



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Çok Tabakalı ZnO veya TiO₂ Kaplanmış %100 Pamuklu Kumaşların Dispers Boyarmaddelerle Transfer Baskı Yöntemine Göre Basılması

Transfer Printing of Layer-by-Layer TiO₂ and ZnO Deposited 100% Cotton Fabrics With Disperse Dyes

İlhan ÖZEN¹, Şule S. UĞUR², A. Merih SARIŞIK³

¹Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

³Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Mart 2018 (30 March 2018)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

İlhan ÖZEN, Şule S. UĞUR, A. Merih SARIŞIK (2018): Çok Tabakalı ZnO veya TiO₂ Kaplanmış %100 Pamuklu Kumaşların Dispers Boyarmaddelerle Transfer Baskı Yöntemine Göre Basılması, Tekstil ve Mühendis, 25: 109, 37-43.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920182510905>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<https://orcid.org/0000-0002-0105-6036>

Arştırma Makalesi / Research Article

**ÇOK TABAKALI ZnO VEYA TiO₂ KAPLANMIŞ %100 PAMUKLU KUMAŞLARIN
DİSPERS BOYARMADDELERLE TRANSFER BASKI YÖNTEMİNE GÖRE
BASILMASI***

**İlhan ÖZEN^{1,*}
Şule S. UĞUR²
A. Merih SARIŞIK³**

¹Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye
²Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye
³Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

*Gönderilme Tarihi / Received: 13.07.2017
Kabul Tarihi / Accepted: 25.12.2017*

ÖZET: Bu çalışmada, % 100 pamuklu kumaşlar çok tabakalı kaplama yöntemine göre çinko oksit (ZnO) veya titanyum dioksit (TiO₂) nanopartiküller ile kaplanmış ve süblime olabilen dispers boyarmaddelerle transfer baskıcılık yöntemine göre basılmıştır. Baskı kalitesi ve haslık değerlerini iyileştirebilmek için basılı kumaşlar binder, polielektrolit ve binder+polielektrolit kaplama şeklinde ard işlemlere tâbi tutulmuştur. ZnO veya TiO₂ kaplanmış kumaşlar analiz edilmiş ve baskı işlemi sonrası yıkama ve sürtünme haslıkları değerlendirilmiştir. Özellikle TiO₂ ile kaplanmış ve ardından binder + polielektrolitle işlem yapılmış kumaşlarda en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: % 100 pamuklu kumaş, çok tabakalı kaplama, süblime olabilen dispers boyarmadde, transfer baskıcılık.

**TRANSFER PRINTING OF LAYER-BY-LAYER TiO₂ AND ZnO DEPOSITED 100% COTTON
FABRICS WITH DISPERSE DYES**

ABSTRACT: In this study, cotton fabrics were coated with zinc oxide (ZnO) or titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles by Layer-by-Layer deposition process and they were printed by transfer printing process with sublimable disperse dyestuffs. In order to improve the printing quality and fastness properties, printed fabrics were subjected to after-treatment processes such as binder, polyelectrolyte, binder+polyelectrolyte coatings. Nano TiO₂ and/or ZnO coated fabrics were analyzed and washing and rubbing fastness properties were evaluated after transfer printing. The best results were obtained especially on fabrics coated with TiO₂ and treated afterwards with binder + polyelectrolyte.

Keywords: 100% cotton fabric, layer-by-layer deposition, sublimable disperse dyestuff, transfer printing.

* **Sorumlu Yazar/ Corresponding Author:** iozen@erciyes.edu.tr <https://orcid.org/0000-0002-0105-6036>
DOI: 10.7216/1300759920182510905, www.tekstilvemuhendis.org.tr

* Yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

1. GİRİŞ

Tekstil terbiyesinde nanoteknolojinin etkisiyle yeni geliştirilen aplikasyon yöntemlerinden biri, çok tabakalı kaplama (Layer-by-Layer: LbL) yöntemidir. LbL yöntemi bugüne kadar elektronik ürünlerde, makine parçalarında ve medikal gereçlerde, kullanılan malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek için cam, silikon plakalar, altın, kuartz ve mika gibi malzemeler üzerinde polimerik çok tabakalı filmler oluşturmak için kullanılmıştır. Tekstil malzemelerindeki kullanımları ise son yıllarda artış göstermiştir [1].

LbL yöntemi ile zıt yüklü makromoleküllerin ardışık adsorpsiyonları ile filmler ve yeni kompozitlerin kendiliğinden düzenlenmesi sağlanmaktadır. Moleküler tabakanın tam ve düzenli olarak kontrolü sağlanırken, elde edilen kalınlık ~1-2 nm olmaktadır. Bu yöntemle farklı moleküllerin önceden belirlenen bir düzene göre ardışık depolanma adımları ile 500 nm kalınlığında çok tabakalı yapıların üretilmesi mümkün olmaktadır [1-5]. Literatürde pamuklu kumaşlar LbL yöntemi ile titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO), silisyum dioksit (SiO₂) ve alüminyum oksit (Al₂O₃) nanoparçacıkları pamuklu kumaşlara fonksiyonel özellikler (UV koruma, kendi kendini temizleme, antibakteriyellik, güç tutuşurluk) kazandırılmıştır [6-12].

Transfer baskı, süblime olma özelliğine sahip dispers boyarmaddelerle, özel bir kâğıt üzerine önceden uygulanmış olan desen veya motifin ısı ve basınç kullanılarak kumaşa aktarılması işlemidir. Transfer baskı, kısa süreli üretim yapabilme, az hacimli depolama alanı gerektiren, maliyeti düşük makineler ile su ihtiyacı olmadan ve daha sonrasında kumaşa apre işlemleri gerektirmeden üretim yapabilme kolaylığı sağlamaktadır [13]. Transfer baskı, bilindiği üzere sadece poliester kumaşlara uygulanabilmektedir. Literatürde pamuklu kumaşlara transfer baskı yapılabilmesi için çeşitli çalışmalar yer almaktadır [14-19]. Söz konusu çalışmalarda 65/35 poliester/pamuk karışımı kumaşlar kullanılarak çeşitli kimyasallarla ön işlemler yapılmıştır. %100 pamuklu kumaşların dispers boyarmaddelerle transfer baskısıyla ilgili ise literatürde sadece bir tane çalışma bulunmaktadır [20]. Bu çalışmada pamuklu kumaş SiO₂/TiO₂ nanoparçacıklarla sol-jel yöntemiyle kaplanmış ve ardından transfer baskı işlemi yapılmıştır. İlgili çalışmada nanoparçacık sentezi yaklaşık 7 gün sürmüş olup transfer baskı sonuçları tatmin edici çıkmamıştır.

Çalışmamızın amacı; pamuklu kumaşların dispers boyarmadde ile transfer baskı yöntemine göre renklendirilebilirliğinin çok tabakalı metal oksit kaplamalarla artırılmasıdır. Bu amaçla şimdiye kadar yapılan çalışmalardan farklı olarak %100 pamuklu kumaşların LbL yöntemiyle ZnO veya TiO₂ nanoparçacıklarla kaplanması ve bu şekilde üretilen yapıların transfer baskı yöntemine göre basılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmamızda çok tabakalı kaplama yöntemini seçmemizin sebepleri; uygulama şeklinin kolay ve ek bir ekipman maliyeti gerektirmiyor olması ve kumaşa aynı zamanda antibakteriyel, kendi kendini temizleme ve UV koruma gibi fonksiyonel özelliklerin kazandırılabilir olmasıdır.

Çalışma kapsamında %100 pamuklu kumaşlar katyonizasyon işleminden geçirilerek TiO₂/ZnO nanoparçacıklarla kaplanmıştır.

Transfer baskı kalitesini daha da iyileştirmek için baskı sonrası kumaşlar binder ve/veya polielektrolitler kullanılarak ard işlemler yapılmıştır. Ardından transfer baskı yapılmış kumaşların yıkamaya ve sürtünmeye karşı renk haslıkları incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Çalışmada merserizasyon ve ağartma işlemleri yapılmış bezayağı doku tipinde, 145 g/m² gramaja, 54 çözgü/tel ve 37 atkı/tel sıklığına sahip %100 pamuklu kumaş kullanılmıştır.

Anataz kristalin yapısında TiO₂ nanoparçacıklar (parçacık boyutu < 25 nm, yüzey alanı: 200-220 m²/g) ve ZnO nanoparçacıklar (parçacık boyutu <100 nm, yüzey alanı: 15-25 m²/g) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Poli (sodyum 4-stiren sülfonat) (PSS, Mw=70.000) ve poli (dialildimetilamonyum klorür) (PDDA, Mw=100,000-200,000) sırasıyla anyonik ve katyonik polielektrolit çözeltileri için kullanılmıştır. Katyonizasyon işlemi için 3-kloro-2-hidroksipropil trimetil amonyum klorür (CHP3MAC, %65, Sigma-Aldrich) ve NaOH (%50) kullanılmıştır. Orgal ES 61 (Organik Kimya) kodlu stiren-akrilik kopolimeri olan bir binder temin edilmiştir. Kian Digistar Hi-Pro (İtalya) marka süblime olabilen hazır dispers boyarmadde formülasyonları (Cyan M501251, Magenta M501230, Yellow M501215, Black Plus M501211) kullanılmıştır.

2.2. Katyonizasyon İşlemi

Pamuklu kumaş, üzerindeki ön terbiye işlemlerinden kaynaklanabilecek iyonik gruplarının uzaklaştırılması amacıyla 2 g/l noniyonik bir yıkama maddesi ile 50°C'de 15 dk. yıkama işleminden geçirilmiş ve pamuklu kumaş, katyonizasyon işleminden önce yaklaşık olarak 20 cm x 20 cm boyutlarında kesilmiştir.

Pamuklu kumaşa katyonik yükler kazandırmak amacıyla 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür (EP3MAC) kullanılarak katyonizasyon işlemi yapılmıştır. EP3MAC, CHP3MAC ile NaOH reaksiyonu ile elde edilmiştir. 100 g CHP3MAC ve 45.5 g NaOH 200 ml deiyonize su içerisinde karıştırılmıştır. Bu çözelti pamuklu kumaşa laboratuvar tipi fulard makinesinde emdirilmiş (alınan flotte: %100) ve kumaş numuneleri 24 saat standart atmosfer şartları altında (20°C ve %65 nem) kilitli numune torbalarında bekletilmiştir. Kumaşlar soğuk su ile durulama işleminden geçirilmiş ve ardından laboratuvar tipi kurutma makinesinde 80°C'de kurutulmuştur [21].

2.3. Nano-TiO₂ ve Nano-ZnO Çok Tabakalı Kaplama İşlemi

Nanoparçacık süspansiyonları 3 g/l olacak şekilde 40W ile 1 saat süreyle Sonics Vibra-Cell ultrasonik homojenizatör kullanılarak hazırlanmıştır. Anataz TiO₂ ve ZnO'nun izoelektrik noktalarının sırasıyla pH 4.7-6.2 ve 8.6 olduğu bilinmektedir [22,23]. TiO₂ ve ZnO süspansiyonlarını katyonik ve anyonik yüklü yapmak için nanoparçacık süspansiyonlarının pH'ı hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak 9.0 ve 2.5 (TiO₂), 3 ve 11 (ZnO) olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çok tabakalı kaplama işlemi için 20 cm x 30 cm ebatındaki polipropilen teşiler kullanılmıştır. Pozitif yükle yüklenmiş olan pamuklu kumaş, işlem süresi 5 dk. olacak şekilde sırasıyla (a) anyonik TiO₂ veya ZnO süspansiyonu, (b) destile su, (c) katyonik TiO₂ veya ZnO süspansiyonu, (d) destile su ile kaplanmıştır. Bu işlem, 16 tabaka oluncaya kadar devam edilmiştir. Kaplanmış pamuklu kumaşlar 80°C'de 5 dk süreyle kurutulmuş ve ardından 130°C'de 5 dk süreyle kürlenmiştir [6,7].

2.4. Transfer Baskı İşlemi

Baskı deseni, Digistar Hi-Pro (Kian, İtalya) marka boyarmadde formülasyonları kullanılarak 60 g/m² ShiningStar marka (Canapa Kağıt Teknolojileri, Türkiye) transfer baskı kağıdına Epson marka F6200 model inkjet makinesiyle aktarılmıştır. Kağıda aktarılan desen, 2700 TC/400 model (Tural Makine, Türkiye) transfer baskı makinesiyle 220°C'de 100 gr/cm² basınçta 3 dakikada kumaşa transfer edilmiştir.

2.5. Baskı Sonrası Binderle Ard İşlem

Transfer baskı sonrası pamuklu kumaş %15 binder içerecek şekilde işleme tabi tutulmuş ve ardından 100°C'de 10 dk. süreyle kürlenmiştir [24].

2.6. Baskı Sonrası Polielektrolitle Ard İşlem

Polielektrolit çözeltileri 5 ml/l konsantrasyonda hazırlanmış ve PDDA için pH: 4.5, PSS için pH: 3.5 olarak ayarlanmıştır. Yatay fulard makinesinde baskı işleminden geçirilen pamuklu kumaş sırasıyla takip eden çözeltilerle applike edilmiştir: (1) anyonik PSS çözeltisi, (2) deiyonize su, (3) katyonik PDDA çözeltisi ve (4) deiyonize su. Her iki prensibe göre de depolama döngüsü, pamuklu kumaş üzerinde 5 tabaka PSS/PDDA film elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Çok tabakalı film kaplanan pamuklu kumaşlar 80°C'de laboratuvar tipi kurutma makinesinde kurutulmuştur [21].

2.7. Karakterizasyon ve Değerlendirme Yöntemleri

2.7.1. Fourier Infrared Transform Spektroskopisi (FT-IR/ATR)

FT-IR/ATR yöntemi ile pamuklu kumaş yüzeyindeki ince filmlerin FT-IR spektrumlarının 2 cm⁻¹ çözünürlükte 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında alınması Bruker IFS 66/S FTIR marka Fourier Infrared Transform Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

2.7.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).

A QUANTA 400F marka, enerji saçılım spektroskopik (EDS) mikroanaliz sistemi bulunan saha emisyon elektron mikroskobu kullanılarak 10 keV hızlandırma voltajında pamuklu kumaşların yüzeyleri incelenmiştir. Numuneler önceden 10 nm altın/palladyum (Au/Pd) ile kaplanmıştır.

2.7.3. Yıkama İşlemi

Transfer baskının kalıcılığını test etmek için kumaşlar hem yıkandıktan sonra haslık testlerine tabi

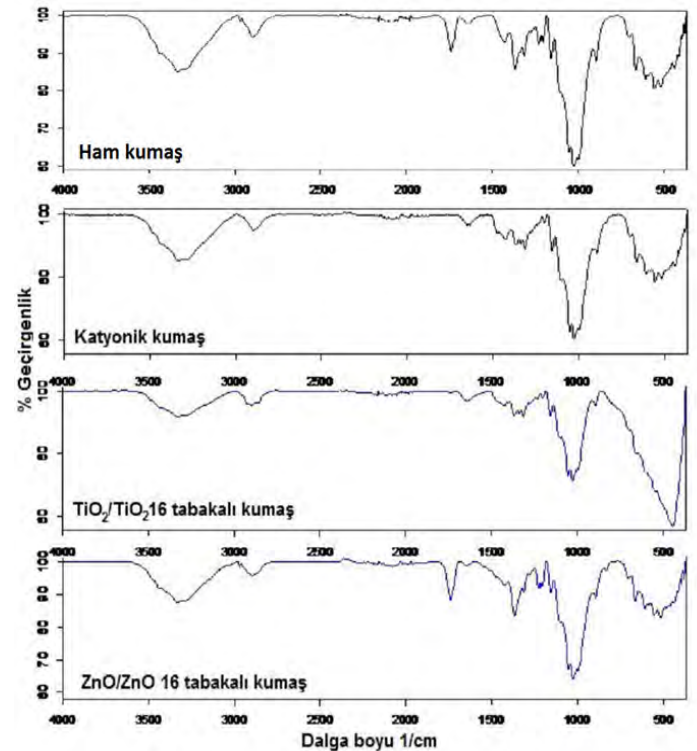
tutulmuştur. Yıkama işlemi Gyrowash laboratuvar tipi yıkama makinesinde EN ISO 20105-C01 standart test metoduna göre optik beyazlatıcı içermeyen AATCC standard ECE deterjanıyla (5 g/l) 40 rpm hızda 40°C'de 30 dk süreyle 5 defa olacak şekilde yapılmıştır. Her yıkamadan sonra destile suyla 1 dk süreyle iki kez durulama yapılmıştır.

2.7.4. Haslık Testleri

Yıkama ve sürtünmeye karşı renk haslığı testleri sırasıyla ISO 105 C06:1994 [25] ve ISO 105 X12:2001 [26] standartlarına göre yapılmış olup haslık değerlendirmeleri D₆₅ gün ışığı kullanılan ışıklı kabinde ISO 105-A02:1993 [27] ve ISO 105-A03:1993 [28] standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

İşlem görmemiş ham kumaş, katyonizasyon işleminden geçirilmiş ve emdirme yöntemine göre çok tabakalı kaplanmış pamuklu kumaşların Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR/ATR) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 1'de verilmiştir. Pamuk lifleri için 3100-3700 cm⁻¹ aralığında yaklaşık 3360 cm⁻¹'de merkezlenen geniş bant, selülozda bulunan hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarının bir karakteristiğidir. 1430 cm⁻¹ ve 1368 cm⁻¹ dalga sayısında görülen bandlar selülozun C-H titreşimine aittir. Maksimumu 1030 cm⁻¹ dalga sayısında görülen kuvvetli band, selülozun C-C, C-O ve C-O-C gerilim titreşim bandlarının üst üste çakışmasından kaynaklanmaktadır. 1470 cm⁻¹'de görülen C-N titreşim bandı EP3MAC ile selülozun reaksiyonu sonucunda selüloz liflerine bağlanan azot (N) elementini göstermektedir.



Şekil 1. Çeşitli işlemlere tâbi tutulmuş pamuklu kumaşların FT-IR grafikleri.

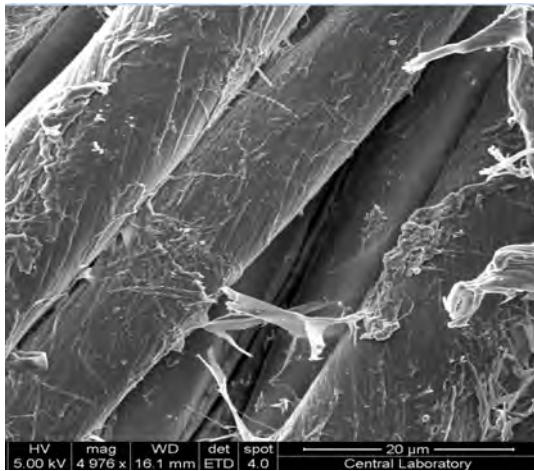
Katyonizasyon işlemi ve çok tabakalı kaplama yöntemi ile TiO₂ ve ZnO kaplanan pamuklu kumaşların FT-IR sonuçları, işlem görmemiş pamuklu kumaşın FT-IR spektrogramıyla neredeyse aynı sonucu vermiştir. Tespit edilebilen farklılıklar şu şekildedir: TiO₂ kaplanmış kumaşlarda 3360 cm⁻¹'de ve 1030 cm⁻¹'deki bandların intensitesi daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca 450 cm⁻¹ dalga sayısında görülen kuvvetli pik, TiO₂ nanoparçacıkların kumaş üzerinde olduğuna işaret etmektedir.

Nanoparçacık kaplamasının varlığını göstermek için kullanılan bir diğer yöntem, taramalı elektron mikroskopudur. TiO₂ ile işlem görmüş kumaşlarda TiO₂ nanoparçacıklar şeklinde görülmüyorken ZnO kaplı numunede tanecikli bir yapıdan ziyade bir film yapısı göze çarpmaktadır (Şekil 2). Bu durumun, çinko oksidin pH ayarlaması esnasında kristalin yapısını yitirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

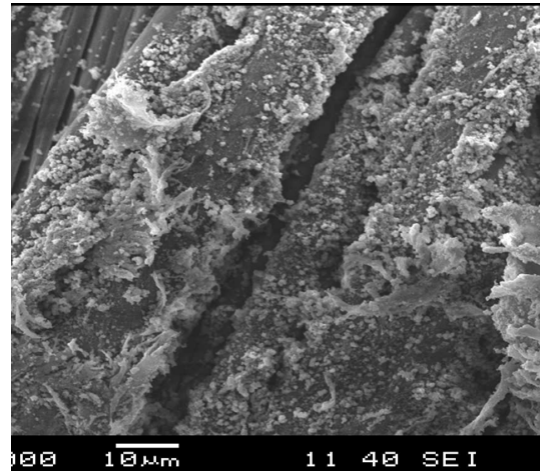
Çeşitli işlem görmüş kumaşların görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Katyonizasyon işlemi görmüş pamuklu kumaşa göre (Şekil 3.a) ZnO ile işlem görmüş pamuklu kumaşın baskı kalitesi (Şekil 3.b) çok az bir iyileşme göstermiştir. TiO₂ ile kaplanmış pamuklu kumaşın baskı kalitesi ise gözle görülür bir biçimde iyileşmiştir (Şekil 3.c). Bilindiği üzere dispers boyarmadde ile transfer baskı sanayide poliester kumaşlarda uygulandığı için referans olması açısından aynı şartlarda poliester kumaşa baskı gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.d). Pamuklu kumaşlarda TiO₂ kaplaması her ne kadar baskı kalitesini arttırıp desen kağıdında kalan boyarmadde miktarını azaltsa da poliester kumaşlardaki kalitenin henüz elde edilemediği görülmektedir. En iyi sonuçlar, TiO₂ kaplaması ile elde edildiği için bir sonraki aşamada TiO₂ kaplaması ile devam edilmiştir.

Yapılan transfer baskıların yıkama dayanıklılığını test etmek için kumaşlar, Bölüm 2.7.3'teki şartlarda 5 defa yıkama işlemine tâbi tutulmuş ve ardından yıkanmamış ve yıkanmış numunelerin

haslık testleri gerçekleştirilmiştir. Haslık test sonuçlarına geçmeden önce söz konusu kumaşların yıkama öncesi ve sonrası görüntüleri değerlendirilmiştir (Şekil 4). TiO₂ kaplı transfer baskılı kumaşın (Şekil 4.a1) yıkamayla birlikte renginin aktığı görülmüştür (Şekil 4.a2). Bu durumu ortadan kaldırmak için TiO₂ kaplı kumaşlar baskı sonrası birtakım ard işlemlere tâbi tutulmuştur. Bunun için bilinen en basit yol, binder uygulamasıdır. Nanoparçacık kaplı ve baskılı kumaşa binderle yapılan ard işlem, renklerin birbiriyle karışmasına ve desenin soluklaşmasına neden olmuştur (Şekil 4.b1). Ancak 5 yıkama sonrası renkte herhangi bir değişme olmaması, baskının yıkamaya dayanıklı olduğunu göstermektedir (Şekil 4.b2). Baskı rengini korumak için baskılı pamuklu kumaşı polielektrolitle kaplamının faydalı olacağı düşünülmüştür. Bu amaçla transfer baskı sonrası 5 tabaka PSS/PDDA polielektrolitle kaplama yapılmıştır. Yapılan incelemede kumaşın polielektrolit kaplamasından sonra renginin solduğu (Şekil 4.c1), yıkama sonrasında ise renginin biraz daha gerilediği gözlenmiştir (Şekil 4.c2). Ancak sadece TiO₂ kaplı ve yıkanmış kumaşa göre kısmî bir iyileşme olduğu söylenebilir. Renk solmasının, PDDA ve PSS'nin dispers boyarmaddeyle etkileşime geçip onu kumaştan ayırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki ard işlemin arka arkaya uygulanarak baskı kalitesinde bir iyileşme olacağı düşünülmüştür. Polielektrolitle işlemin rengi soldurduğu, binderli işlemin ise rengi nispeten koruduğu bilindiği için işlem sırası önce binder, ardından ise polielektrolit olacak şekilde ayarlanmıştır. Nano-TiO₂ kaplı ve baskılı kumaşın önce binderle ve ardından polielektrolitle yapılan ard işleminde baskı genelinin kırmızı nüansa döndüğü, ancak sadece binderle veya sadece polielektrolitle kaplı kumaşlara göre renklerin nispeten korunduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.d1). Burada da sadece binderle ard işlemdeki gibi yıkama sonrası renkler ve desen korunmuştur (Şekil 4.d2). Ard işlemler kendi içinde değerlendirildiğinde en iyi sonuçların, binderli ve ardından polielektrolitli işlemlerle elde edildiği söylenebilir.

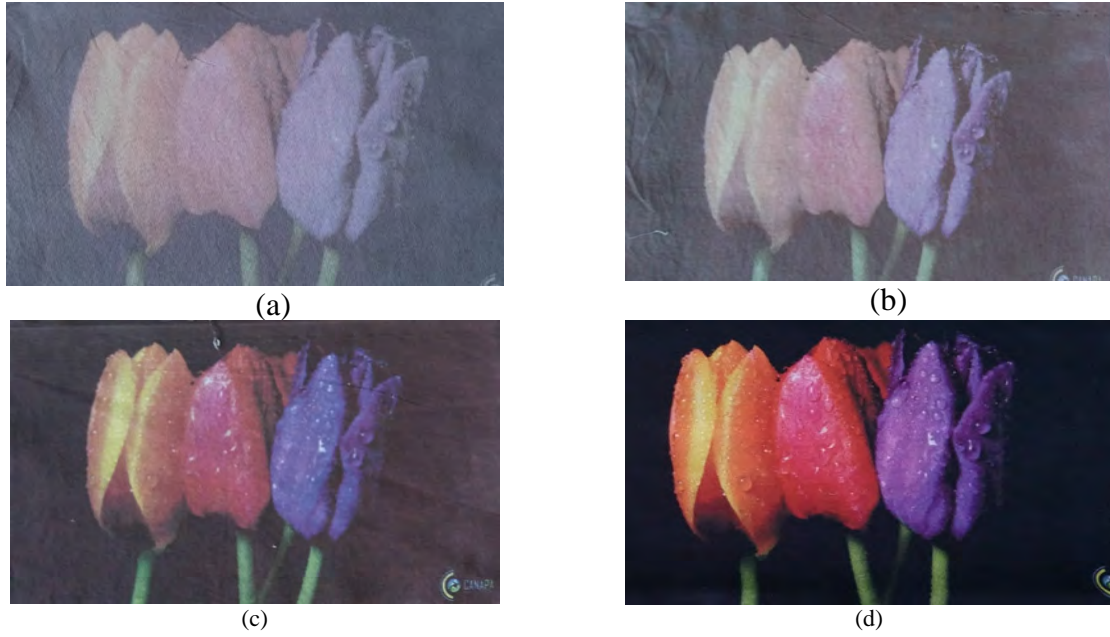


ZnO kaplanmış kumaş

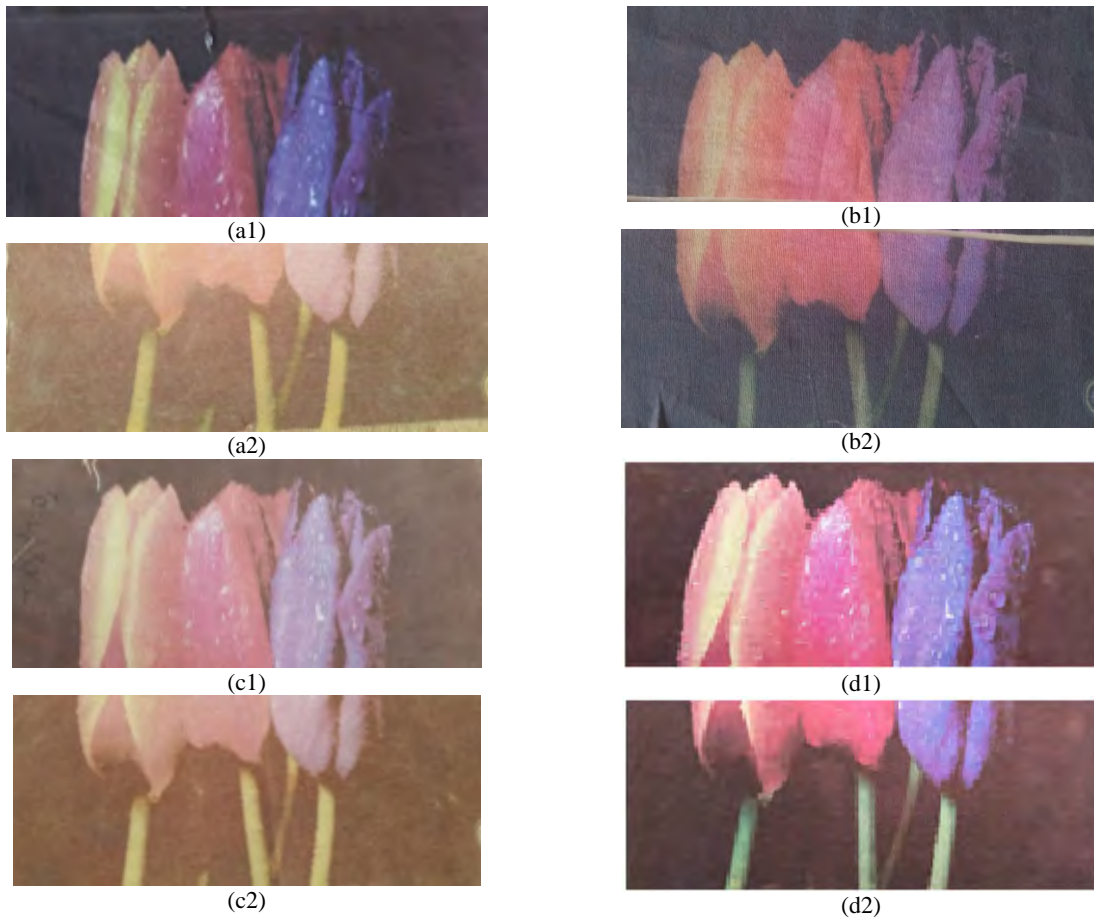


TiO₂ kaplanmış kumaş

Şekil 2. ZnO ve TiO₂ kaplanmış pamuklu kumaşların SEM görüntüleri.



Şekil 3. Dispers boyarmadde ile transfer baskı görüntüleri. (a) Ham pamuklu kumaş, (b) ZnO kaplı pamuklu kumaş, (c) TiO₂ kaplı pamuklu kumaş, (d) Poliester kumaş.



Şekil 4. Dispers boyarmadde ile transfer baskı yapılmış, yıkanmamış ve yıkanmış pamuklu kumaşların görüntüsü. (a1) TiO₂ kaplamalı, yıkanmamış, (a2) TiO₂ kaplamalı, yıkanmış, b1) TiO₂ kaplamalı + binderle işlem görmüş, yıkanmamış, (b2) TiO₂ kaplamalı + binderle işlem görmüş, yıkanmış, (c1) TiO₂ kaplamalı + polielektrolitle işlem görmüş, yıkanmamış, (c2) TiO₂ kaplamalı + polielektrolitle işlem görmüş, yıkanmış, ((d1) TiO₂ kaplamalı + binderle ve polielektrolitle işlem görmüş, yıkanmamış, (d2) TiO₂ kaplamalı + binderle ve polielektrolitle işlem görmüş, yıkanmış.

Tablo 1. Çeşitli işlem görmüş ve transfer baskı yapılmış pamuklu kumaşların haslık değerleri.

Kumaşlar		Yıkamaya Karşı Renk Haslığı		Sürtmeye Karşı Renk Haslığı	
		Renk değişimi	Lekeleme	Kuru	Yaş
TiO ₂ 'li kumaş	Yıkanmamış	4/5	3	4	3
	Yıkanmış	4/5	4/5	5	4
TiO ₂ 'li kumaş + binderli ard işlem	Yıkanmamış	4/5	4	4	4
	Yıkanmış	4/5	4/5	5	4
TiO ₂ 'li kumaş + polielektrolitli ard işlem	Yıkanmamış	4/5	4	4/5	4
	Yıkanmış	5	4/5	5	4/5
TiO ₂ 'li kumaş + binder + polielektrolitli ard işlem	Yıkanmamış	5	4/5	5	4/5
	Yıkanmış	5	5	5	4/5

TiO₂ ile kaplanmış ve çeşitli ard işlemler görmüş transfer baskılı pamuklu kumaşların yıkama sonrası renk değişimlerini ve kumaşları kirletmesini belirlemek amacıyla yıkamaya karşı renk haslığı testleri ve kumaşların sürtünme ile başka ürünleri ne kadar kirlettiğini belirlemek amacıyla sürtünme renk haslığı testleri yapılmıştır. Yıkama renk haslığı testlerinde multifiber kullanılmış olup, tabloda en düşük değerler verilmiştir (Tablo 1). Sadece TiO₂'li kumaş, yıkamaya dayanıklılık testi yapılmadan doğrudan haslık testlerine tâbi tutulduğunda yıkama haslığında renk değişimi (solma) 4/5, kumaşı lekelenme değeri 3 çıkmıştır. Aynı kumaşın kuru sürtünme haslığı 4, yaş sürtünme haslığı ise 3 çıkmıştır. 5 defa yıkamadan sonra yapılan haslık test değerleri daha yüksek çıkmıştır. TiO₂ kaplı ve binder ard işlemlerle yıkanmamış ve yıkanmış kumaşların haslık değerlerindeki farklılıklar sadece lekelenme ve kuru sürtünme haslığında görülmüştür. Burada yıkanmış kumaşlarda sırasıyla ½ ve 1 puanlık bir iyileşme tespit edilmiştir. Polielektrolitle ard işlem görmüş ve yıkanmış kumaşların tüm haslık değerleri, yıkanmamış maddelerine nazaran ½ puanlık bir iyileşme göstermiştir. Binder ve ardından polielektrolitle işlem görmüş, yıkanmış ve yıkanmamış kumaşların haslık değerleri lekelenme hariç aynı çıkmıştır.

Yıkamaya dayanıklılık testine tâbi tutulmamış ve tutulmuş kumaşların haslık değerleri arasındaki en büyük farklılıklar, sadece TiO₂'li kumaşlarda görülmüştür. Bu durumun, kumaşın üzerinde uzaklaştırılabilecek boyarmadde kalmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.a1 ve a2'nin, bu durumu destekler nitelikte olduğu görülmektedir. Ard işlem yapılmış kumaşlarda ise boyarmadde kumaşa daha iyi bağlandığı için yıkama dayanıklılık testine tâbi tutulmamış ve tutulmuş kumaşların haslık değerleri birbirine yakın çıkmıştır. En iyi sonuçların binder ve ardından polielektrolitle işlem görmüş kumaşlarda elde edildiği görülmüştür.

Nano-TiO₂ kaplı pamuklu kumaşların dispers boyarmaddelerle transfer baskı renk veriminin düşük olmasının iki olası sebebi olduğu düşünülmektedir: Bunlar; TiO₂-kumaş etkileşimi ve TiO₂-boyarmadde etkileşimi olmak üzere iki başlıkta incelenebilir. Daha önceden aynı şartlarda yapılan TiO₂ kaplamalarında kumaşların yıkamaya dayanıklılık testinden geçtikleri bilindiği için [6,8] buradaki renk verimi sorununun TiO₂-boyarmadde etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

4. SONUÇLAR

%100 pamuklu kumaşlar ZnO veya TiO₂ nanoparçacıklarla LbL yöntemi kullanılarak kaplandıktan sonra süblime olabilen dispers

boyarmaddelerle transfer baskı yöntemiyle basıldığında ZnO kaplamada kötü, TiO₂ kaplamada ise umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Hem baskı kalitesi hem de haslıklar açısından daha iyi sonuçlar elde edebilmek için yapılan ard işlemlerde binder ve ardından polielektrolitle yapılan işlemin en iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar TiO₂ kaplamalı önceki çalışmalar ışığında değerlendirildiğinde, boyarmadde verimini arttırmak için TiO₂ tabaka sayısını arttırmaktan ziyade polister/pamuk karışımı kumaşların kullanımına yönelmenin çok daha iyi sonuçlar vereceği tahmin edilmektedir. Böyle bir uygulamanın bir diğer avantajı; kumaşa antibakteriyel, kendi kendini temizleme ve UV koruma gibi fonksiyonel özelliklerin kazandırılması olacaktır.

TEŞEKKÜR

Transfer baskıyla ilgili her türlü desteği sağlayan Canapa Kağıt Teknolojileri A.Ş. sahiplerinden Sayın Özer Yılmaz'a içtenlikle teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Decher G. ve Schlenoff J., (2006), Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, Wiley-VCH, ISBN: 978 352 760 54 15.
2. Hua, F., Lvov Y. M., (2007), The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology, ISBN – 13: 978-0-08-045052-0, 504.
3. Decher G., (1997), Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, Science, 277, 1232-1237.
4. Bertrand P., Jonas A., Laschewsky, Legras S., (2000), Ultrathin Polymer Coatings by Complexation of Polyelectrolytes at Interfaces: Suitable Materials, Structure and Properties, Macromolecular Rapid Communications, 21, 319-348.
5. Lvov, Y., Price, R., Gaber, B., Ichinose, I., (2002), Thin Film Nanofabrication via Layer-by-Layer Adsorption of Tubule Halloysite, Spherical Silica, Proteins and Polycations. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 198–200, 375–382.
6. Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., (2010), Fabrication of Nanocomposite Thin Films with TiO₂ Nanoparticles by Layer-by-Layer Deposition Method for Multi-functional Cotton Fabrics, Nanotechnology 21, 325603.
7. Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., Uçar M.Ç., Erden E., (2010), Modifying of Cotton Fabric Surface with Nano-ZnO Multilayer Films by Layer-by-Layer Deposition Method, Nanoscale Research Letters, 5, 1204–1210.

8. Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., (2011), Nano-TiO₂ Based Multilayer Film Deposition on Cotton Fabrics for UV-Protection, *Fibers and Polymers*, 12, 2, 190-196.
9. Uğur Ş.S., Sarıışık M., Aktaş A.H., (2011), Nano-Al₂O₃ Multilayer Film Deposition on Cotton Fabrics by Layer-by-Layer Deposition Method, *Materials Research Bulletin*, 46, 1202–1206.
10. Uğur Ş.S., Sarıışık A.M., (2015), Deposition of Nanoparticle Multilayers to Improve Mechanical Properties of Denim Fabrics, *The Journal of The Textile Institute*, 106, 7, 718-724.
11. Gouda M., Aljaafari A.I., (2012), Augmentation of Multifunctional Properties of Cellulosic Cotton Fabric Using Titanium Dioxide Nanoparticles, *Advances in Nanoparticles*, 1, 29-36
12. Laufer G., Carosio F., Martinez R., Camino G., Grunlan J.C., (2011), Growth and Fire Resistance of Colloidal Silica - Polyelectrolyte Thin Film Assemblies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 69–77.
13. Denizel M., (2011), *Tekstilde Transfer Baskı ve Tasarıma Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, İstanbul
14. Kiyoshi Y., Shunzo A., Shuzo S., Hatsuo M., (1980), Method of Transfer Printing for Cellulosic Fiber-Containing Textile Product, US patent 4 210 412.
15. Osamu M., (1988), Thermal Transfer Printing Method and Printing Paper with Cellulose Fiber Base Containing Resin Fibers or Resin Coating, US Patent 4 731 091.
16. Mehl W., (1987), Transfer Sheet for the Thermal Dry Impression of Cellulose Fibers, US Patent, 4 682 983.
17. Faulhaber G., Fuetterer H., Petersen H., Schwab H., (1977), Transfer Printing of Cellulosic Fabrics and Transfer for Use Therein, US Patent 4 063 879.
18. Pinto G., Pinto R., Yonkers C., (2013), Sublimation Printing Processes and Fabric Pretreatment Compositions for Ink-Jet Printing onto Arbitrary Fabrics, US Patent 8 485 657.
19. El-Halwagy, A.A., El-Sayad, H.S., El-Molla, M.M., (2001), Sublimation Transfer Printing of Cotton and Wool Fabrics, *Macromol. Mater. Eng.* 286, 618-623.
20. Yin Y., Wang C., Shen Q., Zhang G., Galib C.M.A., (2013), Surface Deposition on Cellulose Substrate via Cationic SiO₂/TiO₂ Hybrid Sol for Transfer Printing Using Disperse Dye, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 31, 10656-10663.
21. Uğur Ş.S., Sarıışık M., (2016), Çok Tabakalı Kaplama Yönteminin Emdirme Metoduna Göre Uygulanabilirliğinin Araştırılması, *Tekstil ve Mühendis*, 23, 103, 213-219.
22. Chadwick M.D., J.W. Goodwin J.W., E.J. Lawson E.J., Mills P.D.A., Vincent B., (2002), Surface Charge Properties of Colloidal Titanium Dioxide in Ethylene Glycol and Water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203, 1–3, 229-236.
23. Ying K.-L., Hsieh T.-E., Hsieh Y.-F., (2009), Colloidal Dispersion of Nano-scale ZnO Powders Using Amphibious and Anionic Polyelectrolytes, *Ceramics International*, 35, 3, 1165-1171.
24. Yaman N., Özdoğan E., Seventekin N., (2012), Improvement Fastnesses and Color Strength Of Pigment Printed Textile Fabric, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7, 2, 40-46.
25. ISO 105 C06 Textiles – Tests for colour fastness – Part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering (Geneva: ISO, 1994).
26. ISO 105 X12 Textiles – Tests for colour fastness – Part X12: Colour fastness to rubbing (Geneva: ISO, 2001).
27. ISO 105-A02 Textiles – Tests for colour fastness – Part A02: Grey scale for assessing change in colour (Geneva: ISO, 1993).
28. ISO 105-A03 Textiles – Tests for colour fastness – Part A03: Grey scale for assessing staining (Geneva: ISO, 1993).