

ÇEVRE DOSTU FLOR FREE SU İTİCİ TEKSTİL ÜRÜNLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

*^{1,2}Gökçe Keskin, ^{1,3}Yasemin Dülek, ¹Ömer Muzaffer Polat and ¹Kıymet Demir
¹Ustaoglu Tekstil San. ve Tic. Ltd. Şti., Ar-Ge Merkezi
²Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü
³Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği

Özet

Günümüzde, pek çok sektörde kullanılan, perflorokarbonlar (PFC) yapısındaki flor halojenlerinden kaynaklı olarak insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve çevreye toksik salınım yaptığı bilimsel olarak kanıtlanan organoflorin bileşiklerdir. Tekstil sektöründe de su iticilik özelliği, florokarbon içeren kimyasallar ile kazandırılmaktadır. Bunun yerine, çalışmada flor içermeyen kimyasallar ile su itici fonksiyonel özelliği kazandırılan kumaş numunelerine, TS EN ISO 4920 standardına göre su iticilik testi ve 5220 Chemical Oxygen Demand (COD)-C (KOI) atık su testi yapılmıştır. Flor içermeyen (flor free) atık yükü ile daha çevreci bir proses elde edilerek flor kaynaklı toksisite düşürülmüş, kullanılan flor esaslı kimyasalın kumaşa verdiği su iticilik etkisini karşılayan su itici polyester kumaşlar geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Florokarbon, su iticilik, tekstil, flor free, PFC (perfluorocarbon)

Abstract

Nowadays, perfluorocarbons (PFCs) are organofluorine compounds that are scientifically proven to affect human health negatively due to the fluorine halogens in their structure and to release toxic to the environment. In the textile sector, water repellency is also gained by chemicals containing fluorocarbons. Instead, the water repellency test according to the TS EN ISO 4920 standard and the 5220 Chemical Oxygen Demand (COD)-C (KOI) waste water test were performed on the fabric samples, which were given the waterproof functional feature with non-fluorine-free water repellent chemicals in the study. A more environmentally friendly process has been achieved with fluorine-free (fluorine-free) waste load, and polyester fabrics have been developed that reduce the fluorine-related toxicity and meet the water-repellent effect of the fluorine-based chemical used on the fabric.

Key words: Fluorocarbon, water repellent, textile, fluorine free, PFC (perfluorocarbon)

1. Giriş

Tekstil sektöründe kumaşa su iticilik özelliği, kir ve yağ tutmama kazandırmak amacıyla, pek çok yöntem kullanılarak elde edilmektedir. Su itici özellik kazandırılan lifler kullanarak, kumaşa kaplama şeklinde yapılan işlemler [1] ve su iticilik kimyasallarıyla emdirme yöntemiyle tekstil ürünlerine su iticilik özelliği kazandırmak mümkündür. Çok farklı kimyasal yapılarda su iticilik maddeleri mevcuttur ancak en etkili ve en çok kullanılan florokarbon esaslı su iticilerdir. Florokarbon esaslı maddelerin tercih edilme nedenleri kumaşa su iticilik özelliği ile birlikte yağ itici özellik kazandırmaları ayrıca yıkama dayanımlarının da yüksek olmasıdır [2]. Yüksek su iticilik performansı sergileyen florokarbon içerikli su itici kimyasallarının içeriğindeki flor halojeninden kaynaklı toksik yapısının doğurduğu etkileri azaltmak adına kimyasallarda

*Corresponding author: Gökçe Keskin Address:Ustaoglu Tekstil AR-GE Merkezi, Barakfakih Organize Sanayi Bölgesi 14.Cadde No:10 16450 Kestel / BURSA E-mail address: argemerkezi2@ustaoglutekstil.com, Phone: + 90 224 384 12 90

kullanılan karbon zincirlerinde karbon bileşeninin oranı 8 karbonlu yapılardan 6 karbonlu formülasyonlar içeren kimyasallara düşürülmüş, böylelikle daha az florokarbon içeren ürünler geliştirilmiştir, ancak 6 karbonlu su iticiler de çevre dostu niteliği barındırmadığı için zamanla daha farklı kimyasallara yönelim başlamıştır. Günümüzde çevreye olan duyarlılık ve bu yöndeki çalışmalar ışığında su itici kimyasallarda florokarbon olmaması hem üreticiler hem de tüketiciler tarafından istenmektedir. Çoğu tekstil firması bu doğrultuda florokarbon içeren kimyasalları kullanmayı bırakmıştır.

Çalışma kapsamında incelenen literatür çalışmalarına bakıldığında florlu organik bileşiklerin insan ve çevreye olan zararından dolayı farklı materyaller üzerinde çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Stearik asit, kireçtaşı ve elastomerlerden polimer membranlar ile yapılan kaplama ile su iticilik özelliği kazandırılan kumaşların üretildiği [3], kumaşların çok ince nanoparçacık içeren filmlerle kaplanarak kumaşın hidrofobik özelliklerinin iyileştirildiği [4], sprey kaplamayla uygulanabilen hidrofobik SiO₂ nanoparçacıklarından flor içermeyen süperhidrofobik bir kaplamanın gerçekleştirildiği [5], florokarbon içermeyen alkil üretan bazlı reçinenin yeteneklerinin pamuklu kumaş üzerinde etkilerinin incelendiği [6], uzun zincirli biyobazlı bir yağ asidi olan stearik asit, bir katalizör varlığında biyo bazlı bir çapraz bağlayıcı sitrik asit ile polimerize edilen yapıların incelendiği [7] çalışmalar mevcuttur. Yapılan patent araştırmasına bakıldığında ise poliüretan gibi farklı polimerlerin çeşitli bileşenler kullanılarak elde edilen yeni su itici kimyasallar ve reçinelerin farklı formasyonlarda oluşturulmasıyla su iticilik özelliğini flor-free olarak kumaşa kazandıran alternatif materyallerin üzerinde çalışıldığı gözlenmiştir [8][9][10].

Bu doğrultuda çalışmada, flor içeriği bulunmayan farklı yapıda su itici kimyasallar kullanılarak farklı lif enine kesitine sahip (dairesel kesit, kanal kesit, içi boş kesit, çokgen kesit) çift katlı bezayağı ve panama örgüye sahip %100 polyester kumaşlar üzerinde belirlenen reçeteler ile su itici apre prosesleri uygulanmıştır. Lif enine kesitinin, örgü tipinin ve su itici kimyasal çeşidinin su iticilik değeri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Polimerik yapıdaki bileşenler ve bitki esaslı kimyasallar kullanılarak su iticilik fonksiyonelliği kazandırılan kumaşların performansları iyileştirilerek insan sağlığını tehdit etmeyen, toksikliği giderilmiş su itici polyester kumaşlar elde edilmiştir.

2. Materyal Metot

Çalışmada, %100 Polyester iplikler kullanılarak bezayağı ve panama örgüde çift katlı dokuma kumaşlar üretilmiştir. Atkı yönünde farklı lif kesitine sahip 150 denye kalınlığında polyester iplikler ön yüzde kullanılacak şekilde kumaş tasarımları oluşturulmuştur. Tablo 1'de dokuma kumaşların bilgileri verilmiştir.

Tablo 1. Numune Kumaş Bilgileri

Kumaş Adı	Çözümlü İpliği	Çözümlü İpliği	Çözümlü Sıklığı	Atkı İpliği	Atkı İpliği	Atkı Sıklığı	Örgü	Gramaj (g/m ²)	Kompozisyon
DES5.V1	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester Dairesel Kesit	24	Çift Kat Bezayağı	292	% 100 Polyester
DES5.V2	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester Kanal Kesit	24	Çift Kat Bezayağı	292	% 100 Polyester
DES5.V3	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester Çokgen Kesit	24	Çift Kat Bezayağı	288	% 100 Polyester
DES5.V4	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester İçi Boş Kesit	24	Çift Kat Bezayağı	283	% 100 Polyester
DES6.V1	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester Dairesel Kesit	24	Çift Kat Panama	289	% 100 Polyester
DES6.V2	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester Kanal Kesit	24	Çift Kat Panama	291	% 100 Polyester
DES6.V3	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester Çokgen Kesit	24	Çift Kat Panama	288	% 100 Polyester
DES6.V4	150 Den Polyester	900 Den Polyester	32	300 Den Polyester	150 Den Polyester İçi Boş Kesit	24	Çift Kat Panama	288	% 100 Polyester

Çalışmada bir adet klasik florlu yapıya sahip su itici kimyasal (A1) ve dört adet flor içeriği olmayan su itici kimyasal (B1, B2, B3 ve C1) kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır. İki farklı firmadan temin edilen 4 farklı su itici kimyasaldan ikisi sentezlenmiş polimer yapıya sahip (B1 ve C1) olmakla birlikte diğer iki kimyasal bitkilerden sentezlenen doğal yapıda (B2 ve B3) kimyasallardır (Tablo 2).

Tablo 2. Denemelerde Kullanılan Kimyasalların Bilgileri

DENEME NUMARASI	KİMYASAL KODU	KİMYASAL İÇERİĞİ
1.Deneme	A1	Flor içerikli
2.Deneme	B1	Florsuz Polimer İçerikli
3.Deneme	B2	Florsuz Bitki Türevi
4.Deneme	B3	Florsuz Bitki Emülsiyonu
5.Deneme	C1	Florsuz Polimer İçerikli

Yapılan denemelerde bu farklı bileşenlere sahip kimyasalların çevreye saldırdığı zararlı atıklar da kıyaslanmıştır. Birinci denemede firma bünyesinde bulunan flor içerikli su itici ürün (A1) kullanılmıştır. İkinci denemede ilk tedarikçi firmadan temin edilen polimer yapı (B1), üçüncü denemede ilk tedarikçinin bitki türevi gıda işleme atıklarından elde edilen (B2), dördüncü denemede aynı tedarikçinin doğal bitki emülsiyonu ile oluşturulan (B3) flor-free su itici kimyasallar kullanılırken beşinci denemede ikinci tedarikçiye ait polimer yapı (C1) flor-free su

itici kimyasal kullanılmıştır. Orantılı bir kıyaslama yapabilmek adına her kimyasalın reçetesi işletme koşullarında uygulanan florokarbon esaslı yapısında 6 karbon içeren su itici kimyasalın reçetesine uygun olacak şekilde seçilmiştir. Banyo alımı her bir kimyasal için % 60-80 olacak şekilde emdirme silindirlerinin basınçları ayarlanmıştır. Denemelerde yer alan su itici kimyasalları 30 g/L eşdeğer miktarlarda kullanılırken, kimyasalın kendi reçete içeriğinde bulunan bağlayıcı, asit gibi yardımcı maddeler mevcut ise denemelerin reçeteleri oranlar doğrultusunda revize edilmiştir (Tablo 3).

Reçeteler hazırlandıktan sonra su itici apre prosesleri emdirme yöntemi ile ATAÇ F-350 laboratuvar ölçekli fluar makinesinde kumaş numunelerine uygulanmıştır. Ardından kumaş numuneleri ATAÇ GK40 laboratuvar ölçekli kurutma makinesinden geçirilmiştir. Kimyasal miktarları, kumaş geçiş sayısı sabit tutularak her bir kimyasalın polyester içerikli kumaşların su iticilik özelliği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tablo 3. Deneme Reçeteleri

Reçete No	Kimyasal Kodu	Kimyasal İçerikleri	Kimyasal Miktarı	pH	Sıcaklık (°C)	Banyo Alımı (%)	Kurutma Sıcaklığı (°C)	Kurutma Süresi (dak)	Fikse Sıcaklığı (°C)	Fikse Süresi (dak)
1.Deneme	A1	Su İtici Kimyasal	30 g/L	5-6	25	70	*	*	180	0.8
2.Deneme	B1	Su İtici Kimyasal	30 g/L	5-6	25	70	*	*	150	2
		Çapraz Bağlayıcı	6.25 g/L							
		Asit	0.25 ml							
3.Deneme	B2	Su İtici Kimyasal	30 g/L	5-6	25	70	160	1	170	0.5
		Çapraz Bağlayıcı	6.25 g/L							
		Asit	0.25 ml							
4.Deneme	B3	Su İtici Kimyasal	30 g/L	5-6	25	70	160	1	170	0.5
		Çapraz Bağlayıcı	6 g/L							
		Asit	1 ml							
5.Deneme	C1	Su İtici Kimyasal	30 g/L	5-7	25	70	120	2	160	2
		Çapraz Bağlayıcı	6 g/L							
		Asit	0.5 ml							

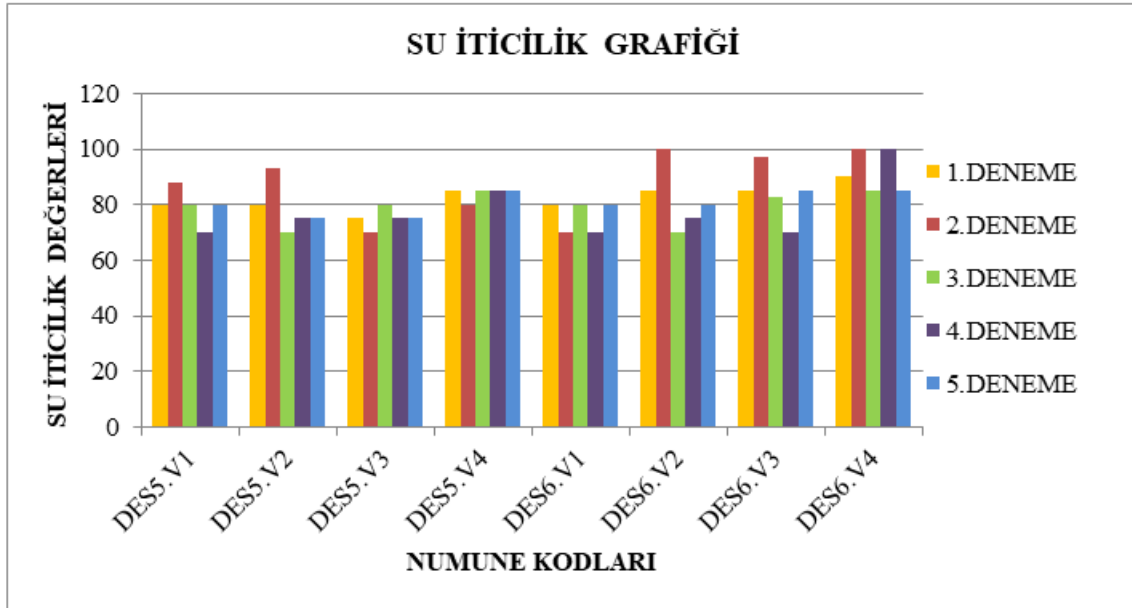
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Su İticilik Testi Sonuçları

Su iticilik işlemi uygulanan kumaş numunelerine TS EN ISO 4920 standardına göre sprej su iticilik testi uygulanmıştır. Sabit eğimli kasnak içerisine yerleştirilen kumaşın yüzeyine, belirli sürede standart mililitre su sprej yardımıyla uygulanmıştır. Kumaş üzerinde tutunan su damlacıklarının yüzey oranına göre su iticiliği hakkında 0 ile 100 arasında 100 en iyi su itici kumaşı belirtecek şekilde puanlamalar yapılmıştır (Tablo 4).

Tablo 4. Su İticilik Sprey Testi Sonuçları

Kumaş Adı		SPREY TEST SONUCU				
		Deneme 1	Deneme 2	Deneme 3	Deneme 4	Deneme 5
DES5.V1	Bezayağı	80	85-90	80	70	80
DES5.V2		80	90-95	70	75	75
DES5.V3		75	70	80	75	75
DES5.V4		80-90	80	85	85	80-90
DES6.V1	Panama	80	70	80	70	80
DES6.V2		85	100	70	75	80
DES6.V3		85	95-100	80-85	70	85
DES6.V4		90	100	85	100	80-90

**Grafik 2.** Su İticilik Test Sonuçları Grafiği

Su iticilik testi sonuçlarına bakıldığında, enine lif kesit şekli ve örgü tipinin su iticilik değeri üzerinde anlamlı bir farklılık göstermediği görülmüştür. Flor-free kimyasallar ile su itici özellik kazandırılan tüm kumaş numunelerin su iticilik değeri florlu bileşenlerle elde edilen su iticilik değerine ulaştığı ve özellikle polimer esaslı su itici kimyasalların daha başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Öte yandan, bitki temelli su itici kimyasallar ise florlu bileşenlerle elde edilen su iticilik değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.

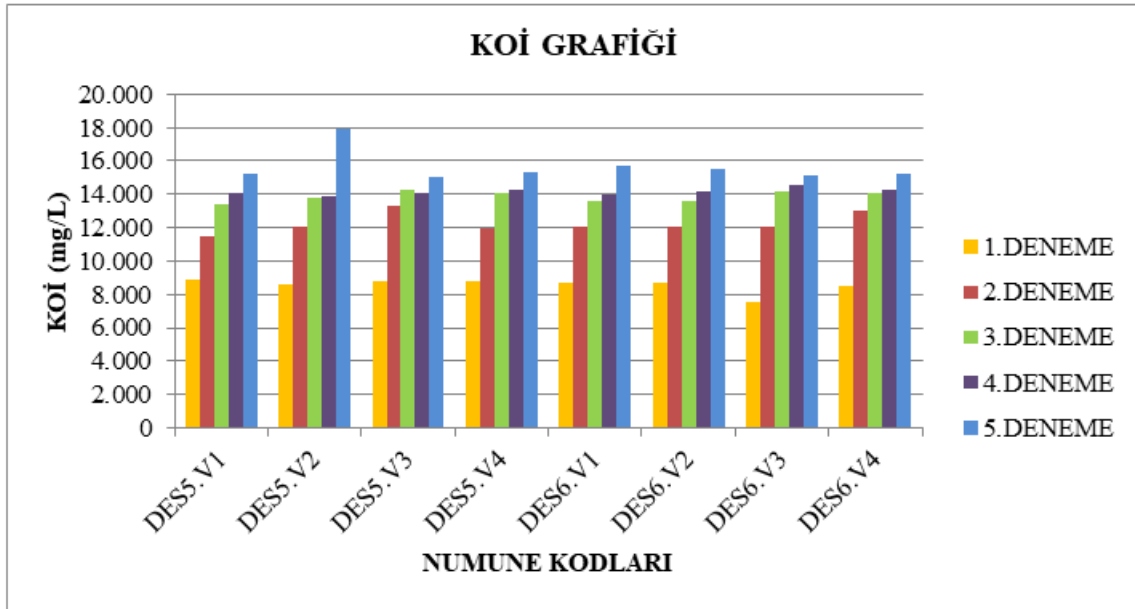
3.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi Sonuçları

KOİ analizi, sıvı numune içerisindeki organik maddelerin, asidik ortamda yüksek sıcaklıkta kuvvetli oksitleyici kimyasallar ile oksitlendirilmesi esasına dayanır. Hazır kitler halinde satılan kimyasal karışımlara kitlerin ölçüm aralığına göre numunelerden eklenmiştir ve kitler 3 saat

süresince yüksek sıcaklıkta ısıtılıp, ısıtıcıdan alınan numuneler soğutulduktan sonra UV-VIS Spektrofotometresinde ölçümleri alınmıştır (Tablo 5). KOİ ölçümleri, 5220 Chemical Oxygen Demand (COD)-C standartlarında gerçekleştirilmiştir.

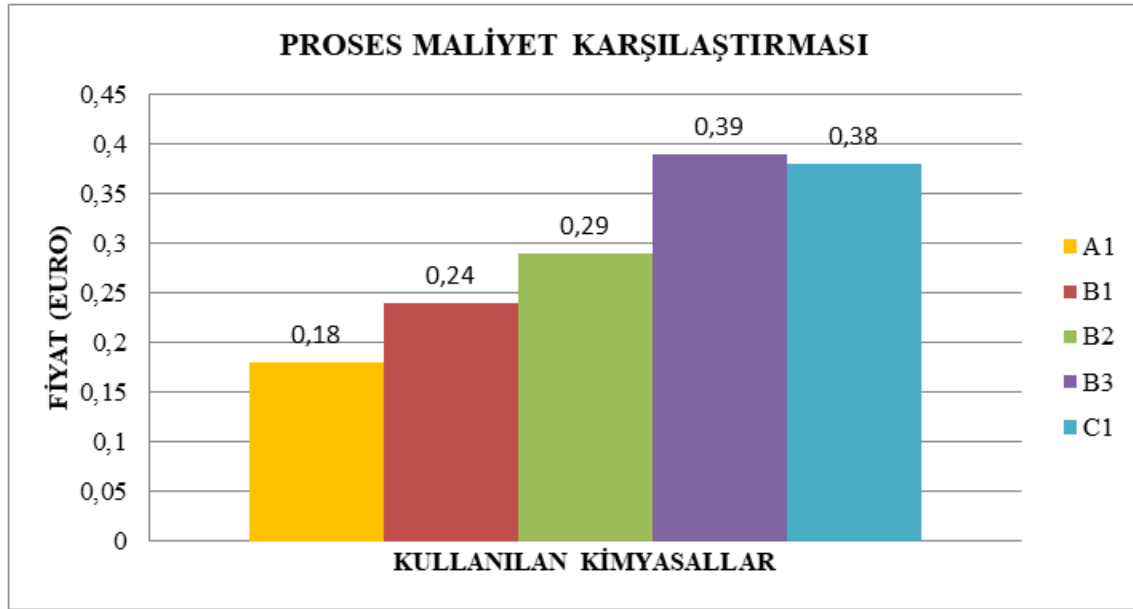
Tablo 5. KOİ Analiz Sonuçları

KOİ DEĞERLERİ (mg/L)					
Kumaş Adı	Deneme 1	Deneme 2	Deneme 3	Deneme 4	Deneme 5
DES5.V1	8.875	11.485	13.390	14.030	15.260
DES5.V2	8.580	12.020	13.750	13.920	17.911
DES5.V3	8.755	13.275	14.285	14.120	15.004
DES5.V4	8.785	11.985	14.100	14.305	15.360
DES6.V1	8.685	12.075	13.605	13.955	15.739
DES6.V2	8.695	12.050	13.590	14.220	15.493
DES6.V3	7.550	12.090	14.190	14.555	15.122
DES6.V4	8.475	12.990	14.120	14.285	15.276



Grafik 1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Sonuçları Grafiği

Yapılan Kimyasal Oksijen İhtiyacı analizinde, flor- free kimyasallarının kullanıldığı 2., 3., 4. ve 5. denemelerde KOİ değerleri, 6 karbonlu flor içeren kimyasalın tercih edildiği 1. denemeye kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni olarak florsuz bileşiklerin kumaşta kalıcılığı ve dayanıklılığını sağlamak için kullanılan bağlayıcılar ve pH dengesini oluşturabilmek adına banyoya eklenen asit gösterilebilir. Flor içerikli kimyasalın hiçbir yardımcı kimyasal kullanılmadan kumaşa entegre edilmesi bir avantaj olarak görülebilir ancak flor içeriğinin zamanla kumaş üzerinden insan derisi ve çevreye yayılımıyla toksik etkisinin ortaya çıkaracağı tahribat göz ardı edilmemelidir.



Grafik 3. Maliyet Grafiği

Proses maliyet karşılaştırması yapıldığında polimer içerikli flor içermeyen B1 su itici kimyasalının, flor içeren A1 su itici kimyasalına yakın bir proses maliyeti ile başarılı şekilde su iticilik prosesinde A1 kimyasalı yerine kumaşlara uygulanabileceği söylenebilir.

Sonuçlar

Genel olarak; toksisitesi olmayan, çevre dostu özelliği olan polimer ve bitki sentezi temelli flor-free kimyasallarla su iticilik özelliği kazandırılan kumaşların örgü ve ipliklerin enine lif kesit farkı gözetmeksizin başarılı su iticilik sonuçları verdiği gözlenmiştir. Böylelikle polimer esaslı ve doğal bitkisel içerikli su itici ürünlerin kullanımı ile sürdürülebilir üretime katkı sağlanmıştır. Bu çalışma aynı zamanda yapısında karbon ve halojen içeriği olan su itici kimyasalların kullanımına alternatif daha az zararlı yöntemler sunarken, karbon ayak izi düşürmek adına da yön gösterici olmuştur. Çift kat yapıya sahip kumaşlarda farklı lif enine kesitlere sahip iplikler kullanarak gerçekleştirilen su iticilik analizlerinde lif çeşitliliğinin su iticilik üzerindeki etkisi gözlenemediği bu nedenle tek kat kumaşlarda ve farklı konsantrasyonlarda kimyasallarla yeni denemelerin gerçekleştirilmesi gerektiği gelecek çalışmalar için önerilebilir.

Kaynaklar

- [1] J. Zhao, W. Zhu, X. Wang, L. Liu, J. Yu, and B. Ding, "Fluorine-Free Waterborne Coating for Environmentally Friendly, Robustly Water-Resistant, and Highly Breathable Fibrous Textiles," *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 1045–1054, 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b08595.
- [2] İ. Güzel, "SU-YAĞ-KİR İTİCİLİK BİTİM İŞLEMİ ve DOKUMA KUMAŞ YAPISI ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ," BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, 2019.

- [3] M. Stucki, C. R. Kellenberger, M. Loepfe, and W. J. Stark, “Internal polymer pore functionalization through coated particle templating affords fluorine-free green functional textiles,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 39, pp. 15197–15206, 2016, doi: 10.1039/c6ta05169c.
- [4] Y. W. H. Wong, C. W. M. Yuen, M. Y. S. Leung, S. K. A. Ku, and H. L. I. Lam, “Selected applications of nanotechnology in textiles,” *Autex Res. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2006.
- [5] N. Celik, S. Altındal, Z. Gozutok, M. Ruzi, and M. S. Onses, “Effect of fabric texture on the durability of fluorine-free superhydrophobic coatings,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 785–796, 2020, doi: 10.1007/s11998-020-00333-4.
- [6] K. P. Chowdhury, “Process intensification of fluorocarbon-free and fluorocarbon-based water repellent finishes on cotton knit fabrics,” *J. Text. Eng. Fash. Technol.*, vol. 4, no. 3, 2018, doi: 10.15406/jteft.2018.04.00146.
- [7] R. Sharif, M. Mohsin, N. Ramzan, S. W. Ahmad, and H. G. Qutab, “Synthesis and Application of Fluorine-free Environment-friendly Stearic Acid-based Oil and Water Repellent for Cotton Fabric,” *J. Nat. Fibers*, 2020, doi: 10.1080/15440478.2020.1787918.
- [8] P. LI, Y. HUANG, Y. FU, G. ER, and Y. ZHANG, “A kind of textile handled by water,” CN107447523A, 2017.
- [9] U. S. Ci, W. I. Us, A. Schumacher, and P. Washington, “WATER REPELLENT, SOIL RESISTANT, FLUORINE-FREE COMPOSITIONS,” US 2017/0030010 A1, 2017.
- [10] A. Aigner, R. Gross, R. Schmidt, M. Braun, and S. Mauer, “Fuorine-Free composition for water repellent coating of surfaces with improved water repellent properties,” US20110308423A1, 2011.