



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONUN POLİLAKTİK ASİT (PLA) LİFLERİNE ETKİSİ
VE PLA TERBİYESİNDE OZON KULLANIMI**

PINAR UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2010



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONUN POLİLAKTİK ASİT (PLA) LİFLERİNE ETKİSİ
VE PLA TERBİYESİNDE OZON KULLANIMI**

PINAR UYSAL

DOÇ. DR. HÜSEYİN AKSEL EREN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bursa 2010

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONUN POLİLAKTİK ASİT (PLA) LİFLERİNE ETKİSİ VE PLA
TERBİYESİNDE OZON KULLANIMI**

PINAR UYSAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 21/10/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Hüseyin Aksel Eren
(Danışman)

Prof.Dr. Pervin Anış

Yrd.Doç.Dr. O. Ozan Avingç

ÖZET

Bu çalışmada yeni ve ekolojik bir lif olan PLA (polilaktik asit) liflerinin terbiyesinde ozon kullanımının araştırılması ve terbiye işlemlerinin de ekolojik hale getirilmesi amaçlanmıştır.

Polilaktik asit (PLA) %100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen çevre dostu olan bir alifatik polyesterdir. PLA $[(C_3H_4O_2)_n]$ doğal kaynaklardan (mısır, şeker pancarı, buğday, biyopolimerler vs.) elde edilerek eriyikten lif çekme yöntemiyle üretilen ilk lif olma özelliğini taşımaktadır. PLA ekolojik avantajlarla çok iyi teknik performansı bünyesinde barındıran bir tekstil lifidir. PLA lifi yüksek mukavemete sahiptir ve diğer sentetik liflerle de benzer özellikler gösterir.

PLA iyi bir lif özelliği taşımasının yanında çevre dostu bir lif oluşu ve mevcut endüstriyel makinelerle ve araçlarla işlenebilme kabiliyeti sebebiyle; tekstil, plastik ve paketlenme alanlarında ticari olarak giderek artan ilgi görmektedir.

Ozon, oksijenin 3 atom içeren bir allotropu olup 2,07 V'luk oksidasyon potansiyeline sahiptir. Ozonun 20 °C'daki yarı ömrü suda 20 dakika, havada ise 3 gündür. Ozonun sudaki çözünürlüğü ozon konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ozon gazı endüstriyel ölçekte ozon jeneratörlerinde üretilir. Ozon jeneratörlerinin yerli ve yabancı birçok üreticisi ve birçok modeli ticari olarak mevcuttur. Ozon gazı endüstriyel olarak; su ve meşrubat şişelemede, gıda endüstrisinde dezenfeksiyon amaçlı, su dezenfeksiyonunda ve atık su arıtımında kullanılmaktadır.

Tekstil boyama atık sularının ozonlama ile renk giderimi üzerine birçok bilimsel çalışma mevcuttur. Bunun yanında son yıllarda ozonun terbiyede kullanımı üzerine giderek artan sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Ozon kullanımıyla pamuğun ağartılması, polyesterin boyama sonrası ard temizlenmesi, yünde çekmezlik, denim terbiyesi ve çeşitli liflerin terbiyesi gibi alanlarda yayınlar ve patentler mevcuttur. Tekstil terbiyesinde ozon kullanımının avantajları; 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 ayarlamasını gerektirmemesi ve ozonun diğer klasik kimyasalları ikame etmesi sonucu kimyasal madde tasarrufu, ozon kendiliğinden oksijene dekompoze olduğu için ($3O_2 \rightarrow 2O_3 \rightarrow 3O_2$) çevre dostu üretim ve ozonlamanın boyama banyosunda yapılması durumunda su tasarrufu ve atık yükünde azalmadır.

Çalışma kapsamında ilk olarak ozonla muamelenin PLA'nın beyazlık, mukavemet, hidrofilité, yüzey özellikleri ve eğilme rijitliği üzerine etkisi belirlenmiştir. İkinci olarak PLA liflerine boyama sonrası uygulanan klasik redüktif yıkama işlemi yerine ozon kullanımıyla ard temizleme imkanları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik asit (PLA), ozon, boyama, renk haslığı, atıksu.

ABSTRACT

Ozone utilization at wet processing and finishing of PLA (Polylactic acid), which is a new and ecological fiber, and creating more environmentally textile wet processing have been aimed in this study.

Polylactic acid (PLA) is an environmentally aliphatic polyester which can be derived from 100% renewable resources. PLA combines ecological advantages with very good technical performance in textiles. PLA has high mechanical strength and many characteristics similar to many other synthetic fibers. PLA exhibits good moisture management and comfort properties.

PLA finds a wide range of uses from medical and pharmaceutical applications to environmentally benign film, plastics and fibers for packaging, homeware and clothing. Primary applications are in fibers, fiberfill (pillows, comforters, mattresses, duvets), apparel (sport, active, underwear and fashion wear) and nonwoven applications (agricultural and geo textiles, hygiene products, wipes).

Ozone (O₃) has an oxidation potential of 2.07 V. The half-life of ozone at 20 °C is 20 minutes in water and 3 days in air. Ozone is generated in ozone generators by feeding air or usually oxygen into the generator. Industrial uses are present in food industry, water treatment and wastewater treatment.

Many studies had been conducted on decolorisation of textile dyeing effluents by ozone. Recent literature reports use of ozone in; pre-treatment of cotton fabrics, enhancing shrink-resist properties on wool and afterclearing of disperse dyed polyester fabrics. The advantages of ozone utilisation in textile finishing are; energy savings, chemical savings, environmentally production and water savings and decrease in wastewater pollution if ozonation is made in dyeing effluent.

In the first part of the study the effects of ozonation on the whiteness, strength, hydrophobicity, surface, bending rigidity properties of PLA fabrics have been determined. In the second part of the study, ozonation of dyed PLA has been investigated as a more environmental friendly way of after clearing process.

Keywords: Polylactic acid (PLA), ozone, dyeing, color fastness, wastewater, decolorisation.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
Çizelgeler Dizini	VIII
Şekiller Dizini	X
GİRİŞ	1
1. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
1.1. Polilaktik Asit Lifi (PLA)'nın Kimyasal Yapısı ve Nitelikleri	3
1.1.1. PLA Üretimi	4
1.1.2. PLA'nın Çevresel Etkileri	9
1.1.3. PLA'nın Kullanım Alanları	10
1.1.3.1. Dokusuz Yüzey Üretiminde PLA Kullanımı	13
1.1.3.2. Endüstriyel Koruyucular ve Dokusuz Yüzey Mendilleri Üretiminde PLA Kullanımı	13
1.1.3.3. Hijyen Ürünleri Üretiminde PLA Kullanımı	14
1.1.3.4. Filtreleme Ve Ayrıştırma Ürünleri Üretiminde PLA Kullanımı	14
1.1.3.5. Tıbbi Uygulamalarda PLA Kullanımı	15
1.1.3.6. Plastik Olarak PLA Kullanımı	15
1.1.4. PLA Lifinin Özellikleri ve Performansı	15
1.1.5. PLA Lifinin Boyanması ve Bitim İşlemleri	18
1.2. Ozon Gazının Nitelikleri ve Kullanım Alanları	20
1.2.1. Ozonun Nicel Ve Nitel Özellikleri	22
1.2.2. Ozonun Toksik Özellikleri	23
1.2.3. Ozon Oluşum ve Üretim Şekilleri	23
1.2.3.1. Ozonun Doğada Oluşması ve Yok edilmesi	24
1.2.3.2. Ozon Gazı Üretilmesi	25
1.2.4. Ozonlama Sonucu Oluşan Ürünler	26
1.2.5. Ozonlama İşlemlerinde Etkin Olan Parametreler	26
1.2.6. Ozonun Kullanım Alanları	30
1.2.6.1. Ozonun Sanayide Kullanımı	30
1.2.6.2. Tekstil Sektöründe Ozonun Kullanımı	31
1.2.6.2.1. Ozonun Tekstil Materyallerinin Ön Terbiyesinde Kullanımı	31
1.2.6.2.2. Çekmeye Karşı Dirençli Yün Kumaşların Ozonlanması	36
1.2.6.2.3. Tekstilde Ozonlama ile Boyama Atık Sularının Renk Giderimi	37
1.2.6.2.4. Tekstilde Ozonlama ile Boyama Sonrası Ard İşlemler	40
2. MATERYAL ve METOD	42
2.1. Materyal	42
2.1.1. Kumaşlar	42
2.1.2. Boyarmaddeler ve Yardımcı Kimyasal Maddeler	43
2.1.3. Kullanılan Cihazlar	44
2.2. Metod	45
2.2.1. PLA Kumaşlara Ağartma İşlemi Olarak Ozonlama ve Konvansiyonel Yöntemlerin Uygulanması	45
2.2.1.1. Ozonlama İle PLA Numunelerin Ağartılması	45

2.2.1.2. Konvansiyonel Ağartma İle PLA Numunelerin Ağartılması	46
2.2.1.3. Ozonlama ve Konvansiyonel Ağartma Deneyleri Sonrası Testlerin Uygulanması	46
2.2.1.3.1. Ozonlanmış PLA Kumaşların Beyazlık Derecesi Ölçümleri	47
2.2.1.3.2. Ozonlanmış PLA Kumaşların Patlama Mukavemeti Derecesi Ölçümleri	47
2.2.1.3.3. Ozonlanmış PLA Kumaşların Su Emiciliği Derecesi Ölçümleri	47
2.2.1.3.4. Ozonlanmış PLA Kumaşların Eğilme Rijitliği Derecesi Ölçümleri	48
2.2.1.3.5. FTIR Spektroskopisi	48
2.2.1.3.6. Raman Spektroskopisi	48
2.2.1.3.7. SEM Testi	48
2.2.2. PLA Kumaşlara Boyama Sonrası Temizleme İşlemi Olarak Ozonlama ve Konvansiyonel Yöntemlerin Uygulanması	49
2.2.2.1. PLA Numunelerin Boyama Sonrası Ozonlanması	49
2.2.2.2. Boyama Prosedürleri	49
2.2.2.3. Boyama Sonrası Ard İşlemler	50
2.2.2.3.1. Redüktif Yıkama Prosesi	50
2.2.2.3.2. Ozonlama İşlemleri	51
2.2.2.3.3. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemleri	51
2.2.2.3.4. Deneyler Sonrası Kumaş Numunelerini Numaralandırma Esası	52
2.2.2.4. Ölçüm ve Testler	53
2.2.2.4.1. Renk Ölçümleri	53
2.2.2.4.2. Yıkama Haslığı Testleri	53
2.2.2.4.3. KOİ Ölçümü Testleri	54
2.2.2.4.4. Çözelti Rengi Ölçümü Testleri	54
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	55
3.1. Ağartma İşlemi Olarak Ozonlama Denemeleri	55
3.1.1. Ozonlamanın PLA Numunelerin Beyazlıkları Üzerine Etkisi	55
3.1.2. Ozonlamanın PLA Numunelerin Mukavemetleri Üzerine Etkisi	57
3.1.3. Ozonlamanın PLA Numunelerin Hidrofilitesi Üzerine Etkisi	59
3.1.4. Ozonlamanın PLA Numunelerin Eğilme Rijitliği Üzerine Etkisi	60
3.1.5. PLA Numunelerin FTIR ve Raman Spektroskopisi	61
3.1.6. PLA Numunelerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları	64
3.2. Boyama Sonrası Ard İşlem Olarak Ozonlama Denemeleri	67
3.2.1. Ozonlama Ön Denemeleri Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri	68
3.2.2. Farklı Gaz Akış Hızında Ozonlama İşlemi Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri	79
3.2.3. Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri	81
3.2.4. Farklı Gaz Akış Hızında Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri	84
3.2.5. Ozonlama Ön Denemeleri Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri	86
3.2.6. Farklı Gaz Akış Hızında Ozonlama İşlemi Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri	87
3.2.7. Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri	92
3.2.8. Farklı Ozon Dozunda Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan	

Denemeler Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri	96
3.2.9. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemlerinin Yapılması	100
3.2.9.1. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemleri ile Elde Edilen Renk Değerleri	100
3.2.9.2. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemleri ile Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri	102
3.2.10. Saf Su ve Boyama Banyosu İçerisinde Ozonlama Deneylerinin Yapılması	106
3.2.10.1. Farklı Ard İşlemler Sonrası Elde Edilen Çözeltilerin Organik Kirlilik (KOİ) Değerleri	107
3.2.10.1.1. Boyama Sonrası Çözeltilerin KOİ Ölçümleri	107
3.2.10.1.2. Boyama Banyosunda Ozonlama ile Ortaya Çıkan Renk Değerleri ve Haslıklar	111
3.2.10.2. Farklı Ard İşlemler Sonrası Elde Edilen Çözeltilerin Renk Değerleri	113
SONUÇ	119
KAYNAKLAR	121
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 PLA ve PET liflerinin özellikleri	16
Çizelge 1.2 Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	22
Çizelge 2.1 PLA'nın boyanması için kullanılan boyarmaddeler ve yapıları	43
Çizelge 2.2 Deneylerde kullanılan yardımcı kimyasallar, yapıları ve fonksiyonları	43
Çizelge 2.3 Boyama sonrası ozonlanmış PLA numunelerinin örnek numaralandırılması	52
Çizelge 2.4 Boyama sonrası redüktif yıkanmış PLA numunelerinin örnek numaralandırılması	53
Çizelge 3.1 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin beyazlık ve renk değerleri	55
Çizelge 3.2 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin patlama mukavemeti değerleri	57
Çizelge 3.3 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin absorbanlık değerleri	59
Çizelge 3.4 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin eğilme rijitliği değerleri	61
Çizelge 3.5 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozda farklı ozonlama sürelerindeki renk değerleri	68
Çizelge 3.6 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozda 1 ile 3 dk ozonlama sürelerindeki renk farkı değerleri	79
Çizelge 3.7 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen renk farkı değerleri	82
Çizelge 3.8 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen renk farkı değerleri	84
Çizelge 3.9 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda farklı ozonlama sürelerindeki yıkama haslığı değerleri	86
Çizelge 3.10 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama sürelerindeki yıkama haslığı değerleri	88
Çizelge 3.11 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk gaz akış hızında 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen yıkama haslığı değerleri	92
Çizelge 3.12 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk gaz akış hızında 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen yıkama haslığı değerleri	96
Çizelge 3.13 Boyanmış numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen renk değerleri	100
Çizelge 3.14 Boyanmış PLA numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen yıkama haslığı değerleri	102
Çizelge 3.15 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	107
Çizelge 3.16 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	108
Çizelge 3.17 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama ve ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	109
Çizelge 3.18 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama ve ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	110
Çizelge 3.19 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış PLA numunelerin renk değerleri	111
Çizelge 3.20 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış ve sabunlanmış PLA numunelerin renk değerleri	112
Çizelge 3.21 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda	

ozonlanmış PLA numunelerin yıkama haslıkları	112
Çizelge 3.22 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış ve sabunlanmış PLA numunelerin yıkama haslıkları	113
Çizelge 3.23 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri	114
Çizelge 3.24 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri	115
Çizelge 3.25 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama&ılık sabunlama ve saf suda ozonlama&ılık sabunlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	PLA molekülü	3
Şekil 1.2	Yenilenebilir bir kaynak olan mısırdan laktik asit üretimi	5
Şekil 1.3	Laktik asidin iki stereo izomeri	5
Şekil 1.4	PLA polimerizasyon yolları	6
Şekil 1.5	Laktik asit izomerlerinin farklı şekilleri	7
Şekil 1.6	Değişen oranlarda iki laktik asidin birleşimi sayesinde elde edilen PLA moleküler konfigürasyon örnekleri	8
Şekil 1.7	PLA'nın yaşam çevrimi	9
Şekil 1.8	PLA lifinin bazı kullanım alanları	10
Şekil 1.9	Ozonun çift yönlü reaksiyonu	20
Şekil 1.10	Ozonun oluşum mekanizması	24
Şekil 1.11	Yüksek enerjili boşalım (Corona DC) metoduyla ozon üretimi	25
Şekil 1.12	Ozonun direkt reaksiyonu	26
Şekil 1.13	Ozonun indirekt reaksiyonu	27
Şekil 1.14	Ozonun serbest radikal reaksiyonları	27
Şekil 1.15	Ozonun karbonatla reaksiyonu	28
Şekil 1.16	Ozonlama deneyleri için deneysel kurulum	33
Şekil 2.1	Ozon gazı konsantrasyonu hesaplaması için kullanılan denklem	46
Şekil 2.2	PLA boyama ve ard işlem deney planının şematik gösterimi	49
Şekil 2.3	PLA boyama ve redüktif yıkama işlemlerinin grafiksel gösterimi	50
Şekil 3.1	Ozonlamanın PLA kumaşların beyazlıkları üzerine etkisi	56
Şekil 3.2	Ozonlamanın PLA kumaşların patlama mukavemetleri üzerine etkisi	58
Şekil 3.3	Ozonlamanın PLA kumaşların absorbanlıkları üzerine etkisi	60
Şekil 3.4	Ozonlamanın PLA kumaşların eğilme rijitlikleri üzerine etkisi	61
Şekil 3.5	3100-2700 cm^{-1} aralığında ham, ozonlanmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA numunelerin Raman spektroskopisi sonuçları	62
Şekil 3.6	1900-800 cm^{-1} aralığında ham, ozonlanmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA numunelerin Raman spektroskopisi sonuçları	63
Şekil 3.7	30 dakika ile 60 dakikalık ozonlama yapılmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA kumaş örnekleri	65
Şekil 3.8	20, 30 ve 60 dakika ozonlama yapılmış PLA kumaş örnekleri	66
Şekil 3.9	30 ve 60 dakika ozonlama ile hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşlar	66
Şekil 3.10	Dianix Yellown Brown XF ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği	70
Şekil 3.11	Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği	71
Şekil 3.12	Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği	72
Şekil 3.13	Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği	73
Şekil 3.14	Terasil Navy GRL-C200% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği	73

Şekil 3.15 Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (430 nm) K/S grafiği	74
Şekil 3.16 Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (T1 500 nm – T2 510 nm) K/S grafiği	75
Şekil 3.17 Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (T1 500 nm – T2 510 nm) K/S grafiği	76
Şekil 3.18 Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (620 nm) K/S grafiği	77
Şekil 3.19 Terasil Navy GRL-C 200% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda K/S grafiği	78
Şekil 3.20 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dakika ile 1 ve 3 dakika ozonlama sonucunda açığa çıkan DE* grafiği	80
Şekil 3.21 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dakika ile 1 ve 3 dakika ozonlama sonucunda açığa çıkan K/S grafiği	81
Şekil 3.22 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda DE* grafiği	83
Şekil 3.23 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda K/S grafiği	83
Şekil 3.24 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucu DE* grafiği	85
Şekil 3.25 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucu K/S grafiği	85
Şekil 3.26 Dianix Yellow Brown XF ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	89
Şekil 3.27 Dianix Yellow Brown XF ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	89
Şekil 3.28 Dianix Rubin S-2G 150% ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	90
Şekil 3.29 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	90
Şekil 3.30 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	91
Şekil 3.31 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	91
Şekil 3.32 Dianix Yellow Brown XF ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	93
Şekil 3.33 Dianix Yellow Brown XF ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	93
Şekil 3.34 Dianix Rubin S-2G 150% ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	94
Şekil 3.35 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	94
Şekil 3.36 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	95
Şekil 3.37 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	95
Şekil 3.38 Dianix Yellow Brown XF %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk	

dozunda 1 ve 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	97
Şekil 3.39 Dianix Yellow Brown XF %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	97
Şekil 3.40 Dianix Rubin S-2G 150% %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	98
Şekil 3.41 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	98
Şekil 3.42 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	99
Şekil 3.43 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri	99
Şekil 3.44 Boyanmış PLA numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen renk farkı değerleri	101
Şekil 3.45 Boyanmış PLA numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen K/S değerleri	102
Şekil 3.46 Dianix Yellow Brown XF ile %1 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri	103
Şekil 3.47 Dianix Yellow Brown XF ile %2 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri	104
Şekil 3.48 Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri	104
Şekil 3.49 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri	105
Şekil 3.50 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri	105
Şekil 3.51 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri	106
Şekil 3.52 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	108
Şekil 3.53 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama ve ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	109
Şekil 3.54 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama ve saf suda ozonlama&ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri	111
Şekil 3.55 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri	115
Şekil 3.56 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri	116
Şekil 3.57 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama&ılık sabunlama ve saf suda ozonlama&ılık sabunlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri	117

GİRİŞ

Polilaktik asit (PLA) lifleri üzerinde ozonun etkisini görebilmek ve PLA liflerinin ozonla terbiyesini araştırmak için yapılan bu çalışma büyük oranda yenilikçi yaklaşımlardan oluşmaktadır. Alifatik polyester şeklinde üretimi gerçekteşen PLA lifi, hem sentetik liflere ait olan iyileştirilmiş özellikleri, hem de doğal bir görünü ve tutum, nem tutma gibi ayrıcalıkları ile pazarda gün geçtikçe büyüyecek şekilde yer tutmaya yatkındır. Ozonun tekstil terbiyesindeki kullanımını da buna benzer şekilde artmaya elverişlidir. Sanayi uygulamalarında ozonun yerini genişletilebilmek için, terbiyede istenen avantajları sağlaması ve tekrarlanabilir şekilde bunları sürdürmesi oldukça önemlidir. Araştırma kapsamında, ozonlama ile alternatif ozonlama proseslerinin geliştirilmesi ve klasik proseslere nazaran kimyasal yükün azaltılması sayesinde çevreci üretimin gerçekteştirilmesi amaçlanmıştır.

Ozonla çalışma kimyasal madde kullanımını ve atık su yükünün azaltılmasının yanında soğukta uygulandığı için terbiye proseslerinde kullanılan suyun ısıtılması sonucunda çevreye salınan karbondioksit yükünün düşürülmesinde de önemli bir proses alternatifidir.

PLA lifi taşıdığı çoğu nitelik açısından PET lifine benzer olup, ozonla daha önceleri PET mamullerin ard işlem uygulamalarında yapılan çalışmalardan olumlu sonuçlar alınması bu çalışmanın temeli olmuştur. Ayrıca doğala yakın bir lif niteliği taşıyan PLA liflerinin ağartılmasında ozonun tercih edilmesinde, yine ozonla daha önce pamuk lifi üzerinde yapılan ağartma işlemlerinden oldukça iyi verim alınması önemli bir etken olmuştur.

Bu çalışmada PLA lifleri üzerinde ozonlama yoluyla ağartma ve boyama sonrası temizleme işlemleri uygulanmış ve klasik yöntemlerle karşılaştırmalar yapılmıştır.

PLA kumaşa, ozonlama ile istenilen ağartma veya boyama sonrası temizleme etkisi verilmek istenirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli hususlar,

kumaşta dikkate değer mukavemet kayıpları yaşanmaması ile boyamada kumaşa kazandırılan rengin ozonlama sonucu önemli bir renk farkı ortaya çıkacak şekilde yitirilmemesidir. Bu açıdan kuvvetli oksidatif etkileri yüzünden kumaş mukavemetini veya boyama rengini önemli ölçüde düşürecek bir ozonlama tercih edilmeyecektir. Ozonlama süresi ve dozunun dikkatli tayin edilmesi tüm proses aşamalarını etkileyecek, alınacak verim de bununla doğru orantılı olacaktır. Tüm bu hususlar birlikte değerlendirildiğinde, optimum işlem şartlarını tespit edebilmek adına parametrelerin değiştirilerek çok tekrarlı şekilde ozonlamanın yapıldığı bu alışma PLA liflerinin ozonlanması üzerine detaylı deneysel sonuçları içermektedir.

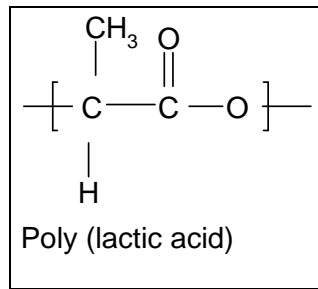
PLA liflerinin ozonlanması sonucu beyazlığındaki artışta 10 dakika ozonlama süresinin eşik olduğu anlaşılmış, ayrıca PLA lif yüzeyi üzerinde ozonlamanın etkisinin daha iyi görülebilmesi adına alınan SEM görüntülerinden hidrojen peroksit ağartmasında oldukça açık görülen lifte meydana gelmiş enine çatlaklara ozonlanmış kumaşlarda çok daha az rastlanmıştır. Boyama sonrası ozonlamada ise; arzu edilen haslık değerlerine ulaşılamamış, uzun ozonlama sürelerinde renkte kayıplar gözlenmiştir. Haslıkları geliştirmek için kısa süreli ozonlamalar sonrası sabunlama adımları eklenmiş ve proseslerin çevresel etkilerini araştırmak için KOİ ölçümleri yapılmıştır.

1. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Polilaktik Asit Lifi (PLA)'nın Kimyasal Yapısı ve Nitelikleri

Polilaktik asit (PLA) lifinin ortaya çıkması, genel anlamda 1939 yılında laktik asiti vakum altında ısıtma ile düşük moleküler ağırlıklı polimer formunu üreten Carothers (E.I. DuPont - Nemours, Inc.)'e dayanmaktadır. Bu düşük moleküler ağırlık, yüksek üretim bedeli ve üretimin zayıf taraflarını disimile etmiş, başlangıç olarak ise, tıbbi implikantlar, dikiş iplikleri ve kontrollü ilaç dağıtım sistemleri gibi özel alanlardaki gereksinimler için olacak şekilde kısıtlı üretimi gerçekleştirmiştir. Bunun en önemli nedeni ise, PLA'nın bioparçalanabilirlik, biouygunluk ve nontoksit özellikleri ile özellikle biomedikal ihtiyaçlar için uygun olmasıdır (Lipinsky ve Sinclair 1986, Vert ve ark. 1995, Lunt 2000, Linnemann 2003).

Polilaktik asit (PLA) %100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen çevre dostu olan bir alifatik polyesterdir (Drumright 2000). PLA $[(C_3H_4O_2)_n]$ doğal kaynaklardan (mısır, şeker pancarı, buğday, biyopolimerler vs.) elde edilerek eriyikten çekme yöntemiyle üretilen ilk lif olma özelliğini taşımaktadır (Şekil 1.1). PLA sahip olduğu ilginç özellikler, çevresel oluşu, mevcut endüstriyel makinelerle ve araçlarla işlenebilme kabiliyeti sayesinde tekstil, plastik ve paketleme alanlarında ticari olarak giderek artan ilgiye sebep olmaktadır (Jacobsen 1999, Kricheldorf 2001).



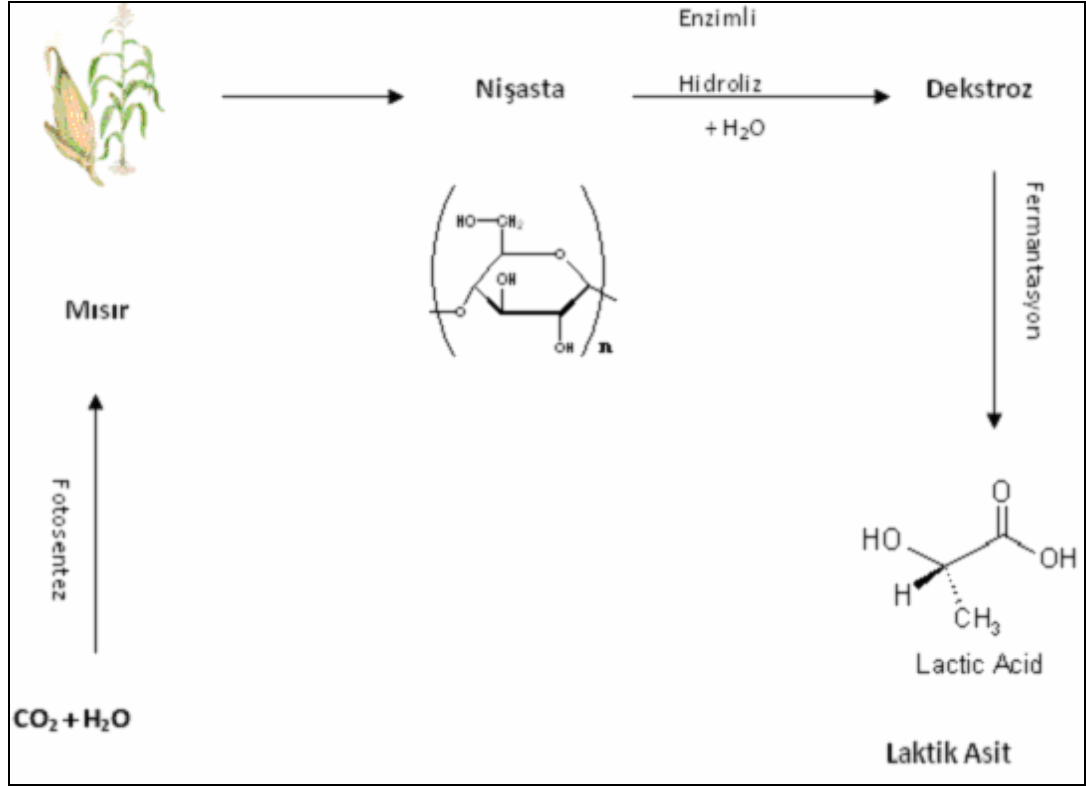
Şekil 1.1 PLA molekülü (Dugan 2000, Sawyer 2001)

PLA polimerinin monomeri mısır gibi tarım ürünlerinden elde edilebildiği için tedarik etme açısından sürdürülebilirdir. PLA üretimi, petrole dayanan polimerlerin

üretiminden % 25-55 daha az fosil enerjisi ve % 20-50 daha az fosil yakıtı kaynakları gerektirir. Ortaya çıkan net sonuç daha az sera gazı emisyonu ve önemli derecede enerji tasarrufudur. PLA plastik atıklarla ilgili problemlerin oluşmasını da önler. PLA ürünleri yaşamlarının sonunda kolaylıkla degradasyona uğrayabilir veya uygun koşullarda geri dönüştürülebilir. PLA lifleri, doğal lifler gibi normal kullanımda yeteri kadar dayanıklı olmalarına rağmen, belirli bozulma şartlarında (genellikle 60 °C civarında % 90-95 nispi nemde) tamamiyle bozuşabilmektedirler. PLA önce hidrolizle, daha sonra mikrobiyolojik olarak bozuşmaktadır ve en sonunda da kolaylıkla karbondioksit ve suya kadar bozuşması devam etmektedir. PLA kolaylıkla geri dönüştürülebilmekte ve geri dönüşüm sonucu ortaya çıkan laktik asit yeni PLA üretiminde monomer olarak tekrar kullanılabilir. Laktik asidin hidroliz yoluyla geri dönüştürülmesi toprağa bırakılan atıklarda azalmayı da sağlamaktadır.

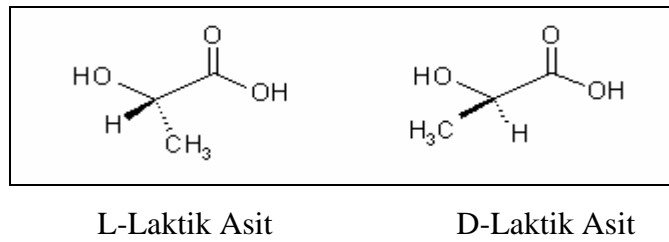
1.1.1. PLA Üretimi

PLA üretimi, mısır gibi bitkilerden nişastanın çıkarılmasıyla başlar. Nişasta ayrıca pirinç, çavdar veya buğdaydan da çıkarılabilir. Nişasta daha sonra enzimatik hidroliz ile mayalanabilen şekere (mesela glukoz ve dekstroz gibi) dönüştürülür. Mikro organizmalar fermantasyon yoluyla şekeri laktik asit olarak bilinen küçük parçalara ayrıştırırlar (Blackburn 2005, Sawyer 2001). Bu adımlar Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Laktik asit üretim maliyetleri, mısırdan elde edilen dekstrozun fermantasyonundaki ilerlemelerden dolayı son 10 yılda oldukça düşmüştür (Blackburn 2005).



Şekil 1.2 Yenilenebilir bir kaynak olan mısırdan laktik asit üretimi (Dartee ve ark. 2001)

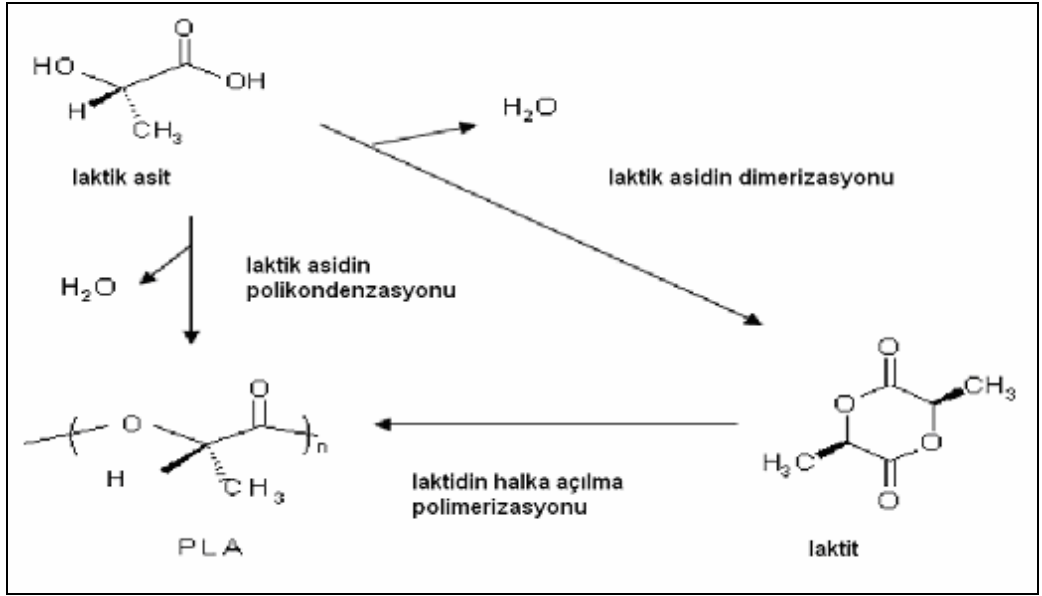
Laktik asit iki tane aktif stereo izomere sahiptir: dextro- (D-) ve laevo- (L-) (Şekil 1.3). Doğal fermantasyon genellikle ikisinin karışımı; yaklaşık olarak % 99.5 L ve % 0.5 D olarak verilebilir.



Şekil 1.3 Laktik asidin iki stereo izomeri (Lunt 2004)

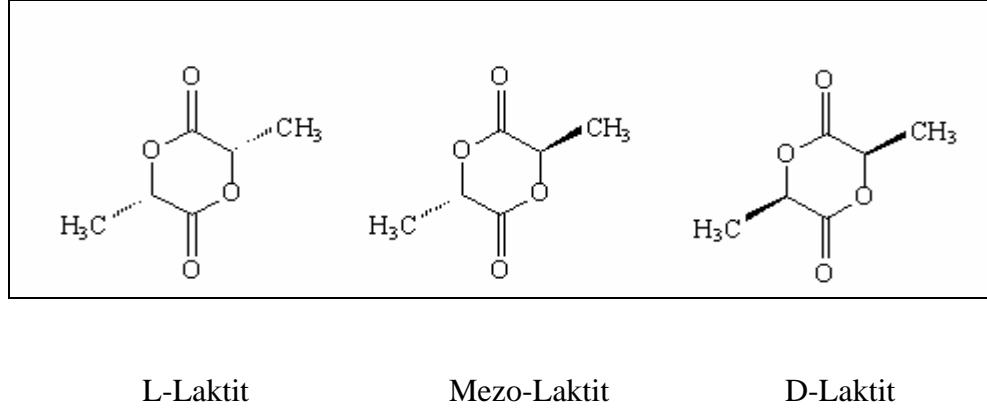
İki izomer istisnalar dışında aynı fiziksel özelliklere sahiptir. L-formu sağa (saat ibreleri yönü) dönerken D-formu saat ibrelerinin tersi yönünde döner.

Laktik asit PLA üretim prosesinin başlangıç materyalidir. Laktik asit monomerinden PLA üretiminde iki esas yol vardır (Şekil 1.4). PLA yapmak için konvansiyonel proses laktik asidin polikondenzasyonudur. Bu proses yüksek sıcaklık ve yüksek vakum altında gerçekleştirilir. Solvent kondenzasyon reaksiyonu boyunca üretilen suyu çekmek için kullanılır. Carothers PLA polimeri üretmek için bu yolu tercih etmiştir. Elde edilen ürün düşük molekül ağırlığından orta dereceli (10000-20000) olmaya meyillidir.



Şekil 1.4 PLA polimerizasyon yolları (Linnemann ve ark. 2003)

İkinci metotta laktik asidin halkalı dimerinin halka açılma polimerizasyonudur (yani laktit) (Şekil 1.4). Bu metodun sonuçları ılıman şartlar ve yüksek molekül ağırlıklı polimerdir. Laktik asitten laktit asit üretimi potansiyel olarak üç farklı stereo izomer formları üretir. Yani L-laktit, D-laktit ve mezo laktit ortaya çıkar (Şekil 1.5).



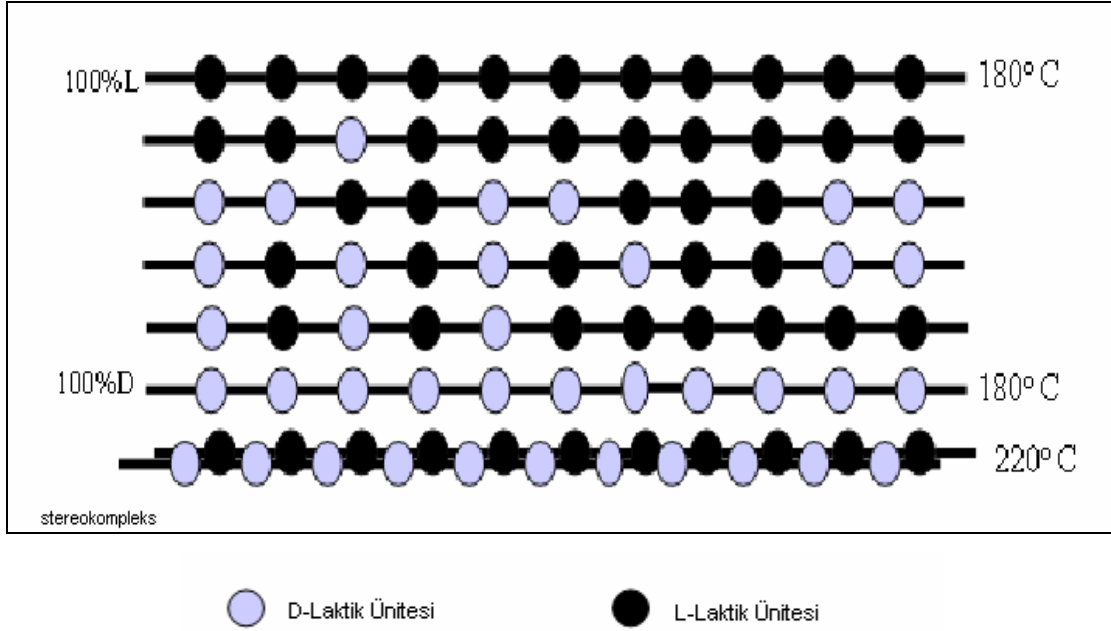
Şekil 1.5 Laktik asit izomerlerinin farklı şekilleri (Jacobsen ve ark. 1999)

L-laktit ve D-laktit aktiftirler. Mezo-laktit D- ve L- laktit asitten oluşur, aktif değildir ve aktif laktitlerden daha düşük bir kaynama noktası sergiler (Şekil 1.5). Laktit artırılır ve halka açılma polimerizasyonu solvent dışında sıcaklık altında uygulanır (Şekil 1.4). Laktidin halka açılma polimerizasyonu başlangıç dimerinin izomerik tipine bağlanarak farklı stereo polimerler sağlar (Jacobsen ve ark. 1999, Jacobsen ve ark. 2000, Agrawal ve ark. 2003). Poli (D- ve L-laktik asit) sırasıyla L-laktit, D-laktit ve mezo-laktitten veya eşit molde D ve L-laktitlerinin karışımlarından meydana getirilirler (Avinç 2007).

Laktit asit yoluyla PLA üretimi polimer temelini optik bölümünü kontrol ederek polimer özelliklerinin olağanüstü kontrolü için değiştirme olasılığına izin verir. Farklı molekül ağırlıklarına sahip PLA'lar laktidin saflığını kontrol ederek üretilebilir. D- ve L- izomerlerinin oranı ve onların polimer temeli boyunca dağılımları son PLA ürününün moleküler ağırlık, kristalinite ve erime sıcaklığını etkiler. L-laktidin yüksek oranı kristalin polimer üretmek için kullanılabilir. Yüksek kristalin polimerler D-laktitin malzemelerdeki içeriği % 2'den az olduğunda elde edilebilir. PLA'nın kristalinitesi D-izomerinin seviyesi arttıkça düşer. Amorf polimerler oldukça yüksek D-laktit içeriği kullanılarak üretilebilir (% 15'den fazla). Saf poli-L-laktidin kristalinite derecesi ve erime sıcaklığı sırasıyla % 37 ve 175-178 °C'dir. Örneğin mezo-laktitten üretilen PLA amorf polimerdir. Diğer taraftan poli(L-laktit asit) (PLLA) yarı kristalin, düzenli molekül yapısıyla oldukça sert bir maddedir. PLA'nın sertlik, dayanıklılık, erime sıcaklığı ve kristalinite derecesinin doğru dengesi D-laktit ünitelerinin ilavesiyle

rahatsız edici kristalinitenin dışında kontrol edilebilir. D-formun normalde mayalanmış laktit asitteki safsızlık olduğu düşünülebilir (Suesat 2004).

Şekil 1.6’da görüldüğü gibi, PLA polimer zincirlerinin simgeleri D ve L izomerlerinin farklı oran ve dağılımlarıyla elde edilebilir. PLA’nın farklı erime noktaları 130 °C’den 220 °C’ye kadar değişebilir. PLA Şekil 1.6 ’nın en üst sırasında gösterilen sadece L-laktit ünitelerinden oluşur ve erime sıcaklığı 180 °C’dir. Poli(L-laktik asit) ve poli(D-laktik asit) karışımları sonucu stereo kompleks oluşabilir (bkz. Şekil 1.6 son sıra). Bunların erime noktaları yalnız L- ve D- polimerlerinden oluşanlarınkine göre daha yüksektir ve mekanik özellikleri gelişmiştir.



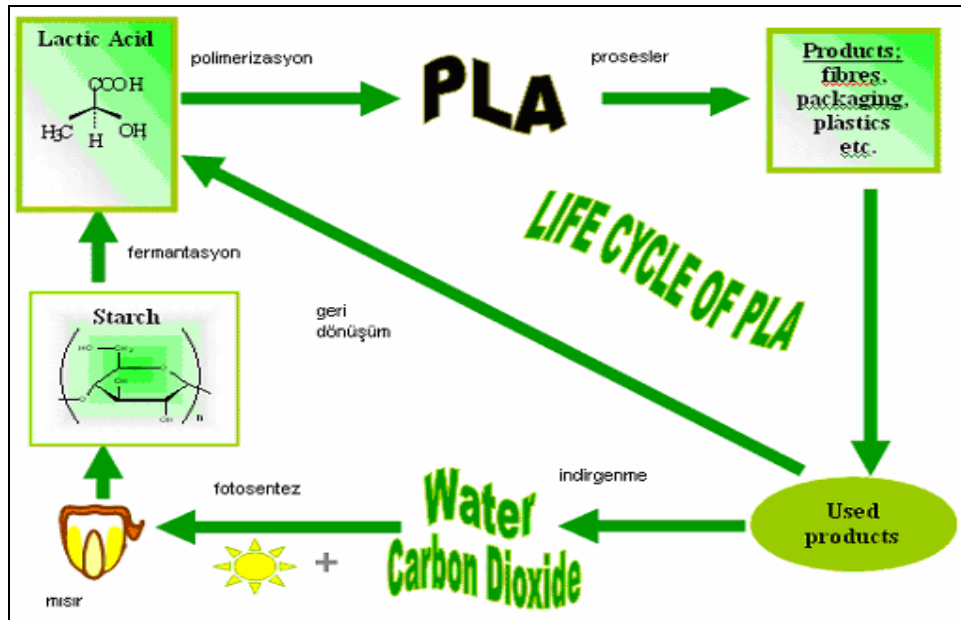
Şekil 1.6 Değişen oranlarda iki laktik asidin birleşimi sayesinde elde edilen PLA moleküler konfigürasyon örnekleri (Lunt 2004)

Fakat her iki polimerin de karışım oranı ve moleküler ağırlığı stereo kompleks oluşumunu etkiler. Stereo komplekslerin erime sıcaklığı 220 °C kadar yüksek olabilir. Bununla birlikte stereo kompleks polimerlerinin bükülebilirliğinin hala daha fazla araştırmaya ihtiyacı vardır.

NatureWorks LLC PLA polimeri üretmek için düşük maliyetli sürekli bir prosese patent almıştır. Laktit ve PLA'nın bu prosese solüsyondan daha ziyade eriyikten sentezlenmesi çevresel ve ekonomik yararları sağıdır. Laktik asidin sürekli kondenzasyonu düşük moleköl ağırlıklı PLA polimeri üretmek için üretimin ilk adımındır. Ondan sonra, pre-polimer laktit stereo izomerlerinin karışımı içinde artırılır. Son olarak, yüksek moleköl ağırlıklı PLA halka açılma polimerizasyonu yoluyla elde edilir. Bu prosese tam olarak pahalı, çevreye zararlı olan solventlerin kullanımını önler. Arda kalan monomer vakum altında elimine edilir (Avinç 2007).

1.1.2. PLA'nın Çevresel Etkileri

PLA, PET polimerinden daha çevreci bir polimer olarak bilinir. PLA'nın tipik yaşam çevrimi Şekil 1.7'de gösterilmektedir. PLA monomeri sürdürülebilir özelliğe sahiptir. PLA bitkilerden üretilir, polimerize edilir ve istenilen ürünler elde edilir. PLA % 25-55'den daha az fosil enerji ve % 20-50'den daha az fosil yakıt kaynakları gerektirir.



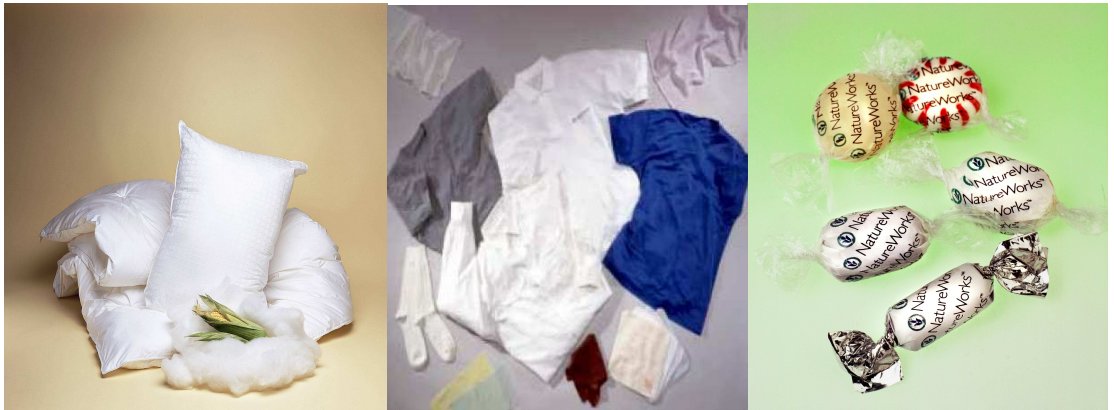
Şekil 1.7 PLA'nın yaşam çevrimi (Avinç 2007)

Net sonuç düşük gaz emisyonu ve önemli enerji biriktirmesidir. PLA diğer bütün sentetik lifler gibi proseslerde ham madde olarak ve polimer üretmek için fosil yakıtları kullanmasına rağmen, çevrenin fosil yakıtlara olan bağımlılığını azaltmakta rol oynayabileceği de bir gerçektir. PLA plastik atıkların toplanmasına bağlı olan problemlerden kaçınır, dolayısıyla bu PET polimerine göre önemli avantaj sağlar.

PLA lifinin laktik aside geri dönüşümünü sağlamak için PLA lifi hidrofilitik prosese bağlı kalmak zorundadır. PLA ürünleri yaşamlarının sonunda uygun ortam koşullarında geri dönüşebilir. PLA lifi öncelikle hidroliz, ardından mikrobiyal hareket ve son olarak da karbondioksit ve suya ayrışır. Hidroliz ile laktik aside geri dönüşüm dolu hacim bölgelerinde azalmalara neden olur (Dorgan 1999, Dorgan ve Knauss 2000). PLA lifinin laktik aside geri dönüşümü su ile 100 °C'den 250 °C'ye kadar geniş bir sıcaklık bölgesinde sağlanabilir (Blackburn 2005).

1.1.3. PLA'nın Kullanım Alanları

PLA lifi tıbbi malzemelerden farmakolojik malzemelerine, paketlenme, ev eşyası ve giyime kadar birçok alanda yüksek bir kullanım oranına sahiptir. PLA öncelikle lif, dolgu lifi, giyim (spor giyim, iç giyim, moda) ve dokusuz yüzeylerde (tarım, jeotekstil, hijyen ürünleri, temizlik malzemeleri) kullanılır. PLA lifinin bazı kullanım alanları Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Dolgu Lifi

Giyim

Paketleme

Şekil 1.8 PLA lifinin bazı kullanım alanları (<http://www.ingeofibers.com>, 2010)

PLA lifleri çok iyi nem tutma özelliği nedeniyle spor giyimde kullanılır. PLA lifi battaniyelerde pamuk ve yünle beraber kullanıldığı gibi tek başına da kullanılabilir. Naturelwoks LLC, Ingeo lifini giyim, dolgu lifi, halı, mobilya, dokusuz yüzey ve endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanmıştır. Ingeo lifinden yapılmış yastıklar ve giysiler üç kıtada satılmaktadır. Ama Ingeo lifi düşük erime sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle Naturelwoks LLC stereo kompleks kaynaklı yüksek erime sıcaklığına sahip (210-220 °C) ikinci nesil PLA lifi üretmek için çalışmalarını sürdürmektedir. Ayrıca stereo kompleks polimerlerin iplik yapılabilme konusu hala araştırılmaktadır.

PLA'nın eriyikten eğrilip lif haline gelmesi onun pozitif bir özelliğidir. Ayrıca eğrilen ipliklerden üretilen yapının pamuk gibi doğal bir yapısının olması da bir avantajdır. Eğrilen filamentlerin yumuşak ve serin bir tutumu vardır ve bu filamentler yumuşak bir elastikiyete sahiptir.

PLA'nın birkaç performans özelliği onun hazır giyim sahasında çekicilik kazanması ve bu alanda yerleşmesi için önemli fırsat yaratmıştır. Bunları şöyle sıralayabiliriz:

- İyi nem çekiciliği, daha hızlı nem yayması ve hızlı kuruması onun giyimde rahat olmasını sağlar. Bu özellik deri için önemli bir özelliktir ve özellikle spor giyimde tercih edilir. Hohenstein Resarch Institute tarafından yapılan laboratuvar testlerinde normal ve aktif giyim koşulları altında ferahlık % değer bakımından PLA ürünlerinin tek başına PET ve pamuktan veya bunların karışımlarından daha iyi olduğu saptanmıştır. Bu testler farklı test dizinlerinden oluşmaktadır. Termik, yalıtım ve nefes alabilirliği kapsayan bu testlerden bazıları ter kapasitesi ve buhar ulaşımı ile ilgili testlerdir. Hohenstein test sonuçları PLA-pamuk giysilerin fizyolojik rahatlığının PET-pamuktan daha iyi olduğunu saptamıştır.

- Elastik geri alınım ve tutunma özellikleri, giyimde mükemmel şekil tutmasını sağlar.

- Lifin ısı ile sertleşme yeteneği kontrol edilebilir yapı kararlılığını sağlar. Böylece giyimde düşük bir çekmeye sahip olunmuş olur.

- Yüksek esneklik ve düşük özgül ağırlık hafif ve yumuşak hissi verir. Bu özellik özel amaçlı giysilerde kullanım için uygundur.

- Yıkama haslıkları pozitifdir. PLA mamullerinin tekrar tekrar yıkanıp ütülenmesinde hiçbir zarar yoktur. AATTC standartları altında test edilmiş ve onaylanmıştır. Yıkama sonrası görünüşü iyidir, kırışksız ve düzgün bir yüzey oluşur.

Bütünüyle pozitif nitelikler olan bu özelliklerinin yanında, dolu bir konfeksiyon pazarında gelişmeye kısıtlama getirecek teknik ve ticari kesin faktörler de vardır. Bunlar:

- Ticari olarak erişilebilen erime noktası 170 °C'nin altındadır. Bu durum üretim sırasında işlemlerde sınırlamalara sebep olur ama asıl mesele giysinin üretiminden sonra tüketici içindir. Ütülenecek çamaşır sıcaklığı kullanılan özenli yıkama talimatlarına rağmen sık kullanılan pamuk ve PET liflerinden daha aşağı olmak zorundadır ve tüketiciler bu durumu ihlal edebilmektedirler.

- Yüksek sıcaklık ve bazik koşullarda polimerin hidrolizi meydana gelebilir. Hidrolizin derecesi pH ve sıcaklıktan etkilenir. Bu durum boyama ve bitim işlemlerinde önemlidir. Eğer uygun koşullar gözlenmezse polimerin yapısında ve molekül ağırlığında oluşan azalmadan dolayı kuvvette düşüş olur.

PLA'nın işleme tabii tutulması için uzmanlaşmış büyük yatırımlara ihtiyaç yoktur. İşlem teknolojilerinde PET ile PLA kıyaslanabilir; her ikisi de eriyikten eğrilir ve her ikisi de tel veya temel forma müsaittir. Dokuma ve örme düzen koşulları benzerdir. Sıcaklığa karşı boyutsal olarak kararlıdır. Hem PET hem PLA dispers boyarmaddelerle boyanabilir. Tüm bunlara rağmen iki lif de benzersizdir ve farklı davranırlar.

1.1.3.1. Dokusuz Yüzey Üretiminde PLA Kullanımı

Dokusuz yüzeyler PLA'nın benzersiz faydaları için büyük bir potansiyel uygulama alanı içerir. Fiberfill dışında eğrilen bağ, endüstriyel ve koruyucu silme bezleri, hijyen ve filtreleme alanında büyük bir pazara sahiptir. Eğrilen bağ PLA ürünleri, klasik polyester eğrilen bağ proses hattında türlü ağırlıklarda üretilebilir.

Anahtar uygulamalar halıda desteklenir; ayrıca hijyen ve gübrelenebilir jeotekstil ürünlerinde ilave olarak ekin koruması ve toprak erozyon kontrolü için kullanılır. Bu kullanım için çok uygundur çünkü kendisi de bir bitkidir ve doğaya zararı yoktur. Doğru sıcaklık koşulları ve doğru nem koşulları altında PLA yapıları tamamen gübrelenebilir ve doğal olarak toprağa bırakılabilir. Ayrıca çeşitli pazar ihtiyaçlarını karşılamak için normal depolama koşulları ve kullanıma dayanıklıdır.

1.1.3.2. Endüstriyel Koruyucular ve Dokusuz Yüzey Mendilleri Üretiminde PLA Kullanımı

Son yıllarda mendil pazarında önemli bir büyüme mevcuttur. Özellikle ıslak mendiller türlü uygulamalarla günümüzde çok kullanılmaktadır. Islak mendiller en çok selüloz, viskoz ve rayon liflerinin polyester veya polipropilen gibi sentetik liflerle karışımlarından yapılır. Mendillerin % 50'sinden fazlası bu liflerden oluşur. Yeni yapılan incelemelerde USA'daki kişisel özel mendillerde % 6,5, bebek bezlerinde % 2,5 büyüme gözlenmiştir. Benzer yönler Avrupa ve Japonya'da da görülmektedir. Kişisel temizlikte yeni ürünler sunulmakta ve koruyucu temizleme pazarı hızla büyümektedir.

Islak mendiller için yeni geliştirilen yöntemler ve uygulamalar şunlardır:

- Bayanlara özel hijyen ve yüzle ilgili temizleme ürünleri
- Pratik temizlik ürünleri (antibakteriyel temizlik malzemeleri, aşındırıcı temizlik bezleri, mikrofiber bezler...)

- Dekoratif desenler
- Kumaş gibi estetiğe doğru yönelme
- Çevreye dost malzemeler ve süreçler

Global olarak bu tarz yüzey ürünlerinin doğaya geri dönüşümü önem kazanmıştır. PLA liflerinin, petrol kaynaklı sentetik liflere kıyasla bu uygulamalarda kullanımı üstün çekicilik özelliğinden dolayı da ön plana çıkmıştır. Bu doğal lif, su absorpsiyonu ve oluşan dokusuz yüzey özellikleri ile daha da artarak üretilmekte ve doğal lif oluşturulması tüketici bakımından daha çok tercih edilmektedir.

1.1.3.3. Hijyen Ürünleri Üretiminde PLA Kullanımı

PLA lifi doğal su çekme yeteneği ile bayanlara özel hijyen ürünlerinde büyük bir pazar bulmuştur. Doğal kaynaklı olan PLA lifinin performansının dokusuz yüzey üretim yöntemleri ile artırılması tüketici ilgisini ayrıca çekmiştir.

1.1.3.4. Filtreleme Ve Ayrıştırma Ürünleri Üretiminde PLA Kullanımı

PLA polimerinin potansiyel uygulama alanı olan filtreleme ve ayrıştırma son yıllarda sanayide yerini bulmuştur.

- Triboelektrik medyasında filtreleme verimliliğini geliştirmiştir.
- Filtrelemede, örneğin otomotiv ve kimyasal sanayide tek kullanım uygulamalarında ön plana çıkmıştır. Bu alanda PLA lifleri benzersiz bileşimi ile tercih edilen malzeme olmuştur. Ayrıca PLA'nın elektropozitif yapısı filtrelerde kullanımını arttırmıştır.

1.1.3.5. Tıbbi Uygulamalarda PLA Kullanımı

Tekstil lifleri insan organlarının tedavisinde kullanılmaktadır. Bu süreç insan organlarından kültür ve büyüme yaşam hücrelerinin tekstil yapı iskelesinde karıştırılmasıyla başlamıştır.

Yapı iskelesi bikompozit ve alçalabilir polimerlerden üretilen ayrışabilen liflerden yapılmıştır. İçeriye PLA ve PGA lifleri yerleştirilerek, bunlar tek bir polimer olarak kullanılabilir veya PLA ve PGA'nın bir kopolimerinin karıştırılmasıyla da uygulanabilir. PLA ve PGA'nın oranlarının değiştirilmesiyle alçaltma oranı ve kuvvet tutması ayarlanır. Bu özellikler bahsedilen yöntemlerle özel tıbbi uygulamalarda isteğe göre değiştirilebilir. Alçaltmanın süreci esnasında lifli bağlayıcı dokuların yerleşimi alçaltmayı değiştirir.

1.1.3.6. Plastik Olarak PLA Kullanımı

Alanının dışında olmasına rağmen PLA ayrıca plastik olarak da kullanılmaktadır. Malzeme; tane yiyecekleri paketlenme, şişe, meşrubat kartonu, süt gibi ürünlerin şişelerinde kullanılır.

1.1.4. PLA Lifinin Özellikleri ve Performansı

PLA lifi tekstilde ekolojik avantajlar ile çok iyi teknik özellikleri kombine etmiştir. PLA lifi yüksek mukavemet özelliğine sahip bir lifdir. Bitkilerden eriyik yöntemle üretilen PLA lifi diğer sentetik liflerle birçok benzer özelliğe sahiptir. Özellikle de, PLA lifinin mekaniksel özellikleri konvansiyonel PET lifinin mekaniksel özellikleri ile çok benzerdir.

PLA lifi oda sıcaklığında oldukça sert bir lifdir fakat camlaşma sıcaklığı oldukça düşük bir sıcaklıktır (55-65 °C). Mezo-laktik asitten üretilen PLA lifi 34 °C gibi düşük camlaşma sıcaklığına sahiptir. L- veya D- izomerik formlarından birine sahip olan PLA lifinin erime sıcaklığı 160-180 °C'dir. Ama stereo kompleks PLA lifinin erime sıcaklığı

ise 220 °C'dir. Mezo-laktik asitin yapıya girmesiyle erime sıcaklığı 50 °C kadar azalır. PLA lifi termal olarak bozunmaya başladığı 190 °C civarında moleküler ağırlığında azalma gösterir. Yumuşaklık - sertlik, elastiklik – rijitlik ve yüksek mukavemet gibi birçok farklı özellik elde edilebilir. Eğer daha iyi mekanik özelliklere ihtiyaç duyulursa kristalin PLA amorf polimere tercih edilir. Kristalinite derecesi ve polimerin moleküler ağırlığı mekaniksel özellikleri etkiler. Eğer PLA polimerinin moleküler ağırlığı artarsa lifin gerilme direnci ve modülü artar. Çizelge 1.1'de PLA lifinin bazı tipik özellikleri ile konvansiyonel polyester (PET) lifinin özellikleri karşılaştırılmıştır. PLA lifinin yoğunluğu PET lifinin yoğunluğundan daha düşüktür. PLA lifinin optik kompozisyonunun değişimi erime sıcaklığının 130 °C'den 175 °C'ye değişmesine izin verir ve PET lifinin erime sıcaklığı 254 °C - 260 °C civarında olmasına rağmen PLA lifinin erime sıcaklığı 170 °C civarındadır. Ama düşük erime sıcaklığı düşük ütüleme sıcaklığına neden olur. Ütüleme ve kumaş prosesi sıcaklığı PET ve pamuktan daha düşüktür. PLA lifinin %5 gerilim altındaki geri dönüşüm özelliği PET lifinden daha iyidir. Elastik geri dönüşüm ve kıvrımını koruma özelliği kumaşın şeklini korumasına ve direncinin artmasına neden olur.

Çizelge 1.1 PLA ve PET liflerinin özellikleri (Auras ve ark. 2002)

Lif Özellikleri	PLA	PET
Yoğunluk	1,25	1,39
Erime Sıcaklığı (°C)	130-175	254-260
Mukavemet (g/d)	6.0	6.0
Elastik geri dönüşüm (%5 gerginlik)	93	65
Nem oranı (%)	0,4-0,6	0,2-0,4
Alev alma özelliği	Alev söndükten iki dakika sonraya kadar yanmaya devam eder.	Alev söndükten altı dakika sonraya kadar yanmaya devam eder.

Çizelge 1.1. devam

Duman	63 m ² /kg	394 m ² /kg
LOİ (%)	26	20-22
Kırılma indisi	1,35-1,45	1,54

PLA lifi duman ve alev alma özellikleri ile uyumlu avantajlara sahiptir. PLA lifi PET lifinden daha yüksek LOİ ve daha düşük duman miktarına sahiptir. Aynı boyarmadde konsantrasyonlarında daha düşük kırılma indisi nedeniyle PLA lifinde PET lifine göre daha koyu renk tonları elde edilebilir. PLA lifi ultraviyole ışınları ile bozunmaya karşı oldukça dayanıklıdır.

PLA lifi mikrobiyal besin kaynağı içermez ve bakterilerin üremesini engeller. PLA lifinden üretilen lifler PET lifinden üretilen liflere göre daha düşük koku tutma özelliğine sahiptir. Bu özellik kuru temizleme ve solventlerle değişmez.

Nem tutma özelliği hızlı nem yayılımı ve kuruma ile nemi vücuttan uzaklaştırmaktır. Kumaşın nefes alma özelliği ise su buharının transferi ile ilgilidir. Pamuk ve yün gibi hidrofil liflerin konforlu ve nefes alabilen lifler olmalarının karşısında polyester, polipropilen gibi lifler ise bu özelliklere daha az sahip liflerdir. PLA lifi iyi nem tutma ve konfor özelliği gösterir. Bu özellik spor giysiler, iç çamaşırları gibi kullanım alanlarında önemlidir.

PLA lifinin PET lifine göre daha düşük olan temas açısı gelişmiş su kapırlılığına neden olur. PLA lifi nemi vücuttan hızlıca uzaklaştırır. PLA lifinin vücuttan nemi uzaklaştırma yeteneği PET ve pamuk lifine göre daha iyidir. PLA/pamuk karışımı kumaşların fizyolojik özellikleri PET/pamuk kumaşlarınkine eşittir.

PLA lifi alkaliye karşı PET lifinden daha hassastır. Eğer boyama ve bitim işlemlerinde bu hassasiyete dikkat edilmezse yaş işlemler sırasında mukavemet kayıpları gözlemlenebilir. PLA lifi ipek hıştırtısı olarak bilinen bir özellik veren kohezyon yüzeyine sahiptir. PLA lifinin bu özelliği rezilyans özelliğini etkiler. Bu da

bazı kullanım alanlarında deformasyondan sonra düzelmeye karşı direnç nedeniyle sorunlara neden olur. Bu özellik uygun bitim işlemlerinin kullanılmasıyla ortadan kaldırılabılır.

1.1.5. PLA Lifinin Boyanması ve Bitim İşlemleri

PLA lifleri sentetik liflerin özelliklerine benzer birçok özellik gösterir. Ama PLA lifi, lif özelliklerini geliştirmek için modifiye edilmiş boyama ve bitim işlemi teknolojisini gerektirir. Konvansiyonel prosesler ve bitim işlemi teknolojileri de kullanılabilir. PLA lifinin erime noktası PET lifinin erime noktasından daha düşüktür. PLA lifinin konvansiyonel boyanmasında boyama sıcaklığı erime noktasından itibaren düşürülmelidir.

PLA dispers boyarmaddelerle 110 °C'de pH 5 boyama şartlarında 30 dakikada boyanabilmektedir. Boyama sonrası lif yüzeyinde kalan dispers boyarmaddeleri uzaklaştırmak ve renk haslıklarını iyileştirmek amacıyla yapılan 2 g/l sodyum ditiyonit ve 2g/l soda (Na_2CO_3) kullanarak 60 °C'de 15 dakika bazik redüktif işlem tavsiye edilmektedir (Avinç ve ark. 2006).

Düşük alkali direncinden dolayı güçlü alkaliler yaş proseslerde hidroliz yolu ile mukavemet kayıplarına neden olur. Boyama ve redüktif yıkamada bu hassasiyet dikkate alınmalıdır. Bütün yaş işlemler sırasında hidrolizi minimumda tutmak için pH 4-7 civarında olmalıdır. Bu fikirde PLA lifinin yaş proseslerinde polimerin yapısını bozmayan uygun ortam koşulları geliştirilmiştir. Örneğin 2 g/l soda, 0,5 g/l Kieralon Jet B Conc (Noniyonik yüzey aktif maddesi) ile 60 °C'de 20 dakika bol su ile muamele edilirse kumaş patlama mukavemeti ile moleküler ağırlıkta önemli bir değişme olmaz. Ayrıca bazı bilim adamları 70 °C'de 20 dakika 2 ml/l Cyclanone ECO (BASF) ile yapılan yıkamada veya 5 ml/l kostik soda ve 3 g/l sodyum ditiyonit kullanılarak yapılan yıkamada zıt etki meydana geldiği sonucuna varmışlardır. Proses sırasında renk değişimini minimize eden ve yaş haslıkları arttıran uygun değerdeki alkali redüktif yıkama koşulları araştırılmıştır.

Boyama sırasındaki dikkatli sıcaklık ve pH seçimi; lifin veya kumaşın fiziksel özelliklerini değiştirmeyen doğru renk koyuluğunu elde etmek için kritik bir seçimdir. Boyama sırasındaki aşırı sıcaklık veya uzun boyama süresi nedeniyle lif mukavemetinde ve moleküler ağırlıkta azalmalar görülür. Yüksek boyama sıcaklığı PLA lifinde mukavemet ve uzama kayıplarına neden olmasına rağmen boyarmadde alımını artırır. PLA lifinin en iyi mukavemet özellikleri zayıf asidik ortamda gözlenmiştir. Dystar tarafından belirlenen boyama koşulları pH 4,5 - 5,5 ; sıcaklık 110 - 115 °C ve süre 15 - 30 dakika şeklindedir. Hidroliz nedeniyle lif mukavemetindeki kayıpları en aza indirmek için maksimum sıcaklıktaki boyama süresinin mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir.

Scheyer'e göre PLA lifinin boyanmasında orta molekülü konvansiyonel boyarmaddeler daha uygundur. PLA lifinin boyarmadde alım derecesi PET lifininkine eşit veya daha düşüktür. PLA lifi yüksek difüzyon yeteneğine sahip C.I. Disperse Red 60 ile boyanabilir. PLA lifinin difüzyon oranı PET lifininkinden daha yüksektir. PLA'nın düşük doyma dengesi PET lifine nazaran PLA lifinin daha fazla boyarmadde almasına neden olur.

PLA lifinin renk koyulukları PET lifinden daha parlak ve daha farklı tonlardadır. PLA lifinin düşük kırılma indisi PET lifinden daha parlak ve daha koyu renklerin elde edilmesini sağlar. Bu da boyanmış PLA lifinin düşük kırılma indisinden dolayı PET lifinden daha yüksek boyarmadde verimine sahip olduğunu kanıtlar.

PLA lifinin boyarmadde alımı ve renk verimi D- ve L- izomerlerinin oranını ayarlayarak değiştirilebilir. Daha fazla D- izomerine sahip PLA lifi; daha düşük D- izomerine sahip PLA lifinden daha yüksek boyama verimi ve boyarmadde alımına sahiptir. Çünkü daha fazla D- izomerine sahip PLA lifi daha fazla amorf bölgeye sahiptir. Yüksek ve düşük D-izomerine sahip PLA liflerinin yıkama haslıkları birbirine çok yakın olan camlaşma sıcaklıklarından dolayı çok az farklıdır.

PLA lifi yüksek sıcaklık değerlerine hassastır. Bu özellik boyama sıcaklığının yanı sıra bitim işlemlerinde ön ve son ısıtma sıcaklıklarını da kısıtlar. Ayrıca 130 °C'de

30 saniye çalışmak PLA lifine zarar vermez. Boyanmış PLA lifinin aynı tondaki renk haslığı PET lifine göre daha düşüktür. PLA lifinin dispers boyarmadde ile boyanmasında PET lifine göre daha düşük yıkama ve sürtme haslığı elde edilir.

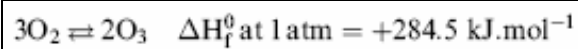
Bazı bilim adamları boyanmış PLA lifinin yaş mukavemetinin ısı ile işlem gördükten sonra azaldığını belirtmişlerdir. Daha düşük sıcaklıktaki ısıl işlemlere rağmen dispers boyarmaddenin termal migrasyonundan dolayı PLA lifinin ısıl işlemlerden sonraki yaş haslığının PET lifine göre daha düşük olduğu belirtilmiştir. PLA polimer zinciri ve boyarmadde arasında π - π bağ kuvvetlerinin yokluğu, PLA lifi yüzeyinde daha fazla boyarmaddenin toplanmasını sağlamaktadır. Termal migrasyon yolu ile yüzeyde daha fazla boyarmaddenin toplanması, PLA lifinin PET lifine göre daha yüksek olan difüzyon yeteneğini açıklar.

PLA lifi PET lifine göre 370-240 nm civarında daha yüksek UV ışığı iletme özelliğine sahiptir. Bu özellik PLA lifinin ışık haslığının azalmasına neden olur. Doğru boyarmadde seçimi ve uygun UV absorblayıcıların kullanımı yüksek ışık haslığının elde edilmesinde bir çözüm yolu olabilir.

1.2. Ozon Gazının Nitelikleri ve Kullanım Alanları

Diğer adı da triatomik oksijen veya aktif oksijen olarak bilinen ozonun sahip olduğu bazı fiziksel ve kimyasal niteliklerden ötürü, tekstil terbiyesinde kullanımı söz konusu olmuştur.

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 oksijen ile ozon arasındaki ilişkinin Şekil 1.9'daki eşitlikte gibi olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 1.9 Ozonun çift yönlü reaksiyonu (Iglesias 2002)

Normalde soluduğumuz iki atomlu oksijenden farklı olarak ozon üç atomlu oksijen halkasıdır. Etrafımızdaki oksijen, atmosferin üst tabakasına çıktığında ve güneşin ultraviyole ışınlarına maruz kaldığında kendiliğinden ozona dönüşür.

Ozon havadan daha ağır olduğu için kendiliğinden yeryüzüne geri iner. Gök gürültülü fırtınalarda şimşek çaktığında doğal olarak ozon açığa çıkar. Bir fırtına sonucu ozonun doğal oluşumunu temiz bir yağmur kokusu olarak fark ederiz. Ozon, soluduğumuz havayı temizlemenin en kolay yoludur.

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 ark. 2009).

Ozon dünyadaki ikinci en kuvvetli sterilanttır. Görevi bakteri, virüs ve kokuları yok etmektir.

FDA (Food and Drug Administration) ve USDA (United States Department Of Agricultures) tarafından onaylanmış ve gıda ile temas eden maddeler tebliğinde organik olarak sertifikalandırılmıştır.

FDA, gıda katkı yönetmeliğini değiştirerek ozonun antibakteriyal ajan olarak kullanımına izin vermiştir. Bu değişiklik federasyon tarafından 28 Haziran 2001 tarihinde yayınlanmış; burada et, kümes hayvanları ve diğer gıda üretimlerinde ozonun gaz halde ve su ile birlikte güvenli ve etkili bir mikrobiyal ajan olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (www.ozonmar.com, 2009) .

Ozon gazı, genel olarak demir-çelik ve metal, tekstil, kimya, gıda, harp, otomotiv sanayileri ile tıbbi alan, yaşam alanları, tarım ve hayvancılık, sterilizasyon, turizm, kağıt, maden endüstrilerinde koku ve renk gideriminde, depolama, ısıtma ve soğutma sistemlerinde, hava ve içme sularının arıtımı ve gıda maddelerinin korunmasında kullanılmaktadır. Son zamanlarda, ozonun ağartma, boyama atık

sularının dekolorizasyonu ve atık suların geri kazanımında kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

1.2.1. Ozonun Nicel Ve Nitel Özellikleri

Ozon molekülü (O_3) üç oksijen atomu içerir. Yaşam için vazgeçilmez olan oksijen (O_2) molekülü bir oksidasyon süreci sonunda üçüncü bir oksijen atomuyla birleştiğinde ozon (O_3) oluşur. Üç atomlu ozon, bir serbest bağa sahip olduğu için yüksek aktivite sergileyen bir bileşiktir.

Ozon, gaz halinde renksiz, sıvı halinde ise mavi renktedir ki gökyüzüne mavi rengini veren de stratosferdeki ozon molekülleridir. Ozon, floridan sonra dünyanın bilinen en güçlü oksitleyicisidir. 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 V iken; ozon 2,07 V ile florinden (3,06 V) ve hidroksil radikallerinden (2,80 V) sonra gelmektedir (www.aflon.net, 2009).

Çizelge 1.2 Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değeri	Fiziksel Özellik	Değeri
Moleküler Formülü	O_3	Redoks Potansiyeli	2,07 V
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*10 ⁻³ Pa.s
Erime Noktası	-192,7 °C	Sıvı halde ısı kapasitesi (-183 °C'den -145 °C'ye kadar)	1884
Kritik sıcaklık	-12,1 °C	Gaz halde ısı kapasitesi	818 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Kritik basınç	5,53 MPa	Buharlaşma ısısı	15,2 kJ.mol ⁻¹
Gaz halde yoğunluğu (0 °C, 101 kPa)	2,144 kg.m ⁻³	Koku eşiği	0,02 ppm

1.2.2. Ozonun Toksik Özellikleri

Uzun süreli maruz kalmalarda akciğer problemlerine dek varabilen üst ve alt solunum yolları ile mukoza dokularında tahribe neden olabilir.

Ozonun kararsız yapısı ona üstün bir oksidasyon gücü verir. Bu güçle mikrop ve virüsleri yok eder. Ozon en güvenli kullanılabilen oksidandır. Geleneksel su temizleyicisi olan klor ve broma göre en sağlıklı ve çevre dostu olan alternatiftir (www.aflon.net, 2009).

Amerikan Çevre Koruma Ajansı havadaki ozon miktarının 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 ise 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 ise yaklaşık 0,02 ppm seviyesindedir.

Elbetteki bu olumsuz etkiler soluduğumuz hava için geçerlidir, atmosferin üst tabakasındaki (özellikle stratosferdeki) ozonun güneşten gelen yüksek enerjili UV ışınları (dalga boyu 240 nm'den düşük olanlar yüksek enerjili UV ışınlarıdır, ozon dalga boyu 290 nm'ye kadar olan UV ışınları tutabilmektedir) tutarak yeryüzündeki canlı ve bitkileri korumak gibi faydalı bir görevi bulunmaktadır (http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/ozone/ozone.html, 2009).

1.2.3. Ozon Oluşum ve Üretim Şekilleri

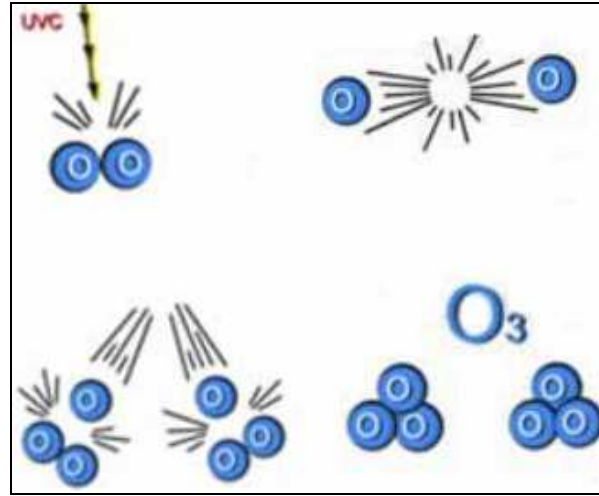
Ozon (O₃) oksijenin üç atomlu bir allotropudur ve 2.07 V oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu değer tekstil sektöründe en yaygın kullanılan oksidasyon

maddelerinden hidrojen peroksitin 1.77 V olan oksidasyon potansiyelinden daha yüksektir. Endüstriyel olarak ozon eldesi için başlıca iki metot 185 nm’de UV kullanımı metodu ve “Corona Discharge” olarak bilinen dielektrik metottur. Ozonun yarı ömrü suda 20 °C’da 20 dakika, havada ise 3 gündür. Ozonun sudaki çözünürlüğü gaz fazındaki ozonun konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

1.2.3.1. Ozonun Doğada Oluşması ve Yok edilmesi

Ozon güneşin ultraviyole ışınları ve yüksek enerji boşalımıyla oluşur.

Yüksek enerjili mor ötesi ışınlar bir oksijen molekülüne (O_2) çarpar. Bu çarpma ile oksijen molekülü iki serbest oksijen atomuna ayrılır. Serbest kalan oksijen atomları oksijen molekülleri ile birleşir. Bu bileşimle ozon molekülü (O_3) oluşur. Yüksek enerjili ultraviyole radyasyonu (UV) ozonun hem oluşumunda, hem de parçalanmasında tek başına etken bir rol oynamaktadır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Ozonun oluşum mekanizması (www.aflon.net, 2009)

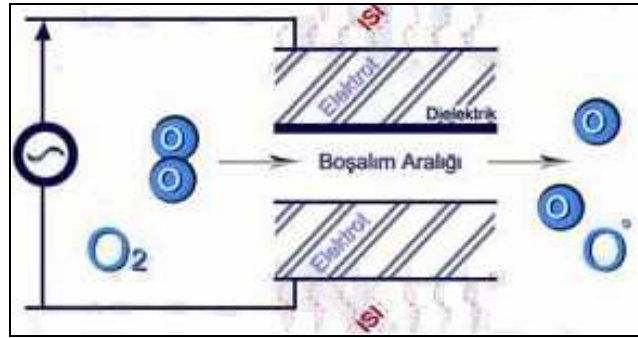
Ozonun ikinci oluşum yolu ise; yıldırım sırasında oluşan yüksek voltajlı elektrik boşalımı şeklindedir. Her yıldırım ve sağanak sonrasında taze ve temiz bir koku fark edilir. Bu koku havada oluşan ozonun kokusudur (Duran ve ark. 2006).

Bir ozon molekülü (O_3), ultraviyole radyasyona maruz kaldığında O_2 ve O olarak parçalanır. Parçalanma esnasında atomik ve moleküler oksijen kinetik enerji kazanarak ısıyı artırır ve bu durum atmosfer sıcaklığının yükselmesine neden olur.

Ozon üretimi 240 nm'den daha kısa dalga boylu ultraviyole radyasyon tarafından sağlanır. Ozonun parçalanması ise 320 nm'den yüksek uzun dalga boylu ve 400 ile 700 nm aralığındaki kısa dalga boylu ultraviyole radyasyona maruz kaldığında meydana gelir. Ozon üretim ve parçalanma bölgesinin oluşturulmasında, daha uzun dalga boylu fotonlar atmosferin içine daha kolay işlemektedir. Bir ozon molekülü düşük enerjili ultraviyole radyasyonu emse bile, parçalanarak oksijen molekülüne ve serbest oksijen atomuna dönüşür (http://daac.gsfc.nasa.gov/upperatm/ozone_cycle.html, 2008).

1.2.3.2. Ozon Gazı Üretilmesi

Endüstriyel olarak ozon üretimi için başlıca iki metottan birincisi 185 nm'de ultraviyole kullanımı, ikincisi ise Corona Discharge olarak bilinen ve kendi içerisinde farklı uygulamaları bulunan dielektrik metodudur (Strickland ve Perkins 1995, www.ozoneapplications.com, 2008).



Şekil 1.11 Yüksek enerjili boşalım (Corona DC) metoduyla ozon üretimi (www.aflon.net, 2009)

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.

1.2.4. Ozonlama Sonucu Oluşan Ürünler

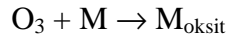
Genellikle dekolorizasyon üzerine yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre ozonlama sonucu oluşan ürünler sülfat, nitrat, format ve oksalat olarak belirtilmiştir (Neamtu ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2004).

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

1.2.5. Ozonlama İşlemlerinde Etkin Olan Parametreler

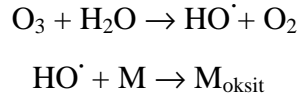
Ozon molekülü direkt olarak bileşiğe etki etmekte veya dolaylı olarak ozonun suda parçalanması ile oluşan radikaller üzerinden reaksiyon yürümektedir.

1. Direkt reaksiyon: (Moleküler ozon) pH 2 ve altında oluşumu Şekil 1.12'deki 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).



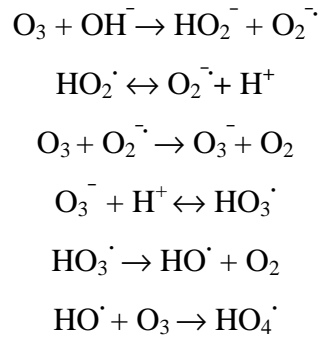
Şekil 1.12 Ozonun direkt reaksiyonu (Eren ve Aniş 2006)

2. İndirekt reaksiyon: (Serbest radikal oluşumu) pH 7 ve üzerinde oluşumu Şekil 1.13'deki denklemlerde gösterilmiştir. Yüksek pH'larda ozon daha hızlı dekompoze olur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur (Eren ve Aniş 2006).



Şekil 1.13 Ozonun indirekt reaksiyonu (Eren ve Aniş 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 (Sevimli ve Sarıkaya 2002, Eren ve ark. 2007).

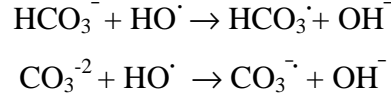


Şekil 1.14 Ozonun serbest radikal reaksiyonları (Eren ve Aniş 2006)

Ortam pH'ı ozonlama işlemi üzerinde son derece önemlidir (Alaton ve diğ. 2002, Hsu ve diğ. 2004). 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.

Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinsi de önemlidir. Alaton ve ark. (2002) dekolizasyon üzerine yaptıkları bir çalışmada karbonat ilavesinin pH 7 ve pH 12'de ozonlama etkinliğini yükselttiğini rapor etmişlerdir. Bunun nedeni olarak karbonat mevcudiyetinde oluşan bikarbonat ve karbonat radikallerinin reaksiyonlara

girmesi gösterilmiştir. Karbonat ilavesi ile renk giderilmesinde oluşan artış KOİ giderilmesinde de gözlenmiştir (Alaton ve ark. 2002).



Şekil 1.15 Ozonun karbonatla reaksiyonu (Alaton ve ark. 2002)

Ozonlama ile pH arasındaki diğer ilişki ozonlama süresince pH'ta oluşan değişimlerdir. Neamtu ve ark. (2004) 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 ark. reaktif boyarmaddelerle yaptıkları bir çalışmada ise 30 dakikalık ozonlama sonunda banyo pH'ının pH 10'dan pH 3.96'ya düştüğünü rapor etmişlerdir (Eren ve Aniş 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 Aniş 2006).

Ozonlama işlemlerinde çözeltiler 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 (Arslan ve Balcıoğlu 2000, Sevimli ve Sarıkaya 2002, 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 diğerkimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun ozonlamada etkiyi sağlayan moleküler ozonun veya 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 ark. (2002), asit boyarmaddelerinin dekolorizasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada tuz mevcudiyetinin gerekli dekolorizasyon süresini uzattığını, bu bağlamda süreyi sodyum klorürün sodyum sülfattan daha çok yükselttiğini rapor etmişlerdir.

Neamtu ve ark. (2004) dispers boyarmaddelerle yaptıkları bir çalışmada da yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispergatorün dekolorizasyon ve KOİ giderimi etkinliklerini önemli oranda düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Ozonlanacak banyoda boyarmaddenin yanında bulunabilecek diğerkimyasallar ozonlama etkinliğini değiştirmekte, genel olarak ise azaltmaktadırlar. Pratikte rengi giderilebilecek "saf" atık su, içerisinde boyama banyosu yardımcıları bulunan boyama banyosu atığıdır; bu atık su kanala boşaltıldığında, diğerkimyasal atıkların sularla karışmakta ve daha kompozit bir yapı meydana getirmektedir (Eren ve Anış 2006).

Oğuz ve ark. (2005) yaptıkları bir çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dakika) ozonlama etkinliğinin azaldığı ancak artan işlem süresiyle birlikte (15 dakika) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiğini rapor etmişlerdir. Wu ve Wang (2001) yaptıkları bir diğerkimyasal 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 etkinliğinin artırılmasında ozon dozajının da önemi vardır. Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon veya ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğinden ozon dozajı veya ozonlama süresi attıkça ozonlama etkinliğinin arttığı açıktır (Wu ve Wang 2001, Sevimli ve Sarıkaya 2002, Konsowa 2003, Oğuz ve ark. 2005).

1.2.6. Ozonun Kullanım Alanları

Bugün havuz hijyeni, içme ve atık suların temizlenmesi, gıda işleme ve depolama, hayvancılık, tarım, bina dezenfeksiyonu, tedavi ve koruma amaçlı tıbbi alanlar gibi çok geniş bir yelpazede yararlanılan ozon, ilk olarak 1893 yılında Hollanda'da içme suyunun arıtılmasında kullanılmıştır. Daha sonra Avrupa'da yaygınlaşan içme suyu arıtımında ozon kullanımı ardından Amerika Birleşik Devletleri'nde de yer almaya başlamıştır.

1.2.6.1. Ozonun Sanayide Kullanımı

Belirli süre sonunda hiçbir atık bırakmadan ana hammaddesi olan oksijene dönüşen ozon gazı, bu özelliğinden dolayı su dolum tesislerinde zehirli kimyasallar ihtiva eden atık sularda etkili bir dezenfeksiyon sağlarken, insan ve doğa için koruyucu bir görev üstlenmektedir. Su dezenfeksiyonunda ozonun kullanımı sayesinde sudaki bulanıklık giderilebilmekte, ağır metaller uzaklaştırılabilmekte ve suda bulunan organik maddeler temizlenebilmektedir.

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

Havada ve suda oluşan kötü kokuların kaynağı olan sentetik veya organik bileşiklerin ozon ile okside olması, koku giderme alanında ozonun üstün bir temizleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

Yüksek oksidasyon kuvveti, ozonun bakterilerin dezenfeksiyonunda tam etkin bir rol oynamasını sağlar. 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 olamayabilmektedir. Bu konuda ozonun kullanılması,

ileriki aşamalarda bu sorununun çözülmesinde ciddi bir gelişme adımı olarak düşünülmektedir.

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 flokülator olduğundan, sudaki filtreye takılamayan maddeleri, takılabilecek büyüklüğe getirerek suya kristal berraklığı kazandırır. Üstelik klorun sebep olduğu deri ve solunum yolları tahrişlerini ortadan kaldırır (Duran ve ark. 2006b).

1.2.6.2. Tekstil Sektöründe Ozonun Kullanımı

Ozon gazı, genel olarak denim yıkama sektöründe eskitme ve desen oluşturma amacıyla merkezi olarak boyarmaddenin sökölme işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tür kullanımın yanı sıra son yıllarda, daha çevreci bir anlayışla, ozonla ön terbiye ve bitim işlemlerinin gerçekleştirilmesi üzerine, endüstriyel kullanıma yönelik çalışmalar da yapılmaktadır.

1.2.6.2.1. Ozonun Tekstil Materyallerinin Ön Terbiyesinde Kullanımı

Ozonun oksidatif bir madde ve aktif oksijen kaynağı olması, pamuklu kumaş ve ürünlerin ön terbiye aşamalarından birisi olan ağartma işlemlerinde yer alan hipoklorit, klorit ve hidrojen peroksit alternatif olmasını sağlamıştır. Ozonun diğer ağartıcı kimyasallara göre atık 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).

% 80 ve üzeri 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 boyarmadde 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 boyarmadde 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.

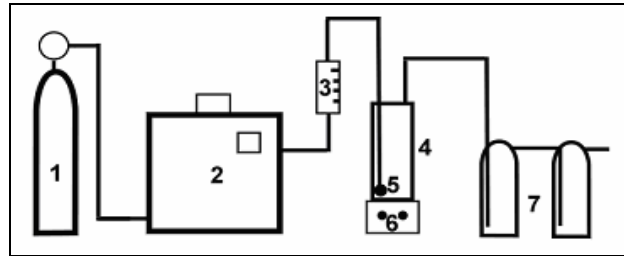
Sonuç olarak; iki aşamalı prosesin enerji, su ve kimyasallardan tasarruf elde edilebilir bir proses olduğu belirtilmiştir. Reaktif boyarmaddelerle orta ve yüksek koyuluktaki boyamalarda kabul edilebilir beyazlık derecelerine sahip kumaşlarla çalışılabileceği, ozonlama sonrasında hidrojen peroksit ağartması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

Enerji, süre, su ve kimyasal yükünü azaltmak için pamuğun ozonla n terbiyesine yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. 1985 yılında, adı geçen, sulu yaş sistemin yokluğunda kullanılır hale gelen haşıl sökme, yıkama ve ağartma yerine, düşük bir sıcaklıktaki plazma atmosferinde, kumaşa ultraviyole ışınları yollayarak gerçekleştirilen haşıl sökme ve ağartma işlemlerini tanımlayan bir patent yaratılmıştır (Sando ve ark. 1995).

Prabaharan ayrıca pamuğun ozonla n terbiyesi üzerindeki çalışmaları yönetmiştir (Prabaharan ve Rao 2001). Ağartılmamış pamuklu kumaş cam bir reaktör içinde yaklaşık %24' olacak Şekilde kontrollü su toplama ile yer almıştır. %24'lk

toplama en baştaki farklı nem seviyelerindeki beyazlık ölçüm indekslerine göre seçilmiştir. Ozonlanmış pamuklu kumaşın beyazlık indeksi % 22 - 23'lük nem içeriğine yükseltilmiştir. Bu durum selülozun su absorpsiyonu davranışıyla sonlandırılmıştır (Prabaharan ve ark. 2000).

Ozonlanmış örneklerin mekaniksel, kimyasal ve boyanma özellikleri konvansiyonel işlem (haşıl sökme, yıkama ve peroksitle ağartma) görmüş örneklerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, ağartılmamış pamuğun ön terbiyesinde 80 beyazlık indeksi sadece bir dakika içinde tamamlanabilmektedir. Proses enerji, su ve kimyasal madde tasarrufu avantajlarına sahiptir. Bununla birlikte, beyazlık indeksi 90'a yükselirken, 7 dakikalık ozonlama periyotları sonucu yüksek olan mukavemette % 27 civarında kayıplar gözlenir. 80 WI derecede 1 dakikalık ozonlama sonrası mukavemet özellikleri tatmin edicidir (konvansiyonel ve ozonlama proseslerinde % 14'lük bir kayıpla) ve de koyu ve orta tonda boyamalar için yeterli bir beyazlık derecesi vardır. Ozonla ağartma esnasında vaks ortadan kaldırma ölçüsü % 24 civarında olup, % 57'lik konvansiyonel ağartmaya göre düşüktür, bununla birlikte tatmin edici su absorpsiyonu rapor edilmiştir (Prabaharan ve Rao 2001). Ozonlama uzadıkça reaktif boyarmadde uzaklaştırılışının azaldığı rapor edilmiştir. Bu durum ağartma süresince pamuk üzerindeki hidroksil gruplarının karboksil ve aldehit gruplara dönüşünün tersinmesiyle sonlandırılmaktadır. Reaktif boyarmaddenin kaldırılmasının ozonlama esnasında verilen kimyasal zararın ölçüsüne bağlı olduğu anlaşılmış ve aynı boyarmadde kaldırma değerinde, pamuğa verilen zararı minimuma indirmek için ozonlama koşullarının kontrol edilmesinin amaçlandığı rapor edilmiştir (Prabaharan ve Rao 2001, 2003).



1. oksijen tüpü 2. ozon jeneratörü 3. gaz-akış skalası 4. cam reaktör 5. difüzör (yayıcı)
6. manyetik karıştırıcı 7. gaz yıkama şişeleri

Şekil 1.16 Ozonlama deneyleri için deneysel kurulum (Eren 2006)

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 uzaması 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.

Eren ve ark. (2008), pamuklu kumaş su içerisindeyken ozon gazı beslemesi yaptıkları deneysel bir çalışmada, pamuklu kumaş numunelerini çeşitli sürelerde oda sıcaklığında ozonlamış ve elde edilen beyazlık ve mukavemet değerlerini klasik hidrojen peroksit ağartmasında elde edilen değerlerle karşılaştırmışlardır. 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 ark. 2008).

Ozonun pamuk ağartılmasında lakkaz enzimleri ve hidrojen peroksitle kombine olarak kullanılmasıyla ilgili olarak Eren ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, beyazlık ölçümleri neticesinde tek başına lakkaz kullanımının beyazlıkta bir artış sağlamadığını tespit etmişlerdir. Lakkaz ağartma banyosuna ozon gazı beslenmesi durumunda Stensby beyazlık değerinin 61'den 69'a çıktığı; ozonun tek başına beslenmesi durumunda beyazlık değerinin 72 Stensby derecesine yaklaştığı görülmüştür. Ozonun tek başına kullanılması durumunda sağlanan beyazlığın; lakkaz ozon kombinasyonundakinden yüksek olması, sağlanan beyazlık etkisinin ozon kaynaklı olduğunu göstermiştir. Banyoda lakkaz bulunması durumunda ozonun bir kısmının enzim tarafından tüketildiği ve neticesinde beyazlığın daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan mukavemet ölçümlerinde belirtilen şartlarda çalışılması durumunda ozonla veya lakkaz enzimiyle muamelenin kumaş dayanımı açısından risk oluşturmadığı, en düşük mukavemet değerinin hidrojen peroksit ağartmasında olduğu görülmüştür. Ozonlama işleminin soğukta ve kısa süreli yapılmasının yanında ozon

dozunun çok yüksek olmaması, kuvvetli bir oksidan olmasına karşın ozonun fazla kumaş hasarına sebep olmamasını sağladığı anlaşılmıştır.

Enzimatik ve ozon ile muameleler sonucu ulaşılan beyazlık derecelerini artırmaya yönelik olarak yapılan ilave hidrojen peroksit ağartması sonucu enzimle, ozonla ve enzim&ozonla ön işlemin beyazlık derecelerinde artış sağladığı görülmüştür. İlave peroksit ağartmasında kullanılan peroksit miktarı klasik peroksit ağartmasında kullanılan miktardan dörtte bir oranında daha düşük olmasına rağmen, ozon ile işlem görmüş ve ardından ilave peroksit ağartması yapılmış kumaşın beyazlık derecesinin klasik hidrojen peroksit ağartmasında ulaşılan beyazlık derecesiyle eşdeğer hatta bir miktar daha yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir.

Ozon gazının protein esaslı materyallerin terbiyesinde kullanımına yönelik olarak çeşitli ipek kumaşların ozonlanmaları gerçekleştirilmiş 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 işlemleriyle elde edilen sonuçlarla, hidrojen peroksit ağartmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kumaşların esnekliğinde gelişme ve kumaş renginde düşme sağlanmıştır. Ayrıca kumaşların kopma mukavemeti, kopma uzaması miktarı ve ağırlığında düşme; materyal bünyesindeki amino grupların miktarında artış görülmüştür. pH'ın ozonlama işlemindeki maksimum etkisi pH 4'de görülmüş 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 artırılmasıyla artış gösterdiği bulunmuştur. Serisini giderilmiş ve ozonlanmış kumaş sonuçları, sadece hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşların sonuçları ile karşılaştırıldığında önemli bir fark görülmediği belirtilmiştir (Sargunamani ve Selvakumar 2007).

Lee ve ark. (2005,) naylon 6 ve polyester kumaşların ozonlanmasıyla ilgili bir çalışma yapmışlar ve ozonlama sonrası kumaş üzerindeki kimyasal modifikasyonu elektron spektroskopisi ile analiz etmişlerdir. Sonuçlara göre kumaşların su absorpsiyonunda gelişme olduğu, özellikle polyester kumaşların boyarmadde alım oranlarında kristalinitenin artmasına rağmen gelişmelerin meydana geldiği bildirilmiştir. Bu çalışmayla sadece lif yüzeyi özelliklerinde değişimler olmadığı, aynı zamanda lif içerisinde de kristalin ve amorf bölgelerin ozonlama işleminden etkilendiği kumaşların boyama davranışındaki değişiklik göz önüne alınarak özellikle belirtilmiştir. Ozonlama işlemlerinden sonra kumaşlara Kawabata değerlendirme sistemi ile ölçüm yapılmış, özellikle polyester kumaşların histerisis eğrilerinde gelişme olduğu ve makaslama modüllerinde artış olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak kumaşlarda ozonlama işlemi sonucunda önemli bir değişim olduğu ve kumaş tutumlarının geliştirildiği belirtilmiştir (Lee ve ark. 2005).

Polilaktasit (PLA) lifinin hidrofilitesini 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 düştüğünü rapor etmişlerdir. 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).

1.2.6.2.2. Çekmeye Karşı Dirençli Yün Kumaşların Ozonlanması

Hayvansal liflerin ozonla muamelesi üzerine olan çalışmalar da rapor edilmiştir (Prabaharan ve ark. 2000, Ichimura ve ark. 2005, Karakawa ve ark. 2005). Bir patent, hayvansal liflere gelişmiş boyutsal stabilite ve boncuklaşma dayanımı özellikleri için metot tanımlamıştır (Prabaharan ve ark. 2000). Metot, hayvansal life sıvı içerikli ultra ince kabarcıklı ozonla su içinde muamele ve ardından life durdurucu bir ajanla muamele şeklindedir. Diğer bir patent, hayvansal liflerin su iticilik ve tutum gibi doğal özelliklerini bozmayacak ve hatta keçeleşme ve pilling özelliklerinde iyileşme görülecek şekilde, devamlı formda terbiyesinde daha az çevresel yük tanımlamaktadır.

Lifler bir taşıyıcının üzerinde ozonla muamele görmektedir. Benzer çalışmalar ozonun çekmeye karşı dayanıklı yün liflerinde kullanımını rapor etmektedir (Karakawa ve ark. 2005).

Bu konuda çalışan Thorsen (1979), 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. Lifin 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 1979).

1.2.6.2.3. Tekstilde Ozonlama ile Boyama Atık Sularının Renk Giderimi

Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyarmadde, BOİ, KOİ ve AKM ihtiva eden atık sulardır (Mckay 1984). Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atık suyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını güçleştirmektedir (Asfour ve diğ. 1985).

Best-Pia ve diğ. (2002) tekstil atık suyunda ozon ve ozon/UV oksidasyon tekniklerini kullandıkları çalışmada, ozonla oksidasyonda (3,5 saat boyunca ozon verilmiş) % 85'lere varan KOİ, ozon/UV oksidasyonunda ise (30 dakika boyunca ozon/UV uygulanmış) % 90'lara varan KOİ giderme verimleri elde etmişlerdir.

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).

Atık suda kalan boyarmadde düşük bir toksite gösterir, aslında atık sulara uygulanan renk limitleri toksite kaygılarından değil, estetik kaygılardan doğmuştur (O'Neill ve ark. 1999). Bununla birlikte atık sulardan nehirlere geçen rengin gün ışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır (Aniş ve Eren 1998).

Tekstil atık suları boyarmaddeler haricinde çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, bulanıklık içerir, bunlar değişen pH' larda dış ortama verilen 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 gerçekleştirilebilmektedir. Bu önlemler; üretim içinde atık suların azaltılması ve geri kullanımı; deşarj noktasında, atık suların gereken derecede arıtılarak kanalizasyona veya ortama verilmesi şeklindedir.

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 arasında 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 yıl içerisinde kendini amorti edebileceği düşünülmektedir. (www.ozoneapplications.com, 2008).

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 ark. (2005), yaptıkları bir çalışmada, reaktif (Blue 5) boyarmaddelerin ve katalist olarak CuS bulunan heterojen bir atık su ortamında, ozonlama etkinliğini araştırmışlardır. CuS varlığında ozonlama süresinin düşürüldüğü ve ozon ihtiyacının azaltıldığını bildirmişlerdir (Yong ve ark 2005).

Selçuk, Eremektar ve Meriç'in (2006) ozonla tekstil atık yükünün giderilmesine yönelik yaptığı 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 uygulaması 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 ark. 2006).

Tekstil atık sularında boyarmadde haricinde bulunan yardımcı kimyasal maddelerin ozonla uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalara örnek olarak Alaton'un (2007) 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.

Eremektar ve ark. (2007) gerçekleştirdikleri bir çalışma ile, ozonlama işleminin atık sudaki inert parçalanması ile zor parçacıkların atık suyun toksitesiyle arasındaki ilişkiye etkisini araştırmayı amaçlamışlardır. 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 ark. 2007).

Dekolorizasyona yönelik yapılan diğer bir çalışmada Song ve ark. (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'ı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, yoğunluk, tuz konsantrasyonu (K_2SO_4), sıcaklık, ozon gaz akış hızı 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 ark. 2007).

1.2.6.2.4. Tekstilde Ozonlama ile Boyama Sonrası Ard İşlemler

Tekstilde bitim işlemleri esnasında ozon kullanımı ile ilgili pek çok yeni çalışma, dispers boyanmış polyesterin ozonla ard temizlenmesi üzerinedir (Karakawa ve ark. 2005). Çalışma, dispers boyanmış polyestere ozonla oksidatif ard işlem ile özelliklerinin artırıldığını rapor etmektedir. Dispers boyanmış polyester kumaşın hidrojen peroksit ile oksitadif temizlenmesinin bu yöntemle, yakın çalışmalarda mükemmel hızlılık özellikleri olduğu belirtilmiştir (Eren 2006, 2007).

Düşük, orta ve yüksek enerji seviyeli üç dispers boyarmadde (Dispers Blue 56, 60 and 79, sırasıyla) kimyasal ekleme olmadan soğuk su içerisinde ozonlanmıştır. Göze çarpan hızlılık sonuçları, yalnızca bir dakikalık ozonlama sonrası belirlenmiş renk

kayıpları olmadan, geleneksel redüktif yıkanmış örneklerle kıyaslanabilmiştir. Seçilmiş tüm dispers boyarmaddelerle boyanmış polyester örneklerinde, bir dakikanın üzerinde renk tonunda artış olacak şekilde birkaç değişim meydana gelmiştir. Muhtemelen, oksitleme bileşikleri ozonlama sırasında PET lifleri içine nüfuz edebilmekte ve lif içinde boyarmaddeyi oksitleyerek renk vermesine neden olmaktadır.

Mukavemet kayıplarının sertliği, ozonlama zamanının artmasıyla yükselmektedir. Mukavemetteki kayıplar 15 dakikalık ozonlama şeklindeki testler boyunca, PET kumaşın 15 dakikalık ozonlama sonucu %13,5'lük kaybının önüne geçerek, maksimum seviyeye ulaşmıştır.

Ozonla ard temizleme prosesinin avantajları, oda sıcaklığında sadece bir dakikada gerçekleştirilmesi ile enerji ve zaman tasarrufunun sağlanması ve konvansiyonel redüktif yıkamalarda zararlı kimyasalların kullanılmaması sayesinde çevresel yükün azaltılmasıdır (Eren 2006). Benzer bir çalışma ozonlamanın boyama banyosunda uygulanması üzerine yapılmış ve renk farkı tolerans limitlerinde kalarak ve mukavemette kayıp yaşamadan hem yüksek haslıklara ulaşılmış hem de atık boyama banyosunun renk giderimi ve KOİ giderimi sağlanmıştır. Atık boyama banyosunun kullanılmasıyla elde edilebilen su tasarrufu da rapor edilmiştir (Eren 2007).

Polyester yüzey oligomerinin uzaklaştırılmasında ozon kullanımının araştırılması konusundaki çalışmada Eren ve Anış (2009) yine ozonlamanın redüktif yıkama kadar başarılı sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

2.1.1. Kumaşlar

Yapılan deneylerde %100 PLA kumaşlar kullanılmıştır. Kullanılan kumaşların parametreleri aşağıda verilmiştir:

- %100 PLA örme kumaş; interlock örgüde:

İplik Numarası : 30 Ne/spun

İplik Lineer Yoğunluğu : 20 tex

İplik Üretici Firması : Natureworks LLC, Minnetonka, USA

Ham (ön işlemsiz) PLA numunelere, üzerlerinde bulunan yağ ve kirleri uzaklaştırmak için boyama öncesi ön yıkama işlemi uygulanmıştır. Ön yıkama işlemi sırasında numuneler:

2 g/l aniyonik/noniyonik deterjan (CHT Felosan Jet)

0,5 g/l kırık önleyici (CHT Biavin TCC)

1 g/l iyon tutucu (CHT Heptol CMA 7330)

1 g/l Soda (Na_2CO_3)

yıkama reçetesi ile, 80 °C'de 30 dakika süresince 1:10 çözelti oranındaki bir banyonun içerisinde tamamen yıkanıp soğuk suda durulanmış ve açık havada kurutulmuştur.

PLA numunelere, çalışmanın ilk adımında, ozonlama işlemleri uygulanmıştır. İkinci adımda ise PLA numuneler, boyama sonrası redüktif yıkama ve ozonlamadan oluşan ard işlemlere tabi tutulmuştur. Redüktif yıkama işlemleri referans işlem olarak kabul edilmiştir.

2.1.2. Boyarmaddeler ve Yardımcı Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan dispers boyarmaddeler Çizelge 2.1’de ve kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 2.2 ’de üretici firmaları, yapıları ve fonksiyonları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.1 PLA’nın boyanması için kullanılan boyarmaddeler ve yapıları

Firma	Boyarmadde	CI No	Kromofor
DyStar	Dianix Yellow Brown XF	Brown 19	Azo
DyStar	Dianix Rubin S-2G 150%	Red 167.1	Azo
DyStar	Dianix Dark Blue SE-3RT	Blue 148	Azo
CIBA	Terasil Blue 3RL-02	Blue 56	Antrokinon-dispers
CIBA	Terasil Navy GRL-C 200%	Blue 79	Azo-dispers

Çizelge 2.2 Deneyleerde kullanılan yardımcı kimyasallar, yapıları ve fonksiyonları

Firma	Kimyasal Madde	Fonksiyon
BASF	Setamol BL	dispergator
CHT Kimya	Biavin TCC	kırık önleyici
CHT Kimya	Felosan Jet	noniyonik/aniyonik deterjan
CHT Kimya	Heptol CMA 7330	iyon tutucu
Gemsan	Gemsol NS 30	noniyonik ıslatıcı
Gemsan	Gemstap 624	organik stabilizatör
Merck	Sodyum Hidroksit	redüktif ağartma pH ayarlayıcısı
Merck	Sodyum Asetat	tampon
Merck	Hidro Sülfid	redüktif yıkama ajanı
Tekkim	Hidrojen Peroksit (%50)	redüktif ağartma ajanı
Tekkim	Asetik Asit	boyama pH ayarlayıcısı

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

- Ozonlamalar için Opal OS1 model ozon jeneratorü (Opal Ltd, Ankara, Türkiye).
- Boyamalar için Termal Model: 410 laboratuar tipi HT boyama makinesi.
- Hidrojen peroksit ağartma, redüktif yıkama ve ılık sabunlamalar için Dyetech Polybath laboratuar tipi makine.
- Yıkama haslığı testleri için Termal Model: 410N yıkama haslığı test cihazı.
- Beyazlık ölçümleri için Macbeth ColorEye MS2020 model spektrofotometre.
- Renk farkı ve yıkama haslığı değeri ölçümleri için Konica Minolta CM3600D model spektrofotometre.
- Patlama mukavemeti testleri için Mullen Burst Tester model mukavemet test cihazı (Yeşim Tekstil, Bursa, Türkiye’de testler gerçekleştirilmiştir.).
- Hidrofilite damla testleri için laboratuar tipi pipet.
- Ozon dozu ölçümünde Isolab Digitrate model titrasyon cihazı.
- Su ve çözelti pH ölçümünde Jenco 6230N model elektronik pHmetre.
- Su ve çözelti renk ölçümünde Merck Spectroquant NOVA 60 model fotometre.
- KOİ ölçümleri için blok ısıtıcı ve ISOTERM Mikropipet (1-5 ml aralığında)
- KOİ ölçümleri için WTW Merck COD Cell Test 14690 (Ölçüm aralığı 50 – 500 mg/l) ve 14691 (Ölçüm aralığı 300 – 3500 mg/l) marka KOİ kitleri

2.2. Metod

2.2.1. PLA Kumaşlara Ağartma İşlemi Olarak Ozonlama ve Konvansiyonel Yöntemlerin Uygulanması

2.2.1.1. Ozonlama İle PLA Numunelerin Ağartılması

Ozonlama işlemleri, 130 ml toplam hacmi ve 29 mm çapı olan silindirik cam reaktör içinde yapılmıştır. Tüm ozon testleri 1:10 çalışma oranında, deiyonize (saf su) kullanılarak yapılmıştır. Ozonlanacak numune düzgün bir şekilde katlanarak içerisinde saf su bulunan cam reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Her bir numune ozonlamadan çıktıktan sonra musluk altında 1 dakika süre ile yıkanmıştır. Ozonlama işlemi esnasında numunenin homojen bir şekilde ozonlanması için cam bir baget ile karıştırma yapılmıştır. 3 g/h ozon üretim dozuyla Opal OS1 model bir ozon jeneratörü (Opal Ltd, Ankara, Türkiye) reaksiyon için gerekli ozonu sağlamıştır. Interlock örme polilaktik asit (PLA) kumaş örnekleri ile 1, 3, 5,10, 20, 30 ve 60 dakika şeklinde 7 farklı ozonlama süresinde çalışılmıştır. Denemeler 3 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

Deneylerde ozon gaz akış hızı 600 ml/dk olarak ayarlanmış ve ozon gazı konsantrasyon ölçümü standart iyodometric metoda göre yapılmıştır (Standart Methods 2350 E, APHA). Ölçümler sonucunda ozon dozu $6,8 \pm 0,3$ mg/dk olarak ölçülmüştür.

Ozon konsantrasyonu ölçümü için içerisinde 200 ml %2 potasyum iyodür (KI) çözeltisi bulunan gaz yıkama şişeleri seri şekilde bağlanarak ve 3 dakika boyunca 600 ml/dk ozon gazı beslenerek ozon konsantrasyon ölçümünün birinci adımı gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda gaz yıkama şişelerinden alınan çözeltiler karıştırılıp bir beherde toplandıktan sonra içerisine nişasta ve 2N sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltisi ilave edilerek 0,1 N sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisiyle titrasyonu yapılmıştır. İşlem 3 kez tekrarlanmıştır. Bu titrasyon sonucunda elde edilen değer, Şekil 2.1'deki denklemde yerine konularak ozon konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$\text{Ozon Dozu (mg/dk)} = ((A + B) * N * 24) / T$$

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

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

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

T: Ozonlama süresi (dakika)

Şekil 2.1 Ozon gazı konsantrasyonu hesaplaması için kullanılan denklem

2.2.1.2. Konvansiyonel Ağartma İle PLA Numunelerin Ağartılması

Ozonla işlem görmüş PLA kumaşlara referans kumaş grubu oluşturmak amacıyla bir kısım PLA kumaş standart hidrojen peroksit ağartma yöntemine göre ağartılmıştır. PLA ester lifi olduğu için alkali ortamdan zarar görmemesi için pamuk ağartmasına göre daha ılıman sıcaklık ve pH şartları seçilmiştir. Kumaşlara:

3 ml/l Hidrojen Peroksit (%50) (Tekkim)

2 g/l Sodyum Hidroksit (Merck) (pH 10 - 10,5)

2 g/l noniyonik ıslatıcı (Gemsan Gemsol NS 30)

0,8 g/l organik stabilizatör (Gemsan Gemstap 624)

hidrojen peroksit ağartma reçetesi, 1:10 flotte oranı ile 90 °C sıcaklıkta, 60 dakika boyunca uygulanmıştır. Numunelere işlem sonrası soğuk durulama yapılmış ve kumaşlar açık havada kurutulmuştur.

2.2.1.3. Ozonlama ve Konvansiyonel Ağartma Deneyleri Sonrası Testlerin Uygulanması

Ozonlama işlemleri sonrası her bir numune için beyazlık, patlama mukavemeti, su emiciliği ile eğilme rijitliği testleri uygulanmış, klasik ağartmaya uğratılmış ve ham PLA kumaşa kıyasla yapılan bu değerlendirmelerdeki değişimler incelenmiştir.

PLA numunelerin SEM çekimleri yapılarak, yüzey özelliklerinin ozonlama ile ne yönde değiştiği incelenmiştir.

Raman ve ATR – FTIR spektroskopisi kullanılarak ozonlama ile lifin yapısında meydana gelebilecek değişimlerin ölçümüne çalışılmıştır.

2.2.1.3.1. Ozonlanmış PLA Kumaşların Beyazlık Derecesi Ölçümleri

Ozonla işlem proseslerinden sonra, her bir numunenin beyazlık derecesi Macbeth MS2020 spektrofotometre (Gretag Macbeth LLC, NY, USA) cihazında beyazlık ölçüm programı Optiview-Lite versiyon 1.9 kullanılarak ölçülmüş ve Stenbsy beyazlık değerleri alınmıştır. Her numune, tutarlılık olması için her iki yüzünden de olacak şekilde dört farklı yerinden okunmuş ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

2.2.1.3.2. Ozonlanmış PLA Kumaşların Patlama Mukavemeti Derecesi Ölçümleri

Ozonla işlem proseslerinden sonra, her bir numunenin patlama mukavemeti testi ASTM D6797 standardına göre, Yeşim Tekstil/ Bursa/ Türkiye’de bulunan bir Mullen Patlama Testi cihazında yapılmıştır. Her bir numune gerilimsiz olarak dairesel kısırcın içerisine yerleştirilmiş ve emniyetli şekilde yüklenmiştir. CRE makinesi başlatılmış ve 305 ± 13 mm/dk hızda sürdürülmüştür Bu duruma numune patlayana kadar devam edilmiş ve test sonucunda maksimum yük (Max.Load (kN)) verileri kaydedilmiştir.

2.2.1.3.3. Ozonlanmış PLA Kumaşların Su Emiciliği Derecesi Ölçümleri

Ozonla işlem proseslerinden sonra, her bir numunenin absorbanslık testi AATCC Test Method 79-2000’e göre gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin yüzeyine, ayarlanmış bir yükseklikten bir damla su düşürülmüş ve kronometre kullanılarak, sıvının kumaş yüzeyindeki mevcudiyetinin kaybolmasına kadar geçen süre ölçülmüştür. Bu ölçüm 5 kez tekrarlanmış ve ortalama değer alınmıştır.

2.2.1.3.4. Ozonlanmış PLA Kumaşların Eğilme Rijitliği Derecesi Ölçümleri

Ozonla işlem proseslerinden sonra, her bir numunenin eğilme rijitliği derecesi BS 3356:1990 standardına göre bir aparat düzeni ile ölçülmüş ve değerlendirilmiştir. Her bir kumaş numunesinin sıra ve çubuk yönünde ayrı ayrı elde edilen eğilme uzunluklarından yola çıkılarak kumaş numunelerinin eğilme rijitliğine ulaşılmıştır. Test yapılırken, tutarlılık olması için, her iki yüzünün iki ucundan ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır.

2.2.1.3.5. FTIR Spektroskopisi

PLA kumaşlarının infrared analizi The University of Manchester, İngiltere’de MaNicolet Nic-Plan™ FTIR Mikroskopunun ATR modunda gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 1.5 mikronluk etkin penetrasyon derinliğini veren ZnSe kristali ile 8 cm^{-1} rezolüsyonda ölçülmüştür. Her örnek için kaydedilen spektrum 150 scanın ortalaması alınarak elde edilmiştir.

2.2.1.3.6. Raman Spektroskopisi

PLA kumaşlarının Raman ölçümleri The University of Manchester, İngiltere’de Nicolet FT Raman Instrument, Model 950 kullanılarak yapılmıştır. Her bir örnek 1000 scanın ortalamasıdır ve 4 cm^{-1} rezolüsyonda analiz edilmişlerdir.

2.2.1.3.7. SEM Testi

Ozonlama ve konvansiyonel ağartma işlemlerinin, PLA kumaşların yüzeylerindeki etkilerini görebilmek açısından, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye’de Carl Zeiss Evo 40 model Taramalı Elektron Mikroskobu’nda (Scanning Elektron Microscope) lif yüzey görüntüleri alınmıştır. Kumaşların test edilecek bölümleri elektriği iletmelerini sağlamaları için, BALTEC SCD 005 model cihazda, argon gazı ortamında, altın-palladyum (%80Au-%20Pd) gibi ağır metallardan oluşan bir bileşimle

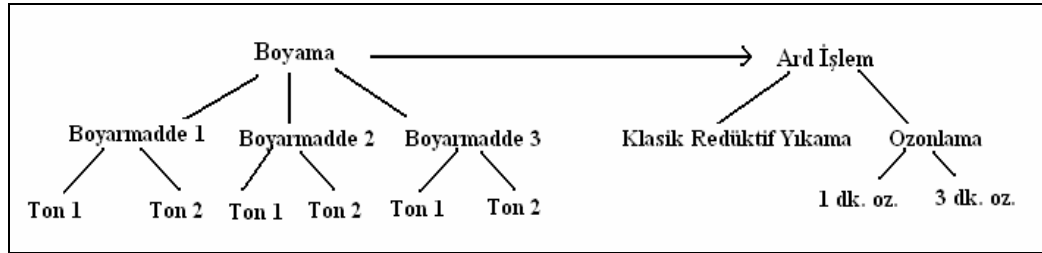
15 nm şeklinde ince bir katman oluşacak şekilde kaplanarak SEM testine hazırlanmıştır. Testler 20 kV'lık voltaj kullanılarak yapılmıştır.

2.2.2. PLA Kumaşlara Boyama Sonrası Temizleme İşlemi Olarak Ozonlama ve Konvansiyonel Yöntemlerin Uygulanması

2.2.2.1. PLA Numunelerin Boyama Sonrası Ozonlanması

İkinci aşamada, ön işlem görmüş, 30 Ne/spun PLA iplikten pike örme kumaş 21 x 10 cm'lik numuneler halinde önce boyama, daha sonra redüktif yıkama ve saf suda ozonlamadan oluşan ard işlemlere tabi tutulmuştur. Redüktif yıkama işlemleri referans işlem olarak kabul edilmiştir.

Deney planı Şekil 2.2'deki şema üzerinde verilmektedir:



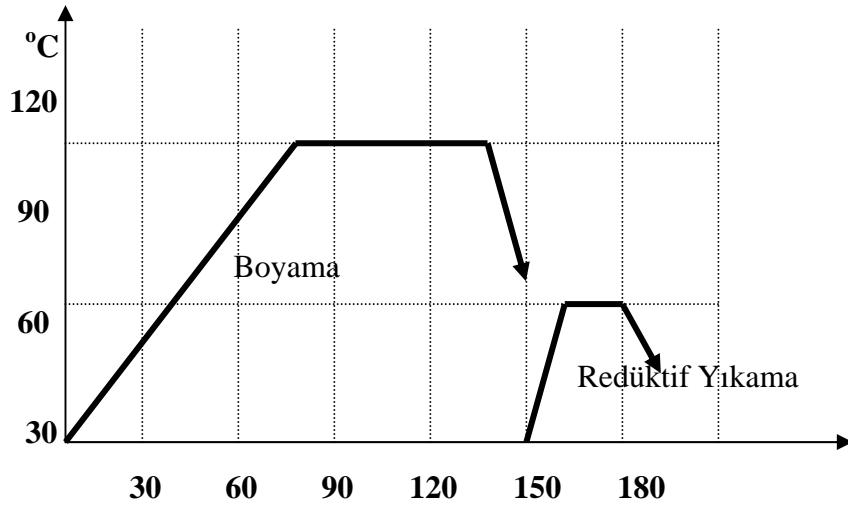
Şekil 2.2 PLA boyama ve ard işlem deney planının şematik gösterimi

2.2.2.2. Boyama Prosedürleri

Çözelti oranı 1:10 olacak şekilde, 25 – 30 °C oda sıcaklığında başlanan boyamaya, 1 °C/dk hızla sıcaklık artacak şekilde 110 °C'ye çıkılarak bu sıcaklıkta işleme 30 dakika devam edilmiş, ardından ise 3 °C/dk hızla boyama banyosu sıcaklığı 30 °C'ye düşürülmüştür.

Kullanılan boyama reçetesi:

- Saf su (Ç.O.: 1:10)
- % x Boyarmadde
- 1 ml/l Asetik asit (pH 5)
- 1 g/l Sodyum asetat (tampon pH 5)
- 1g/l BASF Setamol BL (Dispergator) şeklindedir.



Şekil 2.3 PLA boyama ve redüktif yıkama işlemlerinin grafiksel gösterimi

Boyama esnasında pH 5 noktasında çalışma seçildiği 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.

2.2.2.3. Boyama Sonrası Ard İşlemler

2.2.2.3.1. Redüktif Yıkama Prosesi

Çözelti oranı 1:20 olacak şekilde, 60 °C'de, 15 dakika süre ile işlem gerçekleştirilmiştir.

Redüktif yıkama reçetesi:

- 2 g/l hidrosülfit
- 2 g/l sodyum hidroksit şeklindedir.

Redüktif ard yıkama işleminden sonra kumaşlar soğuk suyla durulanmıştır.

2.2.2.3.2. Ozonlama İşlemleri

Ozonlama işlemi boyanmış kumaşa saf su içinde yapılmıştır.

Ozonlama için gaz akış oranı 400 ml/dakika seçilmiş ancak karşılaştırma yapmak amacıyla 200 ml/dakika gaz akış oranıyla da çalışma yapılmıştır. Ortalama ozon dozu (doz ölçümleri çalışma esnasında yapılmıştır) $6,07 \pm 0,5$ mg/dakikadır.

Ozonlama süreleri ön denemelerde 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika şeklinde seçilmiş, renk değerlerinin düşmesi nedeniyle 1 ve 3 dakikalarda denemelere devam edilmiştir.

Saf suda ozonlamanın sonunda kumaş rengi, renk farkı ve yıkama haslığı test edilmiş, bazı kumaş örneklerinin SEM çekimleri de alınmıştır.

2.2.2.3.3. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemleri

Boyama sonrası ılık sabunlama işlemleri esnasında numuneler:

- 1 g/l aniyonik/noniyonik deterjan (CHT Felosan Jet)
- 0,5 g/l kırık önleyici (CHT Biavin TCC)
- 1 g/l iyon tutucu (CHT Heptol CMA 7330)
- 1 g/l Soda (Na_2CO_3)

şeklinde bir reçete ile çözelti oranı 1:20 olacak şekilde 50 °C'de 15 dakika yıkanmış, ardından musluk altında 1 dakika boyunca su ile durulanmıştır.

2.2.2.3.4. Deneyler Sonrası Kumaş Numunelerini Numaralandırma Esası

Boyama işlemlerinin ardından redüktif yıkama ve ozonlama işlemlerinin yapılmasından sonra uygulanacak ölçüm ve testler için, 21 * 10 cm'lik PLA kumaş numuneleri belirli bir kodlama sistemi altında işaretlenmiştir.

Saf suda, her bir boyarmaddenin seçilmiş tonları için, tek veya iki tekrarlı olmak üzere; kumaş numunelerine 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika şeklinde ozonlama süreleri uygulanmıştır.

Her bir boyarmaddenin iki farklı tonu için, tekrarlı olmak üzere; redüktif yıkama işlemleri uygulanmıştır.

Çizelge 2.3 Boyama sonrası ozonlanmış PLA numunelerinin örnek numaralandırılması

B.M. Tipi	Kod	Boyama Tonları	Kod	Ozonlama Süreleri	Kod	1. Denemeler
Dianix Yellow Brown XF	YB	%1	T1	1 dakika	1dk	YBT11d-1
Dianix Yellow Brown XF	YB	%1	T1	3 dakika	3dk	YBT13d-1
Dianix Yellow Brown XF	YB	%2	T2	1 dakika	1dk	YBT21d-1
Dianix Yellow Brown XF	YB	%2	T2	3 dakika	3dk	YBT23d-1

(B.M.: Boyarmadde, 1 d.: 1 dakika boyunca ozonlama, Dianix Yellow Brown XF için kısaltma YB, Dianix Rubin S-2G 150% için kısaltma RUBIN, Dianix Dark Blue SE-3RT için kısaltma DBLUE, Terasil Blue 3RL-02 için kısaltma B3RL, Terasil Navy GRL-C 200% için kısaltma NGRL şeklinde yapılmıştır.)

Çizelge 2.4 Boyama sonrası redüktif yıkanmış PLA numunelerin örnek numaralandırılması

B.M. Tipi	Kod	Boyama Tonları	Kod	1. Deneme	2. Deneme	3. Deneme
Dianix Yellow Brown XF	YB	%1	T1	YBT1RY-1	YBT1RY-2	YBT1RY-3
Dianix Yellow Brown XF	YB	%2	T2	YBT2RY-1	YBT2RY-2	YBT2RY-3

(B.M.: Boyarmadde, 1 dk oz.: 1 dakika boyunca ozonlama, RY: Redüktif Yıkama)

2.2.2.4. Ölçüm ve Testler

2.2.2.4.1. Renk Ölçümleri

Konica Minolta CM3600D model spektrofotometrede, renk değerleri (K/S, L*, a*, b*, DE*) aynı tip işlem görmüş bir kumaş için tek veya iki tekrarlı olarak, kumaşların her iki yüzü de okutulmuş ve elde edilen değerlerle birlikte ortalamalar da bulgular kısmında verilmiştir.

2.2.2.4.2. Yıkama Haslığı Testleri

Yıkama haslığı testleri ISO 105: C06-B2S metoduna göre yapılmıştır. Bu metot oldukça ağır şartları olan bir metottur (4 g/l ECE deterjan, 1g/l sodyum perborat, 25 bilye ile 150 ml çözelti içerisinde 50 °C'de 30 dakika muamele). Yıkama haslığı testlerinin ardından lekelenen multifiber kumaşlar, gri skala ile lekelenme değerlendirmelerinin yapılması için, Konica Minolta CM3600D model spektrofotometrede ölçülerek A03 lekelenme (D65-10°) değerleri alınmıştır.

2.2.2.4.3. KOİ Ölçümü Testleri

Standard Methods 5220 D'ye göre yapılmıştır. Sonuçlar mg/l olarak elde edilmiştir. Atıksu numunelerinden standart 2 ml alınarak KOİ kitlerine eklenmiştir. Saf su ile yapılan çalışmalardan alınan atıksu numuneleri ölçüm aralığı 50 – 500 mg/l; diğerleri ise ölçüm aralığı 300 – 3500 mg/l olan kitlere mikro pipetle ilave edilmiştir. Hazırlanan tüpler, 150°C'de 2 saat bekletildikten sonra soğutulmuş, daha sonra Merck Spectroquant NOVA 60 model fotometrede okunarak KOİ değerleri elde edilmiştir.

2.2.2.4.4. Çözelti Rengi Ölçümü Testleri

Merck Spectroquant NOVA 60 model fotometrede 10 mm küvet kullanılarak, metod numarası 32'ye göre Hazen birimi olarak ölçülmüştür. Boyama banyosu atıksularının ölçümünden önce 1:10 oranında saf su ile seyreltme yapılmıştır.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

3.1. Ağartma İşlemi Olarak Ozonlama Denemeleri

% 100 PLA kumaş kullanılarak deneyler materyal ve metot kısmında belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneyler tekrarlı olarak yapılmıştır ve sonuçlar aşağıda rapor edilmiştir.

3.1.1. Ozonlamanın PLA Numunelerin Beyazlıkları Üzerine Etkisi

Çizelge 3.1 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin beyazlık ve renk değerleri

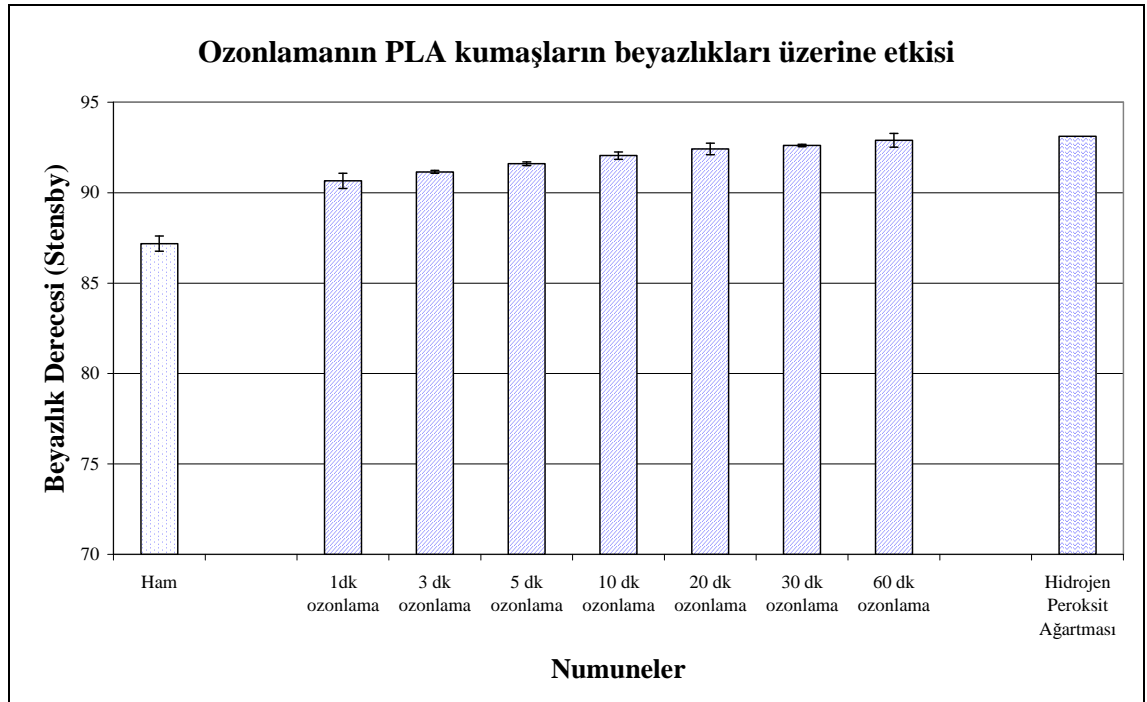
Proses		1	2	3	Ort.
Ön işlemsiz	Beyazlık (Stensby)	87,354	86,892	87,012	87,183
	L*	93,498	93,100	93,315	93,304
	a*	-0,295	-0,337	-0,330	-0,320
	b*	1,196	1,143	1,201	1,180
	Parlaklık (T452 (1997))	82,751	81,909	82,327	82,329
1 dk. ozonlama	Beyazlık (Stensby)	90,543	88,592	90,770	90,657
	DE (Ön işlemsiz ref)	1,506	2,056	1,803	1,788
	L*	94,503	95,139	94,79	94,810
	a*	-0,216	-0,361	-0,350	-0,309
	b*	0,610	1,403	0,516	0,843
3 dk. ozonlama	Parlaklık (T452 (1997))	85,751	86,254	86,579	86,194
	Beyazlık (Stensby)	91,244	90,257	91,057	91,151
	DE (Ön işlemsiz ref)	2,036	2,096	2,094	2,075
	L*	95,027	95,169	95,115	95,103
	a*	-0,320	-0,393	-0,335	-0,349
5 dk. ozonlama	b*	0,486	0,810	0,573	0,623
	Parlaklık (T452 (1997))	87,158	87,112	87,264	87,178
	Beyazlık (Stensby)	91,574	90,397	91,620	91,597
	DE (Ön işlemsiz ref)	2,136	2,208	2,199	2,181
	L*	95,108	95,283	95,186	95,149
10 dk. ozonlama	a*	-0,315	-0,386	-0,296	-0,332
	b*	0,414	0,818	0,451	0,561
	Parlaklık (T452 (1997))	87,446	87,372	87,572	87,463
	Beyazlık (Stensby)	92,039	92,072	92,056	92,048
	DE (Ön işlemsiz ref)	2,178	2,082	2,245	2,168
20 dk. ozonlama	L*	95,095	94,970	95,194	95,086
	a*	-0,295	-0,272	-0,268	-0,099
	b*	0,270	0,229	0,334	0,277
	Parlaklık (T452 (1997))	87,581	87,325	87,724	87,543
	Beyazlık (Stensby)	92,649	92,205	92,196	92,423
20 dk. ozonlama	DE (Ön işlemsiz ref)	2,143	2,388	2,276	2,269
	L*	94,975	95,339	95,200	95,171
	a*	-0,194	-0,299	-0,289	-0,260

Çizelge 3.1 devam

	b*	0,144	0,314	0,268	0,242
	Parlaklık (T452 (1997))	87,475	88,106	87,828	87,803
30 dk. ozonlama	Beyazlık (Stensby)	92,421	92,452	92,811	92,616
	DE (Ön işlemsiz ref)	2,293	2,257	2,269	2,273
	L*	95,182	95,134	95,233	95,183
	a*	-0,290	-0,274	-0,265	-0,276
	b*	0,182	0,168	0,371	0,240
	Parlaklık (T452 (1997))	87,896	87,798	87,771	87,821
60 dk. ozonlama	Beyazlık (Stensby)	93,432	92,370	92,362	92,897
	DE (Ön işlemsiz ref)	2,483	2,199	2,309	2,330
	L*	95,288	95,070	95,218	95,192
	a*	-0,200	-0,275	-0,283	-0,252
	b*	0,023	0,167	0,225	0,138
	Parlaklık (T452 (1997))	88,391	87,640	87,924	87,985
HP	Beyazlık (Stensby)	93,227	93,018		93,122
	DE (Ön işlemsiz ref)	3,431	3,363		3,397
	L*	96,450	96,393		96,421
	a*	-0,335	-0,330		-0,332
	b*	0,406	0,457		0,431
	Parlaklık (T452 (1997))	89,601	89,189		89,395

(HP: Hidrojen Peroksit ile Ağartma, Ort: Ortalama)

Ozonlanmış kumaşların beyazlık dereceleri Çizelge 3.1'deki verilere dayanarak Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Ozonlamanın PLA kumaşların beyazlıkları üzerine etkisi

Şekil 3.1’de yer alan grafik, artan ozonlama süresiyle orantılı olarak beyazlık miktarının da arttığını göstermektedir. 1 dakikalık ozonlama sonrasında dahi dikkate alınır bir beyazlama derecesi gözlenmiştir. En fazla beyazlık artışı, en uzun ozonlama süresinde gözlenmiştir. İşlem yapılmamış PLA numunesinin beyazlık derecesi 87 Stensby olduğu halde, 60 dakikalık ozonlama sonrası bu değer 93 Stensby noktasına ulaşmıştır. Buradan da açıkça anlaşılacağı üzere, PLA numunelerin ağartmasında beyazlık açısından ozonlamadan yararlanılabilir.

Beyazlık değerlerinde kritik ozonlama süresi Şekil 3.1’deki grafikten 10 dakika olarak gözlenmiştir. Yapılan COSTAT ANOVA test sonuçları ile %5 anlamlılık seviyesinde 10 dk işlem süresi ve sonrasındaki tüm değerler SNK testinde “a” değerini taşıdıkları için ozonlamanın PLA lifine etkisindeki eşik sürenin test edilen süreler arasındaki 10 dk ozonlama süresi olduğu istatistiksel olarak da ispatlanmıştır.

3.1.2. Ozonlamanın PLA Numunelerin Mukavemetleri Üzerine Etkisi

Denemelerde optimum ozonlama süresinin seçilebilmesi için, artan ozonlama süreleri ile numunelerin artış gösteren beyazlık değerlerine göre, mukavemet değerleri incelenmiştir.

Çizelge 3.2 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin patlama mukavemeti değerleri

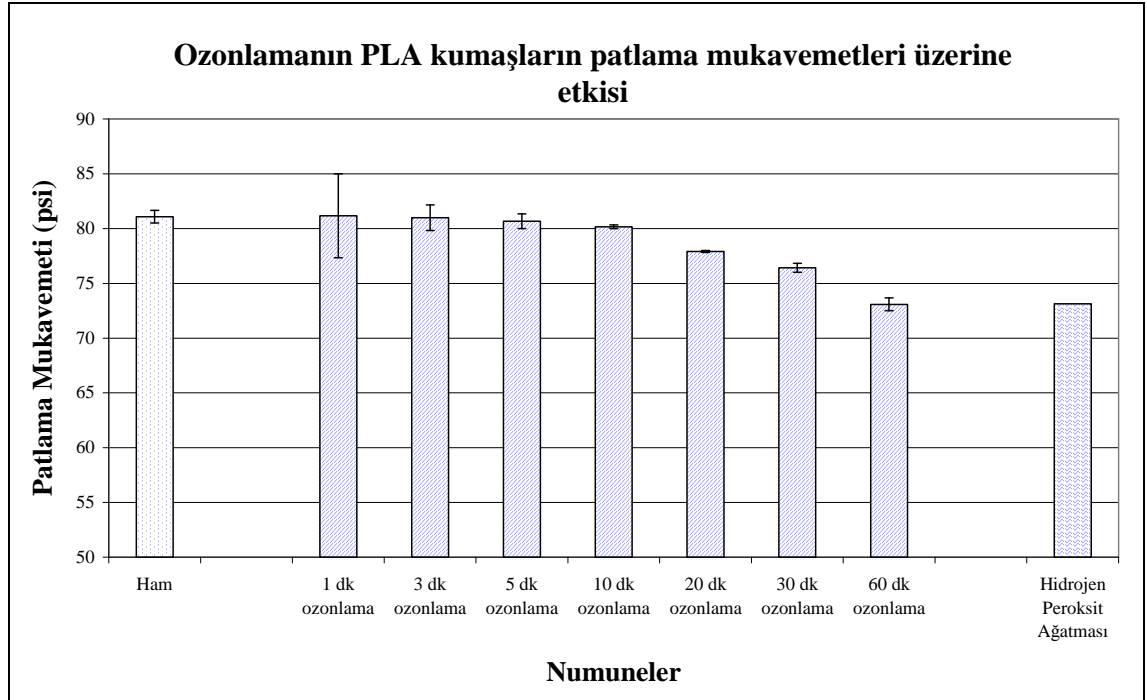
MaxLoad(kN)	1	2	3	Ort.	%CV
Ön işlemsiz-1	82,5	83,5	79	81,083	1,985
Ön işlemsiz-2	80	82,5	79		
1 dk. oz.-1	78	75	79	81,166	5,183
1 dk. oz.-2	80	87,5	87,5		
3 dk. oz.-1	84	82,5	80	81,000	3,507
3 dk. oz.-2	80	84,5	75		
5 dk. oz.-1	79	80	81	80,666	2,483
5 dk. oz.-2	79,5	79	85,5		
10 dk. oz.-1	76,5	84	80,5	80,166	3,750
10 dk. oz.-2	75	81	84		

Çizelge 3.2 devam

20 dk. oz.-1	78,5	80,5	75	77,916	2,035
20 dk. oz.-2	76	78,5	79		
30 dk. oz.-1	72	79,5	79	76,416	4,247
30 dk. oz.-2	82	73	73		
60 dk. oz.-1	70	74	73,5	73,083	2,010
60 dk. oz.-2	73	72	76		
HP-1	76,13	78,11	74,12	73,130	3,734

(1 dk. oz.-1: 1 dakika ozonlama 1. deneme, HP: Hidrojen Peroksit ile Ağartma, Ort: Ortalama)

Ozonlanmış örneklerin patlama mukavemeti sonuçları Çizelge 3.2'deki verilere bakılarak Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2 Ozonlamanın PLA kumaşların patlama mukavemetleri üzerine etkisi

Şekil 3.2'de yer alan grafik, ozonlama sürdükçe, dikkate alınır bir mukavemet düşüşü olduğunu göstermektedir. En önemli mukavemet kaybı 20 dakikadan sonra başlamaktadır. İlk 10 dakikaya kadar mukavemet kaybı % 1,1 civarında olup, önemli bir derecede değildir. Mukavemet kaybı 20 dakikalık ozonlama için % 3,9 ve 60 dk'lık ozonlama için % 9,9'tur. Dolayısıyla, PLA'nın ozonlanması, 10 dakikaya kadar belirli bir mukavemet kaybı olmadan verilen şartlar altında gerçekleşebilmektedir.

3.1.3. Ozonlamanın PLA Numunelerin Hidrofilitesi Üzerine Etkisi

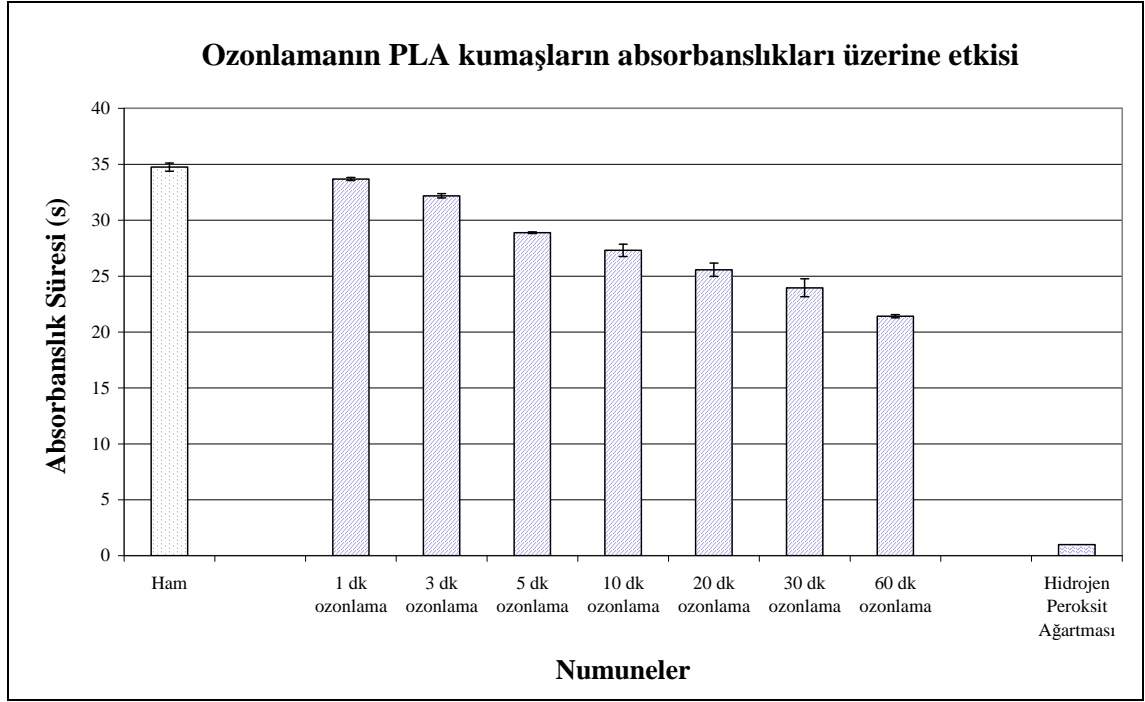
Ozonlama ile PLA ağartmasında, ön terbiye işlemi ile kumaşa kazandırılması beklenen bir özellik olan hidrofilite değerinin nasıl bir değişim içerisine girdiği izlenmiştir. Yine de dikkat edilmesi gereken en önemli husus, istenilen beyazlık değerinin kazanılması ile birlikte, kumaş mukavemet değerinin belli performans sınırları içerisinde kalması gereğidir.

Çizelge 3.3 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin absorbanlık değerleri

Süre(s)	1.deneme	2.deneme	Ort.	%CV
Ön işlemsiz	35,114	34,390	34,752	0,362
1 dk. oz.	33,562	33,818	33,690	0,128
3 dk. oz.	32,370	31,990	32,180	0,190
5 dk. oz.	28,956	28,822	28,889	0,067
10 dk. oz.	27,850	26,764	27,307	0,543
20 dk. oz.	26,158	24,984	25,571	0,587
30 dk. oz.	23,156	24,76	23,958	0,802
60 dk. oz.	21,274	21,566	21,420	0,146

(1 dk. oz: 1 dakika ozonlama, Ort: Ortalama)

Ozonlanmış örneklerin hidrofilite sonuçları Çizelge 3.3'deki verilere bakılarak Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3 Ozonlamanın PLA kumaşların absorbanlıkları üzerine etkisi

Şekil 3.3’de görülen sonuçlar, ozonlanmış numunelerde bir absorbanlık artışı olacağını gösterecek şekilde artan ozonlama sürelerinde, lineer bir azalışla absorbanlık sürelerini vermektedir. En yüksek ozonlama süresinde PLA daha hidrofil olduğu halde, optimum ozon süresi dikkatli bir şekilde, kabul edilebilir mukavemet kaybına göre belirlenmelidir.

3.1.4. Ozonlamanın PLA Numunelerin Eğilme Rijitliği Üzerine Etkisi

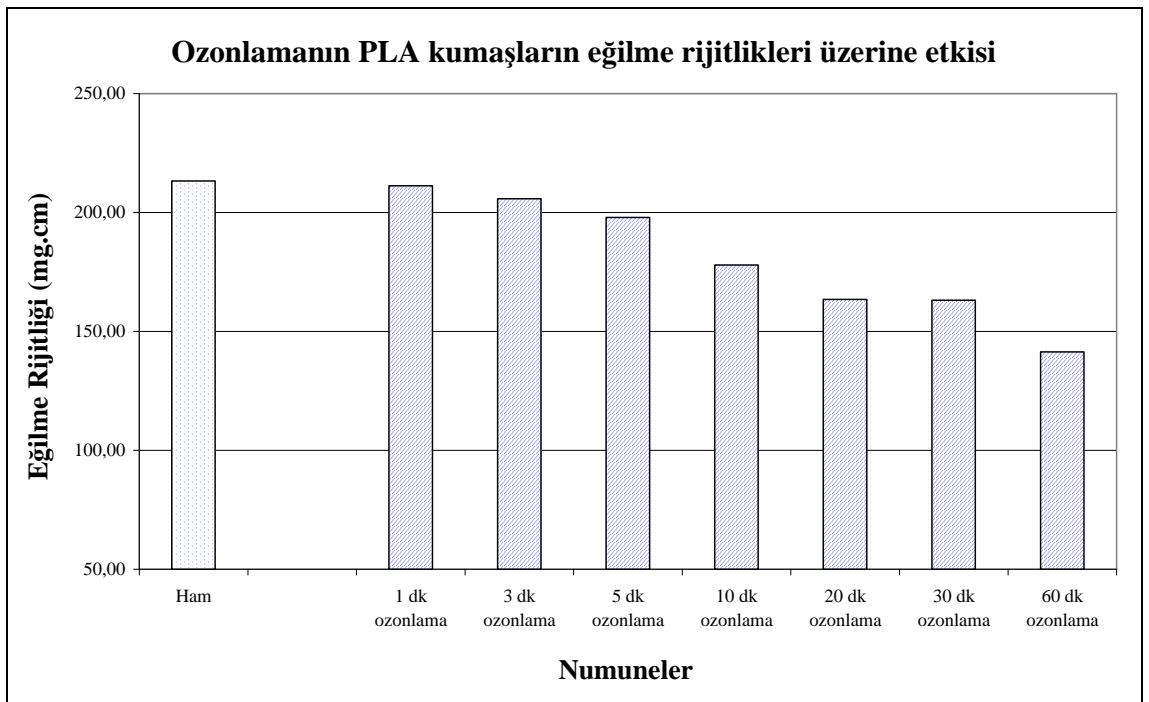
PLA örme kumaş, kullanılan hammadde ve kumaş örgü konstrüksiyonu açısından genel olarak dökümlü bir kumaş olmasına karşın, artan ozonlama süreleri ile işlemin, kumaşın söz konusu özelliği üzerine olan etkisinin olumlu veya olumsuz yönde olup olmadığı ele alınmıştır.

Çizelge 3.4 Farklı ozonlama sürelerinde numunelerin eğilme rijitliği değerleri

	Ön işlemsiz	1 dk. oz.	3 dk. oz.	5 dk. oz.	10 dk. oz.	20 dk. oz.	30 dk. oz.	60 dk. oz.
$G_K(mg.cm)$	213,28	211,28	205,78	197,86	177,87	163,45	163,10	141,43

(1 dk. oz: 1 dakika ozonlama, G_K :Kumaş Eğilme Rijitliği)

Ozonlanmış örneklerin eğilme rijitliği sonuçları Çizelge 3.4'deki verilere bakılarak Şekil 3.4'de verilmektedir.

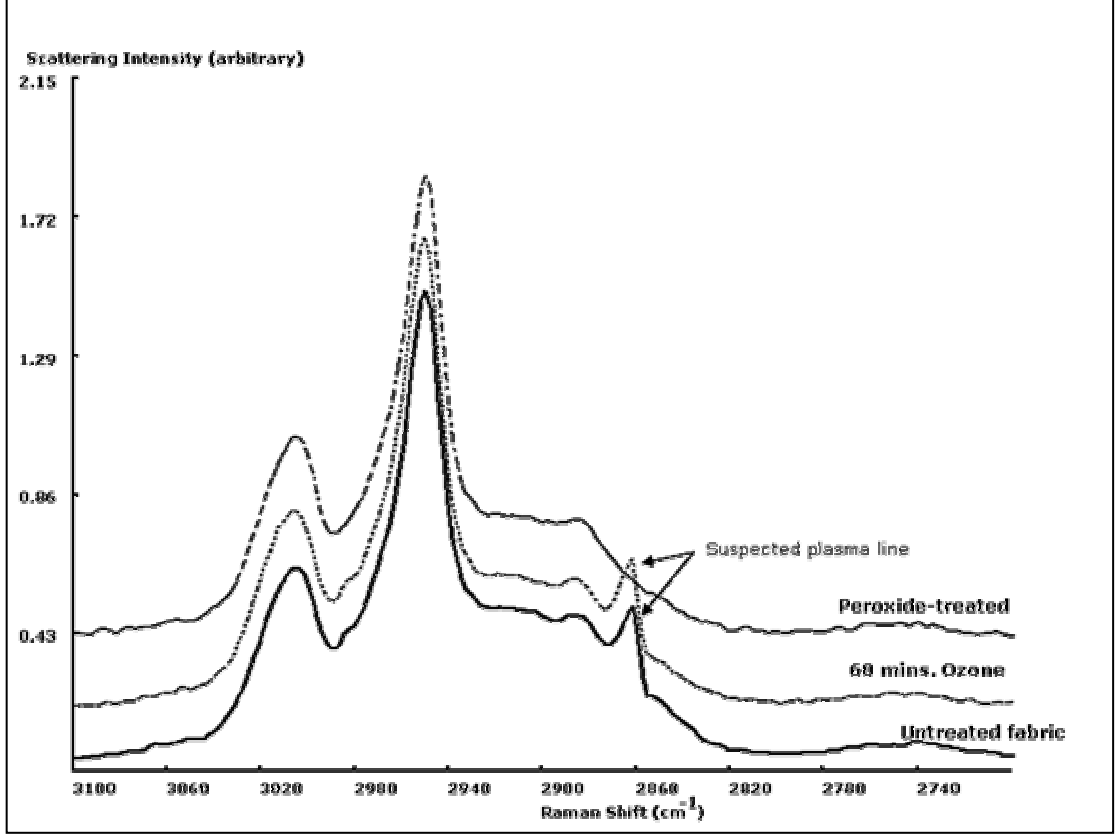
**Şekil 3.4** Ozonlamanın PLA kumaşların eğilme rijitlikleri üzerine etkisi

Şekil 3.4'de görülen sonuçlar, artan ozon süreleriyle birlikte numunelerin eğilme rijitliğinde, ozonlanmış numunelerin dökümlülüğünde artış olduğu anlamına gelen lineer bir azalış olduğunu göstermektedir.

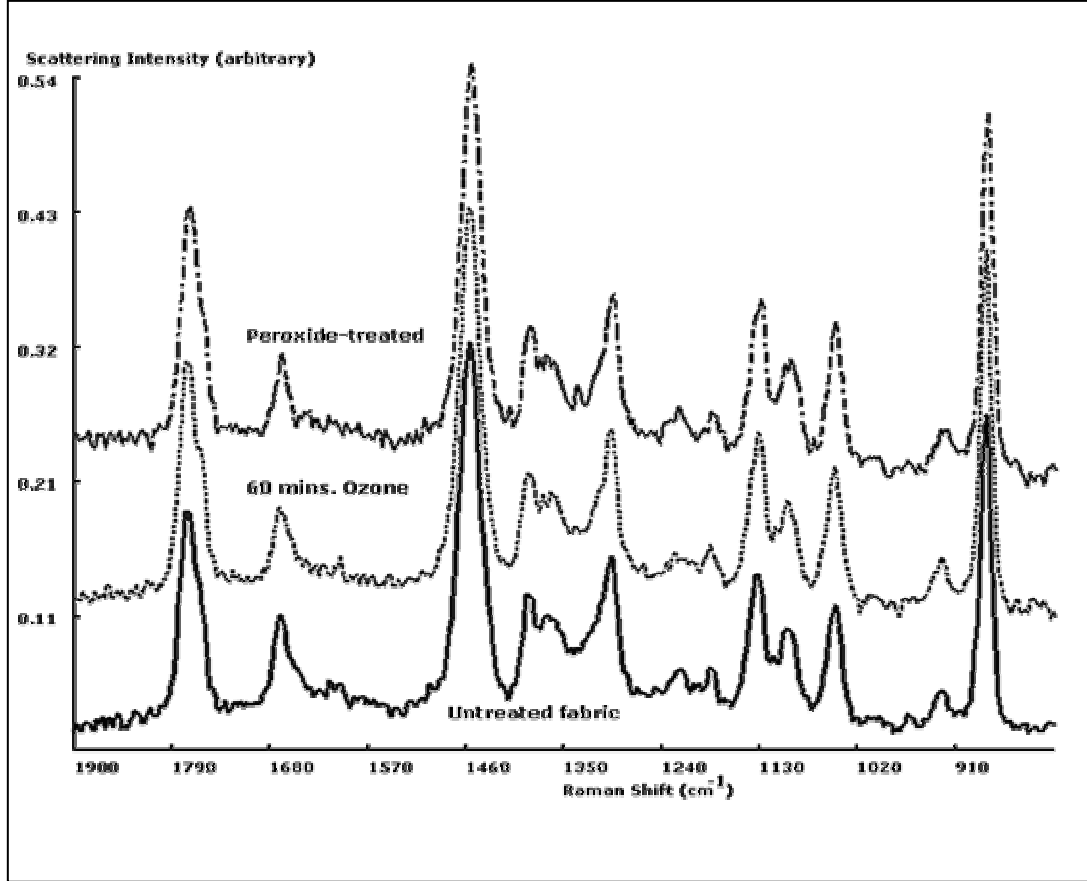
3.1.5. PLA Numunelerin FTIR ve Raman Spektroskopisi

PLA kumaşların ATR – FTIR ve Raman spektroskopisi ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi bir bilgisayar programı vasıtasıyla yapılmıştır.

Konu ile ilgili fikir vermesi amacıyla PLA ham kumaş numunelerinin Raman spektroskopisi sonuçları Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da verilmektedir.



Şekil 3.5 3100-2700 cm⁻¹ aralığında ham, ozonlanmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA numunelerinin Raman spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.6 1900-800 cm^{-1} aralığında ham, ozonlanmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA numunelerin Raman spektroskopisi sonuçları

Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da referans olan ön işlemsiz kumaşa göre, 60 dakikalık ozonlanmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşın Raman spektroskopisi karşılaştırılmaktadır. 3100-2700 cm^{-1} ve 1900-800 cm^{-1} aralığına özellikle bakıldığında, genellikle karbon tabanlı polimerlerde bulunan en belirgin spektral özellikler yer almaktadır. Yoğunluk, pozisyon ve şekil ilişkilerine göre, mikroyapı varyasyonunun sonucu olarak, C-H bağı deformasyon durumlarıyla ilgili pikler genelde en hassas olanları olup; bu özellikler etkilenmiş olabilir.

PLA yapısında yer alan Raman bağlarınının tayin edilmesi pek çok yayında rapor edilmiştir (Kister ve ark. 1995, Idem 1998, Qin ve Kean 1998). 2995 cm^{-1} ve 2943 cm^{-1} aralığındaki belirgin özellikler, sırasıyla polimer tekrarlarının metil gruplarıyla, asimetrik ve simetrik C-H bağı durumuna dayandırılmaktadır. 1763 cm^{-1} ‘deki kuvvetli

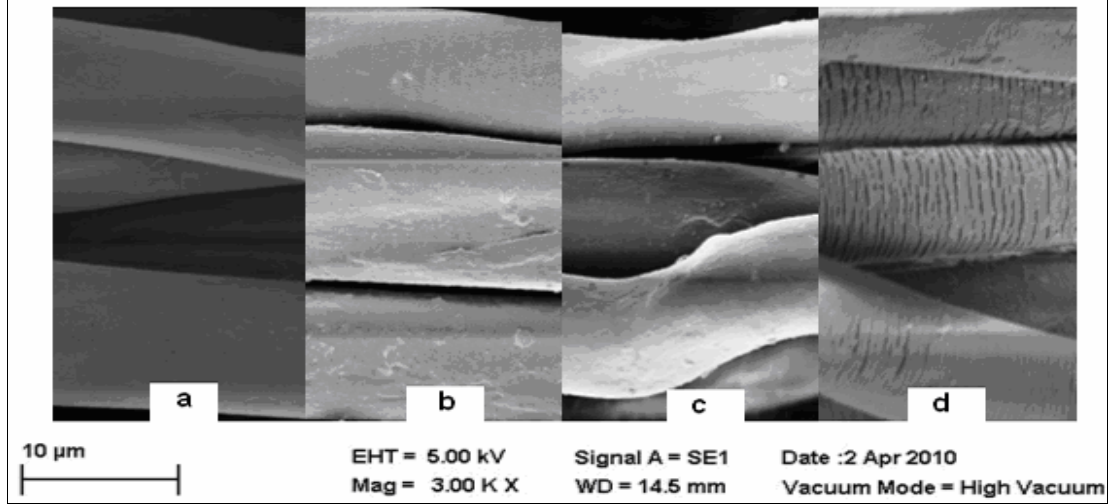
bağ C=O bağına bağlıdır, bu arada; 1452 ve 1388 cm^{-1} aralığındaki CH_3 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H bağlarından doğduğu düşünülmektedir. 1128 cm^{-1} 'deki bir bağın ise düzlemsel bir CH_2 bağlanmasına göre kurulduğu sonucuna varılmakta ve bu 873 cm^{-1} 'daki C-COO uzanımını sunmaktadır.

Şekiller üzerinde görülen sinyal dalgalarının sonuçları olarak, işlem görmemiş, 60 dakika ozonlanmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış numunelerinkinin birbirinin aynı olduğu görülmektedir (Daha önce bahsedildiği gibi, 2860 cm^{-1} 'deki pik, özgün bir spektral özellik olarak düşünülmektedir). Bu hususta, ne ozonlamanın, ne de hidrojen peroksit ağartmasının, PLA liflerinin iç mikroyapısını önemli ölçüde değiştirmedğine karar verilmiştir. Bu nedenle aslında, yapılan uygulamaların etkisinin numune yüzeyinde sınırlı kalmış olduğu düşünülmektedir.

3.1.6. PLA Numunelerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Sonuçları

Yapılan deneysel çalışmaların ardından, kumaşların yüzeyindeki morfolojik yapının ne yönde etkilendiğinin daha iyi anlaşılması için SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Şekil 3.7'de 30 dakika ile 60 dakikalık ozonlama yapılmış, hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA kumaş örnekleri, işlem yapılmamış ham kumaş örneğiyle karşılaştırılmıştır.

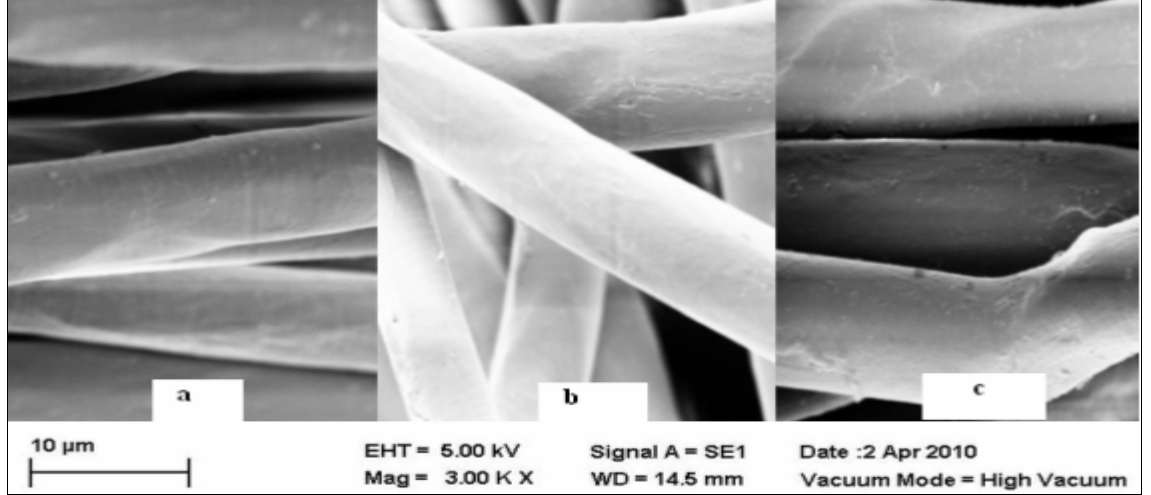


a) referans kumaş b) 30 dakika ozonlama yapılmış kumaş c) 60 dakika ozonlama yapılmış kumaş d) hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaş

Şekil 3.7 30 dakika ile 60 dakikalık ozonlama yapılmış ve hidrojen peroksit ağartması yapılmış PLA kumaş örnekleri

Yapılan karşılaştırma sonucunda, hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaş örneğinde lif yüzeyindeki deformasyonun enine yönde çatlaklar şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. En uzun ozonlama süresi olan 60 dakikalık ozonlama uygulanmış kumaşta ise, deformasyonun boyuna yönde, lokal ve hafif olarak oluştuğu da gözlenmektedir. Tüm bu deformasyonların oksidatif etkiler yüzünden açığa çıktığı söylenebilmektedir.

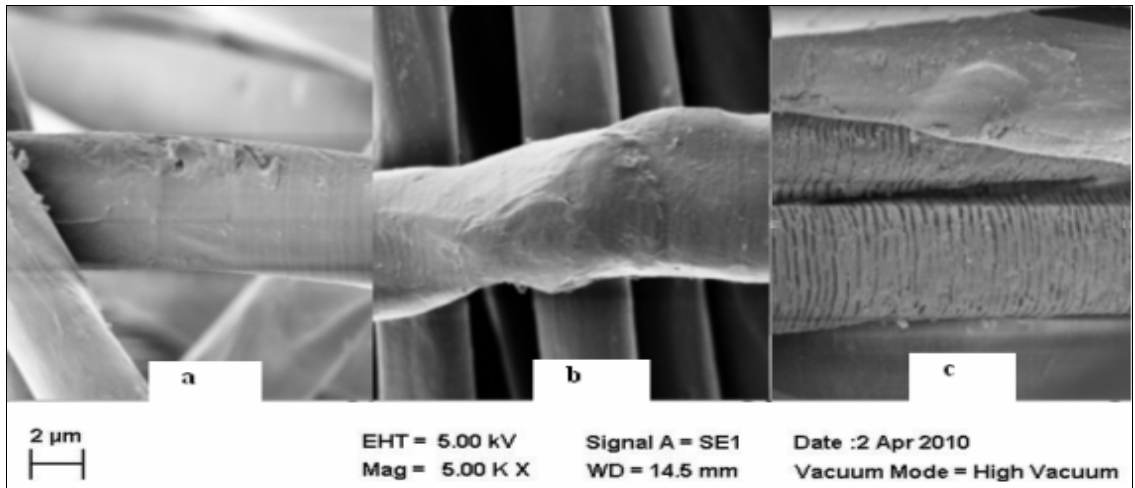
Kumaşlardaki deformasyon ve değişimlerin daha iyi gözlemlenmesi amacıyla, farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmıştır. Yüksek büyütme oranlarında lifler üzerindeki oksidatif deformasyonlar açıkça görülebilmektedir. Herhangi bir ağartma işlemi yapılmamış PLA kumaş liflerinin düzgün yüzey görüntüsü de, değişim konusunda önemli bir referans teşkil etmektedir.



- a) 20 dakika ozonlama yapılmış kumaş b) 30 dakika ozonlama yapılmış kumaş
c) 60 dakika ozonlama yapılmış kumaş

Şekil 3.8 20, 30 ve 60 dakika ozonlama yapılmış PLA kumaş örnekleri

Şekil 3.8’de 20, 30 ve 60 dakikalık ozonlama işlemi görmüş kumaşların lif yüzeyindeki tahrip görülmektedir. En yoğun tahribin ancak 60 dakika ozonlama yapılmış kumaşta görülmesi nedeniyle, lif yüzeyindeki deformasyonun ozonlama süresine bağlı olarak arttığı anlaşılmaktadır.



- a) 30 dakika ozonlama yapılmış kumaş b) 60 dakika ozonlama yapılmış kumaş
c) hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaş

Şekil 3.9 30 ve 60 dakika ozonlama ile hidrojen peroksit ağartması yapılmış kumaşlar

5000 kat büyütülmüş görüntülerde, hidrojen peroksit ağartmasının lifler üzerinde enine yönde çatlaklar şeklinde görülen etkisine rağmen, ozonlamanın daha az zarar verdiği açıkça görülmektedir. Hidrojen peroksit ağartmasının life vermiş olduğu tahribin çok daha yoğun olduğu ve ozonlama sonucu lif yüzeyinin daha düzgün kaldığı anlaşılmaktadır.

3.2. Boyama Sonrası Ard İşlem Olarak Ozonlama Denemeleri

PLA örme kumaş numunelerinin, boyama sonrası ozonlama ile ard işleme tabi tutulması deneylerinde, optimum renk değeri ve yıkama haslığını birlikte verebilecek olan boyarmaddelerin tespiti amacıyla beş farklı boyarmadde ile ön denemeler yapılmıştır.

Ön denemeler, boyanmış PLA numunelerin, 400 ml/dk ozon gazı akış hızıyla 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika ozonlanması ve redüktif yıkama yapılmış örnekler referans alınarak renk ve yıkama haslık değerlerinin alınması şeklinde yapılmıştır.

Yapılan ön denemeler sonucu, renk farkı değerlerinin beklenenden fazla çıkması nedeniyle boyanmış PLA kumaşların 200 ml/dk ozon gazı akış hızıyla, 1 ve 3 dakika boyunca ozonlanması gerçekleştirilmiştir.

Tüm bu denemelerden elde edilen renk farkı ve yıkama haslık değeri sonuçlarına göre, boyama sonrası 400 ml/dakika ve 200 ml/dakika gaz akış hızıyla yapılan ozonlama çalışmalarında, redüktif yıkamalara göre renk farkı değerlerinin kabul edilebilir seviyelerde olduğu düşünülen numunelerin boyama ve ozonlama işlemleri sonrasında, ılık sabunlama ile muamele edilmeleri sonucunda, yine renk farkı değerlerinin kabul edilebilir seviyelerde kalması halinde, yıkama haslıklarının iyileşip iyileşmediğini anlamak amacıyla bir seri deneme gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Ozonlama Ön Denemeleri Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri

PLA kumaşların boyama ardından ozonlanması ile oluşacak renk farklarının anlaşılabilmesi için spektrofotometrede DE* ve K/S değerleri ölçülmüştür. Standart olarak alınan hidrosülfitle redüktif yıkama yapılmış PLA kumaşların belirli dalga boyu seçilerek diğer kumaşların aynı dalga boyundaki K/S değerleri alınmıştır.

Seçilmiş 6 farklı boyarmadde tipiyle boyanmış numunelerin 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika ozonlanması ile yapılan denemeler sonucunda, redüktif yıkanmış numuneler referans alındığı üzere, elde edilen renk farkı değerleri Çizelge 3.5’de verilmektedir.

Çizelge 3.5 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozda farklı ozonlama sürelerindeki renk değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
YBT1RY			430	11,6780	3,9500
	YBT11d	0,471	430	11,3200	4,0650
	YBT13d	1,838	430	11,3120	4,0675
	YBT15d	2,388	420	9,7129	4,6775
	YBT110d	7,528	420	6,7872	6,4475
	YBT115d	10,750	420	5,3271	7,9525
YBT2RY			430	22,6510	2,1150
	YBT21d	1,544	430	26,1460	1,8425
	YBT23d	2,481	420	24,4420	1,9675
	YBT25d	4,902	430	20,0640	2,3750
	YBT210d	5,612	420	14,9510	3,1375
	YBT215d	5,812	420	14,3770	3,2250
RUBINT1RY			500	27,7440	1,7400
	RUBINT11d	1,032	510	27,7850	1,7375
	RUBINT13d	2,398	510	27,6210	1,7475
	RUBINT15d	4,306	510	17,1290	2,7600
	RUBINT110d	4,911	510	16,2410	2,9025
	RUBINT115d	5,644	510	14,8130	3,1650
RUBINT2RY			510	28,9030	1,6725
	RUBINT21d	0,228	510	27,8270	1,7350
	RUBINT23d	1,304	510	24,6830	1,9475
	RUBINT25d	2,049	510	22,2120	2,1550
	RUBINT210d	2,451	510	22,1050	2,1650
	RUBINT215d	7,335	510	12,7820	1,6325
DBLUET1RY			580	18,2430	2,6000
	DBLUET11d	1,934	580	18,5440	2,5600
	DBLUET13d	5,702	580	18,2620	2,5975
	DBLUET15d	8,361	580	14,5440	3,2200
	DBLUET110d	12,472	580	12,3690	3,7450
	DBLUET115d	23,036	580	7,5077	5,8975

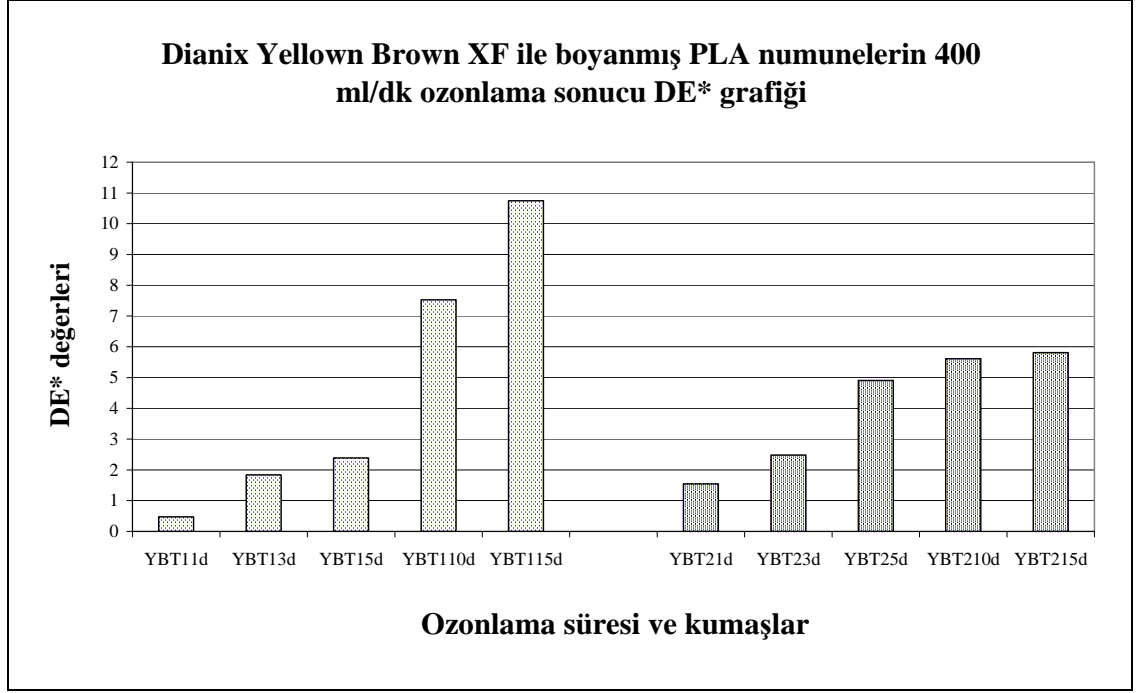
Çizelge 3.5 devam

DBLUET2RY			580	31,0590	1,5600
	DBLUET21d	2,378	580	34,0940	1,4250
	DBLUET23d	4,905	580	32,6770	1,4850
	DBLUET25d	6,756	580	29,1280	1,6600
	DBLUET210d	7,112	580	28,9930	1,6675
	DBLUET215d	13,074	580	22,5950	2,1200
B3RLT1RY			620	6,9150	6,3425
	B3RLT11d	2,370	620	7,3220	6,0300
	B3RLT13d	3,691	620	6,5296	6,6700
	B3RLT15d	6,232	620	5,1795	8,1450
	B3RLT110d	12,205	620	3,5075	11,2320
	B3RLT115d	15,818	580	2,9360	12,9150
B3RLT2RY			620	8,9803	5,0225
	B3RLT21d	1,947	620	9,4137	4,8125
	B3RLT23d	3,864	620	8,1391	5,4875
	B3RLT25d	4,014	620	5,1851	8,1375
	B3RLT210d	10,820	580	5,0946	8,2600
	B3RLT215d	11,063	580	4,9975	9,0300
NGRLT1RY			590	20,1750	2,3625
	NGRLT11d	0,319	580	19,9100	2,3925
	NGRLT13d	5,187	580	14,4960	3,2300
	NGRLT15d	6,019	580	12,7160	3,6500
	NGRLT110d	10,995	580	8,8294	5,1000
	NGRLT115d	20,884	590	4,5535	9,0775
NGRLT2RY			580	19,7800	2,4075
	NGRLT21d	0,786	580	19,0320	2,4975
	NGRLT23d	3,730	590	16,1670	2,9150
	NGRLT25d	6,157	590	12,3690	3,7450
	NGRLT210d	6,990	590	11,8310	3,9025
	NGRLT215d	16,206	590	6,0434	7,1350

(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d: Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, YB: Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, B3RL: Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, NGRL: Terasil Navy GRL-C 200% ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)

Çizelge 3.5’de yer alan verilere dayanarak ozonlama yapılan numunelerin DE* ve K/S grafikleri oluşturulmuştur.

Şekil 3.10’da Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda, redüktif yıkanmış örneklere göre renk farkı değerleri verilmektedir.



(YBT11d: Dianix Yellow Brown XF ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, YBT21d: Dianix Yellow Brown XF ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği)

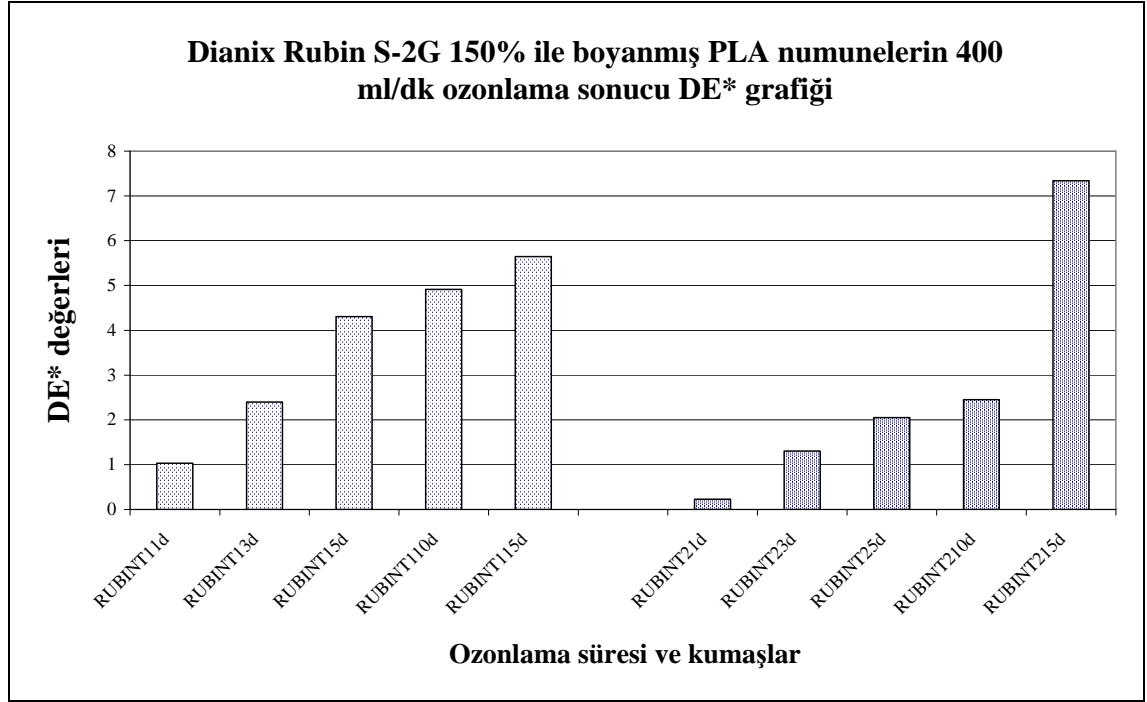
Şekil 3.10 Dianix Yellown Brown XF ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği

DE* değerlerinin standardı bulunmamasına rağmen, renk farklılığın 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, DE* değeri 1'in üzerindeki kumaşlar renk testini geçememektedir.

Şekil 3.10'da görülen grafikte DE* değerleri incelendiğinde, %1'lik açık ton ve %2'lik koyu ton boyama sonrası yapılan ozonlamalarda, süre artışıyla birlikte lineer olarak DE* değerlerinin de arttığı, yani uzun süre ozonlamanın numunede renk kayıplarına yol açtığı anlaşılmaktadır. Grafikten de anlaşıldığı üzere %1'lik boyama sonrası 1 dakikalık ozonlama süresi kabul edilebilir değerdedir.

Şekil 3.11’de Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda, redüktif yıkanmış örneklere göre renk farkı değerleri verilmektedir.

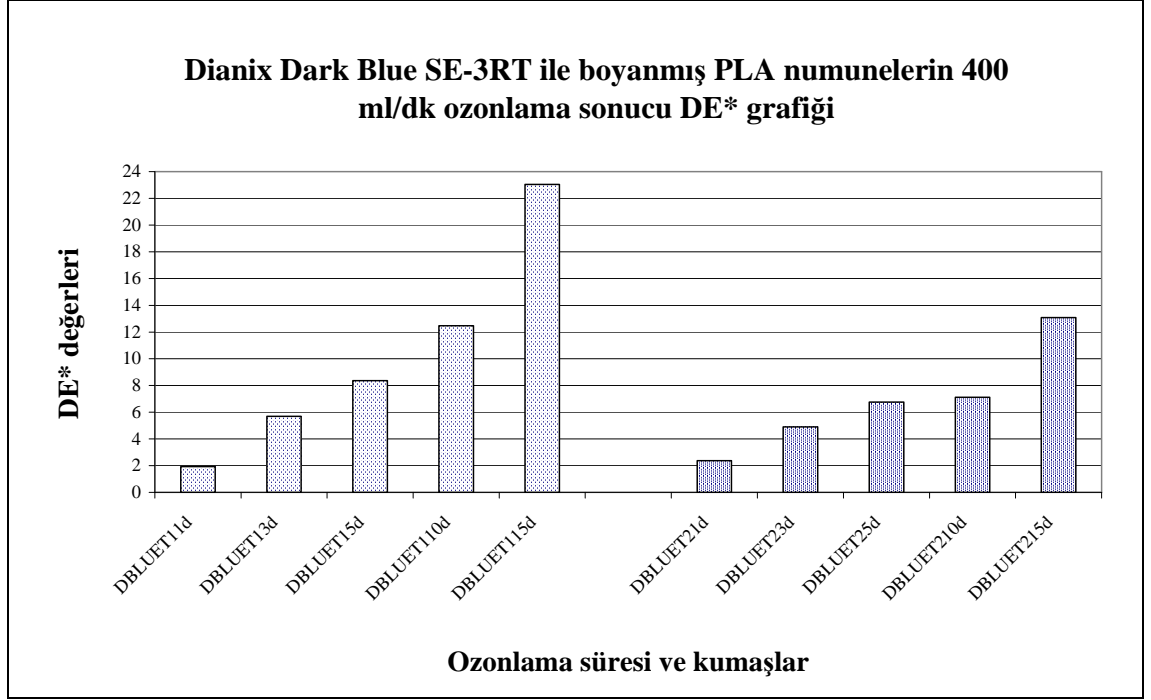


(RUBINT11d: Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği)

Şekil 3.11. Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği

Dianix Rubin S-2G 150% ile boyandıktan sonra farklı sürelerde ozonlanmış PLA numunelerin DE* değerleri de Dianix Yellown Brown XF ile boyanmış ve ozonlanmış PLA numunelerinkine benzer şekilde, artan ozonlama süreleri ile birlikte lineer olarak artış göstermektedir. Şekil 3.11’deki grafiğe göre, %2’lik renk tonu için DE* değeri 1 dakikalık ozonlama süresinde kabul edilebilir seviyededir.

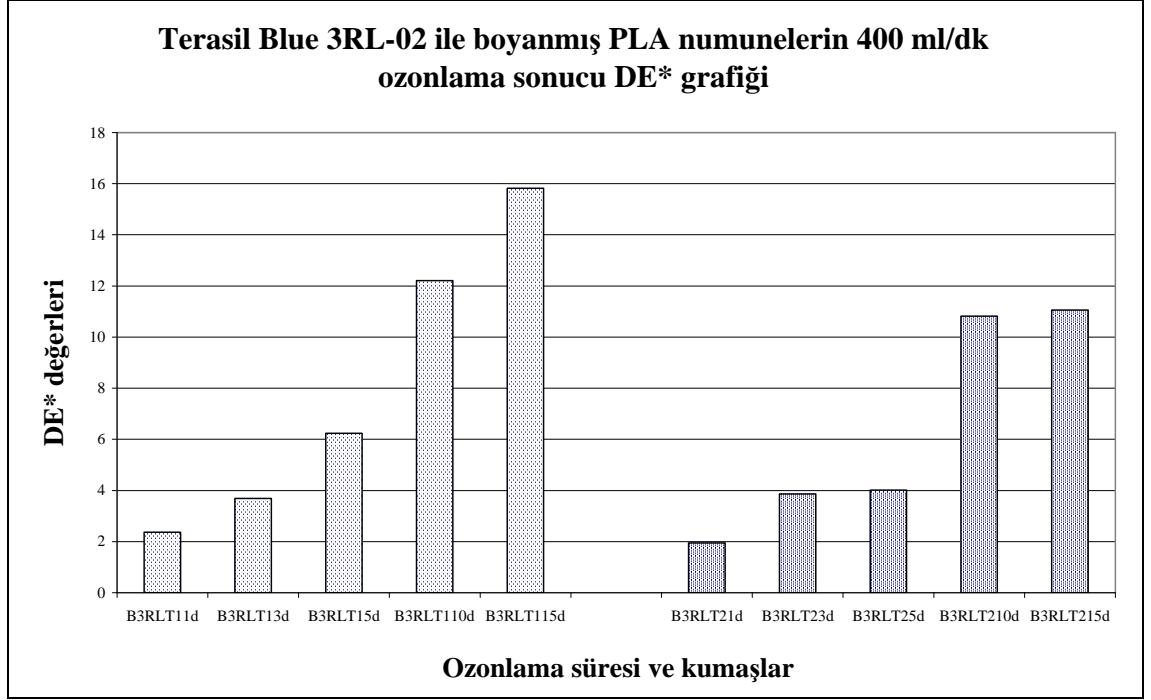
Şekil 3.12’de Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda, redüktif yıkanmış örneklere göre renk farkı değerleri verilmektedir.



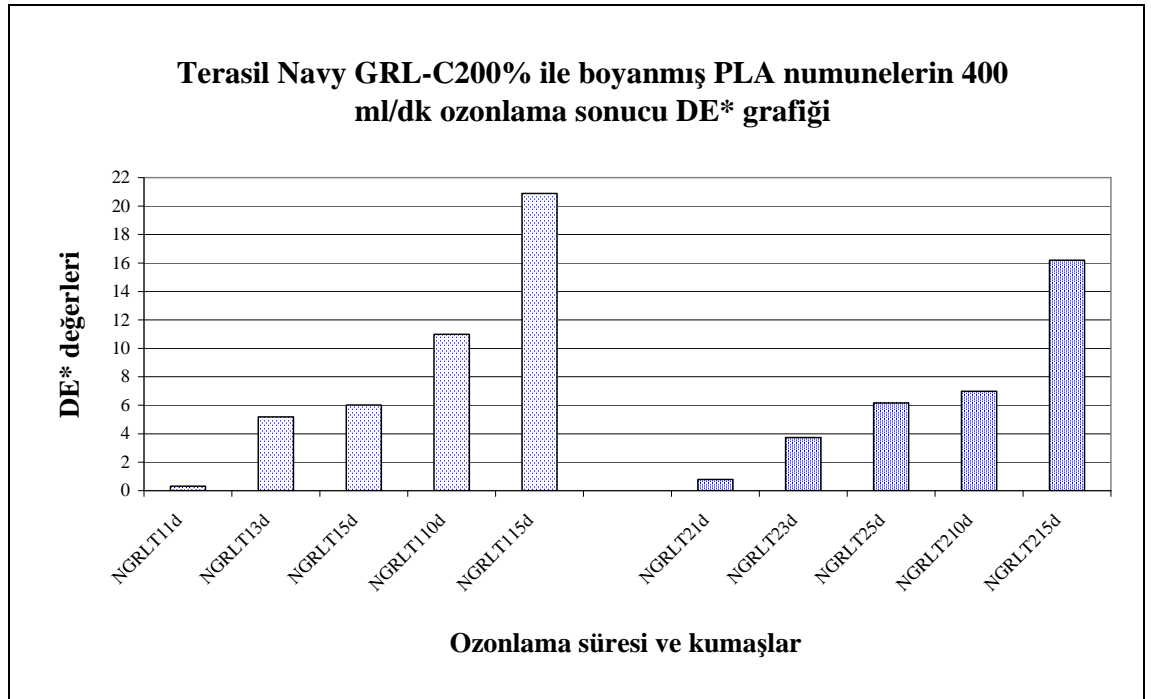
(DBLUET11d: Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, DBLUET21d Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği)

Şekil 3.12 Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği

Şekil 3.13'de Terasil Blue 3RL-02 ve Şekil 3.14'de Terasil Navy GRL-C200% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda, redüktif yıkanmış örneklere göre renk farkı değerleri verilmektedir.



Şekil 3.13 Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği



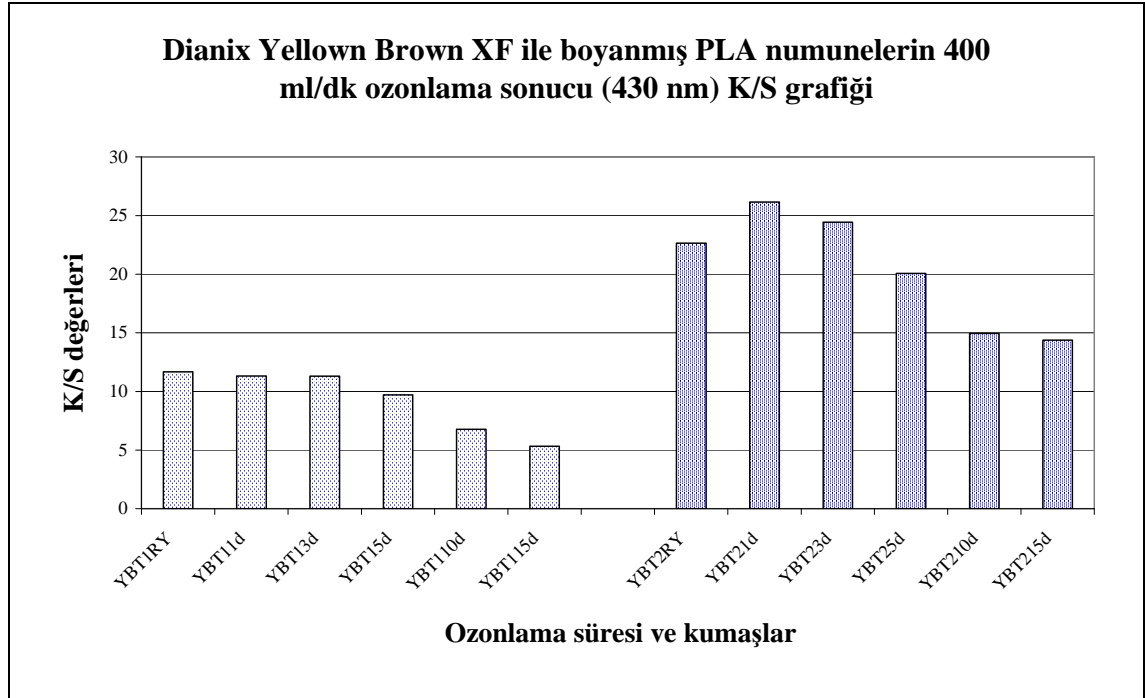
Şekil 3.14 Terasil Navy GRL-C200% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda DE* grafiği

DE* grafikleri incelendiğinde, tüm boyarmadde tiplerinde görülen durum, 3 dakika ve üzerinde DE* değerlerinin kabul edilemeyecek şekilde olduğudur. Özellikle en uzun süre olan 15 dakika ozonlama süresi sonunda boyarmadde tipine de bağlı olarak ciddi renk kayıpları meydana gelmektedir.

Elde edilen verilere göre ozonlamanın %1'lik Dianix Yellown Brown XF, %2'lik Dianix Rubin S-2G 150%, %1 ve %2'lik Terasil Navy GRL-C200% ile boyanmış PLA numunelerin ard işlemlerinde kullanılabilir olduğu söylenebilir.

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

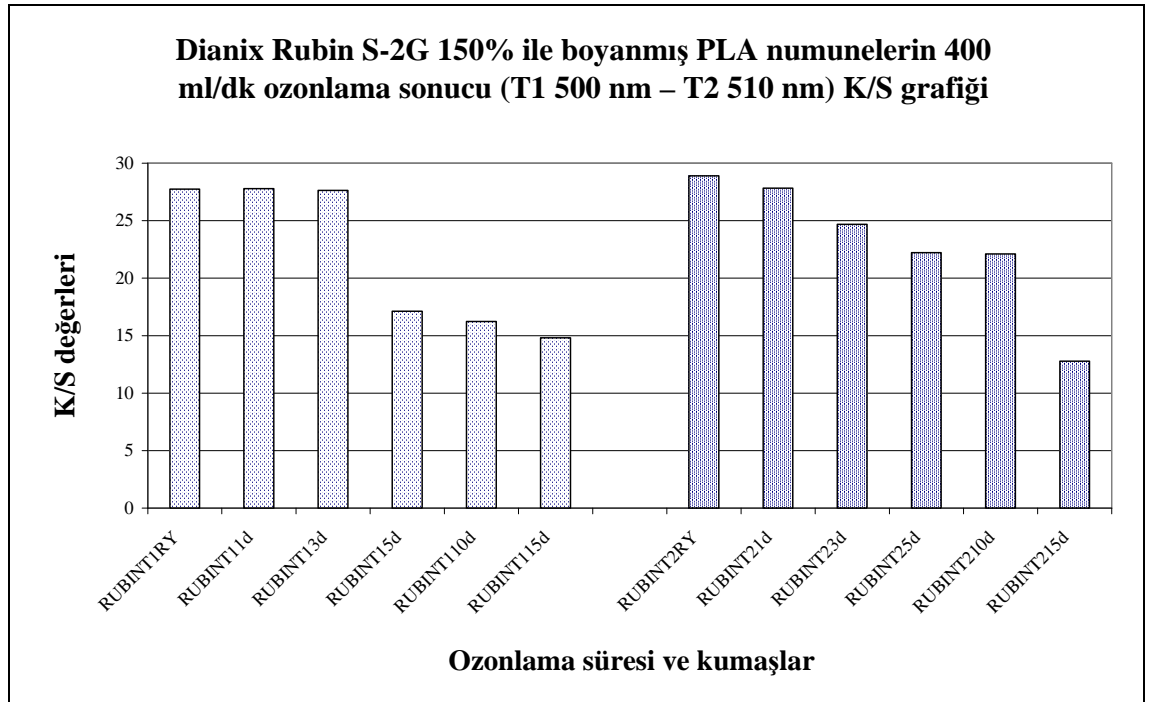
Şekil 3.15'de Dianix Yellown Brown XF ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucu, redüktif yıkanmış örneklere ait dalga boyundaki K/S değerleri verilmektedir.



Şekil 3.15 Dianix Yellown Brown XF ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (430 nm) K/S grafiği

Dianix Yellown Brown XF ile boyanmış ve ozonlama yapılmış PLA kumaşların renk verimlerinde redüktif yıkanmış kumaş renk verimlerine göre, artan ozonlama süresiyle birlikte giderek artan bir azalma olduğu görülmektedir. Şekil 3.15'deki grafik dikkatle incelendiğinde, %2'lik boyama sonrası 1 ve 3 dakikalık ozonlama ile alınan K/S değerinin, redüktif yıkanmış kumaşın K/S değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum boyama sonrası düşük ozonlama sürelerinde elde edilen renk verimlerinin kabul edilebilir seviyede, hatta redüktif yıkamadan daha iyi olabileceğini göstermektedir.

Şekil 3.16'da Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucu, redüktif yıkanmış örneklerin dalga boyundaki K/S değerleri verilmektedir.

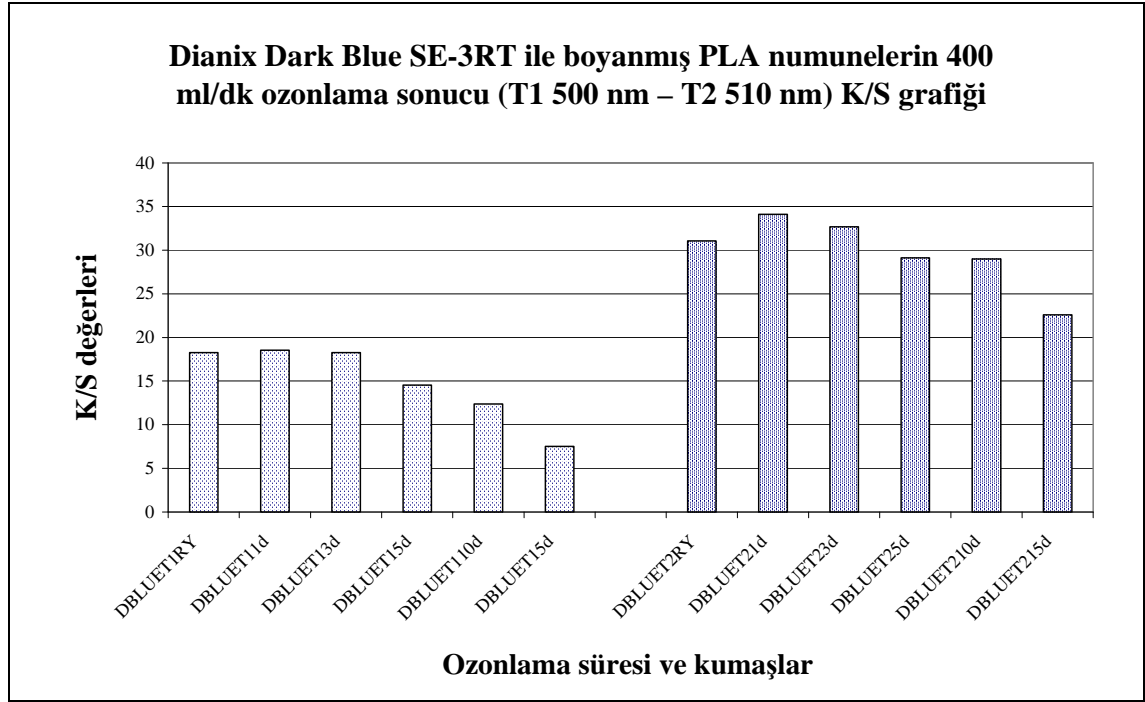


Şekil 3.16 Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (T1 500 nm – T2 510 nm) K/S grafiği

Şekil 3.16'daki K/S değerleri incelendiğinde, Dianix Rubin S-2G 150% ile %1'lik boyama sonrası, 1 ve 3 dakikalık ozonlama sürelerinde, redüktif yıkamaya eşdeğer renk verimleri ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak %2'lik boyama sonucu

ozonlamalara ait K/S grafiği, artan ozonlama süresi ile lineer bir azalış gösteren değerleri içermektedir.

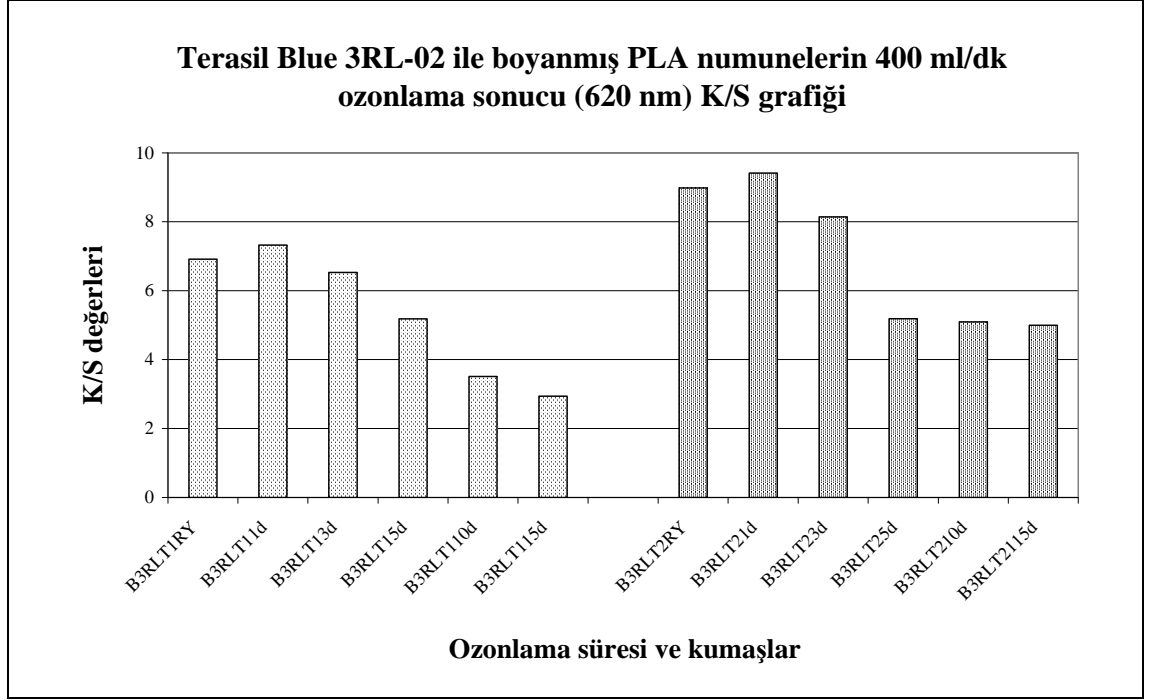
Şekil 3.17’de Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucu sahip oldukları K/S değerleri verilmektedir.



Şekil 3.17 Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (T1 500 nm – T2 510 nm) K/S grafiği

Şekil 3.17’de yer alan verilere göre, Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1 ve %2’lik boyama sonrası 1 ve 3 dakikalık ozonlama sonucu elde edilen renk veriminin, konvansiyonel ard işlem görmüş kumaşa göre daha yüksek olduğu açıkça anlaşılmaktadır.

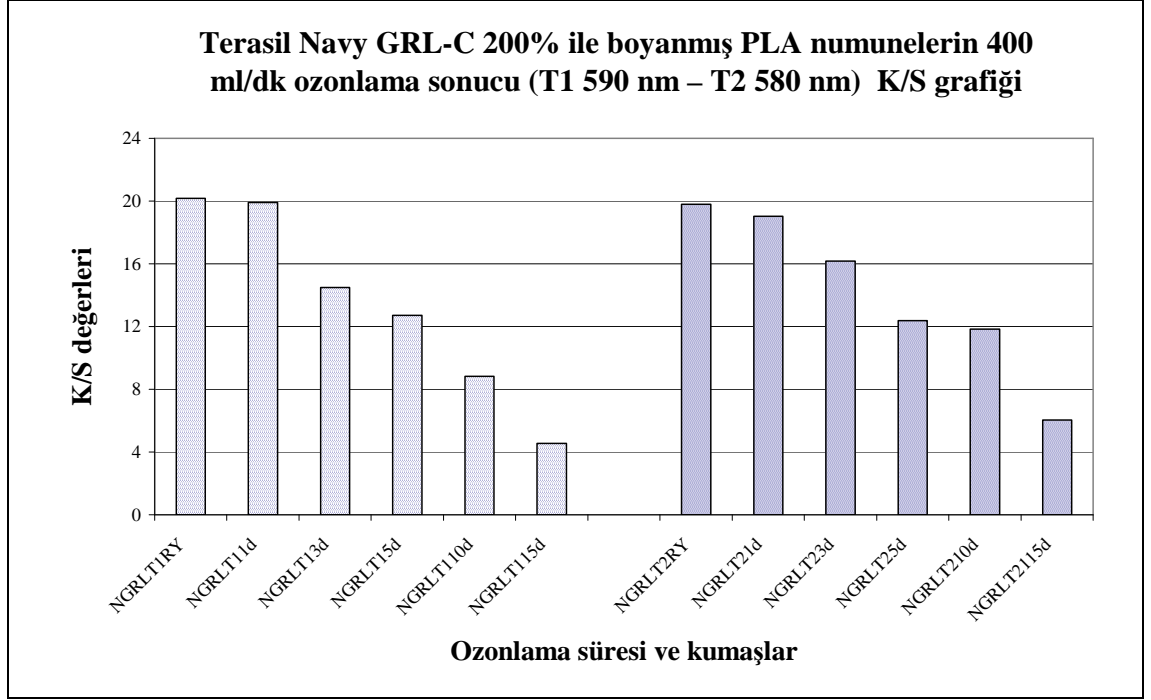
Şekil 3.18’de Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucu sahip oldukları K/S değerleri verilmektedir.



Şekil 3.18 Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (620 nm) K/S grafiği

Şekil 3.18'deki grafikte görüldüğü gibi Terasil Blue 3RL-02 ile %1 ve %2 boyama sonrası 1 dakikalık ozonlamanın verdiği K/S değeri, redüktif yıkamadan daha yüksektir. Ancak artan ozonlama süreleri ile K/S değerleri giderek azalmaktadır.

Şekil 3.19'da Terasil Navy GRL-C 200% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucu sahip oldukları K/S değerleri verilmektedir.



Şekil 3.19 Terasil Navy GRL-C 200% ile boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk ozonlama sonucunda (T1 590 nm – T2 580 nm) K/S grafiği

Şekil 3.19'a bakıldığında ise ozonlama süresinin artışının, K/S değerlerini giderek düşürdüğü görülmektedir.

K/S grafikleri incelendiğinde, renk değerlerinin 1 ve 3 dakika gibi kısa süren ozonlamalarda korunduğu, hatta daha önce belirtilmiş olan boyarmaddeler için redüktif yıkamadan daha yüksek çıktığı anlaşılmaktadır. Yine de optimum süre seçiminde, minimum renk kaybının yaşandığı ve iyi bir yıkama haslığının sağlandığı süre göz önünde bulundurulmalıdır.

400 ml/dk ile çalışma sonucunda DE* değeri yüksek ve K/S için de genel olarak 1 ve 3 dakikalık sürenin dışındaki sürelerde düşüşler yaşanmasından ötürü, ozon gazı akış hızını düşürerek çalışmalara devam edilmiştir.

3.2.2. Farklı Gaz Akış Hızında Ozonlama İşlemi Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri

Üç farklı boyarmadde tipiyle boyanmış PLA kumaşların 200 ml/dk ozon gazı akış hızıyla, 1 dakika boyunca ozonlanması şeklinde yapılan denemeler sonucunda redüktif yıkanmış numunelere göre elde edilen renk farkı değerleri Çizelge 3.6'da verilmektedir.

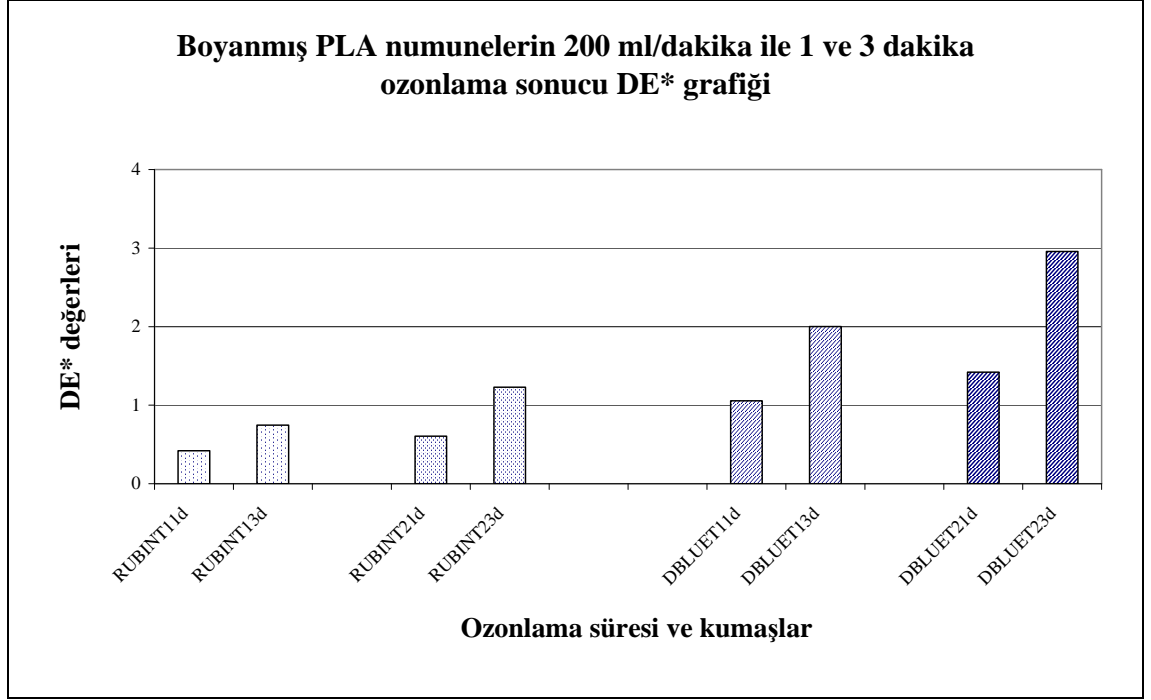
Çizelge 3.6 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozda 1 ile 3 dk ozonlama sürelerindeki renk farkı değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
RUBINT1RY			500	27,7440	1,7400
	RUBINT11d	0,418	510	27,4580	1,7575
	RUBINT13d	0,744	510	24,6830	1,9475
RUBINT2RY			510	28,9030	1,6725
	RUBINT21d	0,186	510	28,0360	1,7225
	RUBINT23d	1,227	510	26,4060	1,8250
DBLUET1RY			580	18,2430	2,6000
	DBLUET11d	1,056	580	19,5880	2,4300
	DBLUET13d	2,001	580	19,6510	2,4225
DBLUET2RY			580	31,0590	1,5600
	DBLUET21d	1,420	580	31,6340	1,5325
	DBLUET23d	2,956	580	29,7770	1,6250

(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, YB: Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)

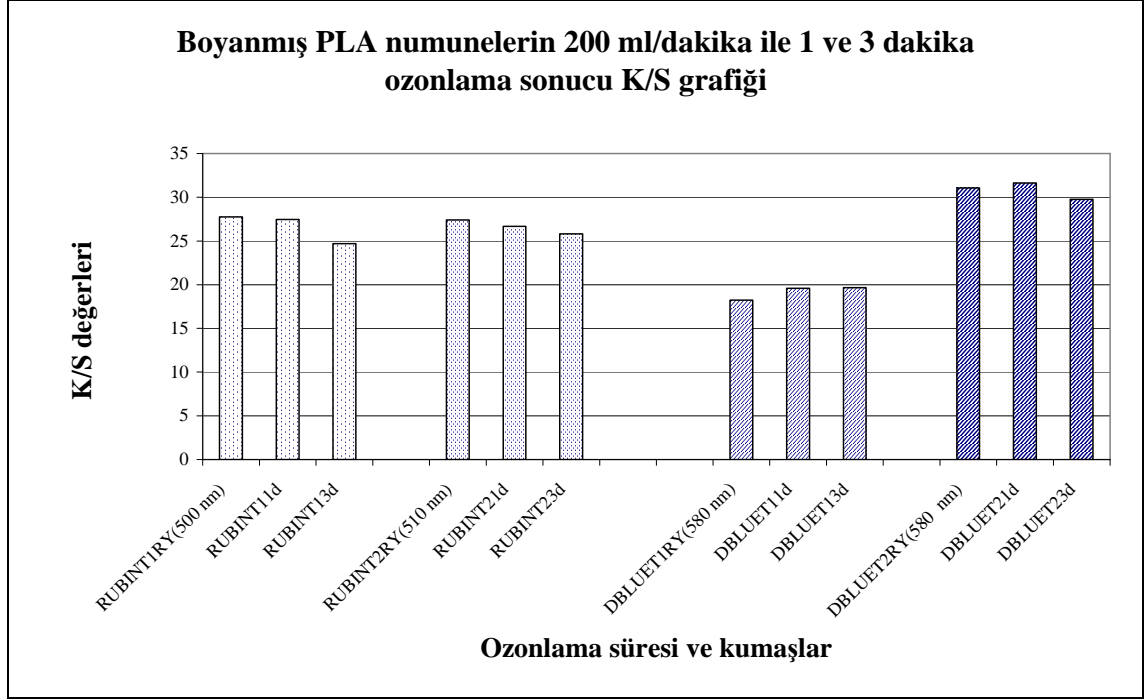
Çizelge 3.6'daki verilere dayanarak DE* ve K/S grafikleri oluşturulmuş, renk farkları daha net şekilde gözlenmiştir.

Şekil 3.20'de boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dakika doz ile 1 ve 3 dakika ozonlama sonucunda açığa çıkan DE* grafikleri yer almaktadır.



Şekil 3.20 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dakika ile 1 ve 3 dakika ozonlama sonucunda açığa çıkan DE* grafiği

Şekil 3.21’de ise boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dakika ile 1 ve 3 dakika ozonlama sonucunda açığa çıkan K/S grafiği görülmektedir.



Şekil 3.21 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dakika ile 1 ve 3 dakika ozonlama sonucunda açığa çıkan K/S grafiği

DE* ve K/S grafikleri birlikte incelendiğinde, kabul edilebilir DE* değeriyle ilgili olarak yine genel olarak 1 dakikalık ozonlama ile sınırlı kaldığı, ancak K/S değeriyle ilgili olarak 400 ml/dk ozon gaz akış hızındaki çalışmaya göre daha iyi korunduğu veya geliştirildiği gözlenmektedir. Ozonla uygulanan ard işleme geliştirme yolu olarak düşünölen ozonlama ve ılık sabunlamanın kombine uygulanması ile alınan sonuçlar ise daha iyi fikir edinmeye yardımcı olmuştur.

3.2.3. Ozonlama ve ılık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri

İki farklı boyarmadde tipiyle boyama sonrası 400 ml/dk ile 200 ml/dk gaz akış hızıyla yapılan çalışmalarından alınan sonuçlara göre, 1 dakika süresince ozonlama ile elde edilen göre renk farkı değeriyle ilgili olarak redüktif yıkamalara nazaran kabul edilebilir seviyelerde olduğu anlaşılmıştır. 1 dakikalık ozonlama uygulanan PLA numuneleri bunun ardından ılık sabunlama ile işlem görmüşlerdir. Renk farkı değeriyle ilgili olarak kabul

edilebilir seviyelerde kalması halinde, yıkama haslıklarının iyileşip iyileşmediğini anlamak amacıyla bir seri deneme bu şekilde gerçekleştirilmiştir.

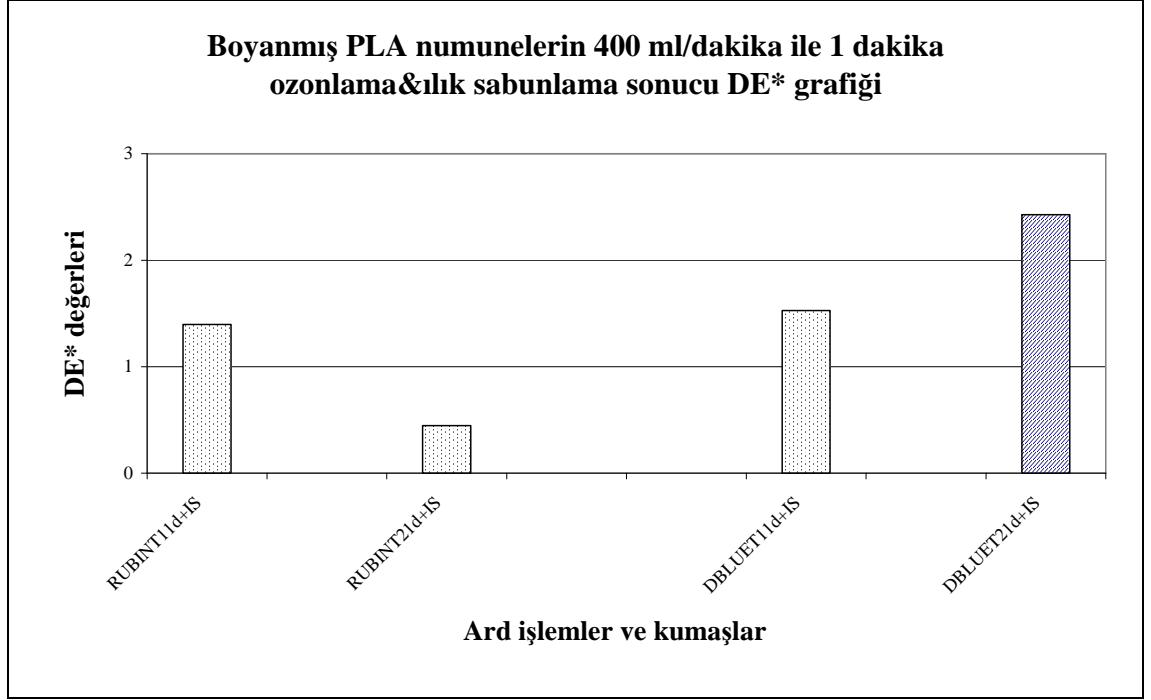
Haslıkları geliştiren ard işlemin, ozonlama, ozonlama ve ılık sabunlama veya sabunlama işlemlerinden hangisi olduğunu anlamak amacıyla, yine boyama sonrası ılık sabunlama işlemi tek başına da gerçekleştirilmiş, daha sonra işlemler aralarında renk ve haslık değerleri açısından karşılaştırılmıştır.

Boyanmış PLA numunelere, 400 ml/dakika gaz akış hızında 1 dakika süresince ozonlama ve ılık sabunlama yapılması sonucu, redüktif yıkanmış numunelere göre elde edilen renk farkı değerleri Çizelge 3.7’de verilmektedir.

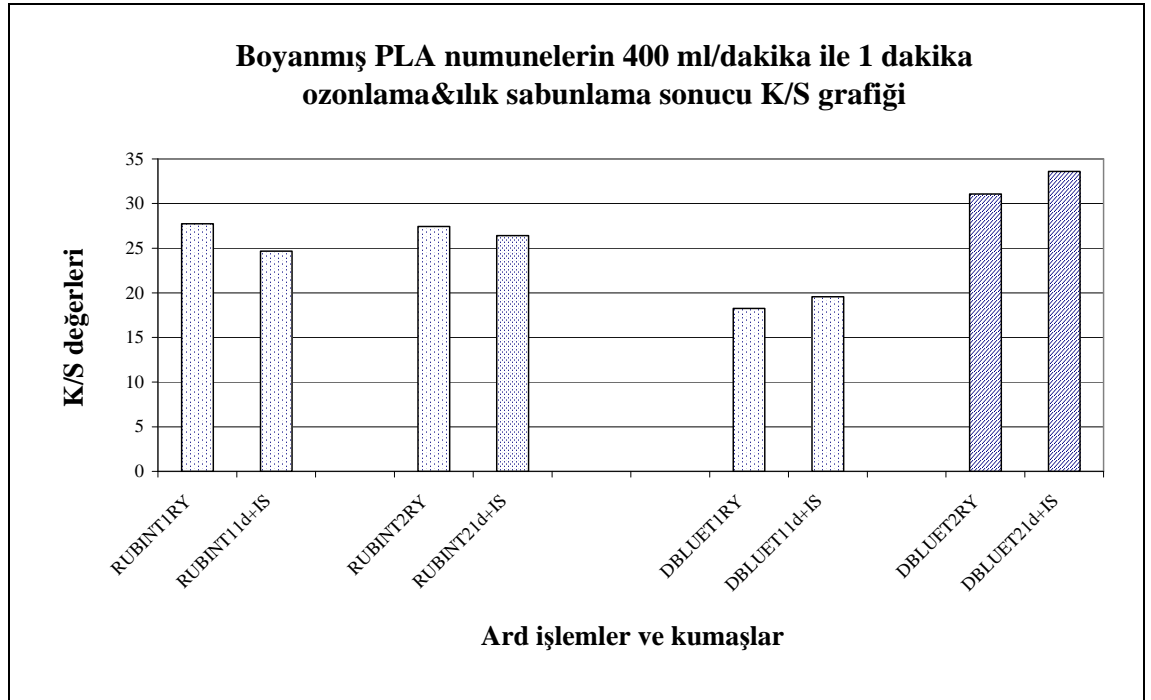
Çizelge 3.7 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen renk farkı değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
RUBINT1RY			500	27,7440	1,7400
	RUBINT11d+IS	1,396	510	24,6830	1,7450
RUBINT2RY			510	27,4170	1,7600
	RUBINT21d+IS	0,447	510	26,4060	1,8250
DBLUET1RY			580	18,2430	2,6000
	DBLUET11d+IS	1,527	580	19,5670	2,4325
DBLUET2RY			580	31,0590	1,5600
	DBLUET21d+IS	2,427	580	33,6090	1,4450

(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d+IS: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



Şekil 3.22 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda DE* grafiği



Şekil 3.23 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda K/S grafiği

Grafikler incelendiğinde, ılık sabunlama ile kombine yapılmış ozonlama işlemleri sonucunda DE* değerlerinin Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış kumaşa ait olanın dışında 1'in üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. K/S değerlerinin ise Dianix Rubin S-2G 150% ile her iki tonda boyanmış kumaşa, ozonlama ve ılık sabunlama ile K/S değerlerinin düştüğü, Dianix Dark Blue SE-3RT ile ise her iki tonda da bu değerlerin artış gösterdiği görülmektedir. Öte yandan, boyama sonrası tek başına aynı şartlarda uygulanan ozonlama işlemi ile her iki boyarmaddenin her iki tonunda da elde edilen K/S değerleri göz önünde alındığında, ozonlama ve sabunlama işlemi sonucu renk veriminin düştüğü sonucu ortaya çıkmaktadır.

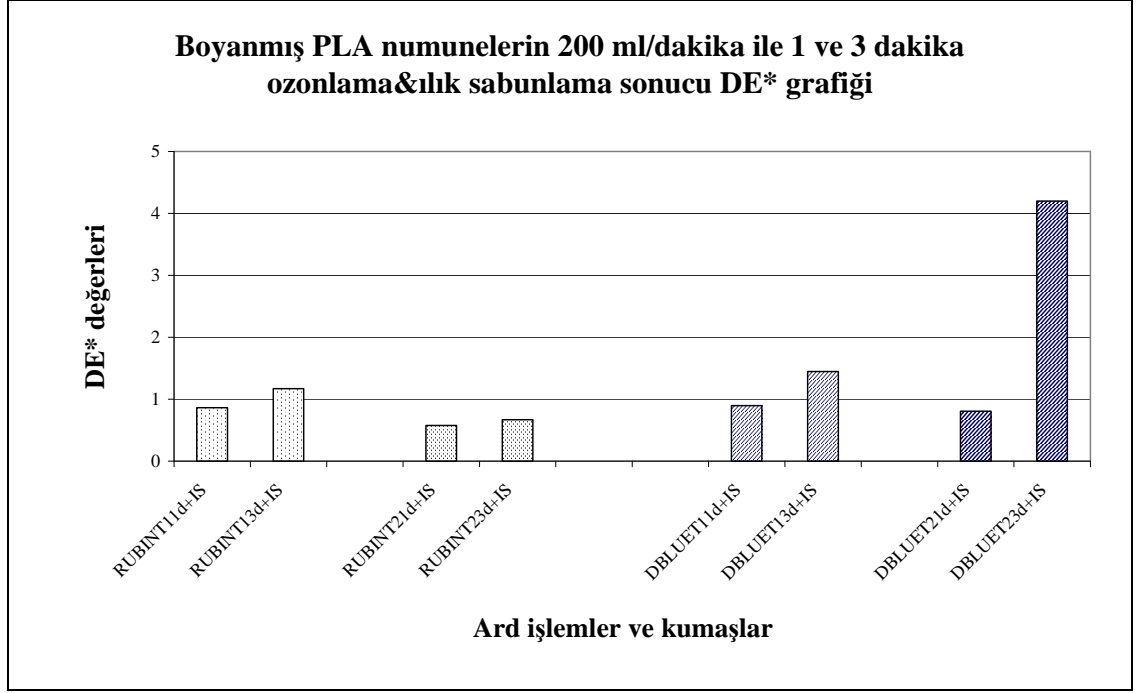
3.2.4. Farklı Gaz Akış Hızında Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Renk Değerleri

İkinci adımda, boyanmış PLA numunelere, 200 ml/dakika gaz akış hızında 1 ile 3 dakika süresince ozonlama ve ılık sabunlama yapılması sonucu, redüktif yıkanmış numunelere göre elde edilen renk farkı değerleri Çizelge 3.8'de verilmektedir.

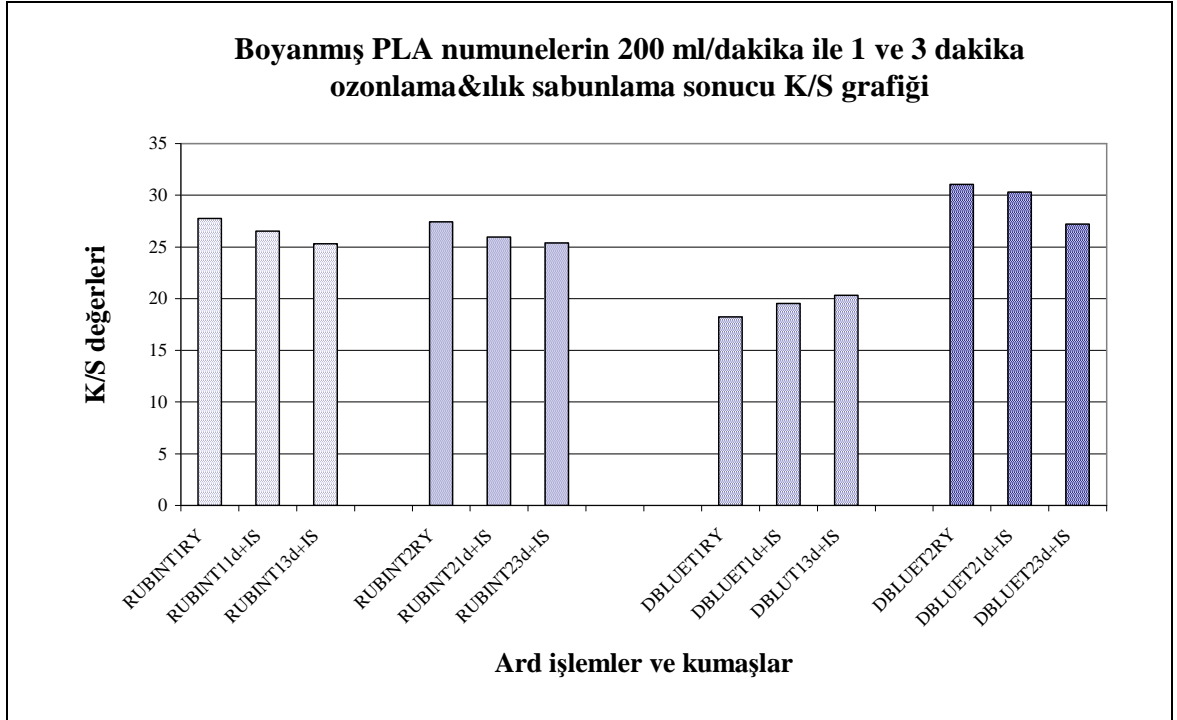
Çizelge 3.8 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen renk farkı değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
RUBINT1RY			500	27,7440	1,7400
	RUBINT11d+IS	0,861	510	26,5190	1,8175
	RUBINT13d+IS	1,172	510	25,3250	1,9000
RUBINT2RY			510	27,4170	1,7600
	RUBINT21d+IS	0,574	510	25,9643	1,8550
	RUBINT23d+IS	0,669	510	25,3940	1,8950
DBLUET1RY			580	18,2430	2,6000
	DBLUET11d+IS	0,896	580	19,5460	2,4350
	DBLUET13d+IS	1,446	580	20,3330	2,3450
DBLUET2RY			580	31,0590	1,5600
	DBLUET21d+IS	0,807	580	30,3060	1,5975
	DBLUET23d+IS	4,200	580	27,2170	1,7725

(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d+IS: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



Şekil 3.24 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucu DE* grafiği



Şekil 3.25 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucu K/S grafiği

Her iki grafik, 200 ml/dk süresince ozonlamaya ait olan grafiklerle karşılaştırıldığında, DE* değerleri için genel olarak bir artış ve bunun sonucunda renk farkı değerlerinde büyüme olduğu anlaşılmaktadır. Diğer yandan K/S değerlerinin de ılık sabunlama işlemi ile azaldığı yani, renk veriminin düştüğü anlaşılmaktadır.

3.2.5. Ozonlama Ön Denemeleri Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri

Deneyle sonucunu alınan yıkama haslığı değerleri Çizelge 3.9'da verilmektedir.

Çizelge 3.9 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda farklı ozonlama sürelerindeki yıkama haslığı değerleri

Numuneler	Polyester	Nylon	Asetat
YBT1İşlemsiz	4/5	4/5	3/4
YBT1RY	5	4/5	4/5
YBT11d	4/5	4/5	4
YBT13d	4/5	4/5	4
YBT15d	5	4/5	4/5
YBT110d	5	4/5	4
YBT115d	5	5	4/5
YBT2İşlemsiz	4	4/5	2/3
YBT2RY	5	4/5	4/5
YBT21d	4/5	4/5	3/4
YBT23d	4/5	4/5	3/4
YBT25d	4/5	4/5	4
YBT210d	5	4/5	4
YBT215d	4/5	4/5	4
RUBINT1RY	4/5	4/5	4/5
RUBINT1İşlemsiz	3	2	2
RUBINT11d	3/4	2/3	2/3
RUBINT13d	3/4	2/3	2/3
RUBINT15d	4	3/4	2/3
RUBINT110d	4	3	2/3
RUBINT115d	4	3/4	3
RUBINT2RY	5	5	4/5
RUBINT2İşlemsiz	3/4	2	2/3
RUBINT21d	3	3/4	2
RUBINT23d	3/4	4	2/3
RUBINT25d	3/4	4	3
RUBINT210d	4	4	3
RUBINT215d	4	3	3
DBLUET1RY	5	4/5	4/5
DBLUET1İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET11d	4	2/3	2/3
DBLUET13d	4	3	3
DBLUET15d	4	3	3
DBLUET110d	4/5	4	4
DBLUET115d	4/5	4	4

Çizelge 3.9 devam

DBLUET2RY	5	5	5
DBLUET2İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET21d	3	1/2	1/2
DBLUET23d	4	2/3	2/3
DBLUET25d	4	4	2/3
DBLUET210d	3/4	2/3	2/3
DBLUET215d	3/4	2/3	2/3
B3RLT1RY	5	4/5	4/5
B3RLT1İşlemsiz	4	1/2	2
B3RLT11d	4/5	2/3	2/3
B3RLT13d	4/5	2/3	3
B3RLT15d	4/5	3	3
B3RLT110d	5	4	3/4
B3RLT115d	4/5	3	3/4
B3RLT2RY	4/5	4	4
B3RLT2İşlemsiz	4	1/2	1/2
B3RLT21d	4	2	2
B3RLT23d	4	2	2/3
B3RLT25d	4	2/3	2/3
B3RLT210d	4/5	2/3	3
B3RLT215d	4	3	3/4
NGRLT1RY	4/5	4/5	4/5
NGRLT1İşlemsiz	3/4	3/4	3
NGRLT11d	4	3/4	3
NGRLT13d	4	4	4
NGRLT15d	4/5	4	4
NGRLT110d	4/5	4/5	4
NGRLT115d	4/5	4/5	4/5
NGRLT2RY	5	4/5	4/5
NGRLT2İşlemsiz	3/4	3/4	3
NGRLT21d	4	3/4	3/4
NGRLT23d	4	3/4	3
NGRLT25d	4	4	3
NGRLT210d	4	4	3/4
NGRLT215d	4/5	4/5	4/5

(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, YB: Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, B3RL: Terasil Blue 3RL-02 ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, NGRL: Terasil Navy GRL-C 200% ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)

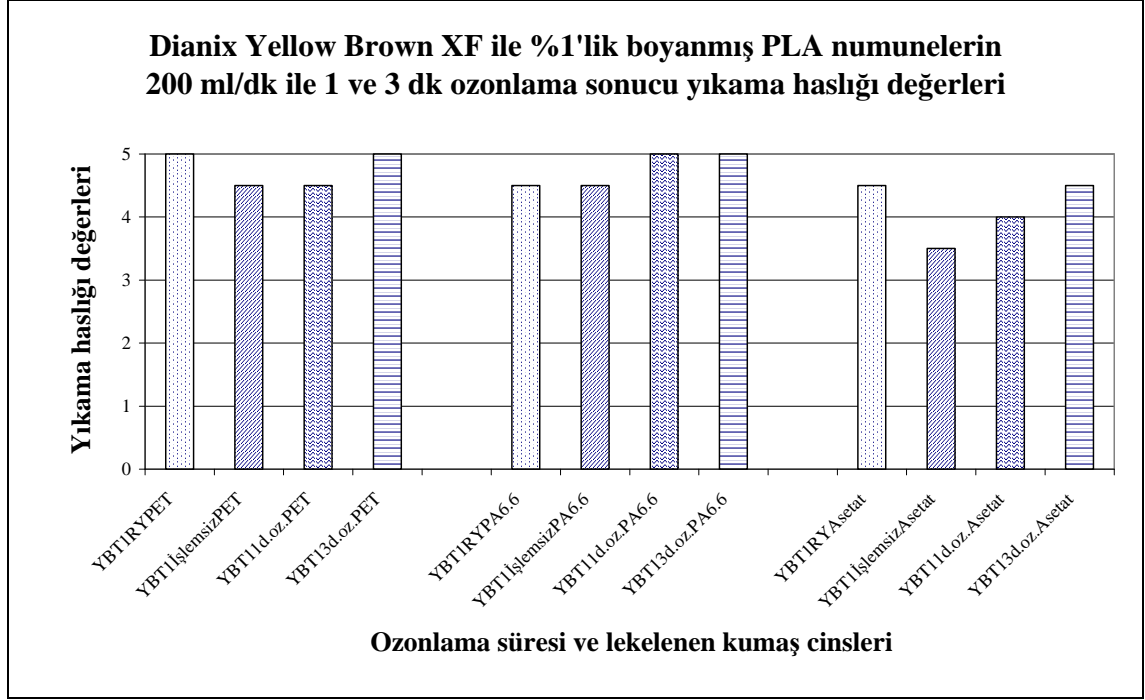
3.2.6. Farklı Gaz Akış Hızında Ozonlama İşlemi Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri

Deneyler sonucu elde edilen yıkama haslığı değerleri Çizelge 3.10'da verilmektedir.

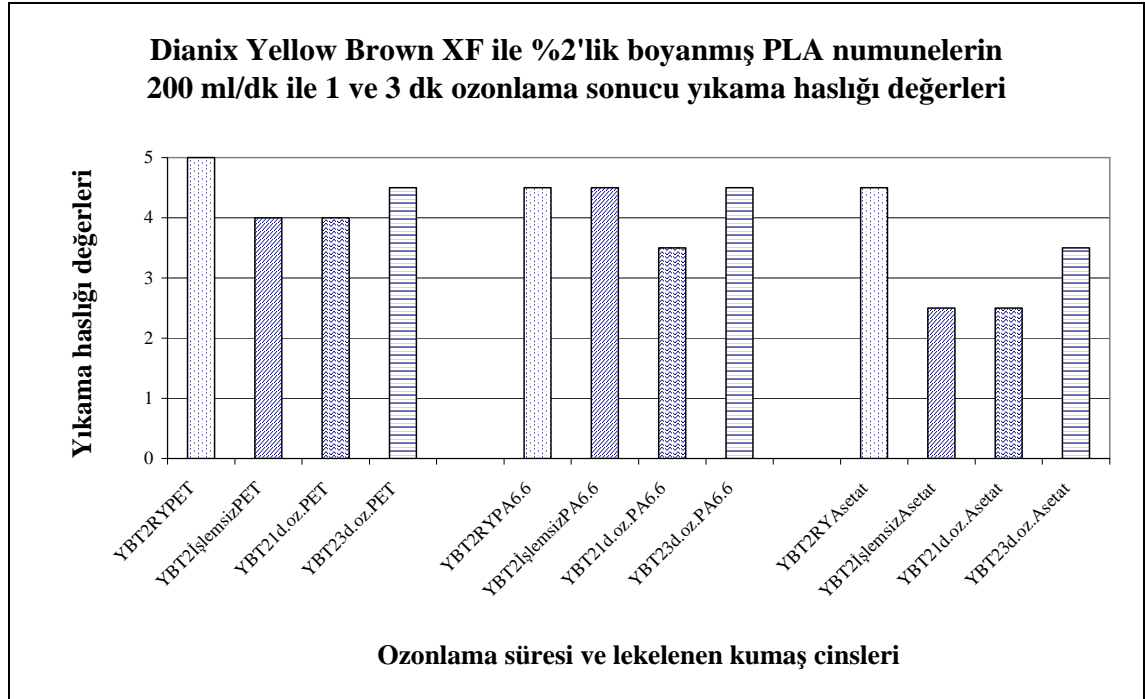
Çizelge 3.10 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama sürelerindeki yıkama haslığı değerleri

Numuneler	Polyester	Nylon	Asetat
RUBINT1RY	4/5	4/5	4/5
RUBINT1İşlemsiz	3	2	2
RUBINT11d	3/4	4	2/3
RUBINT13d	4	4	2/3
RUBINT2RY	5	5	4/5
RUBINT2İşlemsiz	3/4	2	2/3
RUBINT21d	3	2/3	2
RUBINT23d	3/4	2/3	2/3
YBT1RY	5	4/5	4/5
YBT1İşlemsiz	4/5	4/5	3/4
YBT11d	4/5	5	4
YBT13d	5	5	4/5
YBT2RY	5	4/5	4/5
YBT2İşlemsiz	4	4/5	2/3
YBT21d	4	3/4	2/3
YBT23d	4/5	4/5	3/4
DBLUET1RY	5	4/5	4/5
DBLUET1İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET11d	4	3	2/3
DBLUET13d	4/5	3/4	3/4
DBLUET2RY	5	5	5
DBLUET2İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET21d	3	1/2	1/2
DBLUET23d	4	2/3	2/3

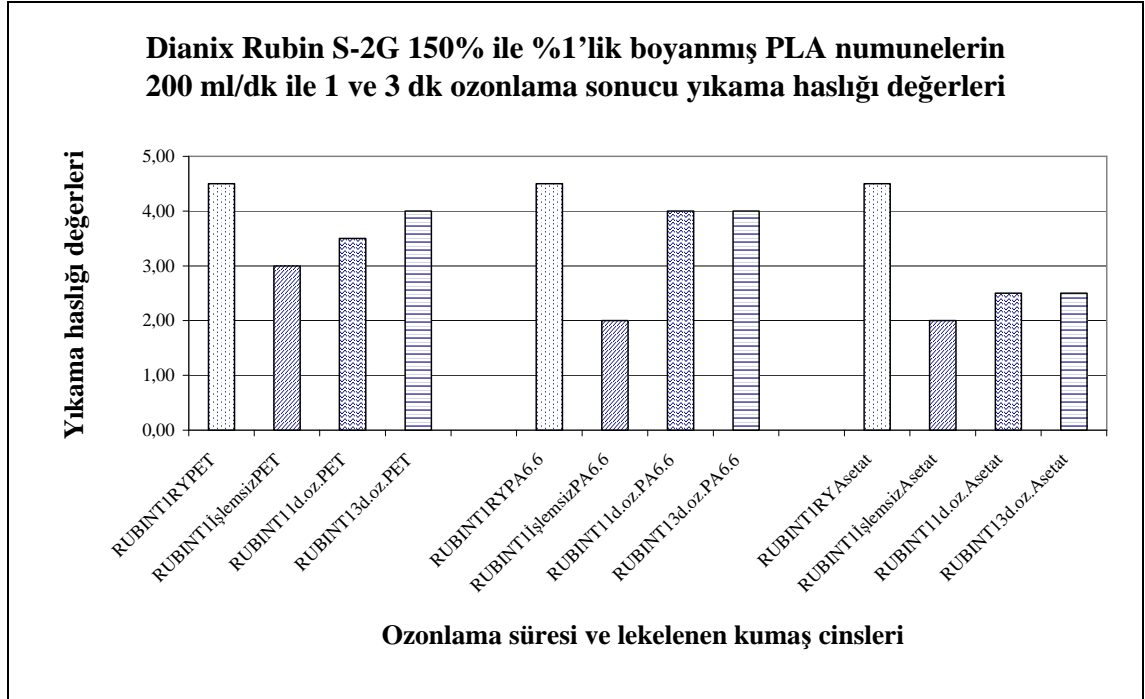
(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış örneği, YB: Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



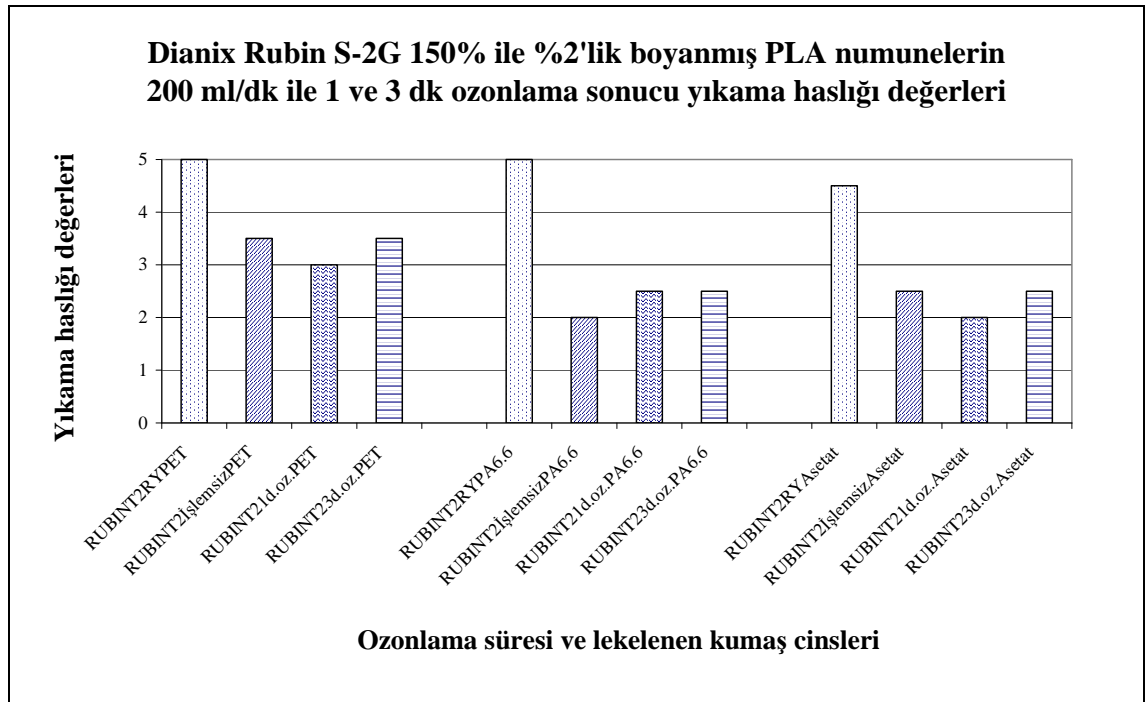
Şekil 3.26 Dianix Yellow Brown XF ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



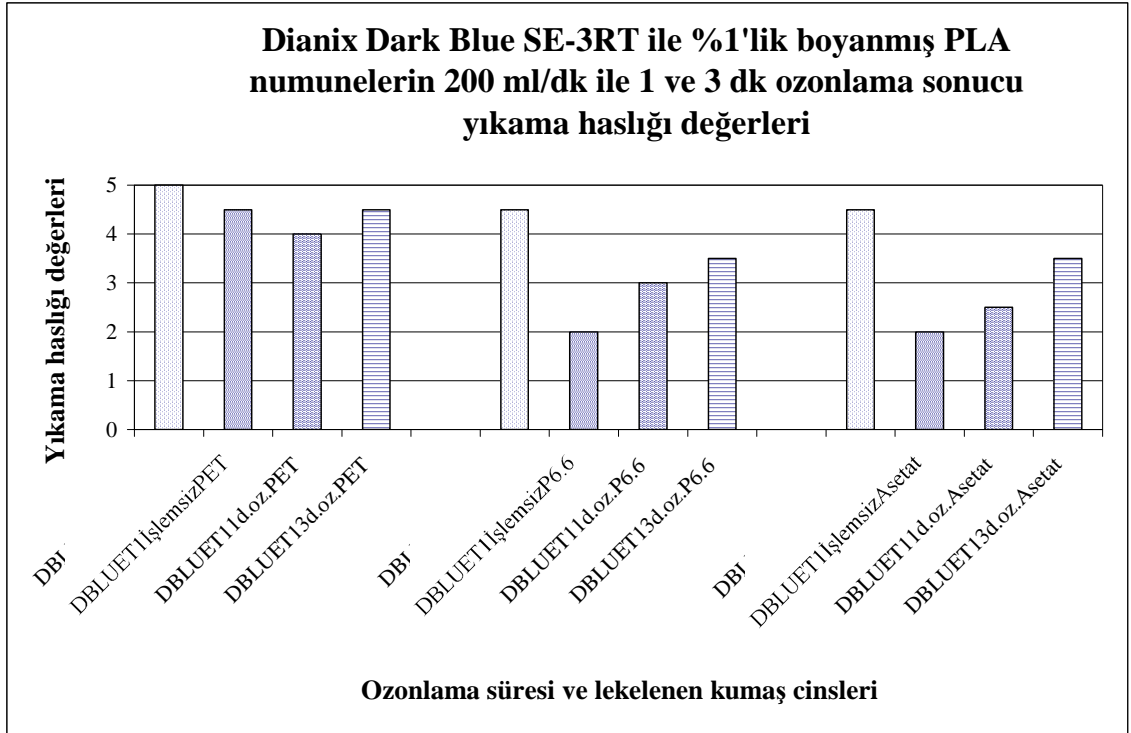
Şekil 3.27 Dianix Yellow Brown XF ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



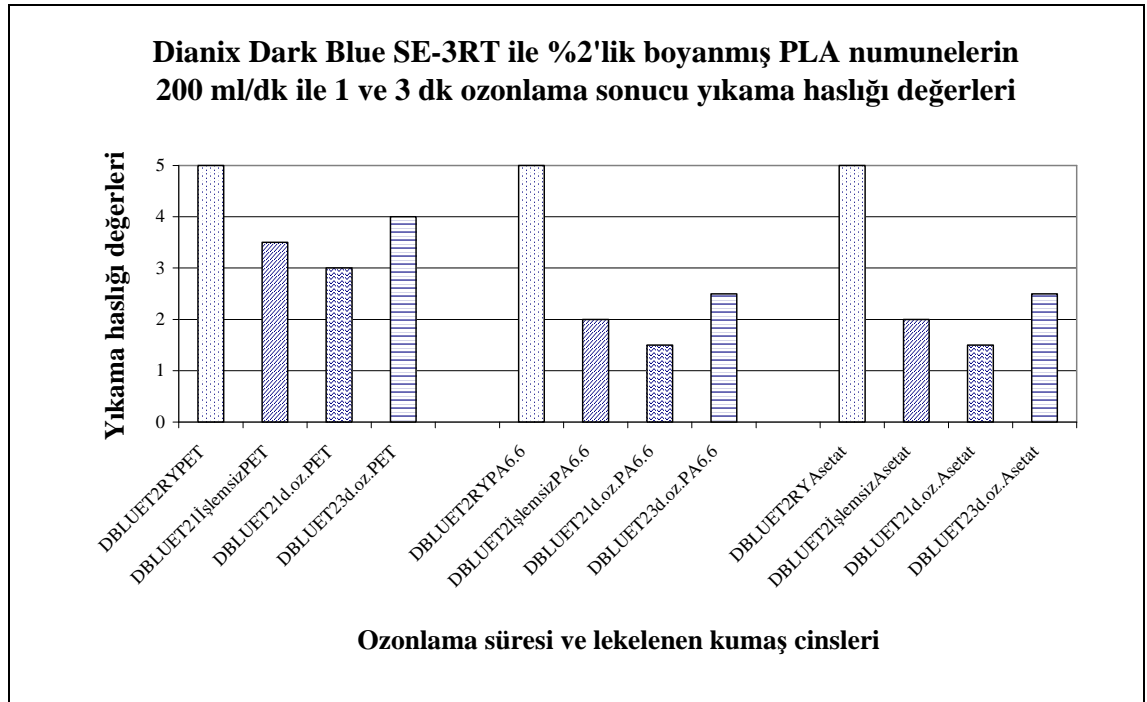
Şekil 3.28 Dianix Rubin S-2G 150% ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.29 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.30 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.31 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk ile 1 ve 3 dk ozonlama sonucunda yıkama haslığı değerleri

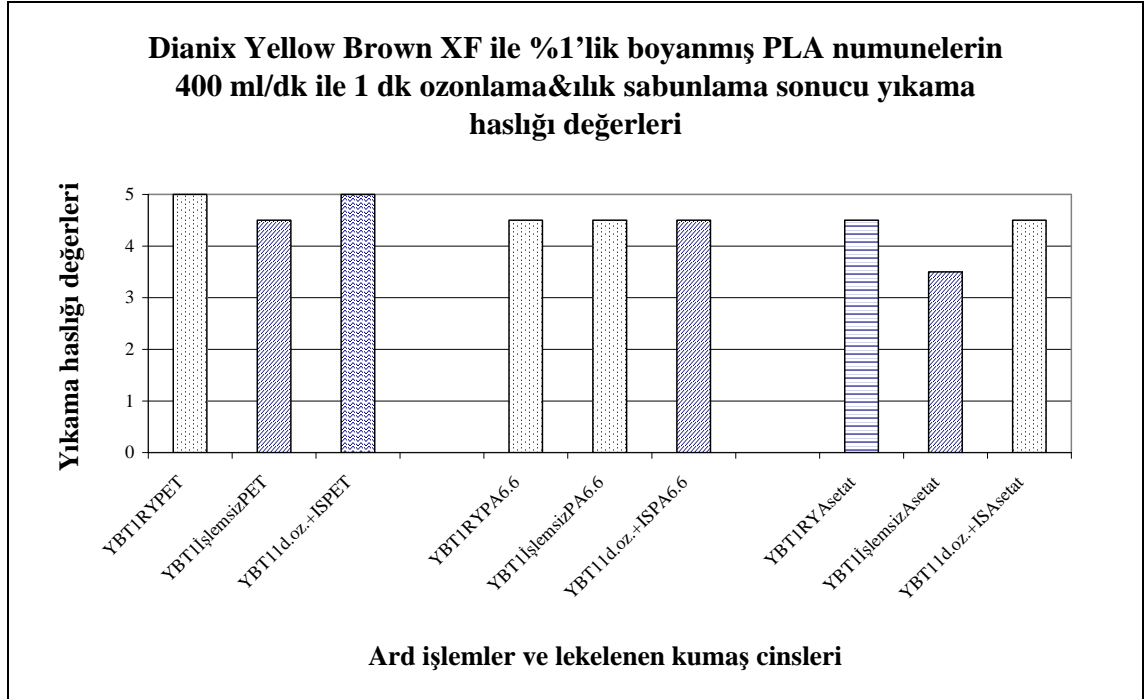
3.2.7. Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri

Deneyler sonucunda elde edilen yıkama haslığı değerleri Çizelge 3.11’de verilmektedir.

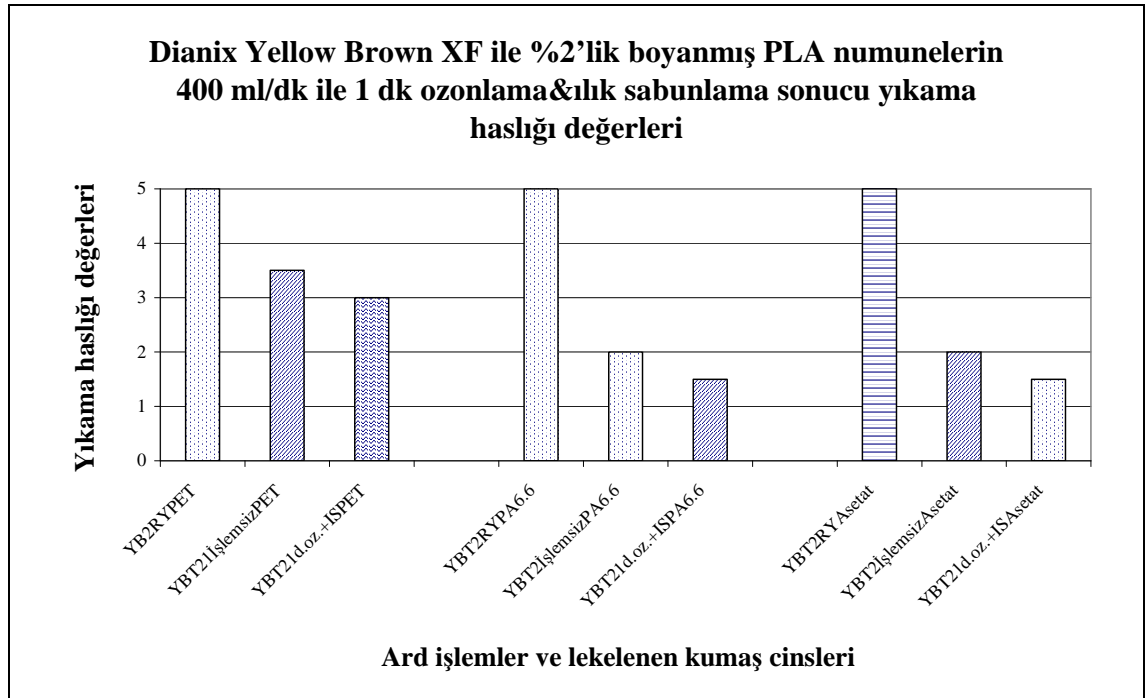
Çizelge 3.11 Boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk gaz akış hızında 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen yıkama haslığı değerleri

Numuneler	Polyester	Nylon	Asetat
RUBINT1RY	4/5	4/5	4/5
RUBINT1İşlemsiz	3	2	2
RUBINT11d+IS	4/5	4	4
RUBINT2RY	5	5	4/5
RUBINT2İşlemsiz	3/4	2	2/3
RUBINT21d+IS	4/5	4	4
YBT1RY	5	4/5	4/5
YBT1İşlemsiz	4/5	4/5	3/4
YBT11d+IS	5	4/5	4/5
YBT2RY	5	4/5	4/5
YBT2İşlemsiz	4	4/5	2/3
YBT21d+IS	5	5	4/5
DBLUET1RY	5	4/5	4/5
DBLUET1İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET11d+IS	4/5	4	4
DBLUET2RY	5	5	5
DBLUET2İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET21d+IS	4	3	3

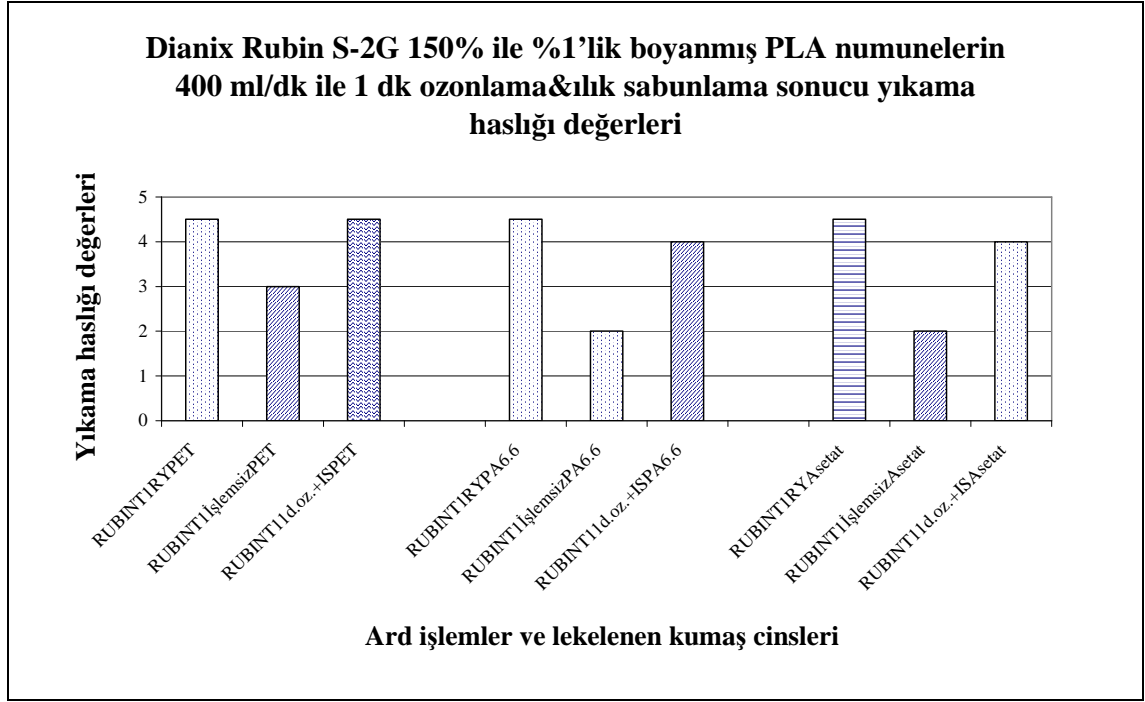
(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d+IS: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, YB: Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



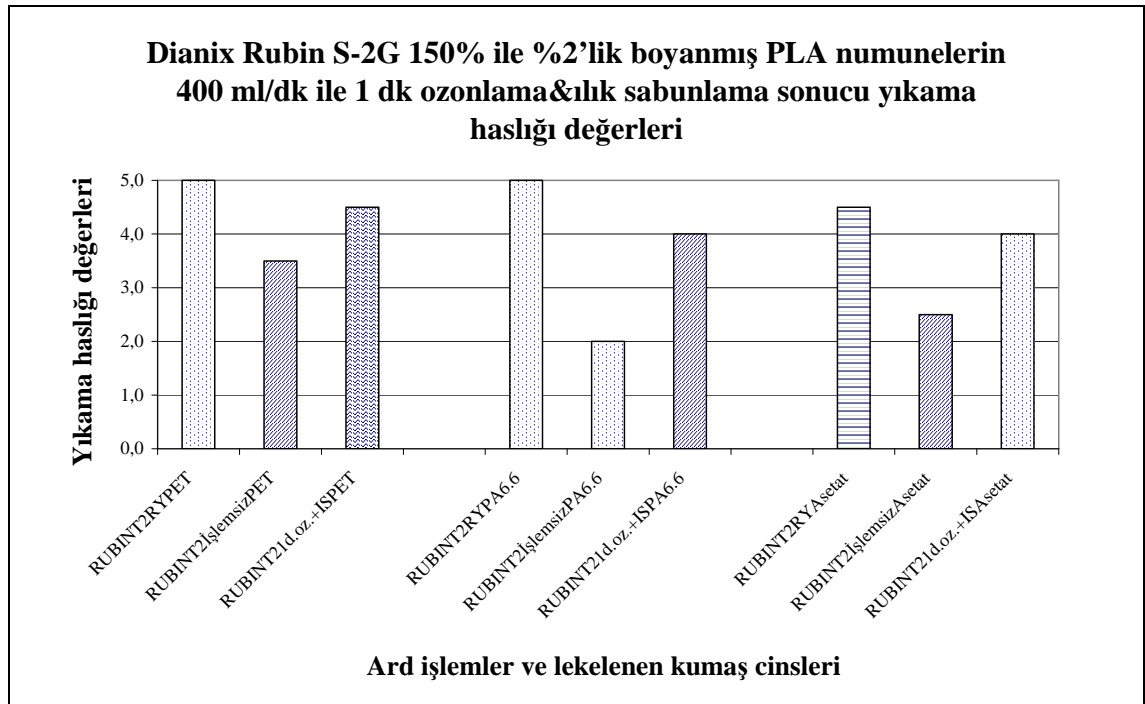
Şekil 3.32 Dianix Yellow Brown XF ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



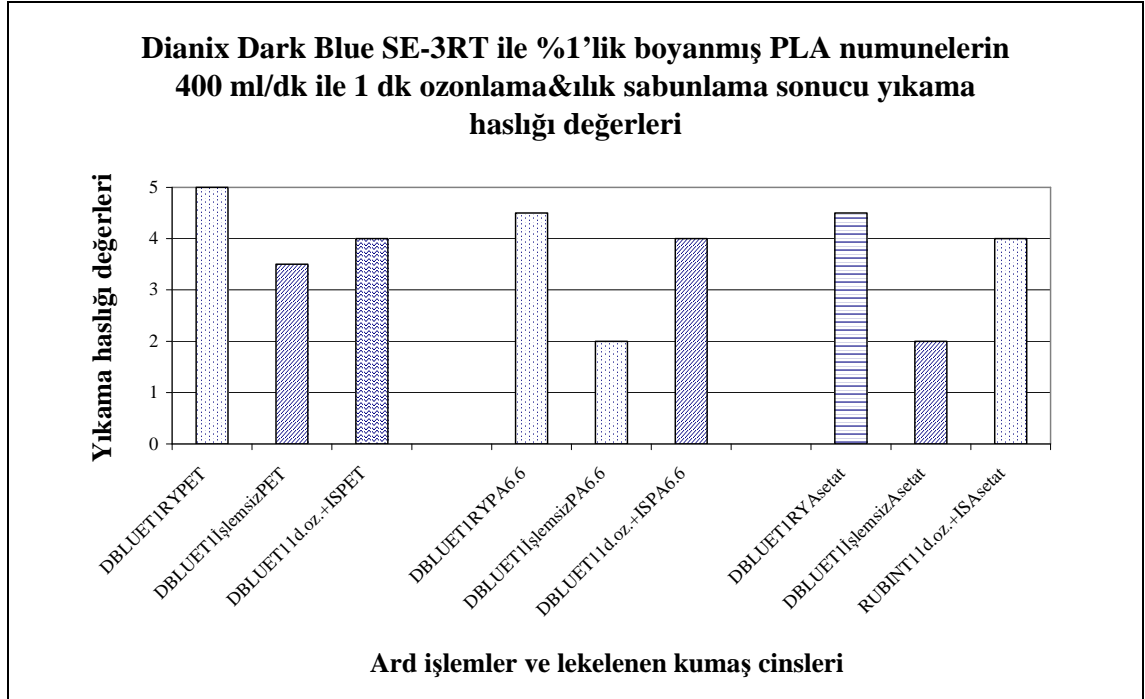
Şekil 3.33 Dianix Yellow Brown XF ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



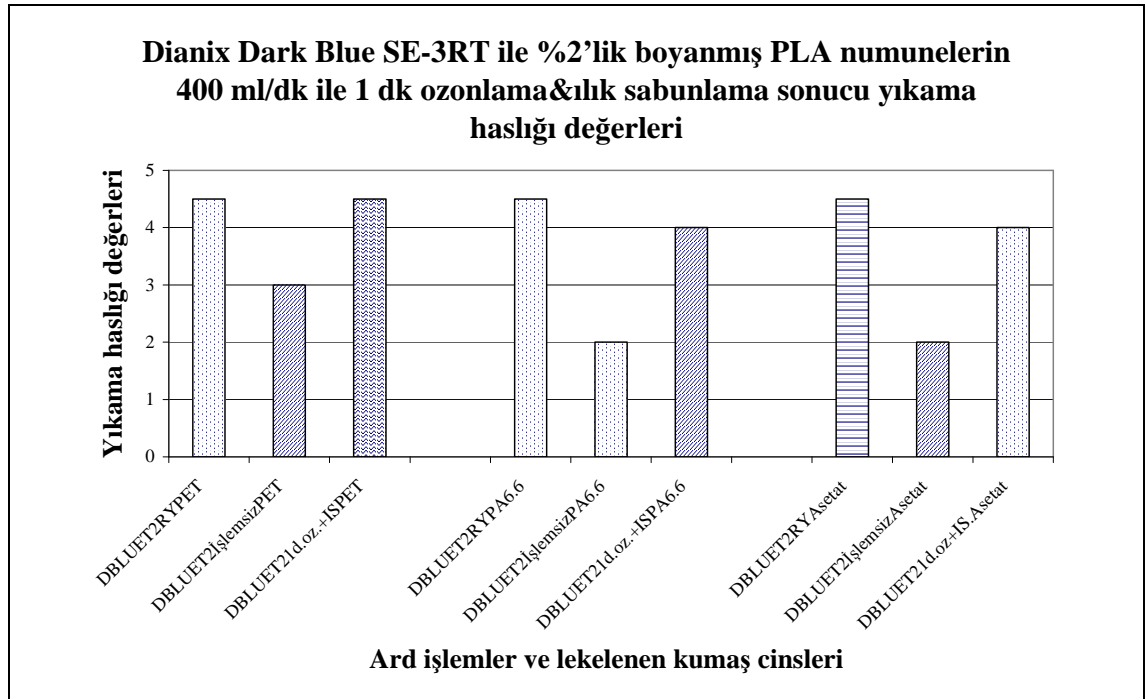
Şekil 3.34 Dianix Rubin S-2G 150% ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.35 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.36 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.37 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 400 ml/dk dozunda 1 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri

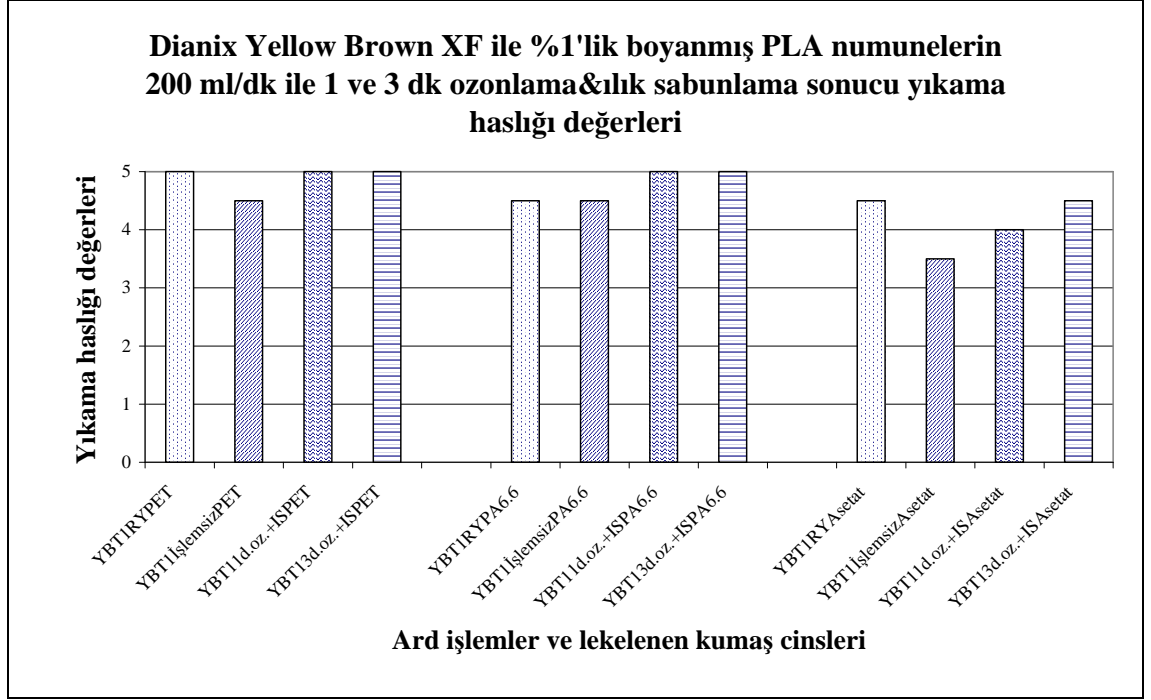
3.2.8. Farklı Ozon Dozunda Ozonlama ve Ilık Sabunlama Şeklinde Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri

Deneyler sonucu elde edilen yıkama haslığı değerleri Çizelge 3.12’de verilmektedir.

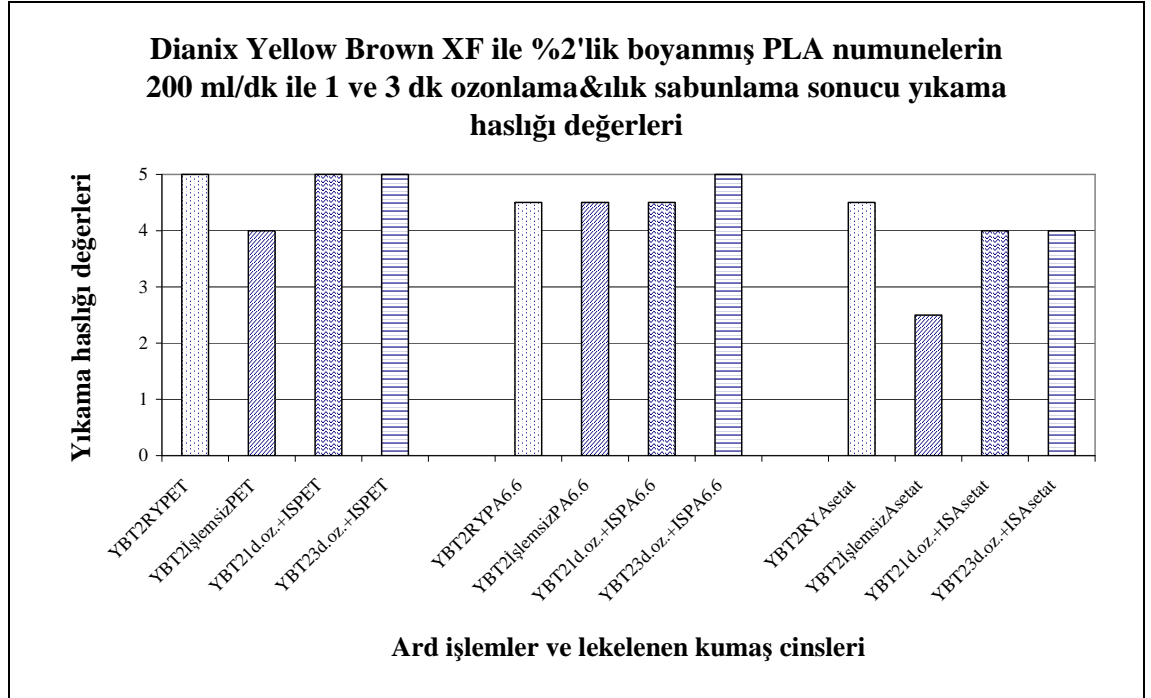
Çizelge 3.12 Boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk gaz akış hızında 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda elde edilen yıkama haslığı değerleri

Numuneler	Polyester	Nylon	Asetat
RUBINT1RY	4/5	4/5	4/5
RUBINT1İşlemsiz	3	2	2
RUBINT11d+IS	4/5	4	3/4
RUBINT13d+IS	4/5	4	4
RUBINT2RY	5	5	4/5
RUBINT2İşlemsiz	3/4	2	2/3
RUBINT21d+IS	4/5	4	4
RUBINT23d+IS	4/5	4	4
YBT1RY	5	4/5	4/5
YBT1İşlemsiz	4/5	4/5	3/4
YBT11d+IS	5	5	4
YBT13d+IS	5	5	4/5
YBT2RY	5	4/5	4/5
YBT2İşlemsiz	4	4/5	2/3
YBT21d+IS	5	4/5	4
YBT23d+IS	5	5	4
DBLUET1RY	5	4/5	4/5
DBLUET1İşlemsiz	¾	2	2
DBLUET11d+IS	4/5	4	4
DBLUET13d+IS	4/5	4	4
DBLUET2RY	5	5	5
DBLUET2İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET21d+IS	4/5	3/4	3
DBLUET23d+IS	4/5	3/4	3/4

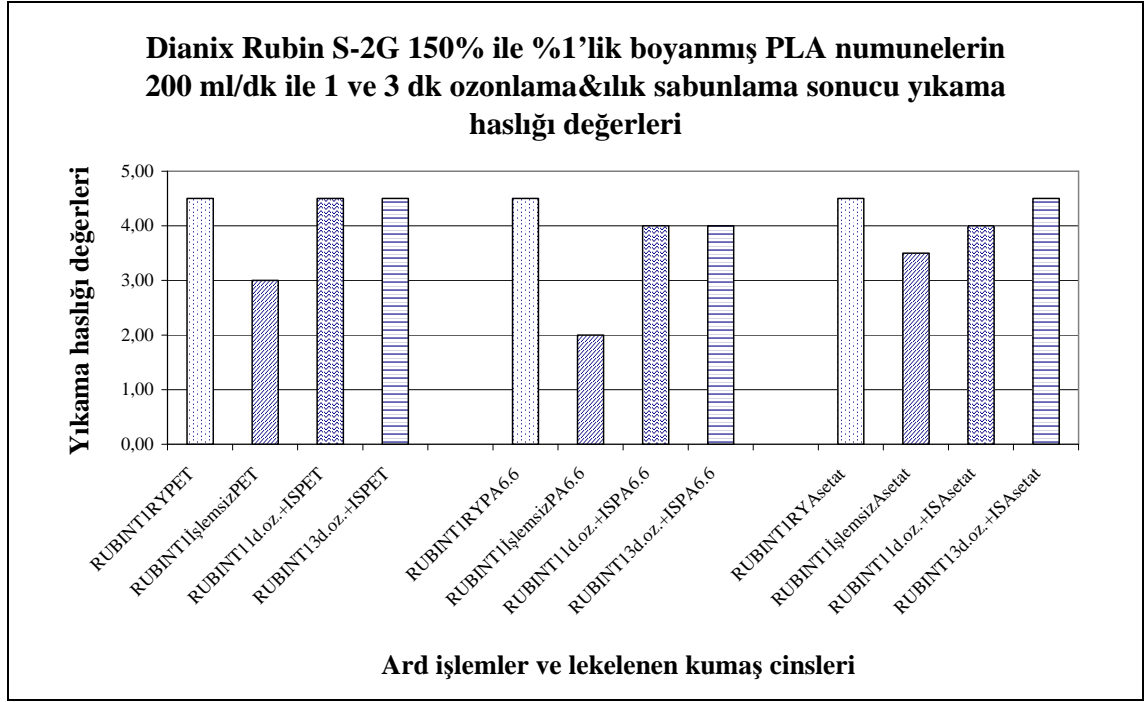
(RY: Redüktif Yıkama, RUBINT11d+IS: Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, RUBINT21d: Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numunenin 1 dakika ozonlanmış ve ılık sabunlama yapılmış örneği, YB: Dianix Yellow Brown XF ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



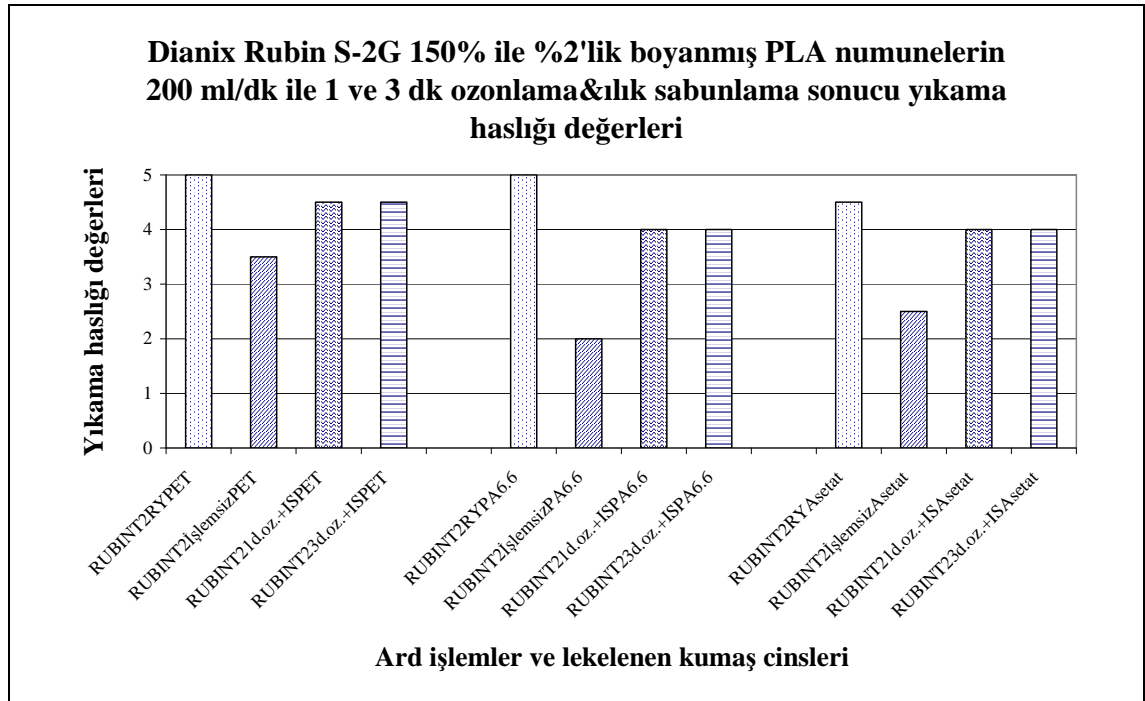
Şekil 3.38 Dianix Yellow Brown XF %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



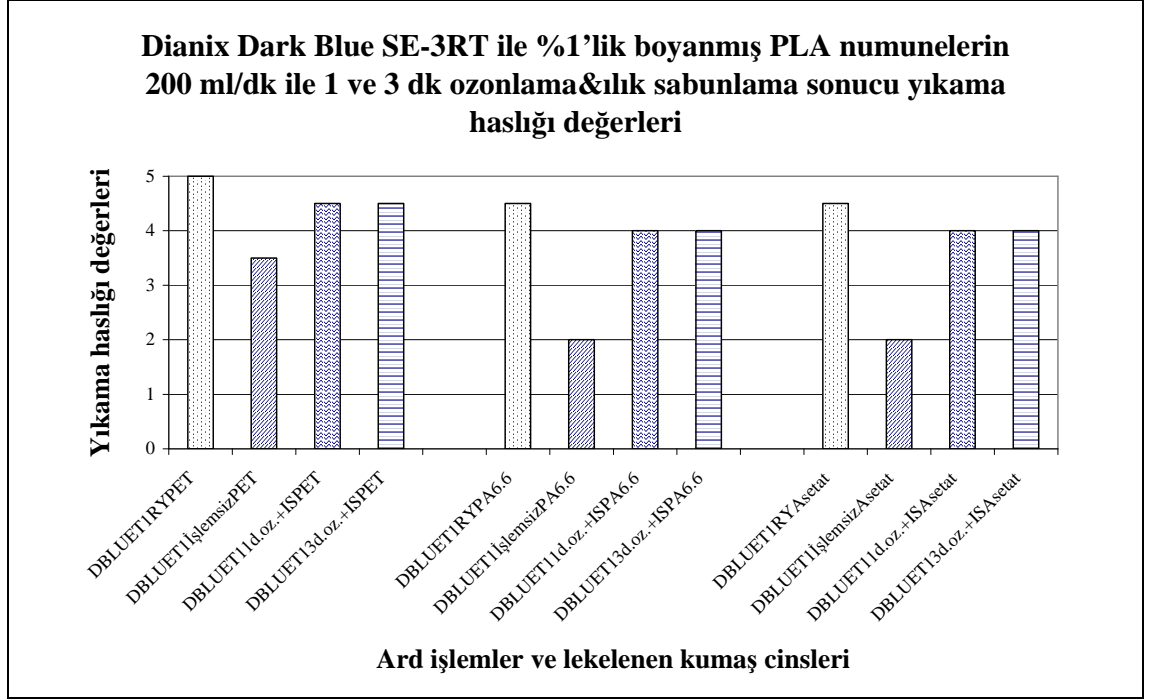
Şekil 3.39 Dianix Yellow Brown XF %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



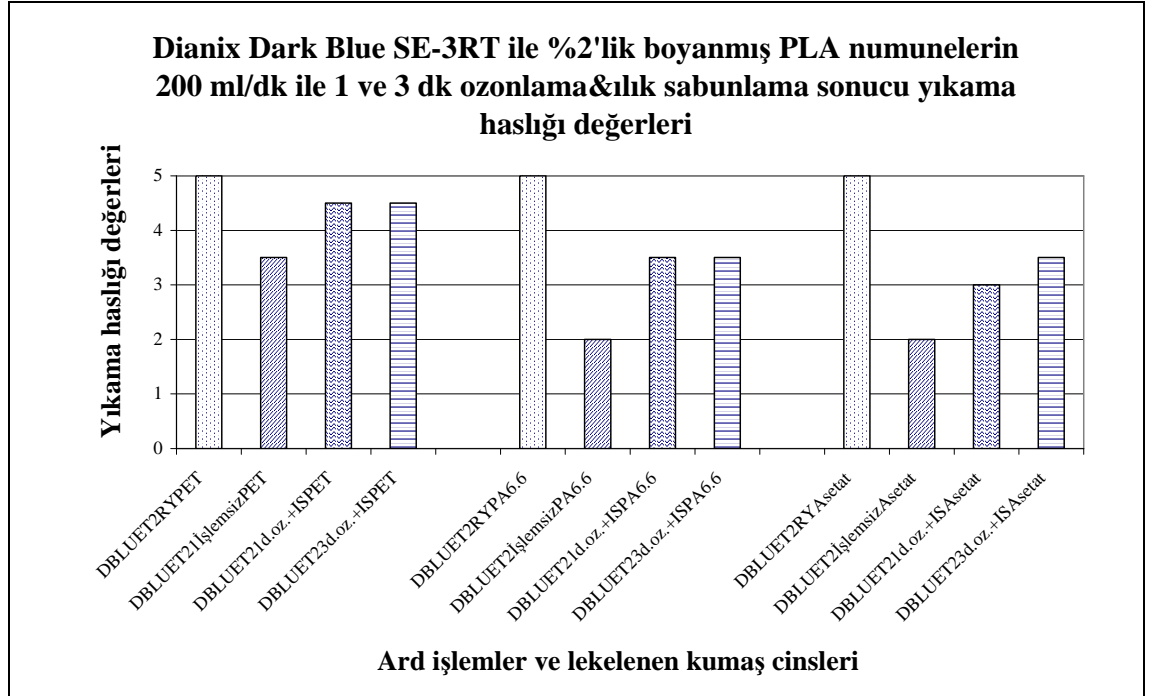
Şekil 3.40 Dianix Rubin S-2G 150% %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.41 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.42 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.43 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2'lik boyanmış PLA numunelerin 200 ml/dk dozunda 1 ile 3 dk ozonlama ve ılık sabunlama sonucunda yıkama haslığı değerleri

Ard işlem görmeyen boyanmış kumaşa göre yıkama haslığı değerlerinde iyileşmenin, düşük ozonlama sürelerinde dahi gerçekleştiği görülmektedir. Redüktif yıkamanın sağlamış olduğu haslıklar daha yüksek olmakla birlikte, bazı boyarmadde tonlarıyla çalışmalarda kısa ozonlama sürelerinde dahi redüktif yıkamanın sağladığı haslıklara eşit veya yakın değerler alınabilmektedir. Uzun süreli ozonlama ile daha iyi yıkama haslıkları elde edilse dahi, bu işlemin renk değerlerine zarar vereceği çalışmada daha önce alınan verilerden anlaşılmaktadır.

Ilık sabunlama şeklinde düşünülen ozonlama ile ard işlemi geliştirme yöntemi ise, genel olarak yıkama haslıklarını olumlu yönde etkilemiştir.

3.2.9. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemlerinin Yapılması

Boyama sonrası ozonlama ile ılık sabunlama işlemlerinin kombine uygulanmasının renk değerlerinde çok az düşmeye neden olacak şekilde, yıkama haslıklarını geliştirdiği görülmüştür. Bu noktada haslıklardaki iyileşmenin tek başına ılık sabunlama veya ozonlama ile ılık sabunlamanın birlikte uygulanmasının hangisinden ileri geldiğini anlamak amacıyla, boyama sonrası ılık sabunlama işlemleri tek başına yapılmıştır.

3.2.9.1. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemleri ile Elde Edilen Renk Değerleri

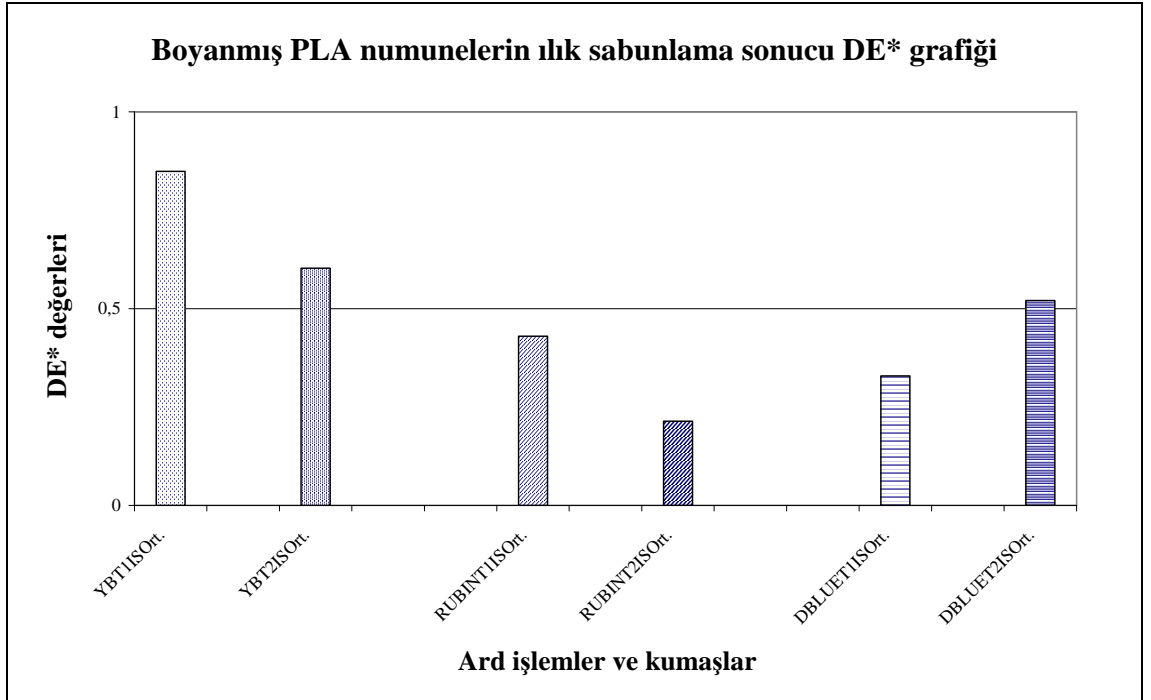
Çizelge 3.13 Boyanmış numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen renk değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
YBT1RY			430	12,0230	3,8450
	YBT1IS-1	0,782	430	12,4500	3,7225
	YBT1IS-2	0,917	430	12,4320	3,7275
	YBT1ISOrt.	0,849	430	12,4410	3,7250
YBT2RY			430	25,6400	1,8775
	YBT2IS-1	0,541	430	26,5950	1,8125
	YBT2IS-2	0,665	430	26,7860	1,8000
	YBT2ISOrt.	0,603	430	26,6905	1,8062
RUBINT1RY			500	28,7260	1,6825
	RUBINT1IS-1	0,179	510	29,3570	1,6475
	RUBINT1IS-2	0,682	510	28,9480	1,6700
	RUBINT1ISOrt.	0,4305	510	29,1525	1,6587

Çizelge 3.13 devam

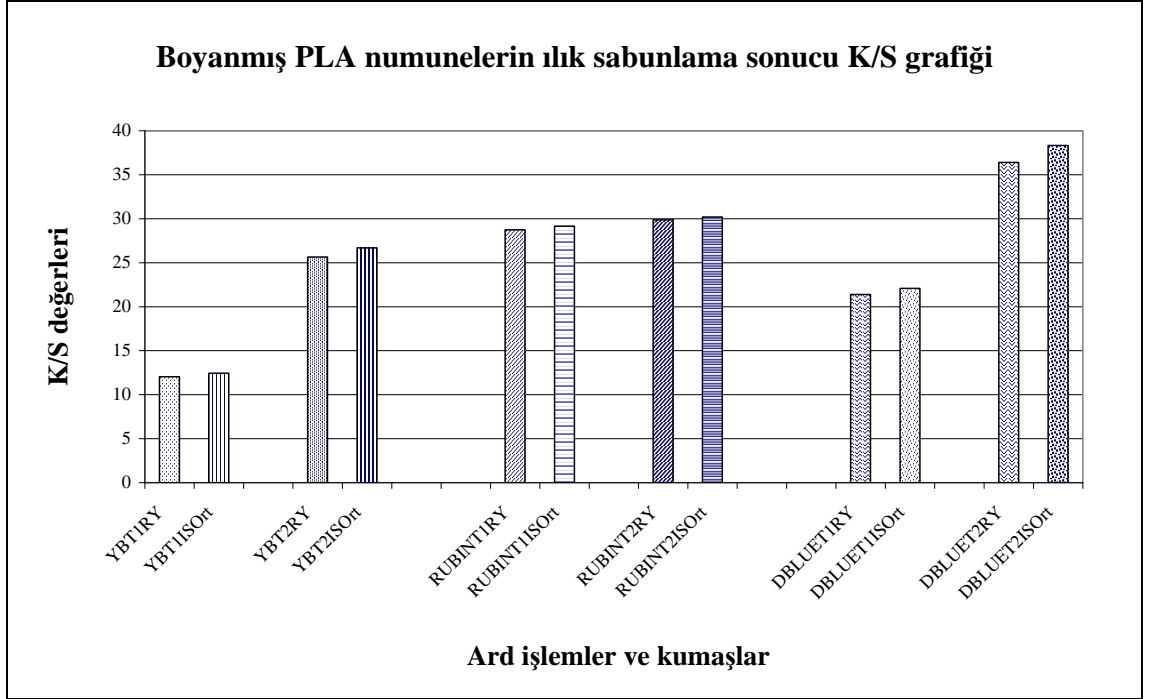
RUBINT2RY			510	29,8720	1,6200
	RUBINT2IS-1	0,172	510	30,2580	1,6000
	RUBINT2IS-2	0,257	510	30,1120	1,6075
	RUBINT2ISOrt.	0,214	510	30,1850	1,6037
DBLUET1RY			580	21,3820	2,2350
	DBLUET1IS-1	0,275	580	22,0520	2,1700
	DBLUET1IS-2	0,384	580	22,1050	2,1650
	DBLUEISOrt.	0,329	580	22,0785	2,1675
DBLUET2RY			570	36,3890	1,3375
	DBLUET2IS-1	0,560	580	37,6910	1,2925
	DBLUET2IS-2	0,483	580	38,9260	1,2525
	DBLUET2Ort.	0,521	580	38,3085	1,2725

(RY: Redüktif yıkama, Ort: Ortalama, YBT1IS: Dianix Yellow Brown XF ile %1 boyanmış PLA kumaşın ılık sabunlanmış örneği, YBT2IS: Dianix Yellow Brown XF ile %2 boyanmış PLA kumaşın ılık sabunlanmış örneği, RUBIN: Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



Şekil 3.44 Boyanmış PLA numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen renk farkı değerleri

Şekil 3.44 incelendiğinde, boyama sonrası ard işlem olarak redüktif yıkamanın yerine ılık sabunlama yapılması halinde, kullanılan boyarmaddelerin her iki tonu için de DE* değerlerinin 1'in altında olduğu görülmektedir. Öyleyse, boyama sonrası ard işlem olarak ılık sabunlamanın renk değerlerini olumsuz yönde etkilemediği anlaşılmaktadır.



(YBT1ISOrt: Dianix Yellow Brown XF ile %1 boyanmış PLA kumaşın ılık sabunlama sonucu renk değeri ortalaması, YBT21.Ort: Dianix Yellow Brown XF ile %2 boyanmış PLA kumaşın ılık sabunlama sonucu renk değeri ortalaması, RUBIN: Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)

Şekil 3.45 Boyanmış PLA numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen K/S değerleri

Şekil 3.45 incelendiğinde ise, ılık sabunlama işlemlerine ait K/S değerlerinin redüktif yıkamalarınkine eşit veya yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç ılık sabunlama sonucu boyanmış kumaşların renk değerlerinin redüktif yıkamış kumaşlara göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

3.2.9.2. Boyama Sonrası Ilık Sabunlama İşlemleri ile Elde Edilen Yıkama Haslığı Değerleri

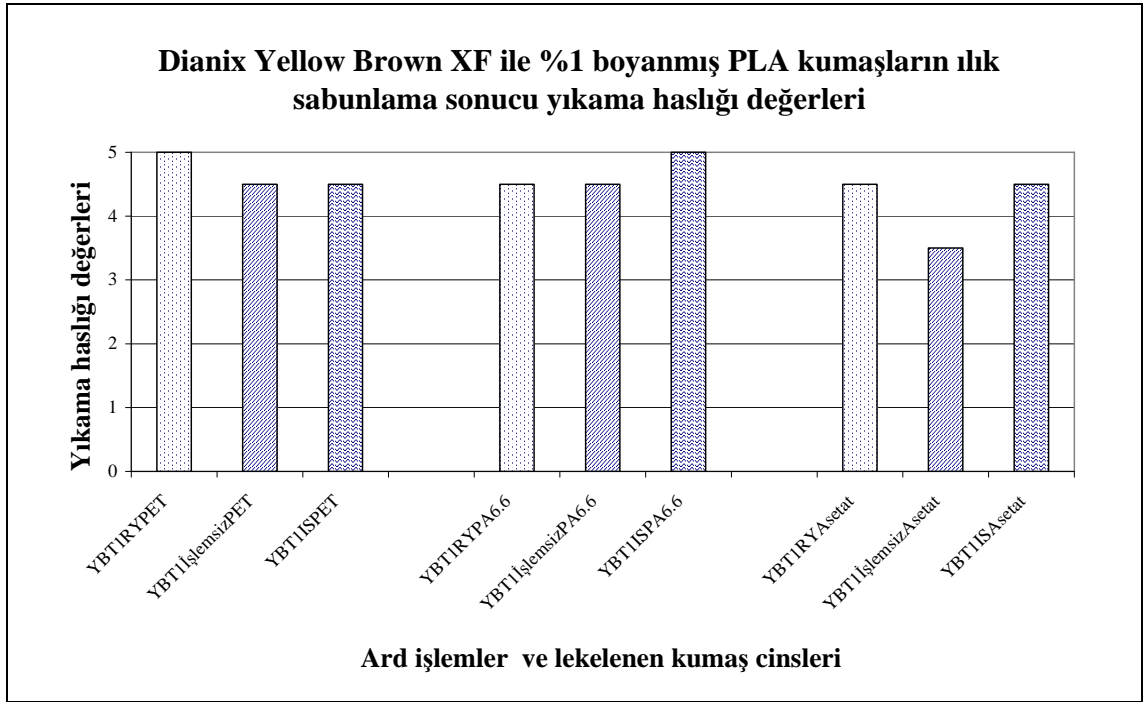
Çizelge 3.14 Boyanmış PLA numunelerin ılık sabunlama sonucu elde edilen yıkama haslığı değerleri

Numuneler	Polyester	Nylon 6.6	Asetat
YBT1RY	5	4/5	4/5
YBT1İşlemsiz	4/5	4/5	3/4
YBT1IS	4/5	5	4/5

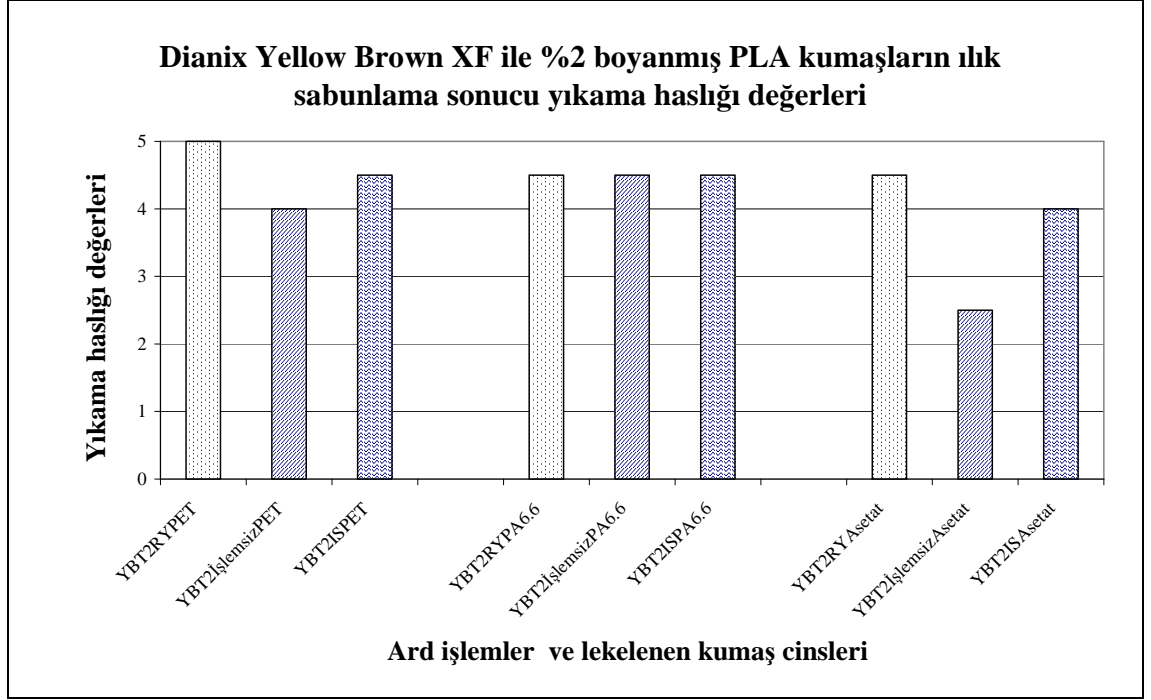
Çizelge 3.14 devam

YBT2RY	5	4/5	4/5
YBT2İşlemsiz	4	4/5	2/3
YBT2IS	4/5	4/5	4
RUBINT1RY	4/5	4/5	4/5
RUBINT1İşlemsiz	3	2	2
RUBINT1IS	4	3/4	3/4
RUBINT2RY	5	5	4/5
RUBINT2İşlemsiz	3/4	2	2/3
RUBINT2IS	3/4	2/3	2/3
DBLUET1RY	5	4/5	4/5
DBLUET1İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET1IS	4/5	3	3
DBLUET2RY	5	5	5
DBLUET2İşlemsiz	3/4	2	2
DBLUET2IS	4	4	4

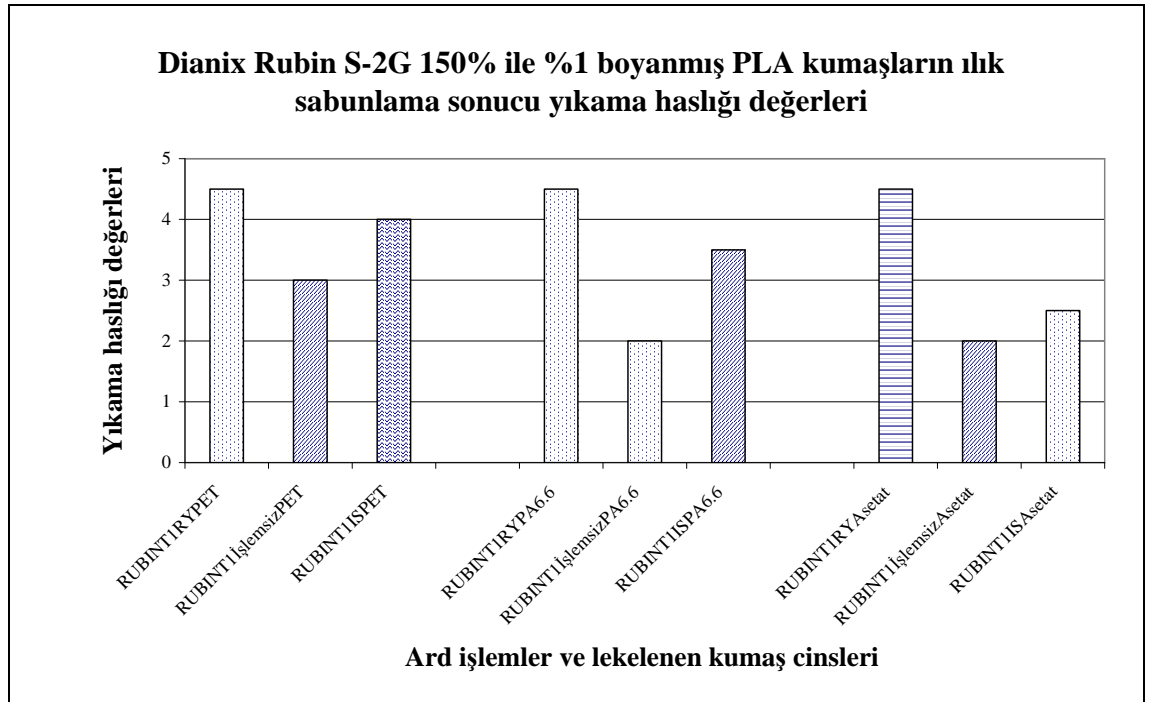
(RY: Redüktif Yıkama, YBT1ISOrt: Dianix Yellow Brown XF ile %1 boyanmış PLA kumaşın ılık sabunlama sonucu renk ortalaması, YBT2I.Ort: Dianix Yellow Brown XF ile %2 boyanmış PLA kumaşın ılık sabunlama sonucu renk ortalaması, RUBIN: Dianix Rubin S-2G 150% ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod, DBLUE: Dianix Dark Blue SE-3RT ile boyanmış PLA kumaş için geçerli kod)



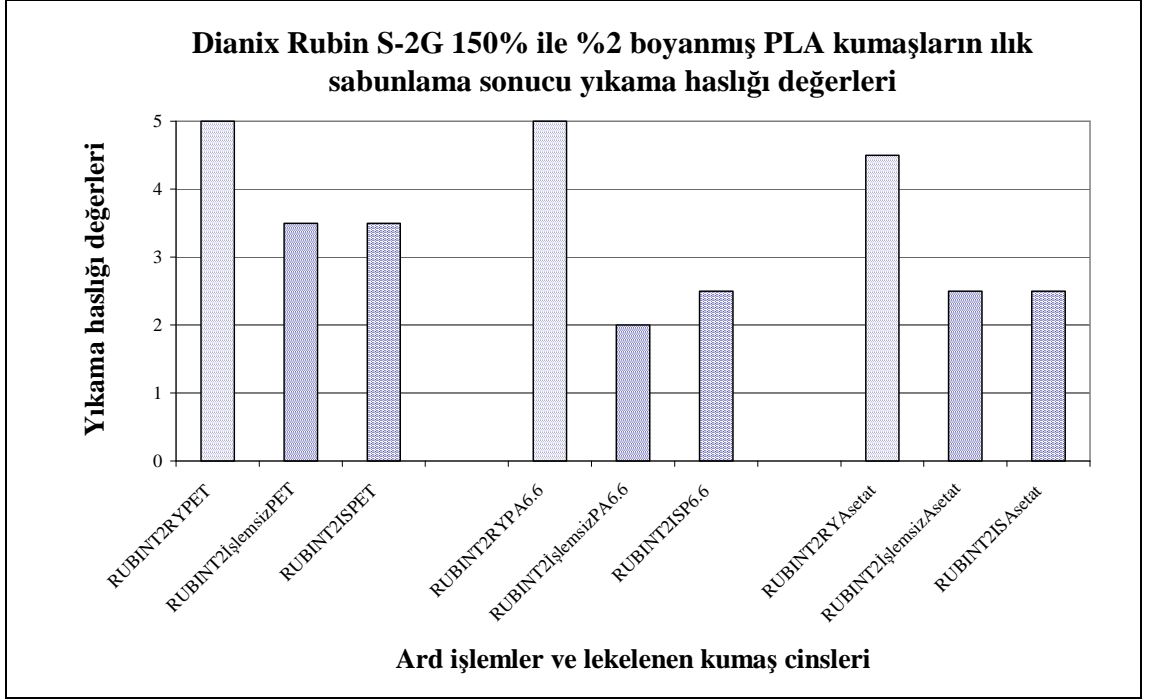
Şekil 3.46 Dianix Yellow Brown XF ile %1 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri



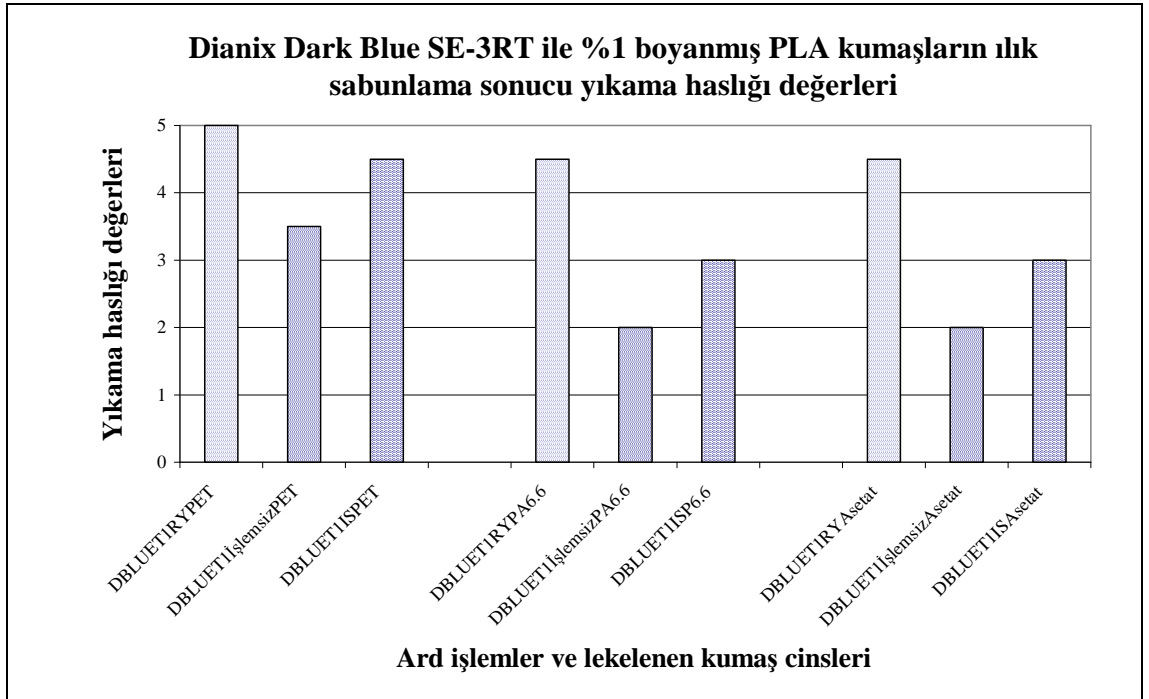
Şekil 3.47 Dianix Yellow Brown XF ile %2 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri



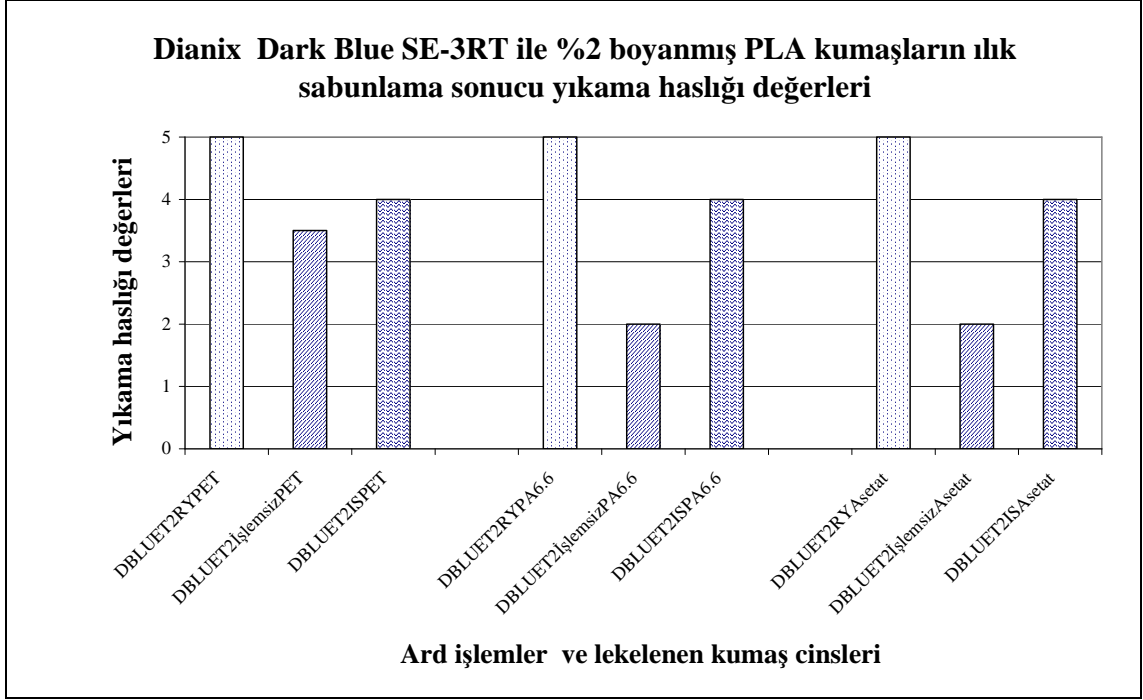
Şekil 3.48 Dianix Rubin S-2G 150% ile %1 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.49 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.50 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %1 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri



Şekil 3.51 Dianix Dark Blue SE-3RT ile %2 boyanmış PLA kumaşların ılık sabunlama sonucu yıkama haslığı değerleri

Boyama sonrası ılık sabunlama işlemi yapılan kumaşların yıkama haslıklarının, redüktif yıkamalara göre düşük olduğu şekillerdeki grafiklerde görülmektedir. Bu noktada haslıkları geliştirmede ılık sabunlamanın tek başına yeterli olmayacağı, ozonlama ile birlikte kullanılmasının daha iyi bir yöntem olacağı anlaşılmaktadır.

3.2.10. Saf Su ve Boyama Banyosu İçerisinde Ozonlama Deneylerinin Yapılması

Çalışmanın daha önceki adımlarında elde edilen renk ve haslık değerleri açısından en iyi sonuçları verenlerden biri olan Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış numuneler, 200 ml/dk ve 400 ml/dk ozon dozuyula, saf suda ve boyama banyosunda ozonlanmıştır.

3.2.10.1. Farklı Ard İşlemler Sonrası Elde Edilen Çözeltilerin Organik Kirlilik (KOİ) Değerleri

Boyanmış PLA kumaşlara uygulanan ard işlemler sonucu açığa çıkacak toplam atık su KOİ seviyeleri:

$$\Sigma KOİ_1 = KOİ_{\text{Boyama Banyosunda Ozonlama Banyosu}}$$

$$\Sigma KOİ_2 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Redüktif Yıkama Banyosu}}$$

$$\Sigma KOİ_3 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Saf Suda Ozonlama Banyosu}}$$

$$\Sigma KOİ_4 = KOİ_{\text{Boyama Banyosunda Ozonlama Banyosu}} + KOİ_{\text{Ilık Sabunlama Banyosu}}$$

$$\Sigma KOİ_5 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Saf Suda Ozonlama Banyosu}} + KOİ_{\text{Ilık Sabunlama Banyosu}}$$

eşitliklerine uygun şekilde hesaplanmıştır.

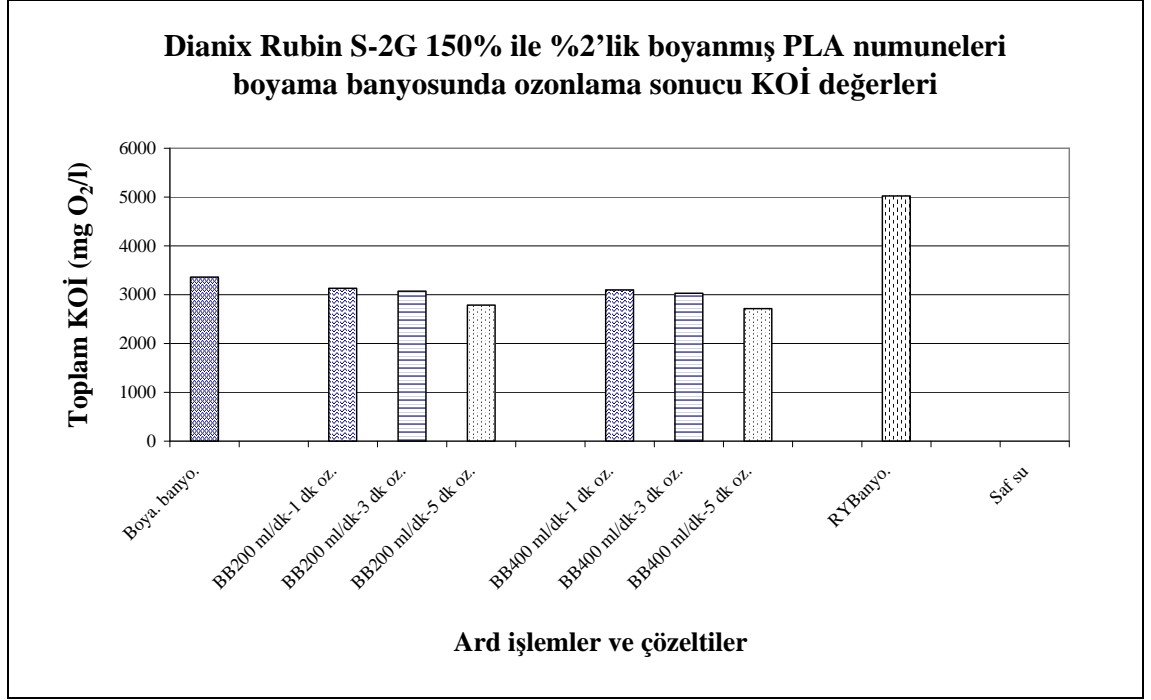
3.2.10.1.1. Boyama Sonrası Çözeltilerin KOİ Ölçümleri

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçüm sonuçları aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 3.15 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

Numune	KOİ (mg O ₂ /l)	ΣKOİ (mg O ₂ /l)
Boyama banyosu		3360
Boyama banyosunda 200 ml/dk-1 dk ozonlama	3132	3132
Boyama banyosunda 200 ml/dk-3 dk ozonlama	3072	3072
Boyama banyosunda 200 ml/dk-5 dk ozonlama	2784	2784
Boyama banyosunda 400 ml/dk-1 dk ozonlama	3096	3096
Boyama banyosunda 400 ml/dk-3 dk ozonlama	3030	3030
Boyama banyosunda 400 ml/dk-5 dk ozonlama	2712	2712
Redüktif yıkama banyosu	1662	5022
Saf su (Şahit)	0	0

($\Sigma KOİ_1 = KOİ_{\text{Boyama Banyosunda Ozonlama Banyosu}}$ ve $\Sigma KOİ_2 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Redüktif Yıkama Banyosu}}$ eşitliklerine göre toplam KOİ değerleri hesaplanmıştır.)



(RY: Redüktif Yıkama, BB:Boyama Banyosunda)

Şekil 3.52 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

Şekil 3.52'deki KOİ değerleri incelendiğinde, her iki ozon dozu için de boyama banyosunda yapılan ozonlama süresi arttığında, KOİ değerleri azalmaktadır. Öte yandan redüktif yıkama banyosunun KOİ değerinin en yüksek olması, işlemdeki kimyasal tüketiminden kaynaklanmaktadır. Boyama banyosunda ozonlamanın çok daha az su tüketimi sağlayabildiğinin yanı sıra, mevcut atıksuyun parçalanma seviyesini de arttırdığı görülmektedir.

Çizelge 3.16 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

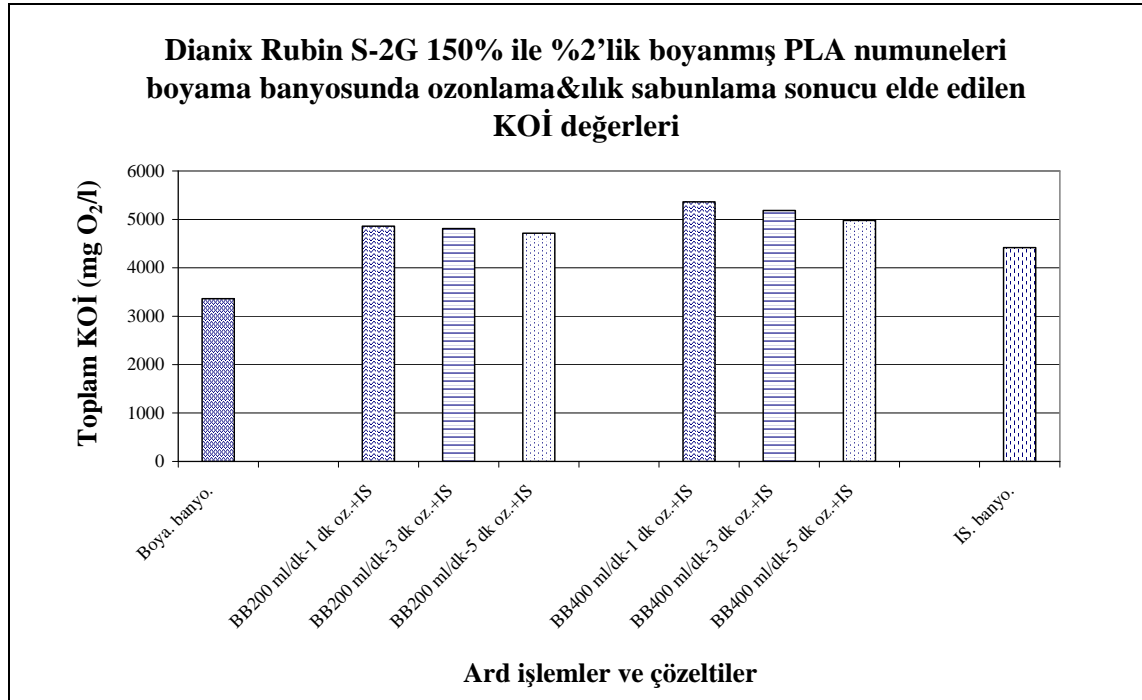
Numune	KOİ (mg O ₂ /l)	ΣKOİ (mg O ₂ /l)
Saf suda 200 ml/dk-1 dk ozonlama	20	3380
Saf suda 200 ml/dk-3 dk ozonlama	16	3376
Saf suda 400 ml/dk-1 dk ozonlama	15	3375
Saf suda 400 ml/dk-3 dk ozonlama	10	3370
Saf su (Şahit)	0	0

($\Sigma KOİ_3 = KOİ_{Boyama Banyosu} + KOİ_{Saf Suda Ozonlama Banyosu}$ eşitliğine göre toplam KOİ değerleri hesaplanmıştır.)

Çizelge 3.17 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama ve ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

Numune	KOİ _{BBOz.Ban.} (mg O ₂ /l)	KOİ _{ISBan.} (mg O ₂ /l)	ΣKOİ (mg O ₂ /l)
Boyama banyosu			3360
Boyama banyosunda 200 ml/dk-1 dk ozon.&ılık sabunlama	3132	1500	4632
Boyama banyosunda 200 ml/dk-3 dk ozon.&ılık sabunlama	3072	1458	4530
Boyama banyosunda 200 ml/dk-5 dk ozon.&ılık sabunlama	2784	1356	4140
Boyama banyosunda 400 ml/dk-1 dk ozon.&ılık sabunlama	3096	2004	5100
Boyama banyosunda 400 ml/dk-3 dk ozon.&ılık sabunlama	3030	1824	4854
Boyama banyosunda 400 ml/dk-5 dk ozon.&ılık sabunlama	2712	1620	4332
Ilık sabunlama banyosu		1056	4416

(KOİ_{BBOz.Ban.} : Boyama Banyosunda Ozonlama Banyosu KOİ değeri, KOİ_{ISBan.} : Ilık Sabunlama Banyosu KOİ değeri, ΣKOİ₄ = KOİ_{Boyama Banyosunda Ozonlama Banyosu} + Ilık Sabunlama Banyosu eşitliklerine göre toplam KOİ değerleri hesaplanmıştır.)



(BB:Boyama Banyosunda, IS: Ilık Sabunlama)

Şekil 3.53 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama ve ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

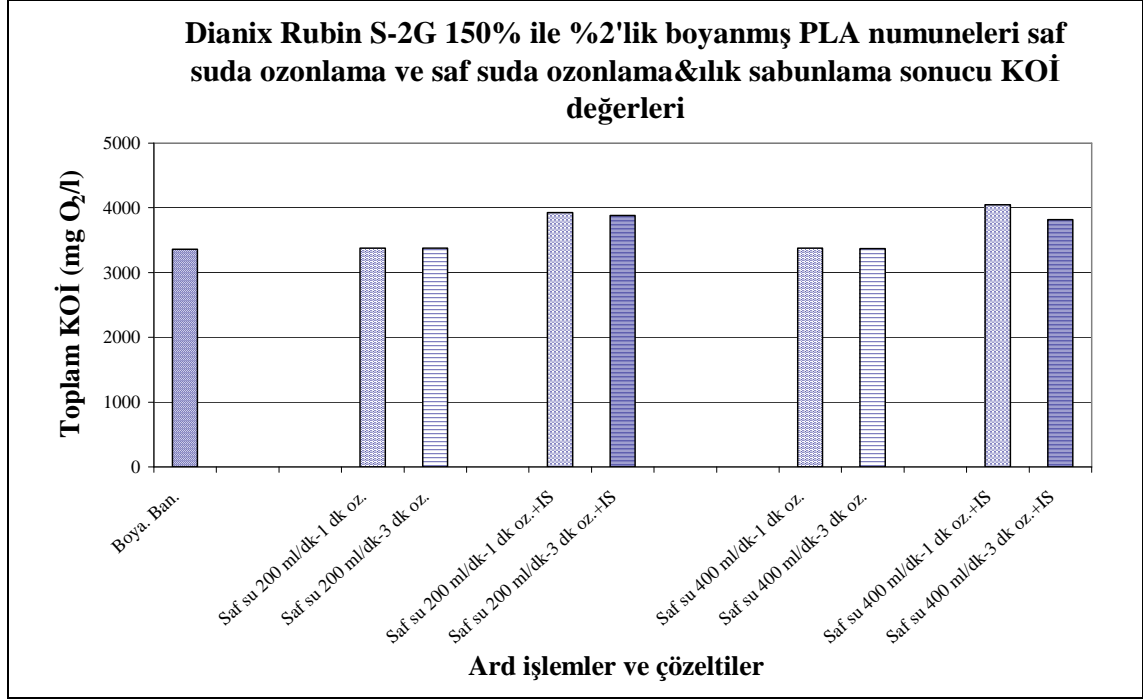
Ozonlama ve ılık sabunlamanın kombine olarak uygulanması halinde, KOİ değerlerinin artacağı Şekil 3.52 ve Şekil 3.53 grafik birlikte incelendiğinde açık şekilde görülmektedir.

Çizelge 3.18 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama ve ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

Numune	KOİ _{SSOz.Ban.} (mg O ₂ /l)	KOİ _{ISBan.} (mg O ₂ /l)	ΣKOİ (mg O ₂ /l)
Boyama Banyosu			3360
Saf suda 200 ml/dk-1 dk ozonlama&ılık sabunlama	20	548	3928
Saf suda 200 ml/dk-3 dk ozonlama&ılık sabunlama	16	506	3882
Saf suda 400 ml/dk-1 dk ozonlama&ılık sabunlama	15	676	4051
Saf suda 400 ml/dk-3 dk ozonlama&ılık sabunlama	10	446	3816

(KOİ_{SSOz.Ban.} : Saf Suda Ozonlama Banyosu KOİ değeri, KOİ_{ISBan.}: Ilık Sabunlama Banyosu KOİ değeri, ΣKOİ₅ = KOİ_{Boyama Banyosu} + KOİ_{Saf Suda Ozonlama Banyosu} + Ilık Sabunlama Banyosu eşitliğine göre hesaplanmıştır.)

Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.18'deki verilere dayanarak saf suda ozonlama ile, saf suda ozonlama & ılık sabunlama işlemlerinin KOİ değerleri grafiksel olarak karşılaştırılmıştır.



(Saf Su: Saf Suda Ozonlama, IS: Ilık Sabunlama)

Şekil 3.54 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama ve saf suda ozonlama&ılık sabunlama sonucu elde edilen KOİ değerleri

Şekil 3.54'deki sonuçlara göre saf suda ozonlama&ılık sabunlama işleminin, saf suda ozonlama işlemine göre çok daha fazla KOİ değeri ortaya çıkardığı görülmektedir. Ancak yeterli yıkama haslıkların sağlandığı prosesin hangisi olduğu hakkında karar verirken, renk veriminin korunması kadar KOİ yükü de göz önünde bulundurulmalı, mümkün olduğunca birlikte değerlendirilmelidir.

3.2.10.1.2. Boyama Banyosunda Ozonlama ile Ortaya Çıkan Renk Değerleri ve Haslıklar

Çizelge 3.19 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış PLA numunelerin renk değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
Redüktif Yıkama			510	28,9030	1,6725
	200ml-d ile 1d.oz.-1	1,445	510	28,9030	1,6725
	200ml-d ile 1d.oz.-2	1,464	510	29,6360	1,6325
	200ml-d ile 3d.oz.-1	1,339	510	28,5940	1,6900

Çizelge 3.19 devam

	200ml-d ile 3d.oz.-2	1,113	510	29,1740	1,6575
	200ml-d ile 5d.oz.-1	1,271	510	29,6360	1,6325
	200ml-d ile 5d.oz.-2	1,086	510	28,5070	1,6950
	400ml-d ile 1d.oz.-1	1,230	510	28,1630	1,7150
	400ml-d ile 1d.oz.-2	1,321	510	29,6360	1,6325
	400ml-d ile 3d.oz.-1	1,533	510	28,4630	1,6975
	400ml-d ile 3d.oz.-2	1,187	510	29,1290	1,6550
	400ml-d ile 5d.oz.-1	1,387	510	28,5940	1,6900
	400ml-d ile 5d.oz.-2	1,321	510	29,5420	1,6375

Çizelge 3.20 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış ve sabunlanmış PLA numunelerin renk değerleri

Standart	Numune	DE*	Dalga Boyu (nm)	K/S Chromatic	Reflektans (%R)
Redüktif Yıkama			510	28,9030	1,6725
	200ml-d ile 1d.oz.-1	0,331	510	29,4030	1,6450
	200ml-d ile 1d.oz.-2	0,298	510	27,9100	1,7300
	200ml-d ile 3d.oz.-1	1,414	510	24,5850	1,9550
	200ml-d ile 3d.oz.-2	0,176	510	29,0380	1,6650
	200ml-d ile 5d.oz.-1	0,255	510	29,4490	1,6425
	200ml-d ile 5d.oz.-2	0,262	510	29,0380	1,6650
	400ml-d ile 1d.oz.-1	0,108	510	28,6820	1,6850
	400ml-d ile 1d.oz.-2	0,379	510	29,5420	1,6375
	400ml-d ile 3d.oz.-1	0,315	510	29,9200	1,6175
	400ml-d ile 3d.oz.-2	0,271	510	29,0830	1,6625
	400ml-d ile 5d.oz.-1	0,362	510	29,6360	1,6325
	400ml-d ile 5d.oz.-2	0,407	510	29,8240	1,6225

Çizelge 3.21 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış PLA numunelerin yıkama haslıkları

Numune	Polyester	Nylon 6.6	Asetat
Redüktif Yıkama	4/5	4/5	4
200ml-d ile 1d.oz.	3	2	2
200ml-d ile 3d.oz.	3	2	2
200ml-d ile 5d.oz.	3/4	2/3	2/3
400ml-d ile 1d.oz.	3	2	2
400ml-d ile 3d.oz.	3/4	2/3	2
400ml-d ile 5d.oz.	3/4	2	2/3

Çizelge 3.22 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2 boyanmış ve boyama banyosunda ozonlanmış ve sabunlanmış PLA numunelerin yıkama haslıkları

Numune	Polyester	Nylon 6.6	Asetat
Redüktif Yıkama	4/5	4/5	4
200ml-d ile 1d.oz.	4/5	3/4	3/4
200ml-d ile 3d.oz.	4/5	4	4
200ml-d ile 5d.oz.	4/5	4	4
400ml-d ile 1d.oz.	4/5	3/4	3/4
400ml-d ile 3d.oz.	4/5	4	4
400ml-d ile 5d.oz.	4	3/4	3/4

Çizelgelerde verilen renk değerleri ve yıkama haslıkları da göz önüne alınarak, redüktif yıkamaya ait $\Sigma KOİ_2 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Redüktif Yıkama Banyosu}} = 5022 \text{ mg O}_2/\text{l}$ iken; iyi renk değerleri ve yeterli yıkama haslıkları veren çalışmalardan biri olan boyama banyosunda 200 ml/dk ozon dozunda 3 dakika ozonlama için $\Sigma KOİ_1 = KOİ_{\text{Boyama Banyosunda Ozonlama Banyosu}} = 3072 \text{ mg O}_2/\text{l}$ çıkmıştır. Bu durumda redüktif yıkamaya nazaran \approx %40'lık bir KOİ yükü azalması görülmektedir. Diğer yandan saf suda 200 ml/dk doz ile 1 dakika ozonlama ise $\Sigma KOİ_3 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Saf Suda Ozonlama Banyosu}} = 3380 \text{ mg O}_2/\text{l}$ olduğundan, yine redüktif yıkamaya göre \approx %32'lik bir KOİ yükü azalması meydana gelmektedir. Bir diğer çalışma şekli olan saf suda 200 ml/dk doz ile 3 dakika ozonlama ve ılık sabunlama prosesi için $\Sigma KOİ_5 = KOİ_{\text{Boyama Banyosu}} + KOİ_{\text{Saf Suda Ozonlama Banyosu}} + KOİ_{\text{Ilık Sabunlama Banyosu}} = 3882 \text{ mg O}_2/\text{l}$ olup, \approx %22'lik bir KOİ düşüşünün yaşanması, haslıkları geliştirmek amacıyla yapılan ilave ılık sabunlamanın da yer aldığı ozonlama proseslerinin dahi, redüktif yıkama banyosundan daha az KOİ değerine sahip olduğunu göstermektedir.

3.2.10.2. Farklı Ard İşlemler Sonrası Elde Edilen Çözeltilerin Renk Değerleri

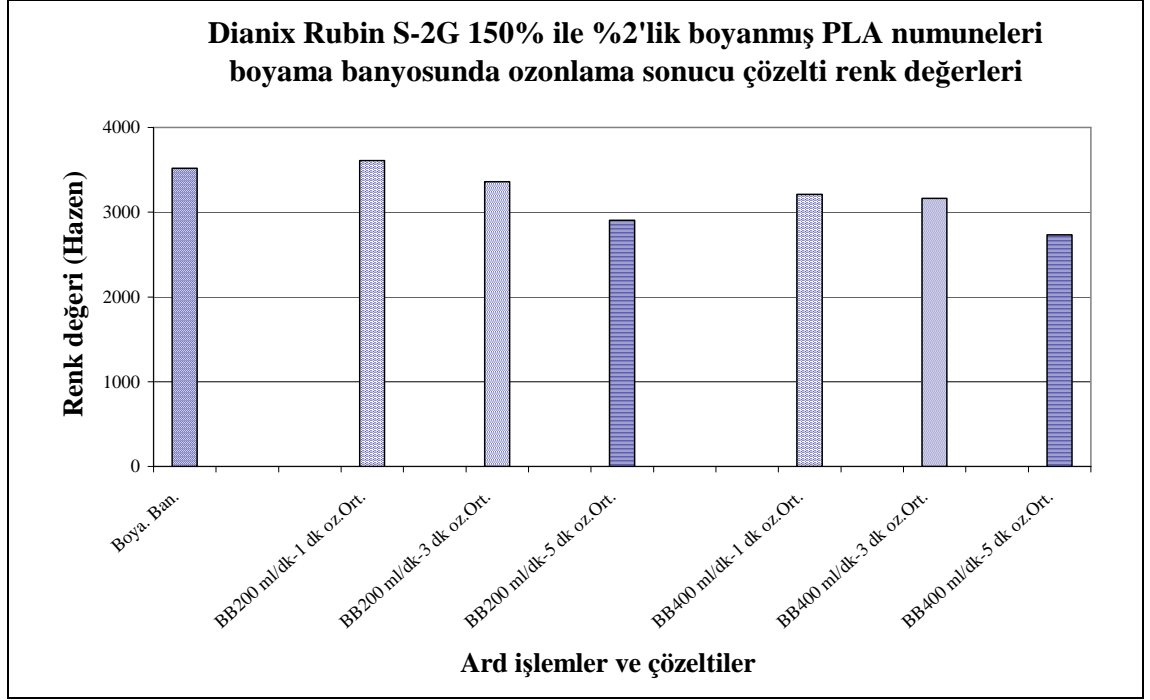
Yapılan boyama sonrası ard işlemler sonrası açığa çıkan çözelti rengi, özellikle tekstil su geri kazanımında önemlidir. Çözelti renginin yüksek olması halinde dekolorizasyon işlemleri de yoğun yapılacak olup, bu da istenmeyen bir durumdur.

Çözelti renkleri grafiklerde gösterilmektedir.

Çizelge 3.23 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri

Numune	Renk Değerleri (Hazen)
Boyama banyosu	3520
Boyama banyosunda 200 ml/dk-1 dk ozonlama-1	3510
Boyama banyosunda 200 ml/dk-1 dk ozonlama-2	3710
Boyama banyosunda 200 ml/dk-1 dk ozonlama-Ort.	3610
Boyama banyosunda 200 ml/dk-3 dk ozonlama-1	3310
Boyama banyosunda 200 ml/dk-3 dk ozonlama-2	3410
Boyama banyosunda 200 ml/dk-3 dk ozonlama-Ort.	3360
Boyama banyosunda 200 ml/dk-5 dk ozonlama-1	2890
Boyama banyosunda 200 ml/dk-5 dk ozonlama-2	2920
Boyama banyosunda 200 ml/dk-5 dk ozonlama-Ort.	2905
Boyama banyosunda 400 ml/dk-1 dk ozonlama-1	3230
Boyama banyosunda 400 ml/dk-1 dk ozonlama-2	3190
Boyama banyosunda 400 ml/dk-1 dk ozonlama-Ort.	3210
Boyama banyosunda 400 ml/dk-3 dk ozonlama-1	3150
Boyama banyosunda 400 ml/dk-3 dk ozonlama-2	3180
Boyama banyosunda 400 ml/dk-3 dk ozonlama-Ort.	3165
Boyama banyosunda 400 ml/dk-5 dk ozonlama-1	2710
Boyama banyosunda 400 ml/dk-5 dk ozonlama-2	2760
Boyama banyosunda 400 ml/dk-5 dk ozonlama-Ort.	2735
Saf su (Şahit)	0

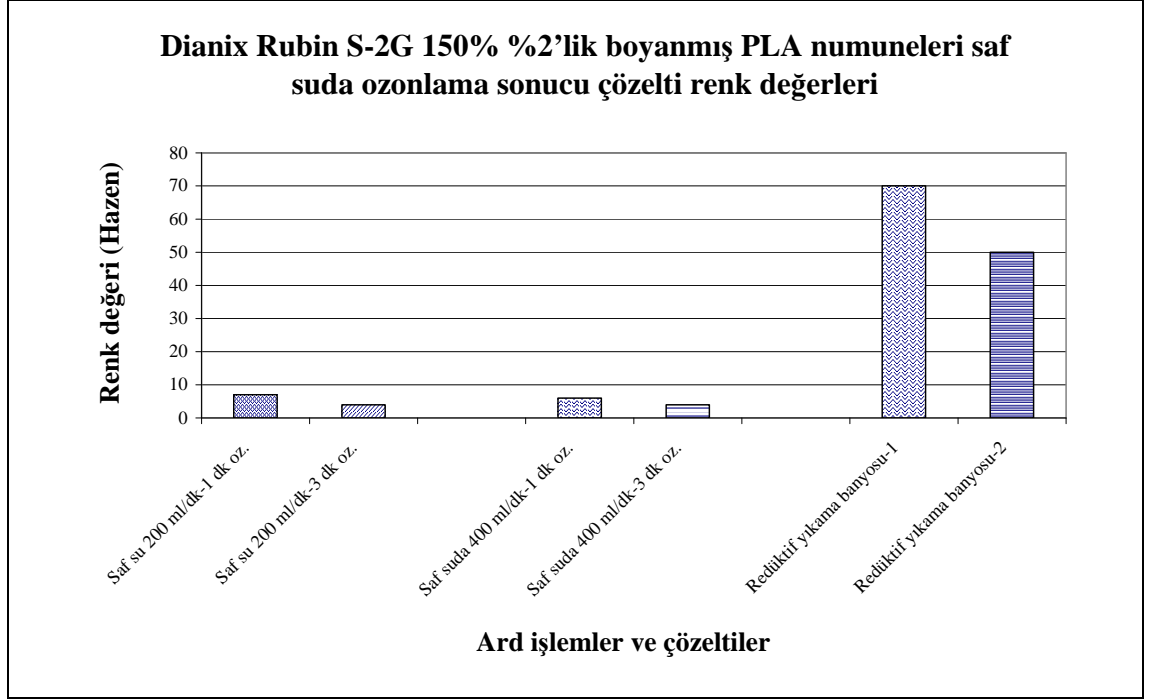
(S:1+09 seyreltme oranında, boyama banyosu çıkışı pH 4,75 ile çalışılmıştır.)



Şekil 3.55 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri

Çizelge 3.24 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri

Numune	Renk Değerleri (Hazen)
Saf suda 200 ml/dk-1 dk ozonlama	7
Saf suda 200 ml/dk-3 dk ozonlama	4
Saf suda 400 ml/dk-1 dk ozonlama	6
Saf suda 400 ml/dk-3 dk ozonlama	4
Redüktif yıkama banyosu-1	70
Redüktif yıkama banyosu-2	50
Saf su (Şahit)	0



Şekil 3.56 Dianix Rubin S-2G 150% %2'lik boyanmış PLA numuneleri saf suda ozonlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri

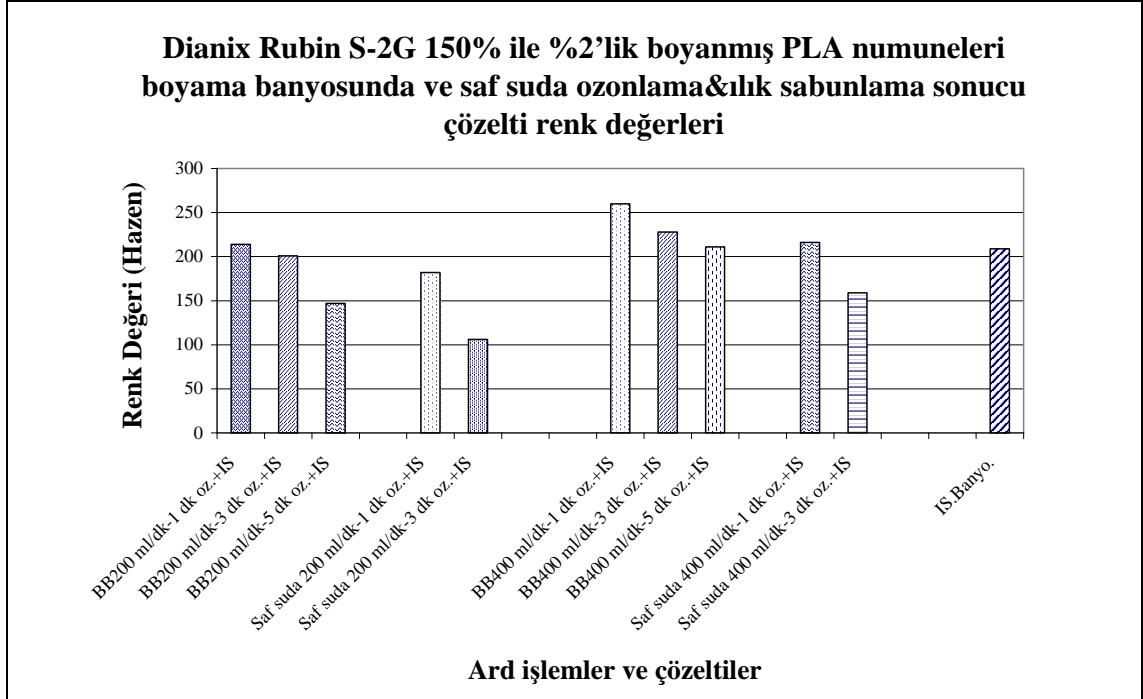
Şekil 3.56'da görüldüğü gibi saf su ile ozonlamada renk değerleri oldukça düşüktür. Ancak redüktif yıkama banyosunun rengi, kullanılan kimyasal ve boyanmış kumaştan prosesle uzaklaşan bir miktar boyarmadde yüzünden çok daha yüksek Hazen değerine sahiptir.

Çizelge 3.25 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama&ılık sabunlama ve saf suda ozonlama&ılık sabunlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri

Numune	Renk Değeri (Hazen)
Boyama banyosunda 200 ml/dk-1 dk ozonlama&ılık sabunlama	214
Boyama banyosunda 200 ml/dk-3 dk ozonlama&ılık sabunlama	201
Boyama banyosunda 200 ml/dk-5 dk ozonlama&ılık sabunlama	147
Saf suda 200 ml/dk-1 dk ozonlama&ılık sabunlama	182
Saf suda 200 ml/dk-3 dk ozonlama&ılık sabunlama	106
Boyama banyosunda 400 ml/dk-1 dk ozonlama&ılık sabunlama	260
Boyama banyosunda 400 ml/dk-3 dk ozonlama&ılık sabunlama	228

Çizelge 3.25 devam

Boyama banyosunda 400 ml/dk-5 dk ozonlama&ılık sabunlama	211
Saf suda 400 ml/dk-1 dk ozonlama&ılık sabunlama	216
Saf suda 400 ml/dk-3 dk ozonlama&ılık sabunlama	159
Ilık sabunlama banyosu	209



Şekil 3.57 Dianix Rubin S-2G 150% ile %2'lik boyanmış PLA numuneleri boyama banyosunda ozonlama&ılık sabunlama ve saf suda ozonlama&ılık sabunlama sonucu elde edilen çözelti renk değerleri

Şekil 3.57'deki grafik incelendiğinde, her iki ozon dozunda çalışmada da artan süreyle birlikte çözelti rengi değeri düşmektedir. Ancak dikkat edilmesi gereken bir husus, 400 ml/dk ile çalışmada elde edilen renk değerlerinin, 200 ml/dk ile yapılan çalışmalara göre daha yüksek olduğudur. Bu durum, ılık sabunlama öncesi yapılan ozonlamadan kumaş üzerindeki boyarmaddenin etkilendiği ve ikinci bir işlem sonucunda çözeltiliye geçtiği yönünde gibi değerlendirilebilir, daha yüksek dozda ozonla çalışmada çözelti renk değerinin artması da bunu destekler niteliktedir. Bununla birlikte

kesin bir değerlendirme yapabilmek için, ozonun boyarmadde ile nasıl bir etkileşimde olduğunun bilinmesi gereklidir.

4. SONUÇ

PLA kumaşın ozonlama işlemleriyle ağartılması ve boyama sonrası ard temizleme işlemlerinin yapılmasının amaçlandığı çalışmalar, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) ozonlama süresi, ozon dozu değişken parametreler kabul edilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyle karşılaştırma yapılabilmesi için çok tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

Ağartma işlemi olarak uygulanan ozon ile yapılan çalışmalarda, ozonlama süresiyle doğru orantılı olarak ham PLA numunelerin beyazlıklarının da arttığı gözlenmiştir. 60 dakikalık ozonlama ile alınan 93 Stensby beyazlık değerinin hidrojen peroksit ağartmasıyla aynı olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, uzun süreli ozonlama durumunda ise, kumaş mukavemetinin önemli ölçüde azaldığı anlaşılmış, optimum çalışma süresi mukavemet değerine bağlı olarak 10 dakika şeklinde uygun görülmüştür.

Hidrojen peroksitin kumaşa vermiş olduğu mukavemet kaybı ozonlama ile ancak 60 dakikalık çalışma sonunda ortaya çıkmaktadır, bu durum ise ozonlamanın soğuk suda ve kimyasal kullanılmadan yapılması nedeniyle peroksit ağartmasına göre, kumaşa daha az zarar vereceği konusunda fikir vermiştir.

Ozonlama ile zaten kendiliğinden dökümlü bir yapısı olan PLA örme kumaşların tutumunun daha da iyileştirildiği anlaşılmıştır. Ayrıca hidrofiliğin de bir dereceye kadar arttığı gözlenmiştir.

PLA kumaşların ozonla ağartılmasından olumlu sonuçlar alınmış ve çalışmaların devam edebileceği görülmüştür.

Boyanmış PLA kumaşların ard işlemiyle ilgili yapılan çalışmalar, azo boyarmaddeler Dianix Yellown Brown XF, Rubin S-2G 150% ve Dark Blue SE-3RT ile %1 ve %2 tonlarında boyanmış PLA kumaşlar üzerinde yapılmıştır.

Değişen süre ve ozon gazı hızlarında ozonlanan kumaşlar, hidrosülfitle ard yıkama yapılan kumaşlarla DE*, K/S ve yıkama haslığı değerleri açısından

karşılaştırılmıştır. Ayrıca, konvansiyonel yöntemle ozonlamaya ait KOİ değerlerinin bir değerlendirmesi de yapılmıştır.

Ozonlama süresinin artmasıyla birlikte DE* değerlerinin de arttığı ancak, kısa süreli ozonla çalışmalarda ise yıkama haslıklarının düşük çıktığı görülmüştür. En iyi yıkama haslığı ve renk değerlerine redüktif ard yıkama ile ulaşılmışsa da, düşük süreli ozonlamalarda en iyi renk verimi elde edilmiştir. Tek başına ozonlamayla elde edilemeyen yıkama haslığı değerlerine, ozonlama&ılık sabunlama kombinasyonu ile ulaşılmış, bu ikinci ard işlem sonucunda renk veriminde yaşanan kayıplar çok küçük olmuştur.

1 dakika süresince ozonlama ile redüktif yıkamanın sahip olduğu yıkama haslığı değerine ulaşılammış ancak, 3 dakika ve üzerindeki çalışmalarda redüktif yıkamaya benzer haslık değerleri sağlanmıştır. Yine de 3 dakika ve sonrasında, renk verimlerindeki azalmanın dikkate alınması gerekmektedir.

KOİ değerleri açısından redüktif yıkamalara göre daha iyi sonuçlar alınmış olması, ozonlama ile ard işlemin kimyasal yükünün daha az olduğunu ve boyama banyosunda yapılması halinde su tasarrufu sağlayacağını da göstermektedir. Ozonlama&ılık sabunlama banyolarından alınan atıksu örneklerinin KOİ değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Yine de redüktif yıkama banyosunun KOİ yükünden çok daha az olduğu anlaşılmıştır.

Çözelti banyosu renkleri açısından da saf suda ozonlama banyolarının redüktif yıkama banyolarına göre çok daha düşük renge sahip olduğu ve deklorizasyonun daha kolay olduğu anlaşılmıştır.

Renk verimi ve yıkama haslıkları ile birlikte KOİ değerleri de göz önüne alınarak, boyanmış PLA kumaşların ard işleminde saf suda 200 ml/dk ozon dozunda 1 dakika ozonlama&ılık sabunlama uygulamasının en uygun sonuçları verdiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- LIPINSKY, E. S. and SINCLAIR, R. G. 1986. Is lactic acid a commodity chemical?. Chem. Eng. Prog., 82(8):26-32.
- VERT, M., G. SCHWARCH and J. COUDANE. 1995. Present and future of PLA polymers. J. Macromol. Sci. Pure., A32(4):787.
- LUNT, J. 2000. Polylactic acid polymers for fibers and nonwovens. International Fiber Journal, 15(3):48-52.
- LINNEMANN, B., M. SRI HARWOKO and T. GRIES. 2003. Polylactide fibers (PLA). Chemical Fibers International, 53(6):426-433.
- DRUMRIGHT, R.E., P.R. GRUBER, D.E. HENTON. 2000. Polylactic Acid Technology. Advanced Materials. Vol:12(23):1841-1846.
- JACOBSEN, S., P. DEGEE, H.G. FRITZ. 1999. Polylactide (PLA) - A new way of production. Polymer Engineering Science, 39(7):1311-1319.
- KRICHELDOF, H.R. 2001. Syntheses and application of polylactides. Chemosphere. 43:49-54.
- BLACKBURN, R.S.2005. Biodegradable and sustainable fibres. Woolhead Publishing Limited.
- SAWYER, D.J. 2003. Bioprocessing - No Longer a Field of Dreams. Macromol. Symp. 201, 271-281.
- DARTEE M., J. LUNT AND A. SHAFER. 2001. Man-Made Fiber Year Book, August:29-31.
- LUNT, J. 2004. Textiles Magazine, No:3, p:15.
- JACOBSEN, S., P. DEGEE, H.G. FRITZ., P. DUBOIS AND R. JEROME. 2000. Industrial Crops and Products, 11:265-275.
- AGRAWAL, A. K., R. BHALLA. 2003. Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews, Vol.:C43, No:4, p:479-503.
- AVİNÇ, O. 2007. Studies of the Effects of Processing Conditions and Softness on the Physical Characteristics and Performance of PLA Based Fabrics.
- SUESAT, J. 2004. Investigation of the influence of fibre Morphology on the Dyeing and Fastness Properties of Poly(Lactic Acid). PhD Thesis, UMIST, Manchester, UK.
- DORGAN, J.R. 1999. Poly (lactic acid) Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic. 3rd Annual green chemistry and engineering conference proceedings (Washington, D. C.), p:145-149.
- DORGAN, J.R. AND D. KNAUSS. 2000. Environmentally Benign Polymeric Packaging Materials from Renewable Resources. Progress Report:www.es.epa.gov. <http://www.ingefibers.com>, Erişim Tarihi: 10.08.2010. Konu: PLA lifleri ve kullanım alanları.
- AURAS, R. A., B. HARTE, S. SELKE AND R. J. HERANDEZ. 2002. WMU Barrier Coating Symposium, Michigan, USA.
- AVİNÇ, O., D. Phillips, M. Wilding, J. Bone, H. Owens. 2006. Coloration Technology. 122:157-161.
- 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, p.37-48.
- BOCCI, V., E. BORRELLI V., TRAVAGLI, I. ZANARDI. 2009. The Ozone Paradox: Ozone Is a Strong Oxidant as Well as a Medicinal Drug. Medicinal Research Reviews, 29(4):646-682.

- <http://www.ozonmar.com>, Erişim Tarihi: 10.08.2010. Konu: Ozon gazı, özellikleri ve ozonun sağlık üzerine etkileri.
- <http://www.aflon.net>, Erişim Tarihi: 10.08.2010. Konu: Tekstil terbiyesinde ozon kullanımı.
- <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/ozone/ozone.html>, Erişim Tarihi: 10.08.2010. Konu: Ozon gazı ve özellikleri.
- DURAN, K., M.İ. BAHTİYARİ, A.E. KÖRLÜ, S. PERİNÇEK, D. ÖZDEMİR. 2006. Doğal Mucize Ozon. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2:75-79.
- http://daac.gsfc.nasa.gov/upperatm/ozone_cycle.html, Erişim Tarihi: 10.08.2010. Konu: Ozon gazı oluşumu ve eldesi.
- STRICKLAND, A.F. and W.S. PERKINS. 1995. Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27(5):11-15.
- <http://www.ozonapplications.com>, Erişim Tarihi: 10.08.2010. Konu: Ozon gazı, nitelikleri ve uygulama alanları.
- NEAMTU, M., A. YEDİLER, I. SIMINICEANU, M. MACOVEANU. 2004. Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes- A Comparative Study. *Dyes and Pigments*, p.60, 61-68.
- WU, J. and T. Wang. 2001. Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor. *Wat. Res.*, 35(4):1093-1099.
- KONSOWA, A.H. 2003. Decolorization of Wastewater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor. *Desalination*, p.158, 233-240.
- ALATON, I.A., A. KORNMÜLLER, M.R. JEKEL. 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.
- EREN, H.A. ve P. ANIŞ. 2006. Tekstil Boyama Atık Sularının Ozonlama İle Renk Giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11:83-91.
- OĞUZ, E., B. KESKİNLER, Z. ÇELİK. 2005. Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor. *Dyes and Pigments*, s. 64, 101-108.
- ARSLAN, I. ve A. BALCIOĞLU. 2000. Effects of Common Reactive Dye Auxiliaries on The Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring. *Desalination*, 130:61-71.
- SEVİMLİ, M.F. ve H.Z. SARIKAYA. 2002. Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 77:842-850.
- SANDO, Y., E. NAKANO, H. ISHIDOSFIRO and K. SANDO. 1995. Method and apparatus for the pretreatment of a cloth. US Patent:5407446.
- PRABAHARAN, M. and J. VENTAKA RAO. 2001. *Coloration Technology*, 117(2):98-103.
- PRABAHARAN, M., R.C. NAYAR, N. SELVA KUMAR and J VENTAKA RAO. 2000. *JSDC*, 116(3):83-86.
- ICHIMURA, H., R. UMEHARA, T. KARAKAWA, K. OSHIMA and K. NAKASE. 2005. Animal fiber superior in shrink proofing and method for preparation thereof. US Patent:6969409.
- PRABAHARAN, M. and J. VENTAKA RAO. 2003. *Indian J. of Fibre & Tex. Res.*, 28(12):437-443.
- EREN, H. A., P. ANIŞ, A.B. GÜNAY ve Ö. DEMİRHAN. 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.

EREN, H.A., P. ANIŞ, D. YILMAZ, Ş. KİRİŞÇİ VE T. İNKAYA. 2009. Pamuğun Ağartılmasında Lakkaz, Ozon ve Hidrojen Peroksitin Kombine Kullanımı. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19(4):299-303.

SARGUNAMANI, D., N. SELVA KUMAR. 2007. Effects of Ozone Treatment on the Properties of Raw and Degummed Tassar Silk Fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 104:147-155.

LEE, M., M. S. LEE, T. WAKIDA, T. TOKUYAMA, G. INOUE, S. ISHIDA, T. ITAZU, Y. MIYAJI. 2006. Chemical Modification Nylon 6 and Polyester Fabrics by Ozone-Gas Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 100:1344-1348.

KARAKAWA, T., R. UMEHARA, H. ICHIMURA, M. OSHIMA and K. SADOKA. 2005. Treatment apparatus for chemical modification of animal fibers of continuous web form. US Patent:6964182.

THORSEN, W.J., W. WARD, H. M. MILLARD. 1979. Wool Shrinkage Control and Surface Modification by Ozone. *Journal of Applied Polymer Science*, 24:523-546.

MCKAY, G. 1984. Two-Resistance Mass Transfer Models For The Adsorption of Dyestuffs From Solutions Using Activated Carbon. *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 34(A):294-310.

ASFOUR, H.M., M.M. NASSAR, O.A. FADALI and M. S. EL-GUENDI. 1985. Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent. *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, 35(A):28-35.

BEST-PIA, A., J. A. MENDOZA-ROCA, L. ROIG-ALCOVER, A. IBORRA-CLAR, M. I. IBORRA-CLAR and M. I. ALCAINA-MIRANDA. 2002. Comparison Between Nanofiltration and Ozonation of Biologically Treated Textile Wastewater for Its Reuse in the Industry. Department of Chemical and Nuclear Engineering, Universidad Politecnica of Valencia, Valencia, Spain.

O'NEILL, C., F. R. HAWKES, D. L. HAWKES. 1999. Colour In Textile Effluents- Sources, Measurement, Discharge Consents And Simulation. *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, 74:1009-1018.

ANIŞ, P. ve H. A. EREN. 1998. Boyahane Atık Sularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi. *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31):74-79.

YONG, K., J. WU, S. ANDREWS. 2005. Heterogeneous Catalytic Ozonation of Aqueous Reactive Dye, Ozone. *Science and Engineering, International Ozone Association*, 27:257-263.

SELÇUK, H., G. EREMEKTAR, S. MERİÇ. 2006. The Effects of Pre-Ozone Oxidation on Acute Toxicity and Inert Soluble COD Fractions of a Textile Finishing Industry Wasterwater. *Journal of Hazardous Materials*, 137(B):254-260.

ALATON, I. 2007. Degradation of a Commercial Textile Biocide with Advanced Oxidation Processes and Ozone. *Journal of Environmental Management*, 82:145-154.

EREMEK TAR, G., H. SELÇUK, S. MERİÇ. 2007. Investigation of The Relation Between COD Fractions And The Toxicity in a Textile Finishing Industry Wastewater:Effect of Preozonation. *Desalination*, 211:314-320.

SONG, S., Z. HE, J. QIU, L. XU, J. CHEN. 2007. Ozone Assited Electrocoagulation For Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in Aqueous Solution: an Investigation of The Effect of Operational Parameters. *Separation and Purification Techonology*, 55:238-245.

- EREN, H. A. 2006. Afterclearing by Ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester. *Coloration Technology*, 122(6):329-333.
- EREN, H. A. 2007. Simultaneous Afterclearing and Decolorisation by Ozonation After Disperse Dyeing of Polyester. *Coloration Technology*, 123(4):224-229.
- EREN, H. A. and P. ANIŞ. 2009. Surface Trimer Removal of Polyester Fibres By Ozone Treatment. *Textile Research Journal*, 79(7):652-656.
- KISTER, G., G. CASSANAS and M. VERT. 1995. Vibrational analysis of poly(l-lactic acid). *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(4): 307-11.
- IDEM. 1998. of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s". *Polymer*, 39(2), 1998, 267-73.
- QIN, D. and R. T. KEAN. 1998. Crystallinity determination of polylactide by FT-Raman spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 52(4):488-95.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimime başladığım günden bugüne kadar büyük özveri ile beni her konuda aydınlatan ve sonunda da bu tezi bitirmemde büyük emeği olan, her konuda kendime örnek aldığım sayın danışman hocam Doç. Dr. Hüseyin Aksel Eren'e çok teşekkür ederim.

Deney kumaşlarını temin eden ve işlem görmüş kumaşların yüzey analizlerinin yapılmasını sağlayan Yrd. Doç Dr. Osman Ozan Avinç'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yürütülmesinde bana destek olan Araştırma Görevlisi Tekstil Mühendisi Ahmet Fatih Işık'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşım Dilek Öztürk, Yeliz Yalçın, Gökçe Çoşkun Üstündağ ve Mücahit Çakır'a, ayrıca yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan diğer arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim-öğrenim hayatım boyunca özverili yardımları, anlayışları ve destekleri için değerli annem Gönül Uysal'a, babam Ahmet Uysal'a, kardeşim Burcu Uysal'a ve diğer yakınlarıma çok teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması Doç. Dr. Hüseyin Aksel Eren yürütücülüğünde, 109M266 numaralı Tübitak 1001 Araştırma Projesi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Amasya Merzifon'da doğdu. İlköğrenimini Namık Kemal İlkokulu'nda , ortaöğrenimini Merzifon Atatürk İlköğretim Okulu ve lise öğrenimini Merzifon Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans öğrenimini 2008 yılında tamamladı. 2008 yılında Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimini halen sürdürmektedir.