

Araştırma Makalesi / Research Article

**NAYLON/PAMUK KARIŞIMI KUMAŞLARIN TEK BANYOLU
BOYANABİLİRLİĞİNİ SAĞLAMADA KITOSANLA KİMYASAL
MODİFİKASYONUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Rıza ATAV^{1*}
Selma SOYSAL²
Erkan ÇAĞLAR²
Fatma YILDIZ²

¹Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Çorlu-Tekirdağ, Türkiye
²Gülle Entegre Tekstil İşletmeleri, Ergene 2 OSB-Tekirdağ, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 31.05.2021

Kabul Tarihi / Accepted: 17.02.2022

ÖZ: Bu çalışmada, naylon/pamuk karışımı kumaşların tek banyo tek adımlı olarak boyanabilmesi için her iki lif komponentinin tek bir boyarmadde ile boyanabilir hale getirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla kitosan ile katyonikleştirme yoluyla liflerin her ikisinin anyonik karakterli boyalarla boyanabilir hale getirilmesi hedeflenmiştir. Fulardda yapılan kitosan uygulamaları sadece çapraz bağlayıcı ve çapraz bağlayıcı + kitosan kullanılarak iki farklı şekilde yapılmıştır. Ardından işlemleri ve işlemsiz kumaş numuneleri değişik boya sınıflarıyla (yün reaktifi, pamuk reaktifi, 1:2 metal kompleks) boyanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda yün reaktifinin yanı sıra hem naylonu afiniteli 1:2 metal kompleks boya hem de pamuğa afiniteli pamuk reaktifi ilavesi durumunda ön ve arka yüzlerin hem derinlik hem nüans olarak aynı seviyeye gelmesi sağlanabilmiştir. Laboratuvar ölçekli çalışmalardan elde edilen optimum sonuçlar işletme koşullarında da denenmiş ve renk ve yıkama, su, ter ve ışık haslıkları açısından tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Ancak özellikle yaş sürtme haslıklarının düşük olması ve kumaşta yer yer düzensizlik problemlerinin olması kitosan ile kimyasal modifikasyon işlemlerinin, laboratuvar ölçekli çalışmalarda başarılı sonuç vermesine karşın, işletmede üretim koşullarında kullanılabilmesinin bazı güçlükler içerdiğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Naylon/Pamuk, tek banyolu boyama, kitosan, renk, haslık

**THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION
WITH CHITOSAN TO PROVIDE SINGLE BATH DYEABILITY
OF NYLON / COTTON BLEND FABRICS**

ABSTRACT: In this study, it was aimed to make each fiber components dyeable with a single dyestuff so that nylon / cotton blend fabrics can be dyed in the same bath. For this purpose, it was aimed to make each of these fibers dyeable with anionic dyes by cationization with chitosan. The chitosan applications made in foulard were made in two different ways using only cross-linking resin and cross-linking resin + chitosan. Then, treated and untreated fabric samples were dyed with different dye classes (wool reactive, cotton reactive, 1:2 metal complex). As a result of the trials, it was ensured that both the depth and nuance of the front and back sides of the fabric were same in the case of adding 1: 2 metal complex dye having affinity to the nylon and cotton reactive dye having affinity to cotton in addition to the wool reactive. Optimum results obtained from laboratory scale studies were also tested in mill conditions and satisfactory results were obtained in terms of color and washing, water, perspiration and light fastness values. However, it has been revealed that the wet rubbing fastness values are low and there are unevenness problems in the dyed fabric. For this reason, it is important to note that, even if chemical modification process with chitosan have been successful in laboratory-scale studies, this process have some limitations for being used in large scale production in mill conditions.

Key words: Nylon/Cotton, single bath dyeing, chitosan, color, fastness

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** ratav@nku.edu.tr

DOI: <https://doi.org/10.7216/1300759920222912502>

www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde artan tüketici beklentilerini karşılamak çoğu zaman tek bir lif ile mümkün olmadığından karışım kumaşlara ihtiyaç duyulmaktadır [1]. İki veya daha fazla lif kullanılarak üretilen karışımlar tekstil endüstrisi için büyük öneme sahiptir. Bu ürünler tek bir lifle elde edilemeyecek istenen özellikleri sağlayabilmektedir [2]. Dolayısıyla giysinin giyim konforunu optimize etmek ve aynı zamanda moda endüstrisine yenilikçi trendler getirmek için karışımlar tüketicilerin giderek artan taleplerini karşılamada anahtar kelime olmuştur [1]. Poliester (PES) lifi içeren karışımlar çok daha yaygın olmakla birlikte, Naylon/Pamuk (PA/CO) karışımları oldukça geniş ölçüde üretilen kumaşlardır. PA/CO karışımlarında naylon kısmı çabuk kuruma ve form stabilitesi özellikleri kazandırırken, pamuk kısmı ise ter ve su emicilik ile tutum açısından kumaşa değer kazandırmaktadır [2]. PA/CO karışımları gömlek, hafif takım kumaşları ve elbiselik kumaşlar, çözücü poliamid atkısı viskon olan spor giysileri, pamuk tabanlı ve poliamid havlı döşemelik dokuma kumaşlar vb. alanlarda kullanılmaktadır [3].

Boya teknolojilerinin karışım boyamacılığının kompleks bir konu olduğunu dikkate almaları gerekmektedir [2]. Karışım kumaşlarında istenilen renk tonunu tutturmak çok önemlidir. Burada en önemli sorun karışımı oluşturan komponentlerin aynı tonda boyanabilmesidir. PA/CO karışımları çektirme veya emdirme yöntemine göre boyanabilmektedir. Örme kumaşlarda çektirme yöntemi daha yaygın olup, bu karışımlar tek banyolu veya iki banyolu yöntemlerle boyanabilmektedir [1].

PA/CO karışımlarının tek banyo tek adımlı olarak boyanabilmesi için bazı seçilmiş direkt, küp veya reaktif boyarmaddelerle boyanması gibi imkânlar olsa da boyaların çok sınırlı ve bazılarının pahalı olması gibi dezavantajla söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada PA/CO karışımı kumaşların tek banyo tek adımlı olarak boyanabilmesi için her iki lif komponentinin tek bir boyarmadde ile boyanabilir hale getirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla kitosan ile katyonikleştirme yoluyla liflerin her ikisinin anyonik boyalarla boyanabilir hale getirilmesi hedeflenmiştir.

PA/CO karışımı kumaşların boyanabilirliğini geliştirmek üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlı olup aşağıda bunlardan bazıları özetlenmektedir.

Ibrahim ve ark. Poliamid-6 / pamuk karışımı kumaşı, çapraz bağlayıcı olarak sitrik asit (30 g/L), akrilat binder (10 g/L), katalizör olarak Na-hipofosfit (6 g/L) kullanarak bazik boya veya pigment renklendirici (15 g/L) varlığında pad-dry-termofiksaj tekniği (Alınan flotte: %80, kurutma: 80 °C / 5 dk. ve fiksaj: 180 °C / 2 dk.) ile modifiye etmişlerdir. İşlem gören kumaş numunelerinin kombine modifikasyon ve boyama işlemi, renklenme anlamında önemli bir gelişmenin yanı sıra UV-B koruması ve antibakteriyel aktivite gibi fonksiyonel özelliklerde dikkate değer bir gelişme sağlamıştır [4].

Molla ve ark. katyonikleştirme işleminin pamuk ve poliamid kumaşların anyonik boya alımı üzerine etkisini ayrı ayrı incelemiştir. Çalışmada çeşitli ticari ürünler kullanılmış olup katyonikleştirme ön işlemi uygulandığında hem pamuk hem poliamid

için boyama verimi ve haslıkların iyileştiğini saptamışlardır. Ayrıca katyonikleştirilmiş pamuk üzerinde asit boyaları ile elde edilen haslık değerlerinin poliamid ile benzer olduğu bulunmuştur [5].

Iqbal ve ark. yaptıkları çalışmada, PA/CO karışımı kumaşların direkt ve asit boyalar kullanılarak tek bir banyoda boyanmasını amaçlamışlardır. PA/CO karışımı kumaştaki selüloz, selüloza pozitif yük vermek için katyonize edici ajan olarak 3-klor-2-hidroksipropil tri-metil amonyum klorür (CHPTAC) kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş karışım kumaşları, çektirme yöntemi ile kumaş ağırlığına göre yüzde 0,5, 1, 2, 4 ve 6'lık çeşitli konsantrasyonlarda direkt ve asit boya ile tek bir banyoda boyanmıştır. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş kumaşların boyanması, renk verimi ve yıkamaya, sürtünmeye ve ışığa karşı renk haslığı gibi özellikler ile karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş kumaş, daha yüksek renk verimi ve iyi yıkama haslığı sergilemiştir [6].

Blackburn, Burkinshaw ve Gordon yaptıkları çalışmada, naylon / pamuk karışımı kumaş numunelerini, farklı ön işlem maddeleri kullanarak çektirme yöntemine göre uzun flotte oranında ön işlemden geçirmiş ve ardından birkaç 1:2 metal kompleks asit boyası ile boyamıştır. Mixel FC-ER kullanılarak yapılan ön işlem, en düzgün sonuçları vermiştir. Ön işleme tabi tutulan kumaşlar, işlem görmemiş muadillerine göre mükemmel boya alımı göstermiştir. Ön işleme tabi tutulmuş olan karışım kumaşlarında, pamuk kısmı ile poliamid kısmı arasında renk veya tonda sadece hafif bir farklılık saptanmıştır. Ayrıca iki lif arasında görülen renk farkı ve boyamanın genel renk kuvvetinin, kullanılan ön işlem maddesine bağlı olduğu görülmüştür [7].

Pamuğun iyonik yapısını değiştirmek anyonik boyaların pamuğa afinitesini artırmakta, böylece pamuğun konvansiyonel boya ile boyanması sırasında karşılaşılan çeşitli problemlerin (reaktif boyamada yüksek miktarda tuz gereksinimi, direkt boyaların düşük yıkama haslıkları vb.) üstesinden gelinmesine yardımcı olmaktadır. Katyonikleştirme işlemi, pamuğun zaten kullanılan boya ile boyanabilirliğini artırırken, liflerin asit, metal kompleks gibi boya grupları ile de boyanabilir hale gelmesini sağlamaktadır [8]. Daha yeni tarihli çalışmalarda [9-11] ise katyonikleştirme işleminin kitosan kullanılarak gerçekleştirildiği görülmektedir. Son yıllarda atıkların yeniden değerlendirilmelerinin gündeme gelmesiyle birlikte, kabuklu su ürünleri çürümeye bırakılmak yerine, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle yeniden değerlendirilmekte ve yeni ürünler elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen ürünlerin başında kitin ve başlıca türevi olan kitosan gelmektedir. Kitosanın kimyasal yapısı ise, poli-[b-(1,4)-2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz] seklindedir [12].

Literatürde kitosanla kimyasal modifikasyonun çeşitli liflerin boyanabilirliği üzerine çok sayıda çalışma bulunmasına karşın [13-18], kitosanla kimyasal modifikasyon yoluyla karışım kumaşların tek bir boya ile boyanabilir hale getirilmesine ilişkin yapılan çalışmalar sınırlı olup PA/CO karışımları üzerinde yalnızca bir çalışmaya rastlanmıştır.

Kaliyamoorthi ve Thangavelu naylon/pamuk karışımı kumaşların yüzey özelliklerini değiştirerek asit boya ile tek adımlı boyama

prosesi geliştirmek için çevre dostu bir yöntem olarak atmosferik plazma-nano kitosan işlemi uygulamışlardır. Plazma-kitosan ön işlemi görmüş naylon/pamuk karışımı kumaşın asit boyalar ile tek banyoda boyanabilirliği incelenmiştir. Plazma ile işlem görmüş naylon/pamuk karışımı kumaşın yüzey özellikleri FTIR ile analiz edilmiştir. Hava plazması kullanılarak yüzey aktivasyonu, naylon/pamuk karışımı kumaşta farklı fonksiyonel gruplar oluşmasına yol açmıştır. Plazma-nano kitosan ön işleminin boyama kabiliyeti, haslık ve birkaç fizikokimyasal özellik üzerindeki etkisi araştırılmış ve sonuçlar sunulmuştur. %0,3 kitosan nano-parçacıklarla işlem gören naylon/pamuk numunesinin daha yüksek renk verimi değerlerine, yıkama ve sürtme haslığına sahip olduğu saptanmıştır [19].

Bu çalışmada literatürden farklı olarak 1:2 metal kompleks, yün reaktifi ve pamuk reaktifi boyaları kullanılmıştır. Ön işleminde ise kitosanın liflere bağlanmasında literatürde [20-22] daha önce başka liflerden üretilmiş kumaşlarda denenmiş olan çapraz bağlayıcı kullanımının etkisi incelenmiştir. Bunun ötesinde sadece laboratuvar ölçekli değil, endüstriyel üretim ölçekli deneme yapılmış olmasının özellikle kitosanın endüstriyel uygulamadaki durumunu göstermek açısından literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

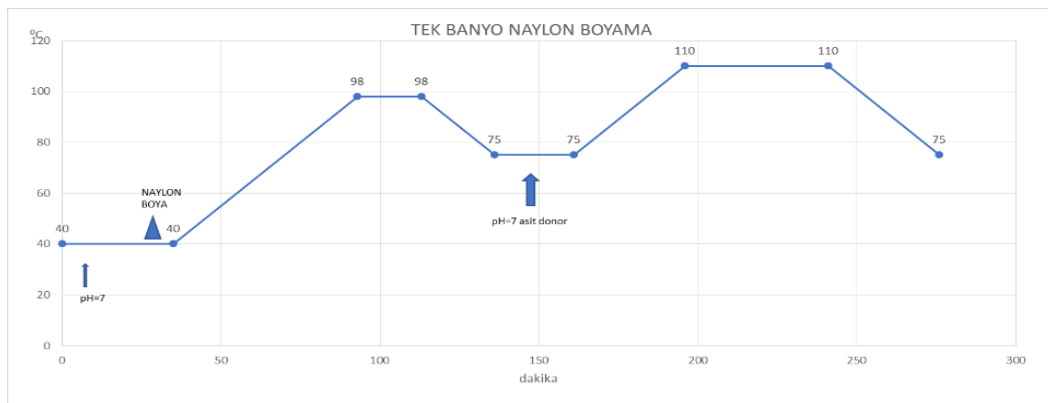
2. MATERYAL VE METOD

Denemelerde boyamaya hazır (kostik-peroksit ile ön işlem görmüş) %50/50 PA/CO karışımı 2 iplik futer örme kumaş kullanılmıştır. Kumaşın bileşimi ön yüzde 150 denye Naylon filament ve 40 denye elastan, arka yüzde Ne 24/1 pamuk ipliği şeklindedir. Denemelerde kullanılan kitosan (Molekül ağırlığı: 200-300 kDa, deasetilasyon derecesi: %90-95) ADAGA A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Ön işlemlerde ayrıca modifiye dimetilol dihidroksi etilen üre esaslı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Boyamalarda boyarmadde olarak pamuk reaktifi (Sumifix Yellow 3RF), yün reaktifi (Lanasol Red CE) ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri (Lanaset Red 2B ve Lanaset Blue 2R, kimyasal olarak anyonik ıslatıcı, egaliz maddesi, sodumklorür, amonyumsülfat ve soda kullanılmıştır.

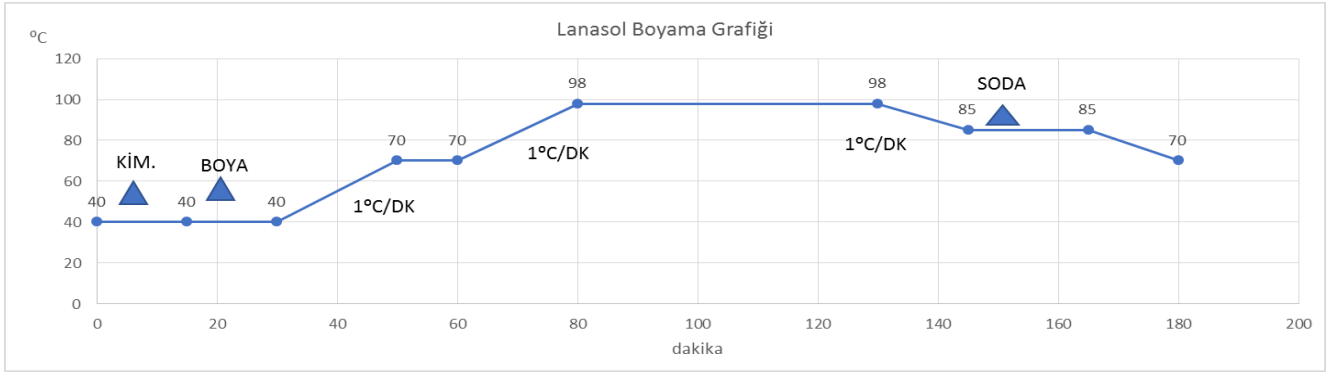
Çalışmada öncelikle kitosan ile çektirme yöntemine göre katyonikleştirme işleminin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kitosan konsantrasyonu (%1-2-4) ve işlem süresi (15-30-45 dk.) parametreleri değiştirilmiştir. Kitosanın çözülmesi %2'lik asetik asit içerisinde yapılmıştır. Denemeler 1:10 flote oranında gerçekleştirilmiştir. Kitosan uygulaması 60 °C'ta gerçekleştirilmiştir. Üretilen deney numuneleri ile işlemsiz numune standart bir reçete ile 1:2 metal kompleks boyarmaddesi (Lanaset Red 2B) kullanılarak %2'lik koyulukta pH 4,5'da (asetik asit ile) boyanmıştır. Boyama sonrası kumaş numuneleri durulamalara tabi tutulmuş, %3 katyonik fiksatorle ard işlem (40°C, pH 5,5, 20 dk.) yapılmış ve kurutulmuştur. Yapılan denemelere ilişkin boyama grafiği Şekil 1'de verilmektedir.

Daha sonra boyarmadde sınıfının etkisini gözlemlemek için yün reaktifleri ile de boyama denemesi yapılmıştır. Bu amaçla kumaş numunesine standart bir reçete ile (%4 Kitosan (%2'lik asetik asit içerisindeki çözeltisi) 60 °C'ta 60 dk. süre ile işlem yapılmış ve ardından işlemsiz ve işlemlili kumaş numuneleri %2 Lanasol Red CE boyarmaddesi ile daha önce Şekil 2'de verilen boyama grafiği ve reçetesine göre boyanmıştır.

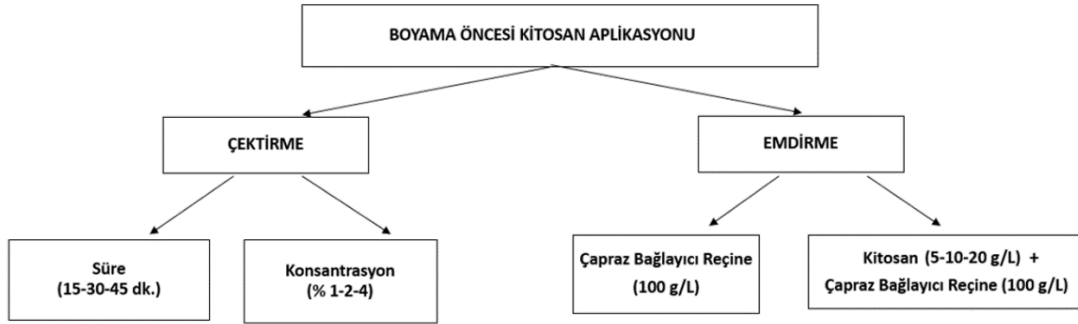
Tek başına kitosan uygulaması ile ilgili yapılan denemeler sonucunda yün reaktif boyalarının daha iyi sonuç verdiği, ancak çektirme yöntemine göre uygulamada yeterli başarının sağlanmadığı görülmüştür. Bunun üzerine kitosanın emdirme yöntemine göre applike edilmesi kararlaştırılmıştır. Fularlarda yapılan kitosan uygulamaları sadece çapraz bağlayıcı ve çapraz bağlayıcı + kitosan kullanılarak iki farklı şekilde yapılmıştır. Denemelerde çapraz bağlayıcı olarak modifiye dimetilol dihidroksi etilen üre esaslı üründen 100 g/L'lik konsantrasyonda kullanılmıştır. Kitosan miktarı ise 5-10-20 g/L olarak seçilmiştir. Kitosanın çözülmesi %2'lik asetik asit içerisinde yapılmıştır. Emdirme yöntemine göre uygulamalar oda sıcaklığında fularlarda (AF: %80) yapılmış ve ardından kumaşlar 130°C'da kurutulmuştur. Ardından işlemlili ve işlemsiz kumaş numuneleri yün reaktif boyasıyla (Lanasol Red CE) %2'lik koyuluklarda Şekil 2'de verilen grafiğe göre boyanmıştır. Buraya kadar anlatılan denemelerin şematik bir özeti Şekil 3'te sunulmaktadır.



Şekil 1. 1:2 metal kompleks boyarmaddelerle boyama grafiği



Şekil 2. Kitosanla katyonikleştirme işlemi sonrası yün reaktifi ile boyama grafiği ve reçetesi (Kimyasal: 0,5 g/L ıslatıcı, 1,5 g/L egaliz maddesi, 10 g/L sodumklorür, 4 g/L amonyumsüfat; 0,5 g/L soda)



Şekil 3. Çeşitli boya sınıflarıyla boyama öncesi pamuklu kumaşların kitosanla kimyasal modifikasyonuna ilişkin deneyler

20 g/L kitosan kullanılan denemede kumaşın ön ve arka yüzünün aynı verimde boyanmasına karşın ön ve arka yüzü arasında nüans farkı olduğu görüldüğünden boyama aşamasında yün reaktifinin yanı sıra 1:2 metal kompleks ve/veya pamuk reaktifi ilavesine ilişkin deneyler yapılmıştır.

Çalışmada son olarak laboratuvarında bulunan optimum koşullardaki ön işlem ve boyamalar işletme koşullarında da denenmiştir. Bu amaçla önce fularlarda 20 g/L kitosan ve 100 g/L çapraz bağlayıcı uygulaması (AF: %80) yapılmış, ardından ramözde (Bruckner) 130 °C'ta kurutulup fikse edilen kumaşlar 25 kg'lık boyama makinesinde (Canlar Makine) Şekil 2'de verilen reçete ve grafiğe göre boyanmıştır. Boyanmış kumaş numunesinin hem ön hem arka yüzünden renk verimi (K/S) ve CIE L*a*b* değerleri ölçülmüş, ayrıca yıkama, sürtme, ter (asidik ve alkali) ve ışık haslığı testleri yapılmıştır.

Numunelere Uygulanan Test ve Analizler

Renk verimi ve CIEL*a*b* değerlerinin tespiti: Boyama sonrası renk verimini tespit edebilmek amacıyla kumaş numunelerinin 400-700 nm'lik spektral bölgede ve maksimum absorpsiyon (minimum remisyon) dalga boyunda spektral fotometre (D 65/10°) kullanılarak %R (remisyon) değerleri ölçülmüştür. Kubelka/Munk formülüne göre renk verimi (K/S) değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

R: Maksimum absorpsiyon dalga boyundaki reflektans değeri

K: Absorpsiyon katsayısı

S: Yayılma katsayısı

Spektral fotometre ile numunelerin ayrıca CIE L*a*b* C*h° değerleri ölçülmüştür.

L*: Açıklık/koyuluk değeri (100: ideal beyaz,0: ideal siyah)

a*: Kırmızılık/yeşillik değeri (+ daha kırmızı, - daha yeşil)

b*: Sarılık/mavilik değeri (+ daha sarı, - daha mavi)

C*: Renk doygunluğu (chroma)

h°: Renk tonu (cinsi) (hue)

Bu değerlerden hareketle aşağıda verilen formüle göre toplam renk farklılığı değeri (ΔE) hesaplanmıştır.

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

ΔE : Standart ile numune (kumaşın ön yüzü ile arka yüzü) arasındaki toplam renk farklılığı değeri

ΔL^* : Açıklık-koyuluk farklılığı

Δa^* : Kırmızı-yeşil farklılığı

Δb^* : Sarı-mavi farklılığı

Çalışmada kullanılan kumaş harmandan karışım olmayıp ön yüz poliamid arka yüz pamuk özel bir konstrüksiyon olduğundan kumaşın ön ve arka yüz yapıları tamamen farklıdır. Bu ise sadece renk ölçümü sonuçları ile karar vermenin yanıltıcı olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, görsel değerlendirme yapılmasına olanak sağlamak amacıyla çalışmada renk ölçüm sonuçlarının yanı sıra kumaş numunelerinin fotoğrafları da yer verilmiştir.

- **Yıkamaya karşı renk haslığı tayini:** Boyanmış numunelerin yıkama haslığı tayini ISO-105 C06 standardına göre yapılmıştır. Yıkama haslığı tayini için bir yüzüne multifiber dikilmiş olan numune, 60 °C'ta 30 dakika süreyle 4 g/L'lik deterjan çözeltisiyle işleme tabi tutulmuştur.

- **Sürtünmeye karşı renk haslığı tayini:** Numunelerin sürtünmeye karşı renk haslığı tayini ISO 105-X12 standardına göre sürtünme test cihazı (crockmeter) ile kuru ve yaş olarak yapılmış ve gri skala ile değerlendirilmiştir. - **Ter haslığı tayini:** Numunelerin ter haslığı tayini TS EN - ISO 105 E04'e göre asidik ve bazik olarak yapılacak ve gri skala ile değerlendirilmiştir.

- **İşığa karşı renk haslığı tayini:** Boyalı numunelerin ışığa karşı renk haslığı tayini TS-1008'e (ISO 105 BO2) göre yapılmış ve mavi skala (1-8 arası değerler, 1: zayıf, 8: mükemmel) değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kitosan ile çektirme yöntemine göre katyonikleştirme işleminin en uygun koşullarını bulmak için kitosan ile lifler arasındaki etkileşimi etkileyebilecek iki faktör olan süre ve konsantrasyon incelenmiştir. Deneme planına göre üretilen deney numuneleri ile işlemsiz numune standart bir reçete ile 1:2 metal kompleks boyarmaddesi (Lanaset Red 2B) kullanılarak %2'lik koyulukta pH 4,5'da (asetik asit ile) boyanmıştır. Elde edilen numunelere ait ön ve arka yüz görünümleri Şekil 4'te, renk ölçümü sonuçları ise Tablo 1'de verilmektedir.



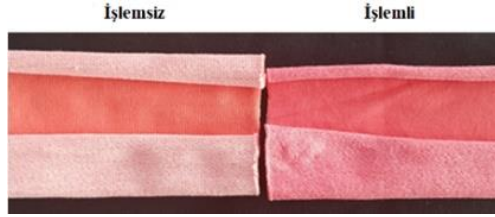
Şekil 4. Farklı koşullarda kitosan ile çektirme yöntemine göre ön işleme tabi tutulmuş ve işlemsiz kumaş numunelerinin 1:2 metal kompleks boyarmadde (Lanaset Red 2B) ile boyama sonrası ön ve arka yüz görünümleri (ön yüz: poliamid, arka yüz: pamuk)

Gerek Şekil 4'te verilen fotoğraflar gerekse de Tablo 1'de verilen renk ölçüm sonuçları (gerek rengin açıklık koyuluğunu gösteren L* değeri, gerek rengin nüansını gösteren a* ve b* değerleri, gerekse renk doygunluğu ve renk cinsi değerleri) incelendiğinde ilk dikkati çeken husus kitosan konsantrasyonu veya süre ne olursa olsun her iki lif komponentinin 1:2 metal kompleks boyarmadde ile aynı renge boyanmasının mümkün olmadığıdır. Her ne kadar kitosan konsantrasyonu artırılarak %4 yapılırsa ön ve arka yüz görünümleri birbirine yaklaşırsa da yine de ön ve arka yüz görünümü aynı olan bir boyama yapmak mümkün olmamaktadır. Tablo 1'de verilen renk verimi değerlerine bakıldığında kitosan ile ön işlem yapılması durumunda kumaşın poliamid yüzünde elde edilen koyuluğun arttığı, yani kitosanla ön işlemin poliamid liflerinin anyonik boya alımını artırdığı görülmektedir. Kitosanla işlem sonucunda lif yüzeyinde yeni katyonik gruplar eklenmiş olacağından liflerin 1:2 metal kompleks gibi anyonik boya alımının artması doğaldır. Literatürde poliamidin kitosanla katyonikleştirme sonrası anyonik boya alımının arttığı belirtilmektedir [19, 23]

Tablo 1. Farklı koşullarda kitosan ile çektirme yöntemine göre ön işleme tabi tutulmuş ve işlemsiz kumaş numunelerinin 1:2 metal kompleks boyarmadde (Lanaset Red 2B) ile boyama sonrası ön ve arka yüzlerine ait renk ölçüm sonuçları (ön yüz: poliamid, arka yüz: pamuk)

Ön İşlem	Kumaş Yüzü	L*	a*	b*	ΔE	C*	h°	K/S	Ön-Arka Yüz % Renk Verimi Farkı
İşlemsiz	Ön	45,54	45,83	15,91	-	48,52	19,15	7,80	91,28
	Arka	69,30	16,77	4,46	39,24	17,35	14,90	0,68	
%2 Kitosan 15'	Ön	44,61	49,87	18,13	-	52,13	20,36	9,56	88,18
	Arka	64,45	23,71	4,08	35,71	24,06	9,76	1,13	
%2 Kitosan 30'	Ön	44,78	46,87	16,60	-	49,72	19,50	8,67	90,08
	Arka	66,83	19,41	4,47	37,25	19,92	12,96	0,86	
%2 Kitosan 45'	Ön	44,41	47,49	17,74	-	50,70	20,48	8,84	85,41
	Arka	63,16	25,51	4,50	31,78	25,93	9,99	1,29	
%1 Kitosan 30'	Ön	44,01	48,22	17,54	-	51,31	19,99	9,87	91,79
	Arka	67,53	18,88	4,34	39,85	19,37	12,94	0,81	
%4 Kitosan 30'	Ön	41,50	49,18	21,30	-	53,60	23,41	12,23	82,26
	Arka	58,63	34,17	7,31	26,73	34,94	12,07	2,17	

1:2 metal kompleks boyarmadde sınıfı ile yapılan denemelerde başarılı sonuç elde edilemeyince boyarmadde sınıfının etkisini gözlemek için yün reaktifleri ile boyama denemesi yapılmasına karar verilmiş ve kumaş numunesine çektirme yöntemine göre kitosanla ön işlem (%4 Kitosan 60°C 60 dk.) yapılmış ve ardından işlemsiz ve işlemlili kumaş numuneleri %2 Lanazol Red CE boyarmaddesi ile boyanmıştır. Elde edilen numunelere ait ön ve arka yüz görüntüleri Şekil 5'te, renk ölçümü sonuçları ise Tablo 2'de verilmektedir.



Şekil 5 Çektirme yöntemine göre kitosanla ön işleme tabi tutulmuş ve işlemsiz kumaş numunelerinin yün reaktifleri ile boyama sonrası ön ve arka yüz görüntüleri (**ön yüz:** poliamid, **arka yüz:** pamuk)

Şekil 5 ve Tablo 2 incelendiğinde katyonikleştirme işlemi sonrası yün reaktifleri ile yapılan boyamada 1:2 metal kompleks boyalara kıyasla daha iyi sonuç alındığı görülmektedir. Zira 1:2 metal kompleks boyalarıyla yapılan boyamalarda ön-arka yüz renk

verimi farkı en iyi %82,26 olarak elde edilebilmişken, yün reaktifinde bu değer %59,31 olmuştur. Kitosan ile ön işlem yapıldığında ön ve arka yüzün renk verimi (K/S) ve açıklık-koyuluk (L*) değerleri birbirine yaklaşmıştır. Ancak toplam renk farklılığı değerlerinden de anlaşılacağı üzere kumaşın ön ve arka yüz görünümünün aynı olması yine sağlanamamıştır. a* ve b* değerleri incelendiğinde kumaşların arka yüzlerinin renginin hem a* hem b* değerinin ön yüze göre oldukça daha küçük olduğu yani rengin nüansının daha az kırmızı (daha yeşil) ve daha az sarı (daha mavi) olduğu söylenebilir. Benzer şekilde arka yüzlerin renginin doygunluk değerleri ön yüze göre daha düşüktür.

Tek başına kitosan uygulaması ile ilgili yapılan denemeler sonucunda yün reaktif boyalarının daha iyi sonuç verdiği, ancak çektirme yöntemine göre uygulamada yeterli başarının sağlanmadığı görülmüştür. Bunun üzerine kitosanın emdirme yöntemine göre applike edilmesi kararlaştırılmıştır. Fularlarda kitosan uygulamaları sadece 100 g/L çapraz bağlayıcı ve 100 g/L çapraz bağlayıcı + 5-10-20 g/L kitosan kullanılarak 4 farklı şekilde yapılmış, ardından işlemlili (4 adet) ve işlemsiz (1 adet) kumaş numuneleri yün reaktif boyasıyla (Lanazol Red CE) %2'lik koyulukta boyanmıştır. Elde edilen numunelere ait ön ve arka yüz görüntüleri Şekil 6'da, renk ölçümü sonuçları ise Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 2. Çektirme yöntemine göre kitosanla ön işleme tabi tutulmuş ve işlemsiz kumaş numunelerinin yün reaktifleri ile boyama sonrası ön ve arka yüzlerine ait renk ölçüm sonuçları (**ön yüz:** poliamid, **arka yüz:** pamuk)

Ön İşlem	Kumaş Yüzü	L*	a*	b*	ΔE	C*	h°	K/S	Ön-Arka Yüz % Renk Verimi Farkı
İşlemsiz	Ön	55,63	53,51	19,84	-	57,07	20,34	5,94	81,65
	Arka	68,38	31,84	5,99	28,70	32,40	10,65	1,09	
İşlemlili	Ön	53,34	54,70	18,92	-	57,88	19,08	7,20	59,31
	Arka	58,10	44,20	7,07	16,53	44,76	9,09	2,93	

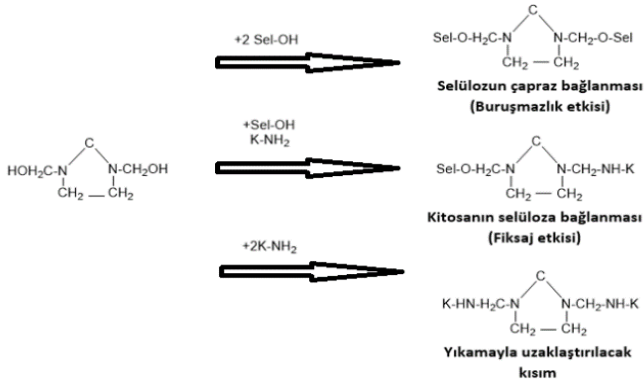


Şekil 6. İşlemsiz, "sadece çapraz bağlayıcı" ve "çapraz bağlayıcı + kitosan" kullanılarak fularlarda yapılan uygulama sonrası yün reaktifleri ile boyanmış kumaş numunelerinin ön ve arka yüz görüntüleri (**ön yüz:** poliamid, **arka yüz:** pamuk)

Tablo 3. İşlemsiz, "sadece çapraz bağlayıcı" ve "çapraz bağlayıcı + kitosan" kullanılarak fularlarda yapılan uygulama sonrası yün reaktifleri ile boyanmış kumaş numunelerinin ön ve arka yüzlerine ait renk ölçüm sonuçları (**ön yüz:** poliamid, **arka yüz:** pamuk)

Ön İşlem	Kumaş Yüzü	L*	a*	b*	ΔE	C*	h°	K/S	Ön-Arka Yüz % Renk Verimi Farkı
İşlemsiz	Ön	55,77	53,66	19,59	-	57,13	20,06	5,81	83,13
	Arka	69,37	30,36	5,86	30,27	30,92	10,93	0,98	
100 g/L Çapraz bağlayıcı	Ön	55,37	54,57	21,37	-	58,60	21,39	6,58	84,95
	Arka	69,59	30,43	6,16	31,88	31,04	11,44	0,99	
5 g/L Kitosan +100 g/L Çapraz bağlayıcı	Ön	52,39	53,89	18,52	-	56,98	18,96	7,55	48,34
	Arka	55,12	46,42	10,55	11,26	47,60	12,81	3,90	
10 g/L Kitosan +100 g/L Çapraz bağlayıcı	Ön	49,91	50,32	15,87	-	52,76	17,50	7,04	32,67
	Arka	51,51	46,95	11,07	6,08	48,24	13,26	4,74	
20 g/L Kitosan +100 g/L Çapraz bağlayıcı	Ön	48,91	50,30	15,48	-	52,63	17,11	7,45	20,67
	Arka	48,50	47,37	11,64	4,85	48,78	13,80	5,91	

Şekil 6 ve Tablo 3 incelendiğinde tek başına çapraz bağlayıcı aplikasyonuna kıyasla çapraz bağlayıcı + kitosan aplikasyonu yapılması durumunda oldukça daha iyi sonuçlar elde edildiği anlaşılmaktadır. Bu durum gerek toplam renk farklılığı değerleri gerekse de kumaşların ön-arka yüz renk verimi farkı (%) değerleri kıyaslandığında açıkça görülebilmektedir. Dolayısı ile kitosan ile ön işlem sırasında asıl etkiyi sağlayan çapraz bağlayıcı değil, kitosanın kendisi olduğu söylenebilir. Burada çapraz bağlayıcı kitosanın pamuğa bağlanmasında bir aracı olarak kullanılmıştır. Denemelerde modifiye dimetilol dihidroksi etilen üre esaslı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Kitosan (H₂N-CH₂-OH), DMDHEU (RNH-CH₂-OX) ile amin, hidroksil veya her iki grup üzerinden bağlanabilmektedir [22]. Bu bifonksiyonel bileşik üç farklı reaksiyon verebilecektir. Bunlardan birincisi her iki grubu da selüloz lifinin fonksiyonel hidroksil grubu ile reaksiyona girerek lif makromolekülleri arasında çapraz bağ oluşturmaktır. İkinci olasılık olarak modifiye dimetilol dihidroksi etilen üre esaslı ürünün her iki grubu da kitosan molekülünün 6. karbon atomuna bağlı primer alkol grubu ile reaksiyona girerek kitosan molekülünü selüloz ile reaksiyona giremeyecek hale getirebilir. Bu durumda kitosan molekülü lif üzerinde yıkamayla uzaklaştırılacak kısım olarak yer alabilir. Üçüncü bir olasılık ise bir taraftan selülozün OH grubu ile diğer taraftan kitosanın NH₂ grubu ile reaksiyona girerek kitosan molekülü selüloza çapraz bağla bağlanmış olur. Tüm bu reaksiyon olasılıkları Şekil 7’de şematize edilmiştir.



Şekil 7. Dimetilol dihidroksi etilen ürenin selüloz ve kitosan ile reaksiyon olasılıkları (Sel-OH: Selüloz, K-NH₂: Kitosan)

Kitosan konsantrasyonunun etkisine bakıldığında ise kitosan konsantrasyonu arttıkça kumaşın ön ve arka yüz görünümü farkının azaldığı söylenebilir. 20 g/L kitosan ile birlikte çapraz bağlayıcı kullanıldığında kumaşın hem pamuk hem naylon kısmının boyandığı ve kırıcılı bir görüntü oluşmadığı anlaşılmaktadır. Yalnız burada şunu belirtmek gerekir ki

Tablo 4. Kitosan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak fulardda yapılan aplikasyon sonrası yün reaktifi ve nüans boyası olarak 1:2 metal kompleks ve pamuk reaktifi kombinasyonu ile boyanmış kumaş numunesinin ön ve arka yüzlerine ait renk ölçüm sonuçları (ön yüz: poliamid, arka yüz: pamuk)

Kumaş Yüzü	L*	a*	b*	ΔE	C*	h°	K/S	Ön-Arka Yüz % Renk Verimi Farkı
Ön	53,52	31,35	13,25	-	34,04	22,92	4,97	19,11
Arka	53,28	31,90	12,42	1,02	34,23	21,27	4,02	

kumaşımız harmandan karışım olmayıp ön yüz poliamid arka yüz pamuk olan özel bir konstrüksiyon olduğundan kumaşın ön ve arka yüz yapıları tamamen farklıdır. Bu ise renk ölçümü sonuçları ile karar vermeyi zorlaştırmaktadır. Burada 20 g/L kitosan ile birlikte çapraz bağlayıcı kullanılmış olan numunenin görsel değerlendirmesinde ön ve arka yüz arasında önemli bir koyuluk farkı olmadığı görülürken renk verimi (K/S) veya açıklık-koyuluk (L*) değerine bakıldığında her ne kadar birbirine oldukça yaklaşmış olsa da ön ve arka yüzün aynı koyulukta olmadığı izlenimi oluşmaktadır. Ancak hem renk ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde hem de görsel değerlendirme yapıldığında kumaşın ön ve arka yüzü arasında nüans farkı olduğu anlaşılmaktadır. a* ve b* değerleri incelendiğinde naylon yüzünde pamuk yüzüne kıyasla hem a* hem de b* değerinin daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum kumaşın naylon yüzünün renginin daha kırmızı ve daha sarı nüanslı olduğunu göstermektedir.

Kumaşların ön ve arka yüzü arasındaki nüans farkını da gidermek amacıyla pamuk kısmı naylon kısmına göre daha mavi (daha az sarı) nüanslı çıktığı için yün reaktifi ile boyama sırasında reçeteye daha ziyade poliamide karşı afinitesi olan mavi renkli 1:2 metal kompleks boya ilavesinin etkisi incelenmiş, ancak halen daha pamuk kısmının naylon kısmına göre daha mavide kaldığı saptanmıştır. Bunun üzerine boyama sırasında yün reaktifinin yanında poliamide afiniteli mavi renkli 1:2 metal kompleks boyarmadde ilavesinin yanı sıra bir de pamuğa afiniteli sarı renkli pamuk reaktifi ilavesi yoluna gidilmiştir. Çeşitli ilave oranlarında yapılan ön denemeler sonucunda %2 Lanazol Red CE + %0,024 Lanaset Blue 2R + %0,066 Sumifix Yellow 3RF kullanılması durumunda Şekil 8’de verilen fotoğraftan ve Tablo 4’te verilen renk ölçümü sonuçlarından görülebileceği üzere kumaşlarda ön ve arka yüz görünümünün aynı olması sağlanabilmiştir.



Şekil 8. Kitosan ve çapraz bağlayıcı kullanılarak fulardda yapılan aplikasyon sonrası yün reaktifi ve nüans boyası olarak 1:2 metal kompleks ve pamuk reaktifi kombinasyonu ile boyanmış kumaş numunesinin ön ve arka yüz görüntüleri (ön yüz: poliamid, arka yüz: pamuk)

Bütün bu çalışmaların ışığı altında PA/CO karışımı kumaşların çapraz bağlayıcı varlığında kitosanla aplikasyon sonrası yün reaktifinin yanı sıra nüans boyası olarak 1:2 metal kompleks boyası ve pamuk reaktif verilmesi durumunda tek banyo tek adımlı olarak ön ve arka yüzlerinin aynı renge boyanabileceği sonucuna varılmıştır. Bilindiği gibi selüloz lifleri suya daldırıldığında negatif bir elektro-kinetik potansiyel üretmektedir. Lif üzerindeki negatif yük, anyonik boya iyonlarını itmekte ve sonuç olarak boya banyosunun tükenmesi sınırlanmaktadır. Kumaş kitosan ile muamele edildiğinde, selülozun birincil hidrosil grupları kısmen amid gruplarına dönüştürülmekte, bu da selülozun poliamid lifi gibi davranmasına neden olmaktadır [19]. Böylece karışım kumaşın ön ve arka yüzünün aynı renge tek banyoda boyanması mümkün olabilmektedir. Toplam renk farklılığı değeri kabul sınırı olan 1'in çok az üzerinde görünse de görsel değerlendirmede renk farkı çok daha azdır. Bunun nedeni daha önce açıklandığı üzere kumaşın ön ve arka yüz yapıları çok farklı olduğu için ışığı kırma özellikleri farklılık göstermekte bu da spektrofotometre ile yapılan ölçüm sonuçlarının karşılaştırılabilmesini zorlaştırmaktadır. Daha sonra bulunan bu optimum koşullardaki ön işlem ve boyamalar işletme koşullarında da denenmiştir. Elde edilen numuneye ait ön ve arka yüz görünüşleri Şekil 9'da, renk ölçümü sonuçları ise Tablo 5'te verilmektedir.



Şekil 9. İşletme koşullarında fulardda kitosan ile katyonikleştirme sonrası tek banyo tek adımlı olarak boyanmış kumaş numunesinin ön (üstte) ve arka (altta) yüz görünüşleri

Tablo 5 incelendiğinde kumaşın hem ön hem arka yüzünün verimli bir şekilde boyanmış olduğu anlaşılmaktadır. Kumaşın

ön ve arka yüzünün açıklık-koyuluk (L^*) ve renk verimi (K/S) değerleri birbirinin yaklaşık aynıdır. Dolayısı ile ön ve arka yüz arasında koyuluk farkı yoktur. Nüans anlamında ise pamuk yüzü naylonu göre daha kırmızı (a^* değeri daha büyük) ve daha sarı (b^* değeri daha büyük) nüanslı çıkmıştır. Öte yandan ön yüz ve arka yüzün hem renk doygunluğu (C^*) hem renk cinsi (h°) birbirine yakın çıkmıştır. Ancak boyanan kumaş topunun ışıklı masada incelenmesi sonucunda kumaş yüzeyinde önemli düzensizlikler olduğu dikkat çekmektedir. Bu nedenle, proses her ne kadar boyama verimi anlamında başarılı olsa da düzensizlik anlamında sıkıntılıdır. Kumaşın bazı bölgeleri koyu boyanmışken bazı bölgeleri açık boyanmıştır. Zaten kitosan ile ön işlemin boyamada yol açabileceği düzensizlik sorunları literatürde de vurgulanmaktadır [24].

Kumaş numunesine ayrıca yıkama, sürtme, su, ter (asidik ve alkali) ve ışık haslığı testleri yapılmış olup sonuçlar Tablo 6 ve 7'de verilmektedir.

Haslık değerleri incelendiğinde numunenin yıkama, su ve ter haslıklarının oldukça iyi seviyelerde olduğu, ancak kuru ve özellikle de yaş sürtme haslıklarının çok düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bilindiği gibi kitosan ile katyonikleştirme işlemi liflerin yüzeyinin katyonikleşmesine yol açmakta ve bu durumda boyarmadde moleküllerinin lif yüzeyinde kalma isteği artmakta, başka bir deyişle difüzyon zayıflamaktadır. Dolayısıyla çapraz bağlayıcı +kitosan ile yapılan işlem sonrası lif yüzeyinde oluşan bu tabakada boya moleküllerinin tutulması nedeniyle sürtme haslıkları düşük çıkmaktadır.

Kitosanla işlemin kumaş mukavemetine olumsuz bir etkisi olup olmadığını saptamak için ISO 13938-2 standardına göre patlama mukavemeti testi uygulanmıştır. İşlemsiz kumaşın patlama mukavemeti 334,12 kPa, kitosanla işlem görmüş olanın ise 325,00 kPa olarak bulunmuştur. Bilindiği gibi çapraz bağlayıcı ile işlem sırasında sadece kitosanın lif makromoleküllerine çapraz bağlarla bağlanması sağlanmamakta aynı zamanda lif makromolekülleri arasında da çapraz bağlar oluşabilmektedir. Bu ise lif hareketliliğini kısıtladığı için bir miktar mukavemet düşüşü olması normaldir. Ancak meydana gelen mukavemet kaybı %3 seviyesinde olup kabul edilebilir seviyededir.

Tablo 5. İşletme koşullarında fulardda kitosan ile katyonikleştirme sonrası tek banyo tek adımlı olarak yapılan boyamaya ilişkin renk ölçümü sonuçları

Kumaş Yüzü	L^*	a^*	b^*	ΔE	C^*	h°	K/S	Ön-Arka Yüz % Renk Verimi Farkı
Ön	50,05	44,33	11,91	-	45,90	15,03	5,73	1,40
Arka	50,13	46,73	15,53	4,34	49,25	18,39	5,65	

Tablo 6. İşletme koşullarında fulardda kitosan ile katyonikleştirme sonrası tek banyo tek adımlı olarak yapılan boyamaya ilişkin yıkama, sürtme ve ışık haslığı değerleri

		Yıkama Hashığı				Sürtme Hashığı		Işık Hashığı
CA	CO	PA	PES	PAN	WO	Kuru	Yaş	
5	4	5	5	5	5	2-3	1	3-4

Tablo 7. İşletme koşullarında fularlarda kitosan ile katyonikleştirme sonrası tek banyo tek adımlı olarak yapılan boyamaya ilişkin su ve ter (asidik ve alkali) haslığı değerleri

Haslık	CA	CO	PA	PES	PAN	WO
Su	5	3-4	5	5	5	5
Asidik ter	5	3-4	5	5	5	5
Alkali ter	5	3	5	5	5	5

4. SONUÇ

Bu çalışmada PA/CO karışımı kumaşların tek banyo tek adımlı olarak boyanabilir hale getirilmesi için fularlarda yapılan çapraz bağlayıcı + kitosan uygulaması sonrası işlenmiş ve işlenmiş kumaş numuneleri değişik boya sınıflarıyla (yün reaktif, pamuk reaktif, 1:2 meta kompleks) boyanmıştır. Yapılan denemeler sonucunda reçetede yün reaktifinin yanı sıra hem naylonu afiniteli 1:2 metal kompleks boya ilavesi hem de pamuğa afiniteli pamuk reaktif ilavesi durumunda ön ve arka yüzlerin hem derinlik hem nüans olarak aynı seviyeye gelmesi sağlanabilmiştir. Laboratuvar ölçekli çalışmalardan elde edilen optimum sonuçlar işletme koşullarında da denenmiş ve renk ve yıkama, su, ter ve ışık haslıkları açısından tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Ancak özellikle yaş sürtme haslıklarının düşük olması ve kumaşa yer yer düzensizlik problemlerinin olması kitosan ile kimyasal modifikasyon işlemlerinin, laboratuvar ölçekli çalışmalarda başarılı sonuç vermesine karşın, işletmede üretim koşullarında kullanılabilmesinin bazı güçlükler içerdiğini ortaya koymuştur.

TEŞEKKÜR

3180909 nolu TEYDEB projesi kapsamında vermiş olduğu destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç biliriz.

KAYNAKLAR

- Shore, J., (1998), Blends Dyeing, Society of Dyers & Colourists.
- Kazan, C., (2015), Liflerin Kimyasal Modifikasyonu Yoluyla Poliester/Pamuk Karışımlarının Tek Banyoda Boyanabilirliğini Sağlayacak Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Danışman: Prof.Dr. Rıza ATAV), Çorlu-Tekirdağ.
- Nunn, D.M., (1979), The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibers, Dyers Co. Publications Trust, 433-437.
- Ibrahim, N. A., El-Zairy, W. M., El-Zairy, M. R., Eid, B. M., & Ghazal, H. A. (2011). A smart approach for enhancing dyeing and functional finishing properties of cotton cellulose/polyamide-6 fabric blend. Carbohydrate polymers, 83(3), 1068-1074.
- El-Molla, M. M., Badawy, N. A., AbdEl-Aal, A. Y., El-Bayaa, A. A., & El-Shaimaa, H. M. G. (2011). Dyeability of cationised cotton and nylon 6 fabrics using acid dyes.
- Iqbal, K., Javid, A., Rehman, A., Rehman, A., Ashraf, M., & Abid, H. A. (2020). Single bath dyeing of modified nylon/cotton blended fabrics using direct/acid dyes. Pigment & Resin Technology.
- Blackburn, R. S., Burkinshaw, S. M., & Gordon, R. (2000). Dyeing Cotton/Polyamide Blend Fabrics with 1: 2 Metal Complex Acid Dyes. Textile Chemist & Colorist & American Dyestuff Reporter, 32(12).
- Dilsiz, Y.F., (2016), Pamuğa Kimyasal Modifikasyon Uygulayarak Multicolor Efektine ve Antibakteriyellik Özelliğine Sahip Fonksiyonel Gömleklik Kumaş Eldesi, Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Danışman: Prof.Dr. Rıza ATAV), Çorlu-Tekirdağ.

- Kampeerappun, P., Phattararittigul, T., Jitrong, S., Kullachod, D., (2010), Effect of Chitosan and Mordants on Dyeability of Cotton Fabrics with Ruellia tuberosa Linn., Chiang Mai J. Sci., 38, 1, 95-104.,
- Singha, K., Maity, S., Singha, M., (2012), The Salt-Free Dyeing on Cotton: An Approach to Effluent Free Mechanism; Can Chitosan be a Potential Option, International Journal of Textile Science, 1, 6, 69-77.
- Bhuiyan, M.A.R., 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.
- Demir, A., Seventekin, N., (2009), Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 2, 92-103.
- Davidson, R.S., Xue, Y., (1994), Improving The Dyeability of Wool By Treatment With Chitosan, Coloration Technology, 110, 1, 24-29.
- Rattanaphani, S., Chairat, M., Bremner, J.B., Rattanaphani, V., (2007), An Adsorption and Thermodynamic Study of Lac Dyeing on Cotton Pretreated With Chitosan, Dyes and Pigments, 72, 1, 88-96.
- Lim, S.H., Hudsun, S.H., (2004), Application of A Fibre-Reactive Chitosan Derivative To Cotton Fabric As A Zero-Salt Dyeing Auxiliary, Coloration Technology, 120, 3, 108-113.
- Jocic, D., Vilchez, S., Topalovic, T., Navarro, A., Jovancic, P., Julia, M.R., Erra, P., (2007), Chitosan/Acid Dye Interactions in Wool Dyeing System, Carbohydrate Polymers, 60, 1, 51-59.
- Gupta, D., Haile, A., (2007), Multifunctional Properties of Cotton Fabric Treated With Chitosan and Carboxymethyl Chitosan, Carbohydrate Polymers, 69, 1, 164-171.
- Ristic, N., Ristic, I., Jovancic, P., Jovancic, D., (2012), One-bath Dyeing of Polyester/Cotton Blend with Reactive Dye After Alkali and Chitosan Treatment, Industria Textila, 63, 4, 190-197.
- Kaliyamoorthi, K., & Thangavelu, R. (2015). Union dyeing of cotton/nylon blended fabric by plasma-nano chitosan treatment. Fashion and Textiles, 2(1), 10.
- Öktem, T. (2003). Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. Coloration Technology, 119(4), 241-246.
- Teli, M. D., Sheikh, J., & Bhavsar, P. (2013). Multifunctional finishing of cotton using chitosan extracted from bio-waste. International journal of biological macromolecules, 54, 125-130.
- Demir, A., Öktem, T., Seventekin, N. (2008). Kitosanın Tekstil Sanayiinde Antimikrobiyal Madde Olarak Kullanımının Araştırılması, Tekstil ve Konfeksiyon, 2, 94-102
- Huang, L., Zhang, X. X. (2005). The application of chitosan to polyamide fabric dyeing [J]. Dyeing and Finishing, 8.
- Dong, X., Gu, Z., Hang, C., Ke, G., Jiang, L., & He, J. (2019). Study on the salt-free low-alkaline reactive cotton dyeing in high concentration of ethanol in volume. Journal of Cleaner Production, 226, 316-323.