

**POLİESTERİN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT
ORTAMINDA BOYANMASINDA PROSES
ŞARTLARININ RENGE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**
Hande ÖZCAN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİESTERİN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA BOYANMASINDA
PROSES ŞARTLARININ RENGE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Hande ÖZCAN

Orcid no: 0000-0002-8432-1279

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Orcid no: 0000-0003-3908-5139

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA– 2019

TEZ ONAYI

Hande ÖZCAN tarafından hazırlanan “Poliesterin Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanmasında Proses Şartlarının Renge Etkisinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Başkan : Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi,
Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Orcid no: 0000- 0003- 2612- 6712

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı


İmza



Orcid no: 0000- 0003- 3908- 5139

Üye : Doç. Dr. Semiha EREN
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Orcid no: 0000- 0002- 2326- 686X

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.../.../...

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24/09/2019



Hande ÖZCAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİESTERİN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA BOYANMASINDA
PROSES ŞARTLARININ RENGE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Hande ÖZCAN

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Madde, belirli bir sıcaklık ve basınç değerlerinin (kritik sıcaklık ve kritik basınç: kritik nokta) üstünde süperkritik akışkan halini almaktadır ve süperkritik akışkan ne gaz ne de sıvı haldedir fakat ikisinin de özelliklerine sahiptir. Literatürdeki çalışmalarda tekstil terbiye işlemlerinde süperkritik karbondioksit (scCO₂) akışkan ortamında işlem (susuz işlem) teknolojisinin kullanımının birçok avantaj sağladığı rapor edilmiştir. Süperkritik karbondioksit (scCO₂) akışkan ortamında işlem (susuz işlem) teknolojisinin tekstil terbiyesindeki kullanımı da endüstriyel olarak uygulanabilir görünmektedir. ScCO₂ yöntemi kullanıldığında kimyasal tüketiminin az ve atık su yükünün olmaması çevresel açıdan önemli rol oynamaktadır.

Yüksek lisans tezinde; yenilikçi süperkritik karbondioksit (scCO₂) akışkan ortamında işlem (susuz işlem) teknolojisinin poliesterin boyanması konusunda incelemesi yapılmıştır. Süperkritik karbondioksit ortamında poliesterin boyanması için belirlenmiş olan sabit sıcaklık ve basınç değerlerinin (120°C ve 250 Bar) dışında kalan bölgelerde boyama değişimlerinin analizleri yapılmış, farklı sıcaklık, basınç ve yoğunluk değerlerinde elde edilen sonuçların kıyaslanması da gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: tekstil, süperkritik karbondioksit teknolojisi, susuz boyama

2019, ix + 97 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

AN INVESTIGATION OF PROCESS PARAMETERS ON COLOR DURING DYEING OF POLIESTER IN SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE MEDIUM

Hande ÖZCAN

Bursa Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

The material becomes supercritical fluid above a certain temperature and pressure (critical temperature and critical pressure: critical point), and the supercritical fluid is neither gas nor liquid but has the properties of both. In the literature studies, it has been reported that the use of supercritical carbon dioxide (scCO₂) fluid treatment (anhydrous process) technology in textile finishing processes has many advantages. The use of supercritical carbon dioxide (scCO₂) in a fluidized environment (non-aqueous process) technology in textile finishing seems to be industrially applicable. When the ScCO₂ method is used, chemical consumption is low and wastewater load plays an important role in environmental aspects.

In this master thesis; Innovative supercritical carbon dioxide (scCO₂) treatment in fluidized media (non-aqueous process) technology has been examined for polyester dyeing. The dyeing changes were analyzed in regions other than the fixed temperature and pressure values (120 ° C and 250 Bar) which were determined for dyeing polyester in supercritical carbon dioxide medium and comparison of the results obtained at different temperature, pressure and density values were performed.

Key words: textile, supercritical carbondioxide technology, waterless dyeing

2019, ix + 97 pages.

TEŞEKKÜR

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekstil Teknolojileri Bilim Dalı'nda yapmış olduğum yüksek lisans çalışmamda tez araştırma konusu için bana yol gösteren, tez yazım sürecindeki katkısı için değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN'e teşekkür ederim.

Bölüm hocalarımızdan Doç. Dr. Semiha EREN'e bu süreçteki yardımları için teşekkür ederim.

Laboratuvarında deneylerim sırasında bana yardımcı olan Dr. İdil YİĞİT'e teşekkür ederim.

Tez sürecinde manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın yoğun ve zorlu geçen bu sürecinde bana her zaman ilham veren, destek olan ve yüreklendiren sevgili annem Ayşe ÖZCAN'a ve eğitim konusunda her zaman destekleyen ve bütün imkânlarını seferber eden babam Ali ÖZCAN'a sonsuz sevgilerimi sunuyorum ve teşekkür ediyorum.

Bu çalışma 116M984 numaralı proje ile TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Hande ÖZCAN
03/09/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Poliester.....	2
2.1.1. Poliesterin tarihçesi.....	4
2.1.2. Poliesterin yapısı.....	4
2.1.3. Poliesterin Fiziksel Özellikleri.....	8
2.1.4. Poliesterin Kimyasal Özellikleri.....	10
2.2. Poliesterin boyanması.....	12
2.2.1. Poliesterin dispers boyanması:.....	12
2.2.1.1. Dispers boyarmaddeler ve özellikleri:.....	13
2.2.2. Poliester liflerin dispers boya ile boyanma yöntemleri.....	21
2.2.3. Poliesterin boyanmasında diğer yöntemler:.....	27
2.2.3.1. Poliesterin alkali ortamda boyanması.....	27
2.2.3.2. Mikro kapsülle boyama yöntemi.....	28
2.2.3.3. Dispers boyarmadde yapısını değiştirerek boyama yöntemi.....	29
2.2.3.4. Yardımcı ürünler eklenerek boyama yapma yöntemi.....	29
2.2.3.5. Süperkritik karbondioksitle boyama yöntemi.....	29
2.3. Süperkritik karbondioksitle boyama yöntemi.....	30
2.3.1. Su.....	30
2.3.2. Endüstride kimyasal atık.....	32
2.3.3. Tekstil sektöründe su ve kimyasal kullanımı.....	32
2.3.4. Süperkritik sıvılar.....	36
2.3.5. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri.....	39
2.3.6. Poliesterin süperkritik karbondioksit ortamında boyanması.....	43
2.3.7. Süperkritik karbondioksit boyama prosesi ve aparatları.....	45
2.3.8. Bu alanda yapılan diğer çalışmalar.....	49
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
3.1. Materyal.....	50
3.1.1. Kumaş.....	50
3.1.2 Boyarmadde.....	50
3.1.3. Kimyasal maddeler.....	50
3.1.4. Kullanılan cihazlar.....	50
3.2. Yöntem.....	55
3.2.1. Numune hazırlama.....	55

3.2.2. Deneyler	56
3.2.2.1. Sabit sıcaklık deneyleri	56
3.2.2.2. Sabit basınç deneyleri	57
3.2.2.3. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri.....	58
3.2.2.4. Renk ölçümü	59
3.2.2.5. Yıkama haslığı	59
3.2.2.6. Patlama mukavemeti	59
4. BULGULAR.....	60
4.1. Standart numuneler	60
4.2. Sabit sıcaklık deneyleri bulguları.....	61
4.3. Sabit basınç deneyi bulguları	68
4.4. Sabit yoğunluk aralığı (500-550kg/m ³) deneyleri bulguları	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	81
KAYNAKLAR	84
EKLER.....	89
ÖZGEÇMİŞ	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrad derece
bm	Boyarmadde
cN/tex	Santinewton/tex
d	Yoğunluk
dk	Dakika
g	Gram
g/cm ³	Gram/santimetre küp
kag	Kumaş ağırlığına göre
kg/m ³	Kilogram/metre küp
kPa	Kilopascal
lt	Litre
mlt	Millitre
ort	Ortalama
vb	Ve benzeri
yrd kim	Yardımcı kimyasal

Kısaltmalar Açıklama

AOX	Absorblanabilen organik halojenler
DE	Renk farkı
DMT	Dimetiltereftalat
EG	Etilenglikol
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
PET	Poliester
pH	Hidrojen gücü
scCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TPA	Teraftalikasit
VOC	Uçucu olmayan organik bileşenler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Poliester Üretimi	2
Şekil 2.2. Poliester üretim alanları	3
Şekil 2.3. Poliesterin yapısal formülü	5
Şekil 2.4. Esterleşme reaksiyonu	6
Şekil 2.5. Kondensasyon reaksiyonu	6
Şekil 2.6. Polikondensasyon reaksiyonu	6
Şekil 2.7. Poliesterin kristal ve amorf bölgeleri	8
Şekil 2.8. Poliester lifinin sem görüntüsü ×1000	9
Şekil 2.9. Dispers boyarmaddelerin sınıflandırılması	15
Şekil 2.10. Yapıları bakımından disperse boyalar	16
Şekil 2.11. Bazı tipik azo dispers boyalar	17
Şekil 2.12. Bazı antrakinon dispers boyalar	18
Şekil 2.13. Dispers boyama sistemi	19
Şekil 2.14. Emilim izotermi a)Nernst b) Freundlich c) Langmuir Cf: lif, Cs: çözelti	20
Şekil 2.15. Carrier ile boyama yöntemi	22
Şekil 2.16. HT ile boyama yöntemi	24
Şekil 2.17. Termosol ile boyama yöntemi	25
Şekil 2.18. Poliesterin konvansiyonel yöntemlerde boyanması	27
Şekil 2.19. Dünyada tatlı suyun dağılımı	31
Şekil 2.20. Dünya su kaynakları	31
Şekil 2.21. Tekstil sektörü üretim akış şeması	33
Şekil 2.22. Maddenin faz diyagramı	37
Şekil 2.23. Faz diyagramı	38
Şekil 2.24. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	39
Şekil 2.25. Süperkritik akışkanların kullanıldığı bazı kimyasal reaksiyonlar.....	40
Şekil 2.26. Bazı süperkritik akışkanların değerleri	41
Şekil 2.27. Süperkritik sıvının sıcaklık ve basınçla değişimi	42
Şekil 2.28. Süperkritik karbondioksit boyama prosesi	46
Şekil 2.29. Konvansiyonel boyama ve süperkritik karbondioksit boyamasının özellikleri	47
Şekil 2.30. Süperkritik karbondioksit boyama makinası 1	48
Şekil 2.31. Süperkritik karbondioksit boyama makinesi 2	48
Şekil 3.1. Termal Eliar TBB 100 yağ banyosu.....	51
Şekil 3.2 Süperkritik boyama tüpleri	52
Şekil 3.3. Tüplerin soğutulduğu dondurucu.....	52
Şekil 3.4. Sırasıyla Weightlab instruments, RADWAG PS 600/C/2 ve RADWAG AS 220 R2 elektronik terazileri.....	53
Şekil 3.5. Kern PCD tartı	53
Şekil 3.6. Yıkama haslığı için test cihazları 412 NB HT	54
Şekil 3.7. Konica Minolta Spectrophotometer CM-3600d	54
Şekil 4.1. Standart numunelerin ışık kabini fotoğrafları.....	60
Şekil 4.2. Sabit sıcaklık deneyleri DE sonuçları	62
Şekil 4.3. Sabit sıcaklık deneylerinde renk haslıkları sonuçları standartlara yakın numuneler.....	62
Şekil 4.4. Sabit sıcaklık deneylerinde renk haslıkları sonuçları standartlarla uyumlu olan numuneler.....	63

Şekil 4.5. Sabit sıcaklık deneyleri K/S değerleri analizi	64
Şekil 4.6. Sabit sıcaklık deneyleri maksimum kuvvet değerleri	65
Şekil 4.7. Sabit sıcaklık deneyleri maksimum uzama değerleri.....	65
Şekil 4.8. Sabit sıcaklık deneyleri numuneleri 1-6 ışık kabini fotoğrafları	66
Şekil 4.9. Sabit sıcaklık deneyleri numuneleri 7-10 ışık kabini fotoğrafları	67
Şekil 4.10. Sabit basınç deneyleri DE sonuçları	68
Şekil 4.11. Sabit basınç deneyleri renk haslıkları sonuçları standartlara yakın numuneler	69
Şekil 4.12. Sabit basınç deneylerinde renk haslıkları sonuçları standartlarla uyumlu olan numuneler.....	69
Şekil 4.13. Sabit basınç deneyleri K/S değerleri analizi	70
Şekil 4.14. Sabit basınç deneyleri maksimum kuvvet değerleri	71
Şekil 4.15. Sabit basınç deneyleri maksimum uzama değerleri.....	72
Şekil 4.16. Sabit basınç deneyleri numuneleri 11-16 ışık kabini fotoğrafları.....	73
Şekil 4.17. Sabit basınç deneyleri numuneleri 17-20 ışık kabini fotoğrafları.....	74
Şekil 4.18. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri DE sonuçları.....	75
Şekil 4.19. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri renk haslıkları sonuçları standartlara yakın numuneler	76
Şekil 4.20. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri renk haslıkları sonuçları standartlarla uyumlu olan numuneler	76
Şekil 4.21. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri K/S değerleri analizi	77
Şekil 4.22. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri maksimum kuvvet değerleri	78
Şekil 4.23. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri maksimum kuvvet değerleri	79
Şekil 4.24. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri numuneleri 21-25 ışık kabini fotoğrafları.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kumaşın özellikleri	50
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan makineler.....	51
Çizelge 3.3. Standart kumaşların boyama koşulları.....	56
Çizelge 3.4. Sabit sıcaklık deneyleri deney koşulları	56
Çizelge 3.5. Sabit sıcaklık deneyleri numunelerinin sıcaklık, basınç ve yoğunluk koşulları	57
Çizelge 3.6. Sabit basınç deneyleri deney koşulları.....	57
Çizelge 3.7. Sabit basınç deneyleri numunelerinin sıcaklık, basınç ve yoğunluk koşulları	58
Çizelge 3.8. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri deney koşulları	58
Çizelge 3.9. Sabit yoğunluk aralığı deneyleri numunelerinin sıcaklık, basınç ve yoğunluk koşulları.....	59
Çizelge 4.1. Sabit sıcaklık deneyleri DE değerleri sonuçları.....	61
Çizelge 4.2. Sabit sıcaklık deneyleri numunelerinin K/S değerleri	63
Çizelge 4.3. Sabit sıcaklık deneyleri yıkama haslığı sonuçları	64
Çizelge 4.4. Sabit sıcaklık deneyleri patlama mukavemeti sonuçları	64
Çizelge 4.5. Sabit basınç deneyleri DE değeri sonuçları	68
Çizelge 4.6. Sabit basınç deneyleri numunelerinin K/S değerleri	70
Çizelge 4.7. Sabit basınç deneyleri yıkama haslığı sonuçları	70
Çizelge 4.8. Sabit basınç deneyleri patlama mukavemeti sonuçları	71
Çizelge 4.9. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri DE değerleri sonuçları	75
Çizelge 4.10. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri numunelerinin K/S değerleri.....	77
Çizelge 4.11. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri yıkama haslığı sonuçları	77
Çizelge 4.12. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri patlama mukavemeti sonuçları	78

1. GİRİŞ

İnsanlık var oldukça, üretim ve tüketime sonsuz bir döngü içerisinde var olacağı bir gerçektir. Bu döngüde çevremize zarar vermeyen ürünleri tanımaya çalışmak ve onları kullanarak hayatımıza katmak çevreye yapabileceğimiz olumlu davranışlardan biridir.

Dünyada hiçbir zaman önemini yitirmeyecek maddeler arasında olan ‘su’ gün geçtikçe daha da çok değerlendiriliyor. Araştırmacılar suyun tükenmez bir kaynak olmadığını sürekli yinelese de biz insanlar suyu bitmeyecekmiş gibi kullanıyoruz. Dünya kaynakları bizlere dur demeden bir şeyler yapılmalı.

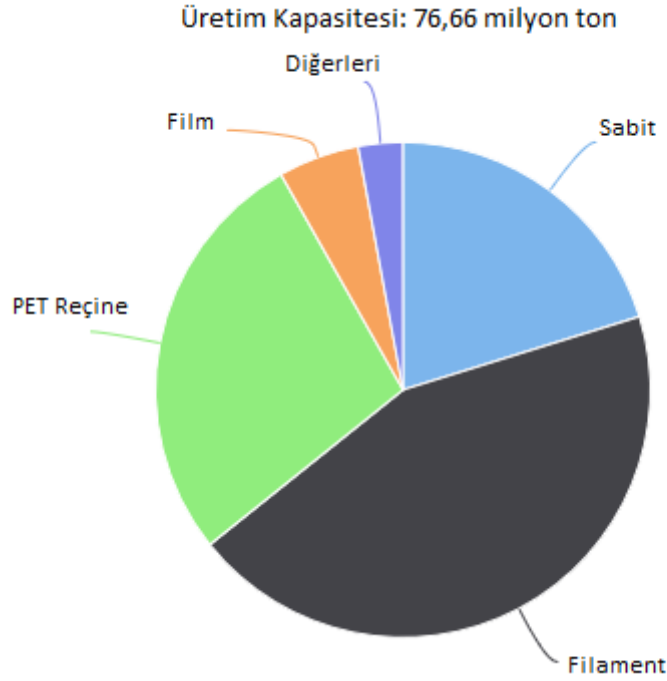
İnsanlık gibi tekstil sektöründe de su, sektörün olmazsa olmazlarından fakat çoğu yeni çalışmalarda araştırmacılar nasıl dünyaya daha az zarar vererek istediğimiz kalitede ürünler üretiriz ve daha çevreci nasıl olunur sorularını kendilerine sorarak yeni yöntemler tasarlamaya ve bunları zamanla geliştirip, makineleştirip, üretime geçirmeye başlamışlardır.

Bu yöntemlerden birisi; Süperkritik karbondioksit ortamında poliester liflerinin boyanmasıdır. Konvansiyonel yöntemlerde bir kg tekstil materyalinin terbiyesi için 100-150 lt su gereklidir. Yılda yaklaşık 28 milyar kg tekstil materyali üretildiğini biliyoruz (Odabaşoğlu ve ark. 2013) (Munshi ve Bhaduri 2009). Üretilen tekstil materyallerinin terbiyesinin konvansiyonel yöntemlerle yapıldığını düşündüğümüzde kullanılan su miktarı, oluşan atık su miktarı bunun yanında tekstil terbiyesinde kullanılan yardımcı maddelerin miktarları çok büyük rakamlara ulaşır. Süperkritik karbondioksit ile poliester liflerinin boyanması süreci boyunca hiç su kullanılmaması, su kullanılmadığı için atık su yükü oluşturulmaması, yardımcı kimyasallara ihtiyaç duyulmaması, sürdürülebilir olması, enerjiden tasarruf sağlaması, çevreci olması ve boyama sürelerini düşürmesi nedeniyle birçok anlamda konvansiyonel boyamanın avantaj olarak önüne geçmiş bulunmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Poliester

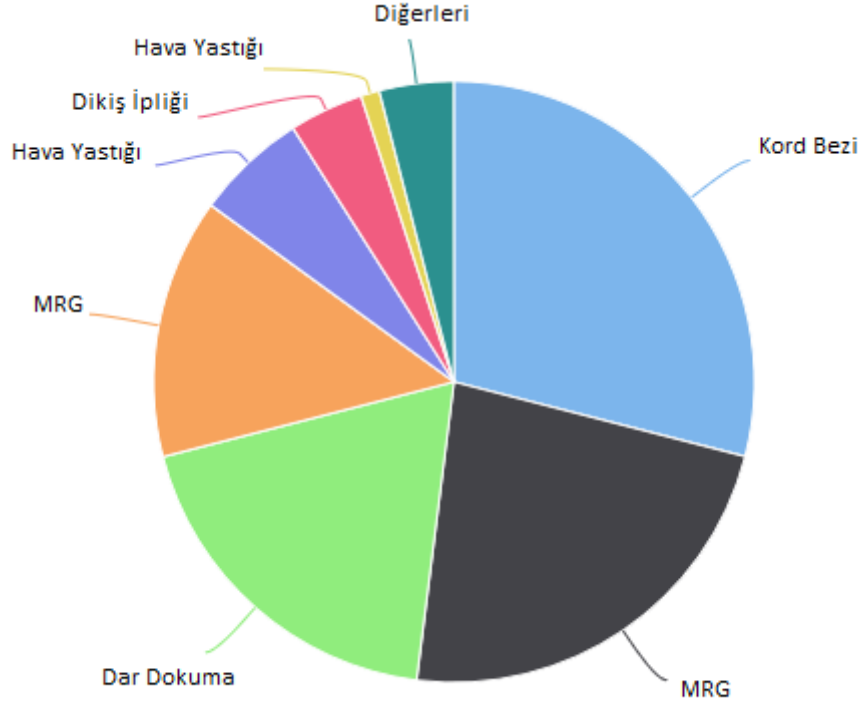
Poliester; tekstil sektöründe sentetik lifler içerisinde en çok üretilenlerinden biridir. 2016 verilerine göre Dünyada yılda 76,66 milyon ton poliester üretilmektedir. Üretilen miktarın %44'ünü filament şeklinde üretilen poliesterler oluşturmaktadır. Bu rakamlar gösteriyor ki filament şeklinde üretilen poliesterler pazarın önemli bir bölümünü oluşturuyor. Filament şeklinde üretilen poliesterin %19 ise dokuma poliester kumaşlardan oluşuyor (<https://www.plasticsinsight.com> 2016).



Şekil 2.1. Poliester Üretimi (<https://www.plasticsinsight.com> 2016)

Yapılan araştırmalara göre poliester Dünya lif piyasasının %55'inden fazlasını elinde bulunduruyor. İkinci sırada %27 ile pamuk geliyor. Pamuk ve poliester küresel olarak kullanılan iki önemli elyafır. Pamuk hala daha ucuz ve kolay temin edilebilir liftir fakat poliesterin de gerilmelere karşı direncinin iyi, işlenmesinin kolay olması, kırışıklıklara ve

aşınmalara karşı daha dayanıklı olması dünya çapında pazar payını büyötmektedir (<https://www.plasticsinsight.com> 2016).



Şekil 2.2. Poliester üretim alanları (<https://www.plasticsinsight.com> 2016)

Günümüzde poliester kullanımı çok yaygınlaşmıştır 2016 verilerine göre kişi başı genel poliester kullanım miktarı 6,6kg'dır (<https://www.plasticsinsight.com> 2016).

Dünyada poliesterin konumu bu şekildeyken Türkiye'de poliester devamlı iplik üretimi 1968 yılında Bursa'da başlamıştır. Poliester elyaf üretimi ise 1982 yılında Adana'da başlamıştır (Anonim 1990).

2.1.1. Poliesterin tarihçesi

Poliesterler üzerine yapılan ilk önemli çalışma 1930 yılında DuPont'ta W. H. Carothers tarafından yapılmıştır. W.H. Carothers yüksek moleküler ağırlıklara sahip, kristalli malzemeler elde etmeyi başarmış olsa da, elde ettiği malzemelerin hepsi düşük erime noktalarına sahipti ve klorlu kuru temizleme çözücülerinde kolayca çözülmüştü. Bu nedenle tekstil giyim elyafları için tamamen uygun değildi. Carothers dikkatini bu tür çözücülerde çözünmeyen ilgili alifatik poliamidlere yöneltti ve bu naylonun keşfedilmesine ve ticarileşmesine yol açtı. Carothers'in devamını getirmediği araştırmayı 1941 yılında Calico Printers Association'da çalışan iki İngiliz bilim adamı J.R Whinfield ve J.T. Dickson tarafından geliştirilmiştir. Whinfield ve Dickson poliesterin patentini almışlardır (R.E. Burk, H.Mark 1940).

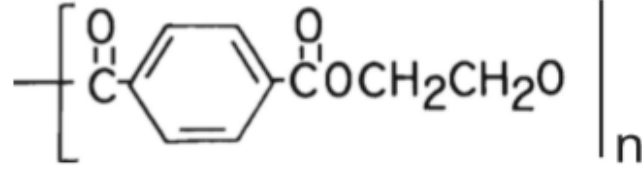
Poliesterin üretim haklarını ICI ve DuPont firmaları satın almıştır. Ancak araya giren ikinci dünya savaşı sanayi tesislerinin durmasına neden olmuştur. Elyaf 1948'lerde pazarlanmaya başlamıştır (Collections Edited By Fondazione Acimit 2004),(Broadbent ve Society of Dyers and Colourists. 2001)

2.1.2. Poliesterin yapısı

Poliester lifi doğada bulunmayan polimerlerin sentezlenmesiyle oluşan insan yapımı liflere örnektir. Pek çok farklı tipte poliester bulunmaktadır. Hepsi de kondenzasyon reaksiyonu ile üretilmektedir (Clark 2011).

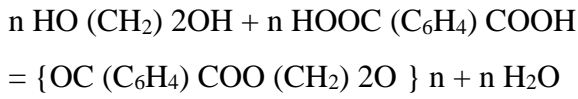
Poliester; ana zincirinin üzerinde ester fonksiyonel grubunu (-C) bulunduran polimerler kategorisidir. Birçok poliester grubu olmasına rağmen endüstride poliester terimi poli(etilen tereftalat) (PET) ve poli(bütillen tereftalat) (PBT) anlamına gelir (Saleh 2011).

Polietilentereftalat (PET) esaslı poliester, bugün için dimetiltereftalat veya tereftalik asit ile etilenglikol veya etilenoksid monomerlerinin polikondenzasyonu ile elde edilmektedir. Poliester; tekstil sektöründe sentetik lifler içerisinde en çok üretilenlerinden biridir (Seventekin 2003).



Şekil 2.3. Poliesterin yapısal formülü (Seventekin 2003)

PET (polietilen tereftalat); Etilen glikol(1,2-etandiol) ve tereftalik asittin (1,4-benzendikarboksilik asit) yoğunlaştırılmasıyla oluşan poliestere denir. Aşağıda yoğunlaşma reaksiyonunun formülü verilmiştir.

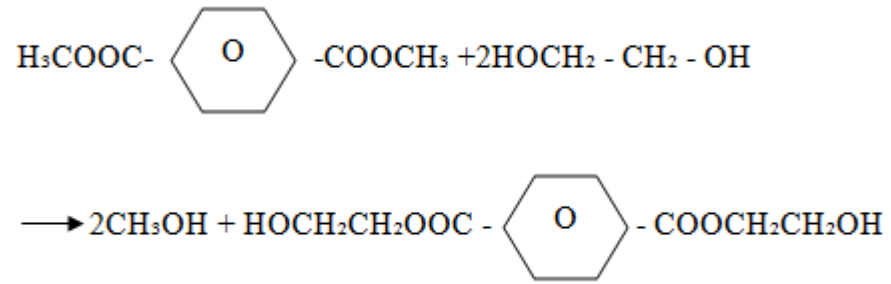


Bu reaksiyon 400 kPa basınçta ve 290°C'ye ulaşan sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Poliester yeniden eritilebilen ve şekillendirile bilinen termoplastik bir polimerdir. Bu özellikleri elyafın üretimi ve geri dönüşümü için kullanılır (Clark 2011).

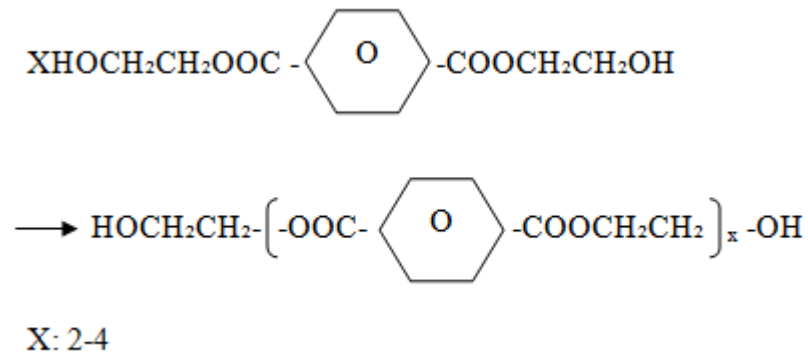
Poliester polimerler doymuş ve doymamış olarak iki gruba ayrılır. Doymuş polimerler elyaf ve devamlı iplik üretimi için uygundur. Dünyada bugün poliester iki ayrı yoldan elde edilir.

1. DMT + EG ----- PET + Metanol
2. TPA + EG ----- PET + Su

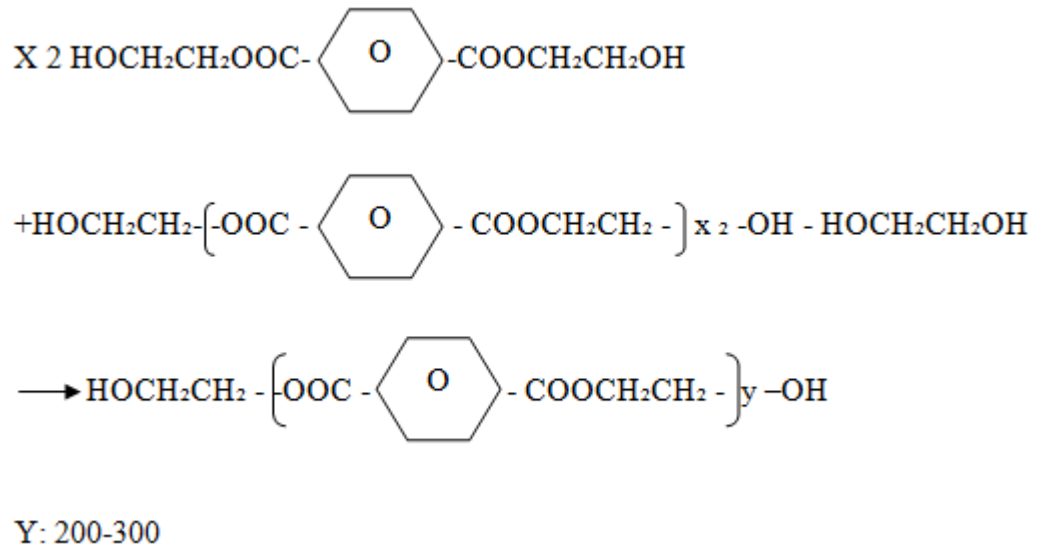
Birinci reaksiyon bu alandaki en eski yöntemdir. Burada DMT (dimetiltereftalat) ve EG (etilen glikol) şarj usulü veya sürekli olarak polimerize edilir (Clark 2011).



Şekil 2.4. Esterleşme reaksiyonu (Anonim 1990)



Şekil 2.5. Kondensasyon reaksiyonu (Anonim 1990)

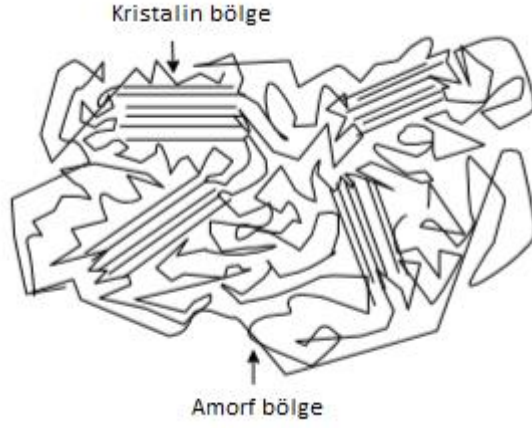


Şekil 2.6. Polikondensasyon reaksiyonu (Anonim 1990)

Poliester elyaflarının üretiminde iki yöntem vardır. Bunlar cipten üretme (in direkt üretim) ve devamlı iplik üretmedir. Cipten üretme işleminde cipslerin nem içeriğini azaltmak ve polimer hidrolizini önlemek için ilk önce 170°C'lik bir sıcaklıkta kurutulur. Cipsler daha sonra eritilerek 265-270°C'lik sıcaklıkta düzelerden geçirilir. Üretim hızları 4000m/dak'ya kadar çıkabilmektedir. Ortaya çıkan ürün soğuk hava sayesinde katılaştırılır. Daha sonra polimer zincirlerinin oryantasyonunu iyileştirmek için ve mukavemetini arttırmak için Tg (camsı geçiş sıcaklığı) sıcaklığında çekim işlemi yapılır. Poliester liflerinin yapısı amorf bölgeler ve kristalin bölgelerden oluşur (Clark 2011).

Poliesterin üretimi başlangıç maddelerine göre ikiye ayrılmış durumdadır. Başlangıç maddesi etilen glikol ve dimetil teraftalat olan reaksiyonun sonucunda poliesterin yanı sıra yan ürün olarak metil alkol açığa çıkan PET İngiltere'de bulunan ICI(Imperial Chemical Industries) 'de üretilmekte ve Terylen ticari ismiyle piyasaya sürülmektedir. Başlangıç maddesi etilen glikol ve teraftalik asit olan reaksiyonun sonucunda poliesterin yanı sıra yan ürün olarak su açığa çıkan PET Amerika'da Dacron ticari adıyla üretilmektedir. 1950'li yıllardan sonra dünya çapında poliester lifi moda olgusuyla birlikte gün geçtikçe daha da çok tanınıyor ve bununla birlikte araştırmalar daha genişletiliyor (Karahan ve Mangut 2011) (McIntyre 2004).

Poliester liflerinin içyapısı amorf ve kristalin bölgelerden oluşmaktadır. Lif çekme işlemi sırasında uygulanan çekme, verilen sıcaklık, lifin soğutulma sıcaklığı lifin iç yapısal özelliklerini etkilemektedir (Ul Aleem 2013).



Şekil 2.7. Poliesterin kristal ve amorf bölgeleri (Ul Aleem 2013)

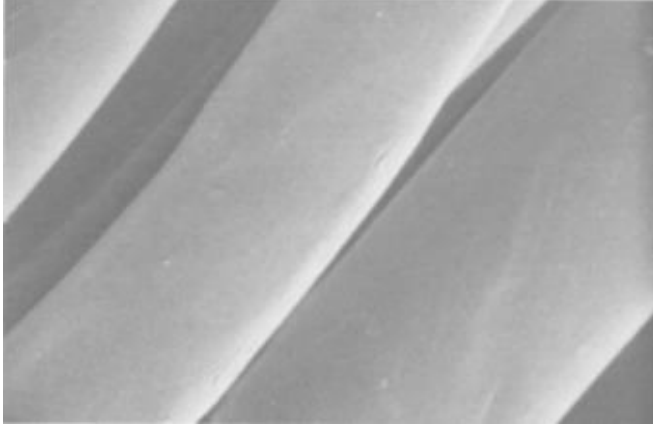
Poliesterin camsı geçiş sıcaklığında lif içi yapısı değişime uğramaktadır. Poliester lifi termoplastik bir lif olduğu için hem elastik hem de plastik gibi davranabilmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde lif içerisindeki kristalin bölgeler yumuşamaya başlar. Camsı geçiş sıcaklığı poliesterin lifinin oluşturulduğu şartlara göre değişmektedir. Genel olarak kabul edilen sıcaklık değeri 85°C'dir (Ul Aleem 2013).

2.1.3. Poliesterin Fiziksel Özellikleri

Poliester lifinin mukavemet, uzama, yoğunluk, çekme ve boyana birlik gibi özellikleri oryantasyon ve kristallilik parametrelerine bağlıdır. Lifin oryantasyonunu belirleyen ekstrüzyon sıcaklığı eriyik, limit viskozite sayısı, besleme ve sarım hızıdır. Lifin akış eksenine boyunca kesit değişimi erimiş polimerin molekül ve sıcaklık parametreleriyle, yani viskozite, sarım hızı, düze sıcaklığı, soğuma havası sıcaklığı, akış debisi ve bu gibi lif çekim koşullarına bağlıdır (Bozdoğan 1990).

Poliesterin; lif çekiminde kullanılan düze şekillerine göre enine ve boyuna kesitleri farklılık gösterir. Liflerin enine kesitleri genellikle yuvaraktır. Liflerin boyuna kesitleri pürüzsüz olup çubuk gibi görünürler. Poliester lifleri istenilen incelikte filament halde üretilebilir. Kullanım alanına göre istenilen boyutlarda kesilerek kesikli lif olarak da üretilmektedir. Lif üretimi esnasında TiO₂ (titanyumdioksit) ile özel bir matlaştırma işlemi uygulanmadıkça üretilen lifler beyaz ve parlaktır. Renkli olanlarının mikroskop

görüntüleri pigment içerdikleri için lekeli ve benekli görülür (Adamhasan 2008)(Karaca 2011)(Collections Edited By Fondazione Acimit 2004).



Şekil 2.8. Poliester lifinin sem görüntüsü $\times 1000$ (Von ve Howard 2004)

Poliester liflerinin özgül ağırlığı oldukça yüksektir($1,36-1,45 \text{ g/cm}^3$). Yoğunluk lif kristalin bölge oranı artarsa artar, azalırsa düşer. Liflerin gerilme ve ısınmaya karşı dayanıklılığı fazladır. Molekül ağırlığı $18.000-25.000$ arasında değişmektedir (Von ve Howard 2004).

Poliester lifi hidrofob yapıda olduğundan ve kristalin bölge oranlarının yüksekliği sebebiyle çok az nem çekme özelliğine sahiptir. Ayrıca hidrofob yapı lifin ıslandığı zaman dayanıklılığının etkilenmemesini sağlar. Normal şartlardaki nem miktarı %0,4 dür. Su molekülleri ancak, bir film tabakası şeklinde elyaf yüzeyine tutunabilirler. Bu lifler sıcak buhara veya kaynayan suya maruz kalırsa fiziksel özelliklerinde yavaş yavaş bozulmalar görülebilir. Bunun sebebi poliester polimerinin hidrolize olmaya başlamasıdır (Başer 2002).

Uzunluğu kullanım yerine göre kesikli halde ya da filament halinde üretilebilir. Burada lif uzunluğu kullanım yerine göre değişebilir. Makaslar ya da bıçaklar yardımıyla ya da kopartma yöntemiyle istenilen uzunlukta lif elde edilebilir (Seventekin 2003).

Mukavemeti iyi ve mükemmel derecededir. Poliester lifinin mukavemet değeri 47-56 cN/tex arasında değişir. Yaş mukavemet ve kuru mukavemet değeri arasında fazla fark bulunmamaktadır. Uzama yeteneği orta ve iyi derecededir. Üretim şekillerine göre çok değişken uzama yetenekleri vardır. Uzama oranı filamentler de kuru halde %7-15, yaş halde ise %28-30'dır. Yaylanma yeteneği iyidir. En yüksek rezilyens (toparlanma özelliği) özelliği olan liftir. Bu da deformasyona karşı direnç ve kullanım kolaylığı sağlar (Karahana ve Mangut 2011).

Poliesterde polar grupların aktif olmaması ve nem içeriğinin düşük olması nedeniyle statik elektriklenme sorunu yaşanır. Bu sorun lifin çabuk kirlenmesine neden olur. Kuru temizleme ile kirlerin temizlenmesinde daha çok başarı sağlanır (Başer 2002).

Termoplastik etkileri sebebiyle 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lifte büzülme görülür. Ütüleme sıcaklığı 135-140°C olmalıdır. Lifi erime sıcaklığı 260°'dir. Termofiksaj sıcaklığı ise 180-220°C'dir. Erime noktası 255-260°C civarındır. 180°C'de lifler mukavemetlerinin %50' sini kaybeder. Güç tutuşurluk özelliği 20,6 (LOİ) ile yüksektir. Lifter tutuşma sıcaklığına kadar ısıtıldığında eriyen kısımları damlar (Karahana ve Mangut 2011).

Bükülme ve kıvrılmaya karşı dirençlidirler. Bu sebeple de buruşmaya karşıda dayanıklıdır. Sert bir tuşeye sahiptirler. Poliester hem elastik hem de plastik özelliklere sahiptir. Bu sebeple çekme ve gerilmeye karşı dayanıklıdır. Çok fazla kuvvete maruz kaldıklarında yapılarındaki Van Der Waals kuvvetleri polimer sistemlerinin kaymasını önler. Bir sonraki aşamada yapıdaki hidrojen bağları kopar. Poliester lifi çok iyi mekaniksel performansa sahiptir. Yüksek renk haslıklarına sahiptir (Morton ve Hearle 2012).

2.1.4. Poliesterin Kimyasal Özellikleri

Poliester lifleri genel olarak asitlere karşı dayanıklıdır. Ancak bu dayanıklılık sınırlı olup %30'u aşan konsantrasyonlar da ve yüksek sıcaklıklarda asitler lifleri tamamiyle parçalayabilirler. Asidin anyon derecesine göre parçalanma oranları değişmektedir.

Anyon büyük ise asitler elyafların içerisine nüfuz edemeyerek, elyaf yüzeyini pürüzlendirerek etkilemeye başlamaktadır. Anyon küçük ise elyaf içerisine girerek, daha hızlı ve fazla zarar vermektedir. Organik asitlerin poliestere lifine zararı oldukça az olduğundan poliesterin terbiyesinde organik asitler kullanılabilir (Seventekin 2003).

Poliester liflerinin makro moleküler yapıları (benzen halkalarından kaynaklanan H-köprüleri ve dispersiyon çekim kuvvetleri) nedeniyle kompakt bir yapıya sahip olduğundan bazlara karşı da dayanıklı bir elyaftır. Fakat poliestere lifinin kuvvetli bazlara karşı dayanımı düşüktür. Kuvvetli bazlar poliesteri dıştan başlayarak sabunlaştırarak parçalarlar. Elyafta tutum yumuşar, ağırlık kaybı oluşur, buruşma özelliği azalır, elyaf yüzeyi pürüzlü, ipeğimsi bir hal alır. Bazların etkileri bazın konsantrasyonu, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişir. Sıcaklık, süre, konsantrasyon parametrelerinden ikisinin yüksek olduğu durumda birisi düşük tutulmalıdır (Saleh 2011).

Yükseltgen ve indirgen maddelere poliestere dayanıklıdır. Poliestere birçok organik çözücü içerisinde çözünmezler, fakat fenol ve türevleri, m-kresol, benzilalkol gibi bazı çözümler içerisinde belirli koşullarda kolaylıkla çözünmektedir. Bazı bileşiklerin sulu çözeltileri elyafı şişirici yönde etkilemekte, bu özellik poliesterin boyanmasında önemlidir. Fakat aseton, trikloretilen, kloroform gibi birçok organik eriticilerden kaynama noktasında büzülürler. Poliesterin sıcaklığa karşı dayanımı iyidir. Ancak 180° derece üzerinde yüksek basınç altında zarar görmeye başlar. Soğukta elyafın dayanımı artar. Işığa karşı dayanımları çok iyidir. Fakat ultraviyole ışıktan zarar görebilirler. Uzun süreli ışığa maruziyette dayanımları düşer fakat diğer elyaflara göre başlangıç dayanımları yüksek olduğu için perde ve güneşlik yapımında sıkça kullanılan bir lifdir (Karahana ve Mangut 2011).

Hidrofob bir lif olduğundan suya dayanımları çok iyidir. Kaynar su ve su buharından maruz oldukları süreye bağlı olarak etkilenebilirler. Aseton, trikloretilen, kloroform gibi birçok organik eriticilerden kaynama noktasında büzülürler. Fakat Bunların dışında liflere sıcak fiksaj işlemi tabi uygulanmış ise bu durumlar karşısında ve kaynar suda büzülmezler (Karahana ve Mangut 2011).

Küflere karşı dayanımları iyidir. Güve ve zararlı böceklerden etkilenmezler. Açık hava koşullarına karşı dayanımları iyidir. Halat, branda, yelken bezi ve tente yapısında kullanabilmektedir (Seventekin 2003).

Günümüzde sentetik liflerin kullanımı bin yıllık tarihi olan doğal liflerin kullanımını geçmiştir. Poliester lifinin kullanımının artmasını sağlayan özellikleri: mukavemetli oluşu, hafifliği, kırışmaya karşı dirençli olmaları, çok iyi yıkama ve aşınma özelliklerine sahip olmaları ve kolay boyanabilir olmaları diyebiliriz. Ek olarak kendine has özelliklerinden dolayı, çeşitli uygulama sektörlerindeki çok yönlülüğünden ve nispeten düşük hammadde ve üretim maliyetlerinden kaynaklanmaktadır (Collections Edited By Fondazione Acimit 2004).

Lifler ve lifli malzemeler, giysi ve ev, teknik, zirai, tıbbi ve diğer ürünlerdeki insan ihtiyaçlarını karşılar. Sentetik lifler, bin yıllık bir üretim ve kullanım geçmişine sahip doğal lifler kadar önemli hale gelmiştir (Goldade ve Vinidiktova 2017).

Pet poliesterinin Türkiyedeki ticari isimleri lalelen, perilen ve polylen'dir (Karahana ve Mangut 2011).

2.2. Poliesterin boyanması

2.2.1. Poliesterin dispers boyanması:

Poliester; hidrofobik bir lifdir. Tg (camlaşma geçiş sıcaklığının) üzerinde bile, lif içine su penetrasyonu (su alımı) minimumdur. Bu sebeple poliester lifleri iyonik boyaların sulu çözeltilerinden etkilenmezler. Lifin içerisindeki ester bağları yapıyı hafifçe polar yapar, bu da liflerin dispers boyalarla boyanmasını sağlamaktadır. Camlaşma geçiş sıcaklığı üzerinde poliester liflerinin hareket edebilen parçaları yer değiştirmeye duyarlı hale gelir. Polimerin termal yapısındaki bu değişim arttıkça boya molekülleri, polimerlerin içine girebilirler. Boya banyosu 100°C'deyken lif içerisine çok fazla boya alımı olmaz, boyama banyosu sıcaklığını 130°C'ye çıkartmak boyama oranında çok olumlu bir etkiye sahiptir.

Sıcaklığı arttırmanın yanı sıra poliester liflerinin boyanması için basınçlı bir ortam gerektiğinde kabul edilmiştir (Broadbent ve Society of Dyers and Colourists. 2001).

2.2.1.1. Dispers boyarmaddeler ve özellikleri:

Birinci dünya savaşından önce, hemen hemen bütün boyalar sulu bir boya banyosundaki çözültiden yün, ipek, pamuk ve diğer doğal elyaflar gibi yüzeylere uygulanmıştır. Sentetik bir lif olan selüloz asetat, doğal lifleri boyayan boyalarla yapısı itibariyle hidrofobik olduğundan dolayı yeterli afinite gösterememiştir. Suda çözünen anyonik boyalar, elyaf için yeterli öneme sahip değildi. Küp boyaların da uygulanabilmesi için gerekli olan alkali şartları selüloz asetattaki asetil gruplarını etkileyip, bu grupların hızlı hidrolizi sebebiyle mukavemetten kayıplar ve elyaf görünümünde bozulmaya neden oluyordu (Mahapatra 2015).

1920'lerde üretilen selüloz asetat ve selüloz triasetat liflerinin renklendirilmesi için. Şimdilerde poliester ve poliester elyaf karışımlarının renklendirilmesinde kullanılmakta ve diğer sentetik liflerin bazılarının (poliamidler, akrilikler, polivinilklorür boyanmasında da yeterli sonuçlar vermektedir (Vigo 1994).

1953'te üretilen bu boyalara dispers boya denmeye başlanmıştır. Dispers boyarmaddeler doğada hidrofobik olarak bulunan ve boyama işlemleri suya dayanan keten, pamuk, ipek, yün vb. boyanmasında kullanılan suda çözünen veya geçici olarak çözünen boyarmaddelerdir. Doğal lifleri boyamak için metal kompleks, asit, asit mordan, azoik, küp, çözüldürülmüş küp ve kükürt boyarmaddeleri geliştirilmiştir. Poliesterin gelişimi 1960'larda iyice artmıştı. Bu sayede dispers boyalarında üretimi ve gelişimi arttı. 1970'ler ve 1980'ler de en çok gelişen boyarmadde dispers boyalar oldu (Mahapatra 2015).

Selüloz asetat 85-90°C'de boyandığında, çözünmesi ve elyafın içinde boyanın yayılması için yeterli çözünürlükte küçük moleküllü boyalar gereklidir. Bu tür boyalar boyamada bir soruna yol açmayan yüksek buhar basınçlarına sahiptir, çünkü boyamalar genelde yüksek sıcaklığa maruz bırakılmaz. Ama poliester elyafların ortaya çıkması ile

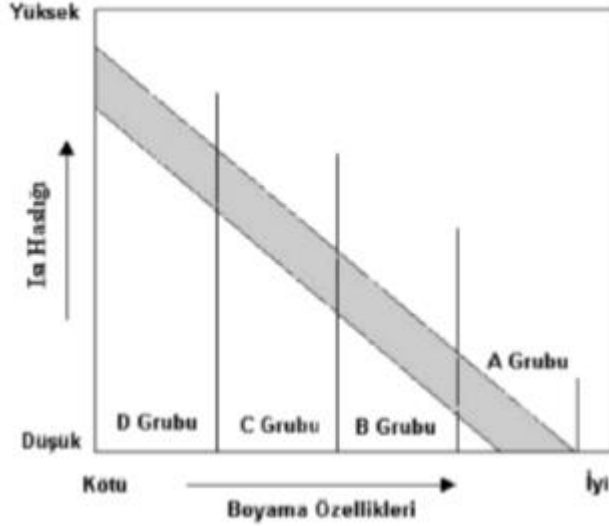
boyamadan sonra sıcaklık ayarı ve kıvrılma işlemleri sırasında boyanın süblime olması sebebiyle haslık sorunları ortaya çıkmıştır. Dispers boyaların buhar basıncı, boyanın moleküler kütlesi ile ilgilidir. Bu sebeple boyarmaddenin moleküler kütlesini arttırarak ve polar grupları benzoil veya amid grupları gibi boya molekülüne dâhil ederek buhar basıncı azaltıla bilinir. Polar grupların boya molekülüne katılması, moleküler kütlenin arttırılmasının yanı sıra boyarmaddenin suda çözünürlüğüne de çok az da olsa katkı sağlar. Böylelikle daha düşük difüzyon hızlarına yol açar. Difüzyon hızlarındaki azalma, boyama sürelerinin arttırılmasının gerekliliğini ortaya çıkarır. Bunun beraber, daha yüksek sıcaklıkların veya taşıyıcıların kullanımı, boya moleküllerinin elyaflara olan difüzyon oranında artışa neden olur (Hauser 2011).

Dispers boyarmaddeler genellikle azo, difenilamin ve antrakinondan türetilirler. Yüksek erime noktaları vardır ($>150^{\circ}\text{C}$). Yapıları kristallidir. Dispers boyalar suya eklendiklerinde hızlı ve homojen bir şekilde dağılmalıdır. Bu boyalar boya banyosunda düzgün bir dispersiyon oluştururlar. Genellikle NO_2 , CN ve OH amino ve halojen gruplarına sahiptirler. Dispers boyaların hem toz formu hem de sıvı formu günümüzde pazarlanmaktadır (Vigo 1994).

Yıkama haslığı ve renk haslığı sonuçları genel olarak disperse boyamada iyidir. Sert su varlığından etkilenmezler. Bazı dispers boyalar bakır ve demire karşı hassastırlar. Bazı disperse boyalar yüksek sıcaklıkta alkali koşullarda hidrolize olur. Bu nedenle boyama asidik ortam şartlarında yapılır (Perkins 1996).

Dispers boyarmaddeler 1970'lerden sonra sınıflandırılmaya başlanmıştır. İlk olarak ICI dispers boyarmaddelerin kimyasal yapılarına bakmaksızın ışığa, ısıya, süblimasyon haslıklarına ve boyama özelliklerine göre boyaları sınıflandırmıştır. ICI boyaları A,B,C ve D olarak adlandırılan katagorilere bölmüştür. A sınıfı boyarmaddeler düşük molekül ağırlıklarına ve bu sebeple zayıf süblimasyon haslıklarına, uygun yüksek boyama özelliğine ve uygun ışık haslığına sahiplerdi. B ve C sınıfı boyarmaddeler A ve D boyarmaddelerin arasında yer almaktadırlar. B sınıfı boyarmaddeler iyi ışık haslığına sahiptirler ve carrier boyamalar için oldukça uygundur. C sınıfı boyarmaddeler daha iyi ışık haslığına ve süblimasyon haslığına sahiptirler. D sınıfı boyarmaddeleri ise yüksek

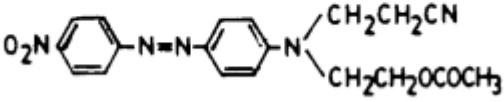
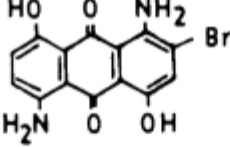
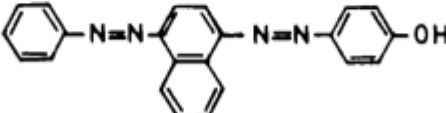
molekül ağırlıklarına ve dolayısıyla iyi süblimasyon haslığına ve daha zayıf boyama özelliklerine sahiptirler (Hauser 2011).



Şekil 2.9. Dispers boyarmaddelerin sınıflandırılması (Becerir 2006)

Daha sonra çeşitli sınıflandırmalar yapılmıştır. Dispers boya komitesi dispers boyalar üzerinde yapılabilecek çeşitli testlerin sonuçlarına bakarak, dispers boyaların boyama özelliklerine göre sınıflandırmıştır. Bu testler; hidrofobik lif üzerinde birikme, boyama hızı, tesviye etme özelliği ve boyama hızı ve boyaların sıcaklık aralığı özelliklerini değerlendirir. Düşük polariteli, küçük boya molekülleri düşük ısıya dayanıklı hızlı boyama maddeleridir. Bunlara düşük enerjili dispers boyalar denir. Daha polar, yüksek moleküler ağırlıklı boyalar, düşük boyama oranları, boyama sırasında zayıf göç fakat iyi ısı ve süblimasyon haslıklarına sahiptirler. Bunlara yüksek enerjili dispers boyalar denir (Broadbent ve Society of Dyers and Colourists. 2001).

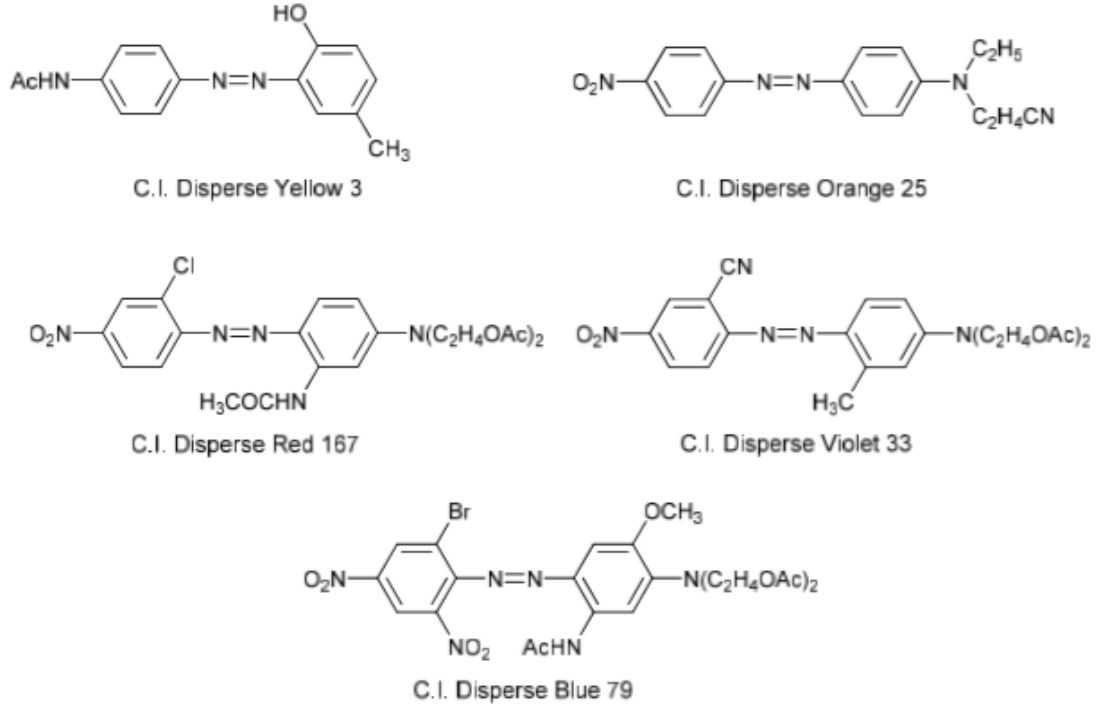
Poliesterin daha iyi boyanabilmesi için orta enerjili dispers boyarmaddelere yoğunlaşmıştır. Yüksek sıcaklık veya carrier yönteminde orta enerjili boyarmaddeler kullanılır poliesterin boyanmasında (Aspland 1992).

Tür	Yaygın şekiller	Yüzde
Monoazo		50
Anthraquinone		25
Disazo		10

Şekil 2.10. Yapıları bakımından disperse boyalar (Vigo 1994)

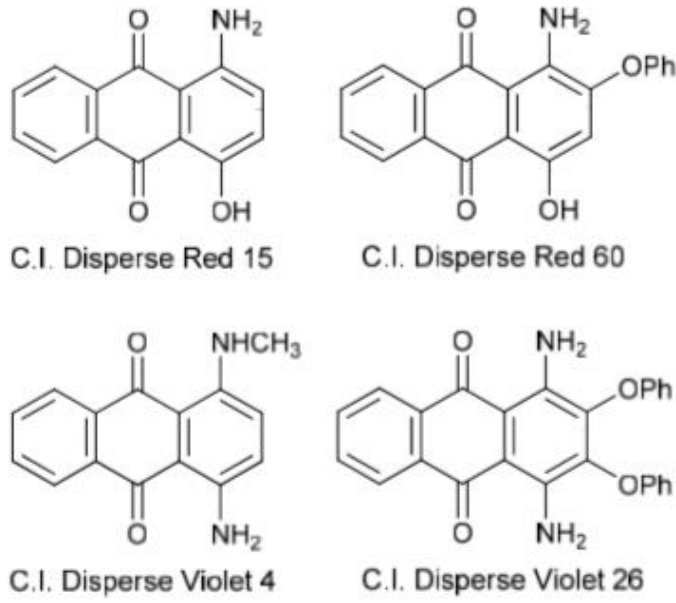
Bir diğer sınıflandırma boya üreticilerini daha çok ilgilendirmektedir. Bu sınıflandırma boyarmaddelerin yapılarından doğan sınıflandırmadır; azo, antrakinon, aminoketon kinolin v.b (Hauser 2011).

Dispers boyaların içerisinde Azo boyalar bugüne kadar en önemli sınıftır ve dünyadaki toplam ticari satışı yapılan boyaların %50'sinden fazlasını oluşturur. Bunun birkaç nedeni vardır. Azo grupları nispeten zayıf antrakinon kromojeniyle karşılaştırıldığında, normalde 2 veya 3 kat daha güçlü olan yoğun bir kromofor oluşturur. Üretim kolaylığı ve maliyetinin antrakinon boyalara göre daha düşük olması ve renk gamının daha iyi olması çok fazla pazarlanmasının nedenlerindedir. Boya flottelerinde iyonik çözüldürücü grup içermez, çok kuvvetli kutuplu olmalarına rağmen, noniyoniktirler. Bazı ürünlerde azo parçalanmasından dolayı kanserojen maddelere rastlanmasının üstesinden gelme çalışmalarına devam edilse de hala dispers boyaların en önemli sınıfıdır (Aspland 1992).



Şekil 2.11. Bazı tipik azo dispers boyalar (Hauser 2011)

İkinci sırada olan antrakinon dispers boyalar ilk kez üretilen asetat boyalarındandır. Menekşe ve mavi renk gamına önemli katkı sağlamışlardır. Mükemmel ışık haslığına sahip parlak boyalardır ve boyama sırasında boya stabilitesi sorunlarına neden olmazlar (Hauser 2011).

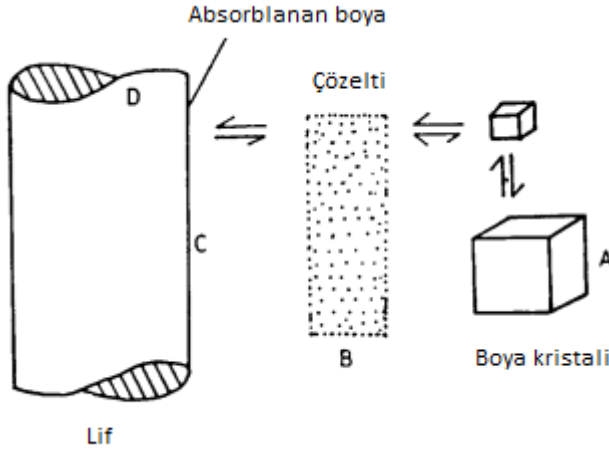


Şekil 2.12. Bazı antrakinon dispers boyalar (Hauser 2011)

Diğer dispers boya gruplarının başlıcaları; metin, stiren türevleri, aroylebenzimidazoles, naphtholquinonemines, benzodifuranon, quinonaphtholes, aminpaphthylimides'dir (Hauser 2011).

Dispers boyaların suda çözünürlüğü sınırlıdır. Dispers boya parçacıkları yüksek çok özel yüzey alanına sahiptirler. Flotte içerisinde katı haldeki boya ve su denge halindedir. Boyama sırasında lifler tarafından boyarmadde agregatları lifin içerisine alınmazlar. Boyarmadde moleküllerini alınırlar. Yani boyama banyosunda birazda olsa çözünmüş olan boyarmaddeyi lifler yapılarına alırlar, bunun sonucunda boya banyosundaki denge bozulduğundan tekrardan bir miktar boyarmadde çözülür ve bu durum boyama süreci boyunca devam eder. Tüm boyarmadde bu adımla birlikte elyaf yüzeyine absorbe olur, sonrasında lif içine difüzyon olur. Sıcaklık ve basınç boyama şartlarına uygun olsa bile kullanılan dispers boyanın elyafa kabul edilebilir bir hızla geçmesi için küçük moleküllü boyalar olması gerekmektedir (Vigo 1994).

Dispers boyarmaddeler termal göç gösterir. Boyanmış materyal 170°C veya üzerinde bir kurutma sırasında boyarmaddenin yüzeye doğru göçü görünür. Bu molekül ağırlıkları yüksek dispers boyalarda daha çok görünür (Mahapatra 2015).

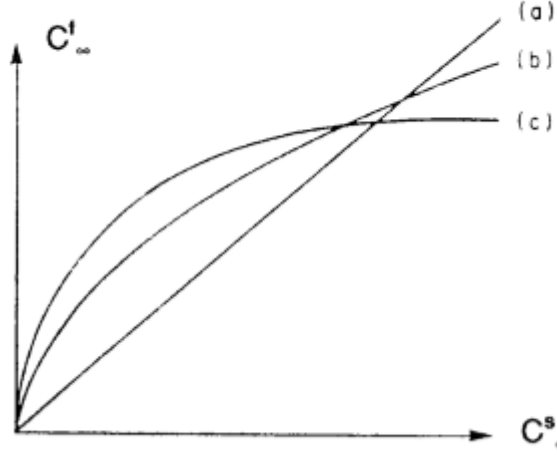


Şekil 2.13. Dispers boyama sistemi (Vigo 1994)

Şekil 2.13. incelendiğinde dispers boyarmaddeler ile poliester liflerinin boyanması dört basamaktan oluşur. Bunlar;

- Parçacık formundaki boyarmadde flotte de çözünür. Flotte içerisindeki çözünmez ve asılı duran boyarmadde parçacıkları yavaşça çözünürler.
- Boyarmaddelerin difüzyon sınır tabakasına, difüzyonunu göstermektedir. Boyama flottesinden elyaf yüzeyine doğru boyarmadde moleküllerinin difüzyonu, flottedeki hidrodinamik akıştan etkilenir. Bu sebeple, hidrodinamik akışı etkileyen etkenler boya difüzyon işlemini etkiler.
- Dispers boyarmaddelerin, difüzyon sınır tabakası yoluyla elyaf yüzeyine tutunması ifade edilmektedir. Burada difüzyon sınıra tabakası içerisinde difüzyonlanmış boyarmadde elyaf yüzeyinde adsorblanır.
- Poliester elyafın yüzeyine tutunan boyarmadde moleküllerinin elyaf içine difüzyonunu göstermektedir (Vigo 1994) (Belten ve Çetiner 2016).

Dispers boya sorbsiyonu izotermilerle açıklanır. Nernst, Freundlich ve Langmuir emilim izotermi boya-lif emilim işlemlerini anlamlandıran izotermilerdir.



Şekil 2.14. Emilim izotermi a) Nernst b) Freundlich c) Langmuir Cf: lif, Cs: çözelti (Vigo 1994)

Nernst izotermi, dispers boyarmadde ile poliesterin boyanmasını açıklar izotermi belirli bir doyma noktası vardır. Langmuir izotermi, protein ve naylon liflerinin asit boyalarla boyanmasını açıklar, çözelti içinde doymuluk sınırı vardır. Freundlich izotermi, selülozik liflerin direkt ve küp boyarmaddelerle boyanmasını açıklar. Doymuluk derecesi yoktur. Poliester elyafların boyanmasında denge durumuna gelindiğinde alınan boya miktarı kullanılan flotte ve materyal oranı yanı sıra lifin doymuluk kapasitesine de bağlıdır. Lif belirli bir miktar boyayı alabiliyorsa, başlangıçta kullanılan boya miktarını arttırmak daha iyi boyanacağı anlamına gelmemektedir (Vigo 1994).

Dispers boyaların poliester liflerine tutunmaları için taşıyıcı denilen sıvılar boya banyosuna eklenmektedir. Bu sıvılar poliester elyafının şişmesine neden olurlar. Elyafı plastikleştirici görev görürler ve polimer zincirinin hareketlenmesine yardımcı olurlar, bu da boyar maddelerin lifin içine nüfuziyetini kolaylaştırır. Kokularının boyama sonrası çıkmaması ve bazı boyarmaddelerin boyadıkları elyaflardaki ışık haslığını olumsuz etkilediği fark edildiğinden dolayı taşıyıcıların kullanımı azalmıştır (Broadbent ve Society of Dyers and Colourists. 2001).

Bazı dispers boyarmaddeler alkali ortamda hidrolize olurlar, son yıllarda dispers boyarmadde teknolojisi gelişmiş olsa da boya banyosunun pH'ını 4,5-5 arasında tutmak

boyarmaddelerin hidrolizini önler. pH ayarlaması genellikle asetik asit ilavesi ile yapılır. Oksalik, nitrik, sitrik, sülfürik, hidroklorik ve fosforik asit ile de denemeler vardır (Miljkovic ve ark. 2014).

2.2.2. Poliester liflerin dispers boya ile boyanma yöntemleri

Dispers boyarmaddeler ile poliester boyamanın 3 farklı yöntemi mevcuttur. Bunlar;

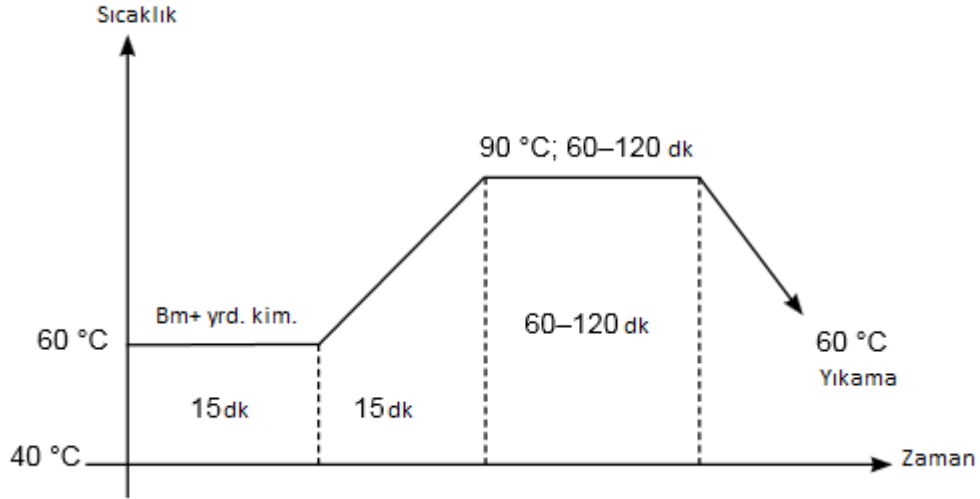
- Carrier ile boyama
- HT yöntemi ile boyama
- Termosol yöntemiyle boyama

Carrier yöntemiyle boyama:

Poliester lifleri hidrofobiktir, oldukça sıkı bir yapıya sahiplerdir, yüksek kristaliteye sahip liflerdir ve tereftalat grubunda kalan fenil ile zincirleri sağlamlık kazanmıştır bu nedenle camlaşma sıcaklıkları yüksektir. Ortalama boyama sıcaklıklarında boyama yapmak yeterli sonuçlar vermemektedir. Boyamanın gelişmesi için kullanılan metodlara göre boya banyosuna carrier ilavesi kullanılan bir uygulamadır. Carrier poliester lifleri için bir plastikleştirici gibi davranır, camlaşma sıcaklıklarını düşürür, genellikle kaynar suda boyama sıcaklığında liflerin içlerine boya almalarını sağlar (Simal ve Bell 1985) (Uğur 2004).

Carrierler, boyama oranlarını artırırlar ve lif içindeki boyarmadde migrasyonunu yükseltirler. Poliester liflerinin dispers boyarmaddelerle boyanması, carrierin yapısı, sıcaklık, boyama zamanı ve renk derecesiyle değişen, boyarmaddenin migrasyon gücüne dayanır. Poliester lifleri carrierli yöntemde kaynama sıcaklığında pH 5 civarında boyanabilmektedir. pH değerini 5'de tutmak için asetik asit ilavesi yapılır. Boyama bitiminden sonra iyi durulama ve redüktif yıkama ve 190-220°C sıcaklıklarında fiksaj işlemi yapmak iyi haslık değerleri almak için gereklidir (Yurdakul ve Atav 2006).

Carrier yöntemiyle boyama da en önemli noktalardan biri boyarmaddeye göre carrier konsantrasyonu ve kullanılması gereken carrier tipinin değişmesidir. Carrierler her ortama uygun ideal bir ürün değildir, Boyama işlemi başında bulunan kişilerce ortam koşullarına ve kullanılan ekipmanlara göre seçim yapılmalıdır (Becerir ve ark. 2005).



Şekil 2.15. Carrier ile boyama yöntemi (Mahapatra 2015)

Carrierin etkisi, lif tarafından alınan carrier miktarına bağlıdır. Balmforth, maksimum boya alımını veren bir carrier konsantrasyonunun olduğunu, bu konsantrasyonda miktarında herhangi bir azalmanın daha düşük bir boya alımına neden olacağını göstermiştir. Uygun konsantrasyonun, sistemin doyması için gerekli olan carrier miktarını karşılayacağını ve bu miktarın fazlasının üçüncü bir faz oluşturacağını (çözünmemiş carrier fazı) bulmuştur. Üçüncü faz oluşumunda, dispers boyarmadde elyaf fazında değil de, bu fazda çözünmeyi tercih edeceğinden dolayı boyama şiddeti düşmektedir (Y. Özcan 1984).

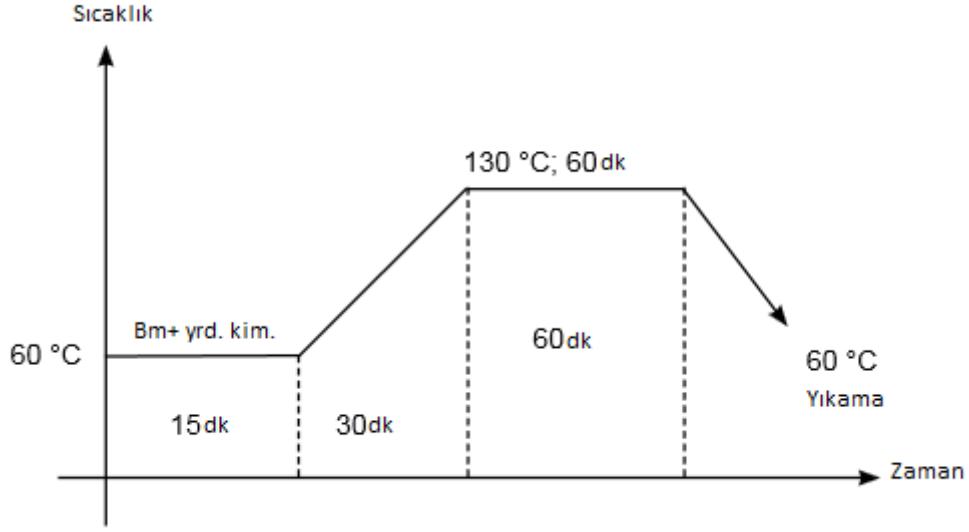
Carrier ilavesi HT boyama metodunda bile küçük miktarda eklenince yararlı bulunmuştur. Sebebi carrier eklenmesinin; boyarmadde migrasyon ve denge özelliklerini olumlu yönde geliştirmesidir. Carrier yöntemiyle poliesterin boyanmasında, carrierin yüksek fiyatı, boyanmış elyaftan tamamen uzaklaştırılmasının zorluğu, kumaşlarda

lekelenme problemleri yaratmaları ve çevreyi kirletme problemlerinden dolayı bazı sınırlamalara sahiptirler. Bazı carrier çeşitleri küçük miktarlarda kullanılsalar bile kumaşın ışık haslığını kötü etkilemektedirler (Burkinshaw 1995).

Carrierli boyama liflerde boyama sonrasında pis bir koku kalmasına neden olur, bunun yanı sıra toksik etkiler, boyamada lekelerin meydana gelmesi, atık su ve atık hava problemi gibi sakıncaları vardır. Bu sebeple son yıllarda carrierle boyama yönteminin önemi iyice azalmıştır (Yurdakul ve Atav 2006).

HT (high temperature –yüksek sıcaklık) yöntemi ile boyama:

Poliester liflerinin boyanmasında HT boyama yöntemi en çok tercih edilen ve çevre dostu olan yöntemdir. HT boyama şartlarını 100°C sıcaklık ve belirli bir basınç oluşturur. Bu şartlar altında poliester lifleri yapılarını açarak dispers boyarmaddeleri yapılarına alırlar. HT boyama yöntemi şartlarında boyama yapmak için pH değeri 4,5-5,5 arasında olmalı ve 125-135°C aralığında bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. 1 saat boya yapıldıktan sonra mümkün olduğu kadar erken bir şekilde boya banyosu 60°C'ye düşürülür. Boyama işleminden sonra kumaş durulanmalı ve redüktif yıkama yapılmalıdır (Yurdakul ve Atav 2006).



Şekil 2.16. HT ile boyama yöntemi (Mahapatra 2015)

Sadece katı HT boyama şartlarında iyi dispersiyon stabilitesine sahip çok ince dispers boyarmaddeler HT boyamada kullanılabilir. Kumaş yüzeyinde filtre edilmiş boyarmadde kristalleri ve parçaları haslık özelliklerini düşürürler. Lif yüzeyine çöken oligomer problemleri oluşabilmektedir. Oligomer problemi yaşamamak için boya banyosu mümkün olan yüksek sıcaklıklarda boşaltılmalıdır. Oligomer problemi: yüksek sıcaklıklara çıkılan boyarmadde banyosunun boyama işlemi sonrasında soğutulması sırasında boyarmaddelerin kristalize olup lif yüzeyine çökmesidir (Becerir 2006).

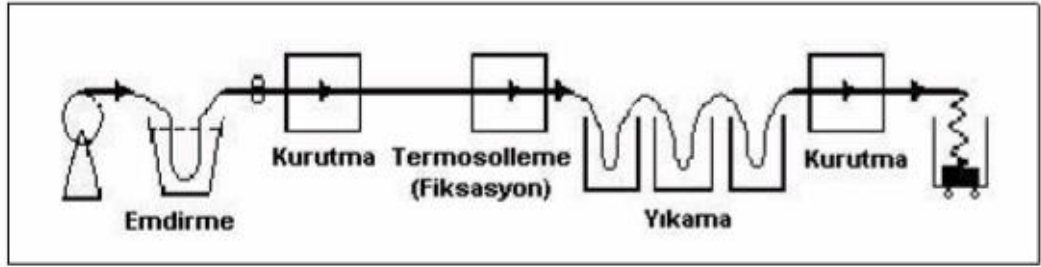
HT boyama poliesterin dispers boyanmasında en çok kullanılan yöntemdir bu sebeple üreticiler HT boyama şartlarını geliştirilmeye çalışmaktadırlar. Yeni tip makineler ve yöntemler sayesinde, boyama süresinde önemli kısaltmalar mümkün olmuştur. Boyama süresinin kısaltılması için üç adımda değişimler yapılmıştır. Isıtma fazında tasarruf amacıyla boyama işlemine 50-60°C yerine 80°C'da başlanabilmek için ön hazırlık ve ısıtma basamağından tasarruf yapılabilmektedir. Poliester lifinin Tg sıcaklığı 85°C olduğu için 80°C'de boyamaya başlamak sorun teşkil etmeyecektir. Boyama fazında tasarruf yapabilmek için bu yöntemle normalde 120-125°C'de yapılan boyama sıcaklığını 130-135°C'ye çıkartmak esas boyama süresinin azaltılmasını sağlayabilmektedir. Boyama sıcaklığını arttırmak reaksiyonu hızlandırmakta bu sebeple boyama süresi kısalmaktadır.

Soğutma fazından tasarruf sağlayabilmek için boyama sonrası yapılan boya banyosunu soğutma işlemi yani 60°C'ye düşürme işlemini 85-90°C'de sistemden sıcak boşaltma yaparak sağlanabilmektedir (Yurdakul ve Atav 2006).

Termosol yöntemine göre boyama:

Poliester liflerin boyanmasında kullanılan termosol yöntemi sürekli bir boyama yöntemidir. Bu yöntem 1949 yılında DuPont firması tarafından termosol ismiyle ürettikleri poliester ve poliester karışımlarının boyanması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Boyarmadde olarak dispers ve küp boyarmaddelerini kullanmışlardır (Vigo 1994).

%100 poliester kumaşa uygulandığında poliesterlerin hidrofob karakterleri nedeniyle empregnasyon ve kurutma düzgün olarak gerçekleşmez. Boyarmadde kumaşa emdirilip, kurutulması sonrası termosolleme basamağında, ısısız işlem ile elyaf üzerindeki boyarmaddenin lif içerisine nüfuzu ve fiksajı sağlanmış olmaktadır. Termosolleme işleminden sonra ard işlem olarak geniş yıkama makinalarında durulama ve redüktif yıkama yapılmaktadır (Yurdakul ve Atav 2006).



Şekil 2.17. Termosol ile boyama yöntemi (Yurdakul ve Atav 2006)

Termosolle boyama yöntemi sürekli bir yöntemdir. İşlem basamaklarından oluşmaktadır.

- Kumaşa flottenin emdirilmesi
- Ara kurutma
- Termosolleme

-Ard işlemler

Mamül öncelikle bir fularda boya flottesi ile fularlanır. Boya flottesinin içerisinde dispers boyarmadde, pH düzenleyici, migrasyon önleyici (anti- migrasyon maddesi) ve gerekli durumlarda absorpsiyon hızlandırıcı maddeler içerir. Düzgün bir emdirmenin olabilmesi için kumaşın her tarafı eşit hidrofilliğe sahip olmalıdır. Bu nedenle ön terbiye kısmında kumaştan haşıl maddesinin düzgün sökülmiş olması, boyama işlemi sonrasında yıkama aşamasında leke ve emdirme atıklarının tamamen uzaklaştırılması ve kumaşın her tarafının aynı kurulukta olması çok önemlidir (Vigo 1994).

Boyarmadde flottesinin kumaşa emdirilmesi sırasında flottenin akmaması ve boyarmadde göçünün engellenmesi için kullanılacak olan boyanın termosol yöntemine uygun bir boyarmadde olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra emdirme flotte oranının (A_F) %50-60 aralığında olacak şekilde sıkma uygulanmalıdır (Tarakçıoğlu 1980).

Poliester liflerinin hidrofob karakteri termosolleme yönteminde emdirilecek flottenin elyaf tarafından emilmeyip kumaş üzerinde tabaka oluşturmalarına neden olur. Emdirme fularından çıkan kumaş üzerindeki tabakanın bozulmaması için hiçbir yere değdirilmeden ön kurutma kanalına gitmektedir. Ön kurutma sırasında migrasyon sorunu nedeniyle kumaş yüzeyinin aynı anda kurumaması önemlidir. Aksi takdirde kumaş yüzeyindeki ıslak ve kuru alanlar arasında boyarmadde geçişleri olacağından kumaş yüzeyinde homojen olmayan bir renk görüntüsü oluştururlar. Ön kurutma işlemi sırasında kumaş üzerindeki A_F oranı % 20-30 düşürülmektedir (Vigo 1994) (Burkinshaw 1995).

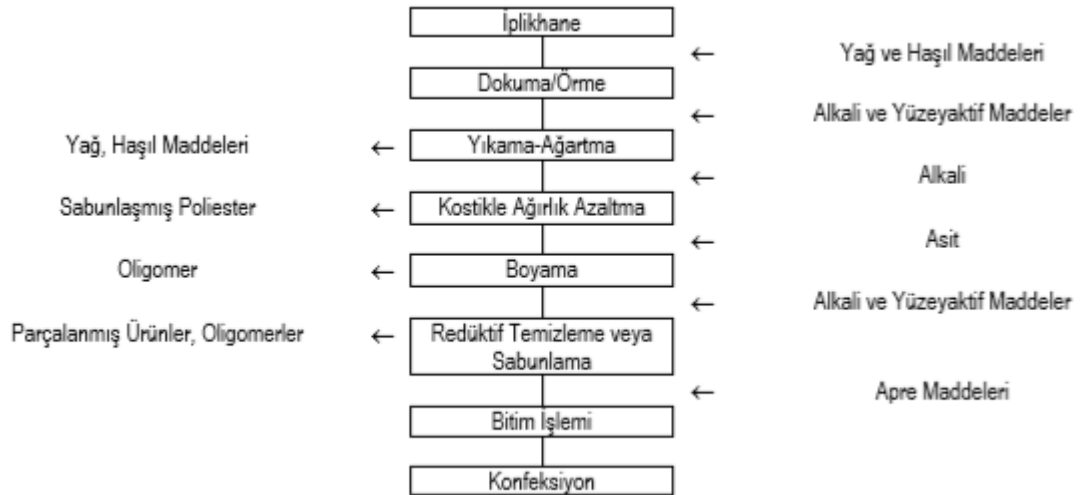
Termosolleme işlemi 180-220°C kuru sıcaklığında 30-60 saniyede gerçekleştirilir. Diğer yöntemlerdeki boyama sıcaklıklarına göre çok yüksek sıcaklıklarda yapılan bir yöntemdir. Normalde 100-120°C olan sıcaklık 200°C'ye çıkarıldığında boyarmaddenin life difüzyonunun yaklaşık olarak 1000 kat daha hızlı gerçekleşmesine neden olur. Bu boyama da boyamayı yaparken kumaşın mukavemetini korumak için çok dikkatli olunmalıdır. Kurutma işlemi sırasında lif yüzeyinde boyarmaddelerin yapışması ile oluşan tabaka termosolleme basamağında ısınarak kumaş içerisine difüzyonlanarak fiske olur (Y. Özcan 1984).

Esas kurutma yaklaşık 100-140°C sıcaklığında yapılmaktadır. Sıcaklığın belirlenmesi kumaşın cinsine bağlıdır. Ön kurutmada olduğu gibi burada da homojen bir kurutma önemini sürdürmektedir. Boyama migrasyonu tehlikesi hala vardır (Tarakçıoğlu 1980).

2.2.3. Poliesterin boyanmasında diğer yöntemler:

2.2.3.1. Poliesterin alkali ortamda boyanması

Poliesterin boyanmasını geliştirme de yeni yöntemler bulmak üzerine son yıllarda birçok çalışmalar yapılmıştır. Yeni çalışmalar arasında en gözde olanlarından birisi, poliesterin alkali ortamda boyanmasıdır. Konvansiyonel yöntemde boyama da, ön terbiye ve ard işlemler alkali ortamda yapılmaktadır. Boyama asidik ortamda yapılmaktadır (Aniş ve Eren 2003).



Şekil 2.18. Poliesterin konvansiyonel yöntemlerde boyanması (Aniş ve Eren 2003)

Poliesterin alkali ortamda boyanmasında son gelişmelerde boyama için alkali ortam oluşturacak kimyasallar ve boyama şartlarına uygun dispers boyarmaddeler geliştirilmiştir. Bu boyama sisteminde asidik boyamanın öncesinde yapılan alkali ön

yıkama yapılmasına gerek kalmaz ard işlemler aynı tutularak boyama işlemi pH 9-9,5'de başlanması ve pH 8,5 'da bitirilmesi gerekir. Ortamın pH değeri düştükçe oligomer ve oligomerlerin parçalanmasıyla oluşan ürünler tekrar lif üzerine yerleşmektedir. Alkali ortamda boyama yapabilecek dispers boyalar ve pH'ı sabit tutabilecek kimyasallar yöntemin en önemli adımıdır (Imafuku 1993).

Liflerinin alkali ortamda boyanmasında tekrarlanabilir boyaların üretilmesi durumunda uygulanan bütün işlem basamakları alkali ortamda gerçekleştirilecektir.

Alkali ortamda poliesterin boyanmasının avantajları:

Sisteminin uzun boyama zamanının azaltabilir olmasıdır. Hoechts MK asidik ortamda 270 dakikada tamamlanan boyama işlemini alkali sistemde 190 dakikaya düşürüldüğünü gösteren çalışmalar yapmıştır.

Asidik boyamada özellikle koyu renk boyamalarda ortaya çıkan oligomer probleminin, alkali ortamda indirgenmiş ve etkileri azalmıştır.

Dokuma esnasında üretim kalitesini ve hızını arttırmak için dokunacak kumaşların iplikleri haşlanır. Haşıl kalıntıları asidik ortamda çözünmemektedir. Alkali ortam da haşıl kalıntıları, mumlar, yağlar ve iplik preperasyonları daha iyi çözülür.

Mamulün tutumunda iyileşmeler görülür, kumaş yüzeyi parlaklığını da iyileştirmektedir. Alkali ortamda boyama yapılırsa enerji ve su tasarrufu da sağlanmaktadır (Aniş ve Eren 2003).

2.2.3.2. Mikro kapsülle boyama yöntemi

Dispers boyaların mikro kapsülleme yöntemiyle poliester liflerini boyayabilmesi çeşitli araştırmacıların üzerinde çalıştığı bir yöntemdir. 1970'lerde Japonya'da ilk kez bu alanda çalışmalar önerilmiştir. Daha sonrasında renkli efektler oluşturabilmek için basılabilecek mikrokapsüllü reaktif, asit ve bazik boyalar geliştirilmiştir. Termosol boyama yönteminde poliester kumaşların boyanması için özel makinelerde manyetik mikro kapsüllenmiş dispers boyalarla lifler boyanmıştır. Bu çalışmaların devamında farklı araştırmacılar termosol ve ht boyama yöntemlerinde melamin ve poliüre

mikrokapsüllerini üretmişlerdir. Bu araştırmalar ve uygulamalar poliester lifinin boyanmasında yeni bir metoda öncülük etmiştir (Yi ve ark. 2005).

2.2.3.3. Dispers boyarmadde yapısını değiştirerek boyama yöntemi

Teknolojinin gelişmesi boyarmaddelerin yapılarını değiştirebilmeyi kolaylaştırmıştır. Bu boyarmaddelerle boyama carrierli ve carriersiz ortamda denenmiş sonuçlarında renk tonlarının önemli ölçülerde değişmediği gözlenmişken kroma miktarlarının arttığı görülmüştür (Khatibzadeh ve ark. 2010).

2.2.3.4. Yardımcı ürünler eklenerek boyama yapma yöntemi

Yardımcı madde olarak en etkili yardımcı maddelerin bütil benzoat, difenil, triklorobenzen ve bezil benzoat bazlı carrierler olduğu görülen bir çalışma mevcuttur. Sonuç olarak taşıyıcı olmayan ajanlar daha az taşıyıcılık özelliği gösteren ajanlar düşük seviyede gelişme göstermiş. İyonik olmayan ajanlarda da boyamalar gecikmiş ve sınırlanmış ayrıca dağılımları da genel olarak olumsuz yönde etkilenmiş (Derbyshire ve ark. 1972).

2.2.3.5. Süperkritik karbondioksitle boyama yöntemi

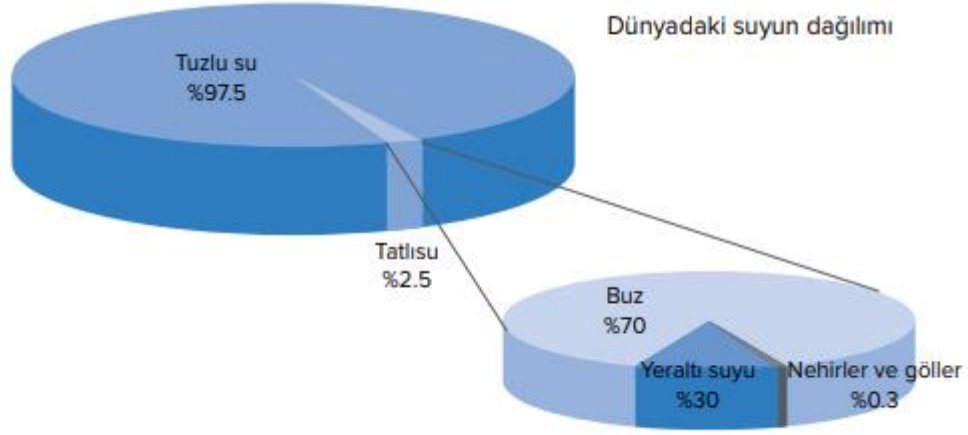
Süperkritik karbondioksitle yapılan poliester liflerinin boyanmasında süperkritik karbondioksitin kritik noktalarda poliester lifini şişirici etkisi olduğu gözlenmiştir. Lif yapılarını açarak boyarmaddenin lifin içyapısına girmesini kolaylaştırır. Aynı zamanda süperkritik akışkan ortamlarında viskozite düşük olduğu ve yüksek difüzyon katsayılarına ulaşıldığı için boyarmaddenin sulu boyamalara göre daha iyi şekilde çözünüp lifin içyapısına girmesini kolaylaştırdığı gözlemlenmiştir. 2008’de kurulan DyeCoo firmasını bu alanda çalışmalar yapan ilk firmadır. Bu yöntemde üzerinde durulduğu en büyük avantajlar yöntemin çevresel ve sürdürülebilir olmasıdır (Anonim -a).

Kumaşa renk vermek için konvansiyonel yöntemden farklı olarak su yerine karbondioksitin kullanılması tekstil sektöründe devrim niteliğinde bir adımdır. Konvansiyonel yöntemde bir kg tekstil malzemesinin üretilebilmesi için 100-150kg arasında su kullanılırken süperkritik karbondioksit yöntemiyle boyama da hiç su kullanılmaması en dikkat çekici noktadır. Diğer önemli noktalar kimyasal madde kullanımının bu yöntemde hiç olmamasıdır. Büyük ölçülerde enerji tasarruflarının sağlanması, boyama sürelerinin kısaltılması, atık su yükünün ortadan kalkması, kullanılan karbondioksitin %95'inin geri kazanılıp tekrar kullanılabilmesi, renk haslığı sonuçlarının iyi olması renklerin parlak ve homojen şekilde olması ve tekrar boyamaların ortadan kalkması olarak söylenebilir (Acoustics ve Homes 2002) (Bach ve ark. 2002) (Van der Kraan ve ark. 2007).

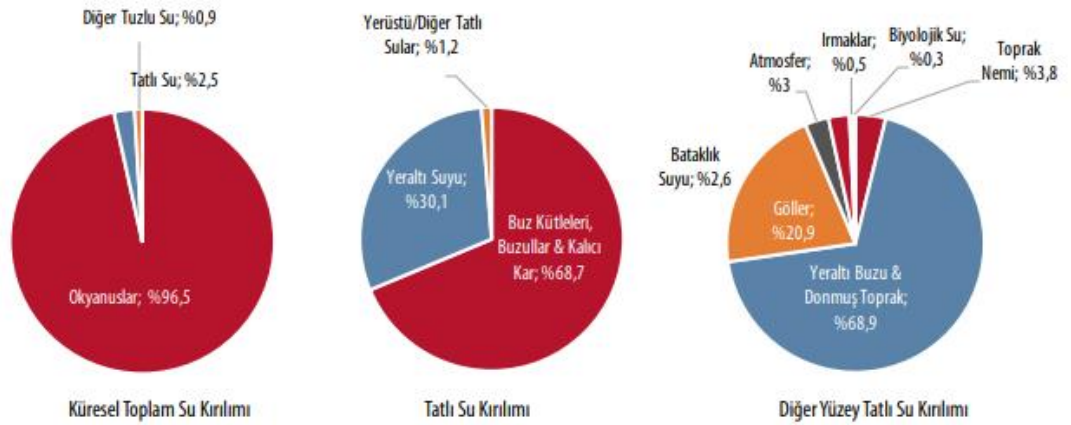
2.3. Süperkritik karbondioksitle boyama yöntemi

2.3.1. Su

Hiç tükenmeyecek gibi kullandığımız yaşamak için gerekli olan en temel maddemiz olan su. Gezegenimizin %70'ini kaplıyor. Fakat insanlığın kullanmak için erişebildiği su miktarı çok sınırlıdır. Dünya üzerinde tatlı su miktarı yaklaşık olarak 35 milyon km³'dür. Bu da dünya üzerinde bulunan toplam su miktarının %2,5 tekâmül eder. Fakat bu sayının ekosistem ve insan kullanımına elverişli kısmı yalnızca %0,3'dür (yaklaşık olarak 105.000km³). Kullanamadığımız tatlı sular çoğunlukla yüksek dağlardaki, kutuplardaki buzullarda ve yeraltı rezervlerinde hapsolmuşlardır (Muluk ve ark. 2013) (Shiklomanov ve Gleick 1993)



Şekil 2.19. Dünyada tatlı suyun dağılımı (Muluk ve ark. 2013)



Şekil 2.20. Dünya su kaynakları (Muluk ve ark. 2013)

Su kıtlığı geleceğimizde en önemli problemlerimizden biri olacaktır. Dünya doğayı koruma vakfının (wwf) ön görüşlerine göre 2030 yılında dünyanın %40'da su kıtlığı görülecektir (Anonim 2016a).

Tekstil sektöründe terbiye işlemlerinde genellikle yapılan işleme ve kullanılan boyarmadde cinsine göre farklı pH'lar da kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı yüksek atık sular işlem sonunda ortaya çıkmaktadır (Song ve ark. 2008).

Yaklaşık 1 kg tekstil materyalinin işlenmesi için 100-150 lt aralığında temiz su sisteme girer ve atık su yükü fazla su olarak sistemden çıkar (Eren ve ark. 2017).

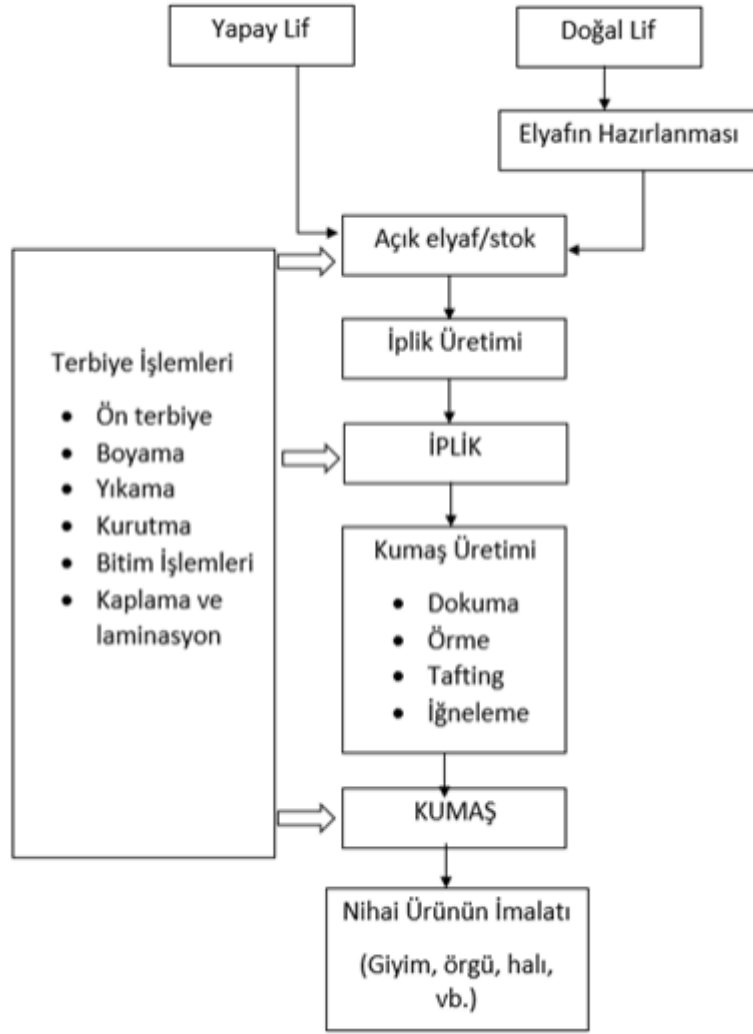
2.3.2. Endüstride kimyasal atık

Dünyada endüstrinin hızla gelişmesi, atık su yükünün artmasıyla birlikte kimyasal tüketimi de arttırmaktadır. Şuan yedi milyon civarı kimyasal madde tanımlanmıştır. Her sekiz saatte bir yeni bir madde de kullanıma sunulmaktadır. Kimyasalları kullanırken dikkatli olunması gerektiği gibi kimyasalları arındırırken de çok dikkatli davranılmalıdır (Özyaka 2004).

Tekstil sektöründe ön terbiye, haşıl sökme, ağartma, boyama, boyama sonrası ard işlemler, baskı gibi proseslerde suyun yanı sıra fazla miktarda da kimyasal madde kullanılmaktadır.

2.3.3. Tekstil sektöründe su ve kimyasal kullanımı

Tekstil endüstrisinde, doğal ve sentetik liflerin üretilip işlenmesinin çeşitli aşamalarında su ve kimyasal kullanılmaktadır.



Şekil 2.21. Tekstil sektörü üretim akış şeması (Anonim 2016b)

Tekstil boyamacılığının çevreye etkilerini ayrıca irdeleyecek olursak, boyama işlemini destekleyen birçok yardımcı maddenin ve kimyasalın kullanımı gerekmektedir. Kısaca bunlar;

Boyarmaddeler: boyarmaddelerin oksidatif koşullarda biyoçözünürlüğü yoktur ya da çok az miktardadır, bu nedenle atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinden geçen boyarmaddeler suların rengini değiştirerek fotosentezi engelleyebilir. Boyarmaddeden kaynaklı ağır metal emülsiyonları ve AOX emülsiyonları (adsorbe olabilen organik halojen) önemli toksisite sorunları oluşturabilirler.

Boya formülasyonlarındaki yardımcı kimyasallar: elyaflar tarafından emilmediği için direkt atık suya aktarılır. Bu yardımcı kimyasallar toksit değildir ancak biyolojik açıdan kolayca çözünmezler.

Boyama işlemlerinde kullanılan yapılarında kükürt bulunan indirgen maddeler: sucul organizmalar için zehirlidir. KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) yükünü arttırmaları. Bunun yanı sıra sülfür anyonları asidik koşullarda hidrojen sülfüre dönüşür bu da kokuya neden olur aşındırma özelliği de vardır.

Sodyumhidrosulfit (sodyumditiyonit): küp ve kükürt boyama işlemlerinde ve poliester boyamalarda kullanılır. Boyama işleminde sülfite dönüşür. Balık ve bakteri türleri için zehirlidir.

Oksidasyon maddeleri: dikromat, yün boyamacılığında krom boyarmaddelerin fiksajında kullanılmaktadır. Cr(III) az oranda zehirli, Cr(VI) çok zehirlidir ve hayvanlar üzerinde kanserojen etkileri vardır. Bromat, klorit, iyodat ve hipoklorit kullanımı AOX emülsiyonlarına neden olabilir.

Tuz: kesikli pamuk boyama ve reaktif boyamalarda çok yüksek miktarlarda tuz kullanılmaktadır. Tuzlar toksisitesi düşük maddelerdir fakat kurak bölgelerde büyük miktarlarda tuz kullanımı zehirlilik sınır değerinin üzerindeki konsantrasyonlara sebep olabilmektedir. Yer altı sularının da tuzluluk oranlarını etkilemektedirler.

Carrier: büyük bir çoğunluğu sucul yaşam ve insanlar üzerinde zehirli organik bileşikler bulundurmaktadır. Bununla beraber genelde elyaflara yüksek afiniteyle tutundukları için %75-90 oranlarında elyaflar tarafından emilirler. Atık sularda yalnızca hidrofilik yapıya sahip carrierler bulunmaktadır.

Diğer yardımcı kimyasal maddeler: retarderler (geçiktirici) , egaliz (düzenleştirici) maddeleri dispergatörler, haslık geliştirici yardımcı maddeler, kompleks oluşturucular suda çözünebilen maddelerdir. Biyolojik bozunumları zor olan bileşiklerdir atık su arıtma sisteminden kısmen parçalanarak ya da değişikliğe uğramadan geçerler. bunlardan bazıları zehirlilerdir ve bazıları sucul ortamlardaki üremeyi etkileyebilir. Wwf baskıda,

yabancı maddelerin ham liften uzaklaştırılması için yapılan yıkama işlemleri işlemlerinde yüksek miktarda organik maddelere, kir ve diğer kirleticileri içeren bir atık su oluşmaktadır (Anonim 2016b).

Tekstil sektöründe Şekil 2.21 şemasında verilen terbiye işlem basamaklarında sistemlere büyük miktarda temiz su girişi ve bunun sonucunda büyük miktarda atık su yükü oluşmaktadır.

Genel olarak;

Su tüketimi: boyama ve terbiye işlemleri sırasında yüksek miktarda su tüketilmesinden dolayı tekstil sektörü sanayide en çok su tüketenlerden birisidir. Bir kilogram tekstil materyalinin üretilmesi için 95-400 litre arasında su kullanılmaktadır.

Kimyasal madde tüketimi: tekstil endüstrisinde, çok miktarda kimyasal madde tüketimi vardır. Ön işlem, terbiye, boyama, haşılama ve diğer işlemlerden oluşan kimyasal yük fabrikalarda uygulanan işlemlerle değişiklik gösterebilir. Toplam kimyasal kullanım miktarı üretilen tekstil materyalinin ağırlığının %10'u ile %100'ü arasında olabilir.

Atık su üretimi; işletmelerde oluşan atık sular, ıslak işlem mevcudiyetlerine bağlı olarak değişmektedir. Haşıl sökme ve bitim işlemlerinin atık sularında BOİ (biyo kimyasal oksijen ihtiyacı)'ye, ağırtmadan kaynaklanan atık sularda AOX 'ye ve boyama atık sularında BOİ, KOİ ve ağır metal oranlarına bakılır. Baskı, boya ve bitim işlemlerinde VOC (uçucu organik bileşen)'da aranır.

Enerji tüketimi: iplik üretimi, dokuma, konfeksiyon, boyama ve bitim işlemlerinde enerji kullanımı fazladır. Tüm sanayi içerisinde %19 payları vardır. Sektörde enerji kaynağı olarak yağyakıt ve LPG kullanılmaktadır. Bu sebeple sanayi baca gazı emülsiyonlarında CO, NOX, SO₂, tozlar ve aldehitler bulunmaktadır.

Koku: sektörde koku önemli sorunlardandır. Koku problemlerinin başlıca kaynakları boyama, kurutma, baskı işlemleri ve atık suları arıtma tesisleridir. Kükürt ve klor gibi kimyasalların kullanımı kokuların artmasına neden olmaktadır (Anonim 2016b).

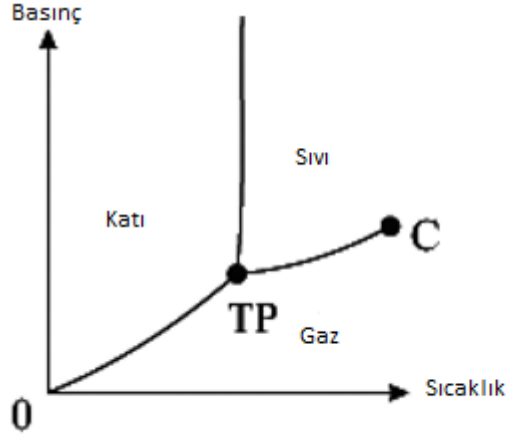
Günümüzde su tedariki çok önemli bir sorunken tekstil sektöründe üretim yapmak bir de atık su sorunu, endüstriyel kimyasal atık problemini ve fazla enerji tüketimine sebep olmaktadır.

Eğer tekstil sektöründe daha çevreci yaklaşımlardan yana olursak hem doğayı kirletmez ve onu bilinçsizce tüketmez, hem de kısa vadede daha ekonomik olabiliriz (Demirer ve Alkaya 2018).

2.3.4. Süperkritik sıvılar

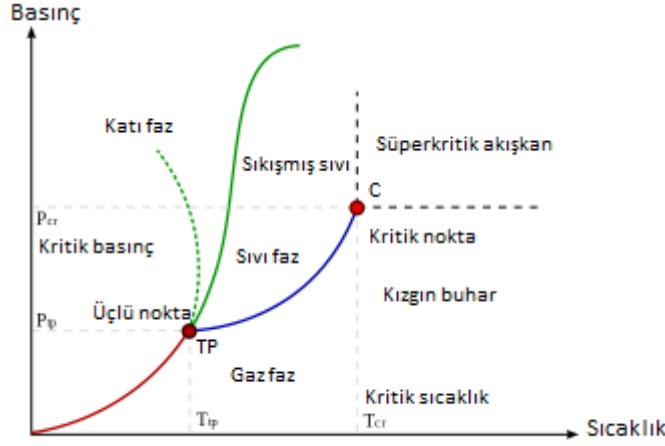
Süperkritik sıvıların yaklaşık 2 yüzyıl öncesine dayanan bir çalışma geçmişi vardır. Maddelerin kritik noktasının varlığını Baron Cagniard de la tour 1822’de keşfetmiştir. Kritik nokta uzun yıllar boyunca Cagniard de la Tour noktası olarak anılmıştır. Süperkritik akışkanların katı maddeleri çözme yeteneklerini Hannay ve Hogarth 1879’da Londra kraliyet cemiyetinin toplantısında ortaya koymuşlardır. Sonrasında Hannah ve Hogarth süperkritik karbondioksit üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu arada bazı deneylerinin sonuçlarının doğruluğu sonradan kabul görmese de 1879’da süperkritik akışkanların basınç bağımlılığını William Ramsay araştırmıştır. 1880’lerden 1970’lere kadar süperkritik sıvıların çalışma prensipleri ve çalışılabilecek konular hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Fakat süperkritik sıvıların sanayi de uygulamaya geçebilmesi 1970’li yılları bulmuştur (McHugh ve Krukoniş 1994).

Faz diyagramları maddelerin belirli sıcaklık ve basınç altındaki hal değişimlerini gösteren grafiklerdir. Bir faz, klasik olarak serbest enerjili olan bir termodinamik fonksiyon olarak karakterize edilir. Termodinamik fonksiyon, basınç sıcaklık gibi birkaç makroskopik parametrenin fonksiyonudur. Yani makroskopik bir maddenin fazları; sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin değerleriyle belirlenir. Faz diyagramı, fazın her noktada hangi sıcaklık ve basınç değerlerinde hangi hali aldığı gösterir (Nishimori ve Ortiz 2011).



Şekil 2.22. Maddenin faz diyagramı (Nishimori ve Ortiz 2011)

Yukarıda tipik bir faz diyagramı verilmiştir. İçeriğinde maddenin katı, sıvı ve gaz halleri, faz sınırları, TP noktası ve C noktası vardır. Faz sınırları farklı fazları ayırır. Faz sınırında bir parametrenin değişimi maddenin fazında da değişime neden olur. Örnek olarak katı faz erime sıcaklığında sıvı bir faza dönüşür. Bu bir faz geçişidir. Bir fazın sınırı bazen, iki fazında birbirinden ayırt edilmez hale geldiği ve maddenin normal olmayan davranışlar gösterdiği kritik bir noktada kaybolur. C kritik noktayı belirler TP noktası ise üçlü nokta anlamına gelir. TP noktasında madde üç farklı fazında birden aynı anda bulunur (Nishimori ve Ortiz 2011).



Şekil 2.23. Faz diyagramı (Anonim 2012)

Şekil 2.23'de C ile gösterilen Şekil 2.23'de critical point diye adlandırılan nokta, maddelerin kritik noktalarıdır. Kritik noktadaki basınca (P_{cr}) bu basınca karşılık gelen, kritik noktadaki sıcaklığa (T_{cr}), bu noktanın polar hacmine kritik hacim (M_C), yoğunluğuna da kritik yoğunluk (δ_C) denilir (Anonim 2012).

Madde kendi için kritik bir sıcaklık ve basınç değerinde yani kritik noktasının değerine eşit veya o değerden büyük değerlerde süperkritik akışkan halini almaktadır. Süperkritik akışkanlar hem sıvı formunun hem de gaz formunun özelliklerini bünyelerinde taşıdıklarıdır (McHugh ve Krukoniş 1994).

Bir madde kritik sıcaklık ve basınç değerinin üst değerlerinde madde sıvı faz olarak bulunamaz. Bu sebeple kritik nokta üzerinde ayırma yüzeysiz tek bir sabit akışkan faz ortaya çıkarır. Sıcaklığın yükseltilmesi ve kritik sıcaklığa yaklaşımla beraber, sıvı yüzey eğrisinde dağılma ve yayılma olmaktadır. Bu da tek bir akışkan fazı oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan faz sıvı ve gaz özelliklerini bünyelerinde birlikte bulundurlar. Böylelikle kritik noktanın üzerinde bileşik ya da kimyasal madde, ne sıvı ne gazdır, bu madde akışkan olarak kabul edilir (S. A. Özcan ve ark. 1997).

Süperkritik akışkanların taşınım ve fiziksel özellikleri sıvı ve gaz hallerinin özelliklerine benzerdir. Çözünürlük güçleri ise sıvı fazlarındaki gibidir. Yayılma güçleri gaz fazlarından daha düşük sıvı fazlarının yayınlığından daha büyük değerler almaktadır. Yüksek yayılım ve düşük viskoziteleri sayesinde katılara kolaylıkla difüze olabilirler (McHardy ve Sawan 1998).

Süperkritik akışkanın yoğunluğu gaz halinin yoğunluğundan 200 ile 400 katı daha büyük bir değerdedir ve sıvı halinin yoğunluğu ile neredeyse aynıdır. Bu sebeple süperkritik akışkanlar daha çok, uçucu olmayan ve büyük molekülleri çözmeye elverişlidir (Skoog ve ark. 1996) aktaran (Batman 2008).

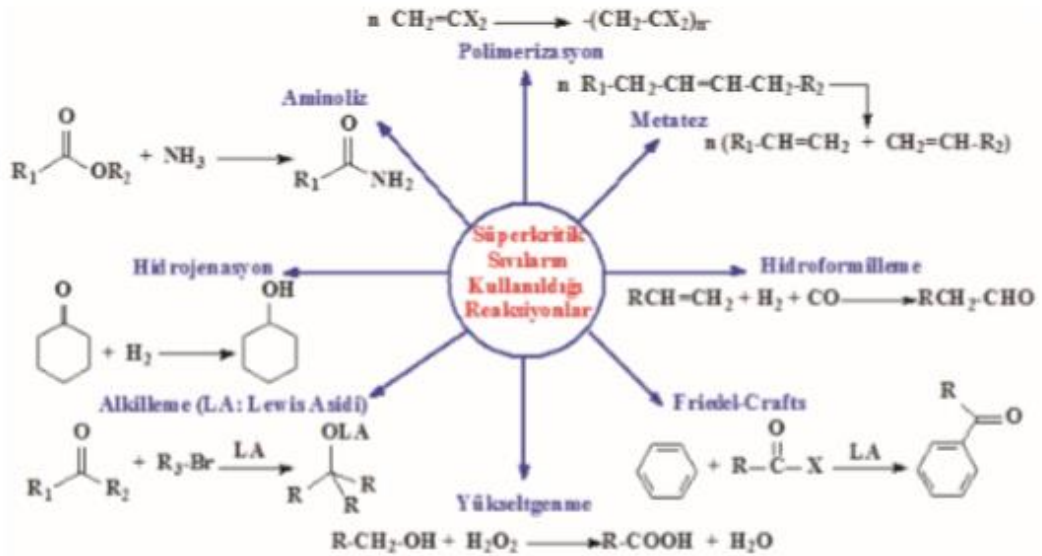
	Yoğunluk g/ml	Difüzyon cm ² /sec	Viskozite g/cm sec
Gaz	1×10^{-3}	1×10^{-1}	1×10^{-4}
Sıvı	1.0	5×10^{-6}	1×10^{-2}
Süperkritik akışkan	3×10^{-1}	1×10^{-3}	1×10^{-4}

Şekil 2.24. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri (McHardy ve Sawan 1998)

2.3.5. Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Süperkritik akışkanların kullanımının artmasını sağlayabilecek birçok çekici özellikleri vardır. Düşük viskozite oranları, yüksek yoğunlukları ve yüksek yayımları onları sürekli akış süreçleri için kullanılabilir hale getirir. Süperkritik akışkanların bir başka avantajlarından olan ayarlanabilen çözme güçleri farklı maddelerle çalışırken farklı koşulları belirlememizi sağlarlar. Süperkritik akışkanlar yüksek difüzyon ve düşük viskozite özelliklerinden dolayı sıvı çözücülere nispeten daha yüksek kütle transferi özelliğine sahiptirler. Süperkritik akışkanların viskoziteleri sıvılarından yaklaşık olarak 10 kat daha düşük, çözünen moleküllerin difüzyon hızlarından da 10 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir (Kaya ve Güzel 2011).

Süperkritik akışkanların kullanım alanları çeşitlidir. Süperkritik akışkanlar çoğunlukla distilasyon (damıtma) ve ekstrasyon (bir çözelti ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi diğer çözügen ve çözeltilere karışmadan ayırma işlemidir) işlemlerinde kullanılırlar. Kullanım yerleri eczacılık, gıda endüstrisi, polimer bilimi, malzeme bilimi, çevre, kimyasal işlemler, hidrokarbon işlemleri ve tekstil alanıdır (Kar 2002).



Şekil 2.25. Süperkritik akışkanların kullanıldığı bazı kimyasal reaksiyonlar (Odabaşoğlu ve ark. 2013)

Şekil 2.26’da gösterildiği gibi birçok sıvı süperkritik akışkan olarak çeşitli işlemlerde kullanılabilir. Fakat bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan süperkritik karbondioksittir. Bunun sebepleri süperkritik karbondioksitin;

- Kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin düşüklüğü
- Yanıcı olmama, alev almama, korozif ve patlayıcı olmama
- Toksikitesinin olmaması ve kimyasal olarak inert bir yapıda olması
- Diğer maddelere göre kolay bulunabilir ve ucuz olması, kullanımı kolay, çalışma ortamlarında karbondioksit ile çalışmak çalışanlar açısından problemlere neden olmaması
- Eğer uygun çalışma prosesi oluşturulursa karbondioksitin geri kazanılabilmesi
- Kimyasal olarak stabil ve radyoaktif uygulamalarda da stabildir.

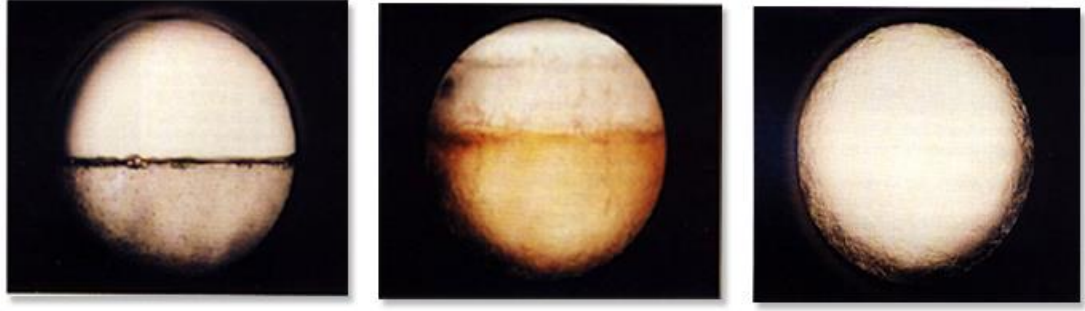
• kullanım sonrası prostenen uzaklaştırmak kolaydır. Karbondioksit oda sıcaklıklarında gaz halinde bulunduğundan dolayı çevreye zararlı olmadığı içinde istenirse atmosfere hızlı bir şekilde bırakılabilir

- Fotosentezde kullanıldığı için biyobozunur yapıda olması
- Tükenmez bir kaynak oluşu fermantasyon ve amonyak sentezlerinin yan ürünü, yanma proseslerinden ve jeolojik kaynaklardan elde edilebilir oluşu
- Çevre standartlarına uygundur, geri dönüşümle tekrar tekrar kullanılabilmesi
- Süperkritik karbondioksit kullanımında atık suya neden olmaması.

Süperkritik akışkanların sıkıştırılabilme, sürekli değiştirilebilme, homojenlik özellikleri önemli karakteristik özelliklerindedir. Çözünürlükleri artan basınçla yani yoğunlukla artar (Odabaşoğlu ve ark. 2013).

Akışkan	Kritik Sıcaklık $T_c(^{\circ}C)$	Kritik Basınç $P_c(atm)$	Kritik Yoğunluk $\delta_c(g/cm^3)$	400 atm'deki Yoğunluk $\delta(g/cm^3)$	Kaynama Sıcaklığı $T_K(^{\circ}C), (1 atm)$
CO ₂	31.3	72.9	0.47	0.96	-73.5
N ₂ O	36.5	71.7	0.45	0.94	-
NH ₃	132.5	112.5	0.24	0.40	-33.5
H ₂ O	374.4	226.8	0.33	-	100
n-Butan	152.0	37.5	0.23	0.50	-0.4
Ethane	32.4	48.3	0.20	-	-88
Ethanol	243.4	63	0.28	-	78.4
n-Propan	96.8	42	0.22	-	-44.5
Dietileter	193.6	36.3	0.28	-	34.6
Triklorofuora metan	196.6	41.7	0.55	-	23.7
Klorotrifloro metan	28.8	39	0.58	-	-81.4

Şekil 2.26. Bazı süperkritik akışkanların değerleri (McHardy ve Sawan 1998)



Bir arada iki faz

Kritik altı

Süperkritik

Şekil 2. 27. Süperkritik sıvının sıcaklık ve basınçla değişimi (Anonim -b)

Yukarıdaki şekilde;

Birinci resim: kritik sıcaklık ve basıncın altında karbondioksitin iki ayrı halinin (sıvı ve gaz) ve faz sınır çizgisinin belirgin olarak gözlemlendiği görülmektedir.

İkinci resimde: sıcaklığın daha da artırılması sonucu sıvı ve gazın yoğunluklarının birbirlerine yakın bir değere gelmesi sonucu faz sınır çizgisinin biraz daha silikleştiği gözlemlenmektedir.

Üçüncü resimde: süperkritik akışkan fazının oluşması görülmektedir. Kritik sıcaklık ve kritik basınç değerinde süperkritik karbondioksitten homojen bir görüntü elde edilir. Maddenin sıvı ve gaz fazları ayırımı artık yapılamamaktadır (Anonim -b).

Sıcaklık ve basıncın kritik noktaya yaklaşması ile birlikte, sıvı termal genişmeden ötürü daha düşük bir yoğunluğa sahip olur ve gaz da basınç artışı etkisi nedeniyle daha yüksek bir yoğunluğa ulaşır. Sonuç olarak her iki fazın yoğunlukları eşitlenir, maddenin sıvı ve gaz hali arasındaki fark ortadan kalkar (Hendrix 2001).

2.3.6. Poliesterin süperkritik karbondioksit ortamında boyanması

Süperkritik akışkanlar oldukça küçük yüzey gerilimlerine sahip oldukları için tekstil elyaflarının gözenekli yapılarına kolayca nüfuz edebilirler. Ve hem sıvı hem gazın önemli özelliklerini yapılarında taşıdıkları için, tekstil uygulamalarında avantaj sağlarlar. Sıvılarla kıyasladığımızda, süperkritik akışkanların viskoziteleri ve yoğunlukları daha düşüktür, difüzyonları ise daha fazladır. Çözücülük güçleri kullanılacak süperkritik akışkanın yoğunluğu ile orantılıdır. Yoğunluk arttıkça, çözücülükte artar. Artan çözme yeteneği boyama işlemleri için istenen bir durumdur. Süperkritik akışkanların yüksek penetrasyon göstermeleri de tekstil boyamaları için olumlu bir durumdur (Abou Elmaaty ve Abd El-Aziz 2018).

Poliesterin süperkritik karbondioksit ortamında boyanması mekanizması poliester lifinin hidrofob bir lif olması özelliğinden başlayarak anlatabiliriz. Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi poliester dispers boyalar ile boyanabilmektedir. Süperkritik karbondioksitin boyama üzerinde en önemli etkilerinden birisi, dispers boyarmaddeler gibi hidrofob maddeleri çözebilme yetenekleridir. Süperkritik karbondioksitin düşük viskozitesi ve boyarmaddelerin yüksek difüzyon katsayısı nedeniyle, dispers boyarmaddeler poliester liflerine kolaylıkla nüfuz edebilirler.

Süperkritik karbondioksit ile poliester liflerinin boyanmasında sadece boyarmadde boyanma için yeterlidir. Süperkritik ortamda boyama için bazik veya asidik hiçbir kimyasal maddeye gerek olmadan boyama işlemi tamamlanır. Bu sebeple bu yöntem, temel olarak su kullanılmayan bir yöntemdir. Atık su problemi bu boyama şartlarında tamamen önlenir.

Karbondioksit 72,9 Atm basınç ve 31,3°C sıcaklıkta kritik değerlerini alarak süperkritik akışkan hallerine dönüşürler. Süperkritik karbondioksit 73bar'ın ($\text{atm} \times 1,013$) üzerine çıkarıldığında değişen sıcaklık değerleriyle buharlaştırılmaz ve yoğunlaştırılmaz. Süperkritik karbondioksit pigment boyalar ve dispers boyarmaddeler gibi hidrofob boyarmaddeleri çözme yeteneklerine sahiptirler. Süperkritik karbondioksit akışkanı

normal basınç değerlerine indirgenirse, akışkan çözen gücünü kaybeder ve boyarmadde tekrar ortama çöker.

Boyama prosesi

- 1) Boyarmadde süperkritik karbondioksitte çözünür
- 2) Boyarmadde life transfer edilir
- 3) Boyarmadde lif tarafından absorbe edilir
- 4) Life difüzyon olur

Birinci basamak süperkritik karbondioksit akışkanının, boyarmaddenin transferinin sağlanması ve ısıtmasıdır. Düşük viskozite sebebiyle süperkritik karbondioksit akışkanı hızlı bir şekilde lifin kapiler boşluklarına ve gözeneklerine daha iyi nüfuz ederler. Süperkritik karbondioksit ortamında boyarmaddeler sudaki çözünürlüklerinin yaklaşık 3 katı daha fazla çözünürlüğe sahiptirler. Bu sebeple boyarmadde ile poliestere lifleri arasında hızlı bir kütle transferi olanağı sağlarlar, bu durum çok yüksek boyama verimi sağlar (Clifford ve Bartle 1996) aktaran (Odabaşoğlu ve ark. 2013).

Süperkritik bir çözelti içerisinde boyarmaddenin durumu gaz gibi tanımlanabilir. Bu da boyarmaddenin life daha yüksek difüzyon oranları ile absorblanacağı anlamına gelmektedir. Çözünmüş boyarmaddenin sınır tabakalara difüzyonu hızlıdır. Dolayısıyla yüksek çekim hızlarında bile yüksek egaliteler elde edilir (Saus ve ark. 1993).

Konvansiyonel boyama ile süperkritik karbondioksit boyaması arasındaki en önemli fark, süperkritik karbondioksitte boyarmaddenin çözünürlüğünün geniş bir alanda sürekli olarak değiştirilebilmesidir. Süperkritik karbondioksit elyaf içerisinde kısmen çözülür ve konvansiyonel boyamalarda boya banyosuna eklenen organik çözücülere benzer bir etki yaratarak lif yapısını boya alımına uygun hale getirir, lifte şişirme etkisi yaratır. Bu etki polimerik moleküllerin zincir hareketliliğini tetikler, zincir hareketliliği arttıkça, difüzyon işlemi hızlanır. Bu durum da boyama işleminin kısılmasını ve düşük boyama sıcaklıklarında da boyama yapmaya yardımcı olur (Beltrame ve ark. 1998).

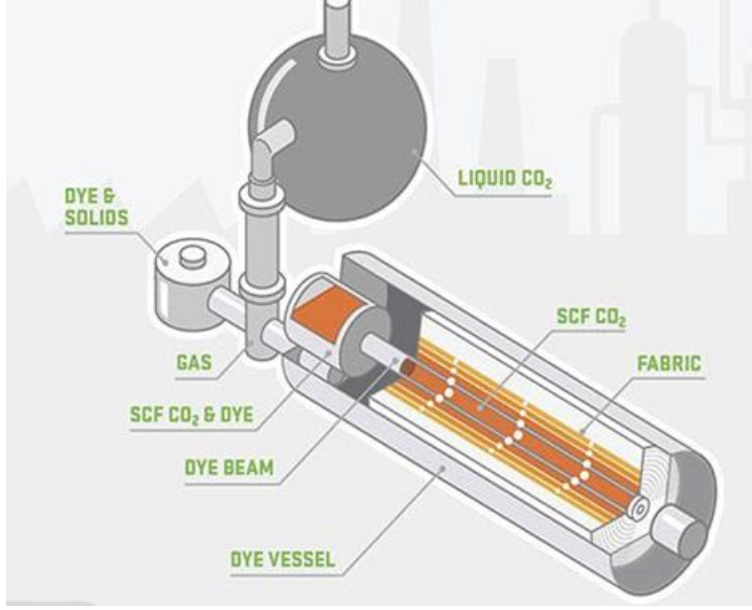
Süperkritik karbondioksit tekrar normal basınçlara alındığında, boyarmaddeyi çözme gücünü kaybeder. Life fikse olmamış boyarmadde genişleme sırasında toz formuna geri

döner. Boyanmış materyal boyama cihazından kuru olarak çıkar. Karbondioksitin tamamı elemine edildiği için, hiçbir çözücüye gerek kalmaz. Boyama işleminin bitiminde tekstil mamülü kuru olduğu için, konvansiyonel boyamalardaki kurutma işlemine gerek yoktur. Yüksek sürtünme haslıkları elde etmek için konvansiyonel boyamalarda boyama sonrası redüktif yıkama yapılmasına da gerek yoktur (Beltrame ve ark. 1998).

2.3.7. Süperkritik karbondioksit boyama prosesi ve aparatları

Proseste boyarmaddenin çözünmesi için sıkıştırılmış karbondioksit vardır. 300 bar basınçlara dayanacak şekilde dizayn edilmiştir. Makinelerin çoğunda çalışma sıcaklığı maksimum 150°C olacak şekilde tasarlanmıştır. Daha yüksek derecelere istenirse çıkılabilir. Makineler yüksek basınçlara dayanabilecek şekilde tasarlandığı için çalışma teknik sorunlara yol açmaz.

Boyama işlemini 3 adımda anlatabiliriz. Tartılan tekstil materyalleri ve boyarmadde boyamanın yapılacağı kazana konur. Daha sonra karbondioksit tankından karbondioksit pompasına karbondioksit alınarak pompa doldurulur. Pompa sisteminde karbondioksit istenilen basınçta sıkıştırılır. Boya tankına gönderilir. Boya tankı istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıcaklık ve basınç gaz hacminde artışa neden olur. Boyama sıcaklığına geldiğinde boyarmadde tank içinde çözünmeye başlar ve lif içerisinde çözelti sirküle olmaya başlar. Boyama işleminden sonra sıcaklık düşürülerek basınç boşaltılır. Çözünemeyen boyarmadde genelde olmamakla birlikte olursa da basınç boşaldıktan sonra katı bir şekilde ortamdan alına bilinir. Boyama bitiminde basınçta uzaklaştırıldıktan sonra kumaş boyama tankından alınır. Kumaş kurudur ve genelde hemen kullanıma hazırdır (Anonim -a).



Şekil 2.28. Süperkritik karbondioksit boyama prosesi Liquid CO₂: Sıvı karbondioksit tankı, Dye&solids: boyarmadde tankı, Gas:gaz, SCF CO₂: Süperkritik karbondioksit ve boyarmadde, Dye beam: Kumaş levendi, SCF CO₂: Süperkritik karbondioksit, Dye Vessel: Boyama tankı, Fabric: Kumaş (Anonim 2013)

Süperkritik karbondioksitle boyamanın avantajları:

- atık su oluşturmaz
- konvansiyonel boyamalardaki gibi boyarmaddeleri çözmek için yardımcı maddelere gerek yoktur.
- işlem için boya banyosu hazırlamaya gerek yoktur.
- atık su oluşmadığı için arıtma sistemlerine gerek yoktur.
- boyama işlemi sonrası ard yıkamalara gerek yoktur.
- boyama sonunda atık madde, atık su ve hava kirliliğinin oluşmaması sebebiyle çevreci bir yöntemdir, kullanılan karbondioksit miktarının neredeyse %95'i geri kazanılır.
- boyama sonrası kazan içerisinde boyarmadde kalırsa genellikle kalmamaktadır. Kalan boyarmadde olursa sistemden geri alınıp kullanıla bilmesi mümkündür.
- sıcaklık ve basınçla çözünürlük kontrol edilebildiği için boyama derinliği ve rengin de kontrolü sağlanmış olur.
- ortam koşullarından kaynaklı olarak difüzyon daha hızlıdır.
- boyama banyosu sirkülasyonunun viskozite düşüklüğü nedeniyle daha kolay olması.

- boyama zamanında önemli ölçüde azalma vardır. Konvansiyonel boyama yöntemlerinde boyama işlemi ön terbiyesi ve redüktif yıkamayla birlikte 3-4 saat bulurken, süperkritik karbondioksit ile boyamada 2 saat yeterlidir.
- konvansiyonel boyama yöntemlerine göre enerjide %60, boyama süresinde %40 ve fabrika ayak izinden %25 tasarruf sağlar (Anonim 2013).
- neredeyse hiç tekrar boyamaya ihtiyaç duyulmaması.

Süperkritik karbondioksitle boyamanın dezavantajları:

Süperkritik karbondioksit ortamında boyama yapmanın birçok avantajı vardır bunların yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Konvansiyonel boyama makinelerine göre daha yüksek basınçlara dayanmaları gerektiği için cihaz ve altyapı maliyetleri yüksektir. Fakat işletme kurulup üretime geçildiğinde sağladığı enerji tasarrufu, zaman tasarrufu ve su, atık su arıtma, kimyasal ürün maliyetleri olmayacağı için işletme kısa zamanda ilk yatırım maliyetlerini kazanacak ve kısa sürede kâra geçecektir.

Günümüzde süperkritik karbondioksit boyamasının hidrofob olan poliester ve poliamid liflerinin boyanması için patentleri alınmıştır fakat doğal liflerin boyanması konusunda hala deney aşamasındadır firmalar bu konuda yeni boyarmaddeler üretmek üzerine çalışmalar yapmaktadır (Anonim 2013) (Odabaşoğlu ve ark. 2013).

	Normal Boyama	Susuz Boyama
Boyama Süresi	3-4 Saat	2 Saat
Boyama	Uzun	Diğerine göre kısa
Kurutma	Uzun	Gerek yok
Suyu Isıtma Enerjisi	Yüksek	%20'si kadar
Atık Su	Fazla	Yok
Çalışma Maliyetleri	Yüksek	Düşük
Boyarmadde Atığı	Yüksek	Yok (Tamamı geri dönüştürülür)
Yardımcı Kimyasal	Az	Hiç yok yada çok az

Şekil 2.29. Konvansiyonel boyama ve süperkritik karbondioksit boyamasının özellikleri (Odabaşoğlu ve ark. 2013)



Şekil 2.30. Süperkritik karbondioksit boyama makinası 1 (Anonim 2014)



Şekil 2.31. Süperkritik karbondioksit boyama makinesi 2 (Anonim 2014)

2.3.8. Bu alanda yapılan diğer alışmalar

Süperkritik karbondioksit yöntemiyle poliestere ipliklerin boyanması konusunda araştırmalar yapılmıştır. İplik boyama işleminde sistem basıncına, sıcaklığına ve boyama süresinin poliestere iplik boyanması üzerinde etkileri incelenmiştir. Boyamalardan başarılı sonuçlar aldıklarını bildirmişlerdir. Ayrıca geleneksel iplik boyama yöntemiyle süperkritik karbondioksit boyama yönteminin işletme maliyetlerini karşılaştırdılar. Süperkritik karbondioksit yöntemiyle boyamanın daha avantajlı bir yöntem olduğunu bildirdiler (Yang ve ark. 2013).

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kumaş

Yapılan çalışmalar için boyamaya hazır ağır gramajlı (260g/m^2) 150/48 denye/flamen örme (interlok) %100 poliester kumaş kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif cinsi	Gramaj	Örgüsü
% 100 Poliester	260g/m^2	interlok

3.1.2 Boyarmadde

Süperkritik boyama makinasına uygun küçük moleküllü Dianix Dry Blue XF2 saf dispers boya kullanılmıştır.

3.1.3. Kimyasal maddeler

99,5 saflıkta extra pure aseton kullanılmıştır.

Yıkama haslığı testi için yapılan yıkamalarda yıkama banyosunu hazırlamak için:

ECE deterjan

Kimetsan markasına ait Sodyum perborat tetrahidrat kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan cihazlar

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan makineler

Adı	Modeli
Elektronik terazi (kumaş)	Weightlab instruments (şekil..) d=0,01g
Elektronik terazi (kumaş)	RADWAG PS 600/C/2 (Şekil...) d=0,001g
Elektronik terazi (boyarmadde)	RADWAG AS 220 R2 d=0,1mg
Elektronik terazi (tüp)	KERN PCD d=0,1g
Boyama makinesi	DyeCoo
Yağ banyosu	Termal Eliar TBB 100
Renk haslığı	Konica Minolta Spectrophotometer CM-3600d
Yıkama makinesi	Test cihazları 412 NB HT
Yıkama haslığı	Konica Minolta Spectrophotometer CM-3600d
Patlama mukavemeti	Shimadzu AG-X plus



Şekil 3.1. Termal Eliar TBB 100 yağ banyosu



Şekil 3.2 Süperkritik boyama tüpleri



Şekil 3.3. Tüplerin soğutulduğu dondurucu

Kumaşların tartımı için: Şekil 3.4'de Weightlab instruments ve yıkama haslığı kimyasalları tartımı için Şekil 3.4'de bulunan RADWAG PS600/C/2 tartı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Sırasıyla Weightlab instruments, RADWAG PS 600/C/2 ve RADWAG AS 220 R2 elektronik terazileri



Şekil 3.5. Kern PCD tartı



Şekil 3.6. Yıkama haslığı için test cihazları 412 NB HT



Şekil 3.7. Konica Minolta Spectrophotometer CM-3600d

Bu deney çalışmasında kullanılan bütün cihazlar Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Laboratuvarlarındadır. Deney ve test aşamalarının tamamı Bursa Uludağ Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Numune hazırlama

Boyanmaya hazır %100 poliester kumaştan 25,7×20cm ölçülerinde numuneler kesilmiştir. Numune ölçülerinin belirlenmesi prototip boyama makinasının kapasitesine göre yapılmıştır.

Tüpleri hazırlama:

Tüplerin içerisine kumaş ağırlığına göre (kag) %0,1 boyarmadde konulmuştur.

Kesilen numuneler tüpün içerisine kumaş levendine sarılarak konmuştur. Kumaş interlok örgüye sahip olduğundan kumaşın levende sarılma yönü kuralı yoktur.

Boyarmadde tüplerinin ağızları kapatılıp tartılmış, karbondioksit alımını kolaylaştırmak için derin dondurucuda bekletilmiştir.

Derin dondurucudan tüpleri çıkardıktan sonra tüpler tartılıp içerisine karbondioksit dolumu yapılmıştır. Karbondioksit dolumu yapıldıktan sonra tekrar tartılıp not alınmıştır. Tüpler prototip boyama makinesine yerleştirilmiş ve boyama zamanlamasına göre ısıtma adımı- boyama adımı- soğutma adımı olarak makinede tutulup, boyama bitiminde boyama makinesinden çıkarılmıştır. Boyama adımı 90dk olarak belirlenmiştir.

Bu adımda tekrar tartılıp not alınmıştır. Eğer tüp içerisindeki karbondioksitte bir azalma/kaçak varsa deney tekrar yapılmıştır.

Tüplerden karbondioksit boşaltımı yapıldıktan sonra tüpün ağzı açılıp kumaş kuru bir şekilde çıkarılmıştır.

Her bir numune 250 ml asetonda 2dk çalkalanmış ve kurutulmaya bırakılmıştır.

Deneyleer 3 aşamaya ayrılmıştır. Süperkritik karbondioksit boyamasında 2 değişken ele alınmıştır. Bunlar: Sıcaklık ve basınçtır.

Tüm deneyleer iki tekrarlı şekilde yapılmıştır, DyeCoo firması tarafından poliesterin boyama değerleri olarak önerilen 250bar basınç ve 120°C’de 90dk boyanmış dört farklı numune standart olarak alınmıştır.

3.2.2. Deneyleer

Süperkritik cihazın üreticisi DyeCoo firması tarafından polyester boyaması için önerilen sıcaklık ve basınç değerleri standart olarak kabul edilmiştir. Bu koşullarda dört adet standart numune boyanmıştır. Bunun yanı sıra patlama mukavemeti testlerinde işlem görmemiş kumaş referans alınmıştır.

Çizelge 3.3. Standart kumaşların boyama koşulları

	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Yoğunluk (kg/m ³)	Süre
Deney koşulları	120	250	505,6	90dk

3.2.2.1. Sabit sıcaklık deneyleeri

Bu deney basamağında sıcaklık 120°C’de sabit tutulmuş, basınç 90 bardan başlanarak yirmişer bar arttırılarak 290 bara kadar çıkmıştır. Tüpler boyamaya ilk aşama ısıtma aşaması olarak 40°C’den başlanmış, ikinci aşama boyama aşaması olarak 120°C’de 90dk tutulmuş, üçüncü aşama soğutma aşaması olarak 40°C’de boyama makinasından çıkarılmıştır

Çizelge 3.4. Sabit sıcaklık deneyleeri deney koşulları

	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre
Deney Koşulları	120°C	Değişken (90bar-290bar)	90dk

Çizelge 3.5. Sabit sıcaklık deneyleri numunelerinin sıcaklık, basınç ve yoğunluk koşulları

Sabit Sıcaklık Deneyleri			
Numune numarası	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)
1	90	120	147,09
2	110	120	188,39
3	130	120	233,01
4	150	120	280,36
5	170	120	329,16
6	190	120	377,63
7	210	120	423,94
8	230	120	466,79
9	270	120	540,21
10	290	120	571,07

3.2.2.2. Sabit basınç deneyleri

Bu deney basamağında basınç 250barda sabit tutulmuş sıcaklık 40°C'den başlayarak onar santigrad derece arttırılarak 140°C'ye kadar çıkılmıştır. Sıcaklık değişken olduğu için makinanın boyama sıcaklığı her defasında farklı alınmıştır. Boyama süresi sabit 90 dk'dır. Isıtma sıcaklığı 40°C'den başlanmış, soğutma aşamasında tüpler 40°C'de makineden çıkarılmıştır.

Çizelge 3.6. Sabit basınç deneyleri deney koşulları

	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre
Deney Koşulları	Değişken (40°C-140°C)	250bar	90dk

Çizelge 3.7. Sabit basınç deneyleri numunelerinin sıcaklık, basınç ve yoğunluk koşulları

Sabit basınç deneyleri			
Numune Numarası	Basınç(bar)	Sıcaklık(°C)	Yoğunluk(kg/m ³)
11	250	40	879,49
12	250	50	834,19
13	250	60	786,55
14	250	70	736,92
15	250	80	686,22
16	250	90	636,12
17	250	100	588,45
18	250	110	544,68
19	250	130	471,24
20	250	140	441,40

3.2.2.3. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri

Bu deney basamağında makine üreticilerinin verdiği boyama tablosunda boyanabilir aralığın gösterildiği beyaz bölgede deneyler yapılmıştır. Genellikle yoğunluk 540-520 kg/m³ civarında alınmış, bu noktalara denk gelecek şekilde sıcaklıklar 80°'den başlayarak 130°'ye kadar 10'ar derece arttırılmıştır, basınç değerleri ise 180bar'dan başlayarak 280bar'a kadar 20'şer bar arttırılmıştır. Sıcaklıklar değişken olduğu için makinanın sıcaklığı her seferinde farklı alınmıştır ve karbondioksit dolulukları da numune değişkenlerine göre yapılmıştır. Boyama süresi sabit 90dk'dır. Isıtma sıcaklığı 40°C'den başlanmış, soğutma aşamasında tüpler 40°C'de makineden çıkarılmıştır.

Çizelge 3.8. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri deney koşulları

	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Yoğunluk (kg/m ³)	Süre
Deney koşulları	Değişken (80°C-130°)	Değişken (180bar-280bar)	Belirlenen aralıkta	90dk

Çizelge 3.9. Sabit yoğunluk aralığı deneyleri numunelerinin sıcaklık, basınç ve yoğunluk koşulları

Sabit yoğunluk aralığı deneyleri (500-550kg/m ³)			
Numune numarası	Basınç(bar)	Sıcaklık(°C)	Yoğunluk(kg/m ³)
21	180	80	539,07
22	200	90	533,17
23	220	100	528,94
24	240	110	525,80
25	280	130	521,50

3.2.2.4. Renk ölçümü

Boyanan numunelerin renk haslığı ölçüm testleri Konico Minolta CM3600D marka spektrofotometre cihazında, kumaşların her iki yüzünden dörder toplamda 8 ölçüm alınarak cihazın m başlığı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2.5. Yıkama haslığı

Yıkama haslığı standartı ISO- 105- C06 göre yapılmıştır. Yıkanan kumaşlar, Konica minolta test cihazında ölçülmüş ve değerlendirilmiştir.

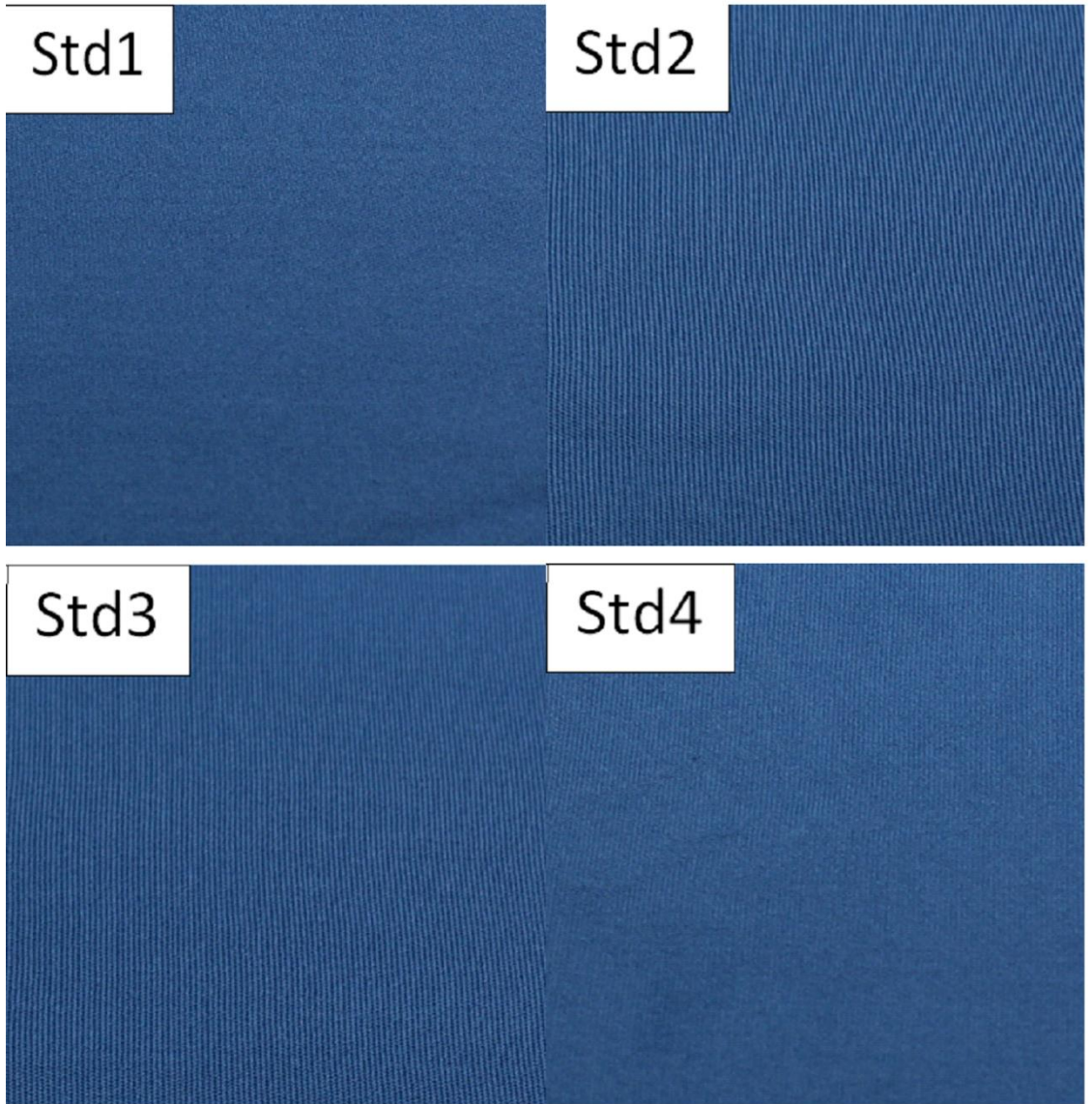
3.2.2.6. Patlama mukavemeti

Renk haslıkları yeterli bulunan numunelerin patlama mukavemeti deneyleri SHIMADZU Model AG-X Plus test cihazında yapılmıştır. İki Newton ön gerilme ile başlanan testler, 44,45 mm çapında bilya ile 305 mm/dak hız ile yapılmıştır. Bilyalı patlama mukavemeti standartı TS-7126'dır.

4. BULGULAR

4.1. Standart numuneler

DyeCoo firmasının poliesterin boyanması için verdiği değerler 120°C sıcaklık 250bar basınç 505,56 kg/m³ göre boyanan dört numune diğer numunelerin değerlerini karşılaştırmak için standart alınmıştır.



şekil 4.1. Standart numunelerin ışık kabini fotoğrafları

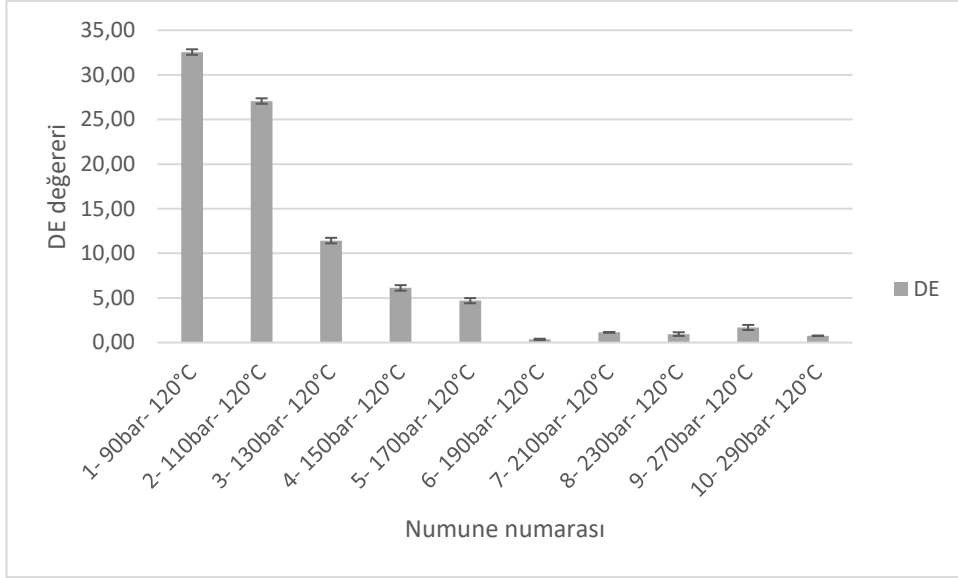
4.2. Sabit sıcaklık deneyleri bulguları

3.2.2.1' de belirtilen sabit sıcaklık deneylerinin ilk olarak Konica Minolta spektrofotometre cihazının ölçümlerine göre, numuneler standart olarak alınan (120°C sıcaklık - 250 bar basınç - 505,56kg/m³ yoğunlukta) dört numuneyle karşılaştırılmıştır. Her numunenin DE değerlerine ve K/S değerlerine bakılarak sonuçlar elde edilmiştir. DE değerlerinin sonuçları Çizelge 4.1'de ve K/S değerlerinin sonuçları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Sabit sıcaklık deneyleri DE değerleri sonuçları

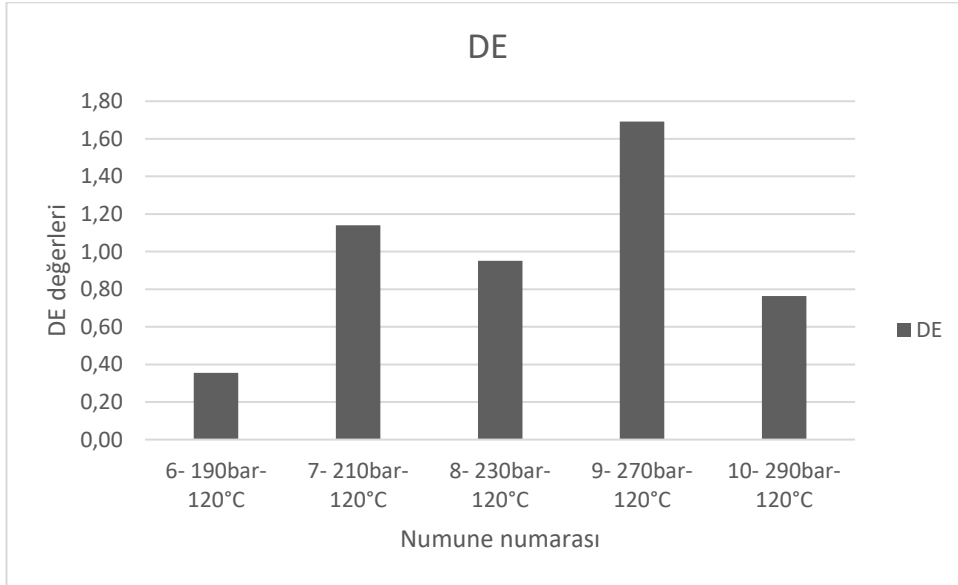
Numune numarası	1	2	3	4	5
	120°C 90bar	120°C 110bar	120°C 130bar	120° 150bar	120° 170bar
Ort. DE değerleri	32,60	27,10	11,40	6,10	4,70
Numune numarası	6	7	8	9	10
	120° 190bar	120° 210bar	120° 230bar	120° 270bar	120° 290bar
Ort. DE değerleri	0,40	1,10	1,00	1,70	0,80

Spektrometrede standart numunelerle karşılaştırılan sabit sıcaklık deneyi numunelerinin birin altında bir değere sahip olması o numunelerin boyanmasının standartlarla örtüşüğünü söylemektedir, bu da başarılı bir boyama yapılabildiğini gösterir.

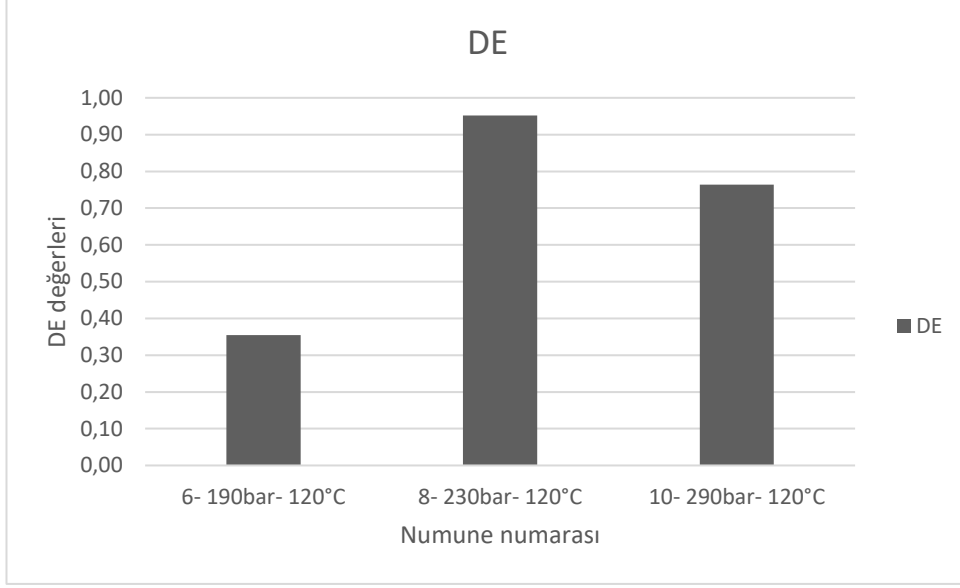


Şekil 4.2. Sabit sıcaklık deneyleri DE sonuçları

Şekil 4.2’ de numune DE sonuçları üzerinde numunelerin standart sapmaları da gösterilmiştir. Sapma boyama düzgünlüğünün fazla olduğu numunelerde daha fazlayken, kumaşı boyayabilen düzgünlüğün daha az olduğu numunelerde daha azdır.



Şekil 4.3. Sabit sıcaklık deneylerinde renk haslıkları sonuçları standartlara yakın numuneler

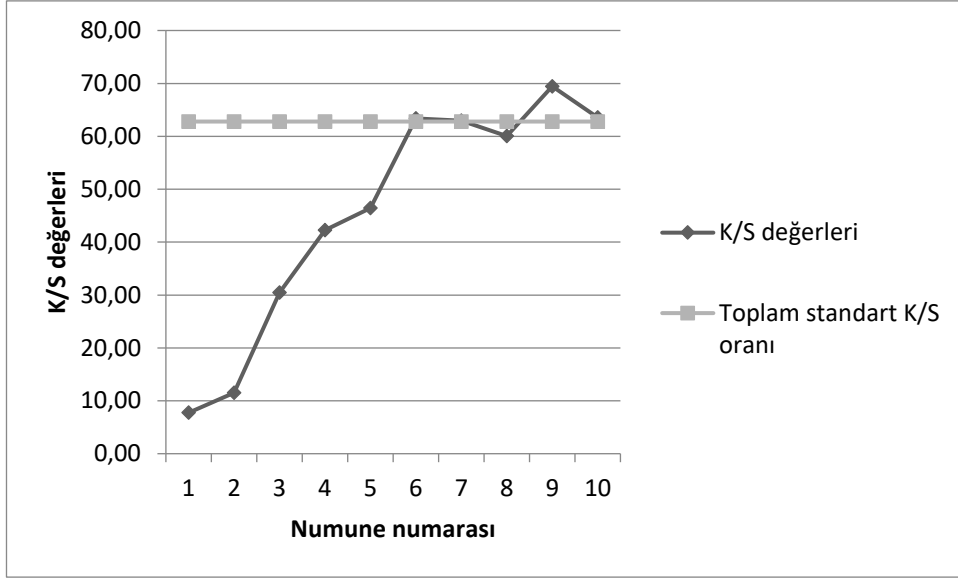


Şekil 4.4. Sabit sıcaklık deneylerinde renk haslıkları sonuçları standartlarla uyumlu olan numuneler

Çizelge 4.2. Sabit sıcaklık deneyleri numunelerinin K/S değerleri

K/S değerleri		
Numune numarası	Toplam std	Toplam num
1- 90bar- 120°C	62,79	7,75
2- 110bar- 120°C	62,79	11,54
3- 130bar- 120°C	62,79	30,43
4- 150bar- 120°C	62,79	42,25
5- 170bar- 120°C	62,79	46,44
6- 190bar- 120°C	62,79	63,39
7- 210bar- 120°C	62,79	62,93
8- 230bar- 120°C	62,79	60,06
9- 270bar- 120°C	62,79	69,45
10- 290bar- 120°C	62,79	63,57

Çizelge 4.1’de DE sonuçları görünen sabit sıcaklık deneyi numunelerinin K/S değerleri Çizelge 4.2’deki gibidir. K/S değerleri boyanan materyalin açıklığı Toplam numune değerlerinin toplam standart K/S değerlerine belli numunelerde yaklaştığını görebiliyoruz.



Şekil 4.5. Sabit sıcaklık deneyleri K/S değerleri analizi

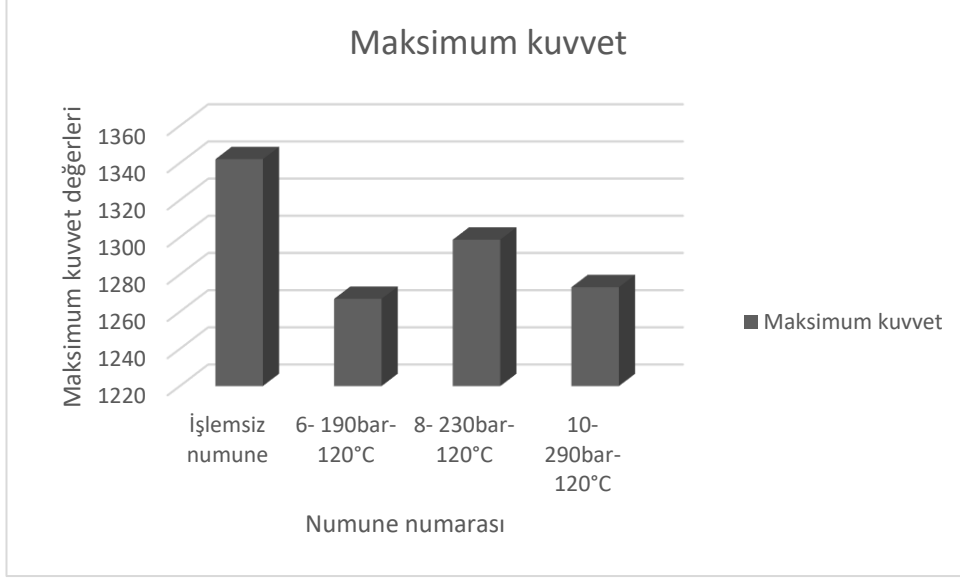
DE değerlerinde ve K/S değerlerindeki toplam numune değerleri ve standart değerle karşılaştırıldığında birbirine çok yakın değerlerin yıkama haslıklarına ve patlama mukavemetleri sonuçlarına bakılmıştır.

Çizelge 4.3. Sabit sıcaklık deneyleri yıkama haslığı sonuçları

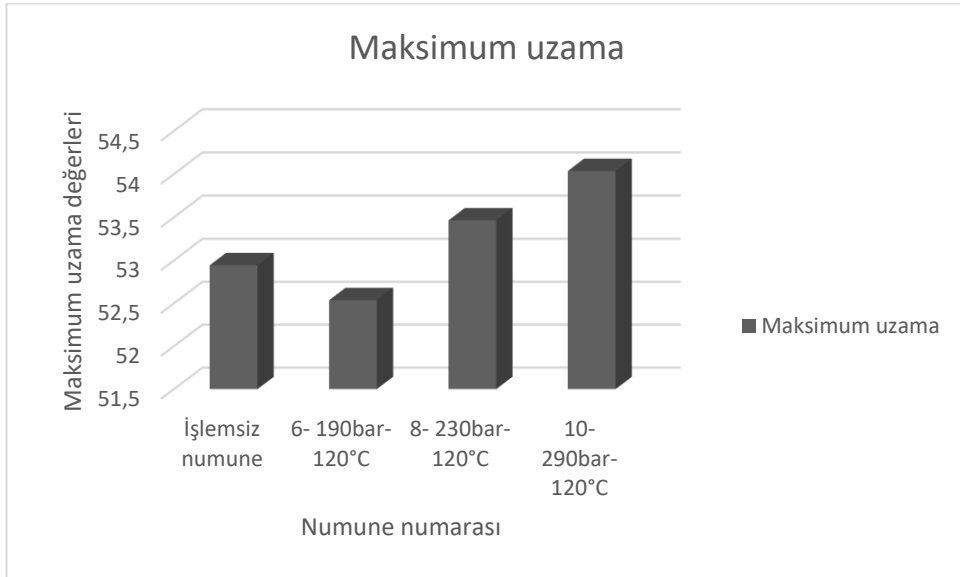
Sabit sıcaklık deneyleri yıkama haslıkları sonuçları						
Numune numarası	Yün	Akrilik	Poliester	Poliamid	Pamuk	Asetat
6- 190bar- 120°C	4-5	5	5	5	5	4-5
8- 230bar- 120°C	4-5	5	5	5	5	4-5
10- 290bar- 120°C	5	5	5	5	5	5

Çizelge 4.4. Sabit sıcaklık deneyleri patlama mukavemeti sonuçları

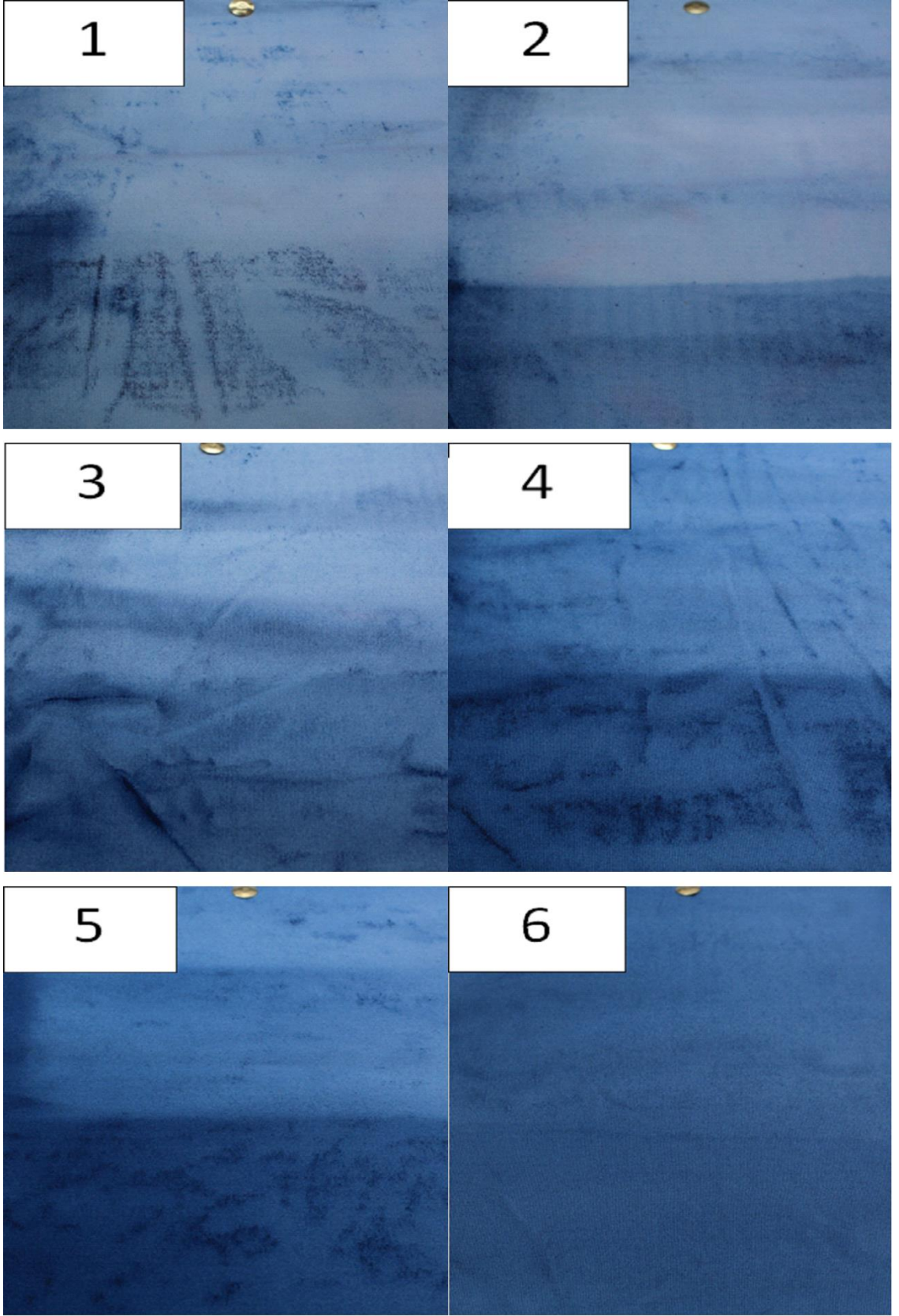
Sabit sıcaklık deneylerinin patlama mukavemeti sonuçları		
Numune numarası	Maksimum kuvvet (N)	Maksimum uzama (mm)
İşlemsiz numune	1342,08	52,94
6- 190bar- 120°C	1266,94	52,54
8- 230bar- 120°C	1298,77	53,46
10- 290bar- 120°C	1273,20	54,04



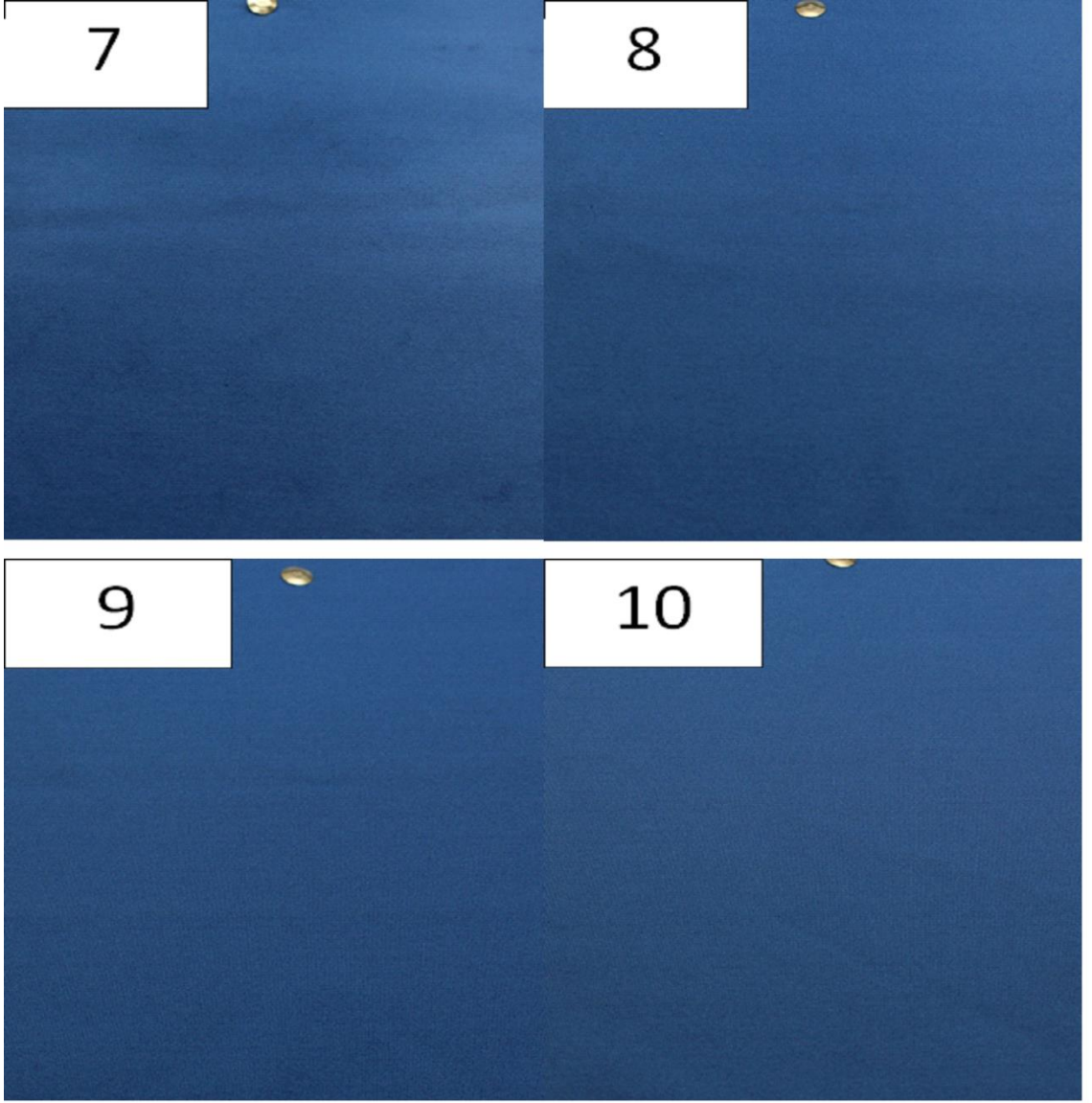
Şekil 4.6. Sabit sıcaklık deneyleri maksimum kuvvet değerleri



Şekil 4.7. Sabit sıcaklık deneyleri maksimum uzama değerleri



Şekil 4.8. Sabit sıcaklık deneyleri numuneleri 1-6 ışık kabini fotoğrafları



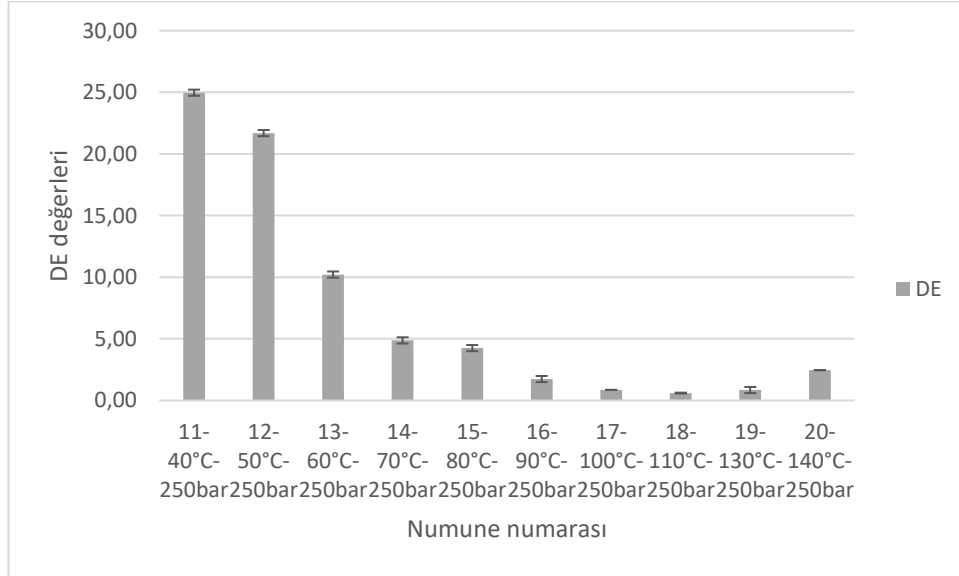
Şekil 4.9. Sabit sıcaklık deneyleri numuneleri 7-10 ışık kabini fotoğrafları

4.3. Sabit basınç deneyi bulguları

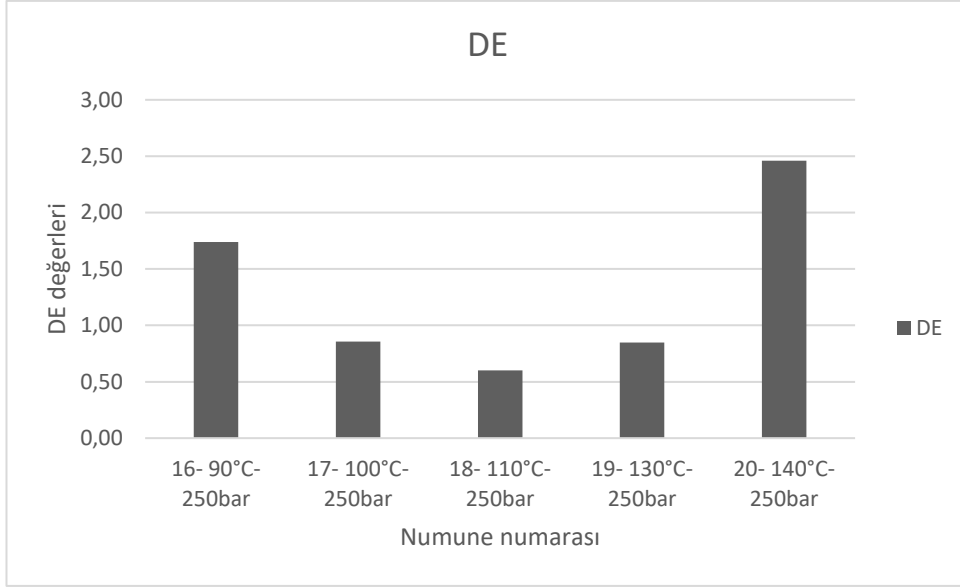
3.2.2.2’ de belirttiğimiz sabit basınç deneylerinin ilk olarak Konica Minolta markasının spektrometresinde renk haslıklarına bakılmıştır. Renk haslıklarının sonuçları Çizelge 4.5’de ve Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Sabit basınç deneyleri DE değeri sonuçları

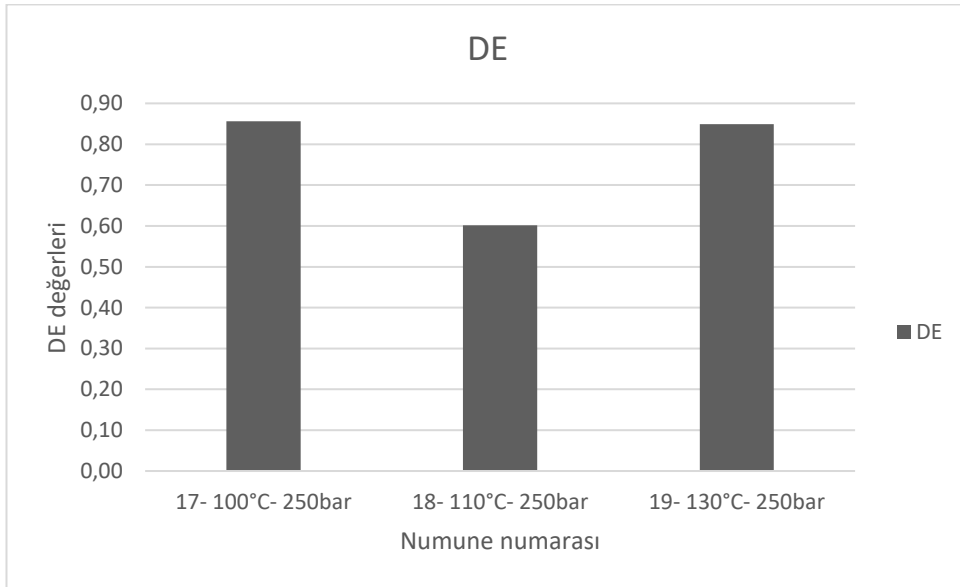
Numune numarası	11	12	13	14	15
	250bar 40°C	250bar 50°C	250bar 60°C	250bar 70°C	250bar 80°C
Ort. DE değerleri	24,97	21,69	10,21	4,87	4,25
Numune numarası	16	17	18	19	20
	250bar 90°C	250bar 100°C	250bar 110°C	250bar 130°C	250bar 140°C
Ort. DE değerleri	1,74	0,86	0,60	0,85	2,46



Şekil 4.10. Sabit basınç deneyleri DE sonuçları



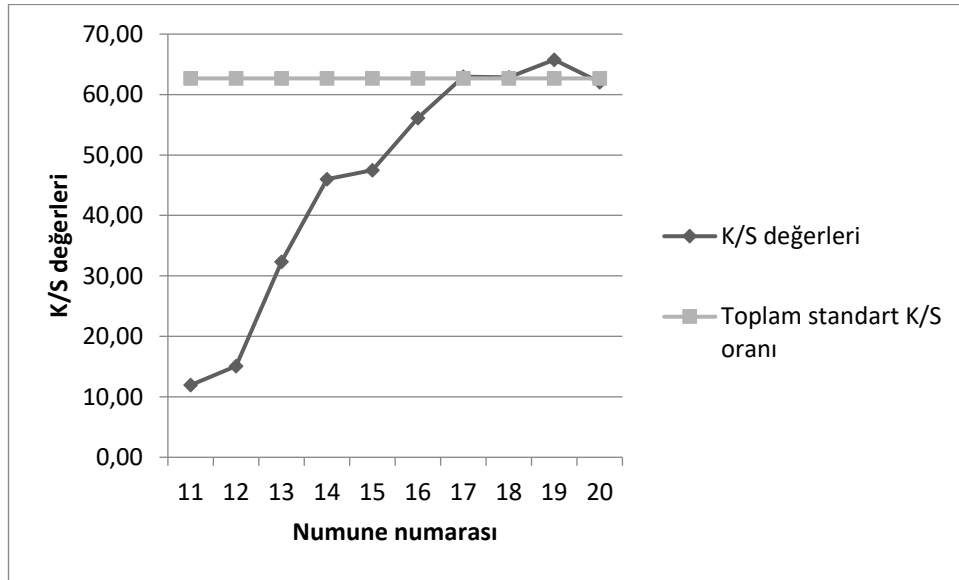
Şekil 4.11. Sabit basınç deneyleri renk haslıkları sonuçları standartlara yakın numuneler



Şekil 4.12. Sabit basınç deneylerinde renk haslıkları sonuçları standartlarla uyumlu olan numuneler

Çizelge 4.6. Sabit basınç deneyleri numunelerinin K/S değerleri

K/S değerleri		
Numune numarası	Toplam std	Toplam num
11- 40°C- 250bar	62,67	11,94
12- 50°C- 250bar	62,67	15,09
13- 60°C- 250bar	62,67	32,34
14- 70°C- 250bar	62,67	46,00
15- 80°C- 250bar	62,67	47,51
16- 90°C- 250bar	62,67	56,12
17- 100°C- 250bar	62,67	62,94
18- 110°C- 250bar	62,67	62,82
19- 130°C- 250bar	62,67	65,76
20- 140°C- 250bar	62,67	62,03



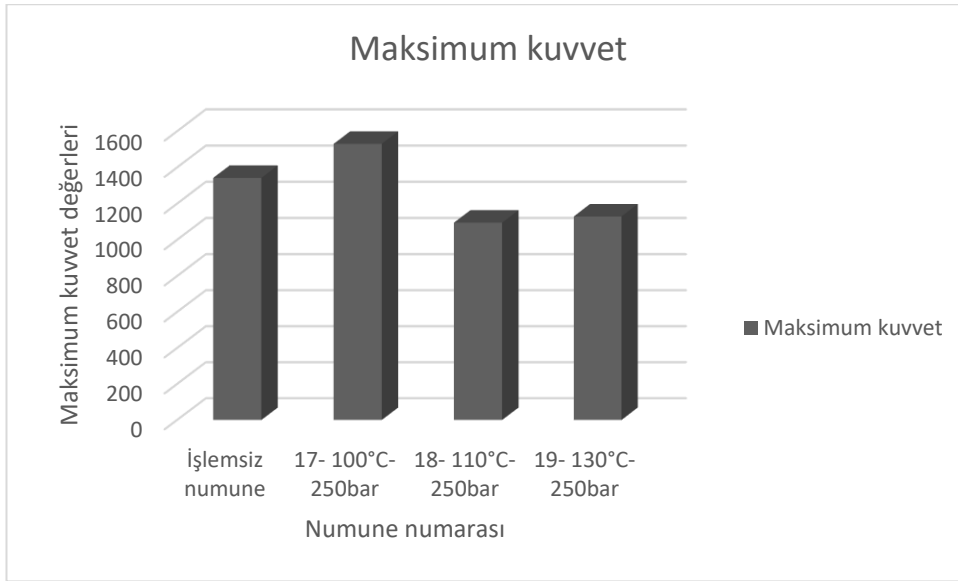
Şekil 4.13. Sabit basınç deneyleri K/S değerleri analizi

Çizelge 4.7. Sabit basınç deneyleri yıkama haslığı sonuçları

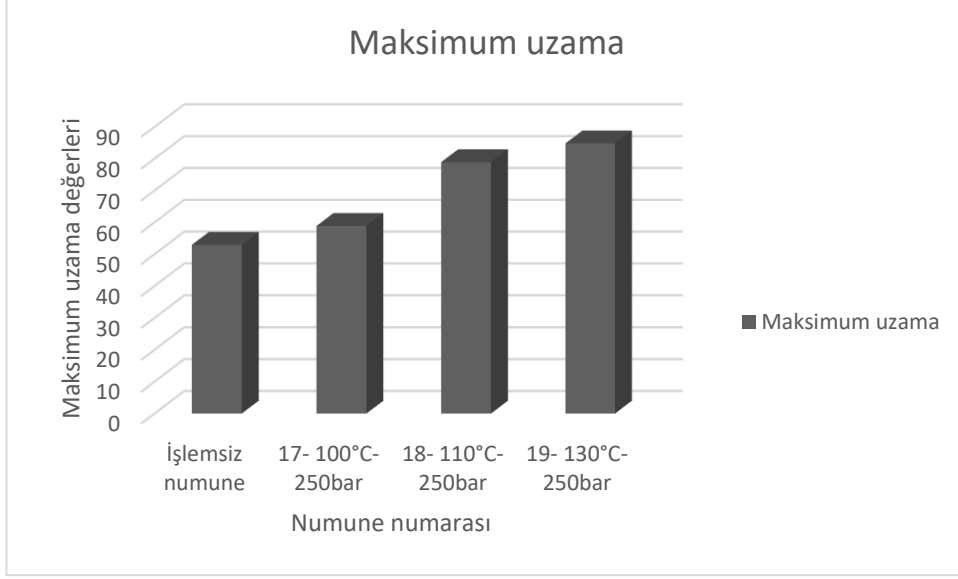
Sabit basınç deneyleri yıkama haslıkları sonuçları						
Numune numarası	yün	akrilik	poliester	poliamid	pamuk	asetat
17- 100°C- 250bar	5	5	5	5	5	4-5
18- 110°C- 250bar	5	5	5	5	5	4-5
19- 130°C- 250bar	5	5	5	5	5	5

Çizelge 4.8. Sabit basınç deneyleri patlama mukavemeti sonuçları

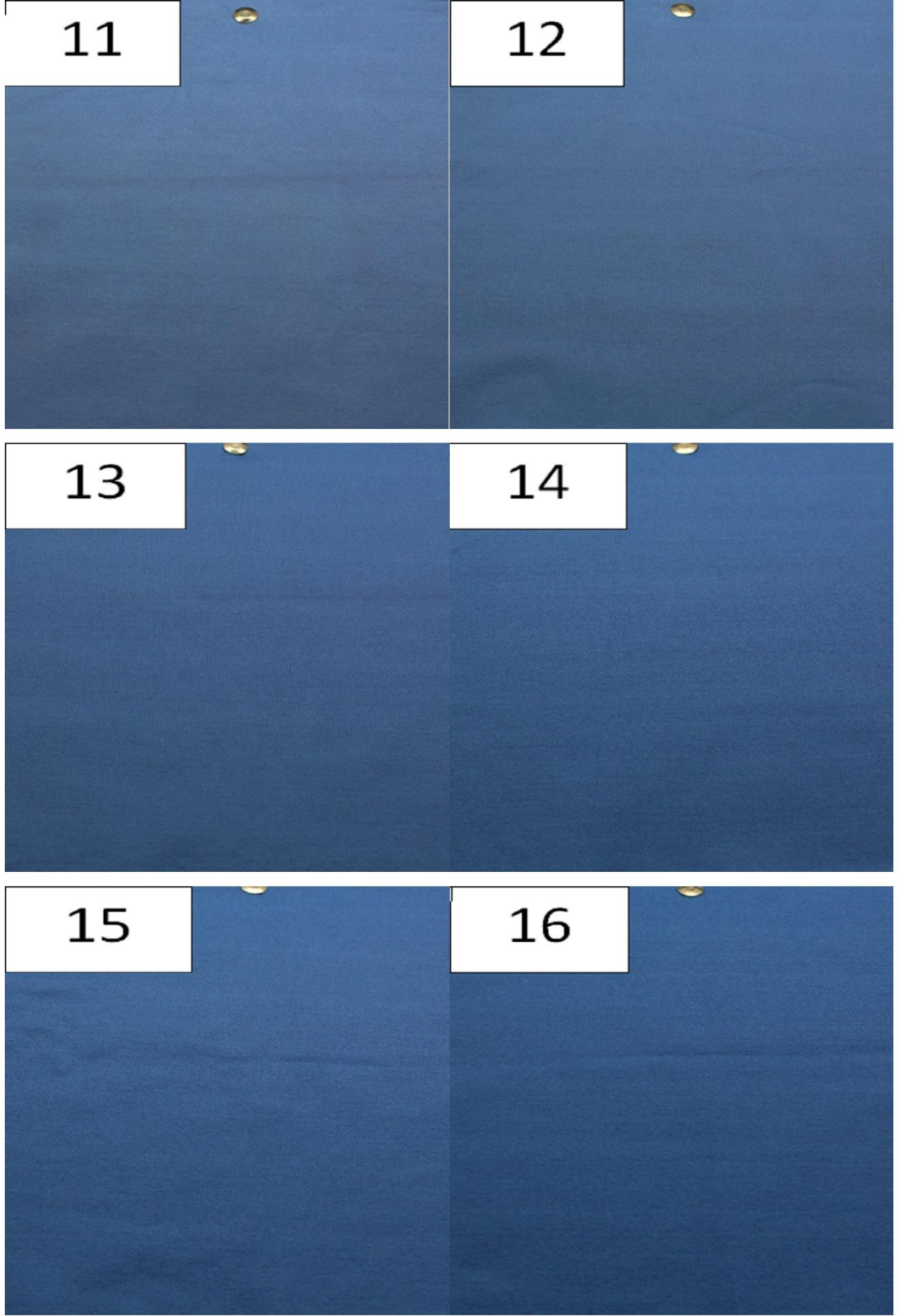
Sabit basınç deneylerinin patlama mukavemeti sonuçları		
Numune numarası	Maksimum kuvvet (N)	Maksimum uzama (mm)
İşlemsiz numune	1342,08	52,94
17- 100°C- 250bar	1530,06	58,87
18- 110°C- 250bar	1094,72	78,92
19- 130°C- 250bar	1129,18	84,80



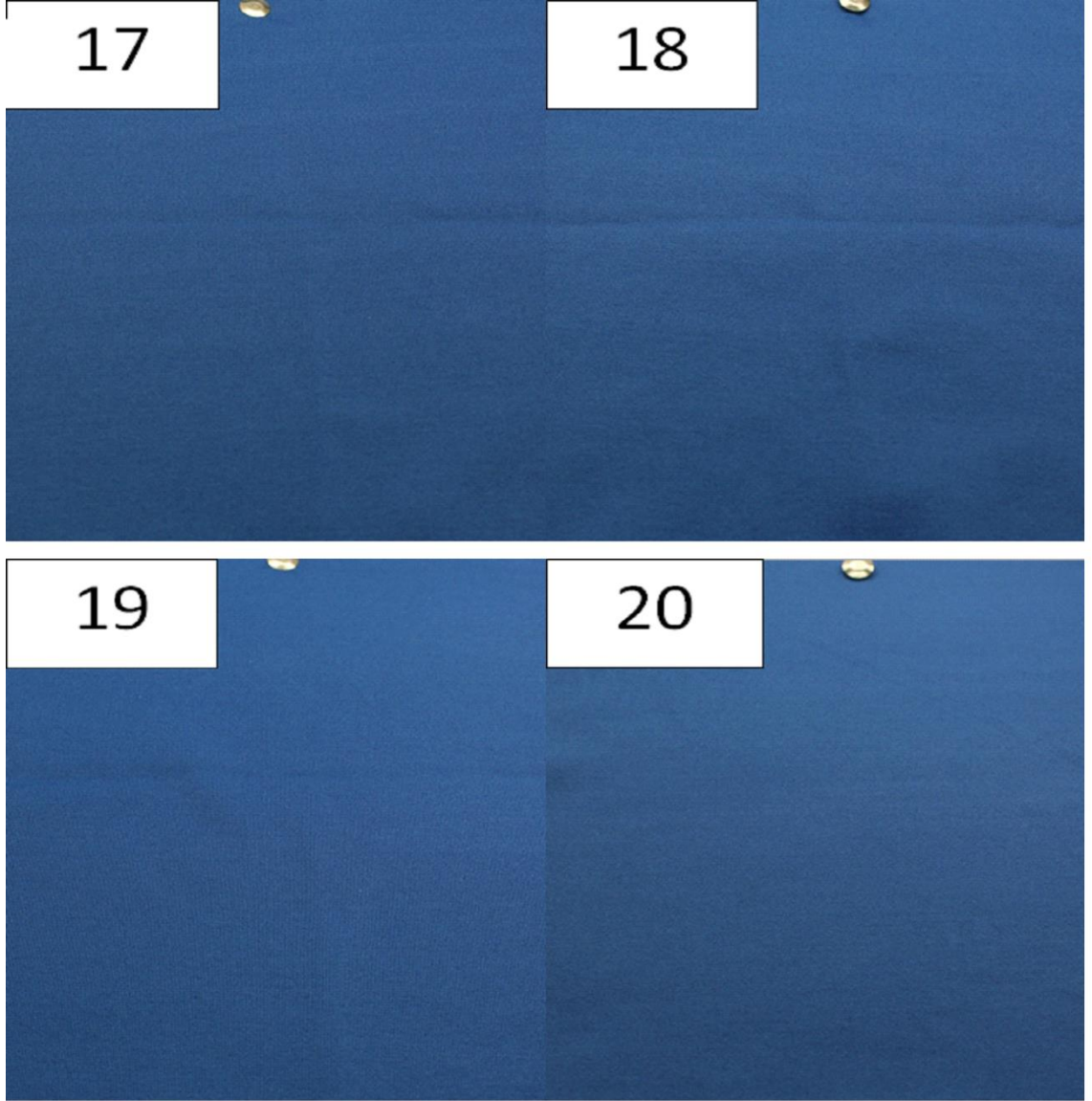
Şekil 4.14. Sabit basınç deneyleri maksimum kuvvet değerleri



Şekil 4.15. Sabit basınç deneyleri maksimum uzama değerleri



Şekil 4.16. Sabit basınç deneyleri numuneleri 11-16 ışık kabini fotoğrafları



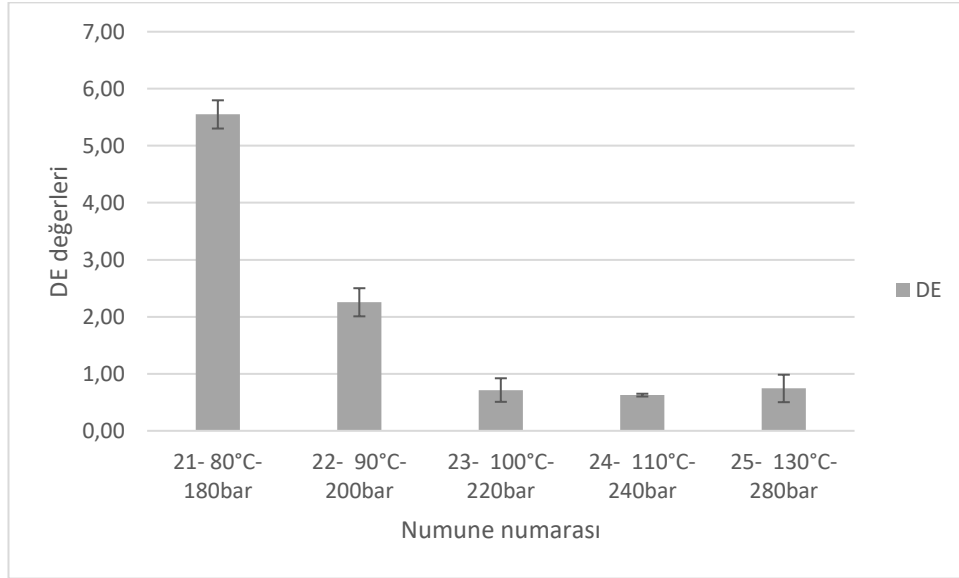
Şekil 4.17. Sabit basınç deneyleri numuneleri 17-20 ışık kabini fotoğrafları

4.4. Sabit yoğunluk aralığı (500-550kg/m³) deneyleri bulguları

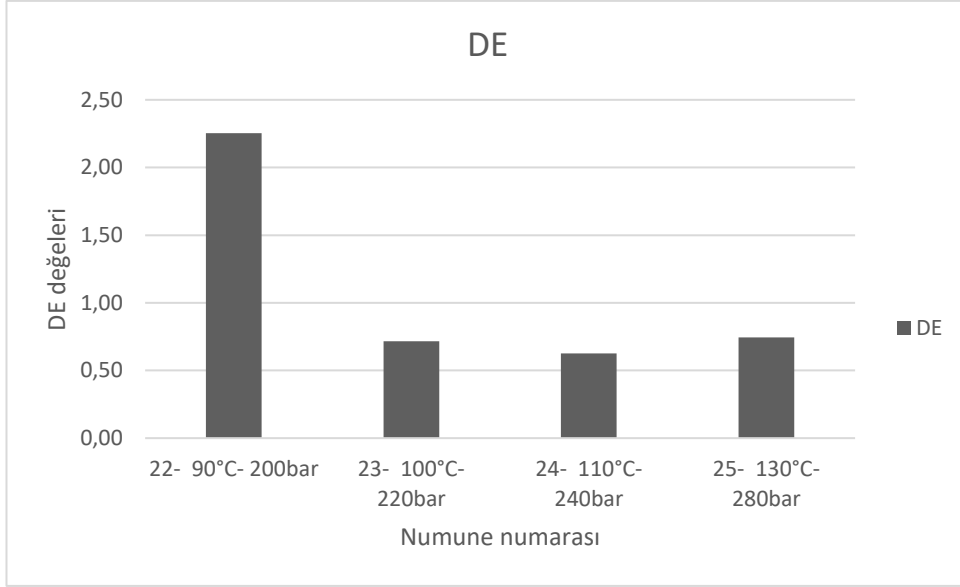
3.2.2.2' de belirttiğimiz sabit basınç deneylerinin ilk olarak Konica Minolta markasının spektrometresinde renk haslıklarına bakılmıştır. Renk haslıklarının sonuçları Çizelge 4.9'da ve Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri DE değerleri sonuçları

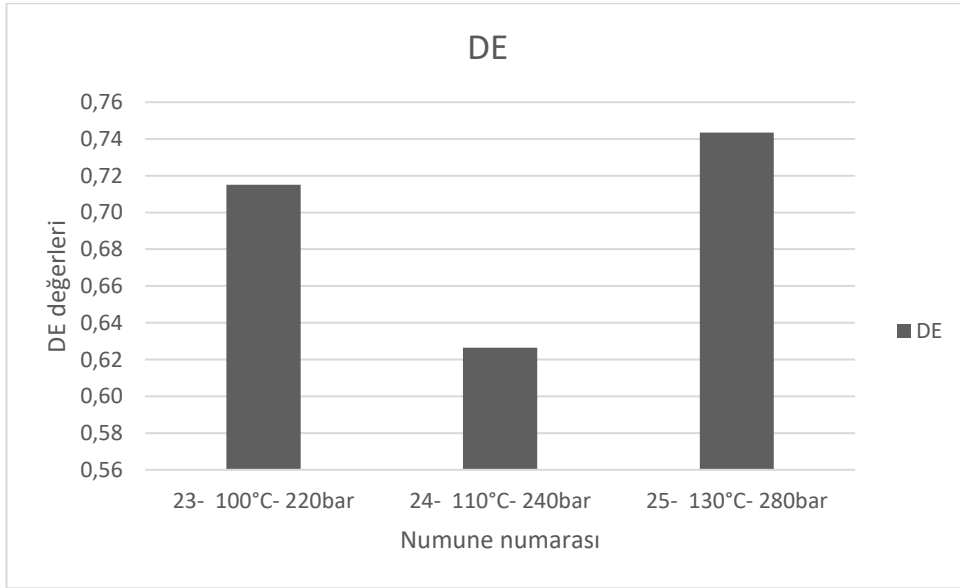
Numune numarası	21	22	23	24	25
	80°C 180bar	90°C 200bar	100°C 220bar	110° 240bar	130° 280bar
Ort. DE değerleri	5,55	2,25	0,72	0,63	0,74



Şekil 4.18. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri DE sonuçları



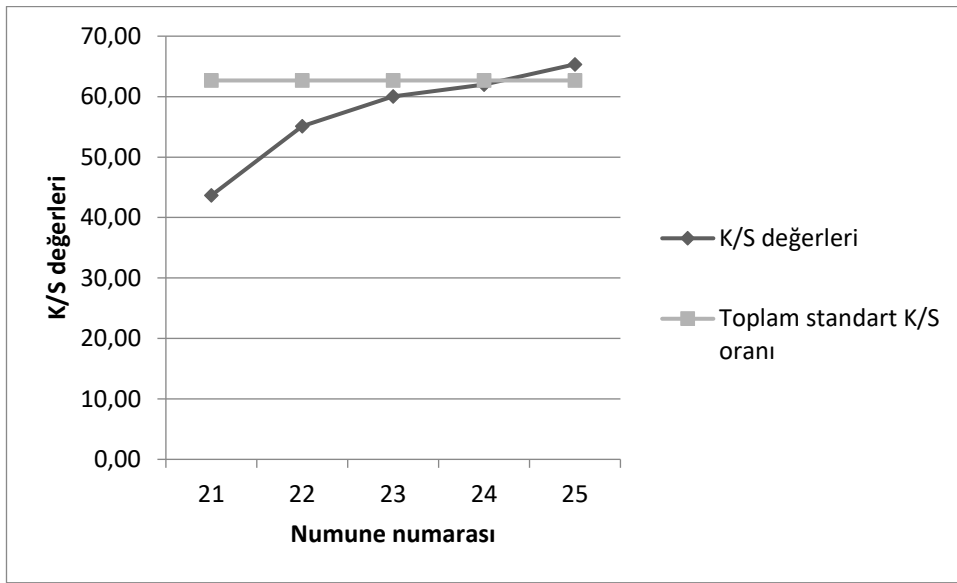
Şekil 4.19. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri renk haslıkları sonuçları standartlara yakın numuneler



Şekil 4.20. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri renk haslıkları sonuçları standartlarla uyumlu olan numuneler

Çizelge 4.10. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri numunelerinin K/S değerleri.

K/S değerleri		
Numune numarası	Toplam std	Toplam num
21- 80°C- 180bar	62,67	43,65
22- 90°C- 200bar	62,67	55,13
23- 100°C- 220bar	62,67	60,06
24- 110°C- 240bar	62,67	61,98
25- 130°C- 280bar	62,67	65,34



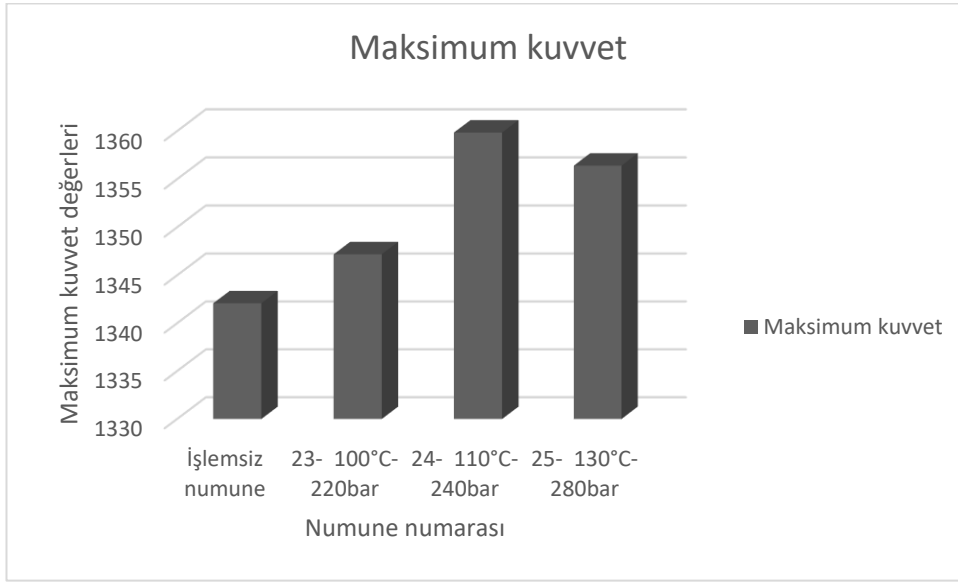
Şekil 4.21. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri K/S değerleri analizi

Çizelge 4.11. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri yıkama haslığı sonuçları

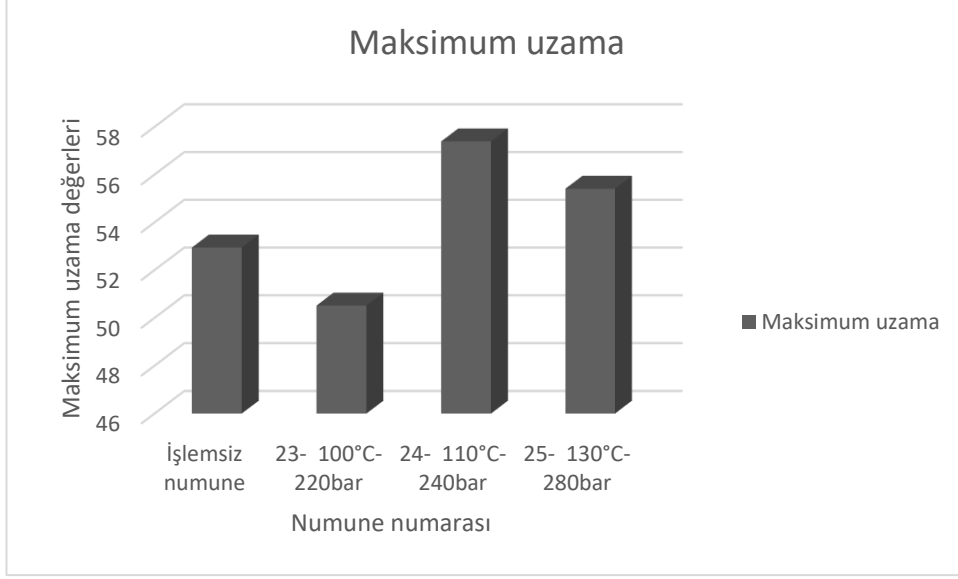
Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri yıkama haslıkları sonuçları						
Numune numarası	yün	akrilik	poliester	poliamid	pamuk	asetat
23- 100°C- 220bar	5	5	5	5	5	4-5
24- 110°C- 240bar	4-5	5	5	5	5	4-5
25- 130°C- 280bar	4-5	5	5	5	5	4-5

Çizelge 4.12. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri patlama mukavemeti sonuçları

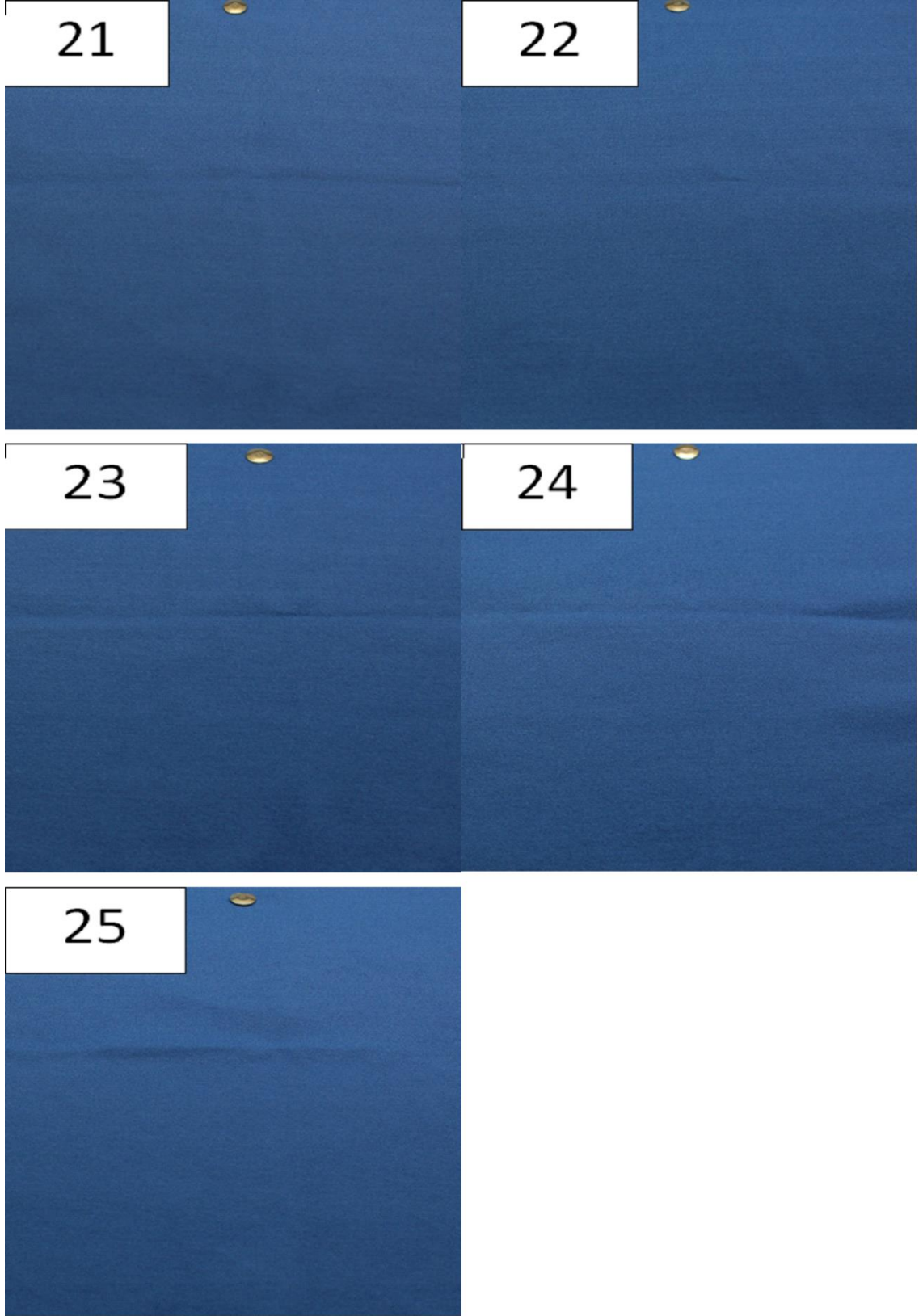
Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneylerinin patlama mukavemeti sonuçları		
Numune numarası	Maksimum kuvvet (N)	Maksimum uzama (mm)
İşlemsiz numune	1342,08	52,94
23- 100°C- 220bar	1347,19	50,52
24- 110°C- 240bar	1359,85	57,39
25- 130°C- 280bar	1356,41	55,41



Şekil 4.22. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri maksimum kuvvet değerleri



Şekil 4.23. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri maksimum kuvvet değerleri



Şekil 4.24. Sabit yoğunluk aralığı ($500- 550 \text{ kg/m}^3$) deneyleri numuneleri 21-25 ışık kabini fotoğrafları

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Poliester günümüzde dünyada en çok üretimi yapılan sentetik liftir. Dünyada genel olarak kullanılan poliester boyama yöntemlerinde oldukça fazla su tüketimi görülmekte bunun yanı sıra fazla derecede kimyasal kullanımı söz konusudur ek olarak enerji ve zaman kullanımını oldukça fazladır.

Poliester liflerinin boyanmasında genel sorun atık su yükü fazla suyun sistemden çıkmasıdır. Süperkritik karbondioksitle yapılan boyamalar sonucunda bu problem ortadan kaldırılmıştır. Süperkritik karbondioksit atık su oluşturmaması, boyamalarda boyarmadde harici hiçbir kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmaması, çevreci olması, biyobozunur olması, kullanılan karbondioksitin sistemden geri alınıp tekrar kullanılabilmesi yani sürdürülebilir olması açısından büyük avantajlar oluşturmaktadır. Ayrıca normal boyamalara nazaran daha kısa sürede işlemin tamamlanması önemli özelliklerindedir.

Yaptığımız çalışmanın amacı poliesterin süperkritik boyamasının kabul edilen şablonun dışında da mümkün olduğunu göstermeye çalışılmasıdır. Bu nedenle deney çalışması sürecinde basınç, sıcaklık ve yoğunluk gibi temel değerler kabul edilen değerlerin dışında tasarlanmıştır.

Birinci deney aşaması olan sabit sıcaklık deneylerinde sıcaklık 120°C’de sabit tutulup basınç 90 bardan başlayarak 290 bara kadar yirmişer bar arttırılarak değişken olarak kullanılmıştır. Bunun sonucunda Konica Minolta CM3600D model spektrofotometre cihazının ölçümlerine göre numuneler standart olarak alınan (120°C- 250bar- 505,56kg/m³ yoğunlukta) dört numuneye karşılaştırılmıştır. Her numunenin DE ve K/S değerlerine bakılarak sonuçlar elde edilmiştir. 90-170 bar arasındaki numuneler abrajlı şekilde boyanmıştır. 190 barda boyama renk haslıkları sonucu standart numuneler ile uyumlu çıkan numune 6’ya (190bar- 120°C) ışık kabininin içerisinde bakıldığında belli belirsiz abrajlar fark edilmiştir. Numune 8- 230bar- 120°C ve numune 10- 290bar- 120°C numunelerinin standart numunelerle DE ve K/S değerlerinin çok yakın olması ve ışık kabini görünümünün homojen olması sebebiyle boyamaların geçerli düzgünlükte olduğu söylenebilir.

İkinci deney aşaması olan sabit basınç deneylerinde basınç 250barda sabit tutulup sıcaklık 40°C'den başlayarak 140°C'ye kadar onar derece arttırılarak değişken olarak kullanılmıştır. Bunun sonucunda Konica Minolta CM3600D model spektrofotometre cihazının ölçümlerine göre numuneler standart olarak alınan (120°C- 250bar- 505,56kg/m³ yoğunlukta) dört numuneye karşılaştırılmıştır. Tamamı homojen şekilde boyanan numunelerin, 40°C-90°C arasında K/S değerleri toplam standart K/S değerinden daha düşük değerlere sahip olduğu için açık renkte boyandığı gözlemlenmiştir. Numune 20- 140°C- 250bar K/S değeri, toplam standart K/S değerinden daha yüksek değerlere sahip olduğu için koyu boyandığı gözlemlenmiştir. Numune 17- 100°C- 250bar, 18- 110°C- 250bar ve 19- 130°C- 250barda numunelerin standart numunelerle karşılaştırılmasının DE, K/S değerlerine ve ışık kabini görünümüne bakılarak geçerli tonda ve düzgünlükte olduğu görülmüştür.

Üçüncü Deney aşaması olan sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri DyeCoo firmasının verdiği çeşitli sıcaklık, basınç ve yoğunluklar tablosunun boyama eğrisinde boyanabilecek olan aralık olarak alınan beyaz bölge üzerinden yapılmıştır. Beyaz bölge alanında basınç 180bardan başlayarak 280bara kadar yirmişer bar arttırılmıştır. Sıcaklık ise 80°C'den başlayarak 130°C'ye kadar onar derece arttırılmıştır. Bunun sonucunda Konica Minolta CM3600D model spektrofotometre cihazının ölçümlerine göre numuneler standart olarak alınan (120°C- 250bar- 505,56kg/m³ yoğunlukta) dört numuneye karşılaştırılmıştır. Her numunenin DE ve K/S değerlerine bakılarak sonuçlar elde edilmiştir. Tamamı homojen şekilde boyanan numunelerin numune 21- 80°C- 180bar ve numune 22- 90°C- 200bar K/S değerlerinin toplam standart K/S değeri oranından daha düşük olması sebebiyle açık tonda boyandığı gözlemlenmiştir. Numune 23- 100°C- 220bar, numune 24- 110°C- 240bar ve numune 25- 130°C- 280bar'da çalışılan numunelerin DE ve K/S değerlerinin standart numunelerin aralıklarıyla çok yakın olması sebebiyle geçerli düzgünlükte boyanmış numuneler elde edildiği görülmüştür.

Poliester kumaşın süperkritik karbondioksit ile boyanmasında yıkama haslığı sonuçları beklenen gibi çok iyi çıkmıştır. Yıkama haslığı değerleri uygulanan koşullar nedeniyle yeterli boyama düzgünlüğü sağlanamamış kumaşlarda 4 değeri alırken, sabit sıcaklık

deneylerinde numune 6- 190bar- 120°C'den sonra, sabit basınç değerlerinde numune 17- 100°C- 250bardan sonra ve sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneylerinde numune 23- 100°C- 220bardan sonra 5 (çok iyi) sonuçlara ulaşılmıştır.

Patlama mukavemeti testlerinde boyanmamış kumaş ölçüt olarak alınmıştır.

Sabit sıcaklık deneylerinde düzgün boyanan numunelerde basınç arttıkça maksimum kuvvet önemli değerlerde değişiklik görülmemiştir. Maksimum uzama değerlerinde basınç arttıkça uzamanın çok az miktarda arttığı gözlemlenmiştir.

Sabit basınç deneylerinde düzgün boyanan numunelerde sıcaklık arttıkça maksimum kuvvette önemli değerlerde değişiklikler görülmemiştir. Maksimum uzama değerlerinde sıcaklık arttıkça uzamanın biraz arttığı gözlemlenmiştir.

Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneylerinde düzgün boyanan numunelerde sıcaklık ve basınç arttırıldıkça maksimum kuvvet değerleri biraz artmıştır. Maksimum uzama değerlerinde önemli ölçüde değişikliklerin olmadığı gözlemlenmiştir.

Poliesterin süperkritik karbondioksit ortamında boyanabildiği değerler kaynaklarda 120°C sıcaklık- 250bar basınç ve 505,56 kg/m³ yoğunluk olarak verilmiştir

Yaptığımız deney çalışmasında

- sabit sıcaklık deneylerinde: 190bar ve 230barda
- sabit basınç deneylerinde 100°C ve 110°C'de
- sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneylerinde 220bar- 100°C ve 240bar- 110°'de de yeterli düzgünlükte boyamalar elde edildiği görülmüştür.

Deney çalışması sonucunda poliesterin süperkritik boyamasının varsayılandan daha az enerji ile daha düzgün boyanmasının mümkün olabildiği belirlenmiş. Süperkritik karbondioksit ile poliesterin boyanmasında renk haslıklarının ve yıkama haslıklarının çok iyi olduğu ve deney çalışmasının lifin mukavemetine olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abou Elmaaty, T., Abd El-Aziz, E. 2018.** Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review. *Textile Research Journal*, 88(10):, 1184–1212. <https://doi.org/10.1177/0040517517697639>
- Acoustics, S., Homes, S. 2002.** Case Study. *Banking*, (June):, 1–3.
- Adamhasan, A. S. 2008.** Poliester/Polianilin, Pamuk Polianilin Kompozit Kumaşlarının Hazırlanması Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.
- Aniş, P., Eren, H. A. 2003.** Polyesterin Alkali Ortamda Boyanması: Mevcut Teknolojinin Gözden Geçirilmesi. , 139–146.
- Anonim DyeCoo.** www.dyecoo.com.
- Anonim Technology more.** tst.tw.
- Anonim 1990.** Sentetik Elyaf Ve İplik, Ankara, : VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı Ö.İ.K. Raporu.
- Anonim 2012.** Faz diyagramı. wikiwand.com.tr.
- Anonim 2013.** Colordry technology. www.businesswire.com.
- Anonim 2014.** DyeCoo technology for sustainable textiles with waterless dyeing. .
- Anonim 2016a.** Anonim. marketingturkiye.com.tr.
- Anonim 2016b.** Sektörel Atık Kılavuzları, Ankara.
- Aspland, J. R. 1992.** A series on dyeing. Chapter 8: disperse dyes and their application to polyester. *Textile Chemist and Colorist*, 24(12):, 8–13.
- Bach, E., Cleve, E., Schollmeyer, E. 2002.** Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology - an overview. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 32:, 88–102. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2002.tb00253.x>
- Başer, İ. 2002.** Elyaf Bilgisi, İstanbul, : Marmara Üniversitesi.
- Batman, E. 2008.** Yeni fosfin ligandları ve metal komplekslerinin sentezi, süperkritik karbondioksitte çözünürlüklerinin incelenmesi, Çukurova Üniversitesi.
- Becerir, B. 2006.** Boyama Teknolojisi Ders Notları.
- Becerir, B., İskender, M. A., Koruyucu, A. 2005.** Carrier Dyeing of Different Energy Level Disperse Dyes on Polyester Fabric. *Textile Research Journal*, 75(6):, 462–465. <https://doi.org/10.1177/0040517505053875>
- Belten, M. R., Çetiner, S. 2016.** Poliester-Viskon-Elastan Kumaşlarda Boyarmadde Molekül Büyüklüğünün Performans Özelliklerine Etkisi (C. 19).
- Beltrame, P. L., Castelli, Selli, E., Mossa, A., Testa, G., Bonfatti, A. M., Seves, A.**

- 1998.** Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide. *Dyes and Pigments*, 39(4):, 335–340. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(98\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(98)00016-3)
- Bozdoğan, F. 1990.** Polyester Liflerinin Fibriller Yapısı. *tekstil ve makina*, 4:, 196–199.
- Broadbent, A. D., Society of Dyers and Colourists. 2001.** Basic principles of textile coloration, Society of Dyers and Colorists.
- Burkinshaw, S. M. 1995.** Chemical principles of synthetic fibre dyeing, Siproinger-Science+ Business Media, B.V.
- Clark, M. 2011.** Handbook of textile and industrial dyeing. Volume 2, Applications of dyes, Woodhead Pub.
- Clifford, A. A., Bartle, K. 1996.** Supercritical Fluid Dyeing. *Textile Technology International*, 113–117.
- Collections Edited By Fondazione Acimit **2004.**
- Demirer, G., Alkaya, E. 2018.** *Tekstil Sektöründe Temiz Üretim Rehberi*, İstanbul.
- Derbyshire, A. N., Mills, W. P., Shore, J. 1972.** The Role of Auxiliary Products in the High-temperature Dyeing of Polyester. , 389–391.
- Eren, H. A., Avinc, O., Eren, S. 2017.** Supercritical carbon dioxide for textile applications and recent developments. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254(8):, 0–4. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/8/082011>
- Goldade, V. A., Vinidiktova, N. S. 2017.** *Crazing Technology for Polyester Fibers*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2015-0-05769-0>
- Hauser, P. J. 2011.** Textile dyeing, InTech.
- Hendrix, W. A. 2001.** Progress in supercritical CO₂ dyeing. *Journal of Industrial Textiles*, 31(1):, 43–56. <https://doi.org/10.1106/85WQ-AANR-YW55-U3A3>
- <https://www.plasticsinsight.com> 2016.** Polyester Properties, Production, Price, Market and UsesNo Title. .
- Imafuku, H. 1993.** An alkaline dyeing system for polyester. , 109(November):, 350–352.
- Kar, B. 2002.** Application of supercritical carbon dioxide in finishing process. *Textile Trends*, 44(12):, 27–32. <https://doi.org/10.1080/00405009308658986>
- Karaca, B. 2011.** Poliester kumaşların yeni yöntemler ile modifikasyonu, Ege Üniversitesi.
- Karahan, N., Mangut, M. 2011.** *Tekstil Lifleri*, Bursa, : Ekin Yayınevi.
- Kaya, K., Güzel, B. 2011.** Doğal ve sentetik elyafların süperkritik karbondioksit

ortamında boyanması. Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26(2):.

Khatibzadeh, M., Mohseni, M., Moradian, S. 2010. Compounding fibre grade polyethylene terephthalate with a hyperbranched additive and studying its dyeability with a disperse dye. *Coloration Technology*, 126(5):, 269–274. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00257.x>

Mahapatra, N. N. 2015. *Textile Dyes*, New Delhi, : Wooheat Publishing India. <https://doi.org/10.4135/9781483345758.n565>

McHardy, J., Sawan, S. P. 1998. *Supercritical fluid cleaning : fundamentals, technology and applications*, Noyes Publications.

McHugh, M. A., Krukonis, V. J. 1994. *Supercritical fluid extraction : principles and practice*, Butterworth-Heinemann.

McIntyre, J. E. 2004. *Synthetic fibres: Nylon, polyester, acrylic, polyolefin*. <https://doi.org/10.1533/9781845690427>

Miljkovic, M. N., Djordjevic, D. M., Miljkovic, V. M., Stamenkovic, M., Stepanovic, J. 2014. The influence of pH adjusted with different acids on the dyeability of polyester fabric. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(4):, 1–5. <https://doi.org/10.2478/pjct-2014-0061>

Morton, W. E., Hearle, J. W. S. 2012. *Physical Properties of Textile Fiber*. <https://doi.org/10.2115/fiber1968.2.123>

Muluk, Ç. ., Kurt, B., Turak, A., Türker, A., Çalışkan, M. ., Balkız, Ö., Gümrükçü, S., Sarigül, G., Zeydanlı, U. 2013. Türkiye’de Suyun Durumu ve Su Yönetiminde Yeni Yaklaşımlar: Çevresel Perspektif. , 104.

Munshi, P., Bhaduri, S. 2009. Supercritical CO₂: A twenty-first century solvent for the chemical industry. *Current Science*, 97(1):, 63–72.

Nishimori, H., Ortiz, G. 2011. *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena*, New York, : Oxford University.

Odabaşoğlu, H. Y., Avinç, O. O., Yavaş, A. 2013. Susuz boyama. *Journal of Textiles and Engineer*, 20(90):, 63–79. <https://doi.org/10.7216/130075992013209007>

Özcan, S. A., Clifford, A. A., Bartle, K. D. 1997. Solubility measurement of disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42(4):, 590–592. <https://doi.org/10.1021/jc9802930>

Özcan, Y. 1984. *Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği*, İstanbul, : İstanbul Üniversitesi

Yayınları.

Özyaka, S. Y. 2004. <http://www.mfa.gov.tr/tehlikeli-atiklar-ve-cevre.tr.mfa> .

Perkins, W. S. 1996. Textile Coloration and Finishing, North Carolina, : Carolina Academic Press.

R.E. Burk, H.Mark, G. S. W. (Ed.) 1940. High Polymers, New York, : İnterscience Publishers. Tarihinde adresinden erişildi <https://archive.org/details/collectedpaperso031072mbp/page/n9>

Saleh, H. E.-D. M. 2011. Polyesters. Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications : Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications, Wiley-VCH: , 432. <https://doi.org/10.1002/9783527635818.ch1>

Saus, W., Knittel, D., Schollmeyer, E. 1993. Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide. Textile Research Journal, 63(3):, 135–142. <https://doi.org/10.1177/004051759306300302>

Seventekin, N. 2003. Kimyasal Lifler, İZMİR, : E. Ü. Tekstil Ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını.

Shiklomanov, I., Gleick, P. H. 1993. usgs.gov. .

Simal, A. L., Bell, J. P. 1985. Dye leveling in PET fibers. II. Mathematical model. Journal of Applied Polymer Science, 30(4):, 1679–1693. <https://doi.org/10.1002/app.1985.070300433>

Skoog, D. A., West, D. M., Holder, F. J. 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing.

Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J., Chen, J. 2008. Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, 152(1):, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.104>

Tarakçıoğlu, I. 1980. Tekstil Boyacılığı Cilt II, Ege Üniversitesi.

Uğur, Ş. S. 2004. Polyesterin Dispers Boyarmaddelerle Boyama Yöntemlerinin Karşılaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi.

Ul Aleem, A. 2013. An Investigation of Alternatives to Reductive Clearing in the Dyeing of Polyester.

Van der Kraan, M., Fernandez Cid, M. V., Woerlee, G. F., Veugelers, W. J. T.,

- Witkamp, G. J. 2007.** Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. *Journal of Supercritical Fluids*, 40(3):, 470–476. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.019>
- Vigo, T. L. 1994.** *Textile Processing And Properties Preparation, Dyeing, Finishing and Performance*, New Orleans, : Elsevier. Tarihinde adresinden erişildi <http://www.elsevier.com>
- Von, M., Howard, N. L. 2004.** Tufted carpet.
- Yang, Q., De Vries, M. H., Picchioni, F., Loos, K. 2013.** A novel method of preparing metallic Janus silica particles using supercritical carbon dioxide. *Nanoscale*, 5(21):, 10420–10427. <https://doi.org/10.1039/c3nr81280d>
- Yi, Z., Jihong, F., Shuilin, C. 2005.** Dyeing of polyester using micro-encapsulated disperse dyes in the absence of auxiliaries. *Coloration Technology*, 121(2):, 76–80. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2005.tb00255.x>
- Yurdakul, A., Atay, R. 2006.** *Boya-Baskı Esasları*, İzmir, : Ege Üniversitesi Tekstil Ve Konfeksiyon Araştırma- Uygulama Merkezi Yayını.

EKLER

EK 1. Numunelerin DE ölçümleri sonuçları

EK 1. 1 Sabit sıcaklık deneyleri DE ölçümleri sonuçları

Sabit sıcaklık deneyleri DE ölçümleri sonuçları						
Numune numarası	Std1	Std2	Std3	Std4	ORT DE	SSDE
1a- 90bar- 120°C	33,96	34,22	34,62	33,99	34,20	0,31
1b- 90bar- 120°C	30,68	30,94	31,34	30,71	30,92	0,31
2a- 110bar- 120°C	23,93	24,20	24,60	23,96	24,17	0,31
2b- 110bar- 120°C	29,72	29,98	30,38	29,75	29,96	0,31
3a- 130bar- 120°C	11,30	11,58	11,98	11,33	11,55	0,31
3b- 130bar- 120°C	11,06	11,34	11,73	11,09	11,30	0,31
4a- 150bar- 120°C	4,27	4,57	4,94	4,30	4,52	0,31
4b- 150bar- 120°C	7,48	7,78	8,15	7,51	7,73	0,31
5a- 170bar- 120°C	5,59	5,89	6,23	5,61	5,83	0,30
5b- 170bar- 120°C	3,33	3,63	3,92	3,34	3,55	0,28
6a- 190bar- 120°C	0,23	0,25	0,49	0,19	0,29	0,14
6b- 190bar- 120°C	0,64	0,37	0,06	0,61	0,42	0,27
7a- 210bar- 120°C	0,96	1,27	1,52	0,97	1,18	0,27
7b- 210bar- 120°C	1,25	1,12	0,81	1,22	1,10	0,20
8a- 230bar- 120°C	0,96	1,27	1,52	0,97	1,18	0,27
8b- 230bar- 120°C	0,62	0,77	0,90	0,60	0,72	0,14
9a- 270bar- 120°C	1,29	1,10	0,72	1,26	1,09	0,26
9b- 270bar- 120°C	2,53	2,27	1,87	2,50	2,29	0,31
10a- 290bar- 120°C	1,15	0,85	0,51	1,12	0,91	0,30
10b- 290bar- 120°C	0,39	0,64	1,04	0,42	0,62	0,30

EK 1. 2. Sabit basınç deneyleri DE ölçümleri sonuçları

Sabit basınç deneyleri DE ölçümleri sonuçları						
Numune numarası	Std1	Std2	Std3	Std4	ORT DE	SSDE
11a- 40°C- 250bar	24,83	25,24	25,33	24,89	25,07	0,25
11b- 40°C- 250bar	24,62	25,03	25,13	24,68	24,86	0,25
12a- 50°C- 250bar	20,65	21,06	21,15	20,71	20,89	0,25
12b- 50°C- 250bar	22,25	22,66	22,75	22,30	22,49	0,25
13a- 60°C- 250bar	10,76	11,17	11,26	10,82	11,00	0,25
13b- 60°C- 250bar	9,18	9,59	9,69	9,24	9,43	0,25
14a- 70°C- 250bar	5,25	5,66	5,76	5,31	5,49	0,25
14b- 70°C- 250bar	4,01	4,42	4,52	4,07	4,25	0,25
15a- 80°C- 250bar	4,16	4,57	4,66	4,22	4,40	0,25
15b- 80°C- 250bar	3,86	4,26	4,36	3,92	4,10	0,25
16a- 90°C- 250bar	1,08	1,49	1,58	1,13	1,32	0,25
16b- 90°C- 250bar	1,92	2,33	2,42	1,98	2,16	0,25
17a- 100°C- 250bar	1,10	0,70	0,63	1,04	0,87	0,24
17b- 100°C- 250bar	0,62	1,00	1,07	0,69	0,85	0,22
18a- 110°C- 250bar	0,86	0,53	0,40	0,83	0,65	0,23
18b- 110°C- 250bar	0,38	0,67	0,71	0,43	0,55	0,17
19a- 130°C- 250bar	1,21	0,82	0,70	1,17	0,98	0,25
19b- 130°C- 250bar	0,95	0,57	0,46	0,91	0,72	0,25
20a- 140°C- 250bar	2,35	1,96	1,90	2,30	2,13	0,23
20b- 140°C- 250bar	2,55	2,96	3,05	2,61	2,79	0,25

EK 1. 3. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri DE ölçümleri sonuçları

Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri DE ölçümleri sonuçları						
Numune numarası	Std1	Std2	Std3	Std4	ORT DE	SSDE
21a- 80°C- 180bar	5,63	6,04	6,13	5,69	5,87	0,25
21b- 80°C- 180bar	4,99	5,39	5,48	5,05	5,23	0,25
22a- 90°C- 200bar	1,92	2,33	2,42	1,98	2,16	0,25
22b- 90°C- 200bar	2,11	2,51	2,60	2,17	2,35	0,25
23a- 100°C- 220bar	0,64	1,00	1,06	0,70	0,85	0,21
23b- 100°C- 220bar	0,38	0,73	0,78	0,44	0,58	0,20
24a- 110°C- 240bar	0,65	0,46	0,35	0,63	0,52	0,14
24b- 110°C- 240bar	0,55	0,84	0,87	0,60	0,71	0,16
25a- 130°C- 280bar	0,75	0,41	0,29	0,72	0,54	0,23
25b- 130°C- 280bar	1,18	0,78	0,68	1,14	0,95	0,25

EK 2. Numunelerin K/S değerleri ölçümleri sonuçları

EK 2. 1. Sabit sıcaklık deneyleri K/S değerleri ölçümleri sonuçları

Sabit sıcaklık deneyleri K/S değerleri ölçümleri sonuçları					
Numune numarası	Std1	Std2	Std3	Std4	TOPLAM NUM
1a- 90bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	6,89
1b- 90bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	8,61
2a- 110bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	13,83
2b- 110bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	9,25
3a- 130bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	30,16
3b- 130bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	30,70
4a- 150bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	46,74
4b- 150bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	37,76
5a- 170bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	42,75
5b- 170bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	50,13
6a- 190bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	62,38
6b- 190bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	64,40
7a- 210bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	60,67
7b- 210bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	65,19
8a- 230bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	58,57
8b- 230bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	61,56
9a- 270bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	66,26
9b- 270bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	72,63
10a- 290bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	66,62
10b- 290bar- 120°C	61,76	63,03	64,54	61,83	60,52

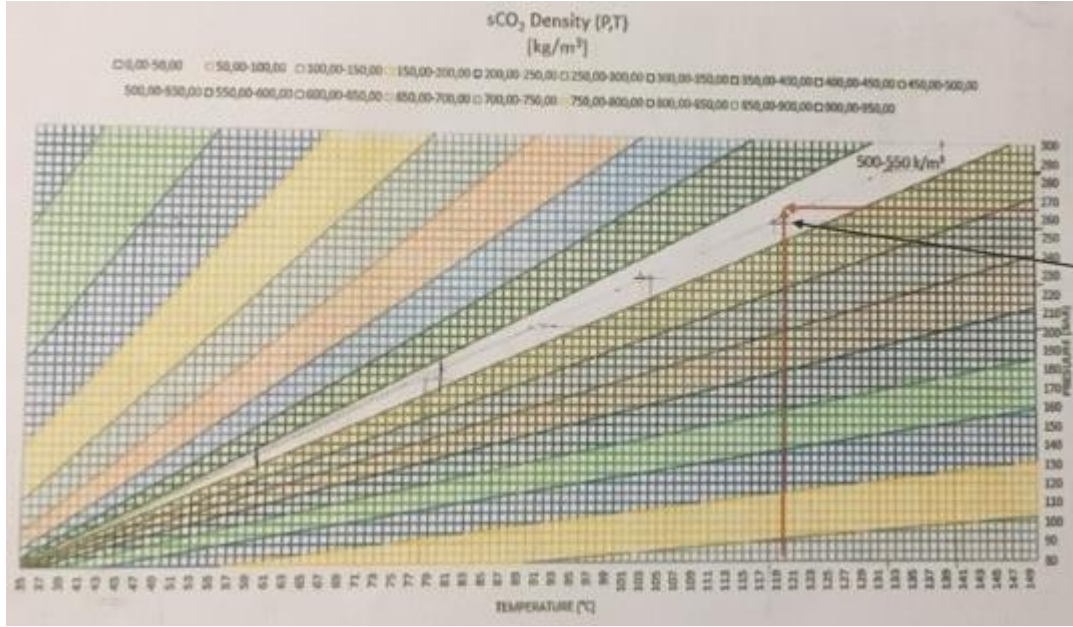
EK 2. 2. Sabit basınç deneyleri K/S değerleri ölçümleri sonuçları

Sabit basınç deneyleri K/S değerleri sonuçları					
Numune numarası	Std1	Std2	Std3	Std4	TOPLAM NUM
11a- 40°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	11,95
11b- 40°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	11,93
12a- 50°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	15,99
12b- 50°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	14,18
13a- 60°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	30,74
13b- 60°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	33,95
14a- 70°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	44,10
14b- 70°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	47,90
15a- 80°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	47,01
15b- 80°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	48,02
16a- 90°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	57,69
16b- 90°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	54,54
17a- 100°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	66,44
17b- 100°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	59,45
18a- 110°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	64,72
18b- 110°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	60,92
19a- 130°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	66,38
19b- 130°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	65,13
20a- 140°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	71,92
20b- 140°C- 250bar	61,70	63,31	63,67	61,99	52,14

EK 2. 3. Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m³) deneyleri K/S değerleri ölçümleri sonuçları

Sabit yoğunluk aralığı (500- 550 kg/m ³) deneyleri K/S değerleri ölçümleri sonuçları					
Numune numarası	Std1	Std2	Std3	Std4	TOPLAM NUM
21- 80°C- 180bar	61,70	63,31	63,67	61,99	42,74
21- 80°C- 180bar	61,70	63,31	63,67	61,99	44,56
22- 90°C- 200bar	61,70	63,31	63,67	61,99	56,46
22- 90°C- 200bar	61,70	63,31	63,67	61,99	53,80
23- 100°C- 220bar	61,70	63,31	63,67	61,99	59,51
23- 100°C- 220bar	61,70	63,31	63,67	61,99	60,60
24- 110°C- 240bar	61,70	63,31	63,67	61,99	63,52
24- 110°C- 240bar	61,70	63,31	63,67	61,99	60,44
25- 130°C- 280bar	61,70	63,31	63,67	61,99	64,25
25- 130°C- 280bar	61,70	63,31	63,67	61,99	66,43

EK 3. Süperkritik karbondioksitin sıcaklık ve basınç değerleri tablosu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hande ÖZCAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Nevşehir/ 11-05-1990
Yabancı Dil : İngilizce- İtalyanca

Eğitim Durumu
Lise : Özel Altınyıldız Koleji
Lisans : Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -

İletişim (e-posta) : handeozcan90@gmail.com

Yayınları :

Poliesterin dispers blue 79 ile klasik ve susuz boyanmasının karşılaştırılması makalesi
Uludağ Üniversitesi Mühendislik Dergisine kabul almıştır. Yayımlanması
beklenmektedir.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Hande ÖZCAN
Tez Adı	Poliesterin Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanmasında Proses Şartlarının Renge Etkisinin İncelenmesi
Enstitü	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Tekstil Mühendisliği
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih :24/09/2019

İmza :

