

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA
POLİ(TRİMETİLEN TEREFTALAT) (PTT) VE
POLİ(BÜTİLEN TEREFTALAT) (PBT) LİFLERİNİN
BOYANMASI**



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA POLİ(TRİMETİLEN
TEREFTALAT) (PTT) VE POLİ(BÜTİLEN TEREFTALAT) (PBT)
LİFLERİNİN BOYANMASI**

İdil ÖZCAN

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

İdil ÖZCAN tarafından hazırlanan “SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA POLİ(TRİMETİLEN TEREFTALAT) (PTT) VE POLİ(BÜTİLEN TEREFTALAT) (PBT) LİFLERİNİN BOYANMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Aaaaaaaaaa Aaaaaaaaaa Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Başkan	:	Aaaaa. Dr. Aaaaaaaa AAAAAAAAAA 000-000-000-000 Aaaaaaaaa Üniversitesi, Aaaaaaaaaa Fakültesi, Aaaaaaaa Aaaaaaaaaa Anabilim Dalı	İmza
Üye	:	Aaaaa. Dr. Aaaaaaaa AAAAAAAAAA 000-000-000-000 Aaaaaaaaa Üniversitesi, Aaaaaaaaaa Fakültesi, Aaaaaaaa Aaaaaaaaaa Anabilim Dalı	İmza
Üye	:	Aaaaa. Dr. Aaaaaaaa AAAAAAAAAA 000-000-000-000 Aaaaaaaaa Üniversitesi, Aaaaaaaaaa Fakültesi, Aaaaaaaa Aaaaaaaaaa Anabilim Dalı	İmza
Üye	:	Aaaaa. Dr. Aaaaaaaa AAAAAAAAAA 000-000-000-000 Aaaaaaaaa Üniversitesi, Aaaaaaaaaa Fakültesi, Aaaaaaaa Aaaaaaaaaa Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
../../....

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

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

beyan ederim.

09/01/2023

İdil ÖZCAN

TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Danışman Adı-Soyadı
Tarih

Öğrencinin Adı-Soyadı
Tarih

İmza
Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile
okudum anladım yazmalı ve
imzalanmalıdır.

İmza
Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile
okudum anladım yazmalı ve
imzalanmalıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA POLİ(TRİMETİLEN TEREFTALAT) (PTT) VE POLİ(BÜTİLEN TEREFTALAT) (PBT) LİFLERİNİN BOYANMASI

İdil ÖZCAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin Aksel Eren

Bu tezde yenilikçi süperkritik karbondioksit ScCO_2 akışkan ortamında lineer aromatik polyester ailesinin ftalat grubuna mensup Poli(trimetilen tereftalat) (PTT) ile Poli(bütillen tereftalat) (PBT) liflerinin boyanması üzerine çalışılmıştır. %100 PTT ve %100 PBT ile dokunmuş kumaşlar Dispers Blue 79 ve Dianix Dry Blue XF2 boya ile konvansiyonel boyama ve sabit basınç (250 bar) farklı sıcaklık (65 °C, 70 °C, 75 °C, 85 °C, ve 95 °C) koşullarında ScCO_2 ortamında boyamalar yapılmış; yöntemler renk ölçümleri, yıkama ve sürtme haslıkları kopma mukavemet değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik karbondioksit, susuz boyama, PTT, PBT

2023, vii + 54 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DYEİNG OF POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTALATE) (PTT) AND POLY(BUTYLENE TEREPHTALATE) (PBT) FIBERS İN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE ENVIRONMENT

İdil ÖZCAN

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Textile Engineering Department

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin Aksel Eren

In this thesis, the dyeing of Poly(trimethylene terephthalate) (PTT) and Poly(butylene terephthalate) (PBT) fibers belonging to the phthalate group of the linear aromatic polyester family in an innovative supercritical carbon dioxide sc CO₂ fluid medium was studied. Fabrics woven with 100% PTT and 100% PBT conventional dyeing with Dispers Blue 79 and Dianix Dry Blue XF2 dyes and constant pressure (250 bar) at different temperature (65 °C, 70 °C, 75 °C, 85 °C, and 95 °C) conditions sc(Dyes were made in CO₂) environment; Color measurements, washing and rubbing fastnesses were compared with breaking strength values.

Key words: Supercritical Carbondioxide Medium, Waterless Dyeing, PTT, PBT

2023, vii + 54 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince iyimser tavrıyla bana hep rehber olan, cesaretlendiren bilgi birikimiyle farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan, birlikte çalışmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum hocam Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN 'e çok teşekkür ederim.

Çalışma boyunca emeğini benden hiç esirgemeyen, desteğini her zaman hissettiren hocam Doç. Dr. Semiha EREN'e çok teşekkür ederim.

Benden hiç vazgeçmeyen, bilgisiyle emeğiyle hep yanımda olan hocam Dr.Öğr.Üyesi İdil Yiğit'e çok teşekkür ederim.

Çalışma hayatım boyunca varlığını hep hissettiğim RB Karesi Holding Yönetim Kurulu Üyesi Mihriban Türkyılmaz'a çok teşekkür ederim.

İthalat Müdürü Mehmet Ali Karadeniz, Arge Departman Müdürüm Doğan Deren ve çalışma arkadaşlarım Ömer Atalay, İrem Özyurt, Gizem Bayağılı olmak üzere tüm RB Karesi ailesine çok teşekkür ederim.

Her zorlukta bana kol kanat geren emeğini hiç esirgemeyen dayım İbrahim Tokathoğlu'na çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduğunuzu biliyorum. Hiç gitmediniz benden. Sizinle hep onur duydum. Annem babam ışıklar içinde uyuyun.

İdil ÖZCAN
09/01/2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. PTT VE PBT LİFLERİNİN ÜRETİMİ, LİF ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	2
2.1 PTT Liflerinin Üretimi, Özellikleri ve Kullanım Alanları	2
2.1.1 PTT'nin genel yapısı ve sentezlenmesi	2
2.1.2 PTT'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
2.1.3 PTT'nin kullanım alanları	5
2.2 PBT Liflerinin Üretimi, Özellikleri ve Kullanım Alanları	5
2.2.1 PBT'nin genel yapısı ve sentezlenmesi	5
2.2.2 PBT'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
2.2.3 PBT'nin kullanım alanları	7
2.3. PET, PTT ve PBT Liflerinin Karşılaştırılması	7
2.4 PTT Lifleriyle İlgili Yapılan Bilimsel Çalışmalar	9
2.5 PBT Lifleriyle İlgili Yapılan Bilimsel Çalışmalar.....	12
2.6. SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAM	17
2.6.1 Süperkritik Akışkan Teknolojisiyle İlgili Bilimsel Çalışmalar	19
3.MATERYAL ve YÖNTEM	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	26
3.1.2. Kullanılan makine – teçhizat ve yardımcı malzeme listesi	26
3.2 Metod.....	29
3.2.1 Ön yıkama işlemi	29
3.2.2 Boyama işlemi	29
4 BULGULAR ve TARTIŞMA	33
4.1 Renk Ölçüm Sonuçları	34
4.2. Kopma Mukavemeti Ölçüm Sonuçları.....	39
4.3. Yıkama ve Sürtme Haslığı Ölçüm Sonuçları	44
4.3.1. Yıkama haslığı ölçüm sonuçları.....	44
4.3.2. Sürtme haslığı ölçüm sonuçları.....	45
5. SONUÇ.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrad derece
g	Gram
g/cm ³	Gram/ santimetreküp
g/l	Gram/litre
Kg	Kilogram
Kg/m ³	kilogram/metreküp
Kv	Kilovolt
mmHg	Milimetreciva
N	Newton

Kısaltmalar

%E	Boya Alım Yüzdesi
CDP	Katyonik Poliester
CRM	Raman Spektroskopisi
DMT	Dimetil tereftalat
EDP	Easy Dyeable Poliester / Kolay Boyanabilen Polyester
HFIPA	Hekzaflora İzopropanol
K/S	Renk Derinliği
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LCA	Yaşam Döngüsü Analizi
MAPE	Melaikanhidrit Aşılınmış Polietilen
MEG	Mono Etilen Glikol
MW	Mikro Dalga
PAN	Poliakrilonitril
PBT	Poli bütlen tereftelat
PET	Polietilen Tereftalat
PPT	Polipropilen Tereftalat
PTA	Tereftalik Asit
PTBT	Politrimetilenko-bütlen tereftalat
PTT	Poli trimetilen tereftalat
RAP	Rijit Amorf Faz
S	Şişme Katsayısı
SAA	Kalay-asetilasetonatın
ScCO ₂	Süperkritik karbondioksit
SOC	Kalaylı Oktoatdan
TBT	Titanyum Tetra Butilat
Tg	Camlaşma Sıcaklığı
THF	TetraHidroFuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. PTT'nin Kimyasal Formülü	2
Şekil 2.2. PBT'nin kimyasal formülü.....	6
Şekil 3.1. Rapid Xiamen Model H-12 yağ banyosu.....	27
Şekil 3.2. Süperkritik karbondioksit ortamda boyama tüpleri.....	27
Şekil 3.3. Vestel SD 200 marka derin dondurucu.....	27
Şekil 3.4. RADWAG AS 220 R2 elektronik terazileri.....	28
Şekil 3.5. Test marka yıkama haslığı test cihazı.....	28
Şekil 3.6. SHIMADZU AG-X test cihazı.....	28
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan deney planı.....	30
Şekil 3.8. PTT ve PBT liflerinden üretilmiş kumaşların konvansiyonel boyama diagramı.....	31
Şekil 3.9. scCO ₂ ortamda yapılan boyama.....	32
Şekil 4.1. Farklı sıcaklık değerlerinde scCO ₂ ortamında CI Dispers Blue79 ile boyanan PTT numunelerinin K/S değerleri.....	35
Şekil 4.2. Farklı sıcaklık değerlerinde scCO ₂ ortamında Dianix Dry Blue XF2 ile boyanan PTT numunelerinin K/S değerleri	36
Şekil 4.3. Farklı sıcaklık değerlerinde scCO ₂ ortamında CI Dispers Blue 79 ile boyanan PBT numunelerinin K/S değerleri	37
Şekil 4.4. Farklı sıcaklık değerlerinde scCO ₂ ortamında Dianix Dry Blue XF2 ile boyanan PBT numunelerinin K/S değerleri.....	38
Şekil 4.5. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği.....	39
Şekil 4.6. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği.....	40
Şekil 4.7. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği.....	40
Şekil 4.8. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği.....	41
Şekil 4.9. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği.....	42
Şekil 4.10. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği.....	42
Şekil 4.11. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği.....	43
Şekil 4.12. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği.....	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	PTT ve diğer liflerin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2.	PBT ve diğer liflerin fiziksel özellikleri	8
Çizelge2.6.1.	Süperkritik akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri.....	18
Çizelge 3.1.	Kullanılan boyarmaddeler, kimyasallar ve üretici firmalar.....	26
Çizelge 3.2.	Çalışmada kullanılan makine, teçhizat ve yardımcı malzemeler.....	26
Çizelge 3.4	Çalışmada kullanılan CO ₂ yoğunluk değerleri.....	33
Çizelge 4.1.	PTT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde CI Dispers Blue 79 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri.....	34
Çizelge 4.2.	PBT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde Dianix Dry Blue XF2 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri.....	35
Çizelge 4.3.	PBT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde CI Dispers Blue 79 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri.....	37
Çizelge 4.4.	PBT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde Dianix Dry Blue XF2 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri.....	38
Çizelge 4.5.	PTT ve PBT kumaşların farklı boyama işlemlerinden sonra yıkama haslıkları.....	44
Çizelge 4.6.	PTT ve PBT kumaşların farklı boyama işlemlerinden sonra yaş ve kuru sürtme haslıkları.....	45

1. GİRİŞ

Sentetik lif endüstrisinde en yaygın kullanılan polimerlerinden olan poliester farklı amaçlarda kullanılmak üzere lif, iplik veya kumaş şeklinde üretilebilir. Lifi sahip olduğu üstün performans özelliklerinin yanında ekonomik olması poliesteri birçok alanda önemli bir materyal haline getirmiştir. Poliester makro moleküllerinin içindeki ester bağlarının hidrolize uğrama yetenekleri yüksektir. Fakat suyun lif içine işlemesi zordur. Poliesterin asitlere karşı ve güneş ışığına dayanımının yüksek oluşu bunun yanında mukavemet, modül ve kopma uzaması değerleri açısından onu orta dereceli bir polimer yapar.

Poliester geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen; çevreye olan etkisi de düşünülmesi gereken önemli noktalardan biridir. Polimer endüstrisi fosil yakıt temelli oluşu çevreyle ve sürdürülebilirlikle ilgili tartışmalara sebep olmaktadır. Bu amaçla çeşitli çözüm yöntemleri aranmaktadır. Tam olarak bir çözüm olmasa da mevcut durumu düzeltebilmek için geri dönüştürülmüş poliester endüstrisi, mevcut ihtiyacı ortadan kaldırmaya yöneliktir. Bu noktada petrol temelli biyobozunur polimerler içinde alifatik-aromatik kopolimerler ilgi çekicidir.

Çalışmanın konusu olan PTT(Poli trimetilen tereftalat) ve PBT (Poli bütillen tereftalat) lifleri teknik nitelikleriyle özellikle son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Azalan doğal kaynaklar ve küresel ısınma gibi faktörler düşünüldüğünde sadece tekstil materyallerinin değil üretim süreçlerinin de sürdürülebilirliğe katkı sağlaması gereği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla daha az su ve enerji kullanımı olan çevre dostu prosesler tercih edilmelidir.

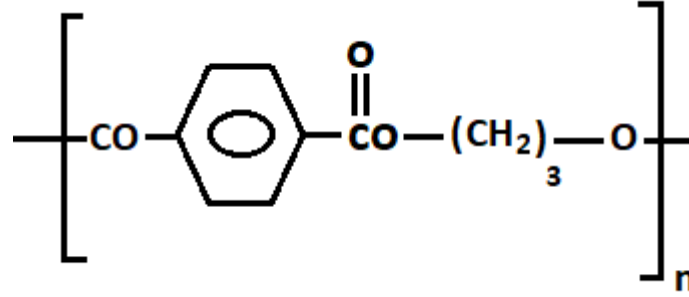
Su kullanımını ortadan kaldıran süperkritik karbondioksit ($scCO_2$) ortamında boyama tercih edilebilir proseslerden biridir. Bu tez çalışmasında; PET(Poli etilen tereftalat)'e göre gerek mekanik gerek boyama kolaylığı açısından ön plana çıkan PTT ve PBT liflerinden dokunmuş kumaşlar $scCO_2$ ortamında boyanmış ve sonuçlar konvansiyonel boyanmış numuneler ile karşılaştırılmıştır.

2. PTT VE PBT LİFLERİNİN ÜRETİMİ, LİF ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

2.1 PTT Liflerinin Üretimi, Özellikleri ve Kullanım Alanları

2.1.1 PTT'nin genel yapısı ve sentezlenmesi

PTT diğer bir ismiyle PPT poli(propilen tereftalat), saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) veya dimetil tereftalat (DMT) ile lineer 1,3-propan diol (PDO) ya da 1-2 propandiol 'un polikondenzasyon reaksiyonu sonucu üretilen, molekül ağırlığı 206 (g/mol) olan polimerdir. PTT kısaltması PPT kısaltmasından çok daha fazla kullanılır. (Deopuno vd.,2008; Thiele,2002; Yıldırım vd.,2012).



Şekil 2.1. PTT'nin Kimyasal Formülü (Yıldırım vd.,2012;Brown vd.,2011)

Polimer sentezinin ilk adımında DMT veya TPA'nın PDO ile reaksiyonu gerçekleşir. PDO'nun tekrar eden birimi sayısı 1 ile 6 arasında olacak şekilde oligomer oluşturmaktadır. Bu oluşum için katalizör gerekir. En yaygın katalizör Titanyum Tetra Butilat (TBT) gibi titanyum alkosilatlarıdır. İlk adımda oluşan oligomerler ikinci reaksiyon adımı boyunca tekrar eden birim sayısı $n=60-100$ olacak şekilde polikondenzasyon işlemi gerçekleşir. (Brown vd.,2011).

İlk adımda kullanılan katalizör polikondenzasyon işlemi içinde hızlandırıcıdır. Yapılan çalışmalarda PTT'nin sentezinde Kalay-asetilasetonatın (SAA) katalizör olarak kullanılmış, TBT ve kalaylı oktoatdan(SOC) daha yüksek etkinlik göstermiştir (Yıldırım vd.,2012; Thiele,2002).

PTT, PDO ve DMT nin reaksiyonu ile çinko asetat dehidrat katalizörlüğünde 180 °C-200 °C’de sentezlenir. Ardından sıcaklık 265 °C ye yükseltilerek 0,03 mm Hg vakum altında eriyik polerize edilir (Deopuno vd.,2008).

PDO nun düşük reaktifliğinden dolayı kalay veya titanyum gibi daha aktif katalistlere ihtiyaç vardır. Hem ön yoğunlaşma hemde polikondenizasyon sırasında akrolein, alil alkol, dipropil glikol ve siklik dimer gibi istenmeyen yan ürünler ortaya çıkar (Jia vd.,2007). Özellikle akroleinin akciğeri tahriş edici bir özelliği vardır. ABD İş Güvenliği ve Sağlık kurumu Endüstriyel Hijyen Kılavuzlarında akroleine 8 saatlik maruz kalma sınırı 0,1 ppm iken, 15 dakikalık maruz kalma sınırı 0,3 ppm’dir. Nem seviyesi 30 ppm’den az olacak şekilde kurutulmuştur. Diğer taraftan eriyik işleme sırasında hidrolitik bozunma meydana gelmiştir.Kurutulmuş polimerin 250 °C-270 °C de suyu uzaklaştırılır (Deopuno vd.,2008).

2.1.2 PTT’nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Termoplastik lineer aromatik poliester ailesinin ftalatlar grubundaki PTT lifi yüksek bir kristaliteye sahiptir. Üç eksenli yapıda c eksenini boyunca gauche etkisi söz konusudur. Ac ve bc düzlemlerinde zikzak görüntüsü vardır. Bu zik zak yapıda polimerin yay gibi spiral bir form kazanmasına sebep olur. Polimerin bu formu fiziksel özellikleri etkiler ve başta elastikiyet olmak üzere boyutsal stabilite eğilme direnci gibi özellikleri olumlu yönde etkiler. Bu olumlu özellikler polimeri dış etkilere karşı dirençli kılar. PTT gerilim dayanımı (stress recovery) naylonla benzer özellik gösterir. Bu özelliğinden dolayı PTT tekstil uygulamaları için mükemmel bir aday olmuştur (Özkan,2019; Thiele,2002). PTT molekülleri %120 uzandığında %100 geri dönüş sağlamaktadır. Bu yapının spirel bir formda olmasıyla açıklanabilir (McIntyre,2004).

Çekme esnekliği geri kazanımı bakımından en güçlü lif PTT iken onu sırasıyla PBT ve PET izler. PTT nin kristal yapısı ve elastiyet özelliklerinin yanında lekelenmelere (kahve, hardal, kırmızı asit boyalar ve diğer lekeler) karşı dirençlidir ve kolay yıkanabilmektedir. Statik elektriklenmesi düşüktür ve yumuşak bir tuşeye sahiptir. PTT lifi alkalilere karşı dirençli asitlere karşı dirençsizdir (Yıldırım vd.,2012).

Boyanma özelliklerini etkileyen en önemli unsurlardan biri de amorf ve kristalin bölgelerin varlığıdır. Birçok polimer kristalin ve amorf bölgeleri içeren iki fazlı kristal model ile tanımlanabilse de PTT lifi için bu tanım yetersiz kalacaktır. PTT polimerinde kristalin ve amorf katmanlarının arasında üçüncü bir faz olan “ rijit amorf faz” (RAP) varlığı söz konusudur. RAP formasyonu camlaşma ve kristalleşme sıcaklığını da etkiler. İnterfaz kalınlığı ve rijit amorf bölgelerin artmasıyla camlaşma sıcaklığı da artar. Kristalleşme sıcaklığı arttıkça PTT’nin sahip olduğu RAP da artacaktır (Yıldırım vd.,2012; Deopuno vd.,2008).

PTT polimerlerinin cips formu PTT’nin sahip olduğu kristalizasyon oranı sebebiyle yüksek derecede kristalli yapıya sahip olmasını sağlar ve bu durum polimerin klasik poliester çözücülerinde çözünmesine engel olur (Yıldırım vd.,2012).

PTT’nin hızlı kristalleşen doğası gereği amorf PET’i çözebilen çözücülerde kolaylıkla çözünmez. Ancak PTT hekzaflora izopropanol (HFIPA) yada (1:1) trifloura asetik asit ve diklorometan karışımı içinde oda sıcaklığında kolayca çözünebilir (Deopuno vd.,2008; Yıldırım vd.,2012).

PTT’nin kristal yapısı camlaşma ve erime sıcaklıklarını da etkilemektedir. PTT’nin erime sıcaklığı 207 °C – 238 °C arasındayken camlaşma sıcaklığı 45 °C – 75 °C arasında değişmektedir (Deopuno vd.,2008).

Çizelge 2.1 PTT ve diğer liflerin fiziksel özellikleri (Yıldırım vd.,2012)

Fiziksel Özellikleri	PTT	PET	PBT	Nylon 6,6	Nylon 6
Yoğunluk (g/cm ³)	1,35	1,4	1,34	1,14	1,14
Camlaşma Sıcaklığı (°C)	45-75	80	25	50-90	50
Erime Sıcaklığı (°C)	225	265	228	265	230

Optik özellikler bakımından PTT, PET’e benzer özellikler gösterir. Her ikisinde yüksek kırılma indisine sahiptir. PTT liflerinin kırılma indisi boyuna 1,626 ve dikine 1,566 olarak ölçülmüş olup, literatürde 1,515 ve nano PTT için 1,638 dir. Yüksek kırılma indisi canlı renklerin elde edilmesi noktasında sorun oluşturmaktadır (Özkan,2019).

PTT kristal yapısı ve açık moleküler yapısı sayesinde kolay boyanabilme özelliğine sahiptir. Karier kullanmaya gerek olmadan, atmosferik koşullarda kaynama sıcaklığında boyanabilmektedir. Basınçlı boyama koşullarında boyanan PTT farklı tonlarda renk oluşturma yeteneğine sahiptir (Yıldırım vd.,2012).

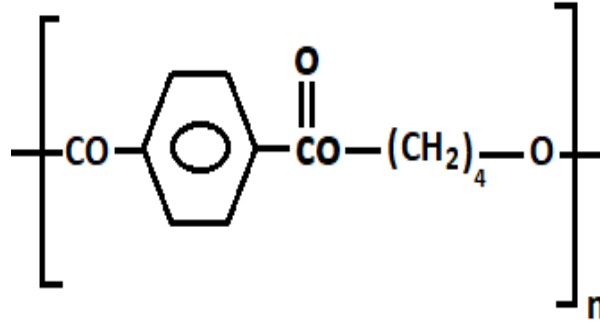
2.1.3 PTT'nin kullanım alanları

PTT halıları yürüme testi deneylerinde esneklik özelliği bakımından naylona eşdeğer bir özellik gösterir. Bunun yanında esneklik özelliği bakımından hem PET hem polipropilenden daha yüksek özellik gösterir. Çünkü PTT'nin uzun ekseninin yay gibi kristal yapısı vardır ve statik yükü 3.5 Kv'dan düşüktür. PTT, kahve, hardal, kırmızı asit boya ve diğer lekelerle dayanıklıdır. Esneklik özelliği, lekeye dayanımı, günlük konfor sağlayıcı unsurlardan olabilmektedir. Günlük giysilerde, mayolarda, yumuşak korselerde, iş giysilerinde sıcak tutan çoraplarda, dış giyimde polar ceketlerde, fermuarlarda, raket parçalarında, müzik yayı kılıfında, peynir paketlerinde, manyetik kayıt disklerinde, kanca ve halka elemanlarında, elektrik konnektörlerinde, esnek transparan filmlerde kullanıldığı gibi PTT monofilament kumaş formunda kağıt yapımında, otomotiv ve ev döşemelerinde, şemsiye kumaşı yapımında da kullanılır. (Yıldırım vd.,2012; Deopuno vd.,2008; Thiele U. K. 2002).

2.2 PBT Liflerinin Üretimi, Özellikleri ve Kullanım Alanları

2.2.1 PBT'nin genel yapısı ve sentezlenmesi

Molekül ağırlığı 220 (g/mol) olan poli(bütillen tereftalat) (PBT), dimetil tereftalat (DMT) veya saflaştırılmış tereftalik asit (TPA) ile 1,4-bütandiol (BDO)'un polikondenzasyon reaksiyonları ile üretilmektedir (Deopuno vd.,2008).



Şekil 2.2. PBT'nin kimyasal formülü (Yıldırım vd., 2012)

PBT üretiminde THF(TetraHidroFuran),BDO'nun tersinmez asit katalizli dehidrasyonu ile yan ürün olarak oluşmaktadır. THF, DMT yoluyla 6 mol üretilirken, TPA yoluyla 13 mol üretilir. THF oluşumu TPA ve BDO'ya %2-8 oranında su eklenmesiyle azalır. Aynı zamanda TPA tükenmeden polimerizasyonun gerçekleşmesiyle, titanyum ve kalay yada titanyum katalizörünün kullanımıyla, TPA'nın yavaş yavaş eklenmesiyle veya polimerizasyonun ilerleyen aşamalarında bir miktar BDO eklenmesiyle THF oluşumu azalır (Deopuno vd.,2008).

2.2.2 PBT'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Termoplastik poliestерlerin lineer aromatik poliestер ailesinin ftalatlar grubundaki PBT lifi kristal yapısı değişebilen α - ve β - gibi iki form içermektedir. Her iki form da üç eksenlidir. PBT germe-çekme işleminden sonra β - formuna dönüşür. α - ve β - formlarının birim hacimleri sırasıyla 0,261 ve 0,267 nm³ tür. PBT lifi esneme ve elastiki geri dönme özellikleri bakımından PET'ten daha iyi özelliktedir. Amorf PBT yoğunluğu 1.265-1.268 gr/cm³ ve kristalin yoğunluğu 1.395 gr/cm³. PBT'nin erime 225 °C ve camlaşma sıcaklığı 25 °C dir (Yıldırım vd., 2012; McIntyre,2004).

PBT de PTT gibi triklirik kristal yapıya sahiptir. PBT'nin kristalleşme hızı sırasıyla PTT ve PET'den yüksektir. Bunun yanında PBT'nin Poliamide (nylon 6)'a göre hızlı kristalleşebilme yeteneği, liflerin çözücülere direnci ve mekanik özellikleriyle erime noktaları bakımından benzerlik göstermektedir (McIntyre,2004).

PBT nem absorpsiyonu naylondan daha azdır ve 24 saat sonra su absorpsiyonu %0,1 den azdır. Fakat PBT su/sulu çözeltilerinde 52 °C nin üstünde kullanımı önerilmez. PBT deterjanlara zayıf asitlere bazlara alifatic hidrokarbonlara, florlu hidrokarbonlara alkollere ketonlara, MEG'e, karbon tetra klorid'e ortam sıcaklığındaki sıvı ve katı yağlara karşı dirençlidir (Deopuno vd.,2008).

PBT, iyi solvent direnci, yüksek ısı direnci, iyi uzama, yüksek mukavemet ve modül, mükemmel elektriksel özellikler yüksek parlaklık, doğal kayganlık ve aşınma mukavemeti özellikleri iyidir (Thiele, 2002).

PBT naylondan daha fazla lekelenmeye direnç gösterir. Pigment kullanılarak renklendirilebilir. PBT'nin naylona göre çözünen boyayla boyanması zordur (Deopuno vd.,2008).

2.2.3 PBT'nin kullanım alanları

PBT lifinin tekstil uygulamalarında kullanabilirliği onun elastikiyeti ve boyama özelliğinin geliştirilebilirliği ile ilgilidir. PBT elyaflarından, spor giyimde iç giyimde ve çorap ta kullanılır. Kloru karşı dirençli yapısı yüksek mukavemet ve stabiliteden dolayı mayoda kullanılmıştır. Yüksek elastikiyet, havın geri dönme kapasitesi, ıslak şartlara dayanımından dolayı halı ipliği olarak da kullanılır. PBT nin kristalleşme oranı, esnekliği, çekme mukavemeti boyutsal kararlılığından dolayı PBT mühendislik plastiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. PBT tekstil uygulamaları dışında diş fırçası kılları, hırdavat kumaşları, kalem, varil ağır hizmet tipi fermuarlar, saç kurutma makinesi, cep hesap makineleri, ütü, ekmek kızartma makinesi ve mutfak mikseri bıçaklarında da kullanılmaktadır (Yıldırım vd., 2012).

2.3. PET, PTT ve PBT Liflerinin Karşılaştırılması

Çizelge 2.2. PBT ve diğer liflerin fiziksel özellikleri (Yıldırım vd., 2012)

Flament Özellikleri	PBT	PET	PTT	PA 6.6	PA6
Mukavemet	✓	✓✓	✓	✓✓	✓✓
Boyutsal Stabilité/Çekme	✓	✓✓	✓	✓✓	✓✓
Kıvrımlılık	✓✓	✓	✓✓	✓	✓
Elastikiyet,Yaş	✓✓	✓	✓✓	✓	✓
Elastiki Geri Dönme	✓✓	✓	✓✓	✓	✓
Elastikiyet,Kuru	✓✓	✓	✓✓	✓	✓
Boyanabilirlik	✓✓	✓	✓✓	✓✓	✓✓
Klor Dayanımı	✓✓	✓	✓✓	✓	✓
Isıl İşlenebilirlik	-	✓✓	✓✓	✓	✓
Sıcak Alkalilere Karşı Dayanım	-	✓✓	✓✓	✓✓	✓
✓✓ iyi/güçlü; ✓ vasat ; - kötü/zayıf					

PBT, PTT ve PET termoplastiklerin lineer aromatik poliester ailesinin flalat grubundadır. Polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapıları birbirinden farklıdır. Polimerizasyon iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada diol ile dikarboksilik asitin esterleşme reaksiyonu gerçekleşirken sonraki aşamada ise uzun molekül zincirli polimerizasyon oluşur. Her bir flalat birimleri arasında PET’de 2, PTT’de 3 ve PBT’de 4 birim metilen vardır. Bu birimlerde polimerin fiziksel kimyasal özelliklerini etkiler. Tek sayılı metilen gruplarının kristalizasyonunun zor olduğu bilgisine karşın PTT yapısında bulunan 3 metilen grubuyla PET’den daha hızlı PBT’den daha yavaş kristalize olur (Zhang,2003).

PTT lifinin ac ve bc düzlemlerinde zikzak görüntüsünün oluşu ve c eksen boyunca gaunche etkisinin oluşundan dolayı PTT nin elastiki geri dönme özelliği en iyidir. PBT lifinin kristal yapısının değişen bir formda olmasından, lifin esneme ve elastiki geri dönme özellikleri sebebiyle PET’den daha iyidir. PET’e ve PBT’e göre PTT flament olarak yumuşak bir tutuma sahiptir. Bu sebeple PTT flamentinin kopma uzama değeri daha düşüktür (Özkan,2019; Thiele,2002; Yıldırım vd.,2012).

2.4 PTT Lifleriyle İlgili Yapılan Bilimsel Çalışmalar

Kim ve arkadaşlarının 2004'de yaptıkları çalışmada EDP (Easy Dyeable Poliester/ kolay boyanabilen polyester) ve PTT boyanabilirlik, standard afinite, entalpi, entropi değişimi, difüzyon katsayısı gibi verilerle termodinamik ve kinetik açıdan incelenmiş, sonuçlar PET ile karşılaştırılmıştır. Öncelikle üç poliester numunesi nonyonik yüzeyaktif madde kullanılarak 60 °C'de pişme yapıp, ardından yıkanıp açık havada kurutulmuştur. Üç farklı lif çeşidi, dört farklı sıcaklıkta farklı miktardaki boya ile boyanmıştır. Boya olarak Dispers Violet kullanılmıştır. Numuneler soğuk asetonla yıkanmıştır. Spektrofotometre kullanılarak adsorbsiyon dereceleri hesaplanmıştır. EDP ve PTT'nin standart afinitesi PET'den yüksektir. Boya banyosundaki boyanın life taşınma eğilimi PET'e göre EDP ve PTT'nin daha yüksektir. Boyanın taşınma eğiliminin lifin esnekliğiyle de ilgisi vardır. EDP ve PTT liflerinin PET'e göre daha esnek oluşu boyanın daha kolay difüzyon olmasını sağlar. Bu sebeple de EDP ve PTT nin boyama hızı PET'e göre daha yüksektir. Difüzyon katsayısı da sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklık arttıkça difüzyon katsayısı da artar. Çalışmada farklı sıcaklıklarda çalışılmış ve her sıcaklıkta PTT'nin difüzyon katsayısının en yüksek olduğu onu da sırasıyla EDP ve PET'in izlediği anlaşılmıştır (Kim vd.,2005).

Ovejero ve arkadaşlarının 2007 de yaptığı çalışmada PTT lifinin boyama kinetiği azoboyar maddeyle (Dispers Red 82) incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça boyama hızı artmış ve 80 °C'nin üstünde kabul edilebilir bir seviyeye ulaşmıştır. Boyama hızını ölçmek ve karşılaştırmak için üç kinetik model seçilmiş, sonuçları modellere uydurmak için doğrusal regresyon yöntemi kullanılmıştır. Difüzyon katsayıları ve difüzyon enerjileri hesaplanmıştır. Boyama öncesi elyaflar nonyonik detarjanla 40 °C'de 30 dakika yıkanmıştır. Monoazo boyarmaddeyle boyama farklı sıcaklıkta (60 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C) yapılmış, sıcaklığın artmasıyla hız sabiti de artmıştır. Kinetik modelde tanımlanan n katsayısı sıcaklıkla artmış, boya molekülünün polimerin içine girmesi kolaylaşmıştır (Ovejero vd.,2007).

Wagn ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada ilk defa untrasonik güçle PTT kumaşı dispers boyayla boyanmıştır. Untrasonik gücün lif yapısı ve boyama üzerine etkisi incelenmiştir. Untrasonik güç arttıkça PTT yüzeyindeki büyük oligomerler parçalanmış

ve boya banyosundaki boya parçacıklarının boyutunun azaldığı görülmüştür. Özellikle 60 °C'nin üstünde untrason kullanılarak yapılan boyamada kumaştaki boyama değeri untrason kullanılmadan yapılan değerden daha yüksektir. Boyama üzerinde artan zaman, sıcaklık, untrasonik gücün lifin şişmesinde etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Dispers Red Fb deiyonize suda çözünmüş, farklı derişimlerde ve farklı sıcaklıklarda boyanmıştır. PTT lifinin untrasonlu ve untrasonsuz SEM görüntüleri incelenmiştir. Untrasonlu işlemlerden sonra untrasonun kavitasyonu büyük molekülleri parçaladığı için oligomerlerin lif üzerinden temizlendiği anlaşılmıştır. 65 °C'de 60 dakika işleminden geçmiş untrasonlu ve untrasonsuz numunelerin XRD pikleri incelenmiştir. XRD pikleri PTT lifinin kristalitesini göstermektedir. Untrason işleminden geçmiş olan PTT'nin kristalitesi untrason işleminden geçmemiş olan PTT'den daha düşüktür. Untrason işlemi lif yüzeyindeki oligomerleri parçalamış, amorf alanlar genişmiş ve oluşmuş mikrokristaller görünür biçimde parçalanmış böylece boya life daha kolay nifuz etmiştir. Dispers boya sulu çözelti içinde agrega oluşturma eğilimindedir. Dispers boyanın dispersiyon içinde parçacık boyutunu indirgerken, untrasonik enerji boya agregalarının ayrışmasına da sebep olmuştur. Untrason enerjisiyle muamele edilmiş boyanın parçacık boyutu düşmüş, büyük parçacıklar azalmış, boya parçacık boyutunun azalmasıyla PTT lifleri üzerinde boya alımı da artmıştır. 60 dk işleminden geçmiş liflerin untrasonlu ve untrasonsuz hallederki K/S değerleri incelenmiştir. Sıcaklık artıkça K/S değeri artmış bu artış untrasonlu işlemde daha yüksek bulunmuştur. Untrasonlu işlemde parçacık boyutu azalırken sıcaklık yükseldikçe boya su içinde daha kolay çözünmüş bu durumda K/S değerini artırmıştır (Wang vd.,2010) .

Abadi ve arkadaşları 2021'te yaptıkları çalışmada untrasonun PTT lifinin boyaması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada Dispers Red 60 kullanılmış, untrasonik işleminden geçirilmiş. Untrasonik etki parçacık boyutunu azaltmış boyamaya olumlu bir katkı sunarken en küçük parçacık boyutuna 45 °C'de 20 dakikada ulaşılmıştır. Untrasonik etkiyle maximum boyama verimi 80 °C'de 120 dakikada pH 6 da elde edilmiştir (Abadi vd.,2021).

Jang ve arkadaşlarının 2009'da yaptıkları çalışmada PTT lifinin dispergatörsüz boyayla boyanması başarılı olmuştur. PTT lifinin renk verimi üzerinde pH ın yanı sıra boyama

sıcaklığının da önemi vardır. Çalışmada optimum sonuçlar pH 5-6 arasında ve 110 °C’de alınmıştır. Boyanmış numunelerin haslıkları iyi çıkmıştır. Boya atık sularında geçici çözünebilen boyalarla yaygın kullanılan boyalar incelenmiş, geçici olarak çözünebilen dispers boyaların KOİ değerinin daha düşük olduğu, bu sebeple disperstansız boyaların çevre açısından daha olumlu olduğu anlaşılmıştır. Geçici çözünebilen boyalarda bulunan β -Sülfatoetilsülfonil içeren grup çözünmeyen vinilsülfon formuna dönüşmüş ve lifte çözünmeyen formdaki boya lifi boyamıştır. Geçici çözünen boya ile yaygın kullanılan boyaların boyama öncesi ve boyama sonrası KOİ değerleri karşılaştırılmış, her iki boya çeşidinde de boyama öncesinde boyaların KOİ değeri boyama sonrasındaki boyaların KOİ değerinden yüksektir. Her iki koşuldada geçici çözünebilen boyaların ticari boyalara göre KOİ değerinin daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Ticari boyalarda dispergatör vardır ve boya dispersiyonunu stabilize etmek için kullanılır. Lif tarafından absorbe olmayan dispergatör çözünmeden atılır ve KOİ değerini artırır (Jang vd.,2009).

Yıldırım ve arkadaşları 2004 yılında yapılan çalışmada PTT lifinin boyama davranışları araştırılmıştır. PTT kumaşlarında 60 °C’nin altında boyarmadde alımı düşüktür, 80 °C’nin üstünde boya alımı artmıştır.100 °C’de 20 dakika sürede banyodan boyarmaddenin % 90’ından fazlası life çekilmiştir. En uygun sıcaklık değeri 95 °C gerçekleşmiştir. Düşük camlaşma sıcaklığından dolayı boya banyosu 50 °C’ye kadar soğutulmalıdır. Kumaşlar hemen soğutulursa PTT lifleri esneklik özelliklerini kaybedebilecekleri belirtilmiştir (Yıldırım vd.,2012).

Avinç ve diğerleri (2015), %100 PTT liflerine mikro dalga (MW) enerjisiyle C.I. Disperse Red 167 (büyük molekül) ve Disperse Red 65 (küçük molekül) boyarmaddeleri kullanılarak, %2 boyarmadde konsantrasyonuyla 1:50 flotte oranında boyama işlemi yapılmıştır. Kumaşlar, 720 watt ve 900 watt mikrodalga güçlerinde, flottelerin tükenmesinden ötürü farklı sürelerde boyanmıştır. Boyama işleminden sonra redüktif yıkama yapılmıştır. MW’da güç arttıkça K/S değerleri de artmıştır (Avinç vd.,2015).

Gemmeke ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada PTT ve PBT lifleri kullanılarak kompozit üretimi yapılmıştır. Kompozitler rejenere selülöz elyafları ve cam

elyaflarının içerikleri birlikte dönen bir çift vidalı ekstruderle üretilmiştir. Melaik anhidrit aşılanmış polietilen (MAPE) mekanik özellikleri iyileştirmek için katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Mekanik özellikleri karakterize etmek için çekme ve charpy darbe testleri yapılmıştır. Morfolojiyi değerlendirmek için dinamik görüntü analizi ve SEM incelenmiştir. Selülozik elyaf takviyeli PBT ve PTT lifleri cam elyaf takviyeli muadillerine kıyasla daha yüksek darbe dayanımına sahiptir. En yüksek etkiye selülozik elyaf takviyeli kompozitlere MAPE'in eklenmesiyle ulaşılmıştır (Gemmeke vd.,2019) .

2.5 PBT Lifleriyle İlgili Yapılan Bilimsel Çalışmalar

Shukla ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları çalışmada PET ve PBT liflerinin nem alma boyama yetenekleri karşılaştırılmıştır. Öncelikle farklı çözücülerle (Benzil alkol, Klorobenzen,1,4-Dioxane, Dimetil Formamide, Dimetil Sülfoksit) işleminden geçirilmiştir. Çözücülerin lif üzerindeki etkisini araştırmak için şişme katsayısı (S) hesaplanmıştır. İki lif arasında belirgin farklılıklar olduğu anlaşılmıştır. Çözücülerin PET'e etkisi PBT'e göre daha fazladır. Bu yapısal etkinin sebebi PBT'nin PET'den iki metilen grubunu daha fazla barındırmasından kaynaklanmaktadır. Bu metilen grubu zincirin kıvrılmasına sebep olmuştur. PBT'nin kristalin bölgesi PET'e göre daha az düzenlidir. Bu sebeple boyama ve solvent etkisi PET'de daha belirgin olmuştur ve PET'in PBT'ye göre şişmesinin daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Şişme sırasında zincirler arasındaki mesafeler artmış ve kohezyon kuvvetinin bozulmasına sebep olmuştur. Çalışmada nem alma ve şişme arasında bir ilişki kurulmuştur. Nem alma ve şişme arasında doğrusal bir korelasyon olduğu anlaşılmıştır. PET lifleri farklı boylarla (Blue 56, Orange 25 ve Violet 26) %1 lik dispergatör kullanılarak 60 °C'e çıkılmış ardından kaynama noktasına kadar yükseltilmiş bir saat kaynama sıcaklığında kalmıştır. PBT lifleri 80 °C'de boyanmıştır. Boyanmış örnekler sonrasında 2g/l hidrosülfid ve 2 g/l sodyum hidroksit çözeltisiyle 65 °C-70 °C'de 15 dk redüktif yıkama yapılmıştır. Ardından 2 g/l nonyonik deterjanla yıkanmıştır. PET'de şişme PBT'ye nazaran daha belirgin olmuş, PET'deki boya alımındaki artış PBT'ye göre daha fazla olduğu anlaşılmıştır (Shukla vd.,1997).

Shukla ve arkadaşları 1999 yılında yapılan diğer çalışmada farklı sürelerde ve sıcaklıkta sulu sodyum hidroksitle işleminden geçirilen PET ve PBT deki ağırlık kayıpları

karşılaştırılmıştır. PET'deki ağırlık kaybının daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça ağırlık kaybıda artmıştır (Shukla vd.,1999).

Zhao ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları çalışmada PBT liflerinin boyama prosesinin standartlaştırılması amaçlanmıştır. PBT lifinin termal ve yapısal özellikleri araştırılmış ve boyama prosesi tasarlanmıştır. Dispers Red 167 boyasıyla (%2,3,4 ve 5) ph 5.0 olacak şekilde farklı sıcaklıklarda (100 °C, 110 °C, 120 °C ve 130 °C) boyamalar yapılmıştır. Boyama sonrası PBT lifleri sodyum hidrosülfid ve hidrojen peroksitle 20 dakika 80 °C'de işlemde geçirilmiştir. Sonra durulanmış ve oda şartlarında kurutulmuştur. Çalışmada renk derinliği (K/S), boya alım yüzdesi (%E) tanımlanmıştır. Boya miktarının artması renk gücünü etkili bir şekilde artırmış, farklı derişimlerdeki boyalarda boya alımlarında farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Sıcaklığın boyamaya etkisi incelenmiştir. PBT lifinin camlaşma sıcaklığı aşıldığında gözenekleri açılmış, boya moleküllerinin lif içine difüzyonu gerçekleşmiştir. 80 °C'nin üstünde K/S değerleri artmıştır. Boyama sıcaklığının artışıyla PBT moleküllerinin zincirlerin esnekliğinin gelişimine sebep olmuştur. Lifin termal analiz eğrileri incelenmiştir. Boyasız PBT lifi ile %5 lik boyayla boyanan life doğru piklerde artış görülmüştür. Bu artışın sebebi dağılan boyanın PBT matriksi içinde heterojen bir çekirdekleşme yaptığı ile ilişkilendirilmiştir. Soğuma adımı yapılan analizde farklı derişimlerdeki boyayla boyanmış PBT lifinin kristallenme davranışı incelenmiştir. Yapılan analizde soğuma adımı farklı derişimlerdeki boyayla boyanmış PBT liflerinin kristallenme davranışları incelenmiştir. İnceleme sonucunda boyanmış numunenin pik sıcaklığının boyasız numuneye göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır (Zhao vd.,2020).

Son ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada dispers boya çekirme yöntemi kullanılarak PBT'nin boyama yeteneği incelenip PET ile karşılaştırılmıştır. PBT ve PET monofilamentleri farklı sıcaklıklarda (80 °C, 100 °C, 120 °C ve 130 °C) 20 dk çekirme yöntemiyle boyanmıştır. Boyanmış numuneler spektrofotometre ile ölçülmüş ve K/ S değerleri hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıkta PBT nin K/S değeri PET'den düşük olduğu anlaşılmıştır. Boyalı PBT'nin renk derinliği PET'den daha düşük sıcaklıkta dengelenmiştir. PBT'nin ana zincirinin esnekliğinden dolayı daha düşük sıcaklıkta boya moleküllerinin PBT'ye difüzyonu PET'den daha fazla olmuştur (Son vd.,2009).

Öner ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada hem mikrodalga hemde konvansiyonel yöntemle PBT lifi y yüksek haslıklı boya grubuyla (Disperse Red 177, Disperse Yellow 160 ve Disperse Blue 79) ve otomotiv tekstil boyalarıyla (CI Disperse Yellow 42, CI Disperse Red 91 ve CI Disperse Blue 54) boyanmıştır. Boyanmış numuneler üzerinde renk haslıkları ve çekme özellikleri incelenmiş ve birbiriyle karşılaştırılmıştır. Redüktif yıkamada sodyum ditiyonit, nonyonik yüzey aktif madde ve sodyum karbonat kullanılmıştır. Kumaşların çekme mukavemeti ve uzama değerleri benzerlik göstermiştir. Boyanmış kumaştaki mukavemet kayıpları boyanmamış liflere nazaran ihmal edilebilir düzeyde olduğu anlaşılmıştır. Mikro dalga yöntemiyle boyamanın, konvansiyonel boyamaya göre K/S değeri daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Mikrodalga ve konvansiyonel boyamalar sırasıyla 8 dakika ve 88 dakika sürmüştür. Geleneksel ısıtmaya kıyasla mikrodalga boyamada süreler büyük ölçüde azalmıştır. Bunun sonucunda büyük ölçüde zaman ve enerji tasarrufu mümkün olmuştur. Mikrodalga boyamanın hacimsel oluşu ve hacimsel ısıtmada malzemelerin mikrodalga enerjisini doğrudan emebilmesi ve ısıya dönüştürebilmesinden dolayı; proses hızlı, kontrollü, seçici ve homojen ısıtma gibi avantajlar sağlamıştır. Bu tekniğin enerji ve zaman tasarrufu aynı zamanda maliyet etkinliği göz önüne alındığında tekstil boyamalarında mikrodalga ısıtma ve ısıtma gelecek vaad etmektedir (Öner vd.,2012).

Lee ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada CDP (katyonik poliester) ve PBT liflerini ozon gazıyla iki farklı koşulda (10 dk, 20 °C Atmosferik basınç altında / 10 dk 20 °C 0,1MPa) işleminden geçirilmiş, yapısal değişimleri incelenmiştir. İnceleme geniş tarama analiziyle yapılmıştır. Ozon gazıyla işleminden geçmiş ve geçmemiş numuneler karşılaştırıldığında – CO – COO- bağlarında artış görülmüştür. Bu artış ozon gazıyla işleminden geçtikten sonra CDP ve PBT liflerinin polimer yüzeyinin okside olduğunun bir göstergesi olmuştur. Bu değişim boyama ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Ftır analizindeki pik değişimleri izlenmiştir. Ester bağ oluşumları ve (C-H) bükme titreşimlerinin ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Ozon gazıyla işlem sonrasında α formu kristallerinin oranı artmıştır. Ozon gazıyla işleminden geçen lifler Basic Red 46 ve Dispers Blue 56 ile boyanmıştır. Her iki lifte de ozonla işleminden geçmemiş örneklerine göre boya alımı artmıştır. Bu artış katyonik boyada daha fazla olmuştur. Bu ozonla işleminden geçen liflerde –COO- nun artması ve katyonik boyanın bağlanacak yer bulmasıyla

ilişkilendirilmiştir. Ozon gazıyla işlemde geçen liflerde yapı gevşemiş ve boyama hızının artışına katkıda bulunmuştur. Ozon gazıyla işlemde geçen liflerde nem geri kazanımı ve su emilimi incelenmiş, CDP lifi için su emilimi neredeyse hiç değişmezken PBT lifinde hem nem geri kazanımı hem de su emilimi artmıştır (Lee vd.,2007).

Hawkyard ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada PBT sahip olduğu düşük camlaşma sıcaklığı (T_g) sayesinde atmosferik kaynama sıcaklığında keriyere ihtiyaç duyulmadan lif, iplik ve kumaş formunda dispers boyarmaddelerle rahatlıkla boyanabilmiştir. Bu özelliği sayesinde PBT keriyersiz boyanabilen poliestere lifi olarak adlandırılmaktadır (Hawkyard vd.,2004).

Yolaçan'ın 2006 yılında yaptığı çalışmada poliakrilonitril (PAN), PET, PBT iplikleri ve bu ipliklerin karışımları (PAN/PBT karışım iplikleri) boyanmıştır. Çalışmada PBT lifi farklı boyarmaddelerle (Dispers Red 167, Dispers Orange 30, Dispers Blue 73) farklı boyama yöntemleriyle (Yüksek Sıcaklık, Atmosferik Boyama, Keriyer içeren atmosferik boyama, Ultrasonik boyama yöntemleri) boyanmıştır. PBT lifinin boyanmasında atmosferik ve HT boyama yöntemlerinin CIELab değerleri karşılaştırılmış, atmosferik boyama referans kabul edilmiştir. Renk yoğunluğunun atmosferik boyama yöntemiyle boyamanın HT yöntemiyle boyamaya göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç atmosferik koşullar altında boyanabilen PBT lifinin yüksek sıcaklıklarda boyandığında renk verimini düşürdüğü sonucuna götürmüştür. Ultrasonik ve atmosferik koşullarda boyama yöntemleri CIELab değerleri ile karşılaştırılmış atmosferik koşullarda boyama yöntemi standart kabul edilmiş ve ultrasonik boyamanın renk veriminin her üç boyarmadde için daha düşük olduğu anlaşılmıştır. PBT lifinin boyanmasında sıcaklığın ultrasonik etkiden daha önemli olduğu anlaşılmıştır. PBT keriyer olmadan da atmosferik koşullar altında düzgün boyanabilen bir lif olmasına karşın, çalışmada keriyerli boyamada yapıp sonuçlar karşılaştırıldığında keriyer kullanımının renk verimini artırdığı tespit edilmiştir fakat bu artış boyamalar için çok yüksek renk farklılıklarını yaratabilecek düzeyde olması sonucuna varılmıştır. PBT ipliklerinin mukavemet değerleri incelenmiş, HT boyama yöntemiyle boyanmış iplikler en düşük kopma mukavemeti, buna karşın Atmosferik-keriyerli boyama prosesinde boyanmış PBT iplikler en yüksek kopma mukavemeti değeri sergilemiştir. Sıcaklık artışı, PBT ipliğinde kopma

mukavemeti değerlerinde düşüşlere neden olmuştur. PBT iplikler kopma uzaması açısından değerlendirilmiş,en yüksek kopma uzaması değerine atmosferik boyama prosesinde,en düşük kopma uzaması değerine untrasonik boyama prosesinde ulaşılmıştır.Untrasonik etki PBT materyalini olumsuz yönde etkilediği sonucu çıkarılmıştır.PBT için yıkama haslığı incelendiğinde tüm boyama yöntemlerinde oldukça iyi sonuçlara ulaşılmış,HT ve atmosferik boyama yöntemlerindeki yıkama haslık değerlerinin çok daha yüksek olduğu saptanmıştır (Yolaçan vd.,2006).

Tavanaie ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada, eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak PP ile PBT lifleri çeşitli oranlarda karıştırılmış ve lif örnekleri elde edilmiştir. Karışım lifler (%5, 10, 20, 30 ve 40 oranında PBT içeren PP/PBT karışımları) ve saf lifler (PP ve PBT) Disperse Blue 56 ile boyanmıştır. Karışım içindeki PBT lifleri arttıkça boya alım miktarı da artmıştır. Karışım liflerde PBT oranı arttıkça kristalleşme oranı azalmış, bu azalış boya alım miktarındaki artışa sebep olmuştur. Boya alım artışının sebebi PBT dağılımı arttıkça kristalleşme oranındaki düşüşle aynı zamanda amorf içeriğindeki artışla açıklanmıştır.Amorf içeriğinin artışıyla boyanın life nüfuz etmesi kolaylaşmıştır (Tavanaie vd.,2010).

Zou ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, eriyikten lif çekim yöntemiyle çeşitli oranlarda Politrimetilenko-bütillen tereftalat (PTBT) kopolimer filamentleri elde edilmiştir. Flamentler HT ve atmosferik koşullarda Dispers Blue 56 ile boyanmıştır. (PTBT) kopolimer filamentleri içindeki PTT içeriğinin artmasıyla renk verimi ve boya alımı artmıştır. Kopolimerin atmosferik koşullarda boyanabileceği de anlaşılmıştır (Zou vd.,2009).

Yıldırım (2015) yüksek lisans tezinde %100 PTT ve %100 PBT lifleriyle dokunmuş kumaşlar konvansiyonel, untrasonik ve mikrodalga enerji yöntemleriyle boyanmıştır. Bu yöntemelerin kumaş mukavemetleri ve elastikiyetleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Boyamalarda Disperse Red 167 (büyük moleküllü) ve Disperse Red 65 (küçük moleküllü) boyaları %2 boya konsantrasyonlarıyla kumaşlara uygulanmıştır. Numunelerin renk, haslık, mukavemet ve elastikiyet değerleri karşılaştırılmıştır. Konvansiyonel ve ultrasonik homojenizer destekli boyamalarda en iyi renk verimi ve

boya alımı değerlerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda bu boyama yöntemlerinin PTT ve PBT kumaşlarının mukavemet ve elastikiyet yeteneklerine olumsuz bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır (Yıldırım,2015).

2.6 Süperkritik Karbondioksit Ortam

2.6 milyar insanın yeterli hijyen olanaklarından mahrum olduğu, 884 milyon insanın ise temiz suya erişiminin bulunmadığı, dünya nüfusunun altıda birinin günlük ihtiyacı olan 50 litre temiz suyu karşılamak için güvenilir bir kaynağa sahip olmadığı bir dünyada gelişmekte olan ve hızlı büyüyen ekonomilerde artan talep ve yeraltı sularının aşırı kullanımı su kaynakları üzerinde rekabeti de giderek artırmaktadır. Rekabetin asıl sebebi yoksul ülkelerdeki nüfus artışı değil zengin ülkelerdeki tüketim artışıdır (Anonim, 2014). Bu tablo hem tüketim anlayışına, hem de üretim proseslerine eleştirel bir gözle irdelenmesi gereğini vurgulamaktadır.

Tekstil en çok su tüketen sektörlerden biridir. Konvansiyonel yöntemlerle yapılan boyamalarda kg başına tekstil materyali için 100-150 litre suya ihtiyaç duyulmaktadır (Nandhakumar vd.,2012).

Ağartma, boyama gibi ön işlemlerde, bazı apre işlemlerinde çözücü olarak kullanılması gereken suyun da belirli kalitede olması gerekmektedir. Su kalitesindeki değişkenlik ürün kalitesini de etkilemektedir. Ön arıtma terbiye işlemlerinde önemli bir unsurdur. Aynı zamanda boyama ve terbiye işlemleriyle ortaya çıkan atık su ve bu atık suyun arıtılması hem çevresel hem de ekonomik açıdan ciddi bir problemdir (Kalaycı vd.,2021). Su tüketiminin bu kadar yoğun olduğu bir sektörde su ve kimyasal tüketiminin ortadan kaldırılması tekstil sektörü için bir devrim niteliğinde olacaktır.Öncelikle boya $scCO_2$ içinde çözülecek ve su procesten tamamiyle çıkartılacak, bununla birlikte atık su arıtma işlemi ve art yıkama gereksinimi ortadan kalkacaktır (Odabaşı vd.,2013; Saka,2019).

Birçok uygulama alanı bulan süperkritik akışkan teknolojisinin temeli maddelerin kritik noktanın üstünde süperkritik akışkan halini almasına dayanmaktadır. Kritik sıcaklığın ve kritik basıncın üstünde maddeler ne gaz ne sıvı haldedir bu yeni hal süperkritik akışkan halidir, süperkritik akışkan sıvı ve gaz halin iyi özelliklerini bünyesinde barındırmaktadır.

Süperkritik akışkan çok iyi bir çözücüdür. Makro molekülleri ve uçucu olmayan molekülleri dahi çözme yeteneğine sahiptir. Yoğunluğu neredeyse sıvı halin yoğunluğuna yakinken, gaz halinin yoğunluğundan 200-400 kat daha fazladır. Bu akışkan aynı zamanda düşük viskozite (sıvılara göre 10 kat daha düşük) ve yüksek difüzyon (sıvılardan 10 kat daha fazla) yetenekleri sebebiyle sıvı çözücülere göre daha yüksek kütle transfer yeteneğine sahiptir (Saka,2019; Odabaşı vd.,2013; Şişman,2007).

Çizelge 2.6.1 Süperkritik akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri (Odabaşı vd.,2013)

Akışkan	Kritik Sıcaklık °C	Kritik Basınç (atm)
Su	374,4	226,8
Diazotmonoksit	36,5	71,7
Dietileter	193,6	36,3
n-Bütan	152	37,5
n-Propan	96,8	42
Amonyak	132,5	112,5
Karbondioksit	31,3	72,9
Etan	32,2	48,8
Etanol	243,4	63
Klortriflor Metan	28,8	39

Birçok maddenin süperkritik hali uygulama alanı bulsada karbondiyoksit en çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Fotosentez olayında besin olarak kullanılan karbondioksitin, çevre dostu, geri kazanılabilir, kimyasal olarak inert, kolay bulunabilir olması aynı zamanda kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerinin düşük oluşu tekstil uygulamaları için tercih sebebidir. Karbondioksit kritik sıcaklık (31,3 °C) ve kritik basıncın(72,9Atm) üstünde sıvı ve gaz fazlarının birleşip süperkritik akışkan fazına dönüşmektedir. Basıncın kaldırılmasıyla birlikte akışkan karbondioksit kolaylıkla reaksiyon ortamından uzaklaşmaktadır. ScCO₂ ortamında boyama dört aşamadan oluşur. Öncelikle boya scCO₂ içinde çözünmektedir. Çözünen boya life transfer olur, lif tarafından absorbe olur son olarak boyanın life difüzyonu olur. ScCO₂ ortamında boyamanın en temel iki avantajı vardır. Bunlardan birincisi scCO₂ ortamında boyayı içeren akışkanın yüksek difüzyon yeteneği, büyük kütle transfer yeteneği, yüksek difüzyon katsayısı, düşük vizkozite ve büyük molekülleri çözme gücü sayesinde boyanın lif içerisine nüfuz etmesini kolaylaştırmakta aynı zamanda iyi bir penetrasyona sebep

olmakta, boyama sürelerini düşürmektedir. ScCO_2 ortamında boyama yapılmasının diğer bir avantajı da akışkanın üzerinden sıcaklık ve basınç etmenlerinin kaldırılmasıyla birlikte karbondiyoksitin tekrar gaz haline geçmesiyle, lif içine difüzyonu olmayan fazla boyanın toz halinde geri kazanılabilesine imkan sağlamasıdır (Devrent vd.,2006; Odabaşı vd.,2013).

ScCO_2 ortamında boyamanın birçok olumlu özelliğinin yanında bazı dezavantajları da vardır. ScCO_2 ile çalışmak yüksek sıcaklık ve basıncı gerektirdiği için cihaz ve alt yapı maliyetleri yüksektir. ScCO_2 ortamı sadece poliester ve poliamidin boyanmasına imkan vermektedir. Doğal liflerin yapısında bulunan moleküler arası bağlardan hidrojen bağları ScCO_2 ortamında yeterince kırılmamakta boyanın lifin içine difüzyonu sınırlanmaktadır. Aynı zamanda doğal liflerin boyanmasına uygun olan reaktif, direkt ve asit boyarmaddeler ancak polar çözücülerin içinde çözünebilmekte buna karşın indüktif polar olan ScCO_2 içinde çözünmemektedir (Odabaşı vd.,2013; Şişman,2007).

2.6.1 Süperkritik Akışkan Teknolojisiyle İlgili Bilimsel Çalışmalar

Eren ve arkadaşlarının 2019’da yaptığı çalışmada 100% polyester kumaş Dispers Blue 79 boyarmaddesi ile hem klasik hemde ScCO_2 ortamında boyanmıştır. Konvansiyonel yöntemle 120 °C ve 130 °C’ de, ScCO_2 ortamında 120 °C ve 250 barda boyanmıştır. Klasik boyama sonrası redüktif yıkama yapılırken ScCO_2 ortamında boyama sonrası asetonla ard işlem yapılmıştır. Numunelerde renk ölçümleri, kopma mukavemeti ve KOİ değerlerine bakılmıştır. Polyester 120 °C 250 barda mukavemet kaybı olmadan, yüksek haslıkta boyanmıştır. Renk açısından ScCO_2 ortamında boyama konvansiyonel yöntemle karşılaştırılmış, ScCO_2 ’de boyanan numunenin, 120 °C’de %4 bm ile boyanan numune ile eşdeğer özellik gösterirken, aynı sıcaklıkta %0,5 bm ile boyanan numuneden daha koyu çıktığı anlaşılmıştır (Eren vd.,2019).

Özcan ve arkadaşlarının 2005’de yaptığı çalışmada 300 bar ve 95 °C’de ScCO_2 ortamında poliester lifine boyanın adsorbsiyon davranışı araştırılmıştır. Öncelikle 95 °C’de ve 300 barda Dispers Orange ile boyanmış kumaşın farklı boya derişimlerindeki renk yoğunluk değerlerinin değışimleri araştırılmış ve denge derişimi %2.5 belirlenmiştir. Bu derişimde 170 bar ile 300 bar arasındaki değerde renk yoğunlukları incelenmiş, artan

basınçla sıvı yoğunluğu arttığından boya çözünürlüğü de artmıştır. Şişmiş lifteki amorf bölgelere çözünmüş boya moleküllerinin kolaylıkla difüzyonu olmuş, dolayısıyla boya lif tarafından absorbe olmuştur. ScCO_2 ortamında boyanın poliestere adsorbsiyonu kompleks bir proses olduğundan dolayı basit bir kinetik modelle açıklamak da zor olmuştur. Örneğin parçacık difüzyonu önemli bir rol oynamıştır ama adsorbsiyon sırasında hızı belirleyen ana basamak olmamıştır (Özcan vd.,2015).

Giorgi ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptığı çalışmada ScCO_2 ortamında boyamayla elde edilen veriler (80 °C'den 120 °C'e kadar basınç 17,23 MPa'dan 27,58 MPa'a kadar elde edilen boyama verileri) konvansiyonel yöntemle elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. 24,13 MPa ve 80 °C 'de ScCO_2 ortamında iyi haslık elde edilmiştir. Dispergator varlığında 120 °C'de konvansiyonel yöntemlerle elde edilen boyama sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Konvansiyonel yöntemle camlaşma sıcaklığının altında boyama oranları düşükken, camlaşma sıcaklığının üstüne çıkılmasıyla zincir hareketi başlamış ve boyama oranı artmıştır. 80 °C'de 24,13 MPa basınçta süperkritik ortamda boyanmış numunelerle, 120 °C'de konvansiyonel yöntemlerle boyanan numunelerin haslıkları karşılaştırılmış ve benzer sonuçlar bulunmuştur (Giorgi vd., 2000).

Hao ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada ScCO_2 ortamında poliester kumaş Dispers Blue 79 ile boyanmış, sıcaklık ve boyama süresinin boyamaya etkisi araştırılmıştır. Dispers Blue 79 geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında çözünmüştür. Bu çalışmada Dispers Blue 79'un difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. ScCO_2 prosesinin optimizasyonu için farklı sıcaklıklarda (80 °C, 90 °C, 100 °C, 120 °C ve 130 °C) ve sabit basınçta (20 MPa) boya adsorbsiyonu çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda (80 °C, 90 °C, 100 °C, 120 °C ve 130 °C) ScCO_2 'deki boyama zamanı ile boya çekimi arasındaki ilişki araştırılmıştır. Boyama zamanının artmasıyla boyama çekimi artmıştır. Çekim 40 dakikadan sonra yavaşlamış ve 60 dakikada dengeye gelmiştir. Sıcaklık arttıkça lifte boya alımı da artmıştır. Özellikle 110 °C'nin üstünde boya alımı belirgin bir şekilde artmıştır. Sıcaklıktaki artış boyanın difüzyonunu geliştirmiş ve boyama zamanını azaltmıştır. Fakat sıcaklığın artmasıyla ScCO_2 yoğunluğu düşmüştür ve boya çözünürlüğü azalmıştır. Sıcaklık arttıkça boyama hızı da artmış ve difüzyon

katsayısındaki değişim Arrhenius eşitliği ile açıklanmıştır. Boyama 20 MPa ve sıcaklığın 120 °C-130 °C arasında olduğunda, boya alımı 60 dakikadan sonra dengeye ulaşır. Süperkritik ortamda PET içinde boyanın difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisi 67,47 kJ/mol dır ve bu geleneksel boyama için çok daha yüksek bir değerdir (Hou vd.,2004).

Fleming ve arkadaşlarının 2005’de yaptığı çalışmada ScCO₂ ortamında Dispers Yellow 23 ile PET boyanmıştır. Derinliğin bir fonksiyonu olan pik yükseklik bilgisi fiber kesiti boyunca ölçölmüştür. Lif morfolojisinde boyama prosesinin etkisi CRM (Raman Spektroskopisi) ile değerlendirilmiştir. CRM polimer dağılımlarını araştırmak için uygun bir tekniktir. Spektral bilgiler kaydedilmiştir. Lif morfolojisi boyama süresince değerlendirilmiştir. Çünkü boyamadaki kristalite farklılığı sentetik lifte yüksek boya alımlarını ve difüzyon katsayılarını etkilemiştir (Fleminga vd.,2015).

Hou ve arkadaşları 2010 yılında yapılan çalışmada ScCO₂ ile boyama tasarlanmış ve Dispers Blue 79 kullanılmıştır. Bu sebeple aynı boyama koşullarında boya derişiminin artmasıyla K/S değerini de artırmıştır. Boyama zamanının ve sıcaklığın K/S değeri üzerine etkisi araştırılmıştır. Boyamalar 40 dakikadan sonra yavaşlamış 60 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. 120 °C ve 130 °C sıcaklıklarda basınç 14 MPa’dan 20 MPa’a yükseldiğinde sıvının yoğunluğu önemli ölçüde artmış ve boyaların çözme yeteneği gelişmiş, buna bağlı olarak K/S değerleri de artmıştır. Elyaf yüzeyinde boya konsantrasyon gradiyanı arttığında boyama işlemi de hızlanmıştır. Lifle akışkan karbondiyoksit arasındaki boya miktarı birçok parametreye bağlı olduğu anlaşılmıştır. Lif ve akışkan karbondiyoksit arasındaki boya miktarı zamana, sıcaklığa, basınca ve aynı zamanda boyanın çözünürlüğünü etkileyen karbondiyoksit yoğunluğu gibi boyama koşullarına boyanın life afinitesine ve boya difüzyon katsayısına bağlıdır. Düşük basınçta ScCO₂ ’nin yoğunluğu da, dispers boyayı çözme yeteneği de düşmüştür. Düşük boya miktarının elyafa yayılması da kolay olmamıştır (Hou vd.,2010).

Kraan ve arkadaşları 2007 yılında yaptığı çalışmada poliester, nylon, ipek ve yün dispers ve reaktif boyalarla scCO₂ ortamında boyanmıştır. Çalışmada orange vinilsülfon boya ve pembe dikloroazin boya kullanılmıştır. Dispers boyalar reaktif vinilsülfon ya da dikloro azin grubunu barındırır. Bu boyalar scCO₂ ortamında poliester, naylon, pamuk ve yün lifleri için uygundur. Poliester tarafından boya alımı su ilavesinden bağımsızdır.

ScCO₂ ortamında amino içeren tekstillerde ise su ilavesi renk artışını sağlamıştır. Vinilsülfon boyamalarla yapılan deneyler naylon, pamuk ve yünde maksimum boyama scCO₂ ortamında tekstiller suyla doyduğunda mümkün olmuştur. Doymuş scCO₂ 'de 2 saatte fiksasyon değerleri naylon da %94, pamukta %85 ve yünde %90 bulunmuştur. Dikloroazin boyalarda suyla doymuş scCO₂ 'de poliestere fiksesi %93, pamuğa fiksesi %88 ve yüne fiksesi %79 bulunmuştur. Boyama süresi vinilsülfon boyalar için değiştirildiğinde amino içeren tekstillerin rengi beklenildiği gibi artmıştır. Fiksasyon zaman içinde gelişmiş, boya molekülleri lifteki amino gruplarına bağlanmıştır. Boyama prosesinde suyun pozitif etkisi boya ve lif arasında kimyasal reaksiyonun oluşmasına sebep olmuştur. Bu sebeple naylon, pamuk ve yünlerin vinilsülfon ya da dikloroazinin reaktif gruplarını içeren dispers boyalarla boyanmasında su etkili olmuştur (Kraan vd.,2007).

Abate ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada doğal boya kurkuminin süperkritik ortamda boyanması amaçlanmıştır. Poliester kumaş ön işlemsiz ve herhangi bir yardımcı kimyasal olmadan kurkuminle scCO₂ ortamında ilk kez boyanmıştır. Sistem basıncının boyama davranışına etkisi boyama sıcaklığından daha fazla bulunmuştur. Optimum boyama koşullarının (en yüksek renk şiddeti ve düzgünlük) 120 °C'de 25 MPa ve 1 saat boyama süresi olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca optimum boyama koşullarında boyanan numuneler mükemmel yıkama ve sürtme haslığına sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışma poliester kumaşların sürdürülebilir ve kaynak açısından verimli bir şekilde boyanması için umut verici olmuştur (Abate vd.,2019).

Zheng ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada scCO₂ ortamında boya çözünürlüğüne basıncın ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Boyarmaddenin çözünürlüğü boyama işlemini etkilediği için, boya çözünürlüğünü ifade edebilmek amacıyla teorik model önerilmiş ve deneysel olarak doğrulanmıştır. Aynı sıcaklıkta basınç 23 MPa'dan düşük olduğunda çözünürlük artış hızı daha yavaşken, 23 MPa'dan yüksek olduğunda çözünürlük artış hızı daha hızlıdır. Aynı basınçta sıcaklık arttıkça çözünürlük düzgün bir şekilde artar. Basıncın boya çözünürlüğü üstünde sıcaklıktan daha etkili olduğu anlaşılmıştır (Zheng vd., 2015).

Abate ve arkadaşları 2018 yılında yaptığı çalışmada $scCO_2$ ortamında boyalı antimikrobiyal poliestер kumaş geliştirmeyi amaçlamıştır. $ScCO_2$ boyama prosesi kullanılarak çevre dostu bir proses kabul edilmiştir. Yapıda %75-93 bakteri azalma oranı sağlanmış, bunun yanında mükemmel renk yoğunluğu ve haslık özellikleri kazandırılmıştır. Bakteri azalma oranı umut verici olmuştur (Abate vd.,2018).

Abate ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada kaynakların verimli kullanıldığı dijital mürekkep püskürtmeli baskı ve $scCO_2$ boyama gibi tekniklerle üst düzey fonksiyonel ürünlerin ekonomik üretimini sağlanmıştır. Bu çalışmada $scCO_2$ ortamında fotokromik poliestер yaygın olarak bilinen iki fotokromik boyayla boyanmıştır. Spirooksazin ve naftopiran boya sınıflarına ait iki fotokromik boya, $scCO_2$ boyama tekniğiyle poliestер kumaşa başarıyla uygulanmıştır. Her iki fotokromik boya tekstil ve çözelti içinde önemli ölçüde renk değiştirme davranışı göstermiştir. Çözeltideki fotokromik boyaların hız kinetiği açısından zıt fotokromik davranış göstermiştir. Boyalı poliestер kumaşlar benzer düzeyde renk gücü göstermiştir (Abate vd.,2019).

Banchero ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada $scCO_2$ ortamında boyamada etanol ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Etanol varlığında boya konsantrasyonu ve $scCO_2$ fazda boya çözünürlüğü artmıştır. Etanolün hem polimerdeki boya alımında hem de süperkritik akışkanda boya çözünürlüğündeki rolü incelenmiştir. Eklenen etanol daha iyi boyama sonuçlarını elde etmek için iyi bir alternatif olmuştur (Banchero vd.,2010).

Huang ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada üç dispers boyayla (Dispers Orange 30, Dispers Red 167 ve Dispers Blue 79) çalışılmıştır. Bu boyalar yaygın kullanılan trikromatik konvansiyonel boyalardır. Bunlar çalışmada $scCO_2$ ortamında çalışılmıştır. Hem boyama hızı hem de boya birikimleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümler neticesinde seçilen boyalar $scCO_2$ boyamada yararlı bir trikromatik kombinasyon oluşturabileceği anlaşılmıştır (Huang vd.,2012).

Zheng ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada gevşek liflerin boyama tekniğinde çözücü solvent olarak su yerine $scCO_2$ ile boyanması araştırılmıştır.

Yeni bir susuz boyama teknolojisi türü olan $scCO_2$ yüksek boya alım oranı kısa boyama süresi, boyaların ve CO_2 'nin geri dönüşümü ve sıfır deşarjı avantajına sahiptir. Geliştirilen CO_2 boyama ekipmanının mevcut özelliklerine dayanarak, gevşek liflerden oluşan özel bir boyama prosesi tasarlanmıştır. Boyama prosesi iç ve dış boyama işlemi kullanılarak, poliestere lifleri Dispers Red 153 boyasıyla sırasıyla 80 °C-140 °C sıcaklığında 17 MPa -29 MPa basıncında ve 20-80 dakika süreyle boyanmıştır. Deneysel sonuçlar, artan sıcaklığın basıncın ve sürenin liflerin boyama performansı üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir. Boyama sıcaklığının boyama verimi üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Dispers Red 153 boyasıyla boyanmış poliestere liflerinin boyama sonuçları karşılaştırılmıştır. Özel boyama çerçevesinde yapılan ve sulu boyamalarla yapılan boya sonuçları yıkama ve renk haslıklarında benzer sonuçlar elde edilmiştir (Zheng vd., 2015).

Zheng ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada endüstriyel ölçekli $scCO_2$ ortamında bobin boyama geliştirilmiştir. İlk kez endüstriyel ölçekte sistem konfigürasyonu $ScCO_2$ yaklaşımı ve bobin için boyama prosedürü tanımlanmıştır. Üstelik bobin boyamanın uygulanabilirliği ve endüstriyel ölçekli CO_2 aparatının stabilitesini belirlemek için üretim deneyleri yapılmıştır. Endüstriyel ölçekli çoklu aparat kullanılarak boyama sonuçları tatmin edici bir boyama olduğunu göstermiştir. Düzgünlük ve tekrarlanabilirlik etkisi boyalı bobinlerde elde edilmiştir. Boyalı ürünlerde yıkama, sürtme ve ışığa karşı mükemmel renk haslığı olduğu anlaşılmıştır. Sulu boyamayla karşılaştırıldığında endüstriyel ölçekli çoklu aparatlar kullanılarak bobinlerin $scCO_2$ sıvısında boyanması atık suların yanı sıra enerji tasarrufunda sağlandığından daha çevre dostu olduğu söylenebilir. Tekstil uygulamaları için su yerine $scCO_2$ yeni bir uygulama olmuştur (Zheng vd.,2016).

Eren ve arkadaşlarının 2022'de yaptığı çalışmada enerji kimyasal ve su gibi hammadde tüketimleri ile çevre etkisinin değerlendirilmesi temeline dayanan yaşam döngüsü analizi (LCA) ile klasik boyama ve süperkritik ortamda susuz boyama teknolojisi karşılaştırılmıştır. Gerek susuz gerekse klasik sulu ortamda yapılan koyu renk tonlu boyamalarda ekstra su enerji ve kimyasal kullanımı açık tonlarda boyamaya göre daha fazla olduğu anlaşılmıştır. LCA analizinde kümülatif etki elektrik enerjisinden dolayı

yüksek çıkmıştır. Elektrik enerjisinin yenilenebilir yeşil enerji kaynaklarından elde edilmesi susuz boyamayı daha avantajlı hale getirecektir. Susuz boyamanın avantajlarından yararlanmak için hem doğal hemde yapay liflerin boyanmasında yöntem geliştirilmesi gereği çalışmayla bir kez daha vurgulanmıştır (Eren vd.,2012).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Boyama işlemlerinde 150 denye 36 filament PBT ipliklerinden ve 150 denye 144 filament PTT ipliklerinden bezayağı dokuma kumaş kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Uygulamalarda kullanılan boyarmaddeler, kimyasallar ve üretici firma isimleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan boyarmaddeler, kimyasallar ve üretici firmalar

Kimyasal İsmi	Üretici Firma
Dispers Blue 79	Dystar
DİANİX DRY BLUE XF2	Dystar
Dispergator	Rudolf Duraner
Asetik asit	Merc
Sodyum Dityonit/ Sodyum Hidrosülfid	Merc
Kostik (48Be)	Merc
Aseton	Solvay
Deterjan	ECE
Sodyum Perborat	ETİ

3.1.2. Kullanılan makine – teçhizat ve yardımcı malzeme listesi

Çalışmalarda kullanılan tüm makineler Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan makine, teçhizat ve yardımcı malzemeler

Adı	Modeli
Elektronik Terazı (kumaş)	Weightlab instruments d=0,01g
Elektronik Terazı (kumaş)	RADWAG PS 600/C/2 d=0,001 g
Elektronik Terazı (boyarmadde)	RADWAG as 220 R2 d=0,1 mg
Elektronik Terazı (tüp)	KERN PCD D=0,1g
Yağ Banyosu	Rapid Xiamen Model H-12
Derin Dondurucu	Vestel SD 200
Renk ölçüm cihazı	Konica Minolta Spectrophotomer CM-3600d
Yıkama Haslığı	Test Laboratuvar Cihazları 412 NB HT
Sürtme Haslığı	James Heal Marka Crockmeter
Mukavemet	SHIMADZU AG-X



Şekil 3.1. Rapid Xiamen Model H-12 yağ banyosu



Şekil 3.2. Süperkritik karbondioksit ortamda boyama tüpleri



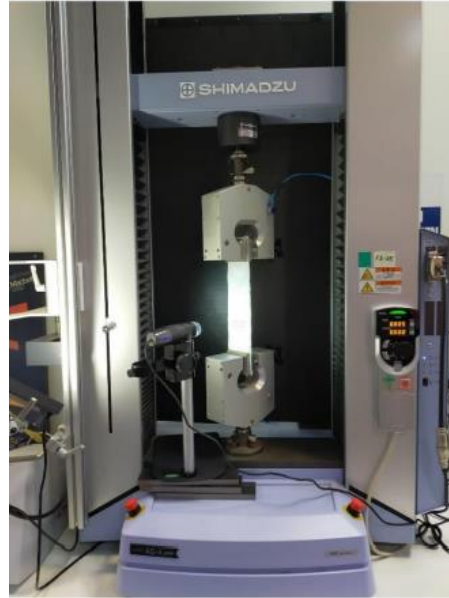
Şekil 3.3. Vestel SD 200 marka derin dondurucu



Şekil 3.4. RADWAG AS 220 R2 elektronik terazileri



Şekil 3.5 Test marka yıkama haslığı test cihazı



Şekil 3.6 SHIMADZU AG-X test cihazı

3.2 Metod

3.2.1 Ön yıkama işlemi

Sentetik elyaflar insan yapımı elyaflar oldukları için çok fazla ön terbiye işlemi yapılmasına gerek yoktur. Ancak üretim sırasında makinelerden gelecek yağ vb. safsızlıklarının giderilmesi için ön yıkama işlemleri yapılmaktadır. PTT ve PBT ipliklerden elde edilmiş kumaşların üstündeki safsızlıkların uzaklaştırılabilmesi için de ön yıkama işlemi yapılmıştır. %100 PTT ve PBT kumaşlar 1g/L ECE A deterjanı eklenerek 40°C'de 15 dakikalık yıkama ve sonrasında 15 dakikalık durulama işlemi yapılır. Kumaşlar oda şartlarında kurutulmuştur.

PTT ve PBT liflerinin %100 kullanımı kısıtlı alana sahiptir. Dolayısıyla iki lifte diğer liflerle karışım halinde kullanılır. Ancak kumaşlar çalışma için özel üretildiği için herhangi bir ön fikse işlemi uygulanmamıştır.

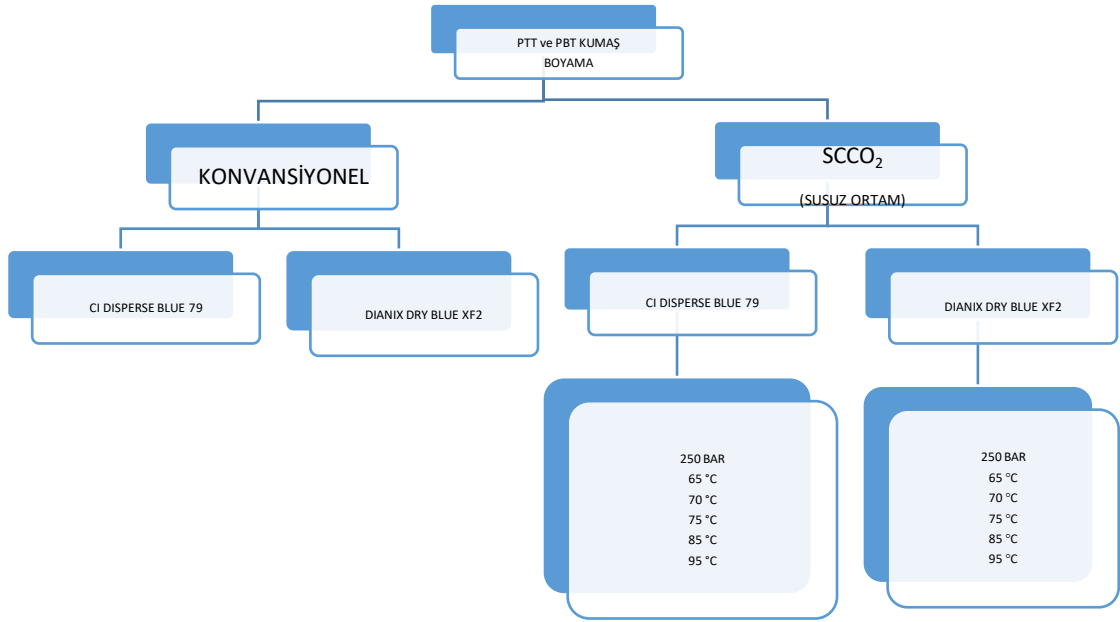
3.2.2 Boyama işlemi

Tüm boyama proseslerinde %100 PTT ve %100 PBT liflerinden üretilmiş kumaşlar kullanılmıştır. Kumaşlara konvansiyonel yöntemle ve ScCO_2 ortamda susuz boyama yapılmıştır.

Tüm boyamalarda lifleri boyamak için büyük moleküllü C.I. Disperse Blue 79 ve küçük moleküllü Dianix Dry Blue X-F2 dispers boyarmaddeler, %1 boya konsantrasyonda uygulanmıştır.

Çalışmada scCO_2 ortamında farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde boyama yapılmıştır. Basınç olarak sabit basınç 250 bar seçilmiştir. Sıcaklık ise değişken sıcaklık değerlerinde uygulanmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinin uygulanmasındaki temel amaç farklı sıcaklıklarda yapılan boyamalarda hangi sıcaklık derecesinde konvansiyonel boyama ile aynı renklerin yıkanacağıdır.

Deney planı Şekil 3.7'de verilmiştir.

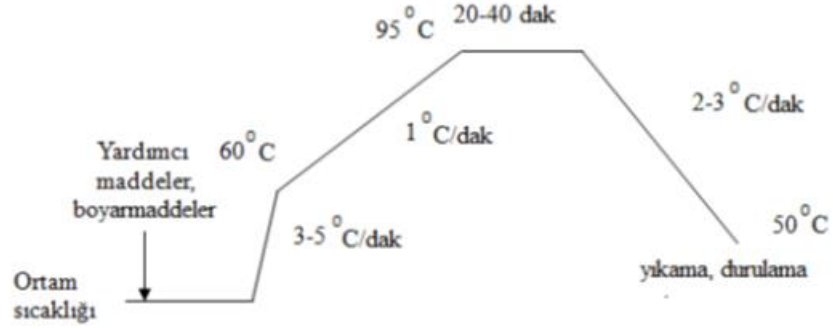


Şekil 3.7 Çalışmada kullanılan deney planı

Konvansiyonel yöntemle boyama

PTT lif, iplik veya kumaş gibi farklı formlarında boyanabilmektedir. Sahip oldukları düşük Tg'leri sayesinde atmosferik şartlarda kaynama sıcaklığında carriere ihtiyaç duyulmadan dispers boyarmaddelerle rahatlıkla boyanabilmektelerdir. Liflere boyarmadde alımı, liflerin sahip olduğu camlaşma sıcaklıklarının üzerindeki derecelerde başlamaktadır. Dolayısıyla PTT gibi düşük Tg'ye sahip lifler daha düşük sıcaklıklarda boyanabilmektedir. PTT liflerini uygun boyama işlemi sıcaklık yaklaşık 95 °C'de, pH değeri ise 4-9 arasında gerçekleşmektedir. PBT materyali, PTT gibi düşük sıcaklıklarda boyanabilme özelliklerine sahip olduğu için çalışmada her iki lif içinde çalışma koşulları konvansiyonel boyama için % 1 oranında, pH 4-4.5'te asidik ortamda, 1 g/l dispergatör kullanılarak 95 °C'de 40 dk olarak optimize edilmiştir (Yıldırım vd.,2012).

Kumaşların konvansiyonel yöntemle boyama işlemi Rapid Xiamen Model H-12 model laboratuvar tipi boyama makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada CI Disperse Blue 79 ve Dianix Dry Blue XF2 iki farklı boyarmadde kullanılmıştır.



Şekil 3.8 PTT ve PBT liflerinden üretilmiş kumaşların konvansiyonel boyama diagramı

Süperkritik karbondioksit ortamında susuz boyama

Süperkritik karbondioksit ortamda susuz boyama yapılması için kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir.

ScCO₂ ortamda boyama yapılması için aşağıdaki adımların izlenmesi gerekmektedir.

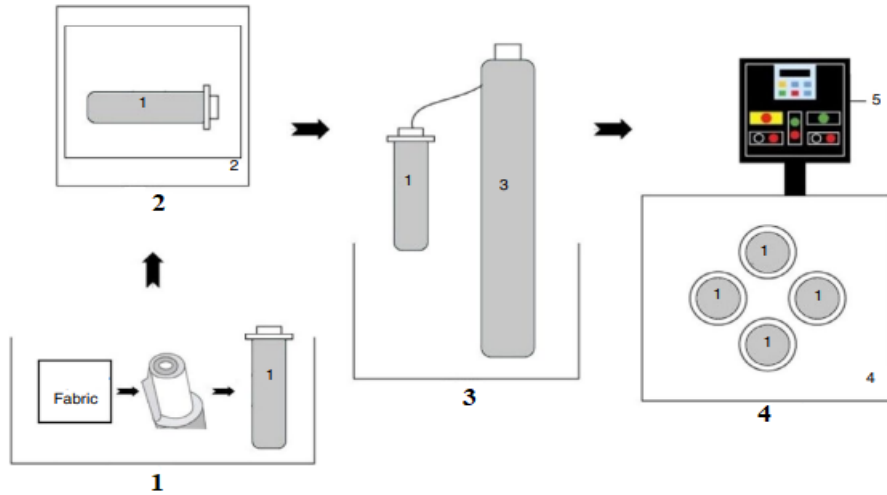
- Hangi sıcaklık ve basınç değerlerinde çalışılacağı belirlenir.
- Belirlenen sıcaklık ve basınç değerlerine göre <https://webbook.nist.gov/chemistry/> web adresinden sıcaklık ve basınç değerlerinin süperkritik ortam oluşturup oluşturmadığı kontrol edilir ve elde edilen CO₂ yoğunluk değerine göre hesaplamalar yapılır.
- Kumaş hazırlanır (maksimum A4 boyunda ve en fazla 15 g) ve hazırlanan kumaş Şekil 3.9'de gösterilen 1 numaralı adımdaki gibi tüplerin içine yerleştirilir.
- Boyarmadde ve bilyelerde tüpe konulduktan sonra tüp Vestek marka derin dondurucuya yerleştirilir ve CO₂ dolumu için soğutulur.
- Soğutulmuş tüpler aşağıdaki denklemden elde edilen değerde CO₂ ile doldurulur.

$$\text{CO}_2 \text{ Miktarı (g)} = (V_{\text{Tüp}} - (V_{\text{kumaş}} + V_{\text{bilyeler}} + V_{\text{beam/mesh}})) \times \text{Yoğunluk}$$

**Yoğunluk; seçilen sıcaklık ve basınç değerlerine göre alınan değerdir.

- Tüpün doldurulduktan sonra Rapid Xiamen Model H-12 yağ banyosuna yerleştirilir ve uygun programda makine çalıştırılır.
- Proses sorunsuz tamamlandıktan CO₂ gaz kaçağının olmaması durumu) sonra yağ banyosundan alınan tüplerin içindeki CO₂ gazı boşaltılır ve boyama işlemi tamamlanmış olur.
- Eğer tüp içerisindeki CO₂ bir azalma/kaçak varsa deney tekrar yapılmıştır.
- Boyama işleminden sonra kumaşlar aseton ile yıkanarak durulanır.
- Kurutmaya ihtiyaç yoktur.

Tüm deneyler dört tekrarlı şekilde yapılmıştır. ScCO₂ 'in 250 bar basınçta 65°C, 70 °C, 75°C, 85 °C ve 95 °C 'deki yoğunluk bilgisinden yola çıkarak tüpe doldurulması gereken miktar belirlenmiş ve tüpe dolum sağlanmıştır.



Şekil 3.9 ScCO₂ ortamda yapılan boyama (Yiğit vd.,2021)

Çizelge 3.4 Çalışmada kullanılan CO₂ yoğunluk değerleri

Basınç (BAR)	Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (kg/m³)
250	65	761
	70	736
	75	711
	85	660
	95	611

Renk ölçümü

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

Yıkama haslığı ölçümü

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

Sürtme Haslığı Ölçümü

Numunelere kuru ve Yaş sürtme haslığı testleri TS EN ISO 105-X12 standartına göre yapılmıştır. Numuneler Konica Minolta test cihazında ölçülmüş ve değerlendirilmiştir.

Kopma mukavemeti ölçümü

Shimadzu AGX plus mukavemet test cihazında, ISO 13934-1 standart test metoduna göre kopma mukavemeti testi uygulanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

% 100 PTT ve % 100 PBT lifinden elde edilmiş kumaşlara; konvansiyonel yöntemle ve süperkritik karbondioksit ortamında boyama yapıldıktan sonra renk, haslık ve kopma mukavemeti testleri uygulanmıştır. Uygulanan testlere ait sonuçlar ve yorumlar aşağıda verilmiştir.

4.1 Renk Ölçüm Sonuçları

Çalışmada renk ölçümlerinde referans numune olarak konvansiyonel boyanmış numuneler alınmıştır. Renk ölçümlerinden elde edilen veriler Çizelge 4.1 - 4.4'te verilmiştir.

PTT kumaşların renk ölçümleri

PTT kumaşlar CI Dispers Blue 79 (ticari) ve Dianix Dry Blue XF2 (susuz boyama için özel üretilmiş) olmak üzere 2 farklı boyarmadde ile sabit basınç değerinde farklı sıcaklıklarda boyanmıştır.

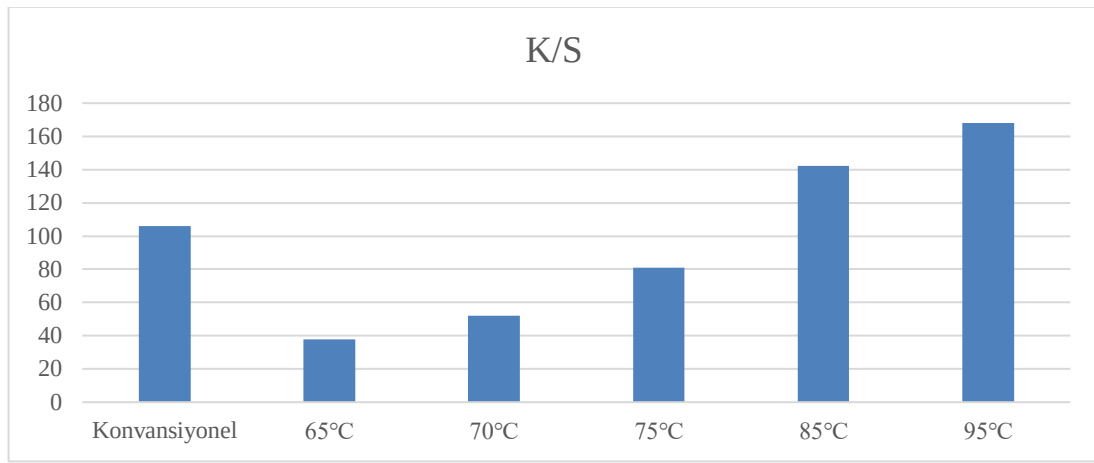
Çizelge 4.1. PTT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde CI Dispers Blue 79 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri

Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	ΔL	Δa	Δb	ΔE	K/S
250	65	15.326	-1.970	2.281	15.620	37.92
	70	10.825	-2.448	1.592	11.212	52.25
	75	4.576	-1.979	-1.664	5.256	81.05
	85	-3.190	0.786	-2.030	3.862	142.07
	95	-5.654	0.333	-3.629	6.727	167.96

Konvansiyonel boyanmış numunelerin K/S değeri 106.12'dir.

250 Bar'da farklı sıcaklıklarda boyanan PTT numuneleri konvansiyonel boyanan numuneler ile kıyaslandığında numunelerin CIELab değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Numunelerin Δa ve Δb değerleri incelendiğinde; 65°C ve 70°C sıcaklıkta boyanan

numunelerin konvansiyonel boyamaya göre daha yeşil ve daha sarı olduğu, 75 °C’de boyanan numunelerin daha yeşil ve daha mavi, 85 °C ve 95 °C sıcaklıkta boyanan numunelerin ise daha kırmızı ve daha mavi oldukları görülmüştür. Renk farkı (ΔE) bakımından kıyaslandığında ise 85 °C’de boyanan numunelerin konvansiyonel boyamaya en yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Aynı zamanda numunelerin K/S değerleri kıyaslandığında ise 85 °C ve 95 °C’de ScCO_2 ortamında boyanan numuneler konvansiyonel numunelere göre daha koyu boyanmıştır. Şekil 4.1.’de numunelerin konvansiyonel boyamaya göre K/S değerleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklık değerlerinde ScCO_2 ortamında CI Dispers Blue 79 ile boyanan PTT numunelerinin K/S değerleri

Çizelge 4.2. PTT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde Dianix Dry Blue XF2 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri

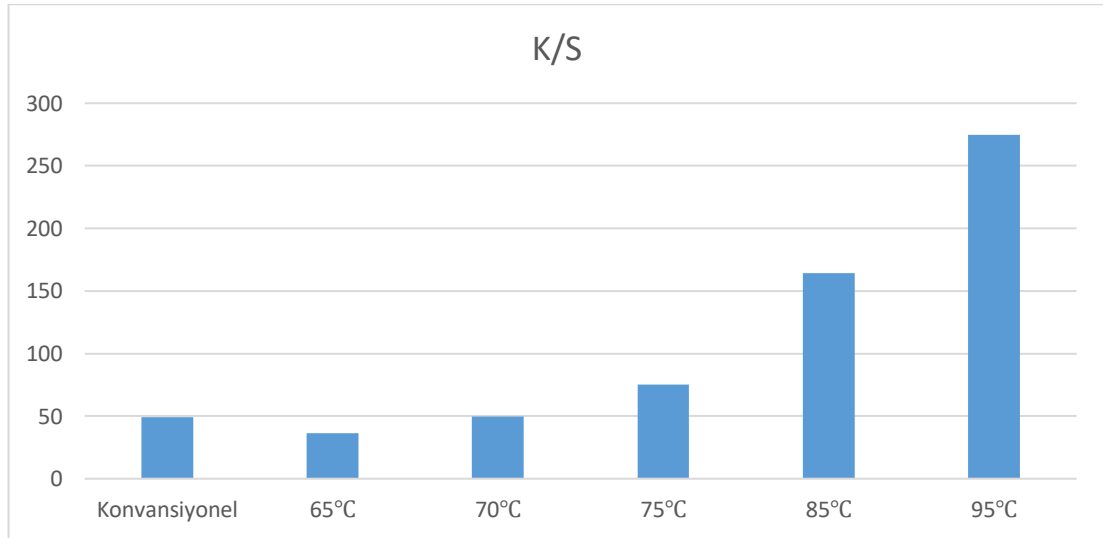
Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	ΔL	Δa	Δb	ΔE	K/S
250	65	4.175	0.626	2.058	4.696	36.21
	70	-0.592	0.851	-0.747	1.278	49.84
	75	-6.737	1.173	-2.860	7.413	75.30
	85	-17.893	3.559	-5.591	19.081	164.03
	95	-24.612	4.980	-4.761	25.558	274.72

Konvansiyonel boyanmış numunelerin K/S değeri 49.18’dir.

Çizelge 4.2’de; 250 Bar’da 65°C haricindeki tüm boyamalarda, numunelerin Δa ve Δb renk değerlerinin konvansiyonel boyamaya göre sırasıyla daha kırmızı ve daha mavi

olduğu göstermektedir. 65°C’de ise boyanan numunelerin ise daha açık, daha kırmızı ve daha sarı renkte boyandığı görülmektedir. ΔE değerleri kıyaslandığında konvansiyonel boyamaya en yakın değer ScCO_2 ortamda 70°C’de boyanan numunedir. K/S değerlerine göre ise 70 °C ve üstündeki sıcaklıklarda yapılan tüm boyamaların konvansiyonele göre daha koyu olması çalışmanın daha düşük sıcaklıklarda enerji tasarrufu ile daha homojen ve koyu boyanabildiğini göstermektedir.

Şekil 4.2’de numunelerin sıcaklıklara göre K/S değerleri verilmiştir. Genel amaç konvansiyonel boyamaya en yakın renk değerlerini elde etmek olduğu için PTT kumaşın Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmasında en iyi değerlerin 70 °C’de olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklık değerlerinde scCO_2 ortamda Dianix Dry Blue XF2 ile boyanan PTT numunelerin K/S değerleri

PBT kumaşların renk ölçümleri

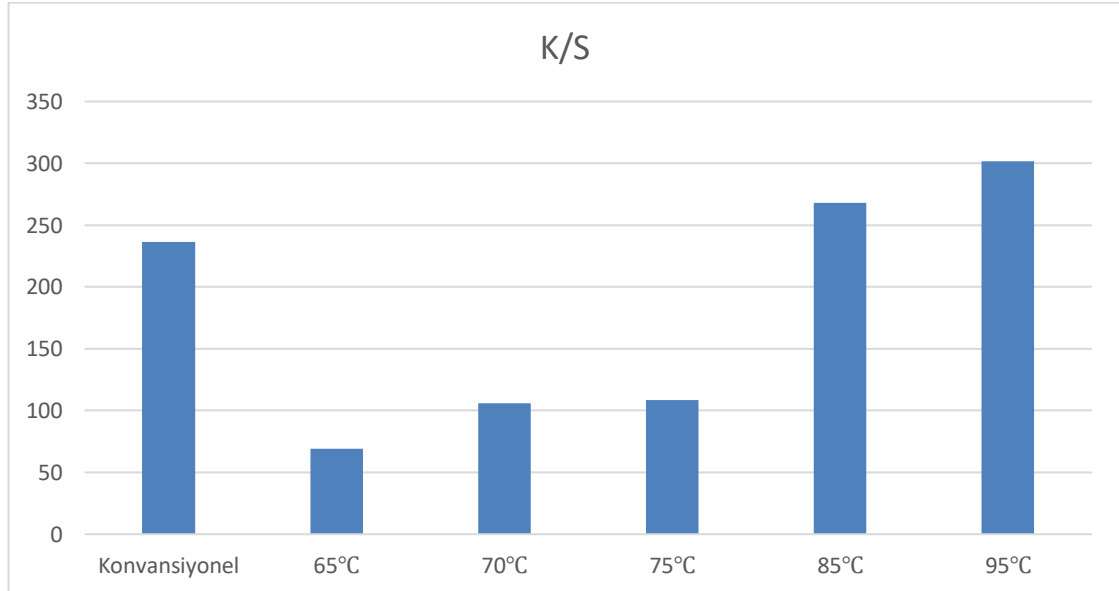
PBT kumaşlar CI Dispers Blue 79 (ticari) ve Dianix Dry Blue XF2 (susuz boyama için özel üretilmiş) olmak üzere 2 farklı boyarmadde ile sabit basınç değerinde farklı sıcaklıklarda boyanmıştır.

Çizelge 4.3. PBT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde CI Dispers Blue 79 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri

Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	ΔL	Δa	Δb	ΔE	K/S
250	65	17.753	-4.898	-0.908	18.438	69.26
	70	11.817	-4.045	-2.486	12.735	106.10
	75	11.163	-3.404	-1.633	11.784	108.59
	85	-1.340	0.936	-1.862	2.478	268.02
	95	-3.131	1.944	-1.109	3.848	301.53

Konvansiyonel boyanmış numunelerin K/S değeri 236.38'dir.

Çizelge 4.3. incelendiğinde; ScCO₂ ortamında 65 °C, 70 °C ve 75 °C sıcaklıklarda yapılan boyama işlemlerinde numunelerin Δa ve Δb değerlerinin konvansiyonel işleme göre sırasıyla daha yeşil ve daha mavi olduğu görülmektedir. 85 °C ve 95 °C'de yapılan boyamada numuneler konvansiyonel boyamaya göre daha kırmızı ve daha mavi renk değerleri vermektedir. Konvansiyonel boyamaya en yakın değeri ScCO₂ ortamında 85°C'de boyanmış numuneler vermiştir. Numunelerin K/S değerleri Şekil 4.3.'de grafik halinde verilmiştir.



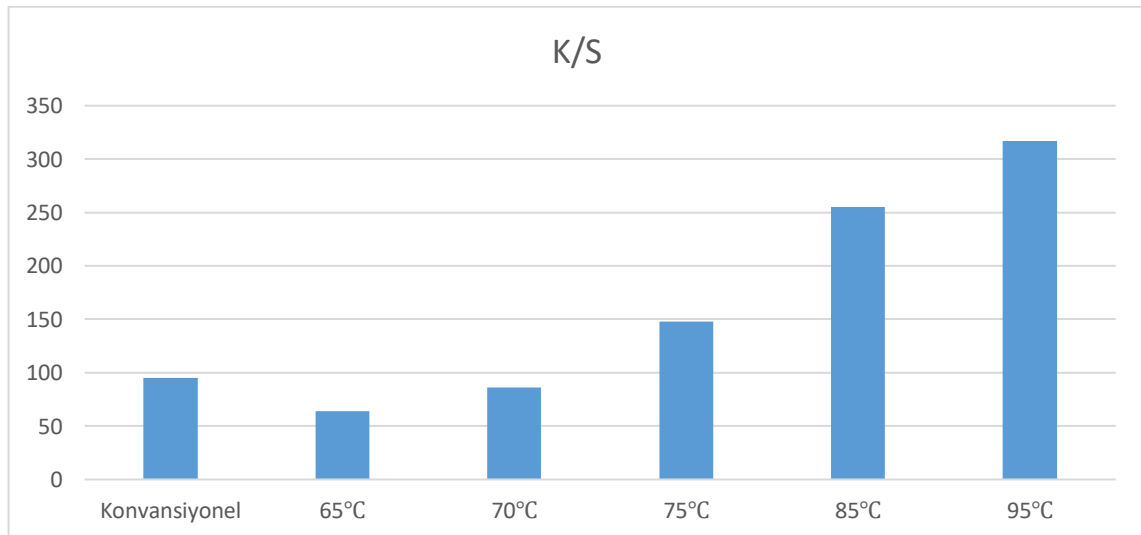
Şekil 4.3. Farklı sıcaklık değerlerinde ScCO₂ ortamda CI Dispers Blue 79 ile boyanan PBT numunelerinin K/S değerleri

Çizelge 4.4. PBT kumaşların sabit basınç (250 Bar) ve farklı sıcaklık değerlerinde Dianix Dry Blue XF2 ile boyanması sonucunda elde edilen CIELab* renk ölçüm verileri

Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	ΔL	Δa	Δb	ΔE	K/S
250	65	5.572	-0.127	0.160	5.576	64.22
	70	1.351	0.336	-1.735	2.225	86.04
	75	-6.305	1.669	-2.074	6.844	147.94
	85	-13.898	4.181	-0.516	14.522	255.39
	95	-16.723	4.718	1.310	17.425	317.05

Konvansiyonel boyanmış numunelerin K/S değeri 95.19'dur.

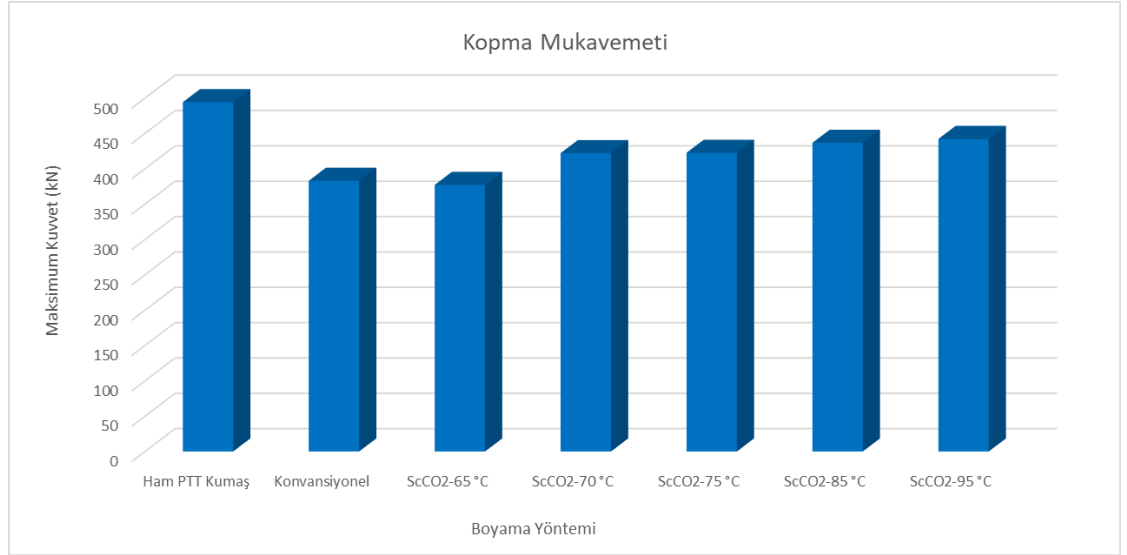
Çizelge 4.4.'de numunelerin CIELab değerleri incelendiğinde; ScCO₂ ortamda 65°C boyanan numuneler konvansiyonel işlem ile boyananlara göre daha açık daha yeşil ve daha sarı iken 70 °C, 75 °C, 85 °C'de boyanan numunelerin daha kırmızı ve daha mavi boyandıkları görülmüştür. ScCO₂ ortamında 70 °C'de yapılan boyamanın konvansiyonele göre ΔE değeri en düşüktür dolayısıyla konvansiyonele en yakın boyama sıcaklığı 70 °C'dir. K/S değerleri incelendiğinde ise CIELab değerlerine paralel olarak 75 °C, 85 °C ve 95 °C 'de boyanan numuneler daha koyu renkte boyanmıştır. Şekil 4.4.'de numunelerin K/S değerleri grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı sıcaklık değerlerinde ScCO₂ ortamda Dianix Dry Blue XF2 ile boyanan PBT numunelerinin K/S değerleri

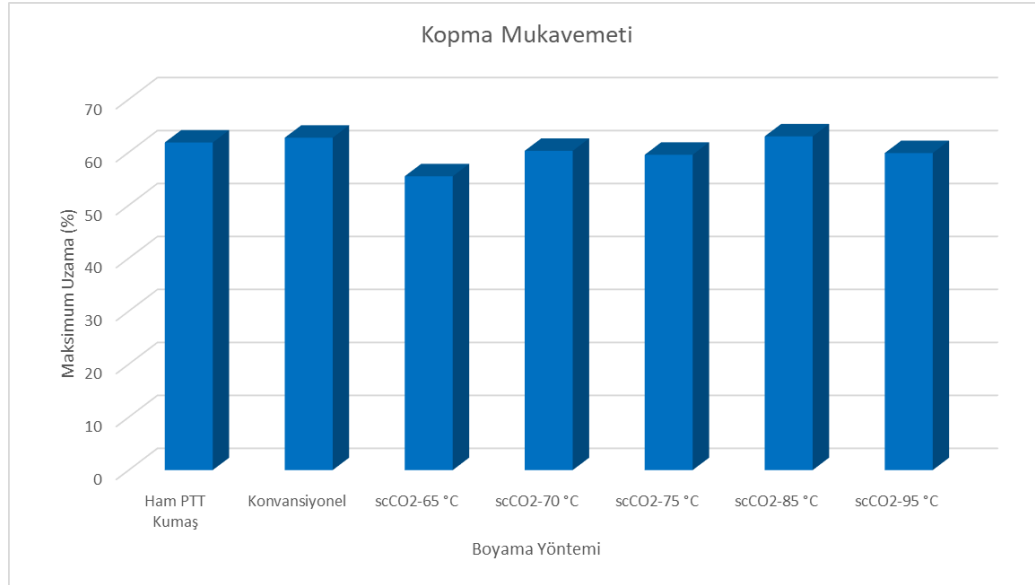
4.2. Kopma Mukavemeti Ölçüm Sonuçları

CI Dispers Blue 79 ve Dianix Dry Blue XF2 ile boyanan PTT ve PBT numunelerin kopma mukavemetini belirleyen maksimum kuvvet ve maksimum uzama test sonuçları aşağıda verilmiştir. Şekil 4.5. 'den Şekil 4.12'ye kadar verilmiştir.



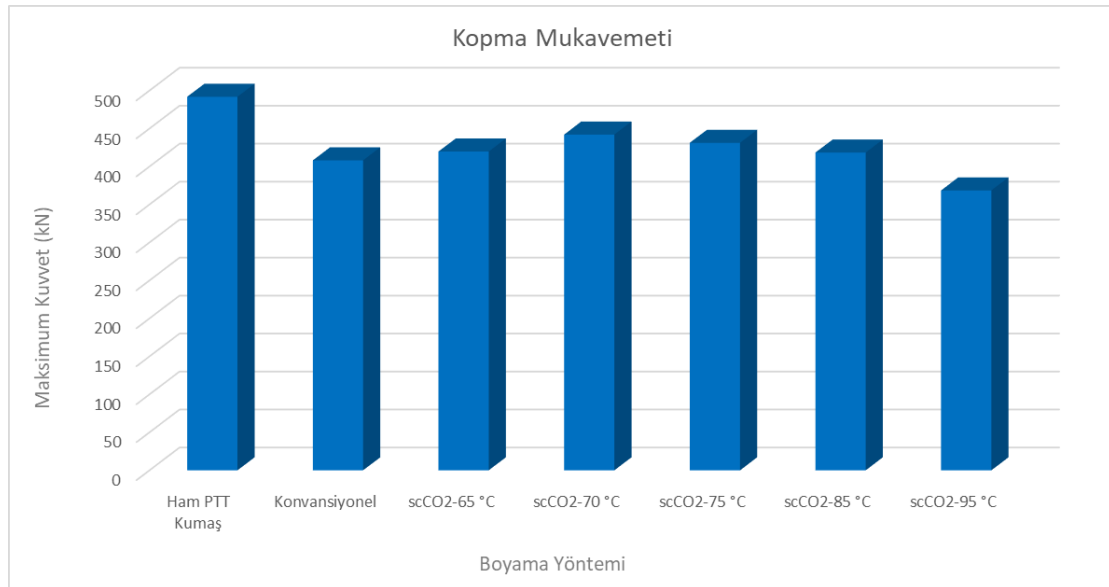
Şekil 4.5. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği

Şekil 4.5. incelendiğinde ScCO₂ ortamında yapılan boyamalarda numunelerin maximum kuvvet değerleri genel olarak konvansiyonel ortamda boyanmış numunelerin değerlerinden daha yüksektir. Konvansiyonel boyama işlemi sonrası maximum kuvvet değerlerinde %22 oranında düşme gözlenmiştir. ScCO₂ ortamında (65°C dışında) yapılan boyamalarda ise maksimum kuvvet değerlerinin, konvansiyonel boyama işlemi kadar düşmediği görülmüştür. Renk ölçüm sonuçlarına göre konvansiyonel boyamaya en yakın sonucu veren ScCO₂ ortamında 85 °C de boyanan numunelerin maksimum kuvvet değerlerinde ise konvansiyonel işlem kadar düşme olmadığı görülmüştür.



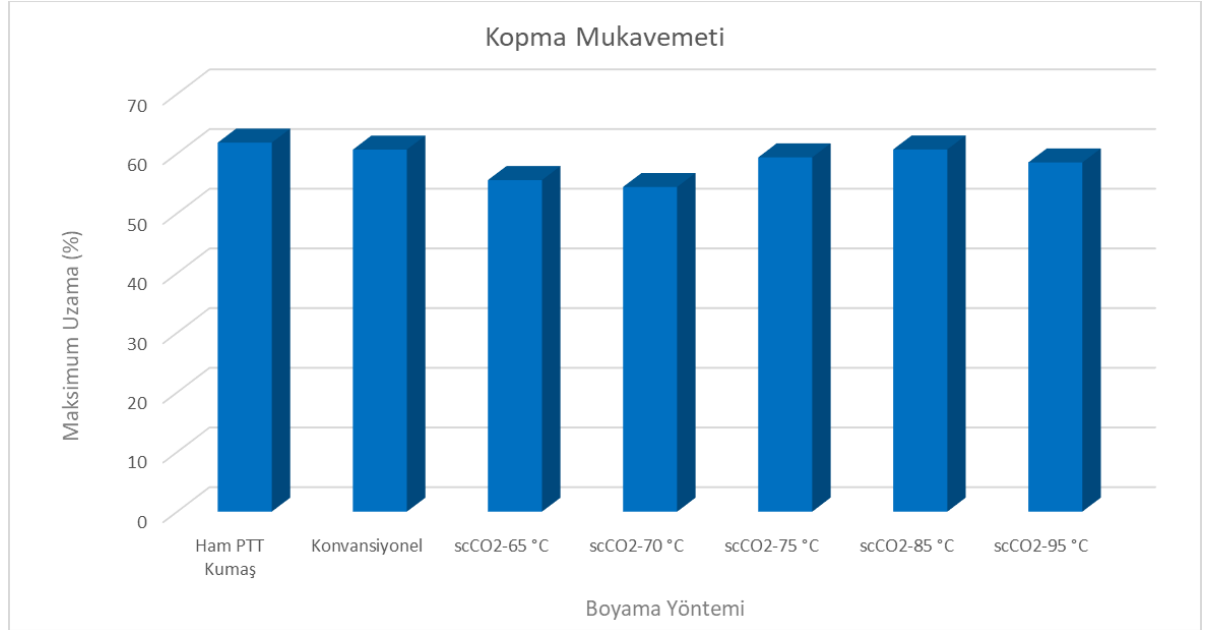
Şekil 4.6. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği

Şekil 4.6. incelendiğinde numunelerin maksimum (%) uzama değerlerinde anlamlı bir değişim olmadığı görülmektedir. ScCO₂ ortamında yapılan 65 °C ‘de boyama işleminde maksimum uzamada bir düşme gözlenirken diğer sıcaklık değerlerinin maximum uzama değerleri birbirine yakındır. Dolayısıyla ScCO₂ ortamda boyamanın PTT lifinin kıvrımlılık, elastikiyet gibi ön planda özelliklerini değiştirmedeği söylenebilir.



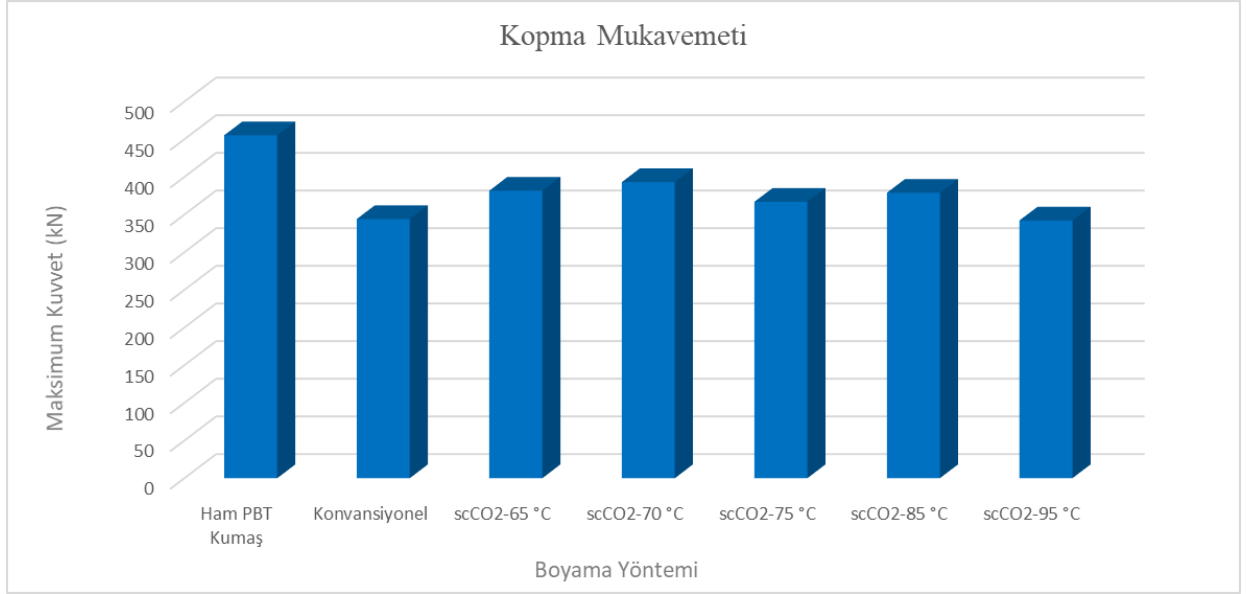
Şekil 4.7. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği

Şekil 4.7. incelendiğinde konvansiyonel yöntemle boyanmış numunelerle ScCO₂ ortamında yapılan boyama numunelerinin maksimum kuvvet değerleri arasında anlamlı bir farklılık yoktur. Konvansiyonel boyamaya en yakın renk değerleri veren 70°C’de de konvansiyonel işleme göre maksimum kuvvet kaybının olmadığı görülmüştür.



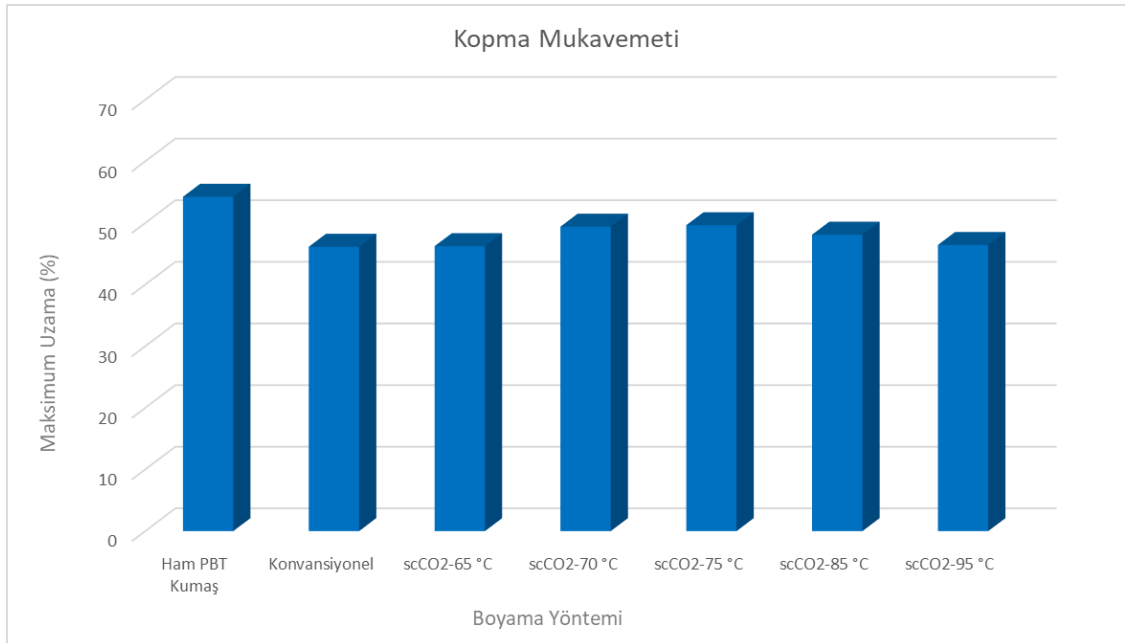
Şekil 4.8. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PTT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği

Şekil 4.8. incelendiğinde numunelerin uzama değerlerinde konvansiyonele göre en yakın renk değerlerinin alındığı ScCO₂ ortamında 70°C’deki boyamalarda ham PTT ye göre % 10 oranında azalma olmuştur. Buna karşın ScCO₂ ortamında 75 °C, 85 °C ve 95 °C sıcaklıklarındaki numunelerin maksimum uzama değerleri ile ham PTT’nin uzama değerleri karşılaştırıldığında anlamlı bir değişimin olmadığı görülmüştür.



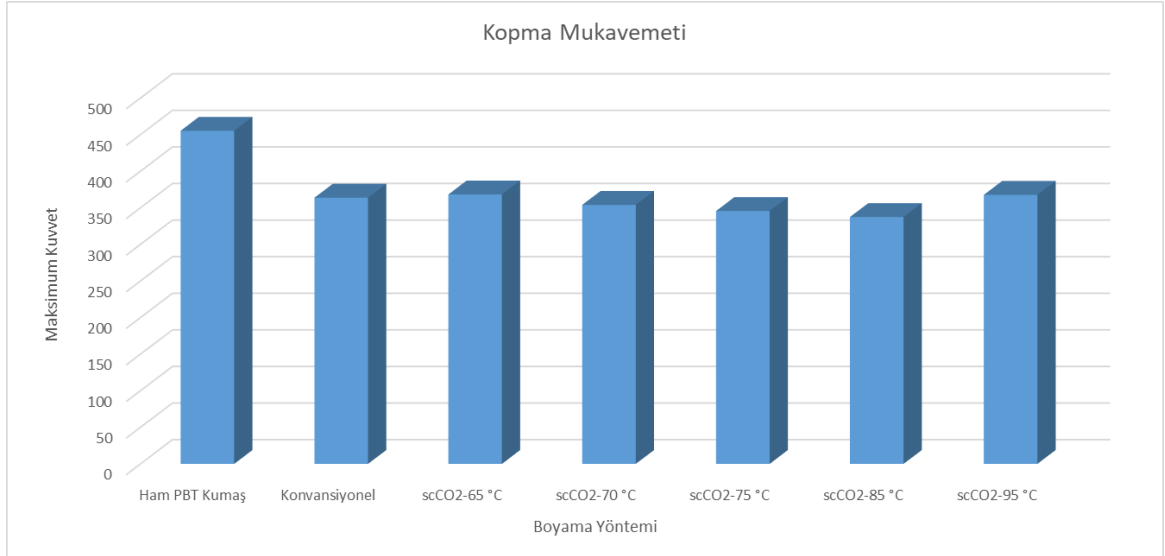
Şekil 4.9. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği

Şekil 4.9. incelendiğinde scCO₂ ortamında boyanmış numunelerin maksimum kuvvet değerlerinde düşme olmadığı görülmektedir. Özellikle konvansiyonel boyamaya en yakın renk değerleri veren 85 °C’de boyanan numunelerin maximum kuvvet değerlerinin, konvansiyonel boyama ile elde edilen numunelerden % 10 oranında daha fazla olduğu görülmektedir.

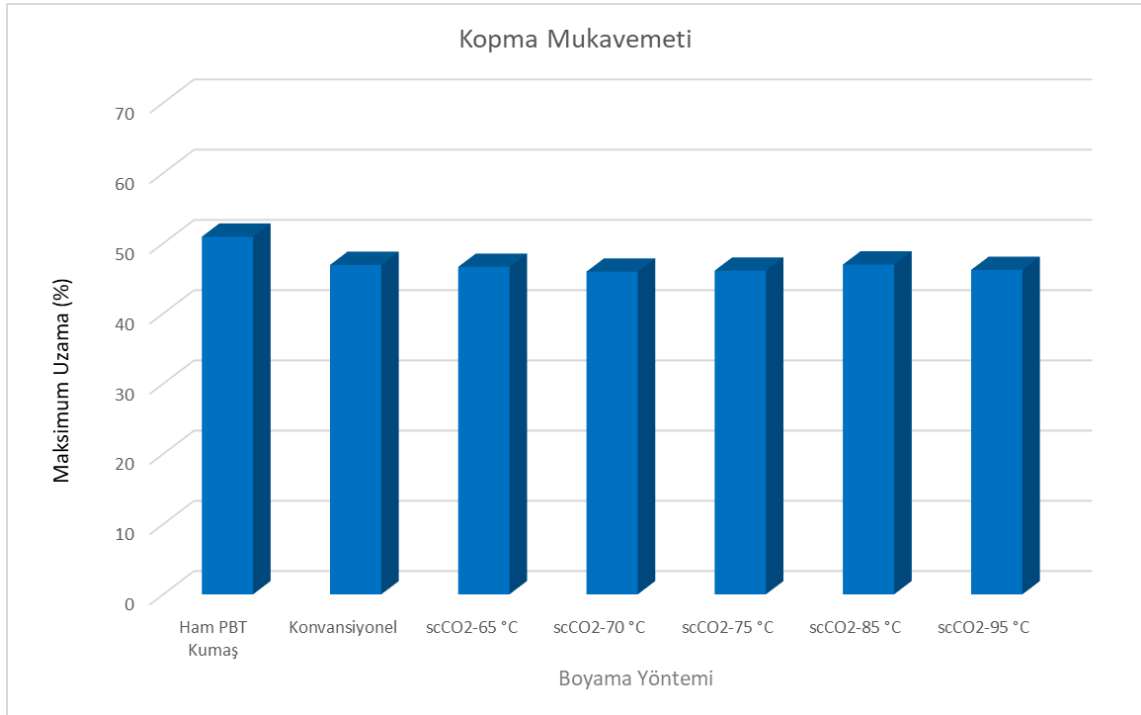


Şekil 4.10. CI Dispers Blue 79 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği

Şekil 4.10. incelendiğinde, scCO₂ ortamında boyanan tüm numunelerin maksimum uzama (%) değerleri konvansiyonel boyamada elde edilen numunelerle aralarında anlamlı bir fark bulunmamaktadır.



Şekil 4.11. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum kuvvet (kN) değerlerinin grafiği



Şekil 4.12. Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış PBT kumaşların kopma mukavemeti-maksimum uzama (%) değerlerinin grafiği

Şekil 4.11. ve Şekil 4.12. incelendiğinde; scCO₂ ortamda boyanan numunelerin maximum kuvvet ve maksimum uzama değerleri konvansiyonel işlem ile boyanan numunelere benzer özellikler göstermektedir.

4.3. Yıkama ve Sürtme Haslıği Ölçüm Sonuçları

4.3.1. Yıkama haslıği ölçüm sonuçları

ScCO₂ ve konvansiyonel ortamda boyanmış numunelerin Yıkama haslık sonuçları Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. PTT ve PBT kumaşların farklı boyama işlemlerinden sonra yıkama haslıkları

PTT Dianix Dry XF2 Blue	Yün	Akrilik	Poliester	Poliamid	Pamuk	Asetat
Konvansiyonel Boyama	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5
ScCO₂ -65°C	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4
ScCO₂ -70 °C	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4
ScCO₂ -75 °C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
ScCO₂ -85 °C	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5
ScCO₂ -95 °C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
PBT Dianix Dry Blue XF2	Yün	Akrilik	Poliester	Poliamid	Pamuk	Asetat
Konvansiyonel Boyama	4-5	4-5	3-4	3-4	4	3-4
ScCO₂ -65°C	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4
ScCO₂ -70 °C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
ScCO₂ -75 °C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
ScCO₂ -85 °C	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5
ScCO₂ -95 °C	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
PTT Dispers Blue 79	Yün	Akrilik	Poliester	Poliamid	Pamuk	Asetat
Konvansiyonel Boyama	4-5	4-5	3-4	3-4	4-5	3-4
ScCO₂ -65°C	4-5	4-5	3-4	3	4	3
ScCO₂ -70 °C	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5
ScCO₂ -75 °C	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4-5
ScCO₂ -85 °C	5	4-5	4	3-4	4-5	4-5
ScCO₂ -95 °C	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5
PBT Dispers Blue 79	Yün	Akrilik	Poliester	Poliamid	Pamuk	Asetat
Konvansiyonel Boyama	4-5	4-5	3-4	3-4	4	3-4
ScCO₂ -65°C	4-5	5	4	3-4	4-5	4-5
ScCO₂ -70 °C	4-5	5	4-5	4	4-5	4-5
ScCO₂ -75 °C	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4-5
ScCO₂ -85 °C	5	5	4-5	4	4-5	4-5
ScCO₂ -95 °C	5	5	4-5	4	5	4-5

Çizelge 4.5 incelendiğinde konvansiyonel boyama işlemine göre scCO₂ ortamda boyanan numunelerin yıkama haslık değerlerinde iyileşme olduğu görülmektedir.

4.3.2. Sürtme haslığı ölçüm sonuçları

ScCO₂ ve konvansiyonel ortamda boyanmış numunelerin sürtme haslık sonuçları Çizelge 4.6.'te verilmiştir.

Çizelge 4.6. PTT ve PBT kumaşların farklı boyama işlemlerinden sonra yaş ve kuru sürtme haslıkları

Boyarmadde ve Boyama Yöntemi	Sürtme Haslığı	
	Yaş	Kuru
PBT Dianix Dry XF2 Blue		
Konvansiyonel Boyama	4-5	4
ScCO ₂ -65°C	5	4-5
ScCO ₂ -70 °C	5	4-5
ScCO ₂ -75 °C	5	4-5
ScCO ₂ -85 °C	5	4
ScCO ₂ -95 °C	4-5	4-5
PBT Dispers Blue 79		
Konvansiyonel Boyama	5	3-4
ScCO ₂ -65°C	3-4	4-5
ScCO ₂ -70 °C	5	5
ScCO ₂ -75 °C	5	4-5
ScCO ₂ -85 °C	5	4-5
ScCO ₂ -95 °C	4-5	4-5

Çizelge 4.6. PTT ve PBT kumaşların farklı boyama işlemlerinden sonra yaş ve kuru sürtme haslıkları (devamı)

Boyarmadde ve Boyama Yöntemi	Sürtme Haslığı	
	Yaş	Kuru
PTT Dianix Dry XF2 Blue		
Konvansiyonel Boyama	4	3-4
ScCO ₂ -65°C	5	5
ScCO ₂ -70 °C	5	4-5
ScCO ₂ -75 °C	5	4-5
ScCO ₂ -85 °C	5	5
ScCO ₂ -95 °C	5	4-5
PTT Dispers Blue 79		
Konvansiyonel Boyama	4-5	4
ScCO ₂ -65°C	3-4	5
ScCO ₂ -70 °C	5	5
ScCO ₂ -75 °C	5	4-5
ScCO ₂ -85 °C	5	4-5
ScCO ₂ -95 °C	5	4-5

Hem PTT hem de PBT kumaş numunelerinin sürtme haslık sonuçları genel olarak iyi değerler vermiştir. Kovansiyonel boyama işlemi ile kıyaslandığında ScCO₂ ortamında boyanan numunelerin hem yaş hem kuru sürtme haslık değerleri daha yüksek elde edilmiştir. Ancak sadece CI Disper Blue 79 ile ScCO₂ ortamında 65 °C ‘de boyanan numunelerin yaş sürtme haslık değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Büyük molekül yapısına sahip CI Dispers Blue 79’un renk değerlerinden de anlaşıldığı üzere efektif boyamanın yapılamamasıyla ilişkilendirilmiştir.

5.SONUÇ

PTT (Poli trimetilen tereftalat) ve PBT (Poli bütilen tereftelat) lifleri teknik nitelikleriyle özellikle son yıllarda ön plana çıkan lifler arasındadır. Doğal kaynakların azalması ve küresel ısınma gibi faktörler düşünüldüğünde sadece tekstil materyallerinin değil üretim süreçlerinin de sürdürülebilirliğe katkı sağlaması gereği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla daha az su ve enerji kullanımı olan çevre dostu prosesler tercih edilmelidir. Su kullanımını ortadan kaldıran süperkritik karbondioksit ScCO_2 ortamında boyama tercih edilebilir çevre dostu proseslerden biridir. Bu tez çalışmasında; PET'e göre gerek mekanik gerek boyama kolaylığı açısından ön plana çıkan PTT ve PBT liflerinden dokunmuş kumaşlar ScCO_2 ortamında CI Dispers Blue 79 ve Dianix Dry Blue XF2 ile boyanmış ve elde edilen numunelerin renk, kopma mukavemeti, yıkama ve sürtme haslık değerlerine bakılmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde;

- ScCO_2 ortamında numuneler homojen bir şekilde boyanmıştır. Konvansiyonel boyamaya göre elde edilen renk değerlerine yakın değerleri ScCO_2 ortamında daha düşük sıcaklıklarda elde edilmiştir. Bu durum ScCO_2 ortamında daha düşük sıcaklıkta, enerji tasarrufu yapılarak PTT ve PBT kumaşların boyanabileceğini göstermektedir
- Kovansiyonel yöntemle boyanan numunelerin K/S değerleri incelendiğinde ise ScCO_2 ortamında genel olarak 85°C ve 95°C de boyanan numunelerin daha koyu boyandıkları görülmektedir. Sonuçlar düşük sıcaklıkta, daha koyu boyamalar yapılabileceğini dolayısıyla ScCO_2 ortamında daha az boyarmadde ve daha düşük enerji ile boyamanın anlamlı olduğunu göstermektedir.
- ScCO_2 ortamında boyama sıcaklıkları yükseldikçe (65 °C'den 95 °C'ye) numunelerin daha kırmızı ve daha mavi CIELab değerleri verdikleri görülmektedir.
- Hem ticari (CI Dispers Blue 79) hem de ScCO_2 ortamına uygun olarak üretilmiş (Dianix Dry Blue XF2) boyarmadde ile ScCO_2 ortamında homojen boyama yapılmıştır.

- Çalışmada 150 denye 36 filament PBT ve 150 denye 144 filament PTT iplik kullanılmıştır. İplikteki filament sayısının artması boyamayı artırıcı bir unsur olsada, PBT nin camlaşma sıcaklığının PTT'den daha düşük olmasından dolayı her sıcaklıkta PBT daha koyu boyanmıştır.
- Mukavemet sonuçları incelendiğinde ise; hem PTT hem de PBT kumaşların ScCO₂ ortamında boyamaları sonucunda; kumaşların mukavemet değerlerinde konvansiyonel boyamaya göre anlamlı bir değişim olmadığı, hatta genel olarak mukavemetin konvansiyonel boyamaya göre daha iyi olduğu görülmüştür.
- Hem yıkama hem sürtme haslık sonuçları değerlendirildiğinde genel olarak lif ve boyarmaddeden bağımsız scCO₂ ortamında yapılan boyamaların konvansiyonel yöntemle göre daha iyi haslık sonuçları verdiği anlaşılmıştır.

Yenilikçi lifler arasında yer alan PTT ve PBT liflerinin PET lifine göre pek çok avantajı vardır. Bu yenilikçi liflerin yine yenilikçi ve çevreci olan bir teknoloji ile boyanması bu çalışmanın özgün yönüdür. Bu çalışmada daha düşük sıcaklıklarda, hiç su kullanılmadan konvansiyonel boyamada elde edilen renk değerlerine yakın sonuçlar scCO₂ ortamında sağlanmıştır.

ScCO₂ ortamında PTT ve PBT liflerinin boyanmasıyla ilgili öncesinde bir çalışma olmamasından dolayı ve sonuçların konvansiyonel yöntemle göre scCO₂ ile yapılan boyama yönünde iyi olması sebebiyle literatüre büyük katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abate, M. T., Ferri, A., Guan, J., Chen, G., & Nierstrasz, V. (2019). Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: Part I- Investigating colouration properties. *The Journal of Supercritical Fluids*, 152, 104548.
- Abate, M. T., Ferri, A., Guan, J., Chen, G., Ferreira, J. A., & Nierstrasz, V. (2019). Single-step disperse dyeing and antimicrobial functionalization of polyester fabric with chitosan and derivative in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 147, 231-240.
- Abate, M. T., Seipel, S., Viková, M., Vik, M., Ferri, A., Jinping, G., ... & Nierstrasz, V. A. (2018, December). Comparison of the photochromic behaviour of dyes in solution and on polyester fabric applied by supercritical carbon dioxide. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 459, No. 1, p. 012026). IOP Publishing.
- Anonim, 2014, Türkiye'nin Su Ayak İzi Su, Üretim ve Uluslararası Ticaret İlişkisi, WWF Türkiye
- Babaei Golshan Abadi, S., Yazdanshenas, M. E., Khajavi, R., Varsei, M., & Rashidi, A. (2021). Effects of Ultrasonic Waves on PTT Dyeing with Disperse Red 60 Dye. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 40(2), 501-510.
- Banchero, M., Manna, L., & Ferri, A. (2010). Effect of the addition of a modifier in the supercritical dyeing of polyester. *Coloration Technology*, 126(3), 171-175.
- Brown H. S., Casey P. K., Donahue J. M. ,“Poly(Trimethylene Terephthalate) Polymer for Fibers ” , <http://www.technica.net/NF/NF1/eptt.htm>, Mart 2011
- De Giorgi, M. R., Cadoni, E., Maricca, D., & Piras, A. (2000). Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂. *Dyes and Pigments*, 45(1), 75-79.
- Deopuno B.L, Alogirusamy R, Joshi M. and Gupto B., (2008), “Polyester and Polyamides”, CRC Press; 1 edition, Cambridge, UK /Santhana Gopala Krishnan P. and Kulkarni S.T.,“1. Polyester Resins”
- Devrent, N.,Özcan, A.S.,& Durur, G. (2006). Süperkritik Karbon Dioksitte Boyama. *Tekstil Ve Mühendis*, 13(63), 44-48.
- F.F.Yıldırım, E. Kalaycı, O.O. Avinç, A.Yavaş Mikrodalga Enerjisi Kullanılarak Boyanmış Politrimetilen Tereftalat (PTT) Liflerinin Kalorimetrik Özelliklerinin İncelenmesi *Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu* 14-15-16 Mayıs 2015,Bursa Türkiye
- Fleming, O. S., Kazarian, S. G., Bach, E., & Schollmeyer, E. (2005). Confocal Raman study of poly (ethylene terephthalate) fibres dyed in supercritical carbon dioxide: dye diffusion and polymer morphology. *Polymer*, 46(9), 2943-2949.

Gemmeke, N., Feldmann, M., & Heim, H. P. (2019). Processing and characterization of engineering biocomposites based on polybutylenterephthalat (PBT) and polytrimethylenterephthalat (PTT) with regenerated cellulose fibers modified with maleic anhydride grafted polyethylene as a processing agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 118, 327-335.

Hae Kyoung Jang, Song Jun Doh¹, and Jung Jin Lee (2009) Eco-friendly Dyeing of Poly(trimethylene terephthalate) with Temporarily Solubilized Azo Disperse Dyes Based on Pyridone Derivatives *Fibers and Polymers* Vol.10, No.3, 315-319

Hawkyard C., (2004), "Synthetic Fibre Dyeing", Society of Dyers & Colourists, Mock G., Chapter 2, "Dyeing of polyester fibres"

Hou, A., & Dai, J. (2005). Kinetics of dyeing of polyester with CI Disperse Blue 79 in supercritical carbon dioxide. *Coloration technology*, 121(1), 18-20.

Hou, A., Chen, B., Dai, J., & Zhang, K. (2010). Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures. *Journal of Cleaner Production*, 18(10-11), 1009-1014.

Huang, G., Dai, J., Dong, F., Wang, J., & Jia, Y. (2013). Compatibility of a disperse dye mixture in supercritical carbon dioxide dyeing. *Coloration Technology*, 129(4), 305-311.

Jia, S. Y., Ren, Y. R., Liu, L. M., Zhang, D., Zeng, Y., & Wang, G. Y. (2007). Stannous-acetylacetonate: A new catalyst for poly (trimethylene terephthalate) synthesis. *Chinese Chemical Letters*, 18(7), 827-830.

Kalaycı, E., & Çağlarer, E. (2021). Tekstilde Boyama Atıksuyundan Isı Geri Kazanımı: Gerçek İşletme Örneği. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 26(2), 609-628.

Kalaycı, E., & Çağlarer, E. (2021). Tekstilde Boyama Atıksuyundan Isı Geri Kazanımı: Gerçek İşletme Örneği. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 26(2), 609-628.

Kim, T. K., Son, Y. A., & Lim, Y. J. (2005). Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures. *Dyes and Pigments*, 67(3), 229-234.

Lee, M. S., Lee, M., Wakida, T., Saito, M., Yamashiro, T., Nishi, K., ... & Ishida, S. (2007). Ozone-gas treatment of cationic dyeable polyester and poly (butylene terephthalate) fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(4), 2423-2429.

McIntyre J.E, (2004), "Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyoeffin", Woodhead Publishing, Cambridge, UK / East A. J. "3. Polyester Fibres"

Özkan, M. (2019). *Ptt/Pamuk Karışımı Oe-Rotor İpliklerinin Ve Bu İpliklerin Kullanıldığı Denim Kumaşların Performans Özelliklerinin Araştırılması* (Yüksek Lisans tezi). Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi. (Tez no: 573422)

Nandhakumar, R., Kaviyarasu, R., Kalidass, M., (2012), Dyeing of fabrics without water: A review The Indian Textile Journal, 2, 37-39.

Odabaşoğlu, H. Y., Avinç, O. O., & Yavaş, A. (2013). Susuz Boyama. Tekstil ve Mühendis, 20(90), 62-79.

Ovejero, R. G., Sánchez, J. R., Ovejero, J. B., Valldeperas, J., & Lis, M. J. (2007). Kinetic and diffusional approach to the dyeing behavior of the polyester PTT. Textile Research Journal, 77(10), 804-809.

Öner, E., Büyükkakinci, Y., & Sökmen, N. (2013). Microwave-assisted dyeing of poly (butylene terephthalate) fabrics with disperse dyes. Coloration Technology, 129(2), 125-130.

Özcan, A. S., & Özcan, A. (2005). Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide. The Journal of supercritical fluids, 35(2), 133-139.

Saka, Z. (2019). *Süperkritik karbondioksit akışkan ortamında (susuz) pamuğun hidrofilleştirilmesi ve ağartılması* (Yüksek Lisans tezi).Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi.(Tez no: 543160)

Semiha, Eren., Karadağ, N., Yiğit, İ., & Eren, H. A. (2022) Süperkritik Ve Klasik Ortamda Poliester Boyamanın Yaşam Döngüsü Analizi İle Değerlendirilmesi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 27(3), 927-940.

Semiha, Eren., Özcan, H., Yiğit, İ., & Eren, H. A. (2019) Polyesterin Disperse Blue 79 İle Klasik Ve Susuz Boyanmasının Karşılaştırılması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 24(2), 661-670.

Shukla, S. R., & Mathur, M. R. (1997). Dyeing of solvent-pretreated polyesters. Journal of The Society of Dyers and colourists, 113(5-6), 178-181.

Shukla, S. R., & Mathur, M. R. (2000). Action of alkali on polybutylene terephthalate and polyethylene terephthalate polyesters. Journal of applied polymer science, 75(9), 1097-1102.

Son, E. J., Lee, B. H., Lee, B. S., & Park, J. K. (2009). Dyeing Properties of PBT (Polybutylene terephthalate) monofilaments. In Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference (pp. 79-80). The Korean Society of Dyers and Finishers.

Tavanaie, M. A., Shoushtari, A. M., & Goharpey, F. (2010). Polypropylene/poly (butylene terephthalate) melt spun alloy fibers dyeable with carrier-free exhaust dyeing

as an environmentally friendlier process. *Journal of Cleaner Production*, 18(18), 1866-1871.

Thiele U. K. (2002), "A new poliester for textile applications", *Poliester Technology* Published in: *Textile Technology International*, page 37-41

Van der Kraan, M., Cid, M. F., Woerlee, G. F., Veugelers, W. J. T., & Witkamp, G. J. (2007). Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(3), 470-476.

Wang, L., Zhao, H. F., & Lin, J. X. (2010). Studies on the ultrasonic-assisted dyeing of poly (trimethylene terephthalate) fabric. *Coloration Technology*, 126(4), 243-248.

Yan, J., Zheng, L. J., Du, B., Qian, Y. F., & Ye, F. (2015). Dye solubility in supercritical carbon dioxide fluid. *Thermal Science*, 19(4), 1311-1315.

Yıldırım, F. F. (2015). PTT ve PBT lifli kumaşların boyanma ve haslık özelliklerinin karşılaştırılması (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Yıldırım, F. F., Avinç, O. O., & Yavaş, A. (2012). Poli (trimetilen tereftalat) lifleri bölüm 1: Üretimi, özellikleri, kullanım alanları, çevresel etkisi. *Tekstil ve Mühendis*, 19(87), 42-54.

Yıldırım, F. F., Avinç, O. O., & Yavaş, A. (2012). Poli (Trimetilen Tereftalat) Lifleri Bölüm 2: Terbiye İşlemleri. *Tekstil Ve Mühendis*, 19(88), 27-38.

Yıldırım, F. F., Yavaş, A., & Avinç, O. O. (2012). Polibütilen Tereftalat Liflerine Genel Bakış. *Tekstil Ve Mühendis*, 19(87), 28-42.

Yılmaz, F. (2015). Süperkritik CO₂ ortamında çözünebilen katalizör Sentezi Ve Kimyasal Tepkimelere uygulanması (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).

Yolaçan, G. (2006). Polibütilen Tereftalat (PBT) ve Karışımlarının Boyanması (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).

Zhang, J. (2004). Study of poly (trimethylene terephthalate) as an engineering thermoplastics material. *Journal of applied polymer science*, 91(3), 1657-1666.

Zhao, S., Gao, Z., Jiang, G., Wang, J., Miao, X., & Wan, A. (2021). Effect of the dyeing process on thermal and dyeing properties of poly (butylene terephthalate) fibers. *Textile Research Journal*, 91(5-6), 580-588.

Zheng, H., Zhang, J., Yan, J., & Zheng, L. (2016). An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 272-281.

Zheng, L., Zheng, H., Du, B., Wei, J., Gao, S., & Zhang, J. (2015). Dyeing procedures of polyester fiber in supercritical carbon dioxide using a special dyeing frame. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 10(4), 155892501501000414.

Zou, H., Yi, C., Wang, L., & Xu, W. (2009). Mechanical and dyeability studies of poly (trimethylene-co-butylene terephthalate) copolymer filaments. *Materials Letters*, 63(18-19), 1580-1582.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İdil Özcan
Doğum Yeri ve Tarihi : Çorum 1984
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Çorum Anadolu Lisesi
Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Atılım Üniversitesi MBA

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Rb Karesi Arge Departmanı

İletişim (e-posta) : idil-ozcan@hotmail.com