



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAMUK VE POLİESTER TERBİYESİNDE OZON
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

DİLEK ÖZTÜRK

DOÇ. DR. HÜSEYİN AKSEL EREN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bursa-2010



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAMUK VE POLİESTER TERBİYESİNDE OZON
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

DİLEK ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bursa 2010

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAMUK VE POLİESTER TERBİYESİNDE OZON KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

DİLEK ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 4/08/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Hüseyin Aksel Eren
(Danışman)

Prof.Dr.Pervin Anış
(Üye)

Prof.Dr. Cevdet Demir
(Üye)

ÖZET

Ozon gazı, güçlü bir oksidatif madde olup tıbbi sterilizasyon, gıda hazırlama, koku giderimi, su ve atıksu arıtımı ve denim yıkama alanlarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda, ozonun tekstildeki uygulamaları için ağartmaya ve ard yıkamaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, oksidatif bir ağartıcı olan ozonun üç farklı %100 pamuklu kumaşın kumaşın ağartılmasına yönelik etkisi ve poliesterin çeşitli haslıklarına PES kumaşın dispers boyarmaddelerle boyanmasının ardından redüktif yıkama yerine ozon kullanılmasının yıkama haslığı ve renk üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Pamuklu kumaşların ağartma çalışmaları süresince farklı sürelerde ozonlama yapılan kumaşlarda sıcaklığa bağlı olarak farklı beyazlık dereceleri elde edilmiştir. Ozonlama süresi artırıldığında beyazlık değerlerinin en yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir.

Ozonlanan kumaşlar, peroksit ağartması yapılan kumaşlarla karşılaştırılmıştır. Referans alınan peroksit ağartmalı kumaşın beyazlık derecesi 81- 86(Stensby) aralığında değişmekte, ozonlanan kumaşlarda ise beyazlık derecesi 47- 75(Stensby) aralığında değişmektedir. Bu aralığın geniş olması deneyde kullanılan kumaşların çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Ozonlanan kumaşların iyi oranlarda beyazlık seviyelerine ulaşmasının nedeninin, ozonlama süresine ve deneyin yapıldığı sıcaklığa bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Ozonla ağartma deneyinin bir aşaması da pamuklu kumaşların bitçiklerinin uzaklaştırılma işlemidir. Ozonlama öncesi ve sonrası bitçik sayılarına göre, bitçiklerde ozonlama süresine bağlı olarak değişme gözlenmiş, bitçik gideriminin ozonlama süresinin artırılmasıyla doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Ozonlama işleminin, pamuklu dokuma kumaşlarda bitçik giderimine yeterli etkisi olmamasına rağmen, bitçik sorunu olmayan pamuklu örme kumaşlarda ozonlama sistemlerinin kullanılabileceği öngörülmektedir.

Kumaşlara uygulanan hidrofilit testleri sonuçlarına göre, ozonlama süresinin artırılmasıyla kumaşların su absorbans değerlerinde artışlar gözlemlenmiştir.

Ham kumaşlar için uygulanan iyotlu haşıl testinde ise ozonlamanın yeterli olmadığı görülmüştür. Fakat uzun süreli ozonlamalarda (60 ve 90 dakika) haşıl sökülme derecesinin yeterli derecede olduğu saptanmıştır.

Ozonlama işleminin pamuklu kumaşın yüzeyine olan etkisinin araştırılması amacıyla ATR FT-IR analizi yapılmıştır. Bu ek denemelere göre referans kumaşlarla yüksek süreli ozonlama yapılmış kumaşlar arasında önemli bir fark görülememiştir. Bunun nedeninin deneyin temelinin lifin iç yapısı nazaran yüzeyinin araştırılmasına dayanması olduğu düşünülmektedir.

Hidrofilleştirilmiş kumaşların ozonlama işlemlerinden sonra ek olarak SEM, Taramalı Elektron Mikroskopu ile yüzey görüntüleri alınmış ve referans kumaşların görüntüleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre referans kumaşlarla ozonlanan kumaşlar arasında dikkate alınacak bir durum söz konusu olmamıştır.

PET kumaşlarla yapılan alternatif ard temizleme işlemlerinde, ozon gazını poliester kumaş içerisinden geçmeye zorlayan bir sistem vasıtasıyla iki tip boyarmadde ile boyanmış kumaşlar ozonlanmıştır. Ozonlama işlemlerinin ardından kumaşların yıkama haslığı, mukavemet kaybı ve renk tonu farklılığı araştırılmıştır.

Kumaşların ozonlama yönüne göre arka ve önleri farklı oranlarda ozon gazına maruz kaldığından kumaşların iki yüzü arasındaki renk farklılıkları da araştırılmıştır.

PET kumaşlar yapılan denemelerde de poliester boyamanın ardından kısa süreler boyunca yapılan ozonlama işleminin, poliester kumaşın konvansiyonel yöntemler sonucunda alınan referans değerlerine göre incelendiğinde başarılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, kumaşların arka ve ön yüzlerinin renk farklılığı değerlerinin birbirleriyle uyumlu olması ozonun kumaşın içerisinden geçerek diğer yüze de etki edebildiğinin göstergesi olduğu düşünülmektedir. Araştırma sonuçlarına göre kumaşların ön yüzlerinin renk kaybının arka yüzlerine nazaran fazla olmasının nedeni, ozonun direkt olarak bu yüzlere püskürtülmesinden kaynaklanmıştır. Bu renk farkının önemsenmeyecek boyutlarda olduğu düşünüldüğünde ozon gazının ard işlemlerde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Kumaşların yıkama haslığı, mukavemet kaybı ve SEM görüntüleri ele alındığında konvansiyonel yöntemlerle yapılan ard yıkama işlemlerinin sonuçlarıyla önemli farkların ortaya çıkmadığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak; pamuk ve poliester terbiyesinde ozon kullanımının başarılı olabileceğini ortaya koyan sonuçlara ulaşılmış, ozonun proses optimizasyonlarıyla desteklenecek yeni yöntemlerle tekstilin birçok alanlarda ekolojik ve ekonomik çözümlerin bulunmasına olanak sağlayacağı anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ozon, Ön terbiye, Pamuk, Poliester, Ağartma, Redüktif Yıkama

ABSTRACT

Ozone is a strongly oxidative gas which has use in medical sterilization, food conservation, deodorization, water treatment and decolorization of wastewater and denim washing.. Recently, studies of ozone usage has devoted to bleaching of textile fabrics and afterclearing of PES treated with disperse dyes.

In this study, the bleaching effect of ozone on three different types of 100% cotton fabrics and also the performance of ozonation as an environmentally cleaner alternative washing treatment after disperse dyeing of polyester have been investigated. According to the variable experimental temperature, whiteness rates of cotton fabrics

Various ozonation times were tested during bleaching of cotton by ozonation. In general, the whiteness of the ozonated samples increased as the ozonation time increased. Whiteness values of reference peroxide bleached fabrics were in 81- 86(Stensby) gap and whiteness values of ozoned fabrics were in 47- 75(Stensby) gap.

The removal of motes on cotton during ozonation was another tested parameter. It was found that motes in cotton fabrics are decreased scarcely in a variety due to the increased ozonation times. Ozonation fails to remove all the motes during cotton preparation. However, the successful bleaching of the cotton samples by ozonation is still significant. Ozonation can be used for combed cotton goods where mote removal is not required.

The water absorbency of the cotton samples were also tested an increase in water absorbency of the ozonated samples, which is assumed to occur as a result of the oxidation of the hydrophobic impurities by ozonation, occurred.

The desizing efficiency of ozonation was tested by the iodine test, and it was seen that the ozonation treatment exhibited a good desizing effect with a Tegewa rating of 5 for 60- and 90-min treatment times under the given conditions 400 ml/l gas flow rate with an ozone concentration of 5.7 ± 1.4 mg/min at room temperature).

The strength loss of the cotton samples after prolonged ozonation times was negligible.

The ATR absorption spectra of scoured cotton fabrics did not indicate significant differences between the ATR spectra of the ozonated and peroxide bleached samples. It should be emphasized that this observation is based on the surface of the fiber rather than the bulk.

SEM micrographs of the scoured samples were taken in order to investigate the fibermorphology after experimental procedures. It was found that the 90 minutes ozonated samples and hydrogen peroxide bleached samples had similar surface properties after the respective treatments.

The second section of the experimental studies involved the ozonation of disperse dyed polyester fabrics for clearing purpose.

The ozonation afterclearing process was performed room temperature at 400 ml/min ozone gas flow rate, the ozonation times tested were 1-3-5 min.

After the clearing experiments with ozone, strength loss, colour difference, wash fastness properties and SEM analysis for realising surface morphology were investigated.

The results of polyester ozonation trials indicated colour and wash-fastness results similar to the control reductive clearing treatment for both of the tested disperse dyes from low and high energy level without significant strength losses and surface damages.

Finally; this study reports success of the ozone usage for cotton bleaching and polyester aftertreatment. We wish this study provide an opportunity to ecological and economical solutions in textile industry with new methods supported with process optimization of ozonation.

Keywords: Cotton, Polyester, Bleaching, Preptreatment, After Clearing, Ozone, Ozonation

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	vi
Şekiller Dizini	ix
Çizelgeler Dizini	xii
GİRİŞ	
1-KAYNAK ARAŞTIRMASI	1
1.1-Pamuk Lifi ve Özellikleri	1
1.1.1- Pamuk Lifinin Kimyasal Yapısı	1
1.1.2- Pamuğa Uygulanan Ön Terbiye İşlemleri	5
1.1.2.1- Pamuğun Konvansiyonel Ağartma İşlemleri	6
1.1.2.2- Ağartma Proseslerinde Yeni Yaklaşımlar	13
1.2. Poliester Lifi ve Özellikleri	16
1.2.1-Poliesterin Ön Terbiyesi ve Boyanması	19
1.2.1.1- Poliesterin Ön Terbiyesi	19
1.2.1.2- Poliesterin Boyanması	22
1.2.2- Poliester Kumaşlara Boyama Sonrası Uygulanan Redüktif Yıkamalar	25
1.3. Ozon Gazının Özellikleri ve Endüstride Kullanımı	28
1.3.1- Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	28
1.3.1.1- Ozonun Toksitesi	29
1.3.1.2- Ozonun Doğada Oluşumu	30
1.3.1.3- Ozon Gazı Üretimi	31
1.3.1.4- Ozon Gazının Verdiği Reaksiyonlar	32
1.3.1.5- Ozonlama Sonucu Oluşan Ürünler	36
1.3.2- Ozonlama İşlemlerinde Etkin Olan Parametreler	37
1.3.3- Ozonun Kullanım Alanları	42
1.3.4- Ozonun Tekstilde Kullanımı	44
1.4. Literatür Araştırması	45
1.4.1- Ozonun Tekstil Materyallerinin Ön Terbiyesinde Kullanımı	45
1.4.2- Tekstilde Ozonlama ile Boyama Atık Sularının Renk Giderimi	56

1.4.3- Tekstilde Ozonlama ile Boyama Sonrası Ard İşlemler	63
2- MATERYAL VE METOD	65
2.1- Materyal	65
2.1.1- Kumaşlar	65
2.1.1.1- Pamuklu Mamullerin Ozonla Ön Terbiyesi Çalışmasında Kullanılan Kumaşlar	65
2.1.1.2- Poliester Mamullerin Ozonla Redüktif Ard İşlemi Çalışmasında Kullanılan Kumaşlar	66
2.1.2- Boyarmaddeler ve Yardımcı Kimyasal Maddeler	67
2.1.2.1- Pamuklu Mamullerin Ozonla Ön Terbiyesi Çalışmasında Kullanılan Yardımcı Kimyasal Maddeler	67
2.1.2.2- Poliester Mamullerin Ozonla Redüktif Ard İşlemi Çalışmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler	67
2.1.3- Kullanılan Cihazlar	68
2.2- Metod	69
2.2.1- Pamuklu Kumaşlardan Numune Hazırlanması ve Ölçümler	69
2.2.2- Pamuklu Kumaşlar Üzerine Ozonlama Yöntemiyle Yapılan Deneyler	69
2.2.3- Pamuklu Kumaşlara Konvansiyonel Yöntemlerle Yapılan Ağartma Deneyleri	70
2.2.4- Pamuklu Kumaş Numuneleri Üzerinde Yapılan Ölçümler	71
2.2.4.1- Beyazlık Testi	71
2.2.4.2- Mukavemet Testi	71
2.2.4.3- Hidrofilite Testi	72
2.2.4.4- Haşıl Sökme Testi	72
2.2.4.5- ATR FT-IR Testi	72
2.2.4.6- SEM Testi	72
2.2.5 - Poliester Kumaşların Hazırlanması, Boyanması ve Deneyler	73
2.2.5.1- Poliester Kumaşların Boyanması	73
2.2.5.2- Poliester Kumaşlar Üzerine Yapılan Deneyler	74
2.2.6- Poliester Kumaş Numuneleri Üzerinde Yapılan Ölçümler	77
2.2.6.1. Renk Farklılığı Testi	77
2.2.6.2. Yıkama Haslığı Testi	77
2.2.6.3. Mukavemet Testi	77
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	80
3.1. Pamuklu Kumaşlarla Yapılan Testlerin Sonuçları	80

3.1.1- Ozonlama Süresinin Beyazlık Üzerindeki Etkisi	80
3.1.1.1- Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Beyazlığı Üzerindeki Etkisi	80
3.1.1.2- Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Beyazlığı Üzerindeki Etkisi	83
3.1.1.3- Ozonlama Süresinin Hidrofilleştirilmiş Pamuklu Kumaşların Beyazlığı Üzerindeki Etkisi	85
3.1.2- Ozonlama Süresinin Mukavemet Üzerindeki Etkisi	87
3.1.3- Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Haşıl Sökülme Derecesi Üzerindeki Etkisi	89
3.1.4- Ozonlama Süresinin Ham ve Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi	90
3.1.5- Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Üzerindeki Kirliliklerin Uzaklaştırılmasına Etkisi	93
3.1.6- Ozonlama İşleminin Hidrofilleştirilmiş Pamuklu Kumaşların Yüzey Yapısına Etkisi	96
3.1.6.1- FT-IR Spektroskopisi Sonuçları	96
3.1.6.2- SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları	97
3.2- Poliester Kumaşlarla Yapılan Testlerin Sonuçları	102
3.2.1- Ozonlama Süresinin Renk Farkı Üzerindeki Etkisi	102
3.2.2- Ozonlama Süresinin Yıkama Haslığı Üzerindeki Etkisi	112
3.2.3- Ozonlama Süresinin Mukavemet Üzerindeki Etkisi	115
3.2.4- SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları	117
SONUÇ	120
KAYNAKLAR	125
TEŞEKKÜR	132
ÖZGEÇMİŞ	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Selüloz molekülü	2
Şekil 1.2. Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonu	7
Şekil 1.3a. Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonu	8
Şekil 1.3b. Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonu	8
Şekil 1.4 Ağartmayı sağlayan reaksiyonlar	9
Şekil 1.5 Hidrojen peroksitin kendi kendine parçalanması	10
Şekil 1.6. Katalitik zarara neden olan reaksiyonlar	10
Şekil 1.7. TAED perasit oluşturma mekanizması	12
Şekil 1.8. Etilen glikol uç grubuna sahip polietilentereftalat makromolekülü	16
Şekil 1.9. Karboksil uç grubuna sahip polietilentereftalat makromolekülü	16
Şekil 1.10. Poliesterin boyanma mekanizması	23
Şekil 1.11. %100 Poliester için işlem akış şeması	24
Şekil 1.12. Ozonun çift yönlü reaksiyonu	28
Şekil 1.13. Ozonun Oluşum Şeması	31
Şekil 1.14. Dielektrik (Corona Discharge) metoduyla ozon üretimi	32
Şekil 1.15. Ozonun sulu çözeltilerdeki reaksiyonu	33
Şekil 1.16. Ozonun glikozidik bağları hidroliz mekanizması	33
Şekil 1.17. Ozonun İndigo Molekülünü Parçalaması	34
Şekil 1.18. Ozonun İndigo Karmin Molekülünü Parçalaması	34
Şekil 1.19. Ozonun parçalanma mekanizması	35
Şekil 1.20. Ozonun direkt reaksiyonu	37
Şekil 1.21. Ozonun indirekt reaksiyonu	38
Şekil 1.22. Ozonun serbest radikal reaksiyonları	38
Şekil 1.23. Ozonun karbonatla reaksiyonu	39
Şekil 1.24. Ozonlama deney ekipmanı	47
Şekil 1.25. Pamuk İpliği ve Pamuklu Dokuma Kumaşın Yapısı	50
Şekil 1.26. 5 dakika % 60 nem içeren denim kumaşın ozonlanması sonrası renk açılımı	53
Şekil 1.27. Poliester yüzey oligomeri uzaklaştırmada ozonlamanın etkinliği	64
Şekil 2.1. Disperse Blue 56	67
Şekil 2.2. Disperse Blue 79	68

Şekil 2.3. Poliesterin Asidik Boyama Döngüsü	73
Şekil 2.5. Polyester Kumaşların Ozonlama Düzenegi	75
Şekil 2.6. Polyester Kumaşların Ozonlama Düzenegi: Kutunun Orta Alt Noktasında Ozon Difüzeri	76
Şekil 2.7. Polyester Kumaşların Ozonlama Düzenegi: Bloklar	76
Şekil 2.4. Pamuklu Kumaşların Ozonla Ağartılması Çalışmasının Deney Planlaması	78
Şekil 2.8. Poliester Kumaşların Ozonla Ard İşlemi Çalışmasının Deney Planlaması	79
Şekil 3.1. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi	80
Şekil 3.2. Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi	83
Şekil 3.3. Ozonlama Süresinin Hidrofilleştirilmiş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi	85
Şekil 3.4. 90 Dakikalık Ozonlamanın Hidrofilleştirilmiş Kumaşların Mukavemeti Üzerine Etkisi	87
Şekil 3.5. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Haşıl Sökülme Derecesine Etkisi	88
Şekil 3.6. Ozonlama Süresinin Ham ve Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi	91
Şekil 3.7. Ozonlama İşlemleri Öncesi Kumaşlardaki Bitçik Sayılarının Karşılaştırılması	93
Şekil 3.8. Ozonlama İşlemleri Ve Hidrojen Peroksit Ağartmaları Sonucunda Kumaşların Üzerinde Kalan Bitçik Sayısı	93
Şekil 3.9. Ozonlama İşleminin Pamuklu Kumaşların Yüzey Yapısına Etkisi	96
Şekil 3.10. 90 dakikalık ozonlama yapılmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış hidrofilleştirilmiş kumaş örnekleri	97
Şekil 3.11. Beş dakikalık ozonlama yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 500 kat büyütülmüş görüntüsü	98
Şekil 3.12. Beş dakikalık ozonlama yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 3000 kat büyütülmüş görüntüsü	98
Şekil 3.13. Beş dakikalık ozonlama yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 5000 kat büyütülmüş görüntüsü	98
Şekil 3.14. 90 dakikalık ozonlama yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 500 kat büyütülmüş görüntüsü	99
Şekil 3.15. 90 dakikalık ozonlama yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 3000 kat büyütülmüş yüzey görüntüsü	99
Şekil 3.16. 90 dakikalık ozonlama yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 5000 kat büyütülmüş yüzey görüntüsü	100
Şekil 3.17. Hidrojen peroksit ağartması yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 500 kat büyütülmüş görüntüsü	100

Şekil 3.18. Hidrojen peroksit ağartması yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş liflerinin 3000 kat büyütülmüş görüntüsü	101
Şekil 3.19. Hidrojen peroksit ağartması yapılan hidrofilleştirilmiş kumaş lifinin 5000 kat büyütülmüş yüzey görüntüsü	101
Şekil 3.20. Ozonlama Süresinin Disperse blue 56 ile boyanmış kumaşların renk farklılığına etkisi	103
Şekil 3.21. Ozonlama Süresinin Disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların renk farklılığına etkisi	104
Şekil 3.22. Ozonlama süresinin Disperse blue 56 ile boyanmış kumaşların renk verimine etkisi	105
Şekil 3.23. Ozonlama süresinin Disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların renk verimine etkisi	107
Şekil 3.24. Disperse blue 56 boyarmaddesi ile boyanmış poliester kumaşlarının arka yüzlerinin ön yüzlerine göre renk farklılığı sonuçları	109
Şekil 3.25. Disperse blue 79 boyarmaddesi ile boyanmış poliester kumaşlarının arka yüzlerinin ön yüzlerine göre renk farklılığı sonuçları	110
Şekil 3.26. Disperse blue 56 boyarmaddesiyle boyanan kumaşların yıkama haslığı sonuçları	112
Şekil 3.27. Disperse blue 79 boyarmaddesiyle boyanan kumaşların yıkama haslığı sonuçları	113
Şekil 3.28. Disperse blue 56 ve 79 boyarmaddeleriyle boyanan poliester kumaşların maksimum yük sonuçları	115
Şekil 3.29. Hidrosülfitle ard yıkama yapılmış poliester kumaşın 500 kat büyütülmüş görüntüsü	117
Şekil 3.30. 1 dakikalık ozonlama yapılmış poliester kumaşın 500 kat büyütülmüş görüntüsü	117
Şekil 3.31. 3 dakikalık ozonlama yapılmış poliester kumaşın 500 kat büyütülmüş görüntüsü	117
Şekil 3.32. 5 dakikalık ozonlama yapılmış poliester kumaşın 500 kat büyütülmüş görüntüsü	118
Şekil 3.33. Hidrosülfitle ard yıkama yapılmış poliester liflerinin 5000 kat büyütülmüş görüntüsü	118
Şekil 3.34. 5 dakikalık ozonlama yapılmış poliester liflerinin 5000 kat büyütülmüş görüntüsü	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. John Gurti' e göre Pamuk Lifinde Bulunan Maddeler	3
Çizelge 1.2. Mary Rollins' e göre Olgun Pamuk Lifi ve Primer Çeperde Bulunan Kimyasal Maddeler	3
Çizelge 1.3. Ozonun Fiziksel Özellikleri	29
Çizelge 3.1. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi	82
Çizelge 3.2. Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi	84
Çizelge 3.3. Ozonlama Süresinin Hidrofilleştirilmiş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi	86
Çizelge 3.4. Ozonlama Süresinin 90 Dakika Ozonlama Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaşların Mukavemeti Üzerindeki Etkisi	88
Çizelge 3.5. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Haşıl Sökülme Derecesine Etkisi	89
Çizelge 3.6. Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi	91
Çizelge 3.7. Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi	92
Çizelge 3.8. Ozonlama Öncesi Ham Kumaşların Bitçik Sayımı	94
Çizelge 3.9. Ham, Haşılı Sökülmüş ve Hidrofilleştirilmiş Kumaşlar Üzerinde Bulunan ve Ozonlama İşlemleri Sonrasında Kumaşlarda Kalan Bitçiklerin Miktarı	95
Çizelge 3.10. Disperse blue 56 ile boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların DE* ve K/S değerleri	108
Çizelge 3.11. Disperse blue 79 ile boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların DE* ve K/S değerleri	108
Çizelge 3.12. Disperse blue 56 ve Disperse blue 79 boyarmaddeleri ile boyanmış polyester kumaşların arka yüzlerinin renk farklılığı değerleri	111
Çizelge 3.13. Disperse blue 56 ile boyanan polyester kumaşların yıkama haslığı değerleri	114
Çizelge 3.14. Disperse blue 79 ile boyanan polyester kumaşların yıkama haslığı değerleri	114
Çizelge 3.15. Disperse Blue 56 ile boyanmış kumaşların maksimum yük değerleri	116

GİRİŞ

Tekstil işlemlerinde ozon gazlı uygulamalar üzerine yapılan araştırmalar süregelen yıllar itibariyle devam etmektedir. Tekstil sektörünün birçok alanında ozon gazı sayesinde yapılacak radikal değişiklikler üzerine yapılan araştırmalar mevcuttur. Ozon gazıyla yapılan uygulamaların avantajları sayesinde tekstil sanayinde büyük atılımlar yapmak, çevresel kirlenmenin önüne geçilerek ekolojik dengenin korunmasına yardımcı olmak, su ve enerji tasarrufu sağlamak mümkündür.

Ozonlama uygulamalarında, öncelikle gıda ve tıbbi malzemelerin sterilizasyonu işlemleri, ardından çevresel yükü fazla olan atık suların arıtılması ve tekstil atık sularının dekolorizasyon işlemleri yapılmış, yakın geçmişte de pamuklu, yünlü, poliester ve nylon kumaşların ozonla ön terbiyesi ve poliester kumaşların boyanma işleminin ardından ozonla ard yıkamaları işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ozonla ilgili umut verici araştırmalar hala devam etmektedir.(Eren, 2006, 2007, 2008, 2009)

Tekstil terbiye işlemleri neticesinde atık su yükü ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır. Tekstil terbiye işlemlerinde ozon kullanımı tekstil işlemlerinin her aşamasında yaygınlaştığında tekstil atık suyunun çevreye verdiği zarar azalacaktır. Ozonla temizleme yöntemleri, içme sularının arıtılmasında ve çeşitli atık suların yeniden kullanılmasının sağlanmasıyla başarıyla uygulanmaktadır.

Atık su yükünün haricinde, terbiye proseslerinde kullanılan sıcak hava ve suyun ısıtılması sonucunda çevreye salınan karbondioksit yükünün de küresel ısınma işe doğrudan ilişkisi bulunmaktadır. (Bahtiyari, 2009)

Hem atık yükünün azaltılması ve kontrolü, hem de küresel ısınmanın önüne geçilebilmesi amacıyla bir çok uluslar arası anlaşma ve protokol devreye girmiş bulunmakta ve bu konu üzerine yatırımlar hedeflenmektedir. Uluslar arası girişimlerin yanında tüketici

bilincinin de zaman içerisinde gelişmesi, olası tüketicinin, kullanılan çeşitli ürünlerin çevreye zarar verilmeden üretilmiş olmasını aramasına neden olmaktadır. Bunun doğal bir sonucu olarak da rekabette üretim temizliği ve kontrolü üzerine yeni bir akımın oluşması beklenmektedir.

Bu nedenle tekstil firmalarının mevzuatlar sebebiyle çevre duyarlılıklarını artırmalarının yanında sürdürülebilir rekabet koşullarını sağlayabilmeleri için daha az enerji, su ve kimyasal kullanarak ve daha az atık yüküne neden olarak çalışmayı sürdürme yollarını bulmaları gerekmektedir.

Bu amaçla gerçekleştirilen ve gerçekleştirilmekte olan çoğu uygulamanın yeni çevre dostu terbiye yöntemlerinin çeşitli proseslere alternatif olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması çok önemlidir. (Bahtiyari, 2009)

Tekstil ağartma işlemlerinde genellikle sodyum hipoklorit, sodyum hidroksit, hidrojen peroksit, asitler, yüzey aktif maddeler, sodyum silikat, sodyum fosfat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Bu tür kimyasallar atık suda yüksek alkalinite ve süspansiyon olmuş katı partiküller bırakmaktadır. (Wyne ve ark. 2002). Bu tür kimyasal maddeler ve katı partiküller çevresel açıdan büyük tehdit oluşturduğundan, kimyasal yük içeren atık suların azaltılmasında bu tip işlemlere alternatif uygulamalara katkıda bulunulması amacıyla çevre dostu yeni yöntemler olarak tanımlanan ozonla terbiye yöntemlerinin pamuklu kumaşların ön terbiyesi ve poliester kumaşların ard yıkamalarında kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Pamuklu tekstil ürünlerinin ozonla ağartması üzerine yapılan ilk çalışmada, tekstil ön terbiyesinde ağartma işleminde ozonun birçok avantajlarından faydalanmak amaçlanmıştır. Bu konu üzerine farklı kumaş ve yüzey türleriyle yapılmış olan denemeler literatürde mevcuttur. Bu çalışmada ozonla yapılan ağartma denemelerin beyazlık derecesine etkileri incelenmiştir. Pamuğa renk veren maddelerin ozon gazının yüksek oksidasyon gücü yardımıyla oksitlenmesi ve parçalanması hedeflenmiştir.

Ozon gazıyla yapılan denemeler neticesinde ozonlu ağartma işlemlerinin ticari anlamda kabul edilebilir beyazlık seviyesinin elde edilmesinde yeterli olduğu tespit edilmiş, ham ve haşılı sökülmiş kumaşların ozonlanmasıyla belirli seviyelerde hidrofilit ve haşıl sökme değerlerinin geliştirilebildiği gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda önemsenecek boyutlarda olmayan hidrojen peroksit ağartmasıyla hemen hemen aynı değerlerde mukavemet kayıpları olduğu belirlenmiştir.

Poliester terbiyesindeki ozonla ard işlem üzerine yapılan ikinci çalışmada ise, hidrosülfite ve sodyum hidroksit gibi oldukça fazla atık yükü taşıyan konvansiyonel poliester ard işlemlerine alternatif olabilecek bir ozonlama sistemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada farklı molekül ağırlıklı boyarmaddelerle boyanan poliester kumaşların çeşitli özelliklerinin ozonlama yöntemi ile gelişip gelişmediği incelenmiştir. Bu amaçla, boyama işleminin ardından poliester kumaşın üzerinde kalan artık boyarmaddelerin ozonla temizlenmesi ve poliesterin konvansiyonel olarak hidrosülfite ve sodyum hidroksitle olan redüktif ard yıkama işlemine alternatif çevreci bir ard işlem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Poliester kumaşlarla yapılan çalışmaların sonuçlarına göre de kumaşların hidrosülfite ard yıkamaya alternatif olarak ozonlama ile ard işlem yapılabileceği belirlenmiştir. Kumaşların kısa süreli ozonlamalarla yıkama haslıklarının geliştirilebildiği, önemli renk ve mukavemet kayıplarının olmadığı gözlenmiştir.

Her iki çalışma sonucunda kumaşların yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla çekilen SEM görüntüleri yardımıyla kumaş ve liflerin yüzeylerinde konvansiyonel metotlarla karşılaştırıldığında önemli bir farkın olmadığı belirlenmiştir.

Literatürde poliesterin ozonla sulu çözelti içerisinde ozonlanması işlemleri yapılmış olup, bu tip çalışmalar pamuklu materyallerde olduğu gibi hızla devam etmektedir. Gelecekte yeni işlem şekilleri ve kumaşlar ile yapılacak birçok deneme ozonla ağartmayı ve ozonla ard işlemleri ticari boyuta taşıyacaktır. (Eren, 2006, 2007)

1. KAYNAK ÖZETLERİ

1.1- Pamuk Lifi ve Özellikleri

Pamuk, günümüzde kullanımını en yaygın doğal liftir. Yüksek oranda selüloz ve az miktarda pektin ve lignin; doğal olarak yağ ve vaks içerir. (Yazıcıoğlu 1999).

Olgun pamuğun yapısı, uzunluğu 10-50mm ve çapı 10-20 mikron arasında değişen biyolojik tek hücre olarak tanımlanmıştır. Lifin en dış kısmında selüloz olmayan maddelerin bulunduğu kütikula mevcuttur. Bu tabakanın hemen altında sargı şeklindeki primer çeper, ardından sekonder çeper yer almaktadır. Bu iki tabaka yoğun olarak selulozdan oluşmaktadır. Bu tabakalardaki seluloz fibrillerinin eksene göre yerleşim yönünün farklılık göstermesi, her tabakanın kristalite durumunu etkilemektedir (Li, 1998).

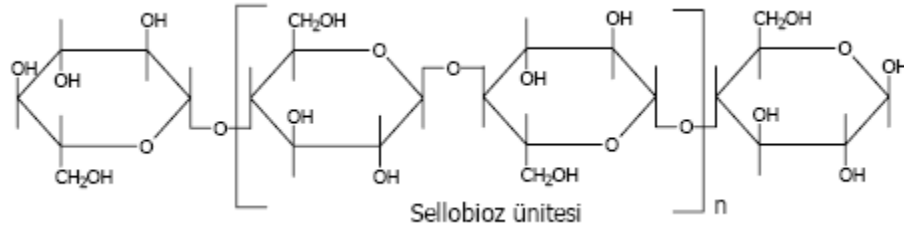
1.1.1- Pamuk Lifinin Kimyasal Yapısı

Pamuk liflerinin kimyasal yapısında bulunan başlıca maddeler selüloz, glukoz, pektik maddeler, yağlı ve mumlu maddeler, protein esaslı maddeler, kütin (yağ ve yağ esterleri) ve inorganik maddelerdir. Bu maddelerin liflerdeki miktarı ve oranı lifin olgunluk derecesine bağlı olarak değişmektedir. O nedenle pamuk lifinin kimyasal yapısı içinde bulunan maddelerin oranlarını kesin olarak belirtmek mümkün değildir. Örneğin pamuk lifleri 20-25 günlük iken pektik maddeler olgun liflere göre 6 kat daha fazladır. Lifler olgunlaştıkça lifteki selüloz oranı artar.

Çizelge 1.1’de olgun pamuk liflerinin kimyasal yapısında bulunan maddelerin oranları John D.Gutri’ e göre, Çizelge 2.2’de ise Mary Rollins’e göre primer çeperdeki maddelerin oranları görülmektedir (Yazıcıoğlu 1999). Selüloz, pamuk liflerinde olgunluk derecesine göre farklı oranlarda bulunur. Selüloz sekonder çeperde yoğunlaşmıştır. Sekonder çeperdeki seluloz, primer çeper göre daha kristalin yapıdadır. Primer çeperde %50 oranında selüloz

bulunur. Pamuk lifine asıl fiziksel özelliklerini kazandıran selülozun, lifte yüksek oranda olması makbuldür.

Selüloz, kağıt ve karton gibi temel kullanım alanları dışında polimerik bir ürün olması sebebiyle de bir çok kullanım alanı bulmuştur. Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu bulunur (Şekil 1.1). Bu OH gruplarının bir başka selüloz zincirinin OH grubuyla bağlanma özelliği vardır. Hidrojen bağları denilen bu bağlar selüloz moleküllerinin hidrofil (suyu seven) özellik kazanmasını sağlarlar (Kırcı, Ateş ve Akgül, 2001)



Şekil 1.1. Selüloz molekülü (Kırcı, Ateş ve Akgül, 2001)

Çizelge 1.1. John Gurti' e göre Pamuk Lifinde Bulunan Maddeler

Kimyasal Maddeler	Kuru Ağırlık		
	Tipik (%)	En Az (%)	En Çok (%)
Selüloz	94,0	88,0	96,0
Protein	1,3	1,1	1,9
Pektik maddeler	0,9	0,7	1,2
Kül	1,2	0,7	2,6
Mumsu maddeler	0,6	0,3	1,0
Malik, sitrik,vb organik asitler	0,8	0,5	1,0
Glukoz	0,3	-	-
Diğerleri	0,9	-	-

Kaynak: Yazıcıoğlu, 1999, 188s.

Çizelge 1.2. Mary Rollins' e göre Olgun Pamuk Lifi ve Primer Çeperde Bulunan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddeler	Kuru Ağırlık	
	Lif (%)	Primer Çeper (%)
Selüloz	95,3	52,0
Protein	1,0	12,0
Pektik maddeler	1,0	12,0
Mumlu maddeler	0,8	7,0
Kül	0,9	3,0
Kütin	-	3,0
Diğerleri	-	11,0

Kaynak: Yazıcıoğlu, 1999, 188s.

Pamuktaki yağlı ve mumlu maddelerin, primer alkoller ve normal yağ asitlerinden oluştuğu belirtilmektedir. Palmitik, stearik ve oleik asitler de pamukta az miktarda bulunur. Mum aynı zamanda az miktarda stosterol ile stosterolin, gliserol, reçineli maddeler, anilin ve hidrokarbonları içerir. Mum, pamuk liflerinin daha kolay eğrilmesine yardımcı olur. (Yazıcıoğlu 1999).

Pamuktaki mum oranı %0,1' in altında ise pamuk daha sert ve gevrek olmaktadır (Li 1998).

Pamuk liflerindeki protein miktarı pamuk tipi ve ortam koşullarına göre değişebilmektedir. Proteinler lumen ve primer çeperde bulunmaktadır lumendeki ölü protoplazma kalıntılarının tripsin ya da papain gibi enzimlerle sindirilmesi bu duruma işaret etmektedir. (Li 1998).

Pektik madde, galaktronik asit ile karakterize olan kompleks karbohidrat türevidir. Pamuk liflerinde poligalaktronik asidin çözünmeyen kalsiyum, magnezyum ve demir tuzları halinde bulunur. Pektik maddeler kiler kaynatması ile tamamen uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu işlem sonucunda lifte mum kalmaktadır (Li 1998).

Lifteki inorganik madde miktarı pamuk tipine, yetiştirildiği bölgeye ve olgunluğuna göre farklılık göstermektedir. Bitkilerde fizyolojik olayların oluşmasına sebebiyet vermeyen maddeler olarak tanımlanan inorganik maddeler, pamuk liflerinde iyon halinde ve ya organik moleküllerin birer bileşenleri olarak rol aldığından dolayı gelişme süreci içerisinde değişim gösterebilmektedirler. Pamuk liflerinde bulunan başlıca inorganik maddeler K, Mg, Ca, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Si, P' dur. Belirtilen ilk sekiz element, lif gelişiminin ilk devresinde mineral besin maddeleri olarak görev alır. (Yazıcıoğlu, 1999)

1.1.2- Pamuğa Uygulanan Ön Terbiye İşlemleri

Pamuk lifleri üzerinde bulunan bütün yabancı maddelerin ön terbiye işlemleri ile giderilmesi gerekmektedir. Aksi halde bu kirlilikler pamuk terbiyesinin verimini düşürmekte, hatta terbiyeyi imkansız kılmaktadırlar. İyi bir ön terbiyeden söz edilebilmesi için kumaştaki kirliliklerin giderilmesi, renkli maddelerin uzaklaştırılması, iyi bir hidrofilik ve beyazlık derecesinin sağlanması yanında, bu sağlanan etkilerin homojen olması, liflerin zarar görmemesi, kumašta kırık meydana gelmemesi ve kumaşın boyut değışmezliğinin iyi olması gibi hususların da sağlanması gerekmektedir. (Aniş, 2004)

Pamuklu mamullerin ön terbiye işlem sırası genel olarak; hav yakma, haşıl sökme, hidrofilleştirme, merserizasyon ve ağartma şeklindedir.

Hav yakma işlemi kumaşın yüzeyindeki hav tüyüklerinin uzaklaştırılmasıyla kumaş yüzeyinin ilerleyen işlemler için daha düzgün bir yapıya dönüştürülmesi işlemidir. Haşılların bu işlem süresince problem teşkil etmesi nedeniyle, haşıl sökme işleminden sonra da yapılabilir. (Aniş, 2004)

Haşıl sökme işlemi, çözgü ipliklerinin dokuma sırasında çeşitli mekanik zorlamalara dayanımını artırma amacıyla yapılan haşılama işleminden kalan safsızlıkların giderilmesi işlemidir. Birçok haşıl çeşidi olduğu gibi, haşıl maddesinin çözgü iplikleri üzerinden uzaklaştırılması için de birçok yöntem vardır. Haşılama maddesi olarak nişasta ve tüevleri, karboksi metil selüloz (CMC) haşılı ve polivinilalkol haşılı gibi maddeler kullanılmaktadır. Bu haşılın sökülebilmesi için de, asidik ve bazik haşıl sökme işlemi, enzimatik ve oksidatif haşıl sökme yöntemleri bulunmaktadır.

Hidrofilleştirme işlemi, pamuk liflerinde bulunan doğal yağ, vaks, pektin, hemiselüloz ve protein gibi materyallerin uzaklaştırılması, pamuk liflerinin ıslanabilirliğinin artırılması ve yapılacak diğer işlemlerin kolaylaşması için pamuklu mamullerin yüksek sıcaklıkta deterjan ve alkali varlığında gerçekleştirilen yıkama işlemidir. Yüksek sıcaklık ve alkali vasıtasıyla

bitçik gibi odunsu maddeler yumuşayarak uzaklaştırılması kolay bir hale gelirler. Yağ ve vaks gibi materyaller ise deterjanın ve kostiğin etkisiyle sabunlaşma reaksiyonuna (alkali hidroliz) girerek suda çözünmeyen hidrofob karakterli bileşiklerden suda çözünen fraksiyonlara dönüşürler. (Aniş, 2004) Bu sayede uzaklaştırılması normal koşullar altında mümkün olmayan maddeler, hidrofilleştirme işlemiyle uzaklaştırılabilir hale gelirler.

Son olarak ağartma işlemi ise, pamukta bulunan doğal sarımsı rengin giderilmesi amacıyla oksitleyici ajanlar kullanılarak beyaz kumaşların üretilmesini sağlayan prostestir. (Aniş, 2004) Pamuğun ağartma işlemleri 1.1.3.1 alt başlığında daha detaylı anlatılmaktadır.

1.1.2.1- Pamuğun Konvansiyonel Ağartma İşlemleri

Pamuk, kendisine sarımtırak kahverengi bir renk veren doğal boyarmaddeler içermektedir. Ağartmanın amacı bu boyarmaddeleri parçalayarak liflerin temiz beyaz görünüme sahip olmasını sağlamaktır.

Ağartma maddesi, bir materyali aydınlatır veya bir substratı kimyasal reaksiyonlarla beyazlatır. Bir ağartma reaksiyonu, renk sistemlerini oksidatif ya da redüktif prosesle indirgemektedir. Bu prosesler, substratlardaki kromofor (renk veren) grupların yok edilmesi ve ya değiştirilmesinin yanı sıra renkli nesnelerin daha küçük parçalara, daha çözüner birimlere degradasyonunu içermektedir, böylece bu birimler ağartma işleminde kolaylıkla uzaklaştırılmaktadırlar.

En yaygın ağartma maddeleri iki önemli kategoriye ayrılır: klor ve bileşikleri (sodyum hipoklorit gibi) ile peroksijen esaslı ağartma maddeleri (hidrojen peroksit ve sodyum perborat gibi). Redüktif ağartmalar ayrı bir kategoride incelenir. Klor içeren ağartma maddeleri en ucuz ağartma maddeleridir. Dezenfektan etkileri nedeniyle suyun dezenfekte edilmesinde de kullanılmaktadırlar. Klor bazlı ağartma maddeleri; Klor, hipokloritler, N-kloro bileşikleri ve klordioksittir. Hipokloritin esas formu sodyum hipoklorit olarak üretilir.

Pamuğun ağartılması için en yaygın kullanılan ağartma maddelerinden birisi hidrojen peroksittir. Tekstil, kağıt ve temizlik sektöründe kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit boratlar, karbonatlar, pirofosfatlar, sülfatlar ile peroksi bileşikleri ya da peroksihidratlar açığa çıkartacak şekilde reaksiyona girmektedir.

Tekstil endüstrisinde selüloz ağartmasında yaygın kullanılan redüktif ağartma maddeleri sülfür dioksit, sülfürik asit, bisülfidler, hidrosülfidler, sodyum sülfoksilat, formaldehid ve sodyum borhidrididir. Bu maddeler daha çok tekstil ve hamur özü ağartmasında kullanılır. (Tzanov ve ark. 2003)

Pamuğun ağartılması için temel konvansiyonel ağartma yöntemleri olarak üç yöntem sayılabilir.

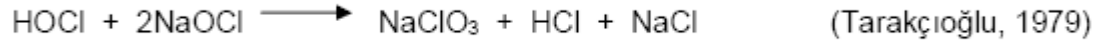
Sodyum hipoklorit ağartması

Sodyum hipoklorit (NaOCl) ağartmasında dikkat edilmesi gereken husus pH, sıcaklık ve katalizörlerin optimum seviyede tutulmasıdır, böylece selüloz makromoleküllerinin oksitlenerek lifin zarar görmesi engellenmiş olur.



Şekil 1.2. Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonu

Yukarıdaki denge ortam bazikleştikçe sola doğru kayacaktır. Bu nedenle pH 10' un üzerindeki bazik ortamda yalnız NaOCl bulunur. Daha düşük pH değerine sahip ortamlarda, pH 7-8 aralığında hem NaOCl hem de HOCl bulunabilir. Bu durumda aşağıdaki reaksiyona göre NaClO₃ meydana gelebilir.



Şekil 1.3a. Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonu

Asidik ortamda Şekil 1.3b'deki denge tamamen HOCl tarafına kayar. Bu şekilde meydana gelen HOCl ortamdaki asit ile aşağıdaki denkleme göre tepkimeye girer.



Şekil 1.3b. Sodyum hipokloritin sudaki reaksiyonu

Ağartma maddesinin aktifliği arttıkça sadece yabancı maddeleri parçalamaz, selüloz liflerine de zarar vermektedir. Bu şekilde pH 9-11,5 aralığında yapılan ağartma, life verilen zararın en az olduğu ağartmadır. Sıcaklığın 20°C' nin üzerinde olması durumunda ağartma hızlı olacağından life zararlı olabilir. Bu nedenle yaz aylarında soğutularak işlem yapılması gerekebilmektedir. Ayrıca bazı metaller ağartma çözeltilisinin ağartma gücünü ve hızını arttırdıkları için metal ve iyonlarının banyoda ve mamul üzerinde bulunması önlenmelidir. Ağartma işleminden sonra antiklorlama ve daha sonra nötrleştirme gibi art işlemler yapılması şarttır.

Hipoklorit ağartması ucuz olmasına rağmen uygulamada pH, sıcaklık, metal iyonları ve kullanılan NaOH gibi kimyasalların kontrol altında tutulmasının güç olması, çevreye ve life verilen zararın risk oluşturması nedeni ile günümüzde yaygın kullanılmamaktadır. (Tarakçıoğlu, 1979).

Sodyum klorit ağartması

Selüloz liflerinin zarar görme tehlikesi daha az olmakla beraber iyi temizleme etkisi sağlanamaz. İşlem sırasında ağığa çıkacak zehirli klordioksit gazına ve cihazların korozyonuna dikkat edilmesi gerekmektedir. Klordioksit ağığa çıkışını azaltmak adına sabilezator kullanılır. Sodyumklorit yükseltgen bir madde olduğu için ve ağartma pH 3,5-4

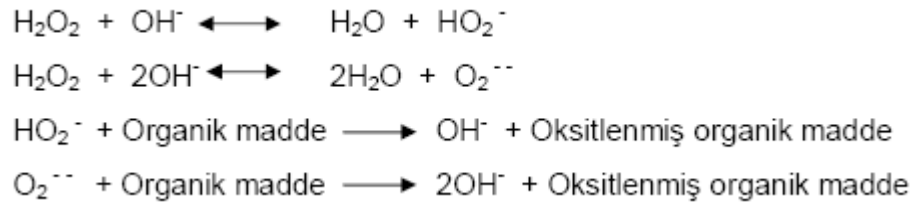
asidik ortamda yapıldığı için makinelerin paslanmaz çelikten yapılmış olsa bile korozyon kaçınılmazdır. (Tarakçıoğlu, 1979).

Hidrojen peroksit ağartması

Hidrojen peroksit piyasada %35-50' lik çözeltiler halinde mevcuttur. Kolaylıkla su ve oksijen gazına parçalandığı için ışık, ısı, iyonların etkisinden korunmalıdır. pH 10–12 bazik ortamda yapılan pamuklu mamullerin ağartmasında magnezyum silikat gibi stabilizatörlerin ortama ilave edilmesi şarttır. Hidrojen peroksit ağartması sırasında meydana gelebilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibi gruplanabilir.

• Ağartmayı sağlayan reaksiyonlar

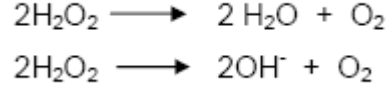
Bazik ortamda yapılan Şekil 1.4' de gösterilen denklemlerle ifade edilebilir. Organik madde olarak belirtilen bileşikler pamuk üzerindeki oksitlenip parçalanınca rengini kaybeden yabancı maddelerdir. Flotteye fazla hidrojen peroksit ilave edilmesi halinde oksiseluloz meydana gelir ve lifler zarar görür.



Şekil 1.4 Ağartmayı sağlayan reaksiyonlar (Tarakçıoğlu, 1979).

• Hidrojen Peroksitin Kendi Kendine Parçalanması

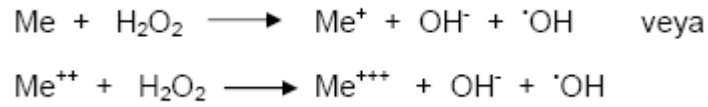
Kendi kendine parçalanan hidrojen peroksit (Şekil 1.5) ağartmaya katılmadığı gibi liflere de zarar verebilmektedir. Bu reaksiyonları önlemek için pH değeri, sıcaklık, ağartma süresi ve kullanılan stabilizatörün cinsi ve miktarına özen gösterilmelidir.



Şekil 1.5 Hidrojen peroksitin kendi kendine parçalanması (Tarakçioğlu, 1979).

• Katalitik Zarara Neden Olan Reaksiyonlar

Katalitik etki gösteren metal ve iyonlar flottede bulunursa hidrojen peroksit molekülleri radikal zincir mekanizmasına göre çok hızlı bir biçimde parçalanmaktadır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Katalitik zarara neden olan reaksiyonlar (Tarakçioğlu, 1979)

Alkali hidrojen peroksit sistemlerinde perhidroksil anyonunun temel ağartma kısmını üstlendiği netleşmiştir. Perhidroksilin hidrojen peroksit (H_2O_2) ve sodyum hidroksitin (NaOH) sulu çözeltideki ürünü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte hidrojen peroksit ağartma mekanizması ile ilgili farklı görüşler ortaya atılmıştır. Brooks ve Moore (2000) tarafından bildirildiğine göre Taher ve Cates hidroksil radikal (OH^\cdot) ve perhidroksil radikal (OH_2^\cdot) formları zincirleme reaksiyona girerek hidrojen peroksitin oksijen ve suya ayrıştığını belirtmektedir. Ağartma, kumaşın bu radikallerle tepkimeye girmesi neticesinde olmaktadır.

Yine Brooks ve Moore (2000) tarafından bildirildiğine göre Dannacher ve Schlenker ağartmada perhidroksil anyonunun rolünü reddetmiştir çünkü optimum bir pH değeri altında ağartma veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Bu durum deneysel olarak kanıtlanmamıştır, fakat H_2O_2 ağartmasında pH değerine bu derecede bağımlı olunması aktif ağartma maddesinin perhidroksil anyonu olmadığını düşünmelerine neden olmuştur. Alkali ortamda perhidroksil

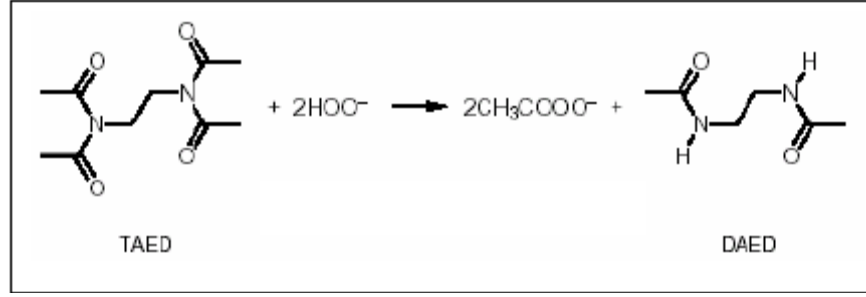
radikalinden süper oksit (O_2^-) oluşmaktadır. Spiro ve Griffith ise HO_2^- ve H_2O_2 ' den başka oksitleyici türe ihtiyaç olmadığını belirtmiştir. Brooks ve Moore (2000) çözeltilerdeki perhidroksil anyonu tekstillerin ağartılmasında anahtar rolünü üstlenmektedir ve ağartma sonucunda elde edilen beyazlık derecesi çözeltilerdeki perhidroksil anyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. H_2O_2 ağartma banyosunda iki rakip tepkime mevcuttur; birincisi renkli maddelerle olan tepkime ikincisi ise oksijene ayrışmasıdır (Brooks ve Moore 2000).

Günümüzde gelişen teknolojik imkânlar sayesinde peroksit ağartmasında farklı aktivatörler araştırma ve yeni yöntemler geliştirme çabaları devam etmektedir.

Hidrojen peroksit ağartması genellikle alkali şartlarda $95^\circ C$ sıcaklıkta yapılmaktadır. Bu nedenle enerji maliyetleri ve life zarar verilmesi riski yüksektir.

Peroksit aktivatörlerinin kullanılmasındaki amaç alkali H_2O_2 ağartmasında oksidasyon potansiyelini arttırmaktır. Bu aktivatörler peroksit oluşturarak ağartmanın daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede yapılmasını sağlamaktadır. Son dönemde ev tipi deterjanlarda kullanılmak üzere geliştirilen aktivatörlerden en yaygınları nonanoloksibenzen sülfonat (NOBS) ve tetraasetilendiamin (TAED)' dir. Katyonik aktivatörler sayesinde suda negatif yüklenen pamuğun yüzeyine afinite artmaktadır. Sonuç olarak ağartma çözeltilerinde hidroliz minimum düzeye inerken substrattaki ilgili birimlerin oksitlenmesi maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Yeni katyonik bir ağartma aktivatörü olan *N*-[4-(trietilamonyometil)benzoil]kaprolaktam klorit ile denemeler yapılmıştır (Lim ve ark. 2004).

Tetraasetilendiamin (TAED) gibi peroksit aktivatörleri sayesinde peroksit ağartması hem daha düşük sıcaklıklarda hem de düşük pH değerlerinde lifi koruyarak enerji tasarrufu sağlayacak biçimde yapılmaktadır. Şekil 1.7' de görüldüğü gibi deterjan endüstrisinde TAED ve persalt kombinasyonu ile oluşan peroksit, peroksitin tek başına verimli olmayacağı sıcaklık ve şartlarda ağartma işlemini kolaylaştırmaktadır (Mathews 1999).



Şekil 1.7. TAED perasit oluşturma mekanizması (Mathews, 1999).

Ağartma, pamuklu kumaşların değer kazanmasında önemli adımlardan birisidir. Tekstil ve kâğıt endüstrilerinde halojenli oksitleme maddeleri bol miktarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu tür halojenli bileşikler zararlıdır, bunu önlemek amacıyla konvansiyonel klorlu ağartma yöntemleri yerine hidrojen peroksit ağartması uygulanmaktadır. Perasitler, hidrojen peroksitin aktifleşmiş şekli olarak kabul edilebilir. Özellikle perasetik asit ve performik asit selülozik kumaşların ağartılmasında kullanılmaktadır. Ancak peroksiterin dezavantajı, ağartma veriminin klorlu yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük olması, kuvvetli kokuları ve patlama tehlikesidir.

Ayrıca konvansiyonel yöntemler gibi uzun süreli ve enerji gerektiren bir yöntemdir. Farklı ağartma yöntemleri arasında ozon-oksijen gaz karışımları ile denemeler de yapılmıştır ancak yüksek beyazlık derecelerinde kumaş mukavemetinin düştüğü saptanmıştır. Oda sıcaklığında halojenli bileşikler kullanılmaksızın sodyum peroksikarbonatın sulu çözeltisinde oksidatif fotokimyasal ağartma denemesi yapılmıştır. Bu yöntemin endüstriyel uygulamaya geçirilmesi için enerji maliyetlerini düşürmek adına kullanılan ışık kaynağının geliştirilmesi şarttır. (Ouchi ve ark. 2003, 2004).

1.1.2.2- Ağartma Proseslerinde Yeni Yaklaşımlar

- **Enzimatik Ağartma**

Günümüzde en yaygın endüstriyel ağartma maddesi, tekstil materyaline istenen beyazlığı kazandıran kaynama sıcaklığında pH 10-11 aralığında uygulanan hidrojen peroksittir (H_2O_2). Hidrojen peroksit, bozduğunda çevreye zarar vermeyen su ve oksijene dönüşür. Fakat H_2O_2 ağartması esnasında oluşan radikal reaksiyonlar, lifin polimerizasyon derecesinin düşmesine ve özellikle metal iyonlarının aktivatör görevi yaparak lif mukavemetinin azalmasına sebep olmaktadır. Enzimatik ağartma ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Enzimatik ağartma için 3 farklı yaklaşım izlenmektedir. Birincisi, lignin ve hamur özü ağartmasında kullanılan lakkaz/moderatör bileşikler incelenmektedir. Moderatörlerin verimliliğine ve zehirli olup olmadıklarına dikkat edilmelidir. Moderatörler, geniş substrat alanı olan lakkaz enzimlerini desteklerler ve elektron transferini gerçekleştiren katalizör benzeri bileşiklerdir. Ancak reaksiyon sırasında tüketildikleri için gerçek katalizör değildirler. Yöntemlerden ikincisi, enzimatik ağartmada peroksidaz enzimlerinin kullanılmasıdır. Bu enzimler, H_2O_2 gibi çok çeşitli oksidasyon maddelerini aktifleştirebilmektedirler. Ağartma işlemi esnasında bu enzimler aktivitelerini çok çabuk yitirdikleri için yeterli beyazlık sonuçları elde edilememiştir. Üçüncü yöntem glukoz oksidaz enzimleri sayesinde glukoz ve oksijenden H_2O_2 ve glukonik asit oluşması esasına dayanmaktadır. Genellikle banyoda 500-600 mg/L H_2O_2 olması, yeterli derecede beyazlık elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sistemde, yeterli miktarda H_2O_2 üretilmesi için gerekli glukoz oksidaz ve glukoz miktarları çok iyi ayarlanmalıdır, çünkü banyoda gerekli olandan daha fazla H_2O_2 üretilmesi beyazlık derecesini arttırmamaktadır. Üretilen H_2O_2 ' in fazlası reaksiyon esnasında üretilen glukonik asit tarafından stabilize edilmektedir. Glukoz oksidaz enzimleri, şeker yüklü tekstil ön-işlem atık sularının değerlendirilmesi açısından en parlak yöntemdir (Buschle-Diller ve ark. 1999).

Selulozik kumaşların ön işleminde tekstil teknolojisini geliştirmek amacıyla haşıl sökme, pişirme ve ağartma gibi ardışık adımlardan oluşan aşamaların performansı

iyileştirilmelidir. Tekstillerin beyazlatılması doğal pigment ve materyallerin liflerden uzaklaştırılması ile mümkündür. Glukozun, sulu çözeltide oksijen varlığında glukoz oksidaz tarafından hidrojen peroksit'e dönüştürülmesi mümkündür. H_2O_2 oluşturan benzer enzim sistemleri daha önce deterjan formüllerinde de kullanılmıştır. Enzim reaksiyonunda oluşan glukonik asit, metal iyonlarını tutucu etki yaparak peroksit stabilizatörlerinin ilavesini gereksiz hale getirmektedir. Pamuklu mamullerin ön işleminde enzimatik sistemlerin uygulanması, azalan su ve kimyasal tüketimi, haşıl sökme banyosunun glukoz kaynağı olarak tekrar kullanılması ve atık su kirliliğinin azalması yönünden faydalıdır. Ancak bu sistemlerin endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanılmamasının nedeni enzimlerin oldukça pahalı olmasıdır. Bu sebeple yeniden kullanılmaları ve ya birkaç defa kullanıma imkan veren immobilizasyon (sabitleme) tekniklerinin geliştirilmesi şarttır. Immobilizasyon sayesinde enzimler uzun vadeli kullanılabilirler ve maliyetleri azalır. (İnkaya, 2006)

- **Ozonla ağartma**

Tekstil sanayinde ozon gazının kullanımı ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Ozon gazı, genel olarak denim yıkama sektöründe eskitme ve desen oluşturma amacıyla merkezi olarak boyanın sökülme işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tür kullanım haricinde rutin ve yaygın bir kullanımı yoktur. Bu nedenle literatürde yer alacak ozonla ilgili çalışmalar, ozonun endüstriyel kullanımını yaygınlaştırma açısından çok büyük önem kazanmaktadır.

Tekstil endüstrisinde yüksek su, kimyasal ve enerji tüketen ağartma prosesleri, uygun ozonlama sistemleri ile yer değiştirebilir. Ozon gazı, serbest oksijen haliyle, ağartmada ihtiyaç duyulan oksidatif maddelerin oluşturulmasında, direkt substratla tepkimeye girerek ve ya peroksit içeren ağartma atık sularının geri kazanımında kullanılabilir. Bu tip ozonlama sistemlerinin kullanılması, ozonlama işleminin oda sıcaklığında uygulanması açısından büyük önem taşımaktadır.

Ozonun oksidatif bir madde ve aktif oksijen kaynağı olması, pamuklu kumaşların ve ürünlerin ön terbiye aşamalarından ağartma işlemlerinde hipoklorit, klorit ve hidrojen

peroksite alternatif olmasını sağlamıştır. Ozonun diğer ağartıcı kimyasallara göre artık madde açığa çıkarmaması, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmaması, diğer maddelere nazaran kumaşa daha az zarar vermesi açısından tekstil ön terbiye proseslerinde kullanımı oldukça avantajlıdır. Yıkamaların ve ağartmaların ozon takviyeli yapılması, enerji ve su tasarrufu sağlamakta, yıkama kimyasallarının kullanımını düşürmekte, yıkama tekrarlarını azaltmakta ve proses sürelerini kısaltmaktadır. Bu nedenle ozonlama işlemlerinin ağartma proseslerinde optimizasyonu yeni yapılan çalışmalarla ciddi bir önem kazanmaktadır.

Pharabraham ve arkadaşlarının (2000, 2001 ve 2002) pamuğun ön terbiye işlemlerinde ozon gazının kullanımına yönelik çalışmalarında ozonlama ile pamuklu kumaşların beyazlık değerlerinde artış sağlayabildiklerini ve kabul edilebilir beyazlık değerlerine ulaştıklarını ifade etmişlerdir. Pamuğun konvansiyonel yöntemlerinin yerine ozonlama işlemleriyle yeni yöntem geliştirilebilmesinin sağlanması çalışmalarına yön vermişlerdir. Bu tip çalışmalar sayesinde ozonlama ile enerji ve su tasarrufunun sağlanabileceğini ve daha az kimyasal kullanımıyla konvansiyonel proseslerin getirdiği çevresel yükün önüne geçilebileceğini belirtmişlerdir. (Pharabraham 2000, Pharabraham ve Rao, 2001, 2002)

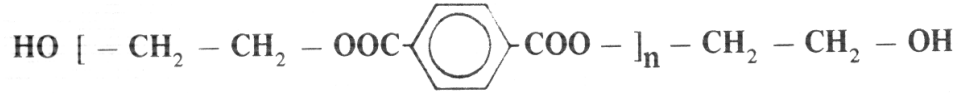
Ozon ve ozonlama işlemleri ile ilgili daha detaylı bilgi, 'Bölüm 1.3. Ozon Gazının Özellikleri ve Endüstride Kullanımı' başlığı altında verilmiştir.

1.2. Poliester Lifi ve Özellikleri

Bugün için dünyada üretilen poliester liflerinin çok büyük bir kısmı tereftalik asit (veya bunun dimetil esteri) ve etilen glikolden elde edilen polietilentereftalat (PET) esaslı olduğundan, bu çalışmada da bu tür poliester kullanılmıştır.

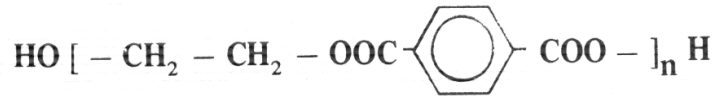
Polietilentereftalat esaslı poliester iki değişik cins monomerin polikondenzasyonu sonucu elde edilmektedir. Bu monomerler tereftalik asit (TPA) veya dimetiltereftalat (DMT) ile etilen glikol (EG) veya nadiren de etilen oksit veya glikol karbonattır.

Polietilentereftalatın polikondenzasyonu sırasında ortamda etilen glikol fazlası bulunduğu için, makromoleküllerin ve uç gruplarının etilen glikol olması normaldir:



Şekil 1.8. Etilen glikol uç grubuna sahip polietilentereftalat makromolekülü. (Eren, 2004)

Ancak polikondenzasyon sırasında yüksek molekül ağırlığına sahip bir poliester elde edebilmek için gerekli olan yüksek sıcaklıklarda uzun süre kalış, aynı zamanda termik parçalanmaya da yol açabilmektedir. Termik parçalanma sırasında ise karboksil uç grupları oluşabilmektedir.



Şekil 1.9. Karboksil uç grubuna sahip polietilentereftalat makromolekülü (Eren, 2004)

Normal poliester liflerinin ortalama polimerizasyon derecesi 100 ve dolayısıyla ortalama molekül ağırlıkları da 20.000 civarındadır. Ancak polimerizasyon derecesi daha yüksek özel poliester lifleri de mevcuttur.

Poliester liflerinde makromoleküller arası çekim kuvvetlerinin düzeyi oldukça yüksektir ve bunda benzen halkalarının rolü büyüktür. Zira, tam alifatik poliesterlerin erime noktaları polietilentereftalata nazaran yaklaşık 150 °C düşüktür, polietilentereftalatın erime noktası 255-260 °C'dır. Amorf poliesterin 1.camlaşma noktası 70°C civarında iken, germe işlemi uygulanmış ve fikse edilmiş poliester liflerinde bu değer 80-85°C civarına çıkmaktadır. Poliester liflerinin 1.camlaşma noktasında amorf bölgedeki polietilentereftalat makromoleküllerinin ancak etilen (-CH₂-CH₂-) gruplarındaki rotasyon ve titreşim hareketleri etkili duruma geçerken, aromatik halkaların hareketliliği ise aralarındaki fazla yoğun bağlar nedeniyle, kendilerini ancak daha yüksek sıcaklıklarda belli edebilmektedirler. Bu sebepten dolayı da 1.camlaşma noktasının üzerindeki sıcaklıklarda iyi bir verim ile boyanamamaktadırlar. Yeterince boyarmaddenin liflere difunde olabilmesi için benzen halkalarının titreşim enerjilerinin bunlar arasındaki yoğun çekim kuvvetlerini de yenebilecek düzeye çıkması ve böylece amorf bölgelerde daha büyük ve etkili makromolekül büyüklüklerinin yer değiştirebilmesinin sağlanması gerekmektedir. Poliester liflerinin ikinci camlaşma noktası olarak nitelendirilen bu durum 100-120°C arasında değişen sıcaklıklarda başlamaktadır.

Gerdirilmiş ve fikse edilmiş poliester liflerinin 1.camlaşma noktalarındaki 10-15°C'lık artıştan da anlaşılacağı gibi germe fiksaj işlemi sırasında lifler yalnız kısmi kristalin bir yapı kazanmakla kalmamakta, aynı zamanda amorf bölgedeki makromoleküllerin yerleşimi de önemli değişikliklere uğramaktadır. Makromoleküllerin mümkün derece düzensiz ve yumak şekline yakın bir yapı ve yerleşime sahip oldukları amorf bölgelere 'isotrop kristalin olmayan', makromoleküllerin oldukça düzenli ve açılmış bir yapı ve yerleşime sahip oldukları bölgelere de 'anisotrop kristalin olmayan bölgeler' denilmektedir. Gerdirilmemiş bir poliester lifi normal üretim şartlarında %100 amorf bir yapıya sahipken 200°C'da 90 saniye fikse

edilmiş bir poliestere lifi %55 kristalin, %30 anisotrop kristalin olmayan ve %15 isotrop kristalin olmayan bölgelerden oluşur. Bu özellik terbiye işlemleri açısından son derece önemlidir.

Normal poliestere liflerinin yoğunluğu gördüğü termik işlemlerin şartlarına bağlı olarak 1.36 – 1.41 g/cm³ arasındadır. Poliestere lifleri hidrofob bir karaktere sahip olup, normal koşullar altında içerdikleri higroskopik nem miktarı yalnızca %0.4 civarındadır. Poliestere makromoleküllerindeki ester bağlarının hidrolize uğrama yeteneğinin yüksek olmasına rağmen, suyun liflerin içerisine işlemesindeki zorluk nedeniyle poliestere lifleri soğuk ve sıcak sudan fazla etkilenmemektedir. Ancak kaynar su veya su buharı uzun süre etki ettirilirse ester bağları hidrolize uğrarlar ve lif özellikleri olumsuz etkilenmeye başlar. Poliestere lifleri genel olarak asitlere karşı iyi dayanıklılık gösteren liflerdir. Oda sıcaklığında kuvvetli anorganik asitlerin %30'luk konsantrasyona kadar olan çözeltilerinin uzun süre etki ettirilmesi halinde bile, poliestere liflerinde önemli bir zarar söz konusu olmamaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda zarar artmakta hatta poliestere tamamen çözülebilmektedir.

Makromolekül zincirlerinde içerdikleri ester bağları nedeniyle poliestere liflerinin bazlara karşı gösterdiği dayanıklılık sınırlıdır. Fakat diğer taraftan liflerin sıkı moleküller üstü yapıları, lif yüzeyindeki karboksilat iyonları ve düşük dielektrisite sabiteleri nedeniyle, hidroksil iyonlarının lif içerisine işlemesi zor olduğundan, poliestere liflerinin bazlara karşı dayanıklılığı yine de beklenenden oldukça yüksektir. Yapılan araştırmalar da bazların etkisinin lif yüzeyinden başladığını ve yüzeydeki makromoleküller sabunlaşarak parçalandıkça, bazın etkisinin de yavaş yavaş içeriye doğru ilerlediğini göstermiştir. (Tarakçıoğlu, 1986).

1.2.2- Poliesterin Ön Terbiyesi ve Boyanması

1.2.2.1- Poliesterin Ön Terbiyesi

Poliester lifleri yapıları itibarıyla beyaz ve temiz lifler olduklarından, bunlardan yapılmış mamüllerin ağartılma ve yıkanmaları oldukça ılıman koşullar altında yapılabilir. Hatta beyaz olarak kullanılacak veya uçuk tonlarda boyanacak mamüllerin dışında kalan poliester mamüllerin genellikle ağartılmasına bile gerek kalmamaktadır.

Yakma işlemi sadece kesikli haldeki poliester liflerine uygulanır, lif uçlarının eriyip boncuklaşmaması için yüksek yoğunlukta alev kullanılır. Poliester ipliklerin haşılmasında başta poliakrilat ve poliester esaslı haşıl maddeleri olmak üzere sentetik haşıl maddeleri kullanılır. Bu haşıl maddelerinin ortak tarafı hepsinin suda çözülebilmesi ya da kolaylıkla emülsiyon oluşturabilmesidir. Dolayısıyla haşıl sökme işlemi basit bir yıkama işleminden ibarettir. Bu yıkama işlemi aynı zamanda kumaştaki avivaj yağları v.b. diğer yabancı maddelerin de uzaklaştırılmasını sağlayarak kumaşın boyaya ya da baskıya hazır hale gelmesini sağladığından, genellikle başka bir yıkamaya gerek kalmamaktadır. Yıkamada noniyonik ve anyonik yıkama maddeleri kullanılabilir. Anyonikler fazla köpürürler ve bu yüzden genellikle tek başlarına kullanılmazlar, noniyoniklerde ise yüksek sıcaklıklarda bulanma noktası aşılabılır, bu nedenle anyonik-nonyonik karışımı ürünler tercih edilir.

Poliester mamüllere uygulanabilecek bir diğer ön terbiye işlemi kostiklemedir. 1980'li yıllarda Japonya'da başlayan bir akımla poliesterde ipek benzeri bir efekt verilmesi yaygınlaşmıştır, bu efekt ise poliesterin kostikleme ile %10-20 ağırlık kaybına uğratılması ile elde edilir. Poliester mamüller beyaz olarak kullanılacaklarsa yalnızca bir optik beyazlatıcı ilavesi yapılır ancak kirli mamül ile çalışılıyor ise ya da farklı partilerden üretilmiş bir mamüle daha homojen bir görünüm kazandırılmak isteniyor ise önce bir sodyumklorit ağartması arkasından optik beyazlatıcı uygulanır. Poliester lifleri için en uygun optik beyazlatıcılar dispers tipte olanlardır.

Ön terbiye de dahil olmak üzere poliesterin terbiyesindeki en önemli işlem termofiksajdır. Termofiksajda amaç tekstil mamülünün boyut değişmezliği, şekil stabilitesi gibi özellikleriyle, tutum ve görünümünü ayarlamak ve geliştirmektir. Ancak poliesterin boyanma ve kırışma özellikleri de termofiksajla önemli ölçüde değişmektedir. (Tarakçıoğlu 1986).

Aslında camlaşma noktasının üzerindeki bütün işlemler termofiksajdır ve terbiye esnasında birçok kez tekrarlanmaktadır.

Termofiksaj prosesi genelde kumaşın daha önce gördüğü işlemlerden 30-40°C daha yüksek bir sıcaklıkta yapılır. Genelde sürekli filamandan dokuma kumaşlar 175-190°C'da 20-30 saniye, çözgünlü örmeler 200-230°C'da 5-30 saniye işlem görürler. Isıl fiksaj kristaliniteyi artırır. Genelde ısıl fiksaj sıcaklığı arttıkça boyarmadde alımı düşer, bunun minimumu ise 180°C'dır. (Peters,1975) Isıl işlemin poliesterin boyanmasına etkisini araştıran çalışmalarında da Kantouch ve arkadaşları bu saptamayı doğrulamışlar ve ayrıca ısıl işlem süresi arttıkça renk yoğunluğunun düştüğünü belirtmişlerdir. Aynı çalışmada işlem sıcaklığının da renk yoğunluğu üzerine etki ettiği ve 80°C'da başlayan bu etkinin 160°C civarında bir minimumu olduğu ve 200°C'da iyice belirginleştiği rapor edilmiştir. 160°C'dan sonra küçük ve az dayanıklı kristalitlerin eriyerek yeniden daha büyük kristalitler oluşturmasıyla bir yapısal değişim meydana geldiği ve bu yeniden kristalleşmenin kristalit başına düşen amorf bölge hacmini azalttığı tespit edilmiştir.(Kantouch ve ark.1997) Yine benzer bir çalışmada kolay boyanabilen ve katyonik boyanabilen poliestere liflerinin boyanabilirliği üzerine ısıl fiksajın etkileri araştırılmış ve bu lifler için minimum noktanın 150°C civarında olduğu belirtilmiştir. Bunu nedeni de aynı şekilde yeniden kristalleşme nedeniyle kristalit başına düşen serbest hacmin azalması olarak belirtilmiştir. (Teli,Ramo Rao 1996).

Dispers boyarmaddeler

1920'lerde o zaman için yeni bir lif olan selüloz asetatın boyanması için bulunan dispers boyarmaddeler hızlı bir gelişim göstermişlerdir. Dispers boyarmaddeler sentetik liflerin renklendirilmesi için genel bir kullanıma sahip olsalar da her lifin boyarmadde alımı sıcaklığa göre değişim göstermektedir. Poliester liflerinde uygun boyama hızını elde edebilmek için 130°C'ın üzerine çıkılması gerekir.

Bu boyarmaddelerin molekülleri rölatif olarak küçüktürler ve genel olarak üç kimyasal sisteme aittirler:

1- Azo Grubu İçerenler: Bir çok değişik renk mevcuttur, genellikle monoazo olsalar da disazo olanlar da mevcuttur.

2- Nitrodifenilamin Grubu İçerenler: Sarı ve turuncular

3-Antrakinon Grubu İçerenler: α -aminoantrakinonların türevleridirler ve turuncudan yeşilimsi maviye kadar renkler mevcuttur.

Bu grupların dışındaki dispers boyarmaddeler azdır, bunlara örnek olarak 3metoksibenzatron verilebilir.

Dispers boyarmaddeler sentezlerinin son aşamasında reaksiyon karışımından büyük parçacıklar olarak çıkarlar ve bu halleriyle boyamaya uygun değildirler. İyi boyama özellikleri ve tam renk verimi elde edebilmek için boyarmadde ince, uniform ve stabil bir süspansiyon olarak takdim edilmelidir. Bu durum boyarmadde parçacıklarının boyutlarının küçültülmesini ve sıcakta, su sertliğinden v.b. etkilenmeyen bir dispergator ilavesini gerektirir. Tatmin edici boyarmadde boyutları 0.5-2 μ 'dur.

Boya banyosu hazırlanırken toz boyarmadde sınırlı oranda su ile pasta formuna getirilir ve yüzeyaktif ve dispergator (noniyonik) içeren ana çözeltiye daha sonra katılır. İyi bir boyama için agregasyon oluşmadığından emin olunmalıdır. Yüzeyaktif madde boyarmaddenin lif yüzeyine yapışmasını ve agregasyonunu önler. Dispers boyarmaddeler yüklü gruplar içermezler ancak polar substitüenler (-OH, -CH₂CH₂OH, -NO₂ v.b.) içerirler.

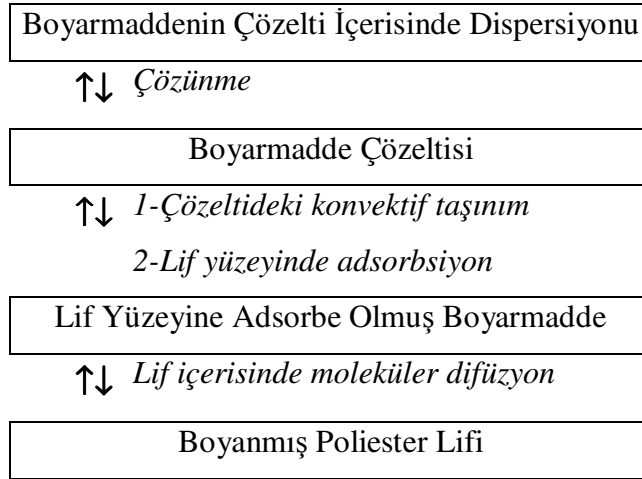
Ancak molekülleri küçüktür ve bu nedenle çok düşük ancak boyama için önemli bir çözünürlük gösterirler. (Peters 1975). Non-iyonik olan dispers boyarmaddelerin doğal liflere karşı substantivitesi son derece düşüktür ve bu nedenle kullanımını son derece yaygın olan poliester/pamuk gibi karışımlar tek boyarmadde ile basit bir şekilde boyanamamaktadırlar. Ancak pamuk lifini dispers boyarmaddenin substantivitesini artıracak şekilde modifiye ederek dispers boyarmaddeler ile boyamak için yapılan çalışmalarda vardır. Pamuğun benzolatlanmasıyla yapılan çalışmalar umut verici sonuçlar vermiştir. (Lewis, Broadbent 1997). Ayrıca poliesteri düşük sıcaklıklarda (40°C) boyamaya yönelik te çalışmalar yapılmış ve olumlu neticeler alınmıştır. Burada bir organik çözügen (alkil halojen) ve fosfogliserid ve emülgatör ile oluşturulan mikroemülsiyon ultrasonik ajitasyonla 40°C'da 180 dk uygulanmıştır. (Fite 1995).

1.2.1.1- Poliesterin Boyanması

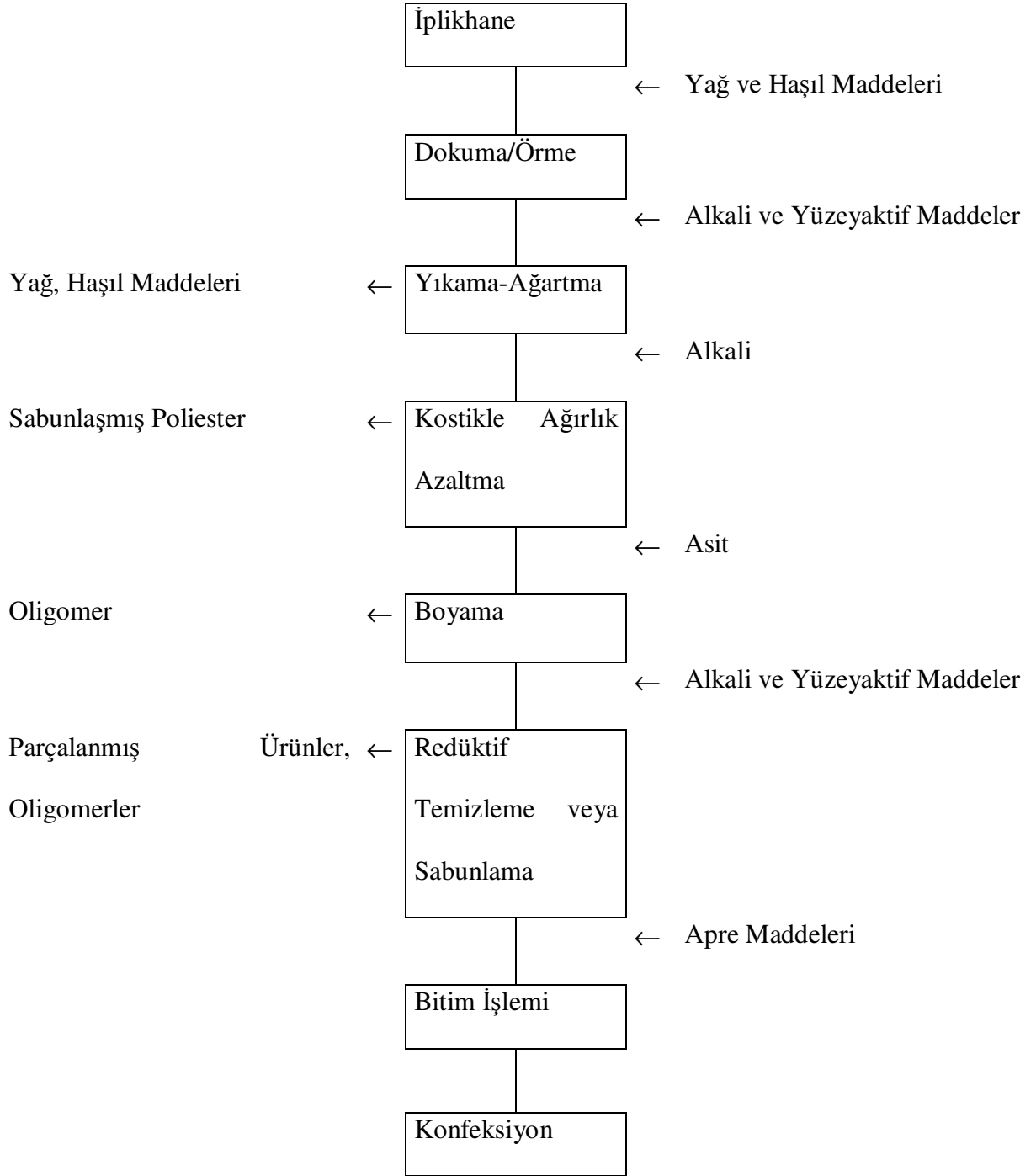
Daha öncede belirtildiği gibi poliester lifleri hidrofobik ve son derece kompakt bir yapıya sahiptirler ve yüksek oranda kristalindirler. Düşük sıcaklıklarda boyama son derece yavaştır. Örneğin Dispersol Orange için 140°C'a çıkılmadan boyama dengesine ulaşılamamaktadır. Buradan hareketle poliesterin boyanmasında HT makineler kullanılır denilir. Bununla birlikte camlaşma noktasını düşüren 'carrier' ler kullanılarak normal kaynama sıcaklıklarında da boyamalar yapılabilir. Bu lifler için boyarmadde seçimi sınırlıdır; sınırlı miktarda vat boyarmaddelerle boyanabilse de asıl önemli olan ve pratikte kullanılan boyarmadde sınıfı dispers boyarmaddelerdir. (Peters, 1975).

Renkli poliester üretiminin %80'inin poliesterin iplik veya kumaş halinde dispers boyarmaddelerle basınçlı makinelerle yüksek sıcaklıklarda (120-135°C) boyanmasıyla elde edildiği tahmin edilmektedir. Başlıca renklendirme alternatifleri ise termokfikse prosesi (genellikle poliester/pamuk karışımlarının kontinü boyanmasında), baskı için yüksek sıcaklıkta buharlama ve atmosferik carrier boyamasıdır. Boyanma mekanizması Şekil 1.10'da belirtilmiştir.

Poliester tarafından kabul edilen boyarmadde konsantrasyonu saturasyon değeri olarak tanımlanır, bu değer boyarmadde çözünürlüğüne ve dolayısıyla kimyasal yapısına bağlıdır. Pratikte yapılan boyamalarda lif yüzeyinde kalan bütün boyarmadde artıklarının boyamada sonra uzaklaştırılmasıdır. Geleneksel yaklaşım soda ve sodyum ditiyonit kullanarak redüktif yıkama yapmaktır.



Şekil 1.10. Poliesterin boyanma mekanizması.(Cunningham 1996)



Şekil 1.11. %100 Poliester için işlem akış şeması.(Dohmen 1998)

1.2.2- Poliester Kumaşlara Boyama Sonrası Uygulanan Redüktif Yıkamalar

Temizleme işleminin gerekliliği dispers boyarmaddenin agregat oluşturma ve lif yüzeyine tutunma eğilimiyle ilgilidir ve özellikle koyu tonlarda belirgindir. Eğer temizleme yapılmazsa bu yüzey kirlenmesi, renk parlaklığını azalttığı gibi yıkama, süblimasyon ve sürtünme haslıklarını da olumsuz etkiler. Alışıl gelmiş muamele bir redüktif yıkamadır, burada boyanmış lif sodyumdiyonid ve kostik soda ile oluşturulmuş kuvvetli redüktif bir banyoda işlem görür. Bu işlem ile gevşek azo dispers boyarmaddelerinin azo bağları kırılır. Antrakinin dispers boyarmaddeleri böyle bir işlem ile tamamen tahrip edilemez ancak yüzey temizlenmesi dispers boyarmaddenin geçici olarak alkali-leuko formda çözülmesiyle gerçekleştirilir. (Cunningham 1996,Peters 1975)

Bir redüktif yıkama işleminin gerekli olup olmadığı boyarmadde konsantrasyonuna ve boyarmaddenin belli başlı özelliklerine bağlıdır. Redüktif yıkama ihtiyacını etkileyecek faktörler aşağıda belirtilmiştir:

- **Çektirme seviyesi:** Redüktif yıkama yapılmak istenmiyorsa %100'e yakın olmalı.
- **Difüzyon:** Daha iyi difüze olan boyarmaddeler özellikle boyama sıcaklığında gerekenden kısa süre kalınması halinde daha az yüzey temizlemesi gerektirirler.
- **Dispersiyon stabilitesi:** Boyarmadde agregasyonu oluşumu olmaması için boyarmadde çok küçük partiküller halinde iyi disperse olmalı, özellikle yüksek sıcaklıklarda bu faktör kritiktir.
- **Kimyasal tipi:** Bazı dispers boyarmaddeler redüktif yıkama yerine yıkama sırasındaki pH ayarlamaları ile bozundurulabilirler.
- **Selüloz karışımları:** Poliester/Pamuk karışımlarının boyanmasında redüktif yıkama ihtiyacı dispers boyarmaddenin selülozu lekeleme eğilimine bağlıdır.(Eren, 2004)

Zeneca'dan Alan Cunningham'ın yürüttüğü bir çalışmada farklı dispers boyarmaddelerin redüktif temizleme özellikleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada %100 poliester kumaşlar 18 farklı dispers boyarmadde ile boyanmış ve redüktif yıkama yapmadan ve yaparak yıkama haslığı değerleri ve pamuğu lekelemesi incelenmiştir. Çalışma sonuçları temizlenme ve lekeleme özelliklerinin boyarmaddelerin enerji sınıflandırmalarından çok her bir boyarmaddenin kimyasal yapısıyla ilgili olduğunu göstermiştir. 4 antrakinon dispers boyarmaddesi zayıf temizlenme ve lekeleme özellikleri göstermiştir. Sonuçlar aynı zamanda yaygın olarak kullanılan azo dispers boyarmaddelerinin neden istenilen haslıklara ulaşmak için tam bir redüktif yıkama işlemine ihtiyaç gösterdiğini de açıklamaktadır. (Eren, 2004)

Çalışmalar göstermiştir ki poliester boyacısı elde edeceği tonların %30-50'si için redüktif yıkama yapmak zorundadır. Redüktif yıkamanın prosesten çıkarılabilmesi önemli su ve enerji tasarrufu yanında kimyasal madde tasarrufu da sağlayacaktır ve atık yükünü azaltacaktır, ayrıca proseste de önemli bir rasyonalizasyon oluşacaktır.

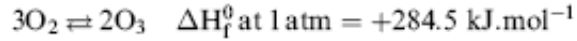
Poliester boyamaların redüktif temizlenmesinde hidrosülfid(sodyumditiyonid), sodyumbisülfid, tioüredioksit, formamidin sülfid asidi ve glikoz türevleri en çok kullanılan indirgen maddelerdir. (Tiedemann ve Schad 1998) Yapılan bir çalışmada sodyumditiyonid, sodyumhidroksimetilsülfidat (Rongalit C), tioüredioksit gibi indirgen maddeler karşılaştırılmıştır. Aynı molar miktarlarda kullanıldıklarında hidrosülfid ve tioüredioksit 60°C'da aynı derecede iyi haslık sonuçları (4-5) vermişlerdir. Diğer maddelerle ise ancak 2-3 haslık değerleri elde edilebilmiştir. Hidrosülfidin tioüredioksite göre 2:1 oranında belirlenmiş etkinliği ve tioüredioksitin 3 kat daha pahalı olduğu göz önüne alınırsa fiyat/verimlilik oranlarının birbirinden oldukça farklı olduğu görülür. Bu oranın her halükarda prosese özellikle de havanın etkisine bağlı olduğu açıklanmıştır. (Anders ve Schnidler 1997) BASF firması tarafından diğer bir araştırmada Pamuk/Poliester karışımlarında boyarmaddenin redüktif yıkamadan olumsuz etkilenme riskinin olduğu durumlarda Cyclanon PE-Jet ticari ismiyle sunulan yüzeyaktif madde karışımının kullanılması önerilmiştir, ayrıca işlem süresini

kısaltmak için asidik banyoda uygulanabilen Cyclanon TX5179, sıvı redüksiyon maddesi önerilmiştir ve bu maddenin kullanılması sayesinde orta ve koyu tonlarda zamandan %30, su tüketiminden ise %40'lara varan oranlarda tasarruf sağlanabileceği belirtilmiştir. (Karl ve Beckmann 1997)

1.3- Ozon Gazının Özellikleri ve Endüstride Kullanımı

Ozon, etimolojik olarak Yunancadaki 'kokan' anlamına gelen 'ozien' kelimesinden gelmektedir. Doğal element ozon 'Aktif Oksijen' olarak bilinmektedir. Ozon (O₃) molekülü, üç adet oksijen atomunun birleşmesiyle oluşmuş, stabil olmayan bir yapıya ve simetrik açılara sahip bir moleküldür. (Duran ve diğ. 2006a).

Ozon ilk olarak Alman kimyager C.F. Schönbein (1799-1868) tarafından, yıldırım sonrası oluşan kokuya dayanılarak tanımlanmıştır. 1856 yılında ise Thomas Andrews ozonun sadece oksijenden oluştuğunu ve 1863 yılında Soret'in oksijen ile ozon arasındaki ilişkinin aşağıdaki eşitlikteki gibi olduğunu bulmuşlardır:



Şekil 1.12. Ozonun çift yönlü reaksiyonu (Iglesias, 2002)

Ozon sıcaklığa dayanıklı olmayan ve kendiliğinden oksijene dönüşebilen parçalayıcı aşındırıcı bir gazdır. Bu hassaslığı nedeniyle ozon saklanamaz veya transfer edilemezdir, direkt olarak kullanılacağı ortamda üretilmelidir. (Iglesias, 2002, Bocci ve diğ., 2009)

Ozon gazı, genel olarak tıbbi sterilizasyon, turizm, kağıt, maden endüstrilerinde, depolama, ısıtma ve soğutma sistemlerinde, hava ve içme sularının arıtımı ve gıda maddelerinin korunmasında kullanılmaktadır. Son zamanlarda, ozonun ağartma, boyama atık suların dekolorizasyonu ve atık suların geri kazanımına yönelik çalışmaları yapılmaktadır.

1.3.1- Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ozon organik ve inorganik bileşiklerle birçok kimyasal reaksiyona girebilen kuvvetli bir oksidandır. Ozonun oksidasyon potansiyeli bilinen birçok kimyasaldan daha yüksektir. Yaygın olarak kullanılan hidrojen peroksidin oksidasyon potansiyeli 1,77 eV iken, ozon 2,07

eV ile Florinden (3,06 eV) ve hidroksil radikallerinden (280eV) sonra gelmektedir. (Iglesias,2002, www.aflon.net)

Ozon, -112°C de koyu mavi bir sıvı olup, -215°C de ise mavimsi siyah renkte kristalleşmektedir. Atmosferde bulunan Azot (N_2) -% 78, Oksijen (O_2) -% 21 ve Karbondioksit (CO_2) -% 1 gibi temel gazlara göre oldukça düşük oranda bulunan ozon, iklimi etkilemekte ve yeryüzündeki canlıların korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. (Duran ve diğ., 2006a).

Fiziksel Özellikleri	Değeri	Fiziksel Özellikleri	Değeri
Moleküler Ağırlık	48.0 g/mol	Sıvı halde Yoğunluğu (-112°C)	1358 kg. m ⁻³
Kaynama Noktası (101 kPa basınç altında)	-111.9°C	Sıvının Viskozitesi (-183°C)	$1.57 \cdot 10^{-3}$ Pa.s
Erime Noktası	-192.7°C	Sıvı halde Isı Kapasitesi (-183 to -145°C)	1884
Kritik Sıcaklık	-12.1°C	Gaz halde Isı Kapasitesi (-183 to -145°C)	818 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Kritik Basınç	5.53 Mpa	Buharlaşma Isısı	15.2 kJ.mol ⁻¹
Gaz halde yoğunluğu (0°C , 101 kPa)	2.144 kg.m ⁻³		

Çizelge 1.3. Ozonun Fiziksel Özellikleri (Iglesias, 2002)

1.3.1.1- Ozonun Toksitesi

Ozon son derece reaktif bir gazdır, düşük konsantrasyonlarda bile tahriş edici ve toksik etki gösterebilir. Ozon uzun süre teneffüs edildiğinde mukoz membranların tahrişi ve ardından baş ağrısı gibi semptomlar oluşturur. Ozona daha uzun süreli maruz kalma durumlarının oluşturacağı sorunlar hakkında tam bilgi sahibi olunmasa da hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde akciğer kapasitesinde azalma ve akciğer rahatsızlıkları rapor edilmiştir.

Amerikan çevre koruma ajansı havadaki ozon miktarının (0,125 ppm) 125 ppb'nin (*parts per billion*) üstüne çıkması durumunda koşulların "sağlıksız" olacağını bildirmiştir.

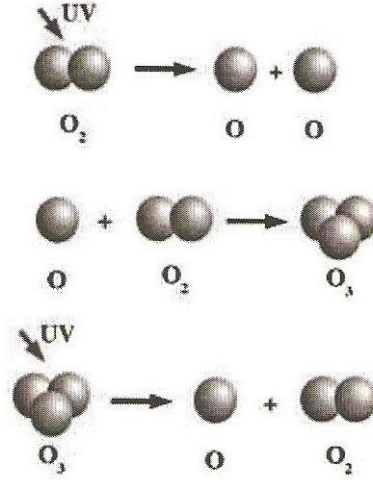
Çalışan sağlığı örgütü ise (*OSHA -Occupational Safety and Health Administration*) ozon konsantrasyonunun 0,1 ppm'in üzerine çıkması durumunda ilave önlemler alınmasını istemektedir. 0,1 ppm limiti 5 günlük günde 8 saat çalışma için limittir, Hollanda'da 0,1 değil 0,06 ppm limit kabul edilmiştir. 15 dakikayı geçmeyen maruz kalma durumlarında kabul edilebilir limit 0,3 ppm'dir. OSHA 2 saate kadar olan maruz kalmalar için limiti 0,2 ppm olarak kabul etmiştir. Ozonun kokusunun ayırt edilme eşiği yaklaşık 0,02 ppm seviyesindedir.

Ozon konsantrasyonunun yükselmesi sadece sağlık açısından değil kauçuk gibi polimerik malzemelerin çabuk bozunmaları açısından da sıkıntı oluşturmaktadır. Elbetteki bu olumsuz etkiler soluduğumuz hava için geçerlidir, atmosferin üst tabakasındaki (özellikle stratosferdeki) ozonun güneşten gelen yüksek enerjili UV ışınları (*dalgaboyu 240 nm'den düşük olanlar yüksek enerjili UV ışınlardır, ozon dalgaboyu 290 nm'ye kadar olan UV ışınları tutabilmektedir*) tutarak yeryüzündeki canlı ve bitkileri korumak gibi faydalı bir görevi vardır. (<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/ozone/ozone.html>, 2009)

1.3.1.2- Ozonun Doğada Oluşumu

Ozonun doğada iki şekilde oluşumu gerçekleşmektedir. Bu oluşumlardan ilki;

Güneşten gelen yüksek enerjili ultraviyole radyasyonunun (görünür ve uzun dalga boyulu) etkisiyle olmaktadır. Ultraviyole ışınlarının etkisiyle atmosferdeki oksijen molekülü (O_2) parçalanarak, serbest oksijen atomu haline dönüşmektedir. Daha sonra serbest haldeki oksijen atomları (O^2) yine ultraviyole radyasyonunun etkisiyle oksijen molekülüyle (O_2) birleşerek ozon molekülünü (O_3) oluşturmaktadırlar. Yüksek enerjili ultraviyole radyasyonu (UV) ozonun hem oluşumunda, hem de parçalanmasında tek başına etken bir rol oynamaktadır. (Şekil 1.13).



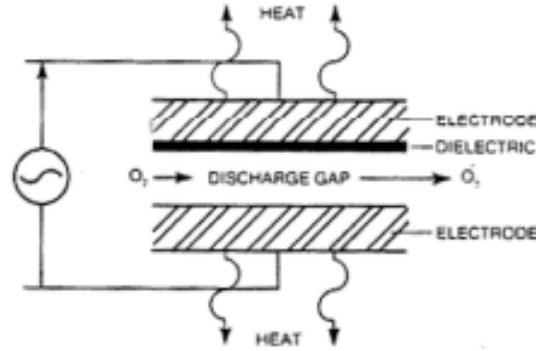
Şekil 1.13. Ozonun Oluşum Şeması (www.aflon.net, 2009)

Ozonun ikinci oluşum yolu ise; yıldırım sırasında oluşan yüksek voltajlı elektrik boşalımı ile gerçekleşmektedir. Her yıldırım ve sağanak sonrasında taze ve temiz bir koku fark edilir. Bu koku havada oluşan ozonun kokusudur. (Duran ve diğ. 2006a)

Ozonun oluşmasının temeli ara atomik oksijen radikallerinin oluşmasına dayanmaktadır. Oluşan bu radikaller daha sonra moleküler oksijen ile reaksiyona girerek ozonu oluşturmaktadırlar. Bundan dolayı moleküler oksijeni oksijen radikaline dönüştüren bütün işlemler potansiyel ozon üretim reaksiyonlarıdır. Bunu mümkün kılan enerjiler ise elektron veya foton kuantum enerjileridir. Bu durum doğal ortamlarda gerçekleşebileceği gibi elektronlar yüksek voltajlı Korona-Boşalma (Corona Discharge) sistemlerinden, kemonükleer kaynaklardan ve elektrolitik işlemlerden elde edilebilmekte uygun foton kuantum enerjisi ise 200 nm altındaki ultraviyole ışınları ile ve γ -ışınlarıyla elde edilebilmektedir. (Iglesias, 2002).

1.3.1.3- Ozon Gazı Üretimi

Endüstriyel olarak ozon üretimi için başlıca iki metottan birincisi 185 nm de Ultraviyole kullanımı, ikincisi Corona Discharge olarak bilinen ve kendi içerisinde farklı uygulamaları bulunan dielektrik metodudur. (www.ozoneapplications.com, Strickland ve Perkins, 1995)



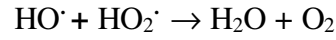
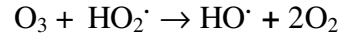
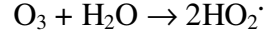
Şekil 1.14. Dielektrik (Corona Discharge) metoduyla ozon üretimi.(www.lenntech.com)

Bu metotta; ozon, jeneratör içerisinde hava veya oksijen gazı beslenmesiyle üretilmektedir. Ozon jeneratörü içerisinde, yüksek elektrik yükü depolayan corona discharge (korona-boşalım) elemanı vasıtasıyla oluşan elektrik boşalımıyla oksijen ozona dönüştürülmektedir.

1.3.1.4- Ozon Gazının Verdiği Reaksiyonlar

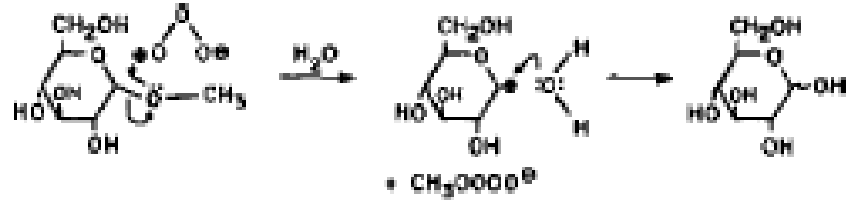
Ozon bilinen en güçlü oksidasyon maddelerinden biri olduğu için çoğu organik bileşiklerle reaksiyon verebilmektedir. Ozon serbest radikal mekanizmasına göre suda çözülebilmekte ve stabil olmayan ara hidroksil radikallerini oluşturabilmektedir. Bu parçalanma alkali ortamda daha hızlı olurken asidik ortamda yavaş gerçekleşmektedir.

Ozonun sudaki çözünürlüğü, ozon konsantrasyonu ve temperatur ile doğru orantılı olarak değişmektedir. (Strickland ve Perkins, 1995) Ozonun sulu çözeltilerdeki reaksiyonu aşağıdaki denklemler ile ifade edilebilir. (Strickland ve Perkins, 1995)



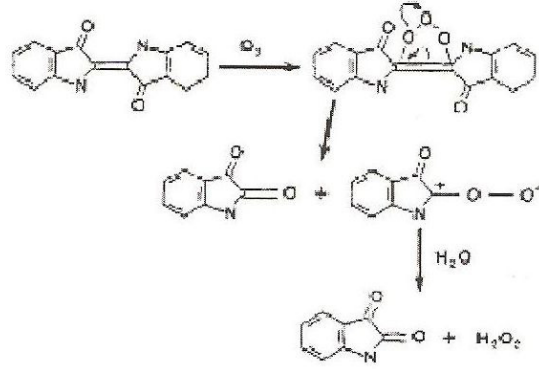
Şekil 1.15. Ozonun sulu çözeltilerdeki reaksiyonu (Strickland ve Perkins, 1995)

Ozon gazının selülozik yapılara uygulanması halinde glikozidik bağlara etki edebilmekte ve selülozu Şekil 1.16'te olduğu gibi hidrolize etmektedir. (Lyse, 1979).

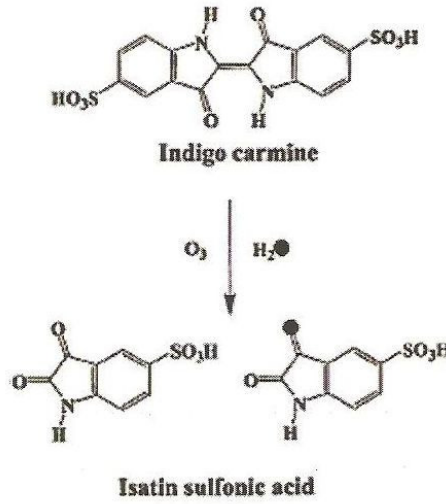


Şekil 1.16. Ozonun glikozidik bağları hidroliz mekanizması (Lyse,1979)

Benzer şekilde ozon indigo ve indigo karmin molekülüne de etki edebilmekte ve indigo molekülünü isatin, antranilik asit ve bu iki ürünün türevlerine parçalayarak rengini uzaklaştırmakta ve indigo karmin molekülünü de isatin sülfonik asite parçalamaktadır (Şekil-1.17).

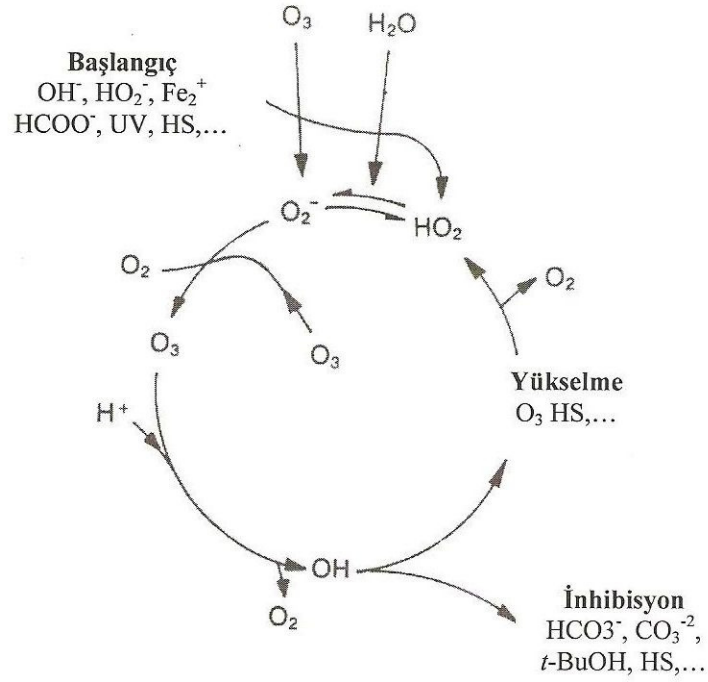


Şekil 1.17. Ozonun İndigo Molekülünü Parçalaması (Özdemir, 2006)



Şekil 1.18. Ozonun İndigo Karmin Molekülünü Parçalaması (Kettle ve diğ. 2004)

Ozon, parçalama reaksiyonları gibi parçalanma reaksiyonları da verebilmektedir. Şekil. 1.19’de ozonun tüm parçalanma mekanizması verilmiştir. Reaksiyon diyagramında ilk temel adım reaksiyon hızını belirleyen serbest radikallerin oluşması adımıdır. İkinci adım ise süper oksit radikal iyonunun O_2^- veya protonik formu olan HO_2 ’nin hidroksil radikallerinden oluşması adımıdır. Bu adımda ozon tüketimi meydana gelmektedir. (Iglesias, 2002).



Şekil 1.19. Ozonun parçalanma mekanizması (Radikal tipi zincir reaksiyonlarında başlama, ilerleme ve sonlanma) (Iglesias, 2002)

Zincir reaksiyonu proseslerini başlatan, ilerleten ve sonlandıran çok sayıda farklı bileşik bulunmaktadır. Ozonun zincir reaksiyonları için gereken bu bileşikler şunlardır:

1. Başlatıcılar: Serbest radikal reaksiyonlarının başlatıcıları süper oksit iyonlarının ozon molekülünden oluşmasını tetikleyen bileşiklerdir. Bunlara hidroksit iyonları, hidroperoksit iyonları ve bazı katyonlar gibi inorganik bileşikler, glioksilik asit, formik asit gibi organik bileşikler örnek verilebilir. 253.7 nm dalga boyundaki Ultraviyole ışınları da ozon reaksiyonlarının başlaması için aynı etkiyi sağlamaktadır.

2. İlerleticiler: Serbest radikal reaksiyonlarının ilerleticileri O_2^- süper oksit anionlarını hidroksil radikallerinden üreten bütün organik ve inorganik moleküllerdir. Genel

ilerleticiler olarak aril grupları, formik asit, glioksilik asit, birincil alkoller içeren organik bileşikler sayılabilmektedir.

3. Sonlandırıcılar: Serbest radikal reaksiyonlarının sonlandırıcıları O₂- süper oksit anyonlarını üretmeden OH- radikallerini tüketebilen bileşiklerdir. Genel olarak bilinen sonlandırıcılar bikarbonat ve karbonat iyonları, alkil grupları ve üçüncü alkoller içeren kimyasallardır. (Iglesias, 2002).

Ozonun parçalanmasını etkileyen diğer önemli parametreler ise ortam sıcaklığı ve pH'dır. Ortam sıcaklığının artması ile ozonun parçalanma hızı artmaktadır. Örneğin oda sıcaklığında ozonun yarılanma ömür hızı 20 – 100 saat arasında değişirken, sıcaklık 120°C ye çıktığında yarılanma ömrü 11 – 112 dakikaya, 300 – 350°C de ise 5 saniyeye düşmektedir. Bundan dolayı pamuğun ağartmasının ozonla yapıldığı bir çalışmada 50°C de çalışmak yerine oda sıcaklığında çalışmanın daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Diğer önemli bir faktör de ortam pH'ıdır. Asidik pH'a sahip ortamlarda ozon daha etkin olurken, bazik pH'a sahip ortamlarda ozonun etkinliğinin azaldığı bildirilmiştir. Adams ve Gorg yaptıkları çalışmada renkli materyallerdeki kromoforik bağların ozon ile parçalanmasında, yani renk gideriminin sağlanmasında düşük pH değerlerinin daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Aynı şekilde pamuğun ozonla ağartılmasında da bazik ortam yerine asidik ortamda çalışmanın daha iyi sonuçlar verdiği bildirilmiştir. (Adams ve Gorg, 2002; Perinçek, 2006; Perinçek ve diğ., 2007a).

1.3.1.5. Ozonlama Sonucu Oluşan Ürünler

Genellikle dekolorizasyon üzerine yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre ozonlama sonucu oluşan ürünler, sülfat, nitrat, format ve oksalat olarak belirtilmiştir.(Neamtu ve diğ., 2004, Zhang ve diğ., 2004)

Nitrat, boyarmaddenin azo ve amino gruplarının oksidasyonundan, sülfat ise dispergatörün oksidasyonundan oluşmaktadır. (Neamtu ve diğ., 2004) Ayrıca banyo pH'larında ozonlama sonucu meydana gelen düşmelerin (Strickland ve Perkins, 1995, Neamtu ve diğ., 2004, Zhang ve diğ., 2004, Koch ve diğ., 2002) bu ürünlerin asit anyonları formunda olmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

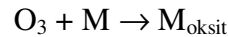
BOİ – KOİ oranı biyobozunabilirliğin bir göstergesidir ve ozonlama sonunda bu oran artmakta, yani atık suyun biyobozunurluğu artmaktadır. (Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Wu ve Wang, 2001, Koch ve diğ., 2002) Ozonlama sonucu oluşan ürünlerin toksitesini ölçmek amacıyla algler üzerinde test yapılmış ve oluşan ürünlerin alglere karşı toksik özellik göstermediği rapor edilmiştir. (Konsowa, 2003)

1.3.2- Ozonlama İşlemlerinde Etkin Olan Parametreler

Ozonun materyal ile reaksiyonu son derece pH bağımlıdır, direkt ve indirekt olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir. (Alaton ve diğ., 2002, Hsu ve diğ., 2004)

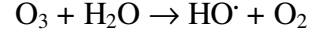
Direkt ozon molekülü bileşiğe etki etmekte veya dolaylı olarak ozonun suda parçalanması ile oluşan radikaller üzerinden reaksiyon yürümektedir.

1. Direkt reaksiyon: (Moleküler ozon) pH 2 ve altında oluşur, aşağıdaki denklemde gösterilmiştir. Düşük pH'larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar adisyon gibi seçici reaksiyonlar verir. (Eren ve Aniş, 2006)



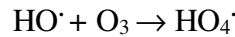
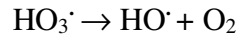
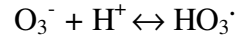
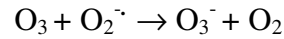
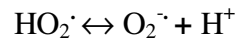
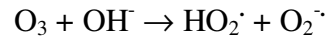
Şekil 1.20. Ozonun direkt reaksiyonu (Eren ve Aniş, 2006)

2. İndirekt reaksiyon: (Serbest radikal oluşumu) pH 7 ve üzerinde oluşur, aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir. Yüksek pH'larda ozon daha hızlı dekompoze olur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur. (Eren ve Anış, 2006)



Şekil 1.21. Ozonun indirekt reaksiyonu (Eren ve Anış, 2006)

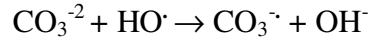
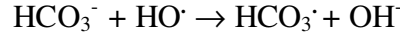
Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte yüksek pH larda oluşan tek radikal türü HO[·] radikali değildir. HO[·] radikali 2.8 V'luk oksidasyon potansiyeli ile en kuvvetli radikal olsa da aşağıdaki denklemlerde gösterildiği şekilde HO₂[·], HO₃[·] ve HO₄[·] radikalleri de oluşmaktadır. (Szyrkowicz ve diğ., 2001, Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Muthukumar ve Selvakumar, 2004, Eren, H.A., Anış, P. ve Kurcan, P., 2007c)



Şekil 1.22. Ozonun serbest radikal reaksiyonları (Eren ve Anış, 2006)

Genel olarak, nötr pH larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH larda oluşan radikaller reaksiyon verir, yine de düşük pH lardaki reaksiyon hızı daha yüksektir. (Muthukumar ve Selvakumar, 2004)

Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinsi de önemlidir. Ozonla dekolorizasyon düşünüldüğünde tekstil boyamacılığında yaygın olarak soda (sodyum karbonat – Na₂CO₃) ve kostik (sodyum hidroksit – NaOH) kullanılır. Sodyum karbonat kullanılması durumunda ortamdaki bikarbonat (HCO₃⁻) ve karbonat iyonlarının (CO₃⁻²) HO· radikalleri ile reaksiyon verdiği tespit edilmiştir.(Arslan ve Balcıoğlu, 2000) Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde verilmiştir. (Alaton ve diğ., 2002)



Şekil 1.23. Ozonun karbonatla reaksiyonu (Alaton ve diğ., 2002)

Bununla birlikte Alaton ve ark. dekolorizasyon üzerine yaptıkları bir çalışmada karbonat ilavesinin pH 7 ve pH 12’de ozonlama etkinliğini artırdığını rapor etmişlerdir. Bunun nedeni olarak karbonat mevcudiyetinde oluşan bikarbonat ve karbonat radikallerinin reaksiyonlara girmesi gösterilmiştir. Karbonat ilavesi ile renk gideriminde oluşan artış KOİ gideriminde de gözlenmiştir. (Alaton ve diğ., 2002)

Ozonlama ile pH arasındaki diğer ilişki ozonlama süresince pH ta oluşan değişimlerdir. Neamtu ve diğ. Dispers boyama atık suyu ile yaptıkları bir çalışmada başlangıçta pH 6.7 olan banyo pH’ının 30 dakikalık ozonlama sonunda pH 3.76 ya düştüğü, Zang ve diğ.’nin reaktif boyarmaddelerle yaptıkları bir çalışmada ise 30 dakikalık ozonlama sonunda banyo pH’ının pH 10 dan pH 3.96 ya düştüğü rapor edilmiştir. (Eren ve Anış, 2006)

Ozonun çözünürlüğünde sıcaklığın etkisi önemlidir, artan sıcaklıkla ozon çözünürlüğü düşer. Bununla birlikte çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır. (Eren ve Anış, 2006)

Oğuz ve diğ. (2005) yaptıkları bir çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dak.) ozonlama etkinliğinin azaldığı ancak artan işlem süresiyle birlikte (15 dak) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiği rapor edilmiştir. Wu ve Wang (2001) yaptıkları bir diğer çalışmada da artan sıcaklıkla (10 – 40°C) birlikte ozonlama etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir. Her iki çalışmada da değişimin nedeninin artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğündeki düşme buna karşın reaksiyon hızındaki artış olduğu rapor edilmiştir. (Eren ve Anış, 2006)

Ozonlama etkinliğini sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza transferindeki kütle transferi gelmektedir. (Saunders ve diğ., 1983, Wu ve Wang, 2001, Lin ve Liu, 2003) çalışmalarında artan rotor hızı ile birlikte ozonlama ile renk giderimi etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir. Etkinlikteki bu artışın nedeni olarak boyarmadde oksidasyonunun hızlı gerçekleşen bir reaksiyon olması ve kütle transferinin tüm prosesler için sınırlandırıcı bir faktör olması gösterilmiştir. Çalışmada bir rotor vasıtasıyla mekanik ajitasyon gerçekleştirilmiş ve oluşan santifrj kuvvetinin ozonun gaz fazından sıvı faza geçiminde kütle transfer katsayısını düşürdüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada çözelti sirkülasyonunun etkisi de incelenmiş ve çözelti sirkülasyonundaki artışın ozonlama etkinliğini düşürdüğü, bunun muhtemel nedeninin de ozon ile çözeltinin etkileşim süresinin kısalması olduğu rapor edilmiştir.(Lin ve Liu, 2003)

Ozonlama işlemlerinde çözelti bileşimleri olarak hem boyarmadde içeren çözeltiler hem de yardımcı kimyasal içeren çözeltilerin ozonlamaya etkisi söz konusudur.

Dekolorizasyon işlemlerinde boyama konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü birçok araştırmada rapor edilmiştir.(Hsu ve diğ., 2001, Arslan ve Balcıoğlu, 2000, Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Lin ve Liu, 2003, Konsowa, 2003) Ozon suda

kısmen çözüldüğü için boyarmadde konsantrasyonu arttığında ortamdaki boyarmadde ile reaksiyona girecek yeterli ozon bulunmayacağından ozonlama verimi düşmektedir. Ozonlama etkinliğinin düşmesinin diğer açıklaması ise başlangıç boyarmadde konsantrasyonu yüksek tutulduğunda oluşan ara ürünlerin ozonu tüketerek verimi düşürdüğü şeklindedir. (Wu ve Wang, 2001, Sevimli ve Sarıkaya, 2002)

Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun ozonlamada etkiyi sağlayan moleküler ozonun ya da yüksek pH larda hidroksil radikallerinin bu safsızlıklar tarafından tüketilmesidir. Ozon moleküllerinin klor, karbonat ve bikarbonatın hidroksil radikalleri ile reaksiyona girdiği literatürde rapor edilmiştir. (Alaton ve diğ., 2002) Muthukumar ve Selvakumar, (2004) asit boyarmaddelerin dekolorizasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada tuz mevcudiyetinin gerekli dekolorizasyon süresini uzattığını, bu bağlamda süreyi sodyum klorürün sodyum sülfattan daha çok uzattığını rapor etmişlerdir.

Arslan ve Balcıoğlu (2000) nun reaktif boyarmaddelerle yaptığı bir çalışmada ise temel reaktif boyarmadde yardımcı kimyasalları olan tuz (sodyum klorür, NaCl) ve sodyum karbonatın (Na_2CO_3) dekolorizasyon verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir. (Arslan ve Balcıoğlu, 2000)

Neamtu ve diğ., (2004) nin dispers boyarmaddelerle yaptıkları bir çalışmada da yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispergatorün dekolorizasyon ve KOİ giderimi etkinliklerini önemli oranda düşürdüğü rapor edilmiştir. Ozonlanacak banyoda boyarmaddenin yanında bulunabilecek diğer yardımcı kimyasallar ozonlama etkinliğini değiştirmekte, genelde azaltmaktadırlar. Pratikte rengi giderilebilecek ‘saf’ atık su içerisinde boyama banyosu yardımcıları bulunan boyama banyosu atığıdır, bu atık su kanala boşaltıldığında diğer atık sularla karışmakta ve daha kompozit bir yapı meydana getirmektedir. (Eren ve Anış, 2006)

Ozonlama etkinliğinin artırılmasında ozon dozajının da önemi vardır. Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğinden ozon dozajı ya da ozonlama süresi attıkça ozonlama etkinliğinin arttığı açıktır. (Wu ve Wang, 2001, Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Koch ve diğ., 2002, Konsowa, 2003, Ciardelli ve Ranieri, 2001 , Oğuz ve diğ., 2005)

1.3.3- Ozonun Kullanım Alanları

Ozon ilk olarak 1893 yılında Hollanda'da içme suyunun arıtılmasında kullanılmıştır. Daha sonra Avrupa'da yaygınlaşan içme suyu arıtımında su kullanımı sonrasında Amerika Birleşik Devletleri'nde de kullanılmaya başlanmıştır. Bugün ozon; havuz hijyeni, içme ve atık suların temizlenmesi, gıda işleme ve depolama, hayvancılık, tarım, bina dezenfeksiyonu, tedavi ve koruma amaçlı tıbbi alanlarda kullanılmaktadır.

Atık su arıtmada ozon, zehirli kimyasallar ihtiva eden atık ve atık sularda etkili bir dezenfeksiyon sağlarken, insan ve doğa için koruyucu bir görev üstlenmektedir. Belirli süre sonunda hiçbir atık bırakmadan ana hammaddesi olan oksijene dönüşen ozon gazının özelliğinden dolayı ozon dezenfeksiyonu, su dolum tesislerinde öncelikle tercih edilen etkili bir yöntemdir. Su dezenfeksiyonunda ozonun kullanımı sayesinde sudaki bulanıklık giderilebilmekte, ağır metaller uzaklaştırılabilmekte, suda bulunan nitrit ve amonyak uzaklaştırılabilmekte, siyanid ve organik maddeler temizlenebilmektedir.

Ozon, suyun genel özelliklerinin iyileştirilmesi, demir ve mangan giderilmesi, kalıcı kirleticilerin ileri oksidasyonu, flokleştirmayı kolaylaştıran bir reaktan olarak çeşitli endüstriyel proseslerde etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. (Eren ve Anış, 1998)

Havada ve suda oluşan kötü kokuların kaynağı olan sentetik ya da organik bileşikler, ozon ile okside olarak koku giderme alanında ozonun üstün bir temizleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

Yüksek oksidasyon kuvveti, ozonun bakterilerin dezenfeksiyonunda tam etkin bir rol oynamasına sebep olur. Ozonun dezenfeksiyon süresi, aynı şartlar altında klorunkinden 3125 defa daha fazladır. Suların virüslerle kirlenmesi, virütik hastalıkların yaygınlaşmasına sebep olmakta, mevcut su arıtım yöntemleri virüslerin su şebekelerine taşınmalarını engellemede yeterli olmayabilmektedir. Bu konuda ozonun kullanılması, ileriki aşamalarda bu sorununun çözülmesinde ciddi bir gelişme adımı olarak düşünülebilir.

Ozon gıda endüstrisinde ise et ve balık işleme tesislerinde yıkama, soğutma ve ekipmanların temizliğinde kullanılan suların dezenfeksiyonunda ve gıdaların üretim süreçleri ve depolanması sırasında ortamdaki bulaşan küf ve benzeri mikroorganizmalar ozon gazı ile uzaklaştırılmasında ve her türlü istenmeyen kokuların giderilmesinde kullanılmaktadır.

Sebze ve meyve işleme tesislerinde; ıspanak, marul, pırasa, kiraz ve çilek benzeri meyve ve sebzelere topraktan istenmeyen mikroorganizmalar bulaşarak ürünün kalitesini düşürmektedirler. Ozon gazının yıkama, soğutma ve taşıma sularında uygulanması, uygulanması, suların ve aynı zamanda sebze ve meyvelerin de dezenfeksiyonunu sağlamaktadır. Bunlara ilaveten baharat işleme tesislerinde, yemek fabrikalarında, gıdaların renklerinin düzeltilmesinde ve tarımsal ilaç kalıntılarının giderilmesi de kullanılmaktadır.

Ozon, yüzme havuzlarında kimyasalların kullanımında %80 – 90'lık bir azalma sağlar. Bu oran, işletmeler açısından büyük miktarlarda maliyet düşüşü demektir. Aynı zamanda, kimyasal kullanımını azaltmak, insan ve çevre sağlığı açısından da oldukça önemlidir.

Ozon doğal bir flokülör olduğundan, sudaki filtreye takılamayan maddeleri, takılabilecek büyüklüğe getirerek suya kristal berraklık kazandırır. Üstelik klorun sebep olduğu deri ve solunum yolları tahrişlerini ortadan kaldırır. (Duran ve diğ. 2006b).

1.3.4- Ozonun Tekstilde Kullanımı

Ozon gazının endüstriyel olarak kullanımı kağıt sanayi ile başlamıştır. Ozon ilk olarak odun talaşının ağartılması için kullanılmıştır. Odun hamurunun ağartılmasında ozonun kullanılması yönteminin, klor dioksite göre daha ekonomik olduğu belirtilmiştir. (Govers ve diğ., 1995).

Tekstil sanayinde ise ozon gazının kullanımı ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Ozon gazı, genel olarak denim yıkama sektöründe eskitme ve desen oluşturma amacıyla merkezi olarak boyanın sökölme işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tür kullanım haricinde rutin ve yaygın bir kullanımı yoktur. Bu nedenle literatürde yer alacak ozonla ilgili çalışmalar, ozonun endüstriyel kullanımını yaygınlaştırma açısından çok büyük önem kazanmaktadır.

1.4. Literatür Araştırması:

1.4.1. Ozonun Tekstil Materyallerinin Ön Terbiyesinde Kullanımı

Ozonun oksidatif bir madde ve aktif oksijen kaynağı olması, pamuklu kumaşların ve ürünlerin ön terbiye aşamalarından ağartma işlemlerinde hipoklorit, klorit ve hidrojen peroksite alternatif olmasını sağlamıştır. Ozonun diğer ağartıcı kimyasallara göre artık madde açığa çıkarmaması, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmaması, diğer maddelere nazaran kumaşa daha az zarar vermesi açısından tekstil ön terbiye proseslerinde kullanımı oldukça avantajlıdır. Yıkamaların ve ağartmaların ozon takviyeli yapılması, enerji ve su tasarrufu sağlamakta, yıkama kimyasallarının kullanımını düşürmekte, yıkama tekrarlarını azaltmakta ve proses sürelerini kısaltmaktadır. (Eren, 2006)

Bu konuda çalışan **Thorsen (1979a)**, yün topsuyla yaptığı denemelerde, terbiye ve yıkama işlemlerinden önce ve sonra liflerin elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) doğrultusunda, ozonun lif yüzeyini özellikle yaşken deforme ettiği, mekanik hasar ve aşınmaya karşı hassas hale getirdiği sonucuna varmıştır. Lifi boyanma özelliği değerlendirildiğinde yapılmış olan ozonla işlemin etkisinin daha çok yüzeye yakın bölgelerde gerçekleştiği bulunmuştur. Aynı şekilde X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve amino asit analizleri de yüzeyde sistinin, sistein aside okside olduğu ve molekülün karbonunun da okside olduğu görülmüştür. (Thorsen, 1979a).

Başka bir çalışmasında **Thorsen (1979b)**, tops ve kumaşların içerisinden 18°C ve 32°C arasındaki sıcaklıklarda ozonlu suyun sabitlenen materyalin içerisinden geçirilmesiyle efektif olarak çekmezlik sağlanmıştır. (Thorsen, 1979b)

Diğer bir çalışmada ise, yün kazak ve süveter gibi bitim aşamasında olan ürünlerin çekmezlik kazanmaları amacıyla tasarlanan ozonlama makinesi üretilerek bu makinede farklı sıcaklıklarda, sürelerde ve ozon sirkülasyonlarında denemeler yapılmış, ozonlama 70°C ve yukarısında gerçekleştirilmiş, artan sıcaklık ile çekmezlik özelliklerinin arttığı bulunmuştur.

Daha önce belirtildiği üzere (Thorsen, 1979c), ozonlama süresinin ve cihaz içerisinde gerçekleştirilen ozon sirkülasyonunun artırılmasıyla çekmezlik özelliğinin artırıldığı bildirilmiştir. (Thorsen, 1979c).

Prabaharan ve diğ. (2000) pamuk ağartmasında ozon gazını kullanarak etkinliğini araştırmışlar ve bu çalışma ardından yapılan birçok çalışmaya referans olan çalışma ekipmanını geliştirmişlerdir. Bu çalışmada ham pamuklu kumaşların ozon-oksijen gaz karışımıyla işleme sokulduktan sonra ozonun konsantrasyonu ve işlem süresindeki değişimlerin kumaşların özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ozonlanan kumaşlar, konvansiyonel yöntemlerle işlem gören kumaşlarla karşılaştırılarak beyazlık indeksi, mukavemet, uzama, safsızlıkların uzaklaştırılma oranı, kimyasal modifikasyon ve reaktif boyama verimi olarak boya alımındaki değişimler araştırılmıştır. Sonuç olarak, ozonlamayla çok kısa sürede kumaşlarda kabul edilebilir beyazlık değerlerine ulaşılmıştır. Kumaşlarda en az mukavemet kaybı ve en iyi beyazlık derecesinin eldesi için, yüksek ozon konsantrasyonu ve düşük uygulama süresinin gerekmekte olduğu bulunmuştur. (Ozon konsantrasyonu: 100 g/m³, İşlem süresi: 5 dak)

Kumaşların % uzama özelliklerine bakıldığında, önemli bir değişimin olmadığı düşünülerek bunun nedeninin düşük sıcaklıklarda yapılan işlem olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ozonlanan kumaşlardaki ağırlık kaybının konvansiyonel yöntemlerle yapılan işlemlere göre daha az olduğu bulunmuş ve ağırlık kaybının safsızlıkların giderilmesi nedeniyle olduğu bildirilmiştir.

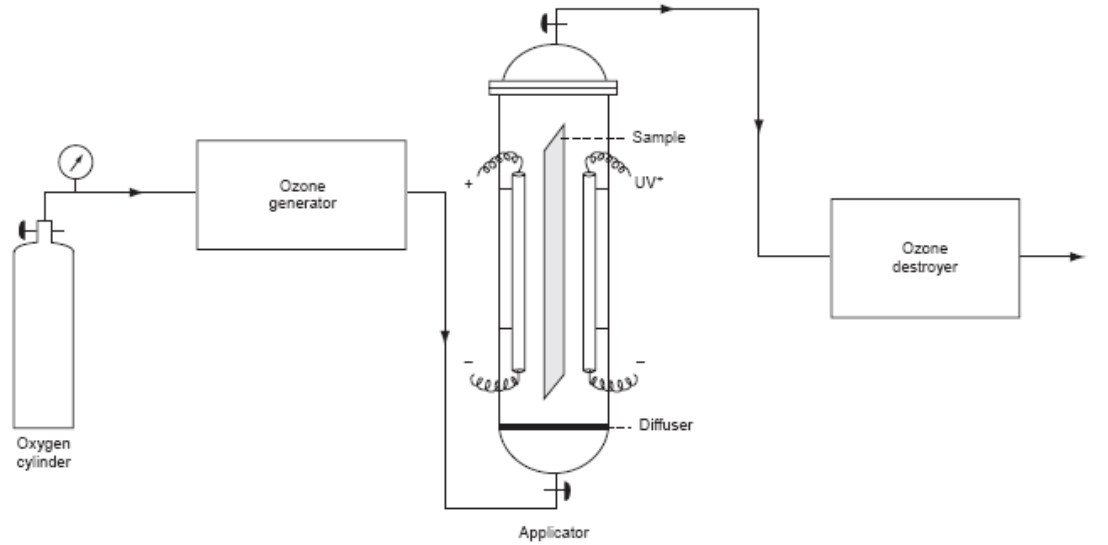
Kumaşlarda haşıl uzaklaştırılma etkinliğine bakıldığında, konvansiyonel yöntemlerle yapılan deneme sonuçlarına nazaran daha düşük sonuçlar elde edilmiş fakat ozonlanan kumaşların hidrofilitate değerlerinin kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir.

Ozonlanan kumaşların kimyasal modifikasyonunun daha yüksek olduğu belirtilmiş, bunun nedeni olarak da ozonun yüksek oksidasyon potansiyeli gösterilmiştir.

Safsızlıklar nedeniyle ozonlanan kumaşların yüzeyinde asidik ve indirgeyici grupların açığa çıkması, ozonlanan kumaşlarda yüksek olarak bulunan Bakır sayısı - karboksil grupları sayısı sonuçlarına neden olarak gösterilmiştir.

Yüksek ozon konsantrasyonlarında ozonlanan kumaşların boya alımlarındaki düşüşün, ozon konsantrasyonunun artırılmasıyla, hidroksil gruplarının aldehit ve karboksil grupların dönüşmesi nedeniyle oluştuğu da belirtilmiştir.

Buna ek olarak pamuğun ağartılmasında ozonlama işleminin, zararlı kimyasallar kullanılmadan yapılabilir olması, çok az su gerektirmesi ve kısa sürede oda sıcaklığında uygulanabilir olmasının, çevresel açıdan çok önemli olduğu vurgulanmıştır. (Prabaharan ve diğ. 2000)



Şekil 1.24. Ozonlama deney ekipmanı: 1. Oksijen tüpü, 2. Ozon jeneratörü, 3.

Uygulama tüpü, 4. Difüzer, 5. Kumaş örneği, 6. Ozon parçalayıcı. (Prabaharan ve diğ., 2000)

Prabaharan ve Rao (2001) yaptıkları başka bir çalışmada yine pamuk ağartmasında ozon gazını kullanmışlar ve ozonlama esnasında kumaş neminin ve pH'ın etkisini incelemiştir. Elde ettikleri sonuca göre pamuğun ozonlanmasında kumaşın belirli bir nem içermesinin önemli olduğunu ve pH 7'nin altında çalışıldığında daha iyi sonuçlar elde edilebileceğini bildirmişlerdir.

Gerçekleştirdikleri diğer bir çalışmada (**Prabaharan ve Rao, 2002**) ise pamuğun ozonla kombine yıkama, haşıl sökme ve ağartma işlemleri ile ilgili çalışmışlardır. Ham pamuklu kumaş, minimum hasarla yüksek beyazlık değerine ulaşılması amacıyla öncelikli olarak ozonlanmış ardından hidrojen peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

Yaklaşık % 24 nem ihtiva eden pamuklu ham kumaşlar, pH 5'te 100 g/m³ ozon konsantrasyonunda 1, 2 ve 3 dakikalık farklı sürelerde oda sıcaklığında ozonlanmış, yıkanmış ve ardından standart prosedüre göre hidrojen peroksitle ağartılmışlardır. Karşılaştırma amacıyla başka bir grup kumaşa konvansiyonel olarak asidik haşıl sökme, hidrofilleştirme, hidrojen peroksit ve hipoklorit ağartması yapılmıştır.

Önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere, pH 2'den 9 a doğru olan artışta beyazlık marjinal bir düşüş olmakta, daha yüksek pH larda bu düşüş daha da artmaktadır. İşlem süresinin uzatılması, beyazlık, mukavemet kaybı ve kimyasal modifikasyon değerlerinde artışa sebep olmuştur.

Orta koyuluktaki boyamalar için düşünülen kabul edilebilir % 84'lük beyazlık değerinde mukavemet kaybı değeri, hidrojen peroksit ağartması yapılan kumaşın mukavemet kaybı değerine yakın olarak bulunmuştur.

Konvansiyonel yöntemler uygulanan kumaşların kopma uzamasının, ozonla işlem gören kumaşlarınkine nazaran daha düşük olduğu gözlenmiştir. Konvansiyonel yöntemli kumaşların yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürede işlem görmesi nedeniyle kopma uzama değerlerinde düşüş olduğu bildirilmiştir. Safsızlıkların giderilmesi konusunda ise, ozonlanan

kumaşlarda daha düşük uzaklaştırma olduğu bulunmuş fakat bu değerlerin bir noktaya kadar kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir.

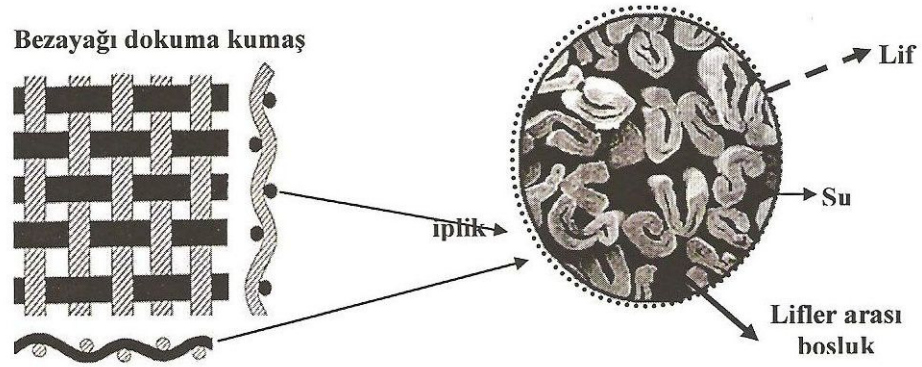
Önceki çalışmalarda belirtildiği üzere, ozonun yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle kumaşlarda yüksek kimyasal modifikasyon olduğu, buna bağlı olarak da karboksil ve aldehit gruplarının oluşması nedeniyle boya alımının uygulama süresi arttıkça düştüğü gözlenmiştir.

% 80 ve üstü beyazlık değerinde olan kumaşlar konvansiyonel yöntemlere göre reaktif boyarmaddelerle boyanmış ve kumaşların K/S değerleri karşılaştırılmıştır. Ozonlama yapılan bütün kumaşlarda, beyazlık değerlerindeki artıştan farklı olarak boya alımlarında düşüşler gözlenmiş, bunun nedeninin de ozon nedeniyle hidroksil grupların, karboksil ve aldehit gruplarına dönüşmesi olduğu belirtilmiştir. Kabul edilebilir beyazlık değerlerinde ozonlanan kumaşlarla konvansiyonel yöntem uygulanmış kumaşların boya alımı birbirine yakın olarak bulunmuştur.

İki aşamalı ağartma sonucunda kumaşlarda % 90 beyazlık değerlerine ulaşılmıştır. Artan uygulama süresiyle kumaşların fiziksel özelliklerinde ve polimerizasyon derecelerinde düşme, bakır sayısı, karboksil grubu ve akışkanlıklarında artış gözlenmiş, 1 dakika ozonlanıp peroksit ağartması yapılan kumaşın polimerizasyon derecesi, mukavemet kaybı ve akışkanlığının, sadece peroksit ağartması yapılan kumaşla benzer değerlerde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; iki aşamalı prosesin, enerji, su ve kimyasallardan tasarruf edilebileceği bir proses olduğu belirtilmiştir. Reaktif boyarmaddelerle orta ve yüksek koyuluktaki boyamalarda kabul edilebilir beyazlık derecelerine sahip kumaşlarla çalışılabileceği, ozonlama sonrasında hidrojen peroksit ağartması yapılmış iki aşama geçirmiş yüksek beyazlık değerlerine ve düşük kimyasal modifikasyona sahip kumaşların da pastel tonlu boyamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir. (Prabaharan ve Rao, 2002)

Aynı şekilde pamuğun ağartılmasında ozon kullanımının araştırıldığı başka bir çalışmada **Perinçek ve diğ. (2007a)**, oda sıcaklığında nötr veya asidik ortam pH'larında daha iyi sonuç alınabileceği belirtilmiş, yine aynı çalışmada kumaş neminin de önemli olduğu ifade edilerek pamuk ağartmasında ozonun iplik içerisinde bulunan liflere ve lifler içerisinde bulunan fibrillere ulaşmasının önemli olduğu bildirilmiştir. Bu işlemin sadece ozonun çözünüp liflere ve lif içerisine taşıyabilecek miktarda su ile sağlanabileceği ifade edilmiştir. Bu nedenle ozonlanacak pamuklu kumaşlarda % 60 nem bulunmasının optimum olduğu ifade edilmiştir. Bu yöntem esas alınarak yapılan bir çalışma ile kısa sürede pamuklu kumaşların beyazlıklarının artırılacağı gösterilmiştir. (Perinçek ve diğ., 2007a).



Şekil 1.25. Pamuk İpliği ve Pamuklu Dokuma Kumaşın Yapısı (Perinçek ve diğ., 2007a).

Yapılan çalışmada ozon transferi şu adımlarla ifade edilmektedir;

- Ozonun gaz fazından sıvı-gaz ara yüzey sınırına transferi
- Ozonun sıvı film ara yüzeyinden sıvı bölgesine transferi
- Ozon moleküllerinin sıvı bölgesinden lifi saran sıvı tabakasına konveksiyonu ve difüzyonu
- Ozon ve OH⁻ iyonlarının life difüzyonu

- Lifler arası kütle transferi
- Lif içi kütle transferi (Perinçek ve diğ., 2007a).

Pamuklu kumaş su içerisindeyken ozon gazı beslemesi yapılan deneysel bir çalışmanın sonuçları da literatürde verilmiştir **Eren ve diğ. (2008)**. Deneysel pamuklu kumaş numuneleri çeşitli sürelerde oda sıcaklığında ozonlanmış ve elde edilen beyazlık ve mukavemet değerleri klasik hidrojen peroksit ağartmasında elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Ortalama Stensby beyazlık değeri hidrojen peroksit ile ağartılmış kumaşlarda 78 iken 15 dakika ozonlanmış kumaşlarda 74 bulunmuştur, bu ikisi arasındaki renk farkı ise DE 1,5 olarak ölçülmüştür. Bu değerler ozonlama yoluyla beyazlıkta kayda değer artışlar sağlandığını göstermiştir. Yapılan mukavemet testlerinde ozonlama işleminin pamuklu kumaşın mukavemetinde ciddi hasarlar oluşturmadığı görülmüştür. (Eren ve diğ., 2008)

Ozonun lakkaz enzimleriyle ağartmaya etkisinin, enzim aktivitesi ve beyazlık açılarından incelendiği çalışmalarda **Eren ve diğ. (2009a)** ise beyazlık ölçüm sonuçları, tek başına lakkaz kullanımının beyazlıkta kayda değer bir artış sağlamadığını göstermiştir. 40°C'daki lakkaz ağartma banyosuna ozon gazı beslenmesi durumunda beyazlık değeri (Stensby) 61'den 69'a çıkmıştır. Ozon oksidatif özelliği nedeniyle enzim aktivitesini düşmüştür. Ozon tek başına kullanıldığında beyazlık değeri (Stensby) 71'e çıkmıştır. Enzim ve ozon ile işlem görmüş numunelerin beyazlıklarını artırmak için ilave peroksit ağartması yapılmış ve beyazlıklarda ciddi artışlar sağlanmıştır. Ozon ile işlem görmüş numunenin beyazlık değeri ilave peroksit ağartması sonrasında (Stensby) 83'e kadar çıkarak klasik peroksit ağartmasında ulaşılan değerleri yakalamıştır. (Eren ve diğ., 2009a)

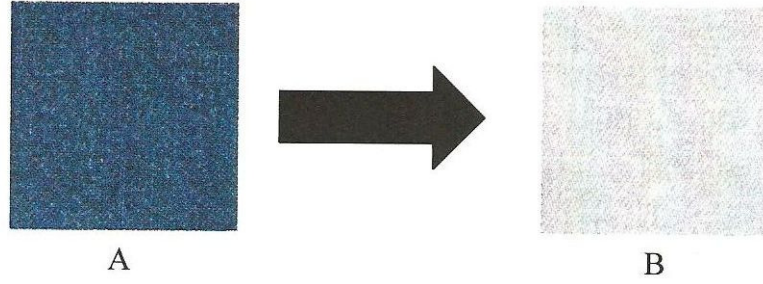
Başka bir çalışmada **Perinçek ve diğ. (2008)**, jüt kumaşların ağartılması için ozon kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar daha sonra konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, ozonlama işleminin % 60 nem içeren kumaşlara pH 7 ve oda sıcaklığında

uygulanmasının optimum olduğu tespit edilmiştir. İstenilen beyazlık derecesinin ozonlama süresi artırılarak elde edilebileceği belirlenmiştir. Konvansiyonel olarak ağartılması zor olan jüt kumaşın ozonla ağartılmasının kısa sürede kabul edilebilir beyazlık dereceleri, hidrofilite değerleri ve mukavemet kayıpları değerleri verdiği bulunmuştur. Ayrıca jüt lifinde bulunan ligninin ozonlama ile uzaklaştırıldığı ve alınan yüzey görünümünün, konvansiyonel yöntemlerle elde edilen yüzey görünümüne göre daha temiz olduğu bulunmuştur. (Perincek ve diğ., 2007b)

Yürütölen diğer bir çalışmada, ozonun protein esaslı lifler üzerine etkilerini incelemek amacıyla Angora tavşanı yününün ağartılması ve bu liflerin boyanabilirliğinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Angora lifi, yapısı gereği yıkanması, ağartılması ve boyanması dikkat gerektiren bir lifdir. Ozonun düşük sıcaklıkta olan ağartma kuvveti nedeniyle Angora lifinin ağartılmasında ve boyanabilirliğinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. (Perincek, Bahtiyari, Körlü, Duran, 2008)

Çalışmanın sonucunda oda sıcaklığında pH 7 de % 60 nem ile yapılan ozonlama sonrasında kumaşların beyazlık ve boyanabilirlik değerlerinin geliştirildiği tespit edilmiş, ozonlamanın lif yüzeyindeki pul tabakasında deformasyon meydana geldiği ve bu deformasyonun üzerinde durulması gerektiği belirtilmiştir. (Perincek ve diğ. 2008).

Denim üzerine yapılan bir çalışmada **Özdemir ve diğ. (2008)**, indigo ile boyanmış denim kumaşın renginin açılması ve kumaşın ağartılması için ozon yöntemi kullanılmıştır. Farklı pH, sıcaklık ve nem oranlarında gerçekleştirilen çalışmada farklı sürelerle de çalışılarak renk açılmaları gözlenmiştir. Aşağıdaki fotoğraflarda göröldüğü üzere, oldukça kısa bir sürede ozonun denim ağartma üzerindeki başarısı kanıtlanmış bulunmaktadır. (Özdemir ve diğ, 2008)



Şekil 1.26. 5 dakika % 60 nem içeren denim kumaşın ozonlanması sonrası renk açılımı; A. Haşılı sökülmiş ve taş yıkama yapılmış kumaş, B. % 60 nem ile 5 dakika oda sıcaklığında ozonlanmış kumaş.(Özdemir ve diğ. 2008)

Ozonun yün üzerindeki etkisi klor, permonosülfirikasit ve permanganata benzetilmekte, bundan dolayı yün lifinin ozon gazı ile işleminden elde edilebilecek en önemli sonucun, pul tabakasının değişikliğe uğratılarak keçeleşmesinin azaltılması olduğu belirtilmiştir. (Bahtiyari, 2009)

Başka bir çalışmada **Gülümser ve diğ. (2009)**, koyunyünü üzerine çalışılmış ve yünlü kumaşın belirli bir nem oranında ozonla işleme tabi tutulması gerektiği bulunmuştur. Ozonla işlem süresi arttıkça beyazlık derecesinin artmadığı ve sıcaklık arttıkça kumaşların beyazlık derecelerinin düştüğü tespit edilmiştir. Önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere bu çalışmada da asidik pH larda ozonlama işlemlerinin beyazlık derecesine daha olumlu etkisi olduğu bildirilmiştir. Fakat çalışılan hiçbir koşulda konvansiyonel yöntemlerle elde edilen sonuçlara ulaşamamıştır. (Gülümser ve diğ, 2009).

Yün kumaşlarla yapılan diğer bir çalışmada, yün kumaşlar UV ışığı altında ozonla farklı sürelerde işleme tabi tutulmuşlardır. İşlemler sonrasında kumaşlara FT-IR analizi yapılmış, kumaş liflerindeki kristalin ve amorf bölgelerin durumu, X ışını difraksiyon tekniğiyle analiz edilmiştir. Sonuçlar mekaniksel özelliklerin ölçüm sonuçlarıyla ilişkilendirilerek analiz edilmiştir. Sonuçlara göre kumaşların boyanabilirliği ve baskı yapılabilirliğinin yün liflerinin içerdiği kristalin ve amorf bölgelerin yoğunluğuna bağlı olarak

geliştiği bildirilmiştir. Kumaş numunelerine 80 dakikalık işlem sonucunda yündeki amorf bölgelerin kristalin bölgelere nazaran daha fazla olduğu gözlenmiş, bunun sonucu olarak da kumaşların boyanabilirliğinin ve baskı yapılabilirliğinin arttığı bildirilmiştir. Kumaşlarda önemli bir mekaniksel bozulma gözlenmemiştir. Yün kumaşların terbiyesinde klorin işlemine alternatif olarak kullanılabilcek ozonlu yöntemlerin optimizasyonu ile atık suyun oluşumunun engellenebileceği, klorin işlemi sırasında çıkan sülfür içerikli buharların oluşmamasının sağlanacağı belirtilmiştir. (Gülümser ve diğ, 2009).

Ozon gazının protein esaslı materyallerin terbiyesinde kullanımına yönelik olarak çeşitli ipek kumaşların ozonlanmaları gerçekteştirilmiş ve ozonun bu kumaşlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Ozonun ham ve serisini giderilmiş Tassar cinsi ipek kumaşların terbiyesinde kullanımına yönelik bir araştırmada **Sargunamani ve Selvakumar (2007)**, sabunla yıkama ve ozonlama işlemleri ile elde edilen sonuçlarla, hidrojen peroksit ağartması ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kumaşların esnekliğinde gelişme ve kumaş renginde düşme sağlanmıştır. Ayrıca kumaşların kopma mukavemeti, kopma uzaması miktarı ve ağırlığında düşme; materyal bünyesinde amino grupların miktarında artış görölmüştür. pH ın ozonlama işlemindeki maksimum etkisi pH 4 de görölmüş olup artan pH larda, bu etki kaybolmuştur.

Kumaşların farklı nem oranlarındaki test sonuçları karşılaştırıldığında, % 50 nem içeren kumaş örneklerinin diğerlerine nazaran (%10 ve % 100) daha ciddi etkilendiği ortaya çıkarılmıştır. Ozonun kumaşlara etkisinin ozonlama süresinin artırılması ile artış gösterdiği bulunmuştur. Serisini giderilmiş ve ozonlanmış kumaş sonuçlarının, sadece hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşların sonuçları karşılaştırıldığında önemli bir fark görölmediği belirtilmiştir. (Sargunamani ve Selvakumar, 2007)

Lee ve diğ. (2005) naylon 6 ve poliester kumaşların ozonlanması ile ilgili bir çalışma yapmışlar ve ozonlama sonrası kumaş üzerindeki kimyasal modifikasyonu elektron spektroskopisi ile analiz etmişlerdir. Sonuçlara göre kumaşların su absorpsiyonunda gelişme

olduğu, özellikle poliester kumaşların boya alım oranlarında kristalinitenin artışına rağmen gelişmelerin meydana geldiği bildirilmiştir. Bu çalışmayla sadece lif yzeyi ozelliklerinde değişmeler olmadığı, aynı zamanda lif içerisinde de kristalin ve amorf bölgelerin ozonlama işleminden etkilendiği kumaşların boyama davranışındaki değişiklik göz nune alınarak ozellikle belirtilmiştir. Ozonlama işlemlerinden sonra kumaşlara Kawabata değerlendirme sistemi ile ölüm yapılmış, ozellikle poliester kumaşların histerisis eğrilerinde gelişme olduğu ve makaslama modüllerinde artış olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak kumaşlarda ozonlama işlemi sonucunda önemli bir değişme olduğu ve kumaş tutumlarının geliştirildiği belirtilmiştir. (Lee ve diğ., 2005)

Ozonla yzey modifikasyonuna yönelik, **Tsao ve diğ. (2007)**, PMMA ve COC mikroflidik polimerik malzemelerin arasındaki düşük temperatür bağlarının oluşumunu sağlamak amacıyla ozonla yzey çalışması yapmışlardır. UV ışığı varlığında yapılan ozonlamanın iki polimer arasındaki bağlanmasının etkinliğini artırmak amacıyla UV/Ozon yzey uygulaması, polimerin hidrofilitesi ve yzey kimyası analiz edilmiştir. Sonuçların değerlendirilmesi X-Işını fotoelektron spektroskopu analizi ile yapılmış, işlem yapılmış ve sonrasında zcye maruz bırakılmış yzey örneklerinin stabilitesi rapor edilmiştir. Ozonlama işleminin sonuçların analizine göre düşük temperatür bağlarının oluşmasında güçlü bir rol oynadığı ve bu işlemlerin basit, düşük maliyetli ve yüksek üretim kapasiteli fabrikasyon teknolojisiyle gerçekleştirildiği bildirilmiştir. (Tsao ve diğ., 2007)

Ozonun insan saçı üzerindeki etkilerinin araştırılmasına yönelik **Pandrangi ve Morrison (2008)** un yaptığı çalışmada; kümülatif olarak insan saçının ozon absorpsiyonu, ozonla reaksiyon olasılığı, örnekler üzerinde uçucu aldehit ve keton gruplarının oluşabilirliği araştırılmıştır.

Sa rnekleri önceden hazırlanıp yıkanıp, bazı örneklerle sa için günlük kullanım ürünleriyle aplikasyon yapılmıştır. Örnekler tbik teflon bir reaktörde 24 saat boyunca ozona maruz bırakılmış, ozon tüketimi miktarı ve ürün emisyonu miktarları hesaplanmıştır. Ozon absorpsiyonunun ortalama değerleri, ilk ve son reaksiyon olasılığı değerleri llmştir.

Sonuçlara göre yıkanmamış ve kafa derisine en yakın saç örnekleri en yüksek ozon absorpsiyonu ve ozonla reaksiyona girme olasılığı değerleri vermiştir. Bunun nedeninin de deriden salgılanan doğal yağların ozonla reaksiyon verme isteğinin olduğu belirtilmiştir. Diğer yandan yıkanmış ve yıkanmamış saç örneklerinin arasında önemli bir fark olmadığı bildirilmiştir. Ozonla reaksiyon veren ikincil bileşiklerin yıkanmamış saçın yıkanmış saça göre deriden salgılanan sebumla reaksiyona daha sık girdiği gözlenmiştir. Reaksiyon olasılıklarının sonuçlarına göre -kümülatif ozon absorpsiyonu ve tipik sebum üretim oranları- deriye ve saça olan ozon akışının iletiminin sınırlığı olduğu tahmin edilmiştir. (Pandurangi ve Morrison, 2008)

Polilaktikasit (PLA) lifinin hidrofilitisini geliştirmek için UV/ozon muamelesinin rapor edildiği çalışmada **Ko ve Jang. (2008)** uygulanan muamele sonucu PLA lifinin ester bağlarında kopma dolayısıyla moleküler ağırlığın azaldığı, su temas açısının 61 dereceden 39 dereceye düştüğü rapor edilmiştir. Aynı çalışmada bu muamele sonucu PLA lifinin direkt boyarmaddelerle boyanmasında boyarmadde alımının arttığı bunun muhtemel sebebinin muamele sonucu yeni oluşan anyonik ve dipolar gruplar olduğu rapor edilmiştir. (Ko ve Jang, 2008)

Polilaktikasit (PLA) lifinin ozonlanması üzerine yapılan diğer bir çalışmada (**Eren ve diğ. 2010**) ise ozonlama sonucu beyazlıklarda artış rapor edilmiştir. Ancak uzun ozonlama sürelerinin mukavemette kayıplara yol açtığı da yine aynı çalışmada rapor edilmiştir. (Eren ve diğ., 2010)

1.4.2- Tekstilde Ozonlama ile Boyama Atık Sularının Renk Giderimi

Tekstil endüstrisi; atık su hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında çevresel açıdan en “kirletici” endüstrilerden birisidir (Vadevivre ve diğ., 1998). 1990’ların sonunda birçok ülkede atık su deşarjları ile ilgili daha sıkı standartlar oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yeni

yönetmeliklerin yanında uluslar arası ticaretin her geçen gün daha rekabetçi hale gelmesi, Avrupa ve Amerika pazarlarında tekstil mamüllerinde eko etiket uygulamalarının başlaması tekstil sektörünün geleceği hakkında endişe uyandırmaktadır. Klasik atık su arıtımının yanında tekstil boyama endüstrisi atık suyunun temel karakteristiği olan rengin giderilmesi için ilave tedbirler gerekmektedir. Çünkü klasik arıtma tesisleri atık suyun rengini uzaklaştırmada başarılı olamamaktadır.(Aniş ve Eren, 1998)

Atık suyun renginin giderilmesinde rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi en temel yaklaşımdır ve bu konuda ozonlama diğer oksidatif metodlardan daha önde görünmektedir. (Aniş ve Eren, 2006)

Tekstil mamullerinde renklendirme ticari başarı için anahtar faktördür. Bunun yanında mamül üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme, ter v.b. dış faktörlere dayanımının, yani haslıkların, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında modifikasyonlar bu boyarmaddelerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur. (O'Neill ve diğ, 1999, Cooper, 1993) artan çevresel duyarlılık ve yeni kuralların oluşturulması ile birlikte atık su arıtımında atık suyun renginin de azaltılması üzerine bir görüş oluşmuştur. Atık suda kalan boyarmadde düşük bir toksite gösterir, aslında atık sulara uygulanan renk limitleri toksite kaygılarından değil, estetik kaygılardan doğmuştur. (O'Neill ve diğ, 1999). Bununla birlikte atık sulardan nehirlere geçen rengin gün ışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır. (Aniş ve Eren, 1998)

Bütün boyarmaddeler aynı oranda problem oluşturmazlar. Boyarmaddelerin yapıları arıtım işlemlerine karşı davranışı belirlediği gibi boyarmaddelerin liflere bağlanma yetenekleri, dolayısıyla atık suda kalan boyarmadde miktarları da farklılık göstermektedir. (Cooper, 1993)

Dünya lif tüketim miktarları ve buna karşılık kullanılan boyarmadde miktarlarına bakıldığında; pazarın % 39,7 sini oluşturan pamuk lifi üretimine karşılık kullanılan boyarmaddeler öncelikli olarak reaktif, ikincil olarak da direkt boyarmaddelerdir. (Estur ve

Beccera, www. icac.org, Aspland, 1993, Shore, 1998) Kimyasal lif üretiminin % 60'ını, toplam doğal ve sentetik lif üretiminin ise % 30 unu poliesterin kapsadığı tahmin edilmektedir. (Perepelkin, 2001) Poliesterin boyanmasında ise hemen hemen tamamen dispers boyarmaddeler kullanılmaktadır. (Aspland, 1993, Shore, 1998)

İngiltere'de atık su arıtım tesisinde (Loughborough ve Wanlip) yapılan bir araştırma, karşılaşılan boyarmadde oranları % 64 reaktif boyarmadde, % 6,5 direkt boyarmadde ve % 11 dispers boyarmadde olduğu rapor edilmiştir. Kalan % 18,5'lik kısım ise metal kompleks, bazik, asit, kükürt ve küp boyarmaddeler oluşturmuştur. (O'Neill ve diğ, 1999). Bu değerler bölgede faaliyet gösteren fabrikaların kullandıkları lif cinsine ve boyarmadde tipine göre değişecektir. Yine de gerek pamuk lifi üretiminin çokluğu gerekse pamuğu renklendirmede kullanılan reaktif boyarmaddelerin fikse oranlarının düşüklüğü sebebiyle en sorunlu durumunun pamuklu mamüllerin reaktif boyarmaddelerle boyanmasından kaynaklandığı söylenebilir. (Vadevivre ve diğ, 1998)

Dünyada yıllık 21 milyon tona yakın pamuğun renklendirilmesinde yıllık 120.000 ton reaktif boyarmadde tüketilmektedir. (Hutchings ve Ebenezer, 2007, www.chemsoc.org)

Tekstil atık suları boyarmaddeler haricinde çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, bulanıklık içerir, değişen pH' larda dış ortama verilir ve birinci derece arıtma ihtiyacı duyulan atıklardandır. Boyarmadde moleküllerine, kumaşın türüne ve boyarmaddenin özelliğine göre çeşitli yardımcı maddelerin ilave edilmesi, arıtma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. (Aniş ve Eren, 2006)

Bu maddeler uzun, aromatik halka, çift bağ ve değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Çevresel açıdan toksik olup, pek çoğu da kanserojendir. Tekstil endüstrisinde oluşan atıkların giderilmesi üretimde ve deşarj noktasında alınacak önlemlerle gerçekleştirilebilir. Bu önlemler; üretim içinde atık suların azaltılması ve geri kullanımı; deşarj noktasında, atık suların gereken derecede arıtılarak kanalizasyona ya da ortama verilmesidir.

Renk giderimi çalışmaları için önerilen başlıca metotlar; aktif kömür kullanımı, flokulasyon, klorlama, ozonlama, hidrojen peroksit kullanımı ve membran kullanımı şeklindedir. (Aniş ve Eren, 1998) Bu yöntemler arasından özellikle ozonlama ümit verici bir yöntem olup üzerinde son yıllarda oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Ozonlama sistem kurulum maliyeti yüksek olsa da koagülan kullanılan geleneksel sistemlerin de işletme maliyetleri (koagülan maliyeti ve atık yönetimi) daha yüksektir. Miktar ve spesifik özelliklere bağlı olsa da genel olarak bir ozonlama yatırımının 3-5 yılda kendini amorti edebileceği düşünülmektedir. (www.ozoneapplications.com, 2007)

Boyarmadde dekolorizasyonu ve tekstil atık sularının geri kazanımı konusunda ozon gazı ile yapılan çoğu çalışma, ozonun renk giderimi ve atık suyun temizlenmesi açısından yüksek oranda etkin olduğunu ortaya koymakta, ozonla uygulama sistemlerinin endüstriyel alanlarda optimizasyonuna olanak sağlamaktadır.

Ozonla dekolorizasyon ve işlem optimizasyonuna yönelik Yong ve diğ. (2005) nin yaptıkları bir çalışmada, reaktif (Blue 5) boyarmaddelerin ve katalist olarak CuS in bulunduğu heterojen bir atık su ortamında, ozonlama etkinliği araştırılmıştır. CuS varlığında ozonlama süresinin düşürüldüğünü ve ozon ihtiyacının azaltıldığını bildirmişlerdir. (Yong ve diğ., 2005)

Senthilkumar ve Muthukumar (2005) da pamuğun boyanmasında reaktif boyarmaddelerin kullanıldığı bir uygulamanın ardından renkli atık suyun dekolorizasyonunu ozonun oksidasyon tekniğiyle gerçekleştirmek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, renkli atık suyun ozonla dekolorize edilebilirliği ve pamuklu kumaşın tonal varyasyonu DE* analizleri yapılarak araştırılmıştır. Sonuçlara göre ozonun dekolorizasyonda yüksek olarak etkin olduğu bildirilmiş, bütün yapılan denemelerde atık suyun geri dönüşümünün iyi bir şekilde sağlandığı belirtilmiştir. (Senthilkumar ve Muthukumar, 2005)

Selçuk, Eremektar ve Meriç (2006) in ozonla tekstil atık yükünün giderilmesine yönelik bir çalışmada, tekstil bitim işlemi sonucunda elde edilmiş iki farklı atık suyun içerdiği çözülebilir KOİ parçacıklarının uzaklaştırılabilmesi, renk, toksite ve KOİ'nin giderilmesi için ön ozonlama uygulamasını değerlendirilmiştir. Atık su örneklerinin ön ozonlanması sonucunda, biyobozunurluk geliştirilmiş ve toksitenin düştüğü belirlenmiştir. Renk ve KOİ değerlerinde azalmalar meydana geldiği ve inert KOİ parçacıklarının ön ozonlama nedeniyle düştüğü belirlenmiştir. (Selçuk ve diğ., 2006)

Alaton (2007) un gerçekleştirdiği diğer bir çalışmada; aktif bileşen olarak 2,4,4-triklor-2-Hidroksidifenil Eter içeren ticari tekstil biyosit formülasyonunun bozunumu ve toksitesinin giderimi için yapılan gelişmiş oksidasyon prosesleri Fenton, Foto-Fenton, TiO₂/UV-A, TiO₂/UV-A/H₂O₂ ve ozonlama işlemleri karşılaştırılmıştır. Biyosit solüsyonu, tipik antimikrobiyal tekstil bitim işlemi baz alınarak hazırlanmıştır. Denemeler farklı ozon dozlarında ve başlangıç pH'ı (7-12) alınarak ozonun, atık sudaki bileşiklerin bozunurluğuna, bileşenlerdeki aromatik halkaların bozunurluğuna, klorinin ve toksitenin giderimine olan etkisi araştırılmıştır. Sonuçlara göre ozonun bütün çalışılan pH'larda, bileşenlerdeki aromatik halkaların parçalanmasına olan etkinliğinin, klasik yöntemlere eşit olduğu bildirilmiştir. Biyosit içerikli tekstil atık suyunun ozonlanması sırasında, klorinin gideriminin aromatik halka parçalanmasına nazaran önemli bir hızla arttığı, 20 dakikalık ozonlama işleminden sonra tamamlandığı belirtilmiştir. Diğer yandan, toksitenin tamamen giderilmesi için ozonlamanın en az 30 dakika olması gerektiği açıklanmıştır. (Alaton, 2007)

Tekstil atık sularında boyarmadde haricinde bulunan yardımcı kimyasal maddelerin ozonla uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalara örnek olarak **Alaton (2007)** un çalışmaları örnek verilebilir. Gerçekleştirilen bir çalışma, atık suyun içerdiği organik bileşiklerin kabul edilebilir oranda uzaklaştırılabilmesi için kolay uzaklaştırılmayan bileşenler içeren atık suyun çevreyle biyo uyumluluğunun geliştirilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla tekstil preparasyonunda kullanılan noniyonik surfaktan, poliamid boyama aşamasında kullanılan sentetik tanin ve biyosit içeren bitim çözeltisi ile oluşturulan tipik tekstil bitim işlemi atık suyu ile ozonlama yönteminin farklı pH değerlerinde ve gelişmiş oksidasyon prosesleri olarak

farklı oksidasyon materyallerinin ($H_2O_2/UV-C$ ve H_2O_2) konsantrasyon oranlarında çalışmalar yapılmıştır.

Yüksek toksiteli ve orijinal olarak düşük biyobozunurluğu olan atık sudaki değişimleri gözlemek için art arda uygulanan gelişmiş oksidasyon proseslerinin optimizasyonunu sağlamak amacıyla baz alınacak denemeler yürütülmüştür **Alaton ve Alaton (2007)**. Bu denemeler sonucunda noniyonik surfaktanın neden olduğu atık yükü pH 9 da gerçekleştirilen $H_2O_2/UV-C$ uygulamasıyla % 50 olarak azaltılabildiği, sentetik taninin etkilerinin pH 3.5 da ozonlamayla tamamen engellendiği ve biyosit etkinliğinin pH 7.2 de yapılan ozonlamayla giderildiği bildirilmiştir. (Alaton ve Alaton, 2007)

Eremektar ve diğ. (2007) nin gerçekleştirdikleri diğer bir çalışmada, ozonlama işleminin atık sudaki inert parçalanması zor parçacıkların atık suyun toksitesiyle arasındaki ilişkiye etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. İstanbul'daki bir tekstil fabrikasından alınan atık su örnekleriyle yapılan denemelerin değerlendirilmesine göre, ön ozonlama işlemiyle inert bileşenlerin önemli oranda azaldığı, artık mikrobiyal ürünün azalan bir oranla arttığı belirlenmiştir. Ayrıca ön ozonlama işleminin atık suyun toksitesini düşürdüğü bildirilmiştir. (Eremektar ve diğ., 2007)

Dekolorizasyona yönelik yapılan diğer bir çalışmada **Song ve diğ. (2007)**, Reaktif Siyah 5 (Azo) boyarmaddesi içeren solüsyonun, ozonlama ve demir elektrotlarla elektrokoagülasyon yöntemlerinin kombine edilmesiyle dekolorize edilebilmesine etki eden varyasyonlar araştırılmıştır.

Yüksek dekolorizasyon etkinliğinin sağlanması amacıyla çalışmaların birçoğunda dikkate alınan parametreler; başlangıç pH 1, başlangıç boya konsantrasyonu, yoğunluk, tuz konsantrasyonu (K_2SO_4), sıcaklık, ozon akış oranı ve elektrotlar arası uzaklık parametreleri üzerine çalışılmıştır. Deneysel sonuçlara göre reaktif siyah 5 boyarmaddesinin sulu çözeltisinin dekolorizasyonu etkin bir biçimde gerçekleştirilmiştir. Belirli parametre değerlerinde dekolorizasyon etkinliğinin % 94'e ulaştığı belirtilmiştir. (Song ve diğ., 2007)

Dekolorizasyon alanında yapılan diğeri bir araştırmada **Sundrarajan ve diğ. (2007)** pamuklu örme kumaş boyama ünitelerinden alınan açık sarı ve mavi renkli reaktif boyarmadde içeren yoğun atık yüklü boya banyosu, içinde bulundurduğu rengin, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve organik karbonun giderilmesi için dikey bir reaktör sisteminde 0.16 g/min gaz akış oranında ozonlanmıştır. Ayrıca ozonlanarak dekolorize edilen boya banyosunun potansiyel olarak tekrar kullanımı araştırılmıştır. Atık suyun istenen dekolorizasyon değerine 37.5 mg/l'lik ozon tüketimiyle 5 dakikalık işlem süresiyle ulaşılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacının önemli oranlarda giderilememesine rağmen, 5 dakikalık ozonlamanın konvansiyonel reaktif boyarmadde içeren atık suyun dekolorizasyonunda etkili olduğu belirtilmiştir. Kimyasal ozon ihtiyacının tam olarak uzaklaştırılabilmesi için 20 ve 40 dakikalık ozonlama yapılmasının gerekmekte olduğu belirtilmiştir. Dekolorize edilmiş boya banyosunun sonraki boyama aşamalarında kullanılması açısından da iki farklı boyama işleminin boyama kalitesini etkilemediği bildirilmiştir. (Sundrarajan ve diğ., 2007)

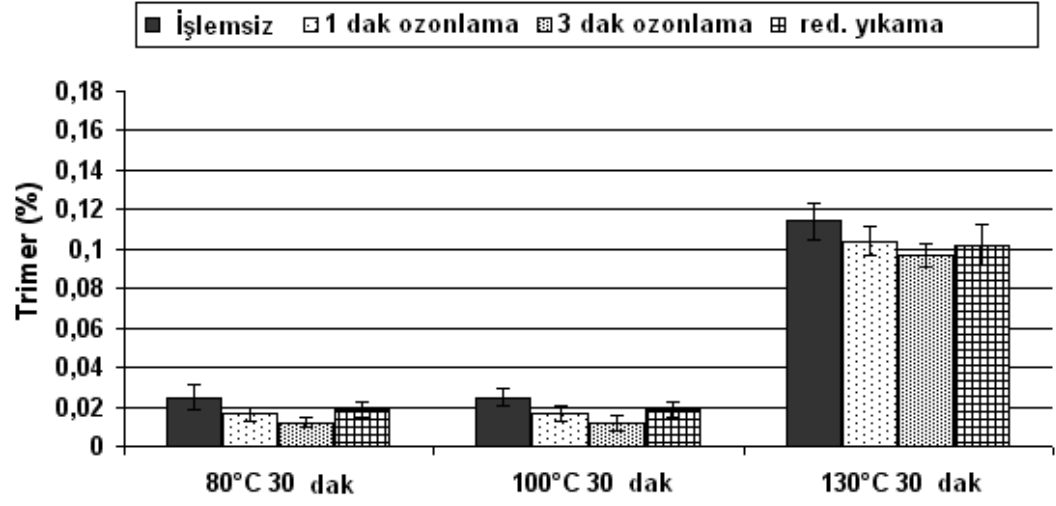
Noniyonik surfaktanların atık sudan uzaklaştırılmasına yönelik bir ozonlama çalışmasında **Uchiyama ve diğ. (2007)** ; dikey bir kabarcık reaktörde polioksil etilen noniyonik surfaktan grubundan Sannonic SS-90 yani polioksil etilen alkil eter üzerine bir çalışma yapılmıştır. Başlangıç noniyonik surfaktan konsantrasyonu, ozon gazı akış oranı, gaz fazındaki giriş ozon konsantrasyonu, sıvı fazdaki sıcaklık ve surfaktanın dekompozisyonunu sağlayan hidrojen peroksitin dozunun etkileri sistematik olarak test edilmiştir. Surfaktan dekompozisyonunun oranının, başlangıç surfaktan konsantrasyonunun artışıyla düştüğu ve artan ozon akış oranı ve sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir. Oksidasyon oranının hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla arttığı, maksimum değere ulaştığı ve daha da artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile düştüğu bildirilmiştir. Ozonlamanın dinamik performansı, tanksin seri modeli temeline dayanan bir matematiksel modelle simüle edilmiş, deneysel çalışma verileriyle simülasyon sonuçlarının kabul edilebilir olarak uyumlu olduğu belirtilmiştir. (Uchiyama ve diğ., 2007)

Deri boyamacılığında dekolorizasyon çalışmalarına bir örnek olarak ise; **Srinivasan ve diğ. (2009)** nin gerçekleştirdikleri bir çalışma verilebilir. Bu çalışmada, deri boyama işleminin ardından elde edilen artık boyarmaddelerin suyun geri kazanımının sağlanması amacıyla atık sudan ozonlamayla arındırılması araştırılmıştır. Aynı zamanda pH ve boya konsantrasyonunun dekolorizasyona olan etkisi de incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, pH (4,7, 9 ve 11) ve boya konsantrasyonunun (30, 65, 180 and 360 mg/L) olduğu şartlarda, maksimum dekolorizasyon etkinliğinin % 97 ye varabildiği gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda ozonlamanın deri boyarmaddelerinin dekolorizasyonun efektif bir yöntem olduğu, pH ve boyarmadde konsantrasyonunun dekolorizasyonda önemli bir rolü olduğu bildirilmiştir. Yüksek pH ve düşük boyarmadde konsantrasyonlu boyama çözeltilerinin dekolorizasyonunun daha hızlı olduğu da belirtilmiştir. (Srinivasan ve diğ., 2009)

1.4.3- Tekstilde Ozonlama ile Boyama Sonrası Ard İşlemler

Ozonlama işleminin poliesterin dispers boyanması sonrası temizlenmesi amacıyla yapılan ard işlem çalışmalarında **Eren (2006, 2007)** %100 poliester kumaş CI Disperse Blue 56, CI Disperse Blue 60, CI Disperse Blue 79 boyarmaddeleriyle koyu tonda (%3) boyanmışlar ve ard işlem olarak uygulanan ozonlama işlemi klasik redüktif yıkama ile karşılaştırılmıştır. Ozonlama oda sıcaklığındaki suda ve ayrıca oda sıcaklığındaki atık boyama banyosunda ayrı ayrı yapılmıştır. İlave kimyasal madde kullanılmamıştır. Ard işlemin ozonlama ile nötr soğuk suda sadece 1 dakikada gerçekleştirdiği, atık boya banyosunda yapılan ozonlama ile ise 3 dakikada hem yeterli haslık sağlandığı hem de atık çözeltinin renk gideriminin gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. (Eren, 2006 ve 2007)

Poliester yüzey oligomerinin uzaklaştırılmasında ozon kullanımının araştırılması konusundaki çalışmada **Eren ve Aniş (2009)** da yine ozonlamanın redüktif yıkama kadar başarılı sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Şekil 1.27). (Eren ve Aniş, 2009)



Şekil 1.27. Poliester yüzey oligomeri uzaklaştırmada ozonlamanın etkinliği. (Eren ve Aniş, 2009)

2- MATERYAL ve METOD

2.1- Materyal

2.1.1- Kumaşlar

2.1.1.1- Pamuklu Mamullerin Ozonla Ön Terbiyesi Çalışmasında Kullanılan Kumaşlar

Bu çalışmada %100 pamuklu düz bez ayağı dokusunda nişasta haşılı kumaş kullanılmıştır. Ham kumaş 112 g/m² ağırlığındadır. Atkı ve çözgü iplikleri Ne 30/1 %100 pamukludur. Atkı sıklığı 26 tel/cm, çözgü sıklığı 29 tel/cm' dir. Çalışma süresinde pamuklu mamüllerin farklı ön terbiye proseslerinden alınmış 3 adet kumaş tipiyle çalışılmıştır. Bu kumaşlar:

- Ham pamuklu kumaşlar
- Haşılı sökülmüş kumaşlar
- Hidrofilleştirilmiş kumaşlardır.

Kumaş örnekleri 7-20cm ölçülerinde kesilerek farklı işlem süreleri boyunca ozon gazı ile işlem görmüşlerdir. Kumaşlara ozonlama işlemi öncesi herhangi özel bir işlem uygulanmamıştır.

Farklı aşamalardaki kumaşların ozonlanmasının araştırılması amacıyla elde edilmesi gereken haşılı sökülmüş ve hidrofilleştirilmiş kumaşlar için, ham pamuklu kumaşların haşıl sökülmesi ve hidrofilleştirilmesi işlemi yapılmıştır.

Pamuklu kumaştaki haşılı uzaklaştırmak üzere yapılan enzimatik haşıl sökme işleminde, Nearzyme 610 (Nearchimica), kahverengi nonyonik alfa amilaz esaslı sıvı haşıl sökme enzimi, Nearfil FT-BS (Nearchimica) nonyonik tensioaktif hidroglolik çözeltisi ve Lubrifil LV, deterjan ve süspansiyon özellikli nonyonik yumuşatıcı gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Enzimatik haşıl sökme esnasında kumaş, 1/10 flotte oranında 2 g/l Lubrifil LV, 2 g/l Nearfix FT-BS ve 2 g/l Nearenzyme 610 kullanılarak 60°C sıcaklıkta 30 dk işlem görmüştür. Ardından 5 dk 50°C durulama, 30 dk 70°C' de kurutma ve 30 dk soğuk kurutma yapılmıştır. (İnkaya, 2006)

Kumaşlara uygulanan hidrofilleştirme işlemi yöntemi ve reçetesi; %5 NaOH, 2 g/l Gemsan NS 30 ıslatıcı (noniyonik), 95°C 45 dk şeklindedir.

Pamuklu mamullerin ozonla ağartılması çalışmasının konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırılması amacıyla her kumaştan 3 tekrar olmak üzere 9 adet kumaşa hidrojen peroksit ağartması yapılmıştır.

2.1.1.2- Poliester Mamullerin Ozonla Redüktif Ard İşlemi Çalışmasında Kullanılan Kumaşlar

Yapılan deneylerde %100 poliester, ön işlemliler olarak kullanılmışlardır. Kullanılan kumaşların parametreleri aşağıda verilmiştir.

%100 poliester kumaş; bezayağı örgüde,

Kullanılan İplik: 58 Denye Tekstüre iplik

Atkı Sıklığı : 18 atkı/cm

Çözümlü Sıklığı : 21 çözgü/cm

Kumaş gramajı: 151.6 g/cm² olarak belirlenmiştir.

Poliester kumaşa yıkama işlemi yapılmış olup, uygulanmış olan ön işlem reçetesi; 2 g/l Felosan Jet deterjan, 1 g/l Gemsol NS 30 ıslatıcı(noniyonik), 60 °C, 60 dk, Ç.O:1/20 şeklindedir.

2.1.2- Boyarmaddeler ve Yardımcı Kimyasal Maddeler

2.1.2.1- Pamuklu Mamullerin Ozonla Ön Terbiyesi Çalışmasında Kullanılan Yardımcı Kimyasal Maddeler

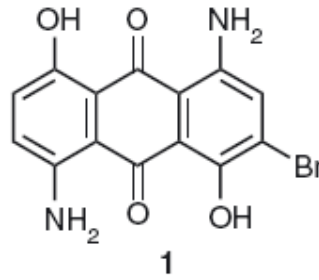
Pamuklu mamullerin konvansiyonel hidrojen peroksit ağartması için kullanılan kimyasal maddeler granül formunda sodyum hidroksit (Merck), hidrojen peroksit (% 50), Gemsol NS 30 noniyonik ıslatıcı, Gemstap organik stabilizatör kullanılmıştır.

Deney kumaş örneklerinin banyosuna ozonlama işlemi süresince herhangi bir kimyasal katılmamıştır.

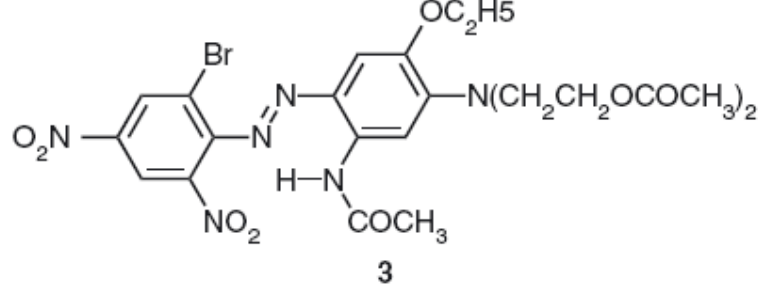
2.1.2.2- Poliester Mamullerin Ozonla Redüktif Ard İşlemi Çalışmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

○ Poliesterin Boyanması İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poliesterin boyanması için iki tip boyarmadde kullanılmıştır. Bu boyarmaddeler Ciba firmasına ait, CI Disperse Blue 56 (Terasil Blue 3RL-02) adlı antrakinon yapılı dispers boyarmadde ve CI Disperse Blue 79 (Terasil Blue 3RBS) adlı azo yapılı dispers boyarmadde kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Disperse Blue 56 (Bird ve Boston, 1975)



Şekil 2.2. Disperse Blue 79 (Peters, 1975)

Deneylemin tümünde saf su kullanılmıştır.

2.1.3- Kullanılan Cihazlar

Ozonlama işlemleri için laboratuvar tipi Opal Ozon jeneratörü OS1 model (İstanbul) kullanılmıştır. Ozonlama sistemi 3 adet entegre bölümden oluşmaktadır; ozon jeneratörü, difüzer-ozon reaktörü(tüpü) ve ozon destroyer. Dip kısmında difüzerin bulunduğu ozon reaksiyon tüpü, 27 mm çaplı 150 mlik silindirik laboratuvar tüpüdür.

Poliester kumaşların boyama işlemleri için Termal Model: 410 laboratuvar tipi yaklaşık 500 ml çözelti alan 6 tüplü HT boyama makinası ve hidrojen peroksit ağartma denemeleri için Dyetech Polybath laboratuvar tipi makine kullanılmıştır. Dyetech, 200 ml kapasiteli toplam 12 adet tüpün sıcak su içerisinde dairesel hareket ettiği sistemden oluşmaktadır.

Yıkama haslığı testleri için laboratuvar tipi Test yıkama haslığı uygulama cihazı kullanılmıştır. Yıkama haslığının tayini için ise gri skala temel alınarak Konica Minolta M3600D model spektrofotometre kullanılmıştır.

Renk ölçümleri için Konica Minolta M3600D model spektrofotometre cihazı ve beyazlık ölçümleri için Macbeth ColorEye MS2020 model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Mukavemet testleri için Instron 4301 model mukavemet test cihazı kullanılmıştır. Hidrofilite damla testi için, laboratuvar tipi pipet kullanılmıştır.

Su ve çözelti pH ölçümlerinde Jenco 6230N model elektronik pHmetre kullanılmıştır. Elektronik pHmetrenin kalibrasyonu her kullanımdan önce pH 4 ve pH 7 Merck kalibrasyon solüsyonları ile yapılmıştır.

Ozon dozu ölçümünde titrasyon cihazı olarak Isolab Digirate kullanılmıştır.

2.2- Metod

2.2.1- Pamuklu Kumaşlardan Numune Hazırlanması ve Ölçümler

Pamuklu kumaşlar 7-20cm boyutlarında kesildikten sonra bütün yapılan işlemlerden önce ham kumaş üzerindeki bitçikler sayılmıştır. İşlemler sonucunda bitçik gideriminin anlaşılabilmesi için kumaş üzerinde kalan bitçikler sayılmıştır.

Standart mukavemet ölçümü için kullanılacak hidrofilleştirilmiş kumaş numuneleri 10-30 boyutlarında kesilerek kumaş kenarları çeneler arası mesafeye uyacak biçimde hazırlanarak (5cm) mukavemet ölçümü yapılmıştır.

2.2.2- Pamuklu Kumaşlar Üzerine Ozonlama Yöntemiyle Yapılan Deneyler

Ozonlama işlemleri tüm kumaşlar için 3 tekrar olmak üzere 5-10-15-20-25-30-60-90-180 dakikalık süreler boyunca yapılmıştır. Ozonlama deneyleri oda sıcaklığında ($18\pm 2^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiş, denemeler boyunca pH ve sıcaklık sürekli olarak ölçülmüştür. Kumaşlar ozonlama işlemlerinden sonra bol soğuk su ile 2 dakika boyunca yıkanmıştır.

Ozonlama işlemi boyunca ozon gazı 400 ml/dk akış hızıyla ortama verilmiştir. Ozon üretimi için kullanılan oksijen gazı yaklaşık olarak % 99,5 saflıktadır.

Ayrıca, hidrofilleştirilmiş kumaşlarla mukavemet kaybının daha iyi anlaşılabilmesi için yüksek ozonlama süreleriyle (60-90-180dk) 5 tekrarlı ek bir çalışma yapılmıştır. Pamuklu kumaşlara yapılan bütün denemelerin deney planı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

Ozon verimliliğinin anlaşılabilmesi için denemeler sonunda farklı zamanlarda ozon konsantrasyonu ölçümü yapılmıştır. Ozon konsantrasyonu ölçümü standart iyodometric metoda göre yapılmıştır. (Standard Methods 2350 E, APHA)

Ozon jeneratörü, ozon konsantrasyonu ölçümü için, içerisinde % 2 ve 200 ml potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunan gaz yıkama şişelerine seri olarak bağlanarak ve 3 dakika boyunca 400 ml/dk ozon gazı beslenerek ozon konsantrasyon ölçümünün birinci aşaması gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama olarak gaz yıkama şişelerinden alınan çözeltiler karıştırılıp bir beherde toplanarak ve içerisine nişasta ve 2 N sülfürik asit(H_2SO_4) çözeltisi ilave edilerek 0.1 N sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisiyle titrasyonu yapılmıştır. Bu işlem 3 kere tekrarlanmıştır. Bu titrasyon sonucunda elde edilen değer, denklem (1) de yerine konarak ozon konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$(A * B * N * 24) / T \quad (1)$$

A: 1. Gaz yıkama şişesindeki çözelti miktarı (ml)

B: 2. Gaz yıkama şişesindeki çözelti miktarı (ml)

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

T: Ozonlama süresi (dakika)

2.2.3- Pamuklu Kumaşlara Konvansiyonel Yöntemlerle Yapılan Ağartma Deneyleri

Pamuklu kumaş grupları referans kumaş grubu oluşturma amacıyla standart hidrojen peroksit ağartması yöntemine göre ağartılmışlardır. Her kumaş çeşidinden 3 adet parça ağartılmıştır. Kumaşlar hidrojen peroksit ağartma çözeltisi ile birlikte laboratuvar

tipi boyama makinesinde pH 10-11 aralığında ve flote oranı 1/20 olacak şekilde 90°C sıcaklıkta 60 dakika işlem görmüşlerdir. Kumaşlara işlem sonrasında soğuk durulama yapılmış ve kumaşlar asılarak kurutulmuştur. Ardından beyazlık ölçümleri alınarak ozonlama ile işlem sonucunda elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Hidrojen peroksit ağartması reçetesi aşağıda verilmiştir:

2 g/l Sodyum Hidroksit (Merck) (pH 10-10.5)

2 ml/l Hidrojen Peroksit (% 50)

2 g/l Gemsol NS 30 ıslatıcı (noniyonik)

0.8 g/l Peroksit Stabilizatörü (Gemsan Gemstap 624 Organik stabilizatörü),
90°C, 1 saat.

2.2.4- Pamuklu Kumaş Numuneleri Üzerinde Yapılan Ölçümler

2.2.4.1- Beyazlık Testi

Beyazlık testi için kumaşların Stensby değerleri göz önüne alınmıştır. Kumaş numunelerinin her biri Macbeth MS2020 spektrofotometre (GretagMacbeth LLC, NY, USA) cihazında beyazlık ölçüm programı Optiview-Lite versiyon 1.9 kullanılarak kumaşların üç ayrı noktalarından ölçüm alınarak ortalama sonuçları bilgisayarda hesaplanmış ve Stensby beyazlık sonuçları elde edilmiştir.

2.2.4.2- Mukavemet Testi

Pamuklu kumaşların mukavemet testleri ISO 13934:1999 standardı temel alınarak numune boyutlarına uygun olacak şekilde çeneler arası mesafe 50mm, numune eni 50mm ve çene hızı 100 mm/dak olacak şekilde Instron mukavemet test cihazında çözgü yönünde yapılmıştır. Test sonucunda maksimum yük (Max.Load (kN)) verileri değerlendirilmiştir.

2.2.4.3- Hidrofilite Testi

Pamuklu kumaşlara su damlatılarak damlanın yayılma süresinin saptanması ile yapılan AATCC 79 test metoduna göre hidrofilite testi yapılmıştır.

2.2.4.4- Haşıl Sökme Testi

Kumaşların ozonla ve hidrojen peroksitle işlem görmesinin ardından kumaşlara potasyum iyodür çözeltisi damlatılarak Tegewa skalasındaki değerlere göre sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır.

2.2.4.5- ATR FT-IR Testi

Pamuklu kumaşların belirli bir kısmının ozonun kumaş yüzeyindeki etkisinin araştırılabilmesi amacıyla Manchester Üniversitesi İngiltere’de FT-IR analizleri yapılmış olup sonuçları değerlendirilmiştir.

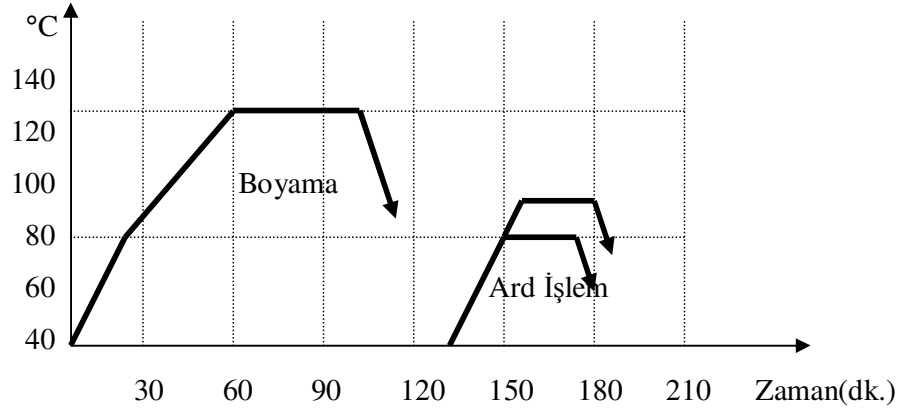
2.2.4.6- SEM Testi

Hem pamuklu kumaşların hem de poliester kumaşların, ozonun kumaşların yüzeylerindeki etkisinin görülebilmesi açısından Taramalı Elektron Mikroskobu’nda (Scanning Electron Microscobe) görüntüleri alınmıştır. Bütün SEM testleri Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi’ndeki Carl Zeiss Evo 40 model taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Kumaşların test edilecek bölümleri elektriği iletecek biçimde altın-palladyum gibi ağır metallere oluşan bir bileşimle ince bir katman oluşacak kadar kaplanarak SEM testine hazırlanmıştır. Testler 20 kV luk voltaj kullanılarak yapılmıştır.

2.2.5- Poliester Kumaşların Hazırlanması, Boyanması ve Deneyler

Poliester kumaşlar, yaklaşık olarak 8-14 cm boyutlarında kesilerek öncelikli olarak boyama işlemine tabi tutulmuş, daha sonra kumaşların renk ölçümü yapılmış, son olarak kumaşlar 4-10 cmlik ve standart mukavemet testi boyutlarına uygun olarak parçalara ayrılmıştır.

2.2.5.1- Poliester Kumaşların Boyanması



Şekil 2.3. Poliesterin Asidik Boyama Döngüsü (Eren, 2004)

Asidik ortamda boyama için ilk önce yardımcı kimyasallar ve daha sonra boyarmadde suya ilave edilip karıştırıldıktan sonra yukarıdaki grafiğe göre boyama ve redüktif yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bütün boyamalarda su sertliğinin olası etkilerini önlemek amacıyla saf su kullanılmıştır.

Poliesterin dispers boyanması için boyama reçetesi:

% 2 Dispers Boyarmadde

1 ml/l Dispergator (Anyonik, CHT Kimya, Türkiye)

pH 4 boya banyosu için asetik asit.

2.2.5.2- Poliester Kumaşlar Üzerine Yapılan Deneyler

○ Dispers Boyamalar Sonrası Ard İşlem Deneyleri

• Hidrosülfitle Yapılan Redüktif Ard Yıkama Yöntemi

Poliester kumaşların asidik dispers boyamalarının ardından konvansiyonel olarak çoğunlukla kullanılan redüktif yıkama referans grubu olarak bir grup poliester kumaşa uygulanmıştır.

Poliester kumaşların konvansiyonel ard yıkaması için kullanılan redüktif yıkama reçetesi;

2 g/l sodyum hidroksit, 2 g/l hidrosülfid olup, işlem süresi 20 dakika, işlem sıcaklığı ise 80°C olarak ayarlanmıştır. Redüktif ard yıkama işleminden sonra kumaşlar önce kaynar sıcaklıktaki suyla daha sonra soğuk suyla durulanmıştır.

• Ozonlama Yöntemiyle Yapılan Ard İşlem Yöntemi

Kumaşlar ozonlama işleminden önce, banyoda ıslatılarak, belirli bir süre sıkma yapıldıktan sonra nemli olacak şekilde ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Kumaş üzerindeki nemin ölçümü ise işlem öncesinde ve sonrasında kuru ve ıslak ağırlıkların ölçülüp hesaplanması ile yapılmıştır. Ozonlama işlemi sırasında kumaşların ortalama nemi %48,6 olarak ölçülmüştür.

Kumaşlar 1-3-5 dakika boyunca oda sıcaklığında üçer tekrarlı olmak üzere ozon gazına tabi tutulmuşlardır. Bu işlem için özel bir deney düzeneği oluşturulmuştur. 24*16*22 cm boyutlarındaki tek yüzü açık tahta sunta bloklar arasına yerleştirilen kumaş içerisinden altta konumlanan difüzerden ozon gazı gönderilmesi ve kumaşın içinden gazın geçişinin zorlanması temeline dayanan yöntemle kumaşların tek yüzleri ozonlanmıştır.(Şekil 2.4, Şekil 2.5, Şekil 2.6) Poliester kumaşların ozonla ard işlem deney planlaması Şekil 2.7'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Polyester Kumaşların Ozonlama Düzeneği



Şekil 2.6. Polyester Kumaşların Ozonlama Düzeneği: Kutunun Orta Alt Noktasında Ozon Difüzeri



Şekil 2.7. Polyester Kumaşların Ozonlama Düzeneği: Bloklar

2.2.6- Poliester Kumaş Numuneleri Üzerinde Yapılan Ölçümler

3.2.6.1- Renk Ölçümleri

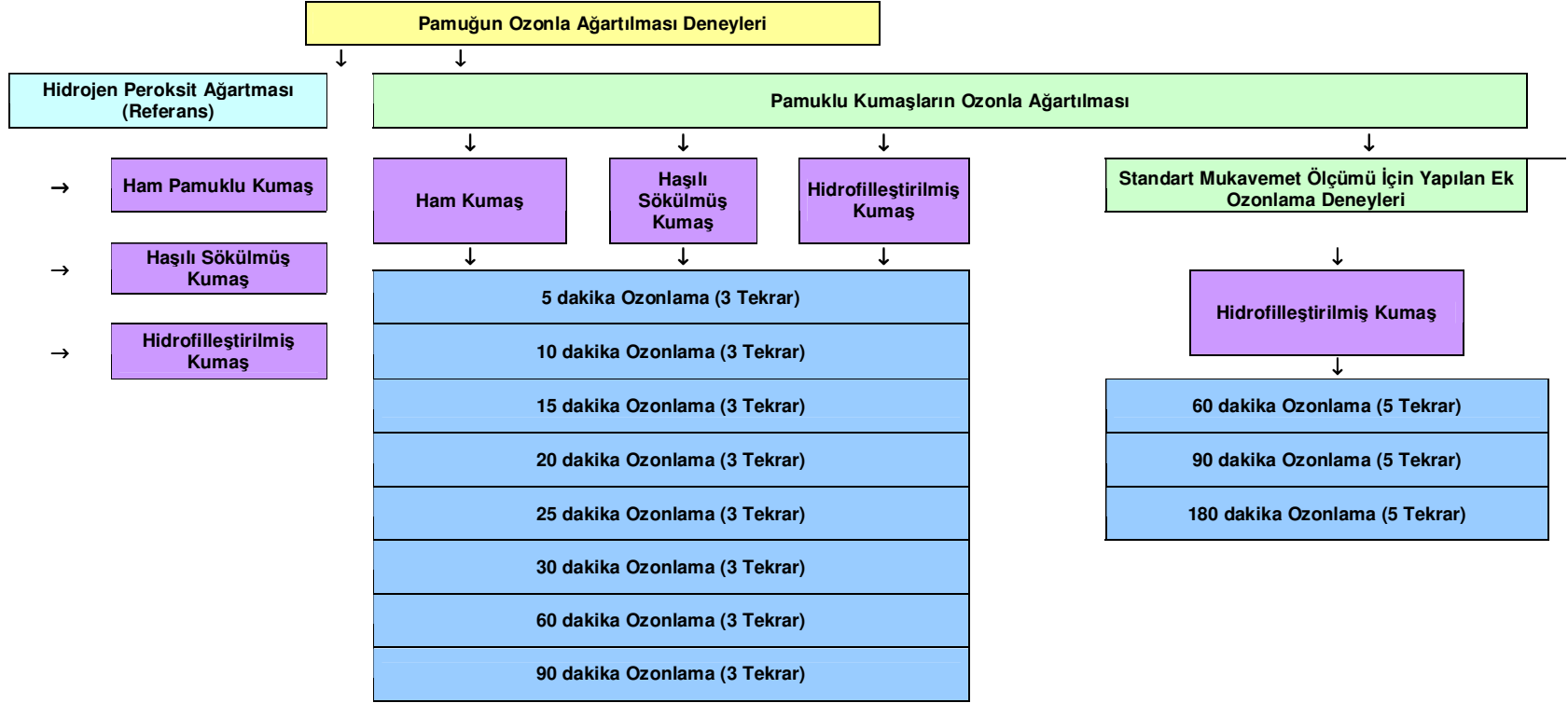
Bütün kumaşlar Konica Minolta CM3600D model spektrofotometrede üç tekrarlı olarak ölçülmüş, ozonlanan kumaşların her iki yüzü de renk farklılığı olabileceği için ayrı ayrı ölçülerek farklı bir tablo oluşturularak karşılaştırma yapılmıştır.

3.2.6.2- Yıkama Haslığı Testleri

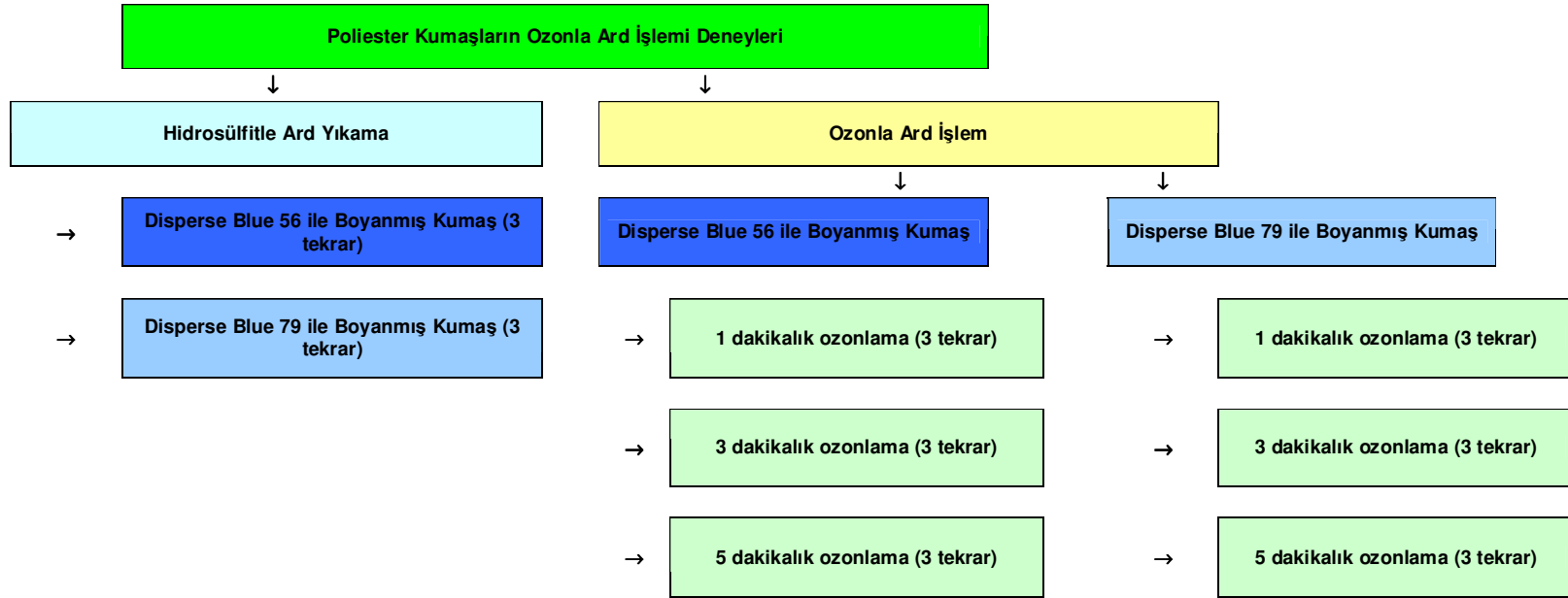
Yıkama haslığı testleri ISO 105: C06 C02 metoduna göre yapılmıştır. Bu metot oldukça ağır şartları olan bir metottur. (60 °C, 4 g/l ECE deterjan, 1g/l sodyum perborat, 25 bilye ile 50 ml çözelti içerisinde 30 dakika muamele) Değerlendirmeler lekelenme için gri skala ile yapılmıştır. Yıkama haslığı testlerinin ardından lekelenen multifiber kumaşlar Konica Minolta CM3600D model spektrofotometrede ölçülerek sonuçlar elde edilmiştir.

3.2.6.3- Mukavemet Testi

Poliester kumaşların mukavemet testleri ISO 13934:1999 metoduna göre Instron mukavemet test cihazında çözüğü yönünde yapılmıştır. Numune eni 50mm., çeneler arası mesafe 200mm ve çene hızı 100 mm/dak.'dır. Test sonucunda maksimum yük (Max Load (kN)) verileri değerlendirilmiştir.



Şekil 2.4. Pamuklu Kumaşların Ozonla Ağartılması Çalışmasının Deney Planlaması



Şekil 2.8. Poliester Kumaşların Ozonla Ard İşlemi Çalışmasının Dene Planlaması

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

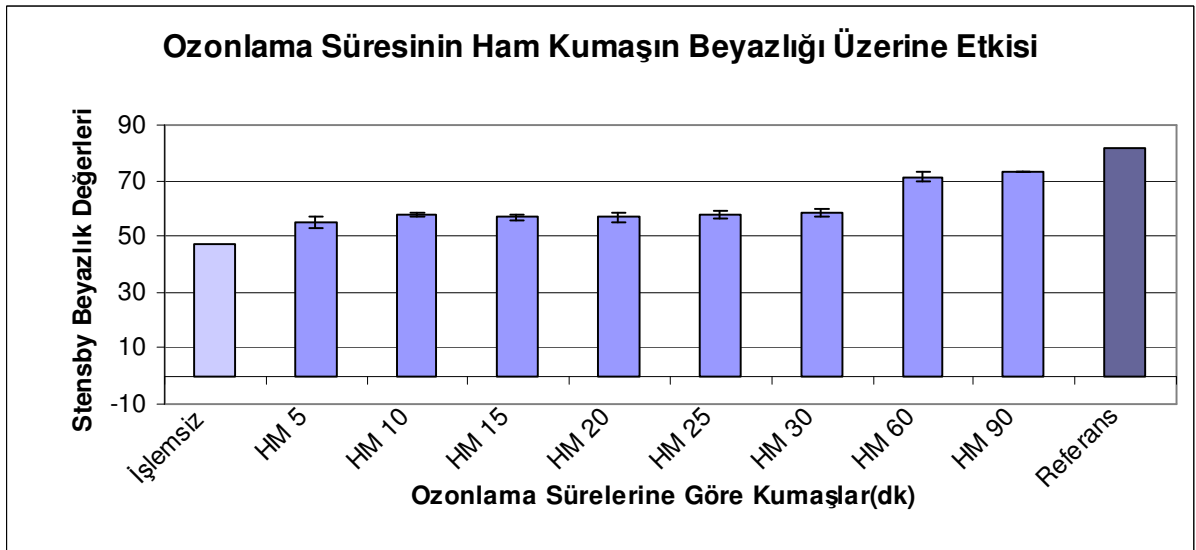
3.1- Pamuklu Kumaşlarla Yapılan Testlerin Sonuçları

3.1.1- Ozonlama Süresinin Beyazlık Üzerindeki Etkisi

3.1.1.1- Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Beyazlığı Üzerindeki Etkisi

Ham pamuklu kumaşların ozonlama işlem süreleri ve beyazlık sonuç değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Ozonlama süresinin etkisiyle ham kumaşın beyazlığının değişimi ise Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



HM: Ham Kumaş, Ozonlama Süreleri: 5-10-15-20-25-30-60-90, Referans: Peroksit ağartması yapılmış ham kumaş.

Şekil 3.1. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi

Grafikten de görüldüğü üzere, ozonlama süresinin artırılmasıyla ham kumaşın beyazlığının arttığı belirlenmiştir. Fakat yeterli olan Stensby beyazlık indeksine yani referans beyazlık derecelerine ulaşamamıştır. Referans beyazlık değerlerine ulaşılabilmesi için daha uzun ozonlama süreleri gerektiği düşünülmektedir. İstenen beyazlık değerlerine ulaşamamasının nedeni, ham kumaş üzerinde bulunan çeşitli safsızlıklar (haşıl maddesi, pamukta doğal olarak bulunan kirlilik, vb.) olduğu düşünülmüştür. Ozonun öncelikli olarak bu safsızlıklara etki ettiği ve pamuğa renk veren maddelerin temizlenmesinde ozon miktarının yetersiz kaldığı düşünülmüştür.

Prabaharan ve diğ.(2000, 2001, 2002) pamuk ağartmasında ozon gazının etkinliğini araştırdıkları çalışmalarda, ozon uygulama süresinin uzatılmasıyla beyazlık değerlerinde artış olduğunu vurgulamışlar, kumaşlarda ozonlama ile kabul edilebilir sonuçlara ulaşıldığını bildirmişlerdir.

Perinçek ve diğ. (2007a), Pamuklu kumaşlarla ozon kullanarak yaptıkları bir çalışmada % 60 nemli kumaşların ozonlama sürelerinin artırılmasıyla istenilen beyazlık değerlerine ulaşabileceğini ifade etmişlerdir.

Eren, Anış ve diğ., (2007b, 2008, 2009a) yaptıkları çalışmalarda ozon kullanımının pamuklu mamuller üzerinde uygulanma olanağını araştırmışlar ve pamuğun ozonlama işlemiyle ağartılabileceğini gösteren sonuçlar elde etmişlerdir.

Çizelge 3.1. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi

	Kod	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Stensby	Berger	Brightness	Ozonlama Süresi
Ham Kumaş Denemeleri	HM1A	84.072	1.673	12.519	-7.502	1.406	9.468	12.161	52.514	13.304	52.046	5 dak ozonlama
	HM1B	86.27	1.044	10.834	-5.303	0.776	7.783	9.45	57.115	22.721	57.478	
	HM1C	85.596	1.246	11.586	-5.977	0.979	8.535	10.466	55.132	18.843	55.527	
	HM2A	86.872	0.886	10.919	-4.701	0.618	7.868	9.186	57.087	23.334	58.474	10 dak ozonlama
	HM2B	87.025	0.92	10.878	-4/548	0.652	7.828	9.076	57.451	23/598	58.77	
	HM2C	87.211	0.803	10.432	-4.362	0.535	7.38	8.59	58.426	25.747	59.585	
	HM3A	87.173	0.747	10.645	-4.4	0.479	7.594	8.79	57.685	24.971	59.29	15 dak ozonlama
	HM3B	86.149	1.079	11.341	-5.424	0.811	8.29	9.94	55.833	20.614	56.742	
	HM3C	86.903	0.754	10.848	-4.67	0.486	7.797	9.102	56.909	23.871	58.608	
	HM4A	87.358	0.762	10.207	-4.216	0.495	7.156	8.32	59.031	26.868	60.079	20 dak ozonlama
	HM4B	87.536	0.489	11.226	-4.037	0.221	8.175	9.12	55.867	23/581	59.413	
	HM4C	86.648	0.789	11.325	-4.925	0.521	8.274	9.643	55.556	21.706	57.676	
	HM5A	87.408	0.464	10.909	-4.166	0.196	7.858	8.897	56.446	24.713	59.484	25 dak ozonlama
	HM5B	87.858	0.498	9.875	-3.715	0.231	6.824	7.773	59.639	29.25	61.354	
	HM5C	87.313	0.574	10.61	-4.26	0.307	7.559	8.682	57.418	25.573	59.613	
	HM6A	87.047	0.533	10.556	-4/526	0.265	7.505	8.768	57.147	25.548	59.192	30 dak ozonlama
	HM6B	87.929	0.325	10.396	-3.644	0.057	7.344	8.199	57.889	27.582	60.981	
	HM6C	88.154	0.366	9.383	-3.419	0.099	6.332	7.197	60.825	31.822	62.42	
	HM2AT	85.401	0.85	11.357	-6.172	0.582	8.306	10.365	54.333	20.171	55.479	10 dak ozonlama
	HM2BT	86.804	0.591	10.49	-4.769	0.324	7.439	8.843	57.228	25.423	58.84	
	HM2CT	83.998	1.447	13.604	-7.575	1.179	10.553	13.044	49.197	9.792	51.004	
	HM2ATY	85.923	0.881	11.835	-5.565	0.614	8.784	10.462	53.803	18.871	55.885	10 dak ozonlama
	HM2BTY	85.256	1.09	12.077	-6.317	0.822	9.026	11.048	53.123	16.965	54.497	
	HM2CTY	85.229	1.09	11.881	-6.344	0.823	8.83	10.904	53/572	17.658	54.625	
	HM7A	90.272	-0.328	4.712	-1.301	-0.595	1.661	2.192	73/518	56.036	71.685	60 dak ozonlama
	HM7B	89.711	-0.172	5.755	-1.862	-0.439	2.704	3.312	70.505	50.225	69.365	
	HM7C	89.634	-0.205	6.04	-1.939	-0.473	2.989	3/595	69.551	48.928	68.889	
	HM8A	90.52	-0.24	8.032	-1.053	-0.508	1.981	2.3	73.196	54.894	71.819	90 dak ozonlama
	HM8B	90.367	-0.242	5.081	-1.206	-0.51	2.03	2.416	72.877	54.415	71.463	
	HM8C	90.344	-0.313	4.902	-1.23	-0.581	1.851	2.297	73.126	55.296	71.605	
HAM	82.522	1.954	14.256	-9.051	1.687	11.205	14/502	47.642	5.632	47.973	İşlemsiz Kumaş	
HMP1	91.296	-0.103	3.963					77.45	60.837	74.75	Peroksit Ağartması	
HMP2std	91.573	0.268	3.051					81.423	64.839	76.405		
HMP3	91.546	-0.158	3.769					78.12	62.297	75.526		

Kumaş: Ham Kumaş, **HM:** Ham Kumaş, **HMP1,2,3:** Peroksit ağartması yapılmış ham kumaş.

HMA: 1. deneme, **HMB:** 2.deneme, **HMC:** 3.deneme, **HM2AT:** Ham kumaş 10 dakikalık ozonlama tekrar,

HM2ATY: Ham kumaş 10 dakikalık ozonlama 2.tekrar,

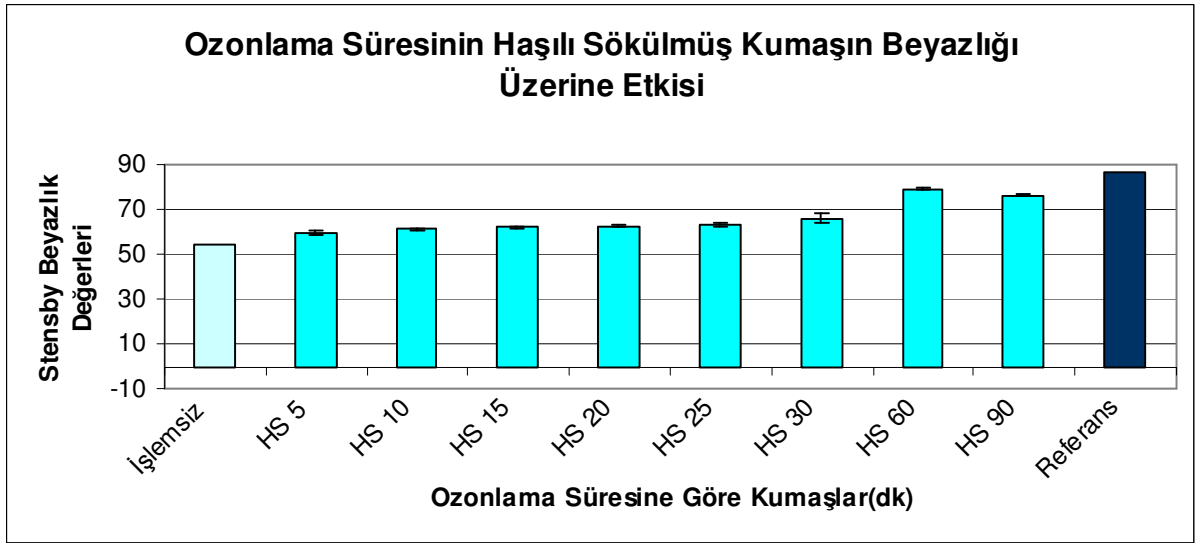
1: 5 dk ozonlama, **2:** 20 dk ozonlama, **3:** 15 dk ozonlama, **4:** 20 dk ozonlama, **5:** 25 dk ozonlama, **6:** 30 dk ozonlama, **7:** 60 dk ozonlama, **8:** 90 dk ozonlama.

Flotte Oranı: 1/20

3.1.1.2- Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Beyazlığı Üzerindeki Etkisi

Haşılı sökülmüş pamuklu kumaşların ozonlama işlem süreleri ve beyazlık sonuç değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Ozonlama süresinin etkisiyle ham kumaşın beyazlığının değişimi ise Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



HS: Haşılı Sökülmüş Kumaş, **Ozonlama Süreleri:** 5-10-15-20-25-30-60-90, **Referans:** Peroksit ağartması yapılmış haşılı sökülmüş kumaş.

Şekil 3.2. Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi

Ham kumaş denemelerinin sonuçlarında olduğu gibi, haşılı sökülmüş kumaşların beyazlık sonuçlarında da ozonlama süresinin artırılmasıyla beyazlık değerlerinin arttığı görülmektedir. Fakat yine de bu artış referans kumaş beyazlık değerlerine oranla yeterli olmamıştır. Hatta 90 dakikalık ozonlama işleminde beyazlık değerlerinde düşme bile olmuştur. Bu durumun nedeninin kumaşın ozonun yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle gerektiğinden fazla oksitlenmesi ve kumaş yüzeyinde sarı renk veren uç grupların ortaya çıkması olarak düşünülmüştür. Bu duruma göre haşılı sökülmüş kumaşların en iyi beyazlık

sonuçları 60 dakikalık ozonlama sonucunda alındığı belirlenmiştir. Referans değerlere göre yeterli olmayan beyazlık sonuçlarının ham kumaşlarda düşünülen aynı nedenden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çizelge 3.2. Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi

Kod	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Stensby	Berger	Brightness	Ozonlama Süresi
HS1B	87.67	0.676	9.609	-5.165	0.623	7.951	9.501	60.631	29.754	61.285	
HS1C	86.653	0.756	10.004	-6.181	0.702	8.346	10.409	58.76	26.839	59.009	
HS2A	87.792	0.642	9.602	-5.042	0.588	7.944	9.428	60.681	29.995	61.515	10 dak ozonlama
HS2B	87.756	0.649	9.468	-5.078	0.595	7.81	9.334	61.004	30.474	61.57	
HS2C	87.494	0.74	9.368	-5.341	0.686	7.71	9.404	61.238	30.379	61.173	
HS3A	88.632	0.285	9.058	-4.203	0.231	7.4	8.513	61.945	33.911	63.693	15 dak ozonlama
HS3B	88.318	0.385	9.095	-4/516	0.331	7.436	8.707	61.802	33.166	63.029	
HS3C	88.291	0.485	9.279	-4/543	0.431	7.621	8.883	61.594	32.207	62.773	
HS4A	89.009	0.194	8.635	-3.826	0.14	6.977	7.958	63.186	36.319	64.853	20 dak ozonlama
HS4B	89.015	0.138	8.974	-3.82	0.084	7.316	8.254	62.15	35.034	64/509	
HS4C	89.197	0.078	9.104	-3.637	0.024	7.446	8.287	61.841	34.856	64.743	
HS5A	88.403	0.249	8.185	-4.432	0.195	6.527	7.892	63.842	37.228	64.159	25 dak ozonlama
HS5B	89.047	0.176	8.536	-3.787	0.122	6.877	7.852	63.435	36.818	65.035	
HS5C	89.043	0.137	9.288	-3.791	0.084	7.63	8.521	61.372	33.784	64.242	
HS6A	89.199	0.138	8.58	-3.631	0.084	6.922	7.819	63.375	36.913	65.284	30 dak ozonlama
HS6B	89.245	0.096	8.957	-3/59	0.042	7.3	8.135	62.324	35.492	64.974	
HS6C	89.13	0.106	9.244	-3.704	0.052	7.586	8.442	61.49	34.139	64.453	
HS6AT	89.545	0.222	6.917	-3.289	0.169	5.258	6.205	68.379	44.251	67.731	30 dak ozonlama
HS6BT	88.123	0.646	8.617	-4.712	0.592	6.959	8.425	63/58	34.373	63.132	
HS6CT	88.903	0.295	7.714	-3.931	0.241	6.056	7.224	65.766	39.802	65.616	
HS7A	91.773	-0.359	3.269	-1.062	-0.413	1.611	1.973	79.182	65.418	76.489	60 dak ozonlama
HS7B	91.648	-0.357	3.361	-1.186	-0.41	1.703	2.115	78.786	64.748	76.13	
HS7C	91.852	-0.367	3.233	-0.982	-0.421	1.575	1.903	79.356	65.758	76.705	
HS8A	91.534	-0.362	4.4	-1.301	-0.416	2.742	3.063	75.754	59.784	74.669	90 dak ozonlama
HS8B	91.626	-0.366	4.218	-1.208	-0.42	2.56	2.862	76.352	60.79	75.076	
HS8C	91.579	-0.348	4.064	-1.255	-0.402	2.406	2.743	76.775	61.373	75.152	
HS	84.103	1.891	11.939	-8.732	1.837	10.28	13.613	54/574	15.041	52.615	İşlemsiz Kumaş
HSP1(std)	92.834	0.054	1.658					86.26	74.377	80.737	Peroksit Ağartması
HSP2	92.347	0.03	2.011					84/504	71.767	79.229	
HSP3	92.754	-0.119	1.876					85.02	73/501	80.296	

Kumaş: Haşılı Sökülmüş Kumaş **HS:** Haşılı Sökülmüş Kumaş, **HSP1,2,3:** Peroksit ağartması yapılmış haşılı sökülmüş kumaş. **HSA:** 1. deneme, **HSB:** 2.deneme, **HSC:** 3.deneme, **HS2AT:** Haşılı sökülmüş kumaş 10 dakikalık ozonlama tekrar, **1:** 5 dk ozonlama, **2:** 20 dk ozonlama, **3:** 15 dk ozonlama, **4:** 20 dk ozonlama, **5:** 25 dk ozonlama, **6:** 30 dk ozonlama, **7:** 60 dk ozonlama, **8:** 90 dk ozonlama.

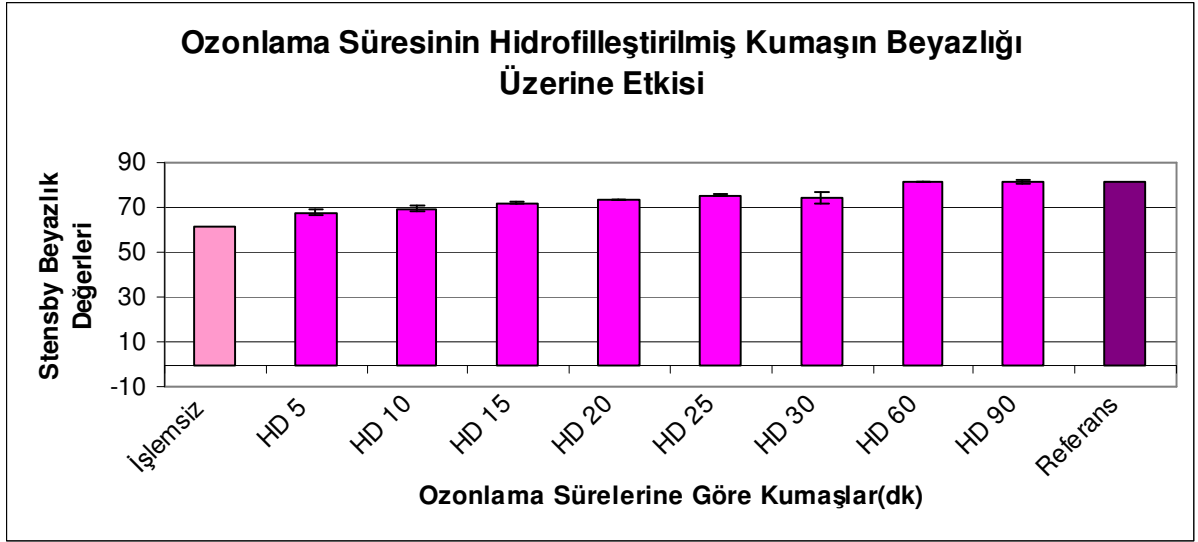
Flotte Oranı: 1/20

Kumaş Ağırlığı: 2,5 g

3.1.1.3- Ozonlama Süresinin Hidrofilleştirilmiş Pamuklu Kumaşların Beyazlığı Üzerindeki Etkisi

Hidrofilleştirilmiş pamuklu kumaşların ozonlama işlem süreleri ve beyazlık sonuç değerleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Ozonlama süresinin etkisiyle hidrofilleştirilmiş kumaşın beyazlığının değişimi ise Şekil 3.3 de gösterilmiştir.



HD: Hidrofilleştirilmiş Kumaş, **Ozonlama Süreleri:** 5-10-15-20-25-30-60-90, **Referans:** Peroksit ağartması yapılmış hidrofilleştirilmiş kumaş

Şekil 3.3. Ozonlama Süresinin Hidrofilleştirilmiş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi

Şekil 3.3 ten de görüldüğü gibi, ozonlama işlemiyle hidrofilleştirilmiş kumaşların beyazlık değerlerinin referans kumaş beyazlık değerlerine ulaşılmıştır. 60 ve 90 dakikalık ozonlama süreleriyle hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşların beyazlık değerlerinden yüksek beyazlık değerleri elde edilmiştir. 90 dakikalık ozonlama süresi sonucunda elde edilen beyazlık değeri 81,274, 60 dakikalık ozonlama süresi sonucunda elde edilen beyazlık değeri 81,501 ve hidrojen peroksit ağartması 81,098 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre

ozonlama işlemi ile elde edilen en iyi beyazlık değerleri hidrofilleştirilmiş kumaşlarda alınmıştır. Bunun nedeninin de pamuk üzerindeki safsızlıkların önceden yapılmış hidrofilleştirme işlemi ile giderilmiş olması ve ozonun sadece selüloza etki ederek beyazlatmanın sağlanmış olması olarak düşünülmüştür.

Çizelge 3.3. Ozonlama Süresinin Hidrofilleştirilmiş Kumaşın Beyazlığı Üzerine Etkisi

Kod	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Stensby	Berger	Brightness	Ozonlama Süresi
HD1A	89.278	0.279	7.749	-2.14	-0.006	4.629	5.099	66.051	40.233	66.308	5 dak ozonlama
HD1B	90.26	0.041	6.805	-1.158	-0.245	3.685	3.871	68.952	46.181	69.307	
HD1C	89.934	0.128	7.188	-1.484	-0.158	4.067	4.333	67.823	43.868	68.223	
HD2A	90.655	-0.102	6.128	-0.763	-0.388	3.007	3.127	70.797	50.038	70.866	10 dak ozonlama
HD2B	89.867	0.129	7.281	-1.533	-0.157	4.161	4.443	67.502	43.366	67.984	
HD2C	90.528	-0.049	6.433	-0.891	-0.334	3.313	3.447	69.987	48.392	70.264	
HD3A	90.82	-0.176	5.831	-0.598	-0.462	2.711	2.815	71.565	51.756	71.541	15 dak ozonlama
HD3B	91.161	-0.283	5.375	-0.257	-0.568	2.256	2.34	72.881	54/567	72.789	
HD3C	90.989	-0.238	5.808	-0.43	-0.523	2.687	2.771	71.642	52.263	71.938	
HD4A	91.38	-0.256	5.319	-0.038	-0.542	2.199	2.265	73.369	55.155	73.298	20 dak ozonlama
HD4B	91.303	-0.257	5.291	-0.116	-0.542	2.171	2.241	73.353	55.143	73.169	
HD4C	91.504	-0.318	5.097	0.086	-0.603	1.977	2.069	73.937	56.49	73.816	
HD5A	91.546	-0.281	4/542	0.128	-0.567	1.422	1.536	75.618	59.009	74/545	25 dak ozonlama
HD5B	91.515	-0.21	4.837	0.097	-0.496	1.717	1.79	74.982	59.479	74.128	
HD5C	91.518	-0.227	4.454	0.1	-0.513	1.334	1.433	75.987	59.253	74/569	
HD6A	91.191	-0.225	4.939	-0.227	-0.511	1.819	1.903	74.277	56.466	73.322	30 dak ozonlama
HD6B	91.487	-0.267	4.903	0.069	-0.552	1.783	1.868	74.6	57.239	73.999	
HD6C	91.322	-0.261	5.146	-0.096	-0.547	2.026	2.101	73.757	55.837	73.378	
HD7A	92.143	-0.323	2.741	0.725	-0.608	-0.379	1.019	81.218	68.54	77.893	60 dak ozonlama
HD7B	92.405	-0.365	2.667	0.987	-0.651	-0.453	1.266	81.617	69.502	78.558	
HD7C	92.301	-0.343	2.627	0.882	-0.628	-0.493	1.19	81.669	69.433	78.372	
HD8A	92.309	-0.297	2.711	0.891	-0.583	-0.409	1.141	81.579	68.971	78.3	90 dak ozonlama
HD8B	92.354	-0.264	2.742	0.936	-0.549	-0.378	1.149	81.647	68.849	78.351	
HD8C	92.23	-0.333	2.988	0.812	-0.618	-0.132	1.029	80.598	67.578	77.806	
HD	88.044	0.782	9.791	-3.374	0.496	6.671	7.492	60.888	29.304	61.779	İşlemsiz Kumaş
HDP1	91.862	-0.066	3/567					79.334	63.656	76.37	Peroksit Ağartması
HDP2	91.123	0.128	3.8					78.383	60.816	74/514	
HDP3(std)	91.418	-0.286	3.12					81.098	64.186	75.933	

Kumaş: Hidrofilleştirilmiş **HD:** Hidrofilleştirilmiş Kumaş, **HDP1,2,3:** Peroksit ağartması yapılmış hidrofilleştirilmiş kumaş.

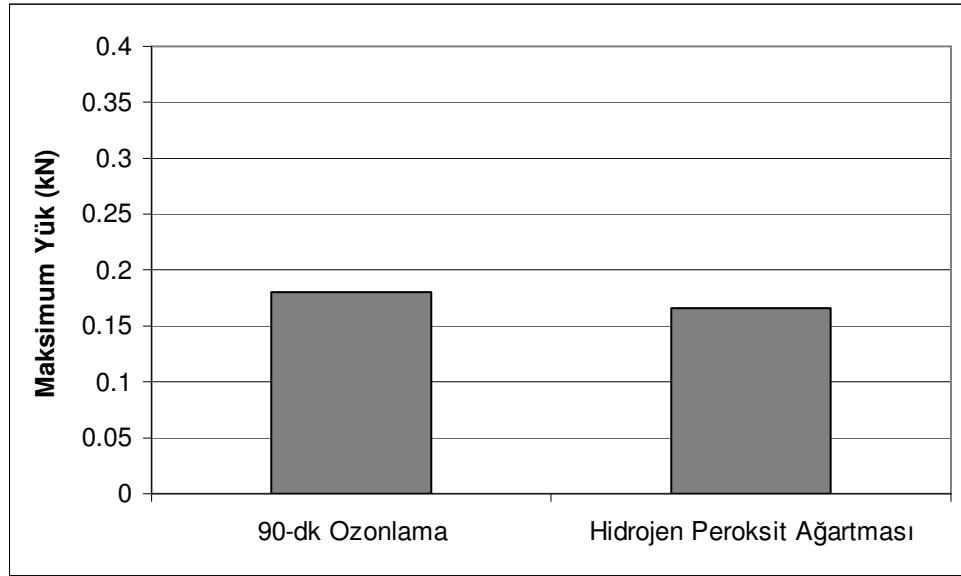
HDA: 1. deneme, **HDB:** 2.deneme, **HDC:** 3.deneme, **HD6AT:** Hidrofilleştirilmiş kumaş 30 dakikalık ozonlama tekrar,

HD6TT: Hidrofilleştirilmiş kumaş 30 dakikalık ozonlama 2.tekrar, **HD6CSon:** Hidrofilleştirilmiş kumaş 30 dakikalık ozonlama 3.tekrar, **1:** 5 dk ozonlama, **2:** 20 dk ozonlama, **3:** 15 dk ozonlama, **4:** 20 dk ozonlama, **5:** 25 dk ozonlama, **6:** 30 dk ozonlama, **7:** 60 dk ozonlama, **8:** 90 dk ozonlama.

Flotte Oranı: 1/20

3.1.2- Ozonlama Süresinin Mukavemet Üzerindeki Etkisi

90 dakikalık ozonlanan kumaşların beyazlık değerleri istenilen değerlere ulaştığından sadece bu kumaşların mukavemet değerlerinin konvansiyonel değerlerle karşılaştırılması yapılmıştır. 90 dakikalık ozonlanan hidrofilleştirilmiş kumaşların mukavemet grafiği Şekil 3.4 de, hidrofilleştirilmiş kumaşların maksimum yük değerleri Çizelge 3.4 de verilmiştir. Sonuçlar maksimum yük (kN) değerleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.4. 90 Dakikalık Ozonlamanın Hidrofilleştirilmiş Kumaşların Mukavemeti Üzerine Etkisi

Grafikten de görüldüğü üzere, pamuklu kumaşların mukavemet değerlerinde ozonlama sonucunda hidrojen peroksit ağartmasıyla elde edilen mukavemet değerlerinden daha iyi sonuçlar alınmıştır. Yani konvansiyonel yöntemler sonucunda olan mukavemet kaybı, en yüksek süreli ozonlama işlemi sonucundan daha az olmuştur.

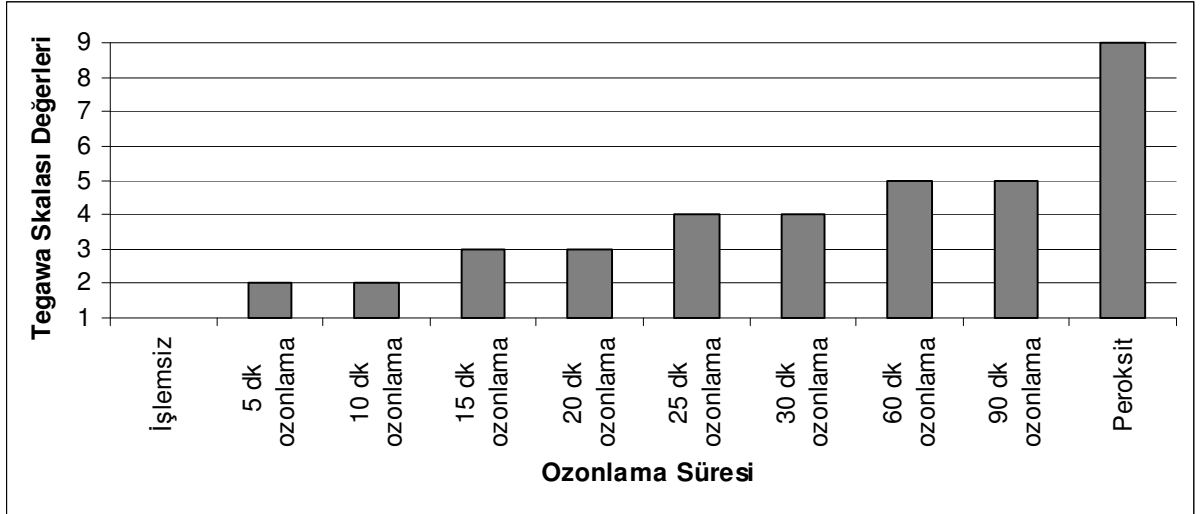
Çizelge 3.4. Ozonlama Süresinin 90 dakika Ozonlanan Hidrofilleştirilmiş Pamuklu Kumaşların Maksimum Yük Değerleri Üzerindeki Etkisi

Maksimum Yük Değerleri(kN)			
Hidrofilleştirilmiş Kumaşlar	1	2	
HDP	0.3181		Peroksit Ağartması
HD 5	0.3772	0.3777	5 dakika ozonlama
HD 10	0.3784		10 dakika ozonlama
HD 15	0.3932		15 dakika ozonlama
HD 20	0.3354	0.2769	20 dakika ozonlama
HD 25	0.3601	0.3201	25 dakika ozonlama
HD 30	0.393	0.3078	30 dakika ozonlama
HD 60	0.3485	0.3635	60 dakika ozonlama
HD 90	0.343		90 dakika ozonlama
HAM	0.4117		İşlemsiz

Kumaş: Hidrofilleştirilmiş **HD:** Hidrofilleştirilmiş Kumaş,
HDP1,2,3: Peroksit ağartması yapılmış hidrofilleştirilmiş kumaş.
Deney: Mukavemet Testi

3.1.3- Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Haşıl Sökülme Derecesi Üzerindeki Etkisi

Ham kumaşların ozonlama süreleri ve Tegawa skalasına göre haşıl testi sonuçları Çizelge 3.5 de verilmiştir. Ozonlama işlemleri sonucundaki haşıl uzaklaştırma sonuçları Şekil 3.5 de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Haşıl Sökülme Derecesine Etkisi

Grafik sonuçlarına göre, ozonlama süresinin artırılmasıyla haşıl uzaklaştırma derecesinin de artmakta olduğu görülmektedir. En uzun ozonlama seviyelerinde (60 ve 90 dak) reaktif boyanacak kumaşlarda kabul edilebilir (5-6 Tegawa Skala) haşıl uzaklaştırma değerlerine ulaşılmıştır. (400 ml/l gaz akış oranı ve $5,7 \pm 1,4$ mg/min ozon konsantrasyonu ve oda sıcaklığı)

Hidrojen peroksit ağartmasının sonucunda elde edilen yüksek haşıl sökölme derecelerine erişilememiş olsa da ozonun haşıl uzaklaştırma özelliği ozon proseslerinin optimizasyonu, ozonun konvansiyonel haşıl uzaklaştırma prosesleri ile kombine edilmesi haşıl uzaklaştırma dereceleri yükseltilebilir.

Ayrıca haşıl sökme işlemi gibi temizleme işlemleri gerektirmeyen pamuklu örme kumaşların ağartma işlemlerinde konvansiyonel metotlar yerine ozonlama yöntemlerinin kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.5. Ozonlama Süresinin Ham Kumaşın Haşıl Sökölme Derecesine Etkisi

		1.deneme	2.deneme	3.deneme
HAM	İşlemsiz	1	1	1
HM 5	5 dak ozonlama	2	2	2
HM 10	10 dak ozonlama	2	2	3
HM 15	15 dak ozonlama	3	3	3
HM 20	20 dak ozonlama	3	3	4
HM 25	25 dak ozonlama	3	4	4
HM 30	30 dak ozonlama	3	4	4
HM 60	60 dak ozonlama	5	4	4
HM 90	90 dak ozonlama	4	5	4
HM P	Hidrojen Peroksit Ağ.	9	9	9

Kumaş: Ham, **HM:** Ham Kumaş, **HMP:** Peroksit ağartması yapılmış ham kumaş

Deney: Haşıl Sökme Testi

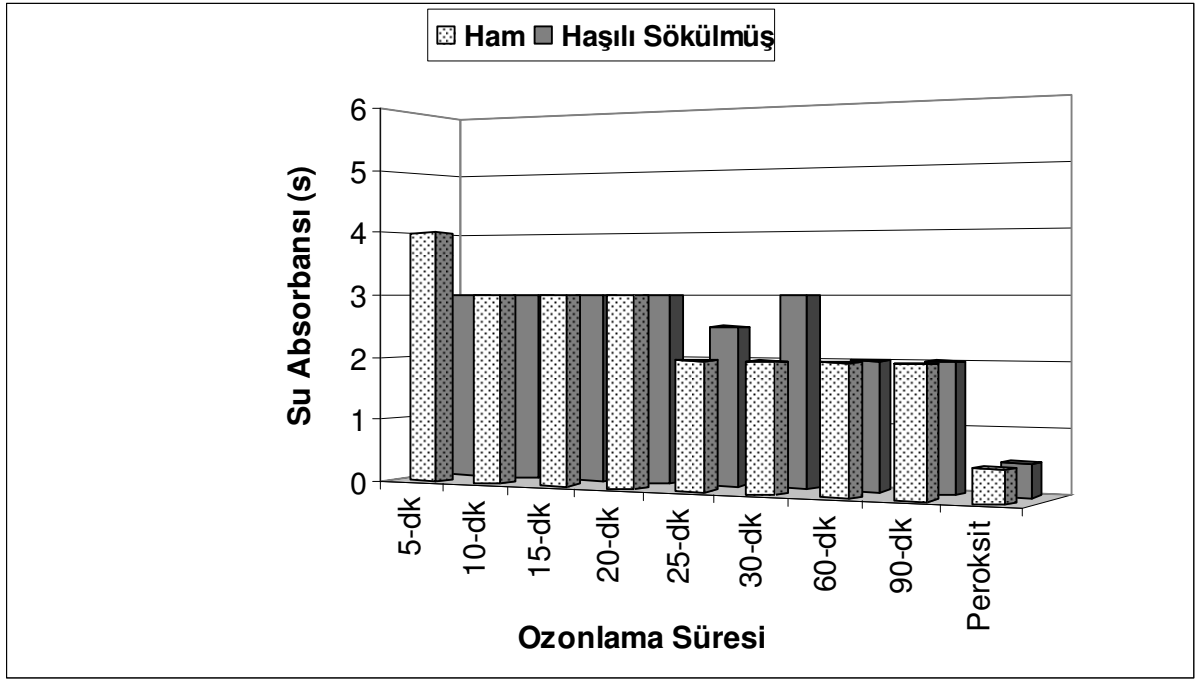
3.1.4- Ozonlama Süresinin Ham ve Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi

Ozonlanan ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış ham ve haşılı sökülmüş kumaşların değerleri Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7 da, hidrofilite sonuçlarının grafiği de Şekil 3.6 de verilmiştir.

Ozonlama işlemiyle ham ve haşılı kumaşlarda istenen hidrofilite değerlerine ulaşamamasına rağmen, ozonlama süresinin artırılmasıyla kumaşların hidrofilite değerlerinde iyileşme gözlenmiştir. Bu artışın sebebinin pamuklu kumaş üzerinde bulunan haşıl ve doğal vaks gibi hidrofob kirliliklerin ozonlama ile parçalanabilmesi olarak düşünülmüştür.

Ham ve haşılı sökülmüş kumaş örneklerinden hidrojen peroksit ağartması sonucu beklenen en iyi hidrofilite değerlerinin alınması, pamukta bulunan hidrofob kirliliklerin alkali ve sıcak bir banyoda daha iyi uzaklaştığından ileri gelmektedir.

Pharabraham ve diğ. 2000, pamuklu kumaşlarla gerçekleştirdikleri çalışmada ozonladıkları kumaşlarda haşıl uzaklaştırılma etkinliğine baktıklarında, konvansiyonel yöntemlerle yapılan deneme sonuçlarına nazaran daha düşük sonuçlar elde ettiklerini fakat ozonlanan kumaşların hidrofilite değerlerinin kabul edilebilir olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 3.6. Ozonlama Süresinin Ham ve Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi

Çizelge 3.6. Ozonlama Süresinin Haşılı Sökülmüş Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi

Kod	Haşılı Sökülmüş K.	1.deneme	2.deneme
HS 5	5 dak ozonlama	2	3
HS 10	10 dak ozonlama	3	3
HS 15	15 dak ozonlama	3	3
HS 20	20 dak ozonlama	3	3
HS 25	25 dak ozonlama	2	3
HS 30	30 dak ozonlama	3	4
HS 60	60 dak ozonlama	5	2
HS 90	90 dak ozonlama	4	2
HS P	Hidrojen Peroksit Ağ.	1	1

Kumaş: Haşılı Sökülmüş, **HS:** Haşılı Sökülmüş Kumaş, **HSP:** Peroksit ağartması yapılmış haşılı sökülmüş kumaş

Deney: Hidrofilite Testi

Çizelge 3.7. Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Hidrofilite Değerleri Üzerindeki Etkisi

Kod	Ham Kumaş	1.deneme	2.deneme
HAM	İşlemsiz	10	
HM 5	5 dak ozonlama	4	4
HM 10	10 dak ozonlama	3	2
HM 15	15 dak ozonlama	3	3
HM 20	20 dak ozonlama	4	3
HM 25	25 dak ozonlama	2	3
HM 30	30 dak ozonlama	2	2
HM 60	60 dak ozonlama	2	2
HM 90	90 dak ozonlama	2	2
HM P	Hidrojen Peroksit Ağ.	1	1

Kumaş: Ham, **HM:** Ham Kumaş, **HMP:** Peroksit ağartması yapılmış ham kumaş

Deney: Hidrofilite Testi

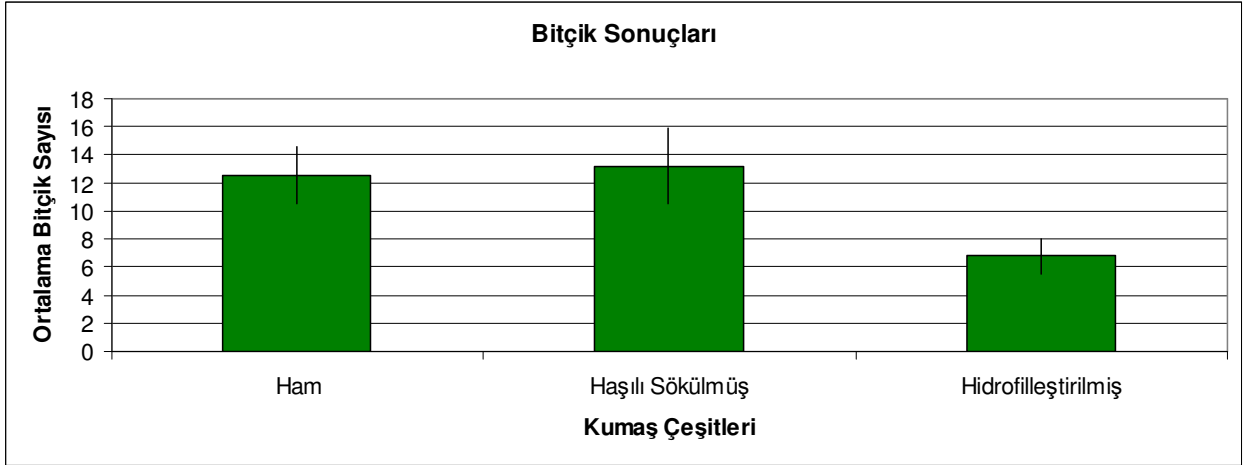
3.2.5- Ozonlama Süresinin Ham Pamuklu Kumaşların Üzerindeki Kirliliklerin Uzaklaştırılmasına Etkisi:

Ham pamuklu kumaş üzerinde doğal olarak bulunan ve siyah-kahverengi gibi renklere sahip olabilen katı kirlilik olarak değerlendirilen bitçiklerin ozonlama işlemi ile uzaklaştırılabilme durumuna bakılmıştır. Bu durumun araştırılabilmesi için işlem görmüş bütün kumaşların uygulamalar ve deneylere başlanmadan önce her kumaşın 10-10 cm boyutlarındaki kare parçasındaki bitçik miktarı sayılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8, ham, haşılı sökülmiş ve hidrofilleştirilmiş kumaşlar üzerinde bulunan ve konvansiyonel ön terbiye işlemleri sonrasında kumaşta kalan bitçiklerin miktarlarını göstermektedir.

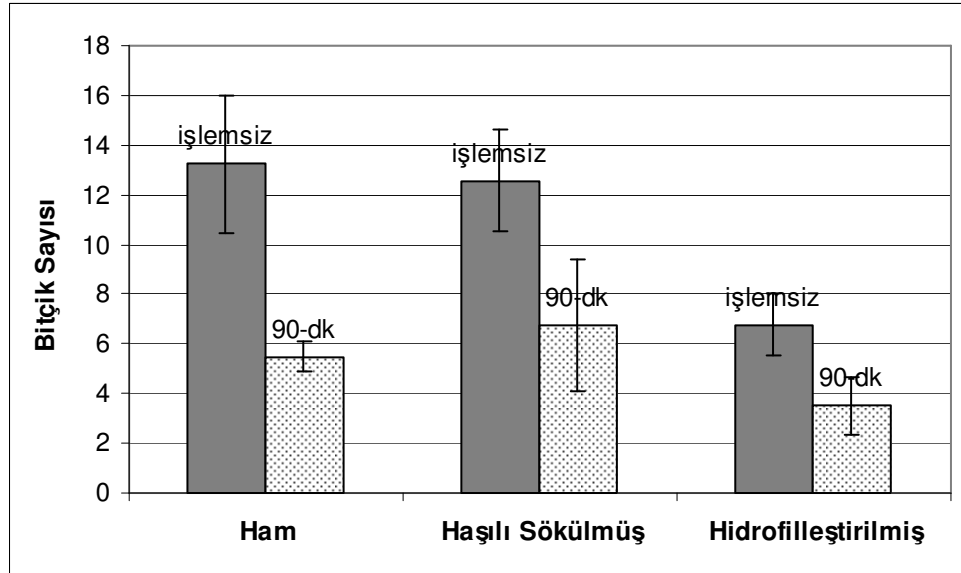
Çizelge 3.9, ham, haşılı sökülmiş ve hidrofilleştirilmiş kumaşlar üzerinde bulunan ve ozonlama işlemleri sonrasında kumaşta kalan bitçiklerin miktarlarını göstermektedir.

Şekil 3.7, ozonlama işlemleri öncesi kumaşlardaki bitçik sayılarının karşılaştırılmasını içermektedir. Şekil 3.8 ise ozonlama işlemleri ve hidrojen peroksit ağartmaları sonucunda kumaşların üzerinde kalan bitçik sonuçlarının karşılaştırmalarını göstermektedir.



Şekil 3.7. Ozonlama İşlemleri Öncesi Kumaşlardaki Bitçik Sayılarının Karşılaştırılması

Şekil 3.7'den görüldüğü üzere, kumaşların ağartma işlemi haricinde tam olarak ön terbiye işlemi yapılmamış ham ve haşılı sökülmüş kumaşlarda 12 nin üzerinde bitçik sayısı elde edilmiştir. Hidrofilleştirme işlemiyle kumaşlardaki kirliliğin yarı yarıya düşmüş olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeninin hidrofilleştirme işleminin yüksek sıcaklıklarda ve alkali ortamda yapılmış olması olarak bilinmektedir.



Şekil 3.8. Ozonlama İşlemleri Ve Hidrojen Peroksit Ağartmaları Sonucunda Kumaşların Üzerinde Kalan Bitçik Sayısı

Çizelge 3.8. Ozonlama Öncesi Ham Kumaşların Bitçik Sayımı

Ozonlama Öncesi Bitçik Sayım Sonuçları				
Kod	HM Ölçüm Sonucu	HS Ölçüm Sonucu	HD Ölçüm Sonucu	Ozonlama Süresi
1A	16	16	3	5 dk ozonlama
1B	15	11	6	
1C	9	11	8	
2A	13	7	8	10 dk ozonlama
2B	12	15	5	
2C	14	16	7	
3A	12	16	4	15 dk ozonlama
3B	13	10	8	
3C	15	18	5	
4A	10	18	5	20 dk ozonlama
4B	12	16	7	
4C	10	18	13	
5A	19	11	6	25 dk ozonlama
5B	13	9	11	
5C	14	19	8	
6A	10	10	5	30 dk ozonlama
6B	11	8	6	
6C	8	9	7	

HM: Ham, **HS:** Haşılı Sökülmüş, **HD:** Hidrofilleştirilmiş, **HDA:** 1. deneme, **HDB:** 2.deneme, **HDC:** 3.deneme, **1:** 5 dk ozonlama, **2:** 20 dk ozonlama, **3:** 15 dk ozonlama, **4:** 20 dk ozonlama, **5:** 25 dk ozonlama, **6:** 30 dk ozonlama

Deney: Bitçik Sayım Testi

Hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşların üzerlerinde bitçik ve kirlilik kalmadığından sayım yapılmamıştır. Bunun nedeni de hidrojen peroksitin oksidasyon potansiyelinin yüksek olması, yüksek sıcaklıklarda işlem yapılması ve işlem banyosunda alkali bulunmasıyla bitçiklerin parçalanması olarak bilinmektedir.

Şekil 3.8'dan anlaşılacağı üzere, ozonlama sonrasında kumaşlardaki bitçik sayısı azalmıştır. Buna rağmen kumaşlar üzerinde kalan bitçikler, ileriki aşamalar için problem teşkil ettiğinden ozonun araştırmanın bu aşaması için başarısız olduğu söylenebilir.

Sıcak ortamda yapılabilecek ön veya sonraki işlemlerle bitçik sorunu giderilebilirse ozonun ağartma özelliğinden faydalanılabilecek şekilde optimize edilmiş prosesler

geliştirilebilir. Ya da ozon, bitçik problemi olmayan pamuklu örme kumaşların ağartması işlemlerinde başarıyla kullanılabilir.

Çizelge 3.9. Ham, Haşılı Sökülmüş ve Hidrofilleştirilmiş Kumaşlar Üzerinde Bulunan ve Ozonlama İşlemleri Sonrasında Kumaşlarda Kalan Bitçiklerin Miktarı

Ozonlama Sonrası Bitçik Sayım Sonuçları				
Kod	HM Ölçüm Sonucu	HS Ölçüm Sonucu	HD Ölçüm Sonucu	Ozonlama Süresi
1A	9	11	3	5 dk ozonlama
1B	12	9	2	
1C	7	5	4	
2A	6	8	5	10 dk ozonlama
2B	7	9	5	
2C	10	8	4	
3A	6	8	2	15 dk ozonlama
3B	5	5	3	
3C	11	11	3	
4A	6	11	2	20 dk ozonlama
4B	9	8	6	
4C	11	8	7	
5A	12	6	2	25 dk ozonlama
5B	6	9	6	
5C	9	7	8	
6A	8	7	5	30 dk ozonlama
6B	7	9	5	
6C	4	8	5	

HM: Ham, **HS:** Haşılı Sökülmüş, **HD:** Hidrofilleştirilmiş, **HDA:** 1. deneme, **HDB:** 2.deneme, **HDC:** 3.deneme, **1:** 5 dk ozonlama, **2:** 20 dk ozonlama, **3:** 15 dk ozonlama, **4:** 20 dk ozonlama, **5:** 25 dk ozonlama, **6:** 30 dk ozonlama
Deney: Bitçik Sayım Testi

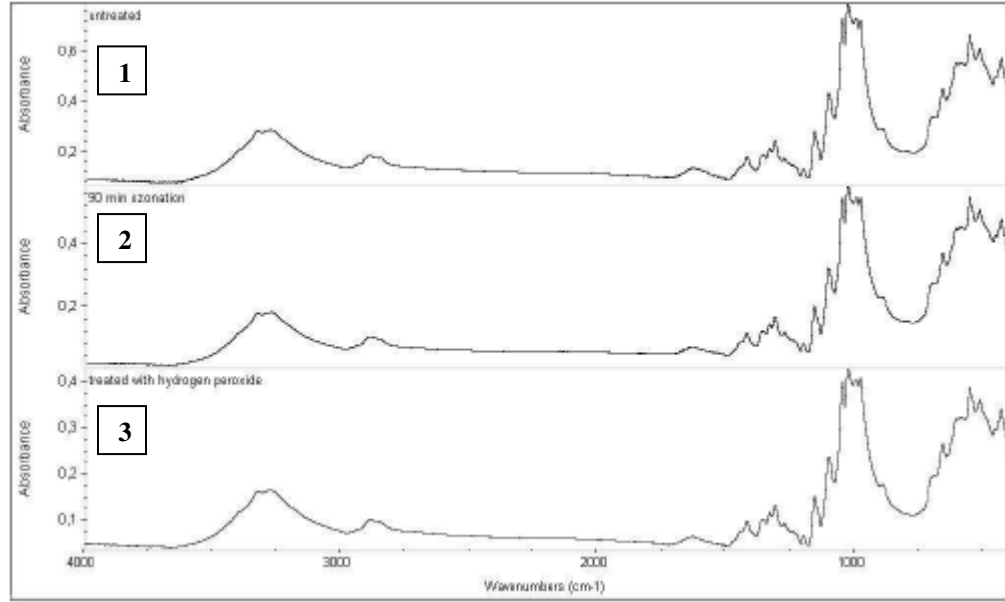
3.2.6- Ozonlama İşleminin Hidrofilleştirilmiş Pamuklu Kumaşların Yüzey

Yapısına Etkisi

3.2.6.1- FT-IR Spektroskopisi Sonuçları

Hidrojen peroksit ağartması yapılmış ve 90 dakika ozonlama yapılmış hidrofilleştirilmiş kumaşların ATR absorpsiyon spektroskopisi sonuçları alınmıştır. Bu

kumaşlar işlemsiz kumaşın sonucu ile de karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Ozonlama İşleminin Pamuklu Kumaşların Yüzey Yapısına Etkisi: Üstten bölümden alta doğru; 1) İşlemsiz Kumaş, 2)90 dak. Ozonlanan Kumaş, 3) Peroksit Ağartması Yapılmış Kumaş

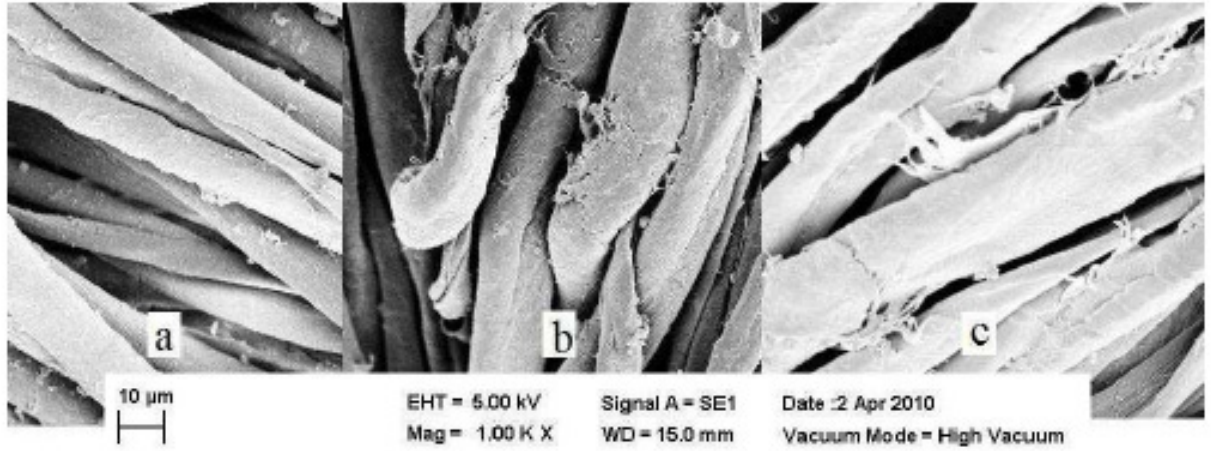
Analiz sonuçlarında 1000 ve 1200 nm dalga boyu aralığında karakteristik olarak selüloz grupları görülmektedir (Wang ve diğ., 2006). 3550-3100 nm dalga boyu aralığında ise analiz grafiğinden de görülebilecek üzere, OH gruplarının (Wang ve diğ., 2006) yoğunluğu görülmektedir. 2900 nm dalga boyunda CH yoğunluğu, 1600 dalga boyu civarında COO⁻ grupları (Wang ve diğ., 2006) yoğunluğu olduğu belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre pamukta ciddi bir değişimin olmadığı yani pamuğun ozonlama işleminden sonra stabil bir tablo çizdiği söylenebilir. Bu durumun nedeninin ise araştırma işleminin fonksiyonunun kumaş liflerinin iç yapısına nazaran yüzeyindeki modifikasyonun açığa çıkarılması olduğu belirtilebilir.

3.2.6.2- SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları

Deneysel çalışmaların ardından kumaşların yüzeyindeki morfolojinin daha iyi anlaşılması açısından SEM fotoğrafları çekilmiştir.

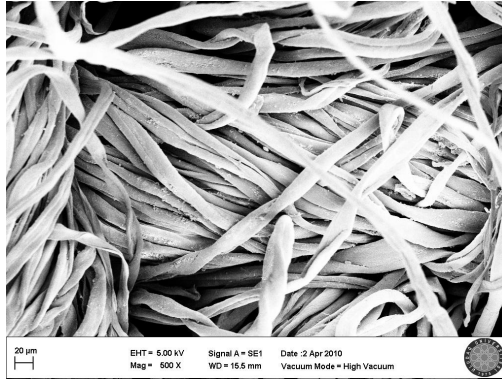
Şekil 3.10 da 90 dakikalık ozonlama yapılmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış hidrofilleştirilmiş kumaş örnekleri, işlem yapılmamış hidrofilleştirilmiş kumaş örneğiyle karşılaştırılmıştır.



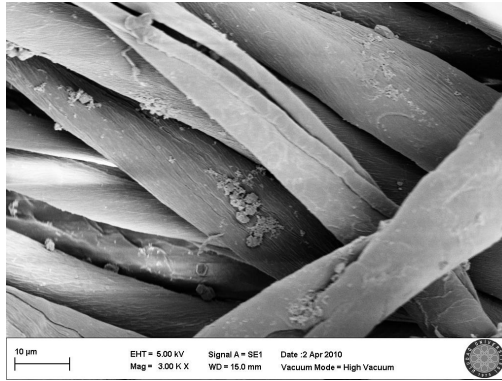
Şekil 3.10. 90 Dakikalık Ozonlama Yapılmış ve Hidrojen Peroksit Ağartması Yapılmış Hidrofilleştirilmiş Kumaş Örnekleri: a) referans kumaş, b) 90 Dakika Ozonlama Yapılmış Kumaş, c) Hidrojen Peroksit Ağartması Yapılmış Kumaş.

Yapılan karşılaştırma sonucunda, en uzun ozonlama süresi olan 90 dakikalık ozonlama yapılmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaş örneklerinde benzer bir deformasyon olduğu görülmektedir. İşlemsiz kumaş görüntüsüyle işlem yapılmış kumaş örneklerinin görüntüleri kıyaslandığında peroksit ağartması ve 90 dakikalık ozonlama işlemi yapılmış kumaşlar üzerinde oksidatif etkiler nedeniyle yüksek bir deformasyon olduğu görülmektedir.

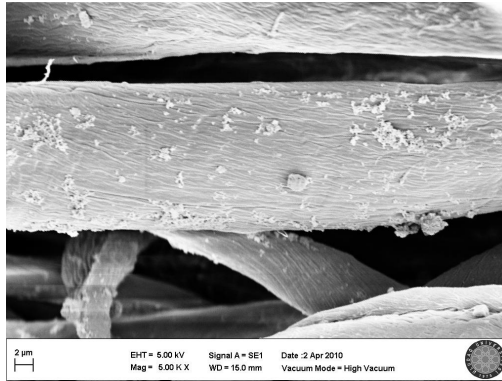
Kumaşlardaki deformasyon ve değişimlerin daha iyi görülebilmesi açısından farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır. Yüksek büyütme oranlarında lifler üzerindeki oksidatif deformasyonlar açıkça görülebilmektedir.



Şekil 3.11. Beş Dakikalık Ozonlama Yapılan Hidrofileştirilmiş Kumaş Liflerinin 500 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

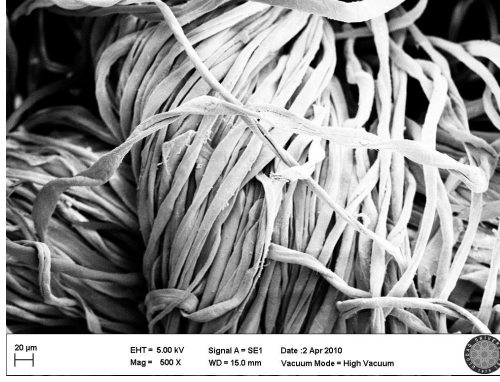


Şekil 3.12. Beş Dakikalık Ozonlama Yapılan Hidrofileştirilmiş Kumaş Liflerinin 3000 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

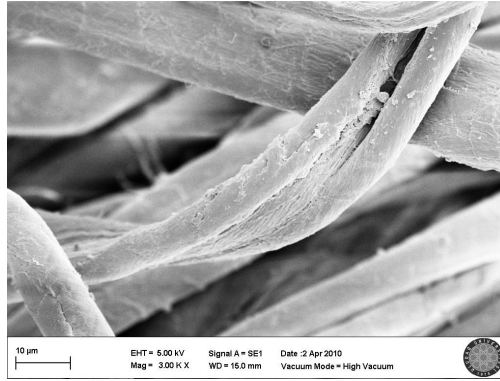


Şekil 3.13. Beş Dakikalık Ozonlama Yapılan Hidrofileştirilmiş Kumaş Liflerinin 5000 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

Beş dakika ozonlama yapılmış çeşitli ölçülerde büyütülmüş kumaşların SEM fotoğrafları aşağıda verilen hidrojen peroksit ağartması yapılmış ve 90 dakika ozonlanmış kumaşlarla karşılaştırıldığında beş dakika ozonlama sonucu liflerin yüzey görünümünde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

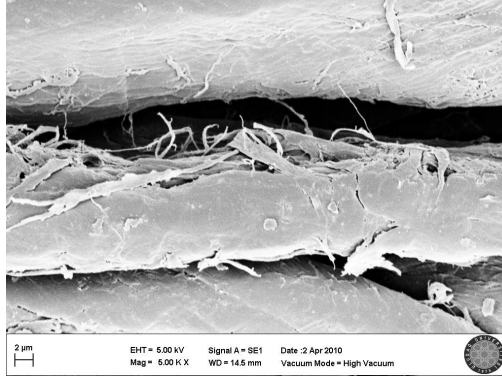


Şekil 3.14. 90 Dakikalık Ozonlama Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaş Liflerinin 500 Kat Büyütülmüş Görüntüsü



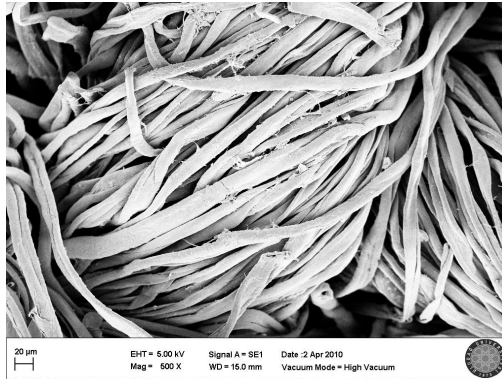
Şekil 3.15. 90 Dakikalık Ozonlama Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaş Liflerinin 3000 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

3000 kat büyütülmüş bu görüntüde pamuk lifleri üzerindeki deformasyon daha açıkça görülmektedir.

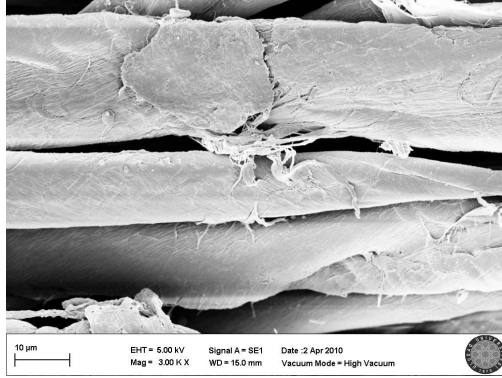


Şekil 3.16. 90 Dakikalık Ozonlama Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaş Lifinin 500 Kat Büyütülmüş Yüzey Görüntüsü

90 dakika ozonlamaların SEM fotoğrafları uzun süreli bu ozonlama işlemi sonunda kumaş yüzeyindeki liflerde bir deformasyon/fibrilleşme başladığını göstermiştir. Bu görünüm aşağıdaki şekillerde verilen klasik hidrojen peroksit ağartmasında görülen deformasyon oluşumuyla benzerlik göstermektedir.

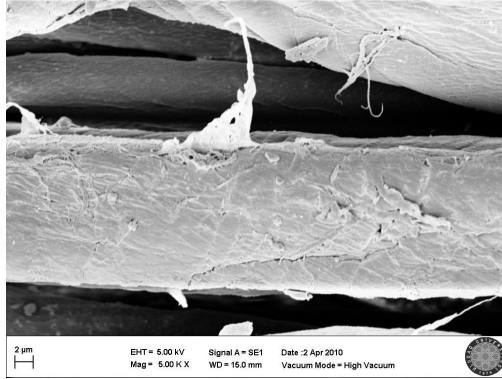


Şekil 3.17. Hidrojen Peroksit Ağartması Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaş Liflerinin 500 Kat Büyütülmüş Görüntüsü



Şekil 3.18. Hidrojen Peroksit Ağartması Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaş Liflerinin 3000 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

Hidrojen peroksit ağartmasından kaynaklanan yüksek aşınma ve deformasyon bu görüntüde görülebilmektedir.



Şekil 3.19. Hidrojen Peroksit Ağartması Yapılan Hidrofilleştirilmiş Kumaş Lifinin 5000 Kat Büyütülmüş Yüzey Görüntüsü

5000 kat büyütülmüş görüntülerde ise lifler üzerindeki sıcak ve alkali bir ortamda gerçekleştirilen hidrojen peroksit ağartmasının aşındırıcı etkisi daha ayrıntılı olarak görülmektedir.

3.2. Poliester Kumaşlarla Yapılan Testlerin Sonuçları

3.2.1. Ozonlama Süresinin Renk Farkı Üzerindeki Etkisi

Poliester kumaşların ozonlama sonrasında renk farklarının anlaşılabilmesi için spektrofotometrede DE* ve K/S değerleri ölçülmüştür. Standart olarak alınan hidrosülfitle redüktif yıkama yapılmış poliester kumaşların belirli dalga boyu seçilerek diğer kumaşların o dalga boylarındaki K/S değerleri alınmıştır.

Ayrıca kumaşların ozonlanmayan yüzlerinin ozonlanan yüzlerine göre renk farklılığı da ölçülmüştür. Ozon gazıyla direkt olarak temas eden yüzlerdeki renk farklılığının anlaşılır olabilmesi için bu araştırmanın yapılması amaçlanmıştır.

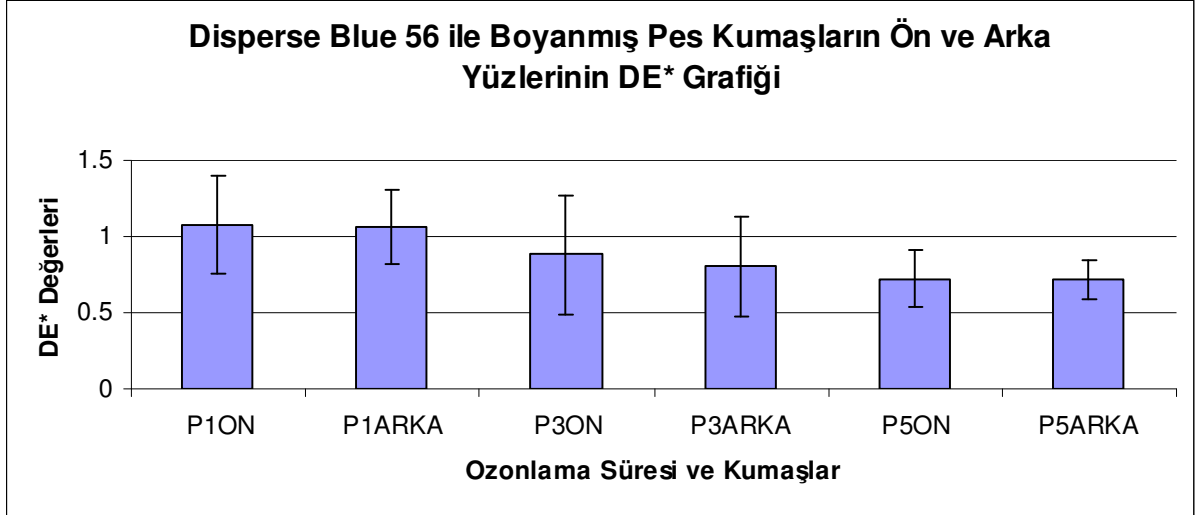
Şekil 3.20.de Disperse blue 56 ile boyanmış kumaşların ozonlama sonrası DE* parametresi açısından renk ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.32 de de aynı kumaşların K/S değerlerine göre düzenlenmiş grafik gösterilmiştir.

Şekil 3.21 de Disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların ozonlama sonrası DE* parametresi (renk farklılığı) açısından renk ölçüm sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 3.10 da Disperse blue 56 ile boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların DE* ve K/S değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.11 de Disperse blue 79 ile boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların DE* ve K/S değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.12 de Disperse blue 56 ve Disperse blue 79 boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların ozonlanan yüzlerine göre arka yüzlerinin renk farklılığı değerleri verilmiştir.



P1ON: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P1ARKA:** 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **P3ON:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P3ARKA:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **P5ON:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P5ARKA:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü

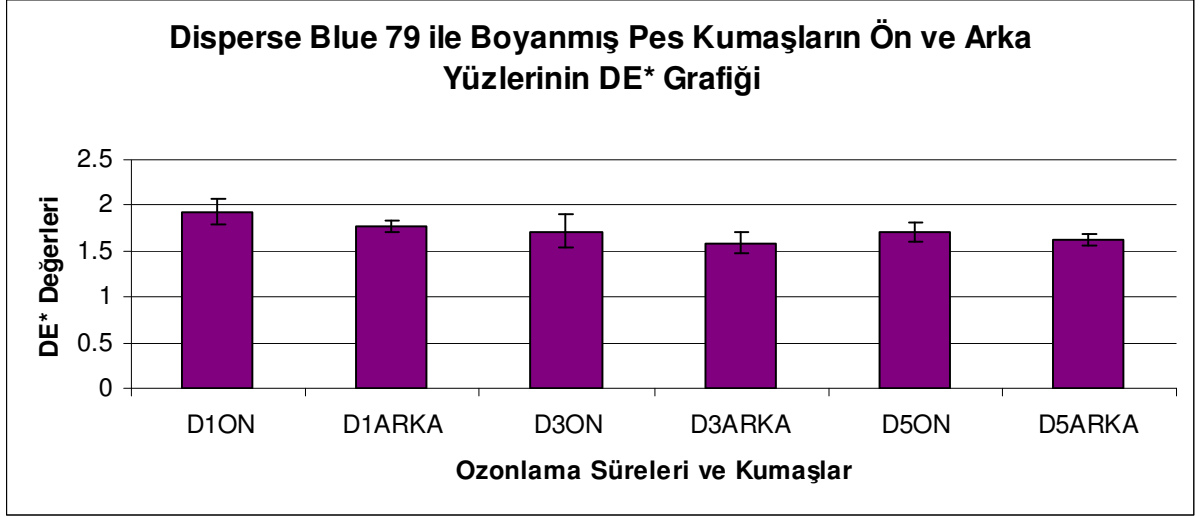
Şekil 3.20. Ozonlama Süresinin Disperse blue 56 ile boyanmış kumaşların renk farklılığına etkisi

DE değerlerinin standart bir değeri olmamasına rağmen, renk farklılığının bir limiti olarak anlamlı bir değerdir. Renk farklılığı değerlerinin fark edilebilir ton farklılığın önüne geçilmesi için DE* değerinin 1'i geçmemesi gerekmektedir. (Eren, 2006)

Bu nedenle 1 değerinin üzerindeki DE* değerine sahip kumaşların renk testini geçememesi durumu oluşmaktadır.

Şekil 3.28'dan görüleceği üzere, 1'in altında istenen DE* değerleri, 3 ve 5 dakika ozonlanan kumaşlar için geçerli olmuştur.

Ayrıca, kumaşların arka ve ön yüzlerinin renk farklılığı değerlerinin birbirleriyle uyumlu olması (yani değerlerin birbirine yakınlığı) ozonun kumaşın içerisinden geçerek diğer yüze de etki edebildiğinin göstergesi olduğu düşünülmektedir.



D1ON: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D1ARKA:** 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **D3ON:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D3ARKA:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **D5ON:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D5ARKA:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü

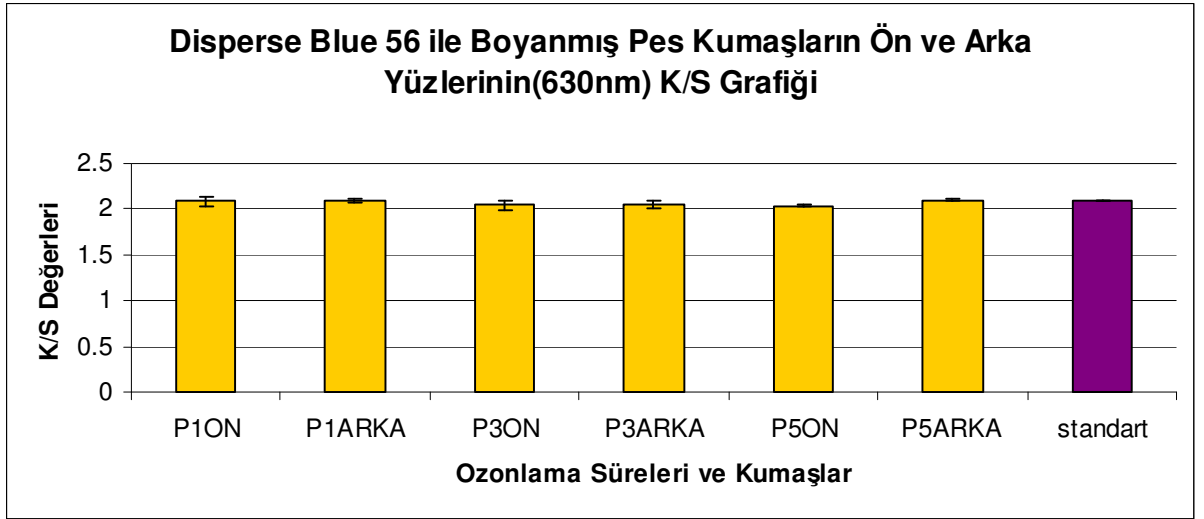
Şekil 3.21. Ozonlama Süresinin Disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların renk farklılığına etkisi

Şekil 3.21 den görüldüğü üzere, Disperse blue 79 azo boyarmaddesi ile boyanmış kumaşların DE* değerleri 1'in üzerinde olduğundan kabul edilemeyecek bir durum oluşmuştur. Bu nedenle ozonun bu tip disperse boyarmaddenin ard işleme için kullanılabilir olduğu söylenemez. Bunun nedeninin azo boyarmaddesi olan disperse blue 79 boyarmaddesinin azo grubunun antrakınon boyarmaddelere nazaran kimyasal yapısının yükseltgen ajanlarla daha kolay indirgenmesi olduğu söylenebilir.(Eren, 2006)

Ozonlama süresi arttıkça renk farklılığı değerlerinde az miktarda değişim olduğu görülmektedir.

Diğer boyarmaddeyle boyanmış kumaşlarda olduğu gibi disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların grafiğinde de kumaşların arka ve ön yüzlerinin DE* değerleri birbirine yakındır. Ozonun kumaş içerisinden geçebildiği ve diğer yüze de etki edebildiği bu grafikten de anlaşılabilir.

Ozonun renk verimine olan etkisi K/S değerleri değerlendirilerek araştırılmıştır. Bu değerlere göre ozonlama süresine göre K/S verilerindeki değişiklik ozonun boyarmaddeye olan etkisinin anlaşılmasında önemli bir yer teşkil etmektedir.



P1ON: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P1ARKA:** 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **P3ON:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P3ARKA:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **P5ON:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P5ARKA:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü

Şekil 3.22. Ozonlama süresinin Disperse blue 56 ile boyanmış kumaşların renk verimine etkisi

Ozonlama yapılmış Disperse blue 56 ile boyanmış kumaşların renk verimlerinde standart kumaş renk verimlerine göre aralarında fark olmadığı Şekil 3.22 den görülmektedir. Ozonlama süresinin artırılmasıyla kumaşların renk verimlerinde çok az miktarda düşüşler görülmektedir. Bu da ozon gazının oksidasyon potansiyeli ve serbest radikaller üretebilmesiyle açıklanabilir. Kumaşların renk verim sonuçlarının çok yakın değerlerde

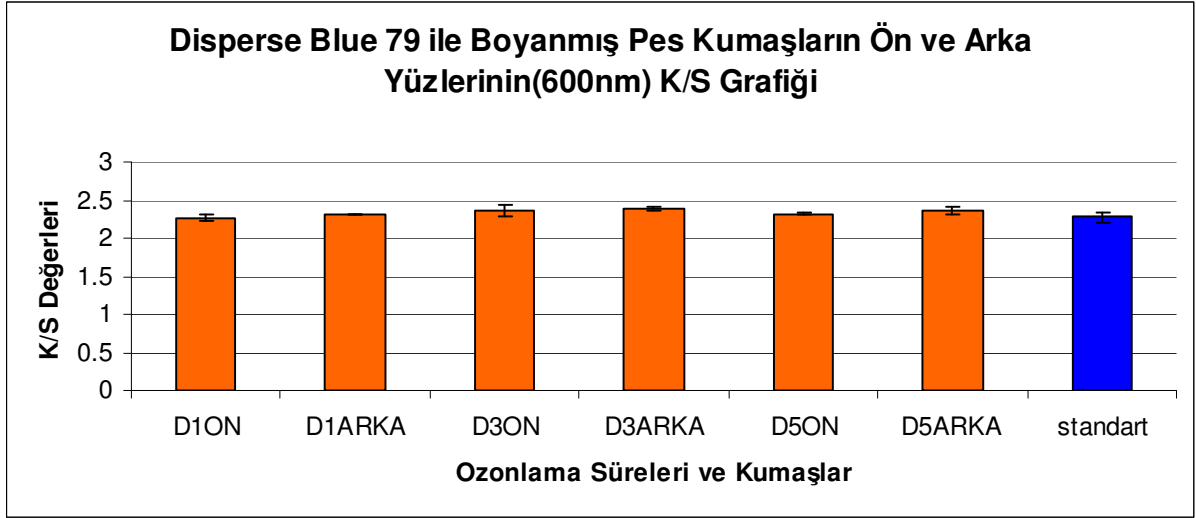
olması kısa süreli ozonlama işlemleri ile kumaşların redüktif ard yıkamalarının kabul edilebilir renk verimi değerlerine ulaşılabilceğini göstermektedir.

Referans kumaşların renk verimi söz konusu olduğunda redüktif ajanların poliestere gibi hidrofobik bir lifin içine nüfuz edememesi sayesinde poliestere kumaş tarafından absorbe edilen disperse boyarmaddelerin konvansiyonel redüktif yıkama banyosunda işlem görürken kumaş içerisinde stabil olduğu belirtilmiştir. Fakat sulu ortamda yapılan bu çalışmada aynı durumun ozon için geçerli olmadığı vurgulanmıştır.(Eren, 2006)

Ozon molekülünün nötral ve zayıf asidik pHlardaki ozonlama işlemi esnasında serbest hidroksi radikallerine dönüştüğü bildirilmiş, HO_3^- , HO^\bullet radikalleriyle reaksiyonlar sonucunda da HO_2^- serbest radikali ürettiği belirtilmiştir.

Bu serbest radikallerin poliestere lifi içerisine girebileceğinden lif içerisinde hapsolmuş boyarmaddeyi okside edebileceği ve boyanan poliestere kumaşların renk verimini düşürebileceği belirtilmiştir.(Eren, 2006)

Ozonun oksidasyon potansiyeli etkinliğinin (2.07 eV) redüktif bir madde olan sodyum hidrosülfite (0.9 eV) göre daha yüksek olduğu da düşünüldüğünde bu varsayımın doğru olma ihtimali yükselmektedir. (Eren, 2006)



D1ON: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D1ARKA:** 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **D3ON:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D3ARKA:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **D5ON:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D5ARKA:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü

Şekil 3.23. Ozonlama süresinin Disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların renk verimine etkisi

Disperse blue 79 ile boyanmış kumaşların K/S sonuçlarında yukarıda bahsedilen durum gerçekleşmemiştir. Ozonlanan kumaşların renk veriminin standart olarak alınan hidrosülfitle redüktif yıkama yapılmış kumaşların renk verimiyle karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmektedir. Fakat grafikte K/S değer aralıklarına bakıldığında bu farklılık aralığının önemsenecek boyutlarda olmadığı görülmektedir. Ayrıca kumaşların arka yüzlerinin renk veriminin ozonlanan ön yüzlerine nazaran daha yüksek olduğu da grafikten görülebilir. Bu da ozonun bu kumaşlar için arka yüzler üzerinde etkisinin daha az olması veya kumaş ön yüzlerine direkt olarak gönderilen ozon gazı nedeniyle ön yüzün renk veriminin düşmesi nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çizelge 3.10. Disperse blue 56 ile boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların DE* ve K/S değerleri

Disperse Blue 56	DL*	Da*	Db*	DE*	K/S	Ozonlama Süresi
P11-ON	0.231	-0.599	0.634	0.902	2.1567	1 dakikalık ozonlama
P11-ARK	-0.101	-0.472	0.706	0.855	2.11	
P12-ON	-0.827	-0.346	1.239	1.529	2.033	
P12-ARK	-0.635	-0.353	1.201	1.404	2.08	
P13-ON	-0.315	-0.302	0.662	0.793	2.08	
P13-ARK	-0.499	-0.206	0.749	0.923	2.0967	3 dakikalık ozonlama
P31-ON	0.029	-0.385	0.391	0.549	2.11	
P31-ARK	0.145	-0.4	0.421	0.599	2.0967	
P32-ON	-0.402	-0.244	0.465	0.661	2.033	
P32-ARK	-0.337	-0.268	0.346	0.552	2.03	
P33-ON	-0.994	-0.218	1.006	1.431	1.98	5 dakikalık ozonlama
P33-ARK	-0.79	-0.207	0.957	1.258	2.0267	
P51-ON	-0.499	-0.222	-0.647	0.847	2.06	
P51-ARK	-0.258	-0.437	0.735	0.893	2.1	
P52-ON	-0.581	-0.18	0.603	0.856	2.03	
P52-ARK	-0.235	-0.348	0.525	0.672	2.083	5 dakikalık ozonlama
P53-ON	-0.326	-0.189	0.265	0.461	2.0267	
P53-ARK	0.067	-0.376	0.446	0.587	2.12	

P1ON: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **PIARKA:** 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **P3ON:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P3ARKA:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **P5ON:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **P5ARKA:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü

1, 2, 3: 1., 2. ve 3. deneme, **Ozonlama Süreleri:** 1 dakika, 3 dakika ve 5 dakika

Çizelge 3.11. Disperse blue 79 ile boyanmış sonrasında işlem yapılmış kumaşların DE* ve K/S değerleri

Disperse Blue 79	DL*	Da*	Db*	DE*	K/S	Ozonlama Süresi
D11-ON	-0.84	-0.631	1.695	1.994	2.28	1 dakikalık ozonlama
D11-ARK	-0.619	-0.703	1.589	1.845	2.3133	
D12-ON	-0.341	-0.923	1.446	1.749	2.3067	
D12-ARK	-0.543	-0.692	1.436	1.684	2.2933	
D13-ON	-1.366	-0.2	1.52	2.053	2.2033	
D13-ARK	-0.168	-1.039	1.447	1.789	2.3167	3 dakikalık ozonlama
D31-ON	-0.018	-0.881	1.188	1.479	2.36	
D31-ARK	-0.334	-0.719	1.406	1.614	2.3467	
D32-ON	-0.795	-0.698	1.635	1.947	2.2667	
D32-ARK	-0.041	-0.925	1.456	1.725	2.4	
D33-ON	0.494	-1.158	1.19	1.732	2.4367	5 dakikalık ozonlama
D33-ARK	0.137	-0.902	1.108	1.435	2.3933	
D51-ON	-1.13	-0.107	1.442	1.835	2.2967	
D51-ARK	-0.893	-0.272	1.379	1.665	2.2967	
D52-ON	-0.445	-0.626	1.364	1.565	2.32	
D52-ARK	-0.102	-0.844	1.289	1.544	2.3633	5 dakikalık ozonlama
D53-ON	-0.466	-0.729	1.491	1.724	2.3233	
D53-ARK	-0.222	-0.705	1.516	1.687	2.41	

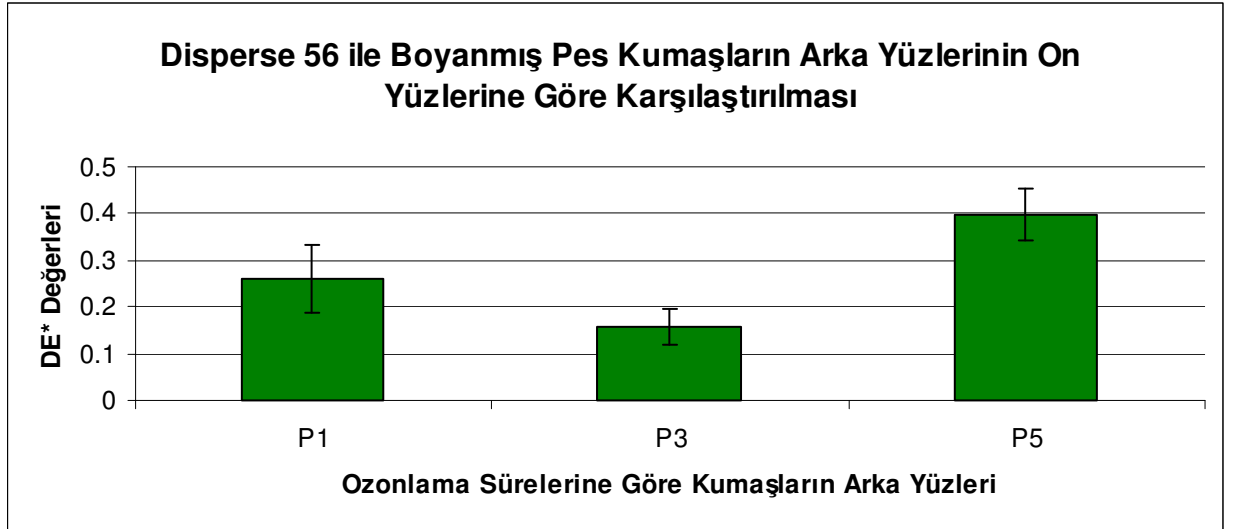
D1ON: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **DIARKA:** 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **D3ON:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D3ARKA:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü, **D5ON:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın ön yüzü, **D5ARKA:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaşın arka yüzü

Poliester kumaşların ozonlanan yüzlerindeki renk değişiminin anlaşılabilmesi ve ozonun kumaşın içerisinden geçerek direkt olarak temas etmediği arka yüzde etkin olup olmadığının araştırılabilmesi amacıyla kumaşların ozonlanan ön yüzleri standart alınarak arka yüzlerinin renk farklılığı sonuçları alınmıştır.

Şekil 3.24 de Disperse blue 56 boyarmaddesi ile boyanmış poliester kumaşlarının arka yüzlerinin ön yüzlerine göre renk farklılığı sonuçları gösterilmiştir.

Şekil 3.25 de de Disperse blue 79 boyarmaddesi ile boyanmış poliester kumaşlarının arka yüzlerinin ön yüzlerine göre renk farklılığı sonuçları değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.12 de ise iki farklı boyarmadde ile boyanmış poliester kumaşların arka yüzlerinin renk farklılığı değerleri verilmiştir.

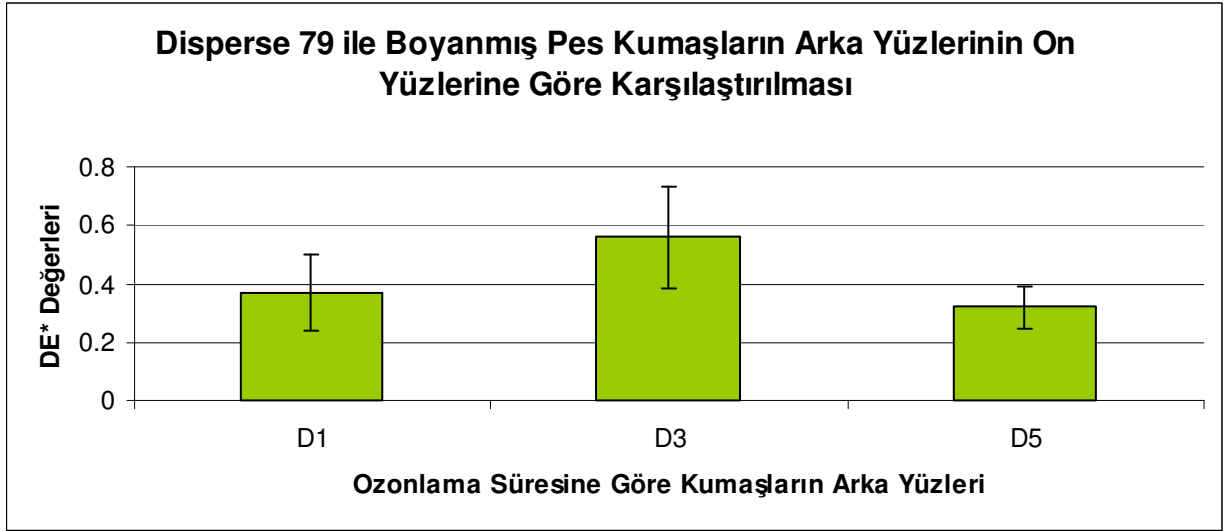


Kumaş: Disperse blue 56 ile boyanmış poliester kumaş, **P1:** 1 dakikalık ozonlama, **P3:** 3 dakikalık ozonlama, **P5:** 5 dakikalık ozonlama

Şekil 3.24. Disperse blue 56 boyarmaddesi ile boyanmış poliester kumaşlarının arka yüzlerinin ön yüzlerine göre renk farklılığı sonuçları

Grafikten de görüleceği gibi, 5 dakikalık ozonlama süresindeki farklılık en yüksek sonucu vermiştir. Bunun nedeninin 5 dakikalık süre boyunca ön yüzdeki yoğun ozon

temasıyla renk veriminin düşmesi olarak yorumlanabilir. Diğer süreler boyunca ozonlanan kumaşların arka yüzleri ve ön yüzleri arasındaki renk değişiminin fazla olmaması ozonlama sürelerinin az olması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. DE* değerlerinin 1'in altında olması ozonlama işleminin başarıyla sonuçlandığını göstermektedir.



Kumaş: Disperse blue 79 ile boyanmış poliester kumaş, **D1:** 1 dakikalık ozonlama, **D3:** 3 dakikalık ozonlama, **D5:** 5 dakikalık ozonlama

Şekil 3.25. Disperse blue 79 boyarmaddesi ile boyanmış poliester kumaşlarının arka yüzlerinin ön yüzlerine göre renk farklılığı sonuçları

Grafiğe bakıldığında tüm DE* değerlerinin 1'in altında olduğu görülmektedir. Fakat 3 dakikalık ozonlama yapılan kumaşlarda renk farklılığı değeri 1 e yaklaşmıştır. Bu durumun ozon jeneratöründeki ani konsantrasyon yükselmesi veya ozon gazı akış oranında ani bir değişiklik olmasından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Disperse blue 79 boyarmaddesinin azo grubunun oksidatif maddelerle daha kolay bozunması nedeniyle renk farklılığının yüksek olması nedeniyle grafiğe yansıdığı düşünülebilir.

Çizelge 3.12. Disperse blue 56 ve Disperse blue 79 boyarmaddeleri ile boyanmış poliester

kumaşların arka yüzlerinin renk farklılığı değerleri

Blue 79	DL*	Da*	Db*	DE*	Ozonlama Süresi
D11	0.221	-0.072	-0.106	0.255	1 dakikalık ozonlama
D12	-0.202	0.231	-0.01	0.307	
D13	0.435	-0.331	-0.014	0.547	
D31	-0.316	0.162	0.218	0.417	3 dakikalık ozonlama
D32	0.754	-0.227	-0.179	0.808	
D33	-0.357	0.256	-0.082	0.447	
D51	0.237	-0.165	-0.063	0.296	5 dakikalık ozonlama
D52	0.343	-0.218	-0.075	0.413	
D53	0.244	0.024	0.025	0.246	
Blue 56					
P11	-0.332	0.127	0.072	0.363	1 dakikalık ozonlama
P12	0.192	-0.007	-0.038	0.196	
P13	-0.184	0.096	0.087	0.225	
P31	0.116	-0.015	0.03	0.121	3 dakikalık ozonlama
P32	0.065	-0.024	-0.119	0.138	
P33	0.204	0.011	-0.049	0.21	
P51	0.241	-0.215	0.088	0.335	5 dakikalık ozonlama
P52	0.346	-0.168	-0.078	0.392	
P53	0.393	-0.187	0.181	0.471	

P1: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **P3** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **P5:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş,
D1: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **D3:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **D5:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş,
1, 2, 3: 1. , 2. ve 3. deneme, **Ozonlama Süreleri:** 1 dakika, 3 dakika ve 5 dakika

Kumaş: Diaperse Blue 56 ve 79 ile Boyanmış Poliester

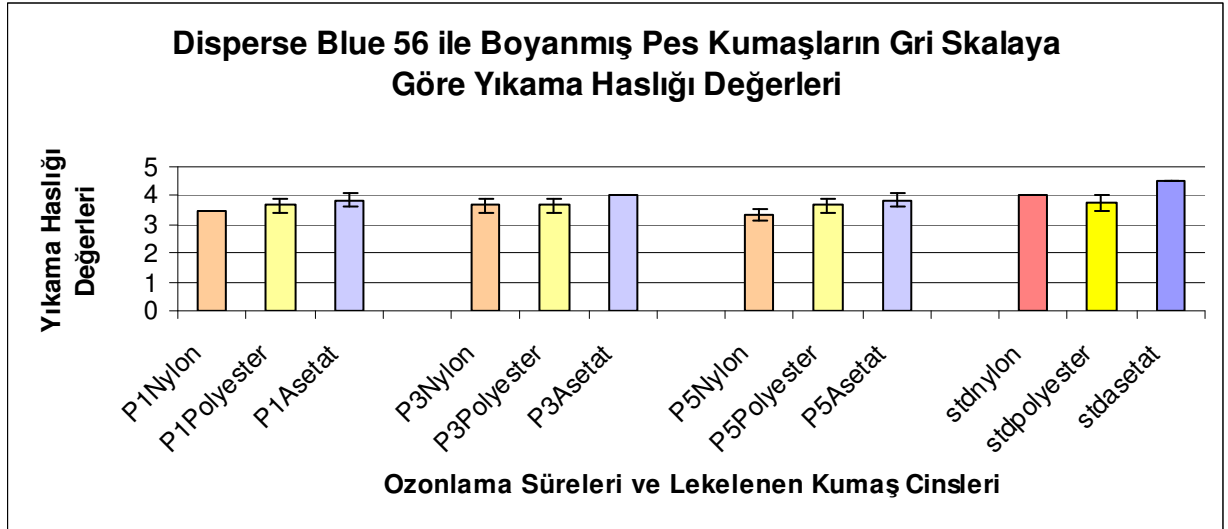
Deney: Arka ve ön yüz renk farklılığı

3.2.2. Ozonlama Süresinin Yıkama Haslığı Üzerindeki Etkisi

Ozonlama işlemlerinin poliester kumaşların yıkama haslıkları üzerindeki etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla ISO 105:C06 C2S standartlarına göre yıkama haslığı deneyleri yapılmış, lekelenme olan multifiber kumaşlar Gri skala baz alınarak değerlendirilmiştir. Kumaşlardaki lekelenme poliester(5), naylon(4) ve asetat(6) liflerinde olmuştur.

Şekil 3.26 Disperse Blue 56 boyarmaddesiyle boyanan kumaşların yıkama haslığı sonuçlarını, Şekil 3.27 ise Disperse Blue 79 boyarmaddesiyle boyanan kumaşların yıkama haslığı sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 3.13 ve Çizelge 3.14 da Disperse blue 56 ve Disperse blue 79 ile boyanan poliester kumaşların yıkama haslığı değerleri verilmiştir.

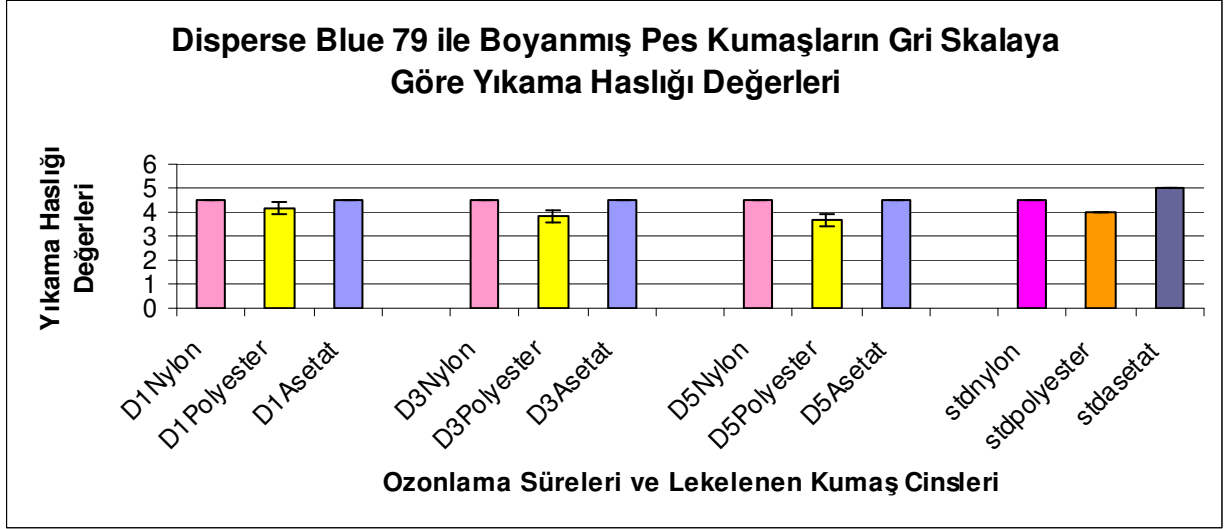


Kumaş: Disperse blue 56 ile boyanmış poliester kumaşlar, **P1:** 1 dakikalık ozonlama, **P3:** 3 dakikalık ozonlama, **P5:** 5 dakikalık ozonlama

Şekil 3.26. Disperse blue 56 boyarmaddesiyle boyanan kumaşların yıkama haslığı sonuçları

Şekil 3.34 e bakıldığında antrakinon boyarmaddelerle boyanmış poliester kumaşların renk haslıklarında poliester multifiber kumaşın lekelenmesinin referans kumaşlarla hemen

hemen bütün süreler için yaklaşık olduğu görülmektedir. Ozonlanan kumaşların yıkama haslığı değerlerinin referans kumaşların değerlerine yakın olması, kumaş yüzeylerine tutunmuş dispers boyarmaddelerin ozonla temizlenebildiğini göstermektedir. (Eren, 2006)



Kumaş: Disperse blue 79 ile boyanmış poliester kumaşlar, **D1:** 1 dakikalık ozonlama, **D3:** 3 dakikalık ozonlama, **D5:** 5 dakikalık ozonlama

Şekil 3.27. Disperse blue 79 boyarmaddesiyle boyanan kumaşların yıkama haslığı sonuçları

Şekil 3.27 e göre, azo boyarmaddesiyle boyanmış poliester kumaşların yıkama haslıklarının bütün süreler için standart yıkama haslıklarına yakın değerlerde olduğu söylenebilir. Ozonlama işleminin Disperse blue 79 boyarmaddesinin kumaş yüzeyinde kalan boyarmadde moleküllerini kumaş yüzeyinden uzaklaştırabildiği söylenebilir. Bütün sürelerde poliesterin lekelenmesinde referans kumaşlara göre artış olduğu görülmektedir.

Genel olarak düşünülduğünde ozonlama işlemi ile poliester kumaşların ard işlemleri daha uzun süreler için geliştirilebilir konumdadır, fakat uzun süreli ozonlama işlemleriyle poliester kumaşlarda oluşan renk farklılığı sürelerin uzaması önündeki en büyük engeldir. Fakat kısa süreli ozonlama işlemlerinin redüktif yıkama üzerindeki etkisi yeni sistemlerin geliştirilmesi açısından umut vericidir.

Çizelge 3.13. Disperse blue 56 ile boyanan poliester kumaşların yıkama haslığı değerleri

Kumaş	Nylon4	Pamuk5	Asetat6	Ozonlama Süresi
P11	3/4	4	4	1 dakikalık ozonlama
P12	3/4	3/4	4	
P13	3/4	3/4	3/4	
P31	3/4	3/4	4	3 dakikalık ozonlama
P32	3/4	3/4	4	
P33	4	4	4	
P51	3	3/4	3/4	5 dakikalık ozonlama
P52	3/4	3/4	4	
P53	3/4	4	4	
PR2	4	4	4/5	Redüktif yıkama
PR3	4	3/4	4/5	

P1: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **P3** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş,
P5: 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş

Çizelge 3.14. Disperse blue 79 ile boyanan poliester kumaşların yıkama haslığı değerleri

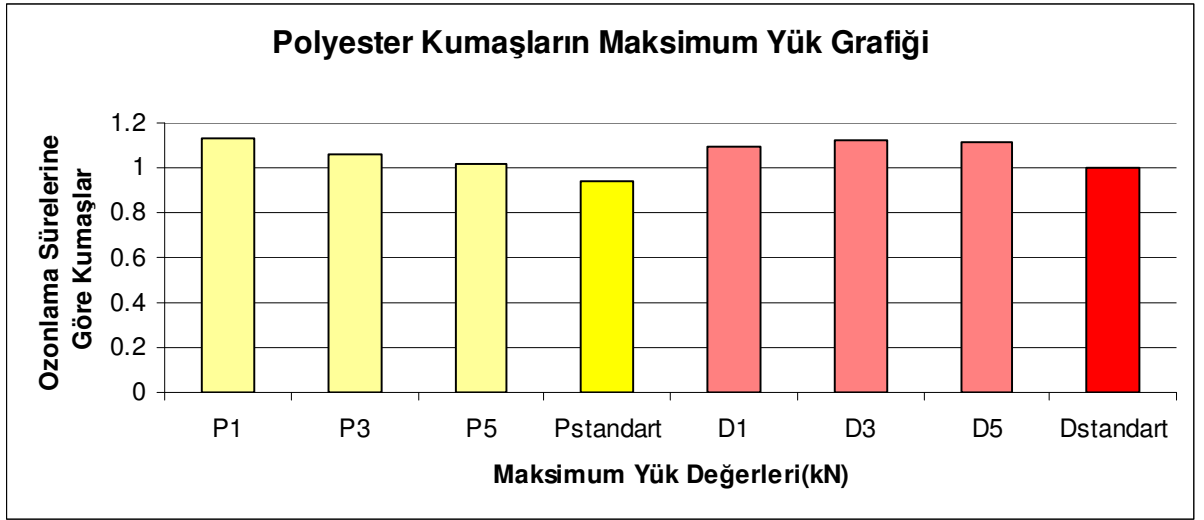
Kumaş	Nylon4	Pamuk5	Asetat6	Ozonlama Süresi
D11	4/5	4	4/5	1 dakikalık ozonlama
D12	4/5	4	4/5	
D13	4/5	4/5	4/5	
D31	4/5	4	4/5	3 dakikalık ozonlama
D32	4/5	4	4/5	
D33	4/5	3/5	4/5	
D51	4/5	3/5	4/5	5 dakikalık ozonlama
D52	4/5	3/5	4/5	
D53	4/5	4	4/5	
DR1	4/5	4	5	Redüktif yıkama
DR3	4/5	4	5	

D1: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **D3:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş,
D5: 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş

3.2.3. Ozonlama Süresinin Mukavemet Üzerindeki Etkisi

Şekil 3.28 de Disperse blue 56 ve 79 boyarmaddeleriyle boyanan poliester kumaşların ISO 13934:1999 mukavemet test standartlarına göre maksimum yük sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.15 de de kumaşların maksimum yük değerleri verilmiştir.



Kumaş: Disperse blue 56 ve 79 ile boyanmış poliester kumaşlar, **P1:** 1 dakikalık ozonlama, **P3:** 3 dakikalık ozonlama, **P5:** 5 dakikalık ozonlama, **D1:** 1 dakikalık ozonlama, **D3:** 3 dakikalık ozonlama, **D5:** 5 dakikalık ozonlama
Pstandart: Hidrosülfitle ard yıkama yapılmış Disperse Blue 56 ile boyanmış poliester, **Dstandart:** Hidrosülfitle ard yıkama yapılmış Disperse Blue 79 ile boyanmış poliester

Şekil 3.28. Disperse blue 56 ve 79 boyarmaddeleriyle boyanan poliester kumaşların maksimum yük sonuçları

Mukavemet grafiğine bakıldığında redüktif yıkama yapılmış kumaşlardaki mukavemet değerlerinin ozonlama yapılmış kumaşların mukavemet değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin konvansiyonel redüktif yıkama işleminin yüksek sıcaklıkta ve alkali banyoda yapılması olduğu söylenebilir. Ayrıca ozonlama işleminin sulu ortamda yapılmayıp nemli kumaş üzerine ozon gazı püskürtmesi ile yapılması, ozonun su varlığında

daha etkin olduğu düşünülduğünde, poliester lifine daha az zarar verdiği düşüncesi ortaya çıkmaktadır. Yine de ozonlama işleminin süresi uzatıldığında kumaşların mukavemetinde az da olsa düşme olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Ozonlama işleminin mukavemet kaybı açısından iyi sonuç vermesi bu alandaki çalışmaların devam ettirilebilmesi açısından önem arz etmektedir.

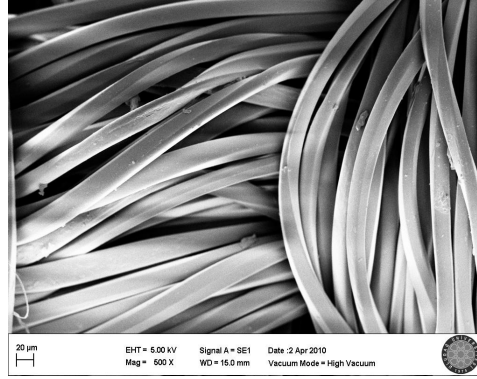
Çizelge 3.15. Disperse Blue 56 ile boyanmış kumaşların maksimum yük değerleri

Kumaşlar	Maksimum Yük (kN)	Ozonlama Süresi
P11	1.083	1 dakikalık ozonlama
P12	1.187	
P13	1.128	
P31	1.015	3 dakikalık ozonlama
P32	1.101	
P33	0.0004	
P51	0.9966	5 dakikalık ozonlama
P52	0.994	
P53	1.057	
PR3	0.998	Hidrosülfitle redüktif yıkama
PR1	0.8848	
D11	1.04	1 dakikalık ozonlama
D12	1.141	
D13	1.095	
D31	1.121	3 dakikalık ozonlama
D32	1.173	
D33	1.071	
D51	1.154	5 dakikalık ozonlama
D52	1.056	
D53	1.135	
DR1	1.111	Hidrosülfitle redüktif yıkama
DR2	0.6658	
DR3	0.8934	

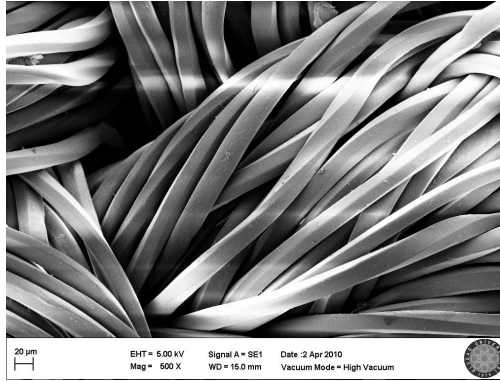
P1: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **P3** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **P5:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **PR:** Hidrosülfitle redüktif yıkama
D1: 1 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **D3:** 3 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **D5:** 5 dakikalık ozonlama yapılmış kumaş, **DR:** Hidrosülfitle redüktif yıkama
1, 2, 3: 1. , 2. ve 3. deneme, **Ozonlama Süreleri:** 1 dakika, 3 dakika ve 5 dakika
Kumaş: Diaperse Blue 56 ve 79 ile Boyanmış Poliester
Deney: Mukavemet testi

3.2.4- SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları:

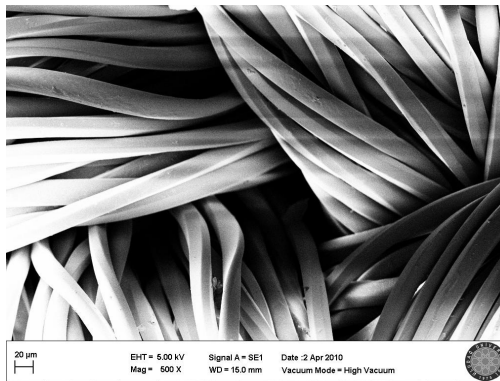
DeneySEL çalışmaların ardından kumaşların yüzeyinde değişim olup olmadığının daha iyi anlaşılması açısından SEM fotoğrafları çekilmiştir.



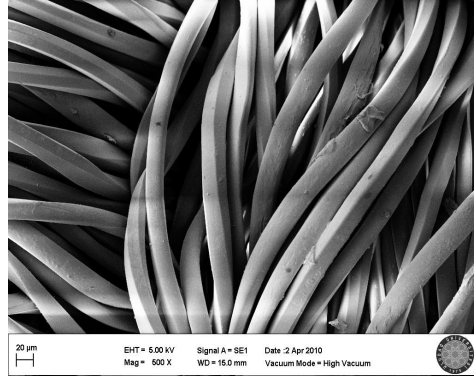
Şekil 3.29. Hidrosülfitle Ard Yıkama Yapılmış Poliester Kumaşın 500 Kat Büyütölmüş Görüntüsü



Şekil 3.30. 1 Dakikalık Ozonlama Yapılmış Poliester Kumaşın 500 Kat Büyütölmüş Görüntüsü



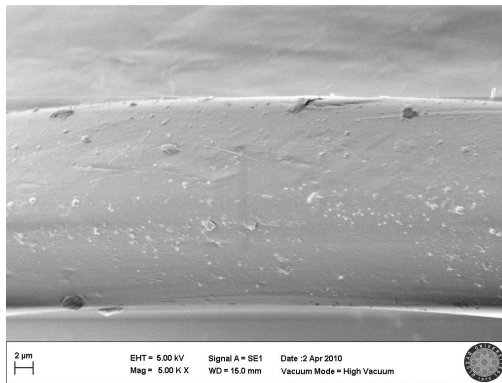
Şekil 3.31. 3 Dakikalık Ozonlama Yapılmış Poliester Kumaşın 500 Kat Büyütölmüş Görüntüsü



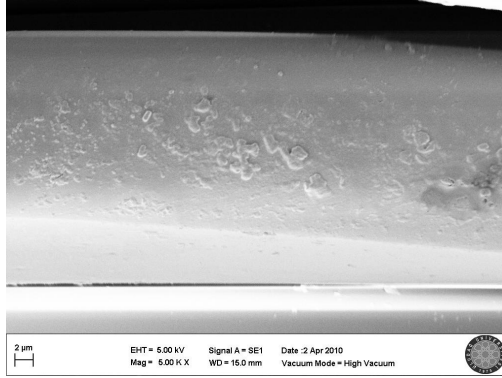
Şekil 3.32. 5 Dakikalık Ozonlama Yapılmış Poliester Kumaşın 500 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

Poliester kumaşların ozonlanması ve hidrosülfitle redüktif yıkanmasının ardından elde edilen elektron mikroskobu görüntülerinde poliester kumaşlarda belirgin bir deformasyon olmadığı görülmektedir. Bu da ozonlama işleminin kısa süreli proseslerinde poliester liflerine zarar vermediği anlamına gelmektedir.

Daha detaylı görünüm için 5000 kat büyütülmüş resimler Lekil 3.33 ve 34'te gösterilmiştir.



Şekil 3.33. Hidrosülfitle Ard Yıkama Yapılmış Poliester Liflerinin 5000 Kat Büyütülmüş Görüntüsü



Şekil 3.34. 5 Dakikalık Ozonlama Yapılmış Poliester Liflerinin 5000 Kat Büyütülmüş Görüntüsü

Şekil 3.33 ve şekil 3.34 karşılaştırıldığında; ozonlama yapılmış poliester lif yüzeyi v hidrosülfitle ard yıkama yapılmış poliester lif yüzeyi arasında kaydadeğer bir farklılık gözlenmemiştir.

5 dakikalık ozonlama yapılmış lif yüzeylerinde ozonun oksidatif aşındırma etkisi nedeniyle belirli noktalarda deformasyonlar görülebilmektedir.

4. SONUÇ

Pamuğun ozonlama işlemleriyle ağartılmasının amaçlandığı çalışmalar, oda sıcaklığında ($18\pm 2^{\circ}\text{C}$) ozonlama süresi değişken parametre kabul edilerek ozon gazı akış oranı 400 ml/dk olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Pamuğun ağartılmasındaki çalışmalarda denemeler 3 tekrarlı olacak şekilde yapılmış, ozon etkinliğinin değerlendirilebilmesi için farklı kumaşlarla çalışmalar yapılmıştır.

Ham kumaşlarla yapılan ozonlama çalışmalarında, kumaşların (Stensby) beyazlığının artırılabilirdiği ve kumaşlar üzerindeki haşıl, bitçik, yağ ve vaks gibi istenmeyen kirliliklerin belirli oranlarda uzaklaştırılabilirdiği görülmüştür. Bu hidrofob kirliliklerin belirli oranda uzaklaştırılabilmesiyle ham kumaşların hidrofilitelerinin az da olsa geliştirilebilirdiği gözlemlenmiştir.

Haşılı sökülmüş kumaşlarla yapılan çalışmalarda ham kumaşlarda olduğu gibi ozonlama süresinin artırılmasıyla beyazlıkların arttığı kumaş üzerindeki bitçik ve yağ artığı gibi kalan maddelerin yine ozonla bir miktar uzaklaştırılabilirdiği görülmüştür. Bilindiği gibi bu tip kirliliklerin kaynar sıcaklıklarda yumuşaması ve alkali ortamda çözünmesi sayesinde bu safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Hidrofilleştirme işlemleri ve ozonlama işlemi art arda yapılarak bu tip ön terbiye sistemlerinin optimize edilmesiyle ozonun yüksek oksidasyon potansiyelinden yararlanılarak ağartma işlemlerine alternatif bir işlemin ortaya çıkarılabilirdiği olasıdır.

Hidrofilleştirilmiş kumaşlarla yapılan çalışmalarda, diğer çalışmalardan daha iyi sonuçlar alındığı gözlenmiştir. Önceden yapılmış enzimatik haşıl sökme ve hidrofilleştirme işlemi pamuk üzerindeki hidrofob kirlilikleri uzaklaştırmış ve ozonun pamuk lifleri ile daha etkileşime girmesini artırmıştır.

Ozonlama süresinin artırılmasıyla kumaşların beyazlık değerlerinde artışlar olmuştur. 60 ve 90 dakikalık ozonlamalarla (Stensby) 81 beyazlık indeksine referans değerlerine

ulaşılmış ve bu değerlerden daha iyi değerler elde edilmiştir. Ozonun, hidrofilleştirilmiş pamuklu kumaşlar üzerindeki başarısı sayesinde, pamuklu mamullerin ağartma işlemlerinde kullanılabileceği ve sanayide ozon destekli proseslerin geliştirilebileceği anlaşılmıştır.

Ozonlama işleminin hidrojen peroksitle yapılan ağartma işlemine göre kumaşların mukavemet değerlerine etkilerinin karşılaştırıldığı çalışmalarda ise önemli farklılıklar olmadığı görülmüştür.

Ozonlama işleminin pamuk lifleri ve yüzey morfolojisine etkilerinin araştırılabilmesi amacıyla yapılan FT-IR ve SEM testlerinin sonuçlarına göre ozonun pamuk lifleri üzerinde hidrojen peroksitten farklı bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu sonucun alınmasının ozonlama işleminin konvansiyonel yöntemlere alternatif olmasını kuvvetlendirici bir durum olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, ozonlama işlemiyle gerçekleştirilmek istenen ağartma işlemleri belirli düzeylerdeki başarılarla kanıtlanmış ve bu tip çalışmaların devam ettirilebileceğinin bir göstergesi olmuştur.

Poliester kumaşların redüktif ard yıkamasıyla ilgili yapılan çalışmalarda poliesterin boyanmasında küçük moleküllü antrakinon boyarmaddesi Disperse Blue 56 ve büyük moleküllü azo boyarmaddesi Disperse Blue 79 olmak üzere iki farklı boyarmadde ile çalışılmıştır.

Ozon gazının yaklaşık olarak % 48 nem içeren kumaşların içerisinden geçecek şekilde ayarlanan bir düzenele redüktif ard işlem olarak amaçlanan ozonlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ozonlanan kumaşlar ve hidrosülfitle redüktif ard yıkama yapılan kumaşlar; renk farklılığı (DE*), renk verimi(K/S), yıkama haslığı (Gri skala) ve mukavemet testi açısından karşılaştırma yapılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca kumaşların ozonlanmayan yüzlerinin ozonlanan yüzlerine göre renk farklılığı da ölçülmüştür.

Disperse Blue 56 ile boyanan kumaşların renk farklılığının değerlendirilmesini içeren ilk çalışmada DE* değerleri ele alındığında 3 ve 5 dakikalık ozonlama süreleri sonucunda elde edilen 1'in altındaki değerler kabul edilir olarak değerlendirilmiştir. Referans kumaşlara göre alınan bu sonuçlarda renk farklılığının oluşmaması başarıdır. Ayrıca, kumaşların arka ve ön yüzlerinin renk farklılığı değerlerinin DE=1 limitinin altında olması ozonun kumaşın içerisinden geçerek diğer yüze de etki edebildiğinin göstergesi olduğu düşünülmektedir. Renk verimine bakıldığında kumaşların renk verimlerinin referans kumaşlara göre yüksek ozonlama sürelerinde düşmüş olduğu görülmüştür. Bunun nedenini ozonun serbest radikallerinin lif içerisine nüfuz ederek lif içerisinde hapsolmuş boyarmaddeyi okside etmesi olarak düşünülebilir. (Eren, 2006)

Disperse Blue 56 boyarmaddesiyle yapılan renk ölçüm çalışmalarının, Disperse Blue 79 ile karşılaştırıldığında daha iyi sonuç verdiği düşünülmektedir. Çünkü Disperse Blue 79 ile yapılan renk farklılığı sonuçlarında DE* değerleri beklenenin üzerinde olmuştur. Renk farklılığının bu şekilde ortaya çıkması azo boyarmaddesinin ozonun serbest radikalleriyle daha kolay etkileşime girerek çabucak bozunması olduğu düşünülmektedir. (Eren, 2006)

Kumaşların K/S değer aralıklarına bakıldığında hidrosülfitle yıkama yapılmış kumaşların renk farklılık aralığının önemsenecek boyutlarda olmadığı görülmektedir.

Kumaşların arka ve ön yüzleri karşılaştırıldığında her iki boyarmadde için de kumaşların arka ve ön yüzleri arasındaki bu renk farklılığı önemsenecek boyutlarda olmuştur. Ozon gazının püskürtülmesiyle yapılan çalışma sisteminin arka ve ön yüz renk farklılığına etkisi olmadığı bu nedenle kabul edilebilirdir.

Yıkama haslığı çalışmalarında her iki boyarmadde için de ozonlama sonucu klasik hidrosülfite ile ard işlemle elde edilene yakın kabul edilebilir haslık sonuçları elde edilmiştir.

Poliester kumaşlarda ozonlama ile mukavemet kaybı olup olmadığına bakıldığında referans kumaşlarla önemli bir farklılığın olmadığı görülmüştür.

Poliester kumaşların lif yüzeylerinin ve yüzey morfolojisinin ozonlama işlemi ile değişim içerisinde olup olmadığının araştırılabilmesi için kumaşların SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülere göre referans kumaşlara göre önemli bir yüzey deformasyonunun olmadığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak poliestere kumaşlarla yapılan ard işlem çalışmalarında belirli koşullar altında başarılı sayılabilecek sonuçlar alınmıştır. Bu tip çalışmaların endüstriyel olarak optimizasyonu yapıldığında hidrosülfitle yapılan redüktif yıkama çalışmalarının, azalacağı ve çevre korunmasına önemli bir katkı olarak tamamen kaldırılacağına bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.

Ozonlama işlemlerinin pamuk ve poliestere kumaşların terbiyesinde kullanılabilir olduğu bu tip çalışmaların yapılması ve sürekliliğiyle açığa çıkmaktadır.

Tekstil terbiyesinde birçok işlemde ozon ile denemeleri rapor eden literatür bulunsa da denim yıkamada ozon kullanımı dışında tekstil terbiyesinde endüstriyel olarak ozon kullanımı henüz yaygınlaşmamıştır.

Tekstil terbiyesinde ozon kullanımı ile hedeflenen avantajlar aşağıdaki şekilde listelenebilir;

- Ozon soğukta (oda sıcaklığında) etkin olduğu için terbiye proses suyunu ısıtma gerekliliği olmaması sonucu enerji tasarrufu,
- Ozonlama her pH değerinde etkin olduğu için terbiye proses suyunun pH ayarlaması gerektirmemesi sonucu kimyasal madde tasarrufu
- Ozon diğer klasik kimyasalları ikame edeceğinden kimyasal madde tasarrufu
- Ozon kendiliğinden oksijene dekompoze olduğu için
($3O_2 \rightarrow 2O_3 \rightarrow 3O_2$) çevre dostu üretim
- Ozonlamanın boyama banyosunda yapılması durumunda

- Su tasarrufu
- Atık yükünde azalma (Eren, 2006)

Tüm bu avantajları dikkate alındığında ozon kullanan tekstil terbiye proseslerinin gelişimin büyük önem taşıdığı görülmektedir. Zaten son yıllarda bu konuda yapılan yayın ve projelerdeki artış da bunun göstergesidir.

Bu çalışma Doç. Dr. Hüseyin Aksel EREN'in yürütücüsü olduğu 00320.STZ.2008-2 no'lu "**Pamuk ve Poliester Terbiyesinde Ozon Kullanımının Araştırılması**" adlı SAN-TEZ projesi kapsamında planlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. YAZICIOĞLU, G., 1999., Pamuk Ve Diğer Bitkisel Lifler. D.E.Ü.Mühendislik Fakültesi Yayınları No:274. D.E.Ü.Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir. 377 s.
2. LI Y., 1998, Enzymatic Scouring of Cotton – A Fundamental Study of the Effects on Structure and Properties of Cotton. Ph.D. Thesis, University of Georgia, Athens, p.1-25.
3. KIRCI, H., ATEŞ, H., AKGÜL, M., 2001, Selüloz Türevleri Ve Kullanım Yerleri, Kahramanmaraş Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi 2001, Cilt 4, Sayı 2, s:119-130.
4. ANIŞ, P., 2004, Tekstil Ön Terbiyesi, Aktüel Alfa Akademi Yayınları, Bursa, 224s.
5. MATHEWS J., 1999, A New Approach To Textile Bleaching. JSDC Vol.115, p 154-155.
6. OUCHI A., H. SAKAI, T. OISHI, T. HAYASHI, W. ANDOA, J. ITOB. 2003, Oxidative Total Chlorine Free Photochemical Bleaching Of Cellulosic Fabrics. J. Green Chemistry, 5, 516–523.
7. OUCHI A., T. OBATA, T. OISHI, H. SAKAI, T. HAYASHI, W. ANDO, J. ITOB. 2004. Reductive Total Chlorine Free Photochemical Bleaching Of Cellulosic Fabrics, An Energy Conserving Process. J. Green Chem., 6, p 198 – 205.
8. TZANOV, T., BASTO, C., GUBITZ, G. M., CAVACO-PAULO, A., 2003, Laccases to Improve the Whiteness in a Conventional Bleaching of Cotton, Macromol Mater. Eng., 288:807-810.
9. BROOKS R. E., S. B. MOORE., 2000, Alkaline Hydrogen Peroxide Bleaching Of Cellulose. Kluwer Academic Publishers. Cellulose 7. p 263–286.
10. BUSCHLE-DILLER G., R. RADHAKRISHNAIAH, H. FREEMAN, S.H. ZERONIAN., 1999., Environmentally Benign Preparatory Process – Introducing a Closed-Loop System. Annual Report C99-A07. p 1-6.
11. LIM S., N.Ç. GÜRSOY, P. HAUSER, D. HINKS. , 2004, Performance Of A New Cationic Bleach Activator On A Hydrogen Peroxide Bleaching System. Society of Dyers and Colourists. Color. Technol., 120 (2004), p 114-118.
12. ANONİM., 2000-A, M.Dohmen Alkali Boyama Teknik Bülteni.
13. PETERS, R.H., 1975, Textile Chemistry, Elsevier Scientific Publication Company, Amsterdam-Holland, 861p.
14. IGLESIAS, S.C., 2002, Degradation and Biodegradability Enhancement of Nitrobenzene and 2,4-Dichlorophenol by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone, PhD Thesis, Universitat de Barcelona, 37-48p.
15. LYSE, T.E., 1979, A Study on Ozone Modification of Lignin in Alkali-Fiberized Wood, PhD Thesis, Lawrence University, 3-20p.
16. ÖZDEMİR, D., 2006, Denim Mamüllerin Ağartılmasında Kullanılan Sodyum Hipoklorit ve Potasyum Permanganat Yöntemlerine Alternatif Yöntemlerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 49-53s, 82s.
17. KETTLE, A. J., CLARK, B. M., AND WINTERBOURN, C. C., 2004, Superoxide Converts Indigo Carmine to Isatin Sulfonic Acid, The Journal of Biological Chemistry, 279(18):18521-18525.

18. DURAN, K., BAHTİYARİ, M. İ, KÖRLÜ, A. E., PERİNÇEK, S., ÖZDEMİR, D., 2006b, Ozonun Tekstilde Kullanım Olanakları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(4): 258-261.
19. DURANK., BAHTİYARİ, M. İ, KÖRLÜ, A. E., PERİNÇEK, S., ÖZDEMİR, D., 2006a, Doğal Mucize Ozon, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2:75-79
20. GOVERS, T., HOMER, G. AND SCHEEFF, D., 1995, The Cost of Ozone-Based ECF and TCF Bleaching, *Air Liquide/Ozonia Ozone Symposium*, Helsingör, Denmark.
21. GÜLÜMSER, T., AKÇA, C., BAHTİYARİ, M. İ., 2009, Yün Terbiyesinde Ozonla İşlemin Beyazlık Derecesine Etkisinin Araştırılması, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19(1):52-55.
22. THORSEN, W. J., WARD, W. H., MILLARD, M. M., 1979a, Wool Shrinkage Control And Surface Modification By Ozone, *Journal Of Applied Polymer Science*, 24:523-546.
23. THORSEN, W. J., 1979b, Shrinkproofing Wool With Ozone Enriched Water, *Textile Research Journal*, 49(10):595-600.
24. THORSEN, W. J., SHARP, D. L., RANDALL V. G., 1979c, Vapor-Phase Ozone Treatment of Wool Garments, *Textile Research Journal*, 49(4):190-197.
25. ÖZDEMİR, D., DURAN, K., BAHTİYARİ, M. İ., PERİNÇEK, S. D., KÖRLÜ, A. E., 2008, Ozone Bleaching of Jute Fabrics, *AATCC*, 8(9): 40-44.
26. TSAO, C. W., HROMADA, L., LIU, J., KUMAR, P., DEVOE, D. L., 2007, Low Temperature Bonding Of PMMA and COC Microfluidic Substrates Using UV/Ozone Surface Treatment, *The Royal Society Of Chemistry*, 7, 499-505.
27. EREN, H.A., 1996, Poliester Liflerinin Alkali Ortamda Boyanmasında Proses Parametrelerinin Araştırılması ve Prosesin Ekonomik ve Ekolojik Yararlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
28. CUNNINGHAM, A.D., 1996, 'Identifying Critical Machinery And Dye Parameters For Successful Rapid Dyeing Of Polyester', *Textile Chemist Colorists*, Vol:28, No:2, February, 23-31.
29. ASPLAND, J.R., 1993, 'Chapter 13:Dyeing Blends:Polyester/Cellulose', *Textile Chemist and Colorist*, Vol:25, No:8, August, 21-26.
30. FITE, F.S.C., 1995, 'Dyeing Polyester At Low Temperatures: Kinetics Of Dyeing With Disperse Dyes', *Textile Research Journal*, 65(6),362-368.
31. IMEFAKU, I., 1993, 'An Alkaline Dyeing System For Polyester', *JSDC*, Vol.109, November,350-352.
32. TARAKÇIOĞLU, I.,1986., *Tekstil Terbiyesi ve Makinaları Cilt:3, Aracılar Matbaacılık*, İzmir, 554s.
33. KARL, U., BECKMAN, E., 1997, 'Innonative New Product For Afterclearing Polyester İn The Dyebath', *Melliand International*, 2: 86-88.
34. TIEDEMANN, W., SCHAD, H., 1998, 'Reduktive Reinigung Von PES-Farbungen Unter Ökologischen Und Ökonomischen Aspekten', *Melliand Textilberichte*, 11-12, 852-855.
35. TELI, M.D., RAMO RAO B., 1996, 'The Effect Of Heat Setting On The Dyeability Of Differentially Dyeable Polyester Fibers', *JSDC*, Vol:112, September, 239-241.
36. ALATON, I.A., KORNMÜLLER, A., Jekel, M.R., 2002, Ozonation of Spent Reactive Dye- Baths: Effects Of $\text{HCO}_3^{-2}/\text{CO}_3^{-2}$ Alkalinity, *Journal Of Environmental Engineering*, 128(8), 689-696.
37. ANIŞ, P. VE EREN, H.A., 1998, Boyahane Atık Sularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79.

38. ALATON, I., 2007a, Degradation of a Commercial Textile Biocide With Advanced Oxidation Processes And Ozone, *Journal of Environmental Management*, 82, 145–154.
39. ALATON, I., 2007b, Degradation of Xenobiotics Originating From The Textile Preparation, Dyeing and Finishing Industry Using Ozonation and Advanced Oxidation, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 98–107.
40. ARSLAN, I. VE BALCIOĞLU, A., 2000, Effect Of Common Reactive Dye Auxiliaries on The Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring, *Desalination*, 130, 61-71.
41. ASPLAND, J.R., 1993, Chapter 13:Dyeing Blends:Polyester/Cellulose, *Textile Chemist and Colorist*, 25(8), 21-26.
42. BOCCI, V., BORRELLI, E., TRAVAGLI, V., ZANARDI, I., 2009, The Ozone Paradox: Ozone Is a Strong Oxidant as Well as a Medical Drug, *Medicinal Research Reviews*, 29(4), 646--682.
43. CIARDELLI, G., RANIERI, N., 2001, The Treatment and Reuse of Wastewater in The Textile Industry by Means of Ozonation And Electroflocculation, *Wat.Res.*, 35(2), 567-572.
44. COOPER, P., 1993, Removing Colour From Dyehouse Waste Waters – A Critical Review of Technology Available, *JSDC*, 109(3), 97-100.
45. EREMEKTAR, G., SELCUK, H., MERİÇ, S., 2007, Investigation of The Relation Between COD Fractions And The Toxicity in a Textile Finishing Industry Wastewater: Effect of Preozonation, *Desalination*, 211, 314–320.
46. EREN, H.A., AVINÇ ,O.O., UYSAL, P. VE WILDING, M., 2010, The Effects of Ozone Treatment on Polylactic Acid (PLA) Fibers, Accepted Oral presentation Fiber Society 2010 Meeting.
47. EREN, H.A. AND ANIŞ, P., 2009, Surface Trimer Removal of Polyester Fibres By Ozone Treatment, *Textile Research Journal*, 79(7), 652-656.
48. EREN, H.A., ANIŞ, P., YILMAZ, D., KİRİŞÇİ, Ş. VE İNKAYA, T. ,2009a, Pamuğun Ağartılmasında Lakkaz, Ozon Ve Hidrojen Peroksitin Kombine Kullanımı, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19 (4)299-303.
49. EREN, H.A. , ANIŞ,P., GÜNAY, A.B., VE DEMİRHAN, Ö. , 2008, Pamuklu Dokuma Kumaşın Ozon ile Oda Sıcaklığında Ağartılması Olanağının Araştırılması, IV Ulusal Tekstil Boya ve Kimyasalları Kongresi, 30-31 Ekim 2008 Denizli, Pamukkale Üni-BUTAL, Denizli.
50. EREN, H., ANIŞ, P., 2007a, Ozone Application Studies In Textile Finishing, 6th International Conference-TEXSCI, Poster presentation, June 5-7 Liberec, Czech Republic.
51. EREN, H.A., 2007, Simultaneous Afterclearing and Decolorisation by Ozonation After Disperse Dyeing of polyester, *Coloration Technology*, 123(4), 224-229.
52. EREN, H.A., ANIŞ, P. VE KURCAN, P., 2007b, Boyarmadde Hidrolizinin Reaktif Boyama Atık Sularının Ozonlama ile Renk Giderimine Etkilerinin Araştırılması, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 119-125.
53. EREN, H.A., ANIŞ, P. VE KURCAN, P., 2007c, Boyamada Kullanılan Yardımcı Kimyasal Maddelerin Reaktif Boyama Atık Sularının Ozonlanmasına Etkileri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 12(2), 43-60.
54. EREN, H.A. (2006) Afterclearing by ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester, *Coloration Technology*, 122(6), 329-333.
55. EREN, H.A.VE ANIŞ,P. ,2006a, Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama ile Renk Giderimi, *Uludağ Üniversitesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1)83-91.

56. HSU, Y., CHEN, J., YANG, H., (2001) Decolorization of Dyes Using Ozone in a Gas-Induced Reactor, *AIChE Journal*, 47(1), 169-176.
57. ICHIMURA, H., UMEHARA, R., KARAKAWA, T., OSHIMA, K. AND NAKASE, T. (2005) Animal fiber superior in shrink proofing and method for preparation thereof, US Patent 6969409.
58. İNKAYA, T., EREN, H. A., ANIŞ, P., (2008) Pamuk Ağartılmasında Lakkaz/Mediatör Sistemlerinin Oksijen ve Ozon ile Kombine Edilmesi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (1), 77-82.
59. KARAKAWA, T., UMEHARA, R., ICHIMURA, H., OSHIMA, M. AND SADOKA, K. (2005) Treatment apparatus for chemical modification of animal fibers of continuous web form, US Patent 6964182.
60. KONSOWA, A.H., 2003, Decolorisation of Wastewater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *Desalination*, 158, 233- 240.
61. KOCH, M., YEDİLER, A., LIENERT, D., 2002 Ozonation Of Hydrolysed Azo Reactive Yellow 84, *Chemosphere*, 46, 109-113.
62. LEE, M., LEE, M, S., WAKIDA, T., TOKUYAMA, T., INOUE, G., ISHIDA, S., ITAZU, T., MIYAJI, Y., 2006, Chemical Modification Nylon 6 and Polyester Fabrics by Ozone-Gas Treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1344–1348.
63. LİN, C.C., LIU, W.T., 2003, Ozone Oxidation in a Rotating Packed Bed, *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 78, 138-141.
64. MUTHUKUMAR, M., SELVAKUMAR, N., 2004 Studies on The Effect Of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes And Pigments*, 62, 221-228.
65. NEAMTU, M., YEDİLER, A., SIMINICEANU, I., MACOVEANU, M., 2004, Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes-A Comparative Study, *Dyes and Pigments*, 60, 61-68.
66. OĞUZ, E., KESKİNLER, B., ÇELİK Z., 2005, Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor, *Dyes And Pigments*, 64, 101-108.
67. O'NEILL, C., HAWKES, F.R., HAWKES, D.L., ,1999, Colour In Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents And Simulation: A Review, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 74, 1009-1018.
68. PANDRANGI, L., MORRISON, G., 2008, Ozone Interactions With Human Hair: Ozone Uptake Rates and Product Formation, *Atmospheric Environment*, 42, 5079–5089.
69. PRABAHARAN, M., RAO,J,V., 2003, Combined Desizing, Scouring and Bleaching of Cotton Using Ozone, *Indian J. of Fibre & Tex. Res.*, 28(12), 437-443.
70. PRABAHARAN, M., RAO,J,V., 2001, Study on Ozone Bleaching of Cotton Fabric Process Optimisation, Dyeing And Finishing Properties, *Coloration Technology*, 117(2), 98-103.
71. PRABAHARAN, M., RAO,J,V., NAYAR, R., SELVAKUMAR, N., 2000, A Study on The Advanced Oxidation of a Cotton Fabric By Ozone, *JSDC* , 116(3), 83-86.
72. PERİNÇEK, S., DURAN, K., KORLU, A., AND BAHTİYARİ, I., 2007a, An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics, *Ozone: Science and Engineering*, 29, 325–333.
73. PERİNÇEK, S., BAHTİYARİ, İ., KÖRLÜ, A., DURAN, K., 2007b, Ozone Bleaching of Jute Fabrics, *AATCC*, 7(3), 34-39.
74. PERİNÇEK, S., BAHTİYARİ, İ., KÖRLÜ, A., DURAN, K., 2008, Ozone Treatment of Angora Rabbit Fiber, *Journal of Cleaner Production*, 16(17), 1900-1906.
75. SANDO, Y., NAKANO, E., ISHIDOSFIRO, H. AND SANDO, K. ,1995, Method and apparatus for the pretreatment of a cloth, US Patent 5407446.

76. SARGUNAMANI, D., SELVAKUMAR, N., 2007, Effects of Ozone Treatment on the Properties of Raw and Degummed Tassar Silk Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 147–155.
77. SAUNDERS, F.M., GOULD, J.P., SOUTHERLAND, C.R., 1983, The Effect of Solute Competition on Ozonolysis of Industrial Dyes, *Wat.Res.*, 17(10), 1407-1419.
78. SELÇUK, H., EREMEKTAR, G., MERİÇ, S., 2006, The Effect of Pre-Ozone Oxidation on Acute Toxicity and Inert Soluble COD Fractions of a Textile Finishing Industry Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 254–260.
79. SENTHILKUMAR, M., MUTHUKUMAR, M., 2007, Studies on The Possibility of Recycling Reactive Dye Bath Effluent After Decolouration Using Ozone, *Dyes and Pigments*, 72, 251-255.
80. SEVİMLİ, M.F., SARIKAYA, H.Z., 2002, Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *J.Chem.Technolog. Biotechnol*, 77, 842-850.
81. SHORE, J., *Blends Dyeing*, Society Of Dyers And Colourists Publication, Manchester- UK, 1998.
82. SONG, S., HE, Z., QIU, J., XU, L., CHEN, J., 2007, Ozone Assisted Electrocoagulation For Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in Aqueous Solution: an Investigation of The Effect of Operational Parameters, *Separation and Purification Technology*, 55, 238–245.
83. SRINIVASAN, S.V., REMA, T., CHITRA, K., SRI BALAKAMESWARI, K., SUTHANTHARARAJAN, R., UMA MAHESWARI, B., RAVINDRANATH, E., RAJAMANI, S., 2009, *Desalination*, 235, 88–92.
84. STRICKLAND, A.F., PERKINS, W.S., 1995, Decolorization Of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15.
85. SUNDRARAJAN, M., VISHNU, G., JOSEPH, K., 2007 Ozonation of Light-Shaded Exhausted Reactive Dye Bath For Reuse, *Dyes and Pigments*, 75, 273-278.
86. SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S.N., 2001, A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes By Electrochemical Processes, Ozone, Hypchlorite and Fenton Reagent, *Wat.Res*, 35(9), 2129-2136.
87. UCHIYAMA, T., KOBAYASHI, H., ZNAD, H., TOKUMURA, M., AND KAWASE, Y., 2007, Dynamic Performance of Ozonation Treatment for Nonionic Surfactants (Polyoxyethylene Alkyl Ether) in a Bubble Column Reactor, *International Ozone Association, Ozone: Science and Engineering*, 29, 65–72.
88. VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VERSTREATE, W., 1998, Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet Processing Industry: Review Of Emerging Technologies, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 72, 289-302.
89. ESTUR, G., BECERRA, C.A.V., www.icac.org, 2007, Developments In World Fibre Consumption Pattern: An Overview of 1996 and 2000 FAO/ICAC World Fibre Consumption Survey.
90. HUTCHINGS, M.G., EBENEZER, W.J., www.chemsoc.org, 2007, Super Efficient Dyes For The Coloration Of Cotton: The Procion XL+ Range.
91. www.aflon.net, Erişim tarihi: 30.06.2010, Konu: Denim kumaş terbiyesinde ozon kullanımı.
92. <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/ozone/ozone.html>, Erişim tarihi: 30.06.2010. Konu: Ozon gazı ve özellikleri.
93. www.ozoneapplications.com, Erişim tarihi: 30.06.2010. Konu: Ozon gazı, özellikleri ve ozon uygulamaları.

94. WU, J., WANG, T., 2001, Ozonation of Aqueous Azo Dye in A Semi-Batch Reactor, *Wat.Res.*, 35(4), 1093-1099.
95. YONG, K., WU, J., ANDREWS, S., 2005, Heterogeneous Catalytic Ozonation of Aqueous Reactive Dye, *Ozone: Science and Engineering*, International Ozone Association, 27, 257-263.
96. ZHANG, F., YEDİLER, A., LIANG, X., 2004, Effects of Dye Additives on The Ozonation Process and Oxidation By- Products: A Comparative Study Using Hydrolyzed C.I. Reactive Red 120, *Dyes And Pigments*, 60, 1-7.
97. JEONG, S., KO, E. K., YUM, J., JUNG, C., H., LEE. Y., M., SHIN, H., 2007, Nanofibrous Poly(lactic acid)/Hydroxyapatite Composite Scaffolds for Guided Tissue Regeneration, *Macromolecular Bioscience*, 8(4):328-338.
98. EL-ZAHER, N. A., MICHEAL, M. N., 2002, Time Optimization of Ultraviolet–Ozone Pretreatment for Improving Wool Fabrics Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1469–1476
100. BAHTİYARİ, M. İ., 2009, Çevre Dostu Yeni Yöntemlerin Tekstil Ön Terbiyesindeki Bazı Kullanım Alanlarının Araştırılması, Doktora Tezi.
101. BIRD, C. L., BOSTON, W. S., 1975, *The Theory of Coloration of Textiles*, Bradford: SDC, 427.
102. PETERS, R. H., *Textile Chemistry*, 1975, Amsterdam: Elsevier, Vol. 3, 861.
103. WANG, Q., FAN, X., GAOA, W., CHEN, J., 2006, Characterization Of Bioscoured Cotton Fabrics Using FT-IR ATR Spectroscopy And Microscopy Techniques, *Carbohydrate Research*, Elsevier.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamda bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen, her çalışmamda beni yönlendiren danışman Hocam Doç. Dr. Hüseyin Aksel EREN'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimime başlarken beni tez öğrencisi olarak kabul eden Prof. Dr. Pervin Anış hocama çok teşekkür ederim.

Kumaşların yüzey analizi çalışmalarının yapılmasını sağlayan Yrd.Doç. Dr. O. Ozan AVİNÇ' e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardım eden arkadaşım Pınar Uysal'a ve öğrenim boyunca yanımda olan diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi bana her türlü desteği veren, her türlü fedakârlığı göstererek beni bu günlere getiren Annem Sevim ÖZTÜRK'e ve Babam Mustafa ÖZTÜRK'e, desteğini hiç esirgemeyen ablam Deniz ÖZTÜRK ve eşine çok teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Karadeniz Ereğli’de doğdu. İlköğretimini Özel Utku İlk Öğretim Okulu’nda tamamladı. Ortaokulu ve liseyi ise Karadeniz Ereğli Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nde yüksek öğrenimine başladı. 2007 yılında Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nden başarı ile mezun olduktan sonra aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’na kabul edilerek yüksek lisans öğrenimine başladı. İyi derecede İngilizce, orta seviyede Fransızca bilmektedir.