmaddelerin her üç sınıfı için de benzer olmakla birlikte tuzun boyama çözeltisine ilavesinde farklılık vardır. Boyarmaddelerin elektrolit hassasiyetini azaltmak için egalizatör kullanımı tavsiye edilmektedir (Chattopadhyay, 2011; Koh, 2011).

2.3.Pamuk Liflerinin Modifikasyon Yöntemleri

2.3.1. Çeşitli yöntemlerle modifikasyon

Tekstil endüstrisi teknolojik yeniliklerle geliştirilen geniş uygulama yelpazesi için çok yönlü ürünlerle hızlı gelişmeler yaşamaktadır. Çeşitli uygulamalarda tekstil malzemelerinin işlevleri ıslanma, biyo-uyumluluk, adsorpsiyon ve elektriksel iletkenlik gibi konularla ilişkilendirilir ve bunların hepsi lif yüzeyinde başlar. Bu durumlarda malzeme performansı için kritik olan malzeme yüzey özellikleridir. Tekstil yüzeylerinin özellikleri; polimer kompozisyonuna, lif yapılarına ve uygulanan işlemlere göre değişen yüzey kimyasal ve fiziksel yapılarına yakından bağlıdır.

Tekstil yüzeyleri çeşitli uygulamalarda özel gereksinimleri karşılamak üzere fonksiyonel modifikasyonlar için bir platform sunar. Tekstillerin yüzey modifikasyonu tekstil ürününe istenen özellikleri veren yüzey yapılarını oluşturmak için yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla tasarlanmış çok çeşitli teknolojilerin kullanılmasını ifade eder. Tekstillerin yüzey modifikasyonu geleneksel yaş terbiye işlemlerinden biyolojik yaklaşımlara kadar değişen çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Tekstil yüzeylerinin işlevselleştirilmesi son yıllarda yüksek enerjili ışın teknolojileri, buhar biriktirme ve nanopartikül kaplamalar gibi yeni teknolojilerin sayesinde büyük ilgi görmüştür.

Fonksiyonelleştirme işlemleri genel olarak mekanik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyo-teknolojik olmak üzere dörde ayrılabilir. Mekanik ve kimyasal fonksiyonelleştirme işlemleri aslında birbirinin tamamlayıcısıdır. Örneğin, mekanik işlemde elde edilen sonuçlar kumaşın daha önce gördüğü kimyasal işlemlerden büyük ölçüde etkilenir ve

kimyasal bitim işleminden maksimum fayda elde etmek için de ilgili mekanik işlemlerin seçiminin dikkatli yapılması gerekir.

Mekanik işlemler sürtünme, gerilme, sıcaklık, basınç vb. gibi olguların uygulamasını içerir. Farklı tipte mekanik işlemler vardır. Örneğin; kalandırlama kumaşın kontrollü basınçta ve sıcaklıkta silindirler arasından geçirildiği bir işlemdir ve kumaşa kompaktlık, düzgünlük, yumuşaklık gibi çeşitli özellikler kazandırır. Diğer bir örnek olan dekatür malzemeye boyut değişmezliği sağlamak, parlaklığı artırmak ve tutumunu iyileştirmek için tekstil ürünlerine uygulanan son bir işlemdir. Kumaşın çekmesini kontrol etmek için yapılan sanforlama da mekanik işlemlerin bir diğer örneğidir.

Kimyasal işlemlerle tekstil ürünlerine kazandırılan fonksiyonel özelliklerin çoğu son terbiye aşamasında yapılır. Bitim işlemleri ile yapılan kimyasal modifikasyonlara örnek olarak buruşmazlık, keçeleşmezlik, güç tutuşurluk, kir-yağ-su iticilik ve su geçirmezlik işlemleri verilebilir. Liflerin boyanma davranışlarını değiştirmek veya geliştirmek için de çeşitli kimyasal maddelerle modifikasyonlar yapılmaktadır. Farklı özelliklerdeki kimyasal maddelerle yapılan bu işlemlerde tekstil ürünü mekanik yollarla elde edilmesi mümkün olmayan yeni özellikler kazanır. Bunların başlıca uygulama yöntemleri arasında emdirme, çektirme, kaplama, püskürtme ve köpük aplikasyonu yer alır. Günümüzde kimyasal fonksiyonelleştirme aşağıda bahsedilen şekilde farklı metotlarla da yapılabilir. 21.yüzyılın tartışmalı teknolojilerinden olan nano-teknoloji tekstil sektörü için yeni yollar açmıştır. Bu teknoloji sayesinde süreçler iyileştirilmiş ve kendi kendini temizleme efektleri gibi geleneksel terbiye işlemleriyle mümkün olmayan yeni işlevsel özellikler tekstil ürününe kazandırılabilmektedir; bu nedenle nano-teknolojinin tekstile uygulanması tekstillerin yeni malzeme ve ürünlerde kullanılmasını sağlayan genişletilmiş bir dizi uygulama alanı yaratmıştır (Paul 2015).

Nano-teknolojinin son on yılda elde ettiği başarıya paralel olarak gelişen sol-jel tekniği yeni ürünler geliştirmek için geniş olanaklar sunduğundan tekstil malzemeleri için özel bir öneme sahiptir. Bu teknik nano-partiküllerin üretilmesi, ince katmanların, inorganik malzemelerin ve inorganik-organik hibritlere dayalı kaplamaların hazırlanması ve uygulanması için önemli bir araç haline gelmiştir. Sol-jel tekniğinde genel süreç

hidrolizasyon, uygulama ve kürleme olarak temel üç ana adıma bölünebilir. Proses basit olarak kolloidal bir süspansiyonun (sol) jelleşerek liyojel formuna dönüşümü ve aplikasyonu, kurutma sonrası ise liyojelin kuru jele (kserojele) dönüşmesi olarak tanımlanabilir. Soller, tekstil malzemelerine geleneksel kaplama teknikleriyle uygulanabileceği gibi, basit bir daldırma, emdirme ve püskürtme prosesleri ile de aplike edilebilir (Textor, 2009).

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi; bir yüzeyin buhar fazındaki bir kimyasalla reaksiyonu girmesi ile kaplanmasıdır ve bu yöntemle malzemeye gelişmiş mekanik ve kimyasal direnç, elektrik iletkenliği ve biyo-kimyasal aktivite gibi ek işlevler kazandırılabilir. Kimyasal reaksiyonla uçucu bir başlatıcıdan katı bir kaplamanın eldesi olan CVD, başta yarı iletken cihaz imalatı olmak üzere birçok endüstrinin temel uygulamasıdır. Genellikle yüksek sıcaklıklardaki işlemlerle ilişkilendirilen CVD yöntemi modifiye edilerek bazı polimer lif yüzeylerinin de uygun sıcaklıklarda işlenmesinde kullanılabilir. Daha düşük substrat sıcaklıklarında çalışmaya imkân sağlayan plazma ile güçlendirilmiş CVD alternatif bir kimyasal buhar biriktirme prosesidir. Bu yöntemde reaksiyonlar fotonlar tarafından yönlendirilir (Wilson, 2009).

Katman katman (LbL) biriktirme yöntemi tekstil gibi katı yüzeyler üzerinde ultra ince kompozit filmlerin oluşturulabildiği yeni bir biriktirme tekniğidir. Bir tekstil substratı üzerinde çok katmanlı ultra ince polielektrolit kaplama oluşturmak için polikatyonların ve polianyonların katman katman adsorpsiyonunu içerir. LbL biriktirmesi esas olarak elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleştirilir (Paul 2015).

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yüzeylerin buharlaşan madde ile kaplanması işlemidir. PVD teknikleri koruyucu kaplamaların yanı sıra sensör uygulamalarında kullanılacak kaplamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. PVD motor parçalarından tekstile kadar çeşitli alanlarda kullanılır (Lacerda Silva ve diğerleri, 2013; Wei ve diğerleri, 2009).

Akımsız kaplama, iletken olmayan malzemelerde metalik efektler oluşturmak için kullanılan popüler bir yöntemidir. Bu yöntemde yüzey üzerinde oluşturulan metalik filmler indirgeyici madde ile çözeltide bulunan metal iyonları arasındaki kimyasal

reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkar. Dielektrik tekstil malzemesinin yüzeyinde metalik bir film kaplamak için kullanılan akımsız kaplama substrat kaplama banyosunda olduğu sürece devam eder ve bu da sınırsız metal film kalınlığı oluşturulabilmesi gibi benzersiz bir olanak sağlar. Bu yöntem ile her tür tekstil malzemesinin yüzeyinde metal partiküller sürekli ve düzgün olarak biriktirilebilir (Jiang ve Guo, 2009).

Küresel ölçekte tekstil boyama endüstrisinin çevre kirliliğine en çok katkıda bulunan sektörlerden biri olduğu bilinmektedir (Shukla, 2007). Bunun başlıca nedeni; yoğun olarak kullanılan tuzların, alkalilerin, yüzey aktif maddeler gibi diğer yardımcı kimyasalların ve boyarmaddelerin atık suya deşarjıdır. Özellikle pamuğun reaktif boyama sonrası oluşan atık su oldukça kirlidir. Ayrıca bu işlemde büyük miktarlarda temiz su tüketilmektedir. Atık suların arıtımı ve geri kazanımı, deşarj kirliliğini azaltma ve proses suyu olarak yeniden kullanma konusunda önemli rol oynamakta; ancak maliyetli işlemler olduğundan sanayiciyi zorlamaktadır. Bu sebeple atık su kirliliğini azaltmak için boyarmaddelerin ve polimerlerin kimyalarını değiştirmek daha makul bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda lif yüzeyinin çeşitli maddelerle modifikasyonu daha basit ve etkili bir yöntem olarak kabul edilebilir. Pamuk lifleri için genellikle katyonizasyon olarak adlandırılan modifikasyonlar pamuğun düşük moleküler ağırlıklı katyonik kimyasallarla muamelesiyle yapılır. Katyonik kimyasalların çoğu amino gruplarını içerir. Katyonize pamuğun reaktif boyanmasında anyonik boyarmadde moleküllerinin katyonik gruplara sahip lif tarafından çekilmesi daha yüksek fikse verimliliği, azaltılmış (veya hiç) tuz kullanımı ve ard işlemlerde daha az su ve enerji kullanımı sağlar (Bashar ve Khan, 2013; Khatri ve diğerleri, 2015; Roy Choudhury, 2014).

Tekstiller geleneksel uygulamaların yanı sıra spor, taşıt, tıp, inşaat, tarım, savunma, vb. birçok alanda da kullanılmaktadır. Günümüzde tekstil endüstrisinin ürünleri emek yoğundan bilgi yoğuna doğru evrilmektedir; bu nedenle tekstil endüstrisinin ek işlevlere sahip yenilikçi ve yüksek teknolojik malzemelere olan ihtiyacı artmaktadır. Bu kapsamda polimerlerin yüzey özelliklerini değiştirerek fonksiyonellik kazandırmak için kimyasal madde kullanan ve atık yük oluşturan kimyasal işlemlerin yerine fiziko-kimyasal

yöntemlerin kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır. Sık kullanılan fiziko-kimyasal yöntemlerin özeti aşağıda verilmiştir.

Gaz plazmaları birkaç on yıldır bilinmesine rağmen endüstriyel ölçekte ekipmanın piyasaya sürülmesiyle ticari ilgi artmıştır. Gaz plazmaları; fotonlar, elektronlar, pozitif ve negatif iyonlar, serbest radikaller ve uyarılmış moleküllerin karışımlarından oluşur ve genel olarak bu türlerin hepsi tekstil yüzeyiyle etkileşime girebilir. Plazma işlemleri, tekstil malzemelerinin yüzey karakteristiklerini, topografyasını ve kimyasal özelliklerini değiştirir. Bu yöntemle tekstil malzemesinin ıslanabilirliği, yağ ve su iticiliği, adhezyonu ve boyanma davranışı gibi özellikleri iyileştirilebilir. Plazma; soğuk veya sıcak olabilir. Sıcak plazmada 1000 K mertebesinde sıcaklıklara ulaşıldığından tekstil malzemelerinin işlenmesi için uygun değildir. Öte yandan soğuk plazmalar oda sıcaklığında veya biraz daha üzerindeki sıcaklıklarda kullanıldığından tekstil malzemelerine başarıyla uygulanabilir. Düşük basınçlı plazma teknolojisi mikro-elektronik endüstrisinde kullanım için ortaya çıkmıştır. Plazmanın mikro-elektronik endüstrisinde kullanımının koşulları tekstilden oldukça farklı olsa da tekstil malzemelerinin işlenmesi için uyarlanmış ve geliştirilmiştir. Bu plazma cihazları, genellikle atmosferik basınçlı ekipmandan daha pahalı olmasına rağmen kumaş üzerinde daha homojen etki sağlar. Günümüzde genişliği bir metreden fazla olan kumaşlar ticari ölçekte düşük basınçlı plazmalarla başarılı bir şekilde işlenebilir. Tekstil ürünlerini işlemek için kullanılan atmosferik basınçlı plazma; korona, dielektrik bariyer ve atmosferik basınçlı glow deşarjı olmak üzere üçe ayrılır. Tekstil malzemelerindeki düşük ve atmosferik basınçlı işlemlerin avantajları hâlâ önemli tartışma konusudur. Düşük basınçlı sistemin enerji ihtiyacı atmosfer basıncında çalışana göre daha fazla iken, gaz ihtiyacı daha azdır. Atmosferik basınçlı sisteme göre daha uniform sonuçlar alınan düşük basınçlı sistemin girişine ve çıkışına silindirler konularak kesikli olarak çalışma dezavantajı ortadan kaldırılabilir; ancak bu teknikte kullanılan kumaşın ince olması gereklidir (Mather, 2009).

Tekstil yüzeylerinin aşılaması nispeten yeni bir teknolojidir. Tekstil ürünlerinin yüzey aşılamasında kullanılan dört farklı yöntem kullanılmasına rağmen bunların ortak amacı substratın makromoleküllerinde serbest radikal bölgeler oluşturmaktır. Bu bölgeler aşılama çözeltisinde bulunan monomerle birlikte kopolimerizasyon reaksiyonu için

başlatıcı olarak kullanılır. Monomer konsantrasyonu, işlem süresi, katalizör türü ve konsantrasyonu gibi parametreler aşılama verimini büyük ölçüde etkiler (Abidi, 2009).
Isıl işlem, polimer yüzeyine iyonize hava yollayarak yüzeyde oksidasyon ürünleri oluşturan ve spesifik olmayan bir yüzey işlevselleştirme tekniğidir. Isıl işlemin polietilene hidroksil, aldehit ve karboksilik asit gruplar kazandırdığı bilinmektedir. Isıl işlem polimerlerin optik netliğini azaltabilir. İşlem sırasında oluşabilecek yanmaları önlemek ve işlemin sürekliliğini sağlamak için alev sıcaklığı, temas süresi vb. gibi birçok parametre kontrol edilmelidir.

Polimer yüzeyler UV ışığına maruz kaldığında yüzeylerde reaktif bölgeler oluşur. İyonize gaz ile UV ışın uygulamaları arasındaki fark, değişen dalga boyu ve soğurma katsayısı ile yüzey reaktivite derinliğinin değişmesidir (John ve Anandjiwala, 2009).

Elektron veya iyon bombardımanı, lazer gibi modifikasyon yöntemleri de fiziko-kimyasal modifikasyon başlığı altında incelenmektedir. Elektron bombardımanında yüksek enerjili elektronlar, iyon bombardımanında bir veya birden fazla elementin atomları pozitif iyonlar halinde hızlandırılarak ve yüksek enerjilerle malzeme yüzeyine gönderilerek materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilir. Lazerin uygulamasının temeli ise atom veya molekül enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerine dayanmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda lazer uygulamasının liflerin adhezyon özelliklerini geliştirdiği bulunmuştur (Karahan ve diğerleri, 2007).

2.3.2. Enzimatik modifikasyon

Tekstil malzemelerine yüzey özelliklerinin değiştirilmesiyle fonksiyonellik kazandırılmasında mekanik, kimyasal ve fiziko-kimyasal yöntemlerin yanı sıra doğada bulunan veya ondan esinlenen yeni paradigmaların kullanılabileceği de düşünülmüş ve uygulamaya geçirilmiştir. Biyo-teknoloji veya daha spesifik olarak enzim teknolojisi gelişmiş işlevselliklere sahip tekstil malzemelerinin üretimi için muazzam bir potansiyele sahiptir. Ayrıca geleneksel yaş terbiye işlemlerinin uzun işlem süreleri, yüksek miktarlarda kimyasal madde, su ve enerji tüketimleri gibi gereksinimleri, artan çevresel kısıtlamalar ve azalan tatlı su mevcudiyeti nedeniyle biyo-katalize dayalı zararsız süreçlerin önemini arttırmıştır. Endüstriyel biyo-teknolojideki son eğilimler, sosyal,

çevresel ve ekonomik faydaların bu teknolojinin uygulamalarıyla el ele gittiğini göstermektedir. Son yirmi yılda tekstil endüstrisinde enzimler tarafından katalize edilebilen reaksiyonlar üzerine çok sayıda yapılan araştırmalar, liflerin enzimlerle modifikasyonunun geleneksel kimyasal modifikasyonunun yerini alma potansiyeline sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Enzimler özellikle ön terbiye ve bitim işlemlerinde kullanılmaktadır (Nierstrasz, 2009). Tekstilde amilaz, pektinaz ve selülaz enzimleri ticari ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır.

Amilaz

Pamuk ve poliester/pamuk karışımı ipliklerin çoğu dokumadan önce çözgü ipliklerinin güçlendirilmesi ve aşınma dirençlerinin arttırılması için haşıllanır. Haşıl maddeleri olarak genellikle nişastalar, modifiye edilmiş nişastalar veya nişasta ve selüloz türevleri kullanılır. Polivinil alkol gibi sentetik polimerler de tek başına veya nişastayla kombinasyon halinde kullanılabilir. Dünya çapında kullanılan haşıl maddelerinin %75'inden fazlası nişasta veya modifiye edilmiş nişastadır (Hardin, 2010); bu nedenle günümüzde haşıl sökme işlemi için amilazların kullanımı çok yaygındır ve bu enzimin enzim pazarındaki payı yaklaşık %25'tir (Reddy ve diğerleri, 2003). *Bacillus subtilus* 1950'lerin başında Novo Nordisk (Danimarka) tarafından amilaz üretimi için kullanılmıştır (Diderichsen, 1995). Nişasta bazlı haşıl maddelerini gidermek için amilaz enziminin kullanılması haşıl sökme işlemindeki kimyasalların kullanımını elimine ederek çevreye kimyasal madde deşarjını önler, tekstil çalışanlarının çalışma koşullarının güvenliğini ve kumaşın kalitesini arttırır (Vigneswaran ve diğerleri, 2014c).

Amilazlar, nişasta polimer moleküllerini hidrolize ederek ve yıkanarak kolaylıkla uzaklaştırılabilen veya sıcak suda çözünebilen küçük parçalara ayırır (Aiyer, 2005). Amilaz enziminin başlıca türleri α- ve β-amilazdır. α-amilaz, uzun zincirli karbonhidratları parçalamak için nişasta zinciri boyunca rastgele ataklar yaparak maltoz veya glikoz açığa çıkarır. α- amilaz substrat üzerinde herhangi bir noktaya atak yapabildiği için β- amilazdan daha hızlı etki etme eğilimindedir; bu nedenle tekstilde haşıl sökme işlemi için kullanılır (Vigneswaran ve diğerleri, 2014c). Genetik mühendisliği çalışmaları daha geniş pH aralığında kullanılabilen ve ısıya daha dayanıklı amilazların üretilmesini sağlamıştır. Öyle ki yüksek sıcaklık amilazları 95 °C'nin üzerinde başarıyla

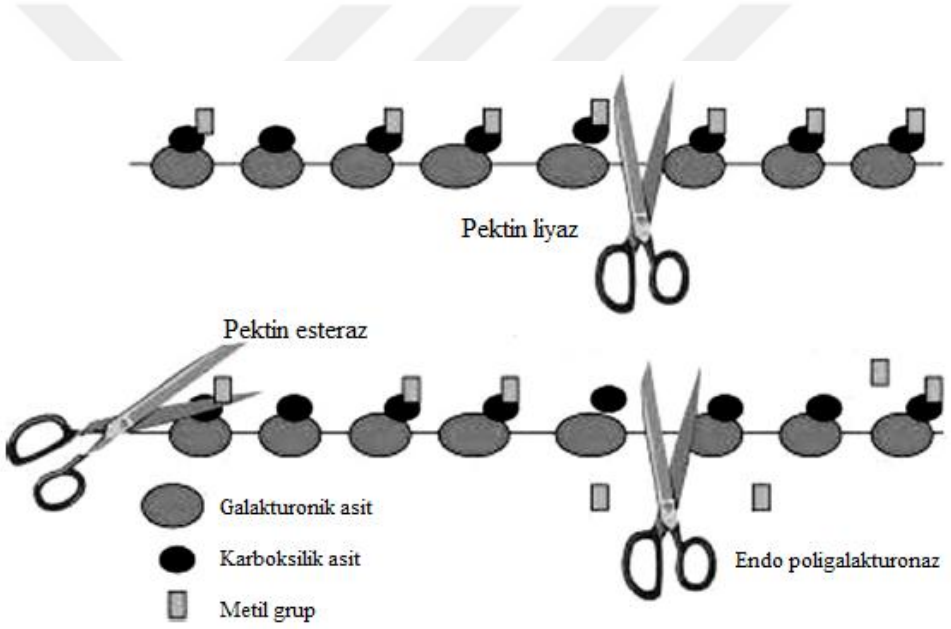
kullanılabilir (Gomes ve diğerleri, 2003, Hardin 2010, Ibrahim ve diğerleri, 2004, Souza ve Magalhães 2010).

Pektinaz

Amilazlar on yıllardır haşıl sökme işleminde kullanılsa da pamuk lifini hidrofilleştirmek için enzimlerin kullanılması nispeten yeni bir fikirdir. 1990'ların başında yapılan çalışmalar bu olasılığa işaret etmiştir (Hardin, 2010). Novo Nordisk (şimdi Novozymes, Danimarka) pamuklu kumaşların hidrofilleştirilmesinde etkili olan alkali pektinazın ticari olarak kullanılabilirliğini 1999'da duyurmuştur (Lange ve diğerleri, 1999). Enzimin ticarileşmesinden önce ve sonra pamuğun farklı enzimlerle enzimatik hidrofilleştirilmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır (Agrawal ve diğerleri, 2008, Agrawal ve diğerleri, 2008, Choe ve diğerleri, 2004, Csiszár ve diğerleri, 2001, Etters 1999, Kalantzi ve diğerleri, 2010, Kalantzi ve diğerleri, 2008, Klug-Santner ve diğerleri, 2006, Lenting ve diğerleri, 2002, Tzanov ve diğerleri, 2001, Wang ve diğerleri, 2007, Yachmenev ve diğerleri, 2001, Buchert ve diğerleri, 2000; Buschle-Diller ve diğerleri, 1998; Hartzell ve Hsieh, 1998; Li ve Hardin, 1997, 1998; Sawada ve diğerleri, 1998; Yonghua ve Hardin, 1998, Anis ve Eren, 2002). Pamuklu kumaşların farklı enzimlerle de hidrofilleştirilebildiğini gösteren bu çalışmalarda enzimlerin pamuk liflerinin dış katmanında bulunan doğal bileşenleri parçalama ve bunları pamuktan uzaklaştırma etkileri incelenmiştir (Losonczi ve diğerleri, 2004; Sangwatanaroj ve diğerleri, 2003). En iyi sonuçlar selülaz ile kombine halde kullanılan pektinaz ile elde edilmiştir (Agrawal ve diğerleri, 2007). Bu kombinasyon hidrofiliteyi en yüksek seviyede arttırmış; ancak kombinasyondaki selülazın lif mukavemetinde ortaya çıkardığı düşme kumaş kalitesini de azaltmıştır (Csiszár ve diğerleri, 1998, Karapinar ve Sariisik 2004).

Pektinolitik enzimler pamuğun hidrofilleştirilmesi, ketenin işlenmesi ve meyve suyu ektraksiyonu gibi uygulamalarda kullanılan önemli endüstriyel enzimler arasındadır (Jayani ve diğerleri, 2005). Pektinazlar bitkilerde olduğu kadar farklı mikroorganizmalarda da üretilir, yani doğada yaygın olarak bulunur. Pektinazlar, pektinin degradasyonunu katalize eden bir enzim grubu olup, pektin esterazlar, poligalakturonazlar ve pektin liyazlar olmak üzere üçe ayrılır (Hoondal ve diğerleri, 2002; Sakai ve diğerleri, 1993). Pektin esterazlar (EC 3.1.1.11), pektik asidi oluşturan polimetil-

galakturonatın de-esterleştirilmesini katalize eder. Poligalakturonaz, poligalakturonattaki α-(1-4) bağlantılarını hidrolize eder ve polimer üzerindeki etki tarzlarına göre endopoligalakturonazlar (EC 3.2.1.15) ve ekzopoligalakturonazlar (EC 3.2.1.67) olarak ikiye ayrılır (Biely ve diğerleri, 1996). Pektin liyazlar poligalakturonattaki çift bağları β-eliminasyon yoluyla ortadan kaldırarak polimeri böler. Pektin liyazlar; endopoligalakturonat (EC 4.2.2.2), ekzopoligalakturonat (EC 4.2.2.9) ve endopolimetilgalakturonat (EC 4.2.2.10) liyazlar olmak üzere üçe ayrılır (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003, Nierstrasz 2009, Sakai ve diğerleri, 1993). Bu enzimlerin aktivitelerine ait görsel Şekil 2.22'de verilmiştir. Protopektinden pektini çözen enzimler protopektinazlar olarak adlandırılır (Sakamoto ve Sakai, 1994).



Şekil 2.22. Pektin liyaz, pektin esteraz ve poligalakturonaz enzimlerinin aktivitesi (Vigneswaran ve diğerleri, 2014a)

Selülaz

Selülozik materyallerin safsızlıklarının giderilmesinde, yüzeyden dışarı doğru çıkıntı yapan lif uçlarının temizlenmesi ve bu sayede tüylenme ve boncuklanma probleminin önlenmesinde, pürüzsüzlüğün iyileştirilerek gelişmiş bir görünüm eldesinde, tuşenin iyileştirilmesinde ve çeşitli denim yıkama efektlerinin eldesinde selülazlar kullanılabilir

(Andreaus ve diğerleri, 2000, Araújo ve diğerleri, 2008, Bhat 2000, Cavaco-Paulo 1998, Cavaco-Paulo ve diğerleri, 1997, Cortez ve diğerleri, 2001, Ibrahim ve diğerleri, 2011).

Selülozik malzemeler genel olarak üç tip selülaz ile hidrolize edilir (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003, Teeri 1997).

- endo-β-1,4-glukanaz (EC 3.2.1.4) (selülaz veya endoglukanaz)
- selüloz 1,4-β-sellobiyosidaz (EC 3.2.1.91) (sellobiyohidrolaz, ekzo-sellobiyohidrolazlar veya ekzoglukanaz),
- β-glukozidaz (EC 3.2.1.21) (sellobiyaz)

Endoglukanazlar amorf selülozu rastgele hidrolize ederek yeni uçlar oluşturur. Eksoglukanazlar selüloz zincirlerinin uçlarına ataklar yapar ve sellobiyoz açığa çıkarır. Sellobiyoz da β-glukozidaz tarafından hidrolize edilir ve glikoz üretilir (Vigneswaran ve diğerleri, 2014a).

Selülazlar, çeşitli mikro-organizmalardan ve özellikle *Trichoderma reesei*, *Humicola insolens*, *Aspergilus niger* ve *Bacillus subtilus* gibi mantarlardan elde edilir. Mikro-organizmalar glikoz elde etmek için selülaz üretir (salgılar). Doğal selülaz karışımları selülozun glikoza dönüştürülmesinde çok etkilidir; ancak tekstil terbiye işlemlerinde bu durum istenmez (Nierstrasz, 2009). Selülazlar geniş sıcaklık aralığında kullanılabilir ve çalışma pH'larına bağlı olarak asidik (pH 4,5-5,5), nötr (pH 6,6-7) ve alkali (pH 9-10) selülazlar olarak sınıflandırılırlar (Sheikh ve Bramhecha, 2019).

Katalaz

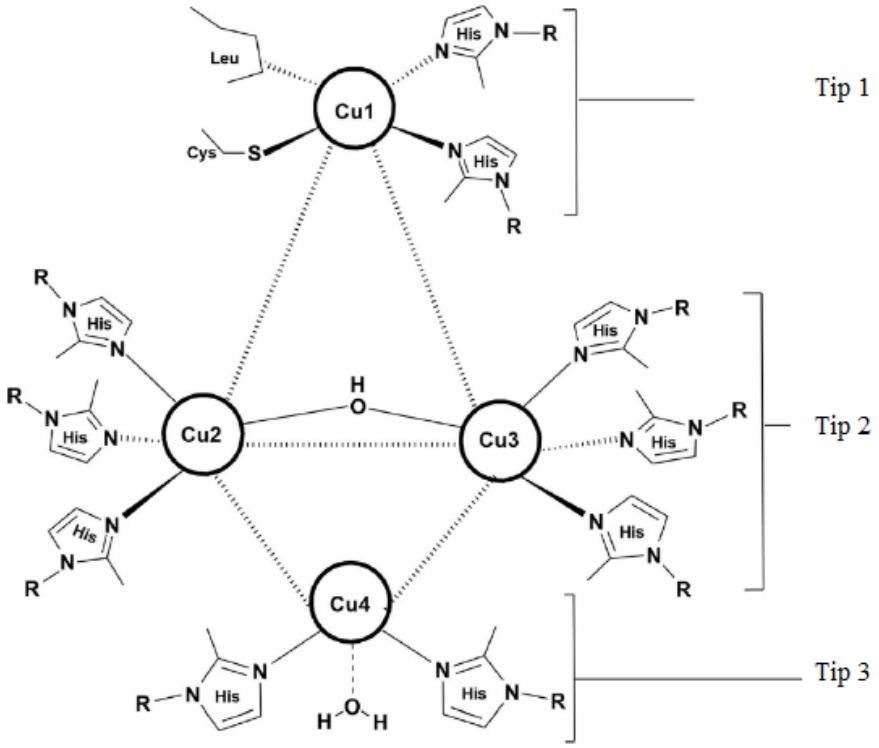
Hidrojen peroksit (H_2O_2) ağartması sonrası kumaş üzerinde kalan peroksit atıkları devamında yapılan boyama işlemlerinde problemlere neden olduğundan kumaş üzerinden tamamen uzaklaştırılmalıdır. Sanayide peroksit giderimi büyük hacimde alkali atık su oluşturan tekrarlı yıkamalarla veya sodyum ditiyonit ve sodyum bisülfit gibi indirgen maddelerle yapılır (Fruhwirth ve diğerleri, 2002; Oluoch ve diğerleri, 2006). Peroksitin suya ve oksijene ayrışma reaksiyonunu katalize eden enzim katalaz olarak bilinir ve peroksit kalıntıları giderimi işleminde indirgeyici ajanların en uygun ikamesi olarak kabul

edilir (Amorim ve diğerleri, 2002; Gudelj ve diğerleri, 2001). Enzimatik peroksit giderimi, kirlilik yükünü azalttığı gibi zamandan, enerjiden ve sudan tasarruf sağlar (Costa ve diğerleri, 2001, Tzanov ve diğerleri, 2001a,b). Peroksit giderimi yapılan banyo enzimatik işlemden 10-15 dakika sonra boyama banyosu olarak kullanılabilir (Sheikh ve Bramhecha, 2019).

Lakkaz

Literatürde biyo-ağartma işlemlerinde esas olarak redoks mediatörleri ile kombinasyon halinde lakkazlar kullanılmış olmasına rağmen glikoz oksidazlar ve peroksidazlar ile yapılan enzimatik ağartma çalışmaları da vardır. Enzim kullanımı ile oluşturulan perasitler ile de ağartma çalışmaları yapılmıştır (Aly ve diğerleri, 2004, Buschle-Diller ve diğerleri, 2001, Opwis ve diğerleri, 2008, Pereira ve diğerleri, 2005, Špička ve Tavčer 2013, Tavčer 2012, Tzanov ve diğerleri, 2002).

Mediatör varlığında lakkaz kullanımı ile yapılan ağartma biyo-ağartma işlemi olarak tanımlanabilir. Lakkazların pamuğun ağartılmasında kullanılması esas olarak bu enzimlerin fenolik hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek renkten sorumlu pamuk flavonoidleri soldurması veya ortadan kaldırması teorisine odaklanır (Gonçalves ve diğerleri, 2014; Pereira ve diğerleri, 2005). Lakkaz molekülü üç redoks bölgesine (T1, T2 ve T3) bağlı dört bakır atomu içerir (Şekil 2.23). Lakkaz katalizinin mekanizması, indirgeyici substratın Tl aktif merkezine bağlanmasını ve Tl-Cu (II)'nin Cu (I)'e indirgenmesini içerir (Gianfreda ve diğerleri, 1999; Tzanov ve diğerleri, 2003). Lakkazların substrat spesifikliği reaksiyon ortamına redoks medyatörlerinin eklenmesi ile genişletilebilir (Robles ve diğerleri, 2000). Lakkaz ile yapılan ön işlemin pamuklu kumaşların parlaklığını artırdığı ve devamında yapılan hidrojen peroksit ağartmasında peroksit ihtiyacını azalttığı bildirilmiştir (Tzanov ve diğerleri, 2003). Lakkaz hidrojen peroksit ile kombine olarak kullanıldığında gerekli olan hidrojen peroksit miktarında, ağartma sıcaklığında ve süresinde azalma sağlamıştır (Tian ve diğerleri, 2012). Lakkazların kromofor bileşiklere etkileme kabiliyetleri, endüstriyel renk giderme işlemlerinde de kullanılmalarını sağlamıştır (Abadulla ve diğerleri, 2000, Almansa ve diğerleri, 2004, Kandelbauer ve Guebitz 2005).



Şekil 2.23. Lakkazın bakır merkezleri (Tip 1, 2 ve 3) (Agrawal ve diğerleri, 2018)

Glikoz oksidaz

Glikoz oksidaz, biyolojik ağartma için kullanılabilen başka bir enzimdir. Moleküler oksijenin varlığında glikozun hidrojen peroksite ve glukonik asite oksitlenmesini sağlar. Glukonik asit ağartma sırasında şelat maddesi gibi görev yapar (Roy Choudhury, 2017). Glikoz oksidaz enzimi nişasta içeren haşıl sökme banyosunu ağartma banyosuna dönüştürmek için kullanılarak, haşıl sökme ve hidrofilleştirme banyolarında enzimatik ağartmanın yapılmasına olanak sağlar. Bu tür banyoları geleneksel ağartma banyoları ile eşdeğer ağartma yeteneği sergilemiştir (Opwis ve diğerleri, 1999). Glikoz oksidaz ile yapılan ağartma işlemlerinde pamuk kayda değer derecede ağartılmıştır (Aniş ve diğerleri, 2009; Buschle-Diller ve diğerleri, 2001; Farooq ve diğerleri, 2013; Špička ve Tavčer, 2013). Bu proseslerin su tüketimlerinin konvansiyonel yöntemlerinkine kıyasla çok daha düşük olduğu da görülmüştür (Mojsov, 2019; Reis ve diğerleri, 2017).

Arilesteraz enzimi de pamuklu mamüllerin ağartma işleminde kullanılmıştır. Arilesteraz ve hidrojen peroksit kullanan biyolojik ağartma sisteminin patenti alınmıştır. Bu sistemde ortaya çıkan perasetik asit daha ılıman koşullarda çalışan bir ağartma maddesi olduğundan bu sistem enerjiden tasarruf edilmesini ve pamuğun daha az hasar görmesini sağlamıştır (Jegannathan ve Nielsen, 2013).

Kombine enzimatik işlemler

Pamuğun terbiye işlemlerinde tüketilen kimyasal maddeden, sudan, enerjiden, insan gücünden tasarruf, üretimdeki artış göz önüne alındığında iki veya daha fazla işlem adımının entegre edilmesi ile sağlanabilir; bu nedenle işlemlerin kombine halde yapılması oldukça önemlidir (Sheikh ve Bramhecha, 2019). Literatürde enzimler yardımıyla farklı terbiye işlemlerinin tek banyoda yapılmasına ait çeşitli çalışmalar mevcuttur. Tek banyoda haşıl sökme-hidrofilleştirme (Aly ve diğerleri, 2010, Dalvi ve diğerleri, 2007), haşıl sökme-biyo-parlatma (Esfandiari ve diğerleri, 2014; Maryan ve Montazer, 2013), haşıl sökme-hidrofilleştirme-biyo-parlatma (Toprak ve Anis, 2017), hidrofilleştirme-ağartma (Hebeish ve diğerleri, 2009; Preša ve Tavčer, 2009), haşıl sökme-hidrofilleştirme-ağartma (Buschle-Diller ve diğerleri, 2001; Špička ve Tavčer, 2013; Udhayamarthandan ve Srinivasan, 2019), haşıl sökme-ağartma-boyama (Ali ve diğerleri, 2014; Eren ve diğerleri, 2009) ve haşıl sökme-hidrofilleştirme–ağartma–boyama (Öner ve Sahinbaskan, 2011) çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları konvansiyonel yöntemlerden elde edilenlere benzer olmakla birlikte, çevresel açıdan daha zararsız, daha ekonomik ve life daha az zarar veren prosesler geliştirildiğini göstermiştir.

2.4. Poliester

Poliester, dünya çapında kullanılan en büyük hacimli lif olup sentetik ve doğal lif pazarının yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Son yirmi yılda poliester lif üretimi küresel olarak yılda yaklaşık %7,2 oranında sürekli bir artış göstermiştir. Poliester lifinin 2004 yılındaki büyüme oranı ise %9,7'ye ve 24,5 milyon tona ulaşarak dünya kimyasal lif üretiminin %64'ünü oluşturmuştur (Aizenshtein, 2006). 2017 yılının sonunda ise poliester lif üretimi 53 700 milyon tona ulaşmıştır (Garside, 2019). 2019-2024 döneminde ise poliester lif pazarının büyüme oranında %4'lük artış beklenmektedir

(Anonim, 2020). Polikondenzasyon polimerleri arasında günümüzde en önemli ve yaygın olarak kullanılanlardan olan poliester sadece tekstil ürünü olarak değil şişeler/kaplar, fotoğraf filmi ve kayıt bandı uygulamaları gibi çeşitli alanlarda temel malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.1. Poliesterin tarihçesi

Poliesterler üzerine yapılan ilk çalışma 1930'ların başında W.H. Carothers tarafından yapılmıştır (Carothers, 1940). Carothers yüksek molekül ağırlıklı ve kristalin malzemeler elde etmeyi başarmış; ancak bunların erime noktalarının düşük olması ve kuru temizleme çözeltilerinde kolayca çözünebilmesi tekstil lifi olarak kullanımlarını engellemiştir. Carothers lifin çözünürlükle ilgili problemini çözmek için çalışmalarını alifatik poliamidler üzerinde yoğunlaştırmış ve bu da naylonun keşfedilmesine ve ticarileştirilmesine yol açmıştır. Deneysel çalışmalarında o-ftalik asit dışında, tereftalik asit gibi aromatik diasitler hiçbir zaman incelenmemiştir. Bunun nedeni tereftalik asidin o günlerde tam olarak bilinmemesi şeklinde ifade edilmiştir. Başka bir hikâyeye göre Carothers saflığından emin olamadan elde ettiği tereftalik asitlerden düşük moleküler ağırlıklı poliesterler üretmiştir (East, 2005).

İngiltere'deki Calico Printers Association Laboratories'de çalışan J. Rex Whinfield ve J. T. Dickson, II. Dünya Savaşı'nın ilk günlerinde, tereftalik asitten ve onun etilen glikol ile saflaştırılmış dimetil esterinden yüksek moleküler ağırlıklı poli (etilen teraftalat) (PET) sentezlemiştir. II. Dünya Savaşı'nın zor günlerindeki koşullar yeni bir tekstil lifinin ticarileştirilmesine uygun olmadığı için 2GT kısaltmasıyla da bilinen bu polimerdeki gelişme 1945'te barış gelene kadar beklemek zorunda kalmıştır. PET lifini İngiltere'de bulunan Imperial Chemical Industries (ICI) Terylene®, ABD'deki DuPont Corporation ise Dacron® olarak tanıtmıştır. İki lif markası da 1950'lerin başında Atlantik'in her iki tarafında başarılı ticari ürünler haline gelmiştir. Bunun nedenlerinden biri akordeon gibi kıvrımlı eteklerin o zamanlarda tesadüfi olarak moda olmasıdır. PET kesikli lifin yün ve pamuk ile olan karışımlarından elde edilen kumaşların mükemmel plise tutma ve buruşmazlık özellikleri PET'in hızlı bir şekilde tanınmasına sebep olmuştur. Batı Almanya'daki Farbewerke Hoechst ve Fransa'daki Société Rhodiaceta gibi diğer üreticiler de bu lifin kendi markaları Trevira® ve Tergal® altında lisanslarını almışlar ve

ticari olarak kendi PET liflerinin versiyonlarını üretmişlerdir (Brown ve Reinhart, 1971; East, 2005).

Whinfield ve Dickson'ın aynı zamanda poli (tetrametilen tereftalat) (4GT), poli (trimetilen tereftalat) (3GT) ve CPE-asit veya "O-asit" olarak bilinen 1,2-bis (4-karboksifenoksi) etandan türetilen (CPE yea Fiber-O) poliesterleri sentezlemişlerdir. CPE-2G poliesteri hiç ticarileştirilmemiş olsa da PET'ten üstün birçok özelliği vardır (Kamide ve diğerleri, 1977; Shimizu ve diğerleri, 1983). Örneğin; eriyik polimerizasyonu daha kolaydır, daha hızlı kristalleşir, lif formu daha beyazdır ve daha iyi boyanabilir. En büyük zayıflığı yüksek sıcaklıklarda oksidatif bozunma yatkınlığıdır. Yıllar boyunca, özellikle Japonya'daki Asahi Corporation tarafından bu poliesteri ticari olarak geliştirmek için birçok girişimde bulunulmuş; ancak hiçbiri başarılı olamamıştır.

Poli (bütilen tereftalat) (PBT) 1950'lerin başında hem Avrupa'da hem de ABD'de tekstil lifi olarak incelenmiş ve PET'e kıyasla birçok çekici özelliğinin olduğu görülmüştür. Daha düşük sıcaklıklarda eriyik halinde çekilebilir olması ve dört karbonlu bir diol birimi içerdiğinden termal degradasyona ve renk bozunmalarına maruz kalmadığı için daha beyaz lifler elde edilebilmesi ve kaynama noktasında boyanabilmesi PET'e göre üstün özellikleridir. Buna rağmen, 1,4-bütandiolün maliyeti etilen glikolden önemli ölçüde daha yüksek olduğu için tekstilde PET'in başarısını hiçbir zaman elde edememiştir. Bu poliester halı üretiminde rezilyans ve boyanma kolaylığı özellikleri sebebiyle varlık göstermiştir. Mühendislik malzemesi olarak da bazı alanlarda kullanılmaktadır (örn. Celanex®).

Poliesterlerin bir diğeri poli (trimetilen tereftalat) veya 3GT'dir. 1960'ların başında 3GT'nin tekstil lifleri için birçok açıdan ideal bir polimer olduğunun söylendiği bilinmektedir. 1990'dan sonra önemli bir ara madde olan 1,3-propandiol'ün eldesinde yeni ve çok daha ucuz yollar bulunması sayesinde 3GT aniden parlak bir geleceğe sahip bir ticari ürün haline gelmiştir (East, 2005).

1958'de Eastman Kodak, Kodel adında yeni bir poliester lifi tanıtmıştır. Bunun elde etmek için yeni bir diol tanıtılmıştır (Martin ve Kibler, 1968). Bu poliester PET'ten daha

yüksek camsı geçiş ve erime sıcaklığına sahip olmasına rağmen yine de başarılı bir şekilde bir pazar bulmuştur. Son yıllarda, Kodel halılarda ve PCT adı altında mühendislik ürünlerinde kullanılmaktadır (Turner ve diğerleri, 2003).

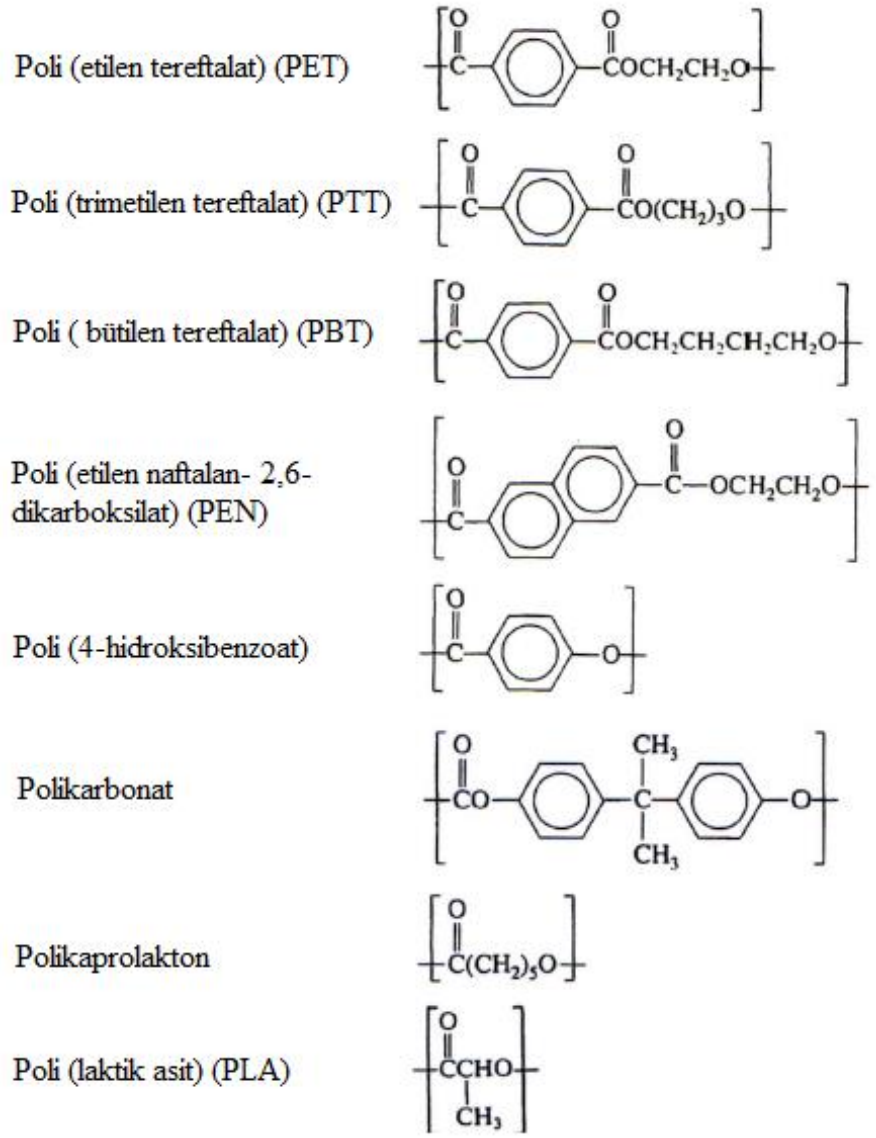
1940'ların sonunda etilen glikol ve naftalen-2,6-dikarboksilik asitten (2,6-NDA) poliester elde edilmiştir. PET'ten çok daha yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına (125 °C) sahiptir ve yüksek modüllü güçlü lifler verir; ancak diaside ulaşmadaki zorluklar nispeten yakın zamana kadar aşılamaz bir sorun olmuştur. Son on yıl içinde Amoco ve Mitsubishi gibi firmalar 2,6-NDA dimetil esterini ticari ölçekte rekabetçi fiyatlarla tedarik edebilmişlerdir.

Poli (etilen naftalat) (PEN), yüksek performanslı poliester filmlerde, şişe ve kap üretimlerinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. 2002 yılında, Honeywell Performance Fibers (eski adıyla Allied Signal) tarafından lastik kord bezi, kemer, kayış ve yüksek performanslı yelken bezi gibi endüstriyel kullanımlar için Pentex® adı altında yüksek modüllü, düşük uzamalı ve iyi derecede UV direncine sahip yüksek performanslı bir lif olarak ticarileştirilmiştir. Lif şu anda 560 dtex ile 1 670 dtex arasında çeşitli ölçülerde üretilip pazarlanmaktadır. PET'ten daha geniş dalga boyu aralığındaki dalgaları absorblaması yapısındaki naftalin halkasından kaynaklanmaktadır. Japonya'da, UV ışığından olumsuz etkilenebilecek vitaminleri ve doğal ürünleri paketlemek için PEN'den elde edilmiş kaplar kullanılır (Militký, 2018; Sherman, 1995). Olağanüstü bir PEN kopoliesteri Hoechst Celanese Corporation tarafından patentlenmiştir. Bu kopolimerden (PENBB) 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda eriyikten çekimle olağanüstü modül değerlerine sahip güçlü lifler elde edilir. Henüz yüksek performanslı bir lif olarak ticarileşememiş olsa da çok yüksek sertliğe sahip çift eksenli çekilmiş poliester filmlerin patentleri alınmıştır (East, 2005).

Biyo-bozunur poliesterler gelişmekte olup önemli lif pazarı oluştururlar. Ticari örnekleri 1970'lerin başında bazı firmalar tarafından tanıtılmıştır (Goupil, 1996). Bu malzemelerin yapımında kullanılan alifatik hidroksi asitler tamamen biyolojik olarak bozunabildiği için doğaya karşı da zararsızdır. ABD Gıda ve İlaç İdaresi (US Food and Drug Administration) (FDA) tarafından bu poliesterler "Genel Olarak Güvenli Tanınan"

malzemelerdir. Eriyikten çekim ile güçlü ve yüksek kristalinite derecesine sahip lifler elde edilebilir. 1970'lerin sonunda ICI poli (3-hidroksibutirik asit) ve daha sonra poli (3-hidroksivalerik asit) ile bu poliesterlerin kopolimerleri üzerinde çalışmaya başlamıştır. Her iki polihidroksiasit stereokimyasal olarak saftır ve film ve lif haline getirilebilir kristalin polimerler verirler. Bu polimerlerin ilginç özelliği, bakteriler tarafından çok yüksek molekül ağırlıklı olarak biyo-sentetik yolla yapılmasıdır. Uygun akarlar azot kaynakları olmadığında protein yerine büyük miktarlarda alifatik poliester sentezler. ICI (şimdi AstraZeneca, İngiltere) Biopol®'u piyasaya sürmüştür. Tüm polihidroksiasitler hidrolitik olarak kararsızdır ve açık havaya veya canlı sistemlere maruz kaldıklarında bozunurlar; ancak gerçek bozulma oranı polimer yapısı, hidrofobik/hidrofilik polimer segmentlerinin oranı ve lipazların ve benzer enzimlerin varlığına bağlıdır (East, 2005).

Şekil 2.24'te lineer bazı ticari poliesterlerin yapıları verilmiştir.



Şekil 2.24. Ticari bazı lineer poliesterlerin yapıları (Stevens, 1999)

2.4.2. Poliesterlerin sınıflandırılması

Poliesterler genel olarak termoplastik ve termoset olmak üzere ikiye ayrılır. Termoplastik poliesterler: i) lif ve film oluşturulabilen lineer aromatik poliesterler, ii) sert ve esnek kısımlar içeren blok kopoliesterler, elastomerler, iii) sıvı kristalin poliesterler, iv) mukavemetli, sert, sağlam ve yüksek kristalin mühendislik plastikleri, (v) çiklik monomer veya dimerlerin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen poli kaprolakton gibi alifatik poliesterler ve (vi) biyo-bozunur ve biyo-uyumlu poli (hidroksil alkanoatlar)

olmak üzere altı gruba ayrılır. Lineer aromatik poliesterler ise polimer zinciri üzerindeki aromatik yapının tipine göre ikiye ayrılırlar: i) ftalatlar ve (ii) naftalatlardır. Poli (etilen tereftalat) (PET), poli (trimetilen tereftalat) (PTT), poli (bütilen tereftalat) (PBT) ftalat grubuna aittir; çünkü bu poliesterler saflaştırılmış tereftalik asit veya dimetil tereftalattan (DMT) üretilirler. Poli (etilen izofitalat) (PEI) da ftalat grubuna aittir ve izoftalik asit (IPA) veya dimetil izoftalattan (DMI) üretilir. Poli (etilen naftalat) (PEN), poli (trimetilen naftalat) (PTN) ve poli (bütilen naftalat) (PBN) ise naftalat grubuna aittir; çünkü bunlar 2,6-naftalen dikarboksilik asit (2,6-NDA) veya dimetil-2,6-naftalen dikarboksilattan (NDC) elde edilir. Polimer zincirindeki naftalat kısımlarının camsı geçiş ve sürekli kullanım sıcaklıklarını arttırdığı, oksijen, karbondioksit, su buharı ve benzine karşı bariyeri arttırdığı, UV emilimini azalttığı, sertliği ve mukavemeti arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca naftalatlar NDC/NDA'nın artan maliyetleri nedeniyle tereftalatlardan daha pahalıdır (Krishnan ve Kulkarni, 2008).

2.4.3. Poliesterlerin polimerizasyon metotları

Sentetik lifler insan yapımı liflerdir. Kullanılan kimyasallar, lif oluşturabilen malzemeler haline getirilir ve bu malzemeler daha sonra lif formuna dönüştürülür.

Günümüzde üretilmekte olan tüm sentetik liflerin ortak özelliği polimerlerden (poli=çok, mer=birim) oluşmalarıdır. Polimer, monomerlerin (mono=bir) bir araya gelerek oluşturduğu makromoleküllerin birleşimidir. Monomerleri birleştirme işlemine polimerizasyon adı verilir ve zincirlerin uzunluğu polimerizasyon derecesi (DP) olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, moleküllerinin herhangi bir ucunda reaktif veya fonksiyonel grup varsa, bunlar bir araya gelerek iki kat daha uzun bir molekül elde edilmesini sağlar ve yine bunun da her iki ucunda reaktif veya fonksiyonel bir grup bulunur. Moleküllerin tekrar tekrar ikiye katlanması veya sentezlenmesi işlemi polimerizasyon olarak bilinir (Murthy, 2016b).

Poliesterler, kondenzasyon, halka açılması ve katılma polimerizasyonları ile üretilebilirler. Bunların polimerizasyon kimyası ve moleküler yapısı adisyon polimerleri olan poli (etilen), poli (propilen) ve poli (vinil klorür) (PVC) gibi polimerlerden oldukça farklıdır (East, 2009).

Kondenzasyon polimerizasyonu

Poliester, dikarboksilik asit veya bunun diesteri ve diolünden kondenzasyon polimerizasyonu elde edilir. Kullanılan reaktana bağlı olarak reaksiyon sırasında açığa çıkan yan ürünler su veya metanoldür. Polikondenzasyon reaksiyonları için antimon, germanyum, titanyum, alüminyum, vb. bir dizi katalizör kullanılır. Antimon bazlı katalizörler 300 ppm, titanyum bazlı katalizörler yaklaşık 20 ppm dozaj seviyesinde kullanılırlar; sonuç olarak titanyum bazlı katalizörlerden hazırlanan poliesterler daha az miktarda atık katalizör içerir. Germanyum katalizörü pahalıdır ve yaygın olarak Japonya'da tercih edilmektedir. *Bacillus lichenformis* kaynaklı proteaz, aromatik poliesterlerdeki susuz tetrahidrofuranın (THF) sentezinde DMT ve diolün transesterifikasyon katalizörü olarak kullanılabilir (Krishnan ve Kulkarni, 2008).

Halka açılma polimerizasyonu

Poliesterler, çiklik oligomerler kullanılarak halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile de hazırlanabilir (Jerome ve Teyssie, 1989; Penczek ve Slomkowski, 1989) ve polimerizasyon nihai polimerin erime noktasının çok altındaki sıcaklıklarda yapılabilir. Polikondenzasyon reaksiyonunun aksine bu yöntemde herhangi bir yan ürünün uzaklaştırılmasını gerekmez ve birkaç dakika içinde 100 000'den yüksek molekül ağırlığı elde edilebilir. Bu yöntem kullanılarak PBT de uygun çiklik oligomerler kullanılarak üretilebilir. Bu tekniğin sınırlamaları, diol ve diasit klorür kullanarak çiklik oligomer sentezinin, bir çözücü ve katalizörün gerekli olmasıdır (Krishnan ve Kulkarni, 2008).

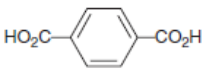
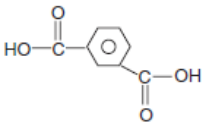
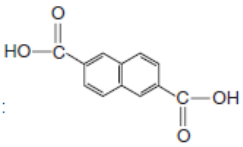
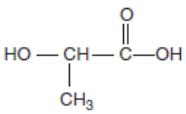
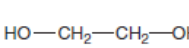
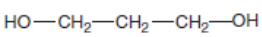
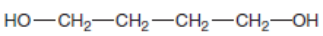
Katılma reaksiyonu

Alternatif olarak poliesterler poliadisyon reaksiyonu ile de hazırlanabilir (Madec ve Maréchal, 1985). Bu reaksiyon aminler, kuaterner amonyum, antimon trioksit, antimon pentaklorür tarafından katalize edilir. Poliadisyon reaksiyonuna, doğrusal poliesterlerin gerekli olduğu yerlerde kullanımını sınırlayan çok sayıda yan reaksiyonlar eşlik eder. Bu poliesterler kompozit, karışım, laminasyon ve biyolojik olarak bozunabilir polimerler olarak kullanılır (Krishnan ve Kulkarni, 2008).

2.4.4. Poliesterlerin yapısı

Poliester terimi makromoleküllerin ana zincirlerinde ester grupları içeren malzemeler için kullanılır. Poliester terimi, dikarboksilik asitler ve diollerden türetilmiş ürünler için geçerlidir; bununla birlikte bu terim sadece dikarboksilik asitlerin türevleriyle sınırlı olmayıp, fosfonik, sülfonik veya fosforik asitler gibi diğer asit tipleri de buna dâhildir. Poliester veya kopoliester yapımında kullanılan bazı dikarboksilik asitlerin ve diollerin kimyasal yapıları Çizelge 2.5'te verilmektedir. Çizelge 2.6'de ise farklı karboksilik asitlerin ve diollerin kullanılması ve komonomerlerin içeriğinin değiştirilmesi ile elde edilmiş ve ticarileşmiş PET'ten bazıları mevcuttur. Poliesterler, bazı dezavantajlarının üstesinden gelebilmek için diğer polimerlerle harmanlanabilir. Çizelge 2.7'de ticarileştirilmiş poliester karışımları veya alaşımları verilmiştir (Krishnan ve Kulkarni, 2008).

Çizelge 2.5. Bazı dikarboksilik asitlerin/diollerin kimyasal yapıları (Krishnan ve Kulkarni, 2008)

Yapı	Dikarboksilik asit/diol
	Tereftalik asit
	İzoftalik asit
	2,6-Naftalen dikarboksilik asit
	Laktil asit
	Monoetilen glikol
	1,3-Propan diol
	1,4-Butan diol

Çizelge 2.6. Poli (etilen tereftalat)'ın bazı üreticileri ve ticari isimleri (Krishnan ve Kulkarni, 2008)

Ticari isim	Şirket	Form
Dacron	DuPont	Lif
Diolen	Glanzstoff AG	Lif
Grisuten	VEB Chemiefaserwerk	Lif
Hostphan	Hoechst	Film
Kuraray	Kurashiki Rayon KK	Lif
Melinex	ICI	Film
Nitiray	Nippon Ester Co. Ltd	Lif
Mylar	DuPont	Film
Teijin-Tetoron	Teijin Ltd	Lif
Terylene	ICI Fibres Ltd	Lif
Tergal	Societe Rhodiaceta	Lif
Terital	Societe Rhodiaceta	Lif
Tralbe	Societe Rhodiaceta	Lif
Terylene	Millhaven Fibers Ltd	Lif
Trevira	Austria Faser GmbH	Lif
Trevira	Farbwerke Hoechst	Lif
Vestan	Faserwerke Huls GmbH	Lif
Wistel	Snia Viscosa	Lif

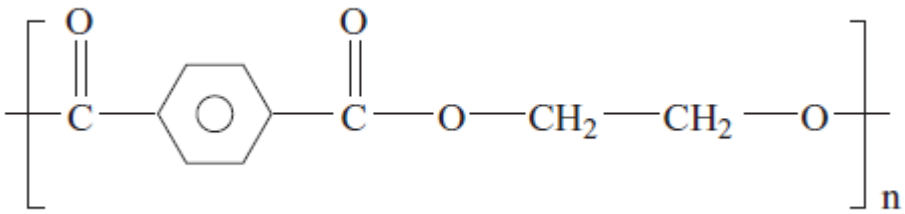
Çizelge 2.7. Poliester karışımlarının/alaşımlarının ticari isimleri (Krishnan ve Kulkarni, 2008)

Karışım	Ticari isim	Şirket
PET/PBT	Valox 800 series	GE Plastics
	Celanex 5000 series	Hoeschst-Celanese
PET / PC	Makroblend	Mobay / Bayer
PBT / PC	Xenoy	GE Co.
	Makroblend PR	Mobay
	Koblend	Enichem
PC/PET veya PBT	Sabre 1600	Dow Chemicals
	Stapron E	DSM
	Edgetek	Polyone
Poliester/PC	Comtuf	ComAlloy
	Ultradur	BASF
	Eastalloy	Eastman
	Valox	GE Plastics
	Naxaloy	MRC Polymers
PBT/ABS	Cytra	GE Co.
	Dialoy B	Mitsubishi Rayon
	Macalloy B	Japan Synthetic Rubber
PBT	Enuran	GE
PET/polisülfon	Mindel B	Amoco
PBT/asetal	Duraloy	Hoeschst-Celanese
PET/PTFE	RTP 1100	RTP Co.
PBT/PTFE	RTP 1000	RTP Co.
PET/PEI	Ultem 1285	GE Co.
Poliester/Termoplastik üretan	Texin	Bayer
	Desmopan	Bayer
	Pellethane	Dow
Poliester/Termoplastik elastomer	Hytrel	DuPont
	Ecdel	Eastman
	Kopel	Kolon
	Arnitel	DSM
	Lomed	GE
	Retiflex	Hoeschst-Celanese
	Pelprene	Toyobo
	Elitel	Elana

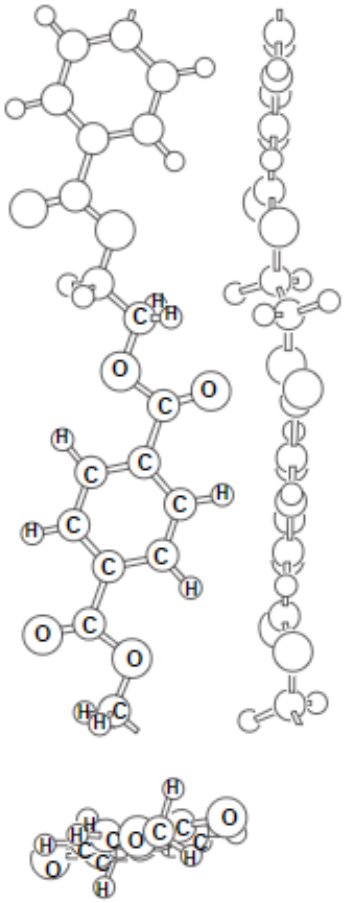
Poliesterdeki önemli kimyasal gruplar; metilen (–CH_2–), hafif polar karbonil (–CO–) ve ester gruplarıdır (–COO–). Poliesterin polaritesi çok az olduğundan, poliesterin esas olarak Van der Waal kuvvetleri ve daha az miktardaki bazı çok zayıf hidrojen bağları tarafından bir arada tutulduğu düşünülmektedir (Murthy, 2016a).

2.4.5. Poli (etilen teraftalat)

Poli (etilen tereftalat) veya PET, poliester lif ailesinin en seçkin üyesidir (Gupta ve diğerleri, 1997). Aromatik poliesterlerden biri olan PET, poli (etilen glikol tereftalat), etilen tereftalat polimer, poli (oksi-1,2-etandiloksikarbonil-l, 4 fenilen dikarbonil), tereftalik asit-etilen glikol poliester ve 2GT olarak da bilinir (Krishnan ve Kulkarni, 2008). Poli (etilen tereftalat) (PET), tekrarlayan ester gruplarının (-COO-) organik bileşiklerinden oluşan doğrusal bir poliesterdir. Poliesterin lif olarak kullanılabilir olduğu teraftalik asidin polimerin tekrar birimlerine dâhil edildiğinde anlaşılmıştır. PET lifleri mükemmel boyutsal kararlılık, mukavemet, kırışmaya, ışığa ve ısıya karşı yüksek direnç gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca PET'in düşük su emilimi hızlı kurumasını sağlarken, bakterilere ve mikroplara karşı nispeten iyi derecedeki dirençleri bakımını da kolaylaştırmaktadır (Lin, 2008). PET'in kimyasal yapısı Şekil 2.25'te, farklı açılardan görüntüsü ise Şekil 2.26'da verilmiştir.



Şekil 2.25. PET'in kimyasal yapısı (Krishnan ve Kulkarni, 2008)



Şekil 2.26. Terylene lifinin önden, yandan ve üstten görünüşü (Morton ve Hearle, 2008a)

2.4.6. Poli (etilen tereftalat)'ın kimyasal yapısı, hammaddeleri ve üretimi

Poli (etilen tereftalat), polikondenzasyon polimeridir ve endüstriyel olarak dimetil tereftalat (DMT)-etilen glikol (EG), tereftalik asit (TFA)-etilen glikol (EG) veya tereftalik asit (TFA)-etilen oksit (EO) kullanılarak elde edilir. PET üretiminin ilk yıllarında yüksek saflıkta ticari TFA mevcut olmadığından, üretimin çoğunda damıtma ile yüksek saflıkta elde edilebilen DMT kullanılmıştır. 1960'ların sonlarında yüksek oranda saflaştırılmış TFA endüstriyel ölçekte yeniden kristalleştirme ile ilk kez üretilmiştir. TFA'nın ticarileşmesi PET üretiminde kullanımını giderek arttırmıştır. Bugün küresel PET üretiminin %70'inden fazlası TFA'ya dayanmaktadır. TFA'nın DMT'ye göre birçok avantajı vardır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir (Krishnan ve Kulkarni, 2008):

- TFA'nın üretim çıktısı, DMT'ye göre yaklaşık %15 daha fazladır. Bunun sebebi TFA'nın daha hızlı esterleşmesi ve hammadde/ürün ağırlığı oranının düşük olmasıdır.

- TFA'ya dayalı bir PET lif tesisi inşa etmek için yapılan sermaye yatırımı, DMT kullanan işletmeninkine göre en az %20 daha azdır.

- TFA, DMT'den daha yüksek kütle yoğunluğuna sahiptir; bu nedenle DMT'ye kıyasla daha az depolama alanı gerektirir.

- TFA'nın (1:2) DMT'ye (1:15) kıyasla daha az EG ihtiyacı vardır. Bu da polikondenzasyon sırasında daha az EG geri kazanımı ve geri dönüşüm sistemine daha az yatırım yapılması anlamına gelmektedir.

- DMT kullanılan proseste yan ürün olarak açığa çıkan metanol son derece yanıcıdır ve patlamaya neden olabilir. Bu sebeple DMT kullanan işletmelerin sermaye maliyetine patlamaya dayanıklı ekipmanlar da eklenmektedir.

- TFA kullanıldığında az miktarda katalizör kullanıldığın için DMT'ye göre çok daha temiz bir polimer elde edilir.

- TFA kullanıldığında DMT'ye göre daha kısa sürede daha yüksek moleküler ağırlığa ulaşılır.

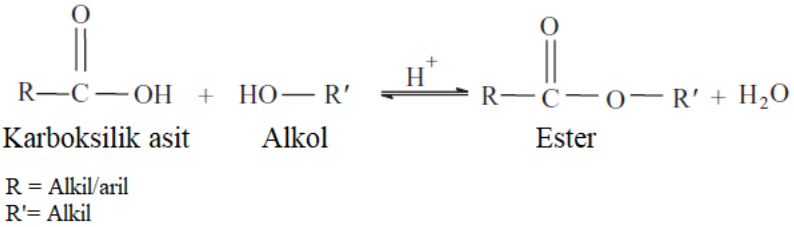
TFA'nın DMT'ye göre dezavantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Krishnan ve Kulkarni, 2008):

- TFA daha yüksek sıcaklıkta erir ve çözücü içinde çözünmez. Oysa DMT 140 °C' de erir ve eriyik halde kolayca pompalanabilir, iletilebilir.

- TFA'nın EG'deki zayıf çözünürlüğü nedeniyle reaksiyon heterofazda ilerler ve bu da partiler arası farklılıklara sebep olabilir. Bu durumun önüne geçebilmek için esterifikasyon prosesinde etkili bir karıştırma gereklidir.

- TFA kullanılan proseste daha fazla miktarda dietilen glikol (DEG) açığa çıkar.

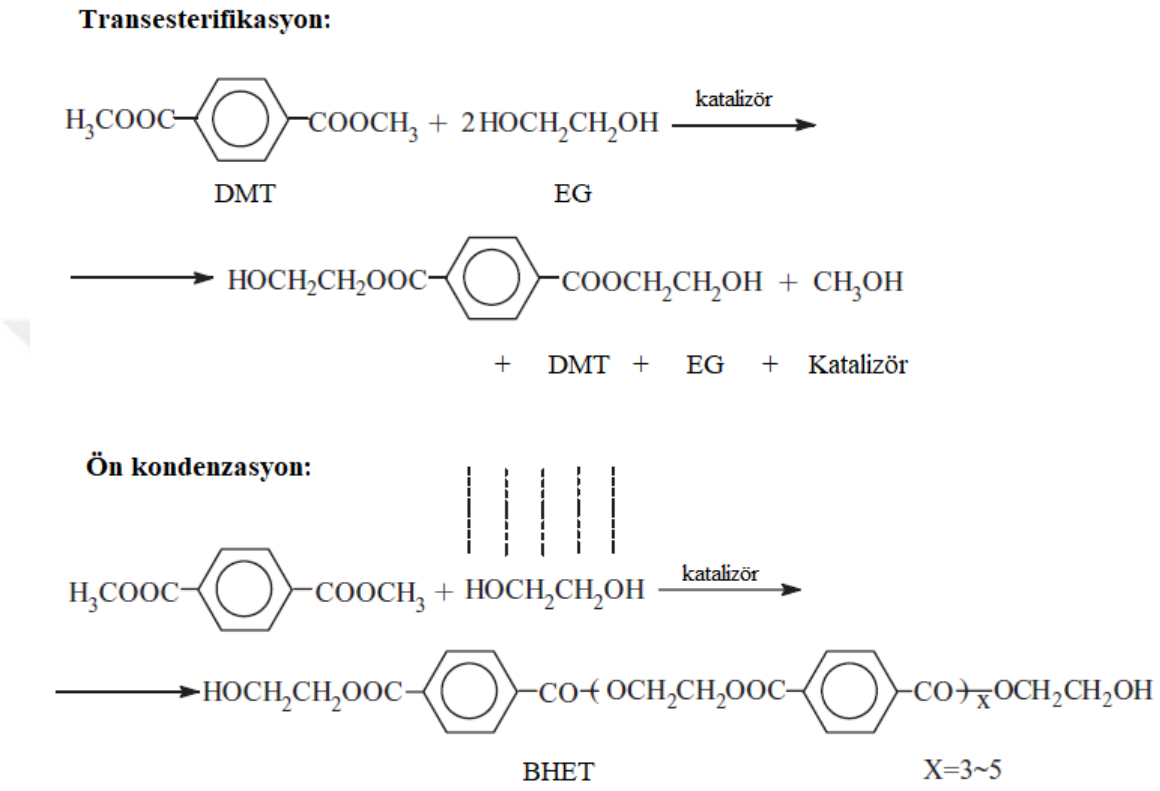
Esterleşme, sıcaklık ve H_2SO_4 gibi bir inorganik asit varlığında karboksilik asidin alkollerle reaksiyonundan (Şekil 2.27) kaynaklanır (Lin 2008).



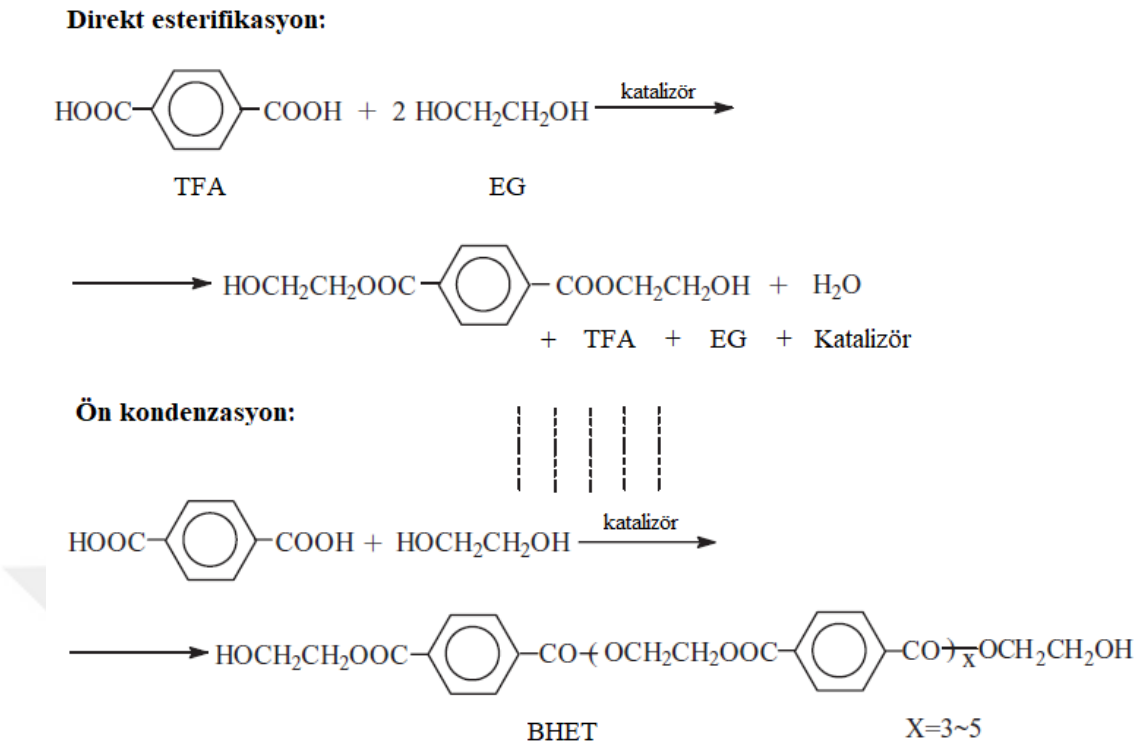
Şekil 2.27. Esterleşme reaksiyonu (Lin, 2008)

Endüstriyel olarak, yüksek moleküler ağırlıktaki aromatik PET'in sentezi iki reaksiyon adımından oluşur. PET'in üretimindeki ardışık üç reaksiyon: (i) esterleşme (ester değişimi veya direkt esterleşme) ve ön kondenzasyon ve (ii) polikondenzasyondur. Esterleşme adımı kullanılan ham maddelere göre iki farklı yoldan ilerler. İlk yol DMT'nin bir veya daha fazla katalizör ve etilen glikol (EG) varlığında bis (hidroksietil tereftalat) (BHET) veya dietilen glikol tereftalata dönüşmesidir. Bu reaksiyonda ortaya çıkan metanol sistemden uzaklaştırılır. Bu işlemin reaksiyon sıcaklığı 150-200 °C, süresi ise 3-6 saattir. DMT'den BHET eldesinde kullanılan katalizörler metal oksitler (PbO, MgO, Sb_2O_3, vb.), metal asetatlar (Co, Mn, Zn, vb.) veya oksitlerin ve asetat metallerin karışımları $(CH_3COO)_2COSb_2O_3$, $(CH_3COO)_2CO$-PbO, vb.) olabilir. İkinci yolda ise BHET, TFA'nın etilen glikol ve bir veya daha fazla katalizör yardımıyla 250-280 °C'de suyun ortamdan uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu reaksiyonun katalizörleri Sb_2O_3, PbO gibi metal oksitlerdir. Bir denge reaksiyonu olarak direkt esterleşmeye her zaman ters reaksiyonu olan hidroliz, ester değişimine ise glikoliz eşlik eder. Transesterifikasyonda katalizör kullanıldığında bunun deaktivasyonu da yapılmalıdır. Direkt esterifikasyonda ise asit-katalizör yan reaksiyonlar az miktarda sodyum hidroksit ilavesi ile önlenebilir. Teorik olarak, yukarıda verilen koşullar altında tüm zincirler hidroksil uç gruplarıyla sonlanmalıdır; bununla birlikte parçalanma reaksiyonu eriyik içinde meydana gelen ve parçalanma derecesini gösteren belirli bir miktarda karboksil uç grup üretir (Krishnan ve Kulkarni, 2008; Lin, 2008; Militký, 2009; Rieckmann ve Völker, 2003).

Şekil 2.28 ve Şekil 2.29'da sırasıyla DMT ve EG arasındaki ester değişimi veya transesterifikasyon ve TFA ve EG arasındaki doğrudan esterleşme reaksiyonları gösterilmiştir.



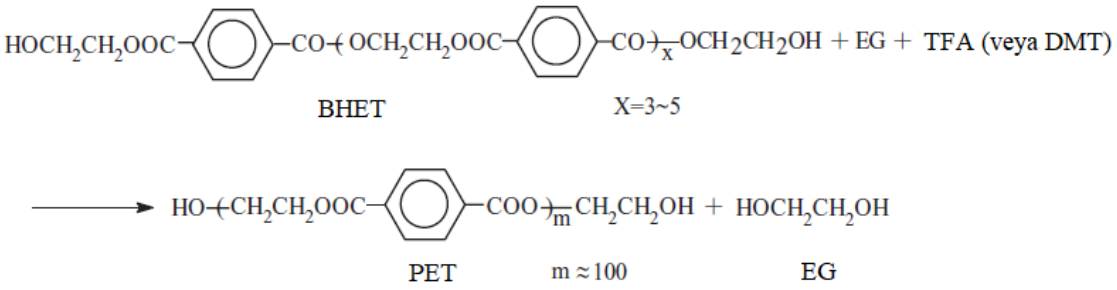
Şekil 2.28. DMT ve EG ile ester değişimi ve ön kondenzasyon (Lin, 2008)



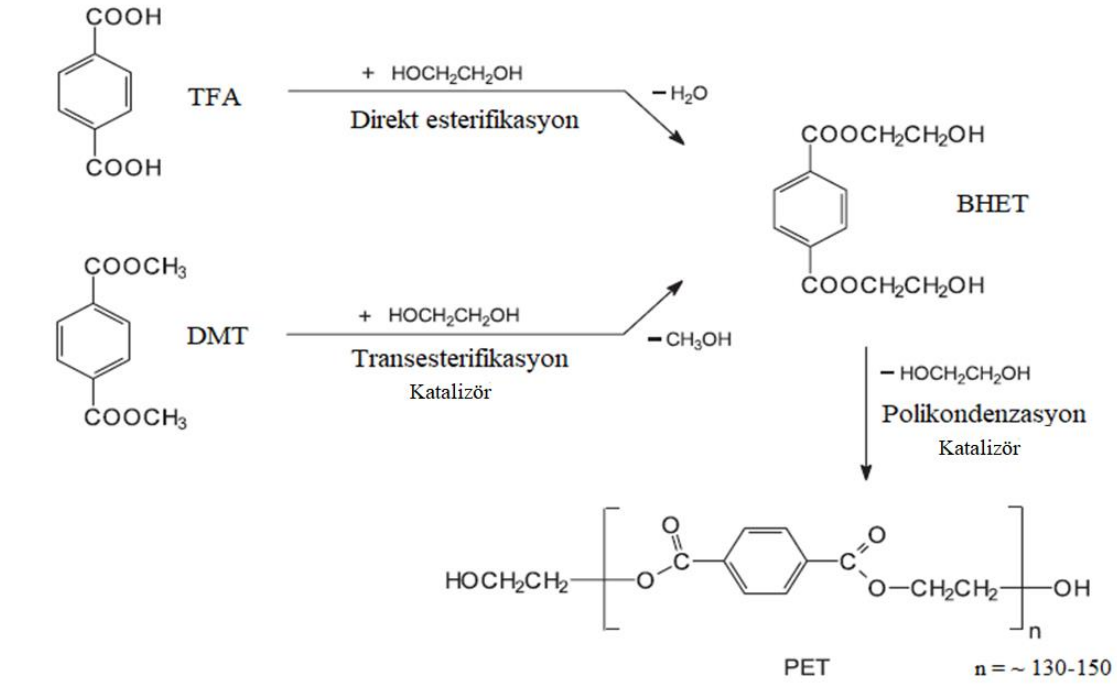
Şekil 2.29. TFA ve EG ile direkt esterifikasyon ve ön kondenzasyon (Lin, 2008)

Polikondenzasyon adımı esterleşme (ester değişimi veya direkt esterifkasyon) ve ön kondenzasyon ile üretilen BHET ile başlar. Polikondenzasyon 265-285 °C sıcaklıkta, 1 mm/Hg altındaki basınçta (0,13 KPa) 4-6 saatte gerçekleşir. BHET'i kondenzasyon tankına yerleştirmek için basınç altında azot gereklidir. Bu reaksiyonda metal asetatlar (Co, Mn, Zn, Mg, Pb, Cd, vb.) veya oksit ve asetat metallerin karışımları katalizör olarak kullanılabilir. Katalizöre ek olarak, manganez, çinko, kalsiyum vb. metal iyonlarını stabilize etmek için fosforik asit, trimetil fosfat, trietil fosfat kullanılabilir (Gupta ve diğerleri, 1997, Krishnan ve Kulkarni 2008, Militký 2009, Rieckmann ve Völker 2003).

Polikondenzasyon adımına ait detaylı görsel Şekil 2.30'da, PET polimerizasyon sürecine ait özet görsel ise Şekil 2.31'de verilmiştir.



Şekil 2.30. Polikondenzasyon adımı (Lin, 2008)

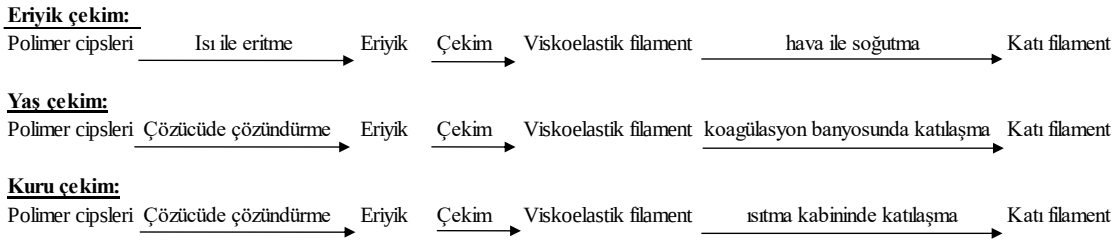


Şekil 2.31. PET polimerizasyon süreci (Pang ve diğerleri, 2006)

2.4.7. Poliester liflerinin eldesi

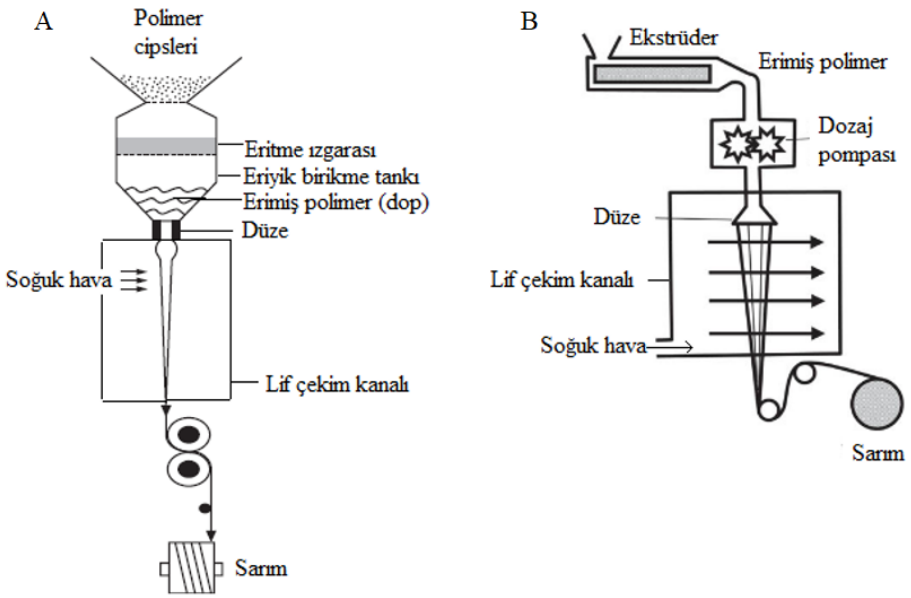
Poliester üretim tesislerinde üretilen poliester eriyiği daha sonra eritilip düzelerden geçirilmek üzere katılaştırılıp cips formuna dönüştürülebileceği gibi doğrudan lif çekim tesisine gönderilerek de kullanılabilir.

Polimer cipslerinden lif eldesi üç aşamadan oluşur. İlk aşamada polimer sıcaklık veya bazı solventler yardımıyla eriyik hale getirilir. İkinci aşamada eriyik bir düzeden geçirilerek viskoelastik filament haline getirilir. Ekstrüderden çıkan akışkan uzatılıp katılaştırılarak filament haline dönüştürülür. Katılaştırma koagülasyon banyosunda (yaş), soğutmayla (eriyik çekim) veya ısıtmayla (kuru çekim) yapılabilir. Termoplastik polimer cipslerinden lif eldesinde genellikle eriyik çekim, termoset polimerler kullanıldığında ise yaş veya kuru çekim kullanılmaktadır (Şekil 2.32). Katılaştırılarak filament haline getirilmiş yapıya germe - çekme işlemleri uygulanır. Germe-çekme işlemi filamentin çapını azaltırken, oryantasyonunu ve kristalinitesini arttırır (Lin, 2008).



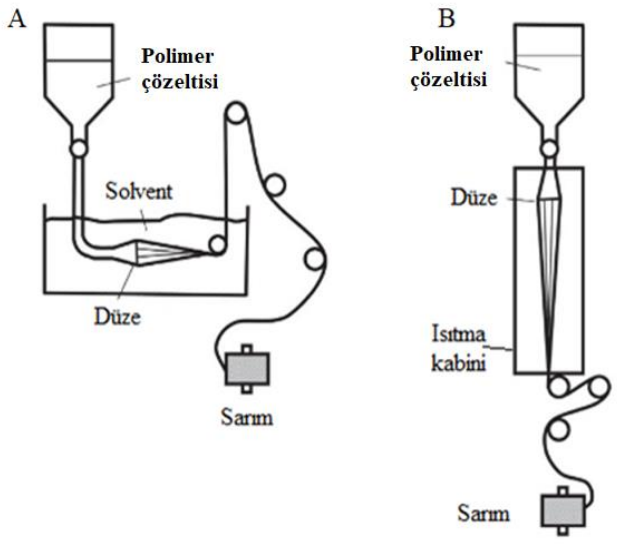
Şekil 2.32. Eriyik, yaş ve kuru lif çekim prosesleri işlem sırası (Lin, 2008)

Poli (etilen teraftalat)'ın eriyik çekim ile üretimi Şekil 2.33'te gösterilmiştir.



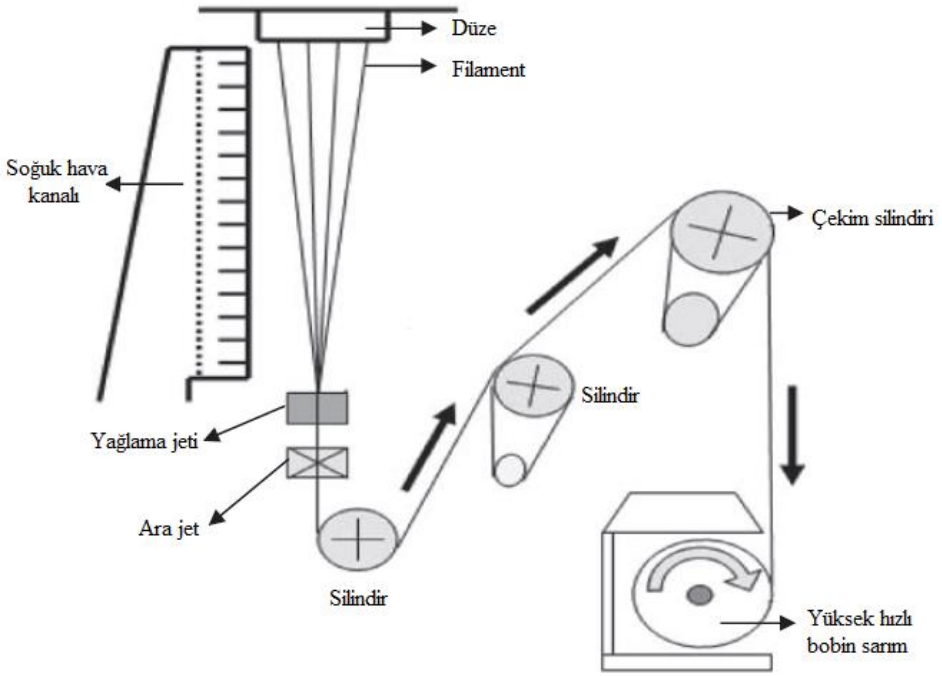
Şekil 2.33. Eriyik çekim şematik gösterimi: A) eritme ızgaralı, B) ekstrüderli sistem (Jabbar ve Shaker, 2016; Lin, 2008)

Şekil 2.34'te yaş ve kuru çekime ait şematik gösterimler verilmiştir.



Şekil 2.34. Lif çekimleri şematik gösterimi A) yaş, B) kuru çekim (Jabbar ve Shaker, 2016)

Poliester cipslerinin eritilmesi eritme ızgaraları veya ekstrüder ile sağlanır. Günümüzde ertime ızgaralarının yerini ekstrüderler almıştır. 280-290 °C'ye kadar ısıtılmış eritme ızgaralarının üzerine düşen poliester cipsleri eriyerek eriyik biriktirme tankına akmaktadır. Bu poliester eriyiğin, düzedeki küçük deliklerden sabit bir oranda ve çok yüksek basınç altında lif çekim kanalına doğru pompalanarak kontrollü şekilde soğuması sağlanır. Düzeden çıkan ve lif çekim kanalından akarken katılaşan poliester lifleri preparasyondan (anti-statik, yumuşaklık, kayganlık vb.) geçtikten sonra filament üretimi için bobinlere sarılmakta veya kesikli lif üretiminde ise kovalara yerleştirilmektedir. Lif üretim kanalında soğuyan; fakat düzensiz makromolekül yerleşimine sahip olan filamentlere kristalinitelerini arttırarak mukavemet kazandırmak için normal çekimden sonra iyi bir germe yapılabileceği gibi çok hızlı lif çekimiyle orta düzeyde; fakat yeterli bir yönlenme sağlanabilir. Günümüzde yüksek hızlı lif çekim makinelerinde (Şekil 2.35) (5 000 m/dk gibi) çok yüksek hızlarda lif çekimi ve sarımı yapılarak, sarma işleminden sonra başka bir makinede gerdirme işlemi yapma zorunluluğu ortadan kaldırılmıştır (Başer, 2002; Lin, 2008; Rawal ve Mukhopadhyay, 2014; Seventekin, 2011).



Şekil 2.35. Yüksek hızlı lif çekim prosesi (Lin, 2008)

Lif çekim hızlarına bağlı olarak PET lifleri sınıflandırılması (Militký, 2009):

- 1 000–1 800 m/dk LOY (düşük oryante filament): Lifler amorftur ve çekilmesi gerekmektedir.
- 1 800–2 800 m/dk MOY (orta oryante filament): Lifler amorftur; ancak LOY'a göre daha oryantedir.
- 2 800–4 200 m/dk POY (kısmi oryante filament): Bu lifler tamamen kristalin olmamakla birlikte kırılma olmadan birkaç ay depolanabilecek şekilde oryante olmuştur.
- 4 200–6 000 m/dk HOY (yüksek oranda oryante filament): Bu lifler kısmen kristalindir ve yüksek oryantasyon gösterirler.
- 6 000-10 000 m/dk FOY (tam oryante filament): Lifler yeterince yönlendirilmiş ve kristalindir.

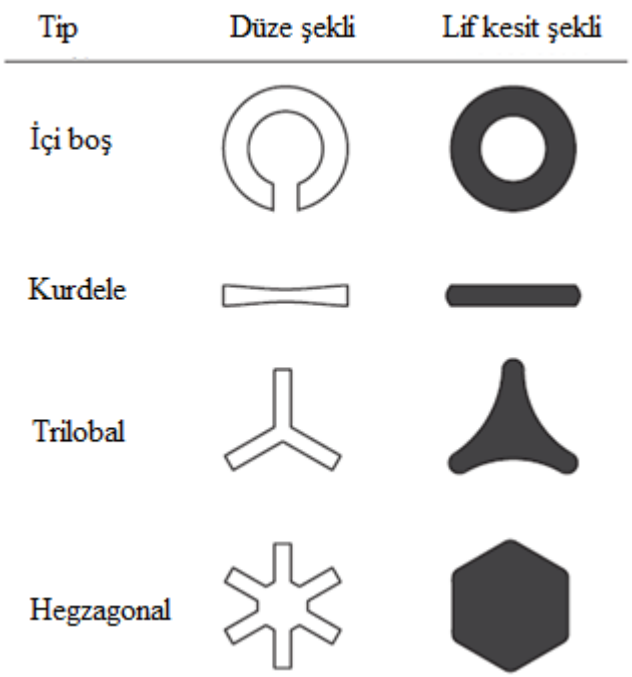
2.4.8. PET liflerinin fiziksel özellikleri

Poliesterler, elektrik-elektronik, inşaat, tekstil, ambalaj endüstrileri ve tıp gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılan önemli bir polimer grubunu oluşturur. Bu polimerler, mükemmel elektro-yalıtım, mukavemet ve termal direnç gibi özellikleri ile karakterize edilir. Poliesterlerin ortak özelliği ana zincirdeki ester grubunun varlığıdır. Bu grup poliesterlere polar bir karakter kazandırır. Poliester zincirinin tekrarlanan birimlerindeki aromatik gruplar ise polimerlerin termal (erime noktası ve cam geçiş sıcaklığı) ve mekanik (mukavemet ve elastikiyet gibi) özelliklerinde iyileşme sağlar. Poliesterlerdeki aromatik yapılar yerine alifatik yapılar da bulunabilir ve bu yüzden polimerler alifatik, alifatik-aromatik ve aromatik poliesterler olarak sınıflandırılır. Alifatik poliesterler aromatik yapı içermezler ve bunlar poli (laktik asit) (PLA) gibi biyobozunur poliesterleri kapsar. Alifatik-aromatik poliesterler hem alifatik hem de aromatik yapıları (örneğin poli (etilen tereftalat), poli (karbonat)) içerirler. Bu yüzden bu poliesterler çok iyi termo-mekanik ve optik özelliklere sahip olmakla birlikte, atmosferik koşullara karşı gösterdiği

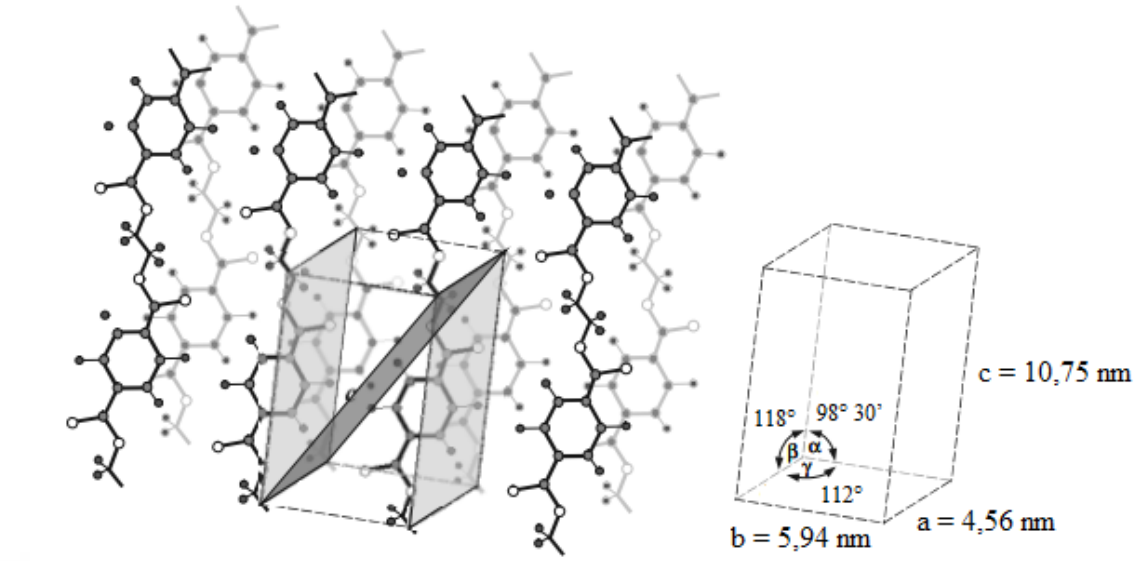
direnç bunları seri üretime ve çok amaçlı kullanımlara uygun hale getirir. Tamamen aromatik yapılara sahip poliesterler (poli (4-hidroksibenzoat), poli (bisfenol-A-tereftalat), sıvı kristalin) ise mükemmel termal ve boyutsal kararlılık, darbe direnci, yangına dayanıklılık ve doğrusal olmayan optik özellikler gösterirler. Bunlar membranların, elektronik ve elektrik endüstrileri için film kaplamalarının, optik dalga kılavuzlarının ve elektromanyetik dalgaların frekansını iki katına çıkaran cihazların üretiminde kullanılır (Urbaniak-Domagala, 2019).

Bu bölümde tekstil ürünlerinde genel amaçla kullanılan PET liflerine ait fiziksel özellikler verilmiştir.

PET liflerinin enine kesiti kullanılan düzenin şekline bağlı olmakla birlikte genelde daireseldir. Şekil 2.36'da da gösterildiği gibi içi boş, trilobal, altıgen vb. gibi arzu edilen diğer enine kesitler, düze deliği konfigürasyonu kullanılarak gerçekleştirilebilir. Liflerin boyuna görünüşü ise cam çubuğa benzerdir (Kamath ve Bhat, 2008). PET lifinin kristal yapısı ise Şekil 2.37'de gösterilmiştir.



Şekil 2.36. Düze şekline bağlı olarak elde edilen lif kesitleri (Kamath ve Bhat, 2008)



Şekil 2.37. PET kristal birim hücre (Durell ve diğerleri, 2002)

PET'in standart şartlarda nem absorpsiyonu %0,4'tür ve dolayısıyla hidrofob yapıdadır. Bu düşük nem alma değeri bu lifin yaş ve kuru haldeyken fiziksel özelliklerinden bazılarının benzer olmasına sebep olmaktadır. Poli (etilen teraftalat) lifinin kopma mukavemeti lif kuru ve yaş haldeyken benzer olup 3,8-5,3 cN/dtex iken, kopma uzamaları da %20-32 civarındadır. PET liflerinin her iki koşuldaki yoğunluğu sırasıyla 1,39 g/cm^3 ve 0,72 cm^3/g'dır. Bu değerler %65 bağıl nemde de değişmemektedir.

PET lifinin erime sıcaklığı 255-265 °C olup 230-240 °C arasında yapışmaya başlar. Lifin camlaşma sıcaklığı ise 69-81 °C'dir. 150 °C üzerindeki sıcaklıklarda lifin rengi bozunmakta, 200 °C'de tutulduğundaysa lifin mukavemetinde düşmeler görülmektedir. PET lifinin diğer termal özelliklerinden bazıları şöyledir; termal iletkenliği 140 mW/mK, özgül ısısı 1,03 J/(gK)'dir (Dayıoğlu ve Karakaş, 2007; Kajiwara, 2009; Morton ve Hearle, 2008b).

Tekstil malzemeleri elektrik yükü biriktirme yetenekleriyle bilinir. Tekstil malzemeleri, dielektrik malzemenin lif ve hava boşluklarından oluştuğu bir elektrik yükü biriktirme kapasitörü gibi davranırlar (Žilinskas ve diğerleri, 2013). Poli (etilen tereftalat) lifleri de

statik yükleri kolayca toplar; çünkü bu lifin nem geri kazanımı düşüktür (Omastová ve Pionteck, 2016).

Liflerin yüksek derecede elastik geri toparlanması, PET liflerinin form stabilliğini ve düşük kırışma özelliğini belirlerken, PET yapısının stabilitesi lifin çekme değerlerinin düşük olmasını sağlar (Silva ve diğerleri, 2015).

PET liflerinin temel negatif özelliklerinin arasında düşük su absorpsiyonu ve statik elektriklenmelerinin yanında yüksek boncuklanma eğilimi de vardır (Militký, 2009).

2.4.9. PET liflerinin kimyasal özellikleri

Tekstil liflerinin asitlere ve alkalilere karşı gösterdiği reaksiyonların bilinmesi önemlidir; çünkü hayvansal lifleri alkali tahrip ederken, bitkisel lifleri asitlerin zayıf çözeltisi bile parçalar. Dolayısıyla kimyasal testler, kumaşların lif içeriğinin ve yüzde karışım bileşiminin belirlenmesinde değerlidir. Ön terbiye ve renklendirme işlemlerinde iyi sonuçlar alınabilmesi liflerin alkalilerle veya asitlerle reaksiyonuna bağlıdır. Bu reaksiyonlar sadece analiz ve üretimde değil, aynı zamanda konfeksiyon ürünlerinin bakımı düşünüldüğünde tüketiciyi de yakından ilgilendirir (Murthy, 2016d).

Kimyasal kararlılık PET liflerinin değerli bir özelliğidir. Makromoleküllerdeki monomer birimlerinin küçük dipol momentleri, yüksek paketlenme yoğunluğu ve makromoleküllerin ester grubunun düşük reaktivitesi PET liflerine birçok kimyasal maddenin erişmesini zorlaştırmaktadır. PET lifinin yukarıda bahsedilen özellikleri, liflerin atmosferik koşullara karşı direncini, biyo-kararlılıklarını ve biyolojik inertliklerini de belirler (Goldade ve Vinidiktova, 2017).

Poliester, mineral asitlerin çoğuna karşı iyi bir dirence sahiptir ancak konsantre bir sülfürik asit çözeltisinde ayrışır. Poliester, zayıf ve güçlü alkalilere karşı iyi bir dirence sahiptir; ancak kaynama sıcaklıklarındaki güçlü alkaliler tarafından parçalanır. Geleneksel ağartma maddelerine, temizleme solventlerine ve yüzey aktif maddelere karşı dirençleri de mükemmel seviyededir (Bendak ve El-Marsafi 1991, Murthy 2016d, Silva ve diğerleri, 2015).

2.5. Poliester Liflerinin Yaş Terbiye İşlemleri, Boyanmaları ve Modifikasyon Yöntemleri

2.5.1. Poliesterin ön terbiye işlemleri

Doğal ve rejenere liflerin aksine, sentetik liflerden üretilen iplikler ve kumaşlar termofikse adı verilen özel bir hazırlık işlemi gerektirir. Bu işlem sırasında malzeme sıcak hava, buhar veya sıcak su ortamında gerilim altında ısıl işleme tabi tutulur. Bu işlem yapılmadığı takdirde, bu malzemeler sıcak sulu çözelti ile muamele edildiğinde çekecek; sonuç olarak boyut ve şekil değişikliği olacaktır. Çekmenin büyüklüğü, liflerin oryantasyonu ve kristalliği gibi yapısal parametrelere, çekme sırasında uygulanan sıcaklık, zaman ve gerilim gibi dış değişkenlere ve daha önce uygulanan gerilime bağlıdır. Ayrıca, termofikse işlemi görmemiş kumaşlar sonraki işlemler sırasında giderilmesi zor olan kırışıklıklar oluşturma eğilimindedir.

Poliesterin kuru hava ile ısıl fiksajı yaklaşık 170-230 °C'de yapılır. Sıcaklık ne kadar düşükse, işlem süresi o kadar uzun olmalıdır. Lifin şişmesini destekleyen maddeler (örneğin su), moleküller arası bağları kısmen koparark lif yapısını gevşetir; sonuç olarak buhar veya sıcak su ile yapılan hidrotermofiksaj, kuru hava ile yapılana göre daha düşük sıcaklıkta yapılmalıdır (Roy Choudhury, 2011b).

Isıl fiksaj, tersine çevrilebilir bir işlemdir. Termofikse sıcaklığı ile mamülün daha sonra göreceği işlemlerin sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyükse, boyutsal stabilitesi de o kadar iyi olacaktır. Kumaş, ham halde, yıkamadan sonra veya boyamadan sonra termofikseye tabi tutulabilir. Bu işlem ham halde yapılırsa, kumaş kuru durumda olduğundan daha az enerji gerekirken, yıkama veya boyamadan sonra yapılacaksa kumaş fikseden önce kurutulmalıdır; bununla birlikte ham halde yapılacak termofikse, kumaşta bulunan safsızlıkların yıkama ile uzaklaştırılmasını zorlaştıracaktır. Yıkama-termofikse-boyama sıralaması, materyalin bütün materyal türleri için en güvenli ve en tatmin edicidir; bununla birlikte bu işlem sırasında kumaş iki kez kurutulacağından prosesin kurutma masrafı yüksek olacaktır.

Artan sıcaklıkta termofikse yapılan poliester malzemelerin dispers boyarmadde alımları karşılaştırıldığında, boyarmadde alımının termofikse sıcaklığındaki belli bir noktaya kadar azaldığı görülmüştür. 140-190 °C sıcaklık aralığında boyarmadde alımı minimum seviyeye ulaştıktan sonra, 190 °C'den sonraki termofikse sıcaklıklarında artar. Alımdaki ilk azalma, yeni kristallerin oluşumu ile kristal başına amorf hacmin azalmasına bağlı olabilir. Kristalleşmenin sonraki aşamalarında, kristalitler boyut olarak büyür ve mükemmel hale gelir; sonuç olarak kristal başına amorf bölge artar. 140-190 °C sıcaklık aralığında, boyarmadde alımı termofikse sıcaklığına daha az duyarlıdır; bu nedenle poliester malzemelerin ısıyla fiksajı için en çok tercih edilen sıcaklık aralığı budur.

Yapıları itibariyle oldukça temiz olan poliester mamüllerin yıkama işlemleri nispeten basittir; çünkü liflerin üzerinde çoğu en azından bir dereceye kadar suda çözünebilirliğe sahip haşıl maddeleri ve yağlar bulunur. Kullanılan ana haşıl maddelerinin tümü tamamen veya kısmen suda çözünür olan polivinil alkol, karboksimetilselüloz ve poliakrilik asittir. Boyamadan önce bunların uzaklaştırılması gerekir. Haşıl maddeleri kolaylıkla uzaklaştırılamazsa, ek bir haşıl sökme işlemi yapılmalıdır. Haşıl maddesini ve spin-finish yağlarını uzaklaştırmak için genellikle hafif bazik ortamda yapılan basit bir yıkama işlemi yeterli olmaktadır ve bu yıkama banyosunda 1-2 g/l anyonik yüzeyaktif madde veya sabun ve 2 g/l soda bulunmaktadır. Halat halindeki hafif malzemeler veya termofiksesiz filament malzemeler için işlem sıcaklığı 60 °C'nin altında olmalıdır. Diğer malzemeler için, yıkama kaynar sıcaklıkta 20-30 dakika veya jigger içinde 4-5 pasajda yapılabilir. Çok kirli malzemeler için yıkama süresi uzatılmalıdır ve yıkama çözeltisi çok kirlendiği takdirde bu banyo boşaltılmalı ve işlem taze bir banyo ile tekrarlanmalıdır. Sodyum tripolifosfat gibi bir kir süspanse edici madde de eklenebilir.

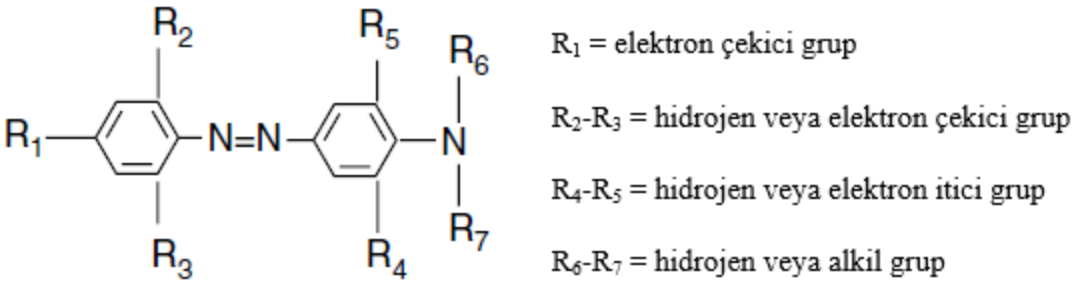
Günümüzde poliester kumaşlardan ipeksi bir tuşe elde etmek için sodyum hidroksit ile kostikleme işlemi yapılır. Bu işlem ile poliester yüzeyi lokalize olarak sabunlaştırılır.

%100 poliester kumaşlar az miktarda safsızlık içerir ve doğal olarak iyi bir beyaz renge sahiptir. Poliester liflerinin ağartılmasına açık tonlarda boyanacak veya beyaz olarak kullanılacak mamüllerde ihtiyaç duyulmaktadır. Sodyum kloritin poliester üzerinde bir miktar ağartma etkisi vardır. Life zarar vermez ve kristalizasyon derecesini bir miktar

arttırır. Ağartma, klordioksit oluşumunu en aza indirmek için 1-5 g/l sodyumklorit ile 90-95 °C'de 1 saatte gerçekleştirilebilir (Aniş, 2005b; Roy Choudhury, 2011b).

2.5.2. Poliesterin boyanması

Dispers boyarmaddelerin gelişimi 1920'lerin başında piyasaya sürülen selüloz asetat liflerin senteziyle yakından ilişkilidir. Monoazo, dispers boyarmaddelerin en büyük sınıfıdır (%50). Şekil 2.38'de monoazo yapıdaki bir dispers boyarmaddenin yapısı gösterilmektedir. Monoazo dispers boyarmaddelerin üretimi kolaydır ve nispeten ucuz bir maliyetle elde edilebilir; ancak birçoğunun süblimasyon haslığı zayıftır (Chattopadhyay, 2011).



Şekil 2.38. Monoazo dispers boyarmadde genel yapısı (Chattopadhyay, 2011)

Dispers boyarmaddelerin yaklaşık % 10'u disazo sınıfına aittir. Bunlar mükemmel haslık özelliklerine sahiptir; ancak bazen süblimasyon haslığını artırmak için daha fazla polar grup eklenir. Bu boyarmaddeler özellikle termofikse işlemine uygundur ve çoğunlukla sarı ve turuncu renklidirler.

Antrakinon bazlı dispers boyarmaddeler piyasada bulunan toplam dispers boyarmaddelerin yaklaşık %25'ini oluşturur. Antrakinon bazlı dispers boyarmaddelerin sentezlenmesi zordur; bu nedenle azo bazlı boyarmaddelerden daha pahalıdır. Azo bazlı maddelere göre nispeten daha parlaktır ve yüksek sıcaklıklarda daha stabildir. Antrakinon bazlı boyarmaddelerin bazıları süblimasyon haslığı bakımından zayıftır; ancak yapıya

polar grupların eklenmesi veya moleküler boyutta bir artış, süblimasyona karşı haslığı artırır (Chattopadhyay, 2011).

Boyama sıcaklığı, migrasyon, difüzyon hızı ve enerji ihtiyacı bakımından poliesteri boyayan dispers boyarmaddeler A, B, C ve D olmak üzere dört farklı gruba ayrılmıştır. Bir boyarmaddenin belirli bir gruba dahil edilmesi için; yapılar arasındaki ilişki, boyama özelliği ve haslık özellikleri de dikkate alınır. Bu kapsamda en iyi performansı gösteren bir boyarmadde D grubuna dahil edilirken, A grubunda en kötü performansı gösteren boyarmadde vardır, yani A' dan D' ye doğru kademeli olarak performans ve molekül büyüklüğü artmaktadır. A sınıfındakilerin süblimasyon haslığı çok düşüktür ve asetat ve naylon için uygundur; ancak poliesterde de kullanılabilir. Orta derecede süblimasyon haslığı gösteren B sınıfı boyarmaddelerin kullanımı PET liflerinin keriyer ile boyanmasında tavsiye edilmektedir. C sınıfı boyarmaddeler iyi derecede süblimasyon haslığına sahiptir ve poliesterin renklendirilmesindeki bütün yöntemlerle kullanılabilir. D sınıfındakiler maksimum süblimasyon haslığına sahiptir. Bunlar; sadece poliesterin yüksek sıcaklık veya termosol yöntemleriyle boyanmasında kullanılır, keriyerle boyama için uygun değildir (Chakraborty, 2010b).

Poli (etilen teraftalat) liflerinin dispers boyarmaddeler ile boyanmasında üç farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar keriyer ile boyama, yüksek sıcaklıkta (HT) boyama ve termosol boyama yöntemidir (Buschle-Diller, 2003; Roy Choudhury, 2011a).

Keriyerle boyamada, boyama banyosunun pH'ı asetik asit (CH_3COOH) ile yaklaşık 5,5-6,5'e, sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanır. Bu banyoya hem boyarmaddenin dispersiyon özelliklerini destekleyen hem de lifin boyarmadde için erişilebilirliğini artıran keriyer, dispergatör, egalizatör ve kırık önleyici (kumaş yapısına göre) ilave edilebilir. Tekstil materyali bu banyoda 10 dakika işleme tabi tutulur ve ardından aynı banyoya boyarmadde eklenerek sıcaklığı 30-45 dakikada kaynama sıcaklığına yükseltilir. Yaklaşık 60-90 dakika boyunca boyamaya devam edilir. Boyamanın ardından oligomerlerin veya düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin birikmesini önlemek için banyonun sıcaklığı en az 85ºC'ye düşürülmelidir. Materyal iyice durulanır ve kostik soda, sodyum ditiyonit ve bir dispergatör yardımıyla 70ºC'de 30 dakika indirgen yıkama yapılır. İşlem, dispers

boyanmış malzemenin sürtünme haslığını iyileştirir. İndirgen yıkamayı sabun ve soda varlığında 70-80ºC'de 30 dakika yapılan sabunlama izler. Sabunlamadan sonra durulama yapılarak işlem sonlandırılır. Yöntem, sadece açık renklerin üretimi için sınırlandırılmıştır, zira boyarmaddenin içeriye difüzyonu için boyarmaddenin çözünmesi ve lif açılması yeterli değildir. Bu durum aynı zamanda yıkama haslığının da düşük olmasına sebep olur. Keriyerli boyama yöntemi keriyerin yüksek toksisitesi, kötü kokusu ve diğer istenmeyen özellikleri nedeniyle mümkün olduğunca tercih edilmemektedir (Chakraborty, 2010b; Roy Choudhury, 2011a).

Poliesterin yüksek sıcaklıklarda (120-130ºC) boyanmasının birçok avantajı vardır. Bunlar:

- Bu yöntemde keriyer kullanılmadan koyu renkler elde edilebilir, bu da keriyerin maliyetinden ve kumaş üzerinden giderilmesi için harcanan sudan ve durulama süresinden tasarruf sağlar.
- HT koşulları altında daha kısa bir boyama döngüsü mümkündür.
- Keriyerlerin belirli dispers boyarmaddelerin ışık haslığı üzerindeki olumsuz etkisi ve keriyerin kötü kokusu ortadan kaldırılır.
- Keriyerli boyama yöntemine kıyasla bu yöntemde yüksek renk verimi, düzgün boyamalar ve iyi haslıklar elde edilir.
- HT boyama için boyarmadde seçimi, keriyerli boyamada olduğu gibi sınırlı değildir ve hemen hemen her tür dispers boyarmadde kullanılabilir (Roy Choudhury, 2011a).

HT yöntemi ile boyamaya başlamadan önce materyal üzerindeki alkali kalıntıları giderilmelidir, aksi takdirde poliesterde yüksek sıcaklıkta degradasyon meydana gelebilir. Boyama banyosunun sıcaklığı 70 °C'ye, pH'ı 5,5-6,5'a (sodyum asetat-asetik asit) ayarlanır. Dispergatör, egalizatör ve kumaş yapısına bağlı olarak kırık önleyici de ilave edilen banyonun sıcaklığı 2-3 °C/dk hızla 90 °C'ye, 1-2 °C/dk hız ile 130±2 °C'ye yükseltilir. Boyama bu sıcaklıkta yaklaşık 30-60 dakika devam eder. Boyamanın tamamlanmasının ardından, oligomerlerin malzeme yüzeyinde birikmesini önlemek için banyonun sıcaklığı en az 80-85ºC'ye düşürülmelidir. Boyamadan sonraki yıkama işlemleri keriyer yöntemine göre boyamadakine benzerdir. Özellikle koyu renkler

boyandığında, haslık değerlerinin zayıf olmasını önlemek için boyamadan sonraki adımların hepsi yapılmalıdır. Boyamada düzgünsüzlük sorunu yaşamamak için 90-130 °C arasındaki sıcaklık artışı dikkatli kontrol edilmelidir (Chakraborty, 2010b; Roy Choudhury, 2011a).

1950'lerin başlarında, Dupont, poliesterin dispers boyarmadde ile sürekli yönteme göre boyanması için bir proses (termosol yöntemi) geliştirmiştir. Bu yöntemin avantajarı aşağıda listelenmiştir (Roy Choudhury, 2011a):

- Büyük partiler diğer yöntemlere göre daha ekonomik olarak boyanabilir.
- Keriyer kullanılmadığından lekeleme ve ışık haslığının düşme olasılığı ortadan kalkar.
- Kumaş ile açık ende çalışıldığından kırık sorunu ortadan kalkar.
- Boyanabilirlik önceki ısıl fiksajdan etkilenmez.
- Enerji tüketimi, esas olarak daha kısa boyama döngüleri, daha düşük flotte oranı ve enerji geri kazanımlı cihazların kullanımı nedeniyle kesikli çalışma yöntemlerine göre daha düşüktür.

Sürekli bir proses olan termosol yöntemi emdirme-ön kurutma-kurutma-termosolleme (fiksaj)-yıkama adımlarından oluşur. Kumaş; boyarmadde, antimigrasyon maddesi, ıslatıcı, dispergatör (gerekirse) içeren pH 5-7'deki sulu dispersiyon ile emdirilir. Ön kurutma adımında kumaşın nemi %30' un altına düşürülerek migrasyon engellenmeye çalışılır. Devamında yapılan esas kurutma 110-140ºC'de, termosolleme (fiksaj) ise 180-220º C'de 30-60 saniye boyunca yapılır. Termosol yöntemine göre boyanan poliester mamüller keriyer ve HT yöntemlerindekine benzer şekilde ard işlemlere tabi tutulurlar. Kurutmadan sonra boyarmadde henüz lif yüzeyinde olduğundan hata varsa yeniden işleme alınabilir. Lif ve boyarmaddenin hidrofobik karakterleri ve yüksek işlem sıcaklığı nedeniyle, keriyer veya basınçlı ekipman yokluğunda bile lifin içine doğru hızlı bir şekilde difüzyon gerçekleşir. Bu yöntemin etkinliği boyarmaddenin partikül boyutuna, dispersiyon derecesine, süblimasyon özelliğine ve boyama koyuluğuna bağlıdır.

Termofikseden önceki kurutma sırasında dispers boyarmadde ile emdirilmiş kumaştaki partikül migrasyonu, sürekli boyama işlemlerinde düzgünsüzlüğe yol açarak ciddi

problemlere sebep olabilir. Mümkün olan en uygun koşullardaki kurutma işleminde bile, kumaşın farklı yüzleri arasında, yani kumaş kalınlığı boyunca, her zaman bir dereceye kadar göç meydana gelecektir. Migrasyon; alınan flotteyi en aza indirerek, kumaşı uniform şekilde kurutarak, düşük dispergatör içerikli boyarmadde kullanarak ve emdirme flottesine anti-migrasyon maddeleri ilave edilerek en aza indirilir.

Sülfonat grupları içeren birimlerle kopolimerize edilmiş modifiye poliesterler ise bazik boyarmaddeler ile boyanmaktadır (Chakraborty, 2010b; Roy Choudhury, 2011a).

2.5.3. Poliesterin modifikasyonu

Modifikasyon, lifin özelliklerini geliştirmek için kompozisyonunda veya yapısında değişiklik yapmaktır. PET lifleri için çok sayıda modifikasyon yöntemleri olmasına rağmen henüz geçerli bir sınıflandırma mevcut değildir; ancak bunlar uygulandıkları üretim aşamalarına göre sınıflandırılabilir (Militký, 2009):

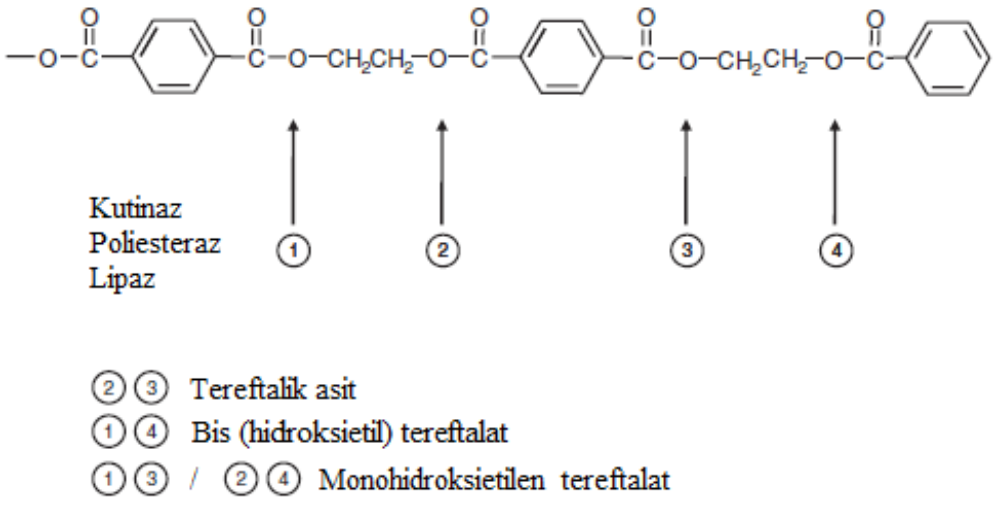
- Polimer hazırlama sırasında yapılan modifikasyonlar (örneğin kopolimer hazırlama (Karayannidis ve diğerleri, 2000; Leemhuis ve diğerleri, 2006))
- Lif çekimi sırasında yapılan modifikasyonlar (örneğin lif kesit şeklinin değiştirilmesi (Bueno ve diğerleri, 2004))
- Liflere yapılan modifikasyonlar (plazma (Cioffi ve diğerleri, 2003, Gupta ve diğerleri, 2001, Höcker 2002, Riccardi ve diğerleri, 2003, Xu ve Liu 2003), mikrodalga (Bhat ve Kale 2012, Hebeish ve diğerleri, 2015, Kale ve Bhat 2011), lazer (Kan, 2008a, 2008b), ozon (Ferreira ve diğerleri, 2005; M. Lee ve diğerleri, 2006), elektron ışınlama (Ibrahim ve diğerleri, 2005), UV (Jang ve Jeong, 2006), radyasyon (Södergård, 2004), kontrollü yüzey soyulması, enzimatik modifikasyon)
- Kombine modifikasyonlar

Poliesterin hidrofilitesi, termal özellikleri, boyanma davranışı gibi çeşitli karakteristiklerinin geliştirilmesinde liflere yapılan modifikasyonlar (Chattopadhyay ve diğerleri, 1998; Chidambaram ve diğerleri, 2003; Golshaei ve Güven, 2017; Hasanzadeh ve diğerleri, 2013; Mikhailova ve diğerleri, 2008; Muralidharan ve diğerleri, 2004;

Samanta ve diğerleri, 2003; Ünal ve diğerleri, 2003) arasında en geleneksel ve endüstriyel yol alkali işlemdir; ancak alkali işlem poliester kumaşların mukavemetini olumsuz etkiler. Ayrıca, yüksek miktarda kullanılan sodyum hidroksit ve yüksek çalışma sıcaklığı büyük dezavantajlardır (Deshmukh ve Bhat. 2011, Paul ve Genescà 2013, Vertommen ve diğerleri, 2005). Nispeten yeni bir alternatif ise sentetik liflerin yüzey modifikasyonunda enzimlerin kullanılmasıdır.

Enzimatik modifikasyon

Tekstil ürünlerinin enzimatik yüzey modifikasyonu, hidrofiliteyi arttırmak, bileşenleri yüzeyden çeşitli yollarla uzaklaştırmak (hidroliz, oksidasyon, vs.) veya yüzeyde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmak için yapılır (Nierstrasz, 2009). Lipazlar, poliesterazlar ve kutinazlar PET'i hidrolize ederek hidrofiliteyi arttırırken, lakkazlar PET yüzeyini oksitler. Lipazlar, poliesterazlar ve kutinazların tümü karboksilik ester hidrolazlardır (Silva ve diğerleri, 2010). PET'in yığın özellikleri enzimlerden olumsuz yönde etkilenmez (Nierstrasz ve diğerleri, 2009). PET'in enzimerle hidrolizine ait görsel Şekil 2.39'da verilmiştir.



Şekil 2.39. Poli (etilen tereftalat)'ın kutinaz, poliesteraz ve lipaz ile hidrolizi (Silva ve diğerleri, 2010)

PET liflerin yüzey modifikasyonunu enzimatik yolla sağlayan çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir. Bu çalışmalarda genel olarak farklı enzimlerin optimum çalışma koşullarında PET materyaller üzerindeki hidrolitik aktiviteleri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda hem ticari hem de farklı kaynaklardan üretilen enzimler kullanılmıştır.

Hsieh ve Cram (1998), altı farklı lipaz enziminin PET, sülfonlanmış PET ve mikrodenye PET kumaşların hidrofilitelerini iyileştirme yeteneğini incelemişlerdir. Çalışma altı farklı lipazdan beşinin optimum koşullar altında normal poliester kumaşların hidrofilitesini alkali hidrolizinden (3 N NaOH, 55 °C, 2 saat) daha fazla geliştirdiği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Enzimatik hidrolizler kumaşların hidrofilitelerini iyileştirirken mukavemetlerinde ve ağırlıklarında herhangi bir kayba sebep olmamıştır. Sülfonlanmış ve mikrodenye poliesterin ıslanma ve absorbans özellikleri de lipaz uygulamaları ile gelişmiştir (Hsieh ve Cram, 1998).

Khoddami ve diğerleri (2001), farklı çekme oranlarına sahip poliester filament iplikler üzerinde enzimatik hidrolizin etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırmanın sonuçları enzimatik hidrolizin poliesterin mukavemetini % 10, ağırlığını %0,5 ve kopma uzamasını % 7-25 civarında azalttığını ortaya koymuştur. Hidroliz ayrıca poliesterin nem emilimini % 50'ye kadar artırmıştır. FTIR spektrumları ve diğer sonuçlar, enzimatik hidrolizin etkisinin substratın yüzeyiyle sınırlı olduğunu ve hidrolizin lif çekim oranından ziyade yüzey alanındaki artıştan daha fazla etkilendiğini göstermiştir (Khoddami ve diğerleri, 2001).

Yoon ve diğerleri (2002), poliesteraz enziminin farklı kristalinitedeki poliester kumaşların yüzey modifikasyonuna etkisini incelemişlerdir. Ilıman koşullar altında yapılan enzimatik işlem, poliesterin hidrofilitesini iyileştirmiş, life katyonik boyanın bağlanmasını arttırmıştır. Enzimatik işlem poliesterin tüylerini giderirken, üzerindeki haşılın giderilmesinde de etkili olmuştur (Yoon ve diğerleri, 2002).

Hooker ve diğerleri (2003), çiklik trimerin verimli bir şekilde uzaklaştırılması için enzim katalizli hidroliz yöntemini denemişlerdir. Trimerlerin tamamına yakınının kutinaz katalizli hidrolizi ılıman koşullarda (pH 8'de 60 °C'de) basit ama etkili bir yöntemle

yapılabilmiştir. Çiklo-trietilen tereftalatın hidrolizi sonucunda teraftalik asit, monohidroksietilen tereftalat ve eser miktarda bis (hidroksietil) tereftalat açığa çıkmıştır (Hooker ve diğerleri, 2003).

Marten ve diğerleri (2003), düşük moleküler kütleli esterlerde ve alifatik poliesterlerde ester bağlarının *Pseudomonas*'dan elde edilen lipaz ile bölünmesinin mekanizmasını ve parametrelerini ayrıntılı olarak incelenmişlerdir. Heterojen faz sisteminde, serbest substrat yüzeyi mevcut olduğu sürece esterlerin spesifik hidroliz hızının sabit olduğu görülmüştür. Alifatik poliesterler için, polimerin erime noktası ile bozunmanın meydana geldiği sıcaklıklar arasındaki farkın poliesterin lipaz ile bozunması için birincil kontrol parametresi olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sıcaklık farkı 30 °C'den az ise ölçülebilir enzimatik bozunma oranı bulunabileceği belirtilmiştir (Marten ve diğerleri, 2003).

Alisch ve diğerleri (2004), PET liflerinin aktinomisetler tarafından üretilen hücre dışı enzimlerle modifikasyonunu araştırmışlardır. Bazı enzim preparatlarının PET ipliği ile inkübasyonu tereftalik asit veya esterlerinin salımına neden olmuştur. Enzimlerle muamele edilmiş PET kumaşların reaktif boyanması enzimatik işlemin lif yüzeylerinde hidroksil gruplarında bir artış olduğunu göstermiştir (Alisch ve diğerleri, 2004).

Fischer-Colbrie ve diğerleri (2004), dört farklı bakteri ve beş farklı mantar akarlarından izole ettikleri enzimlerin PET'i temsil ettiği düşünülen bis (benzoiloksietil) tereftalat üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu model substrat üzerinde, izole edilmiş mikroorganizmaların hücre dışı enzim preparatları, aktivite göstermiş ve PET kumaşların hidrofiliteleri enzim uygulamalarından sonra iyileşmiştir (Fischer-Colbrie ve diğerleri, 2004).

O'Neill ve Cavaco-Paulo (2004), poliesterin kutinaz ile enzimatik hidrolizi sonrası açığa çıkan tereftalik asiti floresan yöntemi ile 425 nm'de tespit etmeye çalışmışlardır. Enzimatik hidroliz sonrasında ortaya çıkan tereftalik asidin 24 saatlik inkübasyon süresince artış gösterdiğini 425 nm'de oluşan pikin artan yoğunluğu göstermiştir. 240 nm'de yapılan ölçümlerde ise proteinin analiz üzerindeki etkisi çok yüksek olmuş, absorbans değerinin yaklaşık %70'inin proteinden kaynaklandığı görülmüştür. Önemli

hatalara yol açabilecek 240 nm yerine 425 nm'de yapılan ölçüm çok daha düşük hata içermiş ve daha etkili olmuştur. Enzimatik işlem süresinin artışına bağlı olarak ortamda bulunan –OH uç grup sayılarının ve renk kuvveti değerlerinin artış gösterdiği görülmüştür (O'Neill ve Cavaco-Paulo, 2004).

Zhang ve diğerleri (2004), dietilen glikol tereftalatın ve poli (etilen tereftalat) lifin mikroplar ve lipaz tarafından bozunmasını incelemişlerdir. DTP'nin %90'ından fazlası mikroplar tarafından 24 günde ve %40'ı lipaz enzimi ile 24 saatte bozunmuştur. PET lifinin biyolojik bozunma oranı zayıf olsa da yüzey mikrografları mikropların ve lipazın PET lifi üzerinde etkili olduğunu ve lif yüzeyinde bazı çatlaklar oluşturduğunu göstermiştir (Zhang ve diğerleri, 2004).

Đorđević ve diğerleri (2005), poliester kumaşın farklı kaynaklardan elde edilmiş lipazlarla enzimatik hidrolizi üzerinde çalışma yapmışlardır. Bu enzimlerin kumaşların su penetrasyonu, absorbsiyonu ve mekanik özelliklerindeki yarattığı değişimlerin benzer seviyelerde olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskop mikrografileri enzimatik işlemlerin liflerin yüzeylerinde değişiklikler meydana getirdiği; ancak bu değişimlerin liflere zarar verecek düzeyde olmadığını göstermiştir (Đorđević ve diğerleri, 2005).

Müller ve diğerleri (2005), PET'in *Thermobifida fusca*'dan elde edilen bir hidrolazla depolimerizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada *Pseudomonas sp.* ve *Candida antarctica*'dan elde edilen ticari lipaz enzimleri de kullanılmıştır. *Thermobifida fusca* ile bir hafta yapılan inkübasyonda PET film kalınlığında 8-17 mm'lik azalmalar gözlemlenirken aynı koşullar altında lipazlarla yapılan işlemlerin herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Enzimlerin PET üzerindeki etkisinin polimerin kristalinitesine ve işlem sıcaklığına yüksek oranda bağlı olduğu görülmüştür (Müller ve diğerleri, 2005).

Silva ve diğerleri (2005), *Fusarium solani pisi*'den ürettikleri kutinazın poliester ve diğer sentetik liflerin yüzeylerinin modifikasyonunda kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Poliesterin kutinazla hidrolizi tereftalik asit ve etilenoglikol salınımını sağlamıştır (Silva ve diğerleri, 2005).

Vertommen ve diğerleri (2005), farklı enzimlerin farklı PET substratların hidrolizine etkileri hakkında çalışmalar yapmışlardır. *Fusarium solani pisi*'den elde edilen kutinazın PET'in amorf bölgelerinde önemli derecede hidrolitik aktivite sergilediği görülmüştür. *Candida antarctica*'dan elde edilen lipazın kristalin veya amorf PET üzerinde hidroliz etkisi görülmemiştir. Protein absorbsiyonu nedeniyle yüzey değişikliklerinin doğrudan değerlendirilmesi mümkün olmamıştır. Bu absorbsiyon hidrofilitedeki artışı da engellemiştir (Vertommen ve diğerleri, 2005).

Alish-Mark ve diğerleri (2006), *Thermomonospora fusca* ve *Fusarium solani f.sp. pisi* kullanarak elde ettikleri hidrolazların poliester liflerinin hidrofilitesine etkilerini incelemişlerdir. Enzimatik ön işlem sonrası reaktif boyanmış liflerin renk kuvvetleri lif yüzeyleri üzerindeki hidroksil grupları sayılarındaki artışa bağlı olarak artmış ve *Fusarium solani f.sp. pisi* ile diğerine göre daha yüksek renk verimliliği elde edilmiştir (Alisch-Mark ve diğerleri, 2006).

Heumann ve diğerleri (2006), poliester ve poliamid liflerinin yüzey hidrolizi ve enzim sınıfı/aktivite arasındaki analiz çalışmasında bu lifler yerine oligomerik bis (benzoiloksietil) tereftalat ve adipik asit bisheksil-amid model substratların kullanabilirliğini farklı enzimlerle araştırmışlardır. Enzimlerin PET üzerindeki aktiviteleri, model substrat üzerindeki aktiviteleri ile korelasyon göstermiştir. PA liflerinin hidrofilitelerini arttıran enzimler model substratı da hidrolize etmişlerdir. Dolayısıyla çalışmanın sonuçları bu analizin zaman alıcı yöntemlerin yerine kullanılabileceğini ve sentetik malzemelerin işlevselleştirilmesi için potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Heumann ve diğerleri, 2006).

Kim ve Song (2006), dokuz farklı lipazın, lipaz aktivatörünün ve yüzey aktif maddenin poliester kumaşların nem geri kazanımları üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. Lipaz ile muamele edilmiş numunelerin nem geri kazanımı, işlem görmemiş numuneye kıyasla ortalama iki kat artış göstermiştir. Lipazla enzimatik işlem alkali işleme kıyasla daha ılımlı şartlarda yapılmasına rağmen PET kumaşlar üzerindeki lipaz hidrolizi nem geri kazanımını verimli şekilde iyileştirirken, alkali işlemin herhangi olumlu etkisi görülmemiştir. Lipaz hidrolizi ile PET kumaşların yüzeyinde karboksil ve hidroksil

gruplarının oluştuğu, enzimatik işlemden sonra yapılan renklendirme işlemlerindeki artan renk kuvveti değerleri ile ispatlanmıştır (Kim ve Song, 2006).

Nechwatal ve diğerleri (2006), oligomerlerin esterazlar ve lipazlar ile enzimatik giderimi hakkında çalışmışlardır. Pratik koşulları taklit etmek için kuru ve çöktürülmüş PET oligomerleri kullanmışlardır. *Triticum aestivum*'dan elde edilen lipaz ile enzimatik işlem sonrasında ağırlıkta %80 civarında azalma görülmüştür. Ayrıca bu özel lipazın etkisinin ester gruplarının hidrolitik bölünmelerinin katalizinden ziyade oligomerlerin protein üzerine adsorpsiyonuna dayandığı ortaya çıkmıştır (Nechwatal ve diğerleri, 2006).

Liebminger ve diğerleri (2007), PET'i hidrolize eden enzimler üreten mikro organizmaları incelemiş ve bu incelemede PET model substratı olarak bis-(benzoiloksietil) tereftalat da kullanmışlardır. PET'in enzimle yüzey hidrolizi hidrofilitede artışa yol açmıştır. Hem PET'ten hem de bis- (benzoiloksietil) tereftalattan bis- (2-hidroksietil) tereftalat ve mono- (2 hidroksietil) tereftalat salınırken, düşük miktarlarda tereftalik asit de açığa çıkmıştır (Liebminger ve diğerleri, 2007).

Nimchua ve diğerleri (2007), PET liflerinin iki fungal hidrolaz tarafından hidrolizini araştırmışlardır. *Fusarium oxysporum*'dan elde edilen hidrolaz, *Fusarium solani f. sp. pisi DSM 62420*'den üretilene kıyasla PET liflerinden tereftalik asidin salınmasında ve liflerinin hidrofilitelerinin arttırılmasında daha etkili olmuştur (Nimchua ve diğerleri, 2007).

Almansa ve diğerleri (2008), *Thermomyces lanuginosus* ve *Beauveria brongniartii*'den hazırladıkları poliesteraz preparatlarının PET materyallerinin hidrofiliteleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Enzimatik işlemler sonrasında PET kumaşların daldırma testi ile değerlendirilen hidrofiliteleri ve yüzey gerilimleri artış göstermiştir. Lif yüzeyinde her iki enzim de hidroksil grupların oluşumunu sağlarken, tereftalik asit sadece *B. brongniartii* ile yapılan enzimatik işlem sonucu ortaya çıkmıştır. PET'in enzimatik yüzey hidrolizi, kaplamada bağlanma kuvvetini arttırarak kullanılan yapıştırıcı miktarının azalmasını sağlamıştır (Almansa ve diğerleri, 2008).

Brueckner ve diğerleri (2008), PET kumaşların alkali ve enzimatik hidrolizlerinin etkilerini incelemişlerdir. Enzimatik hidroliz, liflerin yüzeylerindeki hidroksil ve karboksil gruplarının miktarlarında sağladığı artışlar ile liflerin su emilimi ve boyanabilirliğini iyileştirmiştir. Alkali hidrolizin ise bu grupların sayılarında herhangi bir değişime yol açmadığı halde amorf liflerin hidrofilitelerinde ve artan lif yüzey alanı ile renk kuvvetlerinde önemli artışlar sağladığı görülmüştür. Lif yüzey görüntüleri alkali işlemin lifin yüzeyinde krater benzeri yapıların oluşmasına neden olurken enzimatik işlemin herhangi bir değişikliğe sebep olmadığını göstermiştir. İki modifikasyonda da benzer hidrofilite değerleri alkali işlemle daha çok ağırlık kayıpları olduktan sonra elde edilmiştir (Brueckner ve diğerleri, 2008).

Donelli ve diğerleri (2008), farklı kristalinite derecelerine sahip PET substratları üzerine lipolitik enzimin etkilerini araştırmışlardır. PET'in ticari kutinaz ile muamelesi hidrofilitelerinin ve ıslatılabilirliğinin artmasını sağlamış ve iyileşmeler daha az kristalin PET'te daha belirgin olmuştur. FTIR-ATR, enzimatik işlemin PET substratın bazı kimyasal ve yapısal özelliklerini açıklamakla birlikte lipolitik enzimin PET ile etkileşim mekanizmasına ilişkin bazı bilgiler sağlamıştır (Donelli ve diğerleri, 2008).

Feuerhack ve diğerleri (2008), PET örme kumaşları *Thermobifida fusca KW3b*'den elde edilen enzimle ve sodyum hidroksit ile işleme tabi tutmuşlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Hem enzimle hem de alkali ile muamele edilmiş kumaşların reaktif boyarmadde alımlarında ve hidrofilitelerinde artış gözlenmiştir. Enzimatik işlem görmüş PET liflerinin yüzey görüntüleri liflerin yüzey pürüzlülüğünde artış olduğunu ve bu değişimin kimyasal işlemle çok daha kısa sürelerde elde edilebildiğini göstermiştir (Feuerhack ve diğerleri, 2008).

Kim ve Song (2008), PET kumaşlarının hidrofilitelerini enzimlerle iyileştirmek için optimum koşulu araştırmışlardır. Enzimatik muamelenin PET kumaşların nem geri kazanımını ve ıslanabilirliğini iyileştirdiği görülmüştür. PET kumaşların yüzeyinde lipaz ile muameleden sonra görülen çatlaklar ve boşluklar PET'in hidrofilitesindeki artıştan büyük ölçüde sorumlu tutulmuştur. Lipaz ile muamele edilmiş PET kumaşların nitrojen içerikleri sadece %0,072 olarak ölçülmüş; bu nedenle enzimatik muameleden sonra

iyileşen değerler protein absorpsiyonundan çok lipazın hidrolitik etkisiyle ilişkilendirilmiştir (Kim ve Song, 2008).

Liu ve diğerleri (2008), PET kumaşın hidrofilitesini geliştirmek için kutinaz (*Humicola insolens)* ve lakkaz (*Streptomyces coelicolo*) enzimlerini kullanmışlardır. Kutinaz ile muamele edilen PET kumaşın hidrofilitesi artış göstermiştir. Lakkaz ise bir mediatör ve yüzey aktif madde ile birlikte kumaşa uygulandığında hidrofiliteyi arttırmıştır. Ticari olarak bu enzimlerin sektörde kullanımı için proses koşullarının optimize edilmesi gerektiği belirtilmiştir (Liu ve diğerleri, 2008).

Nimchua ve diğerleri (2008), PET kumaşın yüzeyini modifiye etmek için çeşitli bitki yüzeylerinden ve toprak örneklerinden bir dizi mantar izole ederek enzim üretimini denemişler ve 115 izolatın 22'sinden kutinaz elde edebilmişlerdir. *PBURU-B5*, konidiyal morfolojisine ve nükleotid zincirine dayalı olarak *Fusarium solani* olarak tanımlanmış ve bu enzim PET lifinin ester bağlarını hidrolize etmiştir. Enzimatik modifikasyon, PET kumaşın su ve nem emiliminin artmasını ve daha yumuşak tuşeye sahip olmasını sağlamıştır (Nimchua ve diğerleri, 2008).

Donelli ve diğerleri (2009) amorf ve kristalin poli (etilen tereftalat) membranların yüzey özelliklerinde bir lipolitik enzimin neden olduğu değişiklikleri incelemişlerdir. Enzim, amorf PET substrat üzerinde kristaline göre daha yüksek hidrolitik aktivite sergilemiş ve bu durum su temas açısı değerlerinin azalmasıyla anlaşılmıştır. Kristalin ve amorf PET karakteristik spektral bölgelerinde FTIR-ATR analizinde önemli spektral değişiklikler gözlenmiştir (Donelli ve diğerleri, 2009).

Eberl ve diğerleri (2009), farklı kaynaklardan elde ettikleri kutinaz ve lipaz enzimlerini bir yüzey aktif madde varlığında poliesterin ve oligomerik PET'in hidrolizinde kullanmışlardır. Sonuçlar non-iyonik yüzey aktif maddenin lipazın arayüz aktivasyonunu iyileştirerek model substrat PET hidroliz ürünleri miktarlarını arttırıken kutinazın hidrolitik aktivitesinde ise azalmaya sebep olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan enzimlerle birlikte kullanılan plastikleştiricinin yarı kristalin PET polimerlerde enzimlerin hidroliz hızlarının iyileşmesini sağlamıştır (Eberl ve diğerleri, 2009).

Gouveia ve diğerleri (2009), PET kumaşların hidrofilitesini arttırmak için üç farklı enzimi farklı inkübasyon sürelerinde ve konsantrasyonlarda kullanarak kumaşa uygulamışlardır. Su temas açısı ölçümleri *Texazym PES* ile yapılan işlemin kumaşın temas açısının düşmesini sağladığını göstermiştir. Enzimatik işlemlerden sonra hidrofilitedeki iyileşmeler daldırma testi ile de doğrulanmıştır. Enzimatik işlemlerden sonra bazik ve reaktif boyarmaddelerin kullanımıyla ve yüzey enerjisinin polar bileşenindeki artışla doğrulanan karboksil ve hidroksil gruplarının *Texazym PES* ile yapılan işlem sonrasında diğerlerine kıyasla daha yüksek miktarda oluştuğu görülmüştür. Bu enzimle yapılan işlem sonrasında yüksek yüzey enerjisi ve dolayısıyla daha yüksek yapışma özellikleri kazanan PET liflerinin yüzey görüntüleri liflerin yüzey morfolojilerinde herhangi bir değişiklik olmadığını göstermiştir (Gouveia ve diğerleri, 2009).

Kardas ve diğerleri (2009), farklı kristalinite derecelerine ve oryantasyonlara sahip PET liflerini çeşitli kimyasallarla ve enzimlerle işleme tabi tutup bunların, liflerin mekaniksel özelliklerinde meydana getirdiği değişimleri incelemişlerdir. Kimyasal işlem gören liflerin mekanik özelliklerindeki değişimin enzimatik işlem görenlere kıyasla daha fazla ve enzimatik işlemlerin etkinliğinin liflerin çekim oranlarına bağlı olduğu görülmüştür. Düşük çekme oranlarına sahip liflerin mekanik özelliklerindeki değişimlerde özellikle enzimlerin türlerinin etkili olduğu görülmüştür (Kardas ve diğerleri, 2009).

Ronkvist ve diğerleri (2009), *Humilica insolens, Pseudomonas mendocina* ve *Fusarium solani* kaynaklı kutinazların katalitik aktivitelerini düşük kristaliniteli (%7 kristalinite) ve iki eksenli oryante edilmiş (%35 kristalinite) PET filmleri üzerinde ayrıntılı bir çalışma ile karşılaştırmışlardır. Yapılan analizler kutinazların düşük kristaliniteli üzerinde diğerine göre yaklaşık 10 kat daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. PET'e karşı en yüksek ve düşük afiniteye sırasıyla *Pseudomonas mendocina* ve *Fusarium solani*'nin sahip olduğu görülmüştür. Bunların düşük kristaliniteli PET filmlerdeki 96 saatlik bir degradasyonu %5 ağırlık kaybıyla sonuçlanmıştır. Ayrıca, üç kutinazın bozunma ürünlerinin tereftalik asit ve etilen glikolden oluştuğu görülmüştür (Ronkvist ve diğerleri, 2009).

Billig ve diğerleri (2010), *Thermobifida fusca KW3*'ün sıvı kültürlerinden bir karboksilesteraz üretmiş ve bu enzimin PET liflerinin hidrolizine etkilerini incelemişlerdir. Bu enzim çiklik PET trimerlerini hidrolize etmiş ve esterlere karşı yüksek özgüllük göstermiştir. Enzim inhibasyon çalışmaları ve karboksilesterazın ikame mutantlarının analizi, serin, glutamik asit ve histidin katalitik üçlüsünden oluşan bir serin hidrolazın tipik katalitik mekanizmasını ortaya çıkarmıştır (Billig ve diğerleri, 2010).

Donelli ve diğerleri (2010), kristalin ve amorf PET filmlerin, alkali ve kutinaz ile hidrolizlerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Spektroskopik indeksler hem alkali hem de enzim uygulamaların, hem amorf hem de kristalin filmlerde yapısal ve konformasyonel değişiklikleri indüklerken kristalinitede de artışa sebep olduğunu göstermiştir. Kristalin PET film, alkali işlem ile kutinazla yapılan enzimatik modifikasyona göre daha fazla modifiye edilirken, amorf film için bu durumun tersi geçerli olmuştur. Su temas açısı ölçümleri PET filmlerin hidrofilitelerini arttırmada alkalinin kutinazdan daha etkili ve bu etkinin de amorf filmlerde kristalin olanlara göre daha güçlü olduğunu açıkça göstermiştir (Donelli ve diğerleri, 2010).

Lee ve Song (2010), lipaz ve kutinaz enzimlerinin PET kumaşın hidrofilitesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Optimum şartlarda gerçekleştirilen enzimatik işlemler kumaşın nem geri kazanımlarında artışlara, su temas açıları ve absorbanslıklarında ise azalmalara sebep olmuştur. Enzimatik işlemlere tabi tutulan kumaşların kopma mukavemetlerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir (Lee ve Song 2010).

Akkaya ve Pazarlioglu (2011), poliester kumaşların hidrofilitesi üzerine *Trametes versicolor*'dan elde edilen enzimin etkilerini araştırmışlardır. Poliester kumaşlar 28 °C'de 10 gün boyunca inkübe edilmiştir. Su temas açısı ölçümleri, enzimatik işlemin PET kumaşın hidrofilitesini iyileştirdiğini göstermiştir (Akkaya ve Pazarlioglu, 2011).

Kardas ve diğerleri (2011), lipaz ve esteraz enzimlerinin poliester liflerinin yüzeylerindeki etkilerini araştırmışlardır. Yüzey görüntüleri modifikasyonlardan önce ve sonra liflerin yüzey düzgünlüklerinde enzime bağlı olarak farklılıklar olduğunu göstermiştir. Enzimatik işlemlerin liflerin fiziko-kimyasal özelliklerinde de değişikliklere

yol açtığı görülmüştür. PET makromolekül zincirlerindeki ester bağlarının enzimatik hidrolizi sonucu -OH ve -COOH grupları oluşmuştur (Kardas ve diğerleri, 2011).

Lenka ve diğerleri (2012), poliester kumaşların bir esteraz enzimi ile enzimatik modifikasyonunun TiO_2 nano-partiküllerinin foto-katalitik aktivitesinin geliştirilmesi ve uzatılması üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Enzimatik işlemden sonra kumaşın artan hidrofilitesi, TiO_2 nano-partiküllerinin daha yüksek miktarda ve homojen olarak birikimini sağlamıştır (Lenka ve diğerleri, 2012).

Ye ve diğerleri (2013), yeni bir model substrat olarak suda çözünür poliesterin ve PET'in kutinaz ile enzimatik hidrolizini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Kutinaz ile muamele edilmiş suda çözünür poliesterin spesifik viskozitesindeki ve camlaşma sıcaklığındaki (T_g) düşüşler moleküler ağırlığındaki azalmayı göstermiştir. Su temas açısı ölçümü ve boyarmadde alımı ile belirlenen hidrofilite değerleri enzimatik işlem sonrasında artış göstermiştir (Ye ve diğerleri, 2013).

Atav ve diğerleri (2014), poliester liflerin daha düşük sıcaklıkta boyanabilirliğini sağlamak için enzimatik modifikasyonun etkinliğini araştırmışlardır. Lipaz enzimi ile farklı konsantrasyonlarda ön işleme tabi tutulan poliester lifleri 115 °C'de boyama işlemine tabi tutulmuştur. Boyamadan önce yapılan enzimatik işlem renk derinliğini artmasını sağlamıştır. Enzimatik işlemin oligomer sorununun azaltılmasına da katkı sağladığı görülmüştür (Atav ve diğerleri, 2014).

Kardas ve diğerleri (2014), farklı enzimlerin PET filamentlerin yüzey yapısında meydana getirdiği değişiklikleri incelemişlerdir. Yapılan testler ve ölçümler, PET liflerinin mikro topografyasındaki değişiklerin, lifin hem boyanabilirlik hem de boncuklanma, yağ-kir iticilik gibi özelliklerinde iyileşmeler sağladığını göstermiştir (Kardas ve diğerleri, 2014).

Pasquet ve diğerleri (2014), poliester lifinin hidrofilitesini arttırmak için kullandıkları alkali, atmosferik plazma ve lipaz enzimi bazlı proseslerinin etkilerini Yaşam Döngüsü Analizi (kapıdan kapıya) ile karşılaştırmışlardır. Her üç prosesin de enerji ile ilgili etki kategori değerleri çok yüksek çıkmasına rağmen plazma uygulamasının diğer etkileri de

dikkate alındığında en çevreci proses olduğu görülmüştür. Enzimatik işlem alkaliye göre çok daha yüksek derecede hidrofilite değerleri elde edilmesini sağlamış olsa da alkali işlemine göre daha yüksek çevresel etkiye sahip olduğu görülmüş ve bu durumun yüksek enerji gerektiren enzim deaktivasyon işleminden kaynaklandığı ortaya çıkmıştır (Pasquet ve diğerleri, 2014).

Pinar ve diğerleri (2014), yapısında karbon lifleri bulunan bir iplik içeren poliester örme kumaşların elektrostatik ve soğurma özellikleri üzerinde *Texazym PES* ile yapılan enzimatik modifikasyonun etkisini incelemişlerdir. Enzimin hidrofilitedeki etkinliği kumaşların sorpsiyon parametreleri ile elektrostatik parametreleri üzerindeki etkisi ise çeşitli hava nemi koşulları altında gerçekleştirilen testlerle değerlendirilmiştir. Sonuçlar enzimatik işlemin örme kumaşın elektrostatik özellikleri üzerindeki olumlu etkilerini statik elektriğe karşı koruyucu fonksiyonlar açısından gösterdiğini de ortaya koymuştur (Pinar ve diğerleri, 2014).

Gupta ve diğerleri (2015) poliester kumaşı hidrolitik bir enzim, alkali ve lazer ile muamele ederek her bir işlemin poliesterin fiziko-kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu analizleri, alkali ve lazer işlemlerinin lif yüzeyinde çukurlar oluşturduğunu; ancak bu bozulmanın alkali işlemde lif degradasyonu seviyesinde olduğunu göstermiştir. Enzimatik işlemden sonraki yüzey görüntülerinde ise lif yüzeylerinde proteinin birikmesine bağlı olarak homojen olmayan tortusal pürüzlülük gözlenmiştir. Lazer ile muamele edilmiş numunelerin renk kuvvetleri ve nem geri kazanım değerleri, alkali veya enzim ile muamele edilmiş PET'e göre daha yüksek çıkmıştır (Gupta ve diğerleri, 2015).

Literatürde enzimlerin PET materyallerin yüzey modifikasyonunda kullanılması kapsamında farklı kaynaklardan elde enzimlerin genetik olarak modifiye edilmesi ile ortaya çıkarılan rekombinanatların, mutasyonların hidroliz yetenekleri üzerine çalışmalar da mevcuttur (Araújo ve diğerleri, 2007, Dimarogona ve diğerleri, 2015, Kanelli ve diğerleri, 2015, Kontkanen ve diğerleri, 2006, O'Neill ve diğerleri, 2007, Ribitsch ve diğerleri, 2012a, Ribitsch ve diğerleri, 2012b, Silva ve diğerleri, 2011). Bu çalışmalarda

genel olarak, modifiye edilmiş enzimlerin doğal enzimlere kıyasla yüzey hidrolizi açısından daha aktif olduğu ortaya çıkmıştır.

Enzimatik modifikasyonların avantajları ve sınırlamaları

Yeni sürdürülebilir proses arayışına güçlü odaklanma, enzimlerle biyokatalizi ılıman reaksiyon koşulları, daha düşük enerji ve ekipman gereksinimleri gibi avantajları, enzimleri geleneksel kimyasal yöntemlere değerli bir alternatif haline getirir. Enzimlerin, polimerin mukavemet ve kristalinite gibi elverişli yığın özelliklerinden ödün vermeden, polimer yüzeyinde belirgin bir etkiye sahip olan, sentetik polimerlerin hidrolizi için çevre dostu araçlar oldukları kanıtlanmıştır. PET' in enzimatik yüzey modifikasyonunun gücü, kısmi olarak hidrofiliteyi artırmak, spesifik işlevselleşmeye izin vermek ve geleneksel yöntemler gibi polimerin bulk özelliklerine zarar vermemesidir. Bu alanda bildirilen tüm gelişmelere rağmen enzim ve substratlar arasındaki etkileşimlerin daha iyi anlaşılması gerekmektedir. Protein adsorpsiyonu, enzim konsantrasyonu, ajitasyon seviyesi ve kütle transferi gibi faktörlerin rolü hidrolizin etkinliğini önemli ölçüde etkileyecektir. Protein mühendisliği ve biyo-informatik açısından yeni stratejiler, biyo-katalizi daha rekabetçi bir teknolojiye ilerletecek yeni araçlar sağlayabilir (Silva ve diğerleri, 2010).

2.6. Poliester/Pamuk Karışım Kumaşlar ve Terbiye İşlemleri

1807 yılında Eli Whitney tarafından çırçır makinesinin icat edilmesinden bu yana pamuk, dokuma ve örme giysiler, denim, çarşaflar, havlular ve çok sayıda faydalı ürün dahil olmak üzere birçok üründe kullanılmaktadır. 1940 yılında, poliester lifi piyasaya sürülmüş ve ana hedeflerinden biri pamuğun hakim olduğu ürünlerde pamuğun yerini veya pamuğun hissesinden pay almak olmuştur. Poliester lifinin temel avantajı istenen uzunlukta ve incelikte elde edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda poliesterin pamuktan %20 daha düşük özgül ağırlığa sahip olması bundan elde edilen ürünlerin daha hafif olması anlamına da gelir. Tekstil ürünlerinin dayanıklılığı söz konusu olduğunda, poliester lifi orta-yüksek mukavemette üretilebildiğinden ve yüksek kopma uzamasına sahip olduğundan pamuk lifine göre avantajlara sahiptir.

Poliester lifinin yukarıda belirtilen tüm avantajlarına rağmen pamuk, poliesterin piyasaya sürülmesinden bu yana yani 80 yılı aşkın süredir birçok üründe baskın lif olarak kullanılmayı sürdürmüştür. Bu hakimiyet pamuk liflerinin poliester liflerine göre üstün fiziksel özelliklerinden dolayı değil, pamuk lifinin yumuşak tutumu, nefes alabilirliği gibi konfor sağlayan doğal bir lif olmasının sonucudur. Tüketiciler için konforda artış sağlayan bu özellikler pamuğun çekme, zayıf boyutsal stabilite ve tekrarlı kullanım ve yıkamalarda orta derecede dayanıklılık gibi birçok yaygın problemlerinin göz ardı edilmesini sağlar.

Pamuk lifinin dünya lif üretimindeki payı yaklaşık %25 iken sentetik lifler büyük bir sıçrama yaparak pazar payının % 50'sinden fazlasına sahip olmuşlardır. Bu artış sadece sentetik liflerin üstün ve kontrol edilebilir özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda doğal liflere erişmedeki zorluklardan da kaynaklanmaktadır. Poliester liflerinin pazar payı ilk kez 2002'de pamuk liflerini geçmiş ve o zamandan beri bu durum değişmemiştir. 2002'den 2015'e kadar olan dönemde, poliester lif talebi pamuktaki %60'lık artışa (yaklaşık 30 milyon ton) karşılık yaklaşık %250 artış göstermiştir (Elmogahzy ve Farag, 2018).

Tekstilde kullanılan liflerin her birinin görünüm, tutum, fiziksel ve kimyasal özellikler vb. bakımından kendine has özellikleri vardır ve bunlardan herhangi biri kullanılarak yapılan ürünler son kullanıcının tüm gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Bu durum liflerin harmanlanmasını ve istenen özellliklerin bir araya getirilmesini sağlamıştır. Pamuk ve poliester lif tüketiminde toplam pazar payının yaklaşık %70'ine sahip olduğu için bunların karışımlarına odaklanılmış olması sürpriz olmamıştır. Bu iki lifin karışımı ile poliesterin ve pamuğun üstün özellikleri bir araya getirilirken, eksikleri de giderilmiş olmaktadır. Karışımlar lif veya iplik formunda iken yapılabilir (Alagirusamy ve Das, 2008; Chakraborty, 2010a).

Poliester/pamuk karışım kumaşların terbiye işlemleri aşağıda başlıklar halinde anlatılmıştır.

2.6.1. Yakma

Karışım kumaşları yakma koşulları; lif türlerinin ısıya duyarlılığına, harman kompozisyonuna, kumaşın ağırlığına ve kumaş geometrisine bağlı olarak belirlenmelidir. Poliester kesik lif şeklinde kullanılmışsa kumaşın her iki yüzü de yakılmalıdır. Boyamadan sonra yakma yapılırsa, kullanılan dispers boyarmaddelerin süblimleşme haslığı yanma koşullarına dayanacak kadar yeterli olmalıdır (Aniş ve Eren, 2003; Karmakar, 1999f).

2.6.2. Haşıl sökme

Poliester/pamuk karışım kumaşların haşıl sökme işlemi, uzaklaştırılacak haşıl maddesinin niteliğine bağlıdır. Akrilik kopolimer basit bir şekilde hafif alkali hidrofilleştirme ile giderilirken, PVA ve CMC haşıl maddeleri sıcak suyla yıkanır, nişasta enzimatik haşıl sökme ve ardından yapılacak hidrofilleştirme ile uzaklaştırılır. Nişasta ile birlikte kazein veya bazı protein bazlı ürünler önemli oranda kullanılıyorsa, aynı banyoda nişastayı parçalayan amilaz enzimine ek olarak bir proteolitik enzim de kullanılmalıdır. PVA'nın 135 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıl fikse işlemi görmüş karışım kumaşlardan veya hidrofilleştirme sıcaklığı 75 °C'nin altında olduğunda uzaklaştırılması zordur. Metal katalizörlerin varlığında nötr ortamda hidrojen peroksit kullanılarak yapılan bir haşıl sökme işlemi PVA' nın uzaklaştırılmasını kolaylaştırır (Karmakar, 1999b).

2.6.3. Hidrofilleştirme

Hidrofilleştirme, kumaşın pamuk kısmından esasen doğal yağları ve vaksları, poliester kısmından ise lif çekimi sırasında aplike edilen yağları uzaklaştırmak için yapılmaktadır. Birçok poliester/pamuk karışımı 70-80 °C'de sodyum karbonat ve anyonik deterjan kullanımı ile hidrofilleştirilebilir. Alkali ve hidrojen peroksit ile yapılan kombine hidrofilleştirme ve ağartma işlemi ekonomik olması nedeniyle tercih edilmektedir (Aniş ve Eren, 2003; Karmakar, 1999g).

2.6.4. Ağartma

Poliester/pamuk karışımı yaygın olarak 65/35 ve 50/50 oranlarında bulunur ve dolayısıyla bu karışım kumaşlar için ağartma gereklidir. Bu oranlardaki karışımlara ağartma işlemleri pamuğun doğal rengini ve poliesterin ısıl fiksede oluşan sararmasını gidermek için gereklidir. Poliester kısım ağartma gerektiriyorsa, hem poliesteri hem de selülozu ağartan sodyum klorit kullanılır. Poliester kısmın ağartmaya ihtiyacı yoksa hidrojen peroksit ağartması daha uygundur.

Poliester/pamuk karışım mamülleri ağartmanın en etkili yöntemi sodyum klorit ve bunu takip eden hidrojen peroksit ağartmasıdır. Klorit, bitçiklerin kabuklarını beyazlatır; ancak onları tamamen uzaklaştıramaz. Poliester/pamuk karışımları, sodyum klorit ile çektirme veya emdirme-buharlama yöntemi ile ağartılabilir. Ağartma işleminden sonra kumaş mümkün olduğu kadar sıcak su ile durulanır ve sodyum bisülfit ile anti-klorlama yapılır.

Poliester/pamuk karışımları için en çok tercih edilen sistem alkali ortamda yapılan hidrojen peroksit ağartması olup bu işlem kesikli, yarı sürekli ve sürekli yöntemlerle yapılabilmektedir.

Poliester/pamuk karışımlı kumaşların ağartılmasında perasetik asit de kullanılabilir. Perasetik asit ile pH 5,5'de 65-70 °C'de perasetik asit konsantrasyonu 0,09 g/l'ye düşene kadar ağartmaya devam edilir. Kumaş daha sonra sıcak ve soğuk suyla iyice yıkanır (Karmakar, 1999a).

2.6.5. Optik beyazlatma

Poliester/pamuk karışım kumaşlar, %100 pamuklu kumaşla aynı optik beyazlık derecesine sahip olabilir. Bu karışımın optik beyazlatılmasında önce poliester, daha sonra pamuk lifleri uygun tiplerdeki optik beyazlatıcılar ile muamele edilir. Emdirme işlemi sırasında pamuk liflerinde mekanik olarak biriken poliester optik beyazlatıcısını uzaklaştırmak için hidrosülfit ile bir ara işlem gereklidir. Poliester/pamuk karışımlarının optik olarak beyazlatılması ağartma işlemi ile birleştirilebilir (Karmakar, 1999e).

2.6.6. Isıl fiksaj

Karışım kumaşların ısıl fiksaj için ramözden geçirilmesi sadece boyutsal stabilitesini değil, aynı zamanda buruşmazlık ve pilling özelliklerini de iyileştirir. Isıl fiksaj boyamadan önce veya sonra ramözde 180 °C'de 30 saniye süreyle gerçekleştirilir. Daha yüksek sıcaklıklar, malzemenin selülozik kısmının rengini bozabilir. Fiksajın etkisini arttırmak için selüloza zarar vermeden 200 °C'de 30 saniye çalışılabilir (Karmakar, 1999c). Boyamadan önce yapılacak fiksaj ile kumaşın kırışıklık ve düzgünsüz boyama riski azaltılırken, kumaş üzerinde yağ gibi herhangi bir safsızlık varsa da iyice sabitlenir ve uzaklaştırılması zorlaşır. Eğer ısıl fiksaj boyamadan sonra yapılırsa da boyamada oluşan kırışıklıklar giderilecek ve mamül son enine getirilmiş olacaktır (Aniş ve Eren, 2003).

2.6.7. Merserizasyon

Poliester ve pamuk içeren karışım kumaşların merserizasyonu pamuğun düşük parlaklığını artırmak ve daha koyu boyamalar elde etmek için yapılır. Bu tür karışımların merserizasyon işlemi genellikle %100 pamuklu kumaşla aynı şekilde yapılır; ancak kostik daha düşük konsantrasyonda ve yüzey aktif madde (ıslatıcı) ile birlikte kullanılır. Merserizasyon koşullarında, karışımdaki pamuk bileşende fiziksel ve kimyasal değişiklikler olurken, poliester bileşende bir topokimyasal değişiklik, yüzey hidrolizi, olur. Bu, poliester bileşenin ağırlık kaybı ile orantılı olarak mukavemetinde de azalmaya yol açar. Merserize edilen kumaş nötrleştirilir (Karmakar, 1999d).

2.6.8. Boyama

Karışım boyama, bileşenlerin doğası, boyarmadde substantivitesi, boyama koşulları, kullanılan boyama yardımcılarının türü ve boyama yöntemindeki farklılıklar vb. gibi sebeplerden dolayı zordur.

Tekstil lifleri boyarmadde substantivitelerine göre üç ana gruba ayrılabilir (Chakraborty, 2010a):

- A sınıfı: Anyonik boyarmaddelerle boyanabilen lifler; örneğin pamuk, viskon, naylon, yün, ipek vb.
- B sınıfı: Bazik boyarmaddelerle boyanabilen lifler; örneğin akrilik, yün, ipek vb.
- D sınıfı: Dispers boyarmaddelerle boyanabilen lifler; örneğin poliester, naylon vb.

Karışımlarda bileşen lifler aynı sınıfa aitse adlandırmaları aşağıdaki gibi yapılır (Chakraborty, 2010a):

- A- karışımları: Karışımdaki lifler A grubuna aittir ve her zaman anyonik boyarmadde ile boyanan karışımlardır; örneğin pamuk-yün, pamuk-ipek, pamuk-naylon, naylon-yün vb.
- B- karışımları: Karışımdaki lifler B grubuna aittir ve her zaman bazik boyarmadde ile boyanan karışımlardır; örneğin naylon-akrilik, yün-ipek, naylon-yün, akrilik-katyonik boyanabilir poliester, akrilik-yün vb.
- D- karışımları: Karışımdaki lifler D grubuna aittir ve dispers boyarmadde ile boyanan karışımlardır; örneğin poliester-triasetat, poliester–asetat, poliester-naylon, akrilik-naylon vb.

Karışımın iki bileşeni iki farklı lif sınıfından da olabilir. Bu tür ikili karışımların isimlendirilmesi karışımdaki liflerin isimlerinin sıralanmasına dayanacaktır (Chakraborty, 2010a).

- D-A karışımları: sekonder asetat-naylon / yün / selüloz
  triasetat-naylon / yün / selüloz
  poliester-yün / poliester / pamuk vb.
- D-B karışımları: sekonder asetat-akrilik / katyonik boyanabilir poliester
  triasetat-akrilik / katyonik boyanabilir poliester
  poliester-akrilik / katyonik boyanabilir poliester
- A-B karışımları: naylon-katyonik boyanabilir poliester / akrilik
  yün-katyonik boyanabilir poliester / akrilik
  asit ile boyanabilir akrilik-bazik boyanabilir akrilik vb.

Poliester/pamuk karışım D-A sınıfının en önemlilerinden bir tanesidir. Poliester/pamuk dokuma kumaşlar gömleklik, takım elbise, dış giyim; örme kumaşlar spor giyim, elbise gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu karışımın D bileşeni, yani poliester, hidrofobik ve polar olmayan bir lif iken diğer A bileşeni, yani pamuk, ön terbiye işlemleri sonucu hidrofilik ve polardır; bu nedenle tek bir boyarmaddenin her iki bileşene de afinitesi yoktur (Aniş ve Eren 2003, Ibrahim 2011).

Karışımlarda, üç farklı türden lifler de kullanılabilir (Chakraborty, 2010a).

- D-B-A karışımları: poliester-akrilik-naylon
  poliester-akrilik-yün
  poliester-akrilik-pamuk
  poliester-akrilik-viskon vb.

DA, DDA, DDD, DAA, AB, AAB, AAA, ABB, B ve BBB türlerinin karışımlarında yalnız iki tip lif sınıfı yer aldığından ve dolayısıyla gerçek anlamda üçlü karışımlar olmadığından, pratik olarak tekli veya ikili karışımlardır.

Boyama efektleri

Farklı renkler ve fantezi efektler elde etme şansı karışım kumaşlardaki çeşitli liflerin varlığı sebebiyle daha kolaydır. Bir karışım, pratikte iki veya üç farklı liften oluşabilir. Aksi belirtilmedikçe, bir karışımı en az iki bileşene sahip olarak kabul etmek gelenekseldir. İkili karışımların boyanmasıyla elde edilen renk efektleri (Chakraborty 2010a, Ibrahim 2011):

1- Rezerv efekt: Bileşenlerden biri boyanırken diğeri mümkün olduğunca boyanmadan kalır.
2- Kontrast efekt: Her iki lif bileşeni de farklı boyarmaddelerle farklı renklerde boyanır.
3- Gölge efekt: Her iki bileşen de aynı renk ve parlaklığa sahiptir; ancak renk derinlikleri farklıdır.
4- Düz efekt: Her iki lif bileşeni aynı renktedir.

Poliester/pamuk kumaşların efektli boyanması

Karışım kumaşlar çektirme yöntemine göre 1 banyolu 1 adımlı, 1 banyolu 2 adımlı ve 2 banyolu 2 adımlı olarak boyanırlar. Kesikli yöntemler haricinde yarı sürekli ve sürekli yöntemler de karışım kumaşların renklendirilmesinde kullanılır.

1 banyolu 1 adımlı yöntem su, ısı, kimyasal maddeler, zaman ve insan gücünün kullanımında yaklaşık %50 azalma sağlaması nedeniyle boyama maliyetini büyük ölçüde azaltır; ancak karışımın bileşenleri bu şekilde boyanmayabilir. Poliester-pamuk karışımı bu yöntemde çok açık tonlar haricinde boyanamaz. Poliester, jet boyama makinasında yüksek sıcaklıkta dispers boyarmadde ile boyanır, ardından aynı makinede veya jiggerde veya haspelde pamuklu kısmın boyanması yapılır. Bu, rezerv efek için en uygun yöntemdir.

1 banyolu 2 adımlı yöntemde, karışım makineye yüklendikten sonra her iki bileşenin boyaması tamamlanana kadar malzeme orada kaldığı için hem işçilik hem zaman açısından tasarrufludur. Bu yöntemde karışımın tek bileşeni boyandıktan sonra, banyo boşaltılır, makineye ikinci bileşenin renklendirilmesinde kullanılacak boyama çözeltisi eklenir ve boyama için uygun koşullar oluşturulur. Poliester/pamuk karışımlarının bu yönteme göre dispers-reaktif HE boyarmadde kombinasyonu ile jet boyama makinelerinde boyanması popülerdir.

2 banyolu 2 adımlı yöntem, karışımları boyamak için tekstil endüstrisinde popülerdir. Bu yöntemin popülaritesi, esas olarak, bileşenlerin iki ayrı banyoda boyanmasının, 1 banyo kullanılması durumunda boyarmaddelerin ve kimyasalların etkileşiminden kaynaklanan komplikasyonları ortadan kaldırmasıdır. En popüler iki karışım olan poliester/pamuk, poliester/yün veya bileşen lifleri iki farklı boyarmaddeye karşı afiniteye sahip olan diğer karışımlar da yaygın olarak bu yöntemle boyanır (Chakraborty, 2010a).

Poliester dispers boyarmadde ile boyanırken ve pamuk lifleri küp, kükürt, direkt, reaktif ve inkişaf boyarmaddelerle boyanmaktadır. Pigmentler her iki lifin aynı tonda renklendirilmesinde kullanılabilir (Aniş ve Eren, 2003).

Rezerv efektli boyama:

Poliester dispers boyarmadde ile boyanırken selüloz bileşen ise boyanmadan kalır veya tam tersi de geçerlidir. 1 banyolu 1 adımlı yöntemle yapılır.

Kontrast efektli boyama:

İki farklı sınıf boyarmadde seçilir, yani birisi poliester için dispers, diğeri pamuk için küp, reaktif, vb.dir. Bu efekt için 1 banyolu 2 adımlı veya 2 banyolu 2 adımlı yöntemler popülerdir. 1 banyolu 2 adımlı yöntemde, boyama çözeltisi dispers-reaktif HE boyalar veya dispers–küp boyarmaddeler ile hazırlanır ve poliester önce dispers boyarmadde ile 130±2 °C'de boyanır, ardından banyo gerekli sıcaklığa soğutulur ve selüloz kısmı küp veya reaktif boyarmadde boyanır. Boyama prosesi sabunlama ve yıkamalarla tamamlanır; bununla birlikte poliester kısmı jet boyama makinesinde halat formunda boyanacaksa, düzgün boyama elde etmek için reaktif boyarmadde gibi selüloza daha az afiniteye sahip bir boyarmadde seçilmelidir. Geleneksel reaktif boyalar 130 °C'de hidrolize olduğundan, reaktif boyama ya banyo soğutulduktan sonra yapılmalı ya da termal olarak stabil reaktif HE boyarmaddeleri kullanılmalıdır. Küp boyarmadde indirgenmiş ve çözünmüş halde pamuğa karşı yüksek afiniteye sahip olduğundan bu efekt için kullanılmamalıdır; çünkü halat formunda çalışıldığında kumaşın dış kısmı boyanırken, iç kısmı daha açık kalacaktır. Küp boyarmadde boyama açık ende çalışıldığında kullanılabilir. 2 banyolu 2 adımlı yöntemde poliester jet boyama makinesinde dispers boyarmadde ile boyanır. Pamuk kısmın boyanması içinse kumaş ya haspele ya da eni açılarak jiggere yüklenir.

Gölge efektli boyama:

Her bir lif için hesaplanan boya konsantrasyonu ile 1 banyolu 2 adımlı veya 2 banyolu 2 adımlı yöntemlerle boyama yapmak mümkündür. Boyarmaddelerin aynı renkte seçimi çok önemlidir. Diğer bir yaklaşım, hem poliesteri hem de selülozu boyamak için düşük moleküler ağırlıklı bir küp boyarmadde seçmektir; ancak düzgünsüzlük riski vardır (Chakraborty, 2010a).

Düz efektli boyama:

Poliester/pamuk karışımları keriyer kullanımından kaçınmak için genelde yüksek sıcaklıkta ve jetlerde dispers/direkt ve dispers/reaktif boyarmadde kombinasyonları ile boyanır. Düz efektli renklendirmeler için kullanılan boyarmaddelere göre yapılan boyamalar aşağıda verilmiştir.

Dispers/direkt boyarmaddeler 2 banyolu 2 adımlı prosese göre karışım kumaşa uygulanabilir. Poliester kısım yüksek sıcaklıkta boyandıktan sonra redüktif yıkama ve nötralizasyon işlemleri yapılır. Pamuk kısım ise direkt boyarmadde ile 90 °C'de boyanır ve ardından soğuk durulama yapılır. Karışım kumaş bu boyarmaddelerle 1 banyolu 1 adımlı prosese göre de boyanabilir. Dispers ve direkt boyarmaddeler boyama banyosuna beraber ilave edildikten sonra sıcaklık 130 °C'ye çıkarılır ve poliester boyanır. Pamuk liflerinin boyanması için boyama banyosunun sıcaklığı 80-90 °C'ye düşürülür ve devamında soğuk iki durulama yapılır. Burada dikkat edilmesi gereken husus direkt boyarmaddenin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması ve dispers boyarmaddenin selülozu lekelememesidir.

Dispers/reaktif boyarmaddeler kullanıldığında bu iki boyarmadde sınıfının etkileşimi önemli bir faktördür. Reaktif boyarmaddeler belli dispers boyarmaddelerle (kovalent bağ oluşturması) ve dispergatörlerle etkileşime girebilir ya da elektrolit varlığında alkali şartlar altında boyama banyosunun dispersiyon stabilitesi kaybolarak her iki boyarmaddenin de boyama verimi düşebilir. Bu boyarmaddelerle poliester/pamuk karışımın boyanması 2 banyolu 2 adımlı ve 1 banyolu 1 adımlı olarak yapılabilir. 2 banyolu 2 adımlı metotta poliester boyandıktan sonra redüktif yıkama yapılır. Daha sonra pamuk kısım boyanır ve sabunlamalarla süreç sonlandırılır. Burada boyarmadde seçiminde herhangi bir sınırlama yoktur; çünkü redüktif yıkama işlemi yapılmaktadır. Aynı metot ile önce pamuk, sonra da poliester boyanabilir. Ters 2 banyolu 2 adımlı olarak adlandırılabilecek yöntemde reaktif boyamadan sonra 1-2 ılık banyo ile yıkama işlemi yapılır. Poliester kısmın boyanması hidrolize olmuş boyarmaddenin uzaklaştırılmasını destekler. Reaktif boyarmaddeye zarar vereceği için indirgen yıkama yapılamamakta ve bu sebeple yüksek derecede fikse olan ve az lekelenme yapan dispers boyarmaddeler tercih edilmelidir. Reaktif boyarmaddeler ise vinil sülfon esaslı olmalıdır; çünkü

poliesterin boyanmasında çıkılan yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmalıdır. 1 banyolu 1 adımlı yöntemde ise dispers ve reaktif boyarmaddeler baştan ilave edilir. Poliesterin yüksek sıcaklıkta boyaması tamamlandıktan sonra banyo sıcaklığı düşürülerek pamuk boyanır. Kaynar sabunlama ard işlem olarak yapılır. Bu proseste reaktif boyarmaddelerin çalışılan pH'a dayanıklı olmasına, dispers boyarmaddenin pamuğu lekelememesine ve bunların dispersiyonlarının tuz ilavesi ile bozulmamasına dikkat edilmelidir. Ters 1 banyolu 1 adımlı olarak adlandırılan yöntemde ise her iki boyarmadde ile pH 9-9,5'te 125 °C'de aynı anda boyama yapılır.

Dispers/küp boyarmaddeler kullanıldığında poliester/selüloz karışımlarının boyanması 130 °C'de yapılır. Yüksek sıcaklıklardaki stabilizasyon problemleri nedeniyle küp boyarmaddelerin seçimi dikkatli yapılmalıdır. Boyama banyosuna suyun sertliğini gidermek için kompleks yapıcı ve dispersiyon stabilitesi için yüzey aktif madde ilavesi gereklidir. Banyo sıcaklığı 60-70 °C'a indirilir ve banyoya ilave edilen soda ve hidrosülfit ile poliesterin indirgen yıkaması ve küp boyarmaddenin leuko formuna geçmesi sağlanır. Pamuk kısım da 30 dakika kadar boyandıktan sonra yıkama, yükseltgeme ve kaynar sabunlama ile ard işlemler tamamlanır.

Dispers/kükürt boyarmaddeler kullanıldığında önce dispers boyarmadde ile poliesterin daha sonra pamuğun kükürt boyarmadde ile boyanması sağlanır. Kükürt boyamanın şartları alkali indirgen yıkamayı destekler.

Yalnız açık renkleri elde etmenin çok benzersiz bir yöntemi vadır. Bu yöntemde çözünmüş küp boyarmaddelerle pamuk kısım jiggerde açık ende boyanır ve devamında yapılan yüksek sıcaklıktaki terbiye işlemleri sırasında boyarmaddenin bir kısmı süblimleşerek poliester fazda yoğunlaşarak son renk derinliği elde edilir.

Yarı-sürekli yöntemler arasında poliester/pamuk karışım kumaşları boyamak için en önemli metot pad-batch'tir. Reaktif boyarmaddelerle ve suda çözünürlüğü iyi olan ve tuz içermeyen tiplerdeki direkt boyarmaddeler ile çalışılabilir. Boyama banyosuna agregasyon oluşumunu önlemek için üre, çözünürlüğü ve düzgün boyamayı sağlamak için ıslatıcı ilave edilmelidir. Poliester kısım daha önce jette boyanmış olabilir.

Poliester/pamuk karışım kumaşların boyanması için geliştirilen sürekli yöntemlerden emdirme-kurutma-termosol ve emdirme-buharlama metotlarında çoğunlukla önce poliester kısım boyanır. Dispers boyarmadde ile birlikte migrasyon önleyici maddeden oluşan boyama banyosundan kumaş geçirilip, ön kurutması, kurutması ve termosollemesi yapıldığında poliester kısım boyanmış olur. Yüksek sıcaklıkta stabil olan direkt ve reaktif boyarmaddeler de ilk fularda da kumaşa uygulanabilir ve termosollemeden sonra kumaş üzerinde kurumuş halde kalırlar. Bu sebeple kumaş buharlamadan önce alkali ve tuz içeren banyodan geçirilerek selülozik kısmın da boyanması sağlanabilir; ancak düzgünsüz boyanma riski vardır. Küp boyarmaddeler de ilk banyoda kumaşa uygulanabilir; ancak poliesterin lekelenme ve kumaşın düzgünsüz boyanma ihtimali vardır. Dispers/küp boyarmadde uygulaması iki aşamada yapılmalıdır, boyarmaddelerin karşı lifi lekelemesi seçimli boyarmaddeler kullanıldığı için renk gamının tam olmaması gibi problemler vardır (Aniş ve Eren, 2003).

Sürekli yöntemle poliester/pamuk karışım kumaşlar sadece küp boyarmadde kullanılarak boyanabilir. Karışım kumaş çözündürülmüş küp boyarmadde, sodyum karbonat ve sodyum nitrit ($NaNO_2$) içeren çözelti içinden geçirilir. Kumaş daha sonra 60-70 °C'de kurutulur ve orijinal boyarmaddeyi elde etmek için sülfürik asit (H_2SO_4) içeren banyodan geçirilerek pamuk kısım boyanmış olur. Daha sonra karışım kumaş yıkanır, kurutulur ve boyarmaddenin poliestere termofiksesi 180-210 °C'de 30-60 sn yapılır. Bu yöntemle sadece açık renkler üretilebilir. Bazı küp boyarmaddeler poliestere termosol yöntemi ile uygulanabilmekte ve karışım kumaşın tek sınıf boyarmadde ile açık ila orta renklerde boyanmasını mümkün kılmaktadır. Emdirme çözeltisi boyarmadde, dispergatör, ıslatıcı ve migrasyon engelleyici maddeler ile hazırlanır. Karışım kumaş bu çözeltiyle emdirildikten sonra kurutulur ve termofikse edilir. Daha sonra selüloz kısmın boyanması için kumaş jiggere alınır ve küp boyama teknolojisine göre boyanır (Chakraborty 2010a, Ibrahim 2011).

2.7. Biyo-Teknoloji

Biyo-teknoloji, canlı organizmaların veya ürünlerinin ticari uygulaması olarak tanımlanabilir ve bakteriler, mantarlar, mayalar, bitki hücreleri, virüsler ve memeli hücrelerinin kullanımını içerir. Biyo-teknoloji 21. yüzyılın anahtar teknolojilerinden biri

olarak kabul edilebilir; ancak mikroorganizmaların ve bunların ürünlerinin kullanımı insanlık tarihi kadar eskidir. Bira ve şarap gibi mayalı fermente ürünler binlerce yıldır bilinmektedir. Modern biyo-teknolojinin kökleri, 19. yüzyılın sonlarında ortaya çıkan mikrobiyoloji çağından gelmektedir. Genin fonksiyonlarının ve bunların hücrelerin metabolizmalarıyla ilişkisinin daha iyi anlaşılmasıyla, modern biyo-teknoloji çağı geçen yüzyılın 70'inde başlamıştır (Doelle ve diğerleri, 2012).

Günümüzde biyo-teknoloji, birçok endüstriyel dalda başarıyla uygulanan sektörler arası bir teknolojidir. Biyo-teknoloji, kullanım alanlarına göre gruplandırılmış ve her bir gruba bir renk verilmiştir (Doelle ve diğerleri, 2012). Biyo-teknolojinin renkleri ve açıklamaları (Matyushenko ve diğerleri, 2016) Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Biyo-teknolojinin sınıflandırılması (Matyushenko ve diğerleri, 2016)

Renk	**Endüstri**
Kırmızı	Biyo-ilaç, tanı
Sarı	Gıda biyo-teknolojisi, beslenme bilimi
Mavi	Kıyı ve deniz biyo-teknolojisi
Yeşil	Tarımsal biyo-teknoloji, biyo-enerji, biyo-gübre
Kahverengi	Kurak bölge ve çöl biyo-teknolojisi
Siyah	Biyo-terör, biyo-savaş, bio-kriminoloji
Mor	Patent, yayın, buluş, fikri mülkiyet hakları
Beyaz	Endüstriyel biyo-teknoloji
Altın	Biyo-informatik, nanobiyo-teknoloji
Gri	Çevresel biyo-teknoloji

2.7.1. Enzimler

İnsanoğlu yaşamın varlığı ve devamı için hayati önem taşıyan enzimlerin ne olduklarını ve nasıl çalıştıklarını anlamadan yıllarca kullanmıştır. Nesiller boyunca bilim, enzimlerin gizemini çözmüş ve bu bilgiyi birçok uygulamada daha iyi kullanmak için uğraşmıştır. Endüstriyel olarak üretilen enzimler, kâğıt hamuru ve kâğıt (Nguyen ve diğerleri, 2008),

deri (Kandasamy ve diğerleri, 2012; Ma ve diğerleri, 2014; Valeika ve diğerleri, 2009), deterjan (Hemachander ve Puvanakrishnan, 2000; Saeki ve diğerleri, 2007), yemek (Herrera-Márquez ve diğerleri, 2019; Minussi ve diğerleri, 2002), içecek (Okamura-Matsui ve diğerleri, 2003), hayvan yemi (Gado ve diğerleri, 2009), kimyasal madde (Gavrilescu ve Chisti, 2005; Panke ve diğerleri, 2004), kozmetik ürünleri (Lods ve diğerleri, 2000; Sim ve diğerleri, 2000), biyo-dizel (Hernández-Martín ve Otero, 2008; Kumari ve diğerleri, 2007) ve tekstil (Aly ve diğerleri, 2004, Chen ve diğerleri, 2007) gibi çok çeşitli üretim süreçlerinde kullanılmaktadır. Enzimler enerji tüketimini ve çevre kirliliğini azaltmada çok önemlidir. Enzimatik işlemlerin geleneksel işlemlere göre çevresel faydaları, son on yılda çeşitli kitaplarda, makalelerde ve raporlarda tartışılmıştır (Jegannathan ve Nielsen, 2013; Soetaert ve Vandamme, 2010).

Enzimler, canlı sistemlerde gerçekleşen hemen hemen tüm biyo-kimyasal reaksiyonlara aracılık eden biyolojik katalizörlerdir. Enzimler gerçek katalizörlerdir, yani reaksiyonu hızlandırırken kalıcı herhangi bir değişikliğe uğramazlar. Enzim terimi ilk kez 1878 yılında Kühne tarafından kullanılmıştır. 1897'de Eduard Büchner, fonksiyonel enzimlerin hücrelerden çıktığını bildirmiş ve maya özütünün glikozdan etanol üretebileceğini göstermiştir. İlk enzim (üreaz) 1947 Nobel Ödülü'ne layık görülen J. B. Sumner tarafından saflaştırılmış ve kristalize edilmiştir. Ödül, pepsin enzimini izole etmek için karmaşık bir prosedür tasarlayan Rockefeller Tıbbi Araştırma Enstitüsü'nden John Northrop ve Wendell Stanley ile paylaşılmıştır. Northrop ve Stanley prosedürü birkaç enzimi kristalleştirmek için kullanılmıştır. Birçok araştırmacı tarafından saflaştırılmış enzimler üzerinde yapılan sonraki çalışmalar enzimlerin yapısı ve özelliklerinin anlaşılmasını sağlamıştır (Jenkins, 2003).

Bilinen tüm enzimler proteindir; bu nedenle bir veya daha fazla polipeptit zincirinden oluşurlar ve tipik protein özellikleri sergilerler. Bazı enzimler, katalizör olarak işlev görmek için kofaktörler olarak bilinen küçük protein olmayan moleküllere ihtiyaç duyarlar. Her enzim türü substrat adı verilen yalnız belirli bir madde veya madde türü ile kimyasal olarak etkileşime girer. Enzimler tüm metabolik süreçler için gereklidir. Diğer tüm proteinler gibi, enzimler de amino asitlerden oluşmalarına rağmen fonksiyonları bakımından farklılık gösterirler ve biyo-kimyasal reaksiyonları kendileri herhangi bir

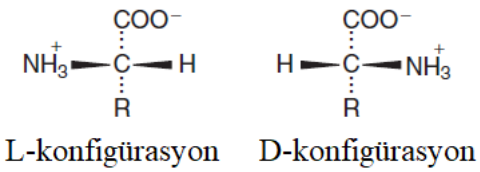
değişikliğe uğramadan kolaylaştırma konusunda eşsiz bir yeteneğe sahiptirler. Bu katalitik yetenek, enzimleri olağanüstü kılan şeydir. Enzimler biyolojik olarak parçalanabilir olması da onları önemli kılar (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b).

2.7.2. Enzimlerin yapısı ve fonksiyonu

Enzimler dev moleküllerdir. Moleküler ağırlıkları 5 000 ile 5 000 000 Da arasında değişir. İlk bakışta bu boyut şaşırtıcı yapısal karmaşıklığı akla getirir; ancak enzimler oldukça basit bir şekilde bir araya gelir.

Enzimler, proteinler olarak bilinen büyük bir biyo-kimyasal makromolekül ailesine aittir. Proteinlerin ortak özelliği poli-peptit olmalarıdır, yani amid bağları ile birbirine bağlanmış doğrusal α-amino asit dizisinden oluşur. Bu doğrusal poli-peptit zinciri daha sonra benzersiz bir üç boyutlu kazanmak için katlanır.

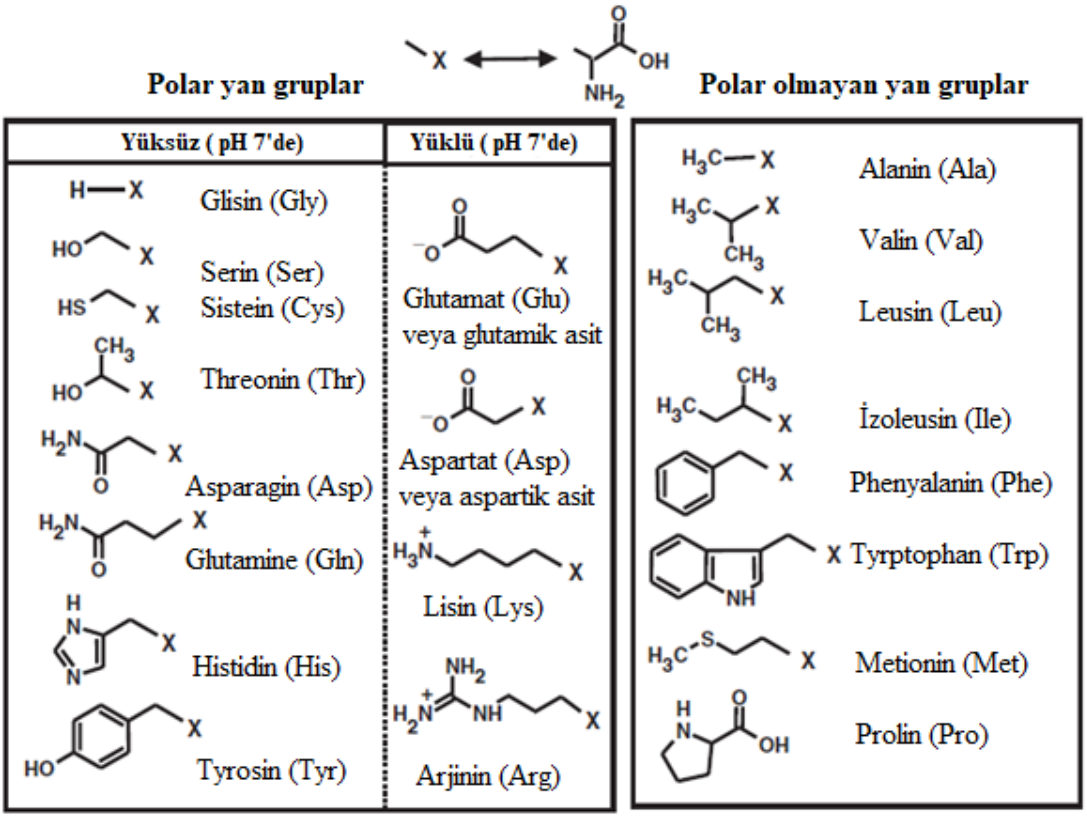
Proteinlerin temel yapı taşı olan amino asitlerin genel yapısı Şekil 2.40'ta verilmiştir. Amino asitler kiral moleküllerdir; yani ayna görüntüsü orijinal molekülün görüntüsü üzerine bindirilemez.



Şekil 2.40. α-amino asit konfigürasyonları (Pelley, 2012)

Her bir α-amino asit, α-karbon atomundaki konfigürasyona bağlı olarak L- veya D-izomeri olarak bulunabilir (R=H olan glisin hariç). Tüm proteinler genellikle L-amino asitlerden oluşur, dolayısıyla enzimler doğal olarak kiral moleküllerdir. D-amino asitler, bazı doğal ürünlerde ve özellikle bakterilerin hücre duvarlarında bulunmalarına rağmen biyolojik sistemlerde nadir olarak bulunur.

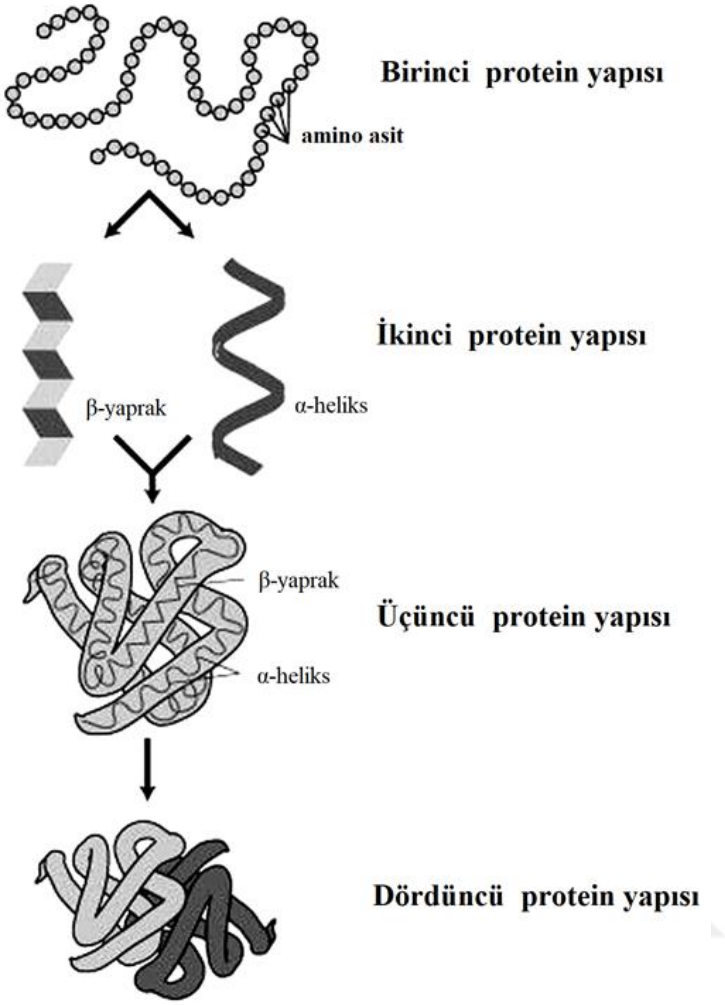
Proteinler 20 farklı amino asitten oluşur ve bunların arasındaki fark yan zincirde bulunan R'in doğasından kaynaklanır. Yan zincirin doğası, amino aside ve içinde bulunduğu poli-peptit zincirine belirli fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırır. Amino asit yan zincirleri bu nedenle yüksek derecede öneme sahiptir ve enzimlerin katalitik işlevinde anahtar roller oynarlar. Aminoasitlerin yapıları Şekil 2.41'de gösterilmiştir (Bugg, 2012).



Şekil 2.41. Yan zincirlerin hidrofobik veya hidrofilik karakterine göre amino asitlerin sınıflandırılması (Jenkins, 2003)

Amino asitler (monomerler), proteinleri oluşturmak üzere peptit bağlarıyla bir araya gelirler. Artan sayıda amino asitin zincire eklenmesi peptidleri ve ardından poli-peptidleri verir. Zincirin bağıl moleküler kütlesi 5 000'den fazlaysa molekül genellikle poli-peptid olarak adlandırılır. Bir poli-peptidin birinci (primary) yapısı, doğrusal bir amino asit dizisine karşılık gelir. İkinci (secondary) yapı, hidrojen bağlarıyla bir arada tutulan kararlı ve sıralı üç boyutlu yapıların yerel bölgelerine (10-20 amino asit) verilen isimdir. Proteinlerde yaygın olarak görülen en az üç adet ikinci yapı formu vardır: α-heliks, β-

yaprak ve β-dönüş. Bu yapılar genellikle bitişik yan zincir grupları arasındaki sterik girişimi en aza indirdikleri ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumunu en üst düzeye çıkardıkları için oluşur. Bu bağlar ikinci yapıları stabilize eder. Üçüncü (tertiary) yapı olarak bilinen protein alt birimlerinin üç boyutlu yapısı, enzimler söz konusu olduğunda katalitik olarak aktif olan kararlı bir küresel konformasyon oluşturmak için ikinci yapı elemanlarının bir araya gelmesinden ortaya çıkar. İkinci yapı birimlerinin paketlenmesi, genellikle hidrofobik amino asit yan zincirlerinin proteinin içine gömülmesi ve hidrofilik amino asit yan zincirlerin yüzey üzerinde konumlanması ile oluşur. Bazı proteinler, birden fazla poli-peptit zinciri veya alt birimden dördüncü (quaternary) yapıyı meydana getirirler (Şekil 2.42). Bir proteinin dördüncü yapısı, alt birim yapısını tanımlar. Dördüncü yapıya sahip olmayan proteinler, monomerik (bir poli-peptit zincirine sahip), dimerik (iki poli-peptit zincirine sahip), trimerik (üç poli-peptit zincirine sahip) vb. olarak adlandırılır. Bazı durumlarda, bir dizi özdeş alt birim, homodimer (iki özdeş alt birim) oluşturmak için birbirine bağlanabilir. Farklı tipte alt birimler Yunan harfleri ile belirtilir ve her alt birimin sayısı alt simge ile gösterilir. Örneğin, fosforilaz kinazın kompozisyonu 16 farklı poli-peptit içerdiğini gösteren $\alpha_4\beta_4\gamma_4\delta_4$ ile tanımlanır. Çok az monomerik enzim bilinmektedir ve bunların tümü bir hidrolitik reaksiyonu katalizler (Bugg, 2012; Jenkins, 2003).

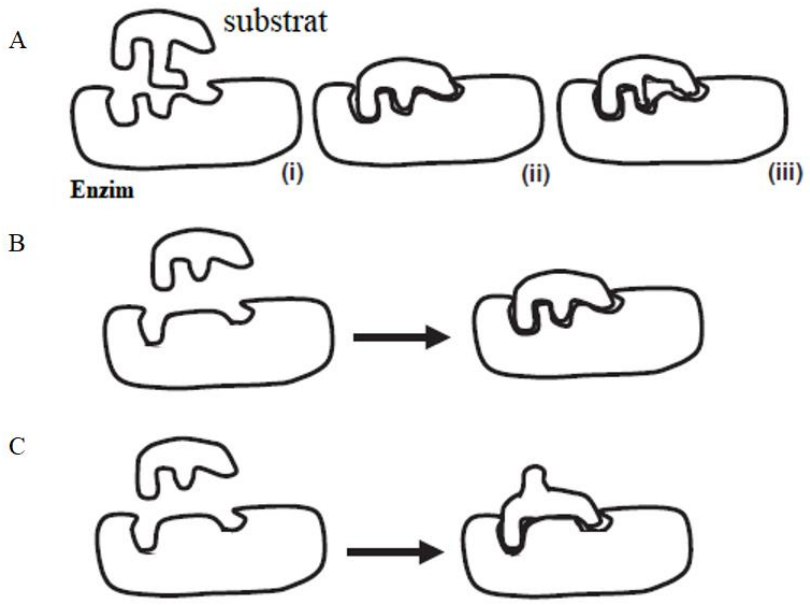


Şekil 2.42. Protein ve alt birimlerinin üç boyutlu yapısı (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

Tüm enzimler proteindir; ancak tüm proteinler enzim değildir, aralarındaki fark enzimlerin katalitik aktiviteye sahip olmasıdır. Enzim üçüncü yapısının katalitik aktiviteden sorumlu olan kısmına enzimin aktif bölgesi denir ve genellikle enzimin toplam hacminin %10-%20'sini oluşturur (Bugg, 2012).

Fischer, 1890 yılına kadar bir enzimin aktif bölgesinin şeklinin substratınınkini tamamlayıcı olduğunu ve bunun enzimin özgünlüğünü açıkladığını öne sürmüştür. Bu enzim-substrat etkileşimi kilit ve anahtar modeli olarak bilinir hale gelmiştir. Model, enzimlerin mutlak özgünlüğünün açıklamasını sağlamıştır. Şekil 2.43A'da verilen modele ait görselde i) uyumsuz substratın bağlanmaması, (ii) yüksek tamamlayıcılığa

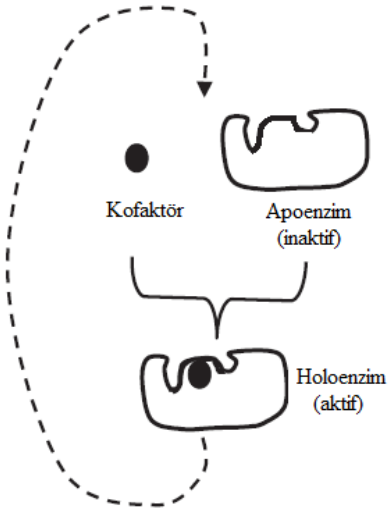
sahip substratın aktif bölge ile bağlanması, (iii) düşük tamamlayıcılığa sahip substratın aktif bölge ile bağlanmasına aittir; bununla birlikte enzimlerin artık esnek moleküller olduğu bilinmektedir ve kilit-anahtar modeli katı bir yapıya işaret eder. 1958'de Koshland, enzimin substrat bağlanmasının bir sonucu olarak konformasyonel değişime uğradığı alternatif bir enzim etkisi modeli önermiştir (Şekil 2.43B). Bu "uyarılmış uyum" modelinde, substrat aktif sitenin şeklini kendi şekline uygun hale getirir. Bu durum sadece substrat bağlandığında meydana gelir. Ayrıca bir enzim substratı deforme ederek aktif bölge ile uyumunun daha iyi olmasını da sağlayabilir (Şekil 2.43C) (Jenkins, 2003).



Şekil 2.43. Substrat ile aktif bölge etkileşimi modelleri: A) kilit ve anahtar modeli, B) indüklenmiş uyum modeli, C) substratın deformasyonu (Jenkins, 2003)

Bazı durumlarda enzimin katalitik aktivite göstermesi için, aktif bölgesine kofaktör olarak adlandırılan ve protein olmayan bileşiklerin bağlanmasını gerektirir. Kofaktör gerektiren enzimler, kofaktöre bağlı olmadıklarında ve katalitik olarak inaktif olduklarında genellikle apoenzim ve kofaktöre bağlandıklarında ve katalitik olarak aktif olduklarında holoenzim olarak adlandırılır (Şekil 2.44). Kofaktörler genel olarak; prostetik gruplar (flavin adenin dinükleotidi (FAD)), koenzimler (nikotinamin adenin dinükleotid (NAD^+)) ve metal iyonları (Fe^{2+}, Fe^{3+}) olarak üçe ayrılır. Prostetik gruplar,

enzimlere genellikle kovalent bağlarla sıkıca bağlı iken, koenzimlerin çoğu için bu durum geçerli değildir ve enzimler hücrelerden ekstrakte edildiğinde bunlar kolayca kaybolarak enzimlerin inaktif hale gelmesine yol açar. Enzim aktivitesi normal olarak temel kofaktörün eklenmesiyle yenilenir. Koenzimler genellikle enzim için ikinci bir substrat olarak kabul edilebilir. Metal iyonları gevşek veya sıkı bir şekilde bağlanabilirler ve bazı durumlarda prostetik grup ile ilişkilendirilirler. Bunlar, enzime yokluğunda sahip olamayacakları bir özellik kazandırmaları bakımından koenzimlere benzerler. Diğer durumlarda, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} ve Mg^{2+} gibi serbest metal katyonlar kofaktör olarak işlev görür (metalo-enzim) (Bugg, 2012; Jenkins, 2003).



Şekil 2.44. Bir enzimle kofaktör etkileşimi (Jenkins, 2003)

Enzim katalizinin ayırt edici özelliklerinden biri, yüksek substrat seçiciliğidir; ki bu bir dizi yüksek düzeyde spesifik, kovalent olmayan enzim-substrat bağlanma etkileşimlerinden kaynaklanır. Aktif bölge kiral olduğundan, tıpkı bir elin bir eldivene uyması gibi doğal olarak substratın bir enantiyomerini diğerinin üzerine bağlayabilir. Enzim-substrat etkileşimleri:

- *Elektrostatik etkileşimler*: pH 7'de veya buna yakın sulu çözelti içinde yüklü iyonize olabilen fonksiyonel grupları içeren substratlar, genellikle enzimin aktif bölgesindeki zıt yüklü amino asit yan zincirlerine elektrostatik etkileşimler yoluyla bağlanır.

- *Hidrojen bağı*: Bu etkileşimler, polar substrat fonksiyonel gruplarının bağlanması için yaygın olarak kullanılır. Hidrojen bağlarının gücü, etkileşen grupların kimyasal yapısına ve geometrik hizalanmasına bağlıdır.

- *Van der Waals Etkileşimleri*: Bu etkileşimler, substrat ile aktif bölge atomları arasındaki temaslardan kaynaklanır. Aktif bölgenin şekli genellikle substratın şekline oldukça uyumlu olduğu için, Van der Waals enzim-substrat etkileşimlerinin toplamı, her bir etkileşim oldukça zayıf olsa bile oldukça önemli olabilir.
- *Hidrofobik etkileşimler*: Hidrofobik grup içeren substrat, enzimin aktif bölgesinde hidrofobik bir kısmına bağlanırsa bu etkileşimleri gerçekleşebilir (Bugg, 2012).

2.7.3. Enzimlerin adlandırılması

Enzim kaynaklarının, reaksiyonlarının ve mekanizmalarının çeşitliliği göz önüne alındığında, resmi bir isimlendirme ve sınıflandırma sisteminin gerekli olduğu ortaya çıkmıştır. Uluslararası Biyokimya Birliği (Union of Biochemistry) (IUB) tarafından bu konuyu ele almak üzere Enzim Komisyonu kurmuştur. Bu komisyonun 1964 yılında yayınlanan ilk raporu mevcut sınıflandırma sisteminin temelini oluşturmaktadır. Bu sınıflandırma sistemi, 1972, 1978, 1984 ve 1992'de periyodik olarak güncellenmiştir. Ayrıca, 2008 Ek 14 (Enzyme Nomenclature 1992) gibi birçok elektronik tamamlayıcılar da vardır. Enzim isimlendirmesine ilişkin en son bilgiler ve yönergeler Uluslararası Biyokimya ve Moleküler Biyoloji Birliği'nin (International Union of Biochemistry and Molecular Biology) (IUBMB) resmi web sitesinde bulunabilir (Punekar, 2018a).

Enzimler, temelde katalize ettikleri kimyasal reaksiyonun tipi veya etkiledikleri substrata göre isimlendirilir (Sarıışık, 2001). Enzimlerin sınıflandırılması ve adlandırılması için kabul edilen sistem, üç genel ilkeyi bünyesinde barındırmaktadır. Birincisi, enzim adlarının özellikle de "-az" ile bitenlerin sadece tekli enzimler için kullanılması gerektiğidir. Birden fazla enzim içeren sistemlere uygulanmamalıdır. İkinci genel ilke, enzim tarafından üretilen ve kimyasal denklemde de gösterilen kimyasal değişime atıfta bulunarak isimlendirme yapılmasıdır. Etki mekanizması göz ardı edilir ve ara kofaktörler

veya prostetik gruplar isme dahil edilmez; bu nedenle katalize ettiği reaksiyon doğru bir şekilde tanımlanana kadar bir enzim sistematik olarak adlandırılamaz. Üçüncü genel ilke, enzimlerin katalize edilen reaksiyon tipine göre adlandırılması ve sınıflandırılmasıdır. Sistematik isimlendirme amacıyla belirli bir sınıftaki tüm enzimlerin belirli bir yönde gerçekleşen reaksiyonları katalize ettiği kabul edilir.

Belirli bir enzimin genellikle biri sistematik ve diğeri önerilen olmak üzere iki adı vardır. İkincisi genel olarak mevcut kullanımdaki ismidir, daha kısadır ve daha çok kullanılır. Sistematik adı ve E.C. kod numarası bir enzimi tanımladıktan sonra, önerilen isim belirsizlik korkusu olmadan kullanılabilir. Bu uygulama artık literatürde genel olarak takip edilmektedir (Aehle ve diğerleri, 2012).

2.7.4. Enzimlerin sınıflandırılması ve numaralandırılması

Uluslararası Biyokimya Birliği Enzim Komisyonu, 1961 tarihli raporunda enzimlerin sınıflandırılması için rasyonel bir sistem geliştirmiştir. Enzimler katalize ettikleri reaksiyon türüne göre altı ana sınıfa ayrılır. Bunlara E.C. ile başlayan kod numaraları atanır. EC kodunun ilk rakamı altı enzim sınıfından birini, ikinci ve üçüncü rakamlar ise katalize edilen reaksiyon tipini daha ayrıntılı açıklar. Bu rakamlar, ayrı ana enzim sınıflarının her biri için tanımlanır. Çok benzer reaksiyonları katalize eden enzimlerin EC kodlarında ilk üç haneleri aynı; ancak reaksiyon için gerçek substratı tanımlayan dördüncü haneleri farklı olacaktır.

Enzimlerin katalize ettikleri kimyasal reaksiyona göre sınıflandırılmasının bir sonucu olarak izo-enzimler (aynı reaksiyonları katalize eden farklı enzimler) aynı dört basamaklı EC numarasını taşırlar. Örneğin, insan vücudunda beş farklı laktat dehidrojenaz izo-enzimi vardır ve bunların EC kodları bunlar arasında ayrım yapma imkânı tanıyamaz. Bu sebeple belirli izo-enzim ve kaynağı (örneğin, memelinin kalbi) da belirtilmelidir (Jenkins, 2003).

Enzimlere ait sınıflandırma Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Enzimlerin sınıflandırılması (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

EC numarası	Enzim sınıfı	Fonksiyon	Örnek
1	Oksidoredüktaz	Elektronların bir molekülden diğerine transferi	Katalaz, Glikoz oksidaz, Lakkaz
2	Transferaz	Bir fonksiyonel grup (metil veya fosfat gibi) transferi	Glikoziltransferaz, Fruktoziltransferaz
3	Hidrolaz	Çeşitli bağların hidrolizi	Amilaz, Selülaz, Lipaz, Proteaz
4	Liyaz	Çeşitli bağları hidroliz ve oksidasyon dışındaki yollarla koparma	Pektat liyaz
5	İzomeraz	Tek bir molekül içindeki izomerizasyon değişiklikleri	Glikoz izomeraz
6	Ligaz	Kovalent bağlarla iki molekülü birleştirme	

2.7.5. Enzim aktivite birimleri, spesifik aktivite ve turnover sayısı

Bir numunedeki bir enzimin molar konsantrasyonu bazen saf enzimde bile bilinememektedir; bununla birlikte sağlam ve güvenilir bir test yöntemi yardımıyla bir enzimin reaksiyon hızı belirlenebilir. Tekrarlanabilir bir başlangıç hızı (v) elde etmek için substratın konsantrasyonu, ortamın pH ve sıcaklık değerleri iyi tanımlanmalıdır (Halling ve Gupta, 2014).

Enzim aktivite birimleri

Standart enzim birimi (U), tanımlanan test koşulları altında dakikada bir mikromol ürün oluşumunu katalize eden miktardır ve birimi μmol.dk^{-1}'dır. Standart bir testteki bir U enzim dakikada bir μmol ürün üretirken, aynı enzimin iki U'su 2,0 μmol ürün verir. Belirli bir numunedeki enzim konsantrasyonu U.ml^{-1} cinsinden ifade edilir. 2,0 U.ml $^{-1}$ içeren bir numune, 0,5 U.ml^{-1} içeren bir numuneden dört kat daha konsantre enzimdir. Bu kataliz ünitesi tek başına enzim numunesinin saflığı hakkında hiçbir şey göstermez.

Bazı enzim katalizörlü reaksiyonlar nispeten yavaş veya hızlı olabilir. Buna göre birim, ortaya çıkan ürün (μmol yerine nmol, mmol gibi) veya birim zamana göre (dk^{-1} yerine $saat^{-1}$, $saniye^{-1}$ gibi) uygun şekilde değiştirilerek, kolaylık açısından yeniden tanımlanabilir. Enzim literatürünün çoğunda açıkça tanımlanmış birimler bulunmakta; ancak Uluslararası Biyokimya Birliği *katal* kullanılmasını önermiştir. Bir katal, saniyede bir mol ürün üreten enzim miktarına karşılık gelir. Çizelge 2.10'da gösterilen dönüşümlerden katal çok büyük bir birim olduğu görülmektedir ve bu sebeple yaygın olarak kullanılmamaktadır (Punekar, 2018b).

Çizelge 2.10. Katal ve ünite arasındaki dönüşümler (Punekar, 2018b)

1 katal	**Dönüşümleri**
	= 1 mol·saniye $^{-1}$
	= 10^6 μmol·60 dk $^{-1}$
	= 6 x 10^7 μmol·dk $^{-1}$
	= 6 x 10^7 U
1 U	**Dönüşümleri**
	= 16,67 nkatal

Spesifik aktivite:

Spesifik aktivite mg protein başına standart enzim birim sayısı olarak tanımlanır ve spesifik aktivite U·mg^{-1} protein olarak ifade edilir. Spesifik aktivite enzimin saflığının bir işaretidir. Miktarı belli olan bir protein numunesinde enzimin protein oranı ne kadar yüksekse spesifik aktivitesi de o kadar büyük olacaktır.

Saf bir enzimin enzim protein miktarı (örneğin mg cinsinden) o enzimin mol sayısı olarak da ifade edilebilir (örneğin μmol cinsinden). Bu ifadeyi kullanabilmek için enzimin molekül kütlesinin de bilinmesi gerekmektedir (Punekar, 2018b). Çizelge 2.11'de spesifik aktivitenin ifade şekilleri verilmiştir.

Çizelge 2.11. Spesifik aktivitenin ifade şekilleri (Punekar, 2018b)

Spesifik aktivite	Birimler
	= $U.mg^{-1}$
	= μmol ürün· dk^{-1}·mg^{-1}
	= μmol ürün· dk^{-1}·μmol^{-1} enzim

Turnover sayısı:

Turnover sayısı birim zamanda tek bir enzim molekülünün substratı ürüne kaç kez dönüştürdüğünü gösterir. Bu tanımda, substratın doygun olduğu ve enzimin molekül başına bir aktif bölgeye sahip olduğu varsayılmaktadır. Molekül başına birden fazla aktif bölgeye sahip enzimler için hesaplamada alt birim başına aktif bölge sayısı hesaba katılarak bir katalitik merkez aktivitesi tanımlanabilir. Farklı enzimlerin devir sayıları (Çizelge 2.12) optimal deney koşulları altında karşılaştırılabilir. Katalazın devir sayısı bilinenler arasında en yüksek olanıdır. Bu sayının (k_{cat}) tersi aslında tek bir katalitik döngü için gereken süreyi gösterir ve katalaz için bu süre 100 nanosaniye, yani 10^7 saniyenin tersidir (Punekar, 2018b).

Çizelge 2.12. Bazı enzimlere ait turnover sayıları (Punekar, 2018b)

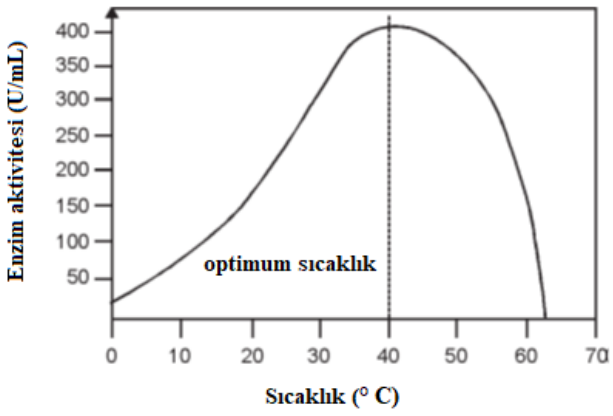
Enzim (Substrat)	Turnover sayısı (s^{-1})
Katalaz (H_2O_2 için)	1.10^7
Karbonik anhidraz (CO_2 için)	$0,6.10^6$
Ketosteroid izomeraz	$0,7.10^5$
Üreaz	1.10^4
DNA polimeraz I (*E.coli*)	6.10^2
Adenozin deaminaz	$3,7.10^2$

2.7.6. Enzimlerin katalitik aktivitesini etkileyen faktörler

Esas olarak enzim reaksiyonlarının hızı temel olarak sıcaklık, pH ve substrat konsantrasyonuna bağlıdır.

Sıcaklık

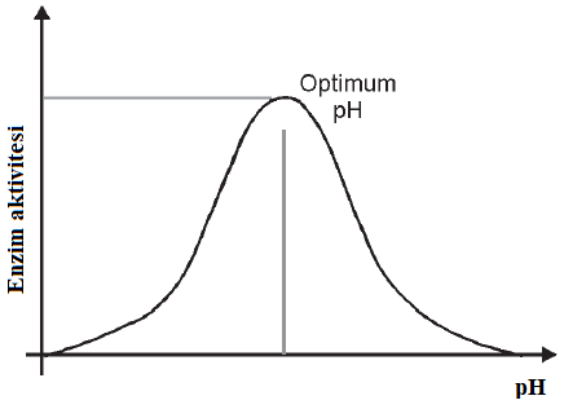
Genellikle enzimler 40-60 °C civarında çalışır; ancak doğada -10 °C ve 90 °C'de çalışan enzimler de mevcuttur (Aehle, 2004). Reaksiyonda artan sıcaklık, moleküller içindeki ve arasındaki kinetik enerjiyi arttırır (Roy M. Daniel ve diğerleri, 2010). Bu durum bir sıvıda moleküller arasında daha fazla sayıda rastgele çarpışmalar olduğu anlamına gelir (Bruins ve diğerleri, 2003). Artan sıcaklık reaksiyonları katalize eden enzimlerin substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmasına sebep olarak reaksiyon hızını artırır ve daha fazla ürün oluşmasını sağlar. Aynı zamanda sıcaklığı artması moleküller arasındaki titreşim enerjisinin artması ve bağlara baskı uygulanması demektir (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b). Bu durumda özellikle zayıf hidrojen ve iyonik bağlar kopar (Flomenbom ve diğerleri, 2005). Enzim içindeki bu bağların kopması, aktif bölgenin şeklinin değiştirmesine neden olur. Bu şekil değişikliği aktif bölgenin substrat ile daha az örtüşeceği anlamına gelir ki bu durum enzimin reaksiyonu katalize etme kabiliyetini düşürür. Sıcaklık artmaya devam ederse enzim denatüre olacak ve artık görevini yerine getiremeyecektir (Illanes ve diğerleri, 1999). Sıcaklığın enzim aktivitesi üzerindeki etkisine ait grafik Şekil 2.45'te verilmiştir.



Şekil 2.45. Sıcaklığın enzim aktivite üzerindeki etkisi (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

pH

Bütün enzimlerin optimum aktivite gösterdiği pH aralığı vardır. Çoğu enzim için optimum pH aralığı 5-7 civarındadır; ancak pH 1,5 ve pH 10,5 gibi uç değerlerde de optimum aktiviteye sahip pepsin (E.C. 3.4.23.1) ve alkali fosfataz (E.C. 3.1.3.1) gibi enzimler vardır (Aehle, 2004). Enzim aktivitesi-pH arasındaki ilişkiye ait grafik Şekil 2.46'da verilmiştir.



Şekil 2.46. Enzim aktivitesi-pH arasındaki ilişki (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

pH, aktif bölgedeki amino asitlerin yükünü etkileyerek aktif bölgenin özelliklerini değiştirir ve aktif bölgeye substrat bağlanamaz hale gelir. Örneğin, bir karboksil asit R grubu düşük pH değerinde nötr halde iken (COOH), yüksek pH değerinde negatif olarak yüklenecektir (COO-) (Todd ve Gomez, 2001).

Enzim konsantrasyonu

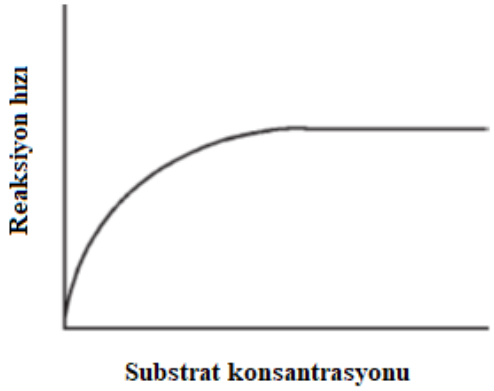
Enzim konsantrasyonundaki artışla reaksiyon hızı artar; çünkü artan enzim miktarı daha fazla aktif bölge demek olduğundan ürüne dönüşecek daha fazla enzim-substrat kompleksi oluşur (Olsson ve diğerleri, 2006). Bu artış sonsuz olmamakla birlikte belirli bir noktaya kadar enzim konsantrasyonundaki artış reaksiyonu hızlandırır. Reaksiyon hızının sabit olduğu bölgede enzim konsantrasyonu artık sınırlayıcı faktör değildir (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b). Enzim konsantrasyonu-reaksiyon hızı arasındaki ilişkiye ait grafik Şekil 2.47'de verilmiştir.



Şekil 2.47. Enzim konsantrasyonu-reaksiyon hızı arasındaki ilişki (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

Substrat konsantrasyonu

Substrat konsantrasyonu artarsa enzim reaksiyonunun hızı artar; çünkü enzimin aktif bölgesi ile daha fazla substrat molekülü etkileşime girer (Hunter, 1995). Bu durumda ürüne dönüşecek substrat-enzim komplekslerinin miktarı artar. Enzimler substratlarla doyurulduktan sonra devam eden substrat ilavesi reaksiyon hızında fark yaratmaz (Koshland, 1958). Substrat konsantrasyonu-reaksiyon hızı arasındaki ilişkiye ait grafik Şekil 2.48'de verilmiştir.



Şekil 2.48. Substrat konsantrasyonu-reaksiyon hızı arasındaki ilişki (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

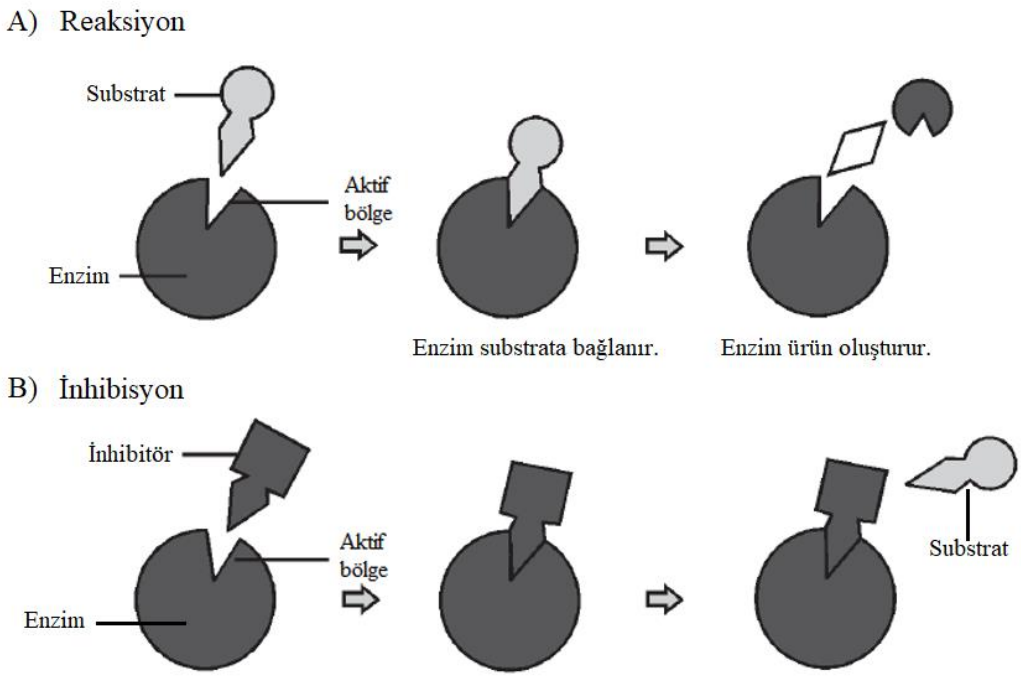
2.7.7. İnhibasyon

Bir enzim inhibitörü, enzime bağlanan ve biyo-kimyasal reaksiyon sırasında aktivitesini azaltan moleküldür (Changeux ve Edelstein, 2005).

Enzimatik reaksiyonların *in vivo* ve *in vitro* inhibasyon çalışmaları, biyo-kimyanın çeşitli alanlarına önemli bilgiler sağlamıştır. Örneğin, birçok toksik maddenin ve panzehirin enzimleri doğrudan etkilediği bulunmuştur. Enzim inhibasyonu hem geri döndürülebilir hem de geri döndürülemez olabilir. İnhibitör etkinin türüne bağlı olarak, enzim inhibasyon mekanizmaları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Aehle, 2004):
Geri döndürülemez inhibasyonda inhibitör enzimin aktif bölgesindeki aminoasitlerle kovalent bağ yaparak stabil bileşikler oluşturur.
Geri döndürülebilir inhibasyonda enzim ve inhibitör arasındaki eşitlikle karakterize edilir.

Aşağıda geri döndürülebilir inhibasyonun mekanizmasına göre yapılan sınıflandırması verilmiştir (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b):

- *Rekabet edici inhibasyon*da inhibitör ve substrat enzim için rekabet eder (aynı anda bağlanamaz). Rekabetçi inhibitörler, enzimin gerçek substratına güçlü şekilde benzer (Villà ve diğerleri, 2000). İnhibitör bağlanmak ve substratın bağlanmasını önlemek için enzimin yapısını değiştiriyorsa ve bunun tersi de geçerliyse, inhibitörün bağlanması için substrat bağlanma bölgesi olmasına gerek yoktur (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b). Rekabetçi inhibasyonda reaksiyonun maksimum hızı değişmez; ancak belirli bir hıza ulaşmak için daha yüksek substrat konsantrasyonları gerekir ve bu da k_m'yi artırır. Rekabetçi inhibitörler enzime tersine çevrilerek bağlanarak substratın bağlanmasını engeller (Ellis, 2001). Öte yandan substratın bağlanması da inhibitörün bağlanmasını önler (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b). Şekil 2.49'da enzim reaksiyonu ve enzim inhibasyonu görsel olarak anlatılmıştır.



Şekil 2.49. Enzimlerin A) reaksiyonu, B) inhibasyonu (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b)

- *Rekabet edici olmayan (uncompetitive) inhibasyon*da inhibitör serbest enzime değil, sadece enzim-substrat kompleksine bağlanabilir. Bu şekilde oluşan enzim-substrat-inhibitör kompleksi enzimatik olarak inaktiftir. Bu tür inhibasyon nadirdir ancak multimerik enzimlerde meydana gelebilir (Hassan ve Richter, 2002).
- *Yarışmalı olmayan (non-competitve) inhibasyon*da inhibitör hem enzime hem de enzime bağlı substrata bağlanabilir; ancak enzime bağlanmaları enzimin aktif bölgesinden olmaz (Agarwal ve diğerleri, 2002). Hem enzim-inhibitör hem de enzim-substrat-inhibitör kompleksleri enzimatik olarak inaktiftir (Briggs ve Haldane, 1925). İnhibasyon sadece inhibitör konsantrasyonuna bağlıdır (Vigneswaran ve diğerleri, 2014b).
- *Geri bildirim inhibasyonu*nda bir enzimin ürettiği son ürün reaksiyon dizisinin başlangıcında enzim için spesifik bir inhibitör görevi görebilir (Agarwal, 2005; Schnell ve Turner, 2004).
- *Substrat inhibasyonu* yüksek konsantrasyonda substrat veya koenzim içeren sistemlerde enzimin katalitik aktivitesinin azalması demektir (Aehle, 2004).

2.7.8. Enzimatik reaksiyonlarda termodinamik ve homojen sistemlerde enzim kinetiği

Enzim katalizi

Biyo-katalizör olarak enzimler, canlı sistemlerde meydana gelen birçok temel kimyasal reaksiyonu katalize eder. Enzimler tarafından katalize edilen reaksiyonlar ılıman sıcaklıklarda ve pH değerlerinde hızla ilerler (Atkins ve Paula, 2002). Diğer tüm reaksiyonlarda olduğu gibi, termodinamiğin temel yasaları enzim katalizli reaksiyonlar için de geçerlidir. Termodinamiğin birinci yasası, kapalı bir sistemde herhangi bir olayın neden olduğu enerji değişiminin sıfır olduğunu yani enerjinin yaratılamayacağını veya yok edilemeyeceğini belirtir; ancak iş yapmak için diğer enerji türlerine dönüştürülebilir. İkinci yasa, entropi derecesinin veya düzensizlik derecesinin her zaman arttığını belirtir. Evrende kendiliğinden gerçekleşen bütün süreçler evrenin entropisinde bir artışa yol açar. Yüksek düzen ve düşük entropiye sahip sistemler enerji tüketimi ile korunabilir. Temelde iki enerji türü vardır: Birisi iş yapmak için kullanılabilen serbest enerji iken diğeri iş yapamaz. Her halükarda, süreç veya kimyasal reaksiyon, serbest enerjinin azalmasının bir sonucu olarak, yani enerjinin işe dönüşmesinin bir sonucu olarak kendiliğinden gerçekleşir (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003).

Bu bölümde verilen eşitlikler (Denklem 2.10-Denklem 2.14) ve açıklamaları "Textile Processing with Enzymes" kitabının "Catalysis and Processing" başlıklı bölümünden alınmıştır.

Gibbs, bir sistemin serbest enerjisindeki değişimi (ΔG) (Denklem 2.10):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.10}$$

olarak tanımlamıştır. Bu eşitlikte ΔH entalpinin, ΔS ise sabit bir T sıcaklıktaki herhangi bir olay için entropinin değişimidir.

Herhangi bir kimyasal reaksiyon için, Gibbs serbest enerjisinin değişimi (ΔG), reaksiyonun kimyasal dengeye doğru ilerlerken işi gerçekleştirmek için mevcut olan

enerjidir. ΔG'nin işareti negatifse, reaksiyon dengeye doğru ilerlerken sistem çevresine serbest enerji verecektir.

Substrat ⟷ ürün reaksiyonu içi belirli bir *T* sıcaklığında serbest enerji değişimi (ΔG) Eşitlik 2.11'deki gibidir.

$$\Delta G = -R.T.ln\frac{[Ü_d]}{[S_d]} + R.T.ln\frac{[Ü_0]}{[S_0]} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11'de $[Ü_d]$ ve $[S_d]$ sırasıyla ürünün ve substratın dengedeki konsantrasyonları, $[Ü_0]$ ve $[S_0]$ ürünün ve substratın başlangıç konsantrasyonlarıdır. Aynı eşitlikte R gaz sabitini (1, 987cal/mol°K), T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Denge sabiti (K_d) :

$$K_d = \frac{[Ü_d]}{[S_d]}$$

olarak tanımlandığında ve Denklem 2.11'de yerine yazıldığında Denklem 2.12 elde edilir.

$$\Delta G = -R.T.ln\,K_d + R.T.ln\frac{Ü_0}{S_0} \quad (2.12)$$

Substratların ve ürünlerin başlangıç konsantrasyonları 1M olduğunda Denlem 2.12, Denklem 2.13 ile verilen haline dönüşür.

$$\Delta G = -R.T.ln\,K_d = \Delta G^{\theta} \quad (2.13)$$

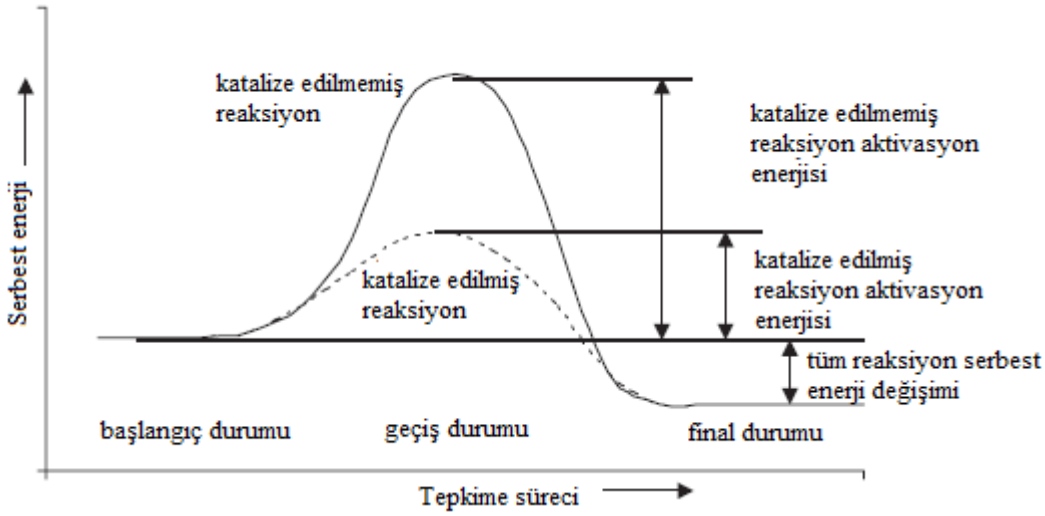
ΔG^{o} aynı zamanda standart serbest enerji değişimi olarak da adlandırılır, yani dengeye ulaşmada 1 M'lık ilk substrat ve ürün konsantrasyonlarından elde edilen enerji değişimi Denklem 2.14'teki gibi ifade edilebilir.

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + R.T.ln\frac{[Ü_0]}{[S_0]} \quad (2.14)$$

Gerçekleşen herhangi bir reaksiyon, ürünlerin ve substratların başlangıç konsantrasyonlarına ve ayrıca standart serbest enerjiye bağlı olacaktır. Bu iki parametre arasındaki denge, sistem dışından herhangi bir etken olmaması koşuluyla, bir reaksiyonun hangi yönde çalışacağını belirleyecektir; bununla birlikte gerçekte bu durum neredeyse hiç yoktur ve genel bir negatif serbest enerji ile bile bazı reaksiyonlar ilerlememektedir. Bu durum çarpışma teorisi ve potansiyel bariyer veya serbest aktivasyon enerjisi gibi kavramlarla açıklanabilir. Kimyasal reaksiyon ancak moleküller çarpıştığında meydana gelebilir; bununla birlikte tüm çarpışmalar etkili değildir, yani çarpışan tüm moleküller birbiriyle reaksiyona girmeyecektir. Çarpışan moleküllerin doğru yönelime veya reaksiyona girmek için yeterli enerjiye sahip olmadığı zaman reaksiyon gerçekleşmez. Reaksiyonu başlatmak için gereken enerjiye potansiyel bariyer veya serbest aktivasyon enerjisi denir.

Eyring, her kimyasal reaksiyonun geçiş durumunda substratlar ve ürünler arasında kararsız bir ara ürün oluşumu yoluyla ilerlediğini varsaymıştır. Sistemde çarpışma enerjisi olarak mevcut olan enerji, belirli bir potansiyel bariyerden yüksek ise reaksiyon gerçekleşir, değilse kararsız durumdan ilk duruma geri döner.

Bir katalizör, bir kimyasal reaksiyonun kapsamını değiştirmeden reaksiyonu hızlandırır. Reakyiondaki serbest enerji değişimi katalizör varlığında ve yokluğunda aynıdır. Katalizör, sadece aktivasyon serbest enerji miktarını azaltarak daha kararlı bir geçiş durumu sağlar (Şekil 2.50). Bu ilkeler enzim katalizli ara geçiş durumu oluşan yani subtratların ürüne dönüşmesinde enzim-substrat kompleksi oluşan rekasiyonlarda da geçerlidir (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003).



Şekil 2.50. Katalize edilmiş/edilmemiş reaksiyonlarda serbest enerji değişimleri (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003)

Enzim kinetiği

Kinetik, reaksiyon hızlarının zamanla substrat miktarındaki değişimle ölçülmesidir. Kimyasal kinetik, Kitle Eylem Yasası tarafından yönetilir. Bu yasa, reaksiyon hızının, her substratın stokiyometrik sabitleri (a, b) dikkate alınarak substratların (A, B) aktivitelerinin çarpımı ile orantılı olduğunu belirtir (Denklem 2.15) (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003).

Bu bölümde verilen eşitlikler (Denklem 2.15 - Denklem 2.27) ve açıklamaları "Textile Processing with Enzymes" kitabının "Catalysis and Processing" başlıklı bölümünden alınmıştır.

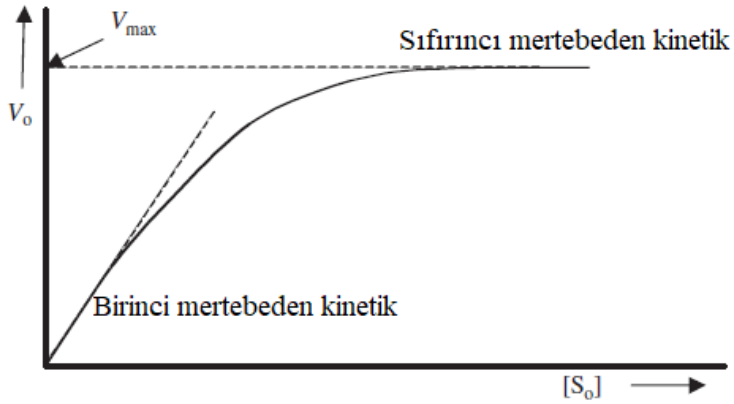
$$aA + bB \rightarrow \text{ürün}$$

$$v = k.[A]^a[B]^b \tag{2.15}$$

Pratik kullanımlarda aktivite molar cinsinden ölçülen konsantrasyon ile yer değiştirebilir. A ⟶ ürün için reaksiyonun hızı, v, Denklem 2.16'daki gibi tanımlanabilir.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[\text{Ü}]}{dt} = k[A] \tag{2.16}$$

Bu eşitlikte k hız sabitidir ve $[A]$ ve $[\ddot{U}]$, t anında substrat A ve ürün konsantrasyonlarıdır. $-\frac{d[A]}{dt}$ ve $+\frac{d[\ddot{U}]}{dt}$ sırasıyla A'nın azalma oranını ve ürünün artış oranını açıklar. Çeşitli zamanlarda reaksiyon hızı, zamana karşı konsantrasyon değişim grafiğinde tanjantlar alınarak ve bunların gradyanları hesaplanarak bulunabilir. Her substrat için reaksiyon hızları bu substratın farklı başlangıç konsantrasyonlarında başlangıç reaksiyon hızlarının ölçülmesiyle deneysel olarak belirlenir. Enzim katalizli reaksiyonlarda da substratın ürüne dönüşmesinde genel bir eğilim vardır. Bu eğilime ait grafik Şekil 2.51'de verilmiştir. Bu grafikte enzim derişimi sabit kabul edilir ve substrat derişiminin artışının belli noktaya kadar tepkime hızını arttırdığı görülür. Bu grafiğe göre çok yüksek substrat konsantrasyonlarında enzim katalizli reaksiyon hızı en yüksek değerdedir. Enzim katalizli reaksiyonlarda bu davranış bir enzim-substrat kompleksi (ES) oluşumu ile açıklanabilir (Denklem 2.17).



Şekil 2.51. Sabit enzim konsantrasyonunda tepkime hızı-substrat konsantrasyonu grafiği (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003)

$$E + S \underset{k_b}{\overset{k_a}{\leftrightarrow}} ES \xrightarrow{k_c} E + \ddot{U} \qquad (2.17)$$

başlangıç *geçiş* *final durumu*

Enzimatik bir reaksiyon için k_c, bir zaman biriminde dönüştürülebilen maksimum substrat molekülü sayısını temsil eden turnover sayısı olarak adlandırılır. Michealis-Menten

kinetiğini takip eden ve birkaç adımdan oluşan ve çeşitli ara ürünler oluşturan daha karmaşık enzimatik reaksiyonlarda k_c, birkaç ayrı reaksiyon hızının bir fonksiyonu olarak görülebilir.

Denklem 2.17'deki reaksiyon sırasında, enzim konsantrasyonu substratın konsantrasyonundan çok daha düşükse, enzimin tamamı genellikle enzim-substrat kompleksi (ES) formunda bulunur. Enzim-substrat kompleksinin sürekli hal varsayımına göre zamanla değişimi sabit kabul edilirse Denklem 2.18 elde edilir.

$$-\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_c[ES] - k_b[ES] = 0 \tag{2.18}$$

Eşitlikten 2.18 gerekli düzenlemelerden sonra Denklem 2.19'a dönüşür.

$$k_a[E][S] = (k_c + k_b)[ES] \tag{2.19}$$

Enzimin serbest veya substrat ile ilişkide olduğu durumda kütle dengesine göre herhangi bir *t* anındaki konsantrasyonu Denklem 2.20'ye göre hesaplanır.

$$[E] = E_0 - [ES] \tag{2.20}$$

Denklem 2.20'in Denklem 2.19'da yerine yazılmasıyla elde edilen Denklem 2.21 ile *ES* konsantrasyonları belirlenebilir.

$$k_a[E_0][S] - k_a[ES]\,[S] = (k_c + k_b)[ES] \tag{2.21}$$

k_m:

$$k_m = \frac{k_b + k_c}{k_a}$$

olarak kabul edilirse Denklem 2.21, Denklem 2.22'deki gibi yazılabilir.

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{k_m + [S]} \tag{2.22}$$

Enzim-substrat kompleksinin ayrışması ve ürünün oluşumu için Denklem 2.17'de verilen reaksiyonun hızı Denklem 2.23'teki gibi ifade edilebilir.

$$v = k_c[ES] \tag{2.23}$$

Denklem 2.22, Denklem 2.23'te yerine yazıldığında ortaya Michaelis-Menten eşitliği (Denklem 2.24) çıkar.

$$v = \frac{k_c[E_0][S]}{k_m+[S]} \tag{2.24}$$

Denklem 2.17 ile verilen reaksiyonun maksiumum hızı Denklem 2.25 ile verilmiştir. Bu eşitlikte reaksiyonun maksimum hızının enzimin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu görülür.

$$v_{max} = k_c[E_0] \tag{2.25}$$

Denklem 2.25, Denklem 2.24'te yerine yazılırsa Denklem 2.26 elde edilir.

$$v = \frac{v_{max}[S]}{k_m+[S]} \tag{2.26}$$

Michaelis – Menten sabiti olarak da adlandırılan $k_m = [S]$olduğunda Denklem 2.27 elde edilir.

$$v = \frac{v_{max}[S]}{k_m+[S]} = \frac{k_c[E_0][S]}{2[S]} = \frac{v_{max}}{2} \tag{2.27}$$

Enzimatik bir reaksiyon için k_c, bir zaman biriminde dönüştürülebilen maksimum substrat molekülü sayısını temsil eden turn over (k_{cat}) olarak da adlandırılır.

k_c/k_m, bir enzimin katalitik etkinliği ve bir enzimin substrat spesifikliği olarak da kabul edilebilir. k_m, bir enzimin bir substrata olan afinitesi veya enzim-substrat kompleksinin stabilitesi olarak yorumlanabilir. Bu durumda daha büyük k_m daha düşük afinite ve enzim-

substrat stabilitesi olarak kabul edilebilir. Genel olarak, bir enzim için farklı substratlar ve farklı koşullar (sıcaklık, pH), farklı k_c ve k_m değerleri verecektir. Bu durum pratikte her enzimin belirli bir substrat ile etkinliği için optimum bir pH aralığına ve sıcaklığa sahip olduğu anlamına gelir.

v_{max} ve k_m'nin belirlenmesi, belirli bir enzim konsantrasyonunda birkaç substrat konsantrasyonu için başlangıç reaksiyon hızlarının belirlenmesini içerebilir ve bunlar Michealis-Menten eşitliği klasik doğrusallaştırma metotları ile bulunabilir (Çizelge 2.13). Günümüzde Michealis-Menten parametreleri bilgisayar programları kullanılarak doğrusal olmayan regresyon yöntemleriyle doğrudan tahmin edilebilmektedir (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003).

Çizelge 2.13. Michaelis-Menten eşitliği için klasik doğrusallaştırma yöntemleri (Cavaco-Paulo ve Gübitz 2003)

Eşitlik	Grafik
$\frac{1}{v_0} = \frac{k_m}{v_{max}} \frac{1}{[S_0]} + \frac{1}{v_{max}}$	Lineweaver - Burk
$v_0 = -k_m \frac{v_0}{[S_0]} + v_{max}$	Eadie - Hofstee
$\frac{[S_0]}{v_0} = \frac{1}{v_{max}} [S_0] + \frac{k_m}{v_{max}}$	Hanes - Woolf

2.7.9. Enzim denatürasyonu

Degradasyon, kovalent bağ parçalanması ve/veya oluşumuyla birincil yapının kaybıdır ve geri döndürülemez bir kayıptır. Denatürasyon ise kovalent bağ kopmasını içermeyen üçüncül (ve genellikle ikincil) protein yapısının kaybı ve prensipte en azından tersine çevrilebilir olarak tanımlanmaktadır.

Bir süredir, proteinlerin üçüncül yapısının sadece marjinal olarak kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bir proteinin yapısal kararlılığı (katlanmış ve katlanmamış durumlar

arasındaki serbest enerji farkı, ΔG), hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri, tuz köprüleri, hidrofobik etkiler ve büyük ölçüde konformasyonel entropiden kaynaklanan dengesizleştirici kuvvetler dâhil olmak üzere çok sayıda zayıf, kovalent olmayan etkileşimlerin toplamıdır. Tüm bu kuvvetler, pH ve sıcaklık dâhil olmak üzere çevresel koşullardan karmaşık bir şekilde etkilenir (Daniel ve diğerleri, 1996).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kumaşlar

Bu çalışmada %100 poli (etilen tereftalat) (PET), katyonik boyanabilir poliester (CDPET), %100 pamuklu ve poliester/pamuk karışım dokuma kumaşlar kulanılmıştır. 80 g/m^2 ağırlığa sahip olan %100 PET kumaş bez ayağı örgüdedir. Bu kumaşın 70 denye ve tursuz olan çözgü ve atkı ipliklerinin sıklıkları ise 70 tel/cm ve 42 tel/cm'dir. Bez ayağı örgüdeki CDPET kumaşın ağırlığı 262 g/m^2'dir. 150 denye kalınlıktaki çözgü ve atkı iplikleri eriyikten çekimde %50 PET ve %50 CDPET cipsleri karışımı kullanılarak elde edilmiştir. CDPET kumaş 28 tel/cm ve 26 tel/cm çözgü ve atkı iplik sıklıklarına sahiptir. 130 g/m^2 ağırlığa ve bez ayağı örgüye sahip olan pamuklu dokuma kumaşın çözgü ve atkı iplikleri Ne 40/1 ve sıklıkları sırasıyla 68 tel/cm ve 38 tel/cm'dir. Poliester/pamuk karışım kumaş 114 g/m^2 ağırlığında olup %65 PET-%35 pamuk oranına sahiptir. Pamuk ipliği Ne 30/1, PET iplik ise 70 denye, puntalı ve yarı mattır. Karışım kumaşın çözgü ve atkı iplikleri sıklıkları sırasıyla 52 tel/cm ve 38 tel/cm'dir.

Çalışmanın katyonik polimer ile modifikasyon ve boyama kısmında kullanılan %100 PET dokuma kumaş 150 g/m^2 ağırlığındadır. 200/72 denye, yarı mat ve 1200 tur/cm büküme sahip çözgü ve atkı ipliklerinin sıklığı sırasıyla 40 tel/cm ve 31 tel/cm'dir.

3.1.2. Enzimler

Kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisinde ester bağlarının hidrolizinde kullanılan Stick Away® bir lipazdır. Bu enzimin optimum çalışma koşulları pH 8 ve 70 °C olup aktivitesi 84 KLU-LV'dir. Novozymes firmasından temin edilen enzim sıvı formdadır ve suda kolaylıkla çözünmektedir.

Lipex®Evity 100L Novozymes firmasının çamaşır temizliğinde kullanılmak üzere ürettiği ticari bir lipaz enzimidir. Bu enzim yağlı çamaşır lekelerini geniş sıcaklık

aralığındaki nötr ile alkali koşullarda etkili şekilde uzaklaştırmaktadır. Enzimin aktivitesi 100 LCLU-SL/g olup optimum çalışma koşulları pH 8 ve 70 °C'dir.

Çalışmada kullanılan kutinaz enzimi Novozymes firmasının araştırma-geliştirme ürünüdür (NS 591019). Enzimin optimum çalışma koşulları pH 8-8,5 ve 60-85 °C'dir.

Domuz karaciğeri esterazı bir esterin bir karboksilik aside enantiyoselektif dönüşümünü katalize eder. Bu enzim organik kimyada kinetik çözünürlükler ve asimetrik sentezler için yaygın olarak kullanılır. Çalışmada kullanılan liyofilize formdaki esteraz Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Firma tarafından enzimin bir ünitesi 25 °C'de pH 8'de dakikada 1,0 μmol etil bütiratı bütirik asit ve etanole hidrolize etmesi olarak tanımlanmıştır.

Filamentli bir mikromantar türü olan *Rhizopus oryzae*'den elde edilen esteraz Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Bir ünite, pH 7 ve 37 °C'de dakikada 1 μmol oleik asit açığa çıkaran enzim miktarına karşılık gelir. Toz formundaki enzim açık bej rengindedir.

Nişasta haşılının giderilmesinde kullanılan Segazyme 3D α-amilaz enzimi Sözal Kimya'dan temin edilmiştir. Geniş sıcaklık aralığında mükemmel katalitik özellik gösteren enzim sürekli, yarı-sürekli ve kesikli sistemlerde kullanıma uygundur. Mükemmel biyo-bozunurluğa sahip enzim su içinde kolaylıkla çözünür. Enzim optimum aktivitesini pH 5-8 ve 30-90 °C'de gösterir.

Selülozik liflerin ve bunların karışımlarının biyolojik hidrofilleştirilmesi için kullanılan pektinaz Rudolf Duraner'den temin edilen Rucolase®PTZ'dir. Enzim optimum aktivitesini pH 8-8,5 ve 50-60 °C'de gösterir. Kesikli ve sürekli yöntemlerle kullanıma uygun olan enzim iyonik olarak yüksüzdür. Enzim su ile her oranda seyreltilebilir ve düşük köpüklenme özelliğine sahiptir. İyon tutucu ve anyonik yapılı maddelere karşı hassastır.

Selülozik liflerin yüzeyinde oluşan tüylerin giderilmesinde ve lifin hidrofilleştirilmesinde kullanılan Rucolase®CAE selülaz enzimi Rudolf Duraner'den temin edilmiştir. Enzim

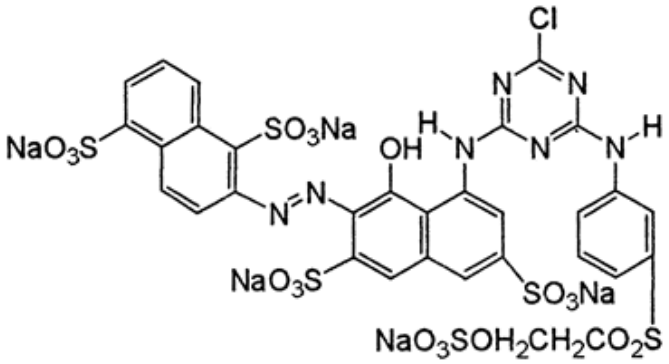
optimum etkiyi 55 °C'de pH 6-8'de gösterir. Enzim kesikli yöntemlerle çalışan makinelerde kullanıma uygun olup hidrojen peroksit giderme işlemi ile kombine edilebilir. İyonik olarak yüksüz olan enzim sıvı formdadır.

Ilıman sıcaklıklardaki asidik ve bazik ortamlarda hidrojen peroksit kalıntılarını ortamdan uzaklaştırmak için Segazym SAP Liq. (Sözal Kimya) katalaz enzimi kullanılmıştır. Bu enzim optimum etkinliğini pH 4-10 ve 70 °C'de gösterir. Segazym SAP liq. sürekli ve kesikli yöntemlerle çalışmaya uygundur ve su ile istenilen her oranda seyreltilerek kullanılanabilir.

Enzimlere ait özet Ek 1'de verilmiştir.

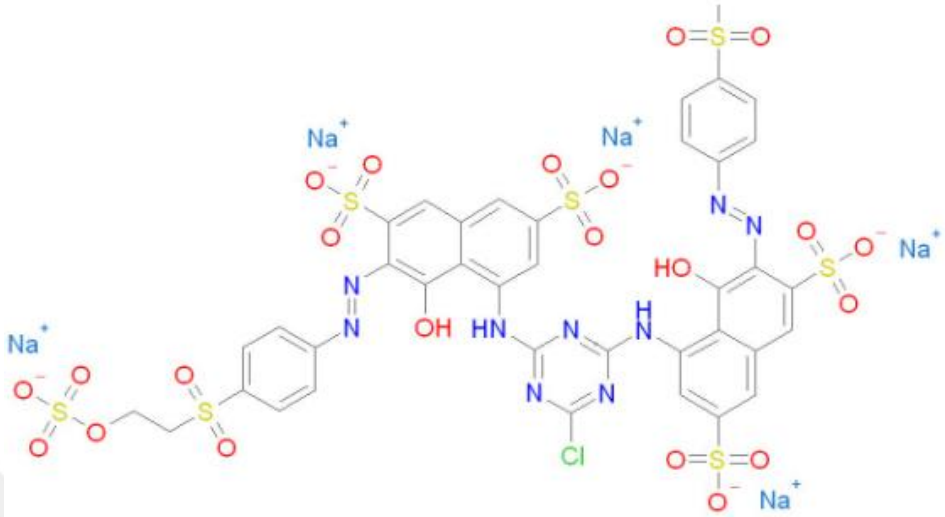
3.1.3. Boyarmaddeler

Sözal Kimya'dan temin edilen bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde Corafix Kırmızı ME4BP (C.I. Reaktif Kırmızı 195) monoazo sınıfındandır. Boyarmaddenin molekül formülü $C_{31}H_{19}C_lN_7O_{19}S_6.5Na$, molekül ağırlığı ise 1136,32 g/mol'dür. Şekil 3.1'de boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



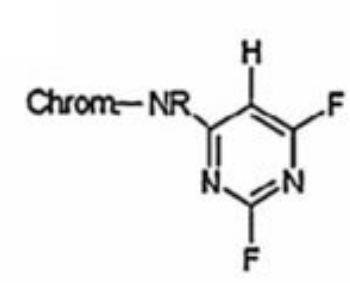
Şekil 3.1. C.I. Reaktif Kırmızı 195 molekül yapısı (http://www.world dye variety.com/ reactive-dyes/reactive-red-195.html)

Eksoy Kimya'dan temin edilen tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde Kimsoline Kırmızı K-BD (C.I. Reaktif Kırmızı 230) çift azo sınıfındandır. Şekil 3.2'de boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



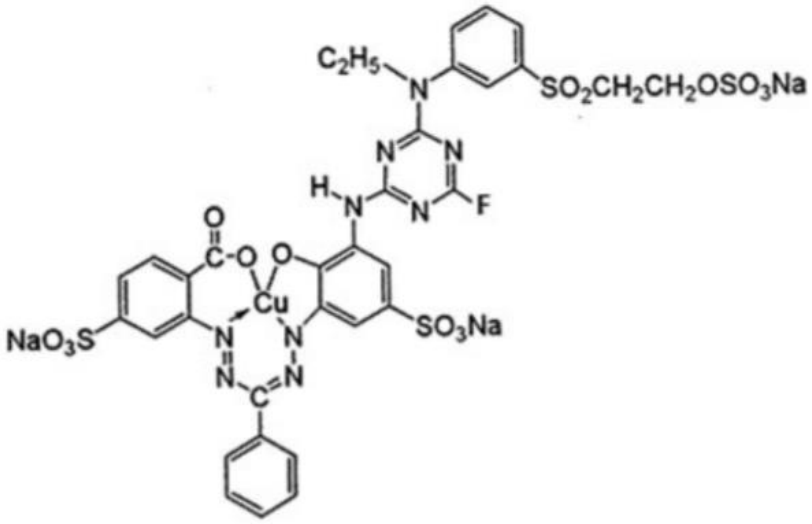
Şekil 3.2. C.I. Reaktif Kırmızı 230 molekül yapısı (https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/5271#)

Archroma firmasından temin edilen bi-fonksiyonel Drimaren®Mavi HF-RL selülozik liflerin reaktif boyanmasında kullanılan karışım boyarmaddedir. Bu boyarmaddenin kromofor grup bilgileri firma politikaları gereği verilmemiş olmasına rağmen molekül yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir.



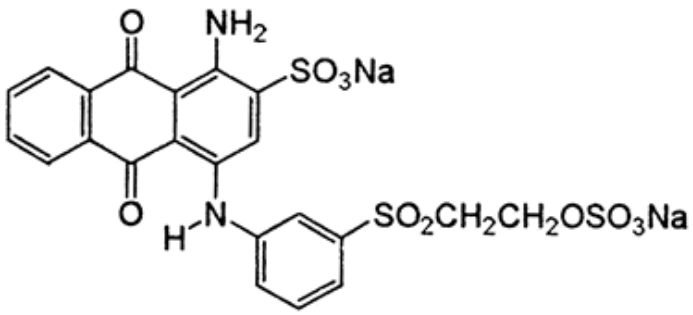
Şekil 3.3. Drimaren®Mavi HF-RL molekül yapısı (Carvallho ve diğerleri, 2016)

Hunstman firmasından temin edilen reaktif boyarmadde Novacron®Mavi EC-R'nin (C.I.Reaktif Mavi 235) molekül formülü $C_{29}H_{25}CuFN_9Na_3O_{12}S_3^{+2}$, molekül ağırlığı ise 939,3 g/mol'dür. Bu boyarmaddenin molekül yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir.



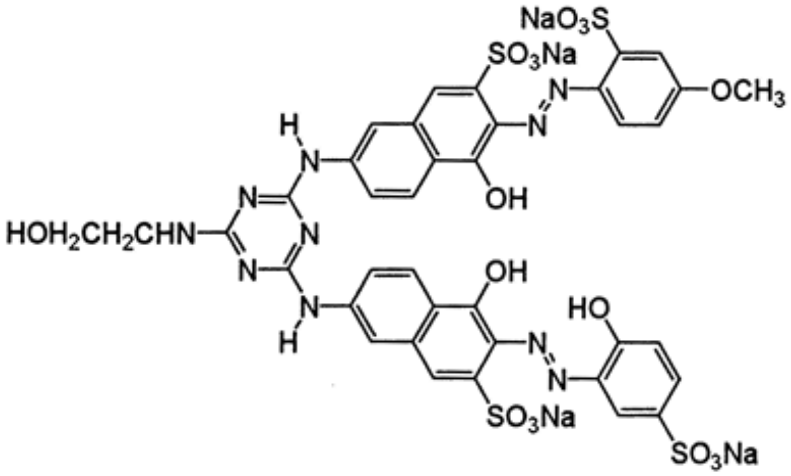
Şekil 3.4. C.I. Reaktif Mavi 235 molekül yapısı (Chaouch ve diğerleri, 2020)

Everlight Chemical'dan temin edilen antrokinon esaslı Everzol®Mavi Lx (C.I.Reaktif Mavi 19) reaktif boyarmaddenin molekül formülü $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, molekül ağırlığı ise 626,55 g/mol'dür. Şekil 3.5'te bu boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.5. C.I. Reaktif Mavi 19 molekül yapısı (http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-19.html)

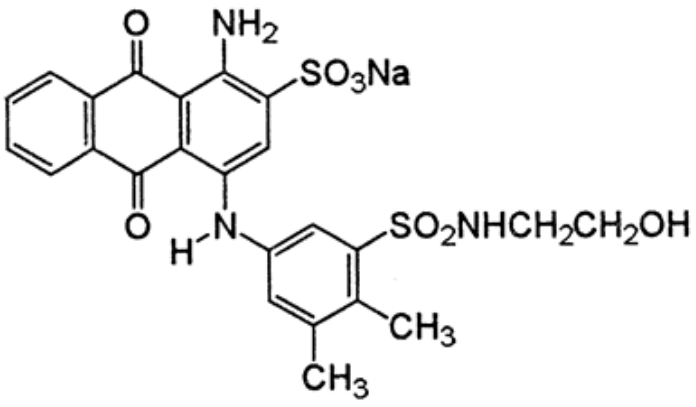
Direkt boyarmadde olarak Everlight Chemical'dan temin edilen çift azo yapıdaki Everdirect®Supra Red BWS (C.I. Direkt Kırmızı 243) boyarmaddenin molekül formülü $C_{38}H_{28}N_{10}Na_4O_{17}S_4$, molekül ağırlığı ise 1116,91 g/mol'dür. Şekil 3.6'da boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.6. C.I. Direkt Kırmızı 243 molekül yapısı (http://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-red-243.html)

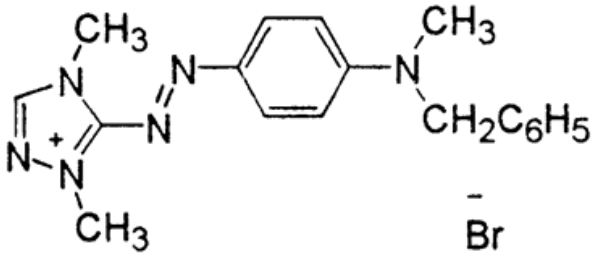
Hunstman firmasından temin edilen Lanaset®Kırmızı 2B (C.I. Asit Kırmızı 252 ve C.I. Asit Kırmızı 407) 1: 2 metal kompleks, asit ve reaktif boyarmaddelerin karışımlarından oluşan modifiye edilmiş bir asit boyarmaddedir (Onar ve Sarıışık, 2005).

Hunstman firmasından temin antrokinon esaslı asit boyarmadde Tectilon Mavi 4R-01'in (C.I. Asit Mavi 277) molekül formülü $C_{24}H_{22}N_3NaO_8S_2$, molekül ağırlığı ise 567,57 g/mol'dür. Şekil 3.7'de boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



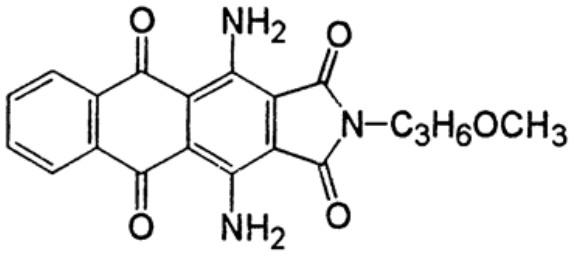
Şekil 3.7. C.I. Asit Mavi 277 (http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-blue-277.html)

Hunstman firmasından temin edilen monoazo yapıdaki bazik boyarmadde Maxilon®Red GRL (C.I. Bazik Kırmızı 46) molekül formülü $C_{18}H_{21}BrN_6$, molekül ağırlığı ise 401,3 g/mol'dür. Şekil 3.8'de boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.8. C.I. Bazik Kırmızı 46 (http://www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-red-46.html)

Hunstman firmasından temin edilen antrokinon esaslı dispers boyarmadde Terasil®Blue BGE-01'in (C.I. Dispers Mavi 60) molekül formülü $C_{20}H_{17}N_3O_5$, molekül ağırlığı ise 379,37 g/mol'dür. Şekil 3.9'da boyarmaddenin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.9. C.I. Dispers Mavi 60 (http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-blue-60.html)

Boyarmaddelere ait özet Ek 2'de verilmiştir.

3.1.4. Diğer yardımcı kimyasal maddeler

Ham poliester ve poliester/pamuk karışım kumaşların modifikasyon ve boyama işlemlerine tabi tutulmadan önceki yıkamalarda, reaktif boyamadan sonraki kaynar sabunlamada ve dispers boyamadan sonraki indirgen yıkamada kullanılan Rucogen®FWD (Rudolf Duraner) disperge etme, emülsiye etme ve yağ çözme özelliklerine sahip düşük köpüklü ıslatma ve yıkama maddesidir. Non-iyonik karakterde olan yıkama maddesi Rudolf Duraner'den temin edilmiştir.

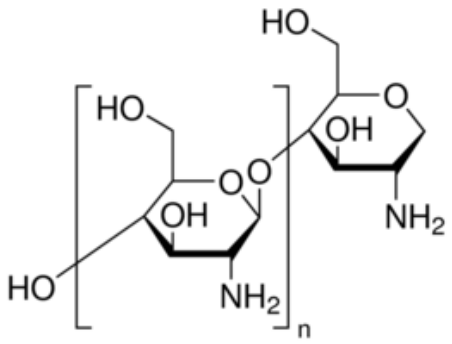
Enzimatik işlemlerde suyun alkalinitesini pH 8'e ayarlamak için kullanılan fosfat tamponunun bileşenleri Merck'ten temin edilen disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ve sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) analitik kalitededir.

Poliester/pamuk karışım kumaşların konvansiyonel ön işlemi için kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) (%50), poliesterin alkali işleminde ve banyoların pH ayarlarında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) TEKKİM firmasından temin edilmiş olup teknik kalitededir. Karışım kumaşların konvansiyonel ön işleminde kullanılan stabilizatör (Ruco®-Stab DST) ise Rudolf Duraner'den alınmıştır. Peroksit stabilizasyon kapasitesi iyi olan bu ürün silikat içermez ve yıkama ile mamulden kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

GENKIM firmasından temin edilen guanidin esaslı polimer GENKIM IP 001K sıvı formda ve renksizdir. Suda kolaylıkla çözünmesi kullanımını kolaylaştırmaktadır. Anyonik boyarmaddelere karşı oldukça etkili olan ürün kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) azaltılması konusunda da başarılıdır.

Poliester kumaşların guanidin esaslı polimerle modifikasyonunun boyanma davranışlarındaki etkilerinin incelendiği proseslerin bazılarında Dr.Petry firmasından temin edilen ekolojik taşıyıcı (keriyer) Perigen EC kullanılmıştır. Biyolojik olarak parçalanabilir olan bu ürün egalizatör ve migrasyon ajanı olarak da görev yaparak boyamaların renk kuvvetlerini arttırır.

Düşük moleküler (50 000 - 190 000 Dalton) ağırlığa sahip olan kitosan Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deasetillenme derecesi %75-85 seviyesinde olup viskozitesi 20-300 cP aralığındadır. Kitosanın yapısı Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Kitosanın yapısı (https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ chitosan 12345901276411?lang=en&region=TR)

Boyamalarda tuz olarak kullanılan sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve asidik banyoların pH değerlerini ayarlamak için kullanılan asetik asit (CH_3COOH) (%100) teknik kalitededir ve Ay-Kim'den temin edilmiştir. Asit boyama banyolarına Rudolf Duraner'den tedarik edilen güçlü migrasyon artırıcı özelliğe sahip Rucogal®BOSS egalizatör ilave edilmiştir. Ftalik asit esterleri, alkilfenol etoksilat

(APEO) ve türevlerini içermeyen bu ürün mükemmel egalize etkisi sayesinde boyamaların düzgün yapılmasını sağlar. Direkt boyama sonrasında haslık arttırıcı olarak Hydrocol®SUN (Rudolf Duraner) kullanılmıştır. Kuarterner poliamonyum bileşiği olan ürün katyonik karakterdedir ve formaldehit içermez. Rucogal®AKR bazik boyama proseslerinde kullanılan geciktirici (retarder) maddedir ve Rudolf Duraner'den temin edilmiştir. Kuarterner poliamonyum bileşiği olan ürünün sert su tuzlarına dayanımı ve egalize kapasitesi çok yüksektir. Dispers boyama banyolarına ilave edilen dispergatör Ruco®-Tex KTS Rudolf Duraner'den temin edilmiştir. Anyonik karakterdeki ürün mükemmel seviyede disperge etme, düşük köpüklenme ve yüksek sıcaklıklara dayanım özelliklerine sahiptir. Dispers boyama devamında yapılan indirgen yıkamalarda indirgen madde olarak kullanılan Rucorit®RAL (Rudolf Duraner) sülfinik asit bileşiğinin sulu çözeltisidir. İyonik olarak yüksüz olan ürün düşük köpüklenme özelliğine sahiptir.

3.2. Yöntem

3.2.1. %100 PET, CDPET ve pamuk kumaşların enzimatik modifikasyon sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanması

Çalışmanın birinci kısmında %100 PET ve CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonunun farklı boyarmaddelerle boyanma davranışındaki etkileri araştırılmıştır. Enzimatik işlemlerde Stick Away®(S) ve Lipex®Evity 100L (L) lipaz enzimleri, kutinaz (C), domuz karaciğeri (PLE) ve *Rhizopus oryzae* (ROE) esterazları kullanılmıştır. Literatürde kostiklemenin yüzeyde hidroksil grupları oluşturduğu bilgisi verildiğinden (Brueckner ve diğerleri, 2008) ve enzimlerin yüzeyde kalarak boyarmadde ve lif yüzeyi arasında köprü vazifesi görmesi ihtimali sebebiyle kostikleme ve enzim deaktivasyonu işlemlerinin kumaşların boyanma davranışlarındaki etkileri de bu kısımda iki ayrı başlık altında incelenmiştir. Boyamaya hazır pamuklu dokuma kumaşın farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip boyama banyolarında renklendirilmesi de bu kısımda incelenmiştir. Kumaşların boyanmasında tri-fonksiyonel (Kimsoline Red K-BD) ve bi-fonksiyonel (Corafix Red ME4BP) reaktif, direkt (Everdirect Supra Red BWS), asit (Lanaset®Red 2B) ve bazik (Maxilon®Red GRL) boyarmaddeleri kullanılmıştır. Bu başlık altındaki yaş proseslerin tamamı 1:10 flotte oranında ve ATAÇ Mini Jet Boyama Makinesi'nde yapılmıştır. Deneyler üçer tekrarlı olarak yapılmıştır.

Çizelgelerde tuz içeren boyama banyoları T harfi ile belirtilmiştir. Renk kuvvetleri standart hata ile verilmiştir.

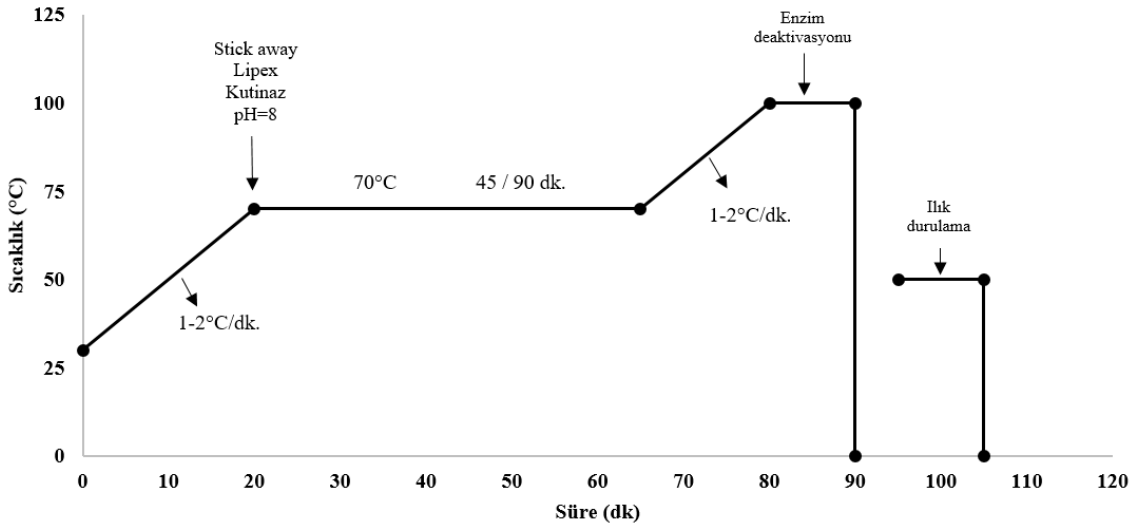
Proseslere ait detaylar aşağıda verilmiştir.

Yıkama işlemi

Enzimatik modifikasyondan önce PET ve CDPET kumaşlar 1 g/l sodyum karbonat ve 1 g/l yıkama maddesi içeren banyoda 50 °C'de 30 dakika yıkanmıştır.

Enzimatik işlem

PET ve CDPET kumaşların enzimatik modifikasyon işlemlerinde kullanılan saf suyun pH'ı fosfat tamponu ile pH 8'e ayarlanmıştır. Enzimatik işlem 70 °C'de 45-90 dakika S, L ve C enzimlerinin tekli ve kombine halde farklı konsantrasyonlarda kullanımı ile yapılmıştır. PLE ile 40 °C'de pH 8'de 45 dakika farklı ünitelerde (300-1 200-6 000-7 000 U), ROE ile tek ünitede (2U) 37ºC'de pH 7'de 45 dakika çalışılmıştır. PLE ve ROE enziminde ünite hesabı firmanın miligramda belirttiği ünite sayısı dikkate alınarak yapılmıştır. Örneğin 1 miligramında 15 U ve toplamda 20 000 ünite enzime sahip olan PLE'den 100 U kullanmak için 0,466 gram enzim alınmıştır. Enzim deaktivasyon işlemi 100 °C'de 10 dakika yapılmıştır. Bu işlemin devamında 50 °C'de 10 dakika durulama yapılmıştır. Enzimatik modifikasyon işlemine ait diyagram Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. %100 PET ve CDPET kumaşların lipaz ve kutinaz enzimleri ile muamele ve ard işlem diyagramı

Alkali İşlem

Enzimatik modifikasyondan önce yapılan kostikleme işleminin %100 PET kumaşların boyanma davranışlarındaki etkilerini incelemek amacıyla kumaş yedi farklı ağırlıkta (%5,2-10,3-14,35-18,71-21,55-25,5-28,83) NaOH kullanılarak hazırlanan çözeltilerde 75 °C'de 45 dakika ve 90 °C'de 30 dakika kostikleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu prosesin optimum şartlarını belirlemek amacıyla bu işlemden sonra poliester kumaş numunelerinde meydana gelen ağırlık ve mukavemet kayıpları incelenmiştir. Alkali işlemin ardından kumaşların nötralizasyonu asetik asit ile pH değeri 4-5'e ayarlanan banyoda 25-30 °C'de 10 dakika yapılmıştır. Çizelge 4.5, 4.6, 4.7 ve Şekil 4.7, 4.8'de NaOH konsantrasyonu tanımlasında yüzde ağırlıklara denk gelen Baumé (°Bé) (8, 15, 20, 25, 28, 32, 35) değerleri kullanılmıştır.

Boyama

S, L ve C enzimleri ile enzimatik muameleye tabi tutulmuş %100 PET kumaşların boyanmasında tri-fonksiyonel ve bi-fonksiyonel reaktif (Şekil 3.12), direkt (Şekil 3.13) asit (Şekil 3.14) ve bazik (Şekil 3.15) boyarmaddeler uygulanması gereken pH

şartlarındaki boyama banyolarında %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanılmıştır. PLE ve ROE esterazları ile modifiye edilmiş %100 PET kumaşların renklendirilmesinde kullanılan tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde tuz içeren banyoda pH 12'de uygulanmıştır (Çizelge 3.1). Kostikleme ve devamında aynı enzimlerle enzimatik işleme tabi tutulan %100 PET kumaşların renklendirilmesinde (Şekil 3.16) ise sadece bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde tuz içeren banyolarda iki farklı konsantrasyonda kullanılmıştır (Çizelge 3.2). Enzimatik modifikasyondan sonra deaktivasyon işlemine tabi tutulmayan kumaşların boyama işlemleri (Şekil 3.17) hem enzimlerin optimum çalışma koşullarında (pH 8, 70 °C) hem de pH 11'de 90 °C'de gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.3). %100 PET kumaşların renklendirilmesinde kullanılan beş farklı boyarmadde CDPET kumaşların renklendirilmesinde de aynı konsantrasyonda ve farklı pH değerlerine sahip boyama banyolarında kullanılmıştır (Çizelge 3.4). S, L, ve C enzimleri ile işlem gören %100 PET ve CDPET kumaşların boyama banyolarının 60 g/l konsantrasyonda tuz içerip içermemesi bir diğer değişken olarak belirlenmiştir. Boyamaya hazır pamuklu kumaşların renklendirme işlemlerinde de aynı boyarmaddeler kullanılmış olup boyamalar tuz varlığında/yokluğunda farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.5).

Ard yıkamalar

Reaktif boyamalardan sonra beş adımdan oluşan bir yıkama prosedürü izlenmiştir. Yıkama işlemleri soğuk durulama (20-30 °C), sıcak durulama (70-80 °C), kaynar sabunlama (90-95 °C), sıcak durulama ve soğuk durulama adımlarından oluşmuştur. Kaynar sabunlama alkali ortamda yıkama maddesi (1-2 g/l) ile birlikte 15-20 dakika yapılmıştır. Diğer yıkama adımlarının süresi 10 dakikadır.

Direkt boyamalardan sonra sıcak durulama (50-60 °C, 10 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk), katyonik fiksatörle işlem (40-50 °C, 20-30 dk) ve soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Asit ve bazik boyamalardan sonra ılık durulama (40-50 °C, 10 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Çizelge 3.1. %100 PET kumaşların enzimatik işlemleri ve boyanmaları

Enzimatik İşlem			**Yıkama (100°C-10 dk)**	**Boyama**			
Enzim	***Süre (dk)***	***Enzim kons. (% k.a.ü.)***		***Bm.***	***Bm.kons. (% k.a.ü)***	***pH***	***Tuz (60 g/l)***
S L C S+L+C	45	5	+	Reaktif (Tri-fonks.)	5	12	+/-
S L C S+L+C	90						
S L C S+L+C	45	5	+	Reaktif (Bi-fonks.)	5	12	+/-
S L C S+L+C	90						
S,L,C	45	5	+	Reaktif (Bi-fonks.)	5	12	+/-
		15			5		
		15			10		+
S+L+C		3			5		
		5			5		+/-
		5			10		
		10			10		+
		15			10		
S L C S+L+C	45	5	+	Direkt	5	12	+/-
S L C S+L+C	90						
S L C S+L+C	45	5	+	Asit	5	4,5	+/-
S L C S+L+C	90						
S L C S+L+C	45	5	+	Bazik	5	4,5	+/-
S L C S+L+C	90						
PLE	45	300 U 1200 U 6000 U 7000 U	+	Reaktif (Tri-fonks.)	5	12	+
ROE	45	2 U	+	Reaktif (Tri-fonks.)	5	12	+

Çizelge 3.2. Alkali ve enzimatik işlem gören %100 PET numunelerin boyanması

Alkali İşlem		Yıkama	Enzimatik İşlem			Yıkama (100°C-10 dk)	Boyama			
°Bé	*Sıcaklık (°C) - süre (dk)*		*Enzim*	*Süre (dk)*	*Enzim kons. (% k.a.ü.)*		*Bm.*	*Bm. kons. (% k.a.ü.)*	*pH*	*Tuz (60 g/l)*
20	90-30	+	S+L+C	45	10	+	Reaktif (Bi-fonks.)	5	12	+
25	90-30									
20	75-45									
25	75-45									
20	75-45		S,L,C	45	5			5		
			S,L,C	45	5			10		
			S,L,C	45	15			5		
			S,L,C	45	15			10		

Çizelge 3.3. Enzimatik işlemden sonra deaktivasyon işlemi yapılmayan %100 PET numunelerin boyanması

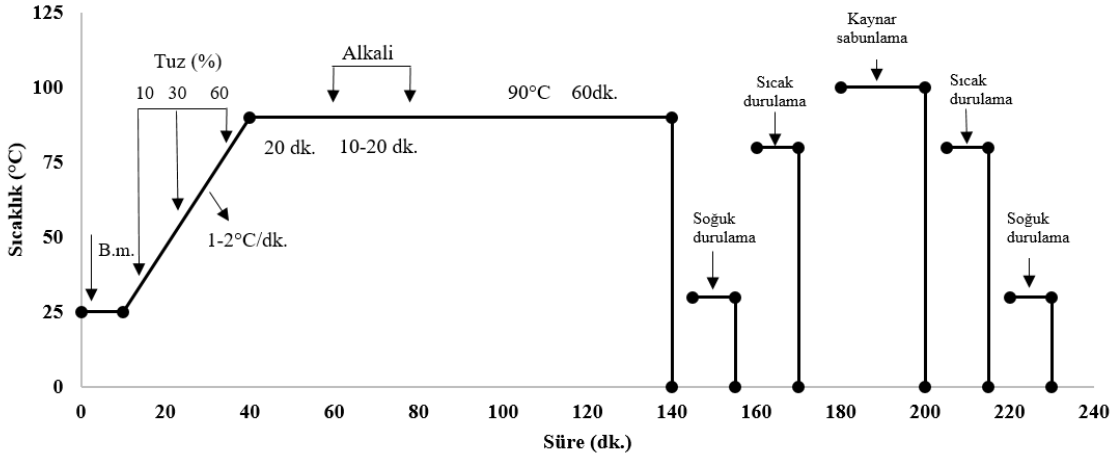
Enzimatik İşlem			Yıkama (100°C-10 dk)	Boyama				
Enzim	*Süre (dk)*	*Enzim kons. (%k.a.ü.)*		*Bm.*	*pH*	*Bm. kons. (% k.a.ü.)*	*Sıcaklık (°C) - süre (dk)*	*Tuz (60 g/l)*
S+L+C	45	5	-	Reaktif (Bi-fonks.)	8	5	70-60	+ -
					12		90-60	+ -
				Direkt	8		70-60	+ -
					12		90-60	+ -
				Asit	8		70-60	+ -
					4,5		90-60	+ -
				Bazik	8		70-60	+ -
					4,5		90-60	+ -
PLE	45	100 U 300 U 1200 U 6000 U	-	Reaktif (Tri-fonks.)	8	5	40-60	+

Çizelge 3.4. CDPET kumaşların enzimatik işlemleri ve boyanmaları

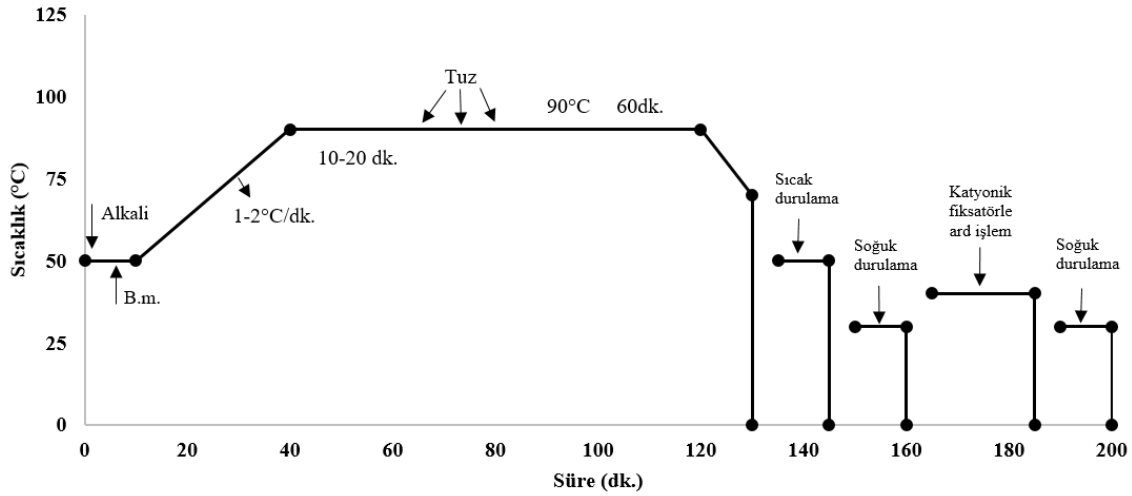
Enzimatik İşlem			**Yıkama (100°C-10 dk)**	**Boyama**			
Enzim	***Süre (dk)***	***Enzim kons. (% k.a.ü.)***		***Bm.***	***Bm.kons. (% k.a.ü)***	***pH***	***Tuz (60 g/l)***
S L C S+L+C	45	5	+	Reaktif (Bi-fonks.)	5	12 / 7	+/-
S L C S+L+C	90						
S L C S+L+C	45	5	+	Direkt	5	12 / 7	+/-
S L C S+L+C	90						
S L C S+L+C	45	5	+	Asit	5	4,5	+/-
S L C S+L+C	90						
S L C S+L+C	45	5	+	Bazik	5	4,5 / 7	+/-
S L C S+L+C	90						

Çizelge 3.5. Boyamaya hazır pamuklu kumaşların farklı boyarmaddeler ile boyanması

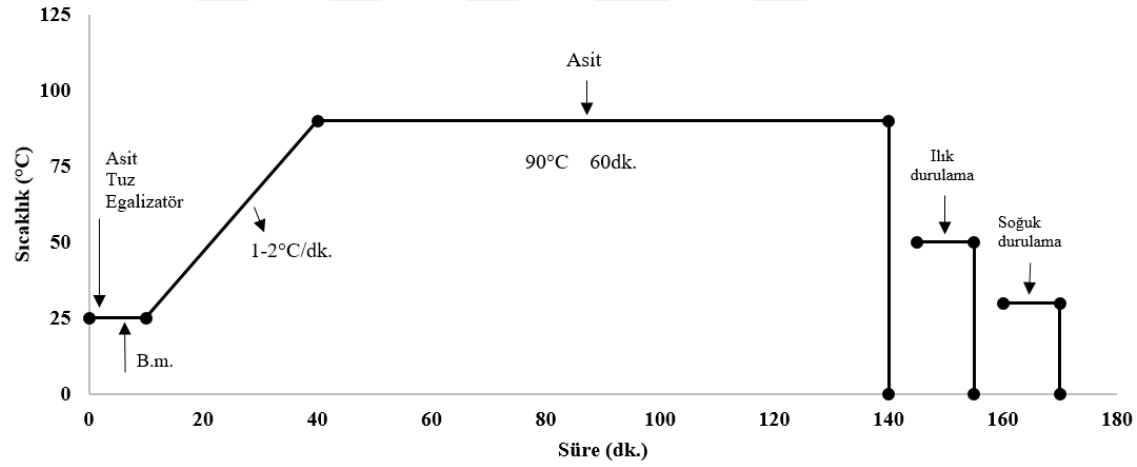
Boyama			
Bm.	***pH***	***Bm.kons. (% k.a.ü.)***	***Tuz (60 g/l)***
Bi-fonk. reaktif	12	5	+
	12		-
	7		+
	7		-
	4,5		+
	4,5		-
Direkt	12		+
	12		-
	7		+
	7		-
	4,5		+
	4,5		-
Asit	7		+
	4,5		+
Bazik	7		+
	4,5		+



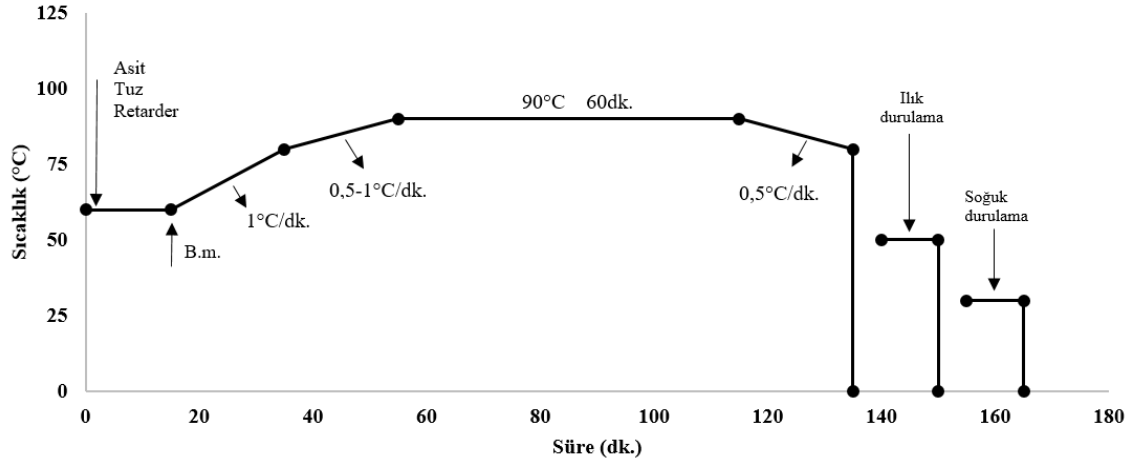
Şekil 3.12. Reaktif boyama ve ard işlem diyagramı



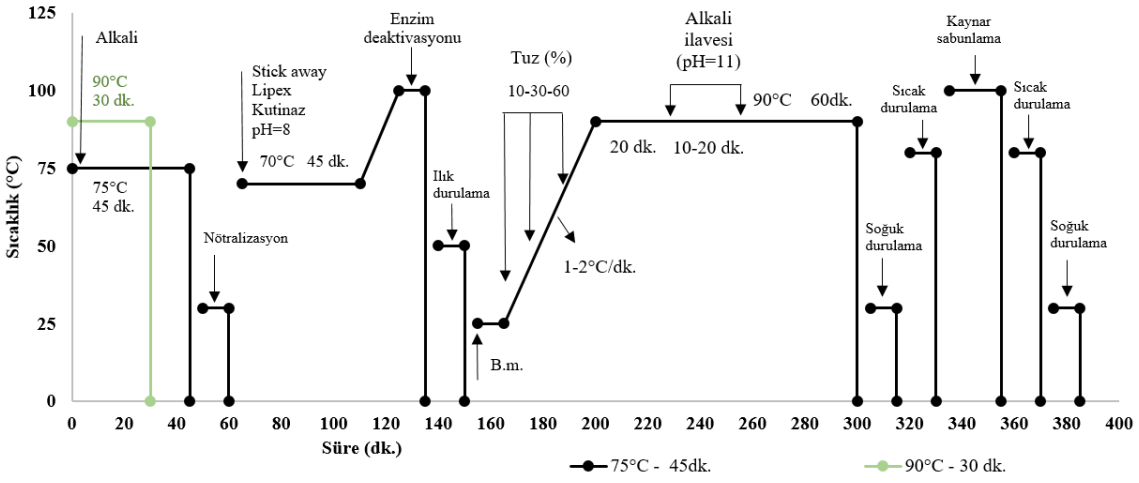
Şekil 3.13. Direkt boyama ve ard işlem diyagramı



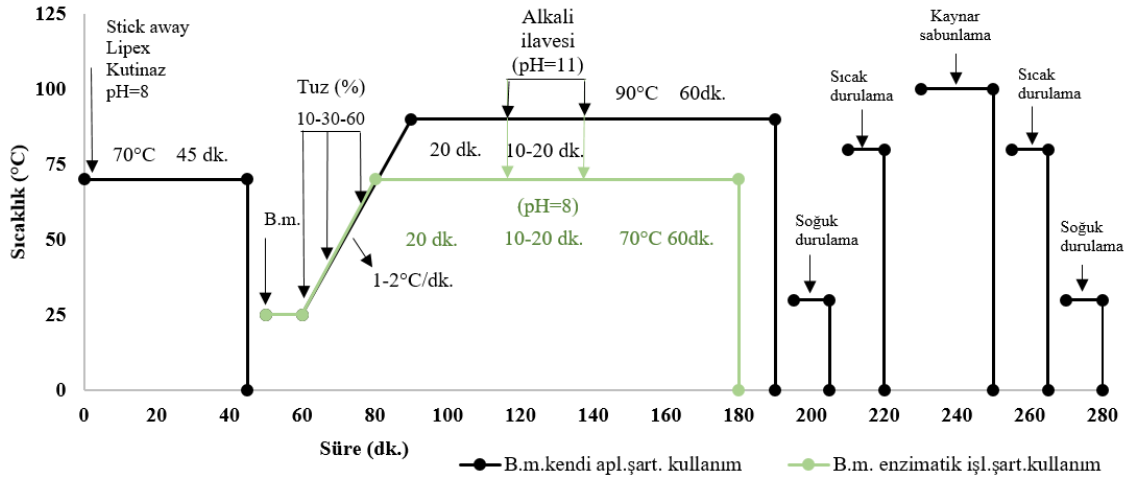
Şekil 3.14. Asit boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.15. Bazik boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.16. %100 PET kumaşların kostikleme işlemi, enzimatik modifikasyonu ve reaktif boyama diyagramı



Şekil 3.17. Enzimatik modifikasyondan sonra deaktivasyon işlemi yapılmadan boyanan %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve boyama diyagramı

Proseslerin son adımları olan yıkamalardan sonra renklendirilmiş kumaşların renk ölçümleri, yıkamaya ve sürtmeye karşı haslık testleri yapılmıştır. Enzimatik ve alkali işlemlerden sonra PET kumaşların hidrofilitelerindeki değişimleri de ölçülmüştür. İşlemlerden sonra bazı liflerin yüzey morfolojilerindeki değişim SEM, lif yüzeylerinin kimyasal değişimleri ise FTIR ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir.

3.2.2. %100PET, CDPET ve pamuk kumaşların enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddelerle boyanması

Stick Away®(S), Lipex®Evity 100L (L) ve kutinaz (C) ile enzimatik modifikasyondan sonra kitosan aplikasyonuna tabi tutulmuş %100 PET ve CDPET kumaşların bi-fonksiyonel reaktif (Corafix Red ME4BP), direkt (Everdirect Supra Red BWS), asit (Lanaset®Red 2B) ve bazik (Maxilon®Red GRL) boyarmaddelerle olan boyanma davranışları incelenmiştir. Boyamaya hazır pamuklu kumaşların da kitosan aplikasyonu sonrası aynı boyar madddelerle renklendirme çalışmaları yapılmıştır. Bu başlık altında çektirme yöntemiyle yapılan yaş proseslerin tamamı 1:10 flotte oranında ve ATAÇ Mini Jet Boyama Makinesi'nde yapılmıştır. Deneyler üçer tekrarlı olarak yapılmıştır. Çizelgelerde tuz içeren boyama banyoları T harfi ile belirtilmiştir. Renk kuvvetleri standart hata ile verilmiştir.

Proseslere ait detaylar aşağıda verilmiştir.

Yıkama işlemi

Enzimatik modifikasyondan önce PET ve CDPET kumaşlar 1 g/l sodyum karbonat ve 1 g/l yıkama maddesi içeren banyoda 50 °C'de 30 dakika yıkanmıştır.

Enzimatik işlem

%100PET ve CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu fosfat tamponu ile pH 8'e ayarlanan saf su kullanılarak yapılmıştır. S, L ve C enzimleri kumaşa tekli ve kombine halinde %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda 70 °C'de 45-90 dakika uygulanmıştır (bkz. Şekil 3.11). Enzim deaktivasyon işlemi 100 °C'de 10 dakika yapılmıştır. Bu işlemin devamında 50ºC'de 10 dakika durulama yapılmıştır.

Kitosan aplikasyonu

Kitosan çözeltisi 10 gram kitosanın bir litre yumuşak suda (asetik asitle pH 3-4'de) çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Suda çözündürülmüş kitosan %100 PET ve CDPET kumaşlara AF=%100 olacak şekilde uygulanmıştır. Kitosan %100 PET kumaşlara 12 saat ve 30 saniye, CDPET ve pamuk kumaşlara ise 30 saniye boyunca uygulanmıştır. Kitosan emdirilmiş kumaşların kurutma ve fikse işlemi 100 °C'de 5 dakikada kuru hava ile yapılmıştır.

Boyama

Enzimatik modifikasyona ve devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulmuş %100 PET ve CDPET kumaşların boyanmasında kullanılan bi-fonksiyonel reaktif, direkt, asit ve bazik boyarmaddeler kumaşa farklı pH değerlerine sahip boyama banyolarında uygulanmıştır. Boyama banyolarındaki tuz varlığı ise diğer bir parametre olarak belirlenmiştir. Boyarmaddeler %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanılmıştır. Boyamaya hazır pamuklu kumaşlara da kitosan aplikasyonu ve boyamalar benzer şekilde yapılmıştır.

Bu proseslere ait detaylar PET, CDPET ve pamuk için sırasıyla Çizelge 3.6, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8 ile verilmiştir. Boyama diyagramları ise bir önceki başlık altında verilenlerle aynıdır (bkz. Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15).

Ard yıkamalar

Reaktif boyamalardan sonra beş adımdan oluşan bir yıkama prosedürü izlenmiştir. Yıkama işlemleri soğuk durulama (20-30 °C), sıcak durulama (70-80 °C), kaynar sabunlama (90-95 °C), sıcak durulama ve soğuk durulama adımlarından oluşmuştur. Kaynar sabunlama alkali ortamda yıkama maddesi (1-2 g/l) ile birlikte 15 -20 dakika yapılmıştır. Diğer yıkama adımlarının süresi 10 dakikadır.

Direkt boyamalardan sonra sıcak durulama (50-60 °C, 10 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk), katyonik fiksatörle işlem (40-50 °C, 20-30 dk) ve soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Asit ve bazik boyamalardan sonra ılık durulama (40 - 50 °C,10 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Çizelge 3.6. %100 PET kumaşların enzimatik işlemi+kitosan aplikasyonu+boyama prosesleri

Enzimatik İşlem (S, L, C, S+L+C)		**Kitosan Aplikasyonu**		**Boyama**		
Süre (dakika)		***Süre***		***Bm.***	***pH***	***Tuz (60 g/l)***
45 dk	***90 dk***	***30 saniye***	***12 saat***			
+		+	+	Reaktif (Bi-fonks.)	12	+
+		+	+			-
	+	+	+			+
	+	+	+			-
+		+			7	+
+		+				-
	+	+				+
	+	+				-
+		+			4,5	+
+		+				-
	+	+				+
	+	+				-
+		+	+	Direkt	12	+
+		+	+			-
	+	+	+			+
	+	+	+			-
+		+			7	+
+		+				-
	+	+				+
	+	+				-
+		+			4,5	+
+		+				-
	+	+				+
	+	+				-
+		+	+	Asit	4,5	+
+		+	+			-
	+	+	+			+
	+	+	+			-
+		+			7	+
+		+				-
	+ (S+L+C)	+		Bazik	4,5	+
	+ (S+L+C)	+				-
	+ (S+L+C)	+			12	+
	+ (S+L+C)	+				-

Çizelge 3.7. CDPET kumaşların enzimatik işlemi+kitosan aplikasyonu+boyama prosesleri

Enzimatik İşlem (S, L, C, S+L+C)		**Kitosan Aplikasyonu**	**Boyama**		
Süre (dakika)		***Süre***	***Bm.***	***pH***	***Tuz (60 g/l)***
45 dk	***90 dk***	***30 saniye***			
+		+	Reaktif (Bi-fonks.)	12	+
+		+			-
	+	+			+
	+	+			-
+		+		7	+
+		+			-
	+	+			+
	+	+			-
+		+	Direkt	12	+
+		+			-
	+	+			+
	+	+			-
+		+		7	+
+		+			-
	+	+			+
	+	+			-
+		+	Asit	4,5	+
+		+			-
	+	+			+
	+	+			-
+		+	Bazik	4,5	+
+		+			-
	+	+			+
	+	+			-

Çizelge 3.8. Pamuklu kumaşlara kitosan aplikasyonu+boyama prosesleri

Kitosan Aplikasyonu	**Boyama**		
30 saniye	***Bm.***	***pH***	***Tuz (60 g/l)***
+	Reaktif (Bi-fonks.)	12	+
+		12	-
+		7	+
+		7	-
+		4,5	+
+		4,5	-
+	Direkt	12	+
+		12	-
+		7	+
+		7	-
+		4,5	+
+		4,5	-
+	Asit	7	+
+		7	-
+		4,5	+
+		4,5	-
+	Bazik	7	+
+		7	-
+		4,5	+
+		4,5	-

3.2.3. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanması

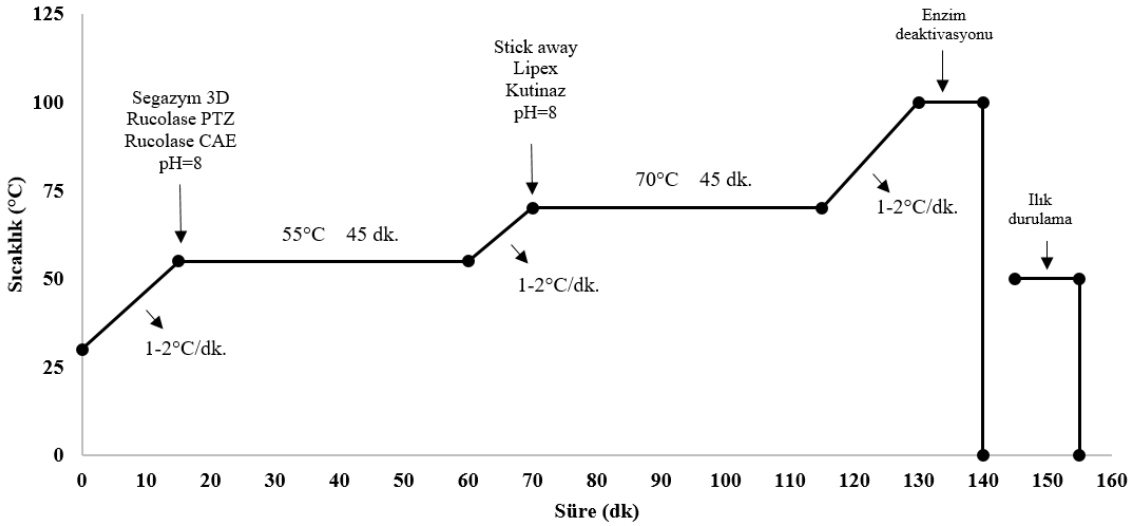
Bu kısımda poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu devamında farklı boyarmaddelerle boyanma davranışları incelenmiştir. Enzimatik ön işlemlerde Stick Away®(S) ve Lipex®Evity 100L (L) lipaz enzimleri, kutinaz (C), Segazyme 3D α-amilaz, Rucolase®PTZ pektinaz ve Rucolase®CAE selülaz enzimleri, peroksit atıklarının giderimi işlemlerinde ise Segazym SAP Liq. katalaz enzimleri kullanılmıştır. Tri-fonksiyonel (Kimsoline Red) ve bi-fonksiyonel (Corafix Red ME4BP) reaktif, direkt (Everdirect Supra Red BWS), asit (Lanaset®Red 2B) ve bazik (Maxilon®Red GRL) boyarmaddeler karışım kumaşların renklendirilmesinde kullanılmıştır. Bu başlık altında çektirme yöntemiyle yapılan yaş proseslerin tamamı 1:10

flotte oranında ve ATAÇ Mini Jet Boyama Makinesi'nde yapılmıştır. Deneyler üçer tekrarlı olarak yapılmıştır. Renk kuvvetleri standart hata ile verilmiştir.

Proseslere ait detaylar aşağıda verilmiştir.

Enzimatik ön işlem

Bu karışım kumaşların boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerinde kullanılan saf suyun alkalinitesi fosfat tamponu ile pH 8'e ayarlanmıştır. Karışım kumaşın pamuk kısmının ön terbiyesi için amilaz, pektinaz ve selülaz enzimleri kombine halde %5 (k.a.ü) konsantrasyonda 55 °C'de 45 dakika süresince kumaşa uygulanmıştır. Karışım kumaşın poliester kısmının enzimatik ön terbiyesi içinse bu işlemden sonra aynı banyonun sıcaklığı 70 °C'ye çıkarılmış ve banyoya S, L ve C enzimleri %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda ilave edilmiştir. Bu işlemin süresi de 45 dakika olarak belirlenmiştir. Enzim deaktivasyon işlemi 100 °C'de 10 dakika yapılmıştır. Bu işlemin devamında 50ºC'de 10 dakika durulama yapılmıştır. Enzimatik modifikasyona ait diyagram Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Karışım kumaşların enzimatik modifikasyonuna ait diyagram

Konvansiyonel ön işlem

Karışım kumaşların konvansiyonel ön işlemi 3 g/l konsantrasyonda NaOH ve H_2O_2, 1 g/l konsantrasyonda ıslatıcı ve stabilizatör ile 95 °C'de 60 dakika yapılmıştır. Devamında 60 °C'de 10 dk-15 dakika sıcak durulama yapılmıştır. Peroksit atıkları giderimi işlemi asidik ortamda 50-55 °C'de 10-15 dakikada 1 g/l konsantrasyonda kullanılan katalaz enzimi ile gerçekleştirilmiştir.

Kitosan aplikasyonu

Kitosan çözeltisi 10 gram kitosanın bir litre yumuşak suda (asetik asitle pH 3-4'de) çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Suda çözündürülmüş kitosan karışım kumaşlara AF=%100 olacak şekilde 30 saniye boyunca uygulanmıştır. Kitosan emdirilmiş kumaşların kurutma ve fikse işlemi 100 °C'de 5 dakikada kuru hava ile yapılmıştır.

Boyama

Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemlerden sonra tri-fonksiyonel ve bi-fonksiyonel reaktif (bkz. Şekil 3.12), direkt (bkz. Şekil 3.13), asit (bkz. Şekil 3.14) ve bazik (bkz. Şekil 3.15) boyarmaddeler ile boyanabilirliği incelenmiştir. Boyamalar tuz ve %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda boyarmadde içeren banyolarda yapılmıştır. Boyama işlemleri farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında yürütülmüştür.

Ard yıkamalar

Reaktif boyamalardan sonra beş adımdan oluşan bir yıkama prosedürü izlenmiştir. Yıkama işlemleri soğuk durulama (20-30 °C), sıcak durulama (70-80 °C), kaynar sabunlama (90-95 °C), sıcak durulama ve soğuk durulama adımlarından oluşmuştur. Kaynar sabunlama alkali ortamda yıkama maddesi (1-2 g/l) ile birlikte 15-20 dakika yapılmıştır. Diğer yıkama adımlarının süresi 10 dakikadır.

Direkt boyamalardan sonra sıcak durulama (50-60 °C, 10 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk), katyonik fiksatörle işlem (40-50 °C, 20-30 dk) ve soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Asit ve bazik boyamalardan sonra ılık durulama (40 - 50 °C, 10 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Bu başlık altındaki proseslere ait detaylar Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Farklı ön işlemler görmüş poliester/pamuk karışım kumaşlara ait proseslerin detayları

Ön İşlem		**Boyama**	
Enzimatik	***Konvansiyonel***	***Bm.***	***pH***
+	-	Reaktif (Tri-fonks.)	7 12
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5 7 12
		Direkt	7 12
		Asit	4,5 7
		Bazik	4,5 7
-	+	Reaktif (Tri-fonks.)	4,5 7 12
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5 7 12
		Direkt	7 12
		Asit	4,5 7
		Bazik	4,5 7
+	+	Reaktif (Tri-fonks.)	4,5 7 12
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5 7 12
		Direkt	7 12
		Asit	4,5 7
		Bazik	4,5 7

Çizelge 3.10. Kitosan aplikasyonundan önce farklı ön işlemler görmüş poliester/pamuk karışım kumaşlara ait proseslerin detayları

Ön İşlem		**Boyama**	
Enzimatik / Konvansiyonel	***Kitosan Aplikasyonu***	***Bm.***	***pH***
Enzimatik	+	Reaktif (Tri-fonks.)	7
			12
Konvansiyonel			7
			12
Enzimatik + Konvansiyonel			7
			12
Enzimatik		Reaktif (Bi-fonks.)	7
			12
Konvansiyonel			7
			12
Enzimatik + Konvansiyonel			7
			12
Enzimatik		Direkt	7
			12
Konvansiyonel			7
			12
Enzimatik + Konvansiyonel			7
			12
Enzimatik		Asit	4,5
			7
Konvansiyonel			4,5
			7
Enzimatik + Konvansiyonel			4,5
			7
Enzimatik		Bazik	4,5
			7
Konvansiyonel			4,5
			7
Enzimatik + Konvansiyonel			4,5
			7

3.2.4. Poliester kumaşların katyonik polimer ile modifikasyonu ve boyanması

Gaunidin esaslı katyonik polimerin PET kumaşların boyanma davranışlarına etkilerinin incelendiği bu başlık altındaki çalışma iki kısımdan oluşturulmuştur. Modifikasyona tabi tutulmuş PET kumaşların değişik koşullarda asit (Tectilon Blue 4R-01) ve dispers boyarmadde (Terasil Blue BGE-01) ile boyanması birinci kısmı, reaktif boyarmadde ile boyanma davranışının detaylı olarak incelenmesi ise ikinci kısmı oluşturmuştur. Proseslere ait detaylar aşağıda verilmiş olup yaş işlemlerin flotte oranı 1:10'dur. İşlemler ATAÇ Mini Jet Boyama Makinesi'nde gerçekleştirilmiştir.

Yıkama işlemi

Enzimatik modifikasyondan önce PET ve CDPET kumaşlar 1 g/l sodyum karbonat ve 1 g/l yıkama maddesi içeren banyoda 50 °C'de 30 dakika yıkanmıştır.

Polimer uygulaması

Polimer uygulaması PET kumaşa iki farklı sıcaklıkta (100 °C ve 130 °C) çektirme yöntemine göre 60 dakikada yapılmıştır. Ön denemeler sonunda çalışmada kullanılacak polimer konsantrasyonu 10 ml/l olarak belirlenmiştir. Modifikasyonda keriyerin de etkisi incelenmiş olup proseslerin bazılarında 1 g/l konsantrasyonda kullanılmıştır. Bazı proseslerde polimer modifikasyonundan sonra 150 °C'de 3 dakika fikse işlemi yapılarak bunun etkileri de incelenmiştir.

Boyama

Polimerle modifiye edilmiş poliester kumaşlar asit boyarmadde ile üç farklı pH (pH 5, 7, 10) değerine sahip banyolarda 100 °C'de 60 dakika boyama işlemine tabi tutulmuştur. Dispers boyamalar aynı sürede 130 °C'de, yüksek sıcaklık yöntemine göre (HT), pH 5'te yapılmıştır. Modifikasyon banyolarının boyama banyosu olarak kullanıldığı banyolarda ise asit ve disper boyarmaddeler ile renklendirme çalışmaları pH 5'te yapılmıştır. Boyamalar %5 (k.a.ü.) boyarmadde konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Ard yıkamalar

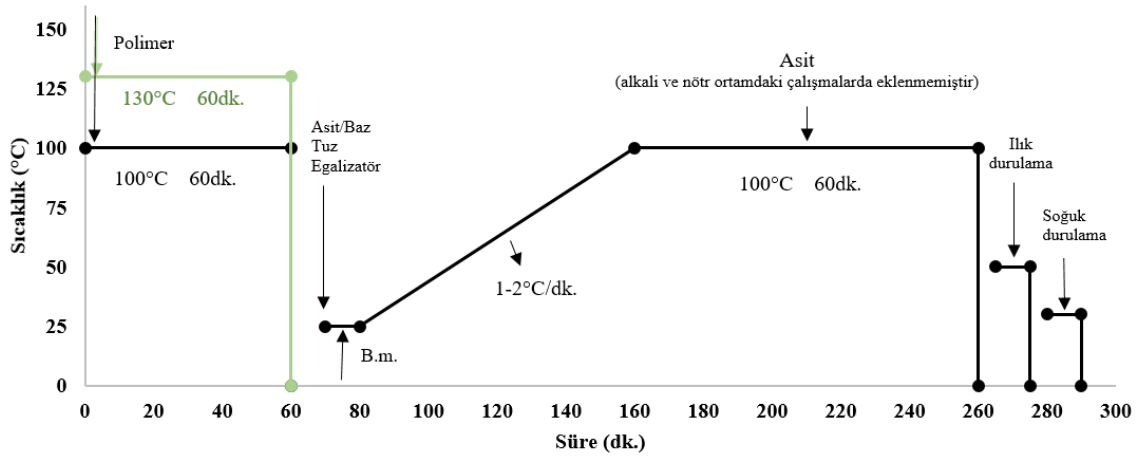
Asit boyamalardan sonra ılık durulama (40-50 °C, 10 dk) ve soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk) yapılmıştır.

Dispers boyamalardan sonra alkali ortamda indirgen yıkama (70 °C, 15-20 dk), soğuk durulama (20-30 °C, 10 dk), ılık durulama (40-50 °C, 10 dk) ve asetik asitle nötralizasyon yapılmıştır.

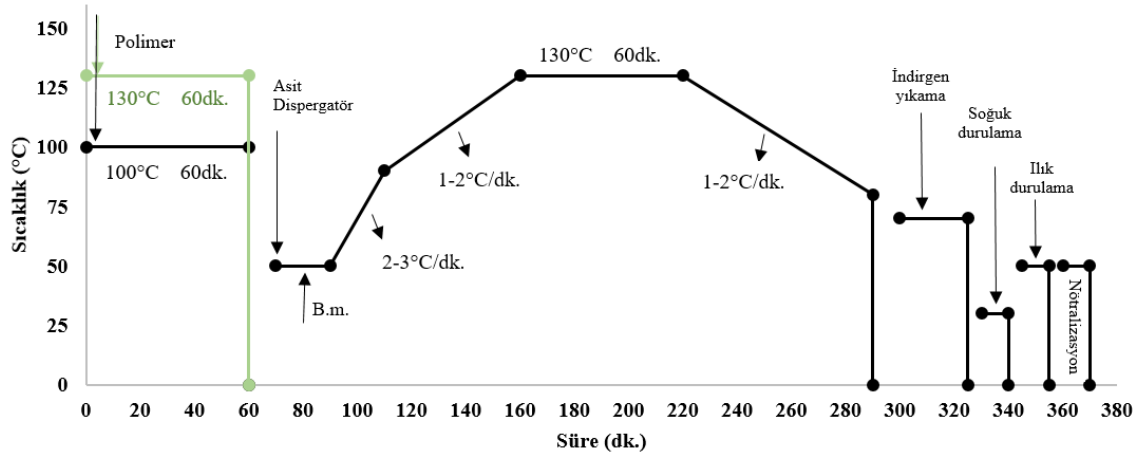
Birinci kısmın proseslerine ait detaylar Çizelge 3.11'de, boyama diyagramları ise Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 ile verilmiştir.

Çizelge 3.11. Polimer modifikasyonuna tabi tutulmuş kumaşların asit ve dispers boyarmadde boyanma proseslerine ait detaylar

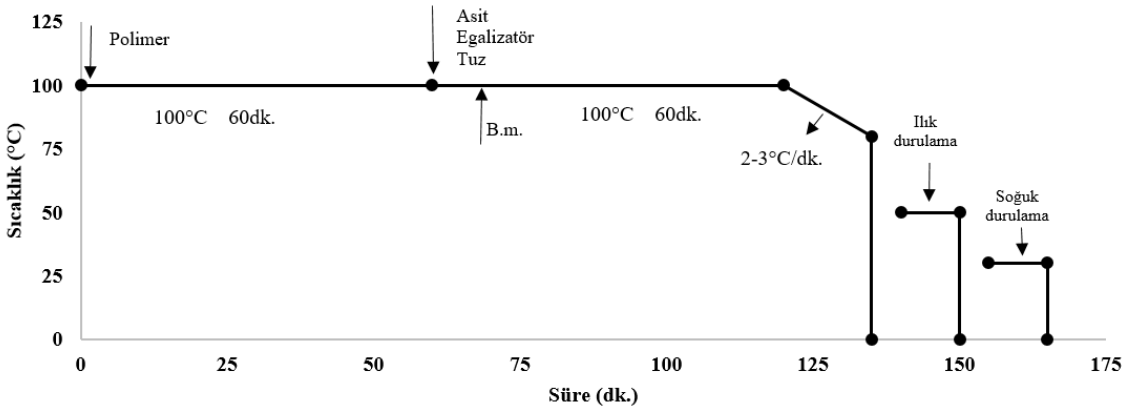
Modifikasyon			**Boyama**	
Sıcaklık (°C) - Süre (dk)	***Keriyer***	***Fikse***	***Bm.- Sıcaklık (°C) - Süre (dk)***	***pH***
100°C - 60 dk	+	-	Asit - 100°C - 60 dk	5 7 10
	-	-		5 7 10
	+	+		5
	-	+		5
130°C - 60 dk	-	-	Asit - 100°C - 60 dk	5 7 10
100°C - 60 dk	+	-	Dispers - 130°C - 60 dk	5
	-	-		
130°C - 60 dk	-	-	Dispers - 130°C - 60 dk	5
100°C - 60 dk	-	-	Modifikasyon bany. dispers boyama 130°C - 60 dk	5
			Modifikasyon bany.asit boyama 100°C - 60 dk	
	-		Dispers boyama (Keriyerli boyama)	5
	-		Dispers boyama (HT boyama)	5



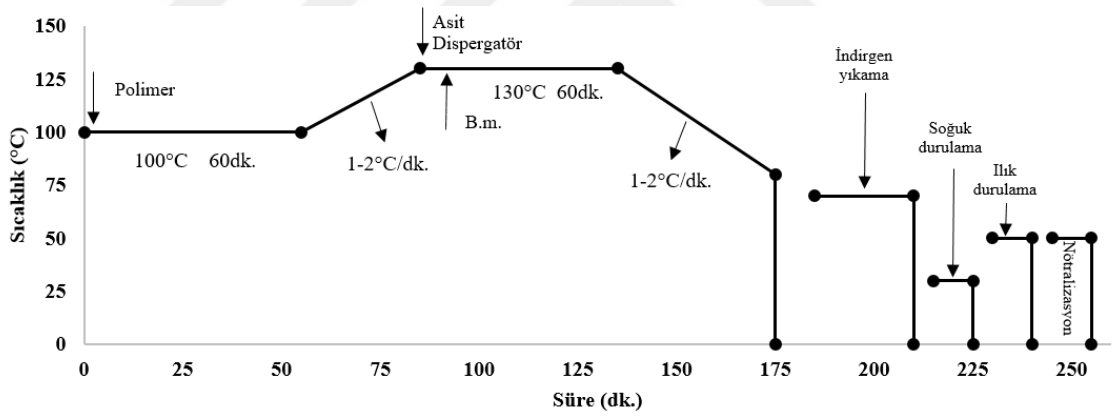
Şekil 3.19. Polimer modifikasyonu, asit boyama ve ard işlem diyagramı



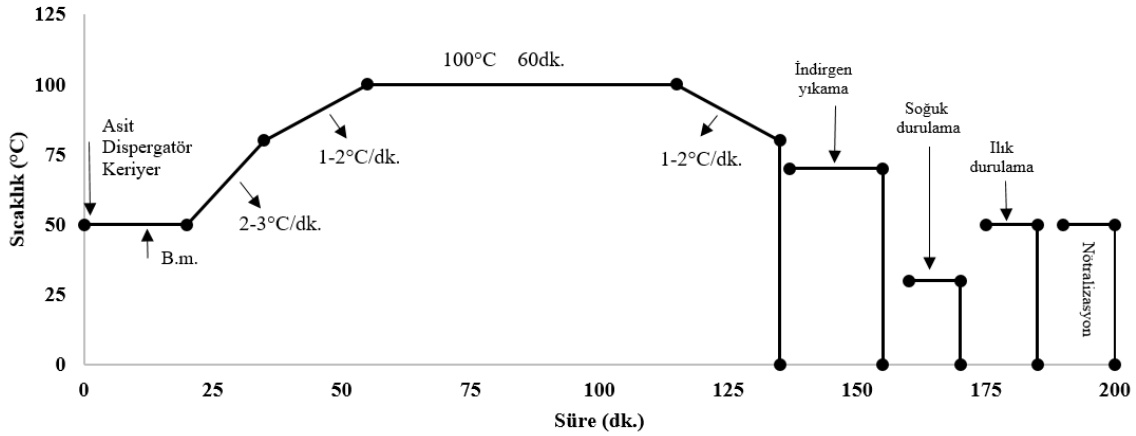
Şekil 3.20. Polimer modifikasyonu, dispers boyama ve ard işlem diyagramı



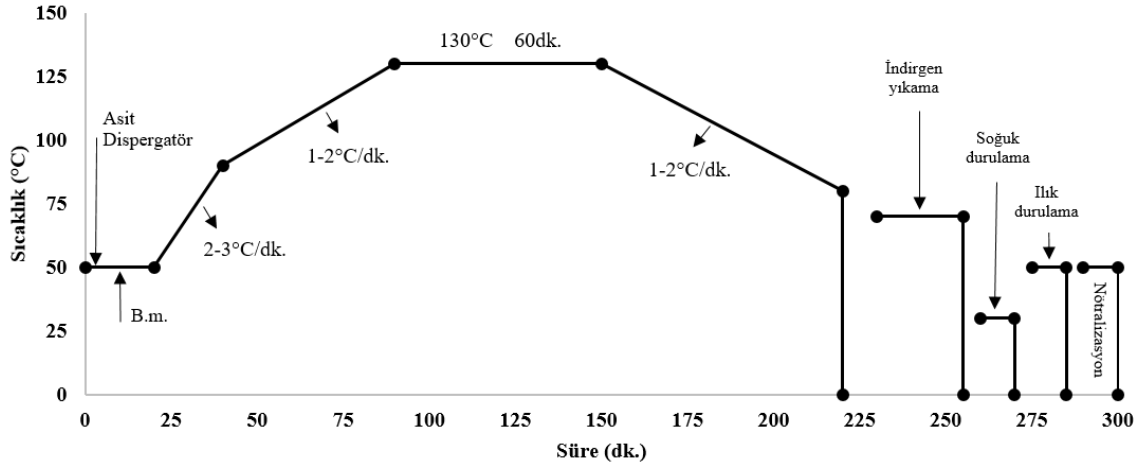
Şekil 3.21. Polimerle modifikasyon işlemi ve aynı banyoda asit boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.22. Polimerle modifikasyon işlemi ve aynı banyoda dispers boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.23. Keriyer yöntemine göre dispers boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.24. Yüksek sıcaklık (HT) yöntemine göre dispers boyama ve ard işlem diyagramı

Katyonik modifikasyona tabi tutulmuş kumaşların farklı reaktif boyarmaddeler ile (Drimaren Blue HFRL, Novacron Blue EC-R, Everzol Blue Lx) farklı şartlarda boyanması çalışmanın ikinci bölümünü oluşturmaktadır. Bu kısma ait işlem detayları aşağıda verilmiştir.

Yıkama işlemi

Katyonik modifikasyondan önce PET kumaşlar 50 °C'de 30 dakika yıkanmıştır. Yıkama banyosunda 1 g/l Na_2CO_3 ve 1 g/l yıkama maddesi kullanılmıştır.

Polimer uygulaması

Polimer uygulaması 100 °C'de 60 dakika yapılmıştır. Çeşitli ön denemeler sonunda çalışmada kullanılacak polimer konsantrasyonu 10 ml/l olarak belirlenmiştir. Bu işlemden sonra modifiye edilmiş PET kumaşlardan bazılarına fikse işlemi (150 °C'de 3 dakika) de yapılmış ve ayrı bir parametre olarak kumaşın boyanma davranışındaki etkileri incelenmiştir.

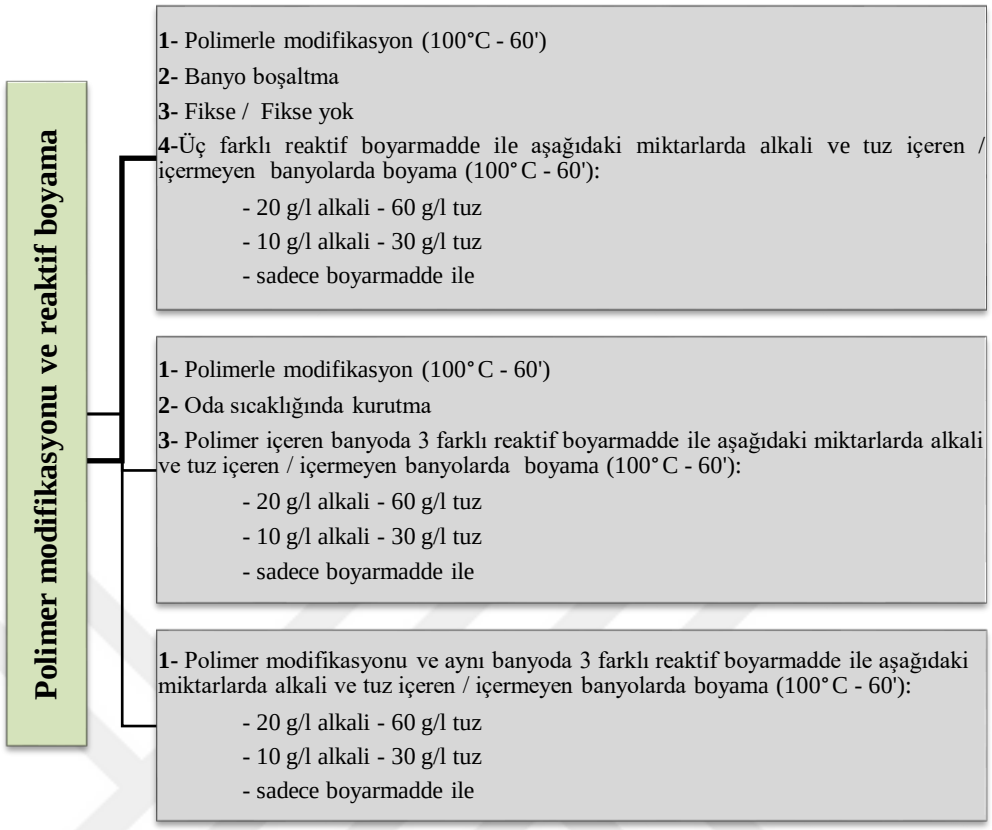
Boyama

Boyama işlemleri üç farklı reaktif boyarmaddenin farklı miktarlarda NaCl (30 g/l ve 60 g/l) ve Na_2CO_3 (10 g/l ve 20 g/l) içeren banyolarda kullanılmasıyla çektirme yöntemine göre yapılmıştır. Boyama banyolarına polimer ilavesi ile başka bir proses oluşturulmuştur. Aynı banyoda polimer uygulamanın ve boyamanın yapılması ise diğer bir prosesi oluşturmuştur. Reaktif boyamalar 100 °C'de 60 dakikada yapılmıştır.

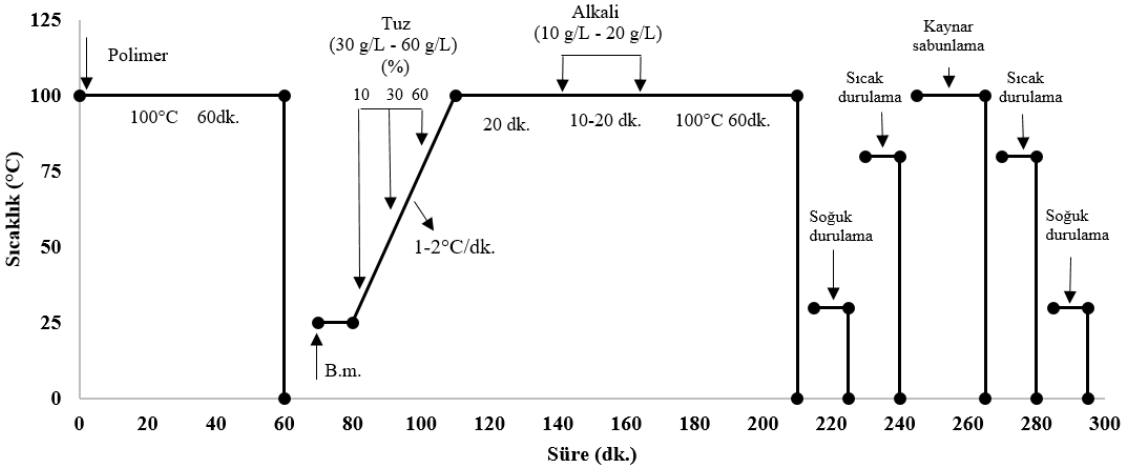
Ard yıkamalar

Reaktif boyamalardan sonra beş adımdan oluşan bir yıkama prosedürü izlenmiştir. Yıkama işlemleri soğuk durulama (20-30 °C), sıcak durulama (70-80 °C), kaynar sabunlama (90-95 °C), sıcak durulama ve soğuk durulama adımlarından oluşmuştur. Kaynar sabunlama alkali ortamda yıkama maddesi (1-2 g/l) ile birlikte 15-20 dakika yapılmıştır. Diğer yıkama adımlarının süresi 10 dakikadır.

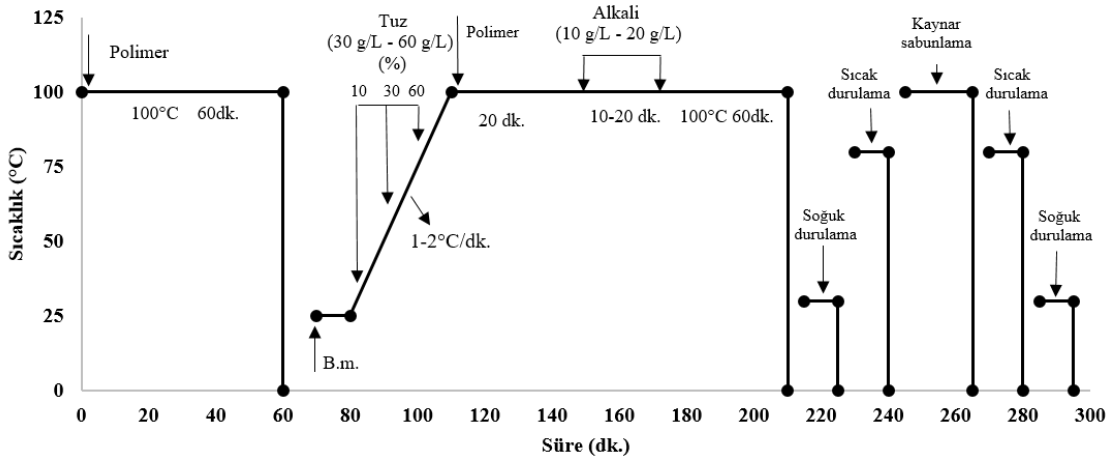
Bu başlık altındaki proseslere ait detaylar Şekil 3.25'ta, modifikasyon ve boyama işlemlerine ait diyagramlar ise Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28 ile gösterilmiştir.



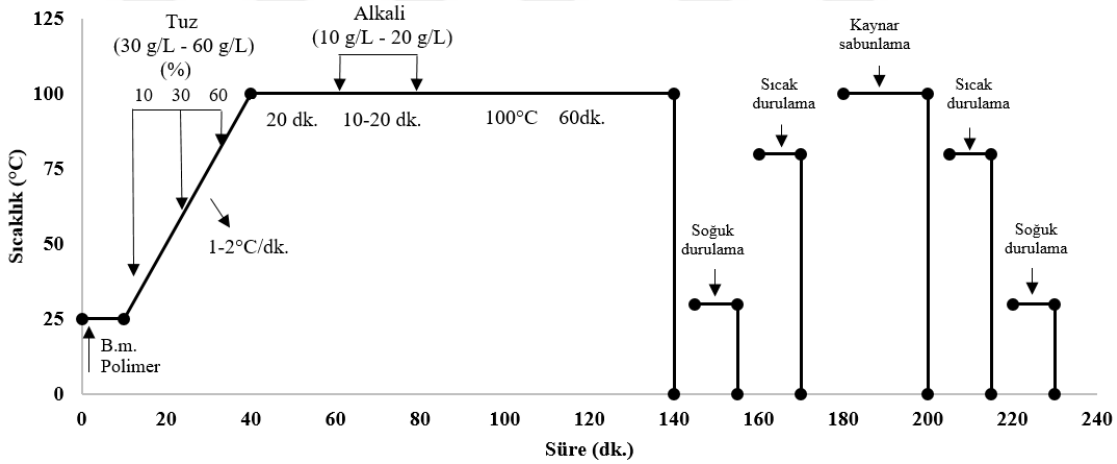
Şekil 3.25. Polimer modifikasyonu ve reaktif boyama proseslerine ait detaylar



Şekil 3.26. Polimer modifikasyonu, reaktif boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.27. Polimer modifikasyonu, polimer içeren banyoda reaktif boyama ve ard işlem diyagramı



Şekil 3.28. Aynı banyoda polimer modifikasyonu ve reaktif boyama ve ard işlem diyagramı

Yöntemlere ait özet Ek 3'te verilmiştir.

3.2.5. Testler

Modifikasyon, ön terbiye ve boyama işlemlerine tabi tutulmuş kumaşların renk koordinatlarının ve kuvvetlerinin ölçümleri AATCC Evaluation Procedure 6 (2000) standardına göre Konica-Minolta 3600D Spektrofotometre (D65 ışığı, 10° gözlemci açısı, SCI) kullanılarak yapılmıştır. Renk derinliği Denklem 3.1'de verilen Kubelka-Munk eşitliğine göre hesaplanmıştır. Formüldeki R, maksimum absorbsiyon dalga boyunda kumaşın reflektansının ondalık kesri, K absorpsiyon, S ise saçılma katsayısıdır.

$$\frac{K}{S} = {(1-R)^2}/{2\,R} \tag{3.1}$$

Yıkamaya karşı renk haslığı testleri EN ISO 105- C06:2010 / A1M standardına göre Test yıkama cihazı, sürtmeye karşı renk haslığı testleri EN ISO 105-X16:2016 standardına göre Crockmeter ve terlemeye karşı renk haslığı testleri EN ISO 105-E04:2013 standardına göre Perspirometer kullanılarak yapılmıştır.

Kopma mukavemet testleri ASTM D5035-11 test standardına göre Shimadzu AG-X HS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kumaşların eğilme davranışı Cantilever prensibi ile çalışan Shirley test cihazı ile ASTM D1388 test metoduna göre yapılmıştır. Kumaşların atkı ve çözgü yönlerindeki eğilme rijitliğinin hesaplanmasında Denklem 3.2'de gösterilen denklem kullanılmıştır. Denklemdeki W simgesi kumaşın ağırlığını, c ise eğilme uzuluğunu göstermektedir.

$$G = 1{,}421\ x\ 10^{-5}\ Wc^3\ (\mu\ joule\ m^{-1}) \tag{3.2}$$

Boyama banyolarının absorbans değerleri Shimadzu UV-1280 cihazı kullanılarak 400-700 nm arasında ölçülmüştür. Ölçümlerde stok boyama çözeltisi referans olarak alınarak işlemden sonra alınan boyama banyoları ile karşılaştırılmıştır.

Numunelerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi için kullanılan Nicolet iS50 FTIR spektrofotometresinde ATR tekniği ile çalışılmıştır. ATR ölçümü için kullanılan kristal pırlantadır. Ölçümler 20 °C'de ve % 65 nisbi nem ortamında 400-4000 nm aralığında yapılmıştır.

Liflerin yüzey morfolojileri Tescan Vega3 SBU cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihaz ile yüksek vakum modunda ($9x10^3$ Pa) çalışılmıştır.

Raman spektroskopisi için *RENISHAW* cihazı kullanılmış olup Raman kayması ölçümleri 99,27 cm^{-1} – 4000,58 cm^{-1} arasında yapılmıştır.

3.2.6. Hipotezler ve Matematiksel Modeller

Farklı ön işlemler, boyarmaddeler ve boyama şartlarının poliester, katyonik boyanabilir poliester, pamuk ve poliester/pamuk karışım kumaşların renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla çok faktörlü varyans ve tek yönlü varyans analizleri (ANOVA) yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan istatistiksel modeller ve hipotezler bölümlere göre verilmiştir. Analizlerde güven aralığı % 95 olarak seçilmiştir.

Tez çalışmasının "Enzimatik Modifikasyon" başlığı altında verilen bölümünde enzimlerin, enzimatik işlem sürelerinin ve boyama koşullarının renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin incelenmesinde kullanılacak olan matematiksel modeller ve hipotezler aşağıda verilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle modifiye edilen ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$$Y_{ijkl} = \mu + E_i + K_j + B_k + \varepsilon_{ijkl}$$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijkl} : Numune renk kuvveti

E_i : Enzimler

K_j : Enzim konsantrasyonları

B_k : Boyarmadde konsantrasyonları

ε_{ijkl} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Alkali işlem ve tekli enzimatik modifikasyondan sonra bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$Y_{ijkl} = \mu + E_i + K_j + B_k + \varepsilon_{ijkl}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijkl} : Numune renk kuvveti

E_i : Enzimler

K_j : Enzim konsantrasyonları

B_k : Boyarmadde konsantrasyonları

ε_{ijkl} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Alkali işlem ve kombine enzimatik modifikasyondan sonra bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$Y_{ijk} = \mu + K_i + S_j + \varepsilon_{ijk}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijk} : Numune renk kuvveti

K_i : Alkali konsantrasyonu

S_j : Alkali işlem şartları

ε_{ijk} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$Y_{ijklm} = \mu + E_i + S_j + B_k + T_l + \varepsilon_{ijklm}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijklm} : Numune renk kuvveti

E_i : Enzimler

S_j : Enzimatik işlem süreleri

B_k : Boyarmaddeler

T_l : Boyama banyosundaki tuz varlığı

ε_{ijklm} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Enzim deaktivasyon işlemi yapılmadan farklı şartlarda boyanan %100 PET kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$$Y_{ijklm} = \mu + B_i + P_j + T_k + S_l + \varepsilon_{ijklm}$$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijklm} : Numune renk kuvveti

B_i : Boyarmaddeler

P_j : Boyama banyosu pH değerleri

T_k : Boyama banyosundaki tuz varlığı

S_l : Boyama banyosu sıcaklıkları

ε_{ijklm} : Hata

Hipotezler:

H_0 : Enzim deaktivasyonuna tabi tutulmayan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Enzim deaktivasyonuna tabi tutulmayan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Enzim deaktivasyon işleminin %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkilerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Enzim deaktivasyonuna tabi tutulan/tutulmayan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Enzim deaktivasyonuna tabi tutulan/tutulmayan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$Y_{ijklmn} = \mu + E_i + S_j + B_k + P_l + T_m + \varepsilon_{ijklmn}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijklmn} : Numune renk kuvveti

E_i : Enzimler

S_j : Enzimatik işlem süreleri

B_k : Boyarmaddeler

P_l : Boyama banyosu pH değerleri

T_m : Boyama banyosundaki tuz varlığı

ε_{ijklmn} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Reaktif ve direkt boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanan pamuklu kumaşların renk kuvvetlerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Pamuklu kumaşların farklı şartlarda reaktif ve direkt boyamalarına ait renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Pamuklu kumaşların farklı şartlarda reaktif ve direkt boyamalarına ait renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Reaktif ve direkt boyarmaddelerle boyanan boyama hazır pamuklu kumaş numuneleri için:

Matematiksel model:

$Y_{ijkl} = \mu + B_i + P_j + T_k + \varepsilon_{ijkl}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijkl} : Numune renk kuvveti

B_i : Boyarmaddeler

P_j : Boyama banyosu pH değerleri

T_k : Boyama banyosundaki tuz varlığı

ε_{ijkl} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Farklı ön işlemlerden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan poliester/pamuk karışım kumaş numunelerine ait:

Matematiksel model:

$Y_{ijkl} = \mu + O_i + B_j + P_k + \varepsilon_{ijkl}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijkl} : Numune renk kuvveti

O_i : Ön işlemler

B_j : Boyarmaddeler

P_k : Boyama banyosu pH değerleri

ε_{ijkl} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Tez çalışmasının "Enzimatik Modifikasyon+Kitosan Aplikasyonu" başlığı altında verilen bölümünde enzimlerin tekli ve kombine halde kullanılmalarının, enzimatik işlem sürelerinin, boyarmaddelerin, boyama banyolarında tuz kullanımının renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin incelenmesinde kullanılacak olan matematiksel modeller ve hipotezler aşağıda verilmiştir.

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait:

Matematiksel model:

$$Y_{ijklmno} = \mu + E_i + S_j + K_k + B_l + P_m + T_n + \varepsilon_{ijklmno}$$

μ : Ortalama renk kuvveti

$Y_{ijklmno}$: Numune renk kuvveti

E_i : Enzimler

S_j : Enzimatik işlem süreleri

K_k : Kitosan aplikasyon süreleri

B_l : Boyarmaddeler

P_m : Boyama banyosu pH değerleri

T_n : Boyama banyosunda ki tuz varlığı

$\varepsilon_{ijklmno}$: Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Kitosan aplikasyonunun %100 PET numunelerinin renk kuvvetlerine etkilerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaş numunelerine ait:

Matematiksel model:

$Y_{ijklmn} = \mu + E_i + S_j + B_k + P_l + T_m + \varepsilon_{ijklmn}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijklmn} : Numune renk kuvveti

E_i : Enzimler

S_j : Enzimatik işlem süreleri

B_k : Boyarmaddeler

P_l : Boyama banyosu pH değerleri

T_m : Boyama banyosunda ki tuz varlığı

ε_{ijklmn} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Kitosan aplikasyonunun CDPET numunelerinin renk kuvvetlerine etkilerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan CDPET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan CDPET kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaş numunelerine ait:

Matematiksel model:

$Y_{ijkl} = \mu + B_i + P_j + T_k + \varepsilon_{ijkl}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijkl} : Numune renk kuvveti

B_i : Boyarmaddeler

P_j : Boyama banyosu pH değerleri

T_k : Boyama banyosundaki tuz varlığı

ε_{ijkl} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Kitosan aplikasyonunun pamuklu numunelerin renk kuvvetlerine etkilerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan pamuklu kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan pamuklu kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan poliester/pamuk karışım kumaş numunelerine ait:

Matematiksel model:

$Y_{ijkl} = \mu + O_i + B_j + P_k + \varepsilon_{ijkl}$

μ : Ortalama renk kuvveti

Y_{ijkl} : Numune renk kuvveti

O_i : Ön işlemler

B_j : Boyarmaddeler

P_k : Boyama banyosu pH değerleri

ε_{ijkl} : Hata

Hipotezler:

H_0^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi yoktur.

H_A^f : f faktörünün kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkisi vardır.

Kitosan aplikasyonunun poliester/pamuk karışım kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine etkilerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan karışım kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Kitosan aplikasyonuna tabi tutulan/tutulmayan karışım kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

Aynı banyoda polimer uygulama ve boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerinin karşılaştırması:

Matematiksel model:

$Y_i = \mu + \varepsilon_i$

Hipotezler:

H_0 : Aynı banyoda polimer uygulamasına ve alkali/tuz içeren/içermeyen banyoda reaktif boyamaya tabi tutulan %100 PET kumaşların renk tabi tutulan karışım kumaşların renk kuvvetleri arasında fark yoktur.

H_A : Aynı banyoda polimer uygulamasına ve alkali/tuz içeren/içermeyen banyoda reaktif boyamaya tabi tutulan %100 PET kumaşların renk tabi tutulan karışım kumaşların renk kuvvetleri arasında fark vardır.

4. BULGULAR

4.1. Enzimatik Modifikasyonun %100 PET, Katyonik Boyanabilir ve Poliester/Pamuk Karışım Kumaşların Boyanma Davranışlarına Etkisi

4.1.1. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyon sonrası farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının incelenmesi

Reaktif boyamaya ait spektrofotometrik değerler

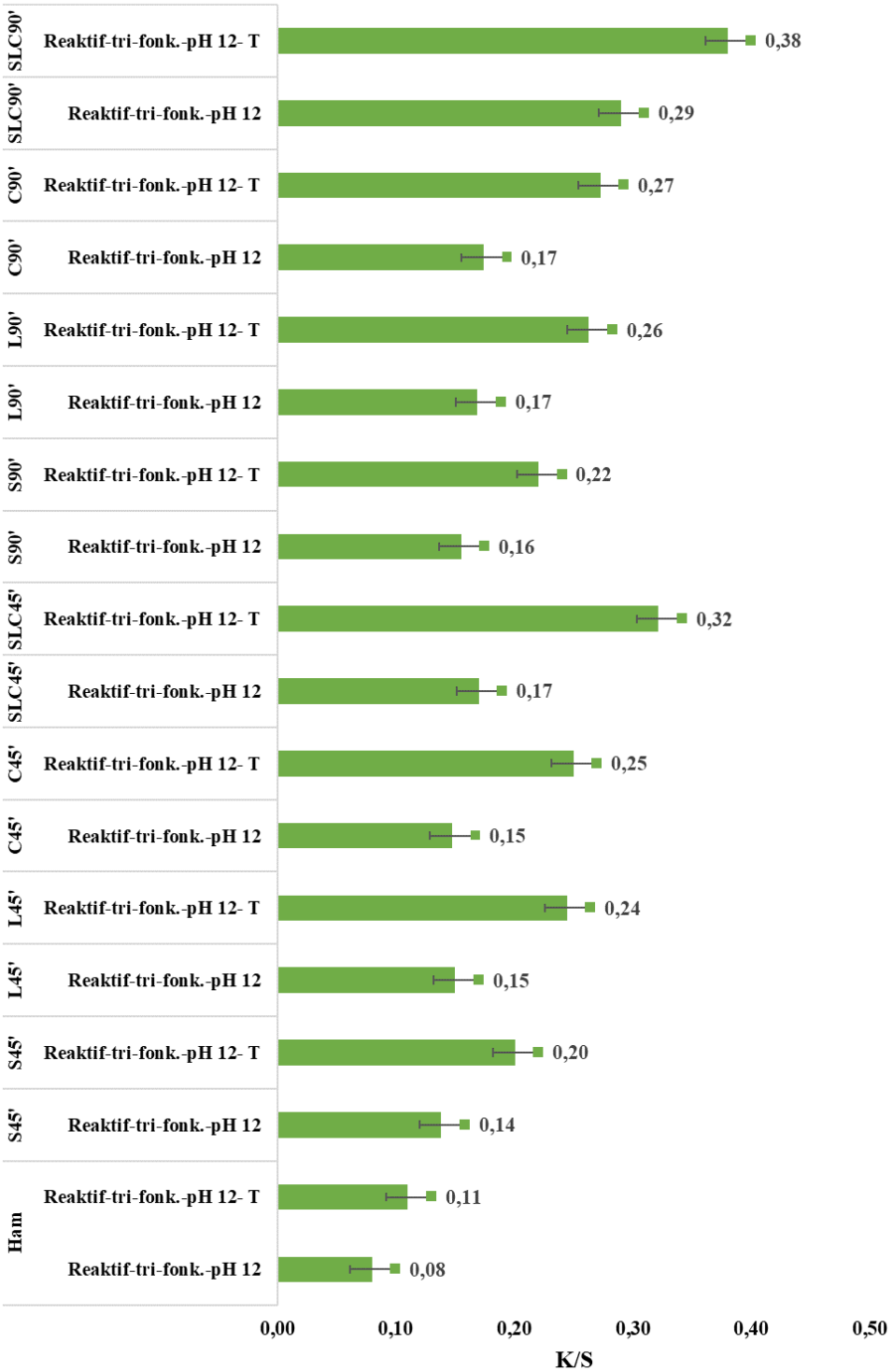
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de sırasıyla farklı sürelerde enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Enzimatik işlem gören ve tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	86,66 ± 0,15	0,48 ± 0,11	10,43 ± 0,17	10,44 ± 0,05	87,42 ± 0,09
S45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	85,46 ± 0,08	1,42 ± 0,14	15,19 ± 0,11	15,26 ± 0,24	84,90 ± 0,17
L45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	85,58 ± 0,28	0,15 ± 0,09	11,25 ± 0,19	11,25 ± 0,23	89,04 ± 0,19
L45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	84,97 ± 0,23	2,02 ± 0,12	16,42 ± 0,14	16,54 ± 0,07	83,39 ± 0,15
C45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	85,53 ± 0,08	0,77 ± 0,13	10,59 ± 0,16	10,62 ± 0,21	86,07 ± 0,26
C45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	84,92 ± 0,19	1,86 ± 0,18	17,47 ± 0,13	17,57 ± 0,16	83,09 ± 0,18
SLC45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	84,96 ± 0,17	1,44 ± 0,11	18,02 ± 0,11	18,08 ± 0,22	84,59 ± 0,12
SLC45'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	84,68 ± 0,24	3,24 ± 0,18	20,14 ± 0,09	20,40 ± 0,20	82,62 ± 0,22
S90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	86,63 ± 0,23	0,54 ± 0,12	11,23 ± 0,12	11,24 ± 0,20	86,41 ± 0,21
S90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	82,69 ± 0,15	1,87 ± 0,15	16,70 ± 0,21	16,80 ± 0,28	82,92 ± 0,12
L90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	84,57 ± 0,08	1,19 ± 0,07	13,17 ± 0,18	13,22 ± 0,26	84,90 ± 0,23
L90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	82,18 ± 0,11	2,30 ± 0,10	17,95 ± 0,22	18,10 ± 0,29	82,71 ± 0,10
C90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	83,12 ± 0,26	0,96 ± 0,13	15,09 ± 0,19	15,12 ± 0,14	85,66 ± 0,12
C90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	82,33 ± 0,17	2,31 ± 0,16	18,66 ± 0,19	18,80 ± 0,16	82,00 ± 0,09
SLC90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	81,04 ± 0,06	1,72 ± 0,17	19,86 ± 0,15	19,93 ± 0,22	83,53 ± 0,21
SLC90'	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T**	78,49 ± 0,08	3,85 ± 0,20	22,07 ± 0,12	22,40 ± 0,06	81,86 ± 0,18
Ham	**Reaktif-tri-fonk.-pH 12**	93,21 ± 0,19	0,12 ± 0,09	3,59 ± 0,28	3,59 ± 0,09	89,32 ± 0,11
	Reaktif-tri-fonk.-pH 12- T	90,71 ± 0,15	0,19 ± 0,11	4,13 ± 0,18	4,13 ± 0,19	89,10 ± 0,09

Boyama işleminden önce enzimatik işleme tabi tutulmamış ve tutulmuş numunelerin renk koordinatları kıyaslandığında enzimatik işlemlerin genel olarak renklerin koyuluğunu ve doygunluğunu arttırdığı görülmüştür. Renklerin kırmızılığı ve sarılığı da enzimatik işlemler ve bunların artan süreleri ile artış göstermiştir. Bu değişimlerin üç farklı enzim

için de benzer olduğu ve en büyük değişimi enzimlerin kombine halde kullanımının yarattığı görülmüştür. Boyama banyolarına tuz ilavesinin renk koordinatları üzerindeki etkilerinin enzimlerinkine benzer olduğu ortaya çıkmıştır. Doksan dakikalık kombine enzimatik işlem ve devamında tuzlu ortamda yapılan boyamada en koyu, doygun, kırmızıda ve sarıda renkler alınmıştır.



Şekil 4.1. Enzimatik işlem gören ve tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

Boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin renk derinliği üzerindeki etkileri enzimatik işlem görmeden boyanan numunelerinki ile kıyaslandığında ortaya çıkmıştır. Enzimatik işlemler renk kuvveti değerlerini en az %75 civarında arttırmıştır. Enzimlerin tekli halde kullanılmalarının renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin benzer olduğu görülmüştür. Enzimatik işlemin süresinin artışı renk kuvveti değerlerini az da olsa arttırmış ve bu artışa boyama banyolarına tuz ilavesi de katkı sağlamıştır. En yüksek renk kuvveti değeri doksan dakika kombine enzimatik işlem gören ve devamında tuzlu ortamda boyanan numuneden alınmıştır.

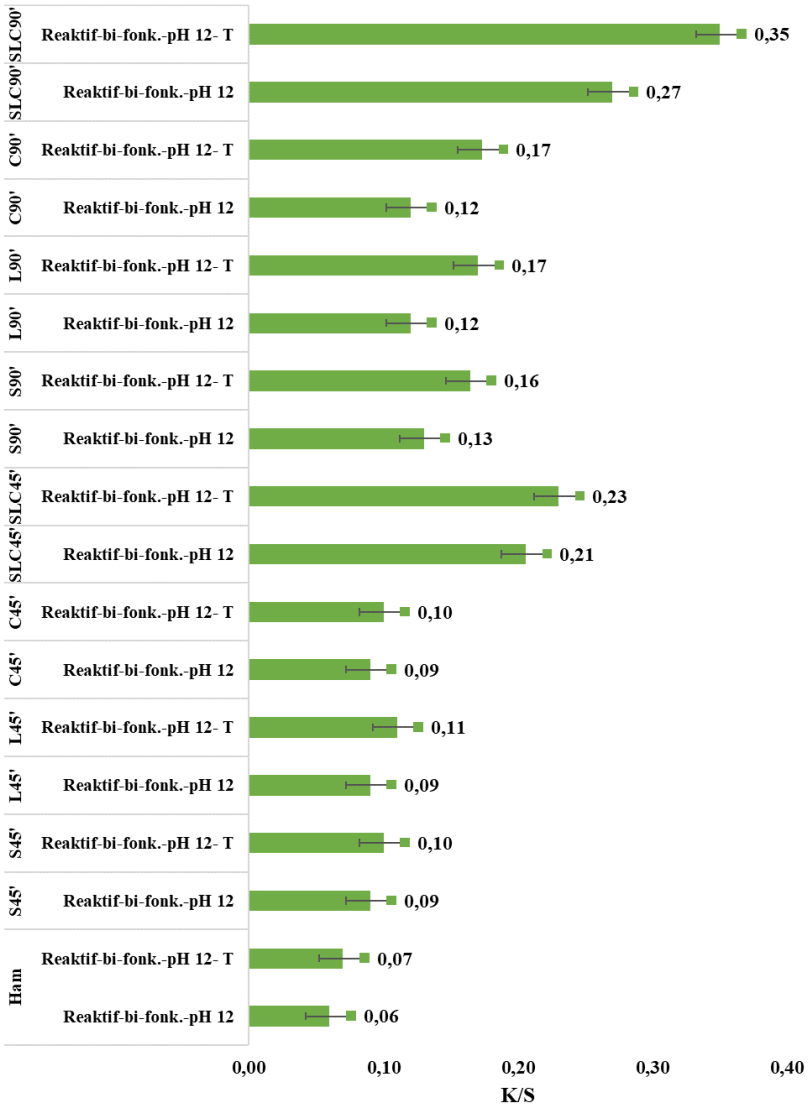
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de sırasıyla farklı sürelerde enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Enzimatik işlem gören ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaşa ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	87,87 ± 0,19	3,88 ± 0,11	1,48 ± 0,18	4,15 ± 0,25	3,71 ± 0,26
S45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,95 ± 0,08	9,01 ± 0,14	-3,81 ± 0,12	9,78 ± 0,12	357,08 ± 0,54
L45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	89,35 ± 0,18	4,76 ± 0,26	1,59 ± 0,06	5,02 ± 0,27	1,91 ± 0,17
L45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,68 ± 0,16	7,32 ± 0,34	-2,94 ± 0,43	7,89 ± 0,19	358,16 ± 0,77
C45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	87,43 ± 0,24	4,03 ± 0,17	1,35 ± 0,22	4,25 ± 0,29	1,52 ± 0,11
C45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,47 ± 0,13	9,18 ± 0,43	-3,62 ± 0,22	9,87 ± 0,17	358,46 ± 0,37
SLC45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	86,05 ± 0,20	11,62 ± 0,21	1,06 ± 0,26	11,67 ± 0,23	0,49 ± 0,21
SLC45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	84,48 ± 0,13	13,36 ± 0,33	-5,53 ± 0,20	14,46 ± 0,27	357,53 ± 0,08
S90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	86,65 ± 0,12	5,83 ± 0, 19	0,61 ± 0,08	5,86 ± 0,27	0,78 ± 0,27
S90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	85,11 ± 0,14	9,14 ± 0,14	-4,12 ± 0,05	10,03 ± 0,07	356,15 ± 0,29
L90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	88,37 ± 0,18	7,73 ± 0,19	-0,55 ± 0,10	7,75 ± 0,25	359,77 ± 0,08
L90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	83,75 ± 0,19	8,17 ± 0,06	-3,59 ± 0,19	8,92 ± 0,26	355,57 ± 0,20
C90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	83,34 ± 0,27	7,28 ± 0,27	0,61 ± 0,20	7,31 ± 0,15	0,43 ± 0,25
C90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	83,05 ± 0,24	9,46 ± 0,14	-4,10 ± 0,27	10,31 ± 0,22	355,22 ± 0,08
SLC90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	82,92 ± 0,21	12,23 ± 0,08	-1,21 ± 0,28	12,29 ± 0,21	358,22 ± 0,11
SLC90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	81,70 ± 0,12	15,30 ± 0,19	-5,74 ± 0,28	16,34 ± 0,24	355,03 ± 0,06
Ham	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	92,21 ± 0,24	1,34 ± 0,21	0,59 ± 0,21	1,46 ± 0,10	10,91 ± 0,14
	Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T	90,39 ± 0,31	1,40 ± 0,06	0,60 ± 0,16	1,52 ± 0,14	8,09 ± 0,13

Çizelge 4.2, enzimatik işlemlerin devamında yapılan reaktif boyamalardan elde edilen renklerin enzimatik işlem görmeden boyanan numunelere kıyasla daha koyu ve doygun

olduğunu göstermiştir. Enzimatik işlemler ve artan süreleri renklerin kırmızılığının artmasını sağlamıştır. b* eksenindeki değişim rengin sarı eksen üzerindeki koordinatından mavi eksen üzerindeki koordinatına gri nokta sınırından geçerek yer değiştirme şeklindedir. Enzimatik işlemlerin renk koordinatlarına etkileri üç farklı enzim için de benzer seviyelerde olmuştur. En koyu, doygun ve kırmızıda renkler enzimlerle kombine halde doksan dakika muamele edilmiş ve tuz içeren banyoda boyanan numunelerden elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Enzimatik işlem gören ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaşa ait renk kuvvetleri

Enzimatik işleme tabi tutulduktan sonra reaktif boyanan kumaşların renk kuvveti değerleri sadece reaktif boyama işlemine tabi tutulan kumaşlarınki ile kıyaslandığında enzimlerin bu değerleri arttırdığı ve etkilerinin de benzer olduğu görülmüştür. Enzimlerin kombine halde kullanılması ve enzimatik işlem sürelerinin artması renk kuvvetlerini daha çok arttırmıştır. Bu artışlar kombine enzimatik işlem devamında yapılan tuzlu ortamda yapılan boyamalarda en yüksek seviyede olmuştur; dolayısıyla en yüksek renk derinliği enzimlerle kombine halde doksan dakika muamele edilen ve tuz içeren banyoda boyanan numunelerden alınmıştır.

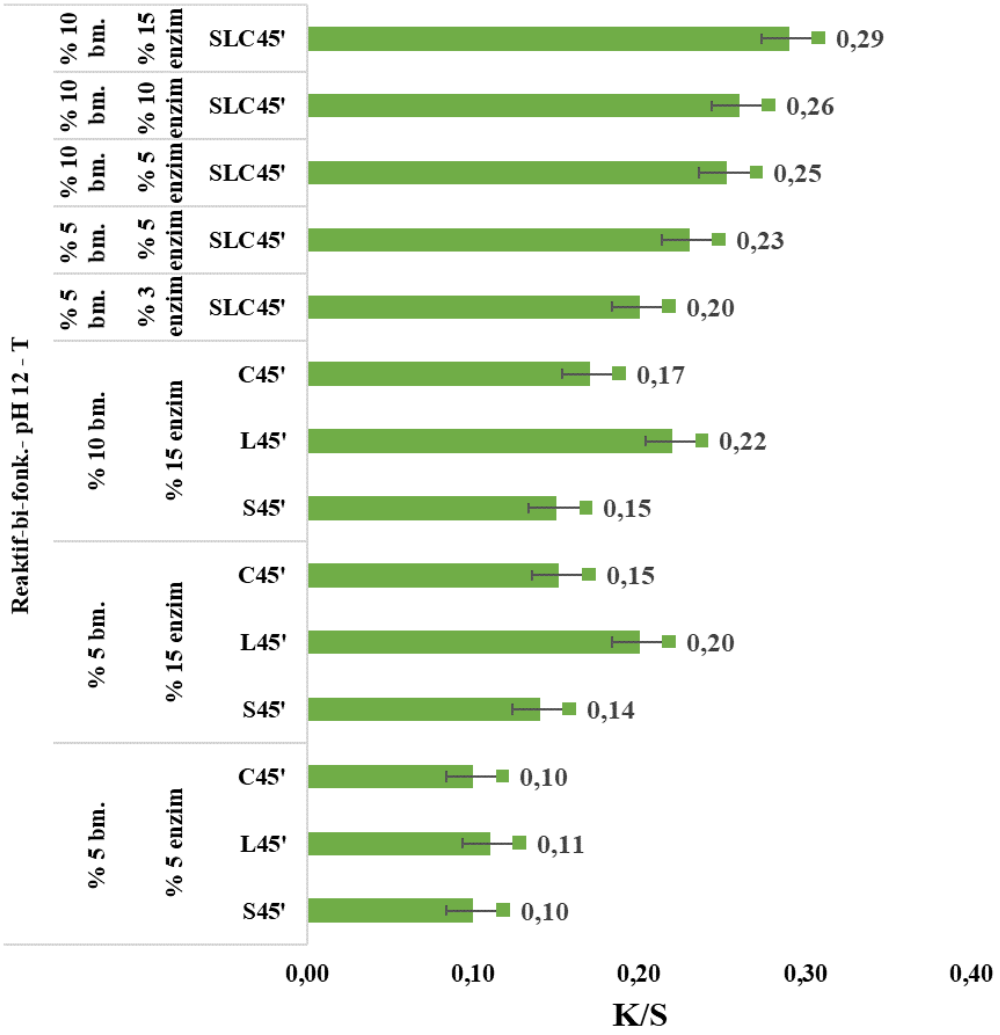
Bu kısma kadar olan reaktif boyamaların renk kuvvetlerinin istatistiksel analizi "Genel İstatistiksel Değerlendirme" başlığı altında ele alınmıştır.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te sırasıyla değişik konsantrasyonlarda kullanılan enzimlerle işlem gören %100 PET kumaşların bi-fonksiyonel boyarmadde ile farklı konsantrasyonlarda boyanmasına ait renk koordinatları ve renk kuvveti değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile işlem görmüş %100 PET kumaşların renk koordinatları

Enzimatik işlem	Enzim kons. (% k.a.ü.)	Boyama	Bm. kons. (% k.a.ü.)	L*	a*	b*	C*	h°
S45'				86,95 ± 0,08	9,01 ± 0,14	-3,81 ± 0,12	9,78 ± 0,29	357,08 ± 0,54
L45'	5		5	87,97 ± 0,23	7,32 ± 0,34	-2,94 ± 0,43	7,89 ± 0,05	358,16 ± 0,77
C45'				86,97 ± 0,19	9,18 ± 0,43	-3,62 ± 0,22	9,87 ± 0,18	358,46 ± 0,37
S45'				85,09 ± 0,08	12,33 ± 0,49	-5,06 ± 0,08	13,33 ± 0,17	357,67 ± 0,47
L45'	15		5	83,39 ± 0,29	14,10 ± 0,37	-5,73 ± 0,39	15,22 ± 0,09	357,97 ± 0,73
C45'				84,78 ± 0,19	12,32 ± 0,38	-5,20 ± 0,13	13,37 ± 0,14	357,09 ± 0,33
S45'		Reaktif-bi-fonk.-		85,04 ± 0,44	12,37 ± 0,18	-5,10 ± 0,26	13,38 ± 0,10	356,08 ± 0,22
L45'	15	pH 12 - T	10	83,42 ± 0,30	14,23 ± 0,28	-5,82 ± 0,13	15,37 ± 0,06	356,02 ± 0,35
C45'				84,64 ± 0,27	12,39 ± 0,14	-5,27 ± 0,13	13,46 ± 0,11	356,44 ± 0,24
SLC45'	3		5	84,91 ± 0,33	12,74 ± 0,23	-5,23 ± 0,37	13,77 ± 0,19	349,66 ± 0,37
SLC45'	5		5	84,68 ± 0,24	13,36 ± 0,33	-5,53 ± 0,20	14,46 ± 0,30	349,53 ± 0,08
SLC45'	5		10	80,83 ± 0,25	15,83 ± 0,16	-6,06 ± 0,21	16,95 ± 0,22	349,05 ± 0,21
SLC45'	10		10	81,54 ± 0,39	15,41 ± 0,24	-6,94 ± 0,6	16,90 ± 0,26	348,94 ± 0,26
SLC45'	15		10	79,90 ± 0,34	17,77 ± 0,47	-6,59 ± 0,15	18,95 ± 0,18	348,65 ± 0,37

S, L ve C enzimleri ile farklı konsantrasyonlarda işlem gören ve boyanan numunelerin renk koordinatları, enzim konsantrasyonundaki artışların renklerin kırmızılığını, maviliğini ve doygunluğunu arttırdığını ve bu artışların da boyarmadde konsantrasyonuna bağlı artışlardan daha fazla olduğunu göstermiştir. Kombine enzimatik işlemlerde, tekli enzimatik işlemlerden daha az konsantrasyonda enzim kullanılmış olmasına rağmen genel olarak daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler elde edilmiştir. Ayrıca enzim ve boyarmadde konsantrasyon artışlarının renk koordinatları üzerindeki etkilerinin benzer ve yakın değerlerde olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle işlem gören ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri

Boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerde enzimlerin tekli kullanımlarının renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin benzer olduğu görülmüştür. Enzimler kombine halde, tekli kullanımlarından daha düşük konsantrasyonlarda kullanıldıklarında bile daha yüksek renk kuvvetlerinin alınmasını sağlamıştır. En yüksek renk derinliği beklenildiği gibi enzimlerin kombine halde ve en yüksek konsantrasyonda kullanılarak yapıldığı enzimatik işlem devamındaki boyamadan elde edilmiştir. Renk kuvveti üzerinde enzim konsantrasyon artışının boyarmadde miktarındaki artıştan daha etkili olduğu da görülmüştür.

Şekil 4.4'te enzimlerin tekli halde ve farklı konsantrasyonlarda kullanımıyla enzimatik modifikasyona ve reaktif boyamaya tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerine (bkz. Şekil 4.3) ait istatistiksel değerlendirme sonuçları verilmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,013[a]	4	,003	12,040	,017
Intercept	,120	1	,120	433,500	,000
Enzim	,004	2	,002	6,520	,055
Enzim.kons	,005	1	,005	19,440	,012
Bm.kons	,000	1	,000	1,500	,288
Error	,001	4	,000		
Total	,214	9			
Corrected Total	,014	8			

a. R Squared = ,923 (Adjusted R Squared = ,847)

Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda enzimlerle işlem gören ve reaktif boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

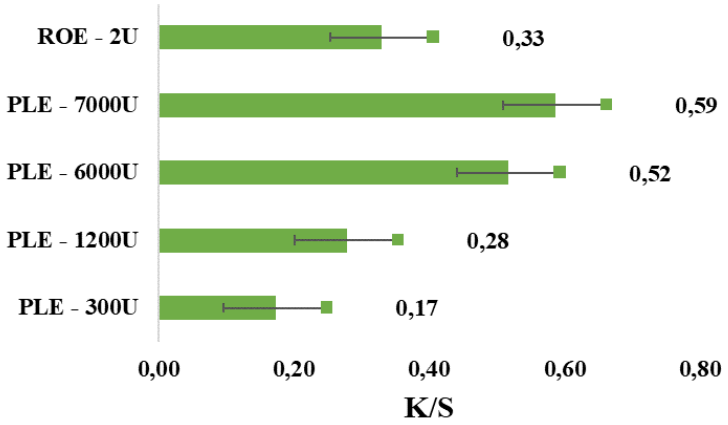
Şekil 4.4, reaktif boyarmadde konsantrasyon artışının (%5-%10 k.a.ü.) ve enzimlerin renk derinliği üzerinde yarattığı etkilerin %95 güven aralığı içinde anlamlı olmadığını göstermiştir. Renk derinliği üzerinde sadece enzim konsantrasyonundaki değişimlerin yarattığı etkilerin anlamlı olduğu da aynı şekilden görülmüştür.

Domuz karaciğeri (PLE) ve *Rhizopus oryzae*'den elde edilen (ROE) esterazlar ile yapılan enzimatik işlemler ve devamında tri-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile yapılan boyamalara ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Esterazlar ile enzimatik modifikasyon ve devamında yapılan reaktif boyamalara ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	**Boyama**	**L***	**a***	**b***	**C***	**h°**
PLE - 300U	**Reaktif (tri-fonks.) pH 12 - T**	88,56	1,50	13,91	13,99	83,86
PLE - 1200U		87,26	2,67	19,23	19,41	82,09
PLE - 6000U		84,37	6,81	26,65	27,51	75,66
PLE - 7000U		84,03	7,69	28,29	29,32	74,79
ROE - 2U		85,25	4,16	19,99	20,41	78,24

PLE enziminin enzimatik işlemde kullanılan ünite miktarı arttıkça devamında yapılan boyamalardan elde edilen renklerin koyuluğu ve doygunluğu artmıştır. Bunlara ilave olarak, artan enzim ünitesi rengin kırmızıya ve sarıya doğru kaymasına sebep olmuştur. ROE ile tek ünitede çalışıldığı için ünite miktarına bağlı olarak devamında yapılan boyamaların renk koordinatlarındaki değişimler hakkında yorum yapılamamış; ancak bu enzimin 2 ünitesi ile muamele edilmiş ve boyanan kumaşın koordinatlarının 1 200-6 000 ünite PLE ile muamele edilmiş ve boyanan numunelerin değerlerinin ortalaması civarında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5. Esterazlar ile yapılan enzimatik modifikasyon ve devamında yapılan reaktif boyamalara ait renk kuvvetleri

PLE enzimi yapılan modifikasyon sonrasındaki boyamaların renk kuvvetleri artan ünite miktarları ile beklenildiği gibi artmıştır. Bu artış enzim ünitesi dört katına çıkarıldığında yaklaşık %60, beş katına çıkarıldığında %85 ve yirmi katına çıkarıldığında ise %300 civarında olmuştur. ROE ile işlem görmüş ve boyanan numunenin renk derinliği 1 200 ünite PLE ile muamele edileninkinden fazla, 6 000 üniteninkinden ise az çıkmıştır. Bu durum ROE esterazının poliester üzerinde daha etkili olduğunu göstermiştir.

Alkali ve enzimatik işlemlerden sonraki reaktif boyamaya ait spektrofotometrik değerler

%100 PET kumaşın reaktif boyanma davranışında enzimatik işlemin yanı sıra alkali işlemin de etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak iki farklı sıcaklık ve sürede yapılan alkali işlemlerin öncelikle numunelerde meydana getirdiği mukavemet ve ağırlık kayıpları incelenmiş ve bunlar sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Alkali işlem sonrası oluşan mukavemet kayıpları

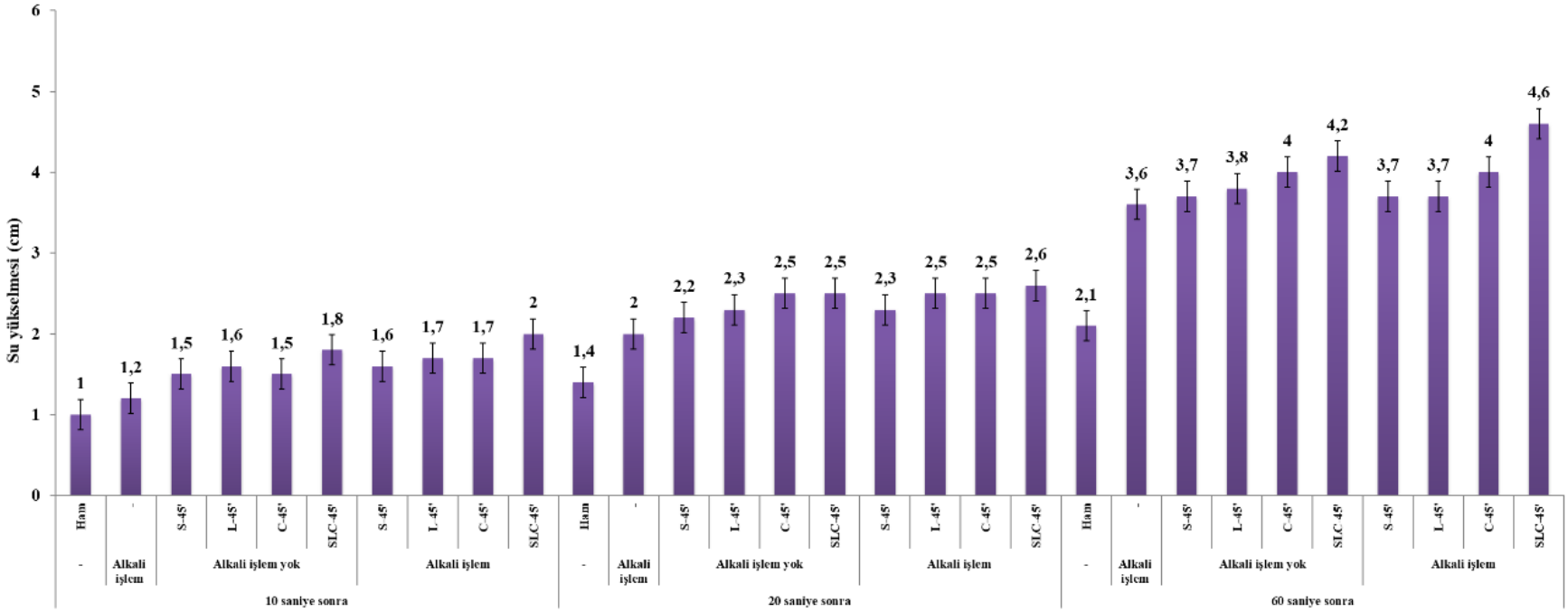
Alkali İşlem Koşulları		**Mukavemet (N)**
Sıcaklık (ºC) - Süre (dk)	***NaOH Kons. (°Bé)***	
Ham	-	499,47 ± 1,08
90-30	8	438,12 ± 1,43
75-45		462,26 ± 1,63
90-30	15	316,12 ± 1,56
75-45		392,48 ± 0,86
90-30	20	197,59 ± 1,49
75-45		321,04 ± 1,16
90-30	25	81,50 ± 1,40
75-45		235,47 ± 1,02
90-30	28	0
75-45		143,21 ± 0,17
90-30	32	0
75-45		31,2 ± 0,34
90-30	35	0
75-45		

Çizelge 4.6. Alkali işlem sonrası ağırlık kayıpları

Alkali İşlem Koşulları		**Ağırlık kaybı (%)**
Sıcaklık (ºC) - Süre (dk)	***NaOH Kons. (°Bé)***	
90-30	8	11,16 ± 1,15
75-45		6,78 ± 1,13
90-30	15	29,66 ± 1,53
75-45		18,32 ± 0,97
90-30	20	49,83 ± 2,08
75-45		31,09 ± 1,06
90-30	25	72,66 ± 2,51
75-45		49,64 ± 0,93
90-30	28	100 ± 0
75-45		68,12 ± 0,02
90-30	32	100 ± 0
75-45		91,11 ± 0,34
90-30	35	100 ± 0
75-45		

Alkali işlem şartlarının ağırlık ve mukavemet kayıpları üzerindeki etkileri incelendiğinde işlem sıcaklığının çok önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Aynı konsantrasyondaki NaOH ile daha yüksek sıcaklıkta ve daha kısa sürede yapılan işlemlerde (90 °C-30 dk), düşük sıcaklıktaki daha uzun süreli proseslere (75 °C-45dk) göre daha fazla ağırlık ve mukavemet kayıpları olmuştur.

Şekil 4.6'da alkali ve enzimatik işlemlere tabi tutulan %100 PET kumaşların hidrofilite değerleri verilmiştir. Enzimatik işlem 70 °C'de pH 8'de %15 enzim konsantrasyonunda 45 dakika, alkali işlem ise 70 °C'de %14,35 (20°Bé) kostik konsantrasyonunda 45 dakika yapılmıştır.



Şekil 4.6. Alkali ve/veya enzimatik işlemlerin hidrofiliteye etkileri

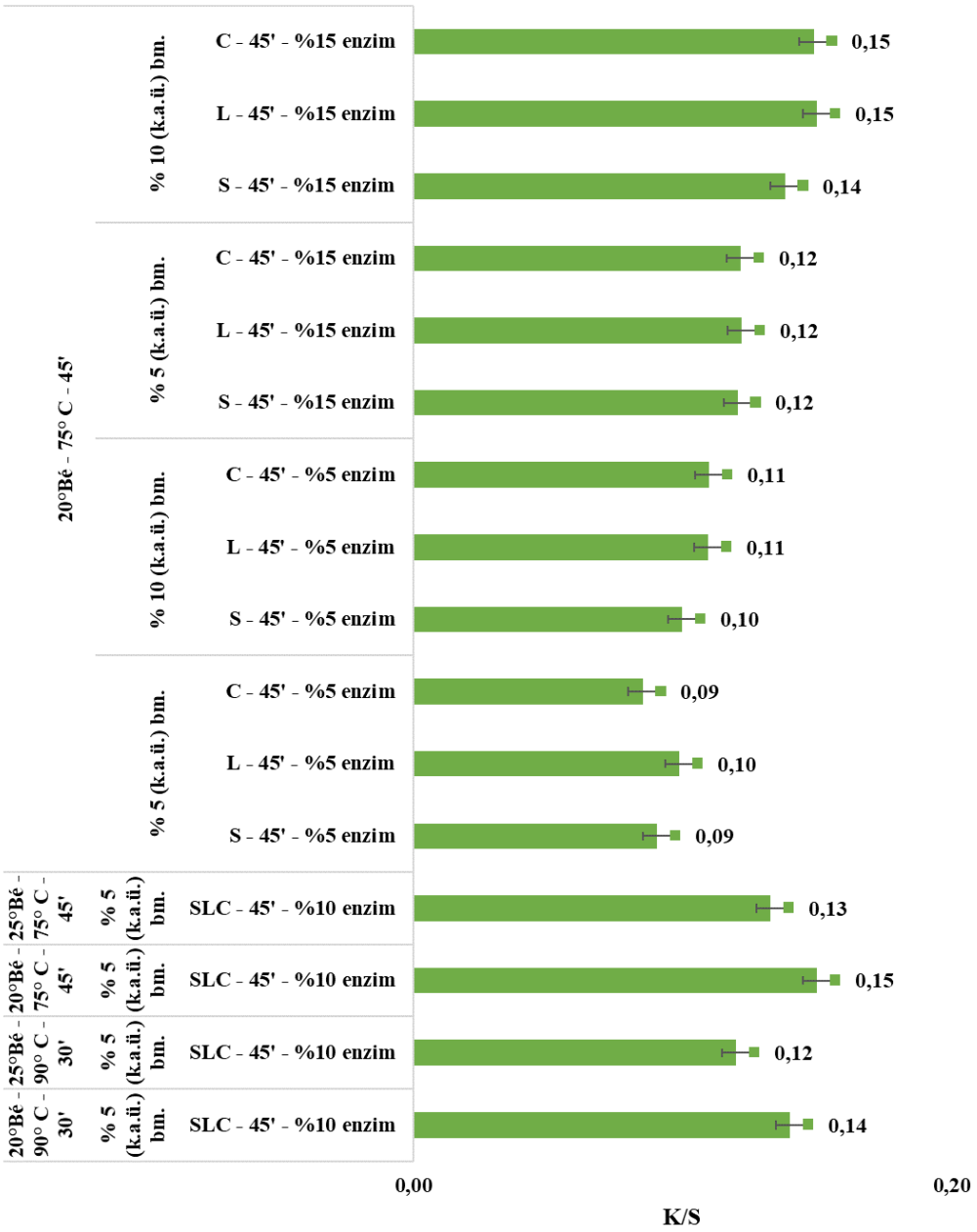
Alkali ve enzimatik işlemler tek başlarına ve kombine halde uygulandıklarında PET kumaşların hidrofilite değerlerini iyileştirmiştir. Enzimatik işlemlerin hidrofilite değerleri üzerindeki etkinliği alkali işlemlere göre daha fazla olmuş ve kombine enzimatik işlemler en yüksek hidrofilite değerlerinin alınmasını sağlamıştır. Alkali ve enzimatik işlemler beraber uygulandıklarında ise enzimatik işlemlerin sonuçlarına benzer hidrofilite değerleri alınmıştır. Ölçümlerin yapıldığı her bir zaman dilimi için aynı durumların geçerli olduğu görülmüştür.

Poliester kumaşların boyanma davranışlarında alkali ve enzimatik işlemlerin etkilerinin incelendiği bu kısımda Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilen ağırlık ve mukavemet kayıpları da göz önüne alındığında çalışmanın devamında 20°Bé konsantrasyonda NaOH ile alkali işleme tabi tutulan numunelerin renklendirilmesi uygun görülmüştür. 25°Bé konsantrasyondaki NaOH ile yapılan alkali işlemden sonra ciddi miktarlarda mukavemet ve ağırlık kayıpları olmasına rağmen artan NaOH konsantrasyonu ile değişmesi beklenen bazı yüzey özelliklerinin boyama davranışlarındaki etkilerini incelemek amacıyla bu numuneler de kombine enzimatik ve boyama işlemlerine tabi tutulmuştur. Alkali ve enzimatik işlem gören PET kumaşların bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde kullanılarak boyanmaları ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Alkali ve enzimatik işlem gören PET kumaşların reaktif boyanmasına ait renk koordinatları

Alkali İşlem			Enzimatik İşlem			Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
Baumé (°Bé)	*Sıcaklık (°C)*	*Süre (dk)*	*Enzim*	*Süre (dk)*	*Enzim kons. (% k.a.ü.)*	*Bm.kons. (% k.a.ü.)*					
20	**90**	**30**	**S+L+C**	**45**	**10**	**5**	82,01 ± 0,22	15,22 ± 0,14	-6,11 ± 0,16	16,40 ± 0,08	338,13 ± 0,53
25	**90**	**30**					85,12 ± 0,37	10,09 ± 0,84	-4,56 ± 0,42	11,07 ± 0,15	335,63 ± 0,66
20	**75**	**45**					81,40 ± 0,47	17,42 ± 0,46	-7,01 ± 0,35	18,77 ± 0,14	338,09 ± 0,46
25	**75**	**45**					84,83 ± 0,55	11,64 ± 0,69	-5,28 ± 0,39	12,78 ± 0,29	335,60 ± 0,31
20	**75**	**45**	**S**	**45**	**5**	**5**	87,82 ± 0,33	7,59 ± 0,73	-2,56 ± 0,43	8,01 ± 0,16	341,87 ± 0,39
			L				87,35 ± 0,28	7,31 ± 0,27	-2,68 ± 0,18	7,79 ± 0,28	340,33 ± 0,39
			C				87,81 ± 0,17	7,37 ± 0,47	-2,36 ± 0,42	7,74 ± 0,20	342,15 ± 0,44
			S		**5**	**10**	86,20 ± 0,04	8,21 ± 0,20	-3,12 ± 0,09	8,78 ± 0,19	339,44 ± 0,54
			L				86,71 ± 0,31	8,62 ± 0,28	-3,39 ± 0,47	9,26 ± 0,25	339,92 ± 0,55
			C				86,57 ± 0,76	8,20 ± 0,06	-3,15 ± 0,07	8,78 ± 0,26	339,37 ± 0,52
			S		**15**	**5**	85,36 ± 0,34	10,61 ± 0,64	-4,17 ± 0,73	11,40 ± 0,15	341,26 ± 0,54
			L				85,63 ± 0,48	11,34 ± 0,79	-4,52 ± 0,50	12,21 ± 0,15	340,58 ±0,23
			C				85,88 ± 0,54	10,49 ± 0,48	-4,73 ± 0,57	11,51 ± 0,07	340,42 ± 0,13
			S		**15**	**10**	84,29 ± 0,27	12,21 ± 0,39	-4,34 ± 0,23	12,96 ± 0,14	339,18 ± 0,12
			L				84,90 ± 0,10	13,26 ± 0,28	-4,58 ± 0,27	14,03 ± 0,16	338,76 ± 0,09
			C				84,65 ± 0,38	12,44 ± 0,72	-4,81 ± 0,38	13,34 ± 0,20	339,20 ± 0,38

Boyamadan önce farklı miktarda NaOH ile aynı sıcaklık ve sürede alkali işlem ve devamında kombine enzimatik işlem gören numunelerin renklerinin koyuluğu, doygunluğu, kırmızılığı ve maviliği artan NaOH konsantrasyonu ve işlem sıcaklığı ile azalmıştır. Boyamadan önce 20°Bé konsantrasyonda NaOH ile alkali ve enzimlerle kombine işlemlere tabi tutulan ve boyanan numunelerden elde edilen renkler, alkali işlemden sonra tekli enzimatik işlem gören ve boyananlara göre daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavidedir. Enzimlerin ve boyarmadde konsantrasyonlardaki artışların renkleri daha koyu ve doygun hale getirdiği ve kırmızıya ve maviye doğru kaydırdığı ortaya çıkmıştır. Enzimatik işlemden ve boyamadan önce yapılan alkali işlemin numunenin boyama davranışına etkilerini görmek için bu prosese ait renk koordinatları enzimatik işlemden sonra bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyanan numunelerle kıyaslandığında (bkz. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3) alkali işlemin rengin koyuluğunu, doygunluğunu, kırmızılığını ve maviliğini azalttığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Alkali ve enzimatik işlem gören PET kumaşların reaktif boyanmasına ait renk kuvvetleri

Artan konsantrasyonlarda enzim ve boyarmadde kullanımlarının renk derinliklerinin artmasını sağladığı görülmüştür. Alkali işlemden sonra tekli enzimatik işlemlerden devamındaki boyamalardan elde edilen benzer renk derinlikleri enzimlerin poliester

üzerindeki etkilerinin benzer olduğu göstermiş ve arasındaki farkların istatistiksel olarak da anlamlı olmadığı Şekil 4.8 ile desteklenmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,005[a]	4	,001	37,558	,000
Intercept	,163	1	,163	5276,923	,000
Enzim	,000	2	5,833E-5	1,885	,221
Enzim.kons	,003	1	,003	107,692	,000
Bm.kons	,001	1	,001	38,769	,000
Error	,000	7	3,095E-5		
Total	,168	12			
Corrected Total	,005	11			

a. R Squared = ,955 (Adjusted R Squared = ,930)

Şekil 4.8. Alkali işlemden sonra enzimlerin tekli kullanımıyla modifiye edilen ve reaktif boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Farklı şartlardaki alkali işlemlerden sonra kombine enzimatik ve boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetleri artan NaOH konsantrasyonu ile azalırken, alkali işlem şartlarının bu değerler üzerinde farklılık yaratmadığı görülmüştür. Bu yorumun geçerliliği istatistiksel olarak da Şekil 4.9 ile doğrulanmıştır. Enzimatik işlemden önce yapılan alkali işlemin renk derinliği üzerindeki etkisi incelendiğinde alkali işlemin renk derinliğini arttırmadığını ve hatta olumsuz yönde etkilediği Şekil 4.7'nin Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 ile kıyaslaması ortaya çıkarmıştır.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,058[a]	2	,029	290,000	,041
Intercept	,240	1	,240	2401,000	,013
NaOH.kons	,058	1	,058	576,000	,027
Alkali.Is.Sart	,000	1	,000	4,000	,295
Error	,000	1	,000		
Total	,298	4			
Corrected Total	,058	3			

a. R Squared = ,998 (Adjusted R Squared = ,995)

Şekil 4.9. Alkali işlemden sonra enzimlerin kombine kullanımıyla modifiye edilen ve reaktif boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

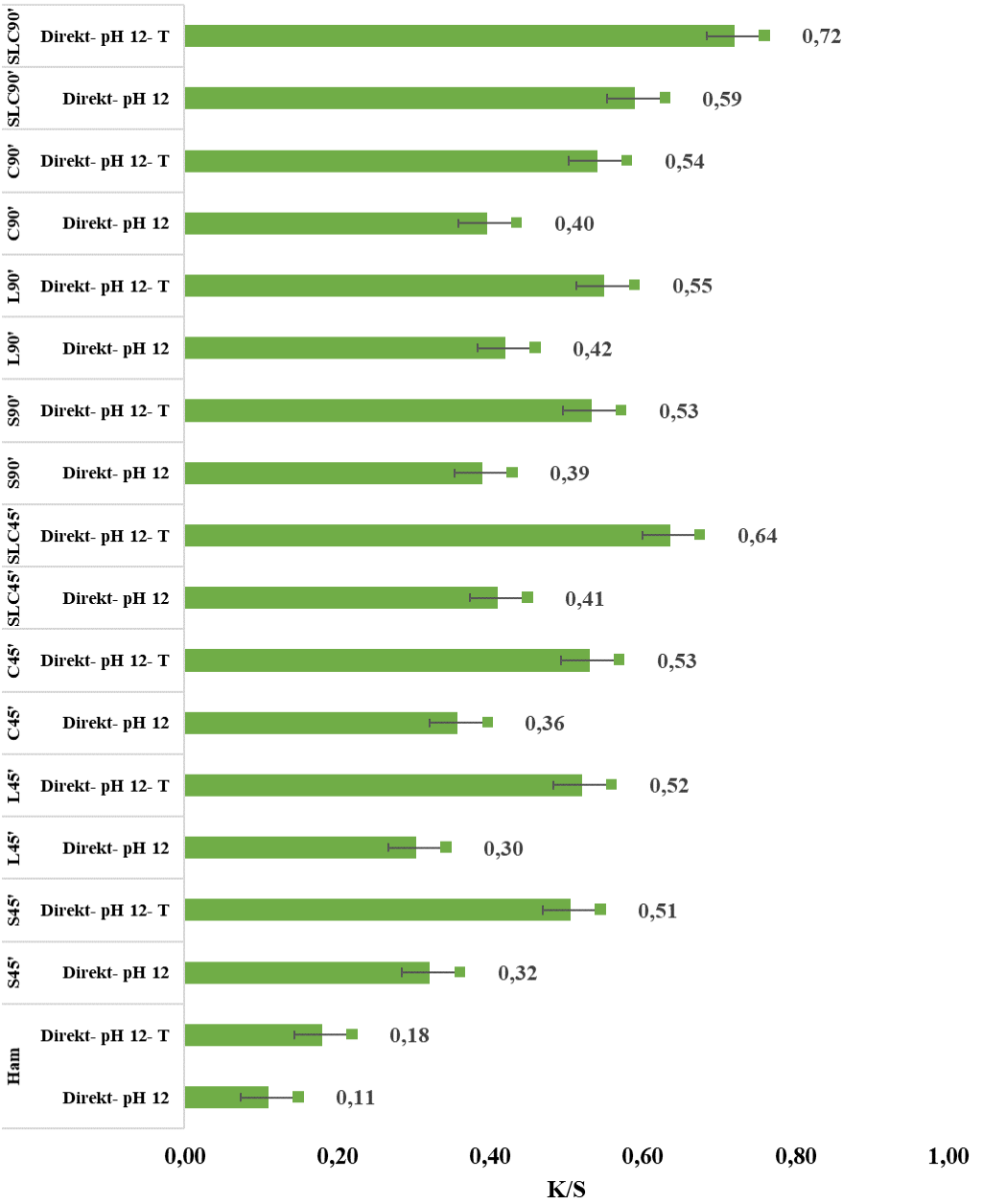
Direkt boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.10'da sırasıyla farklı sürelerde enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.8. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Direkt- pH 12**	77,71 ± 0,21	15,17 ± 0,22	-0,09 ± 0,14	15,17 ± 0,10	358,72 ± 0,16
S45'	**Direkt- pH 12- T**	74,20 ± 0,12	15,44 ± 0,20	-1,93 ± 0,08	15,56 ± 0,24	357,41 ± 0,28
L45'	**Direkt- pH 12**	79,22 ± 0,31	15,55 ± 0,21	-0,15 ± 0,11	15,55 ± 0,10	356,26 ± 0,23
L45'	**Direkt- pH 12- T**	73,22 ± 0,35	15,69 ± 0,16	-1,80 ± 0,19	15,79 ± 0,15	354,43 ± 0,28
C45'	**Direkt- pH 12**	79,31 ± 0,24	15,40 ± 0,15	-0,10 ± 0,12	15,40 ± 0,06	353,08 ± 0,22
C45'	**Direkt- pH 12- T**	75,27 ± 0,33	15,93 ± 0,15	-1,87 ± 0,22	16,04 ± 0,24	354,74 ± 0,16
SLC45'	**Direkt- pH 12**	76,04 ± 0,22	16,24 ± 0,19	-1,62 ± 0,11	16,32 ± 0,13	354,39 ± 0,24
SLC45'	**Direkt- pH 12- T**	73,06 ± 0,22	16,58 ± 0,07	-2,28 ± 0,14	16,74 ± 0,15	352,40 ± 0,26
S90'	**Direkt- pH 12**	76,95 ± 0,21	16,37 ± 0,29	-1,08 ± 0,09	16,41 ± 0,24	357,06 ± 0,08
S90'	**Direkt- pH 12- T**	73,73 ± 0,09	16,57 ± 0,24	-2,53 ± 0,10	16,76 ± 0,14	352,80 ± 0,18
L90'	**Direkt- pH 12**	75,89 ± 0,25	16,36 ± 0,22	-1,03 ± 0,16	16,39 ± 0,16	353,92 ± 0,22
L90'	**Direkt- pH 12- T**	73,09 ± 0,26	16,41 ± 0,10	-2,65 ± 0,13	16,62 ± 0,08	354,81 ± 0,26
C90'	**Direkt- pH 12**	76,08 ± 0,10	16,08 ± 0,09	-1,09 ± 0,11	16,12 ± 0,20	355,98 ± 0,27
C90'	**Direkt- pH 12- T**	72,34 ± 0,21	16,63 ± 0,09	-2,67 ± 0,16	16,84 ± 0,13	356,97 ± 0,21
SLC90'	**Direkt- pH 12**	75,10 ± 0,23	16,94 ± 0,14	-1,72 ± 0,11	17,03 ± 0,25	354,47 ± 0,22
SLC90'	**Direkt- pH 12- T**	69,60 ± 0,19	17,08 ± 0,25	-2,74 ± 0,13	17,30 ± 0,26	352,68 ± 0,21
Ham	**Direkt- pH 12**	81,16 ± 0,06	4,81 ± 0,06	4,54 ± 0,21	6,61 ± 0,05	12,79 ± 0,15
	Direkt- pH 12- T	80,58 ± 0,09	4,99 ± 0,13	4,62 ± 0,21	6,80 ± 0,17	10,17 ± 0,12

Boyamalardan önce yapılan enzimatik işlemlerin renk koordinatları üzerindeki etkileri incelendiğinde enzimatik işlemlerin renklerin koyuluğunu, doygunluğunu, kırmızılığını arttırdığı ortaya çıkmıştır. b* eksenindeki etkileri ise rengin sarı eksen üzerindeki koordinatından mavi eksen üzerindeki koordinatına gri nokta sınırından geçerek yer değiştirmesi şeklinde olduğu görülmüştür. Enzimlerin tekli halde kullanımlarının etkilerinin ve etki derecelerinin benzer olduğu görülmüştür. Boyama banyolarındaki tuz varlığı, enzimatik işlem süresinin artması ve enzimlerin kombine halde kullanılmaları renk koordinatlarındaki en büyük değişimi ortaya çıkarmıştır. En doygun, koyu ve kırmızıda renkler doksan dakikalık kombine enzimatik işlemden sonra tuzlu ortamda boyanan numunelerden alınmıştır.

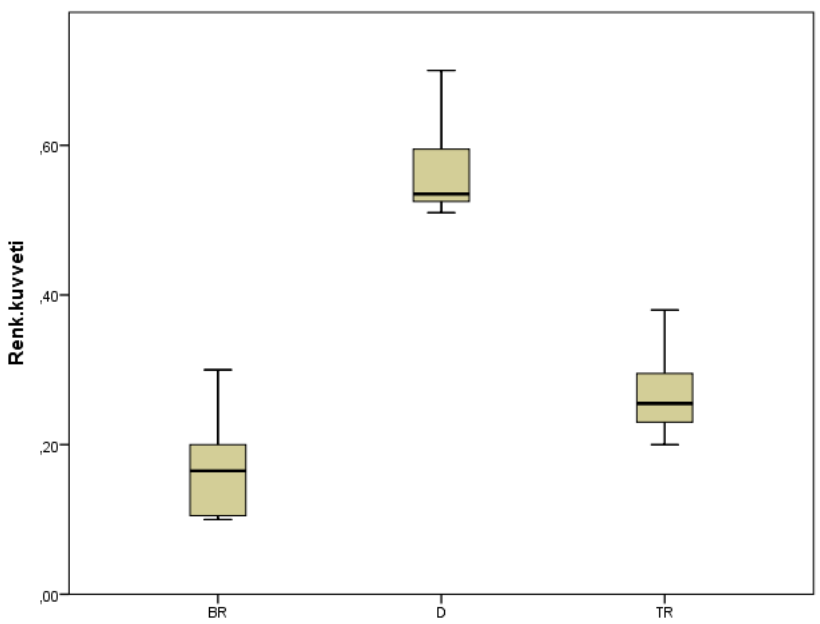


Şekil 4.10. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

Direkt boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin renk derinliği üzerindeki etkisi incelendiğinde enzimlerin renk derinliklerini en az %60 oranında arttırdığı görülmüştür. Enzimlerin her birinin renk derinliklerine etkisi benzer seviyelerde olmuştur. Renk kuvvetleri enzimlerin kombine halde kullanılması ve enzimatik işlem süresinin artması

ile artış göstermiştir. Bu artışların boyamaların tuzlu ortamda yapılmasıyla daha da belirgin hale geldiği görülmüştür. Dolayısıyla en yüksek renk derinlikleri doksan dakika kombine enzimatik işlem gören ve tuzlu ortamda boyanan numunelerden alındığı görülmüştür. Enzimatik işlem devamında reaktif boyarmaddelerle yapılan boyamalardan (bkz. Şekil 4.1, 4.2, 4.3) direkt boyamalara göre daha düşük renk derinlikleri elde edilmiştir.

Şekil 4.11'de enzimatik işlem gören %100 PET kumaş numunelerinin reaktif ve direkt boyamalarına ait renk kuvvetlerinin kıyaslaması görsel olarak kutu diyagramı ile verilmiştir. Boyar madeler TR, BR ve D kısaltmaları ile verilmiştir.



Şekil 4.11. Enzimatik modifikasyon devamında reaktif ve direkt boyarmaddelerle tuzlu ortamda boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait kutu diyagramı

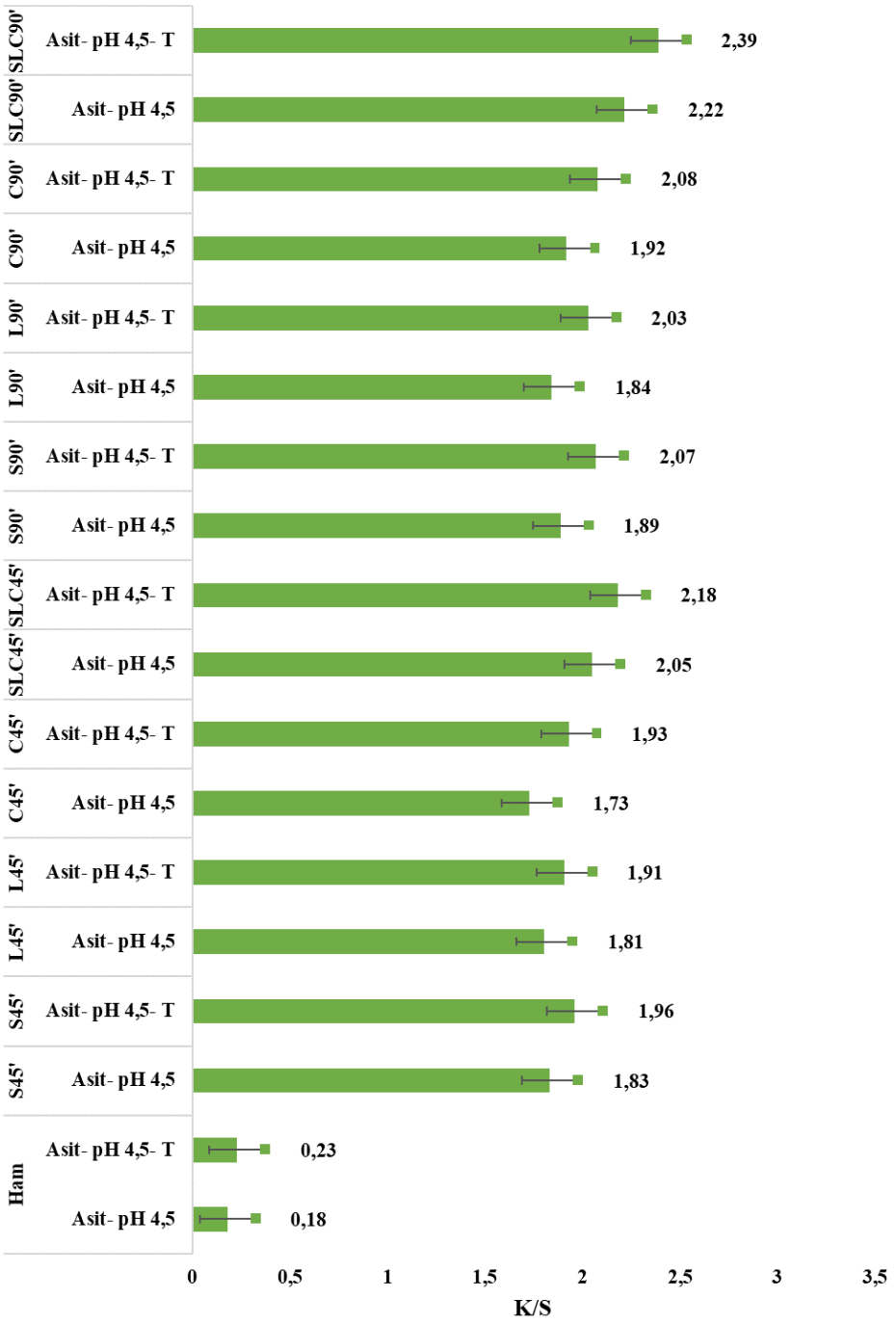
Asit boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Çizelge 4.9 ve Şekil 4.12'de sırasıyla farklı sürelerde enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların asit boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Asit- pH 4,5**	75,69 ± 0,11	24,88 ± 0,30	8,20 ± 0,24	26,20 ± 0,09	16,18 ± 0,24
S45'	**Asit- pH 4,5- T**	73,26 ± 0,30	28,44 ± 0,27	8,01 ± 0,19	29,55 ± 0,06	14,89 ± 0,23
L45'	**Asit- pH 4,5**	76,30 ± 0,16	24,55 ± 0,25	8,29 ± 0,14	25,91 ± 0,22	16,59 ± 0,24
L45'	**Asit- pH 4,5- T**	71,70 ± 0,25	27,02 ± 0,27	7,88 ± 0,27	28,15 ± 0,14	14,93 ± 0,08
C45'	**Asit- pH 4,5**	77,20 ± 0,24	23,72 ± 0,14	8,84 ± 0,22	25,31 ± 0,25	15,58 ± 0,23
C45'	**Asit- pH 4,5- T**	73,05 ± 0,20	27,94 ± 0,15	7,29 ± 0,11	28,88 ± 0,19	14,72 ± 0,20
SLC45'	**Asit- pH 4,5**	71,15 ± 0,12	28,24 ± 0,21	7,02 ± 0,21	29,10 ± 0,05	13,66 ± 0,19
SLC45'	**Asit- pH 4,5- T**	69,54 ± 0,22	32,07 ± 0,15	6,95 ± 0,06	32,81 ± 0,15	13,27 ± 0,22
S90'	**Asit- pH 4,5**	71,97 ± 0,11	28,83 ± 0,28	7,89 ± 0,06	29,89 ± 0,21	14,35 ± 0,20
S90'	**Asit- pH 4,5- T**	69,93 ± 0,16	30,77 ± 0,08	7,06 ± 0,30	31,57 ± 0,13	12,51 ± 0,29
L90'	**Asit- pH 4,5**	70,78 ± 0,11	28,66 ± 0,18	8,08 ± 0,15	29,78 ± 0,19	14,18 ± 0,29
L90'	**Asit- pH 4,5- T**	70,52 ± 0,14	29,84 ± 0,09	6,97 ± 0,22	30,64 ± 0,14	12,68 ± 0,08
C90'	**Asit- pH 4,5**	72,23 ± 0,07	28,03 ± 0,24	6,70 ± 0,08	28,82 ± 0,16	13,44 ± 0,09
C90'	**Asit- pH 4,5- T**	70,61 ± 0,12	29,84 ± 0,13	6,31 ± 0,14	30,50 ± 0,08	11,83 ± 0,24
SLC90'	**Asit- pH 4,5**	69,17 ± 0,22	31,54 ± 0,29	6,06 ± 0,27	32,12 ± 0,25	11,64 ± 0,12
SLC90'	**Asit- pH 4,5- T**	68,74 ± 0,27	33,29 ± 0,09	5,11 ± 0,30	33,68 ± 0,14	11,12 ± 0,09
Ham	**Asit- pH 4,5**	89,51 ± 0,11	4,92 ± 0,22	8,75 ± 0,12	10,04 ± 0,13	23,13 ± 0,10
	Asit- pH 4,5- T	88,33 ± 0,14	5,15 ± 0,20	10,40 ± 0,19	11,61 ± 0,17	21,37 ± 0,12

Asit boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin renklerin koyuluğunu, doygunluğunu, kırmızılığını arttırdığı, sarılığını ise azalttığı görülmüştür. Üç farklı enzimin renk koordinatları üzerindeki etkilerinin ve etki seviyelerinin benzer olduğu görülmüştür. Enzimlerin kombine halde kullanılması ve artan uygulama süreleri bu değişimleri arttırmıştır. Boyama banyolarına tuz ilavesi de bu değişimin artmasına katkı sağlamıştır. En koyu, doygun ve kırmızıda renkler enzimlerin kombine halde kullanıldığı banyoda doksan dakika işlem gören ve tuzlu ortamda yapılan boyanan numunelerden alınmıştır.



Şekil 4.12. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

Asit boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin PET kumaş numunelerinin asit boyarmadde ile boyanabilirliğini arttırdığı ve artışın da her bir enzim için benzer

seviyelerde olduğu görülmüştür. Bu artış enzimlerin kombine halde kullanılmaları ve artan enzimatik işlem süreleri ile daha da fazla olmuştur. Boyama banyosuna ilave edilen tuz da bu artışa katkı sağlamıştır. Diğer boyamalarda olduğu gibi asit boyamalarda da doksan dakika kombine enzimatik işlem gören ve tuz içeren boyama banyolarında boyanan numunelerden en yüksek renk derinliği alınmıştır. Enzimatik işlem devamında farklı boyarmaddelerle yapılan boyamaların renk derinlikleri kıyaslandığında (bkz. Şekil 4.1,4.2, 4.3, 4.10) asit boyama sonrasında en yüksek renk kuvvetlerinin alındığı görülmüştür.

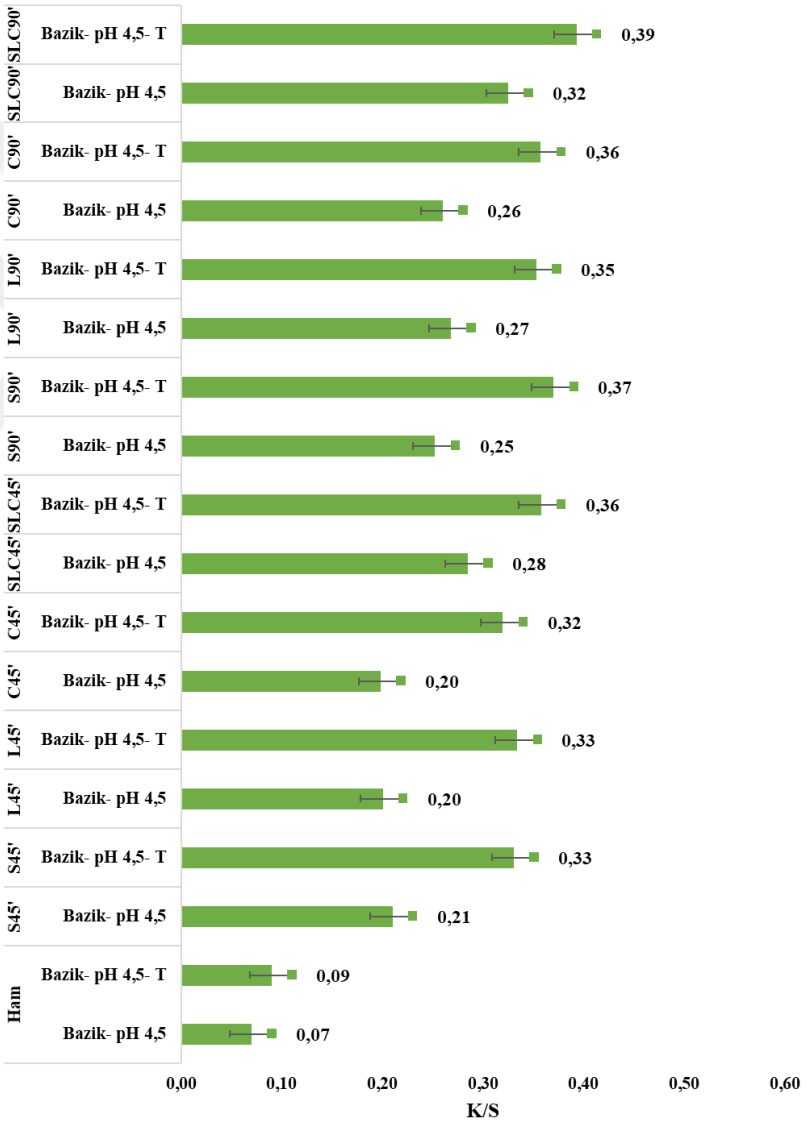
Bazik boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13'te sırasıyla farklı sürelerde enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.10. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunlerine ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Bazik- pH 4,5**	78,41 ± 0,12	13,79 ± 0,11	-4,42 ± 0,09	14,48 ± 0,07	355,34 ± 0,20
S45'	**Bazik- pH 4,5- T**	76,11 ± 0,20	14,53 ± 0,12	-5,14 ± 0,10	15,41 ± 0,28	354,66 ± 0,19
L45'	**Bazik- pH 4,5**	79,49 ± 0,20	13,77 ± 0,22	-4,53 ± 0,14	14,50 ± 0,20	355,39 ± 0,13
L45'	**Bazik- pH 4,5- T**	76,45 ± 0,14	14,24 ± 0,25	-5,27 ± 0,09	15,18 ± 0,07	354,42 ± 0,12
C45'	**Bazik- pH 4,5**	79,05 ± 0,16	13,10 ± 0,12	-4,59 ± 0,12	13,88 ± 0,10	355,38 ± 0,12
C45'	**Bazik- pH 4,5- T**	76,39 ± 0,15	14,19 ± 0,17	-5,31 ± 0,10	15,15 ± 0,17	354,77 ± 0,19
SLC45'	**Bazik- pH 4,5**	77,65 ± 0,27	14,94 ± 0,12	-5,37 ± 0,13	15,88 ± 0,16	354,40 ± 0,18
SLC45'	**Bazik- pH 4,5- T**	75,31 ± 0,18	15,82 ± 0,14	-6,42 ± 0,22	17,07 ± 0,16	354,21 ± 0,15
S90'	**Bazik- pH 4,5**	77,28 ± 0,13	14,10 ± 0,23	-5,18 ± 0,11	15,02 ± 0,07	354,22 ± 0,17
S90'	**Bazik- pH 4,5- T**	74,98 ± 0,15	15,40 ± 0,12	-6,56 ± 0,08	16,74 ± 0,06	353,04 ± 0,12
L90'	**Bazik- pH 4,5**	77,24 ± 0,19	14,21 ± 0,19	-5,16 ± 0,20	15,12 ± 0,27	354,24 ± 0,18
L90'	**Bazik- pH 4,5- T**	74,95 ± 0,17	15,44 ± 0,12	-6,72 ± 0,13	16,84 ± 0,17	353,74 ± 0,11
C90'	**Bazik- pH 4,5**	77,97 ± 0,11	14,67 ± 0,13	-5,17 ± 0,08	15,55 ± 0,12	354,23 ± 0,10
C90'	**Bazik- pH 4,5- T**	74,83 ± 0,31	15,62 ± 0,18	-6,64 ± 0,11	16,97 ± 0,17	353,71 ± 0,22
SLC90'	**Bazik- pH 4,5**	76,54 ± 0,22	18,19 ± 0,21	-5,83 ± 0,14	19,10 ± 0,30	353,21 ± 0,20
SLC90'	**Bazik- pH 4,5- T**	73,35 ± 0,18	19,32 ± 0,16	-7,07 ± 0,11	20,57 ± 0,19	352,75 ± 0,13
Ham	**Bazik- pH 4,5**	84,39 ± 0,26	2,44 ± 0,13	-3,84 ± 0,26	4,55 ± 0,26	356,27 ± 0,28
	Bazik- pH 4,5- T	84,16 ± 0,28	2,48 ± 0,21	-4,03 ± 0,14	4,73 ± 0,27	355,06 ± 0,22

Enzimatik işlemlerin PET kumaşların bazik boyanma davranışları üzerindeki etkileri incelendiğinde enzimatik işlemden sonra boyanan numunelerin renklerinin koyulaştığı ve doygunlaştığı görülmüştür. Bu değişimlere ilave olarak renkler kırmızıya ve maviye doğru kaymıştır. Enzimlerin tekli halde kullanımlarının renk koordinatları üzerindeki etkilerinin ve etki derecelerinin benzer olduğu görülmüştür. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılmaları ve boyama banyolarına tuz ilavesi de daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alınmasını sağladığı ortaya çıkmıştır.

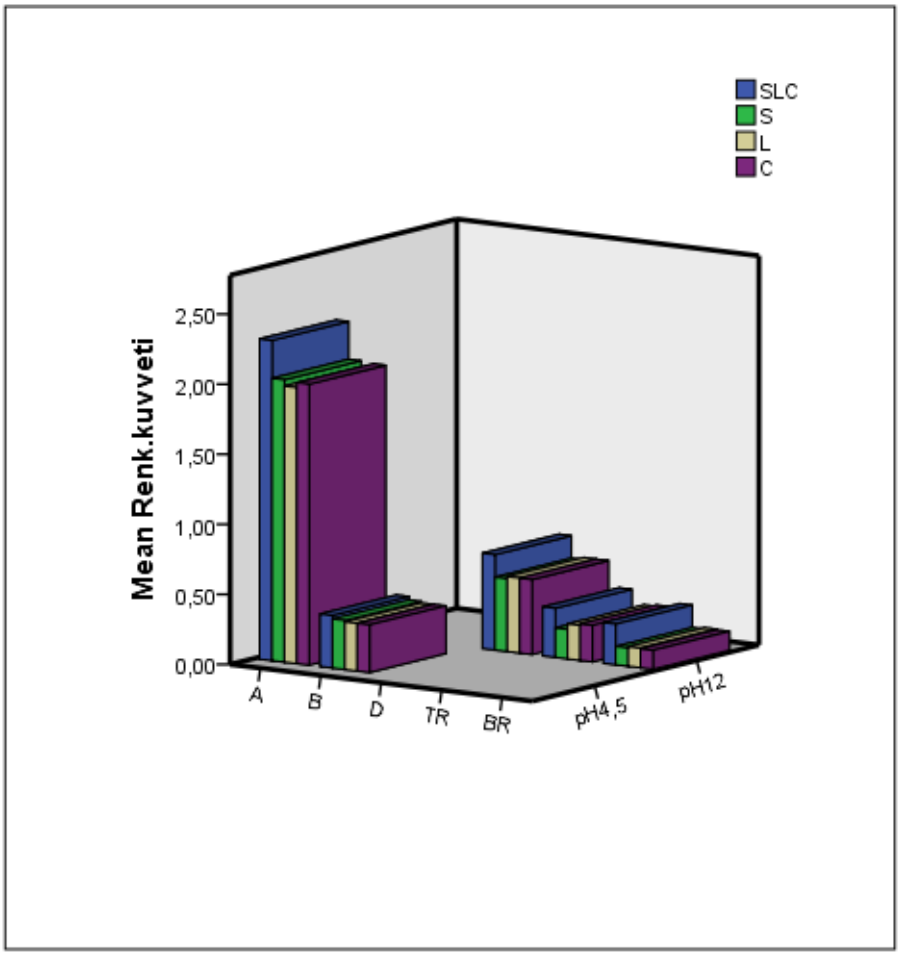


Şekil 4.13. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan %100 PET kumaş numunlerine ait renk kuvvetleri

Enzimatik işlemden sonra yapılan bazik boyamanın renk kuvveti değerleri incelendiğinde enzimlerin renk kuvvetlerini arttırdığı ortaya çıkmıştır. Bu artış her bir enzim için benzer seviyedeyken, enzimlerin kombine olarak kullanılmaları bu artıştaki farkı artırarak en yüksek değerlerin alınmasını sağlamıştır. Renk derinliğinin artmasına enzimatik işlem süresinin artması ve boyama banyolarına tuz ilavesi de katkı sağlamıştır. En yüksek renk kuvvetleri enzimlerle kombine olarak doksan dakika muameleye tabi tutulan ve tuzlu ortamda boyanan numunelerden elde edilmiştir.

Boyamadan önce yapılan enzim modifikasyonlarının renk derinliklerini arttırması enzimatik hidroliz sonucunda lif yüzeyinde oluşan hidroksil ve karboksil gruplarının (Lee ve Song 2010, O'Neill ve Cavaco-Paulo 2004) daha yüksek miktarda boyarmadde molekülleri bağlanması ile açıklanabilir.

%100 PET kumaşların enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle, farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında tuz varlığında boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler TR, BR, D, A ve B; enzimler ise S, L ve C kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.14. %100 PET kumaşların enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Genel istatistiksel değerlendirme

Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine (bkz. Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.10, 4.12, 4.13) ait istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.15'te, bu prosesteki enzimlere ve boyarmaddelere ait S-N-K testleri ise Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	38,586[a]	9	4,287	1393,990	,000
Intercept	31,777	1	31,777	10332,010	,000
Enzim	,313	3	,104	33,904	,000
Enz.Is.Suresi	,091	1	,091	29,628	,000
Bm	37,936	4	9,484	3083,613	,000
Tuz	,246	1	,246	80,121	,000
Error	,215	70	,003		
Total	70,579	80			
Corrected Total	38,802	79			

a. R Squared = ,994 (Adjusted R Squared = ,994)

Şekil 4.15. Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

S,L,C,SLC	N	Subset 1	Subset 2
L	20	,5920	
S	20	,5930	
C	20	,5975	
SLC	20		,7385
Sig.		,742	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,001.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 20,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.16. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında enzimlere ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

TR,BR,D,A,B	N	Subset 1	2	3	4	5
BR	16	,1569				
TR	16		,2213			
B	16			,3000		
D	16				,4831	
A	16					1,9900
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

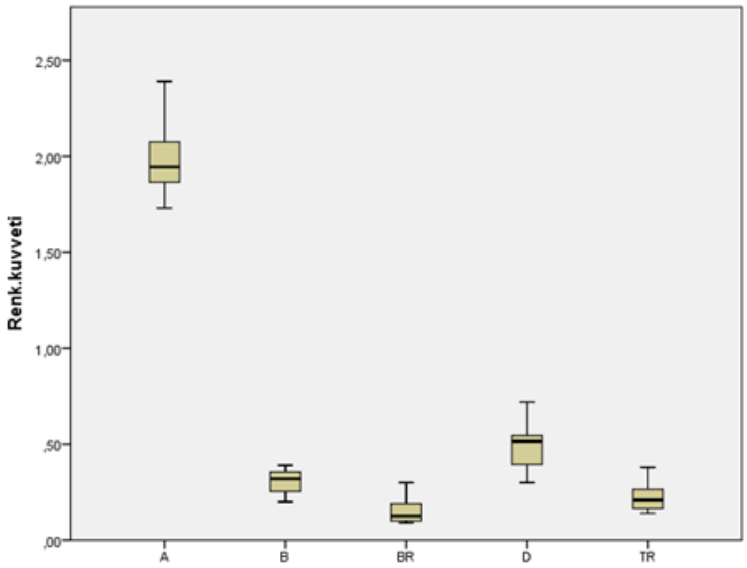
Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,003.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 16,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.17. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında farklı boyarmaddelere ait S-N-K testi

Enzimlerin, enzimatik işlem sürelerinin, boyarmaddelerin ve banyodaki tuzun renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin anlamlı olduğu, her bir boyarmaddenin renk kuvvetleri değerlendirmesinde de belirtilmiş olsa da, Şekil 4.15 ile istatistiksel olarak ortaya çıkmıştır. S, L ve C enzimlerinin renk derinliklerindeki etkileri arasındaki farkların anlamlı olmadığı; ancak kombine enzimatik işlemin renk derinliği üzerinde anlamlı farklılık yarattığı ve enzimlerin tekli kullanımlarına göre daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağladığı Şekil 4.16'da verilen S-N-K post hoc testi ile gösterilmiştir. Şekil 4.17, farklı boyarmaddelerle farklı koşullarda yapılan boyamaların renk kuvvetlerinin %5 anlamlılık seviyesinde birbirlerinden farklı olduğunu ve en yüksek renk derinliklerinin asit boyamadan, en düşük değerlerin ise bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile yapılan boyamadan alındığını istatistiksel olarak da kanıtlamıştır. Farklı boyamalardan elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farklar Şekil 4.18'de verilen kutu diyagramı ile daha net şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı

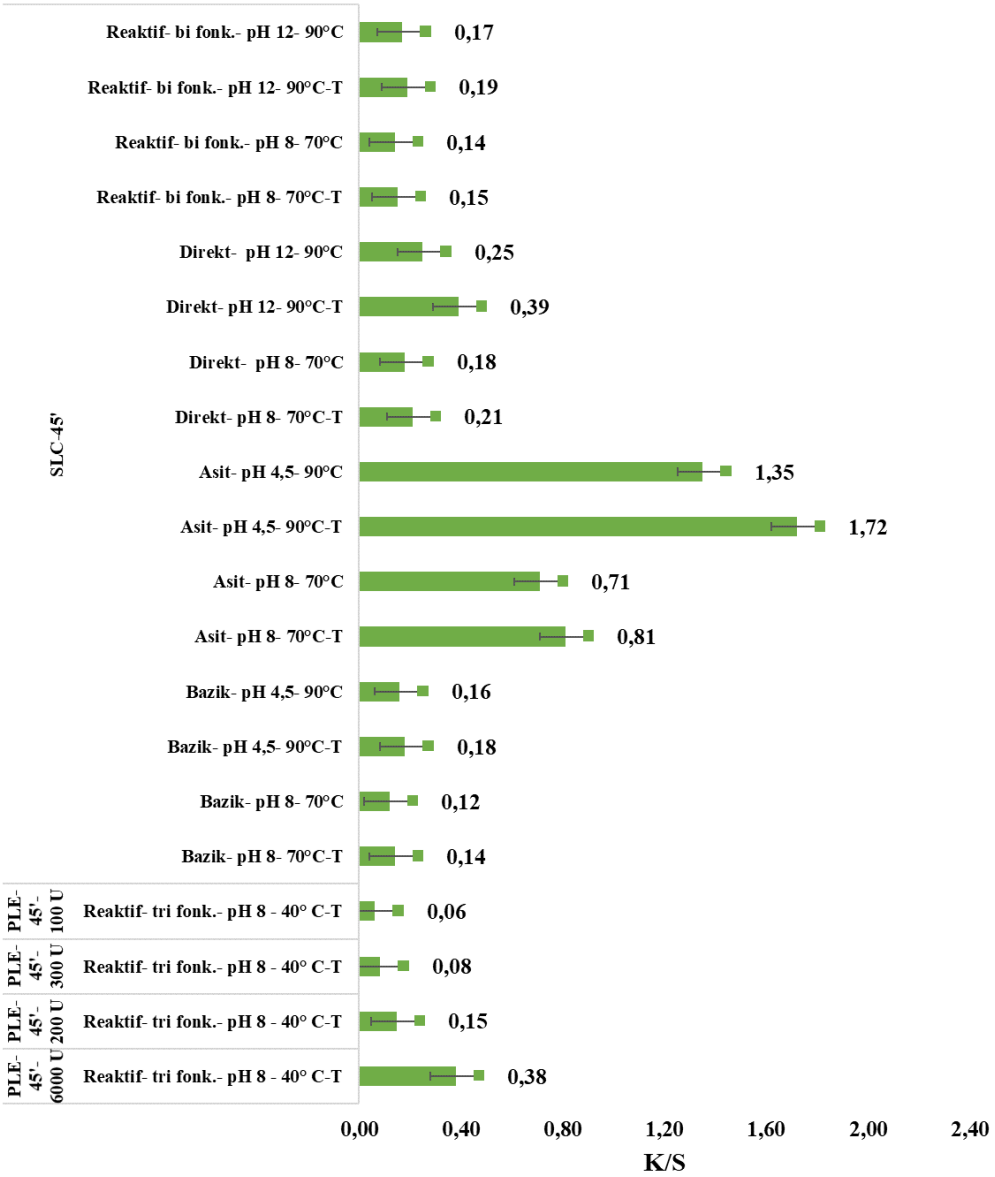
Enzimatik işlem şartlarında yapılan boyamalara ait spektrofotometrik değerler

Enzimatik işlemlerden sonra enzim deaktivasyonu yapılmadan enzimatik şartlarda ve boyarmadde sınıflarının kendi uygulanma şartlarında yapılan boyamalara ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.11 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.11. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik işlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
SLC-45'	**Reaktif- bi fonk.- pH 8- 70°C-T**	85,37 ± 0,23	1,99 ± 0,21	0,86 ± 0,19	2,17 ± 0,09	2,58 ± 0,17
	Reaktif- bi fonk.- pH 8- 70°C	86,46 ± 0,32	1,73 ± 0,18	1,31 ± 0,21	2,16 ± 0,25	2,67 ± 0,22
	Reaktif- bi fonk.- pH 12- 90°C-T	84,78 ± 0,19	4,72 ± 0,12	0,81 ± 0,12	4,79 ± 0,10	1,19 ± 0,11
	Reaktif- bi fonk.- pH 12- 90°C	85,29 ± 0,21	3,35 ± 0,15	1,24 ± 0,17	3,57 ± 0,07	1,52 ± 0,13
	Direkt- pH 8- 70°C-T	86,02 ± 0,11	7,24 ± 0,31	4,89 ± 0,13	8,74 ± 0,15	2,51 ± 0,09
	Direkt- pH 8- 70°C	86,83 ± 0,17	6,83 ± 0,19	4,18 ± 0,11	8,01 ± 0,27	2,80 ± 0,18
	Direkt- pH 12- 90°C-T	84,30 ± 0,12	9,10 ± 0,12	3,85 ± 0,18	9,88 ± 0,21	1,42 ± 0,17
	Direkt- pH 12- 90°C	85,76 ± 0,14	8,97 ± 0,18	2,22 ± 0,22	9,24 ± 0,21	1,49 ± 0,21
	Asit- pH 8- 70°C-T	86,02 ± 0,22	10,09 ± 0,16	2,82 ± 0,11	10,48 ± 0,13	4,04 ± 0,12
	Asit- pH 8- 70°C	86,48 ± 0,13	9,10 ± 0,22	1,57 ± 0,13	9,23 ± 0,21	5,66 ± 0,11
	Asit- pH 4,5- 90°C-T	83,93 ± 0,25	12,34 ± 0,13	1,87 ± 0,12	12,48 ± 0,19	3,50 ± 0,13
	Asit- pH 4,5- 90°C	84,12 ± 0,26	11,21 ± 0,20	1,47 ± 0,10	11,31 ± 0,08	4,37 ± 0,24
	Bazik- pH 8- 70°C-T	83,05 ± 0,12	8,97 ± 0,19	3,22 ± 0,16	9,53 ± 0,08	64,72 ± 0,14
	Bazik- pH 8- 70°C	84,16 ± 0,14	7,72 ± 0,21	3,35 ± 0,12	8,42 ± 0,25	67,48 ± 0,13
	Bazik- pH 4,5- 90°C-T	71,09 ± 0,17	12,85 ± 0,11	1,46 ± 0,10	12,93 ± 0,17	2,41 ± 0,18
	Bazik- pH 4,5- 90°C	72,73 ± 0,19	11,14 ± 0,12	1,76 ± 0,09	11,28 ± 0,25	2,52 ± 0,18
PLE-45'-100 U	**Reaktif- tri fonk.- pH 8 - 40°C-T**	91,01	0,15	4,85	4,85	88,24
PLE-45'-300 U		90,91	0,63	8,33	8,35	85,64
PLE-45'-200 U		89,00	2,27	12,51	12,71	79,73
PLE-45'-6000 U		85,70	5,70	22,35	23,07	75,69

Enzimatik işlemden sonra deaktivasyon yapılmadığı için enzimlerin yüzeyde kaldığı varsayılarak boyamaya etkilerinin incelendiği bu kısımda boyamalar farklı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Her bir boyarmadde kendi uygulama koşullarında, enzimatik koşullardaki kullanımlarına göre daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler vermiştir. Deaktivasyon işlemi yapılmadan boyanan numunelerden, deaktivasyon yapılanlara göre (bkz. Çizelge 4.1, 4.2, 4.8, 4.9, 4.10) daha az doygun, daha açık ve az kırmızıda renkler alınmıştır. Tuzun boyama banyosundaki varlığının boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarındaki kullanımlarının etkilerini daha da belirginleştirdiği görülmüştür.



Şekil 4.19. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

Enzimatik işlemden sonra deaktivasyon yapılmadan farklı şartlarda boyama işlemine tabi tutulan numunelerin renk kuvvetleri incelendiğinde boyarmaddelerin kendi uygulama şartlarında kullanılmaları daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağlamış olsa da bu farkların istatistiksel olarak (Şekil 4.20) anlamlı olmadığı görülmüştür. Renk derinliği üzerinde sadece boyarmaddelerin etkilerinin anlamlı olduğu, boyama sıcaklığının etkisinin ise hesaplanamadığı ortaya çıkmıştır. Asit boyarmadde ile yapılan

boyamalardan alınan renk derinliklerinin diğerlerine göre daha yüksek ve arasındaki farkların anlamlı olduğu Şekil 4.21'de verilen S-N-K testi ile de desteklenmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	3,154[a]	6	,526	14,470	,000
Intercept	3,130	1	3,130	86,145	,000
Boyar.madde	2,159	3	,720	19,810	,000
pH	,107	1	,107	2,952	,120
Sıcaklık	,000	0	.	.	.
Tuz	,032	1	,032	,867	,376
Error	,327	9	,036		
Total	6,431	16			
Corrected Total	3,481	15			

a. R Squared = ,906 (Adjusted R Squared = ,843)

Şekil 4.20. Enzimatik işlem devamında deaktivasyon yapılmadan farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanan kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

BR,D,A,B	N	Subset 1	Subset 2
B	4	,1500	
BR	4	,1625	
D	4	,2575	
A	4		1,1475
Sig.		,714	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,036.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 4,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.21. Enzimatik işlem devamında deaktivasyon yapılmadan farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda gerçekleştirilen boyamalarda boyarmaddelere ait S-N-K testi

Enzim deaktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra boyanan numunelerin renk kuvvetleri (bkz. Şekil 4.1, 4.2, 4.10, 4.12, 4.13) ile deaktivasyon işlemi görmeden boyanan kumaşlarınkine göre daha yüksek çıktığı görülmüş ve arasındaki farkların istatistiksel olarak da anlamlı olduğu Şekil 4.22 ile desteklenmiştir.

ANOVA

Renk.kuvveti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	6,848	3	2,283	21,451	,000
Within Groups	2,128	20	,106		
Total	8,976	23			

Şekil 4.22. Enzim deaktivasyon işleminin %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz

PET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Enzimlerin tekli ve kombine halde kullanılmasıyla farklı sürelerde işlem gören ve devamında farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları sırasıyla Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.12. Enzimatik işlem gören ve farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Enzimatik İşlem		**Boyama**	**Akma**						**Solma**
Enzim	***Süre (dk)***		***Yün***	***Poliakrilik***	***Poliester***	***Naylon***	***Pamuk***	***Asetat***	
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12-T**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12-T**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5-T**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5-T**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5-T**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5-T**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
PLE- 300 U	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
PLE- 1200 U			5	5	5	5	5	5	5
PLE- 6000 U			5	5	5	5	5	5	5
PLE- 7000 U			5	5	5	5	5	5	5
ROE- 2U	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5

Enzimatik işlemlerden sonra reaktif boyarmaddelerle boyamaya tabi tutulan PET numunelerin yıkama karşı renk haslıklarının mükemmel seviyede olduğu görülmüştür. Bu durumun; boyarmaddelerin enzimatik işlemden sonra az miktarda da olsa lif yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplarla bağ yapmasından ya da boyamadan sonraki düşük renk kuvvetlerinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Direkt boyamaların haslık değerleri asit boyamaya kıyasla ½-1½ puan kadar daha yüksek; ancak reaktif boyamalara kıyasla ½ kadar daha düşük çıkmıştır. Asit boyarmadde ile boyanan kumaşlar reaktif ve

direkt ile boyananlara göre daha fazla solmuştur. Bazik boyarmadde ile renklendirilmiş kumaşların akma ve solma değerlerinin yüksek seviyelerde olması reaktif boyamadakine benzer şekilde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.13. Enzimatik işlem gören ve farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Enzimatik İşlem		**Boyama**	**Sürtme**	
Enzim	***Süre (dk)***		***Kuru***	***Yaş***
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12-T**	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12**	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12-T**	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12**	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5-T**	4	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5**	4	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5-T**	4	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5**	4	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5-T**	4	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5**	4	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5-T**	4	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5**	4	3/4
PLE- 300 U	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5
PLE- 1200 U			5	5
PLE- 6000 U			5	5
PLE- 7000 U			5	5
ROE- 2U	**45**	**Reaktif- tri-fonk.-pH12- T**	5	5

Enzimatik işlem gören ve farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların sürtme haslıkları incelendiğinde reaktif boyarmaddelerin kuru ve yaş sürtme değerlerinin benzer ve çok iyi seviyede olduğu görülmüştür. Diğer boyamaların genel olarak kuru sürtme değerlerinin yaş sürtme değerlerinden ½ puan yüksek olduğu ve en düşük yaş sürtme değerlerinin ¾ ile asit ve bazik boyamalara ait olduğu görülmüştür.

Farklı konsantrasyonlardaki enzimler ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile işlemlere tabi tutulan %100 PET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları mükemmel seviyede çıkmıştır.

Çizelge 4.14'te alkali ve enzimatik işlemden sonra reaktif boyanan kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları verilmiştir.

Çizelge 4.14. Reaktif boyamadan önce alkali ve enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Alkali İşlem	**Enzimatik İşlem**	**Boyama**	**Akma**						**Solma**
Alkali (°Bé) - Sıcaklık (°C) - Süre (dk)	***Enzim - Süre (dk) - Enzim kons. (% k.a.ü.)***	***Bm. kons. (% k.a.ü.)***	***Yün***	***Poliakrilik***	***Poliester***	***Naylon***	***Pamuk***	***Asetat***	
20-90-30	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5	5	5	5	5	5
25-90-30	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5	5	5	5	5	5
20-75-45	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5	5	5	5	5	5
25-75-45	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5	5	5	5	5	5
20-75-45	**S - 45 - 5**	**5**	5	5	5	5	5	5	5
	L - 45 - 5		5	5	5	5	5	5	5
	C - 45 - 5		5	5	5	5	5	5	5
	S - 45 - 5	**10**	4/5	5	5	5	4/5	5	5
	L - 45 - 5		4/5	5	5	5	4/5	5	5
	C - 45 - 5		4/5	5	5	5	4/5	5	5
	S - 45 - 15	**5**	5	5	5	5	5	5	5
	L - 45 - 15		5	5	5	5	5	5	5
	C - 45 - 15		5	5	5	5	5	5	5
	S - 45 - 15	**10**	4/5	5	5	5	4/5	5	5
	L - 45 - 15		4/5	5	5	5	4/5	5	5
	C - 45 - 15		4/5	5	5	5	4/5	5	5

Enzimatik işlemden önce yapılan alkali işlemin boyamanın yıkamaya karşı renk haslıkları üzerindeki etkileri Çizelge 4.12'nin Çizelge 4.14 ile karşılaştırılması ile incelenmiş ve alkali işlemin haslıklarda herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı; ancak boyarmadde konsantrasyon artışı ile yün ve pamuk liflerinin ½ puan kadar kirlendiği yorumu yapılmıştır. İyi ve mükemmel seviyedeki haslık değerleri boyamadan sonra alınan düşük renk kuvvetlerinden veya boyarmaddeleri az miktarda da olsa lif yüzeyinde oluşan gruplara kovalent olarak bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.15'te alkali ve enzimatik işlemden sonra reaktif boyanan kumaşların sürtme haslık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.15. Reaktif boyamadan önce alkali ve enzimatik işlem gören %100 PET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Alkali İşlem	**Enzimatik İşlem**	**Boyama**	**Sürtme**	
Alkali (°Bé) - Sıcaklık (°C) - Süre (dk)	***Enzim - Süre (dk) - Enzim kons. (% k.a.ü.)***	***Bm. kons. (% k.a.ü.)***	***Kuru***	***Yaş***
20-90-30	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5
25-90-30	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5
20-75-45	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5
25-75-45	**SLC - 45 - 10**	**5**	5	5
20-75-45	**S - 45 - 5**	**5**	5	5
	L - 45 - 5		5	5
	C - 45 - 5		5	5
	S - 45 - 5	**10**	5	4/5
	L - 45 - 5		5	4/5
	C - 45 - 5		5	4/5
	S - 45 - 15	**5**	5	5
	L - 45 - 15		5	5
	C - 45 - 15		5	5
	S - 45 - 15	**10**	5	4/5
	L - 45 - 15		5	4/5
	C - 45 - 15		5	4/5

Alkali ve enzimatik işlem gören ve reaktif boyarmadde ile renklendirilmiş %100 PET kumaş numunelerin sürtme haslıkları incelendiğinde yaş ve kuru sürtme değerlerinin iyi-mükemmel seviye olduğu; ancak ½ puan kadar azalan yaş sürtme değerlerinin boyarmadde konsantrasyon artışından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.15 karşılaştırıldığında alkali işlemin sürtme haslıkları üzerine olumsuz etki yaratmadığı ortaya çıkmıştır.

Enzimatik işlem gören ve boyamadan önce enzim deaktivasyonu yapılmamış numunelerin yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları sırasıyla Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET numunelerin yıkamaya karşı renk haslıkları

Enzimatik işlem	Boyama	Akma						Solma
		Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
SLC-45'	**Reaktif- bi fonk.- pH 8- 70°C-T**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
	Reaktif- bi fonk.- pH 8- 70°C	5	5	5	5	4/5	5	4/5
	Reaktif- bi fonk.- pH 12- 90°C-T	5	5	5	5	4/5	5	4/5
	Reaktif- bi fonk.- pH 12- 90°C	5	5	5	5	4/5	5	4/5
	Direkt- pH 8- 70°C-T	5	5	5	5	3/4	5	4
	Direkt- pH 8- 70°C	5	5	5	5	3/4	5	4
	Direkt- pH 12- 90°C-T	5	5	5	5	4	5	4
	Direkt- pH 12- 90°C	5	5	5	5	4	5	4
	Asit- pH 8- 70°C-T	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
	Asit- pH 8- 70°C	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
	Asit- pH 4,5- 90°C-T	3	5	5	3	3	5	3
	Asit- pH 4,5- 90°C	3	5	5	3	3	5	3
	Bazik- pH 8- 70°C-T	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4
	Bazik- pH 8- 70°C	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4
	Bazik- pH 4,5- 90°C-T	5	4	5	5	4	5	4
	Bazik- pH 4,5- 90°C	5	4	5	5	4	5	4

Enzimatik işlem şartlarında deaktivasyon yapılmadan boyanan numunelerden, kendi uygulama koşullarında kullanılarak yapılan boyamalara kıyasla ½ puan kadar daha düşük değerler alınmıştır. Bu azalmanın varlığı Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.16 karşılaştırılığında görülmüş; yani enzimatik işlemden sonra deaktivasyon işlemi yapılmadan boyanan numunelerin haslık değerlerinin yıkama yapılanlara göre ½ veya 1 puan kadar daha düşük olduğu görülmüştür. Beklenildiği gibi en yüksek haslık değerleri reaktif boyamadan, en düşükler ise asit boyamalardan alınmıştır. Bazik boyamanın haslık değerlerinin ise direkt boyamalarınki ile benzer seviyelerde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.17. Enzimatik işlemden sonra yıkama yapılmadan boyanan %100 PET numunelerin sürtmeye karşı renk haslıkları

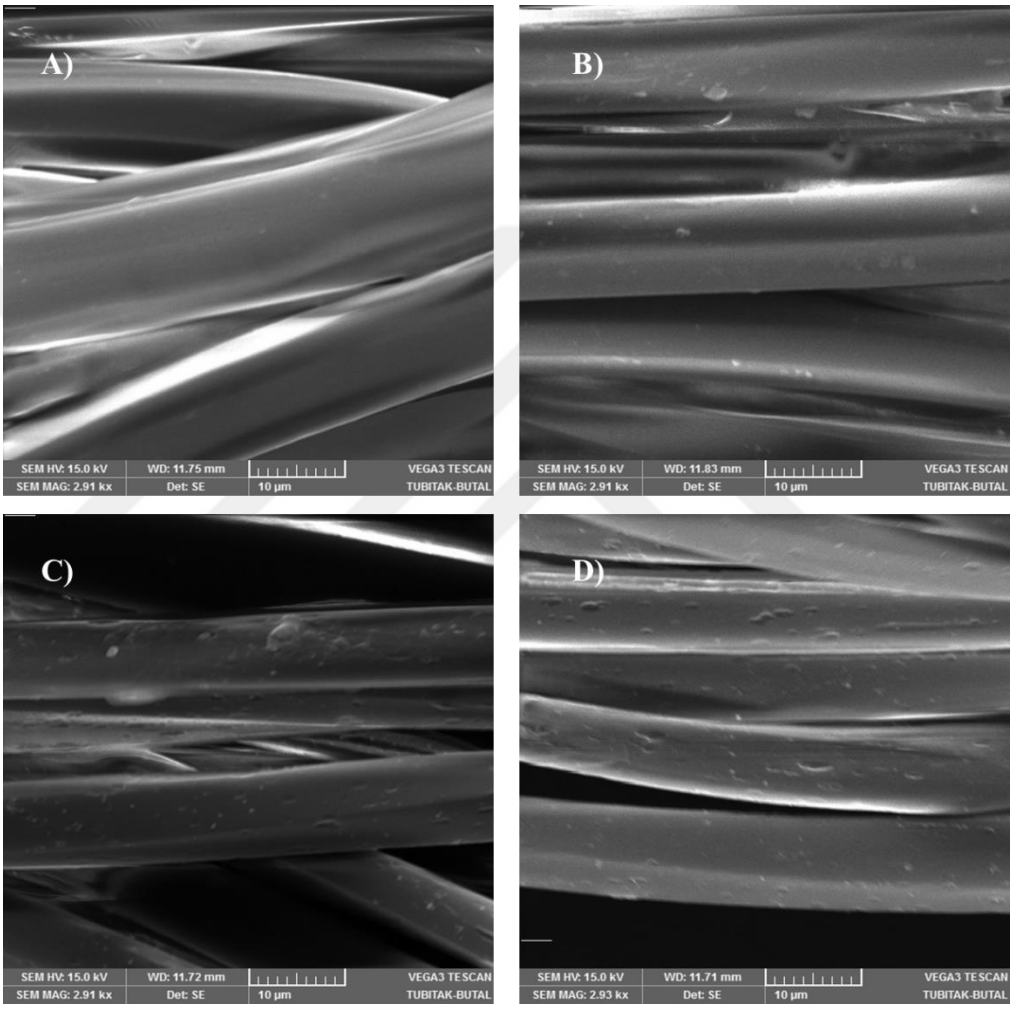
Enzimatik işlem	Boyama	Sürtme	
		Kuru	*Yaş*
SLC-45'	**Reaktif- bi fonk.- pH 8- 70°C-T**	4/5	4
	Reaktif- bi fonk.- pH 8- 70°C	4/5	4
	Reaktif- bi fonk.- pH 12- 90°C-T	4/5	4/5
	Reaktif- bi fonk.- pH 12- 90°C	4/5	4/5
	Direkt- pH 8- 70°C-T	4/5	3/4
	Direkt- pH 8- 70°C	4/5	3/4
	Direkt- pH 12- 90°C-T	4/5	4
	Direkt- pH 12- 90°C	4/5	4
	Asit- pH 8- 70°C-T	3/4	2/3
	Asit- pH 8- 70°C	3/4	2/3
	Asit- pH 4,5- 90°C-T	3/4	3
	Asit- pH 4,5- 90°C	3/4	3
	Bazik- pH 8- 70°C-T	3/4	2/3
	Bazik- pH 8- 70°C	3/4	2/3
	Bazik- pH 4,5- 90°C-T	3/4	3
	Bazik- pH 4,5- 90°C	3/4	3

Enzimatik işlemlerden sonra yıkama yapılmadan ve farklı boyarmaddelerle enzimatik işlem şartlarında boyanan kumaşların sürtme haslıkları, boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılarak yapılan boyamalara kıyasla ½ kadar daha düşük çıkmıştır. Çizelge 4.17'nin genelinden yaş sürtme haslıklarının kuru sürtme haslık değerlerine göre ½ puan kadar düşük olduğu da görülmüştür. Genel olarak en yüksek haslık değerleri reaktif, en düşükler ise asit boyamadan alınmıştır. Enzim deaktivasyon işleminin sürtme haslıkları üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.17 karşılaştırıldığında deaktivasyon işleminin bu değerleri ½ veya 1 puan kadar iyileştirdiği ortaya çıkmıştır.

PET kumaşların taramalı elektron mikroskop görüntülemeleri

Şekil 4.23 ile enzimatik işlem devamında boyamaya tabi tutulan %100 PET numunelerinin bazılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülemede: A) işlem görmemiş (ham), B) kombine enzimatik, C) alkali, D) kombine enzimatik işlem+reaktif

boyama işlemlerine tabi tutulan kumaşlar incelenmiştir. Kombine enzimatik işlem S+L+C enzimlerinin %15 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanılmalarıyla pH 8'de 70 °C'de 90 dk gerçekleştirilmiştir. Alkali işlem 20°Bé konsantrasyondaki NaOH ile 75 °C'de 45 dk yapılmıştır. Reaktif boyamalar ise bi-fonksiyonel boyarmaddenin %10 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanımı ile 90 °C'de 60 dk (bkz. Şekil 3.12) gerçekleştirilmiştir.



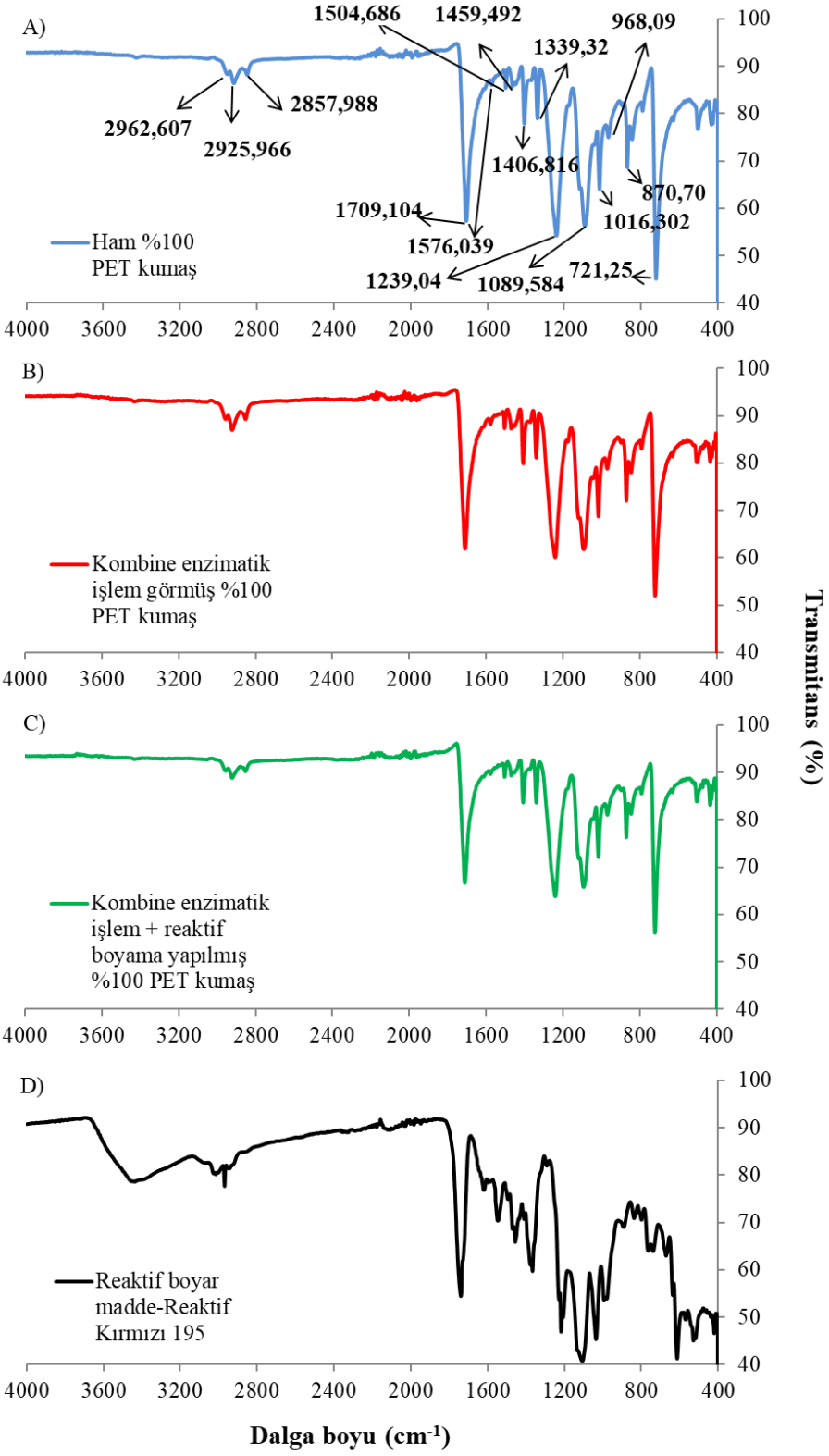
Şekil 4.23. %100 PET kumaşlara ait SEM görüntüleri: A) işlem görmemiş, B) kombine enzimatik, C) alkali, D) kombine enzimatik işlem+reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan kumaşlar

Enzimatik modifikasyona tabi tutulan numunenin lif yüzeylerinde (B) kısmi soyulmalar ve partiküller şeklinde yapılar görülmüştür. Alkali işlemin lif yüzeyinde (C) meydana

getirdiği deformasyon oyuklar şeklinde olmuş ve oyuklarla oluşan bu kayıplar alkali işlemden sonra ağırlık ve mukavemet değerlerine azalma şeklinde yansımıştır (bkz. Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6). Enzimatik işlemden sonra reaktif boyarmadde ile boyanan numunenin lif yüzeylerindeki (D) partikül miktarlarının sadece enzimatik işlem görenlere kıyasla arttığı ve dağılımlarının da daha homojen olduğu görülmüştür.

PET kumaşların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR-ATR) ve Raman spektroskopileri

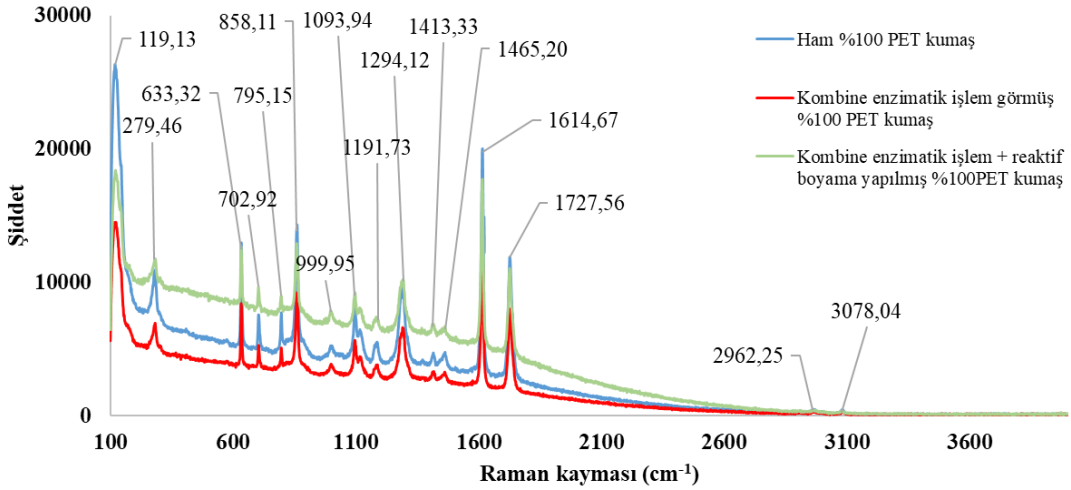
Şekil 4.24'te bazı %100 PET numunelerine ait FTIR-ATR spektrumları verilmiştir. Şekilde sırasıyla: A) ham, B) kombine enzimatik, C) kombine enzimatik işlem+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile boyama işlemlerine tabi tutulan numunelerinin ve D) boyarmaddenin spektrumları verilmiştir. Bu analizdeki kombine enzimatik işlem S+L+C enzimlerinin %15 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanılmalarıyla pH 8'de 70 °C'de 90 dk, boyama ise bi-fonksiyonel boyarmaddenin %10 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanımı ile 90 °C'de 60 dk yapılmıştır.



Şekil 4.24. Enzimatik ve/veya boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerinin FTIR spektrumları

Ham ve işlem görmüş PET numuneler benzer noktalarda karakteristik grup pikleri göstermişlerdir. Bu numuneler ortak olarak C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri (2962, 2925 ve 2857 cm–1), karboksilik asit C=O gerilme titreşimi (1709 cm-1), fenil halkası C=C gerilme titreşimi(1576 ve 1504 cm–1), C-O gerilme titreşimi (1459 cm-1), etilen glikol segmentlerinin eğilme titreşimleri (1406 ve 1339 cm-1), teraftlat grup (1239 cm-1), metilen grup ve ester C-O titreşimleri (1089 ve 1016 cm-1), aromatik halka 1,2,4,5 tetra yer değiştirme (968 ve 870 cm-1), polar ester grupları ve benzen halkası arasındaki etkileşimler (712 cm-1) için pikler vermiştir (Chen ve diğerleri, 2013, Edge ve diğerleri, 1996, Dos Santos Pereira ve diğerleri, 2017). Enzimatik modifikasyon ve boyama işlemlerine tabi tutulan numunelerin bütün piklerinin işlem görmemiş PET kumaşınki ile çakışması lif yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin, renk kuvvetlerinden de anlaşılabileceği gibi, ufak miktarlarda olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu durumun temel kaynağının ise poliesterin sıkı moleküler üstü ve inert kimyasal yapısı olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Kızılötesi (IR) spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına ve soğrulan bu enerji ile dipol momente sahip moleküllerin bağlarının titreşmesi sebep olur. Raman spektroskopisi ise titreşim sırasında değişen bağ kutuplaşmasıyla ışığın saçılmasıyla çalışır. Bu sebeple kızılötesi-aktifliği olmayan molekül eğer kutuplaşma değişimi gerçekleştirebiliyorsa Raman-aktif özellik gösterir. Bundan dolayı FTIR ve Raman yöntemleri birbirlerini tamamlayıcısıdır. Bu çalışmada enzimatik modifikasyon ve boyama işlemi görmüş kumaşların FTIR spektroskopisinden beklenen sonuçların alınamaması üzerine bu numuneler Raman spektroskopisinde de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Enzimatik ve/veya boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET kumaş numunelerinin Raman spektrumları

Raman spektroskopisinde de FTIR'da olduğu gibi işlem görmüş ve görmemiş PET numunelerinin Raman spektrumları örtüşmüştür. Bu numunelerin Raman spektrumları aromatik C-H bağlarını (3078 cm^{-1}), oksijen atomlarına bağlı metilen gruplarını (2962 cm^{-1}), C=O gerilme titreşimlerini (1727 cm^{-1}), benzen halkalarını (1614 cm^{-1}), CH_2 ve OCH eğilme titreşimlerini (1465 cm^{-1}), CCH ve OCH eğilme titreşimlerini (1413 cm^{-1}), C(O)-O gerilme titreşimlerini (1294 cm^{-1}), halkadaki C-H eğilme ve C-C gerilme titreşimlerini (1191 cm^{-1}), ester C(O)-O ve etilen glikol C-C bağlarını (1093 cm^{-1}) göstermiştir (Na ve diğerleri, 2015; Rebollar ve diğerleri, 2014). 900 cm^{-1} altındaki absorpsiyon pikleri ise benzen halkası üzerindeki hidrojen bağlarını ve C-H eğilme titreşimlerini göstermiştir (Chen 2004). Enzimatik modifiksayon ve boyama işlemi sonrası kumaşların Raman spektrumlarının işlem görmemiş kumaşınki ile örtüşmesi bu işlemlerin etkilerinin sınırlı olduğunu bir kez daha ortaya çıkarmıştır.

4.1.2. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyon sonrası farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının incelenmesi

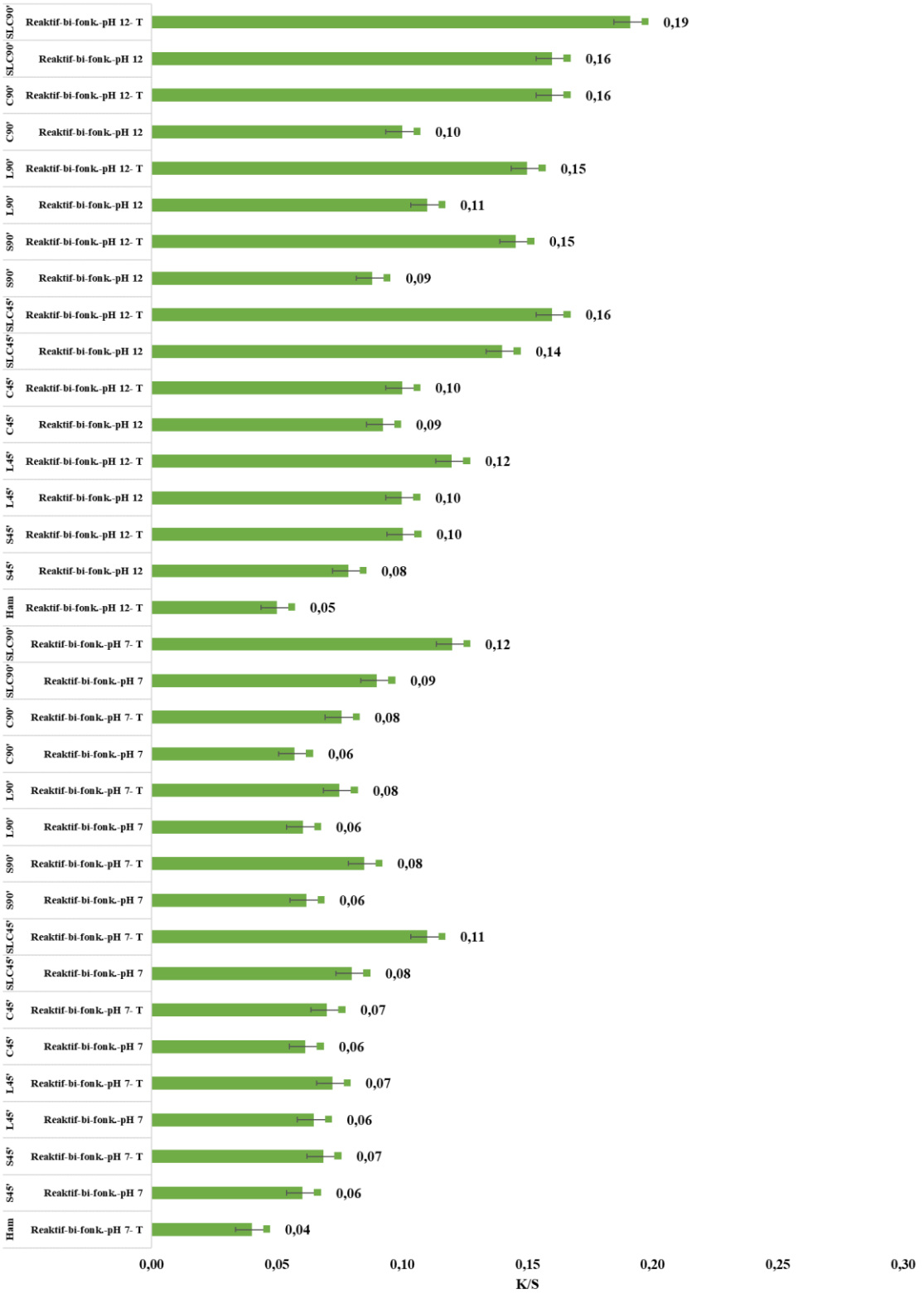
Reaktif boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Enzimatik işlem gören CDPET kumaşların bi-fonksiyonel reaktif boyarmaddeler ile farklı pH değerlerdeki boyamalara ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.18 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.18. Enzimatik işlem gören ve reaktif boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	88,30 ± 0,13	2,18 ± 0,18	0,94 ± 0,21	2,37 ± 0,26	3,43 ± 0,16
S45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	87,36 ± 0,14	3,63 ± 0,10	0,81 ± 0,28	3,72 ± 0,16	2,10 ± 0,23
L45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	88,03 ± 0,17	3,02 ± 0,09	0,91 ± 0,16	3,15 ± 0,21	3,38 ± 0,17
L45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	87,37 ± 0,24	5,36 ± 0,21	0,73 ± 0,11	5,41 ± 0,14	2,08 ± 0,22
C45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	87,76 ± 0,21	3,65 ± 0,26	0,89 ± 0,29	3,76 ± 0,25	3,36 ± 0,09
C45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,97 ± 0,19	5,56 ± 0,28	0,76 ± 0,27	5,61 ± 0,11	2,09 ± 0,25
SLC45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	87,20 ± 0,18	4,33 ± 0,22	0,61 ± 0,15	4,37 ± 0,13	3,16 ± 0,23
SLC45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,11 ± 0,22	6,38 ± 0,14	0,37 ± 0,11	6,39 ± 0,20	2,05 ± 0,15
S90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	86,99 ± 0,21	3,72 ± 0,24	0,87 ± 0,19	3,82 ± 0,07	2,40 ± 0,23
S90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,17 ± 0,19	4,80 ± 0,18	0,76 ± 0,19	4,86 ± 0,20	1,95 ± 0,23
L90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	87,70 ± 0,17	6,42 ± 0,18	0,83 ± 0,18	6,47 ± 0,19	2,37 ± 0,24
L90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	86,30 ± 0,23	7,95 ± 0,19	0,74 ± 0,17	7,98 ± 0,18	1,96 ± 0,18
C90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	86,31 ± 0,15	5,53 ± 0,15	0,84 ± 0,26	5,59 ± 0,13	2,35 ± 0,17
C90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	85,24 ± 0,12	9,19 ± 0,12	0,75± 0,15	9,22 ± 0,13	1,94 ± 0,15
SLC90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12**	84,23 ± 0,19	6,99 ± 0,10	0,76 ± 0,15	7,03 ± 0,19	2,02 ± 0,22
SLC90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	83,68 ± 0,24	9,97 ± 0,18	0,38 ± 0,18	9,98 ± 0,20	1,73 ± 0,14
Ham	**Reaktif-bi-fonk.-pH 12- T**	90,85 ± 0,12	0,35 ± 0,21	0,92 ± 0,21	0,98 ± 0,10	9,29 ± 0,07
S45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	88,70 ± 0,24	0,79 ± 0,16	1,98 ± 0,30	2,13 ± 0,09	6,61 ± 0,19
S45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	87,61 ± 0,25	1,55 ± 0,10	1,52 ± 0,21	2,17 ± 0,15	4,10 ± 0,27
L45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	89,55 ± 0,20	0,61 ± 0,22	1,88 ± 0,18	1,98 ± 0,11	6,58 ± 0,28
L45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	87,97 ± 0,23	1,12 ± 0,26	1,56 ± 0,15	1,92 ± 0,20	4,93 ± 0,17
C45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	87,99 ± 0,14	0,66 ± 0,23	1,93 ± 0,21	2,04 ± 0,05	6,40 ± 0,25
C45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	87,40 ± 0,07	1,48 ± 0,29	1,50 ± 0,07	2,11 ± 0,24	3,40 ± 0,08
SLC45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	87,21 ± 0,28	1,51 ± 0,14	1,69 ± 0,26	2,27 ± 0,08	5,67 ± 0,20
SLC45'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	86,90 ± 0,25	2,67 ± 0,05	1,27 ± 0,19	2,96 ± 0,18	3,26 ± 0,18
S90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	87,30 ± 0,29	1,43 ± 0,21	1,82 ± 0,14	2,31 ± 0,21	5,80 ± 0,12
S90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	86,93 ± 0,17	2,80 ± 0,14	1,47 ± 0,29	3,16 ± 0,09	3,95 ± 0,23
L90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	87,12 ± 0,21	1,39 ± 0,24	1,97 ± 0,22	2,41 ± 0,09	5,86 ± 0,20
L90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	87,03 ± 0,11	2,39 ± 0,15	1,44 ± 0,15	2,79 ± 0,08	3,60 ± 0,28
C90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	87,32 ± 0,21	1,52 ± 0,14	1,83 ± 0,27	2,38 ± 0,06	5,75 ± 0,21
C90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	85,97 ± 0,24	3,29 ± 0,15	1,45± 0,14	3,60 ± 0,30	3,49 ± 0,25
SLC90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7**	85,09 ± 0,09	2,70 ± 0,09	1,15 ± 0,10	2,93 ± 0,26	4,54 ± 0,15
SLC90'	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	84,42 ± 0,08	3,91 ± 0,11	1,06 ± 0,29	4,05 ± 0,15	3,41 ± 0,11
Ham	**Reaktif-bi-fonk.-pH 7- T**	93,12 ± 0,11	0,29 ± 0,18	1,92 ± 0,17	1,94 ± 0,21	11,22 ± 0,17

Reaktif boyamaya tabi tutulan CDPET kumaşlara boyama öncesi yapılan enzimatik işlemlerin renk koordinatları üzerindeki etkileri incelendiğinde enzimlerin renklerin koyuluğunu, doygunluğunu ve kırmızılığını arttırdığı, sarılığını ise azalttığı görülmüştür. Bu değişimler enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilavesi ile daha belirgin hale gelmiştir. Boyamaların farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmesi da renk koordinatlarında farklılığa sebep olmuştur. Alkali ortamda yapılan boyamadan sonra elde edilen renkler nötr ortamdakine göre daha koyu, doygun ve kırmızıdadır. Alkali ortamdaki boyamaların b* eksenindeki değerleri ise nötr ortamdakine göre gri bölgeye daha yakındır. CDPET kumaşların enzimatik işlemden sonra reaktif boyanmasından elde edilen renklerin doygunluklarının, koyuluklarının ve kırmızılıklarının %100 PET kumaşınkilere kıyasla (bkz. Çizelge 4.2) daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.26. Enzimatik işlem gören ve reaktif boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

Reaktif boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin CDPET kumaşların renk kuvvetlerini arttırdığı ve bu artışların enzimlerin her biri için benzer seviyelerde olduğu görülmüştür. Enzimlerin kombine halde kullanılması, enzimatik işlem süresinin artması ve boyama banyolarına tuz ilavesi da bu artışa katkı sağlamıştır. Enzimatik işlemlerden sonra farklı pH'daki boyama banyolarında yapılan boyamaların renk derinlikleri karşılaştırıldığında alkali ve tuzlu ortamda yapılan boyamaların renk kuvvetlerinin nötr ortamdakilere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu farkların istatistiksel olarak da anlamlı olduğu (Şekil 4.27) da ortaya çıkmıştır. En yüksek renk kuvveti doksan dakikalık kombine enzimatik işlemden sonra alkali ve tuzlu ortamda yapılan boyamadan elde edilmiştir. Boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin %100 PET kumaşların renk derinliklerini CDPET'e göre daha fazla arttırdığını da Şekil 4.26'nın Şekil 4.2 ile kıyaslaması göstermiştir.

ANOVA

Renk.kuvveti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,020	1	,020	27,096	,000
Within Groups	,022	30	,001		
Total	,041	31			

Şekil 4.27. Farklı pH değerlerine sahip banyolarda reaktif boyarmadde ile boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetleri karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz

Direkt boyamaya ait spektrofotometrik değerler

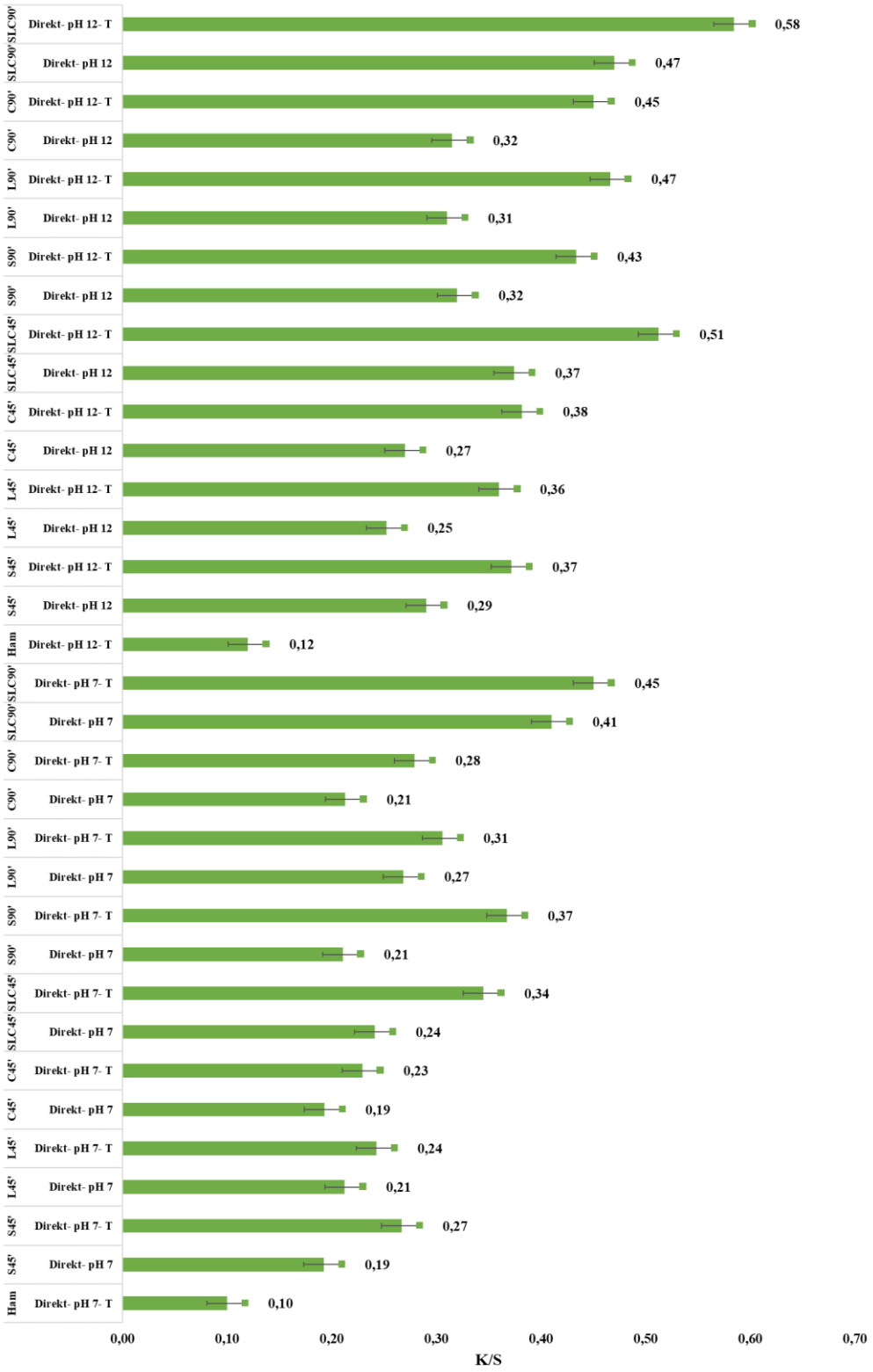
Enzimatik işlem gören CDPET kumaşların direkt boyarmaddeler ile farklı pH değerlerdeki boyamalara ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.19 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Direkt- pH 12**	78,47 ± 0,16	9,69 ± 0,14	1,77 ± 0,11	9,85 ± 0,09	3,30 ± 0,19
S45'	**Direkt- pH 12- T**	74,62 ± 0,33	10,64 ± 0,15	0,97 ± 0,20	10,68 ± 0,29	2,60 ± 0,14
L45'	**Direkt- pH 12**	79,89 ± 0,23	9,09 ± 0,10	1,92 ± 0,09	9,29 ± 0,24	2,68 ± 0,21
L45'	**Direkt- pH 12- T**	75,94 ± 0,28	10,39 ± 0,29	0,94 ± 0,10	10,43 ± 0,22	1,67 ± 0,23
C45'	**Direkt- pH 12**	80,53 ± 0,26	9,40 ± 0,10	1,60 ± 0,23	9,54 ± 0,14	2,70 ± 0,24
C45'	**Direkt- pH 12- T**	76,24 ± 0,14	10,87 ± 0,25	1,31 ± 0,19	10,95 ± 0,06	0,06 ± 0,23
SLC45'	**Direkt- pH 12**	77,84 ± 0,17	10,43 ± 0,09	1,20 ± 0,19	10,50 ± 0,08	0,17 ± 0,34
SLC45'	**Direkt- pH 12- T**	74,21 ± 0,28	11,67 ± 0,27	0,94 ± 0,07	11,71 ± 0,14	0,08 ± 0,36
S90'	**Direkt- pH 12**	77,11 ± 0,11	10,80 ± 0,22	1,49 ± 0,19	10,90 ± 0,12	1,58 ± 0,47
S90'	**Direkt- pH 12- T**	72,49 ± 0,09	11,56 ± 0,13	0,71 ± 0,09	11,58 ± 0,19	0,67 ± 0,56
L90'	**Direkt- pH 12**	78,21 ± 0,13	10,86 ± 0,24	0,89 ± 0,20	10,90 ± 0,13	1,73 ± 0,14
L90'	**Direkt- pH 12- T**	74,63 ± 0,22	11,67 ± 0,14	0,83 ± 0,08	11,70 ± 0,22	0,93 ± 0,13
C90'	**Direkt- pH 12**	77,59 ± 0,25	10,14 ± 0,09	0,62 ± 0,10	10,16 ± 0,19	0,99 ± 0,24
C90'	**Direkt- pH 12- T**	72,41 ± 0,36	11,01 ± 0,07	0,25 ± 0,26	11,01 ± 0,12	0,81 ± 0,21
SLC90'	**Direkt- pH 12**	76,67 ± 0,08	11,67 ± 0,06	0,21 ± 0,11	11,67 ± 0,06	0,12 ± 0,10
SLC90'	**Direkt- pH 12- T**	71,47 ± 0,25	12,13 ± 0,16	0,11 ± 0,21	12,13 ± 0,18	0,05 ± 0,14
Ham	**Direkt- pH 12- T**	91,58 ± 0,09	3,99 ± 0,13	2,22 ± 0,21	4,57 ± 0,24	10,17 ± 0,12
S45'	**Direkt- pH 7**	81,32 ± 0,22	7,31 ± 0,11	3,09 ± 0,22	7,94 ± 0,08	4,62 ± 0,15
S45'	**Direkt- pH 7- T**	78,97 ± 0,08	8,89 ± 0,24	2,78 ± 0,28	9,31 ± 0,07	3,86 ± 0,08
L45'	**Direkt- pH 7**	80,57 ± 0,23	7,01 ± 0,11	3,31 ± 0,21	7,75 ± 0,26	4,44 ± 0,26
L45'	**Direkt- pH 7- T**	79,60 ± 0,09	8,10 ± 0,11	2,33 ± 0,27	8,43 ± 0,23	3,11 ± 0,27
C45'	**Direkt- pH 7**	81,29 ± 0,29	7,25 ± 0,21	3,32 ± 0,29	7,97 ± 0,08	4,50 ± 0,19
C45'	**Direkt- pH 7- T**	79,94 ± 0,11	8,55 ± 0,29	2,32 ± 0,13	8,86 ± 0,19	3,16 ± 0,16
SLC45'	**Direkt- pH 7**	79,62 ± 0,24	9,36 ± 0,13	2,08 ± 0,19	9,59 ± 0,10	2,39 ± 0,30
SLC45'	**Direkt- pH 7- T**	78,74 ± 0,16	10,01 ± 0,12	1,93 ± 0,18	10,19 ± 0,06	1,98 ± 0,10
S90'	**Direkt- pH 7**	80,74 ± 0,28	8,29 ± 0,05	2,82 ± 0,26	8,76 ± 0,24	3,48 ± 0,26
S90'	**Direkt- pH 7- T**	77,55 ± 0,19	9,52 ± 0,06	2,58 ± 0,21	9,86 ± 0,11	3,42 ± 0,15
L90'	**Direkt- pH 7**	79,22 ± 0,28	8,52 ± 0,21	2,23 ± 0,38	8,81 ± 0,28	2,92 ± 0,16
L90'	**Direkt- pH 7- T**	78,80 ± 0,08	9,05 ± 0,10	2,08 ± 0,31	9,29 ± 0,11	2,77 ± 0,16
C90'	**Direkt- pH 7**	78,73 ± 0,19	8,78 ± 0,10	2,29 ± 0,18	9,07 ± 0,24	2,81 ± 0,16
C90'	**Direkt- pH 7- T**	77,39 ± 0,17	9,38 ± 0,29	2,05 ± 0,29	9,60 ± 0,08	2,94 ± 0,27
SLC90'	**Direkt- pH 7**	78,28 ± 0,24	9,97 ± 0,12	1,28 ± 0,15	10,05 ± 0,14	1,14 ± 0,14
SLC90'	**Direkt- pH 7- T**	77,15 ± 0,14	11,34 ± 0,11	0,48 ± 0,14	11,35 ± 0,11	1,80 ± 0,06
Ham	**Direkt- pH 7- T**	92,18 ± 0,11	2,45 ± 0,20	3,40 ± 0,13	4,19 ± 0,25	11,43 ± 0,18

CDPET kumaşların direkt boyarmadde ile boyanma davranışına enzimatik işlemlerin etkileri incelendiğinde bu işlemlerin renklerin daha koyu, doygun ve kırmızıda olmasını sağladığı görülmüştür. b* değerleri ise sarı eksendeki koordinatlarından gri bölge sınırına doğru yaklaşmıştır. Enzimlerin bu değişimlerdeki etkileri benzer ve yakın değerlerde olmuştur. Enzimlerin kombine olarak kullanılması, enzimatik işlem süresinin artması ve boyama banyolarına tuz ilavesi ile bu değişimler daha belirgin hale gelmiştir. Boyama

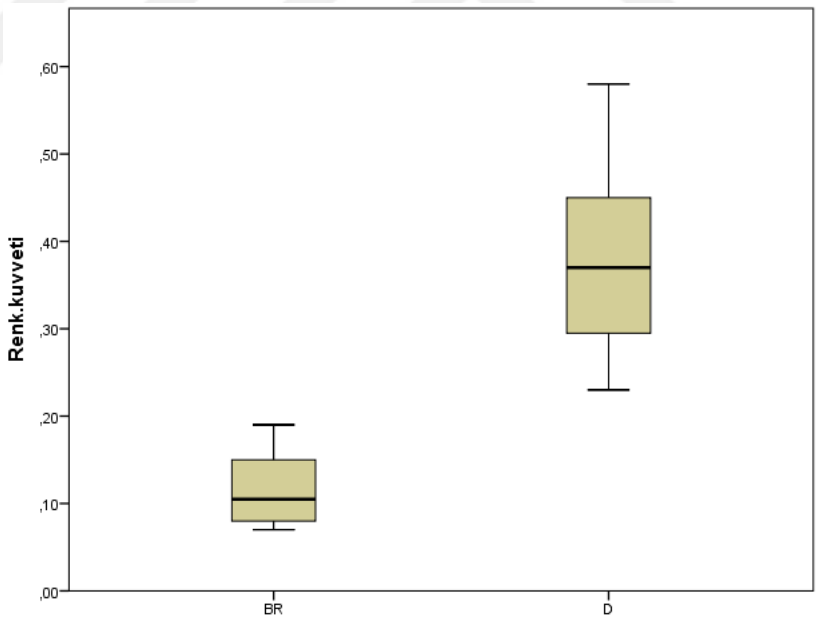
banyolarının yapıldığı pH değerleri de renklerin koordinatlarında değişiklikler meydana getirmiş; alkali ortam yapılan boyamalar nötr ortamdakine göre daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler alınmasını sağlamıştır. Nötr ortamdaki boyamaların b* değerlerinin ise alkali ortamdakilere göre daha sarıda olduğu görülmüştür. CDPET kumaşların enzimatik işlemler devamında yapılan direkt boyamalardan alınan renklerin koyuluğunun, doygunluğunun ve kırmızılığının %100 PET kumaşınkilere kıyasla (bkz. Çizelge 4.8) daha az olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.28. Enzimatik işlem gören ve direkt boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

CDPET kumaşlara direkt boyamadan önce yapılan enzimatik işlemler bu kumaşların direkt boyarmadde ile boyandığında renk kuvvetlerinin artmasını sağlamıştır. Tekli enzimatik işlemler devamındaki boyamalardan elde edilen renk kuvveti değerleri birbirlerine yakınken, enzimlerin kombine halde ve daha uzun süreli kullanımları renk kuvvetlerini arttırmıştır. Boyama banyolarına ilave edilen tuz da bu değerlerin artmasına katkı sağlamıştır. Enzimatik işlem devamında alkali ortamda yapılan direkt boyamalardan nötr ortamdakine göre daha yüksek renk derinlikleri alınmıştır. En yüksek renk derinliği doksan dakikalık kombine enzimatik prosesten sonra alkali ve tuzlu ortamda gerçekleştirilen boyamadan elde edilmiştir. CDPET kumaşlardan %100 PET kumaşlara kıyasla (bkz. Şekil 4.10) daha düşük renk kuvvetleri alındığı görülmüştür.

Şekil 4.29'da enzimatik işlem gören CDPET kumaş numunelerinin reaktif ve direkt boyamalarına ait renk kuvvetlerinin kıyaslaması görsel olarak kutu diyagramı ile verilmiştir. Boyar madeler BR ve D kısaltmaları ile verilmiştir.



Şekil 4.29. Enzimatik modifikasyon devamında reaktif ve direkt boyarmaddelerle tuzlu ortamda boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetlerine ait kutu diyagramı

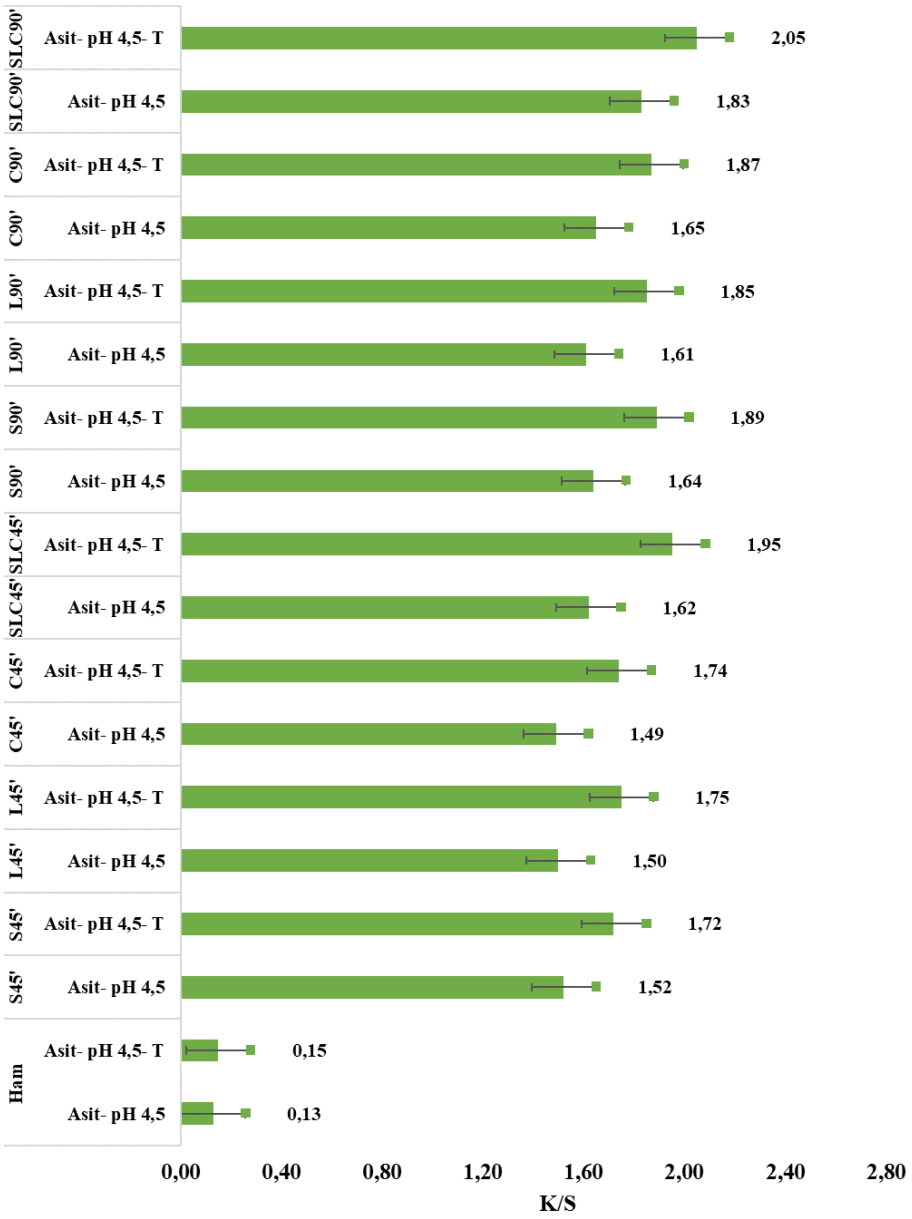
Asit boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Enzimatik işlem gören CDPET kumaşların asit boyarmaddeler ile boyanmalarına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.20 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.20. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Asit- pH 4,5**	81,31 ± 0,16	18,49 ± 0,20	10,02 ± 0,15	21,03 ± 0,11	15,19 ± 0,18
S45'	**Asit- pH 4,5- T**	79,32 ± 0,18	19,05 ± 0,19	9,75 ± 0,19	21,40 ± 0,16	14,51 ± 0,18
L45'	**Asit- pH 4,5**	81,16 ± 0,19	18,68 ± 0,12	10,14 ± 0,27	21,25 ± 0,27	15,36 ± 0,10
L45'	**Asit- pH 4,5- T**	79,53 ± 0,21	19,03 ± 0,19	9,55 ± 0,25	21,29 ± 0,09	14,85 ± 0,23
C45'	**Asit- pH 4,5**	82,09 ± 0,13	18,55 ± 0,14	10,66 ± 0,30	21,39 ± 0,07	14,19 ± 0,21
C45'	**Asit- pH 4,5- T**	78,66 ± 0,20	19,39 ± 0,17	9,17 ± 0,29	21,45 ± 0,25	14,17 ± 0,24
SLC45'	**Asit- pH 4,5**	76,49 ± 0,14	20,34 ± 0,24	8,83 ± 0,20	22,17 ± 0,15	13,27 ± 0,16
SLC45'	**Asit- pH 4,5- T**	72,78 ± 0,17	21,05 ± 0,28	8,34 ± 0,13	22,64 ± 0,05	12,95 ± 0,07
S90'	**Asit- pH 4,5**	80,56 ± 0,11	19,67 ± 0,14	9,12 ± 0,09	21,68 ± 0,29	13,24 ± 0,26
S90'	**Asit- pH 4,5- T**	72,78 ± 0,12	20,32 ± 0,20	8,51 ± 0,19	22,03 ± 0,25	12,21 ± 0,24
L90'	**Asit- pH 4,5**	80,23 ± 0,20	19,85 ± 0,21	9,06 ± 0,10	21,82 ± 0,17	13,53 ± 0,29
L90'	**Asit- pH 4,5- T**	72,06 ± 0,14	20,23 ± 0,17	8,43 ± 0,18	21,92 ± 0,07	12,03 ± 0,26
C90'	**Asit- pH 4,5**	81,06 ± 0,13	19,03 ± 0,18	9,91 ± 0,13	21,46 ± 0,08	13,36 ± 0,19
C90'	**Asit- pH 4,5- T**	72,36 ± 0,26	20,28 ± 0,12	8,70 ± 0,16	22,07 ± 0,11	11,56 ± 0,07
SLC90'	**Asit- pH 4,5**	71,42 ± 0,12	21,55 ± 0,18	8,27 ± 0,21	23,08 ± 0,16	11,27 ± 0,17
SLC90'	**Asit- pH 4,5- T**	67,32 ± 0,19	23,74 ± 0,12	7,87 ± 0,19	25,01 ± 0,05	10,60 ± 0,22
Ham	**Asit- pH 4,5**	86,31 ± 0,20	5,33 ± 0,25	9,27 ± 0,14	10,69 ± 0,19	23,51 ± 0,11
	Asit- pH 4,5- T	85,10 ± 0,23	6,08 ± 0,18	10,42 ± 0,18	12,06 ± 0,29	22,40 ± 0,18

CDPET kumaşların enzimatik işlemlerden sonra asit boyarmadde ile renklendirilmesinin renk koordinatları incelendiğinde enzimlerin renklerin koyuluğunu, doygunluğunu ve kırmızılığını arttırdığı, sarılığını ise azalttığı görülmüştür. Enzimlerin tekli olarak kullanıldığı işlemlerin devamındaki boyamalardan benzer renk koordinatları değerleri alınmıştır. Enzimler kombine halde ve daha uzun süreli kullanımlarında renk koordinatlarında daha da büyük değişimlere sebep olmuştur. Renk koordinatlarındaki bu değişimlere boyama banyosuna ilave edilen tuzun da katkı sağladığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.30. Enzimatik işlem gören ve asit boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

Asit boyamadan önce yapılan enzimatik işlemler CDPET kumaşların renk kuvvetlerini arttırmıştır. Bu artışlar enzimlerin artan sürelerde ve kombine olarak kullanılmasıyla ve boyama banyolarına tuz ilavesi ile daha da fazla olmuştur. Enzimlerin tekli kullanımlarından sonra yapılan boyamalardan benzer renk derinlikleri alınmıştır. En yüksek renk derinliği doksan dakikalık kombine enzimatik işlemden sonra tuzlu ortamda

gerçekleştirilen boyamadan alınmıştır. CDPET kumaşlardan %100 PET kumaşlara kıyasla (bkz. Şekil 4.12) daha düşük renk kuvvetleri alınmıştır. CDPET kumaşlar ile asit boyama sonrası, reaktif (bkz. Şekil 4.26) ve direkt (bkz. Şekil 4.28) boyamalara göre daha yüksek renk derinlikleri alınmıştır.

Bazik boyamaya ait spektrofotometrik değerler

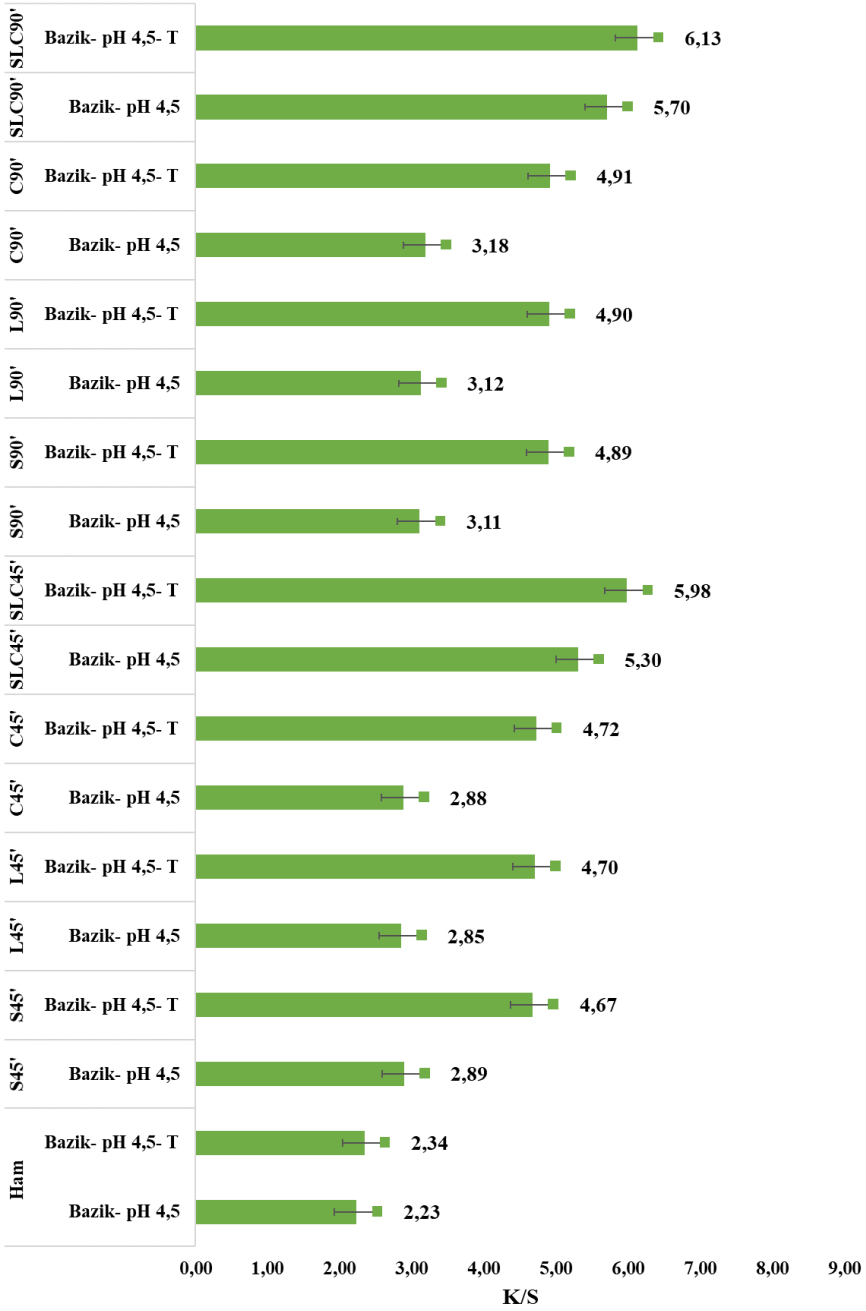
Enzimatik işlem gören CDPET kumaşların bazik boyarmaddeler ile boyanmalarına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.21 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**Bazik- pH 4,5**	51,52 ± 0,27	28,54 ± 0,20	1,22 ± 0,14	28,57 ± 0,07	1,25 ± 0,11
S45'	**Bazik- pH 4,5- T**	50,36 ± 0,09	31,99 ± 0,26	-0,56 ± 0,14	31,99 ± 0,20	358,09 ± 0,15
L45'	**Bazik- pH 4,5**	51,53 ± 0,20	31,41 ± 0,30	1,18 ± 0,16	31,43 ± 0,17	1,27 ± 0,18
L45'	**Bazik- pH 4,5- T**	50,59 ± 0,26	32,94 ± 0,09	-0,64 ± 0,21	32,95 ± 0,26	358,21 ± 0,06
C45'	**Bazik- pH 4,5**	51,26 ± 0,09	29,34 ± 0,16	1,11 ± 0,13	29,36 ± 0,05	1,29 ± 0,14
C45'	**Bazik- pH 4,5- T**	51,11 ± 0,07	32,17 ± 0,12	-0,67 ± 0,26	32,18 ± 0,11	358,59 ± 0,28
SLC45'	**Bazik- pH 4,5**	50,08 ± 0,11	33,05 ± 0,24	0,13 ± 0,05	33,05 ± 0,14	0,34 ± 0,17
SLC45'	**Bazik- pH 4,5- T**	49,38 ± 0,14	33,88 ± 0,10	-0,78 ± 0,15	33,89 ± 0,24	357,04 ± 0,29
S90'	**Bazik- pH 4,5**	50,30 ± 0,28	33,28 ± 0,19	1,01 ± 0,23	33,30 ± 0,20	1,19 ± 0,06
S90'	**Bazik- pH 4,5- T**	49,98 ± 0,29	34,12 ± 0,07	-0,67 ± 0,24	34,13 ± 0,13	356,43 ± 0,10
L90'	**Bazik- pH 4,5**	51,07 ± 0,09	33,06 ± 0,08	0,94 ± 0,07	33,07 ± 0,24	1,21 ± 0,28
L90'	**Bazik- pH 4,5- T**	50,32 ± 0,29	34,05 ± 0,22	-0,78 ± 0,09	34,06 ± 0,17	356,19 ± 0,26
C90'	**Bazik- pH 4,5**	49,76 ± 0,25	33,21 ± 0,07	0,93 ± 0,25	33,22 ± 0,23	1,16 ± 0,27
C90'	**Bazik- pH 4,5- T**	49,28 ± 0,23	34,55 ± 0,26	-0,71 ± 0,07	34,56 ± 0,12	355,45 ± 0,28
SLC90'	**Bazik- pH 4,5**	48,98 ± 0,10	35,08 ± 0,17	-0,94 ± 0,18	35,09 ± 0,07	354,92 ± 0,12
SLC90'	**Bazik- pH 4,5- T**	48,11 ± 0,13	35,85 ± 0,22	-1,18 ± 0,21	35,87 ± 0,05	353,57 ± 0,21
Ham	**Bazik- pH 4,5**	65,65 ± 0,15	25,81 ± 0,21	2,78 ± 0,21	25,96 ± 0,15	2,63 ± 0,22
	Bazik- pH 4,5- T	64,98 ± 0,13	25,92 ± 0,19	2,17 ± 0,13	26,01 ± 0,23	2,03 ± 0,21

CDPET kumaşlara bazik boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin renk üzerindeki etkileri incelendiğinde enzimlerin daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler alınmasını sağladığı görülmüştür. Renklerin b* ekseni üzerindeki sarı eksende olan koordinatları mavi eksendeki koordinatlarına gri nokta sınırından geçerek yer değiştirmiştir. Her iki koordinattaki b* değerleri de sıfıra çok yakın olduğundan renkte sarıdan maviye doğru

bir nüans değişimi görünürde gerçekleşmemiş sadece gri nokta civarında sınır değer üzerinden koordinat geçişi olmuştur. Bu koordinat geçişlerinin sayısal bir değeri ve sonucu olmasına rağmen gri bölgede ve sıfır değer civarlarında olduğu için görsel olarak bir fark karşılığı olmamıştır. Renk koordinatlarındaki bu değişimler boyama banyolarına tuz ilavesi, enzimlerin kombine halde ve uzun süreli kullanımları ile daha da belirgin hale gelmiştir. En doygun, koyu, kırmızıda ve mavide renkler doksan dakikalık kombine enzimatik işlemden sonra tuzlu ortamda yapılan bazik boyamadan elde edilmiştir. Bazik boyamaya tabi tutulan CDPET kumaşın renk koordinatları %100 PET kumaşınkilerle (bkz. Çizelge 4.10) kıyaslandığında beklenildiği gibi, CDPET ile daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler elde edildiği görülmüştür.



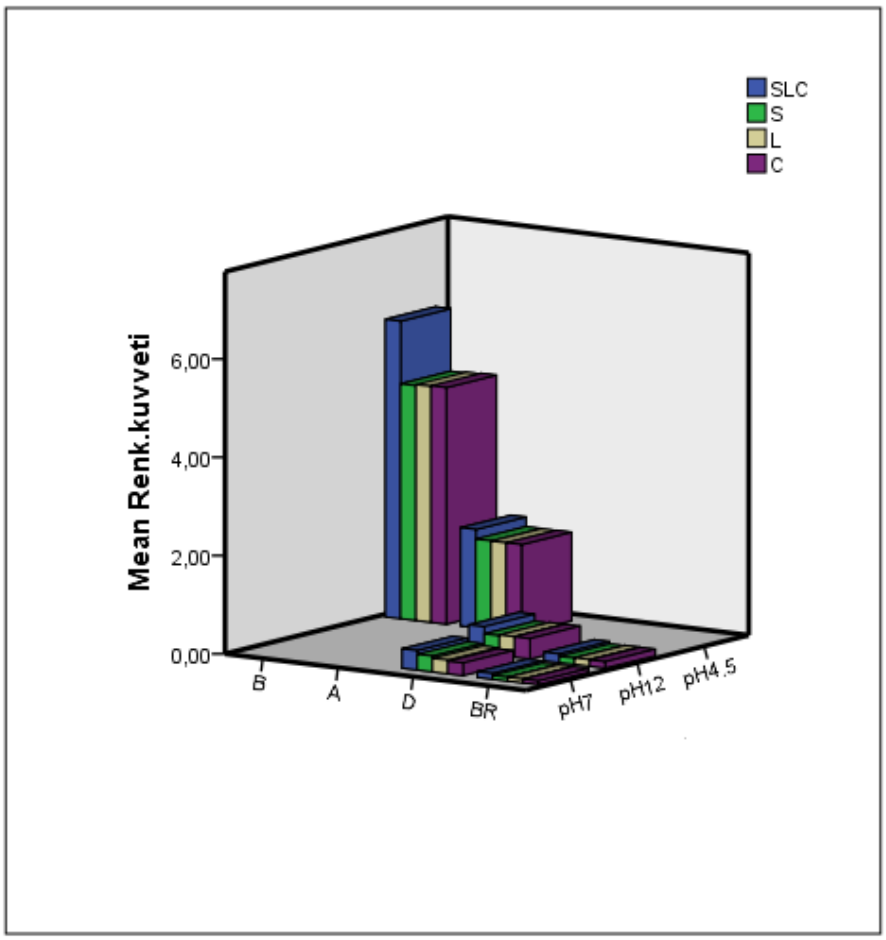
Şekil 4.31. Enzimatik işlem gören ve bazik boyarmadde ile boyanan CDPET kumaş numunelerine ait renk kuvvetleri

CDPET kumaşın renk derinliği üzerinde boyamadan önce yapılan enzimatik işlemlerin etkileri incelendiğinde enzimatik işlemlerin renk derinliğini arttırdığı görülmüştür. Enzimlerin kombine halde ve daha uzun süreli kullanımları bu değerlerin daha da

yükselmesini sağlamıştır. Boyama banyosuna ilave edilen tuzun da etkisi benzer olup tuz kullanıldığı banyolarda daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağlamıştır. CDPET kumaşın bazik boyama sonrası renk derinliklerinin %100 PET kumaşınkilere (bkz. Şekil 4.13) göre daha yüksek olduğu görülmüştür. CDPET kumaşın farklı boyarmaddelerle boyanmasında en yüksek renk derinliklerinin bazik boyama sonrasında alındığı Şekil 4.32'de verilen üç boyutlu ve kümelenmiş görselde de belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

Boyamadan önce yapılan enzim modifikasyonlarının renk derinliklerini arttırması enzimatik hidroliz sonucunda lif yüzeyinde oluşan hidroksil ve karboksil gruplarının (Lee ve Song 2010, O'Neill ve Cavaco-Paulo 2004) daha yüksek miktarda boyarmadde molekülleri bağlanması ile açıklanabilir.

CDPET kumaşların enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle, farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında tuz varlığında boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Bu şekilde boyamaların tuz içeren banyolarda yapıldığı boyamalara ait veriler kullanılmış olup boyarmaddeler BR, D, A ve B, enzimler ise S, L ve C kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.32. CDPET kumaşların farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Genel istatistiksel değerlendirme

Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.33 ile bu prosesteki enzimlere ve boyarmaddelere ait S-N-K testleri ise Şekil 4.34 ve Şekil 4.35 ile verilmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	233,808[a]	9	25,979	141,104	,000
Intercept	171,355	1	171,355	930,720	,000
Enzim	2,826	3	,942	5,117	,003
Enz.Is.Suresi	,208	1	,208	1,130	,291
Bm	56,630	2	28,315	153,793	,000
pH	,099	1	,099	,539	,465
Tuz	2,584	1	2,584	14,035	,000
Error	15,833	86	,184		
Total	378,889	96			
Corrected Total	249,641	95			

a. R Squared = ,937 (Adjusted R Squared = ,930)

Şekil 4.33. Enzimatik modifikasyondan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

S,L,C,SLC	N	Subset 1	Subset 2
L	24	1,0604	
S	24	1,0613	
C	24	1,0621	
SLC	24		1,4575
Sig.		1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,116.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.34. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında enzimlere ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

BR,D,A,B	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
BR	32	,1003		
D	32	,3303		
A	16		1,7300	
B	16			4,3706
Sig.		,084	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,184.

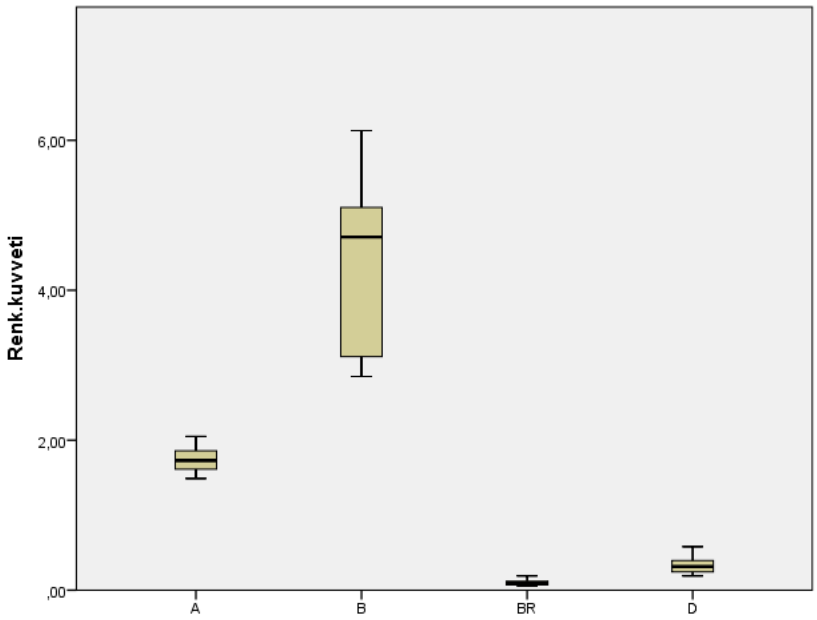
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 21,333.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.35. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu ve boyanmasında boyama şartlarına ait S-N-K testi

Enzimatik işlem gören ve farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaş numunelerinin renk kuvvetleri üzerinde enzimlerin, boyarmaddelerin ve boyama banyosundaki tuzun etkilerinin anlamlı olduğu Şekil 4.33'ten görülmüştür. S, L, ve C ile yapılan enzimatik işlemlerden sonraki boyamalardan elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farkların anlamlı olmadığı; ancak enzimlerin kombine halde kullanılmasıyla elde edilen renk derinliklerinin diğerlerinden yüksek ve farklı olduğu Şekil 4.34'te verilen S-N-K testi ile desteklenmiştir. CDPET kumaşlardan en yüksek renk derinliklerinin bazik boyamadan, en düşük değerlerin ise arasındaki farkların anlamlı olmadığı bi-fonksiyonel reaktif ve direkt boyamalardan alındığı Şekil 4.35 ile istatistiksel olarak gösterilmiştir. Farklı boyamalardan elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farklar Şekil 4.36'da verilen kutu diyagramı ile daha net şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.36. Enzimatik işlem gören CDPET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı

CDPET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23'te enzimlerin tekli ve kombine halde kullanılmasıyla farklı sürelerde işlem gören ve devamında farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları verilmiştir.

Çizelge 4.22. Enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Enzimatik İşlem		Boyama	Akma						Solma
Enzim	*Süre (dk)*		*Yün*	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12-T**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12-T**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12**	5	5	5	5	4/5	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 7- T**	5	5	5	5	4	5	4
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 7**	5	5	5	5	4	5	4
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 7- T**	5	5	5	5	4	5	4
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 7**	5	5	5	5	4	5	4
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5-T**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5-T**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5-T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5-T**	5	5	5	5	5	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5**	5	5	5	5	5	5	5

Enzimatik modifikasyona tabi tutulan ve farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları incelendiğinde alkali ortamda yapılan reaktif ve asidik ortamda yapılan bazik boyamalardan sonra alınan haslık değerlerinin mükemmel seviyede olduğu görülmüştür. Reaktif boyama için bu durumun enzimatik işlemden sonra eser miktarda da olsa lif yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplarla boyarmaddelerin bağ yapmasından ya da boyamadan sonraki renklenmenin düşük miktarda olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Nötr ortamda yapılan reaktif ve direkt boyamanın haslık değerlerinin alkali ortamdakine göre ½ puan kadar düşük olduğu; ancak bu düşmelere rağmen en düşük haslık değerinin 4 olduğu görülmüştür. Asit boyamanın haslıkları diğerlerine kıyasla en düşük seviyede çıkmıştır. Enzimatik modifikasyona tabi tutulan CDPET ve %100 PET (bkz. Çizelge 4.12) numunelerinin yıkama haslıkları benzer değerlerde çıkmıştır.

Çizelge 4.23. Enzimatik işlemden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Enzimatik İşlem		Boyama	Sürtme	
Enzim	*Süre (dk)*		*Kuru*	*Yaş*
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12- T**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH12**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T**	4/5	4
S, L, C, SLC	**45**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7**	4/5	4
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T**	4/5	4
S, L, C, SLC	**90**	**Reaktif- bi-fonk.-pH 7**	4/5	4
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12-T**	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 12**	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12-T**	5	4/5
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 12**	5	4/5
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 7- T**	4/5	4
S, L, C, SLC	**45**	**Direkt- pH 7**	4/5	4
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 7- T**	4/5	4
S, L, C, SLC	**90**	**Direkt- pH 7**	4/5	4
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5-T**	4	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Asit- pH 4,5**	4	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5-T**	4	3/4
S, L, C, SLC	**90**	**Asit- pH 4,5**	4	3/4
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5-T**	5	5
S, L, C, SLC	**45**	**Bazik- pH 4,5**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5-T**	5	5
S, L, C, SLC	**90**	**Bazik- pH 4,5**	5	5

Enzimatik modifikasyona tabi tutulan ve farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların sürtme haslık değerleri incelendiğinde reaktif ve bazik boyamaların sürtme haslıklarının mükemmel seviyelerde olduğu görülmüştür. Nötr ortamda yapılan reaktif boyama bu değerlerin ½ veya 1 puan kadar azalmasına sebep olmuştur. Asit boyamaların haslıkları direkt boyamanınkilerden ½ veya 1 puan kadar düşük çıkmıştır. Alkali ortamda yapılan reaktif ve bazik boyama hariç, boyamaların yaş sürtme haslık değerlerinin kuru sürtme değerlerine göre ½ veya 1 puan kadar daha düşük olduğu görülmüştür. Enzimatik modifikasyona tabi tutulan CDPET ve %100 PET (bkz. Çizelge 4.13) numunelerinin sürtme haslık değerleri benzer seviyelerde çıkmıştır.

4.1.3. Pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının incelenmesi

Pamuklu kumaşlara ait spektrofotometrik değerler ve istatistiksel analizler

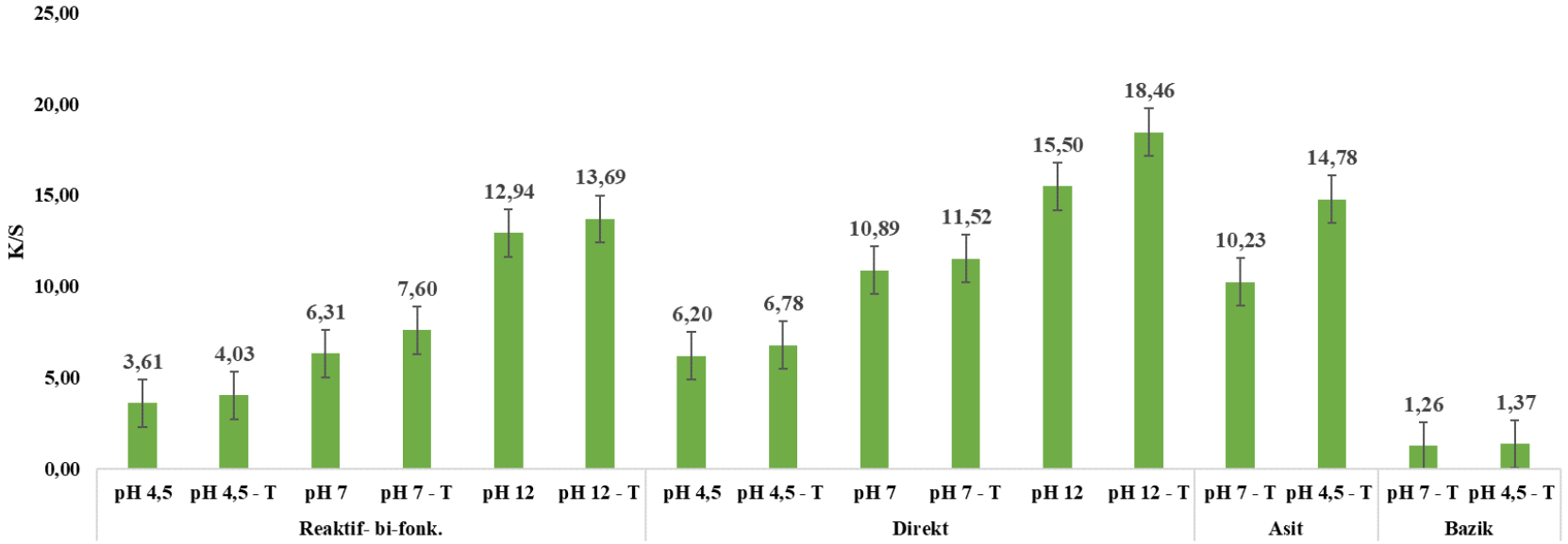
Pamuklu dokuma kumaşların farklı boyarmaddelerle farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanmalarına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.24 ve Şekil 4.37'da verilmiştir.

Çizelge 4.24. Pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmalarına ait renk koordinatları

Boyama		L*	a*	b*	C*	h°
Reaktif - Bi-fonk.	pH 4,5	52,61 ± 0,16	23,91 ± 0,10	-6,83 ± 0,21	24,87 ± 0,24	357,03 ± 0,22
	pH 4,5- T	50,67 ± 0,14	26,94 ± 0,13	-7,19 ± 0,18	27,88 ± 0,06	356,31 ± 0,12
	pH 7	48,12 ± 0,13	24,54 ± 0,10	-7,02 ± 0,18	25,52 ± 0,05	355,28 ± 0,09
	pH 7- T	47,61 ± 0,11	28,32 ± 0,09	-7,76 ± 0,17	29,36 ± 0,25	355,07 ± 0,11
	pH 12	43,14 ± 0,19	29,73 ± 0,12	-7,24 ± 0,12	30,60 ± 0,18	354,97 ± 0,07
	pH 12- T	42,61 ± 0,20	31,78 ± 0,14	-7,98 ± 0,13	32,77 ± 0,11	354,76 ± 0,17
Direkt	pH 4,5	50,37 ± 0,21	28,62 ± 0,11	-4,46 ± 0,18	28,97 ± 0,29	349,46 ± 0,15
	pH 4,5- T	48,20 ± 0,19	32,53 ± 0,18	-5,57 ± 0,13	33,00 ± 0,22	346,07 ± 0,23
	pH 7	46,02 ± 0,18	29,15 ± 0,19	-7,56 ± 0,17	30,11 ± 0,11	335,57 ± 0,24
	pH 7- T	45,39 ± 0,13	34,79 ± 0,10	-8,08 ± 0,12	35,72 ± 0,12	325,80 ± 0,25
	pH 12	34,20 ± 0,16	30,48 ± 0,20	-8,57 ± 0,20	31,66 ± 0,15	328,65 ± 0,26
	pH 12- T	32,61 ± 0,11	39,39 ± 0,21	-10,92 ± 0,11	40,87 ± 0,20	318,10 ± 0,14
Asit	pH 4,5- T	34,67 ± 0,12	39,09 ± 0,24	8,82 ± 0,19	40,07 ± 0,05	12,44 ± 0,17
	pH 7- T	47,11 ± 0,10	37,17 ± 0,28	11,34 ± 0,09	38,86 ± 0,12	13,36 ± 0,13
Bazik	pH 4,5- T	68,04 ± 0,12	20,86 ± 0,17	-8,56 ± 0,09	22,55 ± 0,08	352,51 ± 0,16
	pH 7- T	69,33 ± 0,21	12,30 ± 0,22	1,58 ± 0,11	12,31 ± 0,15	70,16 ± 0,20

Çizelge 4.24 incelendiğinde reaktif boyarmadde ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda yapılan boyamalarda banyonun pH değeri 12'den 4,5'e doğru gittikçe renklerin doygunluğunun, kırmızılığının ve maviliğinin azaldığı ve daha yüksek L* değerlerinin alındığı görülmüştür. Direkt boyamaların renk koordinatları üzerinde de boyama banyosu pH değerlerindeki farklılıklar aynı değişimlere sebep olmuştur. Bu boyamalardaki tuzun etkisi ise asidik ortama kayan banyolarının etkilerinin aksi yönde olmuş; yani boyama banyolarına tuz ilavesi daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide

renklerin alınmasını sağlamıştır. Asit boyarmadde nötr boyama banyosunda kullanıldığında asidik ortamdakine göre daha açık ve daha az kırmızıda; ancak daha çok sarıda renkler alınmasına sebep olmuştur. Bazik boyamada ise nötr ve asidik ortamda gerçekleştirilen boyamalardan farklı renkler alındığı için karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 4.37. Pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmalarına ait renk kuvvetleri

Boyamaya hazır pamuklu mamüllerin farklı boyarmaddelerle boyanmasında en yüksek renk derinliklerinin alkali ortamda yapılan direkt boyamalardan alındığı görülmüştür. Her bir pH değerindeki direkt boyamalardan alınan renk kuvvetleri reaktif boyamalarınkinden yüksek olduğu görülmüş ve farkların anlamlı olduğu Şekil 4.38'deki analiz ile de desteklenmiştir. Şekil 4.39'da verilen reaktif ve direkt boyamalara ait olan istatistiksel analiz, boyarmaddelerin, boyama banyosu pH değerlerinin ve banyodaki tuzun renk derinlikleri üzerinde yarattığı etkilerin anlamlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Alkali ortamda gerçekleştirilen direkt ve reaktif boyamalardan, nötr ve asidik ortamda yapılanlara göre daha yüksek renk derinlikleri alındığı Şekil 4.40'da verilen S-N-K testi ile de doğrulanmıştır. Asit boyarmadde ile asidik ortamda tuz içeren banyoda gerçekleştirilen boyamanın renk kuvveti reaktif boyarmadde ile alkali ve tuzlu ortamda yapılan boyamanınkinden yüksek çıkmıştır. Asit ve bazik boyarmaddeler ile asidik ortamda yapılan boyamalardan nötr ortamda yapılanlara göre daha yüksek renk kuvvetleri alınmış, boyama ortamı nötre kaydığında asit boyamanın renk derinliği daha fazla azalmıştır.

ANOVA

Renk.kuvveti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	37,347	1	37,347	1,779	,212
Within Groups	209,985	10	20,999		
Total	247,333	11			

Şekil 4.38. Reaktif ve direkt boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaşların renk kuvvetlerinin karşılaştırması

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	243,771[a]	4	60,943	119,761	,000
Intercept	1151,108	1	1151,108	2262,086	,000
Bm	37,347	1	37,347	73,393	,000
pH	202,760	2	101,380	199,226	,000
Tuz	3,663	1	3,663	7,198	,031
Error	3,562	7	,509		
Total	1398,441	12			
Corrected Total	247,333	11			

a. R Squared = ,986 (Adjusted R Squared = ,977)

Şekil 4.39. Farklı pH değerlerindeki banyolarda yapılan reaktif ve direkt boyamaların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

4,5, 7, 12	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
4,5	4	5,1550		
7	4		9,0800	
12	4			15,1475
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = ,509.

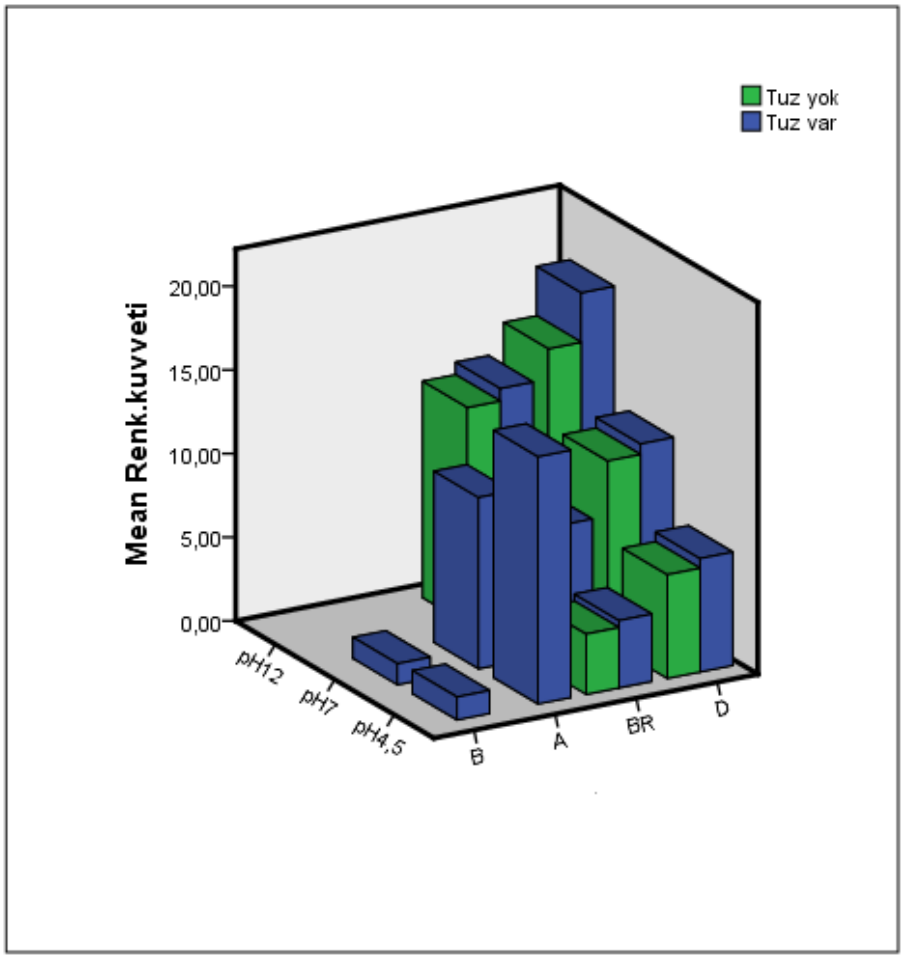
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 4,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.40. Farklı pH değerlerindeki banyolarda yapılan reaktif ve direkt boyamaların boyama banyoları pH değerlerine ait S-N-K testi

Şekil 4.41'de pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle, farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında tuz varlığında/yokluğunda boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç

boyutlu ve kümelenmiş olarak da gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler BR, D, A ve B kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.41. Pamuklu kumaşların farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Pamuklu kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26'da sırasıyla farklı boyarmaddelerle boyanan pamuk kumaşlara ait yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları verilmiştir.

Çizelge 4.25. Farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Boyama	Akma						Solma
	Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
Reaktif- bi-fonk.-pH12- T	5	5	5	5	5	5	5
Reaktif- bi-fonk.-pH12	5	5	5	5	5	5	5
Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
Reaktif- bi-fonk.-pH 7	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5-T	4	5	5	5	4	5	4
Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	4	5	5	5	4	5	4
Direkt- pH 12-T	5	5	5	5	4/5	5	4/5
Direkt- pH 12	5	5	5	5	4/5	5	4/5
Direkt- pH 7-T	5	5	5	5	4	5	4
Direkt- pH 7	5	5	5	5	4	5	4
Direkt- pH 4,5-T	5	5	5	5	3/4	5	3/4
Direkt- pH 4,5	5	5	5	5	3/4	5	3/4
Asit- pH 7-T	3	5	5	3	3	5	3
Asit- pH 4,5-T	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
Bazik- pH 7-T	5	4	5	5	4	5	3
Bazik- pH 4,5-T	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5

Pamuklu kumaşlardan boyama sonrası en yüksek yıkama haslık değerleri beklenildiği gibi alkali ortamda yapılan reaktif boyamadan alınmıştır. Reaktif ve direkt boyamaların yapıldığı banyoların pH değerleri asidik bölgeye doğru kaydıkça haslık değerlerinde ½ veya 1 puan kadar azalmalar olmuştur. Asit ve bazik boyamalar içinse asidik ortamdaki boyamaların haslık değerleri nötr ortamdakilere göre daha yüksek çıkmıştır. En düşük haslık değerleri asit boyarmadde ile boyanan pamuklu numunelerden alınmıştır. Bu sonuçlar genel olarak boyarmaddelerin kendi uygulama koşulları dışında kullanıldıklarında haslık değerlerinde azalmalara sebep olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.26. Farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Boyama	Sürtme	
	Kuru	***Yaş***
Reaktif- bi-fonk.-pH12- T	5	5
Reaktif- bi-fonk.-pH12	5	5
Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	4/5	4
Reaktif- bi-fonk.-pH 7	4/5	4
Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5-T	4	3/4
Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	4	3/4
Direkt- pH 12-T	5	4/5
Direkt- pH 12	5	4/5
Direkt- pH 7-T	4/5	4
Direkt- pH 7	4/5	4
Direkt- pH 4,5-T	3/4	3
Direkt- pH 4,5	3/4	3
Asit- pH 7-T	3/4	3
Asit- pH 4,5-T	4	3/4
Bazik- pH 7-T	3/4	3
Bazik- pH 4,5-T	4	3/4

Farklı boyarmaddelerle renklendirilen pamuklu kumaşların sürtme haslıkları incelendiğinde boyarmaddelerin kendi uygulama koşulları dışında kullanıldığında haslık değerlerinin, yıkamaya karşı renk haslıklarında olduğu gibi, düştüğü göze çarpmıştır. Reaktif ve direkt boyama banyolarının alkalinitesi, asit ve bazik boyamalarınınsa asiditesi azaldıkça sürtme değerleri düşmüş; yani alkali ortamdaki reaktif ve direkt, asidik ortamdaki bazik ve asit boyamaların sürtme haslık değerleri diğerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek sürtme haslık değerleri, beklenildiği üzere, alkali ortamda yapılan reaktif boyamalardan alınmıştır. Direkt boyamaların haslık değerleri reaktife göre daha düşük çıkmıştır. Asit ve bazik boyamaların sürtme haslık değerlerinin ise benzer seviyelerde olduğu görülmüştür. Bu çizelgeden kuru sürtme haslık değerlerinin yaş sürtmelere göre ½ puan kadar daha yüksek olduğu da görülmüştür.

4.1.4. Poliester/pamuk karışım kumaşların enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemler sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi

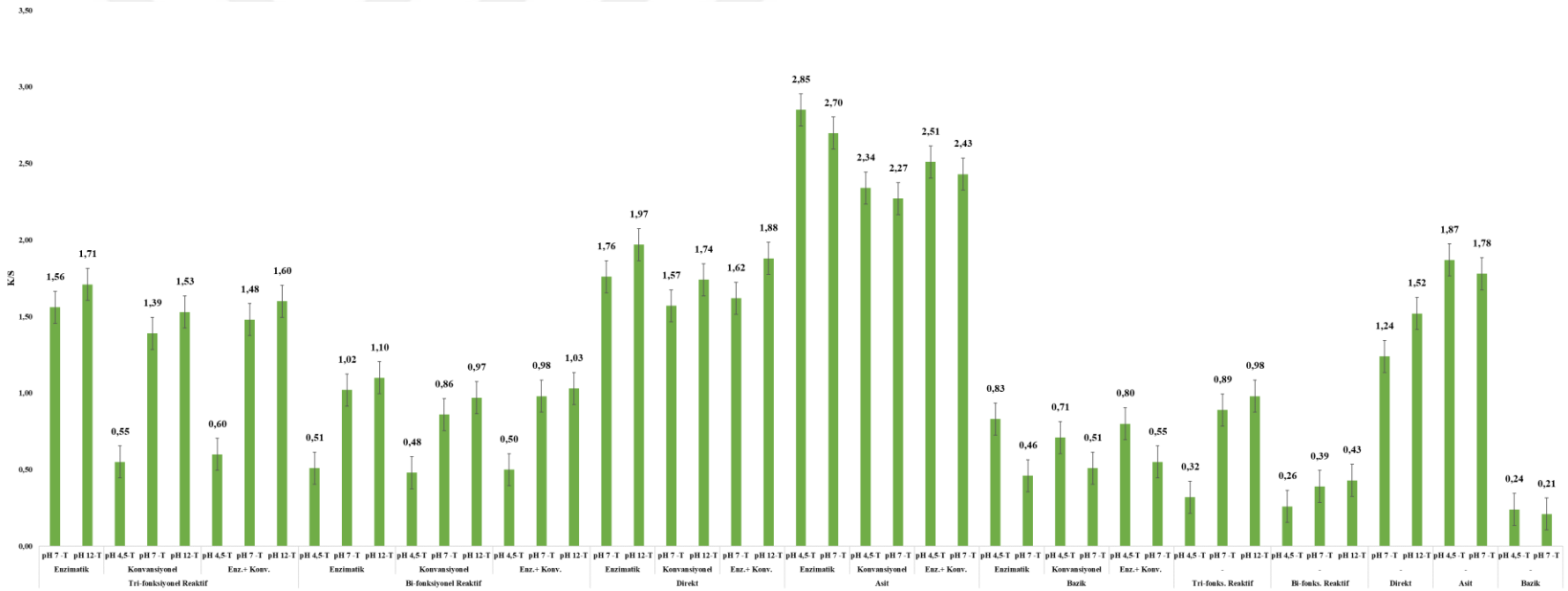
Poliester/pamuk karışım kumaşlara ait spektrofotometrik değerler ve istatistiksel analizler

Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında farklı boyarmaddelerle farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanmalarına ait renk koordinatları ve renk kuvvetleri sırasıyla Çizelge 4.27 ve Şekil 4.42'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle değişik koşullarda boyanmalarına ait renk koordinatları

Ön İşlem		Boyama		L*	a*	b*	C*	h°
Enzimatik	*Konvansiyonel*	*Bm.*	*pH*					
+	-	Reaktif (Tri-fonks.)	7	61,90 ± 0,10	14,73 ± 0,26	17,49 ± 0,14	22,87 ± 0,13	67,87 ± 0,20
			12	61,07 ± 0,13	19,92 ± 0,26	19,15 ± 0,11	27,63 ± 0,19	63,89 ± 0,21
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5	72,13 ± 0,19	9,53 ± 0,27	-3,94 ± 0,19	10,31 ± 0,29	348,14 ± 0,18
			7	62,24 ± 0,23	20,66 ± 0,22	-5,03 ± 0,06	21,26 ± 0,13	356,01 ± 0,12
			12	61,57 ± 0,13	24,25 ± 0,17	-6,38 ± 0,08	25,08 ± 0,10	355,27 ± 0,13
		Direkt	7	58,87 ± 0,17	23,54 ± 0,23	-6,25 ± 0,18	24,36 ± 0,11	348,04 ± 0,17
			12	56,69 ± 0,15	27,13 ± 0,25	-8,39 ± 0,16	28,40 ± 0,13	347,42 ± 0,11
		Asit	4,5	54,27 ± 0,06	33,82 ± 0,09	9,20 ± 0,20	35,05 ± 0,13	12,25 ± 0,17
			7	55,76 ± 0,28	21,62 ± 0,24	10,30 ± 0,13	23,95 ± 0,09	13,78 ± 0,19
		Bazik	4,5	71,15 ± 0,19	20,72 ± 0,21	-4,09 ± 0,27	21,12 ± 0,26	354,18 ± 0,17
			7	72,42 ± 0,06	19,60 ± 0,16	3,50 ± 0,20	19,91 ± 0,09	85,17 ± 0,11
-	+	Reaktif (Tri-fonks.)	4,5	63,65 ± 0,10	7,44 ± 0,05	13,77 ± 0,19	15,65 ± 0,13	81,24 ± 0,05
			7	62,86 ± 0,24	10,39 ± 0,20	15,97 ± 0,26	19,05 ± 0,19	69,31 ± 0,07
			12	61,98 ± 0,24	12,45 ± 0,09	16,59 ± 0,28	20,74 ± 0,20	65,75 ± 0,14
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5	74,40 ± 0,11	6,07 ± 0,15	-3,71 ± 0,14	7,11 ± 0,08	349,92 ± 0,23
			7	63,96 ± 0,12	18,17 ± 0,20	-4,18 ± 0,19	18,64 ± 0,25	357,41 ± 0,21
			12	62,32 ± 0,17	20,47 ± 0,18	-4,99 ± 0,23	21,07 ± 0,18	357,02 ± 0,29
		Direkt	7	60,84 ± 0,20	20,94 ± 0,06	-3,94 ± 0,08	21,31 ± 0,10	350,52 ± 0,18
			12	58,62 ± 0,20	23,65 ± 0,22	-5,02 ± 0,29	24,18 ± 0,11	349,92 ± 0,12
		Asit	4,5	56,22 ± 0,25	29,61 ± 0,20	10,14 ± 0,16	31,30 ± 0,17	12,57 ± 0,17
			7	57,84 ± 0,09	18,35 ± 0,23	12,31 ± 0,11	22,10 ± 0,18	13,97 ± 0,22
		Bazik	4,5	72,99 ± 0,29	20,05 ± 0,27	-3,05 ± 0,19	20,28 ± 0,16	354,90 ± 0,13
			7	73,09 ± 0,07	19,02 ± 0,12	4,16 ± 0,27	19,47 ± 0,13	86,15 ± 0,10
+	+	Reaktif (Tri-fonks.)	4,5	63,46 ± 0,25	9,27 ± 0,10	14,17 ± 0,17	16,93 ± 0,06	80,03 ± 0,22
			7	62,22 ± 0,05	12,63 ± 0,17	16,31 ± 0,09	20,63 ± 0,12	68,15 ± 0,27
			12	61,33 ± 0,28	15,28 ± 0,09	17,47 ± 0,28	23,21 ± 0,29	64,52 ± 0,25
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5	73,81 ± 0,28	9,42 ± 0,28	-3,87 ± 0,29	10,18 ± 0,27	348,20 ± 0,15
			7	62,73 ± 0,12	19,21 ± 0,27	-4,73 ± 0,10	19,78 ± 0,09	356,02 ± 0,11
			12	61,97 ± 0,24	23,74 ± 0,08	-5,65 ± 0,08	24,40 ± 0,10	356,62 ± 0,22
		Direkt	7	59,34 ± 0,08	21,22 ± 0,27	-4,07 ± 0,06	21,61 ± 0,17	349,57 ± 0,26
			12	57,90 ± 0,30	25,38 ± 0,12	-7,97 ± 0,10	26,60 ± 0,21	348,72 ± 0,18
		Asit	4,5	55,08 ± 0,27	30,25 ± 0,05	9,63 ± 0,19	31,75 ± 0,21	12,86 ± 0,22
			7	56,07 ± 0,20	20,14 ± 0,07	11,41 ± 0,22	23,15 ± 0,18	13,89 ± 0,09
		Bazik	4,5	71,92 ± 0,16	20,28 ± 0,11	-3,85 ± 0,05	20,64 ± 0,10	354,84 ± 0,16
			7	72,73 ± 0,26	19,45 ± 0,13	3,87 ± 0,28	19,83 ± 0,23	85,54 ± 0,05
-	-	Reaktif (Tri-fonks.)	4,5	67,62 ± 0,07	4,12 ± 0,27	13,45 ± 0,10	14,07 ± 0,23	81,35 ± 0,14
			7	67,19 ± 0,18	8,23 ± 0,10	14,28 ± 0,12	16,48 ± 0,22	70,67 ± 0,16
			12	64,92 ± 0,19	9,75 ± 0,07	15,37 ± 0,11	18,20 ± 0,19	69,44 ± 0,11
		Reaktif (Bi-fonks.)	4,5	78,41 ± 0,27	3,35 ± 0,18	-2,70 ± 0,08	4,30 ± 0,25	350,94 ± 0,18
			7	72,92 ± 0,11	9,17 ± 0,27	-3,28 ± 0,20	9,74 ± 0,16	355,43 ± 0,07
			12	71,30 ± 0,29	10,47 ± 0,19	-3,79 ± 0,11	11,13 ± 0,13	354,05 ± 0,22
		Direkt	7	63,81 ± 0,08	12,62 ± 0,24	-3,98 ± 0,27	13,23 ± 0,22	353,52 ± 0,25
			12	62,69 ± 0,08	14,94 ± 0,16	-4,73 ± 0,14	15,67 ± 0,18	352,12 ± 0,10
		Asit	4,5	60,26 ± 0,09	17,78 ± 0,10	5,14 ± 0,27	18,51 ± 0,20	13,55 ± 0,05
			7	61,85 ± 0,26	15,61 ± 0,12	6,25 ± 0,21	16,81 ± 0,29	14,97 ± 0,11
		Bazik	4,5	82,90 ± 0,19	4,96 ± 0,20	-1,67 ± 0,06	5,23 ± 0,10	357,09 ± 0,11
			7	83,29 ± 0,26	3,32 ± 0,05	0,31 ± 0,25	3,33 ± 0,19	87,05 ± 0,26

Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddeler ile boyanma davranışlarında farklı ön işlemlerin etkileri aynı boyarmadde grubu içinde incelendiğinde bu işlemlerin renklerin koyuluklarının, doygunluklarının ve kırmızılıklarının artmasını sağladığı ortaya çıkmıştır. Farklı ön işlemler aynı boyarmadde grubu içinde değerlendirildiğinde en koyu, doygun ve kırmızıda renklerin enzimatik ön işlemleri; en açık, en az doygun ve kırmızıda renklerinse konvansiyonel ön işlemler devamındaki boyamalardan alındığı görülmüştür. Boyarmaddeler en koyu, doygun ve kırmızıda renkleri kendi uygulama koşullarında kullanıldıklarında vermişlerdir. Bu değerler pamuklu mamüllerin renk koordinatları (Çizelge 4.24) ile kıyaslandığında karışım kumaşların renklerinin daha açık, daha az doygun ve daha az kırmızıda; %100 PET kumaşınkilerle karşılaştırıldığında (bkz. Çizelge 4.1, 4.2, 4.8, 4.9, 4.10) ise bu durumun aksinin geçerli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.42. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle değişik koşullarda boyanmalarına ait renk kuvvetleri

Boyamadan önce yapılan her bir ön işlemin karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle yapılan boyamalarının renk derinliklerini arttırdığı ve bu artışlarda da boyarmaddelerin ve boyama banyosu pH değerlerinin etkili olduğu Şekil 4.43'de verilen istatistiksel analiz ile de desteklenmiştir. Şekil 4.42 boyamadan önce yapılan ön işlemlerden enzimatik işlemin renk derinliğini en yüksek miktarda arttırdığını göstermiş olsa da enzimatik ve enzimatik+konvansiyonel ön işlemlerinin renk derinliklerinde oluşturduğu farkların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı (Şekil 4.44) görülmüştür. Boyarmadddelerin renk derinlikleri üzerindeki etkileri incelendiğinde en yüksek değerlerin asit, en düşüklerinse bazik boyarmaddelerle yapılan boyamalardan alındığı görülmüştür. Farklı boyarmaddelerle elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farkların %5 anlamlılık düzeyinde birbirlerinden farklı olduğu Şekil 4.45'de verilen S-N-K testi ile doğrulamıştır.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	15,852[a]	8	1,982	41,049	,000
Intercept	65,488	1	65,488	1356,632	,000
Ön.işlem	,299	2	,149	3,095	,062
Bm	14,832	4	3,708	76,813	,000
pH	,859	2	,429	8,893	,001
Error	1,255	26	,048		
Total	81,219	35			
Corrected Total	17,107	34			

a. R Squared = ,927 (Adjusted R Squared = ,904)

Şekil 4.43. Farklı ön işlemlerden sonra farklı boyarmaddelerle boyanan karışım kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

Enz,Konv,Enz+Konv	N	Subset 1	Subset 2
Konv.	12	1,2433	
Enz+Konv	12	1,3317	1,3317
Enz.	11		1,4973
Sig.		,341	,080

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,048.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 11,647.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.44. Karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında boyanmasında ön işlemlere ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

TR,BR,D,A,B	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3	Subset 4	Subset 5
B	6	,6433				
BR	9		,8278			
TR	8			1,3025		
D	6				1,7567	
A	6					2,5167
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,002.

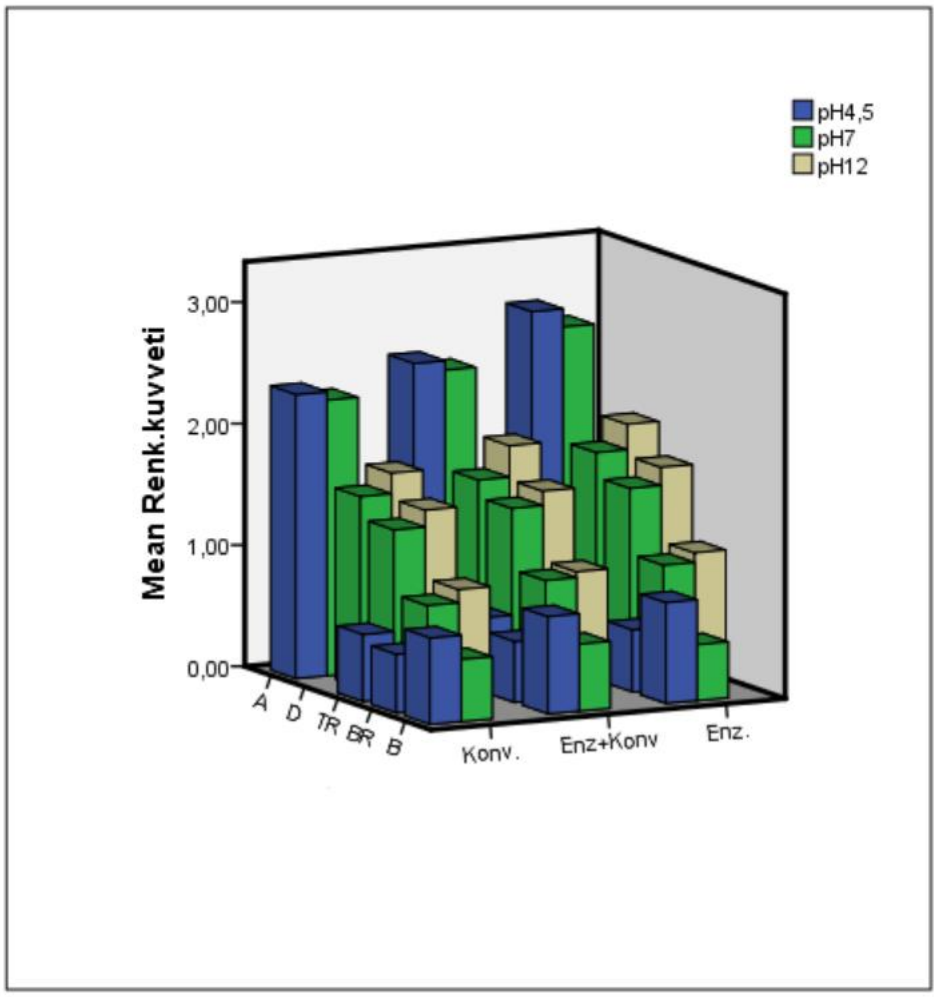
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 6,792.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.45. Karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi

Şekil 4.46'da karışım kumaşların farklı ön işlemlerden sonra farklı boyarmaddelerle farklı pH değerlerinde boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak da gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler TR, BR, D, A ve B kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.46. Karışım kumaşların farklı ön işlemler devamında farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Poliester/pamuk karışım kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.28 ve Çizelge 4.29'da farklı ön işlemler devamında farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan poliester/pamuk karışım kumaş numunelerine ait sırasıyla yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.28. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemlerini gören ve boyanan karışım kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Ön İşlem		Boyama		Akma						Solma
Enzimatik	*Konvansiyonel*	*Bm.*	*pH*	*Yün*	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
+	-	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**7**	5	5	5	5	5	5	5
			12	5	5	5	5	5	5	5
		Reaktif (Bi-fonks.)	**4,5**	4	5	5	5	4	5	4
			7	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			12	5	5	5	5	5	5	5
		Direkt	**7**	5	5	5	5	4	5	4
			12	5	5	5	5	4/5	5	4/5
		Asit	**4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
			7	3	5	5	3	3	5	3
		Bazik	**4,5**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
			7	5	4	5	5	4	5	4
-	+	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**4,5**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			7	5	5	5	5	5	5	5
			12	5	5	5	5	5	5	5
		Reaktif (Bi-fonks.)	**4,5**	4	5	5	5	4	5	4
			7	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			12	5	5	5	5	5	5	5
		Direkt	**7**	5	5	5	5	4	5	4
			12	5	5	5	5	4/5	5	4/5
		Asit	**4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
			7	3	5	5	3	3	5	3
		Bazik	**4,5**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
			7	5	4	5	5	4	5	4
+	+	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**4,5**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			7	5	5	5	5	5	5	5
			12	5	5	5	5	5	5	5
		Reaktif (Bi-fonks.)	**4,5**	4	5	5	5	4	5	4
			7	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			12	5	5	5	5	5	5	5
		Direkt	**7**	5	5	5	5	4	5	4
			12	5	5	5	5	4/5	5	4/5
		Asit	**4,5**	3/4	5	5	3/4	3/4	5	3/4
			7	3	5	5	3	3	5	3
		Bazik	**4,5**	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5
			7	5	4	5	5	4	5	4

Karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle gerçekleştirilen boyamalarının yıkamaya karşı renk haslıklarında boyamadan önce tabi tutuldukları ön işlemlerin herhangi bir farklılık yaratmadığı görülmüştür. Boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanımları diğer şartlardaki kullanımlarına göre ½ ve 1 puan kadar daha yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağladığını göstermiştir. En yüksek haslık değerleri beklenildiği üzere alkali ortamda yapılan reaktif boyamalardan alınmıştır. Genel olarak asit boyama sonrasında en düşük (3) haslık değerlerinin alındığı görülmüştür.

Çizelge 4.29. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemlerini gören ve boyanan karışım kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Ön İşlem		Boyama		Sürtme Haslığı	
Enzimatik	*Konvansiyonel*	*Bm.*	*pH*	*Kuru*	*Yaş*
+	-	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**7**	5	5
			12	5	5
		Reaktif (Bi-fonks.)	**4,5**	4	3/4
			7	4/5	4
			12	5	5
		Direkt	**7**	4/5	4
			12	5	4/5
		Asit	**4,5**	4	3/4
			7	3/4	3
		Bazik	**4,5**	4	3/4
			7	3/4	3
-	+	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**4,5**	4/5	4/5
			7	5	5
			12	5	5
		Reaktif (Bi-fonks.)	**4,5**	4	3/4
			7	4/5	4
			12	5	5
		Direkt	**7**	4/5	4
			12	5	4/5
		Asit	**4,5**	4	3/4
			7	3/4	3
		Bazik	**4,5**	4	3/4
			7	3/4	3
+	+	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**4,5**	4/5	4/5
			7	5	5
			12	5	5
		Reaktif (Bi-fonks.)	**4,5**	4	3/4
			7	4/5	4
			12	5	5
		Direkt	**7**	4/5	4
			12	5	4/5
		Asit	**4,5**	4	3/4
			7	3/4	3
		Bazik	**4,5**	4	3/4
			7	3/4	3

Karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle gerçekleştirilen boyamalarının sürtmeye karşı renk haslıklarında boyamadan önce tabi tutuldukları ön işlemlerin herhangi bir farklılık yaratmadığı görülmüştür. Karışım kumaşların renklendirilmesinde boyarmaddeler kendi uygulama koşullarında kullanıldıklarında diğer koşullara kıyasla ½ ve 1 puan kadar daha

yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağlamış; yani reaktif ve direkt boyama banyolarının alkalinitesi, asit ve bazik boyamalarınınsa asiditesi azaldıkça haslıkları düşmüştür. Numunelerin kuru sürtme değerleri yaş sürtmelere göre yaklaşık ½ puan kadar daha yüksek çıkmıştır. Reaktif boyarmaddelerle alkali ortamlarda yapılan boyamalar beklenildiği üzere en yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağlamıştır.

4.2. Enzimatik Modifikasyon+Kitosan Aplikasyonunun %100 PET, CDPET ve Poliester/Pamuk Karışım Kumaşların Boyanma Davranışlarına Etkisi

4.2.1. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi

Reaktif boyamaya ait spektrofotometrik değerler

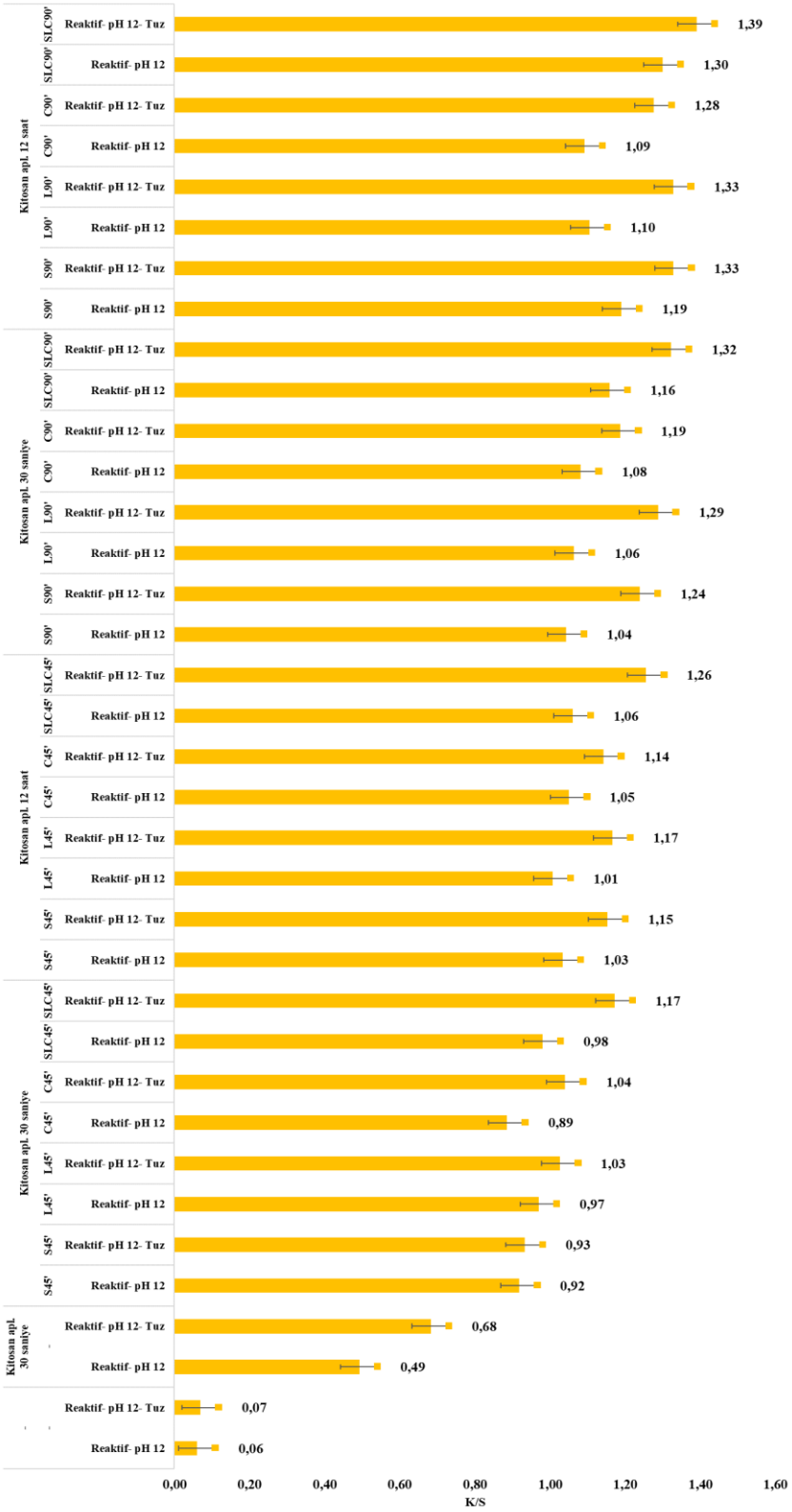
Çizelge 4.30'da enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 12'de boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.47'de ise bu numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.30. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	hº
S45'	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.- pH 12	67,88 ± 0,17	26,43 ± 0,08	0,47 ± 0,15	26,43 ± 0,23	1,36 ± 0,15
S45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	66,71 ± 0,27	28,60 ± 0,10	-3,94 ± 0,22	28,87 ± 0,20	356,07 ± 0,26
L45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	68,09 ± 0,27	27,59 ± 0,11	0,34 ± 0,25	27,59 ± 0,22	1,10 ± 0,13
L45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	67,48 ± 0,14	28,50 ± 0,13	-3,02 ± 0,24	28,66 ± 0,29	356,40 ± 0,26
C45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	66,21 ± 0,29	26,17 ± 0,05	0,54 ± 0,08	26,18 ± 0,12	0,91 ± 0,22
C45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	65,73 ± 0,29	27,17 ± 0,10	-3,92 ± 0, 23	27,45 ± 0,27	355,88 ± 0,17
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	68,80 ± 0,13	28,71 ± 0,12	-0,10 ± 0,07	28,71 ± 0,11	355,34 ± 0,30
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	64,43 ± 0,09	32,39 ± 0,10	-4,72 ± 0,09	32,73 ± 0,25	356,23 ± 0,16
S45'	12 saat	Reaktif- bi-fonk.- pH 12	66,57 ± 0,27	29,71 ± 0,18	-1,06 ± 0,07	29,73 ± 0,28	358,52 ± 0,17
S45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	65,90 ± 0,19	30,04 ± 0,28	-4,06 ± 0,09	30,31 ± 0,09	355,31 ± 0,10
L45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	66,33 ± 0,20	28,46 ± 0,09	-1,08 ± 0,19	28,48 ± 0,30	358,27 ± 0,15
L45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	66,11 ± 0,12	29,22 ± 0,11	-3,40 ± 0,12	29,42 ± 0,10	355,82 ± 0,18
C45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	65,65 ± 0,22	28,24 ± 0,18	-1,09 ± 0,23	28,26 ± 0,06	359,70 ± 0,14
C45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	64,35 ± 0,18	29,40 ± 0,10	-4,02 ± 0,27	29,67 ± 0,11	355,61 ± 0,21
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	68,34 ± 0,27	29,34 ± 0,15	-1,68 ± 0,28	29,39 ± 0,18	354,76 ± 0,29
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	64,15 ± 0,18	32,62 ± 0,24	-5,57 ± 0,21	33,09 ± 0,25	354,53 ± 0,13
S90'	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.- pH 12	64,93 ± 0,17	30,14 ± 0,26	-3,27 ± 0,27	30,32 ± 0,28	356,79 ± 0,10
S90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	64,30 ± 0,24	30,51 ± 0,17	-4,48 ± 0,10	30,84 ± 0,06	354,58 ± 0,19
L90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	65,48 ± 0,21	29,87 ± 0,12	-3,54 ± 0,12	30,08 ± 0,16	356,75 ± 0,09
L90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	64,13 ± 0,19	30,27 ± 0,29	-4,44 ± 0,28	30,59 ± 0,25	354,09 ± 0,23
C90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	65,20 ± 0,18	29,98 ± 0,24	-3,66 ± 0,30	30,20 ± 0,20	356,74 ± 0,17
C90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	64,21 ± 0,09	30,44 ± 0,29	-4,28 ± 0,14	30,74 ± 0,18	354,95 ± 0,09
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	64,80 ± 0,10	31,57 ± 0,17	-4,07 ± 0,19	31,83 ± 0,09	353,01 ± 0,13
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	63,26 ± 0,19	32,85 ± 0,21	-4,75 ± 0,08	33,19 ± 0,14	352,28 ± 0,18
S90'	12 saat	Reaktif- bi-fonk.- pH 12	63,58 ± 0,30	30,64 ± 0,21	-4,17 ± 0,28	30,92 ± 0,14	355,75 ± 0,14
S90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	62,44 ± 0,23	31,34 ± 0,15	-5,28 ± 0,25	31,78 ± 0,13	353,20 ± 0,18
L90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	62,89 ± 0,28	30,22 ± 0,15	-4,19 ± 0,19	30,51 ± 0,21	355,63 ± 0,24
L90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	62,29 ± 0,16	31,36 ± 0,10	-5,47 ± 0,18	31,83 ± 0,25	353,70 ± 0,11
C90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	65,14 ± 0,06	30,64 ± 0,24	-4,18 ± 0,23	30,92 ± 0,18	355,52 ± 0,24
C90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	61,07 ± 0,29	31,84 ± 0,05	-5,66 ± 0,24	32,34 ± 0,10	353,28 ± 0,14
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12	63,55 ± 0,13	32,52 ± 0,26	-4,73 ± 0,08	32,86 ± 0,21	352,86 ± 0,21
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	62,14 ± 0,16	33,69 ± 0,17	-6,24 ± 0,29	34,26 ± 0,12	351,98 ± 0,27
-	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.- pH 12	77,09 ± 0,20	16,48 ± 0,14	6,43 ± 0,27	17,69 ± 0,14	5,12 ± 0,19
		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	76,87 ± 0,24	17,55 ± 0,23	5,95 ± 0,29	18,53 ± 0,25	4,90 ± 0,10
-	-	Reaktif- bi-fonk.- pH 12	92,21 ± 0,24	1,34 ± 0,21	0,59 ± 0,21	1,46 ± 0,10	10,91 ± 0,14
		Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T	90,39 ± 0,31	1,40 ± 0,06	0,60 ± 0,16	1,52 ± 0,14	8,09 ± 0,13

Enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve reaktif boyanan %100 PET kumaşların renk koordinatları incelendiğinde enzimatik işlemden sonra artan renk koyuluğu, doygunluğu ve kırmızılığı (bkz. Çizelge 4.2) prosese kitosan aplikasyonu ilavesi ile daha da fazla artış göstermiştir. Enzimatik işlemden sonraki boyamaların b* eksenindeki değişimleri sarı eksen üzerindeki koordinalarından mavi eksen üzerindeki koordinatlarına gri nokta sınırından geçerek yer değiştirme şeklindeyken (bkz. Çizelge 4.2), enzimatik işlemden sonra kitosan aplikasyonu da yapıldığında renklerin b* değerlerinin gri bölgeden geçerek mavi eksen üzerinde ilerlediği yani maviliklerinin arttığı görülmüştür. Bu değişimlere artan enzimatik işlem ve kitosan aplikasyon

sürelerinin katkı sağladığı; ancak enzimatik işlem süresindeki artışın bu değişimlerde daha etkili olduğu görülmüştür. Enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyolarındaki tuz varlığı da bu değişimleri desteklemiştir.



Şekil 4.47. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk kuvvetleri

Boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun %100 PET kumaşların renk derinliklerini arttırdığı ve artışların boyamadan önce sadece enzimatik işlem gören kumaşlara (bkz. Şekil 4.2) kıyasla çok daha fazla olduğu görülmüştür. Renk derinliklerindeki bu iyileşmeleri artan enzimatik işlem süresi ve boyama banyolarındaki tuz varlığı desteklemiştir. Kitosan aplikasyon süresindeki artışın renk derinlikleri üzerindeki etkilerinin ihmal edilebilecek düzeyde kalmıştır. Kitosan aplikasyonundan önce tekli enzimatik modifikasyona tabi tutulan kumaşlardan boyamalardan sonra benzer renk kuvvetleri alınırken, enzimlerin kombine halde kullanılmaları bu denkliği bozmuştur.

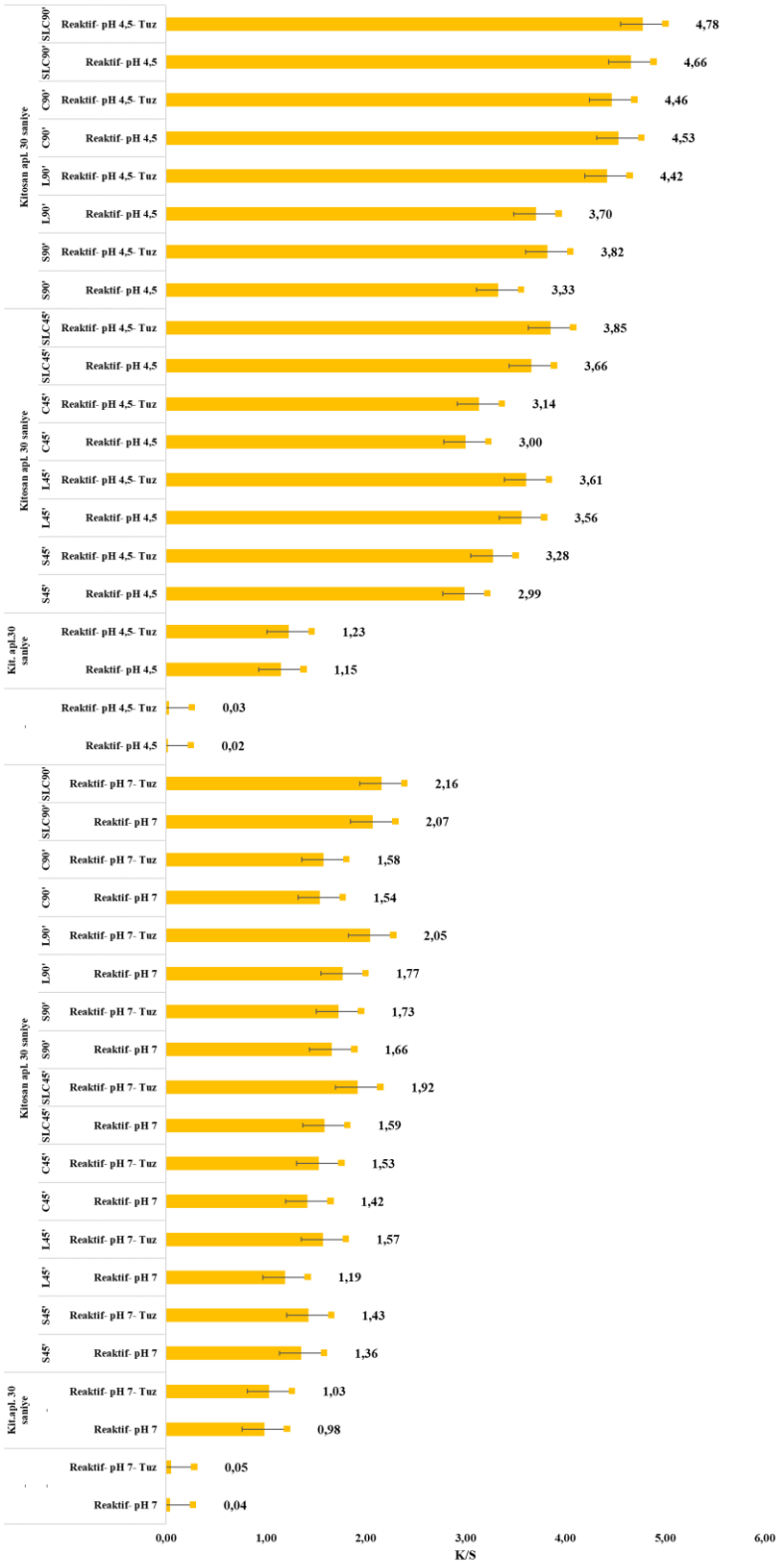
Çizelge 4.31'de enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 7 ve pH 4,5'te boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.48'de ise bu numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.31. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde reaktif boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 7	61,81 ± 0,16	31,04 ± 0,21	-4,49 ± 0,20	31,36 ± 0,06	354,34 ± 0,13
S45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	61,19 ± 0,09	31,86 ± 0,14	-5,54 ± 0,30	32,34 ± 0,21	352,25 ± 0,26
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	63,19 ± 0,15	31,19 ± 0,20	-4,56 ± 0,15	31,52 ± 0,25	354,39 ± 0,30
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	60,56 ± 0,07	31,91 ± 0,11	-5,67 ± 0,10	32,41 ± 0,27	352,14 ± 0,08
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	61,31 ± 0,19	31,22 ± 0,19	-4,55 ± 0,27	31,55 ± 0,23	354,08 ± 0,09
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	60,37 ± 0,13	31,95 ± 0,08	-5,70 ± 0,21	32,45 ± 0,05	352,65 ± 0,18
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	60,19 ± 0,25	32,86 ± 0,29	-4,92 ± 0,15	33,23 ± 0,12	351,27 ± 0,25
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	59,41 ± 0,08	33,88 ± 0,17	-6,30 ± 0,34	34,46 ± 0,27	350,15 ± 0,19
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	59,38 ± 0,06	32,24 ± 0,07	-5,21 ± 0,27	32,66 ± 0,10	354,05 ± 0,21
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	59,00 ± 0,28	32,23 ± 0,26	-5,86 ± 0,12	32,76 ± 0,08	352,11 ± 0,07
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	59,04 ± 0,29	33,07 ± 0,27	-5,25 ± 0,29	33,48 ± 0,30	354,00 ± 0,09
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	57,96 ± 0,18	34,87 ± 0,09	-5,82 ± 0,29	35,35 ± 0,07	352,09 ± 0,17
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	60,16 ± 0,18	32,07± 0,16	-5,28 ± 0,05	32,50 ± 0,17	353,93 ± 0,18
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	59,98 ± 0,13	32,63 ± 0,11	-5,85 ± 0,22	33,15 ± 0,24	352,51 ± 0,30
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	57,32 ± 0,09	33,32 ± 0,19	-5,94 ± 0,25	33,85 ± 0,17	350,28 ± 0,19
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	56,39 ± 0,20	35,02 ± 0,11	-6,32 ± 0,13	35,59 ± 0,25	349,37 ± 0,08
-	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 7	74,91 ± 0,11	18,89 ± 0,10	3,70 ± 0,13	19,25 ± 0,19	3,84 ± 0,22
-		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	73,89 ± 0,12	19,53 ± 0,22	3,08 ± 0,09	19,77 ± 0,28	3,38 ± 0,18
-	-	Reaktif- bi-fonk.-pH 7	92,47 ± 0,30	1,02 ± 0,06	2,27 ± 0,24	2,49 ± 0,27	12,42 ± 0,21
-		Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	91,09 ± 0,09	1,11 ± 0,31	2,11 ± 0,09	2,38 ± 0,20	13,68 ± 0,12
S45'	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	51,07 ± 0,26	33,31 ± 0,12	-5,93 ± 0,30	33,83 ± 0,27	350,24 ± 0,25
S45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	49,63 ± 0,16	33,74 ± 0,07	-6,10 ± 0,05	34,29 ± 0,24	349,19 ± 0,16
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	51,10 ± 0,05	36,12 ± 0,09	-5,81 ± 0,25	36,58 ± 0,18	350,24± 0,14
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	49,48 ± 0,29	38,11 ± 0,26	-6,12 ± 0,09	38,60 ± 0,22	349,85 ± 0,26
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	51,12 ± 0,08	33,87 ± 0,11	-5,84 ± 0,25	34,37 ± 0,12	350,59 ± 0,27
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	51,09 ± 0,24	35,68 ± 0,17	-6,08 ± 0,12	36,19 ± 0,09	349,10 ± 0,13
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	49,71 ± 0,08	38,93 ± 0,30	-6,25 ± 0,19	39,43 ± 0,07	348,28 ± 0,06
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	48,17 ± 0,12	40,90 ± 0,10	-6,92 ± 0,12	41,48 ± 0,18	347,49 ± 0,29
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	49,55 ± 0,12	34,74 ± 0,12	-6,08 ± 0,09	35,27 ± 0,30	348,74 ± 0,19
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	49,35 ± 0,15	39,39 ± 0,09	-6,50 ± 0,09	39,92 ± 0,19	347,41 ± 0,18
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	49,16 ± 0,22	37,69 ± 0,13	-6,16 ± 0,25	38,19 ± 0,16	348,65 ± 0,14
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	47,78 ± 0,08	40,83 ± 0,25	-6,65 ± 0,29	41,37 ± 0,30	346,71 ± 0,20
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	48,07 ± 0,25	36,07 ± 0,29	-6,20 ± 0,26	36,60 ± 0,10	348,10 ± 0,19
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	47,43 ± 0,25	41,92 ± 0,17	-6,31 ± 0,07	42,39 ± 0,25	346,39 ± 0,16
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	45,77 ± 0,10	42,28 ± 0,21	-6,80 ± 0,11	42,82 ± 0,15	347,68 ± 0,06
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	44,58 ± 0,08	43,07 ± 0,22	-7,24 ± 0,18	43,67 ± 0,17	343,07 ± 0,09
-	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	72,29 ± 0,27	20,43 ± 0,11	0,78 ± 0,05	20,44 ± 0,22	3,11 ± 0,25
-		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	71,18 ± 0,13	21,62 ± 0,25	-0,42 ± 0,08	21,62 ± 0,21	359,71 ± 0,24
-	-	Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5	92,88 ± 0,14	0,75 ± 0,16	1,12 ± 0,17	1,35 ± 0,08	16,61 ± 0,18
-		Reaktif- bi-fonk.-pH 4,5- T	91,72 ± 0,16	0,93 ± 0,21	1,09 ± 0,20	1,43 ± 0,09	15,38 ± 0,15

Enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun %100 PET kumaşların nötr ve asidik ortamda reaktif boyarmadde ile boyanma davranışlarına etkileri incelendiğinde bu uygulamaların renk koordinatlarında değişimler meydana getirdiği görülmüştür. Çizelge 4.31 bu değişimlerin açılımının renklerin koyuluğunun, doygunluğunun, kırmızılığının ve maviliğinin artması olduğunu göstermiştir. Kitosan aplikasyonu öncesi enzimlerin kombine halde kullanılmaları ve boyama banyolarındaki tuz varlığı bu değişimlere katkı

sağlamıştır. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası nötr ve asidik ortamda yapılan reaktif boyamaların renk koordinatları kıyaslandığında asidik bölgedeki boyamalardan daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler elde edildiği görülmüştür. Benzer değişimin bu çizelgedeki değerlerin alkali ortamda yapılan boyamaların koordinatları (bkz. Çizelge 4.30) ile karşılaştırılınca da görülmesi kitosan aplikasyonu sonrası reaktif boyarmadde ile daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler elde etmek için boyamanın asidik bölgede yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.48. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde reaktif boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri

Enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan %100 PET kumaşların reaktif boyamadan sonra renk derinliklerindeki artışlar, boyamadan önce sadece enzimatik işlem gören kumaşlarınkine göre (bkz. Şekil 4.2) çok daha fazla olmuştur. Bu artışlara enzimatik işlem süresinin artışı ve boyama banyolarındaki tuz varlığı da katkı sağlamıştır. Tekli enzimatik işlemler devamındaki kitosan aplikasyonu sonrası yapılan boyamalardan benzer renk kuvvetleri alınmıştır. Bu benzerlik enzimlerin kombine halde kullanılmasıyla bozulmuş ve daha yüksek renk kuvvetleri alınmıştır. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası alkali (bkz. Şekil 4.47), nötr ve asidik ortamda yapılan reaktif boyamaların renk kuvvetleri karşılaştırıldığında en yüksek renk derinliklerinin asidik, en düşüklerin alkali banyoda yapılan reaktif boyamalardan elde edildiği görülmüştür.

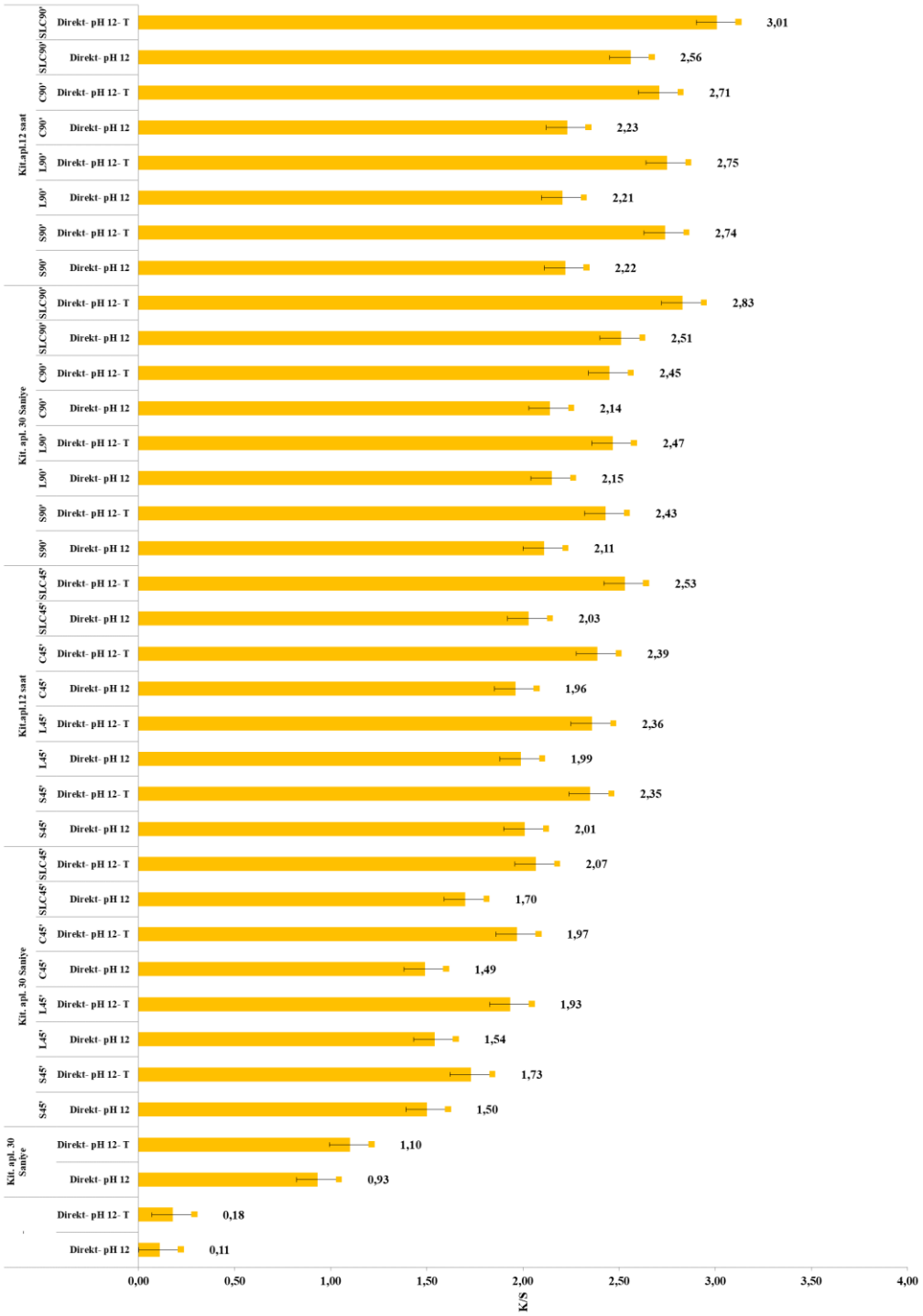
Direkt boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Çizelge 4.32'de enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve direkt boyarmadde ile pH 12'de boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.49'da ise bu işlemleri gören numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.32. %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası direkt boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	30 Saniye	Direkt- pH 12	64,51 ± 0,29	17,15 ± 0,24	-2,51 ± 0,16	17,33 ± 0,06	348,01 ± 0,17
S45'		Direkt- pH 12- T	59,26 ± 0,22	21,08 ± 0,28	-3,75 ± 0,18	21,41 ± 0,08	344,46 ± 0,34
L45'		Direkt- pH 12	64,55 ± 0,11	17,67 ± 0,37	-2,36 ± 0,23	17,83 ± 0,07	349,85 ± 0,21
L45'		Direkt- pH 12- T	58,42 ± 0,08	22,97 ± 0,46	-3,60 ± 0,22	23,25 ± 0,08	347,32 ± 0,18
C45'		Direkt- pH 12	66,62 ± 0,17	17,77 ± 0,31	-2,61 ± 0,19	17,96 ± 0,16	346,07 ± 0,07
C45'		Direkt- pH 12- T	53,24 ± 0,15	21,67 ± 0,21	-3,28 ± 0,20	21,92 ± 0,17	345,48 ± 0,14
SLC45'		Direkt- pH 12	62,06 ± 0,06	18,42 ± 0,30	-4,33 ± 0,23	18,92 ± 0,28	343,83 ± 0,19
SLC45'		Direkt- pH 12- T	52,73 ± 0,29	23,11 ± 0,41	-5,17 ± 0,25	23,68 ± 0,30	339,91 ± 0,21
S45'	12 saat	Direkt- pH 12	52,47 ± 0,17	18,71 ± 0,23	-4,18 ± 0,15	19,17 ± 0,29	348,10 ± 0,26
S45'		Direkt- pH 12- T	52,17 ± 0,06	22,77 ± 0,25	-4,63 ± 0,21	23,24 ± 0,06	344,76 ± 0,22
L45'		Direkt- pH 12	55,90 ± 0,22	18,84 ± 0,14	-4,73 ± 0,15	19,42 ± 0,21	348,21 ± 0,06
L45'		Direkt- pH 12- T	54,63 ± 0,14	23,39 ± 0,29	-4,81 ± 0,17	23,88 ± 0,18	346,19 ± 0,18
C45'		Direkt- pH 12	56,26 ± 0,16	18,61 ± 0,20	-4,40 ± 0,18	19,12 ± 0,23	345,72 ± 0,14
C45'		Direkt- pH 12- T	55,41 ± 0,19	22,59 ± 0,21	-4,65 ± 0,18	23,06 ± 0,11	344,48 ± 0,19
SLC45'		Direkt- pH 12	51,92 ± 0,17	19,19 ± 0,17	-4,84 ± 0,13	19,79 ± 0,28	342,11 ± 0,24
SLC45'		Direkt- pH 12- T	51,72 ± 0,16	24,54 ± 0,14	-5,40 ± 0,19	25,13 ± 0,23	338,35 ± 0,18
S90'	30 Saniye	Direkt- pH 12	57,24 ± 0,09	23,61 ± 0,09	-5,53 ± 0,13	24,25 ± 0,30	346,31 ± 0,18
S90'		Direkt- pH 12- T	53,45 ± 0,29	23,96 ± 0,24	-6,47 ± 0,08	24,82 ± 0,12	337,23 ± 0,12
L90'		Direkt- pH 12	53,59 ± 0,24	24,27 ± 0,23	-5,06 ± 0,07	24,79 ± 0,12	344,76 ± 0,17
L90'		Direkt- pH 12- T	49,86 ± 0,20	24,57 ± 0,22	-5,15 ± 0,10	25,10 ± 0,29	338,64 ± 0,22
C90'		Direkt- pH 12	51,30 ± 0,09	23,54 ± 0,22	-5,28 ± 0,29	24,12 ± 0,08	342,77 ± 0,24
C90'		Direkt- pH 12- T	52,82 ± 0,13	24,56 ± 0,23	-5,65 ± 0,07	25,20 ± 0,29	339,74 ± 0,12
SLC90'		Direkt- pH 12	49,71 ± 0,29	24,68 ± 0,17	-5,86 ± 0,26	25,37 ± 0,08	337,53 ± 0,16
SLC90'		Direkt- pH 12- T	48,78 ± 0,26	25,21 ± 0,18	-6,03 ± 0,05	25,92 ± 0,28	338,79 ± 0,23
S90'	12 saat	Direkt- pH 12	50,91 ± 0,10	27,44 ± 0,09	-5,80 ± 0,29	28,05 ± 0,20	346,11 ± 0,12
S90'		Direkt- pH 12- T	47,95 ± 0,21	28,50 ± 0,17	-6,10 ± 0,23	29,15 ± 0,29	336,08 ± 0,30
L90'		Direkt- pH 12	50,67 ± 0,19	25,60 ± 0,11	-5,16 ± 0,22	26,11 ± 0,17	344,82 ± 0,27
L90'		Direkt- pH 12- T	49,82 ± 0,06	27,77 ± 0,10	-5,64 ± 0,09	28,34 ± 0,21	337,35 ± 0,11
C90'		Direkt- pH 12	51,32 ± 0,29	25,04 ± 0,10	-6,22 ± 0,26	25,80 ± 0,18	341,72 ± 0,20
C90'		Direkt- pH 12- T	50,04 ± 0,09	25,50 ± 0,22	-6,25 ± 0,27	26,25 ± 0,12	338,91 ± 0,10
SLC90'		Direkt- pH 12	49,06 ± 0,28	27,68 ± 0,24	-6,46 ± 0,16	28,42 ± 0,09	336,33 ± 0,18
SLC90'		Direkt- pH 12- T	48,06 ± 0,11	28,70 ± 0,26	-6,51 ± 0,17	29,43 ± 0,18	337,02 ± 0,18
-	30 saniye	Direkt- pH 12	78,45 ± 0,17	11,72 ± 0,28	4,39 ± 0,23	12,52 ± 0,24	4,96 ± 0,21
		Direkt- pH 12- T	76,95 ± 0,24	12,09 ± 0,09	3,96 ± 0,06	12,72 ± 0,17	4,61 ± 0,07
-	-	Direkt- pH 12	81,16 ± 0,06	4,81 ± 0,06	4,54 ± 0,20	6,61 ± 0,05	12,79 ± 0,15
		Direkt- pH 12- T	80,58 ± 0,09	4,99 ± 0,13	4,62 ± 0,21	6,80 ± 0,17	10,17 ± 0,12

Direkt boyamadan önce enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonuna tabi tutulan %100 PET kumaşların renk koordinatları sadece enzimatik işlem gören ve boyanan numunelerinkinden (bkz. Çizelge 4.8) oldukça farklıdır. Bu farklılıkların karşılığının daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide şeklinde olduğu görülmüştür. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyon sürelerinin artması ve boyama banyolarına tuz ilavesi de renk koordinatlarındaki bu değişimlerin daha belirgin hale getirmiştir. Bu artışlar özellikle kitosan aplikasyonundan önce kombine enzimatik işleme tabi tutulan numunelerde daha belirgin olmuştur. Enzimlerin tekli kullanımlarının renk derinliği üzerinde yarattığı etkilerinse benzer seviyelerde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.49. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası direkt boyarmadde ile pH 12'de boyanmasına ait renk kuvvetleri

Direkt boyamaya tabi tutulan %100 PET kumaşlara boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun renk derinliklerinin artmasına sağladığı katkının, enzimatik işlemin boyamadan önce tek başına yapıldığı proseslere (bkz. Şekil 4.10) göre çok daha fazla olduğu görülmüştür. Bu artışa enzimatik işlem süresinin artması ve boyama banyosuna tuz ilavesi de katkı sağlamıştır. Enzimlerin tekli kullanımları ile yapılan enzimatik işlemlerden, kitosan aplikasyonundan ve boyamalardan sonra alınan renk kuvvetleri benzer değerlerdeyken, kombine enzimatik proseslerden sonra daha yüksek renk kuvvetleri alındığı görülmüştür.

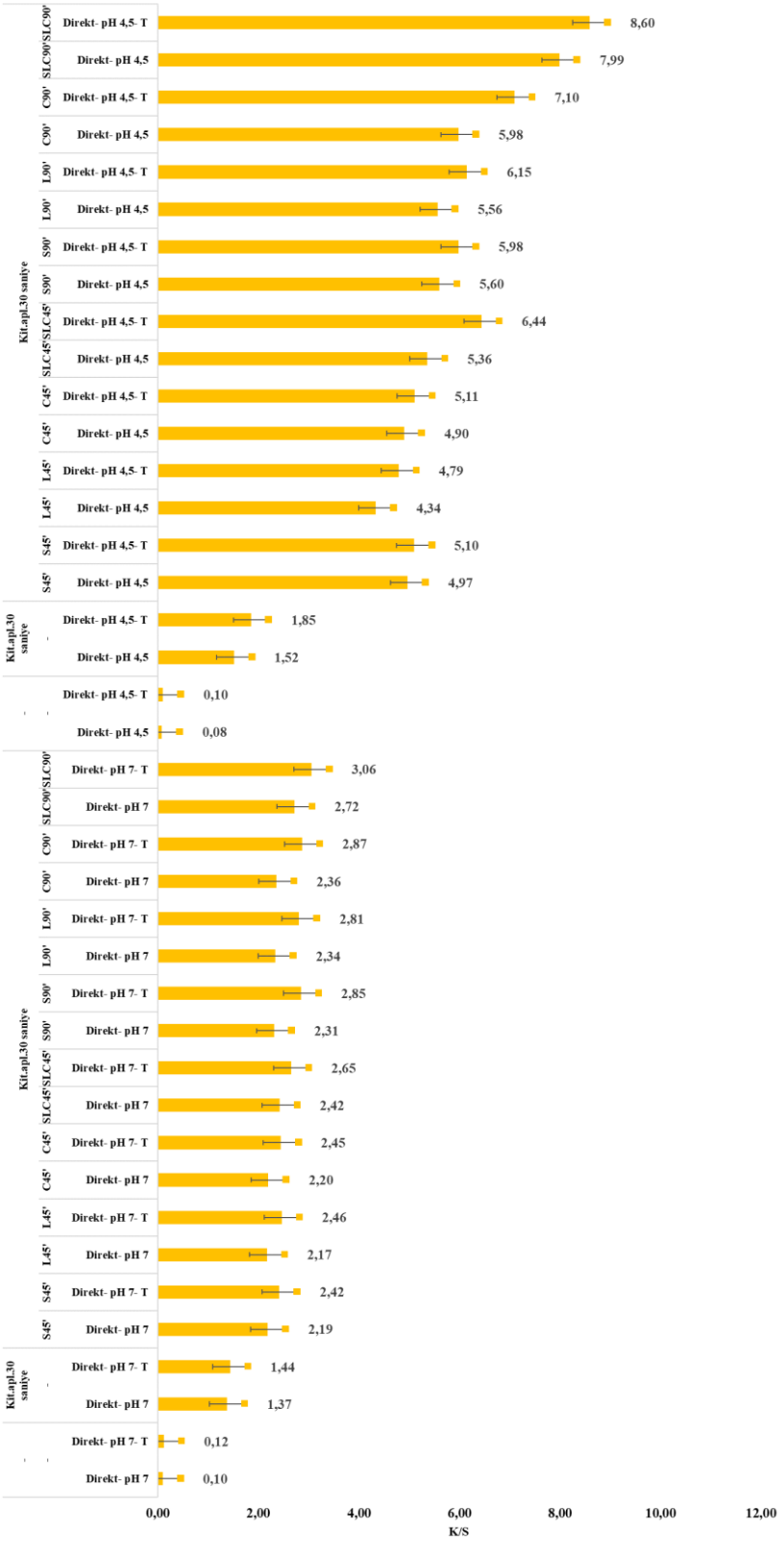
Çizelge 4.33'te enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve direkt boyarmadde ile pH 7 ve pH 4,5'te boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.50'de ise bu işlemleri gören numunelerin renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.33. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'		**Direkt- pH 7**	47,04 ± 0,08	27,24 ± 0,29	-6,67 ± 0,05	28,04 ± 0,15	335,92 ± 0,18
S45'		**Direkt- pH 7- T**	46,74 ± 0,26	28,41 ± 0,05	-7,20 ± 0,30	29,31 ± 0,08	332,48 ± 0,22
L45'		**Direkt- pH 7**	47,85 ± 0,11	27,28 ± 0,16	-6,06 ± 0,21	27,94 ± 0,06	335,27 ± 0,07
L45'		**Direkt- pH 7- T**	46,76 ± 0,24	28,68 ± 0,07	-7,26 ± 0,22	29,58 ± 0,25	333,79 ± 0,18
C45'		**Direkt- pH 7**	47,73 ± 0,22	27,44 ± 0,17	-6,69 ± 0,20	28,24 ± 0,19	335,19 ± 0,23
C45'		**Direkt- pH 7- T**	46,52 ± 0,28	28,34 ± 0,16	-7,25 ± 0,24	29,25 ± 0,10	331,83 ± 0,23
SLC45'		**Direkt- pH 7**	45,84 ± 0,13	29,92 ± 0,20	-6,98 ± 0,23	30,72 ± 0,20	331,06 ± 0,17
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt- pH 7- T**	44,80 ± 0,08	30,11 ± 0,07	-7,46 ± 0,19	31,02 ± 0,23	330,96 ± 0,27
S90'		**Direkt- pH 7**	46,05 ± 0,13	29,46 ± 0,23	-7,27 ± 0,30	30,34 ± 0,23	333,84 ± 0,20
S90'		**Direkt- pH 7- T**	45,61 ± 0,24	30,93 ± 0,22	-7,87 ± 0,09	31,92 ± 0,22	330,98 ± 0,30
L90'		**Direkt- pH 7**	46,84 ± 0,24	29,25 ± 0,22	-7,30 ± 0,18	30,15 ± 0,14	332,18 ± 0,13
L90'		**Direkt- pH 7- T**	45,71 ± 0,16	30,95 ± 0,05	-7,89 ± 0,23	31,94 ± 0,25	330,30 ± 0,08
C90'		**Direkt- pH 7**	46,91 ± 0,28	29,84 ± 0,13	-7,22 ± 0,08	30,70 ± 0,17	333,21 ± 0,10
C90'		**Direkt- pH 7- T**	45,51 ± 0,10	30,02 ± 0,13	-7,84 ± 0,17	31,03 ± 0,26	331,38 ± 0,14
SLC90'		**Direkt- pH 7**	45,42 ± 0,06	30,18 ± 0,25	-7,78 ± 0,26	31,17 ± 0,25	329,62 ± 0,17
SLC90'		**Direkt- pH 7- T**	44,54 ± 0,26	32,55 ± 0,13	-8,12 ± 0,27	33,55 ± 0,10	328,80 ± 0,26
-	**30 saniye**	**Direkt- pH 7**	76,09 ± 0,24	13,35 ± 0,22	5,53 ± 0,13	14,45 ± 0,16	9,11 ± 0,17
		Direkt- pH 7- T	75,76 ± 0,06	13,82 ± 0,26	4,90 ± 0,24	14,66 ± 0,17	8,49 ± 0,23
-	-	**Direkt- pH 7**	81,52 ± 0,05	3,41 ± 0,10	3,63 ± 0,11	4,98 ± 0,15	3,59 ± 0,24
		Direkt- pH 7- T	80,36 ± 0,27	3,88 ± 0,24	3,26 ± 0,24	5,07 ± 0,20	4,09 ± 0,20
S45'		**Direkt- pH 4,5**	43,26 ± 0,26	31,58 ± 0,25	-8,34 ± 0,25	32,66 ± 0,27	300,04 ± 0,26
S45'		**Direkt- pH 4,5- T**	42,04 ± 0,17	32,52 ± 0,08	-8,78 ± 0,06	33,68 ± 0,18	295,45 ± 0,16
L45'		**Direkt- pH 4,5**	43,56 ± 0,21	31,57 ± 0,11	-8,07 ± 0,24	32,59 ± 0,10	301,95 ± 0,20
L45'		**Direkt- pH 4,5- T**	42,48 ± 0,26	32,46 ± 0,17	-8,42 ± 0,09	33,53 ± 0,19	295,56 ± 0,09
C45'		**Direkt- pH 4,5**	43,79 ± 0,09	31,27 ± 0,29	-8,33 ± 0,13	32,36 ± 0,13	300,27 ± 0,30
C45'		**Direkt- pH 4,5- T**	40,92 ± 0,08	32,17 ± 0,19	-8,77 ± 0,25	33,34 ± 0,23	298,46 ± 0,28
SLC45'		**Direkt- pH 4,5**	39,88 ± 0,27	33,87 ± 0,23	-8,91 ± 0,17	35,02 ± 0,16	291,31 ± 0,29
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt- pH 4,5- T**	35,92 ± 0,12	35,12 ± 0,20	-9,40 ± 0,29	36,36 ± 0,24	285,75 ± 0,22
S90'		**Direkt- pH 4,5**	39,99 ± 0,07	33,61 ± 0,29	-9,28 ± 0,24	34,87 ± 0,17	293,08 ± 0,20
S90'		**Direkt- pH 4,5- T**	38,09 ± 0,11	34,99 ± 0,21	-9,73 ± 0,13	36,32 ± 0,23	285,92 ± 0,06
L90'		**Direkt- pH 4,5**	39,66 ± 0,20	33,67 ± 0,20	-9,27 ± 0,30	34,92 ± 0,14	293,49 ± 0,27
L90'		**Direkt- pH 4,5- T**	39,20 ± 0,20	34,42 ± 0,16	-9,99 ± 0,12	35,84 ± 0,12	284,78 ± 0,24
C90'		**Direkt- pH 4,5**	39,12 ± 0,07	33,11 ± 0,07	-9,31 ± 0,21	34,39 ± 0,06	291,68 ± 0,21
C90'		**Direkt- pH 4,5- T**	38,84 ± 0,09	34,30 ± 0,24	-9,88 ± 0,27	35,69 ± 0,10	286,72 ± 0,18
SLC90'		**Direkt- pH 4,5**	34,55 ± 0,08	34,98 ± 0,25	-10,26 ± 0,09	36,45 ± 0,23	282,54 ± 0,07
SLC90'		**Direkt- pH 4,5- T**	32,09 ± 0,26	37,14 ± 0,20	-10,95 ± 0,25	38,72 ± 0,28	281,35 ± 0,29
-	**30 saniye**	**Direkt- pH 4,5**	70,18 ± 0,15	14,88 ± 0,19	4,98 ± 0,28	15,69 ± 0,28	5,99 ± 0,15
		Direkt- pH 4,5- T	67,16 ± 0,24	15,05 ± 0,18	4,70 ± 0,09	15,77 ± 0,17	4,29 ± 0,21
-	-	**Direkt- pH 4,5**	81,44 ± 0,24	2,07 ± 0,19	2,12 ± 0,19	3,28 ± 0,17	2,96 ± 0,26
		Direkt- pH 4,5- T	80,15 ± 0,30	2,56 ± 0,20	2,01 ± 0,12	2,80 ± 0,10	3,25 ± 0,15

Enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun %100 PET kumaşların nötr ve asidik ortamda direkt boyarmadde ile boyanma davranışlarına etkileri incelendiğinde bunların renklerin koyuluğunu, doygunluğunu, kırmızılığını ve maviliğini arttırdığı ve bu artışların iki uygulamanın beraber yapılması durumunda ise daha fazla olduğu görülmüştür. Kitosan aplikasyonu öncesi enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilavesi de benzer etkiler göstererek bu farkların artmasına katkıda bulunmuştur. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası nötr ve asidik ortamda

yapılan direkt boyamaların renk koordinatları kıyaslandığında asidik bölgedeki boyamalardan daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alındığı görülmüştür. Ayrıca asidik ortamda yapılan boyamalar rengin magentaya doğru kaymasına da sebep olmuştur. Benzer değişimlerin alkali ortamda yapılan boyamaların koordinatları (bkz. Çizelge 4.32) ile karşılaştırılınca da görülmesi; kitosan aplikasyonu sonrası direkt boyarmadde ile daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler elde etmek için boyamanın asidik bölgede yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.50. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri

Enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan %100 PET kumaşların direkt boyamadan sonra renk derinliklerindeki artışlar, boyamadan önce sadece enzimatik işlem gören kumaşlarınkine göre (bkz. Şekil 4.10) çok daha fazla olmuştur. Bu artışları enzimatik işlem süresinin artması ve boyama banyolarına tuz ilavesi desteklemiştir. Tekli enzimatik işlemler benzer renk derinliklerinin alınmasını sağlarken, enzimlerin kombine halde kullanılmalarıyla daha yüksek renk derinlikleri alınmıştır. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası alkali (bkz. Şekil 4.49), nötr ve asidik ortamda yapılan direkt boyamaların renk kuvvetleri karşılaştırıldığında asidik banyodaki boyamalardan daha yüksek renk derinliklerinin alındığı görülmüştür.

Asit boyamaya ait spektrofotometrik değerler

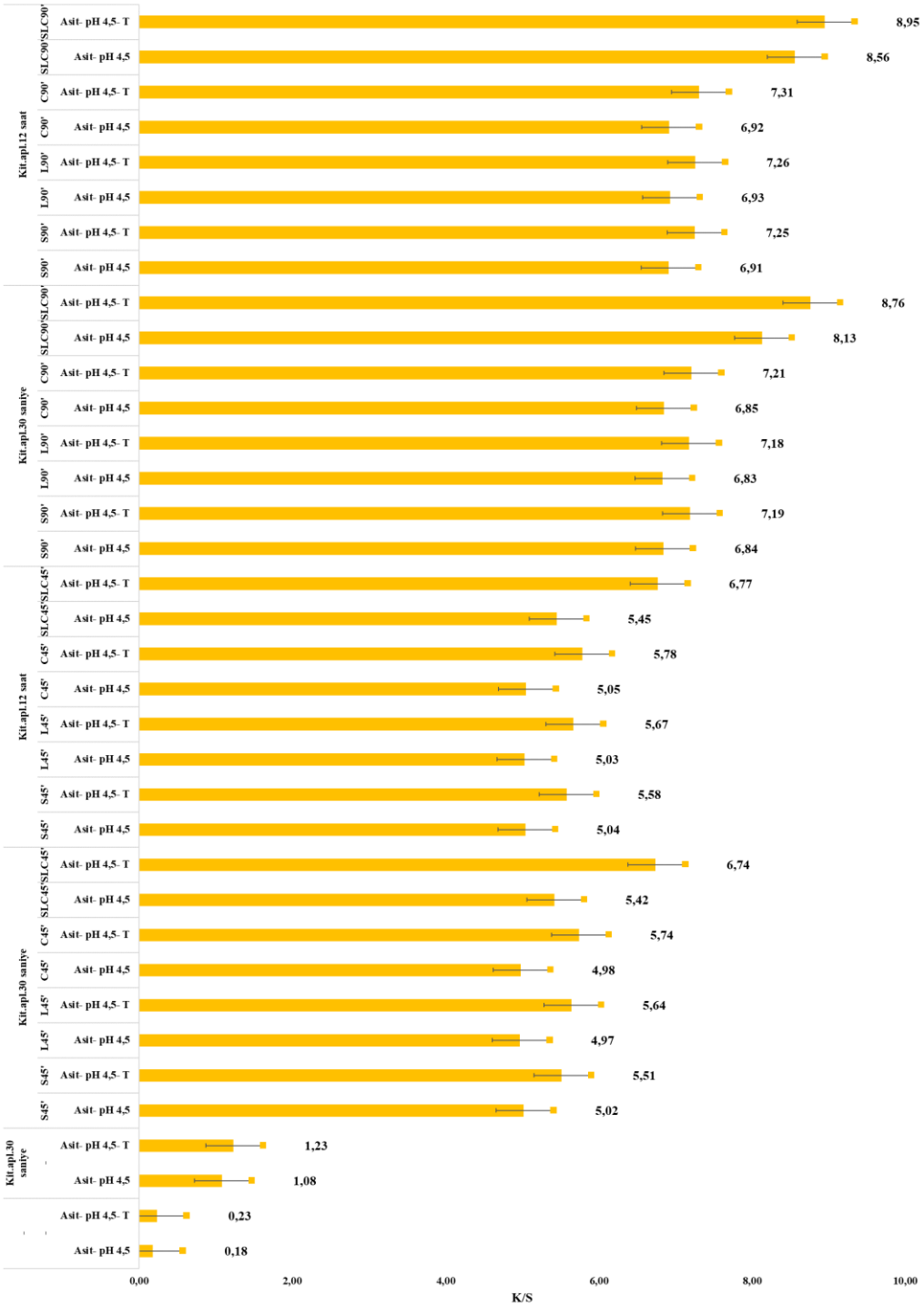
Çizelge 4.34'te enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve asit boyarmadde ile pH 4,5'te boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.51'de ise bu işlemleri gören numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.34. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile pH 4,5'te boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**30 saniye**	**Asit- pH 4,5**	56,30 ± 0,12	31,82 ± 0,27	7,78 ± 0,22	32,76 ± 0,26	12,95 ± 0,18
S45'		**Asit- pH 4,5- T**	55,18 ± 0,06	33,37 ± 0,14	7,62 ± 0,19	34,23 ± 0,09	12,76 ± 0,11
L45'		**Asit- pH 4,5**	56,30 ± 0,19	32,95 ± 0,18	7,37 ± 0,23	33,76 ± 0,09	13,13 ± 0,14
L45'		**Asit- pH 4,5- T**	55,83 ± 0,12	33,39 ± 0,13	6,78 ± 0,15	34,07 ± 0,25	12,95 ± 0,13
C45'		**Asit- pH 4,5**	56,62 ± 0,16	32,28 ± 0,06	7,43 ± 0,18	33,12 ± 0,21	13,53 ± 0,23
C45'		**Asit- pH 4,5- T**	55,98 ± 0,18	33,17 ± 0,12	7,03 ± 0,14	33,91 ± 0,16	13,28 ± 0,15
SLC45'		**Asit- pH 4,5**	54,36 ± 0,16	34,74 ± 0,29	6,55 ± 0,20	35,35 ± 0,15	12,06 ± 0,12
SLC45'		**Asit- pH 4,5- T**	52,15 ± 0,06	35,54 ± 0,21	6,01 ± 0,12	36,04 ± 0,23	11,94 ± 0,22
S45'	**12 saat**	**Asit- pH 4,5**	51,89 ± 0,14	35,37 ± 0,05	7,29 ± 0,23	36,11 ± 0,29	12,73 ± 0,10
S45'		**Asit- pH 4,5- T**	50,40 ± 0,06	37,63 ± 0,22	7,22 ± 0,07	38,32 ± 0,24	12,30 ± 0,11
L45'		**Asit- pH 4,5**	51,57 ± 0,10	35,91 ± 0,18	7,20 ± 0,07	36,62 ± 0,05	12,63 ± 0,17
L45'		**Asit- pH 4,5- T**	50,39 ± 0,11	36,13 ± 0,23	6,10 ± 0,28	36,64 ± 0,15	12,28 ± 0,19
C45'		**Asit- pH 4,5**	51,63 ± 0,30	33,50 ± 0,17	7,04 ± 0,21	34,23 ± 0,10	12,53 ± 0,18
C45'		**Asit- pH 4,5- T**	50,52 ± 0,27	34,18 ± 0,22	6,74 ± 0,10	34,84 ± 0,12	11,94 ± 0,21
SLC45'		**Asit- pH 4,5**	50,68 ± 0,17	37,91 ± 0,30	5,97 ± 0,06	38,38 ± 0,08	11,01 ± 0,18
SLC45'		**Asit- pH 4,5- T**	50,25 ± 0,09	38,10 ± 0,06	5,26 ± 0,18	38,46 ± 0,13	10,82 ± 0,16
S90'	**30 saniye**	**Asit- pH 4,5**	50,84 ± 0,07	37,37 ± 0,05	6,95 ± 0,25	38,01 ± 0,19	12,02 ± 0,11
S90'		**Asit- pH 4,5- T**	49,33 ± 0,08	38,71 ± 0,22	6,13 ± 0,18	39,19 ± 0,26	11,01 ± 0,09
L90'		**Asit- pH 4,5**	50,13 ± 0,05	37,69 ± 0,17	6,51 ± 0,26	38,25 ± 0,21	12,07 ± 0,18
L90'		**Asit- pH 4,5- T**	49,50 ± 0,06	40,45 ± 0,07	5,55 ± 0,29	40,83 ± 0,18	11,37 ± 0,15
C90'		**Asit- pH 4,5**	50,54 ± 0,11	34,60 ± 0,19	6,01 ± 0,25	35,12 ± 0,12	12,24 ± 0,22
C90'		**Asit- pH 4,5- T**	49,03 ± 0,21	35,20 ± 0,10	5,78 ± 0,23	35,67 ± 0,24	11,33 ± 0,15
SLC90'		**Asit- pH 4,5**	48,65 ± 0,14	40,94 ± 0,22	5,29 ± 0,19	41,28 ± 0,07	10,68 ± 0,25
SLC90'		**Asit- pH 4,5- T**	47,67 ± 0,15	41,17 ± 0,10	4,54 ± 0,10	41,42 ± 0,26	9,84 ± 0,11
S90'	**12 saat**	**Asit- pH 4,5**	49,18 ± 0,23	38,75 ± 0,24	6,61 ± 0,25	39,31 ± 0,16	11,77 ± 0,16
S90'		**Asit- pH 4,5- T**	48,66 ± 0,19	39,80 ± 0,21	5,02 ± 0,19	40,12 ± 0,15	10,13 ± 0,16
L90'		**Asit- pH 4,5**	49,04 ± 0,27	40,54 ± 0,23	5,83 ± 0,28	40,96 ± 0,29	11,02 ± 0,12
L90'		**Asit- pH 4,5- T**	48,88 ± 0,29	41,27 ± 0,22	5,62 ± 0,28	41,65 ± 0,27	10,95 ± 0,10
C90'		**Asit- pH 4,5**	49,80 ± 0,26	36,06 ± 0,12	5,77 ± 0,30	36,52 ± 0,10	11,46 ± 0,15
C90'		**Asit- pH 4,5- T**	48,55 ± 0,16	36,73 ± 0,05	5,20 ± 0,13	37,10 ± 0,27	10,49 ± 0,17
SLC90'		**Asit- pH 4,5**	47,72 ± 0,27	42,32 ± 0,10	4,89 ± 0,08	42,60 ± 0,29	9,28 ± 0,13
SLC90'		**Asit- pH 4,5- T**	46,11 ± 0,08	43,61 ± 0,18	4,22 ± 0,11	43,81 ± 0,25	8,57 ± 0,15
-	**30 saniye**	**Asit- pH 4,5**	76,54 ± 0,19	15,70 ± 0,28	8,23 ± 0,08	17,73 ± 0,21	20,73 ± 0,16
		Asit- pH 4,5- T	72,86 ± 0,27	16,16 ± 0,28	9,76 ± 0,26	18,88 ± 0,25	19,88 ± 0,28
-	-	**Asit- pH 4,5**	89,51 ± 0,11	4,92 ± 0,22	8,75 ± 0,12	10,04 ± 0,13	23,13 ± 0,10
		Asit- pH 4,5- T	88,33 ± 0,14	5,15 ± 0,20	10,40 ± 0,19	11,61 ± 0,17	21,37 ± 0,12

Asit boyamadan önce yapılan enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu %100 PET kumaşların renk koordinatlarında değişiklikler meydana getirmiş ve bu değişikliklerin asit boyamadan önce sadece enzimatik işlem gören kumaşlarınkinden (bkz. Çizelge 4.9) daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu iki uygulama, devamında yapılan boyamalardan daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler alınmasını sağlamıştır. b* değerlerinde ise görülen azalmalar renklerin sarılığının azaldığını göstermiştir. Bu değişimler enzimlerin kombine halde ve artan sürelerde kullanımı ile daha da belirgin hale gelmiştir. Kitosan

aplikasyon süresinin artışı ve boyamaların tuz içeren banyolarda yapılması da bu değişimlere katkı sağlamıştır.



Şekil 4.51. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve farklı sürelerde kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile pH 4,5'te boyanmasına ait renk kuvvetleri

Asit boyamadan önce yapılan enzim ve kitosan aplikasyonlarının %100 PET kumaşların renk kuvvetlerinin artmasını sağladığı ve bu artışların da ön işlem olarak sadece enzimatik işlem gören numunelerinkinden (bkz. Şekil 4.12) daha yüksek olduğu görülmüştür. Artışların daha da belirgin hale geldiği değerlerin enzimlerin kombine halde kullanıldığı, enzimatik işlem süresinin arttığı ve tuzun boyama banyolarına ilave edildiği işlemlere ait olduğu görülmüştür. Enzim ve kitosan aplikasyonları sonrası en yüksek renk kuvvetlerinin asit boyamalardan alındığı görülmüştür.

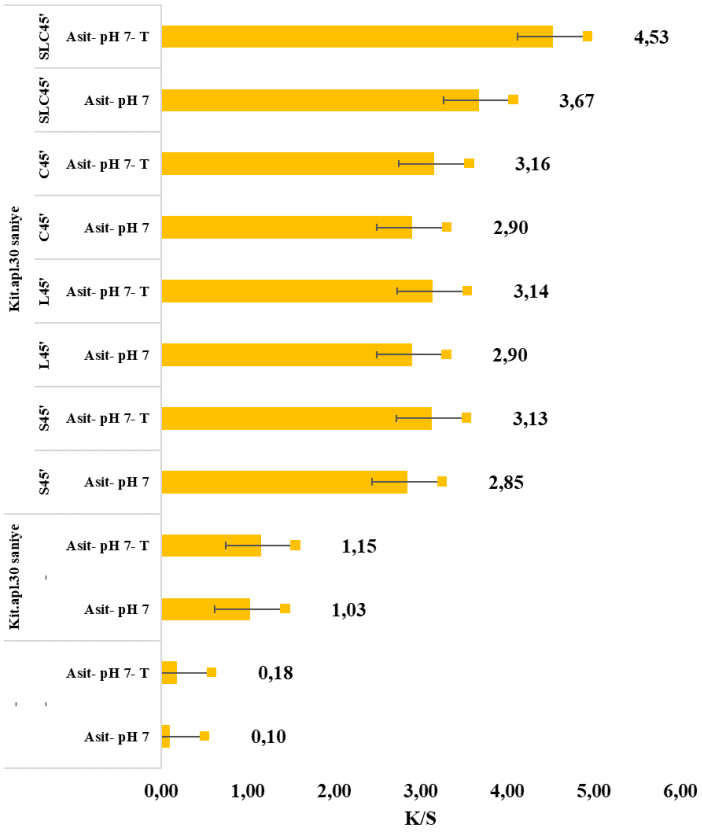
Çizelge 4.35'te enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve asit boyarmadde ile nötr ortamda boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.52'de ise bu işlemlere tabi tutulan numunelerin renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.35. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile nötr ortamda boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**30 saniye**	**Asit- pH 7**	60,81 ± 0,26	29,73 ± 0,24	8,01 ± 0,10	30,79 ± 0,07	14,04 ± 0,11
S45'		**Asit- pH 7- T**	56,81 ± 0,17	32,01 ± 0,28	7,71 ± 0,16	32,93 ± 0,14	13,57 ± 0,10
L45'		**Asit- pH 7**	60,30 ± 0,12	29,00 ± 0,10	8,12 ± 0,21	30,12 ± 0,07	14,11 ± 0,06
L45'		**Asit- pH 7- T**	58,66 ± 0,23	31,84 ± 0,25	7,28 ± 0,24	32,66 ± 0,25	13,02 ± 0,15
C45'		**Asit- pH 7**	60,94 ± 0,05	29,58 ± 0,12	8,33 ± 0,10	30,73 ± 0,19	14,87 ± 0,21
C45'		**Asit- pH 7- T**	59,87 ± 0,17	31,46 ± 0,07	7,34 ± 0,26	32,30 ± 0,15	13,07 ± 0,28
SLC45'		**Asit- pH 7**	57,60 ± 0,29	32,98 ± 0,22	6,52 ± 0,21	33,62 ± 0,23	13,98 ± 0,08
SLC45'		**Asit- pH 7- T**	54,31 ± 0,09	33,04 ± 0,23	5,97 ± 0,17	33,58 ± 0,10	13,03 ± 0,24
-	**30 saniye**	**Asit- pH 7**	81,19 ± 0,28	14,52 ± 0,13	7,31 ± 0,12	16,26 ± 0,25	21,56 ± 0,09
-		**Asit- pH 7- T**	78,76 ± 0,08	15,30 ± 0,23	8,17 ± 0,06	17,34 ± 0,22	21,53 ± 0,06
-	**-**	**Asit- pH 7**	90,37 ± 0,11	4,22 ± 0,26	6,12 ± 0,15	7,43 ± 0,08	24,28 ± 0,08
-		**Asit- pH 7- T**	89,06 ± 0,20	4,95 ± 0,29	8,25 ± 0,19	9,62 ± 0,11	24,13 ± 0,13

Enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun %100 PET kumaşların asit boyarmadde ile nötr ortamda boyanmasının renk koordinatlarında meydana getirdiği değişim incelendiğinde bu uygulamaların renklerin koyuluğunu, doygunluğunu ve kırmızılığını arttırdığı, sarılığını ise azalttığı görülmüştür. Bu değişimler enzimlerin kombine halde kullanıldığı ve boyamaların tuz içeren banyolarda yapıldığı proseslerde daha belirgin olarak görülmüştür. Nötr (bkz. Çizelge 4.34) ve asidik ortamda yapılan boyamaların

sonuçları ile karşılaştırıldığında nötr ortamın daha açık, daha az doygun, daha az kırmızıda ve daha sarıda renkler alınmasına sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar kitosan aplikasyonu sonrası daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alınmak istendiğinde devamındaki asit boyama işleminin asidik ortamda yapılmasının gerekli olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.52. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile nötr ortamda boyanmasına ait renk kuvvetleri

Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonuna tabi tutulduktan sonra nöt ortamda asit boyarmadde ile boyanan numunelerin renk kuvvetleri asidik ortamda gerçekleştirilen boyamalara (bkz. Şekil 4.51) kıyasla düşük çıkmıştır. Bu prosesteki en yüksek renk derinliğinin kombine enzimatik işlemden sonra tuzlu ortamda boyanan numuneye ait olduğu görülmüştür. Reaktif (bkz. Şekil 4.47,4.48) ve direkt (bkz. Şekil 4.49, 4.50) boyamalardaki gibi, enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asidik ortamda

gerçekleştirilen asit boyamaların renk kuvvetlerinin (bkz. Şekil 4.51) nötr ortamdakilere göre daha yüksek çıkması kitosan aplikasyonu devamındaki boyamaların asidik ortamda yapılması gerekliliğini ortaya koymuştur.

Reaktif, direkt ve asit boyamalarda enzim ve kitosan birlikte uygulandıklarında daha yüksek renk derinliklerinin elde edilmesi enzimatik hidroliz sonucunda lif yüzeyinde oluşan hidroksil ve karboksil gruplarının (Lee ve Song 2010, O'Neill ve Cavaco-Paulo 2004) daha yüksek miktarda kitosan molekülleri (Hu ve diğerleri, 2002) ve dolayısıyla daha fazla boyarmadde molekülleri bağlanması ile açıklanabilir.

Bazik boyamaya ait spektrofotometrik değerler

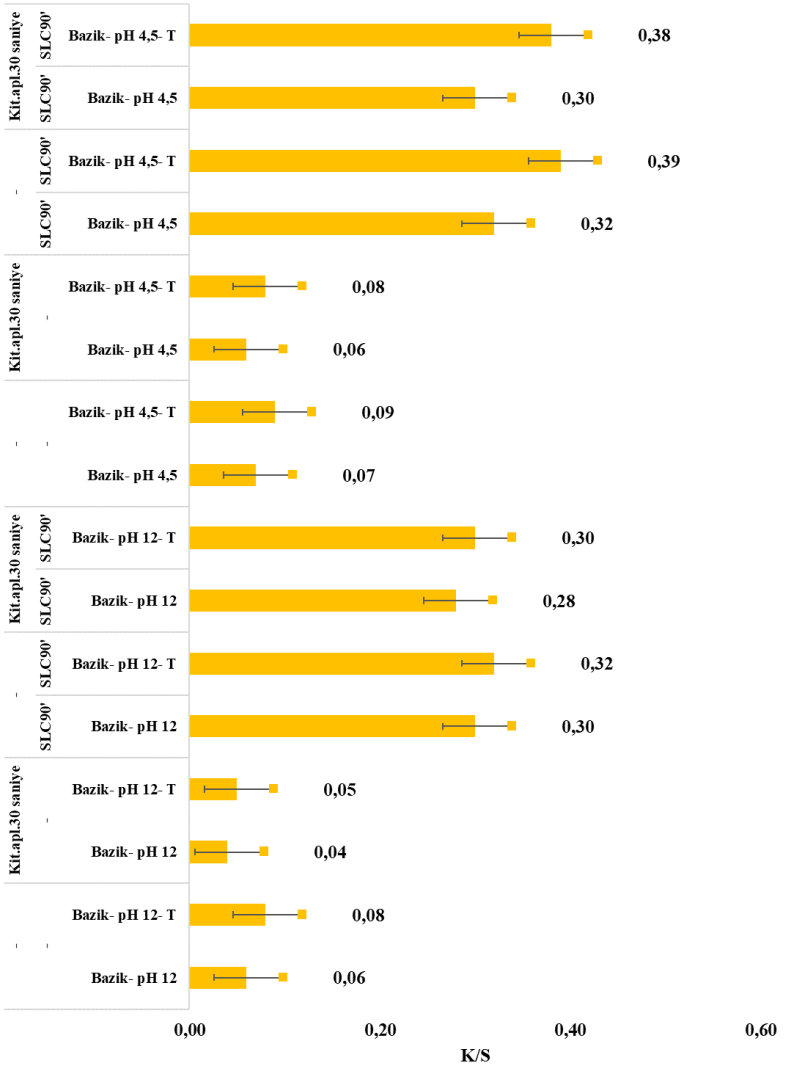
Çizelge 4.36'da enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve bazik boyarmadde ile alkali (pH 12) ve asidik (pH 4,5) ortamda ortamda boyanan %100 PET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.53'te ise bu işlemlere tabi tutulan numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.36. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
SLC90'	-	Bazik- pH 4,5	76,54 ± 0,22	18,19 ± 0,21	-5,83 ± 0,14	19,10 ± 0,30	353,21 ± 0,20
SLC90'		Bazik- pH 4,5- T	73,35 ± 0,18	19,32 ± 0,16	-7,07 ± 0,11	20,57 ± 0,19	352,75 ± 0,13
SLC90'	30 saniye	Bazik- pH 4,5	76,60 ± 0,08	17,61 ± 0,22	-4,78 ± 0,28	18,25 ± 0,15	354,37 ± 0,25
SLC90'		Bazik- pH 4,5- T	74,30 ± 0,17	18,79 ± 0,10	-5,66 ± 0,28	19,62 ± 0,30	353,09 ± 0,22
SLC90'	-	Bazik- pH 12	77,06 ± 0,20	6,41 ± 0,09	4,64 ± 0,20	7,91 ± 0,15	80,16 ± 0,16
SLC90'		Bazik- pH 12- T	76,27 ± 0,22	7,01 ± 0,15	3,87 ± 0,15	8,01 ± 0,30	81,48 ± 0,23
SLC90'	30 saniye	Bazik- pH 12	78,25 ± 0,24	6,36 ± 0,16	4,72 ± 0,10	7,92 ± 0,19	81,41 ± 0,25
SLC90'		Bazik- pH 12- T	77,10 ± 0,22	6,39 ± 0,13	3,93 ± 0,18	7,50 ± 0,07	82,06 ± 0,26
-	-	Bazik- pH 4,5	84,39 ± 0,26	2,44 ± 0,13	-3,84 ± 0,26	4,55 ± 0,26	356,27 ± 0,28
-		Bazik- pH 4,5- T	84,16 ± 0,28	2,48 ± 0,21	-4,03 ± 0,14	4,73 ± 0,27	355,06 ± 0,22
-	30 saniye	Bazik- pH 4,5	84,46 ± 0,08	11,54 ± 0,17	-3,95 ± 0,17	12,20 ± 0,19	357,63 ± 0,15
-		Bazik- pH 4,5- T	84,45 ± 0,16	11,56 ± 0,11	-4,69 ± 0,12	12,48 ± 0,27	356,31 ± 0,21
-	-	Bazik- pH 12	94,26 ± 0,13	1,37 ± 0,10	3,76 ± 0,13	4,00 ± 0,19	87,72 ± 0,26
-		Bazik- pH 12- T	94,32 ± 0,16	1,54 ± 0,09	3,52 ± 0,12	3,84 ± 0,23	87,66 ± 0,05
-	30 saniye	Bazik- pH 12	95,01 ± 0,24	1,02 ± 0,14	3,61 ± 0,10	3,75 ± 0,17	88,70 ± 0,14
-		Bazik- pH 12- T	95,82 ± 0,15	1,23 ± 0,24	3,41 ± 0,26	3,63 ± 0,11	87,15 ± 0,29

Boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun renk koordinatlarında belirgin değişimlere sebep olmadığı görülmüştür. Genel olarak asidik

ortamda yapılan bazik boyamalardan alkali ortamdakilere göre daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alındığı görülmüştür. Ayrıca alkali ortamdaki boyamaların renk açıları renklerin turuncuya doğru kaydığını da göstermiştir.

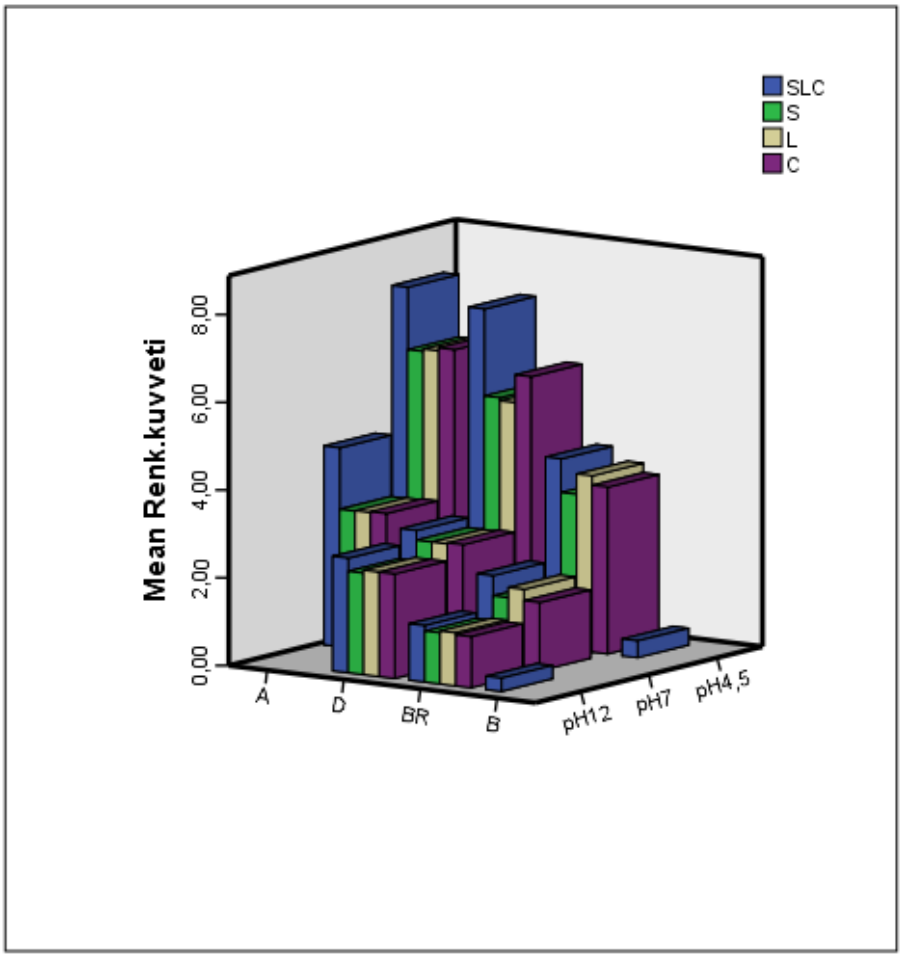


Şekil 4.53. %100 PET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri

Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerine sahip banyolarda yapılan bazik boyamaların renk kuvvetleri kitosanın renk kuvvetlerini arttırmada etkisinin olmadığını göstermiştir. Alkali ve asidik ortamdaki boyamalardan benzer renk kuvvetleri alınmış olsa da elde edilen renklerin farklı olduğu Çizelge 4.36'da verilen renk

açılarından anlaşılmıştır. Asidik ortamda gerçekleştirilen boyamalarda banyoya ilave edilen tuzun renk kuvveti üzerindeki etkileri alkali ortamdakine göre daha belirgin olmuştur.

%100 PET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle, farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında tuz varlığında boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak Şekil 4.54'te gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler BR, D, A ve B, enzimler ise S, L ve C kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.54. %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Genel istatistiksel değerlendirme

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.55'te, bu prosesteki enzimlere, boyarmaddelere ve boyama banyoları pH'larına ait S-N-K testleri ise Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de verilmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	737,835[a]	11	67,076	212,062	,000
Intercept	220,892	1	220,892	698,355	,000
Kit.Apl.Süresi	,319	1	,319	1,010	,317
Enzim	11,806	3	3,935	12,442	,000
Enz.İsl.Süresi	27,215	1	27,215	86,041	,000
Bm	161,991	3	53,997	170,712	,000
pH	254,339	2	127,170	402,050	,000
Tuz	5,508	1	5,508	17,414	,000
Error	50,609	160	,316		
Total	2637,052	172			
Corrected Total	788,443	171			

a. R Squared = ,936 (Adjusted R Squared = ,931)

Şekil 4.55. Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

S,L,C,SLC	N	Subset 1	Subset 2
S	42	3,1490	
L	42	3,2000	
C	42	3,2421	
SLC	46		3,5011
Sig.		,724	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,316.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 42,933.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.56. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanması proseslerinde enzimlere ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

BR,D,A,B	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3	Subset 4
B	4	,3150			
BR	64		1,9305		
D	64			3,2081	
A	40				5,8437
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,316.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 13,061.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.57. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

4,5, 7, 12	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
pH12	66	1,6339		
pH7	40		2,3282	
pH4,5	66			5,4986
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,316.

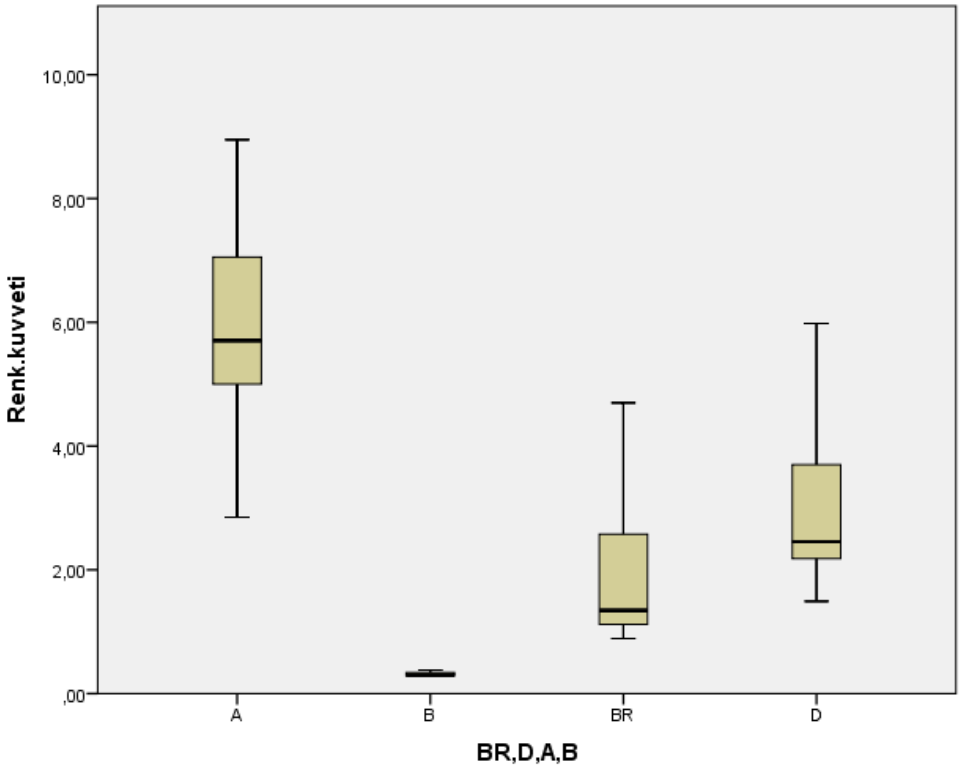
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 54,247.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.58. %100 PET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyama banyosu pH'larına ait S-N-K testi

Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri üzerinde enzimlerin, enzimatik işlem sürelerinin, boyarmaddelerin, boyama banyosu pH'larının ve banyodaki tuzun etkilerinin istatistiksel olarak da anlamlı olduğu görülmüştür. Enzimlerin kombine halde kullanılmalarının renk derinliği üzerinde yarattığı farkların anlamlı ve diğerlerinden büyük olduğu Şekil 4.56'daki S-N-K post hoc testi ile desteklenmiştir. Asit boyarmadde kullanıldığında elde edilen renk derinliklerinin diğerlerinden büyük ve arasındaki farkların anlamlı olduğunu da Şekil 4.57'deki test sonucu onaylamıştır. Farklı boyamalardan elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farklar Şekil 4.59'da verilen kutu diyagramı ile daha net şekilde gösterilmiştir. Kitosan aplikasyonundan sonra asidik ortamda yapılan boyamalardan daha yüksek renk derinliklerinin alındığı da Şekil 4.58'deki test sonucu ile de istatistiksel olarak doğrulanmıştır.



Şekil 4.59. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu gören %100 PET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı

Enzimatik modifikasyon ve enzimatik modifikasyon+kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerinin karşılaştırılmalarına ait istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.60'ta verilmiştir.

ANOVA

Renk.kuvveti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	302,322	1	302,322	85,872	,000
Within Groups	823,826	234	3,521		
Total	1126,147	235			

Şekil 4.60. %100 PET kumaş numunelerinin enzimatik modifikasyon ve enzimatik modifikasyon+kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarının renk kuvvetlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz

Boyamadan önce enzimatik işlem devamında yapılan kitosan aplikasyonuna tabi tutulan kumaşlardan alınan renk kuvvetleri ile boyamadan önce sadece enzimatik işlemlere tabi tutulan numunelerin değerleri arasındaki farkların anlamlı olduğu istatistiksel olarak da ispatlanmıştır.

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle renklendirilmiş %100 PET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.37 ve Çizelge 4.38'de enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan %100 PET kumaşlara ait sırasıyla yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları verilmiştir.

Çizelge 4.37. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	Akma						Solma
			Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC45'	**12 saat**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	5	5	5	4	5	4
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5- T**	3/4	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5**	3/4	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5- T**	3/4	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5**	3/4	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt pH 12- T**	5	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Direkt pH 12**	5	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Direkt pH 12- T**	5	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Direkt pH 12**	5	5	5	5	4	5	4
SLC45'	**12 saat**	**Direkt pH 12- T**	5	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Direkt pH 12**	5	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Direkt pH 12- T**	5	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Direkt pH 12**	5	5	5	5	4	5	4
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt pH 7- T**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC45'		**Direkt pH 7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7- T**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt pH 4,5- T**	5	5	5	5	3	5	3
SLC45'		**Direkt pH 4,5**	5	5	5	5	3	5	3
SLC90'		**Direkt pH 4,5- T**	5	5	5	5	3	5	3
SLC90'		**Direkt pH 4,5**	5	5	5	5	3	5	3
SLC45'	**30 saniye**	**Asit - pH 4,5- T**	3	5	5	3	3	5	3
SLC45'		**Asit - pH 4,5**	3	5	5	3	3	5	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5- T**	3	5	5	3	3	5	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5**	3	5	5	3	3	5	3
SLC45'	**12 saat**	**Asit - pH 4,5- T**	3	5	5	3	3	5	3
SLC45'		**Asit - pH 4,5**	3	5	5	3	3	5	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5- T**	3	5	5	3	3	5	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5**	3	5	5	3	3	5	3
SLC45'	**30 saniye**	**Asit - pH 7- T**	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
SLC45'		**Asit - pH 7**	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
SLC90'		**Asit - pH 7- T**	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
SLC90'		**Asit - pH 7**	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
SLC90'	**30 saniye**	**Bazik - pH 4,5- T**	5	4	5	5	4	4	4
SLC90'		**Bazik - pH 4,5**	5	4	5	5	4	4	4
SLC90'		**Bazik - pH 12- T**	5	4	5	5	4	4	4
SLC90'		**Bazik - pH 12- T**	5	4	5	5	4	4	4

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların yıkama haslık değerleri boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılmalarının diğer şartlardaki boyamalara göre daha yüksek

değerlerin alınmasını sağladığını göstermiştir. Alkali ortamda yapılan reaktif boyamaların haslıkları ve solma değerleri diğerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Enzimatik işlem devamında yapılan kitosan aplikasyonu, enzimatik işlemden sonra boyanan kumaşların haslık değerlerine (bkz. Çizelge 4.12) göre yaklaşık ½ veya 1 puan kadar daha düşük değerler alınmasına sebep olmuş ve bu duruma artan renk derinliklerinin sebep olduğu düşünülmüştür.

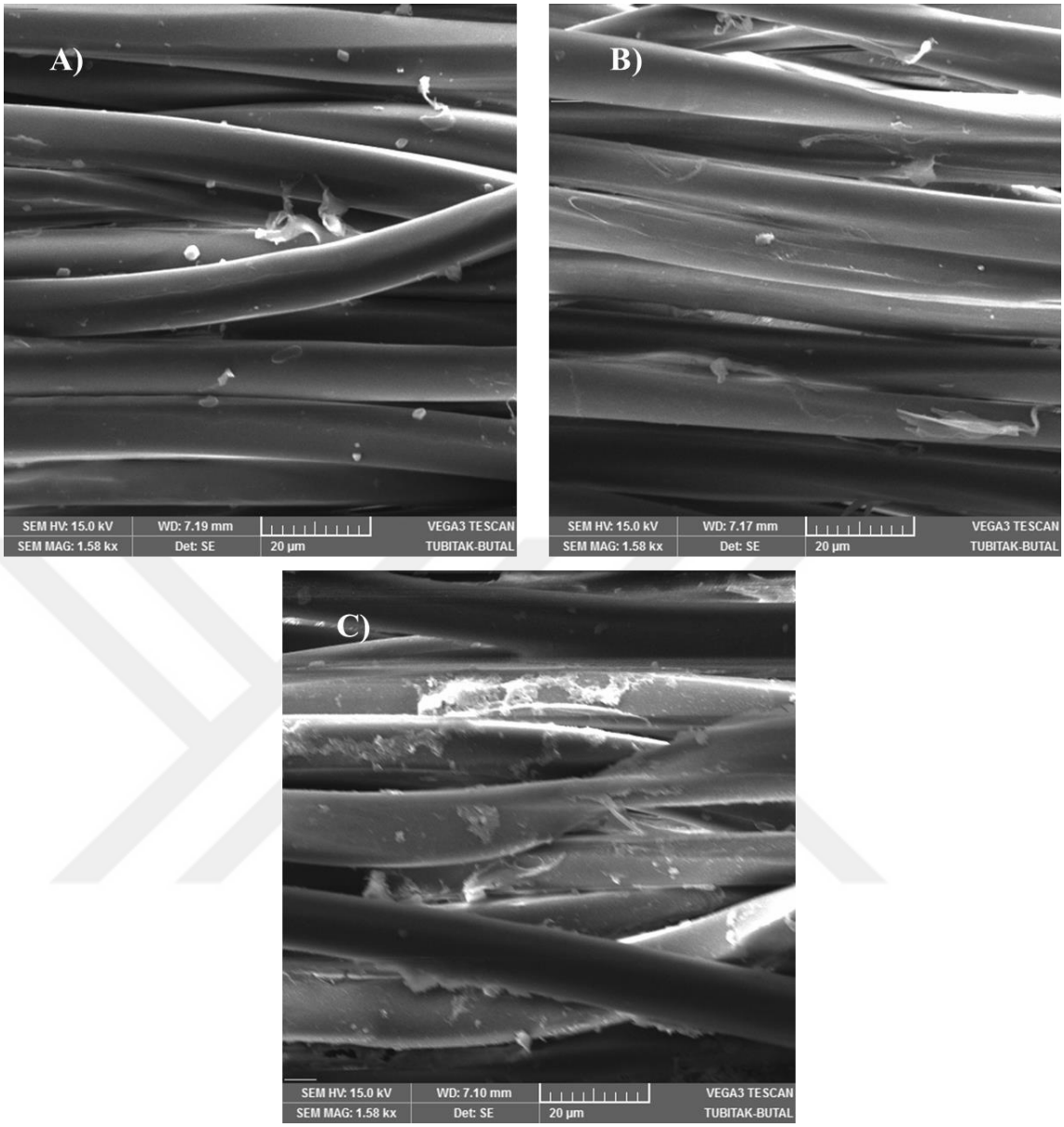
Çizelge 4.38. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Enzimatik işlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	Sürtme	
			Kuru	*Yaş*
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	4
SLC45'	**12 saat**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	4
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	3/4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	3/4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	3/4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	3/4
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5- T**	3/4	3
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5**	3/4	3
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5- T**	3/4	3
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 4,5**	3/4	3
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt pH 12- T**	4/5	4
SLC45'		**Direkt pH 12**	4/5	4
SLC90'		**Direkt pH 12- T**	4/5	4
SLC90'		**Direkt pH 12**	4/5	4
SLC45'	**12 saat**	**Direkt pH 12- T**	4/5	4
SLC45'		**Direkt pH 12**	4/5	4
SLC90'		**Direkt pH 12- T**	4/5	4
SLC90'		**Direkt pH 12**	4/5	4
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt pH 7- T**	4	3/4
SLC45'		**Direkt pH 7**	4	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7- T**	4	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7**	4	3/4
SLC45'	**30 saniye**	**Direkt pH 4,5- T**	3/4	3
SLC45'		**Direkt pH 4,5**	3/4	3
SLC90'		**Direkt pH 4,5- T**	3/4	3
SLC90'		**Direkt pH 4,5**	3/4	3
SLC45'	**30 saniye**	**Asit - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC45'		**Asit - pH 4,5**	3/4	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5**	3/4	3
SLC45'	**12 saat**	**Asit - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC45'		**Asit - pH 4,5**	3/4	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5**	3/4	3
SLC45'	**30 saniye**	**Asit - pH 7- T**	3	2/3
SLC45'		**Asit - pH 7**	3	2/3
SLC90'		**Asit - pH 7- T**	3	2/3
SLC90'		**Asit - pH 7**	3	2/3
SLC90'	**30 saniye**	**Bazik - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC90'		**Bazik - pH 4,5**	3/4	3
SLC90'		**Bazik - pH 12- T**	3/4	3
SLC90'		**Bazik - pH 12- T**	3/4	3

Boyamalardan önce, enzimatik işlemlerden sonra yapılan kitosan aplikasyonunun yıkama haslıklarında olduğu gibi sürtme haslıklarında olumsuz etkileri olmuş ve literatürde de kitosanın haslık değerlerinde düşmeye sebep olduğu bildirilmiştir (Bhuiyan ve diğerleri, 2014). Enzimatik işlem devamında boyanan numunelerin haslık değerleri (bkz. Çizelge 4.13) bu prosesinkilere kıyasla yaklaşık ½ veya 1 puan kadar daha yüksek çıkmıştır. Boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılmalarının farklı şartlarda kullanılmalarına göre daha yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağlaması göze çarpan diğer bir husus olmuştur. Çizelge 4.38 kumaşların kuru sürtme değerlerinin yaş sürtme değerlerine göre ½ veya 1 puan kadar yüksek olduğunu da göstermiştir.

Enzimatik modifikasyon, kitosan aplikasyonu ve boyama işlemi görmüş %100 PET kumaşların taramalı elektron mikroskop görüntülemeleri

Şekil 4.61'de kombine enzimatik işlem, kitosan aplikasyonu ve reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan %100 PET numunelerinin yüzey analizi görüntüleri verilmiştir. Kombine enzimatik işlem S+L+C enzimlerinin %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanılmalarıyla pH 8'de 70 °C'de 45 dk gerçekleştirilmiştir. A numunesine kitosanın uygulanma süresi 12 saat, B ve C'ye ise 30 saniyedir. A ve B numunelerinin reaktif boyamaları bi-fonksiyonel boyarmaddenin %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanımı ile pH 12'de 90 °C'de 60 dk, C'ninki ise pH 4,5'te aynı sıcaklık ve sürede yapılmıştır.



Şekil 4.61. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu devamında reaktif boyanan %100 PET kumaş numunelerine ait SEM görüntüleri

Enzimatik işlemlerden sonra gerçekleştirilen kitosan aplikasyonunun süresi 30 saniyeden (B) 12 saate (A) çıkarıldığında lif üzerinde kitosana ait olduğu tahmin edilen kalıntıların miktarlarında önemli değişimler olmadığı görülmüştür. Kitosan aplikasyonu devamında farklı pH değerlerine sahip banyolarda yapılan reaktif boyamaların renk kuvvetleri (bkz. Şekil 4.48, 4.49) arasındaki farkların sebebi alkali (A-B) ve asidik (C) ortamda boyanan kumaşların SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Kitosan aplikasyonu devamında asidik

ortamda yapılan boyamalardan daha yüksek renk derinliklerinin alınmasının lif yüzeyinde daha fazla miktarda bulunan kitosan kalıntısından kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.2.2. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi

Reaktif boyamaya ait spektrofotometrik değerler

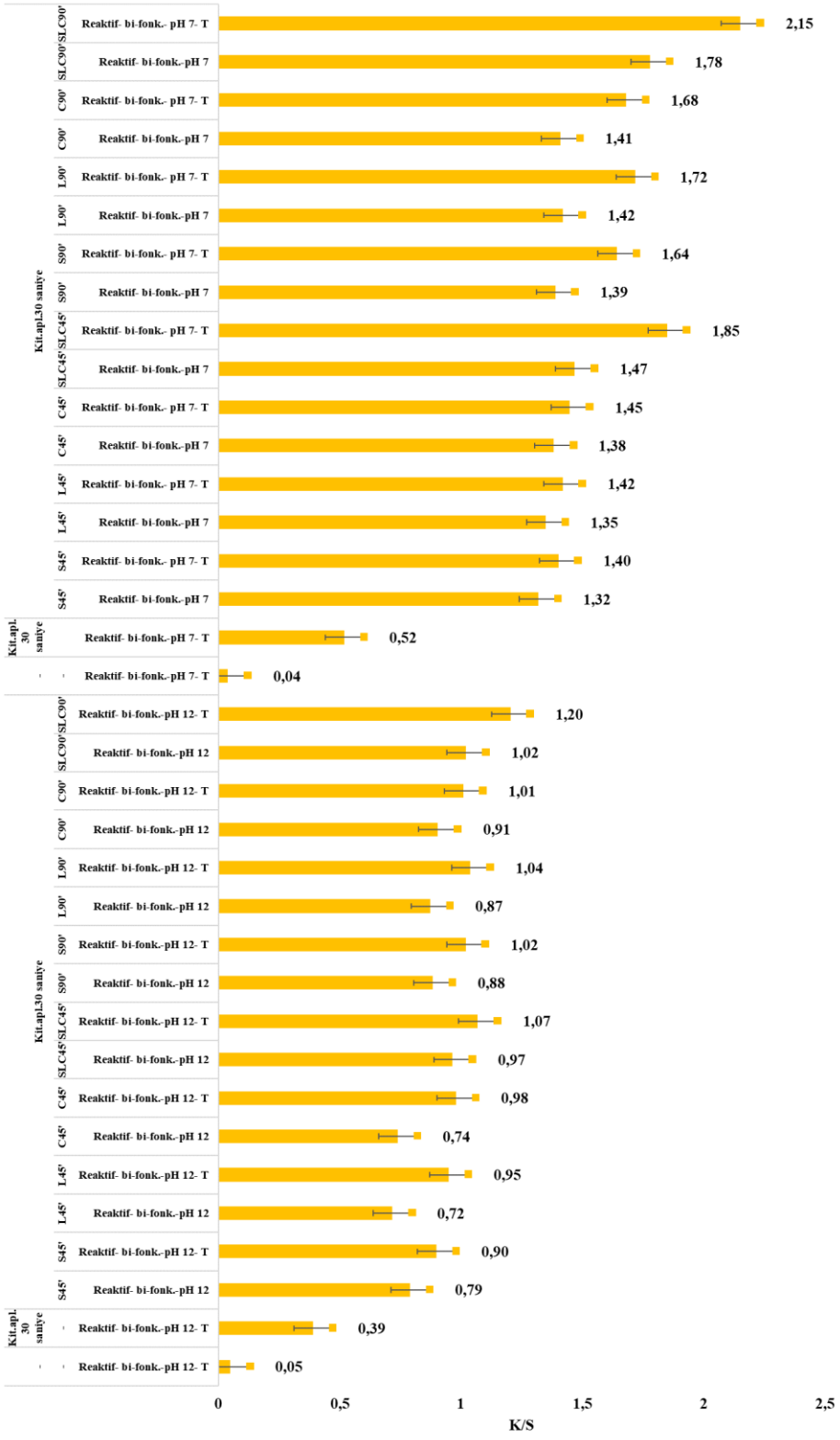
Çizelge 4.39'da enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 12 ve pH 7'de boyanan CDPET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.62'de ise bu işlemlere tabi tutulan numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.39. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerindeki banyolarda reaktif boyanmalarına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	hº
S45'	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 12	77,01 ± 0,11	19,20 ± 0,29	0,64 ± 0,13	19,21 ± 0,26	1,06 ± 0,23
S45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	75,66 ± 0,14	21,53 ± 0,21	0,51 ± 0,21	21,54 ± 0,25	1,00 ± 0,15
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	78,19 ± 0,22	20,11 ± 0,12	0,63 ± 0,13	20,12 ± 0,05	1,09 ± 0,12
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	75,20 ± 0,10	21,68 ± 0,09	0,55 ± 0,22	21,69 ± 0,17	0,94 ± 0,11
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	78,78 ± 0,11	19,22 ± 0,18	0,65 ± 0,25	19,23 ± 0,21	1,25 ± 0,19
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	74,99 ± 0,11	21,14 ± 0,14	0,52 ± 0,14	21,15 ± 0,20	0,83 ± 0,13
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	73,84 ± 0,24	22,67 ± 0,11	0,42 ± 0,13	22,67 ± 0,07	0,63 ± 0,08
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	70,84 ± 0,08	23,28 ± 0,15	0,40 ± 0,25	23,28 ± 0,07	0,24 ± 0,25
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	70,52 ± 0,14	22,86 ± 0,20	0,52 ± 0,26	22,87 ± 0,16	0,67 ± 0,05
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	66,88 ± 0,25	23,01 ± 0,28	0,26 ± 0,20	23,01 ± 0,21	0,47 ± 0,07
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	70,34 ± 0,17	22,06 ± 0,20	0,55 ± 0,11	22,07 ± 0,11	0,62 ± 0,21
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	66,35 ± 0,11	23,36 ± 0,18	0,24 ± 0,15	23,36 ± 0,29	0,49 ± 0,16
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	70,01 ± 0,16	21,81 ± 0,13	0,59 ± 0,09	21,82 ± 0,28	0,68 ± 0,14
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	66,68 ± 0,05	22,04 ± 0,19	0,21 ± 0,06	22,04 ± 0,30	0,47 ± 0,24
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12	65,02 ± 0,15	23,99 ± 0,26	-0,47 ± 0,09	23,99 ± 0,14	359,76 ± 0,20
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	64,33 ± 0,17	25,04 ± 0,09	-0,52 ± 0,22	25,05 ± 0,14	359,09 ± 0,22
-	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	86,01 ± 0,13	12,60 ± 0,10	0,60 ± 0,09	12,61 ± 0,25	6,98 ± 0,15
-	-	Reaktif- bi-fonk.-pH 12- T	90,85 ± 0,12	0,35 ± 0,21	0,62 ± 0,21	0,71 ± 0,10	9,29 ± 0,07
S45'	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 7	69,01 ± 0,22	24,69 ± 0,12	-2,02 ± 0,25	24,77 ± 0,14	358,82 ± 0,18
S45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	64,95 ± 0,10	25,54 ± 0,09	-2,21 ± 0,13	25,64 ± 0,08	357,34 ± 0,23
L45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	69,66 ± 0,08	24,43 ± 0,10	-2,17 ± 0,22	24,53 ± 0,19	358,46 ± 0,20
L45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	64,14 ± 0,18	25,75 ± 0,06	-2,67 ± 0,23	25,89 ± 0,21	357,66 ± 0,05
C45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	69,84 ± 0,07	24,29 ± 0,09	-2,54 ± 0,15	24,42 ± 0,05	358,54 ± 0,21
C45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	64,48 ± 0,15	26,33 ± 0,18	-2,93 ± 0,20	26,49 ± 0,28	357,30 ± 0,19
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	61,88 ± 0,22	27,96 ± 0,11	-3,12 ± 0,17	28,13 ± 0,22	355,06 ± 0,23
SLC45'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	59,54 ± 0,15	28,33 ± 0,28	-3,70 ± 0,18	28,57 ± 0,18	351,47 ± 0,08
S90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	62,98 ± 0,28	28,97 ± 0,25	-2,15 ± 0,22	29,05 ± 0,29	355,06 ± 0,28
S90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	59,28 ± 0,10	32,34 ± 0,18	-2,69 ± 0,26	32,45 ± 0,24	353,80 ± 0,25
L90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	63,69 ± 0,16	28,62 ± 0,22	-2,48 ± 0,18	28,73 ± 0,08	355,37 ± 0,21
L90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	61,30 ± 0,13	31,14 ± 0,06	-2,72 ± 0,15	31,26 ± 0,17	352,88 ± 0,27
C90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	62,27 ± 0,08	29,53 ± 0,26	-2,65 ± 0,10	29,65 ± 0,22	354,28 ± 0,23
C90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	60,34 ± 0,26	32,67 ± 0,28	-3,00 ± 0,16	32,81 ± 0,27	352,11 ± 0,06
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.-pH 7	59,01 ± 0,09	33,73 ± 0,21	-3,48 ± 0,20	33,91 ± 0,28	353,15 ± 0,10
SLC90'		Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T	58,12 ± 0,12	34,85 ± 0,17	-4,01 ± 0,29	35,08 ± 0,29	352,99 ± 0,06
-	30 saniye	Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	85,82 ± 0,10	14,12 ± 0,20	0,31 ± 0,20	14,12 ± 0,08	6,17 ± 0,12
-	-	Reaktif- bi-fonk.-pH 7- T	93,12 ± 0,11	0,29 ± 0,18	0,52 ± 0,17	0,60 ± 0,21	11,22 ± 0,17

CDPET kumaşlara reaktif boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun renklerin koyuluğunu, doygunluğunu ve kırmızılığını arttırdığı ve bu artışların boyamadan önce sadece enzimatik işlem yapılan numunelerinkinden de (bkz. Çizelge 4.18) daha fazla olduğu görülmüştür. Renkteki bu değişimlerin nötr ortamda yapılan boyamalarda alkali ortamdakilerine göre daha fazla olduğu, yani nötr ortamdaki boyamalardan daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler alındığı görülmüştür. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu devamında alkali ortamda yapılan reaktif boyamaların b* değerlerinin değişimleri, enzimatik işlemden sonraki reaktif boyamalarda olduğu gibi, sarı eksen üzerindeki koordinatlarından mavi eksen üzerindeki koordinatlarına gri nokta

sınırından geçerek yer değiştirme şeklindeyken, nötr boyama banyosudan b* değerlerinin mavi eksen üzerinde ilerlediği yani renklerin maviliklerinin arttığı görülmüştür. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilavesi bu değişimleri daha belirgin hale getirmiştir. CDPET ile %100 PET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışları benzer olmakla birlikte, PET kumaştan daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alındığı da Çizelge 4.39'un Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31 ile yapılan karşılaştırması göstermiştir.



Şekil 4.62. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde reaktif boyarmadde ile boyanmalarına ait renk kuvvetleri

CDPET kumaşlara reaktif boyamadan önce yapılan enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu renk kuvvetlerini arttırmış ve bu artışların boyamadan önce sadece enzimatik işleme tabi tutulan numunelerinkinden (bkz. Şekil 4.26) daha fazla olduğu görülmüştür. Farklı pH değerlerine sahip banyolarda yapılan boyamaların renk kuvvetleri karşılaştırılığında nötr ortamda yapılan boyamalardan alkali ortamda yapılanlara göre daha yüksek renk derinlikleri alındığı ortaya çıkmıştır. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve banyodaki tuz varlığı da bu değişimleri daha belirgin hale getirmiştir. CDPET kumaşın renk kuvvetleri aynı işlemlere tabi tutulan %100 PET kumaşlarınkilerle kıyaslandığında (bkz. Şekil 4.47,4.48) %100 PET kumaşlar ile daha yüksek renk derinliklerinin alındığı ortaya çıkmıştır.

Direkt boyamaya ait spektrofotometrik değerler

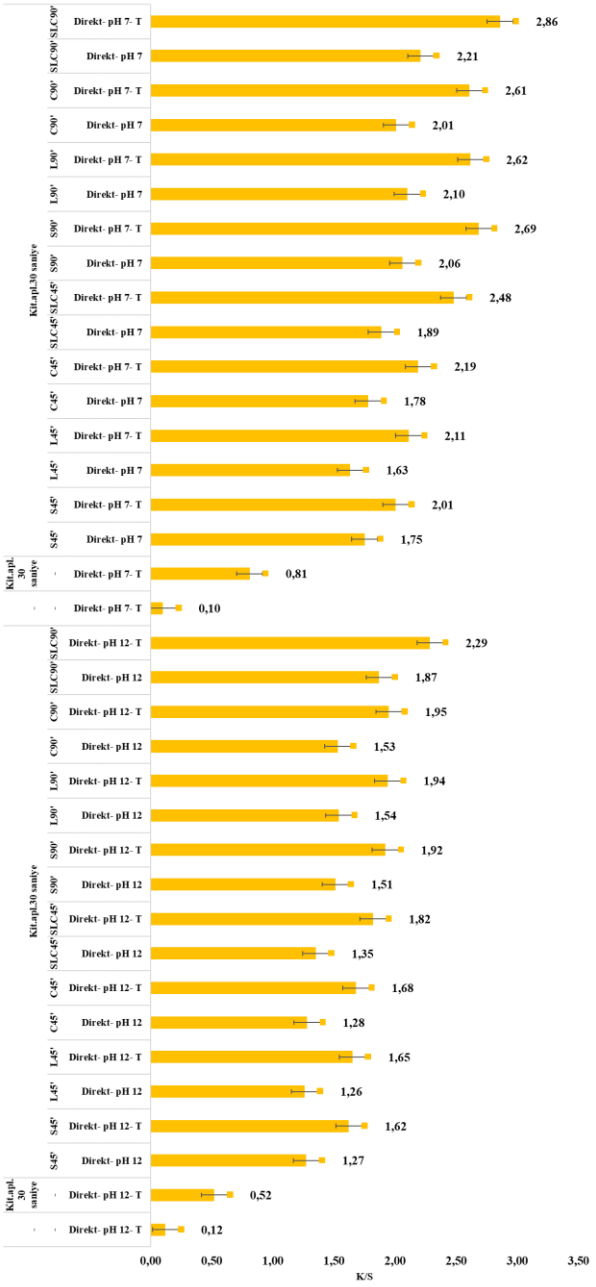
Çizelge 4.40'da enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve direkt boyarmadde ile pH 12 ve pH 7'de boyanan CDPET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.63'te ise bu işlemlere tabi tutulan numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.40. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'		Direkt- pH 12	70,54 ± 0,26	10,54 ± 0,12	-1,82 ± 0,11	10,70 ± 0,06	347,50 ± 0,19
S45'		Direkt- pH 12- T	68,43 ± 0,29	11,49 ± 0,07	-1,99 ± 0,27	11,66 ± 0,07	344,64 ± 0,12
L45'		Direkt- pH 12	70,53 ± 0,28	10,47 ± 0,28	-1,01 ± 0,12	10,52 ± 0,18	348,27 ± 0,22
L45'		Direkt- pH 12- T	68,22 ± 0,16	11,10 ± 0,16	-1,38 ± 0,12	11,19 ± 0,10	344,21 ± 0,07
C45'		Direkt- pH 12	70,79 ± 0,14	10,51 ± 0,09	-1,65 ± 0,19	10,64 ± 0,27	347,99 ± 0,30
C45'		Direkt- pH 12- T	68,98 ± 0,21	11,51 ± 0,26	-1,92 ± 0,07	11,67 ± 0,13	341,92 ± 0,19
SLC45'		Direkt- pH 12	67,04 ± 0,07	11,58 ± 0,19	-2,54 ± 0,29	11,86 ± 0,08	342,99 ± 0,24
SLC45'	30 saniye	Direkt- pH 12- T	66,04 ± 0,20	12,53 ± 0,28	-2,77 ± 0,24	12,83 ± 0,25	339,94 ± 0,13
S90'		Direkt- pH 12	67,95 ± 0,15	11,58 ± 0,08	-2,98 ± 0,24	11,96 ± 0,15	346,56 ± 0,14
S90'		Direkt- pH 12- T	65,23 ± 0,17	13,30 ± 0,12	-3,17 ± 0,25	13,67 ± 0,25	343,08 ± 0,12
L90'		Direkt- pH 12	67,20 ± 0,21	11,23 ± 0,21	-3,05 ± 0,23	11,64 ± 0,26	345,85 ± 0,05
L90'		Direkt- pH 12- T	65,47 ± 0,14	13,33 ± 0,28	-3,15 ± 0,07	13,70 ± 0,29	341,49 ± 0,19
C90'		Direkt- pH 12	67,01 ± 0,27	11,89 ± 0,23	-3,87 ± 0,09	12,50 ± 0,22	346,55 ± 0,23
C90'		Direkt- pH 12- T	65,96 ± 0,16	12,49 ± 0,06	-3,94 ± 0,29	13,10 ± 0,24	341,70 ± 0,23
SLC90'		Direkt- pH 12	66,55 ± 0,27	14,86 ± 0,21	-4,11 ± 0,30	15,42 ± 0,06	341,61 ± 0,28
SLC90'		Direkt- pH 12- T	64,07 ± 0,24	15,75 ± 0,17	-4,86 ± 0,26	16,48 ± 0,08	338,91 ± 0,08
-	30 saniye	Direkt- pH 12- T	84,11 ± 0,19	8,18 ± 0,11	-0,11 ± 0,10	8,18 ± 0,21	358,01 ± 0,14
-	-	Direkt- pH 12- T	91,58 ± 0,09	3,99 ± 0,13	2,22 ± 0,21	4,57 ± 0,24	10,17 ± 0,12
S45'		Direkt- pH 7	63,19 ± 0,20	12,91 ± 0,21	-3,15 ± 0,10	13,29 ± 0,18	345,45 ± 0,24
S45'		Direkt- pH 7- T	60,78 ± 0,16	13,10 ± 0,07	-3,32 ± 0,22	13,51 ± 0,26	341,52 ± 0,07
L45'		Direkt- pH 7	63,01 ± 0,07	12,98 ± 0,10	-3,53 ± 0,25	13,45 ± 0,24	344,26 ± 0,10
L45'		Direkt- pH 7- T	60,28 ± 0,17	13,64 ± 0,16	-3,95 ± 0,07	14,20 ± 0,05	341,59 ± 0,22
C45'		Direkt- pH 7	63,28 ± 0,18	12,21 ± 0,15	-4,00 ± 0,18	12,85 ± 0,15	345,62 ± 0,11
C45'		Direkt- pH 7- T	60,60 ± 0,28	13,79 ± 0,25	-4,60 ± 0,05	14,54 ± 0,16	340,72 ± 0,07
SLC45'		Direkt- pH 7	59,18 ± 0,26	14,15 ± 0,29	-5,31 ± 0,26	15,11 ± 0,27	341,35 ± 0,21
SLC45'	30 saniye	Direkt- pH 7- T	58,87 ± 0,09	14,89 ± 0,21	-5,34 ± 0,17	15,82 ± 0,26	338,75 ± 0,25
S90'		Direkt- pH 7	61,62 ± 0,14	13,30 ± 0,18	-4,30 ± 0,16	13,98 ± 0,05	345,38 ± 0,26
S90'		Direkt- pH 7- T	59,01 ± 0,30	13,44 ± 0,23	-4,73 ± 0,27	14,25 ± 0,14	339,25 ± 0,28
L90'		Direkt- pH 7	61,17 ± 0,29	13,58 ± 0,23	-4,42 ± 0,23	14,28 ± 0,08	344,63 ± 0,17
L90'		Direkt- pH 7- T	59,79 ± 0,13	14,84 ± 0,23	-4,82 ± 0,12	15,60 ± 0,15	340,82 ± 0,15
C90'		Direkt- pH 7	61,33 ± 0,16	13,99 ± 0,19	-4,66 ± 0,12	14,75 ± 0,06	344,65 ± 0,06
C90'		Direkt- pH 7- T	59,91 ± 0,15	14,66 ± 0,07	-4,81 ± 0,11	15,43 ± 0,07	340,57 ± 0,28
SLC90'		Direkt- pH 7	58,80 ± 0,25	14,93 ± 0,25	-5,68 ± 0,10	15,97 ± 0,21	340,85 ± 0,15
SLC90'		Direkt- pH 7- T	57,72 ± 0,13	16,36 ± 0,19	-5,90 ± 0,06	17,39 ± 0,24	338,03 ± 0,23
-	30 saniye	Direkt- pH 7- T	83,12 ± 0,09	8,97 ± 0,19	-0,23 ± 0,09	8,97 ± 0,27	358,24 ± 0,21
-	-	Direkt- pH 7- T	92,18 ± 0,11	2,45 ± 0,20	3,40 ± 0,13	4,19 ± 0,25	11,43 ± 0,18

CDPET kumaşlara direkt boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun renklerin koyuluğunu, doygunluğunu kırmızılığını ve maviliğini arttırdığı ve bu artışların boyamadan önce sadece enzimatik işlem yapılan numunelerden de (bkz. Çizelge 4.19) daha fazla olduğu görülmüştür. Renkteki bu değişimlerin nötr ortamda yapılan boyamalarda alkali ortamdakilerine göre daha fazla olduğu, yani nötr ortamdaki boyamalardan daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alındığı ortaya çıkmıştır. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilavesi bu değişimleri daha belirgin hale getirmiştir. CDPET ile

%100 PET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışları benzer olmakla birlikte, %100 PET kumaştan daha koyu, doygun, kırmızıda ve mavide renkler alındığı da Çizelge 4.40'ın Çizelge 4.32 ve Çizelge 4.33 ile yapılan karşılaştırması göstermiştir.



Şekil 4.63. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı pH değerlerinde direkt boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri

CDPET kumaşlara direkt boyamadan önce yapılan enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu renk kuvvetlerini arttırmış ve bu artışların boyamadan önce sadece enzimatik işleme tabi tutulan numunelerinkinden (bkz. Şekil 4.28) daha fazla olduğu görülmüştür. Bu ön işlemlerden sonra farklı pH değerlerine sahip banyolarda yapılan boyamaların renk kuvvetleri karşılaştırılığında nötr ortamda yapılan boyamalardan alkali ortamda yapılanlara göre daha yüksek renk derinliklerinin alındığı görülmüştür. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve banyodaki tuz varlığı da bu artışları daha belirgin hale getirmiştir. CDPET kumaşın renk kuvvetleri aynı işlemlere tabi tutulan %100 PET kumaşlarınkilerle kıyaslandığında (bkz. Şekil 4.49, 4.50) %100 PET kumaşlar ile daha yüksek renk derinlikleri alındığı ortaya çıkmıştır.

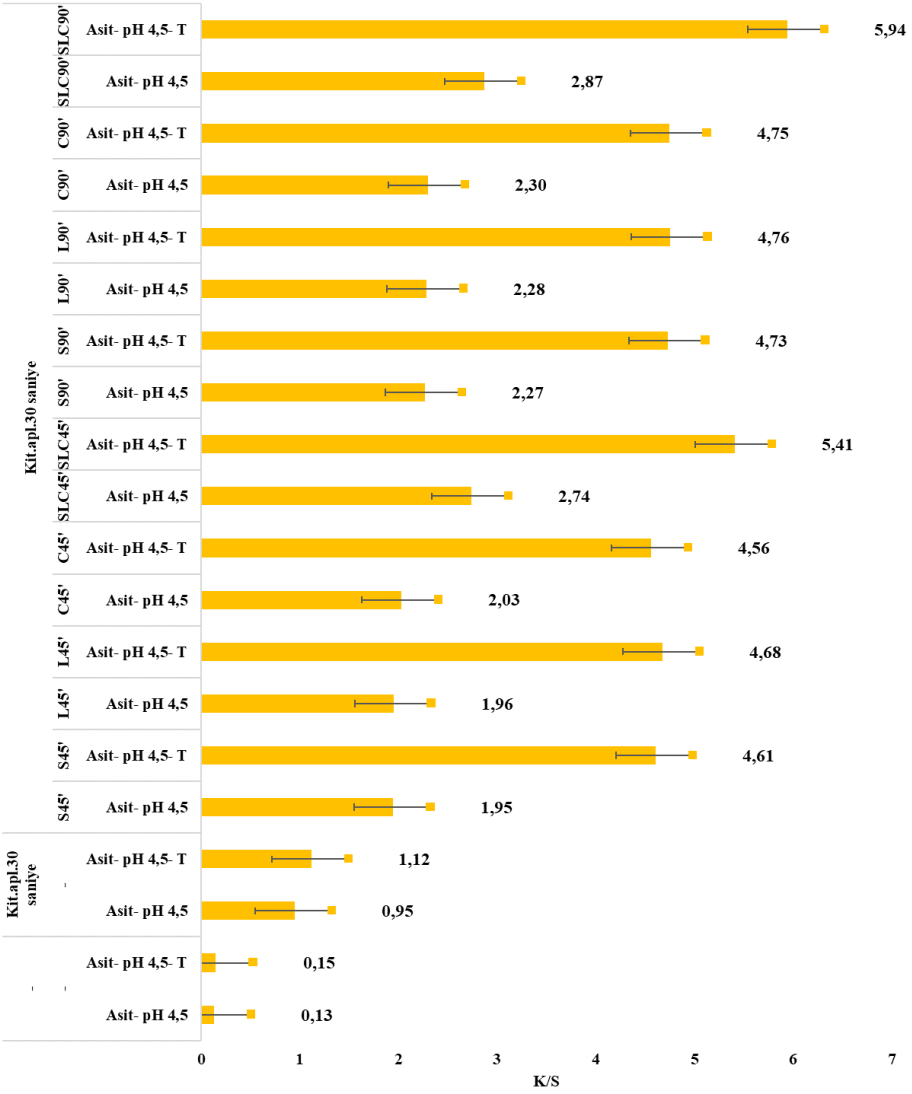
Asit boyamaya ait spektrofotometrik değerler

Çizelge 4.41'de enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve asit boyarmadde ile pH 4,5'te boyanan CDPET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.64'te ise bu işlemleri gören numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.41. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**30 saniye**	**Asit- pH 4,5**	59,60 ± 0,08	30,25 ± 0,11	7,92 ± 0,06	31,27 ± 0,29	13,06 ± 0,29
S45'		**Asit- pH 4,5- T**	55,65 ± 0,22	32,62 ± 0,27	7,66 ± 0,27	33,51 ± 0,09	12,98 ± 0,28
L45'		**Asit- pH 4,5**	58,44 ± 0,06	30,47 ± 0,06	7,82 ± 0,16	31,46 ± 0,14	13,98 ± 0,26
L45'		**Asit- pH 4,5- T**	57,93 ± 0,26	32,25 ± 0,24	6,91 ± 0,14	32,98 ± 0,29	13,69 ± 0,22
C45'		**Asit- pH 4,5**	59,45 ± 0,28	30,99 ± 0,16	7,65 ± 0,11	31,92 ± 0,25	14,04 ± 0,11
C45'		**Asit- pH 4,5- T**	58,21 ± 0,06	33,61 ± 0,07	7,55 ± 0,15	34,45 ± 0,24	13,36 ± 0,14
SLC45'		**Asit- pH 4,5**	55,37 ± 0,11	33,26 ± 0,30	6,43 ± 0,15	33,88 ± 0,06	13,08 ± 0,25
SLC45'		**Asit- pH 4,5- T**	52,52 ± 0,28	34,71 ± 0,16	5,90 ± 0,15	35,21 ± 0,26	12,65 ± 0,08
S90'		**Asit- pH 4,5**	57,77 ± 0,22	33,97 ± 0,21	7,04 ± 0,25	34,69 ± 0,29	12,14 ± 0,07
S90'		**Asit- pH 4,5- T**	56,73 ± 0,25	35,58 ± 0,26	6,64 ± 0,11	36,19 ± 0,13	11,49 ± 0,07
L90'		**Asit- pH 4,5**	56,32 ± 0,14	33,37 ± 0,08	7,06 ± 0,28	34,11 ± 0,24	12,72 ± 0,13
L90'		**Asit- pH 4,5- T**	55,11 ± 0,06	35,49 ± 0,06	6,66 ± 0,19	36,11 ± 0,08	11,34 ± 0,21
C90'		**Asit- pH 4,5**	56,20 ± 0,18	33,37 ± 0,08	6,48 ± 0,29	33,99 ± 0,12	12,67 ± 0,19
C90'		**Asit- pH 4,5- T**	55,01 ± 0,24	35,09 ± 0,29	5,80 ± 0,24	35,57 ± 0,12	11,78 ± 0,22
SLC90'		**Asit- pH 4,5**	54,58 ± 0,21	36,38 ± 0,12	5,33 ± 0,12	36,77 ± 0,23	11,05 ± 0,23
SLC90'		**Asit- pH 4,5- T**	52,63 ± 0,19	40,02 ± 0,27	4,87 ± 0,24	40,32 ± 0,08	10,51 ± 0,20
-	**30 saniye**	**Asit- pH 4,5**	78,03 ± 0,10	14,11 ± 0,21	8,24 ± 0,15	16,34 ± 0,05	20,14 ± 0,20
		Asit- pH 4,5- T	77,72 ± 0,11	15,13 ± 0,18	9,76 ± 0,13	18,00 ± 0,27	19,68 ± 0,19
-	-	**Asit- pH 4,5**	86,31 ± 0,20	5,33 ± 0,25	9,27 ± 0,14	10,69 ± 0,19	23,51 ± 0,11
		Asit- pH 4,5- T	85,10 ± 0,23	6,08 ± 0,18	10,42 ± 0,18	12,06 ± 0,29	22,40 ± 0,18

CDPET kumaşlara asit boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun renklerin koyuluğunu, doygunluğunu ve kırmızılığını arttırdığı, sarılığını azalttığı ve bu değişimlerin boyamadan önce sadece enzimatik işlem yapılan numunelerinkinden de (bkz. Çizelge 4.20) daha fazla olduğu görülmüştür. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilavesi de bu değişimleri daha belirgin hale getirmiştir. CDPET ile %100 PET (bkz. Çizelge 4.34) kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışları benzer olmakla birlikte, %100 PET kumaşların renklerinin daha koyu, daha doygun, daha kırmızıda ve daha az sarıda olduğu görülmüştür.



Şekil 4.64. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası asit boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri

CDPET kumaşlara asit boyamadan önce yapılan enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu renk kuvvetlerini arttırmış ve bu artışların boyamadan önce sadece enzimatik işlem yapılan numunelerinkinden (bkz. Şekil 4.30) daha fazla olduğu görülmüştür. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve banyodaki tuz varlığı da bu artışları daha belirgin hale getirmiştir. CDPET kumaşın renk kuvvetleri aynı işlemlere tabi tutulan %100 PET kumaşlarınkilerle kıyaslandığında (bkz. Şekil 4.51) %100 PET kumaşlar ile daha yüksek renk derinlikleri alındığı ortaya çıkmıştır.

Reaktif, direkt ve asit boyamalarda enzim ve kitosan birlikte uygulandıklarında daha yüksek renk derinliklerinin elde edilmesi enzimatik hidroliz sonucunda lif yüzeyinde oluşan hidroksil ve karboksil gruplarının (Lee ve Song 2010, O'Neill ve Cavaco-Paulo 2004) daha yüksek miktarda kitosan molekülleri (Hu ve diğerleri, 2002) ve dolayısıyla daha fazla boyarmadde molekülleri bağlanması ile açıklanabilir.

Bazik boyamaya ait spektrofotometrik değerler

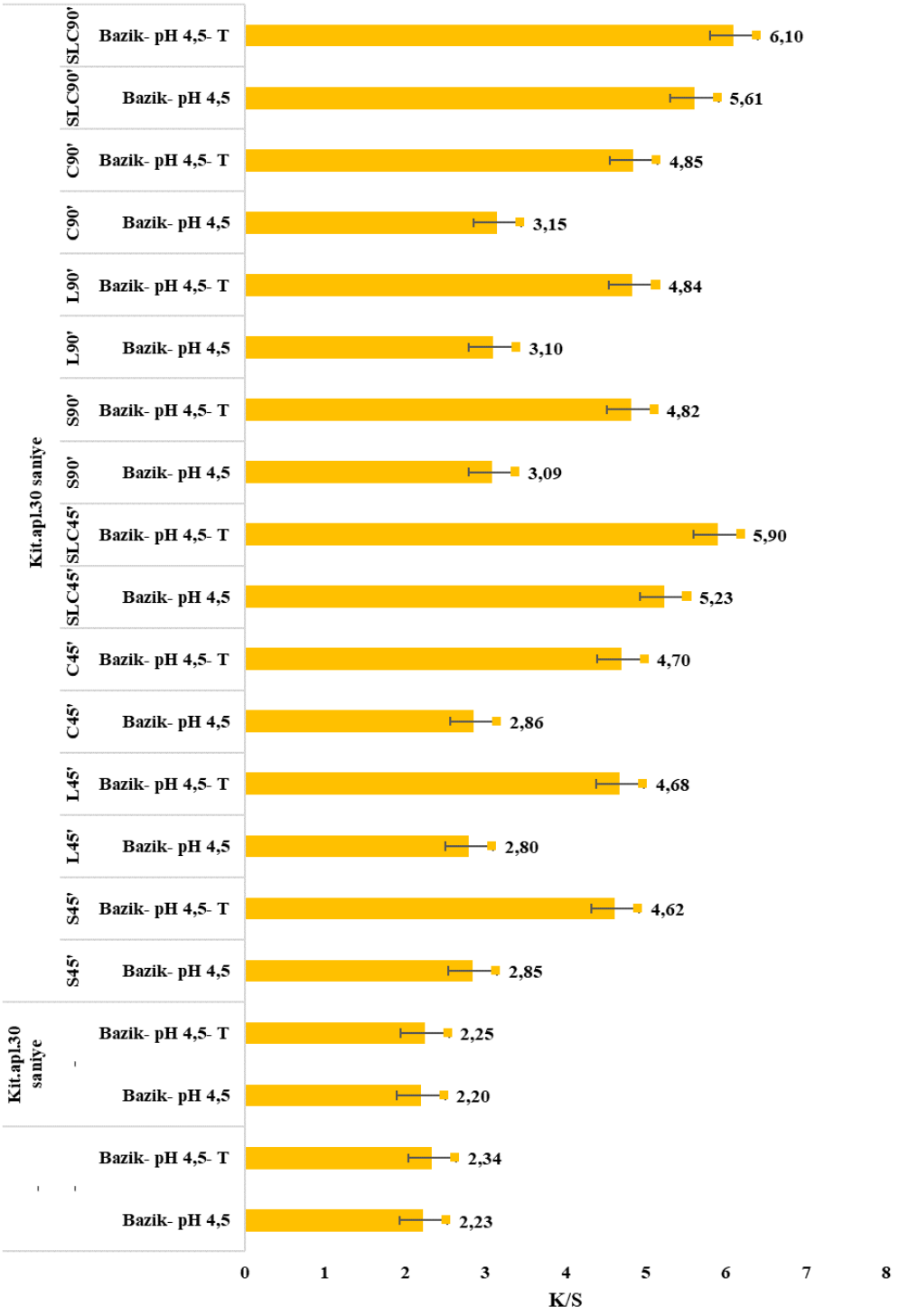
Çizelge 4.42'de enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve bazik boyarmadde ile pH 4,5'te boyanan CDPET kumaşlara ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.65'te ise bu işlemleri gören numunelere ait renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.42. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk koordinatları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	L*	a*	b*	C*	h°
S45'	**30 saniye**	**Bazik- pH 4,5**	52,53 ± 0,09	28,53 ± 0,28	1,67 ± 0,12	28,58 ± 0,08	1,30 ± 0,06
S45'		**Bazik- pH 4,5- T**	51,26 ± 0,20	31,06 ± 0,06	0,43 ± 0,15	31,06 ± 0,20	0,19 ± 0,16
L45'		**Bazik- pH 4,5**	52,62 ± 0,28	31,03 ± 0,09	1,41 ± 0,25	31,06 ± 0,19	1,18 ± 0,18
L45'		**Bazik- pH 4,5- T**	51,08 ± 0,20	32,56 ± 0,07	0,50 ± 0,09	32,56 ± 0,12	0,17 ± 0,13
C45'		**Bazik- pH 4,5**	52,05 ± 0,13	29,21 ± 0,09	1,25 ± 0,11	29,24 ± 0,22	1,11 ± 0,13
C45'		**Bazik- pH 4,5- T**	51,90 ± 0,23	31,93 ± 0,28	0,48 ± 0,27	31,93 ± 0,05	0,16 ± 0,11
SLC45'		**Bazik- pH 4,5**	51,17 ± 0,13	32,97 ± 0,27	0,77 ± 0,05	32,98 ± 0,16	0,82 ± 0,09
SLC45'		**Bazik- pH 4,5- T**	50,56 ± 0,19	33,59 ± 0,07	0,17 ± 0,25	33,59 ± 0,16	0,03 ± 0,28
S90'		**Bazik- pH 4,5**	51,03 ± 0,23	33,09 ± 0,11	1,23 ± 0,18	33,11 ± 0,15	1,22 ± 0,12
S90'		**Bazik- pH 4,5- T**	50,94 ± 0,21	34,03 ± 0,20	0,21 ± 0,25	34,03 ± 0,27	0,02 ± 0,13
L90'		**Bazik- pH 4,5**	51,82 ± 0,13	33,42 ± 0,22	1,34 ± 0,16	33,45 ± 0,06	1,28 ± 0,16
L90'		**Bazik- pH 4,5- T**	50,03 ± 0,29	34,22 ± 0,12	0,19 ± 0,07	34,22 ± 0,25	0,04 ± 0,17
C90'		**Bazik- pH 4,5**	51,16 ± 0,18	33,46 ± 0,28	1,12 ± 0,08	33,48 ± 0,24	1,18 ± 0,06
C90'		**Bazik- pH 4,5- T**	50,21 ± 0,19	34,79 ± 0,10	0,13 ± 0,21	34,79 ± 0,21	0,03 ± 0,14
SLC90'		**Bazik- pH 4,5**	49,55 ± 0,13	35,22 ± 0,06	0,56 ± 0,17	35,22 ± 0,07	0,49 ± 0,07
SLC90'		**Bazik- pH 4,5- T**	49,06 ± 0,12	35,97 ± 0,06	-0,67 ± 0,15	35,98 ± 0,17	359,61 ± 0,08
-	**30 saniye**	**Bazik- pH 4,5**	65,98 ± 0,14	25,62 ± 0,11	2,91 ± 0,20	25,78 ± 0,11	2,78 ± 0,12
		Bazik- pH 4,5- T	66,65 ± 0,10	25,22 ± 0,18	2,27 ± 0,14	25,32 ± 0,07	2,22 ± 0,11
-	-	**Bazik- pH 4,5**	65,65 ± 0,15	25,81 ± 0,21	2,78 ± 0,21	25,96 ± 0,15	2,63 ± 0,22
		Bazik- pH 4,5- T	64,98 ± 0,13	25,92 ± 0,19	2,17 ± 0,13	26,01 ± 0,23	2,03 ± 0,21

Çizelge 4.42'deki renk koordinatları incelendiğinde boyamadan önce yapılan enzim ve kitosan aplikasyonlarının renklerin koyulaşmasına, doygunlaşmasına ve kırmızıya doğru kaymasını sağlamış gibi görünse de, Çizelge 4.21 ile yapılan kıyaslama bu değişimlerin enzimatik işlemlerden kaynaklandığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, bu kıyaslamadan

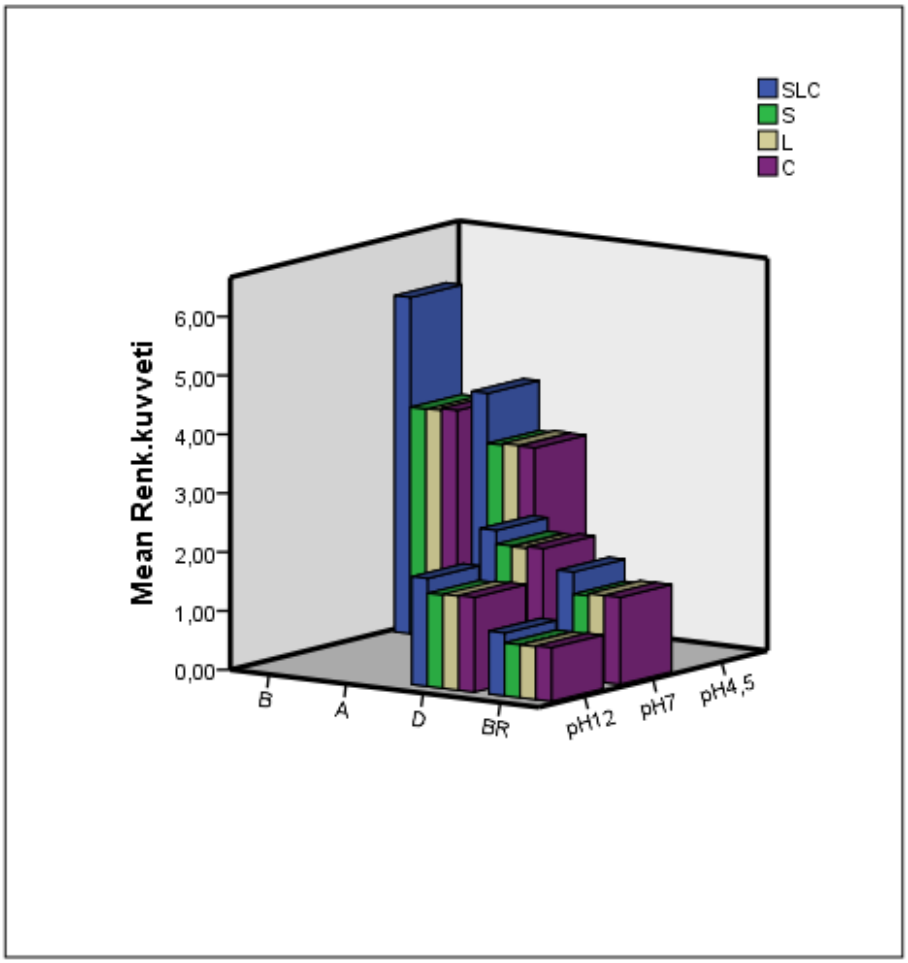
kitosanın enzimatik işlemin etkisinin aksi yönde etki ederek daha açık, daha az doygun ve daha az kırmızıda renkler alınmasına sebep olduğu da anlaşılmış ancak bu etkiler ihmal edilebilir düzeyde kalmıştır. Enzimatik işlemlerin sebep oldukları bu değişimlerin enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine olarak kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilavesi ile arttığı görülmüş. Aynı işlemlere tabi tutulan %100 PET (bkz. Çizelge 4.36) ve CDPET numunelerinin renk koordinatlarının kıyaslaması CDPET kumaşlar ile daha doygun, koyu ve kırmızıda renklerin alındığını göstermiştir.



Şekil 4.65. CDPET kumaşın enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası bazik boyarmadde ile boyanmasına ait renk kuvvetleri

Şekil 4.65'teki renk kuvvetleri incelendiğinde boyamadan önce yapılan enzimatik işlemin ve kitosan aplikasyonunun renk kuvvetlerinin artmasını sağladığı görünse de, Şekil 4.31 ile yapılan kıyaslama bu artışların enzimatik işlemlerden kaynaklandığını ortaya çıkarmıştır. Enzimatik işlemlerden kaynaklanan renk derinlikleri artışlar enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyama banyosuna tuz ilavesi ile daha belirgin hale gelmiştir. CDPET kumaşın renk kuvvetleri aynı işlemlere tabi tutulan %100 PET kumaşlarınkilerle kıyaslandığında (bkz. Şekil 4.53), öngörüldüğü gibi, CDPET kumaşlar ile daha yüksek renk derinlikleri alındığı ortaya çıkmıştır. Kitosan aplikasyonunun CDPET kumaşların bazik boyarmadde ile boyanmasında renk derinliği üzerinde olumlu herhangi bir etkisi olmasa da bu boyamadan en yüksek renk derinlikleri alınmıştır.

CDPET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle, farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında tuz varlığında boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak Şekil 4.66'da gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler BR, D, A ve B, enzimler ise S, L ve C kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.66. CDPET kumaşların enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Genel istatistiksel değerlendirme

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.67 ile bu prosesteki enzimlere, boyarmaddelere ve boyama banyoları pH'larına ait S-N-K testleri ise Şekil 4.68, Şekil 4.69 ve Şekil 4.70 ile verilmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	165,775[a]	9	18,419	58,636	,000
Intercept	606,463	1	606,463	1930,615	,000
Enzim	6,701	3	2,234	7,111	,000
Enz.İsl.Süresi	1,550	1	1,550	4,936	,029
Bm	11,309	2	5,655	18,001	,000
pH	5,221	1	5,221	16,621	,000
Tuz	19,548	1	19,548	62,230	,000
Error	27,015	86	,314		
Total	736,287	96			
Corrected Total	192,790	95			

a. R Squared = ,860 (Adjusted R Squared = ,845)

Şekil 4.67. Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

S,L,C,SLC	N	Subset 1	Subset 2
S	24	2,2129	
L	24	2,2267	
C	24	2,2412	
SLC	24		2,8367
Sig.		,983	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,314.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 24,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.68. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında enzimlere ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

4,5, 7, 12	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
pH12	32	1,2984		
pH7	32		1,8697	
pH4,5	32			3,9700
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,314.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 32,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.69. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyama banyosu pH'larına ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

BR,D,A,B	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3	Subset 4
BR	32	1,2469			
D	32		1,9213		
A	16			3,6150	
B	16				4,3250
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,314.

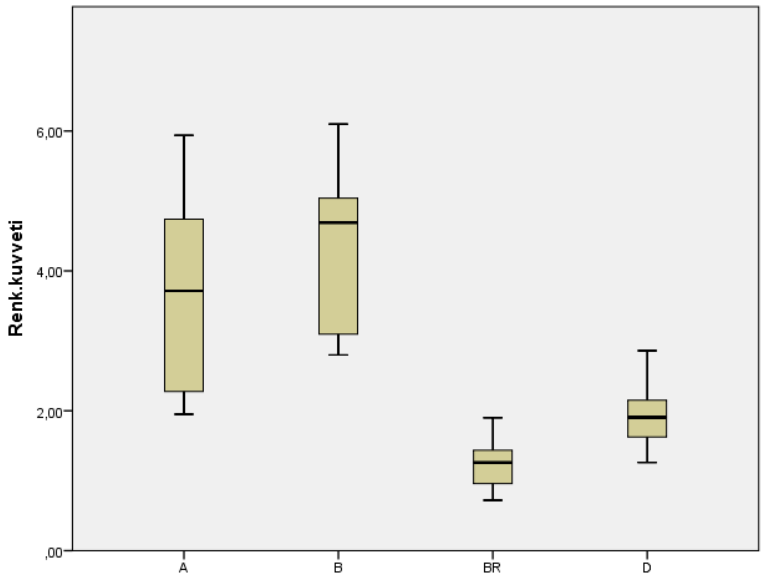
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 21,333.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.70. CDPET kumaşların enzimatik modifikasyonu, kitosan aplikasyonu ve boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi

Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanan CDPET kumaşların renk kuvvetleri üzerinde enzimlerin, enzimatik işlem sürelerinin, boyarmaddelerin, boyama banyosu pH'larının ve banyodaki tuzun etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu Şekil 4.67 ile gösterilmiştir. Enzimlerin kombine halde kullanılmalarının renk derinliği üzerinde yarattığı farkların anlamlı ve diğerlerinden büyük olduğu Şekil 4.68'deki S-N-K post hoc testi ile desteklenmiştir. Kitosan aplikasyonundan sonra asidik ortamda yapılan boyamalardan daha yüksek renk derinliklerinin alındığı da Şekil 4.69'daki test sonucu ile desteklenmiştir. CDPET kumaşların renklendirilmesinde bazik boyarmadde kullanıldığında elde edilen renk derinliklerinin diğerlerinden büyük ve arasındaki farkların anlamlı olduğunu Şekil 4.70'deki test sonucu da onaylamıştır. Farklı boyamalardan elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farklar Şekil 4.71'de verilen kutu diyagramı ile daha net şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.71. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu gören CDPET kumaşların farklı boyarmaddelerle boyanmasına ait kutu diyagramı

Enzimatik modifikasyon ve enzimatik modifikasyon+kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaş numunelerinin renk kuvvetlerinin karşılaştırılmalarına ait istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.72'de verilmiştir.

ANOVA

Renk.kuvveti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	71,333	1	71,333	30,634	,000
Within Groups	442,431	190	2,329		
Total	513,765	191			

Şekil 4.72. CDPET kumaş numunelerinin enzimatik modifikasyon ve enzimatik modifikasyon+kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarının renk kuvvetlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz

Boyamadan önce enzimatik işlem devamında yapılan kitosan aplikasyonuna tabi tutulan kumaşlardan alınan renk kuvvetleri ile boyamadan önce sadece enzimatik işlemlere tabi tutulan numunelerin değerleri arasındaki farkların anlamlı olduğu istatistiksel olarak da ispatlanmıştır.

Enzimatik modifikasyon ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle renklendirilmiş CDPET kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.43 ve Çizelge 4.44'te enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan CDPET kumaşlara ait yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları verilmiştir.

Çizelge 4.43. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Enzimatik işlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	Akma						Solma
			Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Direkt pH 12- T**	5	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Direkt pH 12**	5	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Direkt pH 12- T**	5	5	5	5	4	5	4
SLC90'		**Direkt pH 12**	5	5	5	5	4	5	4
SLC45'		**Direkt pH 7- T**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC45'		**Direkt pH 7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7- T**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
SLC45'		**Asit - pH 4,5- T**	3	5	5	3	3	5	3
SLC45'		**Asit - pH 4,5**	3	5	5	3	3	5	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5- T**	3	5	5	3	3	5	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5**	3	5	5	3	3	5	3
SLC45'		**Bazik - pH 4,5- T**	5	4/5	5	3	4/5	4/5	4/5
SLC45'		**Bazik - pH 4,5**	5	4/5	5	3	4/5	4/5	4/5
SLC90'		**Bazik - pH 4,5- T**	5	4/5	5	3	4/5	4/5	4/5
SLC90'		**Bazik - pH 4,5**	5	4/5	5	3	4/5	4/5	4/5

CDPET kumaşların enzimatik işlem devamında yapılan kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarına ait yıkama haslıkları boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılmaları diğer şartlardaki boyamalara göre daha yüksek değerlerin alınmasını sağlamıştır. Alkali ortamda yapılan reaktif ve asidik ortamda yapılan bazik boyamalar diğerlerine göre daha yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağlamıştır. Enzimatik işlem devamında yapılan kitosan aplikasyonu, sadece enzimatik işlem gören ve boyanan kumaşların haslık değerlerinin (bkz. Çizelge 4.22) yaklaşık ½ veya 1 puan kadar düşmesine sebep olmuş ve bu duruma artan renk derinliklerinin sebep olduğu düşünülmüştür. Aynı işlemlere tabi tutulan CDPET ve PET (bkz. Çizelge 4.37) numunelerinin haslık değerleri benzer seviyelerde çıkmıştır.

Çizelge 4.44. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan CDPET kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Enzimatik İşlem	Kitosan Apl. Süresi	Boyama	Sürtme	
			Kuru	*Yaş*
SLC45'	**30 saniye**	**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12- T**	4/5	4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 12**	4/5	4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	3/4
SLC45'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	3/4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7- T**	4	3/4
SLC90'		**Reaktif- bi-fonk.- pH 7**	4	3/4
SLC45'		**Direkt pH 12- T**	4/5	4
SLC45'		**Direkt pH 12**	4/5	4
SLC90'		**Direkt pH 12- T**	4/5	4
SLC90'		**Direkt pH 12**	4/5	4
SLC45'		**Direkt pH 7- T**	4	3/4
SLC45'		**Direkt pH 7**	4	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7- T**	4	3/4
SLC90'		**Direkt pH 7**	4	3/4
SLC45'		**Asit - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC45'		**Asit - pH 4,5**	3/4	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5- T**	3/4	3
SLC90'		**Asit - pH 4,5**	3/4	3
SLC45'		**Bazik - pH 4,5- T**	4/5	4
SLC45'		**Bazik - pH 4,5**	4/5	4
SLC90'		**Bazik - pH 4,5- T**	4/5	4
SLC90'		**Bazik - pH 4,5**	4/5	4

Boyamadan önce, enzimatik işlemden sonra yapılan kitosan aplikasyonunun yıkamaya karşı renk haslıklarında olduğu gibi sürtmeye karşı renk haslık değerleri üzerinde de olumsuz etkileri olduğu literatürde de bildirilmiştir (Bhuiyan ve diğerleri, 2014). Enzimatik işlem devamında boyanan numunelerin haslık değerleri (bkz. Çizelge 4.23) bu prosesinkilere göre yaklaşık ½ veya 1 puan kadar daha yüksek çıkmıştır. Kumaşların kuru sürtme değerlerinin yaş sürtme değerlerine göre ½ puan kadar yüksek olduğunu Çizelge 4.44 göstermiştir. Boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılmaları diğer şartlardaki kullanımlarına göre daha yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağlamıştır. Alkali ortamda yapılan reaktif ve asidik ortamda yapılan bazik boyamalar en yüksek

haslık değerlerinin alınmasını sağlamıştır. Aynı işlemlere tabi tutulan CDPET ve PET (bkz. Çizelge 4.38) numunelerinin haslık değerleri benzer seviyelerde çıkmıştır.

4.2.3. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi

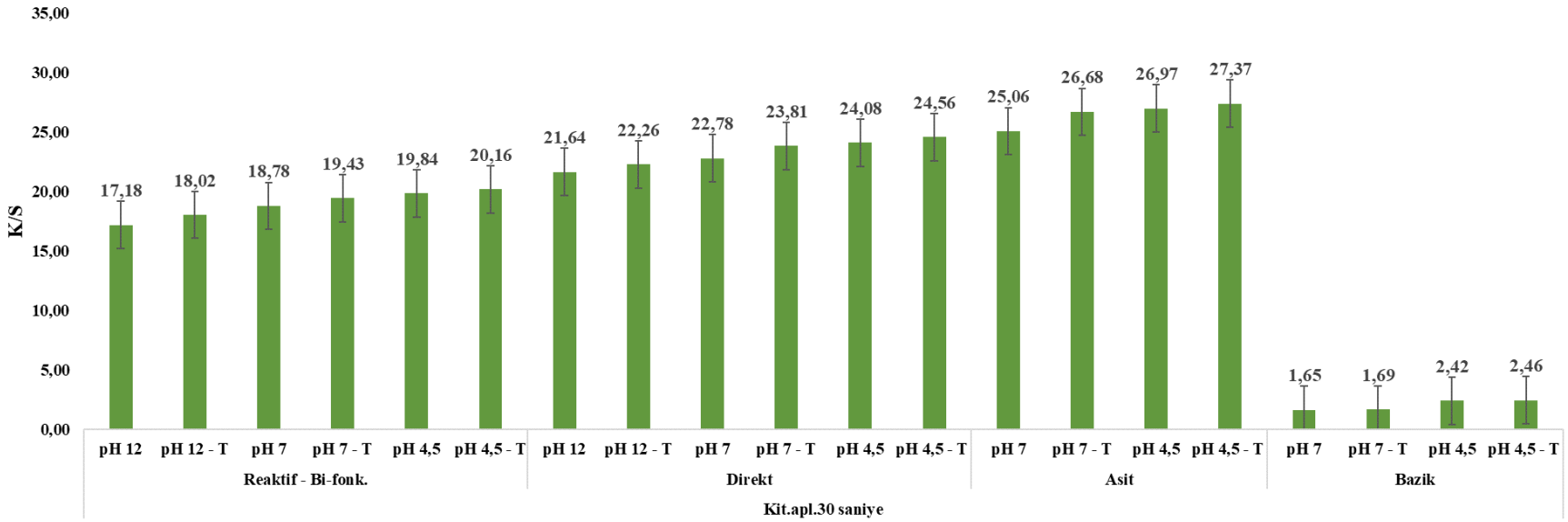
Pamuklu kumaşlara ait spektrofotometrik değerler ve istatistiksel analizler

Çizelge 4.45'te kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan pamuklu kumaş numunelerine ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.73'te ise bu işlemlere tabi tutulan numunelerin renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.45. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanmalarına ait renk koordinatları

Kitosan Apl. Süresi	Boyama		L*	a*	b*	C*	h°
30 saniye	Reaktif - Bi-fonk.	pH 12	48,58 ± 0,10	41,23 ± 0,23	-8,15 ± 0,19	42,03 ± 0,12	353,77 ± 0,27
		pH 12- T	47,84 ± 0,14	42,87 ± 0,25	-8,41 ± 0,21	43,69 ± 0,07	354,37 ± 0,16
		pH 7	45,20 ± 0,25	43,82 ± 0,18	-8,60 ± 0,25	44,66 ± 0,20	352,97 ± 0,24
		pH 7- T	44,62 ± 0,15	44,02 ± 0,28	-9,26 ± 0,05	44,98 ± 0,10	353,18 ± 0,15
		pH 4,5	41,46 ± 0,17	47,65 ± 0,20	-8,78 ± 0,20	48,45 ± 0,09	351,99 ± 0,29
		pH 4,5- T	40,61 ± 0,15	48,62 ± 0,20	-9,93 ± 0,20	49,62 ± 0,20	352,29 ± 0,20
	Direkt	pH 12	30,54 ± 0,29	37,57 ± 0,16	-9,20 ± 0,23	38,68 ± 0,12	336,93 ± 0,12
		pH 12- T	29,12 ± 0,14	39,90 ± 0,16	-10,97 ± 0,25	41,38 ± 0,15	335,91 ± 0,22
		pH 7	28,92 ± 0,09	40,21 ± 0,30	-10,57 ± 0,13	41,58 ± 0,06	327,77 ± 0,16
		pH 7- T	27,98 ± 0,14	41,91 ± 0,11	-11,28 ± 0,30	43,40 ± 0,21	326,20 ± 0,15
		pH 4,5	27,21 ± 0,28	43,39 ± 0,14	-11,52 ± 0,20	44,89 ± 0,10	280,82 ± 0,14
		pH 4,5- T	26,71 ± 0,18	45,75 ± 0,10	-12,79 ± 0,26	47,50 ± 0,27	279,90 ± 0,06
	Asit	pH 4,5	23,55 ± 0,07	47,86 ± 0,14	5,87 ± 0,13	48,22 ± 0,10	8,27 ± 0,07
		pH 4,5- T	24,49 ± 0,05	49,58 ± 0,21	3,45 ± 0,08	49,70 ± 0,24	7,01 ± 0,21
		pH 7	25,77 ± 0,26	44,16 ± 0,26	6,34 ± 0,25	44,61 ± 0,12	12,12 ± 0,07
		pH 7- T	26,08 ± 0,19	46,91 ± 0,23	5,89 ± 0,11	47,28 ± 0,30	11,97 ± 0,22
	Bazik	pH 4,5	58,25 ± 0,25	20,92 ± 0,06	-8,79 ± 0,23	22,69 ± 0,21	349,33 ± 0,29
		pH 4,5- T	57,11 ± 0,25	21,17 ± 0,11	-9,78 ± 0,24	23,32 ± 0,06	348,02 ± 0,28
		pH 7	59,35 ± 0,28	18,84 ± 0,12	1,41 ± 0,19	18,89 ± 0,26	69,22 ± 0,25
		pH 7- T	58,82 ± 0,06	19,90 ± 0,25	1,54 ± 0,14	19,96 ± 0,23	68,27 ± 0,11

Pamuklu numunelerin farklı boyarmaddelerle boyanmalarına kitosan aplikasyonunun etkilerinin incelendiği bu kısımda Çizelge 4.24 ile yapılan kıyaslama reaktif, direkt ve asit boyamalardan önce uygulanan kitosanın renklerin koyuluğunu, doygunluğunu, kırmızılığını ve maviliğini arttırdığını göstermiştir. Bu uygulamanın bazik boyamaların koordinatları üzerindeki etkileri ise ihmal edilebilir düzeyde kalmıştır. Boyama banyolarının artan asiditeleri ve tuz içeriği bu artışların daha fazla olmasını sağlamıştır.



Şekil 4.73. Pamuk kumaşın kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanmalarına ait renk kuvvetleri

Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışları incelendiğinde renk derinliklerinin asidik bölgede ve tuz içeren boyama banyolarında en yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Farklı boyarmaddelerin de renk derinliklerinde farklılıklar oluşturduğu görülmüştür. Bu faktörlerin renk derinlikleri üzerindeki etkilerinin istatistiksel olarak da anlamlı olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 4.74). Şekil 4.73 asidik ortamda yapılan boyamalardan alkali ortamdakilere göre daha yüksek renk derinliklerinin alındığını göstermiş olsa da Şekil 4.75'teki sonuç bunu istatistiksel olarak doğrulamamış; bu duruma bazik boyamaların renk kuvvetlerinin sebep olduğu yorumu yapılmıştır. Kitosan aplikasyonundan sonra en yüksek renk derinliğinin asit boyamadan alındığı ve farklı boyamaların her birinden elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farkların anlamlı olduğu Şekil 4.76'da verilen S-N-K testi ile desteklenmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1486,867[a]	6	247,811	2722,367	,000
Intercept	4815,666	1	4815,666	52903,233	,000
Bm	1470,795	3	490,265	5385,882	,000
pH	13,657	2	6,829	75,018	,000
Tuz	1,824	1	1,824	20,039	,001
Error	1,183	13	,091		
Total	8216,629	20			
Corrected Total	1488,050	19			

a. R Squared = ,999 (Adjusted R Squared = ,999)

Şekil 4.74. Kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle boyanan pamuklu kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

4,5, 7, 12	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3
pH7	8	17,4850		
pH4,5	8		18,4825	
pH12	4			19,7750
Sig.		1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,091.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 6,000.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.75. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanmasında boyama banyosu pH'larına ait S-N-K testi

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b,c]

BR,D,A,B	N	Subset 1	Subset 2	Subset 3	Subset 4
B	4	2,0550			
BR	6		18,9017		
D	6			23,1883	
A	4				26,5200
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,091.

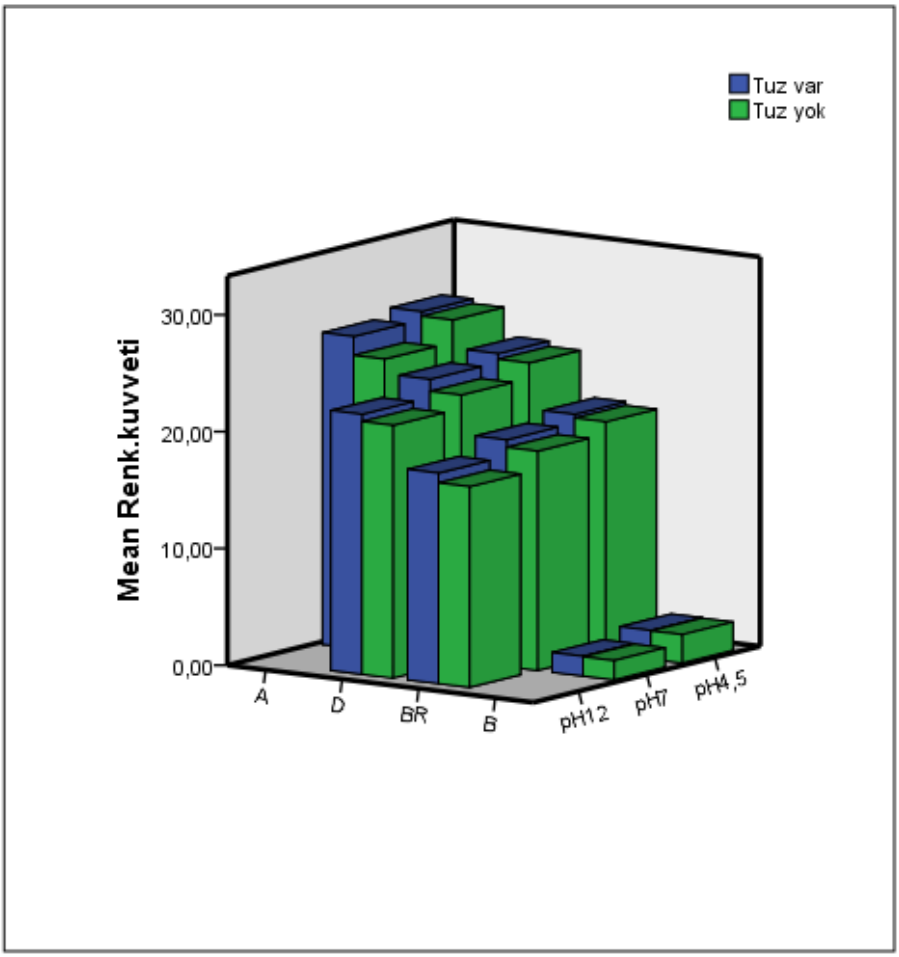
a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 4,800.

b. The group sizes are unequal. The harmonic mean of the group sizes is used. Type I error levels are not guaranteed.

c. Alpha = 0,05.

Şekil 4.76. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi

Şekil 4.77'de kitosan aplike edilen pamuklu kumaşların farklı boyarmaddelerle, farklı pH değerlerindeki boyama banyolarında tuz varlığında/yokluğunda boyamalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak da gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler BR, D, A ve B kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.77. Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Pamuklu kumaşlara boyama işleminden önce uygulanan kitosanın kumaşların renk derinliklerini arttırdığı Şekil 4.37 ile yapılan kıyaslama ortaya çıkarmıştır. Kitosanın renk derinliklerine sağladığı katkıların istatistiksel olarak da anlamlı olduğu (Şekil 4.78) ortaya çıkmıştır.

ANOVA

Renk.kuweti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	763,663	1	763,663	13,695	,001
Within Groups	1895,912	34	55,762		
Total	2659,574	35			

Şekil 4.78. Kitosan aplikasyonu yapılan/yapılmayan pamuklu kumaş numunelerinin farklı boyarmaddelerle boyanmalarına ait renk kuvevtlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz

Kitosan aplikasyonundan sonra farklı boyarmaddelerle renklendirilmiş pamuklu kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.46 ve Çizelge 4.47'de kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan pamuklu kumaşlara ait yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları verilmiştir.

Çizelge 4.46. Kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Kitosan Apl. Süresi	Boyama	Akma						Solma
		Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
30 saniye	**Reaktif- pH 12- T**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
	Reaktif- pH 12	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
	Reaktif- pH 7- T	4	5	5	5	4	5	4
	Reaktif- pH 7	4	5	5	5	4	5	4
	Reaktif- pH 4,5- T	3/4	5	5	5	3/4	5	3/4
	Reaktif- pH 4,5	3/4	5	5	5	3/4	5	3/4
	Direkt- pH 12- T	5	5	5	5	4	5	4
	Direkt- pH 12	5	5	5	5	4	5	4
	Direkt- pH 7- T	5	5	5	5	3/4	5	3/4
	Direkt- pH 7	5	5	5	5	3/4	5	3/4
	Direkt- pH 4,5- T	5	5	5	5	3	5	3
	Direkt- pH 4,5	5	5	5	5	3	5	3
	Asit- pH 4,5- T	3	5	5	3	3	5	3
	Asit- pH 4,5	3	5	5	3	3	5	3
	Asit- pH 7- T	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
	Asit- pH 7	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
	Bazik - pH 4,5- T	5	4	5	5	4	5	4
	Bazik - pH 4,5	5	4	5	5	4	5	4
	Bazik- pH 7- T	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4
	Bazik- pH 7	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4

Pamuklu kumaşların kitosan aplikasyonu sonrası boyamalarına ait yıkama haslıkları boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılmalarının diğer şartlardaki kullanımlarına göre daha yüksek haslık değerleri verdiğini göstermiştir. En yüksek haslık değerleri alkali ortamda yapılan reaktif boyamalardan alınmıştır. Boyamalardan önce yapılan kitosan aplikasyonunun haslıkların ½ veya 1 puan kadar azalmasına sebep olduğunu Şekil 4.46'nın Şekil 4.25 ile kıyaslaması göstermiş ve bu duruma artan renk derinliklerinin sebep olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4.47. Kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddeler ile boyanan pamuk kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

Kitosan Apl. Süresi	Boyama	Sürtme	
		Kuru	*Yaş*
30 saniye	**Reaktif- pH 12- T**	4/5	4
	Reaktif- pH 12	4/5	4
	Reaktif- pH 7- T	4	3/4
	Reaktif- pH 7	4	3/4
	Reaktif- pH 4,5- T	3/4	3
	Reaktif- pH 4,5	3/4	3
	Direkt- pH 12- T	4/5	4
	Direkt- pH 12	4/5	4
	Direkt- pH 7- T	4	3/4
	Direkt- pH 7	4	3/4
	Direkt- pH 4,5- T	3	2/3
	Direkt- pH 4,5	3	2/3
	Asit- pH 4,5- T	3/4	3
	Asit- pH 4,5	3/4	3
	Asit- pH 7- T	3	2/3
	Asit- pH 7	3	2/3
	Bazik - pH 4,5- T	3/4	3
	Bazik - pH 4,5	3/4	3
	Bazik- pH 7- T	3	2/3
	Bazik- pH 7	3	2/3

Boyamadan önce yapılan kitosan aplikasyonunun yıkamaya karşı renk haslıklarında olduğu gibi sürtmeye karşı renk haslık değerleri üzerinde de olumsuz etkileri olduğunu Çizelge 4.26 ile yapılan kıyaslama ortaya çıkarmış, bu uygulamanın haslık değerlerinin yaklaşık ½ veya 1 puan kadar düşmesine sebep olduğu görülmüştür. Literatürde de kitosanın haslık değerlerinde düşmeye sebep olduğu bildirilmiştir (Bhuiyan ve diğerleri, 2014). Boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanılmaları diğer şartlardaki kullanımlarına göre daha yüksek haslık değerlerinin alınmasını sağlamış, yani reaktif ve direkt boyama banyolarının alkalinitesi, asit ve bazik boyamalarınsa asiditesi azaldıkça sürtme değerleri düşmüştür. Bu kumaşların kuru sürtme değerlerinin yaş sürtme değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür.

4.2.4. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışlarının incelenmesi

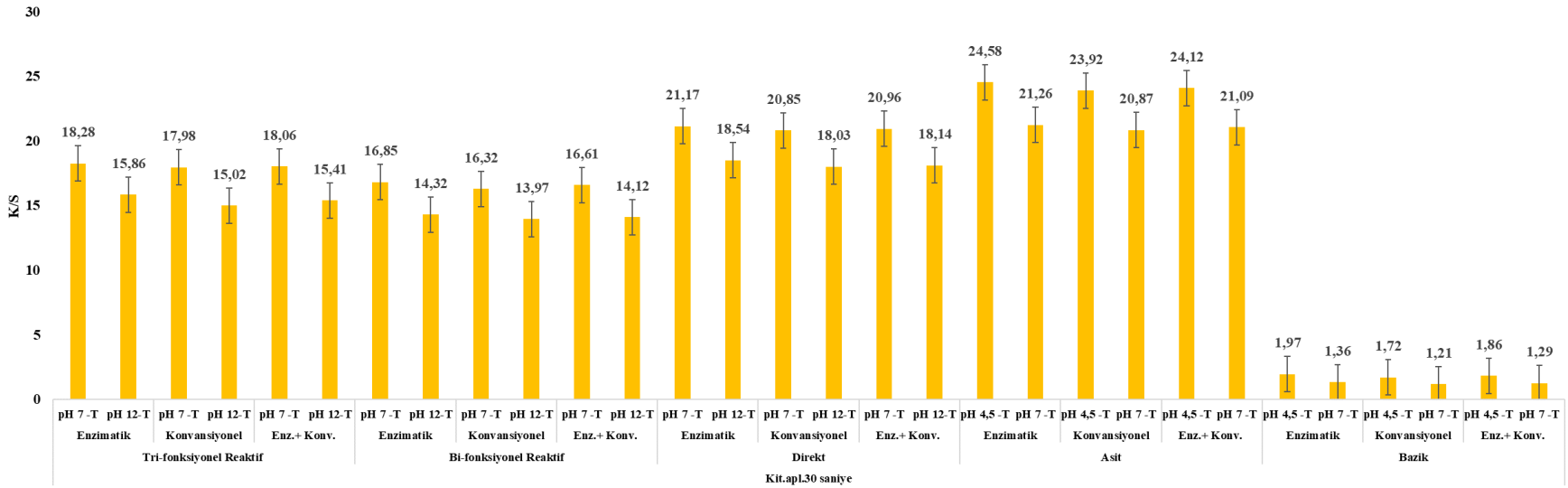
Karışım kumaşlara ait spektrofotometrik değerler ve istatistiksel analizler

Çizelge 4.48'de farklı ön işlemler devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan poliester/pamuk karışım kumaş numunelerine ait renk koordinatları verilmiştir. Şekil 4.79'da ise bu işlemlere tabi tutulan numunelerin renk kuvvetleri verilmiştir.

Çizelge 4.48. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle kitosan aplikasyonu sonrası değişik koşullarda boyanmalarına ait renk koordinatları

Ön İşlem		Boyama		L*	a*	b*	C*	h°
Enzimatik / Konvansiyonel	*Kitosan Apl.*	*Bm.*	*pH*					
Enzimatik			**7**	47,21 ± 0,19	26,15 ± 0,22	27,52 ± 0,12	37,96 ± 0,19	57,71 ± 0,29
			12	48,15 ± 0,23	24,60 ± 0,21	28,45 ± 0,12	37,61 ± 0,21	58,10 ± 0,09
Konvansiyonel		**Reaktif (Tri-fonks.)**	**7**	50,90 ± 0,13	22,65 ± 0,11	24,82 ± 0,12	33,60 ± 0,06	60,45 ± 0,26
			12	51,70 ± 0,22	21,81 ± 0,11	25,51 ± 0,20	33,56 ± 0,13	61,96 ± 0,06
Enz. + Konv.			**7**	48,79 ± 0,23	24,31 ± 0,16	25,63 ± 0,29	35,33 ± 0,26	58,71 ± 0,27
			12	49,32 ± 0,26	23,76 ± 0,20	25,85 ± 0,10	35,11 ± 0,26	59,11 ± 0,25
Enzimatik			**7**	51,81 ± 0,30	36,82 ± 0,05	-8,11 ± 0,29	37,70 ± 0,20	347,49 ± 0,08
			12	52,44 ± 0,30	35,59 ± 0,24	-7,92 ± 0,11	36,46 ± 0,25	348,53 ± 0,07
Konvansiyonel		**Reaktif (Bi-fonks.)**	**7**	54,20 ± 0,13	34,08 ± 0,15	-7,14 ± 0,28	34,82 ± 0,27	349,90 ± 0,16
			12	55,10 ± 0,07	33,64 ± 0,05	-6,98 ± 0,10	34,36 ± 0,29	350,70 ± 0,12
Enz. + Konv.			**7**	52,93 ± 0,21	35,21 ± 0,29	-7,77 ± 0,27	36,06 ± 0,08	348,80 ± 0,11
			12	53,97 ± 0,08	34,19 ± 0,29	-7,26 ± 0,23	34,95 ± 0,16	349,59 ± 0,18
Enzimatik			**7**	42,43 ± 0,30	39,94 ± 0,26	-10,13 ± 0,08	41,20 ± 0,18	327,52 ± 0,25
			12	43,05 ± 0,29	38,95 ± 0,24	-9,83 ± 0,25	40,17 ± 0,10	329,69 ± 0,24
Konvansiyonel	**+**	**Direkt**	**7**	44,70 ± 0,15	36,77 ± 0,22	-9,18 ± 0,17	37,90 ± 0,12	329,34 ± 0,22
			12	45,45 ± 0,12	35,64 ± 0,23	-8,55 ± 0,15	36,65 ± 0,12	331,52 ± 0,09
Enz. + Konv.			**7**	43,58 ± 0,11	38,37 ± 0,23	-9,69 ± 0,09	39,57 ± 0,05	328,82 ± 0,16
			12	44,01 ± 0,25	36,84 ± 0,26	-8,70 ± 0,14	37,85 ± 0,29	330,96 ± 0,19
Enzimatik			**4,5**	37,14 ± 0,07	46,32 ± 0,08	3,50 ± 0,11	46,45 ± 0,14	7,50 ± 0,26
			7	38,29 ± 0,26	45,52 ± 0,18	3,75 ± 0,24	45,67 ± 0,18	11,43 ± 0,26
Konvansiyonel		**Asit**	**4,5**	39,70 ± 0,24	44,45 ± 0,28	4,02 ± 0,14	44,63 ± 0,23	8,04 ± 0,26
			7	41,87 ± 0,07	44,09 ± 0,12	4,19 ± 0,24	44,29 ± 0,06	12,19 ± 0,15
Enz. + Konv.			**4,5**	38,75 ± 0,25	45,39 ± 0,26	3,80 ± 0,23	45,55 ± 0,06	7,92 ± 0,10
			7	39,63 ± 0,29	44,63 ± 0,22	3,92 ± 0,27	44,80 ± 0,08	11,82 ± 0,18
Enzimatik			**4,5**	62,55 ± 0,09	24,10 ± 0,28	-8,58 ± 0,15	25,58 ± 0,23	348,34 ± 0,27
			7	63,15 ± 0,06	19,74 ± 0,13	4,78 ± 0,14	20,31 ± 0,10	82,22 ± 0,19
Konvansiyonel		**Bazik**	**4,5**	64,84 ± 0,24	22,92 ± 0,27	-7,67 ± 0,20	24,17 ± 0,17	350,13 ± 0,13
			7	65,04 ± 0,30	19,10 ± 0,24	4,23 ± 0,20	19,56 ± 0,26	83,35 ± 0,25
Enz. + Konv.			**4,5**	63,84 ± 0,09	23,01 ± 0,28	-8,08 ± 0,15	24,39 ± 0,20	349,75 ± 0,15
			7	64,53 ± 0,13	19,56 ± 0,26	4,45 ± 0,05	20,06 ± 0,07	82,54 ± 0,16

Poliester/pamuk kumaşların boyanma davranışlarına farklı ön işlemlerin ve kitosan aplikasyonunun etkileri aynı boyarmadde grubu içinde incelendiğinde, enzimatik işlem devamında yapılan kitosan aplikasyonundan diğerlerine göre daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler alındığı görülmüştür. Konvansiyonel ön işlem ve kitosan aplikasyonuna tabi tutulduktan sonra boyanan numunelerden elde edilen renklerinse enzimatik+konvansiyonel ön işlem proseslerinden elde edilenlere göre daha açık, daha az doygun ve daha az kırmızıda olduğu görülmüştür. Kitosan aplikasyonundan sonra asidik ortamda gerçekleştirilen boyamalardan daha koyu, doygun ve kırmızıda renkler alındığı görülmüştür. Ön işlemler devamında yapılan kitosan aplikasyonunun renk koordinatlarında büyük değişikliklere sebep olduğu Çizelge 4.48'in Çizelge 4.27 ile kıyaslaması ortaya çıkarmıştır. Boyamadan önce yapılan kitosan aplikasyonunun karışım kumaşların renk koordinatlarına etkileri %100 PET, CDPET ve pamuklu kumaşlara etkileriyle benzer olmuştur. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası karışım kumaşlardan elde edilen renkler pamuklu kumaşlarınkilere (bkz. Çizelge 4.45) kıyasla daha açık, daha az doygun ve daha az kırmızıda iken, %100 PET kumaşlarınkilerle (bkz. Çizelge 4.30-4.36) kıyaslandığında bu durumun aksinin geçerli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.79. Poliester/pamuk karışım kumaşların farklı boyarmaddelerle kitosan aplikasyonu sonrası değişik koşullarda boyanmalarına ait renk kuvvetleri

Karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası boyanma davranışları incelendiğinde renk derinliklerinin asidik bölgede veya bu bölgeye yakın ve tuz içeren boyama banyolarında en yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Farklı boyarmaddelerin de renk derinliklerin de farklılıklar oluşturduğu görülmüştür. Bu faktörlerin renk derinlikleri üzerindeki etkilerinin istatistiksel olarak da anlamlı olduğu ortaya çıkmıştır. Aynı boyarmadde grubu içinde yapılan ön işlemlerden enzimatik işlemlerin diğerlerine kıyasla daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağlasa da bu farkların anlamlı olmadığı da görülmüştür (Şekil 4.80). Kitosan aplikasyonundan sonra en yüksek renk derinliğinin asit boyamadan alındığı ve farklı boyamaların her birinden elde edilen renk kuvvetleri arasındaki farkların anlamlı olduğu Şekil 4.81'de verilen S-N-K testi ile de desteklenmiştir.

Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Renk.kuvveti

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	1621,237[a]	8	202,655	811,967	,000
Intercept	5964,281	1	5964,281	23896,807	,000
Ön.işlem	,934	2	,467	1,871	,179
Bm	1584,624	4	396,156	1587,260	,000
pH	41,375	2	20,688	82,888	,000
Error	5,241	21	,250		
Total	8549,777	30			
Corrected Total	1626,479	29			

a. R Squared = ,997 (Adjusted R Squared = ,996)

Şekil 4.80. Farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu sonrası farklı boyarmaddelerle boyanan karışım kumaşların renk kuvvetlerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a,b]

TR,BR,D,A,B	N	Subset 1	2	3	4	5
B	6	1,5683				
BR	6		15,3650			
TR	6			16,7683		
D	6				19,6150	
A	6					22,6400
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

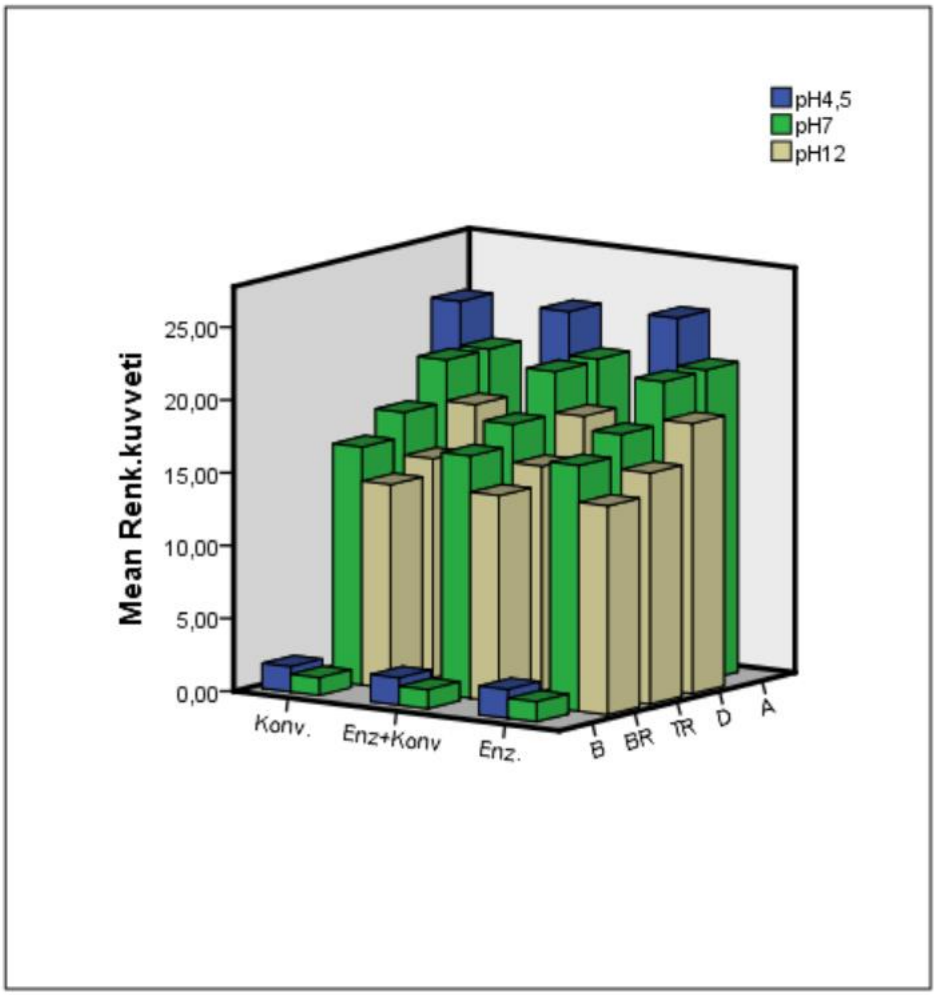
Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
Based on observed means.
The error term is Mean Square(Error) = ,250.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 6,000.

b. Alpha = 0,05.

Şekil 4.81. Karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu devamında boyanmasında boyarmaddelere ait S-N-K testi

Şekil 4.82'de karışım kumaşların farklı ön işlemlerden sonra farklı boyarmaddelerle farklı pH değerlerinde boyanmalarına ait renk kuvvetleri üç boyutlu ve kümelenmiş olarak da gösterilmiştir. Bu şekilde boyarmaddeler TR, BR, D, A ve B kısaltmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.82. Karışım kumaşların farklı ön işlemler ve kitosan aplikasyonu devamında farklı şartlarda boyanmalarına ait renk kuvvetlerinin üç boyutlu ve kümelenmiş gösterimi

Boyama işleminden önce uygulanan kitosanın karışım kumaşların renk derinliklerini arttırdığını Şekil 4.42 ile yapılan kıyaslama ortaya çıkarmıştır. Kitosanın renk derinliklerine sağladığı katkıların istatistiksel olarak da anlamlı olduğu (Şekil 4.83) ortaya çıkmıştır.

ANOVA

Renk.kuweti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	3093,261	1	3093,261	118,567	,000
Within Groups	1643,586	63	26,089		
Total	4736,847	64			

Şekil 4.83. Karışım kumaş numunelerinin farklı ön işlemler ve farklı ön işlemler+kitosan aplikasyonu sonrası boyanmalarının renk kuvvetlerinin karşılaştırmalarına ait istatistiksel analiz

Farklı ön işlemlerden sonra farklı boyarmaddelerler renklendirilmiş poliester/pamuk karışım kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları

Çizelge 4.49 ve Çizelge 4.50'de farklı ön işlemler devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve farklı boyarmaddeler ile farklı pH değerlerine sahip banyolarda boyanan poliester/pamuk karışım kumaş numunelerine ait yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.49. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemleri devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve boyanan karışım kumaşların yıkamaya karşı renk haslıkları

Ön İşlem		Boyama		Akma						Solma
Enzimatik / Konvansiyonel	*Kitosan Apl. Süresi*	*Bm.*	*pH*	*Yün*	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
Enzimatik	**30 saniye**	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**7**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			12	5	5	5	5	5	5	5
Konvansiyonel			**7**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			12	5	5	5	5	5	5	5
Enz. + Konv.			**7**	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
			12	5	5	5	5	5	5	5
Enzimatik		**Reaktif (Bi-fonks.)**	**7**	4	5	5	5	4	5	4
			12	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
Konvansiyonel			**7**	4	5	5	5	4	5	4
			12	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
Enz. + Konv.			**7**	4	5	5	5	4	5	4
			12	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5
Enzimatik		**Direkt**	**7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
			12	5	5	5	5	4	5	4
Konvansiyonel			**7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
			12	5	5	5	5	4	5	4
Enz. + Konv.			**7**	5	5	5	5	3/4	5	3/4
			12	5	5	5	5	4	5	4
Enzimatik		**Asit**	**4,5**	3	5	5	3	3	5	3
			7	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
Konvansiyonel			**4,5**	3	5	5	3	3	5	3
			7	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
Enz. + Konv.			**4,5**	3	5	5	3	3	5	3
			7	2/3	5	5	2/3	2/3	5	2/3
Enzimatik		**Bazik**	**4,5**	5	4	5	5	4	5	4
			7	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4
Konvansiyonel			**4,5**	5	4	5	5	4	5	4
			7	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4
Enz. + Konv.			**4,5**	5	4	5	5	4	5	4
			7	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4

Farklı ön işlemlere tabi tutulduktan sonra boyanan karışım kumaşların haslık değerleri boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanımları diğer şartlardaki kullanımlarına göre daha yüksek değerlerin alınmasını sağladığını göstermiştir. Her bir boyarmaddenin kendi uygulama koşullarında kullanımı haslık değerlerinde ½ ve 1 puan kadar iyileşme sağlamıştır. Boyamadan önce yapılan farklı ön işlemlerin haslıkları arasında farklılık olmamıştır. Kitosanın haslık değerleri üzerindeki etkilerini incelemek için yapılan Çizelge 4.49 ve Çizelge 4.28 kıyaslaması kitosan aplikasyonundan sonra haslık değerlerinde ½ veya 1 puan kadar azalma olduğunu ve bu duruma da artan renk derinliklerinin sebep olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4.50. Enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemleri devamında kitosan aplikasyonuna tabi tutulan ve boyanan karışım kumaşların sürtmeye karşı renk haslıkları

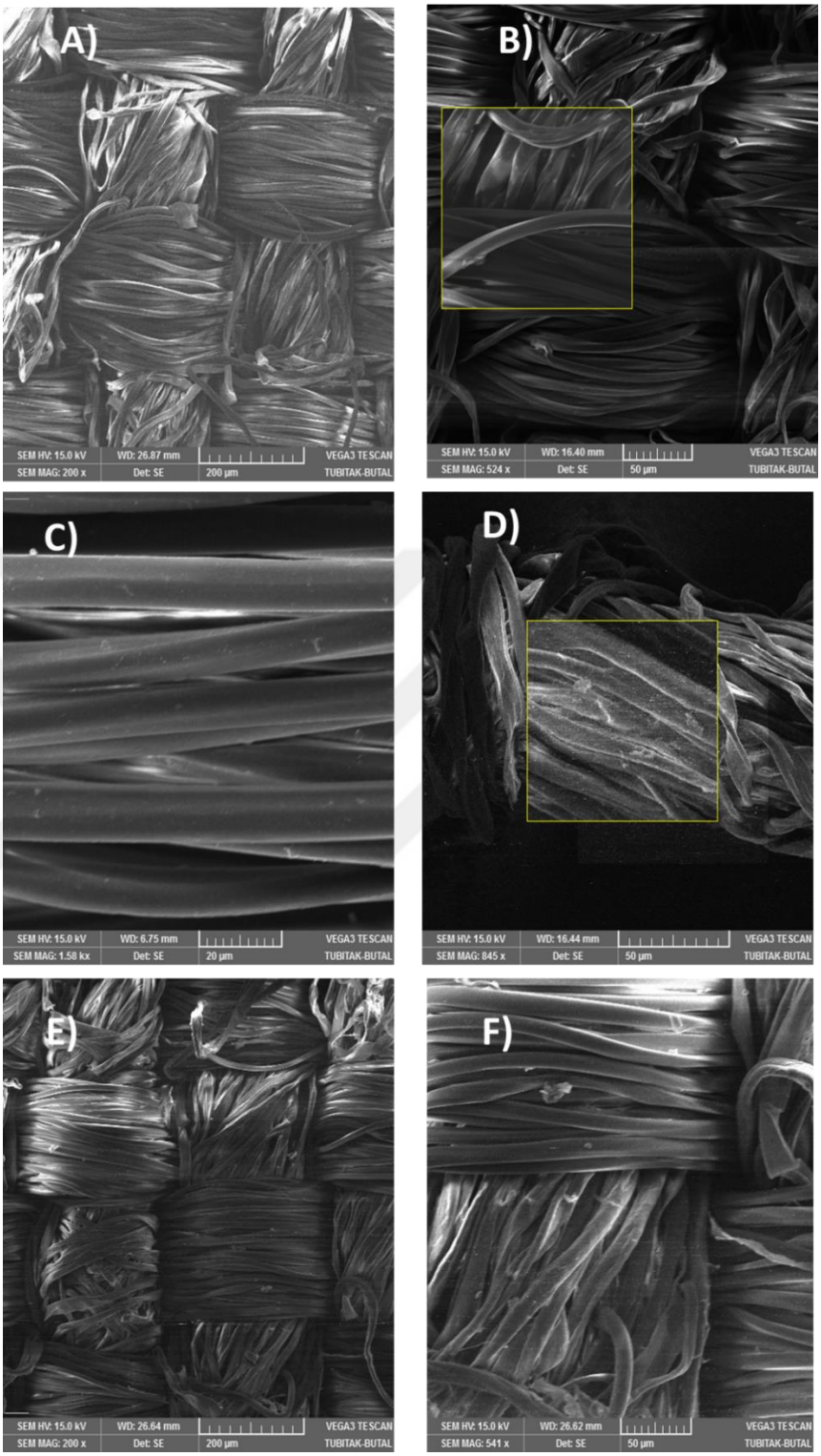
Ön İşlem		Boyama		Sürtme	
Enzimatik / Konvansiyonel	*Kitosan Apl. Süresi*	*Bm.*	*pH*	*Kuru*	*Yaş*
Enzimatik	**30 saniye**	**Reaktif (Tri-fonks.)**	**7**	4/5	4
			12	4/5	4/5
Konvansiyonel			**7**	4/5	4
			12	4/5	4/5
Enz. + Konv.			**7**	4/5	4
			12	4/5	4/5
Enzimatik		**Reaktif (Bi-fonks.)**	**7**	4	3/4
			12	4/5	4
Konvansiyonel			**7**	4	3/4
			12	4/5	4
Enz. + Konv.			**7**	4	3/4
			12	4/5	4
Enzimatik		**Direkt**	**7**	4	3/4
			12	4/5	4
Konvansiyonel			**7**	4	3/4
			12	4/5	4
Enz. + Konv.			**7**	4	3/4
			12	4/5	4
Enzimatik		**Asit**	**4,5**	3/4	3
			7	3	2/3
Konvansiyonel			**4,5**	3/4	3
			7	3	2/3
Enz. + Konv.			**4,5**	3/4	3
			7	3	2/3
Enzimatik		**Bazik**	**4,5**	3/4	3
			7	3	2/3
Konvansiyonel			**4,5**	3/4	3
			7	3	2/3
Enz. + Konv.			**4,5**	3/4	3
			7	3	2/3

Farklı ön işlemlere tabi tutulduktan sonra boyanan karışım kumaşların haslık değerleri boyarmaddelerin kendi uygulama koşullarında kullanımları diğer şartlardaki kullanımlarına göre daha yüksek değerlerin alınmasını sağladığını göstermiştir. Her bir boyarmaddenin kendi uygulama koşullarında kullanımı haslık değerlerinde ½ ve 1 puan kadar iyileşme sağlamıştır. Boyamadan önce yapılan farklı ön işlemlerin haslık değerleri birbirlerine benzer çıkmıştır. Numunelerin kuru sürtme değerlerinin yaş sürtme değerlerine göre ortalama ½ puan kadar daha yüksek olduğu görülmüştür. Kitosanın haslık değerleri üzerindeki etkilerini incelemek için yapılan Çizelge 4.49 ve Çizelge 4.28

kıyaslaması kitosanın haslık değerlerinde ½ veya 1 puan kadar düşmeye sebep olduğunu göstermiş ve ve literatürde de kitosanın haslık değerlerinde düşmeye sebep olduğu bildirilmiştir (Bhuiyan ve diğerleri, 2014).

Karışım kumaşların taramalı elektron mikroskop görüntülemeleri

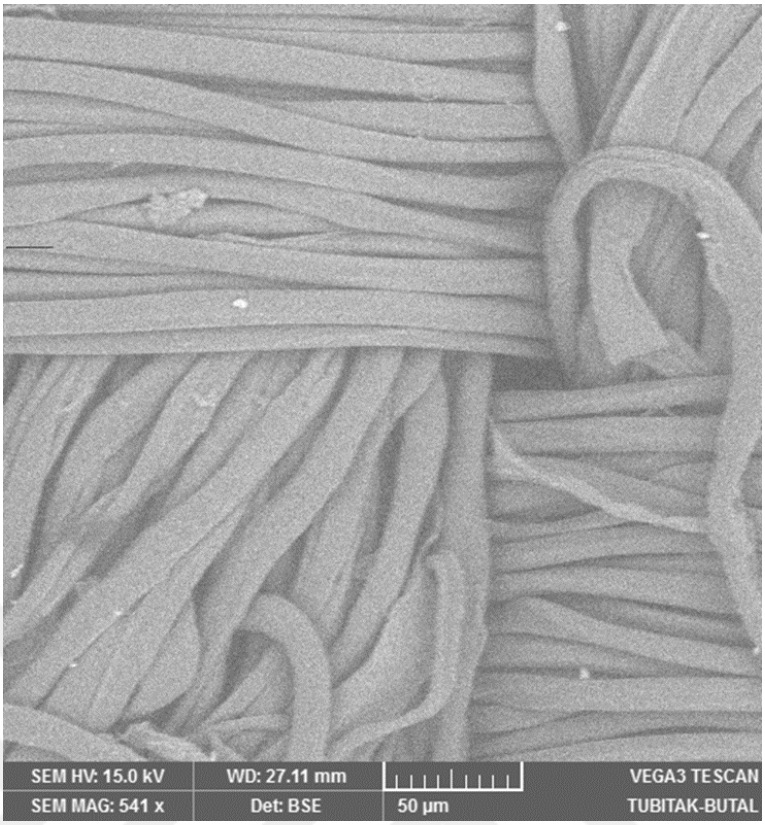
Şekil 4.84'te bazı poliester/pamuk karışım kumaşlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde sırasıyla: A-B) kombine enzimatik, C-D) kombine enzimatik işlem+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 4,5'te boyama, E-F) kombine enzimatik işlem+kitosan aplikasyonu (30 saniye)+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 4,5'te boyama işlemlerine tabi tutulan numunelere aittir. Bu analizdeki kombine enzimatik işlemde %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda amilaz+pektinaz+selülaz ile 55 °C'de 45dk ve S+L+C ile 70 °C'de 45dk, boyama ise bi-fonksiyonel boyarmaddenin %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda kullanımı ile 90 °C'de 60 dk yapılmıştır. A, B, E ve F'de her iki lifin, C ve D'de ise sırasıyla PET ve pamuk liflerine ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.84. Poliester/pamuk karışım kumaşlara ait SEM görüntüleri: A-B) kombine enzimatik, C-D) kombine enzimatik işlem+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 4,5'te boyama, E-F) kombine enzimatik işlem+kitosan aplikasyonu (30 saniye)+bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile pH 4,5'te boyama

Karışım kumaşa yapılan kombine enzimatik işlemin (A-B) lif yüzeylerinde kısmi soyulmalar şeklinde yüzey deformasyonlarına ve partikül şeklinde yapılar oluşmasına sebep olduğu görülmüştür. Kombine enzimatik işlem gören ve boyanan karışım kumaşın PET lifine ait görüntü (C) işlem görmemiş lif ile kıyaslandığında (bkz. Şekil 4.23-A) lifin yüzeyindeki değişimler dikkat çekmiştir. İşlem görmemiş PET lifinin yüzeyi çok düzgünken enzimatik işlemden sonra bu lifin yüzeyinde partiküller oluştuğu göze çarpmıştır. Aynı kumaşın pamuk liflerinin yüzeylerinde (D) de oluşan partiküllere ilave olarak bazı deformasyonlar görülmüştür. Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu devamında boyanan karışım kumaşların liflerinin yüzeylerinde (E-F)enzimatik işlemden sonra boyananlara kıyasla (C-D) göre çok daha büyük boyutlarda ve fazla miktarda partiküllerin oluştuğu gözlenmiştir.

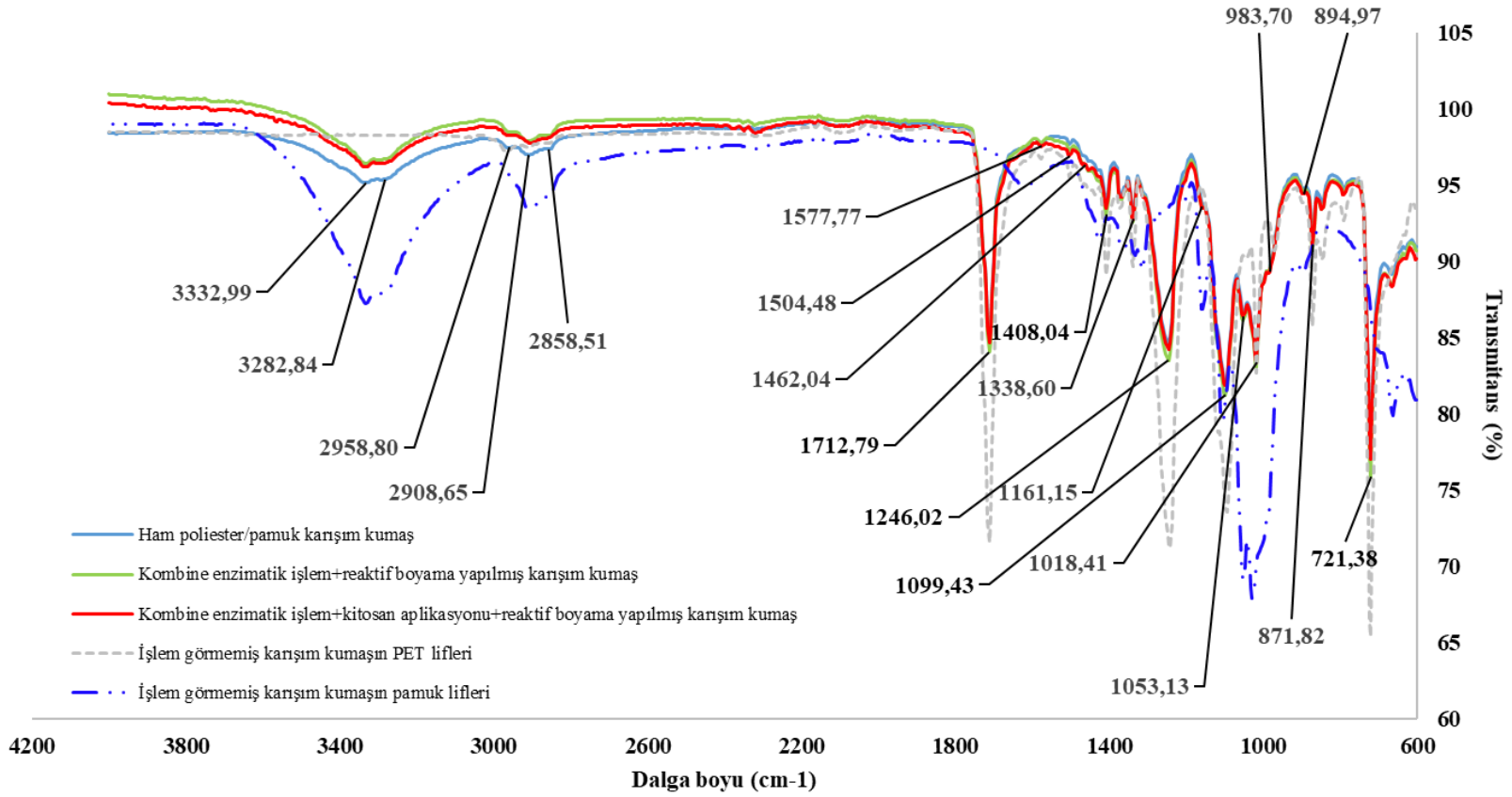
Pamuk liflerinin elektron bombardımanı sonucu hareket etmesinden dolayı oluşan saçınımları engellemek amacıyla Şekil 4.84'te E ve F ile gösterilen numunenin back-scattering mod (BSE) (yani numuneden değil cihazdan saçılan elektronların detekte edilmesi) ile de görüntüsü alınmış ve Şekil 4.85'te verilmiştir.



Şekil 4.85. Kombine enzimatik işlem+kitosan aplikasyonu+reaktif boyarmadde ile pH 4,5'de boyanan karışım kumaşın BSE modunda görüntüsü

Karışım kumaşların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR-ATR) spektroskopileri

Şekil 4.86'da bazı poliester/pamuk karışım kumaşlara ait FTIR spektrumları verilmiştir. Bu analizde kullanılan numunelerin tabi tutuldukları enzimatik işlemler %5 (k.a.ü.) konsantrasyonda amilaz+pektinaz+selülaz ile 55 °C'de 45dk ve S+L+C ile 70 °C'de 45dk yapılmıştır. Kombine enzimatik işlemden sonraki boyama pH 12'de, kitosan aplikasyonundan sonraki ise pH 4,5'te bi-fonksiyonel reaktif boyarmadde ile yapılmıştır.



Şekil 4.86. Poliester/pamuk karışım kumaşların bazılarına ait FTIR spektrumları

Karışım kumaşların FTIR sepektrumları Şekil 4.24'te verilen PET'in spektrumu ile örtüşmüş ve benzer noktalarda pikler vermiştir. Kumaş, pamuk ve poliester ipliklerin karışımından oluşmasına rağmen ortaya çıkan bu durum karışım kumaştaki bileşenlerin oranlarıyla açıklanmıştır (Gore ve Venkataraman, 1998). Bu karışım kumaşta poliesterin pamuğa göre daha yüksek oranda olması kumaşın spektrumlarının poliesterinkine benzemesine sebep olduğu düşünülmüştür. Ayrıca karışımda pamuk lifleri de olduğundan piklerin şiddetlerinin %100 PET kumaşınkine göre daha düşük olduğu da görülmüştür. Pamuğun karışım kumaştaki varlığı 3333 cm^{-1} ve 3282 cm^{-1} noktalarındaki –OH gruplarının gerilme titreşimlerinden anlaşılmıştır (Abidi ve diğerleri, 2010). Enzimatik işlem ve kitosan aplikasyonu devamında boyama işlemlerine tabi tutulan kumaşlarda liflerin renklenmelerini ön işlemlerden sonra ortaya çıkan fonksiyonel grupların sağladığı; ancak bu gruplara ait piklerin spektrumda görülememesinin sebebinin belirgin pikler tarafından gölgelenmesi şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca PET lifinin sıkı moleküler üstü ve inert kimyasal yapısının enzimlerin etkilerini sınırlaması, kullanılan kitosanın miktarının azlığı ve bunlara bağlı olarak boyamadan sonra alınan düşük renk kuvvetleri de bu durumun sebepleri olarak varsayılmıştır.

4.3. Katyonik Polimer ile Modifikasyonun %100 PET Kumaşların Boyanma Davranışlarına Etkisi

4.3.1. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşlara ait spektrofotometrik değerler ve istatistiksel analizler

Poliester liflerinin yüzeylerinin guanidin esaslı katyonik polimerle katyonikleştirilmesi ve bu modifikasyonun farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarına etkilerinin incelendiği bu kısımda Çizelge 4.51'de modifiye edilmiş PET kumaşın asit ve dispers (bkz. Şekil 3.20-3.25) boyanmalarına ait renk koordinatları verilmiştir.

Çizelge 4.51. Polimerle modifikasyonundan sonra asit ve dispers boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk koordinatları

Polimer Modifikasyonu		**Boyama**		**L***	**a***	**b***	**C***	**h°**
Sıcaklık (°C) - Süre (dk.)	***Keriyer / Fikse***							
100-60	+ / -	**Asit boyama (100°C-60 dk)**	**pH 5**	67,44 ± 0,11	-7,49 ± 0,09	-22,15 ± 0,11	23,39 ± 0,08	251,31 ± 0,07
			pH 7	61,05 ± 0,23	-6,75 ± 0,09	-26,88 ± 0,29	27,72 ± 0,07	255,89 ± 0,08
			pH 10	68,63 ± 0,24	-7,95 ± 0,25	-21,12 ± 0,30	22,56 ± 0,29	249,36 ± 0,11
100-60	- / -		**pH 5**	76,08 ± 0,08	-6,55 ± 0,25	-9,57 ± 0,20	11,60 ± 0,23	235,57 ± 0,11
			pH 7	79,86 ± 0,18	-6,36 ± 0,16	-7,27 ± 0,23	9,66 ± 0,16	228,80 ± 0,05
			pH 10	79,31 ± 0,11	-5,84 ± 0,13	-7,57 ± 0,18	9,56 ± 0,07	232,35 ± 0,19
	+ / +		**pH 5**	66,12 ± 0,18	-7,94 ± 0,16	-21,94 ± 0,26	23,33 ± 0,30	250,09 ± 0,15
	- / +		**pH 5**	78,25 ± 0,18	-6,09 ± 0,13	-8,32 ± 0,12	10,32 ± 0,29	233,77 ± 0,05
130-60	- / -	**Asit boyama (100°C-60 dk)**	**pH 5**	81,18 ± 0,24	-2,53 ± 0,14	0,71 ± 0,08	2,63 ± 0,16	165,01 ± 0,08
			pH 7	80,74 ± 0,10	-2,25 ± 0,30	1,91 ± 0,24	2,97 ± 0,22	134,75 ± 0,17
			pH 10	81,73 ± 0,19	-2,72 ± 0,24	-0,50 ± 0,30	2,76 ± 0,23	189,04 ± 0,13
100-60	+ / -	**Dispers boyama (130°C-60 dk)**	**pH 5**	49,97 ± 0,24	-16,96 ± 0,23	-35,30 ± 0,17	39,17 ± 0,08	244,33 ± 0,05
100-60	- / -			48,83 ± 0,30	-16,72 ± 0,12	-32,12 ± 0,29	36,21 ± 0,06	242,50 ± 0,20
130-60	- / -	**Dispers boyama (130°C-60 dk)**	**pH 5**	40,67 ± 0,18	-11,93 ± 0,14	-35,55 ± 0,06	37,50 ± 0,28	251,41 ± 0,07
100-60	- / -	**Mod. banyosunda dispers boyama (130°C-60 dk)**	**pH 5**	36,28 ± 0,24	12,20 ± 0,09	-13,53 ± 0,26	18,22 ± 0,07	312,18 ± 0,15
		Mod. banyosunda asit boyama (100°C-60 dk)		64,16 ± 0,20	11,34 ± 0,14	21,07 ± 0,10	23,93 ± 0,22	62,04 ± 0,19
-		**Keriyer ile dispers boyama**	**pH 5**	55,62 ± 0,23	-18,66 ± 0,17	-35,06 ± 0,15	39,72 ± 0,22	241,97 ± 0,16
-		**HT dispers boyama**	**pH 5**	42,16 ± 0,28	-12,25 ± 0,23	-37,89 ± 0,18	39,83 ± 0,20	252,08 ± 0,28

Asit boyamadan önce yapılan modifikasyonun sıcaklığının ve modifikasyonda keriyer kullanımının renk koordinatlarında değişikliklere sebep olduğu görülmüştür. Bu iki faktör karşılaştırıldığında modifikasyon sıcaklığının artışının renk koordinatları üzerinde daha fazla değişikliğe neden olduğu ortaya çıkmıştır. Sıcaklık artışı ile renklerin a* eksenindeki yeşil bölgede olan koordinatları gri bölgeye doğru yaklaşmış, b* eksenindeki değerleri ise mavi bölgedeki koordinatlarından sarı bölgeye geçerek yer değiştirmiştir. Artan modifikasyon sıcaklığı renklerin koyuluklarının ve doygunluklarının da azalmasına sebep olmuştur. Polimer modifikasyonundan sonra yapılan fikse işleminin renk koordinatları üzerinde belirgin etkisi görülmemiştir.

100 °C'deki modifikasyondan sonra yapılan dispers boyamadan elde edilen renkler konvansiyonel HT yöntemle boyananınkilere göre daha açık, daha çok yeşilde ve daha az mavide, keriyerli konvansiyonel dispers boyama yöntemiyle renklendirilenlere göre ise daha koyu ve daha az yeşilde olduğu görülmüştür. Dispers boyamadan önce 130 °C'de yapılan modifikasyonun ise HT boyamaya göre daha koyu, daha az yeşilde ve mavide renkler elde edilmesini sağladığı ve en koyu rengin de bu prosesle alındığı ortaya çıkmıştır. Keriyerli konvansiyonel dispers boyamadan elde edilen renkler ise diğer dispers boyama proseslerinden alınanlara göre açık ve yeşilde kalmıştır. Modifikasyonda kullanılan keriyerin renk koordinatları üzerinde belirgin etkisi görülmezken, modifikasyon sıcaklık artışının daha koyu, daha az yeşilde ve daha çok mavide renkler alınmasına sebep olduğu görülmüştür.

Modifikasyon banyolarının asit ve dispers boyama banyoları olarak kullanıldığı boyamalardan elde edilen renklerin L* değerleri aynı boyarmaddelerle yapılan diğer boyamalarla kıyaslandığında en düşük seviyede kalmıştır. Ayrıca bu boyamalardan elde edilen renklerin a* eksenindeki koordinatları kırmızı bölgeye doğru geçiş yaparken, b* eksenindeki değerleri ise dispers boyama için maviliğin azalması şeklindeyken, asit boyama için sarı eksene geçiş şeklinde olmuştur.

Asit ve dispers boyarmaddelerin yapısal ve uygulanma farklılıklarından dolayı aynı performansı göstermeleri beklenmese de genel bir kıyaslama yapıldığında dispers boyarmadde ile boyanan kumaşlardan daha doygun ve koyu renkler elde edildiği

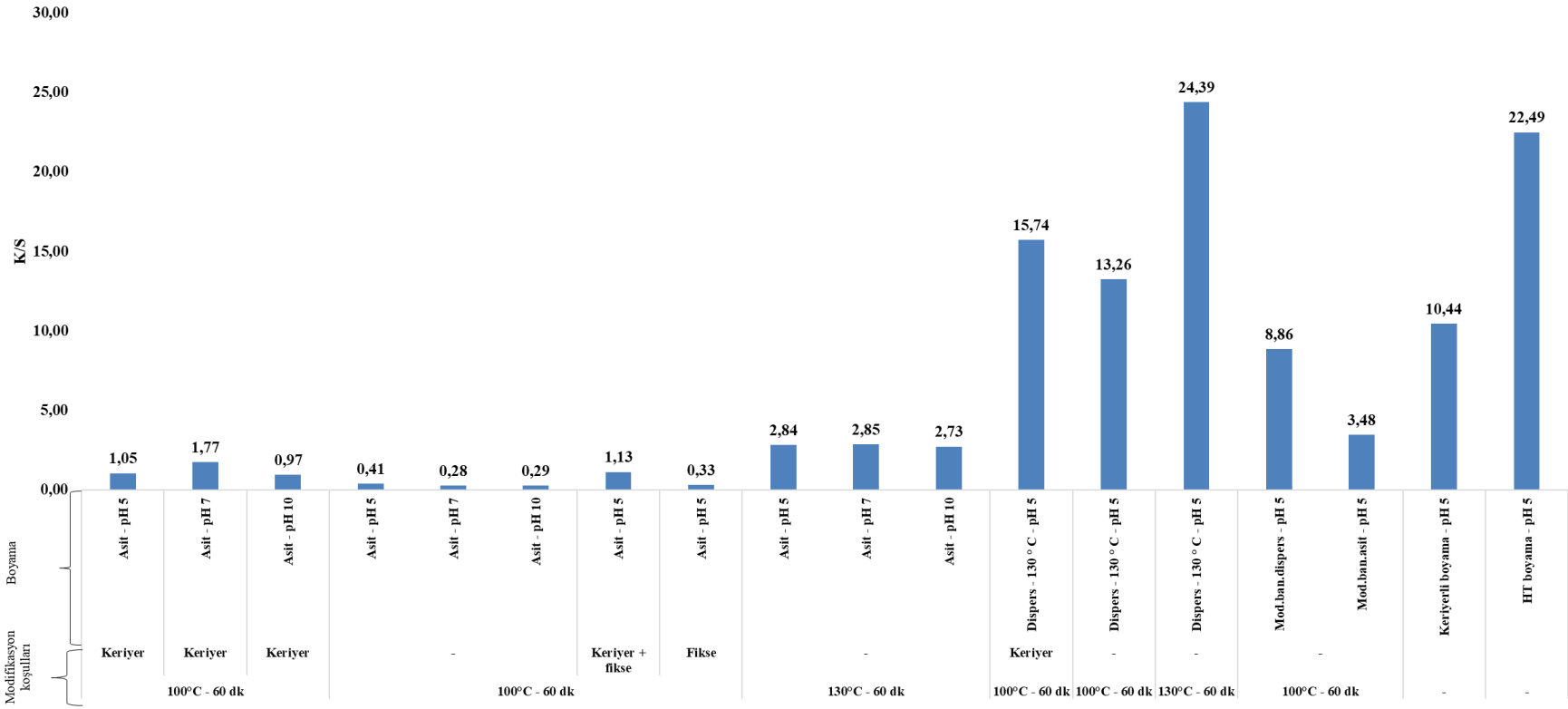
görülmüştür. Ayrıca bunların renkleri asit boyarmadde ile boyananlara kıyasla genel olarak daha yeşilde ve mavide kalmıştır. Modifikasyon banyolarının boyama banyoları olarak kullanıldığı ve 130 °C'deki modifikasyondan sonraki asit boyamalar haricindeki diğer boyamalardan benzer renk açıları elde edilmiştir.

Polimerle modifiye edilen ve dispers ve asit boyarmaddelerle boyanan %100 PET kumaşların renk kuvvetleri Şekil 4.87'te verilmiştir.

Şekil 4.87, PET kumaşların polimerle modifiye edildikten sonra asit boyarmadde ile boyanabildiğini ve farklı ön işlem değişkenleri arasında renk derinliği artışında en etkili olanın modifikasyon sıcaklığındaki artış olduğunu göstermiştir. Keriyerin de renk derinliği üzerinde olumlu etkisi olmuştur. 100 °C ve 130 °C'deki modifikasyonlardan sonra farklı pH değerlerine sahip banyolarda yapılan asit boyamaların renk derinlikleri arasında belirgin farklar görülmemiştir.

Dispers boyarmaddelerle 130 °C'de gerçekleştirilen boyamalar, beklenildiği gibi, asit boyamalardan daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağlamıştır. Dispers boyamadan önce farklı sıcaklıklarda yapılan modifikasyon işlemleri keriyerli konvansiyonel dispers boyamaya göre daha yüksek renk derinliklerinin (en az %27) alınmasını sağlamıştır. HT boyamadan önce 130 °C'de yapılan modifikasyon renk derinliğinin %10 civarında artmasını sağlamıştır. Dispers boyamada da asit boyamada olduğu gibi artan modifikasyon sıcaklığı renk derinliğinin arttırmıştır. Modifikasyon banyosunun dispers boyama banyosu olarak kullanıldığı prosesten dispers boyamalar arasındaki en düşük renk derinliği elde edilmiştir.

Katyonik polimer ile muamele edilen ve farklı miktarlarda tuz ve alkali varlığında değişik reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk koordinatları Çizelge 4.52'de verilmiştir.



Şekil 4.87. Polimerle modifikasyonundan sonra asit ve dispers boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk kuvvetleri

Çizelge 4.52. Polimerle modifikasyona tabi tutulan ve farklı reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk koordinatları

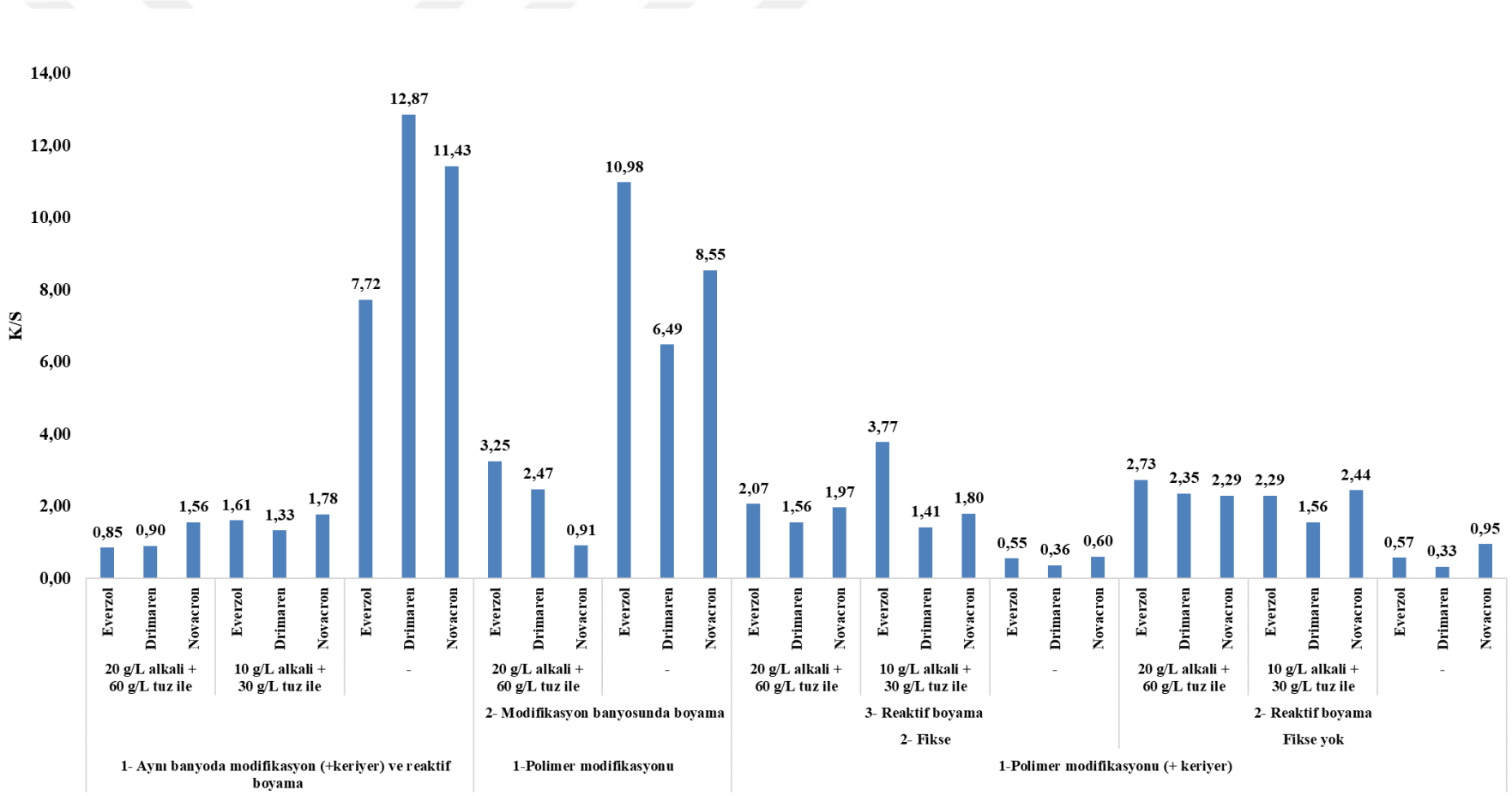
Modifikasyon		Boyama		L*	a*	b*	C*	h°
1- Aynı banyoda modifikasyon (+keriyer) ve reaktif boyama		20 g/l alkali 60 g/l tuz	*Everzol*	69,13 ± 0,29	-5,01 ± 0,26	-16,63 ± 0,09	17,37 ± 0,09	253,21 ± 0,09
			Drimaren	67,20 ± 0,15	-4,67 ± 0,21	-17,98 ± 0,14	18,58 ± 0,27	255,43 ± 0,07
			Novacron	59,99 ± 0,29	-4,11 ± 0,16	-20,66 ± 0,28	21,06 ± 0,16	258,73 ± 0,09
		10 g/l alkali 30 g/l tuz	*Everzol*	60,44 ± 0,18	-4,00 ± 0,15	-21,60 ± 0,12	21,97 ± 0,19	259,50 ± 0,27
			Drimaren	62,70 ± 0,11	-4,35 ± 0,21	-20,31 ± 0,08	20,77 ± 0,27	257,92 ± 0,22
			Novacron	59,95 ± 0,05	-4,33 ± 0,14	-22,03 ± 0,11	22,45 ± 0,05	258,88 ± 0,22
		-	*Everzol*	38,76 ± 0,09	-0,78 ± 0,24	-26,30 ± 0,25	26,31 ± 0,20	268,30 ± 0,10
			Drimaren	29,52 ± 0,15	1,71 ± 0,17	-24,23 ± 0,24	24,29 ± 0,23	274,04 ± 0,27
			Novacron	31,49 ± 0,09	0,94 ± 0,13	-24,32 ± 0,10	24,34 ± 0,19	272,22 ± 0,26
1-Polimer modifikasyonu (+ keriyer)	2- Modifikasyon banyosunda reaktif boyama	20 g/l alkali 60 g/l tuz	*Everzol*	50,92 ± 0,24	-2,77 ± 0,20	-26,16 ± 0,19	26,30 ± 0,16	263,95 ± 0,27
			Drimaren	54,78 ± 0,29	-3,47 ± 0,23	-22,92 ± 0,27	23,19 ± 0,07	261,38 ± 0,18
			Novacron	65,30 ± 0,12	-3,14 ± 0,23	-14,93 ± 0,18	15,26 ± 0,14	258,10 ± 0,29
		-	*Everzol*	33,43 ± 0,21	-0,05 ± 0,23	-26,23 ± 0,22	26,23 ± 0,09	269,90 ± 0,27
			Drimaren	41,67 ± 0,21	-2,26 ± 0,13	-25,39 ± 0,28	25,49 ± 0,18	264,91 ± 0,11
			Novacron	35,62 ± 0,21	-0,28 ± 0,19	-24,59 ± 0,08	24,59 ± 0,23	269,34 ± 0,21
1-Polimer modifikasyonu (+ keriyer)	2- Fikse	3- Reaktif boyama	20 g/l alkali 60 g/l tuz	*Everzol*	56,82 ± 0,13	-3,65 ± 0,20	-22,27 ± 0,16	22,56 ± 0,06	260,69 ± 0,17
				Drimaren	60,54 ± 0,26	-3,88 ± 0,18	-19,13 ± 0,26	19,52 ± 0,07	258,54 ± 0,08
				Novacron	57,53 ± 0,14	-4,35 ± 0,23	-21,62 ± 0,18	22,05 ± 0,09	258,63 ± 0,05
			10 g/l alkali 30 g/l tuz	*Everzol*	49,02 ± 0,21	-2,44 ± 0,11	-25,77 ± 0,21	25,89 ± 0,27	264,59 ± 0,06
				Drimaren	61,47 ± 0,13	-3,89 ± 0,09	-18,55 ± 0,20	18,95 ± 0,29	258,15 ± 0,11
				Novacron	58,08 ± 0,08	-4,22 ± 0,13	-20,81 ± 0,23	21,23 ± 0,22	258,53 ± 0,09
			-	*Everzol*	73,49 ± 0,16	-6,89 ± 0,21	-10,26 ± 0,27	12,36 ± 0,22	236,09 ± 0,22
				Drimaren	77,39 ± 0,21	-6,08 ± 0,24	-5,20 ± 0,09	8,00 ± 0,22	220,52 ± 0,21
				Novacron	72,75 ± 0,05	-6,91 ± 0,21	-10,97 ± 0,19	12,96 ± 0,18	237,78 ± 0,21
	-	2- Reaktif boyama	20 g/l alkali 60 g/l tuz	*Everzol*	53,73 ± 0,13	-3,35 ± 0,17	-25,76 ± 0,20	25,97 ± 0,16	262,58 ± 0,21
				Drimaren	56,63 ± 0,23	-4,67 ± 0,28	-23,63 ± 0,10	24,09 ± 0,18	258,82 ± 0,13
				Novacron	56,97 ± 0,29	-4,97 ± 0,27	-23,66 ± 0,18	24,18 ± 0,20	258,15 ± 0,16
			10 g/l alkali 30 g/l tuz	*Everzol*	56,44 ± 0,26	-3,95 ± 0,11	-24,16 ± 0,18	24,48 ± 0,25	260,70 ± 0,10
				Drimaren	62,18 ± 0,24	-5,99 ± 0,14	-20,71 ± 0,05	21,56 ± 0,24	253,87 ± 0,21
				Novacron	55,17 ± 0,18	-4,83 ± 0,07	-23,80 ± 0,22	24,28 ± 0,24	258,52 ± 0,07
			-	*Everzol*	73,89 ± 0,22	-6,66 ± 0,27	-11,48 ± 0,12	13,27 ± 0,08	239,86 ± 0,28
				Drimaren	77,77 ± 0,11	-6,04 ± 0,22	-4,18 ± 0,13	7,35 ± 0,27	214,65 ± 0,28
				Novacron	67,43 ± 0,15	-7,22 ± 0,26	-13,22 ± 0,16	15,06 ± 0,30	241,34 ± 0,10

Çizelge 4.52'den, tuzun ve alkalinin, reaktif boyama ve modifikasyonun aynı banyoda tek adımda yapıldığı boyamanın renk koordinatları üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür. Boyama banyolarındaki tuz ve alkali varlığı renklerin daha açık, daha az doygun, daha yeşilde ve daha az mavide olmasına sebep olmuştur. Alkali ve tuz varlığında Novacron ile yapılan boyamalar diğerlerine göre daha koyu ve doygun renkler alınmasını sağlamıştır.

Polimer modifikasyon banyosunun boyama banyosu olarak kullanıldığı ve alkali ve tuz içeren banyolarda gerçekleştirilen boyama proseslerinden elde edilen renkler modifikasyon ve boyamanın aynı banyoda tek adımda yapıldığı boyamalarınkine göre genel olarak daha koyu, doygun, daha az yeşilde ve daha çok mavide çıkmıştır.

Polimer modifikasyonundan sonra taze boyama bayolarında tuz ve alkali varlığında yapılan boyamalar, diğer proseslerin aksine, daha koyu ve doygun renkler alınmasını sağlamıştır. Polimer uygulamasından sonra yapılan fiksenin renk koordinatları üzerinde belirgin etkisi görülmemiştir.

Katyonik polimer ile muamele edilen ve farklı miktarlarda tuz ve alkali varlığında değişik reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk kuvvetleri Şekil 4.88'de verilmiştir.



Şekil 4.88. Polimerle modifikasyona tabi tutulan ve farklı reaktif boyarmaddelerle boyanan numunelerin renk kuvvetleri

Modifikasyon ve reaktif boyamanın aynı banyoda tek adımda gerçekleştirildiği işlemde renk kuvvetleri alkali ve tuz miktarlarının azalmasıyla artış göstermiş ve bu farkların istatistiksel olarak da anlamlı olduğu (Şekil 4.89) ortaya çıkmıştır. Bu proseste en yüksek renk derinliğinin alkali ve tuz içermeyen banyolarda Drimaren ile yapılan boyamalardan elde edildiği görülmüştür. Boyamada farklı miktarlarda kullanılan alkalinin ve tuzun renk derinliği üzerindeki yarattığı farkların anlamlı olmadığını Şekil 4.90'da verilen S-N-K testi de doğrulamıştır. Bu işlemden alınan en yüksek renk kuvvetinin (12,87), keriyerli konvansiyonel dispers boyamanınkinden (10,44, bkz.Şekil 4.87) bile daha yüksek olduğu da görülmüştür.

Alkali ve tuzun renk verimi üzerindeki olumsuz etkileri, polimer modifikasyonu ve ardından aynı banyoda yapılan boyama işlemlerinde de ortaya çıkmıştır. Pamuklu mamüllerin reaktif boyarmadde ile boyanmasında gerekli olan tuzun ve alkalinin katyonik modifiye edilmiş PET kumaşın reaktif boyarmadde ile boyanması için gerekli olmadığı anlaşılmıştır. Bu proseslerde ise en yüksek renk derinliği Everzol ile yapılan boyamadan alınmıştır.

Modifikasyonun boyamadan önce ve ayrı banyolarda yapıldığı proseslerde tuz ve alkali mevcudiyeti diğer proseslerin aksine boyamaların renk kuvvetlerini arttırmıştır. Tuz ve alkali içeren boyama banyolarından alınan renk kuvvetleri, boyama ve modifikasyon işlemlerinin (tuz ve alkali içeren banyoda) aynı banyoda tek adımda yapıldığı proseslerinkine göre daha yüksek çıkmıştır.

ANOVA

Renk.kuvveti

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	174,616	2	87,308	36,034	,000
Within Groups	14,537	6	2,423		
Total	189,153	8			

Şekil 4.89. Modifikasyon ve reaktif boyamanın aynı anda gerçekleştirildiği proseste tuz+alkali varlığının/yokluğunun renk kuvveti üzerindeki etkilerine ait istatistiksel analiz

Renk.kuvveti

Student-Newman-Keuls[a]

0-0(0), 30-10(1), 60-20(2)	N	Subset for alpha = 0.05	
		1	2
2,00	3	1,1033	
1,00	3	1,5733	
,00	3		10,6733
Sig.		,724	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Şekil 4.90. Modifikasyon ve reaktif boyamanın aynı anda gerçekleştirildiği proseste tuz ve alkali miktarlarına ait S-N-K testi

Polimer uygulamasının kumaşın beyazlık ve sarılık indekslerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.53'te verilmiştir.

Çizelge 4.53. Polimer uygulanan %100 PET kumaşın beyazlık ve sarılık indeksleri

İşlem	**Sarılık**		**Beyazlık**
	ASTM D 1925-70 Y.I.	***ASTM E-313-73 Y.I.***	***CIE W.I.***
130 °C- 60 dk	1,84 ± 0,13	1,56 ± 0,21	73,38 ± 0,26
100 °C- 60 dk	3,31 ± 0,26	2,63 ± 0,10	75,33 ± 0,12
Ham PET	1,74 ± 0,12	1,26 ± 0,13	80,15 ± 0,11

Guanidin bazlı polimerin ham PET kumaşa 130 °C ve 100 °C'de 60 dakika süreyle uygulanması kumaşın beyazlık değerlerinin azalmasına, sarılık indekslerininse artmasına sebep olmuştur. Modifikasyon işlemlerinin etkileri kıyaslandığında ise 100 °C'deki ön işlemin 130 °C'dekine göre kumaşın sarılığının daha fazla artmasına sebep olduğu görülmüştür.

4.3.2. Polimer modifikasyonundan sonra boyanan kumaşların haslık testleri

Çizelge 4.54'te bazı PET kumaş numunelerine ait yıkamaya, terlemeye ve sürtmeye karşı renk haslıkları verilmiştir. Çizelgede sırasıyla: 1-2) keriyerli ve HT konvansiyonel dispers boyarmadde, 3-4) aynı banyoda tek adımda modifikasyon ve Drimaren ve Novacron ile tuz ve alkali içermeyen ortamda reaktif boyarmadde, 5) polimer banyosunun boyama banyosu olarak kullanıldığı banyoda Everzol ile alkali ve tuz içermeyen ortamda reaktif boyarmadde boyanan numunelerin haslık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.54. Polimerle modifikasyon ve boyama işlemlerine tabi tutulan bazı PET kumaşlara ait haslıklar

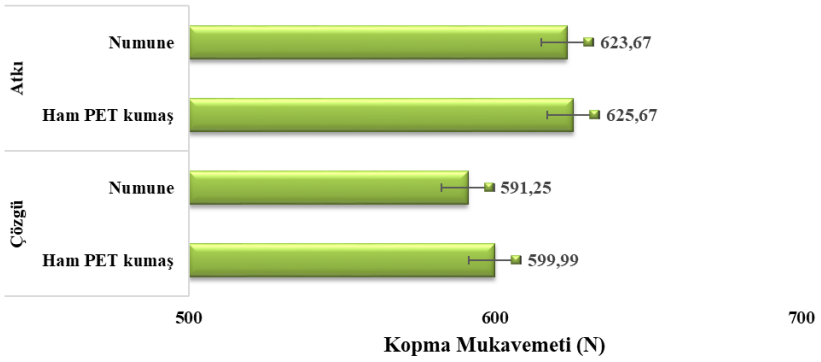
	Yıkama Haslığı						
	Akma						*Solma*
	Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
Numune 1	5	5	5	5	4/5	5	5
Numune 2	5	5	5	5	5	5	5
Numune 3	5	5	5	5	4/5	5	5
Numune 4	5	5	5	5	4/5	5	5
Numune 5	5	5	5	5	4/5	5	5
	Ter Haslığı						
	Asit - Alkali						
	Akma						*Solma*
	Yün	*Poliakrilik*	*Poliester*	*Naylon*	*Pamuk*	*Asetat*	
Numune 1	5-5	5-5	5-5	4/5-4/5	5-5	5-5	5-5
Numune 2	5-5	5-5	5-5	4/5-4/5	5-5	5-5	5-5
Numune 3	5-5	5-5	5-5	4/5-4/5	5-5	5-5	5-5
Numune 4	5-5	5-5	5-5	4/5-4/5	5-5	5-5	5-5
Numune 5	5-5	5-5	5-5	4/5-4/5	5-5	5-5	5-5

	Sürtme Haslığı	
	Kuru	*Yaş*
Numune 1	5	4/5
Numune 2	5	4/5
Numune 3	4/5	3/4
Numune 4	4/5	3/4
Numune 5	4/5	3/4

En yüksek renk haslığına sahip reaktif boyalı PET kumaşların yıkamaya ve tere karşı renk haslıklarının iyi-mükemmel seviyede ve konvansiyonel yöntemlerle dispers boyanan kumaşlarınkilerle benzer olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar anyonik karakterdeki reaktif boyarmaddenin katyonik polimerle güçlü bağlar oluşturması şeklinde yorumlanmıştır. Numune 3, 4 ve 5'in yaş sürtme haslıkları dispers boyarmadde ile geleneksel yöntemlerle boyananlara göre 1 puan kadar düşük çıkmıştır.

4.3.3. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların kopma mukavemeti testleri

Polimerle modifikasyon işleminin PET kumaşların kopma mukavemetlerine etkisi Şekil 4.91'de gösterilmiştir. Bu şekildeki ölçüm sonuçları aynı banyoda tek adımda modifikasyon ve Drimaren ile tuzsuz ve alkalisiz ortamda reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan numuneye aittir.



Şekil 4.91. Aynı banyoda polimerle modifikasyon ve Drimaren ile reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan numunenin kopma mukavemeti

Polimer uygulamasının lifin mukavemet özelliklerinde meydana getirdiği değişimler incelendiğinde atkı ve çözgü yönünde azalmaya sebep olduğu; ancak bu azalmanın da ihmal edilebilecek düzeyde (%1 ve daha az) olduğu görülmüştür.

4.3.4. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların eğilme rijitlikleri

Çizelge 4.55'te işlem görmemiş ve aynı banyoda tek adımda modifikasyon ve Drimaren ile tuz ve alkali içermeyen ortamda reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan numunenin eğilme rijitlikleri verilmiştir.

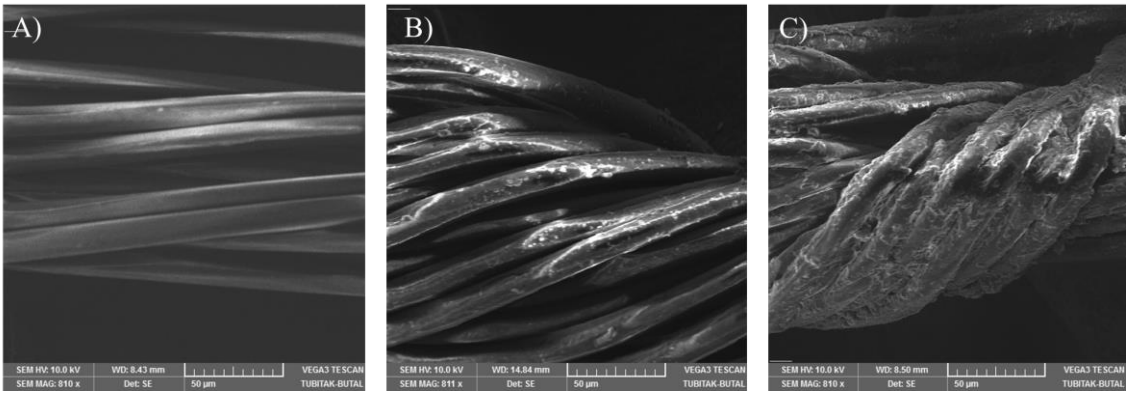
Çizelge 4.55. Bazı PET kumaş numunelerine ait eğilme rijitlikleri

	Çözgü yönü (µjoule/m)	**Atkı yönü (µjoule/m)**
İşlem görmemiş PET	$99{,}21 \times 10^{-5} \pm 0{,}21 \times 10^{-5}$	$142{,}78 \times 10^{-5} \pm 0{,}12 \times 10^{-5}$
Numune	$182{,}66 \times 10^{-5} \pm 0{,}19 \times 10^{-5}$	$391{,}76 \times 10^{-5} \pm 0{,}16 \times 10^{-5}$

Polimer ile işlem gören ve boyanan PET kumaşların eğilme rijitliği her iki yönde de ham kumaşa kıyasla artış göstermiştir. Bu duruma, Şekil 4.92'de de gösterildiği gibi, polimerin liflerin arasındaki boşlukları doldurmasının ve polimerin liflerin yüzeylerini örtmesinin sebep olduğu düşünülmüştür.

4.3.5. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların taramalı elektron mikroskop görüntülemeleri

Şekil 4.92'de polimer modifikasyonu ve reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan bazı kumaşların SEM görüntüleri verilmiştir. Bu şekildeki numuneler: A) ham, B) polimer modifikasyonundan sonra aynı banyoda Everzol ile tuz ve alkali içermeyen ortamda, C) aynı banyoda tek adımda polimerle modifikasyon ve Drimaren ile alkali ve tuz içermeyen ortamda reaktif boyama işlemlerine tabi tutulan numunelere aittir.

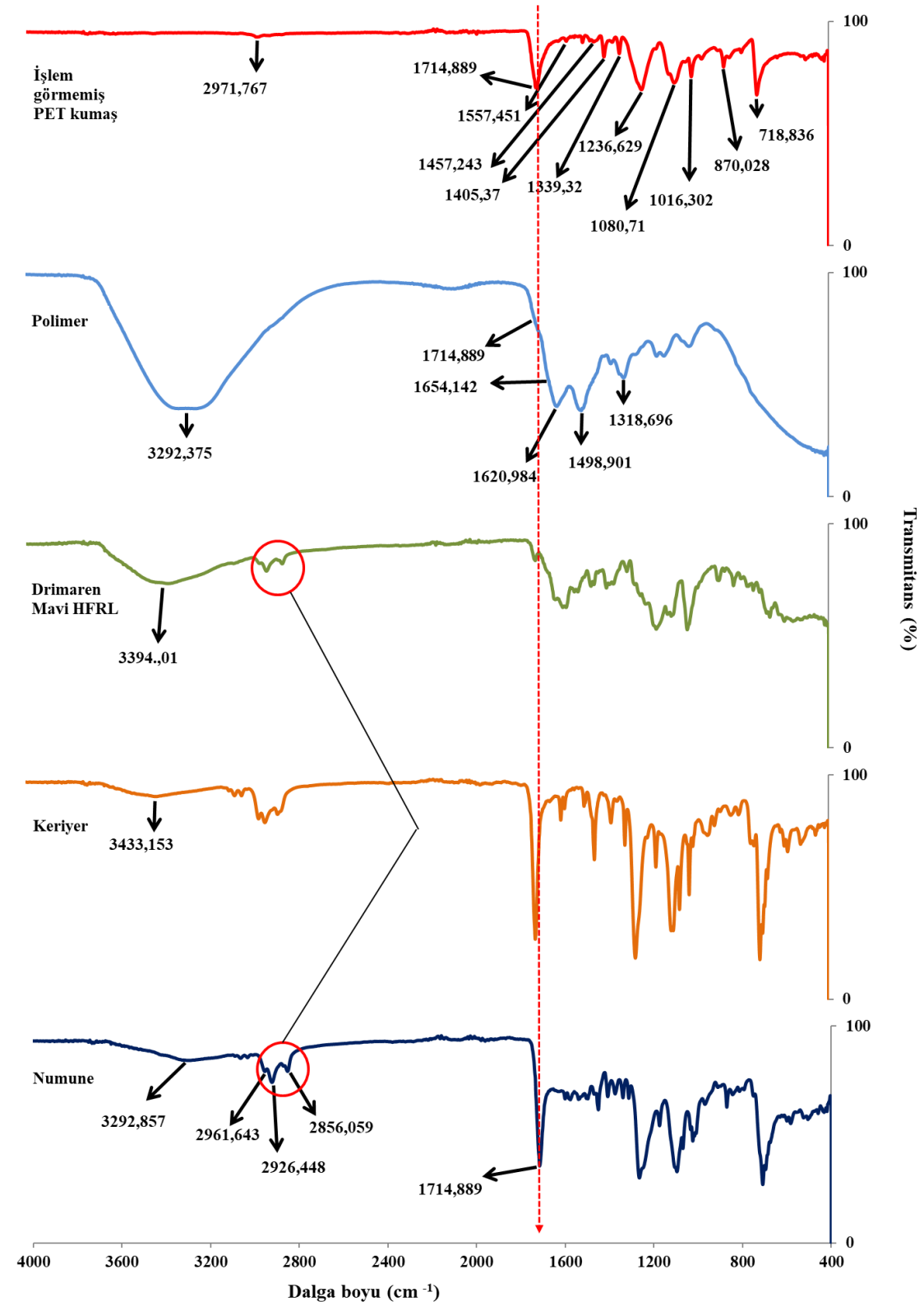


Şekil 4.92. Polimerle modifiye edilmiş ve reaktif boyanan bazı PET kumaşların SEM görüntüleri: A)ham, B) pol. mod. sonra aynı banyoda Everzol ile tuz ve alkali içermeyen ortamda, C) aynı banyoda tek adımda pol. mod.ve Drimaren ile tuz ve alkali içermeyen ortamda reaktif boyanan numuneler

İşlem görmemiş, ham, poliester (A) çok pürüzsüz bir yüzeye sahipken, polimerle modifikasyon (C) sonrası lif yüzeyleri pürüzlü hale gelmiştir. Bu durum polimerin liflerin yüzeylerinde olduğunun ispatı olarak yorumlanmıştır. C'deki görüntü B'ye göre liflerin daha pürüzlü yüzeylere sahip olduğunu ve lifler arasındaki boşlukların da daha yüksek oranda dolduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, numunelerin renk kuvvetleri (bkz. Şekil 4.88) de dikkate alınarak düşünüldüğünde lif yüzeyinde daha çok miktarda biriken polimerin renk kuvvetinin de artmasına katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

4.3.6. Polimer modifikasyondan sonra boyanan kumaşların FTIR-ATR spektroskopisi

Şekil 4.93'te işlem görmemiş %100 PET, guanidin bazlı polimer, reaktif boyarmadde (Drimaren), keriyer (Perigen EC) ve aynı banyoda tek adımda modifiye edilmiş ve Drimaren ile tuz ve alkali içermeyen ortamda boyanan numunenin FTIR-ATR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.93. Polimerle modifiye edilmiş ve reaktif boyanan bazı PET kumaşların FTIR-ATR spektrumları

Ham PET kumaşta, C-H bağı simetrik gerilme (2971 cm^{-1}), karboksilik asit grubu C=O gerilme (1714 cm^{-1}), aromatik iskeletteki C=C gerilme (1557 cm^{-1}), C-O gerilme (1457 cm^{-1}), OH deformasyonu (1405 cm^{-1}), etilen glikol (1339 cm^{-1}), tereftalat grubu (1236 cm^{-1}), benzen halkalarının C-C bağı düzlem dışı burulma (1080 cm^{-1}), polar ester grupları (1016 cm^{-1}, 870 cm^{-1}) ve C-H eğilme titreşim (718 cm^{-1}) pikleri görülmüştür (Chen ve diğerleri, 2013, Dos Santos Pereira ve diğerleri, 2017, Edge ve diğerleri, 1996). Guanidin bazlı polimer yaklaşık 3290 cm^{-1} (=N-H gerilme titreşimi), 1654 cm^{-1} (C=N gerilme titreşimi), 1620 cm^{-1} (N-H eğilme titreşimi), 1498 cm^{-1} (NH^{2+} eğilme titreşimi), 1318 cm^{-1}' de (C-N gerilme titreşimi) karakteristik bantlarını göstermiştir. Numunenin karbonil grubuna ait 1714 cm^{-1}'deki pik poliesterin, polimerin, boyarmaddenin ve keriyerin pikleri ile çakışmıştır. Polimer uygulamasında kullanılan polimer miktarının düşük olması sebebiyle numunedeki polimere ait diğer piklerin boyarmadde ve keriyer tarafından maskelendiği düşünülmüştür. Keriyerin yapısı tam olarak bilinmemekle birlikte yapısının PET'e çok benzer olduğu görülmüştür. Keriyerlerin kimyasal yapıları genellikle PET gibi aromatik hidrokarbonlar olduğundan (Chakraborty, 2010b) spektrumları neredeyse birebir örtüşmüştür. Bu nedenle keriyerin bir poliester komonomeri olabileceği düşünülmüştür. Modifiye edilmiş ve boyanan numunenin yaklaşık 2961 cm^{-1}, 2926 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1}' de verdiği pikler ile boyarmaddenin bu noktalarda örtüşen ve benzer karakterdeki pikleri numunenin boyanmış olduğunu gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Liflerin üstün özelliklerini bir araya getirerek dezavantajlarını azaltmak için tercih edilen karışım kumaşlardan olan poliester/pamuk en çok tercih edilen karışımlardan birisidir. Bu karışımın ön terbiye ve boyama işlemlerinin zorluğu ve çevresel etkileri dikkate alınarak sürdürülebilir üretime katkı sağlamak amacıyla proses tasarımları yapılmıştır. Bu tasarımların asıl hedefi karışım kumaşların tek adımda tek banyoda aynı boyarmadde ile boyanabilirliğini sağlamak olmuştur. Bu amaçla öncelikle karışımın ana bileşeni olan PET liflerinin enzimatik yüzey hidrolizleri sonrası, pamuk liflerinin de boyanmasında en çok tercih edilen, reaktif boyarmaddeler ile renklendirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bunun temelinde literatürde enzimatik hidroliz sonucu lif yüzeyinde oluştuğu iddia edilen hidroksil ve karboksil gruplarının reaktif boyarmadde ile de bağ yapabileceğinin ve böylece karışım kumaşların aynı anda boyanabileceğinin düşünülmesi bulunmaktadır. Enzimatik modifikasyonda kutinaz, kâğıt endüstrisinde kullanılan farklı lipazlar ve tekstilde henüz kullanılmamış iki farklı esteraz enzimlerinin PET'i hidrolize etme yetenekleri incelenmiştir. Renklendirme çalışmalarında direkt, asit ve bazik boyarmaddeler de kullanılmış ve en yüksek renk derinlikleri asit boyarmadde ile alınmıştır. Enzimatik işlem süresinin artması, enzimlerin kombine halde kullanılması ve boyamanın tuz içeren banyolarda yapılması renk kuvvetlerinde daha fazla iyileşme sağlamıştır. Enzimlerin ve reaktif boyarmaddenin artan konsantrasyonları renk derinliklerinde iyileşme sağlasa da bunların beklenen düzeyde olmaması enzimatik modifikasyonun etkisinin sınırlı olduğunu göstermiştir. PET liflerinin düşük seviyelerde de olsa bu boyarmaddelerle renklenmesi yüzeyde eksi yüklü grupların oluştuğunu düşündürmüş olsa da FTIR ve Raman analizlerinden bu durumu destekleyecek sonuçlar alınamamıştır. Bu duruma PET liflerinin sıkı moleküler üstü yapısının ve kimyasal inertliğinin sebep olduğu yorumu yapılmıştır. Enzimatik işlem gören ve boyanan kumaşların SEM görüntüleri ise yüzeyde değişimler olduğunu ortaya çıkarmıştır. PET liflerinin hidrofilitelerini iyileştirdiği öne sürülen alkali işlemin PET liflerinin reaktif boyanma davranışına etkisi incelendiğinde ise hidrofilite üzerinde enzimlerle aynı seviyede etki gösterdiği ancak devamındaki boyamalardan enzimatik işlem devamındaki boyamalara göre daha açık renkler alınmasına sebep olduğu görülmüştür. Dolayısıyla enzimlerle yapılan hidrofilleştirme işleminin alkali işlemin yerine geçebileceği ve devamındaki boyama işleminden de daha iyi sonuçlar alınmasını sağladığı ortaya

çıkmıştır. Enzimatik işlemler devamında dört farklı boyarmadde ile renklenmenin sağlanması enzimatik işlemlerin sınırlı da olsa lif yüzeyinde etki gösterdiklerinin kanıtı olarak kabul edilmiştir.

Enzimlerin PET liflerin yüzeylerinde az miktarda da olsa oluşturduğu ön görülen fonksiyonel grupların varlığı kitosan aplikasyonundan önce yapılan enzimatik işlemlerin renk derinliklerini daha fazla arttırması ile de desteklenmiştir. Enzimatik işlemden sonra yüzeyde oluştuğu ön görülen fonksiyonel grupların lif yüzeylerine daha yüksek miktarda kitosan moleküllerinin bağlanmasını sağlayarak renk derinliklerini arttırdığı düşünülmektedir. Bu artışların özellikle asidik ortamda gerçekleştirilen boyamalarda daha fazla olması literatürde önerilen kitosanın lif yüzeyine bağlanma reaksiyonuna da uyum sağlamıştır. Çok uzun sürede uygulanan kitosanın boyama sonrasında belirgin renk kuvveti farkı karşılığı yaratmamasının, enzimatik modifikasyonunun sınırlı etkisinin kitosanın lif yüzeyinde bağlanacak yeterli grubu oluşturamamasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Kitosan aplikasyonundan önce gerçekleştirilen enzimatik modifikasyonlarda enzimlerin daha yüksek sürelerde kombine halde kullanılması ve boyama banyolarına tuz ilave edilmesinin renk derinliklerinin artmasına katkı sağladığı görülmüştür. Boyama banyosuna ilave edilen tuzun kumaşların renk derinliklerinin arttırmasını, enzimatik işlem sonrası yüzeylerin az miktarda da olsa artan zeta potansiyelini düşürererek sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu durum sadece bazik boyarmaddeler için farklı olmuş; yani boyamadan önce uygulanan kitosanın PET kumaşların renk derinlikleri üzerinde herhangi bir etkisi olmamış; bu durum kitosanın da bazik boyarmaddenin de pozitif yüklü olması ile açıklanmıştır. Enzimatik işlem devamında kitosan aplikasyonuna ve boyamaya tabi tutulan kumaşların yıkamaya ve sürtmeye karşı renk haslıkları, sadece enzimatik işlem görenlere kıyasla ½ veya 1 puan kadar daha düşük çıkmış; yani kitosan haslık değerlerinin bir miktar düşmesine sebep olmuştur.

Karışım kumaşta %100 PET yerine CDPET'in kullanılabilirliğinin incelendiği çalışmanın sonuçları; CDPET kumaşların enzimatik işlemler sonrası farklı boyarmaddelerle boyanma davranışlarının %100 PET kumaşınkilerle benzer olduğunu; hatta CDPET kumaşlar ile daha düşük renk derinliklerinin alındığını göstermiştir. Bu

durum sadece enzimatik işlemler devamında bazik boyarmaddelerle renklendirme çalışmalarında değişiklik göstermiş; beklenildiği gibi CDPET kumaşlar bazik boyarmaddelerle başarılı şekilde boyanmış ve buna enzimlerle yapılan modifikasyon da katkı sağlamıştır. CDPET kumaşlara enzimatik işlemler devamında uygulanan kitosan, bazik boyama haricinde, farklı boyarmaddelerin özellikle asidik ve tuzlu ortamdaki boyamalarında renk derinliklerini arttırmıştır. CDPET liflerinin çekimi sırasında ilave edilen fonksiyonel cipslerin özellikleri bilinmemekle birlikte, enzimatik işlemler devamındaki boyamalardan %100 PET kumaştaki değerlere benzer sonuçların alınması enzimlerin bu liflerde de benzer etkilere sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Karışım kumaşların pamuk kısmının reaktif, direkt, asit ve bazik boyarmaddelerle boyanma davranışlarını detaylı şekilde incelemek amacıyla, karışımdaki pamuklu kısım boyamaya hazır pamuklu kumaşlar ile simüle edilmiş ve PET kumaşlarla aynı boyama işlemlerine tabi tutulmuştur. Pamuklu kumaşların asit boyarmadde ile boyanmasından reaktif ve direkt boyamalardakine benzer renk derinlikleri alınırken, en düşük renk derinlikleri bazik boyamalardan alınmıştır. Kitosan aplikasyonu sonrasında boyamalarda ise en yüksek renk derinlikleri PET kumaşlarda olduğu gibi asit boyamalardan alınmış ve kitosanın pamuklu kumaşların bazik boyarmadde ile renklendirilmesindeki etkisi de düşük seviyede kalmıştır.

Karışım kumaşların bileşenlerinin her birinin boyanma davranışlarına enzim ve kitosan aplikasyonlarının etkileri detaylıca incelendikten sonra karışım kumaşlarla da çalışılmıştır. Karışım kumaşta enzimatik ve/veya konvansiyonel ön işlemlerin boyanma davranışlarına etkileri karşılaştırılmış ve enzimatik ön işlemlerin konvansiyonel ön işlemlere göre daha yüksek renk derinliklerinin alınmasını sağladığı görülmüştür. Enzimatik ön işlem ve kitosan aplikasyonu sonrası en yüksek renk derinlikleri sırasıyla asidik bölgedeki tuzlu banyolarda gerçekleştirilen asit, direkt, reaktif ve bazik boyamalardan alınmıştır. Bu durumun %100 PET ve pamuklu kumaşların boyanma davranışları ile benzer olduğu görülmüştür.

PET kumaşlarda lif yüzeylerinin guanidin esaslı katyonik polimerle modifiye edilerek katyonik hale getirilebildiği, liflerin reaktif boyarmadde ile yüksek renk derinlikleri elde edilecek şekilde boyanabilmesinden anlaşılmıştır.

Tekstilde çok tercih edilen karışım kumaşların terbiyesinde çevre dostu proses tasarımlarının oluşturulduğu ve incelendiği bu çalışmada, renk kuvvetleri ve haslık değerleri birlikte değerlendirildiğinde mükemmel seviyede haslıkların gerekli olmadığı yerlerde enzim ve/veya kitosan aplikasyonlarına tabi tutulmuş PET ve karışım kumaşların asit boyarmadde ile tek banyoda tek adımda boyanabildiği ortaya çıkmıştır. Haslıkların renk kuvveti değerlerinden daha önemli olduğu alanlarda ise enzim ve/veya kitosan aplikasyonlarına tabi tutulmuş PET ve karışım kumaşların tek banyoda tek adımda reaktif veya direkt boyarmaddeler ile de boyanabileceği görülmüştür. Genel olarak karışım kumaşların ön terbiyesinde ve boyanmasında çevreci prosesler ortaya çıkarılarak sürdürülebilir üretime katkıda bulunulmuştur.

Sentetik polimerlerin hidrofilliğinin arttırılması, elektronikten fonksiyonel tekstil üretimine kadar pek çok uygulama için temel bir gerekliliktir. Enzimlerin ve kitosanın, mukavemet gibi polimerin önemli mekanik özelliklerinden ödün vermeden, özellikle yüzeyde, sentetik polimerlerin işlenebilirliğinde çevre dostu araçlar olduğu sonuç ve kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

Abadulla, E., Tzanov, T., Costa, S., Robra, K. H., Cavaco-Paulo, A., & Gubitz, G. M. (2000). Decolorization and Detoxification of Textile Dyes with A Laccase from Trametes hirsuta. *Applied and Environmental Microbiology*, *66*(8), 3357–3362. https://doi.org/10.1128/AEM.66.8.3357-3362.2000

Abidi, N. (2009). Surface Grafting of Textiles. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 91–107). Woodhead Publishing Limited.

Abidi, N., Cabrales, L., & Hequet, E. (2010). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Approach to The Study of The Secondary Cell Wall Development in Cotton Fiber. *Cellulose*, *17*(2), 309–320. https://doi.org/10.1007/s10570-009-9366-1

Aehle, W. (2004). Catalytic Activity of Enzymes. Içinde W. Aehle (Ed.), *Enzymes in Industry: Production and Applications* (2., ss. 13–36). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Aehle, W., Perham, R. N., Michal, G., Caddow, A. J., & Concoby, B. (2012). Enzymes, 1.General. Içinde *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (ss. 573–611). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a09

Agarwal, P. K. (2005). Role of Protein Dynamics in Reaction Rate Enhancement by Enzymes. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(43), 15248–15256. https://doi.org/10.1021/ja055251s

Agarwal, P. K., Billeter, S. R., Rajagopalan, P. T. R., Benkovic, S. J., & Hammes-Schiffer, S. (2002). Network of Coupled Promoting Motions in Enzyme Catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *99*(5), 2794–2799. https://doi.org/10.1073/pnas.052005999

Agrawal, K., Chaturvedi, V., & Verma, P. (2018). Fungal Laccase Discovered but yet Undiscovered. *Bioresources and Bioprocessing*, *5*(4), 1–12. https://doi.org/10.1186/s40643-018-0190-z

Agrawal, P. B., Nierstrasz, V. A., Bouwhuis, G. H., & Warmoeskerken, M. M. C. G. (2008). Cutinase and Pectinase in Cotton Bioscouring: An Innovative and Fast Bioscouring Process. *Biocatalysis and Biotransformation*, *26*(5), 412–421. https://doi.org/10.1080/10242420802332558

Agrawal, P. B., Nierstrasz, V. A., Klug-Santner, B. G., Gübitz, G. M., Lenting, H. B. M., & Warmoeskerken, M. M. C. G. (2007). Wax Removal for Accelerated Cotton Scouring with Alkaline Pectinase. *Biotechnology Journal*, *2*(3), 306–315. https://doi.org/10.1002/biot.200600169

Agrawal, P. B., Nierstrasz, V. A., & Warmoeskerken, M. M. C. G. (2008). Role of Mechanical Action in Low-Temperature Cotton Scouring with F. solani pisi Cutinase and Pectate Lyase. *Enzyme and Microbial Technology*, *42*(6), 473–482. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2008.01.016

Aiyer, P. V. (2005). Amylases and their applications. *African Journal of Biotechnology*, *4*, 1525–1529. https://doi.org/10.5897/AJB2005.000-3267

Aizenshtein, E. M. (2006). World production and consumption of polyester fibres and thread. *Fibre Chemistry*, *38*(3), 264–271. https://doi.org/10.1007/s10692-006-0081-5

Akkaya, A., & Pazarlioglu, N. K. (2011). Microbial Modification of Polyethylene Terephthalate Fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, *121*(2), 690–695. https://doi.org/10.1002/app.33740

Alagirusamy, R., & Das, A. (2008). Property Enhancement Through Blending. Içinde B.

L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, & B. Gupta (Ed.), *Polyesters and Polyamides* (ss. 219–252). Woodhead Publishing.

Ali, S., Khatri, Z., Khatri, A., & Tanwari, A. (2014). Integrated Desizing-Bleaching-Reactive Dyeing Process for Cotton Towel Using Glucose Oxidase Enzyme. *Journal of Cleaner Production*, *66*, 562–567. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.035

Alisch-Mark, M., Herrmann, A., & Zimmermann, W. (2006). Increase of the Hydrophilicity of Polyethylene Terephthalate Fibres by Hydrolases from Thermomonospora fusca and Fusarium solani f. sp. pisi. *Biotechnology Letters*, *28*(10), 681–685. https://doi.org/10.1007/s10529-006-9041-7

Alisch, M., Feuerhack, A., Müller, H., Mensak, B., Andreaus, J., & Zimmermann, W. (2004). Biocatalytic Modification of Polyethylene Terephthalate Fibres by Esterases from Actinomycete Isolates. *Biocatalysis and Biotransformation*, *22*(5–6), 347–351. https://doi.org/10.1080/10242420400025877

Almansa, E., Heumann, S., Eberl, A., Fischer-Colbrie, G., Martinkova, L., Marek, J., Cavaco-Paulo, A., & Guebitz, G. M. (2008). Enzymatic Surface Hydrolysis of PET Enhances Bonding in PVC Coating. *Biocatalysis and Biotransformation*, *26*(5), 365–370. https://doi.org/10.1080/10242420802357613

Almansa, E., Kandelbauer, A., Pereira, L., Cavaco-Paulo, A., & Guebits, G. M. (2004). Influence of Structure on Dye Degradation with Laccase Mediator Systems. *Biocatalysis and Biotransformation*, *22*(5–6), 315–324. https://doi.org/10.1080/10242420400024508

Aly, A. S., Moustafa, A. B., & Hebeish, A. (2004). Bio-technological Treatment of Cellulosic Textiles. *Journal of Cleaner Production*, *12*(7), 697–705. https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00074-X

Aly, S., Sayed, S. M., & Zahran, M. K. (2010). One-Step Process for Enzymatic Desizing and Bioscouring of Cotton Fabrics. *Journal of Natural Fibers*, *7*(2), 71–92. https://doi.org/10.1080/15440478.2010.481086

Amorim, A. M., Gasques, M. D. G., Andreaus, J., & Scharf, M. (2002). The Application of Catalase for The Elimination of Hydrogen Peroxide Residues After Bleaching of Cotton Fabrics. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, *74*(3), 433–436. https://doi.org/10.1590/S0001-37652002000300006

Andreaus, J., Campos, R., Gübitz, G., & Cavaco-Paulo, A. (2000). Influence of Cellulases on Indigo Backstaining. *Textile Research Journal*, *70*(7), 628–632. https://doi.org/10.1177/004051750007000711

Aniş, P. (2005a). Pamuk. Içinde *Tekstil Ön Terbiyesi* (ss. 3–120). Alfa Akademi Basım Yayım Dağıtım Ltd.Şti.

Aniş, P. (2005b). Poliester. Içinde *Tekstil Ön Terbiyesi* (ss. 185–209). Alfa Akademi Basım Yayım Dağıtım Ltd.Şti.

Aniş, P., Davulcu, A., & Eren, H. A. (2009). Enzymatic Pre-Treatment of Cotton. Part 2: Peroxide Generation in Desizing Liquor and Bleaching. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, *17*(2), 87–90.

Anis, P., & Eren, H. A. (2002). Comparison of Alkaline Scouring of Cotton vs. Alkaline Pectinase Preparation. *AATCC Review*, *2*(12), 22–26.

Aniş, P., & Eren, H. A. (2003). Poliester/ Pamuk Karışımlarının Boyanması: Uygulamalar ve Yeni Yaklaşımlar. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *8*(1), 131–139.

Anonim. (2020). *Chemical Economics Handbook:Polyester Fibers*.

Anthony, W. R., Meredith, W. R., & Williford, J. R. (1988). Neps in Ginned Lint: The

Effect of Varieties, Harvesting, and Ginning Practices. *Textile Research Journal*, *58*(11), 633–640.

Araújo, R., Casal, M., & Cavaco-Paulo, A. (2008). Application of Enzymes for Textile Fibres Processing. *Biocatalysis and Biotransformation*, *26*(5), 332–349. https://doi.org/10.1080/10242420802390457

Araújo, R., Silva, C., O'Neill, A., Micaelo, N., Guebitz, G., Soares, C. M., Casal, M., & Cavaco-Paulo, A. (2007). Tailoring Cutinase Activity Towards Polyethylene Terephthalate and Polyamide 6,6 Fibers. *Journal of Biotechnology*, *128*(4), 849–857. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.12.028

Atav, R., Namırtı, O., & Karabulut, K. (2014). Enzimatik Ön İşlemin Poliester Liflerinin Düşük Sıcaklıkta Boyanmasi için Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *XIII. Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu*, 333–336.

Atkins, P. W., & Paula, J. (2002). The Kinetics of Complex Reactions. Içinde *Physical Chemistry* (7. baskı, ss. 425–437). Oxford University Press.

Başer, İ. (2002). Poliester Lifleri. Içinde *Elyaf Bilgisi* (2. baskı, ss. 139–143). Marmara Üniversitesi, Döner Sermaya İşletmesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası.

Bashar, M. M., & Khan, M. A. (2013). An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use. *Journal of Polymers and the Environment*, *21*(1), 181–190. https://doi.org/10.1007/s10924-012-0476-8

Bendak, A., & El-Marsafi, S. M. (1991). Effects of Chemical Modifications on Polyester Fibres. *Journal of Islamic Academy of Sciences*, *4*(4), 275–284.

Bhat, M. K. (2000). Cellulases and Related Enzymes in Biotechnology. *Biotechnology Advances*, *18*(5), 355–383. https://doi.org/10.1016/S0734-9750(00)00041-0

Bhat, N. V., & Kale, M. J. (2012). Interaction of Microwave Radiation with Polyester Yarn to Enhance Its Textile Properties. *Fibers and Polymers*, *13*(7), 936–942. https://doi.org/10.1007/s12221-012-0936-8

Bhuiyan, R. M., Shaid, A., & Khan, M. A. (2014). Cationization of Cotton Fiber by Chitosan and Its Dyeing with Reactive Dye without Salt. *Chemical and Materials Engineering*, *2*(4), 96–100. https://doi.org/10.13189/cme.2014.020402

Biely, P., Benen, J., Heinrichova, K., Kester, H. C. M., & Visser, J. (1996). Inversion of Configuration During Hydrolysis of a-1,4-Galacturonidic Linkage by Three Aspergillus Polygalacturonases. *Federation of European Biochemical Societie Letters*, *382*, 249–255.

Billig, S., Oeser, T., Birkemeyer, C., & Zimmermann, W. (2010). Hydrolysis of Cyclic Poly (ethylene terephthalate) Trimers by A Carboxylesterase from Thermobifida fusca KW3. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *87*(5), 1753–1764. https://doi.org/10.1007/s00253-010-2635-y

Briggs, G. E., & Haldane, J. B. . (1925). A Note on The Kinetics of Enzyme Action. *The Biochemical Journal*, *19*(2), 339–339.

Brown, A. E., & Reinhart, K. A. (1971). Polyester Fiber : From Its Invention to Its Present Position. *Science*, *173*(3994), 287–293.

Brueckner, T., Eberl, A., Heumann, S., Rabe, M., & Guebitz, G. M. (2008). Enzymatic and Chemical Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Fabrics. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, *46*(19), 6435–6443. https://doi.org/10.1002/pola

Bruins, M. E., Strubel, M., van Lieshout, J. F. T., Janssen, A. E. M., & Boom, R. M. (2003). Oligosaccharide Synthesis by The Hyperthermostable β-Glucosidase from Pyrococcus furiosus: Kinetics and Modelling. *Enzyme and Microbial Technology*,

33(1), 3–11. https://doi.org/10.1016/S0141-0229(03)00096-6
Buchert, J., Pere, J., Puolakka, A., & Nousiainen, P. (2000). Scouring of Cotton with Pectinases, Proteases, and Lipases. *Textile Chemist & Colorist & American Dyestuff Reporter*, *32*(5), 48–52.
Bueno, M. A., Aneja, A. P., & Renner, M. (2004). Influence of The Shape of Fiber Cross Section on Fabric Surface Characteristics. *Journal of Materials Science*, *39*(2), 557–564. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011511.66614.48
Bugg, T. D. H. (2012). All Enzymes Are Proteins. Içinde *Introduction to Enzyme and Coenzyme Chemistry* (3. Edition, ss. 7–25). John Wiley & Sons, Ltd.
Burkinshaw, S. M. (2016). Cellulosic Fibres. Içinde A. Filarowski (Ed.), *Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration* (ss. 249–358). John Wiley & Sons Ltd.
Buschle-Diller, G. (2003). Substrates and Their Structure. Içinde A. Cavaco-Paulo & G. M. Gübitz (Ed.), *Textile Processing with Enzymes* (1. baskı, ss. 42–85). Woodhead Publishing.
Buschle-Diller, G., El Mogahzy, Y., Inglesby, M. K., & Zeronian, S. H. (1998). Effects of Scouring with Enzymes, Organic Solvents, and Caustic Soda on The Properties of Hydrogen Peroxide Bleached Cotton Yarn. *Textile Research Journal*, *68*(12), 920–929. https://doi.org/10.1177/004051759806801207
Buschle-Diller, G., Yang, X. D., & Yamamoto, R. (2001). Enzymatic Bleaching of Cotton Fabric with Glucose Oxidase. *Textile Research Journal*, *71*(5), 388–394. https://doi.org/10.1177/004051750107100504
Carothers, W. H. (1940). *The Collected Papers of W.H. Carothers on High Polymeric Substances* (H. Mark & G. F. Whitby (ed.)). Interscience Publications Inc.
Carrett, R. H., & Grisham, C. M. (2010). Carbonhydrates and The Glycoconjugates of Cell Surfaces. Içinde *Biochemistry* (4.edition, ss. 181–218). Mary Finch.
Carvallho, M. N., Silva, K. S., Sales, D. C. S., Freire, E. M. P. L., Sobrinho, M. A. M., & Ghislandi, M. G. (2016). Dye Removal from Textile Industrial Effluents by Adsorption on Exfoliated Graphite Nanoplatelets: Kinetic and Equilibrium Studies. *Water Science &Technology*, *73*(9), 2189–2198.
Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. M. (2003). Catalysis and Processing. Içinde A. Cavaco-Paulo & G. M. Gübitz (Ed.), *Textile Processing with Enzymes* (1. baskı, ss. 86–119). Woodhead Publishing Limited.
Cavaco-Paulo, Artur. (1998). Mechanism of Cellulase Action in Textile Processes. *Carbohydrate Polymers*, *37*(3), 273–277. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00070-8
Cavaco-Paulo, Artur, Cortez, J., & Almeida, L. (1997). The Effect of Cellulase Treatment in Textile Washing Processes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, *113*(7–8), 218–222. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1997.tb01902.x
Chakraborty, J. N. (2010a). Dyeing of Blends. Içinde *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles* (ss. 282–298). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Chakraborty, J. N. (2010b). Dyeing with Disperse Dye. Içinde *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles* (ss. 192–201). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Chakraborty, J. N. (2010c). Dyeing with Reactive Dye. Içinde *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles* (ss. 57–75). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Changeux, J. P., & Edelstein, S. J. (2005). Allosteric Mechanisms of Signal Transduction. *Science*, *308*, 1424–1428. https://doi.org/10.1126/science.1108595

Chaouch, S., Moussa, A., Marzoug, I. B., & Ladhari, N. (2020). Study of C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Red 238 and C.I. Reactive Blue 235 Dyestuffs in order to Use Them in Color Formulation. Part 2: Modeling and Optimization of Dyeing Performances. *Journal of the Textile Institute*, *111*(5), 682–693. https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1658840

Chattopadhyay, D. P. (2011). Chemistry of Dyeing. Içinde M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1: Principles, Processes and Types of Dyes* (ss. 150–183). Woodhead Publishing.

Chattopadhyay, D. P., Singh, R. K., Patra, T. N., & Samanta, A. K. (1998). Effect of Pretreatment with Solvents and Solvent Mixtures on The Structure/Properties and Dye Uniformity of Textured Polyester Yarn. *Indian Journal of Fibre & Textile Research Textile Research*, *23*(4), 267–276.

Chen, H. (2004). Analysis and Study of the Construction of Functional Polyester Fiber. *Journal of Textile Research*, *25*(1), 30–32.

Chen, J., Wang, Q., Hua, Z., & Du, G. (2007). Research and Application of Biotechnology in Textile Industries in China. *Enzyme and Microbial Technology*, *40*(7), 1651–1655. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.07.040

Chen, Z., Hay, J. N., & Jenkins, M. J. (2013). The Thermal Analysis of Poly(ethylene terephthalate) by FTIR Spectroscopy. *Thermochimica Acta*, *552*, 123–130. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.002

Chidambaram, D., Venkatraj, R., & Manisankar, P. (2003). Solvent-induced Modifications in Polyester Yarns. II. Structural and Thermal Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, *89*(6), 1555–1566. https://doi.org/10.1002/app.12286

Choe, E. K., Nam, C. W., Kook, S. R., Chung, C., & Cavaco-Paulo, A. (2004). Implementation of Batchwise Bioscouring of Cotton Knits. *Biocatalysis and Biotransformation*, *22*(5–6), 375–382. https://doi.org/10.1080/10242420400024540

Cioffi, M. O. H., Voorwald, H. J. C., & Mota, R. P. (2003). Surface Energy Increase of Oxygen-Plasma-Treated PET. *Materials Characterization*, *50*(2–3), 209–215. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00094-9

Cortez, J. ., Ellis, J., & Bishop, D. . (2001). Cellulase Finishing of Woven, Cotton Fabrics in Jet and Winch Machines. *Journal of Biotechnology*, *89*(2–3), 239–245. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00307-8

Costa, S. A., Tzanov, T., Paar, A., Gudelj, M., Gübitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2001). Immobilization of Catalases from Bacillus SF on Alumina for The Treatment ofTextile Bleaching Effluents. *Enzyme and Microbial Technology*, *28*(9–10), 815–819. https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00335-0

Csiszár, E., Losonczi, A., Szakács, G., Rusznák, I., Bezúr, L., & Reicher, J. (2001). Enzymes and Chelating Agent in Cotton Pretreatment. *Journal of Biotechnology*, *89*(2–3), 271–279. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00315-7

Csiszár, Emília, Szakács, G., & Rusznák, I. (1998). Combining Traditional Cotton Scouring with Cellulase Enzymatic Treatment. *Textile Research Journal*, *68*(3), 163–167. https://doi.org/10.1177/004051759806800302

Dalvi, P., Anthappan, P., Darade, N., Kanoongo, N., & Adivarekar, R. (2007). Amylase and Pectinase from Single Source for Simultaneous Desizing and Scouring. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, *32*(4), 459–465.

Daniel, R.M., Dines, M., & Petach, H. H. (1996). The Denaturation and Degradation of Stable Enzymes at High Temperatures. *Biochemical Journal*, *317*(1), 1–11. https://doi.org/10.1042/bj3170001

Daniel, Roy M., Peterson, M. E., Danson, M. J., Price, N. C., Kelly, S. M., Monk, C. R., Weinberg, C. S., Oudshoorn, M. L., & Lee, C. K. (2010). The Molecular Basis of The Effect of Temperature on Enzyme Activity. *Biochemical Journal*, *425*(2), 353–360. https://doi.org/10.1042/BJ20091254

Dayıoğlu, H., & Karakaş, H. (2007). Polyester Lifi. Içinde *Elyaf Bilgisi* (1. baskı, ss. 131–137). Ajans Plaza Tanıtım ve İletişim Hizmetleri Ltd.Şti.

Delhom, C. D., Kelly, B., & Martin, V. (2018). Physical Properties of Cotton Fiber and Their Measurement. Içinde D. D. Fang (Ed.), *Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology* (ss. 41–74). Springer.

Deshmukh, R. R., & Bhat., N. V. (2011). Pretreatments of Textiles Prior to Dyeing: Plasma Processing. Içinde P. Hauser (Ed.), *Textile Dyeing* (1. baskı, ss. 33–56). InTech.

Diderichsen, B. (1995). A New Desizing Enzyme Shows The Changing Nature of Enzyme Production. *Journal of Biotechnology*, *38*, 193–197.

Dimarogona, M., Nikolaivits, E., Kanelli, M., Christakopoulos, P., Sandgren, M., & Topakas, E. (2015). Structural and Functional Studies of A Fusarium oxysporum Cutinase with Polyethylene Terephthalate Modification Potential. *Biochimica et Biophysica Acta*, *1850*(11), 2308–2317. https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2015.08.009

Doelle, H. W., Fiechter, A., Schlegel, G., Sell, D., Shimizu, S., Ulber, R., & Yamada, H. (2012). Biotechnology, 1.General. Içinde *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (C. 5, ss. 689–712). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a04

Donelli, I., Freddi, G., Nierstrasz, V. A., & Taddei, P. (2010). Surface Structure and Properties of Poly-(ethylene terephthalate) Hydrolyzed by Alkali and Cutinase. *Polymer Degradation and Stability*, *95*(9), 1542–1550. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.011

Donelli, I., Taddei, P., Nierstrasz, V., & Freddi, G. (2008). Water Contact Angle and FTIR Study of The Surface Modification of PET by Lipolytic Enzyme. *Chemical Engineering Transactions*, *14*(June 2014), 309–314.

Donelli, I., Taddei, P., Smet, P. F., Poelman, D., Nierstrasz, V. A., & Freddi, G. (2009). Enzymatic Surface Modification and Functionalization of PET: A Water Contact Angle, FTIR, and Fluorescence Spectroscopy Study. *Biotechnology and Bioengineering*, *103*(5), 845–856. https://doi.org/10.1002/bit.22316

Đorđević, D., Petronijević, Ž. ., & Cvetković, D. . (2005). Polyester Fabric Modification by Some Lipases. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, *11*(4), 183–188. https://doi.org/10.2298/ciceq0504183d

Dos Santos Pereira, A., Silva, M. H. P. D., Lima, É. P. J., Paula, A. D. S., & Tommasini, F. J. (2017). Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste. *Materials Research*, *20*(2), 411–420. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0734

Durell, M., Macdonald, J. E., Trolley, D., Wehrum, A., Jukes, P. C., Jones, R. A. L., Walker, C. J., & Brown, S. (2002). The Role of Surface-Induced Ordering in The Crystallisation of PET Films. *Europhysics Letters*, *58*(6), 844–850. https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00451-1

East, A. J. (2005). Polyester Fibres. Içinde J. E. McIntryre (Ed.), *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin* (1. baskı, ss. 95–166). Woodhead Publishing Ltd.

East, A. J. (2009). The Structure of Polyester Fibers. Içinde S. J. Eichhorn, J. W. S.

Hearle, M. Jaffe, & T. Kikutani (Ed.), *Handbook of Textile Fibre Structure* (1. baskı, ss. 181–231). Woodhead Publishing.

Eberl, A., Heumann, S., Brückner, T., Araujo, R., Cavaco-Paulo, A., Kaufmann, F., Kroutil, W., & Guebitz, G. M. (2009). Enzymatic Surface Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) and Bis(benzoyloxyethyl) Terephthalate by Lipase and Cutinase in the Presence of Surface Active Molecules. *Journal of Biotechnology*, *143*(3), 207–212. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.07.008

Edge, M., Wiles, R., Allen, N. S., McDonald, W. A., & Mortlock, S. V. (1996). Characterisation of The Species Responsible for Yellowing in Melt Degraded Aromatic Polyesters - I: Yellowing of Poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, *53*(2), 141–151. https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00081-X

El Mogahzy, Y. (2008). Friction and Surface Characteristics of Cotton Fibers. Içinde B. S. Gupta (Ed.), *Friction in Textile Materials* (ss. 225–252). Woodhead Publishing Limited.

Ellis, R. J. (2001). Macromolecular Crowding: Obvious but Underappreciated. *Trends in Biochemical Sciences*, *26*(10), 597–604. https://doi.org/10.1016/S0968-0004(01)01938-7

Elmogahzy, Y., & Farag, R. (2018). Tensile Properties of Cotton Fibers: Importance, Research, and Limitations. Içinde A. R. Bunsell (Ed.), *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres* (2.edition, ss. 223–274). Woodhead Publishing.

Eren, H., Anis, P., & Davulcu, A. (2009). Enzymatic One-Bath Desizing—Bleaching—Dyeing Process for Cotton Fabrics. *Textile Research Journal*, *79*(12), 1091–1098. http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517508099388

Esfandiari, A., Firouzi-Pouyaei, E., & Aghaei-Meibodi, P. (2014). Effect of Enzymatic and Mechanical Treatment on Combined Desizing and Bio-Polishing of Cotton Fabrics. *The Journal of The Textile Institute*, *105*(11), 1193–1202. http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405000.2014.880222

Etters, J. N. (1999). Cotton Preparation with Alkaline Pectinase: An Environmental Advance. *Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter*, *1*(3), 33–36.

Farag, R., & Elmogahzy, Y. (2009). Tensile Properties of Cotton Fibers. Içinde A. R. Bunsell (Ed.), *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres* (ss. 51–72).

Farooq, A., Ali, S., Abbas, N., Fatima, G. A., & Ashraf, M. A. (2013). Comparative Performance Evaluation of Conventional Bleaching and Enzymatic Bleaching with Glucose Oxidase on Knitted Cotton Fabric. *Journal of Cleaner Production*, *42*, 167–171. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.021

Ferreira, L., Evangelista, M. B., Martins, M. C. L., Granja, P. L., Esteves, J. L., & Barbosa, M. A. (2005). Improving the Adhesion of Poly(ethylene terephthalate) Fibers to Poly(hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels by Ozone Treatment: Surface Characterization and Pull-Out Tests. *Polymer*, *46*(23), 9840–9850. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.033

Feuerhack, A., Alisch-Mark, M., Kisner, A., Pezzin, S. H., Zimmermann, W., & Andreaus, J. (2008). Biocatalytic Surface Modification of Knitted Fabrics Made of Poly (ethylene terephthalate) with Hydrolytic Enzymes from Thermobifida fusca KW3b. *Biocatalysis and Biotransformation*, *26*(5), 357–364. https://doi.org/10.1080/10242420802360948

Fischer-Colbrie, G., Heumann, S., Liebminger, S., Almansa, E., Cavaco-Paulo, A., & Guebitz, G. M. (2004). New Enzymes with Potential for PET Surface Modification. *Biocatalysis and Biotransformation*, *22*(5/6), 341–346. https://doi.org/10.1080/10242420400024565

Flomenbom, O., Velonia, K., Loos, D., Masuo, S., Cotlet, M., Engelborghs, Y., Hofkens, J., Rowan, A. E., Nolte, R. J. M., Van Auweraer, M. Der, De Schryver, F. C., & Klafter, J. (2005). Stretched Exponential Decay and Correlations in The Catalytic Activity of Fluctuating Single Lipase Molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *102*(7), 2368–2372. https://doi.org/10.1073/pnas.0409039102

Fruhwirth, G., Paar, A., Gudelj, M., Cavaco-Paulo, A., Robra, K. H., & Gübitz, G. (2002). An Immobilised Catalase Peroxidase from The Alkalothermophilic Bacillus SF for The Treatment of Textile-Bleaching Effluents. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *60*(3), 313–319. https://doi.org/10.1007/s00253-002-1127-0

Gado, H. M., Salem, A. Z. M., Robinson, P. H., & Hassan, M. (2009). Influence of Exogenous Enzymes on Nutrient Digestibility, Extent of Ruminal Fermentation as well as Milk Production and Composition in Dairy Cows. *Animal Feed Science and Technology*, *154*(1–2), 36–46. https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2009.07.006

Garside, M. (2019). *Polyester Fiber Production Globally 1975-2017*. Industrievereinigung Chemiefaser. https://www.statista.com/statistics/912301/polyester-fiber-production-worldwide/

Gavrilescu, M., & Chisti, Y. (2005). Biotechnology - A Sustainable Alternative for Chemical Industry. *Biotechnology Advances*, *23*(7–8), 471–499. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2005.03.004

Gianfreda, L., Xu, F., & Bollag, J. M. (1999). Laccases: A Useful Group of Oxidoreductive Enzymes. *Bioremediation Journal*, *3*(1), 1–26. https://doi.org/10.1080/10889869991219163

Goldade, V. A., & Vinidiktova, N. S. (2017). Modification of Synthetic Fibers. Içinde *Crazing Technology for Polyester Fibers* (ss. 23–50). Woodhead Publishing.

Golshaei, P., & Güven, O. (2017). Chemical Modification of PET Surface and Subsequent Graft Copolymerization with Poly(N-Isopropylacrylamide). *Reactive and Functional Polymers*, *118*(June), 26–34. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.015

Gomes, I., Gomes, J., & Steiner, W. (2003). Highly Thermostable Amylase and Pullulanase of The Extreme Thermophilic Eubacterium Rhodothermus Marinus: Production and Partial Characterization. *Bioresource Technology*, *90*(2), 207–214. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00110-X

Gonçalves, I., Herrero-Yniesta, V., Perales Arce, I., Escrigas Castañeda, M., Cavaco-Paulo, A., & Silva, C. (2014). Ultrasonic Pilot-Scale Reactor for Enzymatic Bleaching of Cotton Fabrics. *Ultrasonics Sonochemistry*, *21*(4), 1535–1543. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.009

Gore, A. V., & Venkataraman, A. (1998). Identification of Polyester/Cellulosic Blends Using FT-IR Spectrometer. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, *23*(3), 165–169.

Goupil, D. (1996). Sutures. Içinde B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, & J. E. Lemons (Ed.), *Biomaterial Science :An Introduction to Materials in Medicine* (ss. 356–360). Academic Press. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Gouveia, I. C., Antunes, L. C., & Queiroz, J. A. (2009). Improving Surface Energy and

Hydrophilization of Poly(ethylene terephthalate) by Enzymatic Treatments. Içinde T. Bastos & H. Gamboa (Ed.), *Proceedings of the International Conference on Biomedical Electronics and Devices* (ss. 268–275). Science and Technology Publications, Lda. https://doi.org/10.5220/0001552102680275

Gudelj, M., Fruhwirth, G. O., Paar, A., Lottspeich, F., Robra, K. H., Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. M. (2001). A Catalase-Peroxidase from A Newly Isolated Thermoalkaliphilic Bacillus sp. with Potential for The Treatment of Textile Bleaching Effluents. *Extremophiles*, *5*(6), 423–429. https://doi.org/10.1007/s007920100218

Gupta, B., Hilborn, J. G., Bisson, I., & Frey, P. (2001). Plasma-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Poly(ethylene terephthalate) Films. *Journal of Applied Polymer Science*, *81*(12), 2993–3001. https://doi.org/10.1002/app.1749

Gupta, D., Chaudhary, H., & Gupta, C. (2015). Topographical Changes in Polyester After Chemical, Physical and Enzymatic Hydrolysis. *The Journal of the Textile Institute*, *106*(7), 690–698. https://doi.org/10.1080/00405000.2014.934046

Gupta, V. B., Mukherjee, A. K., & Cameotra, S. S. (1997). Poly (ethylene terephthalate) Fibres. Içinde V. B. Gupta & V. K. Kothari (Ed.), *Manufactured Fibre Technology* (1. baskı, ss. 271–317). Springer-Science+Business Media, BV.

Halling, P. J., & Gupta, M. N. (2014). Measurement and Reporting of Data in Applied Biocatalysis. *Perspectives in Science*, *1*(1–6), 98–109. https://doi.org/10.1016/j.pisc.2014.02.008

Hardin, I. R. (2010). Enzymatic Treatment versus Conventional Chemical Processing of Cotton. Içinde V. A. Nierstrasz & A. M. Cavaco-Paulo (Ed.), *Advances in Textile Biotechnology* (ss. 132–149). Woodhead Publishing Limited.

Hartzell, M. M., & Hsieh, Y. L. (1998). Enzymatic Scouring to Improve Cotton Fabric Wettability. *Textile Research Journal*, *68*(4), 233–241. https://doi.org/10.1177/004051759806800401

Hasanzadeh, M., Moieni, T., & Hadavi Moghadam, B. (2013). Synthesis and Characterization of An Amine-Terminated AB2-Type Hyperbranched Polymer and Its Application in Dyeing of Poly(ethylene terephthalate) Fabric with Acid Dye. *Advances in Polymer Technology*, *32*(2), 1–10. https://doi.org/10.1002/adv.21345

Hassan, A., & Richter, S. (2002). Closed Loop Management of Spent Catalysts in The Chemical Industry. *Chemical Engineering and Technology*, *25*(12), 1141–1148. https://doi.org/10.1002/1521-4125(20021210)25:12<1141::aid-ceat1141>3.0.co;2-%23

Hearle, J. W. S. (2007). Physical Structure and Properties of Cotton. Içinde S. Gordon & Y. L. Hsieh (Ed.), *Cotton :Science and Technology* (ss. 35–67). Woodhead Publishing Limited.

Hebeish, A., Elmaaty, T. A., Ramadan, M., & Magdy, H. (2015). Microwave and Plasma Treatments for Functionalization of Polyester Fabrics. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, *4*(7), 703–715.

Hebeish, A., Hashem, M., Shaker, N., Ramadan, M., El-Sadek, B., & Hady, M. A. (2009). New Development for Combined Bioscouring and Bleaching of Cotton-Based Fabrics. *Carbohydrate Polymers*, *78*(4), 961–972. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.019

Hemachander, C., & Puvanakrishnan, R. (2000). Lipase from Ralstonia pickettii as An Additive in Laundry Detergent Formulations. *Process Biochemistry*, *35*(8), 809–814. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00140-5

Hernández-Martín, E., & Otero, C. (2008). Different Enzyme Requirements for The Synthesis of Biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme® TL IM. *Bioresource Technology*, *99*(2), 277–286. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.024

Herrera-Márquez, O., Fernández-Serrano, M., Pilamala, M., Jácome, M. B., & Luzón, G. (2019). Stability Studies of An Amylase and A Protease for Cleaning Processes in The Food Industry. *Food and Bioproducts Processing*, *117*, 64–73. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.06.015

Heumann, S., Eberl, A., Pobeheim, H., Liebminger, S., Fischer-Colbrie, G., Almansa, E., Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. M. (2006). New Model Substrates for Enzymes Hydrolysing Polyethyleneterephthalate and Polyamide Fibres. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, *69*(1–2), 89–99. https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.02.005

Höcker, H. (2002). Plasma Treatment of Textile Fibers. *Pure and Applied Chemistry*, *74*(3), 423–427. https://doi.org/10.1351/pac200274030423

Hooker, J., Hinks, D., Montero, G., & Icherenska, M. (2003). Enzyme-Catalyzed Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate) Cyclic Trimer. *Journal of Applied Polymer Science*, *89*, 2545–2552.

Hoondal, G., Tiwari, R., Tewari, R., Dahiya, N., & Beg, Q. (2002). Microbial Alkaline Pectinases and Their Industrial Applications: A Review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *59*(4–5), 409–418. https://doi.org/10.1007/s00253-002-1061-1

Hsieh, Y. L. (2007). Chemical Structure and Properties of Cotton. Içinde S. Gordon & Y. L. Hsieh (Ed.), *Cotton :Science and Technology* (ss. 3–34). Woodhead Publishing Limited.

Hsieh, Y. L., & Cram, L. A. (1998). Enzymatic Hydrolysis to Improve Wetting and Absorbency of Polyester Fabrics. *Textile Research Journal*, *68*(5), 311–319. https://doi.org/10.1177/004051759806800501

Hu, S., Jou, C., & Yang, M. (2002). Surface Grafting of Polyester Fiber with Chitosan and The Antibacterial Activity of Pathogenic Bacteria. *Journal of Applied Polymer Science*, *86*(12), 2977–2983. https://doi.org/10.1002/app.11261

Hunter, T. (1995). Protein Kinases and Phosphatases: The Yin and Yang of Protein Phosphorylation and Signaling. *Cell*, *80*(2), 225–236. https://doi.org/10.1016/0092-8674(95)90405-0

Ibrahim, M. S., Salmawi, K. M., & Ibrahim, S. M. (2005). Electron-Beam Modification of Textile Fabrics for Hydrophilic Finishing. *Applied Surface Science*, *241*(3–4), 309–320. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.053

Ibrahim, N. A. (2011). Dyeing of Textile Fibre Blends. Içinde M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 2: Applications of Dyes* (ss. 147–172). Woodhead Publishing.

Ibrahim, N. A., El-Badry, K., Eid, B. M., & Hassan, T. M. (2011). A New Approach for Biofinishing of Cellulose-Containing Fabrics Using Acid Cellulases. *Carbohydrate Polymers*, *83*(1), 116–121. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.025

Ibrahim, N. A., El-Hossamy, M., Morsy, M. S., & Eid, B. M. (2004). Optimization and Modification of Enzymatic Desizing of Starch-Size. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, *43*(2), 519–538. https://doi.org/10.1081/PPT-120029978

Illanes, A., Wilson, L., & Raiman, L. (1999). Design of Immobilized Enzyme Reactors for The Continuous Production of Fructose Syrup from Whey Permeate. *Bioprocess Engineering*, *21*(6), 509–515. https://doi.org/10.1007/s004490050710

Illingworth, J. W. (1953). Yarns and Fabrics in The Rubber Industry. *Journal of the*

Textile Institute, *44*, 328–346.
Jabbar, M., & Shaker, K. (2016). Textile Raw Materials. *Physical Sciences Reviews*, *1*(7), 1–12. https://doi.org/10.1515/psr-2016-0022
Jang, J., & Jeong, Y. (2006). Nano Roughening of PET and PTT Fabrics Via Continuous UV/O3 Irradiation. *Dyes and Pigments*, *69*(3), 137–143. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.010
Jayani, R. S., Saxena, S., & Gupta, R. (2005). Microbial Pectinolytic Enzymes: A Review. *Process Biochemistry*, *40*(9), 2931–2944. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.026
Jegannathan, K. R., & Nielsen, P. H. (2013). Environmental Assessment of Enzyme Use in Industrial Production-A Literature Review. *Journal of Cleaner Production*, *42*, 228–240. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.005
Jenkins, R. O. (2003). Enzymes. Içinde A. Cavaco-Paulo & G. M. Gübitz (Ed.), *Textile Processing with Enzymes* (1. baskı, ss. 1–41). Woodhead Publishing Limited.
Jerome, R., & Teyssie, P. (1989). Anionic Ring-opening Polymerization : Lactones. Içinde G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, & P. Sigwalt (Ed.), *Comprehensive Polymer Science:The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers - Chain Polymerization, Vol.3* (1. baskı, ss. 501–510). Pergamon Press.
Jiang, S. Q., & Guo, R. H. (2009). Modification of Textile Surfaces Using Electroless Deposition. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 108–125). Woodhead Publishing Limited.
John, M. J., & Anandjiwala, R. D. (2009). Surface Modification and Preparation Techniques for Textile Materials. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 1–25). Woodhead Publishing Limited.
Kajiwara, K. (2009). Synthetic Textile Fibers: Structure, Characteristics and Identification. Içinde M. Houck (Ed.), *Identification of Textile Fibers* (ss. 68–87). Woodhead Publishing.
Kalantzi, S., Mamma, D., Christakopoulos, P., & Kekos, D. (2008). Effect of Pectate Lyase Bioscouring on Physical, Chemical and Low-Stress Mechanical Properties of Cotton Fabrics. *Bioresource Technology*, *99*(17), 8185–8192. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.020
Kalantzi, S., Mamma, D., Kalogeris, E., & Kekos, D. (2010). Improved Properties of Cotton Fabrics Treated with Lipase and Its Combination with Pectinase. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, *18*(5), 86–92.
Kale, M. J., & Bhat, N. V. (2011). Effect of Microwave Pretreatment on The Dyeing Behaviour of Polyester Fabric. *Coloration Technology*, *127*(6), 365–371. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00332.x
Kamath, M. G., & Bhat, G. S. (2008). Specialty Fibers from Polyesters and Polyamides. Içinde B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, & B. Gupta (Ed.), *Polyesters and Polyamides* (1. baskı, ss. 203–218). Woodhead Publishing.
Kamide, K., Miyazaki, Y., & Kobayashi, H. (1977). Unperturbed Chain Dimensions of Polyethyleneterephthalate and Polyethylene 1, 2-Diphenoxyethane p, p'-Carboxylate. *Polymer Journal*, *9*(3), 317–327. https://doi.org/10.1295/polymj.9.317
Kan, C. W. (2008a). A Study of Laser Treatment on Polyester Substrates. *Fibers and Polymers*, *9*(2), 166–170. https://doi.org/10.1007/s12221-008-0027-z
Kan, C. W. (2008b). Impact on Textile Properties of Polyester with Laser. *Optics & Laser Technology*, *40*(1), 113–119. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2007.03.005
Kandasamy, N., Velmurugan, P., Sundarvel, A., Jonnalagadda Raghava, R., Bangaru, C.,

& Palanisamy, T. (2012). Eco-benign Enzymatic Dehairing of Goatskins Utilizing A Protease from A Pseudomonas fluorescens Species Isolated from Fish Visceral Waste. *Journal of Cleaner Production*, *25*, 27–33. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.007

Kandelbauer, A., & Guebitz, G. M. (2005). Bioremediation for The Decolorization of Textile Dyes-A Review. Içinde E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, & D. Robert (Ed.), *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems* (ss. 269–288). Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-26531-7_26

Kanelli, M., Vasilakos, S., Nikolaivits, E., Ladas, S., Christakopoulos, P., & Topakas, E. (2015). Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Fibers by a Cutinase from Fusarium oxysporum. *Process Biochemistry*, *50*(11), 1885–1892. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.08.013

Karahan, A., Demir, A., Özdoğan, E., Öktem, T., & Seventekin, N. (2007). Tekstil Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, *4*, 248–255.

Karapinar, E., & Sariisik, M. O. (2004). Scouring of Cotton with Cellulases, Pectinases and Proteases. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, *12*(3), 79–82.

Karayannidis, G. P., Sideridou, I. D., Zamboulis, D. N., Bikiaris, D. N., & Sakalis, A. J. (2000). Thermal Behavior and Tensile Properties of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, *78*(1), 200–207. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001003)78:1<200::AID-APP240>3.0.CO;2-R

Kardas, I., Lipp-Symonowicz, B., & Sztajnowski, S. (2009). Comparison of The Effect of PET Fibres' Surface Modification Using Enzymes and Chemical Substances with respect to Changes in Mechanical Properties. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, *17*(4), 93–97.

Kardas, I., Lipp-Symonowicz, B., & Sztajnowski, S. (2011). The Influence of Enzymatic Treatment on the Surface Modification of PET Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, *119*(6), 3117–3126. https://doi.org/10.1002/app

Kardas, I., Lipp.-Symonowicz, B., Sztajnowski, S., & Wojciechowska, D. (2014). The Influence of Pet Fibres Surface Enzymatic Modification on The Selected Properties. *Autex Research Journal*, *14*(3), 179–186. https://doi.org/10.2478/aut-2014-0020

Karmakar, S. R. (1999a). Bleaching of Textiles. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of Textiles* (ss. 160–216). Elsevier Science B.V.

Karmakar, S. R. (1999b). Desizing. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of Textiles* (ss. 69–85). Elsevier Science B.V.

Karmakar, S. R. (1999c). Heat Setting. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of TextilesTechnology* (ss. 259–278). Elsevier Science B.V.

Karmakar, S. R. (1999d). Mercerization. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of TextilesTechnology* (ss. 279–319). Elsevier Science B.V.

Karmakar, S. R. (1999e). Optical Brightening Agents. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of Textiles* (ss. 320–335). Elsevier Science B.V.

Karmakar, S. R. (1999f). Preparation Before Chemical Processes. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of Textiles* (ss. 49–68). Elsevier Science B.V.

Karmakar, S. R. (1999g). Scouring. Içinde *Chemical Technology in The Pre-Treatment Processes of Textiles* (ss. 86–131). Elsevier Science B.V.

Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A Review on

Developments in Dyeing Cotton Fabrics with Reactive Dyes for Reducing Effluent Pollution. *Journal of Cleaner Production*, *87*(1), 50–57. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017

Khoddami, A., Morshed, M., & Tavanai, H. (2001). Effects of Enzymatic Hydrolysis on Drawn Polyester Filament Yarns. *Iranian Polymer Journal*, *10*(6), 363–370.

Kim, H. R., & Song, W. S. (2006). Lipase Treatment of Polyester Fabrics. *Fibers and Polymers*, *7*(4), 339–343. https://doi.org/10.1007/BF02875764

Kim, H. R., & Song, W. S. (2008). Optimization of Enzymatic Treatment of Polyester Fabrics by Lipase from Porcine Pancreas. *Fibers and Polymers*, *9*(4), 423–430. https://doi.org/10.1007/s12221-008-0068-3

Klug-Santner, B. G., Schnitzhofer, W., Vršanská, M., Weber, J., Agrawal, P. B., Nierstrasz, V. A., & Guebitz, G. M. (2006). Purification and Characterization of A New Bioscouring Pectate Lyase from Bacillus pumilus BK2. *Journal of Biotechnology*, *121*(3), 390–401. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.07.019

Koh, J. (2011). Dyeing of Cellulosic Fibres. Içinde M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 2: Application of Dyes* (ss. 129–146). Woodhead Publishing.

Kontkanen, H., Saloheimo, M., Pere, J., Miettinen-Oinonen, A., & Reinikainen, T. (2006). Characterization of Melanocarpus albomyces Steryl Esterase Produced in Trichoderma reesei and Modification of Fibre Products with The Enzyme. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *72*(4), 696–704. https://doi.org/10.1007/s00253-006-0321-x

Koshland, D. E. (1958). Application of A Theory of Enzyme Specificity to Protein Synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *44*(2), 98–104. https://doi.org/10.1073/pnas.44.2.98

Krishnan, P. S. G., & Kulkarni, S. T. (2008). Polyester Resins. Içinde B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, & B. Gupta (Ed.), *Polyesters and Polyamides* (ss. 3–40). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845694609

Kumari, V., Shah, S., & Gupta, M. N. (2007). Preparation of Biodiesel by Lipase-catalyzed Transesterification of High Free Fatty Acid Containing Oil from Madhuca indica. *Energy and Fuels*, *21*(1), 368–372. https://doi.org/10.1021/ef0602168

Lacerda Silva, N., Gonçalves, L. M., & Carvalho, H. (2013). Deposition of Conductive Materials on Textile and Polymeric Flexible Substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *24*(2), 635–643. https://doi.org/10.1007/s10854-012-0781-y

Lange, N. K., Liu, J., Husain, P., & Condon, B. (1999). Cotton Biopreparation-A New Enzymatic Concept. *Enzyme Business*, *10*, 1–2.

Lee, M., Lee, M. S., Wakida, T., Tokuyama, T., Inoue, G., Ishida, S., Itazu, T., & Miyaji, Y. (2006). Chemical Modification of Nylon 6 and Polyester Fabrics by Ozone-Gas Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, *100*(2), 1344–1348. https://doi.org/10.1002/app.23382

Lee, S., & Song, W. (2010). Surface Modification of Polyester Fabrics by Enzyme Treatment. *Fibers and Polymers*, *11*(1), 54–59. https://doi.org/10.1007/s12221-010-0054-4

Leemhuis, M., van Nostrum, C. F., Kruijtzer, J. A. W., Zhong, Z. Y., ten Breteler, M. R., Dijkstra, P. J., Feijen, J., & Hennink, W. E. (2006). Functionalized Poly(α-hydroxy acid)s via Ring-Opening Polymerization: Toward Hydrophilic Polyesters with Pendant Hydroxyl Groups. *Macromolecules*, *39*(10), 3500–3508.

https://doi.org/10.1021/ma052128c
Lenka, M., Ondřj, Š., & Jiři, A. (2012). Enzymatic Preactivation of PET Substrate for Improved Interaction with Photocatalytic Systems and Stability. *Biocatalysis and Biotransformation*, *30*(1), 71–77. https://doi.org/10.3109/10242422.2012.646006
Lenting, H. B. M., Zwier, E., & Nierstrasz, V. A. (2002). Identifying Important Parameters for A Continuous Bioscouring Process. *Textile Research Journal*, *72*(9), 825–831.
Li, Y., & Hardin, I. A. (1997). Enzymatic Scouring of Cotton: Effects on Structure and Properties. *Textile Chemist and Colorist*, *29*(8), 71–76.
Li, Y., & Hardin, I. A. (1998). Enzymatic Scouring of Cotton- Surfactants, Agitation, and Selection of Enzymes. *Textile Chemist & Colorist*, *30*(9), 23–29.
Liebminger, S., Eberl, A., Sousa, F., Heumann, S., Fischer-Colbrie, G., Cavaco-Paulo, A., & Guebitz, G. M. (2007). Hydrolysis of PET and Bis-(benzoyloxyethyl) Terephthalate with a New Polyesterase from Penicillium citrinum. *Biocatalysis and Biotransformation*, *25*(2–4), 171–177. https://doi.org/10.1080/10242420701379734
Lin, C. A. (2008). Manufacture of Polyester Fibres. Içinde B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, & B. Gupta (Ed.), *Polyesters and Polyamides* (1. baskı, ss. 62–96). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845694609
Liu, Y., Wu, G., & Gu, L. (2008). Enzymatic Treatment of PET Fabrics for Improved Hydrophilicity. *AATCC Review*, *8*(2), 44–48.
Lods, L. M., Dres, C., Johnson, C., Scholz, D. B., & Brooks, G. J. (2000). The Future of Enzymes in Cosmetics. *International Journal of Cosmetic Science*, *22*(2), 85–94. https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2000.00012.x
Lord, E. (1948). Neppy Cotton: Origin and Cure. *Empire Cotton Growing Review 25*, 180–190.
Losonczi, A., Csiszar, E., & Szakacs, G. (2004). Bleachability and Dyeing Properties of Biopretreated and Conventionally Scoured Cotton Fabric. *Textile Research Journal*, *74*(6), 501–508.
Ma, J., Hou, X., Gao, D., Lv, B., & Zhang, J. (2014). Greener Approach to Efficient Leather Soaking Process: Role of Enzymes and Their Synergistic Effect. *Journal of Cleaner Production*, *78*, 226–232. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.058
Madec, P.-J., & Maréchal, E. (1985). Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications II. Reactions of Diacids with Diepoxides. *Advances in Polymer Science, Analysis/Reactions/Morphology*, *Vol.71*, *71*, 153–228. https://doi.org/10.1007/3-540-15482-5
Magee, F. C., Portas, H. J., & Wakeham, H. (1947). Moisture in Textile Fibres: Calorimetric Investigations. *Journal of the American Chemical Society*, *69*(1), 1896–1902.
Manley, R. S. J. (1965). The Fine Structure of Regenerated Cellulose. *Polymer Letters*, *3*, 691–695.
Marten, E., Müller, R. J., & Deckwer, W. D. (2003). Studies on The Enzymatic Hydrolysis of Polyesters - I. Low Molecular Mass Model Esters and Aliphatic Polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, *80*(3), 485–501. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00032-6
Martin, E. V., & Kibler, C. J. (1968). *Man-Made Fiber Science and Technology, Vol. III* (H. F. Mark, S. M. Atlas, & E. Cernia (ed.)). Wiley&Sons Inc.
Maryan, A. S., & Montazer, M. (2013). A Cleaner Production of Denim Garment Using One Step Treatment with Amylase/Cellulase/Laccase. *Journal of Cleaner*

Production, *57*, 320–326. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.05.041
Mather, R. R. (2009). Surface Modification of Textiles by Plasma Treatments. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 296–317). Woodhead Publishing Limited.
Matyushenko, I., Sviatukha, I., & Grigorova-Berenda, L. (2016). Modern Approaches to Classification of Biotechnology as A Part of NBIC-Technologies for Bioeconomy. *British Journal of Economics, Management & Trade*, *14*(4), 1–14. https://doi.org/10.9734/bjemt/2016/28151
McCall, E. R., & Jurgens, J. F. (1951). Chemical Composition of Cotton. *Textile Research Journal*, *21*(1), 19–21. https://doi.org/10.1177/004051755102100105
Mehta, R. D., Combs, R. N., & Salame, P. A. (1990). Dyeing of Immature Cotton Neps Covered with A Cationic Polymer. *American Dyestuff Reporter*, *79*(38).
Meyer, K. H., & Misch, L. (1937). Cellulose: Crystal Structure. *Helvetica Chimica Acta*, *20*, 232–244.
Mikhailova, O. V., Pavlov, N. N., Barantsev, V. M., & Degtyarev, S. V. (2008). Increasing The Hydrophilicity of Polyester Fibres and Fabrics by Treatment with Solutions of Metal Salts. *Fibre Chemistry*, *40*(2), 107–109. https://doi.org/10.1007/s10692-008-9019-4
Militký, J. (2009). The Chemistry, Manufacture and Tensile Behaviour of Polyester Fibers. Içinde A. R. Bunsell (Ed.), *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres* (1. baskı, ss. 223–314). Woodhead Publishing.
Militký, J. (2018). Tensile Failure of Polyester Fibers. Içinde A. R. Bunsell (Ed.), *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres* (2., ss. 421–513). Woodhead Publishing.
Minussi, R. C., Pastore, G. M., & Durán, N. (2002). Potential Applications of Laccase in The Food Industry. *Trends in Food Science and Technology*, *13*(6–7), 205–216. https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00155-3
Mishra, S. P. (2005). Cellulose. Içinde *A Text Book of Fibre Science and Technology* (ss. 51–69). New Age International Publishers.
Mojsov, K. (2019). Enzymatic Desizing, Bioscouring and Enzymatic Bleaching of Cotton Fabric with Glucose Oxidase. *Journal of the Textile Institute*, *110*(7), 1032–1041. https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1535240
Morton, W. E., & Hearle, J. W. S. (2008a). An Introduction to Fibre Structure. Içinde *Physical Properties of Textile Fibres* (4. edition, ss. 1–81). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845694425.1
Morton, W. E., & Hearle, J. W. S. (2008b). Physical Properties of Textile Fibres. Içinde *Physical Properties of Textile Fibres* (4. edition). Woodhead Publishing Limited.
Müller, R. J., Schrader, H., Profe, J., Dresler, K., & Deckwer, W. D. (2005). Enzymatic Degradation of Poly(ethylene terephthalate): Rapid Hydrolyse Using a Hydrolase from T. fusca. *Macromolecular Rapid Communications*, *26*(17), 1400–1405. https://doi.org/10.1002/marc.200500410
Muralidharan, B., Mathanmohan, T., & Ethiraj, J. (2004). Effect of Acetonitrile Pretreatment on The Physicochemical Behavior of 100% Polyester Fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, *91*(6), 3871–3878. https://doi.org/10.1002/app.13588
Murthy, H. V. S. (2016a). Fibre Structure. Içinde H. V. S. Murthy (Ed.), *Introduction to Textile Fibres* (Revised ed, ss. 141–154). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Murthy, H. V. S. (2016b). Manmade Fibres. Içinde H. V. S. Murthy (Ed.), *Introduction to Textile Fibres* (Revised ed, ss. 71–140). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.

https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004
Murthy, H. V. S. (2016c). Some Major Natural Fibres. Içinde H. V. S. Murthy (Ed.), *Introduction to Textile Fibres* (Revised ed, ss. 25–50). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Murthy, H. V. S. (2016d). Vital Fibre Properties. Içinde H. V. S. Murthy (Ed.), *Introduction to Textile Fibres* (Revised ed, ss. 155–174). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Na, T., Changjun, Z., Lixun, S., Guoqing, Z., & Yixin, Z. (2015). Characteristic of Raman Spectra of Polyethylene Terephthalate. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, *32*(6), 594–600.
Nechwatal, A., Blokesch, A., Nicolai, M., Krieg, M., Kolbe, A., Wolf, M., & Gerhardt, M. (2006). A Contribution to the Investigation of Enzyme-Catalysed Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Oligomers. *Macromolecular Materials and Engineering*, *291*(12), 1486–1494. https://doi.org/10.1002/mame.200600204
Nguyen, D., Zhang, X., Jiang, Z. H., Audet, A., Paice, M. G., Renaud, S., & Tsang, A. (2008). Bleaching of Kraft Pulp by A Commercial Lipase: Accessory Enzymes Degrade Hexenuronic Acids. *Enzyme and Microbial Technology*, *43*(2), 130–136. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.11.012
Nierstrasz, V. A. (2009). Enzyme Surface Modification of Textiles. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 139–163). Woodhead Publishing Limited.
Nierstrasz, V. A., Van Langenhove, L., Kiekens, P., Donelli, I., Freddi, G., Smet, P., & Poelman, D. (2009). Biotechnological Modification and Functionalisation of Polyester Surfaces. *AUTEX 2009 World Textile Conference*, 271–273.
Nimchua, T., Eveleigh, D. E., Sangwatanaroj, U., & Punnapayak, H. (2008). Screening of Tropical Fungi Producing Polyethylene Terephthalate- Hydrolyzing Enzyme for Fabric Modification. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, *35*(8), 843–850. https://doi.org/10.1007/s10295-008-0356-3
Nimchua, T., Punnapayak, H., & Zimmermann, W. (2007). Comparison of The Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate Fibers by A Hydrolase from Fusarium oxysporum LCH I and Fusarium solani f. sp. pisi. *Biotechnology Journal*, *2*(3), 361–364. https://doi.org/10.1002/biot.200600095
O'Neill, A., Araújo, R., Casal, M., Guebitz, G., & Cavaco-Paulo, A. (2007). Effect of The Agitation on The Adsorption and Hydrolytic Efficiency of Cutinases on Polyethylene Terephthalate Fibres. *Enzyme and Microbial Technology*, *40*(7), 1801–1805. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.02.012
O'Neill, A., & Cavaco-Paulo, A. (2004). Monitoring Biotransformations in Polyesters. *Biocatalysis and Biotransformation*, *22*(5/6), 353–356. https://doi.org/10.1080/10242420400025760
Okamura-Matsui, T., Tomoda, T., Fukuda, S., & Ohsugi, M. (2003). Discovery of Alcohol Dehydrogenase from Mushrooms and Application to Alcoholic Beverages. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, *23*(2–6), 133–144. https://doi.org/10.1016/S1381-1177(03)00079-1
Olsson, M. H. M., Parson, W. W., & Warshel, A. (2006). Dynamical Contributions to Enzyme Catalysis: Critical Tests of A Popular Hypothesis. *Chemical Reviews*, *106*(5), 1737–1756. https://doi.org/10.1021/cr040427e
Oluoch, R. K., Welander, U., Andersson, M. M., Mulaa, J. F., Mattiasson, B., & Hatti-Kaul, R. (2006). Hydrogen Peroxide Degradation by Immobilized Cells of Alkaliphilic Bacillus halodurans. *Biocatalysis and Biotransformation*, *24*(3), 215–

222. https://doi.org/10.1080/10242420600662669
Omastová, M., & Pionteck, J. (2016). Effect of Antistatic Agents on Some Properties of Compounded Materials. Içinde J. Pionteck & G. Wypych (Ed.), *Handbook of Antistatics* (2. baskı, ss. 149–158). ChemTec Publishing.
Onar, N., & Sarıışık, M. (2005). Use of Enzymes and Chitosan Biopolymer in Wool Dyeing. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, *13*(1), 54–59.
Öner, E., & Sahinbaskan, B. Y. (2011). A New Process of Combined Pretreatment and Dyeing: REST. *Journal of Cleaner Production*, *19*(14), 1668–1675. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.05.008
Opwis, K., Knittel, D., Kele, A., & Schollmeyer, E. (1999). Enzymatic Recycling of Starch-Containing Desizing Liquors. *Starch*, *51*(10), 348–353. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199910)51:10<348::AID-STAR348>3.0.CO;2-K
Opwis, K., Knittel, D., Schollmeyer, E., Hoferichter, P., & Cordes, A. (2008). Simultaneous Application of Glucose Oxidases and Peroxidases in Bleaching Processes. *Engineering in Life Sciences*, *8*(2), 175–178. https://doi.org/10.1002/elsc.200720237
Pang, K., Kotek, R., & Tonelli, A. (2006). Review of Conventional and Novel Polymerization Processes for Polyesters. *Progress in Polymer Science*, *31*(11), 1009–1037. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008
Panke, S., Held, M., & Wubbolts, M. (2004). Trends and Innovations in Industrial Biocatalysis for The Production of Fine Chemicals. *Current Opinion in Biotechnology*, *15*(4), 272–279. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2004.06.011
Pasquet, V., Behary, N., & Perwuelz, A. (2014). Environmental Impacts of Chemical/Ecotechnological/Biotechnological Hydrophilisation of Polyester Fabrics. *Journal of Cleaner Production*, *65*, 551–560. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.052
Paul, R. (2015). Functional Finishes for Textiles: An Overview. Içinde R. Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (ss. 1–14). Woodhead Publishing.
Paul, R., & Genescà, E. (2013). The Use of Enzymatic Techniques in the Finishing of Technical Textiles. Içinde M. L. Gulrajani (Ed.), *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles* (ss. 177–198). Woodhead Publishing.
Pearson, N. L. (1933). Neps and Similar Imperfections in Cotton. *USDA Technical Bulletin*, *396*(23), 1–19. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004
Pelley, J. W. (2012). Structure and Properties of Biologic Molecules. Içinde *Elsevier's Integrated Review Biochemistry* (2., ss. 7–18). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-07446-9.00002-7
Penczek, S., & Slomkowski, S. (1989). Cationic Ring-opening Polymerization: Cyclic Esters. Içinde G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, & P. Sigwalt (Ed.), *Comprehensive Polymer Science:The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers - Chain Polymerization, Vol.3* (1. baskı, ss. 813–823). Pergamon Press.
Pereira, L., Bastos, C., Tzanov, T., Cavaco-Paulo, A., & Guebitz, G. M. (2005). Environmentally Friendly Bleaching of Cotton Using Laccases. *Environmental Chemistry Letters*, *3*(2), 66–69. https://doi.org/10.1007/s10311-005-0004-3
Pinar, A., Oleksiewicz, I., & Wróbel, S. (2014). Assessment of The Electrostatic Properties of Polyester Knitted Fabrics Containing Carbon Fibres After Enzymatic

Modification for The Improving of Hygroscopic Properties. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, *3*(105), 84–90.

Preša, P., & Tavčer, P. F. (2009). Low Water and Energy Saving Process for Cotton Pretreatment. *Textile Research Journal*, *79*(1), 76–88. https://doi.org/10.1177/0040517508092019

Punekar, N. S. (2018a). On Enzyme Nomenclature and Classification. Içinde *Enzymes:Catalysis, Kinetics and Mechanisms* (ss. 33–42). Springer Nature Singapore Pte Ltd.

Punekar, N. S. (2018b). Quantification of Catalysis and Measures of Enzyme Purity. Içinde *Enzymes:Catalysis, Kinetics and Mechanisms* (ss. 143–154). Springer Nature Singapore Pte Ltd.

Rawal, A., & Mukhopadhyay, S. (2014). Melt Spinning of Synthetic Polymeric Filaments. Içinde D. Zhang (Ed.), *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers* (ss. 75–99). Woodhead Publishing Limited. https://doi.org/10.1533/9780857099174.2.75

Rebollar, E., Pérez, S., Hernández, M., Domingo, C., Martín, M., Ezquerra, T. A., García-Ruiz, J. P., & Castillejo, M. (2014). Physicochemical Modifications Accompanying UV Laser Induced Surface Structures on Poly(ethylene terephthalate) and Their Effect on Adhesion of Mesenchymal Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(33), 17551–17559. https://doi.org/10.1039/c4cp02434f

Reddy, N. S., Nimmagadda, A., & Sambasiva Rao, K. R. S. (2003). An Overview of The Microbial α-Amylase Family. *African Journal of Biotechnology*, *2*(12), 645–648.

Rees, W. H. (1946). The Protective Value of Clothing. *Journal of the Textile Institute*, *37*, 132–153.

Reis, C. Z., Fogolari, O., Oliveira, D., de Souza, S. M., & de Souza, A. A. (2017). Bioscouring and Bleaching of Knitted Cotton Fabrics in One-Step Process Using Enzymatically Generated Hydrogen Peroxide. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *95*(11), 2048–2055. https://doi.org/10.1002/cjce.22891

Ribitsch, D., Acero, E. H., Greimel, K., Dellacher, A., Zitzenbacher, S., Marold, A., Rodriguez, R. D., Steinkellner, G., Gruber, K., Schwab, H., & Guebitz, G. M. (2012). A New Esterase from Thermobifida halotolerans Hydrolyses Polyethylene Terephthalate (PET) and Polylactic Acid (PLA). *Polymers*, *4*(1), 617–629. https://doi.org/10.3390/polym4010617

Ribitsch, D., Acero, E. H., Greimel, K., Eiteljoerg, I., Trotscha, E., Freddi, G., Schwab, H., & Guebitz, G. M. (2012). Characterization of A New Cutinase from Thermobifida alba for PET-Surface Hydrolysis. *Biocatalysis and Biotransformation*, *30*(1), 2–9. https://doi.org/10.3109/10242422.2012.644435

Riccardi, C., Barni, R., Selli, E., Mazzone, G., Massafra, M. R., Marcandalli, B., & Poletti, G. (2003). Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) Fibers Induced by Radio Frequency Air Plasma Treatment. *Applied Surface Science*, *211*(1), 386–397. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00265-4

Rieckmann, T., & Völker, S. (2003). Poly(ethylene Terephthalate) Polymerization – Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design. Içinde J. Scheirs & T. E. Long (Ed.), *Modern Polyesters:Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* (ss. 31–116). John Wiley & Sons Ltd.

Robles, A., Lucas, R., De Cienfuegos, G. A., & Gálvez, A. (2000). Phenol-Oxidase (Laccase) Activity in Strains of The Hyphomycete Chalara Paradoxa Isolated from Olive Mill Wastewater Disposal Ponds. *Enzyme and Microbial Technology*, *26*(7),

484–490. https://doi.org/10.1016/S0141-0229(99)00197-0
Ronkvist, Å. M., Xie, W., Lu, W., & Gross, R. A. (2009). Cutinase-Catalyzed Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, *42*(14), 5128–5138. https://doi.org/10.1021/ma9005318
Roy Choudhury, A. K. (2011a). Dyeing of Synthetic Fibres. Içinde M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Principles, Processes and Types of Dyes Volume 2: Application of Dyes* (ss. 40–128). Woodhead Publishing.
Roy Choudhury, A. K. (2011b). Pre-treatment and Preparation of Textile Materials Prior to Dyeing. Içinde M. Clark (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1: Principles, Processes and Types of Dyes* (ss. 64–149). Woodhead Publishing.
Roy Choudhury, A. K. (2014). Coloration of Cationized Cellulosic Fibers— A Review. *AATCC Journal of Research*, *1*(3), 11–19. https://doi.org/10.14504/ajr.1.3.2
Roy Choudhury, A. K. (2017). Sustainable Chemical Technologies for Textile Production. Içinde S. S. Muthu (Ed.), *Sustainable Fibres and Textiles* (ss. 267–322). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102041-8.00010-X
Sadov, F. I., Korchagin, M. V., & Matetskii, A. I. (1978). The Action of Physical and Chemical Agents on Cellulose. Içinde *Chemical Technology of Fibrous Materials* (English ed, ss. 30–44). Mir Publishers.
Saeki, K., Ozaki, K., Kobayashi, T., & Ito, S. (2007). Detergent Alkaline Proteases: Enzymatic Properties, Genes, and Crystal Structures. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *103*(6), 501–508. https://doi.org/10.1263/jbb.103.501
Sakai, T., Sakamoto, T., Hallaert, J., & Vandamme, J. (1993). Pectin, Pectinase, and Protopectinase: Production, Properties, and Applications. Içinde S. Neidleman & A. I. Laskin (Ed.), *Advances in Applied Microbiology* (C. 39, ss. 213–294). Academic Press, Inc.
Sakamoto, T., & Sakai, T. (1994). Protopectinase-T: A Rhamnogalacturonase able to Solubilize Protopectin from Sugar Beet. *Carbohydrate Research*, *259*(1), 77–91. https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)84199-3
Samanta, A. K., Konar, A., Ghosh, D., & Acharya, S. (2003). Effect of Solvent Pretreatment and Selective Dye Bath Additives on Physical Properties and Dyeing Behaviour of Microdenier Polyester Fabric. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, *28*(3), 312–321.
Sangwatanaroj, U., Choonukulpong, K., & Ueda, M. (2003). Cotton Scouring with Pectinase and Lipase/Protease/Cellulase. *AATCC Review*, *3*(5), 17–20.
Sarıışık, M. (2001). Enzimler Hakkında Genel Bilgi. Içinde *Tekstil Terbiye İşletmelerinde Enzimler* (1. baskı, ss. 1–29). Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayın Bürosu.
Sawada, K., Tokino, S., & Ueda, M. (1998). Bioscouring of Cotton with Pectinase Enzyme in A Non-Aqueous System. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, *114*(12), 355–359. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1998.tb01937.x
Schnell, S., & Turner, T. E. (2004). Reaction Kinetics in Intracellular Environments with Macromolecular Crowding: Simulations and Rate Laws. *Progress in Biophysics & Molecular Biology*, *85*(2–3), 235–260. https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2004.01.012
Seventekin, N. (2011). Poliester Lifleri. Içinde *Kimyasal Lifler* (ss. 52–69). Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi.
Seventekin, N. (2012). Selüloz Liflerinin Kimyasal Yapısı ve Kimyasal Özellikleri. Içinde *Tekstil Kimyası* (ss. 4–30). Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri.

Sheikh, J., & Bramhecha, I. (2019). Enzymes for Green Chemical Processing of Cotton. Içinde Shahid-ul-Islam & B. S. Butola (Ed.), *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* (ss. 135–160). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00006-X

Sherman, L. M. (1995). Get Ready for PEN blow molding. *Plastics Technology*, *41*(5), 55–58.

Shimizu, J., Okui, N., Imai, Y., Nishide, S., & Takaku, A. (1983). Polymorphic Structure and Physical Properties of the Polyester/Ether Poly (ethylene-1,2-diphenoxyethane-p,p dicarboxylate). *Journal of Polymer Science:Polymer Physics Edition*, *21*(2), 275–284. https://doi.org/10.1002/pol.1983.180210209

Shukla, S. R. (2007). Pollution Abatement and Waste Minimisation in Textile Dyeing. Içinde R. M. Christie (Ed.), *Environmental Aspects of Textile Dyeing* (ss. 116–148). Woodhead Publishing Limited. https://doi.org/10.1533/9781845693091.116

Silva, C., Cavaco-Paulo, A. M., & Fu, J. J. (2015). Enzymatic Biofinishes for Synthetic Textiles. Içinde Roshan Paul (Ed.), *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection* (1. baskı, ss. 153–191). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857098450.1.153

Silva, C., Cavaco-Paulo, A., & Nierstrasz, V. A. (2010). Enzymatic Hydrolysis and Modification of Core Polymer Fibres for Textile and Other Applications. Içinde V. A. Nierstrasz & A. Cavaco-Paulo (Ed.), *Advances in Textile Biotechnology* (ss. 77–97). Woodhead Publishing Limited.

Silva, C., Da, S., Silva, N., Matamá, T., Araújo, R., Martins, M., Chen, S., Chen, J., Wu, J., Casal, M., & Cavaco-Paulo, A. (2011). Engineered Thermobifida fusca Cutinase with Increased Activity on Polyester Substrates. *Biotechnology Journal*, *6*(10), 1230–1239. https://doi.org/10.1002/biot.201000391

Silva, C. M., Carneiro, F., O'Neill, A., Fonseca, L. P., Cabral, J. S. M., Guebitz, G., & Cavaco-Paulo, A. (2005). Cutinase - A new Tool for Biomodification of Synthetic Fibers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, *43*(11), 2448–2450. https://doi.org/10.1002/pola.20684

Sim, Y. C., Lee, S. G., Lee, D. C., Kang, B. Y., Park, K. M., Lee, J. Y., Kim, M. S., Chang, I. S., & Rhee, J. S. (2000). Stabilization of Papain and Lysozyme for Application to Cosmetic Products. *Biotechnology Letters*, *22*(2), 137–140. https://doi.org/10.1023/A:1005670323912

Södergård, A. (2004). Perspectives on Modification of Aliphatic Polyesters by Radiation Processing. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, *19*(6), 511–525. https://doi.org/10.1177/0883911504048376

Soetaert, W., & Vandamme, E. J. (2010). The Scope and Impact of Industrial Biotechnology. Içinde W. Soetaert & E. J. Vandamme (Ed.), *Industrial Biotechnology: Sustainable Growth and Economic Success* (1. baskı, ss. 1–16). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/9783527630233.ch

Souza, P. M. D., & Magalhães, P. D. O. E. (2010). Application of Microbial α-Amylase in Industry - A Review. *Brazilian Journal of Microbiology*, *41*(4), 850–861. https://doi.org/10.1590/s1517-83822010000400004

Špička, N., & Tavčer, P. F. (2013). Complete Enzymatic Pre-Treatment of Cotton Fabric with Incorporated Bleach Activator. *Textile Research Journal*, *83*(6), 566–573. https://doi.org/10.1177/0040517512458346

Srivastava, L. M. (2002). Cell Wall, Cell Division,and Cell Growth. Içinde *Plant Growth*

and Development: Hormones and Environment (ss. 23–74). Academic Press.
Stevens, M. P. (1999). Polyesters. Içinde *Polymer Chemistry:An Introduction* (3.edition, ss. 338–360). Oxford University Press.
Taiz, L., & Zeiger, E. (2002). Cell Walls: Structure, Biogenesis, and Expansion. Içinde *Plant Physiology* (3.edition, ss. 313–338). Sinauer Associates, Inc.,Publishers.
Tavčer, P. F. (2012). Low-Temperature Bleaching of Cotton Induced by Glucose Oxidase Enzymes and Hydrogen Peroxide Activators. *Biocatalysis and Biotransformation*, *30*(1), 20–26. https://doi.org/10.3109/10242422.2012.644437
Teeri, T. T. (1997). Crystalline Cellulose Degradation: New Insight into The Function of Cellobiohydrolases. *Trends in Biotechnology*, *15*(5), 160–167. https://doi.org/10.1016/S0167-7799(97)01032-9
Textor, T. (2009). Modification of Textile Surfaces Using the Sol-gel Technique. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 185–213). Woodhead Publishing Limited.
Tian, L., Branford-White, C., Wang, W., Nie, H., & Zhu, L. (2012). Laccase-Mediated System Pretreatment to Enhance The Effect of Hydrogen Peroxide Bleaching of Cotton Fabric. *International Journal of Biological Macromolecules*, *50*(3), 782–787. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.11.025
Tobler-Rohr, M. I. (2011). Product Specification Function and Textile Process Technology. Içinde *Handbook of Sustainable Textile Production* (ss. 150–262). Woodhead Publishing Limited.
Todd, M. J., & Gomez, J. (2001). Enzyme Kinetics Determined Using Calorimetry: A General Assay for Enzyme Activity? *Analytical Biochemistry*, *296*(2), 179–187. https://doi.org/10.1006/abio.2001.5218
Toprak, T., & Anis, P. (2017). Combined One-Bath Desizing–Scouring–Depilling Enzymatic Process and Effect of Some Process Parameters. *Cellulose*, *24*(1), 383–394. https://doi.org/10.1007/s10570-016-1095-7
Trotman, E. R. (1970). Cotton and The Chemistry of Cellulose. Içinde *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres* (4.edition, ss. 37–65). Charles Griffin & Co.,Limited.
Turner, S. R., Seymour, R. W., & Smith, T. W. (2003). Cyclohexanedimethanol Polyesters. Içinde *Encyclopedia of Polymer Science and Technology Volume 2* (3. baskı, ss. 127–134). Wiley&Sons Inc. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst002
Tzanov, T., Basto, C., Gübitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2003). Laccases to Improve The Whiteness in A Conventional: Bleaching of Cotton. *Macromolecular Materials and Engineering*, *288*(10), 807–810. https://doi.org/10.1002/mame.200300100
Tzanov, T., Calafell, M., Guebitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2001). Bio-Preparation of Cotton Fabrics. *Enzyme and Microbial Technology*, *29*(6–7), 357–362. https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00388-X
Tzanov, T., Costa, S. A., Gübitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2002). Hydrogen Peroxide Generation with Immobilized Glucose Oxidase for Textile Bleaching. *Journal of Biotechnology*, *93*(1), 87–94. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00386-8
Tzanov, T., Costa, S., Guebitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2001). Effect of Temperature and Bath Composition on The Dyeing of Cotton with Catalase-Treated Bleaching Effluent. *Coloration Technology*, *117*(3), 166–170. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00057.x
Udhayamarthandan, S., & Srinivasan, J. (2019). Integrated Enzymatic and Chemical Treatment for Single-Stage Preparation of Cotton Fabrics. *Textile Research Journal*,

89(19–20), 3937–3948. https://doi.org/10.1177/0040517518824845
Ünal, H. I., Inegöllü, C., & Şanli, O. (2003). Graft Copolymerization of n-Vinylimidazole on Poly(ethylene terephthalate) Fibers in a Swelling Solvent Using Azobisisobutyronitrile as Initiator. *Turkish Journal of Chemistry*, *27*(3), 403–415.
Urbaniak-Domagala, W. (2019). Electrical Properties of Polyesters. Içinde K. Alam (Ed.), *Electrical and Electronic Properties of Materials* (ss. 35–57). InTechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.78612
Valeika, V., Beleška, K., Valeikiene, V., & Kolodzeiskis, V. (2009). An Approach to Cleaner Production: from Hair Burning to Hair Saving Using A Lime-free Unhairing System. *Journal of Cleaner Production*, *17*(2), 214–221. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.010
Van der Sliujs, M., & Hunter, L. (1999). Neps in Cotton Lint. *Textile Progressess*, *28*(4), 1–47. https://doi.org/10.1080/00405169908688875
Vertommen, M., Nierstrasz, V., van der Veer, M., & Warmoeskerken, M. (2005). Enzymatic Surface Modification of Poly (ethylene terephthalate). *Journal of Biotechnology*, *120*(4), 376–386. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.06.015
Vigneswaran, C., Ananthasubramanian, M., & Kandhavadivu, P. (2014a). Bioprocessing of Natural Fibres. Içinde *Bioprocessing of Textiles* (ss. 53–188). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Vigneswaran, C., Ananthasubramanian, M., & Kandhavadivu, P. (2014b). Enzyme Technology. Içinde *Bioprocessing of Textiles* (1. baskı, ss. 1–22). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Vigneswaran, C., Ananthasubramanian, M., & Kandhavadivu, P. (2014c). Industrial Enzymes. Içinde *Bioprocessing of Textiles* (ss. 23–52). Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.
Vigo, T. (1994). Preparatory Processes. Içinde *Textile Processing and Properties: Preparation, Dyeing, Finishing and Performance* (ss. 1–51). Elsevier Science B.V.
Villà, J., Štrajbl, M., Glennon, T. M., Sham, Y. Y., Chu, Z. T., & Warshel, A. (2000). How Important Are Entropic Contributions to Enzyme Catalysis? *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *97*(22), 11899–11904. https://doi.org/10.1073/pnas.97.22.11899
Wang, J. (2009). Surface Modification of Textiles by Aqueous Solutions. Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 269–295). Woodhead Publishing Limited.
Wang, Q., Fan, X., Hua, Z., Gao, W., & Chen, J. (2007). Degradation Kinetics of Pectins by An Alkaline Pectinase in Bioscouring of Cotton Fabrics. *Carbohydrate Polymers*, *67*(4), 572–575. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.031
Wei, Q., Xu, Y., & Wang, Y. (2009). Textile Surface Functionalization by Physical Vapor Deposition (PVD). Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 58–90). Woodhead Publishing Limited.
Wilson, J. I. B. (2009). Textile Surface Functionalisation by Chemical Vapour Deposition (CVD). Içinde Q. Wei (Ed.), *Surface Modification of Textiles* (ss. 126–138). Woodhead Publishing Limited.
Xu, W., & Liu, X. (2003). Surface Modification of Polyester Fabric by Corona Discharge Irradiation. *European Polymer Journal*, *39*(1), 199–202. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00169-6
Yachmenev, V. G., Bertoniere, N. R., & Blanchard, E. J. (2001). Effect of Sonication on Cotton Preparation with Alkaline Pectinase. *Textile Research Journal*, *71*(6), 527–

533. https://doi.org/10.1177/004051750107100610
Ye, R., Wang, Q., Fan, X., Yu, Y., Yuan, J., & Wang, P. (2013). A New Model Substrate for Cutinase Hydrolyzing Polyethylene Terephthalate. *Fibers and Polymers*, *14*(7), 1128–1133. https://doi.org/10.1007/s12221-013-1128-x
Yonghua, L., & Hardin, I. R. (1998). Treating Cotton with Cellulases and Pectinases: Effects on Cuticle and Fibre Properties. *Textile Research Journal*, *68*(9), 671–679.
Yoon, M. Y., Kellis, J., & Poulose, A. J. (2002). Enzymatic Modification of Polyester. *AATCC Review*, *2*(6), 33–36.
Zhang, J., Wang, X., Gong, J., & Gu, Z. (2004). A study on The Biodegradability of Polyethylene Terephthalate Fiber and Diethylene Glycol Terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science*, *93*(3), 1089–1096. https://doi.org/10.1002/app.20556
Žilinskas, P. J., Lozovski, T., Jankauskas, V., & Jurkšus, J. (2013). Electrostatic Properties and Characterization of Textile Materials Affected by Ion Flux. *Materials Science*, *19*(1), 61–66. https://doi.org/10.5755/j01.ms.19.1.3828

EKLER

EK 1: Enzimler

Adı	Türü	Firma
Stick Away®	Lipaz	Novozymes
Lipex®Evity 100L	Lipaz	Novozymes
NS 591019	Kutinaz	Novozymes
Porcine Liver Esterase (E3019)	Esteraz	Sigma Aldrich
Rhizopus Oryzae (79208)	Esteraz	Sigma Aldrich
Segazyme 3D	Amilaz	Sözal Kimya
Rucolase®PTZ	Pektinaz	Rudolf-Duraner
Rucolase®CAE	Selülaz	Rudolf-Duraner
Segazym SAP Liq.	Katalaz	Sözal Kimya

EK 2: Boyarmaddeler

Boyarmadde uygulama sınıfı	Ticari adı
Reaktif	Kimsoline Kırmızı K-BD
	Corafix Kırmızı ME4BP
	Drimaren®Mavi HF-RL
	Novacron®Mavi EC-R
	Everzol®Mavi Lx
Direkt	Everdirect®Supra Red BWS
Asit, reaktif, 1: 2 metal kompleks karışımı	Lanaset®Kırmızı 2B
Asit	Tectilon Mavi 4R-01
Bazik	Maxilon®Red GRL
Dispers	Terasil®Blue BGE-01

EK 3: Yöntemler

Yöntemler	Kumaş
1.Enzimatik mod. + boyama	PET, CDPET, Pamuk
2.Enzimatik mod. + kitosan aplikasyonu + boyama	PET, CDPET, Pamuk
3.Farklı ön işlemler / kitosan aplikasyonu + boyama	PET/CO
4.Polimer ile modifikasyon + boyama	PET