



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI KUMAŞLARIN OZON GAZI UYGULAMASIYLA
YÜZEY MODİFİKASYONUNUN
BOYANABİLİRLİK ÜZERİNE ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

RANA GÜRARSLAN

Prof. Dr. PERVİN ANIŞ

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2010

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI KUMAŞLARIN OZON GAZI UYGULAMASIYLA
YÜZEY MODİFİKASYONUNUN
BOYANABİLİRLİK ÜZERİNE ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

RANA GÜRARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez/...../200... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Pervin ANIŞ

Danışman

Doç. Dr. Feza KARAER

Doç. Dr. H. Aksel EREN

ÖZET

Son yıllarda tekstil terbiye işlemlerinde düşük maliyetli çevre dostu alternatif yöntemler aranmaktadır. Gerek işlem süresinin kısaltılması, gerekse su ve kimyasal tüketiminin azaltılması için yapılan araştırmalardan birisi de ozon uygulamalarıdır. Ozon gazının güçlü bir yükseltgen kapasitesine sahip olduğu ve yükseltgenmeye dayanan reaksiyonlarla yüzey modifikasyonunda sebep olduğu bilinmektedir. Tekstil liflerine ozon uygulaması gelecek vadeden alternatif yöntemlerdendir.

Bu tez çalışmasında farklı sürelerde ozonlanmış pamuk, yün, naylon 6 ve poliester kumaşlara FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre ozonlamayla yüzeylerinde değişiklik meydana geldiği saptanan yün ve pamuk numuneler geleneksel yöntemlerle boyanmıştır. Sonuçlar ozonlanmamış kontrol grubuyla karşılaştırılıp, ozon uygulamasının boyanabilirlik üzerine etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: ozon uygulaması, yüzey modifikasyonu, renk verimi, FTIR spektroskopisi

ABSTRACT

Economically and environmentally friendly alternative processes are being searched in recent days for textile finishing. Ozone applications for textile finishing is one of these novel ways to decrease the duration of the process and the consume of the chemicals and water. It is known that ozone gas has a high oxidizing capacity and can cause surface modification on textile fabrics via oxidizing reactions.

This present work focuses on effects of ozone applications on dyeability of various textile fibres. To understand the effects of ozone, samples were analyzed by, considering some chemical groups, using FT-IR spectroscopy. Detailed investigation on the role of pH, and treatment time during ozonation was carried out. The ozone-gas-treated fabrics were dyed with the commercial dyes to investigate the effects of ozone treatment on dyeability of wool, cotton, polyester and nylon fabrics.

Key words: Ozone application, surface modification, color yield, FT-IR spectroscopy

TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR DİZİNİ.....	5
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	5
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	5
GRAFİKLER DİZİNİ.....	5
GİRİŞ	1
1. KAYNAK ÖZETLERİ	
1.1 Yüzey Modifikasyon Yöntemleri.....	3
1.1.1 Kimyasal yüzey modifikasyonu.....	3
1.1.2 Biyokimyasal yüzey modifikasyonu.....	3
1.1.3 Fizikokimyasal yüzey modifikasyonu.....	3
1.2 Ozon Kimyası	3
1.2.1 Ozon tarihi	4
1.2.2. Kapsam ve terminoloji.....	4
1.2.3. Ozonun tanımı ve özellikleri	5
1.2.4 Ozon üretimi	6
1.3 Ozon Gazıyla İleri Oksidasyon.....	8
1.3.1 İleri oksidasyon	10
1.3.2 Ozon dekompozisyon kinetiği.....	10
1.3.3 Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu	11
1.4 Çalışmada kullanılan lifler ve özellikleri	14
1.4.1.Pamuk	16
1.4.1.1 İşlenmemiş pamuğun bileşimi	17
1.4.1.2 Selülozun kimyasal yapısı	19
1.4.1.3 Pamuk liflerinin kimyasal özellikleri.....	20
1.4.1.3.1 Pamuğa su etkisi	20
1.4.1.3.2 Pamuğa asitlerin etkisi	21
1.4.1.3.3 Pamuğa alkalilerin etkisi.....	21
1.4.1.3.4 Yükseltgen maddelerin selüloz elyafına etkisi.....	21
1.4.2 Yün lifi.....	22
1.4.2.1 Genel kimyasal yapı	23
1.4.2.2. Yünün morfolojik elemanlarının yapısı ve düzeni	24
1.4.2.2. 1 Kütikül	26
1.4.2.2 .2 Korteks tabakası.....	27
1.4.2.2.3 Medula tabakası	27
1.4.2.3 Keratinin yapısı	30
1.4.2.4. Yün lifinin kimyasal özellikleri.....	30
1.4.2.4.1. Yünde nem.....	30
1.4.2.4. 2 Yüne havanın etkisi.....	30
1.4.2.4. 3 Yüne asitlerin etkisi.....	31

1.4.2.4. 4 Yüne bazların etkisi.....	31
1.4.3. Poliamid lifleri	32
1.4.3.1. Naylonun kimyasal ve fiziksel yapısı.....	32
1.4.4. Poliester lifleri.....	34
1.4.4.1. Poliester liflerinin kimyasal yapısı.....	34
1.4.4.2 Poliester liflerinin kimyasal özellikleri.....	36
1.4.4.2.1. Suyun poliester liflerine etkisi.....	36
1.4.4.2.2. Asitlerin poliester liflerine etkisi.....	36
1.4.4.2.3 Alkalilerin poliester liflerine etkisi.....	37
1.4.4.2.4 Yükseltgen ve indirgen maddelerin poliester liflerine etkisi.....	37
1.4.4.2.5 Organik çözüenlerin poliester liflerine etkisi.....	37
1.4.4.2.6 Sıcaklığın poliester liflerine etkisi	38
1.4.4.2.7 Işık ve açık hava koşullarının poliester liflerine etkisi.....	38
1.5. Boyarmaddeler ve Boyama Yöntemleri.....	39
1.5.1. Pamuk lifleri için reaktif boyarmaddeler.....	39
1.5.1.1 Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı.....	39
1.5.1.2 Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması	40
1.5.1.2.1 Reaktif grubun kimyasal yapısına göre sınıflandırma.....	40
1.5.1.2.2 Kromofor gruplarına göre sınıflandırma.....	40
1.5.1.2.3 Reaktifliklerine göre sınıflandırma.....	41
1.5.1.3 Reaktif boyarmaddelerin pamuk liflerine olan substantifliği.....	41
1.5.2 Yün lifleri için asit boyarmaddeler.....	41
1.5.2.1. Asit boyarmaddelerin kimyasal konstiyüsyona göre sınıflandırılması.....	42
1.5.2.2 Yün boyacılığında anyonik asit boyalar.....	44
1.5.2.3 Yün boyamanın fiziksel kimyası.....	45
1.5.3 Naylon lifleri için asit boyarmaddeler.....	46
1.5.4 Poliester lifler için dispers boyarmaddeler	48
1.5.4.1 Poliester liflerinin boyanması.....	49
1.5.4.1.1 Dispers boyarmaddeler ile poliester liflerinin boyanması..	49
1.5.4.1.2 Dispers boyarmaddelerin poliester liflerinin üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	51
1.5.4.1.3 Dispers boyarmaddelerin poliester liflerine difüzyonu.....	52
1.6 Analiz Cihazları.....	55
1.6.1 FTIR (Fourier Transform Infrared).....	55
1.6.1.1 Elektromanyetik dalgalar.....	55
1.6.1.2 FTIR spektroskopisi.....	57
1.6.2. Reflektans spektrofotometreleri.....	58
1.6.2.1. Renk, renk ölçümü ve değerlendirilmesi.....	58
1.6.2.1.1. CIE renk belirleme sistemi.....	58
1.6.2.1.2. Renk uzayı.....	58
1.6.2.1.3. Renk ve renk farkı formülasyonları.....	59
1.6.2.1.4. Renk ölçüm cihazlarının özellikleri.....	60
1.6.2.1.5. Reflektans spektrofotometreleri ile renk ölçümü.....	61
1.7 Tekstilde Ozon Uygulamaları.....	61

2. MATERYAL VE YÖNTEM	66
2.1 Materyal.....	66
2.1.1. Kullanılan kumaşlar.....	66
2.2.2. Kullanılan boyarmaddeler.....	66
2.1.3 Kullanılan Cihazlar.....	67
2.2 Yöntem.....	68
2.2.1 Numunelerin hazırlanması.....	68
2.2.2 Numunelerin ozonlanması.....	68
2.2.3 Beyazlık- sarılık - parlaklık ve renk ölçümü.....	70
2.2.4 FT-IR analizi.....	71
2.2.5 Boyama.....	71
2.2.5.1. Pamuk numunelerin reaktif boya ile boyanması.....	71
2.2.5.2. Yün ve naylon numunelerin asidik boyarmadde ile boyanması.....	72
2.2.5.3. Poliester umunelerin dispers boyarmadde ile boyanması.....	72
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	73
3.1. Sarılık- Beyazlık- Parlaklık Ölçüm Sonuçları.....	73
3.1.1 Pamuk numuneler.....	73
3.1.1.1. Beyazlık indeksleri.....	73
3.1.1.2. Sarılık indeksleri.....	74
3.1.1.3. Parlaklık indeksleri.....	76
3.1.2. Yün numuneler.....	77
3.1.2.1. Beyazlık indeksleri.....	77
3.1.2.2. Sarılık indeksleri.....	80
3.1.2.3. Yün parlaklık indeksleri.....	83
3.1.3 Naylon numuneler.....	87
3.1.3.1 Beyazlık indeksleri.....	87
3.1.3.2. Sarılık indeksleri.....	90
3.1.3.3. Parlaklık indeksleri.....	93
3.1.4. Poliester numuneler.....	96
3.1.4.1. Beyazlık indeksleri.....	96
3.1.4.2 Sarılık indeksleri.....	99

3.1.4.3. Parlaklık indeksleri.....	102
3.2 FTIR Sonuçları.....	105
3.2.1. Yün numunelerin FT-IR analiz sonuçları.....	107
3.2.2. Pamuk numunelerin FT-IR analiz sonuçları.....	112
3.2.3. Naylon numunelerin FT-IR analiz sonuçları.....	117
3.2.4. Poliester numunelerin FT-IR analiz sonuçları.....	117
3.3. Boyama sonuçları.....	121
3.3.1. Pamuk numunelerin boyama sonuçları.....	121
3.3.2. Yün numunelerin boyama sonuçları.....	123
3.3.3. Naylon numunelerin boyama sonuçları.....	126
3.3.4. Polyester numunelerin boyama sonuçları.....	127
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	130
4.1. Pamuk Liflerine Ozonun Etkisi.....	130
4.2 Yün Liflerine Ozonun Etkisi.....	131
4.3. Naylon Liflerine Ozonun Etkisi.....	132
4.4. Polyester Liflerine Ozonun Etkisi.....	133
4.5 SONUÇ.....	134
KAYNAKLAR.....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	143
TEŞEKKÜR.....	142

KISALTMALAR DİZİNİ

ppm: Milyonda parça

V: Volt

Uv: Mor ötesi

FOÜ: Fotokimyasal Ozon Üretimi

EOÜ: Elektrokimyasal Ozon Üretimi

CIE: (Commission Internationale de l'Eclairage) uluslar arası aydınlatma komisyonu

AATCC: American Association Of Textile Chemists And Colorists

WI: Whiteness Index Beyazlık indeksi

YI: Yellowness Index Sarılık indeksi

B: Brightness Parlaklık

Dy: Değer yok

ΔE : Delta E

Çizelge 1.1 Ozon gazının fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 1.2 Ozon gazının suya girmesiyle meydana gelen zincir reaksiyonlar	11
Çizelge 1.3 Pamuk lifinin bileşenleri	16
Çizelge 1.4 Pamuk lifinin metal bileşenleri	17
Çizelge 2.1 Deneylerde kullanılan kumaşlar.....	66
Çizelge 2.2 Deneylerde kullanılan boyar maddeler.	67
Çizelge 2.3 1. 1. Grup çalışma süreleri.....	69
Çizelge 2.4 2. 2. Grup çalışma ph ve süreleri	69
Çizelge 2.5 3. 3. Grup çalışma ph, tekrar sayısı ve süreleri	70
Çizelge 3.1 Pamuk numunelerin beyazlık indeksleri	73
Çizelge 3. 2 Pamuk numunelerin sarılık indeksleri	74
Çizelge 3. 3 Pamuk numunelerin parlaklık indeksleri	76
Çizelge 3.4 Yün numunelerin beyazlık indeksleri.....	77
Çizelge 3. 5 Yün numunelerin sarılık indeksleri	80
Çizelge 3.6 Yün numunelerin parlaklık indeksleri	84
Çizelge 3.7 Naylon numunelerin beyazlık indeksleri	87
Çizelge 3.8 Naylon numunelerin sarılık indeksleri	90
Çizelge 3.9 Naylon numunelerin parlaklık indeksleri	93
Çizelge 3.10 Poliester numunelerin beyazlık indeksleri	96
Çizelge 3.11 Poliester numunelerin sarılık indeksleri	99
Çizelge 3.12 Poliester numunelerin parlaklık indeksleri.....	102
Çizelge 3. 13 Ft-ır spektrofotometresi ile analizde önemsenen kimyasal grup ve dalga numaraları	105
Çizelge 3.14 pH 7' de ozonlanan pamuk numunelerin boyama sonrası renk değerleri	121
Çizelge 3.15 pH 4' de ozonlanan yün numunelerin boyama sonrası renk değerleri.....	123
Çizelge 3.16 pH 7' de ozonlanan yün numunelerin boyama sonrası renk değerleri....	123
Çizelge 3.17 pH 10' da ozonlanan yün numunelerin boyama sonrası renk değerleri...	124
Çizelge 3.18 pH 4 ve pH 10'da ozonlanan naylon numunelerin boyama sonrası renk değerleri.....	126
Çizelge 3.19 pH 4 ve pH 10' da ozonlanan poliester numunelerin boyama sonrası renk değerleri.....	127

Şekil 1.1 Ozon molekülü modellemesi	6
Şekil 1.2 Ozon oluşumu	7
Şekil 1.3 Olgunlaşmış ve olgunlaşmamış Pamuk liflerinin enine kesit görüntüleri.	
Şekil 1.4 Olgun pamuk liflerin primer duvarları.....	15
Şekil 1.5 Selüloz zinciri.....	15
Şekil 1.6 Glikoz monomerleri.....	18
Şekil 1.7 Çeşitli açılardan selüloz zinciri tasarımı.....	19
Şekil 1.8 Pamuktaki hidroksil grupları.....	19
Şekil 1.9 Merino yün yağının şematik gösterimi	20
Şekil 1.10 Olgun bir yün lifindeki kütikül hücrelerinin temel yapısı.....	24
Şekil 1.11 Yün lifinin kütikül yüzey çeperi için önerilen model yapısı.	25
Şekil 1.12-katlı yapıda yün zinciri	26
Şekil 1.13spiral yapıdaki yün zinciri	29
Şekil 1.14 Kaprolaktam ve Naylon 6	29
Şekil 1.15 Naylon 6 birim hücresi	32
Şekil 1.16. Naylon 6 polimer halkası içinde bir monomer parça için elektrikselsel yük şeması	33
Şekil 1.17 Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı.....	39
Şekil 1.18 Xylene Blue VS (Steiner).	42
Şekil 1.19 Lissamine Rhodamine B	43
Şekil 1.20 Naftol yellow	43
Şekil 1.21 Tartrazin	44
Şekil 1.22 Dispers boyarmaddelerin sınıflandırılması	49
Şekil 1.23. Dispers boyama sistemi.....	50
Şekil 1.24 Nemst yasaından elde edilen adsorpsiyon izotermini.....	52
Şekil 1.25 Poliester içim adsorpsiyon izotermi.....	52
Şekil 1.26 Difüzyon katsayısına sıcaklığın etkisi.....	54
Şekil 1.27 CIELAB 1976 renk uzayı	59
Şekil 2.1 Ozonlama deneyleri için deneysel kurulum	68
Şekil 2.2 Pamuk numunelerin soğuk reaktif boyarmadde ile boyama diyagramı.....	71
Şekil 2.3 Yün ve naylon numunelerin asit boya ile boyama diyagramı	72
Şekil 2.4 Poliester numunelerin dispers boya ile boyama diyagramı.....	72

Grafik 3.1 Pamuk numunelerin ozon uygulamasıyla beyazlık indeksinde artış.....	73
Grafik 3.2 Süreye göre pamuk numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi.....	74
Grafik 3.3 Pamuk numunelerin sarılık indeksinde azalma	75
Grafik 3.4 Süreye ve pH' a göre sarılık indeksi değişimleri	75
Grafik 3.5 Pamuk numunelerin parlaklık indeksindeki artma	76
Grafik 3.6 Süreye göre pamuk numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi.....	77
Grafik 3.7 Yün numunelerin beyazlık indeksindeki artma	78
Grafik 3.8 Süreye ve pH'a göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrileri...	78
Grafik 3.9 Süreye göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi	79
Grafik 3.10 Süreye göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi	79
Grafik 3.11 Süreye göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi.....	80
Grafik 3.12 Yün numunelerin sarılık indekslerinde azalma	81
Grafik 3.13 Süre ve pH'a göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrileri.....	81
Grafik 3.14 Süreye göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi	82
Grafik 3.15 Süreye göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi	82
Grafik 3.16 Süreye göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi	83
Grafik 3.17 Yün numunelerin parlaklık indeksindeki artma	84
Grafik 3.18 Süreye ve pH'a göre parlaklık indeksi değişim eğrileri.....	85
Grafik 3.19 Süreye göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi	85
Grafik 3.20 Süreye göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi.....	86
Grafik 3.21 Süreye göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi	86
Grafik 3.22 Naylon numunelerin beyazlık indeksinde artma	87
Grafik 3.23 Süreye ve pH' a göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrileri.....	88
Grafik 3.24 Süreye göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi.....	88
Grafik 3.25 Süreye göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi	89
Grafik 3.26 Süreye göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi	89
Grafik 3.27 Naylon numunelerin ozonlamayla sarılık indeksinde azalma.....	90
Grafik 3.28 Süreye ve pH a göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrileri	91
Grafik 3.29 Süreye göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi	91
Grafik 3.30 Süreye göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi	92
Grafik 3.31 Süreye göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi.....	92

Grafik 3.32 Naylon numunelerin ozonlamayla parlaklık indeksinde artma	93
Grafik 3.33 Süreye ve pH'a göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrileri.....	94
Grafik 3.34 Süreye göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi.....	94
Grafik 3.35 Süreye göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi	95
Grafik 3.37 Poliester numunelerin ozonlamayla beyazlık indeksinde artma	95
Grafik 3.36 Süreye göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi.....	96
Grafik 3.38 Süreye ve pH'a göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrileri.....	97
Grafik 3.39 Süreye göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi.....	97
Grafik 3.40 Süreye göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi.....	98
Grafik 3.41 Süreye göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi.....	98
Grafik 3.42 Poliester numunelerin sarılık indeksindeki azalma	99
Grafik 3.43 Süreye ve pH'a göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrileri.....	100
Grafik 3.44 Süreye göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi.....	100
Grafik 3.45 Süreye göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi.....	101
Grafik 3.46 Süreye göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi.....	101
Grafik 3.47 Poliester numunelerin ozonlamayla parlaklık indeksinde artma.....	102
Grafik 3.48 Süreye ve pH'a göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrileri	103
Grafik 3.49 Süreye göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi.....	104
Grafik 3.51 Süreye göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi	104
Grafik 3.50 Süreye göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi.....	104
Grafik 3.52 Ozonla muamele edilmemiş, 60 dk. pH 4 ve pH 10'da ozonla muamele edilmiş yün numunelerin karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları.....	108
Grafik 3.53 pH 4 ve pH 10' da 60 dk. ozonla muamele edilmiş ve ozonla muamele edilmemiş yün numunelerle pH karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları.....	109
Grafik 3.54 pH 4'de 45 ve 30 dk. ozonla muamele edilmiş yün numunelerin süre karşılaştırmalı FTIR analizi	110
Grafik 3.55 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 7' de 90 dk. ozonla muamele edilmiş pamuk numunelerin karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları. ozon etkisi.....	113
Grafik 3.56 Ozonla muamele edilmemiş, pH 7' de 90 dk. ozonla muamele edilmiş pamuk numunelerin süre karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları.....	114
Grafik 3.57 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 7 içinde 90 dk. ozonla muamele edilmiş naylon numunelerin FTIR analiz sonuçları.....	115
Grafik 3.58 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 7' de 90 dk. ozonla muamele edilmiş naylon numunelerin karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları.....	116
Grafik 3.59 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 4'de 60 ve 90 dk. ozonla muamele edilmiş poliester numunelerin FTIR analiz sonuçları.....	118

Grafik 3.60 Ozonla muamele edilmemiş ve pH4'de 90 dk. ozonla muamele edilmiş poliester numunelerin karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları.....	119
Grafik 3.61 Ozonlandıktan sonra boyanan pamuk numunelerin K/S değişim değerleri.....	122
Grafik 3.62 Ozonlandıktan sonra boyanan pamuk numunelerin Delta E değerleri.....	122
Grafik 3.63 Ozonlandıktan sonra boyanan yün numunelerin süre - K/S değişim (%) - pH ilişkisi.....	124
Grafik 3.64 Eşit sürelerde (60 dk.) ve farklı pH'larda ozonlandıktan sonra boyanan yün numunelerin K/S artışı (%).....	125
Grafik 3.65 Ozonlandıktan sonra boyanan yün numunelerin Delta E değerleri.....	125
Grafik 3.66 pH 4'de ozonlandıktan sonra boyanan naylon numunelerin Delta E değerleri.....	126
Grafik 3.67 pH 10' da ozonlandıktan sonra boyanan naylon numunelerin Delta E değerleri.....	127
Grafik 3.68 pH 7' de ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin Delta E değerleri.....	128
Grafik 3.69 pH 4'de ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin Delta E değerleri.....	128
Grafik 3.70 pH 10'da ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin Delta E değerleri.....	129
Grafik 3.71 Ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin pH - zaman ilişkisine göre Delta E değerleri.....	129

GİRİŞ

Tekstil terbiye sektörü en fazla su, kimyasal madde ve enerji tüketen endüstri dallarından birisidir. Hammaddeden başlayarak bitmiş ürün haline gelinceye kadar tekstil mamullerine çeşitli işlemler uygulanmaktadır. Terbiye işletmelerinde müşteriler tarafından istenilen özelliklerin (renk, tutum, v.b.) kazandırılması amacı ile tekstil malzemeleri üzerine çeşitli şartlarda muhtelif kimyasal maddeler ve boyarmaddeler uygulanmaktadır.

Günümüzde bir yandan sanayileşmenin ekolojik dengeler üzerindeki etkileri sorgulanırken, diğer yandan da üretim koşullarının doğa ve çevreye en az zarar verir hale getirilmesi üzerinde çalışılmaktadır. Bu düşünceyle doğaya serbest halde yayıldığında oksijene dönüşerek zararsız bir yapıya kendiliğinden dönen ve doğal çevreye hiçbir zarar vermeyen ozon gazı tekstil terbiyesi için önem kazanmaya başlamıştır.

Ozon gazı 1906 larda ticarileşmeye başlamıştır. Ozon öncelikle içilebilir su sağlama, atık su arıtma, su şişeleme, koku giderme ve medikal terapide kullanılmıştır. Bunlardan içilebilir su elde etme ve atık su arıtma uygulamaları günümüzde “klasik” uygulamalar olarak adlandırılmaktadır. Bunların yanında bu çok yönlü kimyasalın pek çok yeni kullanım alanı da vardır ve keşfedilmeye devam edilmektedir.

Tekstil terbiyesinde proses şartlarını yumuşatmak için ozon gazı kullanımıyla tekstil elyaflarında yüzey modifikasyonu yaratma da bu yeni konulardan biridir. Zararlı kimyasallar olmadan, geleneksel yöntemlere nazaran çok daha az su ve enerji kullanarak, oda sıcaklığında ve kısa sürede “kumaşı boyamaya hazır” hale getirebilme olanağı sağlayabileceği düşünülen ozon uygulamasının gelecekte terbiye işletmelerinde kullanılabileceği öngörülmektedir.

Ozon gazının temel kimyasal etkisi yükseltgenme reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ozon kolaylıkla reaktif bir oksijen atomu verebilen güçlü bir oksitleyicidir. Polimerlerin yapısındaki olefinik veya çift bağ zincir yapılarına etki etmektedir. Ozon uygulamasıyla lif yüzeyindeki grupların oksitlenerek oluşturdukları yeni reaktif gruplar ile lifin suya ve boyarmaddeye olan ilgisinin artabileceği ve liflerin nem alma, su tutma ve boyanma özelliklerini değiştirilebileceği öngörülmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı bazı kumaşların ozon gazı uygulaması sonrasında yüzey yapılarının incelenmesi ve yüzey yapısında değişim meydana gelenlerin renk verimlerinin incelenmesi ile ozonun boyanabilirlik üzerine etkilerini tespit etmektir.

1. KAYNAK ÖZETLERİ

1.1 Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Yüzey modifikasyonları herhangi bir materyalde meydana gelen sınırlı değişiklik olarak tanımlanmakta ve materyalin özelliklerini değiştirmek veya geliştirmek için kullanılmaktadır. Tekstil materyallerinde modifikasyon işlemi, istenilen özelliğe bağlı olarak, hem ön terbiye hem de bitim işlemleri sırasında gerçekleştirilebilmektedir.

Modifikasyon yöntemleri kimyasal, biyokimyasal ve fizikokimyasal yöntemler olmak üzere üç temel grupta toplanmaktadır. Tekstil materyallerinin modifikasyonunda kimyasal ve biyokimyasal yöntemler endüstriyel olarak yaygın bir kullanım alanına sahipken, fizikokimyasal yöntemlerin endüstriyel olarak kullanımının artmasına ilişkin çalışmalar devam etmektedir.

1.1.1 Kimyasal yüzey modifikasyonu

Kimyasal modifikasyon yöntemleri içerisinde kimyasal maddeler ve biyopolimerler ile elde edilen modifikasyonlar sayılabilmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemlerinde, kimyasal maddeler, materyal üzerine kovalent bağlarla bağlanmaktadır.

Kimyasal madde kullanarak elde edilen buruşmazlık, keçeleşmezlik, güç tutuşurluk, kir-yağ-su iticilik gibi birçok bitim işlemi tekstil materyallerinin kimyasal modifikasyonuna örnek olarak verilebilir.

1.1.2 Biyokimyasal yüzey modifikasyonu

Biyokimyasal yüzey modifikasyonu enzimler yardımıyla gerçekleşmektedir. Enzimatik işlemlerde kimyasal ve enerji tüketimi daha az olmakta ve çevre dostu olarak gösterilebilmektedir.

1.1.3 Fizikokimyasal yüzey modifikasyonu

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarının fazla olması, fizikokimyasal yöntemlerin ticari anlamda önemini arttırmıştır. Mamul özelliklerinin modifikasyonunda klasik yaş işlemlerin yerini alması için çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Yüksek enerji ile gerçekleşen işlemler, diğerlerine göre daha farklıdır. Korona deşarjı, alevli ateşli işlemler, sıcak veya soğuk plazmalar, UV ve gama

radasyonu, elektron veya iyon bombardımanı, ozon gibi işlemler bunlara örnek olarak verilmektedir (Yaman,2008).

1.2 Ozon Kimyası

Ozon kimyasının bir araştırma sahası olarak gelişmesi ozonun 1840' da Scönbein tarafından keşfedilmesiyle başlamıştır. Ozon zehirli ve yüksek reaktivitesi olan bir gazdır. Atmosferik oksijenin allotropik modikasyonu şeklinde tanımlanmaktadır. İlk defa gerçekleştirilen ozonoliz çalışması ozonun etilenle muamelesidir. Bu çalışma ile ozonun direkt çift bağlara saldırıp bunları kopardığı anlaşılmıştır.

Geçen yüzyılın başlarında Harries doğal kauçuğun ozonla hızlıca reaksiyona girdiğini göstermiştir. Harries ozonu kauçuk makromoleküllerini kesen “kimyasal makas” olarak kullanmıştır. (Rakovsky ve Zaikov, 1998)

Analiz için yeni enstrümantal metotların gelişmesi ozonun alkanlar, arenler, oksijen, nitrojen, fosfor, sulfur içeren bileşikler, polimerler, elastomerler, metaller, metal oksitler, tuzlar, halojenler, vs. ile reaksiyonları hakkında yoğun ve gelişmiş araştırma olanakları sağlamıştır. 1958' den günümüze ozonla alakalı 10.000' i aşkın patent ve bilimsel yayın mevcuttur.

Günümüzde ozon, kimya ve elektronik endüstrisinde yüksek verimli sistemler geliştirmek için kullanılırken aynı zamanda medikal ve ekolojik problemlerin de ozon kullanarak çözülmesi popüler bir konu olmaya başlamıştır. (Rakovsky ve Zaikov, 1998)

Tekstil sektöründe ise ozon, atık sudaki kimyasal maddelerin elimine edilip, atık suyun geri kazanılmasında etkin rol oynamaktadır. Bununla birlikte kolay boyama ve ağartma işlemlerinde de kullanılmaktadır.

1.2.1 Ozon tarihi

Ozon- organik kimya tarihi üç ayrı yüzyıla bölünür.

A: Keşif, Schönbein periyodu, 1840- 1902

Schönbein, 1840' da ozonu bir kimyasal yapı olarak keşfedip, ozonun organik ve inorganik materyaller üzerine etkisini araştıran ilk bilim adamıdır. Ozon adını Yunancada kokmak anlamına gelen “ozein” kelimesinden türetmiştir. Schönbein'in etilenle yaptığı deneyler ilk ozonoliz çalışmalarıdır.

B: Gelişim, Harries periyodu, 1903- 1948

Bu dönem Harries'in ozonla ilgili ilk makalesini yayınlamasıyla başlamıştır. Harries sadece ozonolizin organik kimyanın klasik reaksiyonlarından biri olduğunu kanıtlamakla kalmamış, ozon ve organik bileşikler arasında en çok bilinen reaksiyonların açıklanmasına öncülük etmiştir.

Harries ile aynı zamanda Molinari doymamış yağların ozonlanmasıyla ilgili çalışmasına başlamıştır. Bu zaman zarfında yapılan en önemli çalışmalardan biri de Staundinger'in ozonlama reaksiyon mekanizması araştırmalarıdır.

C: Anlama ve yararlanma, Criegee periyodu, 1949- 1982

Criegee modern ozon – organik kimyanın babası olarak kabul edilmektedir. Çalışması 1949'da başlamış ve ozonoliz mekanizması üzerine ilk makalesinin 1953'de yayınlanmasıyla sonuçlanmıştır. Criegee ozon-organik kimyaya büyük bir ilginin var olduğu bir döneme öncülük etmiştir (Bailey, 1978-1982).

1.2.2. Kapsam ve terminoloji

Ozon kimyasında birbirine benzer sesli birçok terim vardır. Bunlar genellikle çeşitli anlamlar taşımakta ve kesin bir anlam ifade etmemektedir. Aşağıdaki listede İngilizce literatürlerde kullanılan terimler üzerine bir açıklama yapılmaktadır. Bazı terimlerin Türkçe karşılığı şimdilik yoktur.

Ozonotör: Ozon üretmeye yarayan aparat

Ozonization - Ozonation: Eş bir madde üzerinde ozonun etkisi anlamına gelmektedirler.

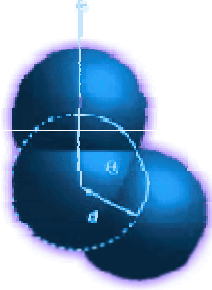
Ozonolysis – Ozonoliz: Daha özgün ve dar bir terimdir. Yalnızca sp^2 ya da sp karbon atomlarının ayrılmasını açıklamak için kullanılır.

Ozonide: Bu terim genellikle dikkatsizce kullanılmaktadır. İnorganik kimyacılar göre bu $M^+O_3^-$ gibi bir iyonik bileşen anlamındadır. Buradaki M^+ bir metal iyonu ve O_3^- ozonun kendisinden bir fazla elektronu olan bir anyonik radikaldir. Bunun gibi yapılara genellikle “ozonat” adı verilir.

Birçok organik kimyacıya göre “ozonide” ozonoliz reaksiyonunda özel peroksidik ürünlerdir. Bu terimi peroksidik ozonoliz şeklinde kullanılmaktadırlar. (Bailey, 1978- 1982)

1.2.3. Ozonun tanımı ve özellikleri

Ozon üç oksijen atomundan oluşan kararsız bir gazdır. Atmosferde bulunan iki atomlu oksijenin (O_2) çok yüksek enerji taşıyan bir şeklidir.



Şekil1.1 Ozon molekülü modellemesi

Fiziksel özellik	Değer	Fiziksel özellik	Değer
Moleküler ağırlık	48 g/ mol	Yoğunluk, gaz (0° C,101 KPa)	2.144 kg.m ⁻³
Kaynama noktası (101 kPa)	-111.9° C	Yoğunluk, sıvı (-112° C)	1358 kg.m ⁻³
Erime noktası	-92.7° C		
Kritik sıcaklık	-12.°1 C		
Kritik basınç	5.53 MPa		

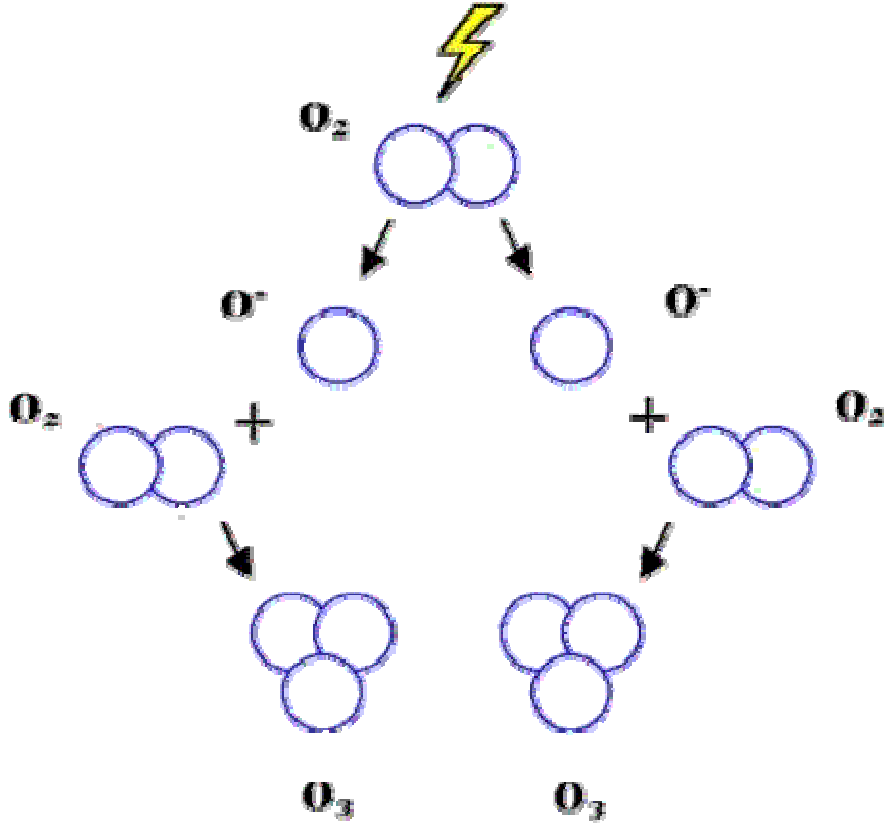
Çizelge 1.1 Ozon gazının fiziksel özellikleri (Perincek ve ark.,2007)

Ozon gazının doğada oluşması güneşten gelen mor ötesi ışınların atmosferdeki oksijeni parçalamasıyla ya da yıldırımın oksijeni parçalamasıyla gerçekleşmektedir. Ozon gazı havadan daha ağır bir gaz olduğu için yeryüzüne doğru iner ve havayı temizler.

Zemin seviyelerine yakın bölümlerde 10 milyon hava partikülü başına bir partikül O_3 (=0.1 ppm) konsantrasyonlarda duman şeklinde bulunmaktadır. 2000 metre yükseklikte, çok daha azalarak 0.03 – 0.04 ppm seviyelerine düşer. Böylelikle yeryüzündeki canlıları korunması açısından büyük önem taşımaktadır.

Teknolojik olarak ozon, dielektrikum vasıtasıyla birbirinden ayrılmış olan iki elektrot arasındaki gaz ortamında elektron boşalmasıyla elde edilir.

Elektrotlar arasında en az 50 Hz. Frekanslık bir alternatif akım uygulanır (www.ozoneapplications.com, 2009).



Şekil 1.2 Ozon oluşumu. (www.ozoneapplications.com)

Şekil 1.2 de Korona deşarjından kaynaklanan bir elektriksel boşalma (kıvılcım) bir oksijen molekülünü ikiye ayırmaktadır. Bu kararsız oksijen atomları diğer oksijen molekülleri ile bir araya gelmekte ve bu birleşim ozonu meydana getirmektedir.

Ozonun kuvvetli elektrofilik yapısı, ozonun pek çok organik ve organometalik fonksiyon gruplarıyla reaksiyon vermesini sağlamaktadır. Genellikle ozon direkt oksidasyon yoluyla C=C, C=C-O-R, C=C-X bağları ile ve N, P, O, S gibi atomlarla reaksiyona girer. Ozon reaksiyonlarının çoğu karbon-karbon çift bağının parçalanması esasına dayanmaktadır. (Bailey, 1978- 1982)

Ozonun inorganik kimyası, periodik sistemin diğer üyelerine benzemektedir. Ozonun 2.09 V potansiyel oksidasyon özelliği vardır. Ozon, kalsiyum ve sodyum gibi metal iyonlarla reaksiyon vermemektedir. Bunun yanı sıra, flor hariç gazlar serisinin bütün elementleriyle reaksiyon vermektedir. Flor ile reaksiyon vermemesinin sebebi ise florun oksidasyon potansiyeli ozondan yüksek tek element olmasıdır.

Alkali metal iyonları ozon ile reaksiyona girmezler. Çünkü bunların sadece bir oksidasyon durumları vardır. Geçiş elementleri ozon ile en yüksek oksidasyon

seviyelerine okside olurlar. Bu durumdaki metallerin suda erime kabiliyetleri, düşük oksidasyon seviyesinde olduklarından daha azdır. Ozonun bu özelliği, sanayide sulardaki demir ve mangani en düşük seviyelere indirmede sıkça kullanılmaktadır.

Ozonun çeşitli organik azot bileşikleriyle reaksiyonu genel olarak çok komplekstir. Proteinlerin içerdiği bir çok temel amino asitler, oda sıcaklığında sulu solüsyonlarında ozon gazı ile okside olmaktadır.

Ozonun koku eşiği şahıslara göre değişmekle birlikte havada, 0.01 ppm/Nm³ miktarı birçok kimse tarafından hissedilmemektedir. Bu oran, 0.04 ppm/Nm³ olduğunda, herkes tarafından hissedilebilmektedir, ancak insanları rahatsız etmemektedir.

Mikroorganizmalara karşı çok etkili olan ozonun, yaşam formları büyüdükçe etkisi sınırlanmaktadır. İnsanlar ve hayvanlar üzerinde ise, zararlı etkisi 0.1 ppm/Nm³ oranı içerisinde yoktur. Güvenlik seviyesinin üzerinde solunulduğu takdirde insan ve hayvanlarda, burun, geniz, göz, ciğerler gibi mukoza dokularda tahriş etkisi olabilmektedir. Ozonun bitkiler üzerinde zararlı bir etkisi görülmemiştir.

1.2.4 Ozon üretimi

Ozon son derece reaktif bir gaz olduğu ve belirli bir sürenin üstünde depolanmadığı için kullanım yerinde üretilmek zorundadır. Literatürlere göre ozon şu teknolojiler kullanılarak üretilir: (i) Fotokimya (uv-ışınması); (ii) Korona Deşarj (Silent electric discharge) ve (iii) elektrokimya (sulu çözeltilerin elektrolizi).

Ozon üretimi için en yaygın teknoloji Korona yöntemidir. Korona yöntemi kuru gazın, hem hava hem de oksijenin, kullanılabilirdiği bir yöntemdir. Bu yöntemde, gaz fazında elektrik kıvılcımı ile meydana gelen enerji, serbest elektronlar tarafından desteklenmiş, oksitlenmiş türler (O+O²) arasındaki reaksiyon ile O₃ molekülünü meydana getirir. Her ne kadar bu teknoloji daha düşük

özgül enerji tüketimi gerektirse de (~ 10Whg⁻¹), gaz fazında O₃ konsantrasyonu (O₂+O₃) düşüktür. Bu durum, inatçı kirlilikleri kapsayan çevresel uygulamalarda kullanımını kısıtlar.

Ozon üretimi aynı zamanda fotokimyasal teknoloji yoluyla da gerçekleştirilebilmektedir. Bu teknolojiye saf oksijen ya da hava bir fotokimyasal reaktör içinde UV ışığı ile aydınlatıldığı zaman, küçük miktarda ozon üretir.

Literatürde rapor edildiği gibi, “Fotokimyasal Ozon Üretimi” (FOÜ) çok yüksek özgül enerji (-1 kWhg^{-1}) gerektirir. Geleneksel Korona yöntemiyle karşılaştırıldığında düşük verimliliğinden dolayı çok pahalıdır. FOÜ teknolojisi çok iyi üretilirlik sunduğu, ozon üretim oranı lamba kaynağı gücüyle kolaylıkla kontrol edilebildiği için laboratuvar çalışmaları, koku yok etme vs. gibi küçük miktarda ozon üretimi için çok kullanışlıdır.

Birkaç çalışma da elektrokimyanın doğal vaziyette ozon üretimi için alternatif bir teknoloji olabileceğini göstermektedir. Elektrokimyasal Ozon Üretimi (EOÜ) Korona yöntemiyle başarısız olan birkaç özellik sunar. Şunlar EOÜ’ yü ozon uygulamaları için ilginç bir alternatif bir yöntem yapmaktadır:

(i) Yatırım giderleri (üretilen her ozon kütlesi için) geleneksel Korona teknolojilerinden oldukça düşüktür.

(ii) Üretilen gazdaki ozon konsantrasyonu çok daha yüksektir.

Son on yılda EOÜ ile ilgili birkaç teknolojik ilerleme kaydedilmiştir. Katı polimer elektrolit teknolojisine dayanan, elektrolitsiz suda ve oda sıcaklığı koşullarında çalışan elektrolitik ozonotörler çeşitli oksidasyon ve/veya dezenfektasyon uygulamaları için kullanılmak üzere bulunan su akımına direkt uygulamaya izin vermektedir. Bu yöntemle toplam enerji ihtiyacı azalmaktadır. Çünkü ozon üretimi ortam koşullarında (soğutmaya gerek olmadan) gerçekleştirilmekte ve yüksek ozon kütle transfer oranı sayesinde gaz difüzörü ve pompalama sistemleri gibi aksesuarlara gerek kalmamaktadır.

Katı polimer elektrolit teknolojisini temel alan, farmasötik endüstrisinde su arıtma tesisinde kullanılan bir reaktör de geliştirmiştir. Verimliliği kanıtlanmış bu reaktör 60 Whg^{-1} enerji gereksinimiyle $15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ den fazla suyu arıtmaktadır.

Ozon üretimi için ümit veren bir diğer teknoloji ise özel tasarlanmış elektrolit kullanımına dayanan elektrolitik ozonotörlerdir. Özgül enerji ihtiyacı geleneksel Korona cihazının özgül enerji ihtiyacına çok yakındır. Gaz fazda yüksek ozon konsantrasyonu gerektiren birkaç farklı uygulamada elektrokimyasal ozonotörün çok yüksek ($\geq \%35$) verimli olması bu teknolojiyi Korona teknolojisi ile rekabet edebilir hale getirmektedir. Bu ozonotörde, sistemle alakalı ana zorluk bir gaz difüzör sistem kullanımının gerekli olmasıdır. (Stucki ve ark.1987)

1.3 Ozon Gazıyla İleri Oksidasyon

1.3.1 İleri oksidasyon

Literatüre göre ekolojik olarak kabul edilebilir oksidant şu özellikleri taşımaktadır:

Hedef bileşene karşı reaktivitesi olmalıdır, reaksiyon sırasında istenmeyen yan ürün bırakmamalıdır, kolay temin edilebilir olmalıdır, makul derecede ucuz olmalıdır.

Bu nedenlerden dolayı çevresel uygulamalar için en çok kullanılan oksidanlar ozon, hidrojen peroksit, klor, klordioksit, sodyum hipoklorit - kalsiyum hipoklorit, potasyum permanganatdır. (Leonardo ve Wilson, 2006)

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir. Hidroksil radikalleri (OH^{\bullet}), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli bir oksidandır.

Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidir ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH^{\bullet} oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak adlandırılmaktadır.

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH, temas süresi, ışınlama şartları gibi parametrelere (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise; yüksek işletme maliyeti, yüksek enerji ve reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimidir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi ozon üretim safhalarının maliyeti son on yılda %50 düşmüştür. (Leonardo ve Wilson, 2006)

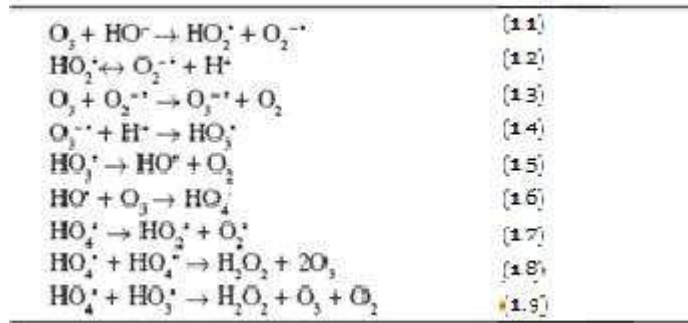
Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir

tuzları ile hidrojen peroksidin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır. (Akbal ve Baklaya,2002)

1.3.2. Ozon dekompozisyon kinetiği

Sulu ortamda ozon dekompozisyonunun ozonlama proseslerinde çok önemli rolü vardır ve birkaç on yıldır bu konuda çalışılmaktadır. Ozonun yüksek kararsızlığı ve güçlü oksidasyon yeteneği yüzünden dekompozisyon mekanizması çok karmaşıktır. Çözünmüş ozonun kararlılığının pH, ultraviole (UV) ışık, ozon konsantrasyonu ve serbest radikal çöpçüllerinin varlığından kolayca etkilendiği bulunmuştur. (Tomiyasu,1985)

Ozon suya girdiğinde oldukça kararsız bir hale gelir ve ozon H₂O ve OH⁻ ile çok yüksek oksidasyon potansiyeli (2.8V)olan OH• üretmek için sulu ortamda bir dizi reaksiyon zincirinden oluşan reaksiyonlara girebilir (1.1) (Peleg,1976). Seri reaksiyonlar sonucunda hızlıca bileşenlerine ayrılır. Literatüre göre ozonun suyun içinde bileşenlerine ayrılması Çizelge 1.2 de gösterildiği gibidir.



Çizelge 1.2 Ozon gazının suya girmesiyle meydana gelen zincir reaksiyonlar.

Zincir reaksiyonu, (1.2) reaksiyonu sonucu oluşan HO₂ ile devam eder. Bu denklem (1.9)' a kadar sürecek reaksiyonları başlatır. Hidroksil radikali (HO•) ozonun dekompozisyonu sonucu oluşan en önemli bileşendir. Böylelikle ozon, sıvı ortamda substrat ile direkt veya indirekt olarak reaksiyona girebilir. Bu nedenle ozonun sıvı ortamdaki davranışına göre ozonlanma yüksek (direkt reaksiyon) veya düşük (indirekt reaksiyon) olabilir. (Leonardo ve Wilson, 2006)

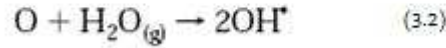
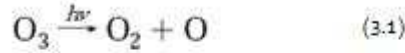
Hidroksil radikallerinin sürekli olarak ozon ve hidroksit iyonları arasında gerçekleşen reaksiyonla oluştuğu düşünülmektedir. Böylece ozon dekompozisyon oranı çözeltinin pH değerinin yükselmesiyle artmaktadır (Sullivan ve Roth, 1980).

Önceki çalışmalarda biyomoleküler proses olarak alkali çözeltide ozon dekompozisyonu denklem (2)'de verilen oranla tanımlanmıştır.

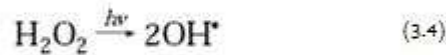
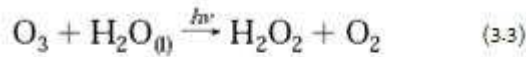
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1([\text{O}_3][\text{OH}^-]) \quad (2)$$

Her ne kadar genel olarak hidroksit iyonlarının ozon dekompozisyonunu katalizlediği kabul edilse de, uygulanan farklı analitik teknikler ve kullanılan maddelerdeki kirliliklerin olası etkileri sebebiyle reaksiyonun pH bağımlılığıyla ilgili güçlü farklılıklar vardır.

Ozon dekompozisyon oranı ultraviole ışınlanmasıyla arttırılabilir (3.1). Su buharıyla zenginleştirilmiş gaz fazlı bir sistemde oksijen molekülü ve oksijen atomunu serbestleştirmek için ozon fotoliz reaksiyonu bulunmuştur. Sonucu ürün daha sonra hidroksil radikalleriyle reaksiyona girebilir (3.2) (McGrath ve Norrish1960).



Sulu ortamda çözülmüş ozon fotolizinin bir dizi reaksiyon sonrası hidrojen peroksit ve oksijen molekülleri üretimine yol açtığı bulunmuştur (3.3). Sonra hidrojen peroksit UV ışığı tarafından yarılarak iki OH^* meydana getirmekte ya da ozon tarafından bileşenlerine ayrıştırılmaktadır (3.3), (3.4) (Peyton ve Glaze, 1983).



Bu denklemler kararlı bileşiklerin degradasyon oranlarıyla yakından ilgilidir. Birkaç çalışma UV ışınımıyla sulu ortamdaki ozon dekompozisyon oranıyla ilgilenmiştir ve araştırma sonuçlarından aşağıdaki ampirik oran denklemini elde etmişlerdir (4) (Ikemizu ve ark.,1987)

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k' [O_3][OH^-]^{0.07} \quad (4)$$

Bunun ilerisinde Ikemizu ve ark. ozonun UV ışınım altında tüm dekompozisyonunu tanımlayabilmek için denklem (4) ve Morooka ve ark.'nın önerdiği, ozonun UV olmadan kendi kendine dekompozisyon oran denklemini birleştirmiştir (5).

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]^{1.5}[OH^-]^{0.28} + k_2[O_3][OH^-] + k' [O_3][OH^-]^{0.07} \quad (5)$$

Çözelti pH'ının etkisi:

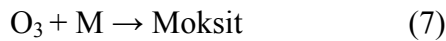
Ozon ayrışma oranının artan pH değerleriyle arttığı bulunmuştur. Farklı çözelti pH değerlerinde yapılan deney sonuçlarının özetlenmesiyle, ozon ayrışma reaksiyon oran denkleminin (6) gibi olduğu sonucuna varılmıştır. (Young ve ark.1996)

$$r_c = 23.47[O_3]^{1.5}[OH^-]^{0.395} \quad (6)$$

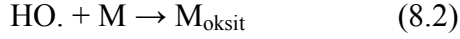
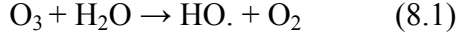
1.3.3 Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu

Reaksiyonlar son derece pH bağımlıdır ve direkt ve indirekt olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir.

1. Direkt Reaksiyon: (Moleküler ozon) pH 2 ve altında oluşur, denklem (7)'de gösterilmiştir. Düşük pH' larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar adisyon gibi seçici reaksiyonlar verir.



2. İndirekt Reaksiyon: (Serbest radikal oluşumu) pH 7 ve üzerinde oluşur, denklem (8.1) ve denklem (8.2)' de gösterilmiştir. Yüksek pH' larda ozon daha hızlı dekompoze olmakta ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturmaktadır.



Denklem (8.1)'de M kirletici bileşenler ve M_{okisit} yükseltgenen bileşenlerdir. Genel olarak; nötr pH' larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür. Düşük pH' larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır (Aniş ve Eren, 2006).

1.4 Çalışmada Kullanılan Lifler Ve Özellikleri

Çalışmada pamuk, yün, poliester ve naylon 6 örnekler kullanılmıştır.

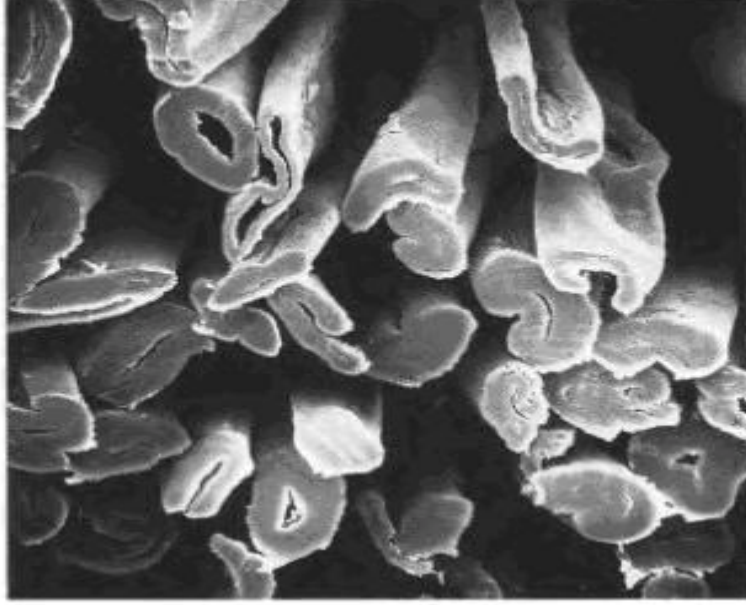
1.4.1.Pamuk

Latince adı (*Gossypium hirsutum*), ebegümecigiller (Malvaceae) familyasından, anavatanı Hindistan olan, kültürü yapılan bir bitki türüdür (<http://kadirbolukbasi.wordpress.com/p-a-m-u-k/>). Pamuk doğu ve orta doğu'da binlerce yıldan beri kullanılan en eski ve en önemli elyaf türüdür.

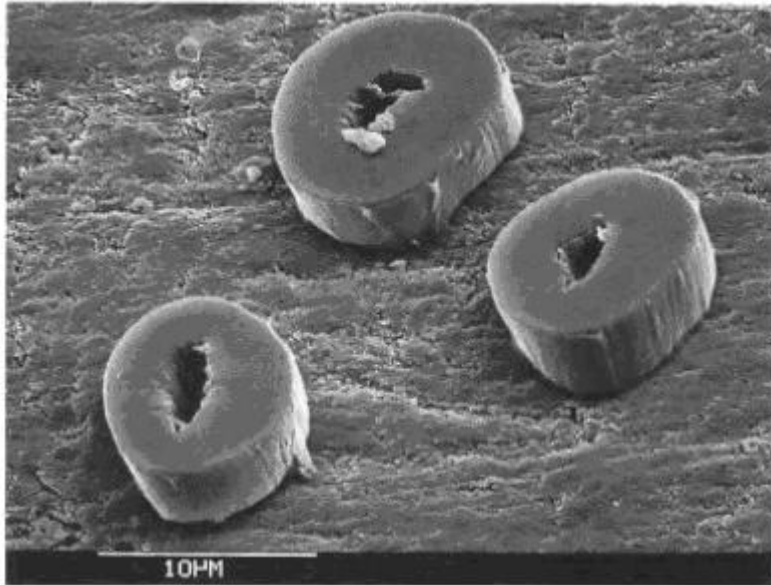
Her pamuk lifi pamuk bitkisinin tohumlarından toplanan tek hücreli bir tüycüktür. Bu tüycüklerin görevi olgunlaşmamış pamuğu korumak ve olgunlaşınca onun etrafa dağılmasını sağlamaktır. Kısa veya uzun her lif, bir tek bitkisel hücredir. Bir pamuk hücresi şu kısımlardan meydana gelmiştir:

Her hücrede lifin dış çeperini meydana getiren ve primer zar denilen bir zar vardır. Hücre olgunlaştıkça bunun üzeri vaks ve pektik maddelerden oluşan kütikül tabakası ile örtülür. Primer zarın altında sekonder zar adı verilen selülozik bir kısım daha vardır. Olgunlaşma esnasında bu kısım daha da kalınlaşır. Şişmiş bir lifin enine kesitinde sekonder zar, ard arda sıralanan ve günlük büyümelere tekabül eden halkalar şeklinde görülür. Hücrenin ortasında lümen denilen hücre kanalı, kanal içerisinde canlı protoplazma ve hücre öz suyu bulunur. Protoplazma proteinlerden meydana gelmiştir ve jelatinimsi bir yapıya sahiptir. Hücre öz suyu çeşitli anorganik tuzların çözeltilerinden ibarettir. Büyüyen genç bir hücrede hücre zarının içi yani hücre kanalı (lümen) protoplazma ve hücre öz suyu ile dolu olduğundan zar gergin, hücre şişkin durumda ve hücre kesiti daireseldir. Protoplazmanın bir kısmı daha yoğun olan çekirdekte toplanmıştır. Hücre

olgunlaşınca protoplazma ölür, hücre özsuyu kurur ve lümen ince bir yarık, hücre kesiti de böbrek şeklini alır (şekil 1.3). Kuruyan hücre özsuyundan ve protoplazmadan geriye kalan madensel tuzlar ve proteinler lümen içinde kalır. Bunlar pamuğun temizlenmesi esnasında uzaklaştırılması gereken yabancı maddelerdir. (zcan,1978)



şekil 1.3 Olgunlaşmış ve olgunlaşmamış Pamuk liflerinin enine kesit görüntüleri (Lewin, 1998).



şekil 1.4 Olgun pamuk liflerin primer duvarları (Lewin, 1998).

1.4.1.1 İşlenmemiş pamuğun bileşimi

İşlenmemiş pamuk selülozdan başka yağ, vaks, pektin, protein, basit organik azot bileşikleri, organik asitler, anorganik tuzlar ve renkli maddeler içerir. İplik veya kumaş halindeki pamukta bunlardan başka kir ve haşıl maddesi bulunur.

İşlenmemiş pamuğun bileşimi aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

	Kuru ağırlığı % si
Selüloz	95.0
Protein	1.3
Pektik bileşenler	1.2
Kül	1.2
Yağ	0.6
Toplam şeker	0.3
Diğer	1.4

Çizelge 1.3 Pamuk lifinin bileşenleri (Lewin, 1998).

Yağ ve vakslar: Pamuktaki yağ ve vakslar beş gruba ayrılır.

- Kolayca sabunlaşabilen gliseridler (sıvı ve katı yağlar),
- Güç sabunlaşabilen vakslar ve sabunlaşamayan sıvı yapılar,
- Serbest yağ asitleri,
- Sabun esterleri.

Gliseridler, oleik, palmitik, stearik asitlerin gliserin ile oluşturdukları triesterlerdir. Erime noktaları düşüktür. Sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile kaynatılarak kolayca hidroliz olurlar.

Vakslar 28, 30 ve 32 karbonlu monohidroksilli alkollerin yağ asitleri ile meydana getirdikleri, oldukça yüksek erime noktalı, sert bileşiklerdir. Kolay hidroliz olmazlar. Ancak uzun süre sodyum hidroksit çözeltisi ile kaynatıldıklarında hidroliz olurlar.

Organik asit bileşikleri: Canlı hücrelerin protoplazmasından türerler. Protein ve proteinlerin bölünme ürünleri olan polipeptit ve aminoasitlerden ibarettirler. Bunların renkli bileşiklerle birlikte buldukları sanılır.

Pektatlar: Doğal pamuk pektik asit türevleri içerir. Pektik asit ya da kalsiyum ve magnezyum tuzu, ya da serbest asit veya metil esteri şeklinde bulunur. Pektik asit galakturonik asitin polimerleşmesi ile meydana gelmiştir. Metil esteri suda çözünür, serbest asit ve kalsiyum, magnezyum tuzları suda çözülmezler. Fakat alkali hidroksitlerle veya sodyum karbonatla suda çözünebilir ürünlerle parçalanırlar.

Anorganik tuzlar: Anorganik tuzların cinsi ve miktarı pamuğun yetiştiği toprağın bileşimine bağlıdır. Pamuğun yakılmasından sonra geriye %1-2 oranında kül kalır ki bunun analizi aşağıdaki sonuçları verir.(Özcan, 1978)

Metal	ppm
Potasyum	2000- 6500
Magnezyum	400- 1200
Kalsiyum	400-1200
Sodyum	100- 300
Demir	30- 90
Manganez	1- 10
Bakır	1- 10
Çinko	1- 10
Fosfor	180-1000

Çizelge 1.4 Pamuk lifinin metal bileşenleri (Lewin, 1998).

1.4.1.2 Selülozun kimyasal yapısı

Pamuk lifi uzun zincirli karbonhidrat molekülü olan selülozdan oluşmuştur. Selüloz bir polisakkarit ya da polimerik bir şekerdir. Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olup tekrar eden bölümü anhidroglukoz olarak adlandırılır (Lewin, 1998).

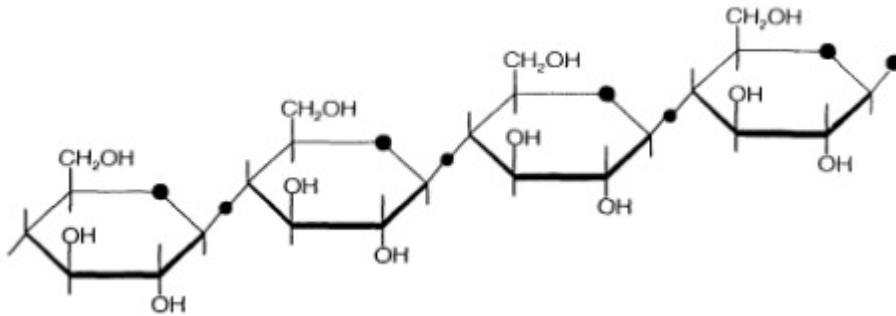
Selüloz molekülünün yapısı ilk olarak Haworth, Hirst ve Irvin tarafından aydınlatılmıştır. 1926'da Haworth şekerlerin halkalı yapıda olduğunu, birinci ve beşinci karbon atomları arasında oksijen bulunduğunu göstermiştir. Bu halka sistemine, piran halkasına benzemesi nedeni ile piranos sistem denir.

Tipik olarak her hücre zarındaki selüloz çoklu katman yapıda sıralanmış kristalin mikrofibrilleri içinde bulunmaktadır. Ancak pamuk liflerinde çok daha fazla katman organizasyonları keşfedilmiştir. Bu daha karmaşık yapı pamuğa kendine has özellikler katmıştır.

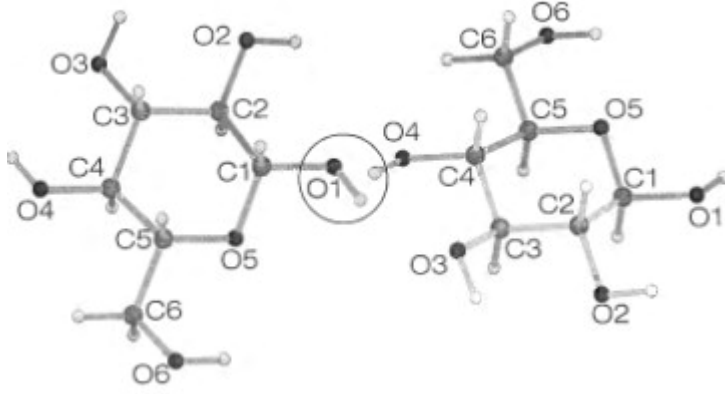
Selüloz zincirin yapısı

Pamuk bitkisinin kozalarında üretilen lifler neredeyse tamamen polisakkarit selülozdan oluşmaktadır. Hidrolisis, oksidasyon ve diğer kimyasal reaksiyonlar ile degridasyon sonucu elde edilen kanıtlar pamuk yapısındaki selülozun β -D-glikopiranozun 1 \rightarrow 4-lineer bağlı polimeri olduğunu göstermektedir (Şekil 1.5) (Lewin, 1998).

Monomerler, glikoz molekülünün 1 numaralı karbon atomuna ataçlanmış hidroksil grupları ve diğerine ataçlanmış 4 numaralı karbon atomu arasında bir su molekülünün eliminasyonu ile bir araya toplanmıştır. Şekil 1.6' da monomerik üniteler arasında 1,4- β -glikosidik bağlar ya da β -glikosidik oksijen köprüleri olduğu görülmektedir. Biyosentez sırasında bu kondenzasyonların tekrarları büyük uzunluklarda dallanmamış polimer zincirleri oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 1.7) (Lewin, 1998).

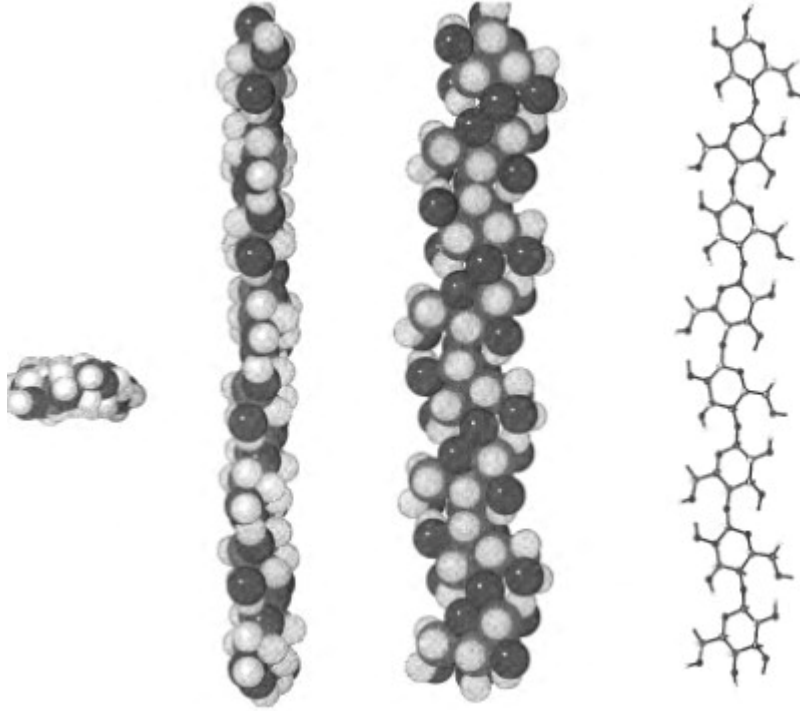


Şekil 1.5 Selüloz zinciri (Lewin, 1998).



Şekil 1.6 Glikoz monomerleri (Lewin, 1998) .

Şekil 1.6, dimer oluşturma aşamasındaki iki glikoz monomerinin daire içerisindeki hidroksil grubu ile hidrojen atomunu kaybetmeden önceki son hallerini göstermektedir.



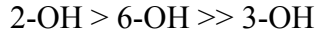
Şekil 1.7 Çeşitli açılardan selüloz zinciri tasarımı. (Lewin, 1998).

1.4.1.3 Pamuk liflerinin kimyasal özellikleri

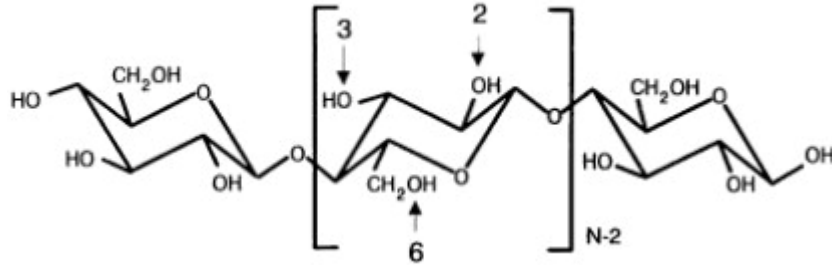
Ağırlıklı olarak selülozdan oluşan pamuk liflerinin kimyasallarla reaksiyona girme kabiliyetini bir β -1,4 glukoz yapısı olan selüloz belirlemektedir (Şekil 1.8).

Kimyasal yapı 2-OH, 3-OH ve 6-OH uçlarının alkoller ile aynı kimyasal reaksiyonlar meydana getirme potansiyelinde olduğunu göstermektedir.

Selülozun dietilaminoetil klorit ile reaksiyonu gözlenerek yapılan ölçümler sonucu pamuktaki hidroksil grupların reaksiyona girme yatkınlığı şu şekilde sıralanmıştır;



Bu sonucun göreceli ve toplam reaktivitesiz ön işlemler, kullanılan kimyasallar ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklılıklar gösterebileceği unutulmamalıdır.



Şekil 1.8 Pamuktaki hidroksil grupları (Lewin, 1998).

Kimyasal maddeler selülozla sıradan reaksiyonlarda neredeyse yalnızca 2., 3. ve 6. hidroksil grupları ile tepkimeye girer. Bu hidroksil grupları lineer polimer oluşumunda görev almaz.

1.4.1.3.1 Pamuğa suyun etkisi

Soğuk su pamuğun şişmesine neden olur fakat kimyasal olarak etki etmez. Şişme esnasında doğal büklüm kaybolursa da, kururken tekrar ortaya çıkar. Uygun nem oranında, uygun pH ve sıcaklıkta pamuğa küf ve bakteriler kolaylıkla etki eder. Nem ancak %9'dan az ise pamuk küflenmemektedir (Özcan,1978).

1.4.1.3.2 Pamuğa asitlerin etkisi

Selüloz asitlerle kaynatıldığında glikoliz vermek üzere hidroliz olur. Asitlerin daha ılımlı koşullarda, düşük sıcaklıkta etki etmesi hidroselüloz meydana gelmesine ve elyafın inceliğe zayıflamasına neden olur. Soğuk konsantre sülfürik asit selüloz hidrat oluşturarak selülozu çözer. Soğuk seyreltik anorganik asit

çözeltileri selüloza etki etmez. Ancak bunlar kurutma işlemine geçmeden önce yıkanmalı veya nötralleştirilmelidir. Nitrik asit, oksitleyici etkisi nedeniyle selüloza karşı diğer asitlerden farklı davranır. Kısa süre derişik nitrik aside daldırılan selülozik materyal biraz kısalır; gerilme direnci ve boyarmaddelere karşı afinitesi artar. Soğuk nitrik asit uzun süre etki ederse selülozu önce oksiselüloza yükseltger, sonra oksalik aside kadar parçalar. Bu reaksiyon yüksek sıcaklıklarda daha hızlı yürür. Nitrik asit pamuk içinde kuruyacak olursa diğer anorganik asitler gibi depolama esnasında elyafın çürütmesine neden olur.

1.4.1.3.3 Pamuğa alkalilerin etkisi

Sodyum karbonat gibi orta kuvvetli alkaliler gerek düşük gerekse yüksek sıcaklıklarda, havasız ortamda pamuğa etki etmezler. Ancak, oksijen varlığında oksiselüloz meydana getirerek elyafın parçalanmasına neden olurlar. Sodyum hidroksit gibi kuvvetli bazların seyreltik çözeltileri de aynı şekilde etki eder.

1.4.1.3.4 Yükseltgen maddelerin selüloz elyafına etkisi

Yükseltgen maddeler ılıman koşullar altında selüloz elyafla çeşitli reaksiyonlar gösterir. Kontrolsüz işlemlerde, makromolekülleri parçalayarak elyafın zarar görmesine neden olur. Selüloz makromoleküllerini oluşturan her bir glikoz yapıtaşında yükseltgenebilecek çeşitli alkol grupları mevcuttur. Bunların yükseltgenmesiyle aldehit, karboksilli asit, keton meydana gelir ve oksiselüloz oluşur. Daha ileri derecede C-C bağları kopar. Bu alkol grupları yükseltgenmeye devam ettiğinde altılı halka açılarak esterselüloz oluşur. Esterler bazlarla muamele edildiğinde, kendilerini meydana getiren alkol ve asidin tuzuna ayrılırlar. Bu nedenle, esterselülozlar bazlarla muamele edildiklerinde ester grubu üzerinden birbirine bağlı olan glikoz yapıtaşları birbirinden ayrılırlar. Yani, makromoleküllerde kopmalar olup polimerizasyon derecesi düşer.

1.4.2 Yün lifi

Yün, “Çeşitli evcilleştirilmiş koyun cinslerinden (*Ovis aries*) elde edilen kıl” şeklinde tarif edilmektedir. Ancak kaşmir, angora keçisi, her ikisinin karışımı olan kaşgora, deve, vikunya ve alpaka, angora tavşanı ve yak gibi tüm hayvanların kıllarını tanımlayan genel bir isimdir. (Simpson ve Crawshaw, 2002)

Memelilerden elde edilen lifler kalınlık (10 μm -250 μm) ve uzunluk gibi fiziksel özellikleri bakımından geniş farklılıklar sergilemektedir. Diğer yün lifi karakteristikleri pigmentasyon, enine kesit ve yüzey şekli gibi özellikler olup sadece hayvan ırkına bağlı olarak değil tek bir yün lifine göre bile farklılıklar göstermektedir (Lewin, 1998). Yün incelik, uzunluk, elastikiyet ve kıvrım gibi özellikleri sayesinde ısıyı iyi tutma, fazla rutubet alma, düşük ıslanabilirlik ve keçeleşme yeteneği gibi üstün giyim fizyolojisi gösteren ve vücut-çevre ilişkilerini en iyi şekilde ayarlayan değerli bir tekstil lifidir.

1.4.2.1 Genel kimyasal yapı

Yün karbon, hidrojen, oksijen, nitrojen ve sülfür elementlerinden oluşmuş bir protein lifidir.

Geniş sülfür içeriği haricinde tipik protein elementel yapısındadır. Sülfürün en büyük kaynağı sistin amino asitidir. Sistin, yapısında bulunan iki sülfür atomuyla oluşmuş disülfid bağları ile yünün en önemli çapraz bağ elementidir. Yünün yapısında sistinin yanı sıra 20 farklı çeşit amino asit kısımları bulunmaktadır .

Yün lifini oluşturan aminoasitler; hem asidik karboksil grubu, hem de bazik hidroksil grubu içerdiklerinden amfoter özellik göstererek, hem asitler hem de bazlarla tuz oluşturabilmektedirler. Amino asitlerdeki karboksil gruplarından kopan hidrojen iyonlarının kendi amino gruplarına bağlanarak iç tuz oluşturdukları pH isoiyonik noktadır. Bu pH değerinde amino asitler iç tuz, daha düşük pH 'larda katyon, daha yüksek pH 'larda ise anyon halinde bulunmaktadır.

Yünde zıt yüklü yan zincir içeriğinin fazla olması, bir glutamik asit ya da aspartat bileşeni ile bir protonlanmış lizin ya da arginin bileşeni arasında oluşan tuz bağları gibi bir başka çeşit çapraz bağ oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Tuz bağları lifin pH değerine duyarlıdır. Bir üçüncü çeşit çapraz bağ elementi de glutamik ya da aspartik asit ile lizin bileşenleri arasında oluşan isopeptid bağıdır. Ek olarak, hidrojen bağları yünün dengeleyici elementlerine dahil edilmelidir. Bu bağlar sadece amit gruplar arasında değil aynı zamanda diğer çeşitli hidrojen alan ve veren gruplar arasında stabilizatör olarak görev yapmaktadır. Hidrojen bağları

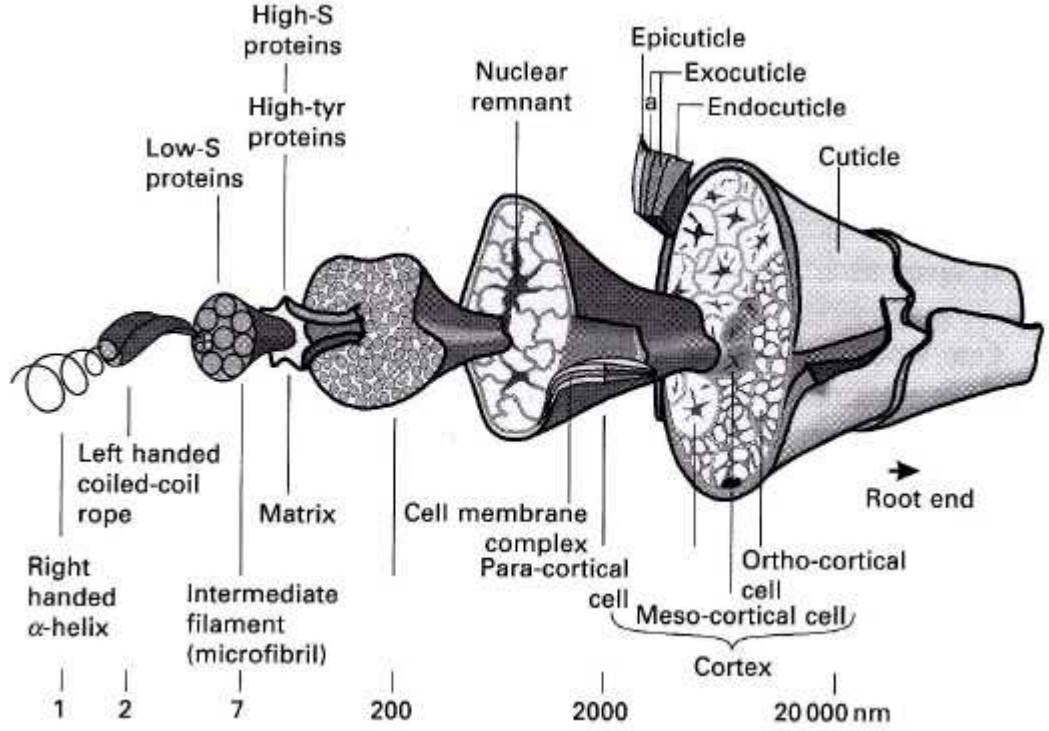
yünü tüm hidrojen bağ-parçalayıcı reaktiflere karşı duyarlılaştırmaktadır. Örnek olarak su absorpsiyonu yünün fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Proteinlere ek olarak yünün %2' si dahili ve harici yağlardan meydana gelmiştir. Harici yağlar genelde yün yağı olarak adlandırılmaktadır ve temizleme işlemlerinde tamamen giderilmektedir. Yün yağının birçok parçalanmış ve rafine edilmiş formları bulunmaktadır. Bunlardan en çok bilinen lanolindir. Dahili yağlar ise esasen kolesterol, yağ asitleri, seramidler, serebrozidler ve kolesterol sülfattır. Bu yağlar bütün hücre zarlarında bulunmaktadır. Keratinleşme sürecinin sonunda, yağlar sıkışmış yün kütlesi içinde hapis olurlar. Yalnızca bir yağ asidi, 18-metil iyokosonaid asit (18-MEA), lif yüzeyine kovalent bağ ile tutunup kalmaktadır. (Simpson ve Crawshaw, 2002)

Yünün kalan yüzde biri mineral tuzlardan, nükleik asit bileşenlerinden ve karbonhidratlardan oluşmaktadır. Mineral tuz miktarı hayvanın beslemesine bağlıdır. Nükleik asitler yünden izole edilip yünün orijini belirlemede kullanılabilir. Karbonhidratlar glikoproteinlerden kaynaklanmaktadır.

1.4.2.2. Yünün morfolojik elemanlarının yapısı ve düzeni

Yünün klasik morfolojisi Şekil 1.9 da betimlenmiştir. Burada morfolojik elemanların tüm hiyerarşik yapısı açıkça görülmektedir. Lif bir yönde örtüşen, epikütikül, A katmanı ve B katmanından oluşan ekzokütikül ve endokütikül olmak üzere en az dört katmandan oluşmuş kütikül hücreleriyle çevrelenmiştir. Kütikül, kortikal hücre kütlelerini çevrelemektedir. Kortikal hücreler lif eksenine doğrultusunda dizilmiş iğ formunda ve her bir iğ uçlarının birbiriyle kilitlenmiş olduğu demetler halindedir. Kütikül ve kortikal hücrelerin ikisi de, iç yağlardan ve proteinlerden oluşmuş hücre zarı ile ayrılmıştır. Bu hücre zarı bloğu hücreler arasında tamamlayıcı parçadır. (Karmakar, 1999)



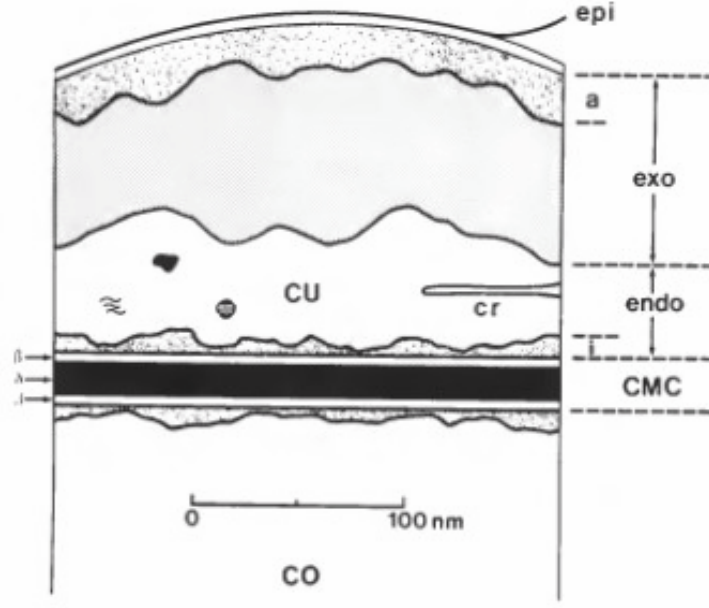
Şekil 1.9 Merinos yün yapısının şematik gösterimi (Karmakar, 1999)

1.4.2.2.1 Kütikül

Üst üste binmiş sert, boynuzsu pullardan oluşmuştur. Pulların 1/3'ü dışa doğru çıkıntı yapmış, pul ucu elyafın uç kısmına doğru yönelmiştir. Kütikül hücrelerinin sayısı lifin ince veya kalın oluşuna ve hayvan ırkına göre değişmektedir. Merinos yününde hücreler yaklaşık olarak $20 \mu\text{m} * 30 \mu\text{m} * 0.7 \mu\text{m}$ boyutlarındadır. Kütikül ve kortikal hücreler lif ağırlığının çok küçük bir bölümünü oluştururlar.

Kütikül tabakası dıştan içe doğru epikütikül, ekzokütikül ve endokütikül olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.10).

Olgun bir yün lifinde kütikül lifleri koruyucu görevi yapmakta ve aynı zamanda su ve diğer kimyasal maddelerin girişini de kontrol etmektedirler. Bu yüzden kütikül yapısı ve reaktivitesini anlayabilmek yün lifinde istenen tekstil özelliklerini geliştirebilmek için önemli bir husustur.



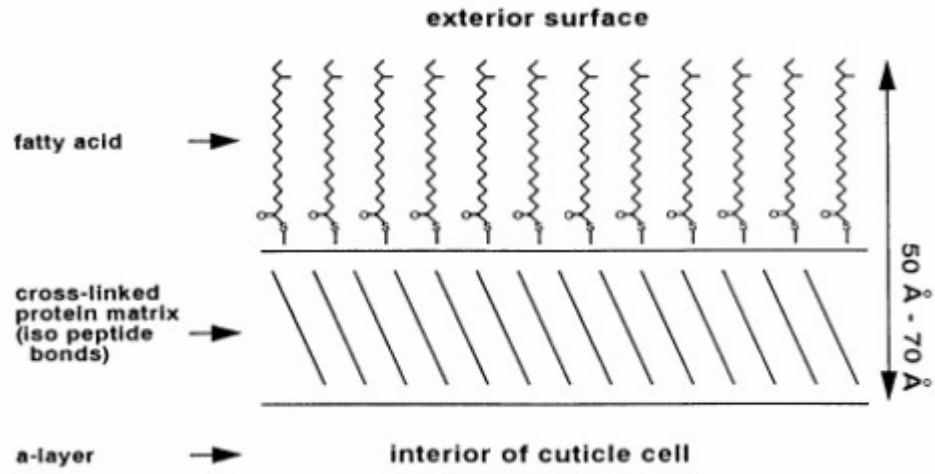
Şekil 1.10 Olgun bir yün lifindeki kütikül hücrelerinin temel yapısı (Lewin, 1998).

Şekil 1.10’da kütikül hücreleri (CU), epikütikül (epi) ve ekzokütikül (ekzo) tabakaları gösterilmektedir. En dışta, dirençli bir çeper olan epi, ekzo tabakası yüzeyinde bulunan a katmanı ile birleşerek ekzo tabakasına bağlanmıştır. Böylece yün yüzeyinin en etkili yapısal bariyerini oluştururlar. Stoplazmik kalıntılar (Cr) genellikle derin endokütikül katmanlarında gözlemlenmektedir. Koyu bölgeler (ekzo, a katmanı) endokütiküle göre daha çok sülfür içermektedir. Hücre çeperi kompleksi (CMC) renksiz β katmanlarından ve koyu renklendirilmiş hücreler arası materyal olan δ katmanından meydana gelmiştir. Hücreler arası bir katman olan i bölgesi β katmanları ile birleşerek liflerin reaktif geçirgenliklerinde önemli rol oynayan bir bölgeyi meydana getirmektedir. Kortikal hücreler (CO) lifin büyük bölümünü kaplamakta ve filaman/ matris dokusu sergilemektedir.

Yüzey çeperinin yün yapısında küçük bir orana sahip olmasına karşın ıslanabilirlik, sürtünme ve yüzey geriliminde önemli rolünün olması yüzey katmanının derinliği hakkında birçok çalışma yapılmasına sebep olmuştur. En son tahminlere göre yüzey katmanı 2- 7 nm arasındadır.

Uzun süre yün lifi yüzeyinin hidrofobik doğası kütikül hücrelerine kovalent bağlı lipid maddenin varlığı ilkesi ile açıklanmaktaydı. Daha sonra Kopke ve Nilsen yüzeyin ester bağları ile yüzeye bağlanan uzun halkalı yağ asitleri ile pimlenmiş olduğunu ileri sürdüler. (Johnson ve Russell, 2009)

En son çalışmalarda kütle spektrometre ve manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) kullanılarak, bahsedilen yağ asidinin kesin olarak 18 metilaraşidik asit olduğu ispat edilmiştir. Kimyasal araştırmaların sonucu (Şekil 1.11)'de gösterilen modelinin temsili ile açıklanmıştır. Bu modelde kütikül - hava ara yüzeyi, kovalent bağlanmış uzun zincirli yağ asitlerinin çapraz bağlı protein çepere kovalent bağlanmasından meydana gelerek her bir kütikül hücresi yüzeyinde hidrofobik bariyer oluşturan bir form almasıyla açıklanmıştır.



Şekil 1.11 Yün lifinin kütikül yüzey çepere için önerilen model yapısı. (Lewin, 1998)

Kütikülün en dış yüzeyi tioester yoluyla epikütikül proteinlere kovalent bağlanmış C21 dallanmış zincir yağ asitlerinden oluşmuş tek katmandır. Epikütikül isopeptit çapraz bağları içeren inert protein matrisinden oluşmuştur. Bu bölgenin ekzokütikülün alt katmanı olan a- katmanına nasıl bağlandığı bilinmemektedir.

1.4.2.2 Korteks tabakası

Kütikül tabakasının altında bulunur. Bu tabaka fibriller yapıda kortikal hücrelerinden meydana gelmiştir. Yün elyafın %90'ı kortikal hücrelerinden ibaret olmakta ve elyafın esas kısmını bu hücreler oluşturmaktadır. Yün proteini parçalayıcı enzimlerle muamele edilirse veya bakterilerin etkisiyle kısmen parçalanırsa uzun hücre demetleri görülebilir. Parçalanma daha ileri giderse iğ biçimde kortikal hücreler serbest kalır. Bunlar mekanik işlemlerle makro fibrillere

parçalanabilirler. Elektron mikroskobu altında incelendiklerinde makro fibrillerin küçük mikro fibrillerden oluştuğu görülür.

Yünün doğal rengi, esneklik özellikleri, gerilme kuvveti, kortikal hücrelerin karakterine bağlıdır. Korteks tabakası orta korteks ve para korteks olmak üzere iki ayrı yarım silindirden meydana gelmiştir. Beraber bükülen iki yarım silindir korteks tabakasının iki yanlı (bilateral) yapısını ortaya koymaktadır. Orta korteks ve para korteks hücreleri kimyasal maddelere karşı farklı davranırlar. Orta korteks hücrelerinin reaksiyon gücü daha yüksektir. Elyaf kıvrımlarının iç tarafında bulunan ortakorteks (asidofil kısım) asidik boyarmaddelere karşı büyük afinite gösterir. Kıvrımın dış tarafında bulunan para kortekse (bazofil kısım) katyonik boyarmaddeler daha kolay nüfus eder. Bu farklı davranış her iki tabakanın izoionik noktasının farklı oluşundan kaynaklanmaktadır.

1.4.2.2.3 Medula tabakası

En iç kısımda bulunur. Sadece kalın yün elyafında bulunur.

1.4.2.3 Keratinin yapısı

Keratin makromolekülleri katyonik, anyonik hidroksil gruplar ve kükürt içeren, polar ve hidrofob karakterlerde yirmi iki ayrı alfa amino asidinden oluşmuştur.

Yün keratinin bileşimi ve özellikle sistin miktarı hayvan ırkına, beslenme ve çevre koşullarına bağlı olarak değişir.

Hemen hemen paralel bir şekilde uzanan ve amino asidlerin kondenzasyonu ile oluşmuş polipeptit zincirinin, paralel dizilip, bağlarla bağlanmasıyla polipeptit kafesi oluşur. Bu kafeslerin üst üste gelmesiyle polipeptit demetleri (miseller = kristalin bölgeler) meydana gelir. Keratin, elyaf boyunca polipeptid zincirleri ile bu ana zincir arasında uzanan yan zincirler ve yine bu yan zincirlerdeki amino ve karboksil gruplarının nötralleşmesi ile meydana gelmiş tuz bağları ve ayrıca sistin bağlarından ibarettir. Yün elyaftaki iç hücrelerini oluşturan fibriller misel demetlerinden ibarettir. Yün keratinin bir kısmı böyle kafes şeklinde düzenlenmiştir. Bunun yanında az düzenli veya tamamen düzensiz amorf bölgeler vardır.

Gerek miseller gerekse miseller arası demetlerin oluşmasında etkin olan bağlar şunlardır:

1- Diamino - monokarboksilli ve monoamino-dikarboksilli asitlerde bulunan, birbirine zıt yüklü amino ve karboksil grupları arasında oluşan elektrostatik bağlar (tuz bağları).

2- Bir sistin molekülünün aynı anda iki peptit zincirine ait olması sonucu zincirler arası meydana gelen sistin köprüleri (disülfür bağları= - S – S -).

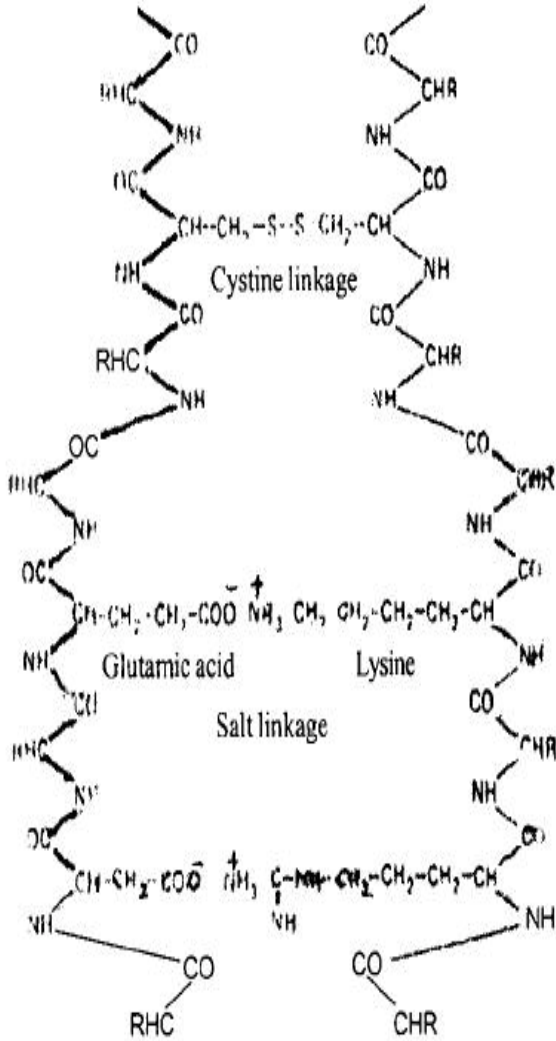
3- Beta - keratinde komşu polipeptit moleküllerinin karşılıklı karbonil ve amin grupları arasında meydana gelen hidrojen köprüleri.

4- Amino asitlerin hidrofob yan zincirlerinin karşılıklı etkisi sonucu ortaya çıkan apolar bağlar.

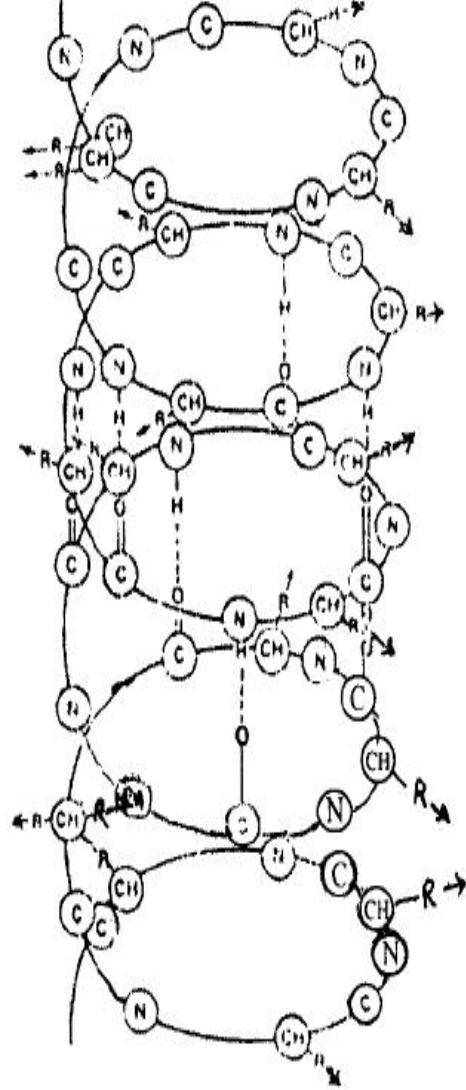
Özellikle sulu ortamda meydana gelen bu bağlar, yün molekülünün hidrotasyonunu önleyerek keratinin kohezyonunu azaltırlar.

Yapısındaki farklı bağlar ve dolayısıyla yapı şekli, yünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki eder (Johnson ve Russell, 2009).

Yün lifi için iki tipte yapı kabul edilmektedir. Şekil 1.12' de katlı yapı (α form) ve Şekil 1.13' de helitik ya da spiral yapı gösterilmektedir. Yün gerildiğinde spiral yapı uzayarak B- keratini yapısını, serbest bırakıldığında α form şeklini alır.



R = amino acid or other reactive groups



Şekil 1.12 Katlı yapıda yün zinciri
(Lewin, 1998)

Şekil 1.13 Spiral yapıdaki yün zinciri

1.4.2.4. Yün lifinin kimyasal özellikleri

1.4.2.4.1 Yüne nemin etkisi

Yün çok higroskopik bir maddedir. Nemli hissedilmeksizin diğer elyaf türlerine oranla daha fazla miktarda su tutabilmektedir.

Yünün soğuk suda çok zor ıslanırken, buhar halindeki nemi absorplama kapasitesi yüksektir. Bunun nedeni buharın korteks tabakasına kolay nüfus edebilmesidir. Buhar korteks tabakasında alıkonur fakat, suyun epitelyum pullarından geçmesi gerekir ki pullar buna karşı çok direnç gösterirler. Yünün ıslatılması için sıcaklık 60°C' a yükseltilmeli veya bir ıslatıcı kullanılmalıdır.

İsoiyonik bölgede tuz köprüleri en fazla olduğundan şişmede en az olmaktadır.

Suyun etkisiyle makromoleküller arasındaki H- köprüleri ve tuz köprüleri kısmen koptuğundan yün liflerinin yaş kopma dayanımları, kuru kopma dayanımına göre daha düşüktür.

Yün, kuru atmosferde hızla nem kaybeder, fakat koşullar adsorpsiyona elverişli olduğunda bu nemi çok yavaş alır.

1.4.2.4.2 Yüne havanın etkisi

Yünün atmosfer etkilerine karşı koyma gücü bütün pratik amaçlar için yeterlidir. Fakat hava etkisi arttıkça giderek kalitesi düşmektedir. Eğer materyal boyanmamışsa uzun süre havada kaldığında rengi kahverengimsi olur, boyarmaddelere karşı afinitesi artar. Bu, depolanmış yünün boyanmasında zorluklara neden olur. Çünkü ışık ve havanın daha fazla etki ettiği kısımlar boyama sonunda daha koyu renk göstermektedir.

1.4.2.4.3 Yüne asitlerin etkisi

Yün lifleri prensip olarak asitlere karşı dayanıklıdır. Bu dayanıklılık sınırlı olup, lifler yüksek sıcaklıklarda derişik asitler içerisinde sadece zarar görmeye kalmazlar, bir müddet sonra parçalanarak tamamen çözünebilirler.

Keratin makromolekülleri yalnız makromolekül zincirinin uçlarında değil, diamino- monokarboksilli yapıtaşlarının oluşturduğu yan dalların uçlarında da serbest amino grupları içermektedir. Bu amino grupları nedeniyle yün asitlere

karşı baz etkisi göstermekte, yani belli nicelikte asidi tuz oluşturarak bağlayabilmektedir.

İsoiyonik bölgede (pH 5-7) keratin makromoleküllerinde iyon halinde bulunan bazik grupların ve asidik karboksil grupların sayısı birbirine eşit olduğundan bunların kendi aralarında oluşturdukları tuz köprü bağları sayısı da en fazladır. Bu bölgede yün liflerinin şişmesi ve herhangi bir reaksiyona girme yeteneği en azdır.

Yün seyreltik asitlerle uzun süre kaynatılacak olursa keratin, amino asit karışımları vermek üzere hidroliz olur.

Nitrik asidin tahribatı diğer asitlerden daha fazladır. Seyreltik halde dahi elyafi sarartır.

Liflere zarar verme olasılığı yüksek olan anorganik asitler yerine yün terbiyesinde asetik asit, formik asit gibi zayıf organik asitler kullanmak daha güvenceli bir yoldur. (Seventekin, 2004)

1.4.2.4. 4 Yüne bazların etkisi

NaOH ve KOH gibi kuvvetli bazların sulu çözeltileri yüksek sıcaklıklarda çok hızlı şekilde yüne zarar verir ve tamamen çözebilirler. Bu çözücü etki bazların makromoleküller arasındaki çeşitli bağları koparmasından ve peptit bağlanmasını da kopararak makromolekülleri de parçalayabilmesinden ileri gelmektedir. pH değeri yükseldikçe artan nicelikte baz iyonunun makromoleküller arasındaki tuz köprülerini kopararak liflere bağlanabileceği görülür.

Tuz köprülerinin kopmasıyla zayıf bazik ortamda yün lifleri daha fazla şişebilir ve esneyebilir duruma gelmektedir. Bu nedenle nötr ortamdakine nazaran daha yumuşak ve güzel bir tutuma sahiptir. Ancak pH ve sıcaklık artmaya başladığında lifler zarar görmeye başlar.

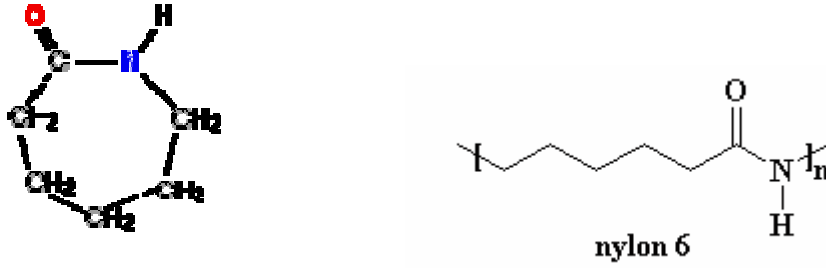
1.4.3. Poliamid lifleri

Naylon 6, 1930'lu yılların sonunda Almanya'da, I.G. Farben için çalışan Paul Schlack tarafından icat edilmiştir. (Schlack, 1938)

1.4.3.1. Naylonun kimyasal ve fiziksel yapısı

Lineer alifatik bir poliamid olan Naylon 6 yüksek modül, tokluk, mukavemet ve düşük deformasyon değerleri ile iyi ısı dayanımıyla önemli bir endüstriyel malzemedir (Li ve ark. 2009).

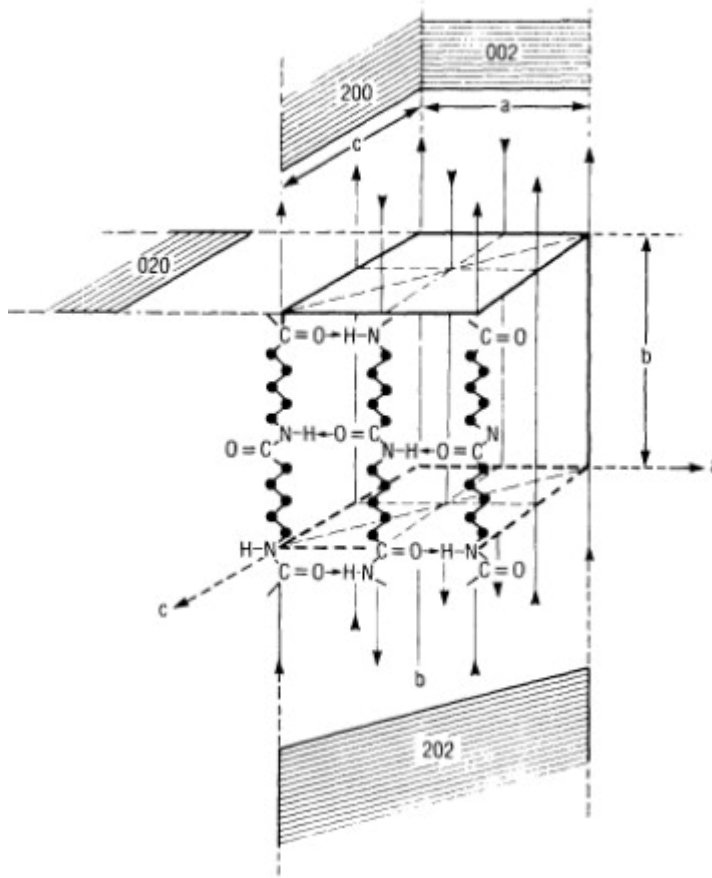
Tüm n-naylon tipleri içinde en çok üretilen Naylon 6 dır. Naylon 6 kaprolaktamın halka açma polimerizasyonu ile üretilmektedir. (Şekil 1.14)



Şekil 1.14 Kaprolaktam ve Nylon 6

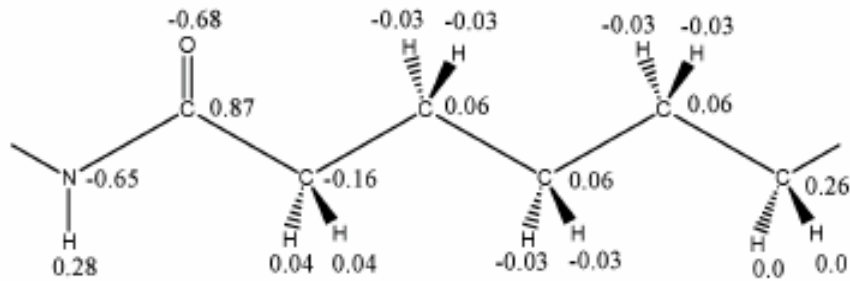
Şekil 1.14 de gösterildiği gibi naylon 6 nın tekrar ünitesi $[-NH(CH_2)_5(CO)-]$ dir. Poliamid liflerinin genel grubu poliamid molekülünün tekrarlanan amit gruplarındaki karbon atomlarının sayısına göre sınıflandırılmaktadır. Naylon 6 olarak isimlendirilmesinin sebebi tekrar ünitesinde 6 adet karbon bulundurmasıdır.

Naylon lifleri moleküller arası kuvvetler sayesinde oldukça iyi elyaf özellikleri taşırlar. Naylon için en önemli moleküller arası kuvvet hidrojen bağlarıdır. Naylon zincirinin nitrojen bağlı hidrojenleri diğer naylon zincirindeki karbonil oksijenlerle kuvvetli hidrojen bağları yapar. (Şekil 1.15.) NH-CO grupları sayesinde oluşan bu hidrojen bağları, gerdirilmemiş naylon filamentlerinde bile kristalizasyona izin verir (Morton ve Hearle, 1993). Naylon zincirlerini çok sıkı tutan hidrojen bağları naylon kristallerini çok güçlü yapar. Sonuç olarak bu sıkı yapı dayanıklı lifler elde edilmesini sağlar.



Şekil 1.15 Nylon 6 birim hücresi. Aminoasitteki karbonlar nylon 6'nın temelini oluşturmaktadır (Lewis, 1998).

Hidrojen bağlarının nasıl oluştuğunu anlamak için nylon 6'nın tekrar ünitesi üzerindeki elektriksel yüklenmeye bakmak gerekmektedir. (Şekil 1.16)



Şekil 1.16. Nylon 6 polimer halkası içinde bir monomer parça için elektriksel yük şeması (Li ve Goddard, 2002).

Şekil 1.16' da görüldüğü gibi oksijen atomu negatif yüklenmişken amit grupların hidrojen atomu pozitif yüklenmiştir. Yani, amit gruplarındaki hidrojene yapılan oksijen hücumuyla hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu yolla yapı serbest enerjisini düşürmektedir. Tüm moleküller en düşük enerji seviyelerinde kalmak istediklerinden monomerler hidrojen bağ sayılarını en üst düzeyde tutmaya çalışmaktadır. Ancak, zincirlerin konfigürasyonundan dolayı monomerler sadece kristalin bölgelerinde hidrojen bağı potansiyelini en üst seviyede tutabilmektedir. (Paul ve Fornes, 2003).

Katı haldeki bir naylon örneğinin sadece %20–30' u kristalin bölgedir. Geri kalanını amorf bölge oluşturur. Amorf bölgede zincirler sarmal halde olduklarından sadece birkaç hidrojen bağı bulunmaktadır. Buna rağmen amorf bölge de hidrojen bağları ile sıkıca bağlanmıştır. Naylona sağlam termoplastik özellikler veren kristalin ve sıkıca birleşmiş amorf fazlardır.

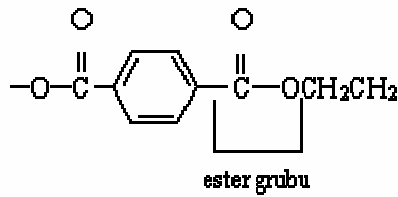
(<http://www.pslc.ws/macrog/lab/lab01.htm>, 2010)

1.4.4. Poliester lifleri

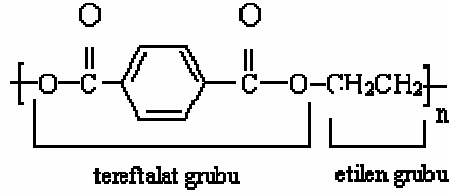
Poliester 70'li yılların sonlarında özellikle sportif kıyafetlerde kullanılmaya başlamıştır. Daha sonraları plastik şişeler gibi farklı kullanım alanları kazanmıştır. Günümüzde poliester hem plastik hem de lif olarak kullanılmaktadır. Poliester elyaf tekstil sanayinin en önemli ürünlerinden biridir. Poliester liflerinin %90'ından fazlası sadece dispers boyarmadde ile boyanır.

1.4.4.1. Poliester liflerinin kimyasal yapısı

Poliester ester bağları içeren hidrokarbon omurgalı bir polimerik yapıya sahiptir. Bu ester bağları aynı zamanda poliester adını vermektedir.



Aşağıdaki yapı etilen ve teraftalat gruplarından oluştuğu için polietilen teraftalat (PET) olarak adlandırılmaktadır. (Demir, 2008)



Bugün kullanılan poliester liflerinin büyük kısmı PET lifleridir. PET makromolekülleri yüksek bir simetri düzeyine sahip olduğu için trans-trans konformasyonunda bulunmayı tercih eder. Trans-trans konformasyonunda, karbonil gruplarının oluşturduğu dipoller zıt yönlerde uzanmış olduğundan, birbirlerini doyurmakta ve böylece daha düşük enerji düzeyi, daha stabil bir molekül yapısı ve daha yüksek bir erime noktası sonuçlarını doğurmaktadır.

Poliester liflerinde kristalin bölgelerde yalnızca trans-trans konformasyonu mevcut iken, amorf bölgelerde trans-trans konformasyonun yanında diğer konformasyon imkânlarının da (cis-trans, gauche-trans, gauche-cis) mevcut olduğu kabul edilmektedir.

Normal poliester liflerinin ortalama polimerizasyon derecesi 100 ve dolayısıyla ortalama molekül ağırlıkları da 20.000 civarındadır. Ancak piyasada ortalama polimerizasyon derecesi 300'e ve molekül ağırlığı 55.000'e yaklaşan özel, yüksek dayanıma sahip poliester lifleri de bulunmaktadır.

Amorf poliesterin camlaşma noktası 70° C civarında iken, germe işlemi uygulanmış ve fikse edilmiş poliester liflerinde bu değer 80–85° C civarında çıkmaktadır. Bu bilgidenden de anlaşılacağı gibi, germe ve fiksaj işlemi sırasında lifler yalnız kısmi kristalin bir yapı kazanmakla kalmamakta, aynı zamanda amorf bölgedeki makromoleküllerin yerleşimi de önemli değişikliklere uğramaktadır.

Poliester liflerinin camlaşma noktasında, amorf bölgelerdeki polietilentereftalat makromoleküllerinin ancak etilen (-CH₂-CH₂-) gruplarındaki rotasyon ve titreşim hareketleri etkili duruma geçerken, aromatik halkaların hareketliliği ise, aralarındaki daha yoğun bağlar nedeniyle, kendilerini ancak daha yüksek sıcaklıklarda belli edebilmektedir. Bu sebepten dolayı, poliester lifleri 1. camlaşma noktasının üstündeki sıcaklıklarda (kaynama sıcaklığında bile) iyi bir verim ile boyanamamaktadır. Yeterince boyarmaddenin liflere aktarılabilmesi için, benzen halkalarının titreşim enerjilerinin halkalar arasındaki yoğun çekim

kuvvetlerini de yenebilecek düzeye çıkması ve böylece amorf bölgelerde daha büyük ve etkili makromolekül bölümlerinin yer değiştirebilmesini sağlaması gerekmektedir. Poliester liflerinin 2.camlaşma noktası olarak nitelendirilen bu durum 100–130 °C arasında değişen sıcaklıklarda başlamaktadır. Poliester liflerinin yumuşama bölgesi 230–240° C civarındadır. Örneğin termik işlemler sırasında liflerin gerginliği arttıkça ve belirli noktaya kadar sıcaklık da arttıkça, elde edilen liflerin camlaşma noktaları da artmaktadır.

1.4.4.2 Poliester liflerinin kimyasal özellikleri

1.4.4.2.1. Suyun poliester liflerine etkisi

Poliester lifleri hidrofob karaktere sahip olup, normal koşullar altında içerdikleri higroskopik nem (kristal suyu) yalnızca %0,4'dür. Bu nicelik %100 bağıl nem içeren ortamda bile %1' i aşmaz. Poliester makromoleküllerindeki ester bağlarının hidrolize uğrama yeteneğinin yüksek olmasına rağmen, suyun liflerin içerisine işlemesindeki zorluk nedeniyle, poliester lifleri soğuk ve sıcak sudan fazla etkilenmemektedir. Ancak kaynar su veya su buharı etki ettiğinde, ester bağlarının hidrolizi sonucu, makromoleküllerin polimerizasyon dereceleri ve dolayısıyla liflerin özellikleri de olumsuz yönde etkilenmeye başlamaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık ve basınç altındaki işlemlerde bu daha belirgin olarak görülmektedir.

1.4.4.2.2. Asitlerin poliester liflerine etkisi

Poliester lifleri genel olarak asitlere karşı iyi dayanıklılık gösteren liflerdir. Oda sıcaklığında sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit gibi kuvvetli anorganik asitlerin % 30'luk konsantrasyona kadar olan çözeltilerinin uzun süre (birkaç gün) etki ettirilmesi halinde bile, poliester liflerinde önemli bir zarar söz konusu olmamaktadır. Ancak liflerin asitlere karşı gösterdiği bu dayanıklılık sınırsız değildir. Poliester lifleri yüksek sıcaklıklarda derişik kuvvetli asitlerin etkisiyle tamamen çözülebilmektedir.

Organik asitlerin etkisine gelince, mono, di- ve triklorasetik asitler gibi bazı kuvvetli organik asitler de yüksek sıcaklıklarda poliester liflerini çözebilmektedir. Zayıf ve orta kuvvetteki organik asitlerin poliester liflerine zarar verme tehlikeleri ihmal edilebilecek kadar azdır.

1.4.4.2.3 Alkalilerin poliestер liflerine etkisi

Poliester makromoleküllerinde benzen halkalarından kaynaklanan dispersiyon çekim kuvvetleri ve H köprüleri vardır. Bu sıkı moleküler üstü yapı, poliesterin bazlara dayanıksız ester bağları içermesine rağmen, bazlara karşı da dayanıklı bir lif olmasını sağlamaktadır. Ancak bu dayanım derişik kuvvetli bazlara karşı sınırlıdır. Özellikle NaOH ve KOH gibi bazların etkisinin lif yüzeyinden başladığı ve yüzeydeki makromolekülleri sabunlaştırarak parçaladığı, bu şekilde bazın etkisinin yavaş yavaş içeriye doğru ilerlediği görülmüştür. Kuvvetli bazların, poliesteri dıştan itibaren sabunlaştırarak parçalaması, alkalizasyon terbiye işleminin temelindeki olaydır. Bazların poliesterе etkisi; bazın konsantrasyonu, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişir. Bu parametreden ikisi yüksek iken, biri mutlaka düşük tutulmalıdır.

1.4.4.2 4 Yükseltgen ve indirgen maddelerin poliestер liflerine etkisi

Poliester lifleri yükseltgen ve indirgen maddelere karşı olağanüstü bir dayanıklılık göstermektedir. Sodyumhipoklorit, sodyum klorit, hidrojen peroksit, sodyumbikarbonat gibi yükseltgen ve sodyumhidrojensülfid (bisülfid), sodyumditiyonit (hidrosülfid) gibi indirgen maddelerle, ağır koşullar (yüksek konsantrasyon, yüksek sıcaklık, uzun muamele süresi) altında yapılan deneyler sonunda bile liflerin dayanımında çok az bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Normal ağartma koşullarında, yukarıda sayılan yükseltgen ve indirgen ağartma maddelerinin hiçbirli liflere zarar vermemektedir.

1.4.4.2.5 Organik çözenlerin poliestер liflerine etkisi

Aseton, dioksan, dietileter, metanol, etanol, benzen, toluen, ksilen, benzin, metilen klorür, kloroform, karbontetraklorür, perkloretilen, trikloretilen gibi çok kullanılan çözenlerin soğukta ve kısa sürede poliestер liflerine hiçbir etkileri olmadığı gibi, bu çözenler sıcakta veya uzun süreyle poliesterе etki ettirildiklerinde de liflerde önemli bir değişikliğe yol açmamaktadır. Ancak bunların bir kısmı daha fikse edilmemiş liflerin önemli ölçüde büzüşmesine (çekmesine) neden olabilmektedirler.

Poliester liflerini çözebilen bileşiklerin ve bazı başka bileşiklerin seyreltik sulu çözelti veya dispersiyonları, liflerin şişmesine yol açmakta ve kimyasal

enerjileri sayesinde amorf bölgelerindeki makromoleküller arası bağların azalmasına neden olmaktadır. "Carrier" olarak adlandırılan bu kimyasallar, poliester liflerinin boyanmasında ve bazı terbiye işlemlerinde “difüzyon hızlandırıcısı” olarak kullanılmaktadır.

1.4.4.2.6 Sıcaklığın poliester liflerine etkisi

Erime noktası 255–260 °C civarında bulunan polietilentereftalat liflerinin yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı birçok doğal ve yapay life nazaran daha iyidir. Poliester liflerinin düşük sıcaklıklara karşı dayanıklılıkları da iyi olup, –40°C’ da tutulan liflerin kopma dayanımlarında %6 kadar bir artış meydana gelmektedir. Buna karşılık liflerin esneme yetenekleri % 30 kadar bir azalma göstermekteyse de, lifler elastikiyetlerini korumaktadır.

1.4.4.2.7 Işık ve açık hava koşullarının poliester liflerine etkisi

Poliester lifleri ışık etkisine karşı oldukça dayanıklıdır. Poliester liflerine birinci derecede etki eden ışınlar, 290–330 nm dalga boyundaki mor ötesi (UV) ışınlardır. Poliester liflerinin 290–330 nm dalga boyundaki ışınları absorbe etmesi sırasında, makromoleküllerdeki tereftalikasit esteri grupları kromofor olarak görev yapmaktadır. Bu şekilde alınan enerji (300 kJ / Einstein), karbonil grubuna komşu C-O bağlarının kopmasını sağlamaya yetmektedir. Karbonil radikalinden karbon monoksidin kopmasıyla, benzen halkasında radikal (fenil radikali) oluşmaktadır.

Açık havada, yağmur, çığ ve ozonun etkisiyle, fotokimyasal reaksiyonlara ek olarak, makromoleküllerin hidrolitik ve oksidatif olarak parçalanma tehlikesi de vardır. Fakat buna rağmen poliester liflerinin açık hava (atmosfer) şartlarına karşı dayanıklılığı iyidir (Tarakçıoğlu, 1978- 1980).

1.5. Boyarmaddeler ve Boyama Yöntemleri

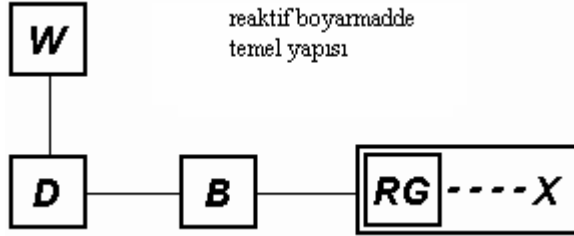
1.5.1. Pamuk lifleri için reaktif boyarmaddeler

Uygun koşullar altında, lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ kurma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Reaktif boyarmaddeler, yıkama ve ışığa mükemmel haslıkları ve canlı, parlak renkleri sebebiyle özellikle pamuklu mamullerin boyanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu renklerle ancak asit boyarmaddelerin ipek üzerinde verdiği sonuçlar rekabet edebilir.

Direkt boyarmaddelerden pahalı olmakla birlikte; yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik, parlak nüanslar, çok düzgün boyama, ve yüksek yaş haslıklar gibi avantajları vardır. Kombinasyon boyamalar için ve hemen hemen tüm kontinü metotlar için uygun olmaları da bir avantajdır.

Bu boyarmaddelerde hızlı ve basit aplikasyon teknikleri ekonomik açıdan önemlidir. Reaktif boyarmaddeler pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerinde parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptirler.

1.5.1.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı



Şekil 1.17 Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı

W = Suda çözünebilen grup

D = Moleküle renk veren grup(kromofor)

B = Köprü bağları

RG = Reaktif grup

X = Artık grup

Bu boyalar reaktif grupların varlığı ile kolayca tanınabilir. Reaktif boyalar renk kromoforu olarak asit ve direkt boyalara benzer kromoforları kullanır.

Bunların en önemlisi azo kromofordur (-N=N-). Diğer kromoforlar mono ve disoazo, trifenoksazin, ftalosiyanın, antokinondur (Becerir, 2006).

1.5.1.2. Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması

1.5.1.2.1. Reaktif grubun kimyasal yapısına göre sınıflandırma

1. Oynak halojen atomu içeren heterohalka sistemleri.

Bu gruba ait önemli reaktif gruplar şunlardır.

Diklortriazin

Monoklortriazin

Monoflortriazin

Triklorprimidin

Diflormonoklorprimidin

Flormetilklorprimidin

Diklorkinoksalin

2. Nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturanlar.

Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu gruba ait en önemli boyarmadde grubu β -sulfatoetilsülfon (vinilsülfon) boyarmaddeleridir (Bozok, 2005).

1.5.1.2.2 Kromofor gruplarına göre sınıflandırma

Reaktif boyarmaddelerde bulunan kromofor gruplarının çoğu asit boyarmaddelerinden türetilmiştir. Çoğunlukla azo, antrakinin ve ftalosiyanın türevleridir. Sınıflandırma şu şekildedir:

1. Azo grubuna sahip reaktif boyarmaddeler: Kromofor yapılarında azo (-N=N-) grubu bulunduran reaktif boyarmaddeler olup çoğu reaktif boyarmadde grupları bu sınıfa dahildir.

2. Antrokinon grubuna sahip reaktif boyarmaddeler: Kromofor yapılarında antrokinon grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir.

3. Ftalosiyanın grubuna sahip reaktif boyarmaddeler: Kromoforlarında ftalosiyanın grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir.

4. Metal-kompleks azo grubuna sahip reaktif boyarmaddeler: Kromofor yapılarında metal-kompleks azo grubu bulunduran reaktif boyarmaddelerdir. Metal kompleksi azo grubunun ışık enerjisine karşı dayanıklılığını artırmaktadır.

1.5.1.2.3. Reaktifliklerine göre sınıflandırma

Reaktif boyarmaddelerden aynı grupta bulunan değişik reaktif gruba sahip boyarmaddeler arasında reaktiflik farkları olduğu gibi, aynı boyarmadde markasının çeşitli renkleri arasında da önemli farklar olabilmektedir.

Reaktif boyarmaddeleri reaktifliklerine göre soğukta boyayanlar (ılıkta boyayanlar da bu gruba dahil) ve sıcakta boyayanlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

1. Soğukta boyayan reaktif boyarmaddeler:

Diklortriazin, diflormonoklorprimidin, monoflortriazin, diklorkinoksalin ve vinilsülfon boyarmaddeleri bu gruba dahildir. Ancak vinilsülfon boyarmaddelerini soğuk ve sıcak reaktif gruplar arasında geçiş grubu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

2. Sıcakta boyayan reaktif boyarmaddeler:

Monoklortriazin, triklorprimidin ve florklormetilprimidin gibi reaktif boyarmaddeler bu grubun önemli üyelerindedir.

1.5.1.3 Reaktif boyarmaddenin pamuk liflerine substantifliği

Reaktif boyarmaddenin pamuk liflerine substantifliği şu faktörlere bağlıdır.

- a) Boyarmadde molekülünün yapısı
- b) Selüloz lifinin cinsi
- c) Flotte oranı ve flottedeki boyarmadde konsantrasyonu
- ç) Flotte sıcaklığı
- d) Flottenin pH ' ısı
- e) Elektroliz (tuz) ilavesi (Özcan,1978).

1.5.2 Yün lifleri için asit boyarmaddeleri

Asit boyarmaddeler protein elyafa karşı direkt afiniteye sahip olan önemli bir boyarmadde sınıfıdır.

Bu sınıf boyarmaddelere asit boyarmaddeler denilmesinin iki nedeni vardır:

- 1) Bu sınıfın ilk üyeleri organik ve anorganik asitli banyolarda uygulanır.
- 2) Hemen hepsi organik asitlerin sodyum tuzları olup; renkli component boyarmadde anyonudur.

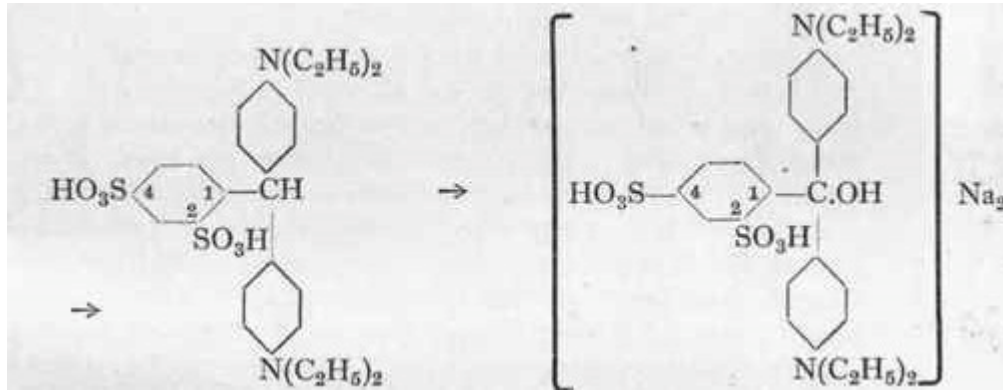
Asit boyarmaddelerin pek çoğu sülfonik asit tuzlarıdır fakat karboksil grubu içeren birkaç üye de vardır. Serbest asitlerin izole edilmesi daha zordur. Ayrıca bunlar daha higroskopik olduğundan sodyum tuzları halinde satılırlar.

İlk asit boyarmaddesi 1862 yılında Nicholson tarafından anilin mavisinin sülfonlandırılmasıyla elde edilmiştir. Anilin mavisi o zamanlar Blue de Lyons olarak bilinen bazik bir boyarmaddedir. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de sülfonlandırılarak daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürülmüştür.

1.5.2.1. Asit boyarmaddelerin kimyasal konstitüsyona göre sınıflandırılması

Asit boyarmaddeler kimyasal konstitüsyona göre başlıca şu sınıflara ayrılırlar:

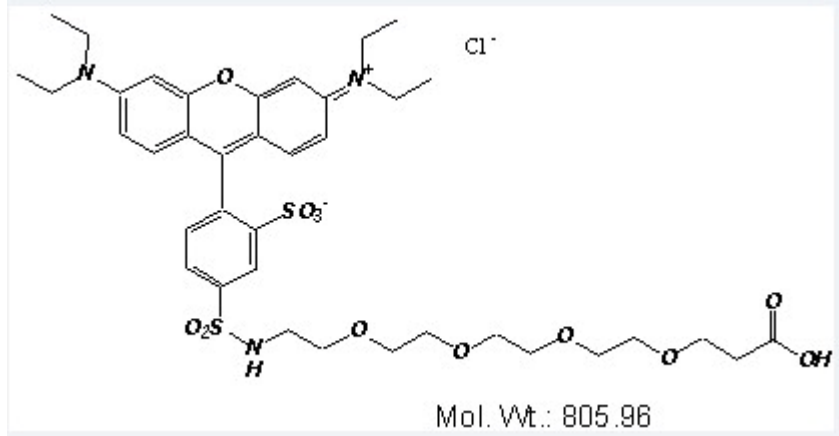
- 1) Trifenilmeten Boyarmaddeleri: Bu grup en eski sınıfı oluşturur. Oldukça basit yapılı bir üyesi Xylen Blue VS dir.



Şekil 1.18 Xylene Blue VS (Steiner).

<http://chestofbooks.com/science/chemistry/ProcessesDyeChemistry/images/L-euco-Xylene-Blue->

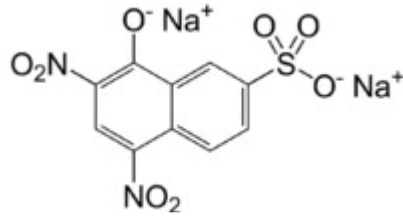
- 2) Ksanten Boyarmaddeleri: Bu grup yapı bakımından trifenilmeten boyarmaddeleriyle yakından ilgili olup ksantenden türer. En tanınmış üyesi Şekil 1.19 deki Lissamine Rhodamine B dir.



Şekil1.19 Lissamine Rhodamine B dir. Formül

http://www.buyreagents.com/Lissamine_Rhodamine_B_sulfonamito_dPEG4_acid.html

3) Nitro Boyarmaddeleri: Bunlar (Şekil 1.20) gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir.

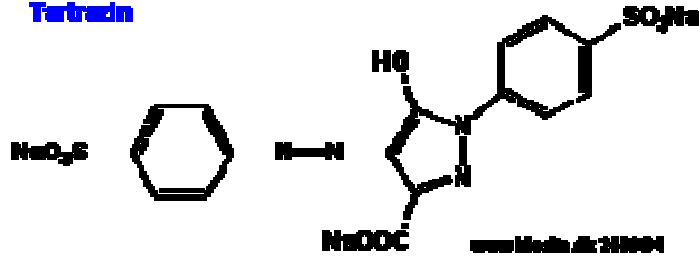


Şekil 1.20 Naftol yellow (http://en.wikipedia.org/wiki/NapH_thol_yellow_S)

4) Azo Boyarmaddeleri: 1858 yılında Griess tarafından diazolanırma reaksiyonunun keşfinden sonra bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmadde sentez edilmiştir.

Molekülde azo grubunun sayısının artması rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olacağından bu gruba ait triazo boyarmaddesi çok azdır.

5) Priazolon- azo Boyarmaddeleri: Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin'in (Şekil 1.21) keşfinden sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluşturur.



Şekil 1.21 Tartrazin (<http://www.biosite.dk/leksikon/tartrazin.htm>)

Bu grup boyarmaddelerin karakteristik yönü uygulama şekillerinin kolay ve ışık haslıklarının oldukça iyi olmasıdır.

6) Antrokinon boyarmaddeleri: 1890' dan sonra piyasada görülmeye başlayan yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir.

7) Ftalosiyanin boyarmaddeleri: Trisülfon türevleridir. Yünü çok parlak yeşilimsi mavi renge boyarlar. Işık haslığı trifenilmetan asit boyarmaddelerinininkinden daha yüksektir.

Asit boyalar için en önemli kimyasal gruplar azo, antrakinon ve trifenilmetan sınıfıdır (Özcan,1978).

1.5.2.2 Yün boyacılığında anyonik asit boyalar

Yün genel olarak birçok farklı amfoterik proteinden oluşmuş heterojen bir polimerdir. Çeşitli suda çözünür boyalarla renklendirilme ihtimali olsa da, pratikte daima sülfonat boyalarla baskı ya da boyama yapılmaktadır. Yün basit, düşük moleküler ağırlıklı (yaklaşık 400 – 800 dakton) asit boyalar olarak adlandırılan sülfonlaşmış kramoforlarla boyanmaktadır. Genellikle daha iyi yıkama ve ışık haslığı elde etmek için asit boyaların moleküler büyüklüğü arttırılmaktadır.

En basit asit boya yapısı D($-SO_3^-Na^+$)n şeklindedir. Burada D azo, antrokinon, ftalosiyanin gibi kromoforik değerdir. -n genellikle 1- 3 olan bir tamsayıdır.

Yün birçok farklı amfoterik makromolekülden meydana geldiği için ortamın pH ve sıcaklığına bağlı olarak elektriksel yüklemeye belirgin değişiklikler göstermektedir. Bu farklılıklar karboksili ve amino yan halkalarının protonlanması ya da deprotonlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yaklaşımlar $-NH_3^+$ ve $-COOH$ bölgelerinin asit çözülme katsayılarına göre değişmektedir.

Asit regüle boyalar genellikle nötr ve zayıf asidik şartlar altında naylon ve yüne küçük substantifliği olan monosülfonatlaşmış boyalardır. Bu boyalar iyi su ve yıkama haslığı olan boyalarla birleştirilerek üretilirler.

Asit dinkleme boyalar düşük migrasyon özelliklerinden dolayı sıvı - elyaf yer değiştirmesinin iyi olduğu boyama makinelerinde kullanılmaktadır.

1.5.2.3 Yün boyamanın fiziksel kimyası

Boyama için başlangıç güç şüphesiz “coulombic” yani elektrikseldir. Ancak boya yapısına bağlı olarak polar olmayan etkileşimler de önemli rol oynayabilir. Elektriksel etkileşimler açısından lif üzerine boya alım oranını ve son doyumluk değerini etkileyen önemli bir faktör lif içindeki protonlanmış amino bölgeleridir.

Kovalent olmayan etkileşimler açısından boya ve lif sistemleri arasında gerçekleşebilecek olan moleküller arası kuvvetler aşağıda sıralanmıştır.

Van der Waals etkileşimleri: Bu kovalent olmayan etkileşimler dispersiyon ve itici enerjilerin toplamıdır. Termodinamik gücü 8 kJ mol^{-1} den küçüktür.

Statik moleküler yük düzenlemeleri arasında elektrostatik etkileşimler: Boyama işleminde bunlar sadece poliamid lifleri üzerindeki protonlanmış amino grupları arasında ve sülfonlanmış anyonik boyalar arasında değil aynı zamanda hidrojen bağlarında da gerçekleşir. Nötr molekülde hidrojen bağ gücü $10 - 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ iken bileşenlerden birinin iyonik olması durumunda bu güç $40 - 190 \text{ kJ mol}^{-1}$ e kadar yükselir. (Johnson ve Russell, 2009)

Solvofobik ya da hidrofobik etkileşimler: Bu etkileşimler suda çözünebilen maddelerin polar olmayan bölümlerinin su yapısı üzerindeki etkisinden ortaya çıkmıştır. Böyle moleküller sulu çözeltilerde sülfonat gibi ilgili çözüner gruplarla karşılaştıklarında, su polar olmayan ya da hidrofobik bölgeleri düzenleyip yerleştirmek için yapısını değiştirmek zorundadır. Bu değişim tüm sistem için entropi kazancını göstermektedir. Birçok boyama işlemi sulu ortamda gerçekleştiğinden hidrofobik etkileşimler liflerin boya alımı ve yaş haslıklarına yön verir. Zollinger, boyaların yünde bulunan şişkin aril ve akril bölgelere anormal, aşırı substantifliğinin ve naylon üzerinde over dyeing efektinin hidrofobik etkileşimler sebebiyle gerçekleştiğinin altını çizmiştir. (Zollinger, 1956)

Boyalar ve yün, ipek ve poliester gibi lifler aromatik gruplar içerdiklerinden π - π etkileşimlerinin de boyama mekanizması üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. (Johnson ve Russell, 2009)

1.5.3. Naylon lifleri için asit boyarmaddeler

Naylonun boyacılar tarafından kolayca kabul edilmesinde hali hazırda yün ve ipeği boyayan asit boya ile boyanabilmesi önemli bir faktördür. Bu boyarmaddeler birçok rengin kısmen kolay boyama teknikleriyle elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Naylon için kullanılan asit boya ile boyama davranışları ve afiniteleri bu boyaları aşağıdaki gibi alt gruplara ayırmaya olanak sağlamıştır.

Grup I: Nötral veya zayıf asidik ortamlarda az afiniteli, yüksek asidik ortamlarda yüksek afiniteli boyalar.

Grup II: Naylon pH 3–5 arasında yüksek afinite gösteren boyalar.

Grup III: Naylon nötral veya zayıf asidik ortamlarda (pH 5–7) yüksek afinite gösteren boyalar.

Asit boyarmaddenin kumaşa dağılması sırasında, kumaş yüzeyine tutunan boyaların neredeyse tamamı yüklenmiş amin uç gruplarına tutunur. pH 5–7 aralığında life afinitesi olan büyük ve daha kompleks molekülü asit boyarmaddeler kullanıldığında lif üzerindeki amin uç gruplarının hepsini fazlasıyla doyuracak kadar boya yüzeye tutunur. Bu konudaki araştırmalar göstermektedir ki (pH 3 üzerinde) adsorbsiyon muhtemelen aynı anda gelişen iki mekanizmayla oluşur.

(i) Amin uç grupları üzerine adsorbsiyon (birincil reaksiyon),

(ii) Amin uç gruplara hidrojen bağı ile adsorbsiyon. Bu durum genellikle büyük molekülü boyalar kullanıldığında ve kristalinite ile sterik efektin bağı oluşumunu etkilediği durumlarda oluşur. (Nunn, 1979)

Naylon için tekli veya kombine uygun asit boya seçiminde etkili olan faktörler aşağıda sıralanmaktadır.

a) Lif tipi ve haslık özellikleri

Asit boya ile naylon 6,6 da naylon 6 dan daha az afinite ve daha iyi ıslak yıkama haslığı göstermektedir. Buna karşı naylon 6 da boya daha çabuk alınmakta ve daha iyi dağılım özelliği göstermektedir. Mümkün olduğunca orta derecede afinitesi olan (Grup II) boyalar seçilmektedir. Bu boyalar genellikle iyi dağılım (levelling) ve migrasyon özellikleri gösterir ve lifteki fiziksel varyasyonlardan

dolayı ortaya çıkan hataları gizleyebilmektedir. Bu az kompleks boyalar ile boyanan naylon 6, 6 lifleri, trikromatik yöntem ile boyama yapıldığında kolaylıkla iyi ışık haslığı (5,5 - 6), açık ve orta koyuluktaki renkler için iyi yıkama haslıkları elde edilmektedir. Koyu ve parlak renkler için genellikle büyük molekülü, nötral ortamda boyayan boya kullanmak (Grup III) gerekmektedir.

b) Lifteki boya afinitesi varyasyonları

i. Kimyasal varyasyonlar

Kimyasal varyasyonlar lif eğirme işlemi sırasında veya farklı amin uç grupları içeren filamentlerin karıştırılmasıyla ortaya çıkmaktadır ve boyacılar için ciddi sorun oluşturmaktadır. Asit boyalar kullanarak kimyasal kaynaklı afinite farklılıklarını tamamen önlemek neredeyse imkânsızdır. Ancak boyama sonrası çizgisel hataların oluşumu (stripness) düşük afiniteli boyalar seçilerek en aza indirgenebilir.

Her durumda çizgisel hatalar lifteki afinite varyasyonlarından kaynaklanmaktadır. Hatalı boyamayı fark edilmez kılabilmek için gözün daha az hassas olduğu koyu kırmızılara, floresan beyazına veya siyah renklere boyanabilir.

ii. Fiziksel varyasyonlar

İki alt gruba ayrılabilir.

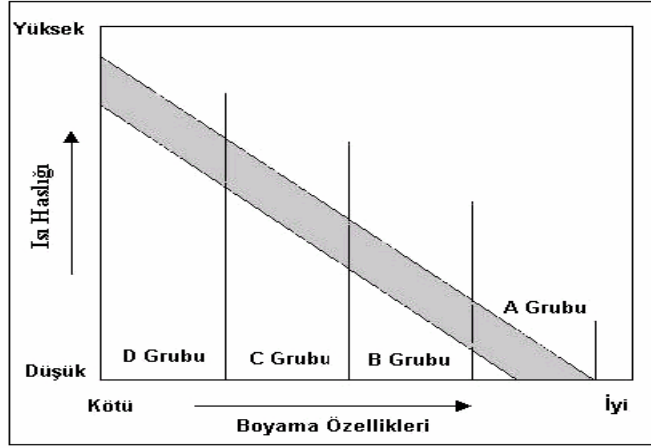
Naylon lifinin makromoleküler düzeydeki fiziksel yapısındaki farklılıklar polimer iplik haline gelene kadar birçok faktörden dolayı ortaya çıkabilmektedir. Lif çekimi esnasındaki kondisyonlar ve çekim miktarı, buharlama ortamındaki farklılıklar, bobinlere sarım esnasındaki gerilim ya da tekstüre işlemleri sırasındaki sıcaklık farklılıkları lifin kristalin ve amorf bölge oranlarını etkilemektedir. Naylon lifindeki amorf bölge arttıkça amin uç grupları daha erişilebilir hale gelir ve boya alımı artar. Eğer iplikteki yan yana gelen iki filamentin amorf ve kristalin bölge oranları önemli derecede farklı ise boya alımları da farklı olacaktır. Üstüne üstlük büyük molekülü boyalar kullanılırsa bu fark daha da belirginleşir ve çizgisel hatalar oluşur.

1.5.4 Poliester lifleri için dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler non-iyonik, oda sıcaklığında su içinde sınırlı çözünürlüğü olan ve hidrofobik liflere substantiviteye sahip olan boyarmaddelerdir. Kullanılan en önemli tipleri monoazo, antrakınon ve disazo yapılarıdır. Bunlar tüm dispers boyarmaddelerin toplamının % 85'ini oluşturmaktadır. (Uğur, 2007).

Dispers boyarmaddeler 80 °C'de 0,2–100 mg/l çözünürlüğe ve 25 °C'de 3.10^{-6} – 3.10^{-7} M arasında çözünürlüğe sahiptirler (Uğur, 2007). Boyarmaddelerin çözünürlüğü boyarmaddenin formasyonu ve kimyasal yapısı tarafından belirlenmektedir. Dispers boyarmaddeler liflere, az miktarda boyarmadde içeren küçük tanecikli dispersiyonlar halinde uygulanır. Boyamada boyarmadde moleküllerinin büyüklükleri arasındaki farklılık önemlidir. Parçacık büyüklükleri arasındaki farklılık arttıkça, dispersiyonun dayanıklılığı azalmaktadır (Becerir, 2006). Dispers boyarmaddeler süblime olma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır.

Dispers boyarmaddeler kimyasal yapılarına bakılmaksızın, ışık ve ısı/süblimasyon haslıklarına ve toplam boyama özelliklerine göre 4 grupta (A-D) sınıflandırılabilir. Şekil 1.22 'de görülen bu gruplandırma, boyarmaddelerin düşükten yükseğe doğru enerji tipleri ile de ilişkilidir. Şekil 1.22'de, bütün dispers boyarmaddeler özelliklerine göre taralı alan içindeki boyama ve ısı haslığına sahiptir. A gurubu, zayıf süblimasyon karakterine fakat uygun ışık haslıkları ve mükemmel boyama özelliklerine sahiptir. B grubu, iyi ısı ve ışık haslığına sahiptir ve carrier boyama için oldukça uygundur. C gurubu, B grubuna benzerdir; fakat daha üstün ısı veya süblimasyon haslığına sahiptir ve D grubu zayıf boyama özelliklerine fakat son derece iyi süblimleşme karakterine sahiptir (Uğur, 2007).



Şekil 1.22 Dispers boyarmaddelerin sınıflandırılması (Uğur,2007)

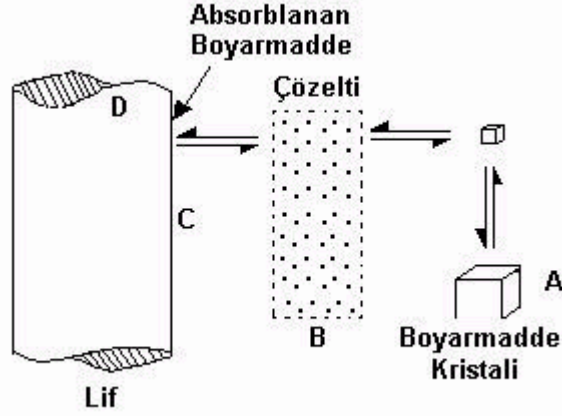
Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Poliester materyallerde ısıl işlem sonucunda dispers boyarmaddeler lif yüzeyine doğru hareket eder ve eğer yüzeyde hidrofobik bitim işlemi kimyasalı bulunuyorsa, boyarmaddeler lif dışına çıkıp oluşan bu film tabakası içerisinde çözünebilir. Bu durumun oluşması veya lif yüzeyinde fazla boyarmadde kalması yaş haslığı, yıkama haslığı, süblimasyon haslığı ve kuru temizleme haslığını düşürerek rengin donuklaşmasına neden olmaktadır (Nunn, 1979)

1.5.4.1 Poliester liflerinin boyanması

Poliester liflerinin kullanılan boya ile reaksiyona girecek fonksiyonel grubu yoktur. Poliester liflerinin boyanmasındaki tek yol van der Waals kuvvetleriyle boyarmaddenin lif üzerine tutmasını sağlamaktır.

1.5.4.1.1 Dispers boyarmaddeler ile poliester liflerinin boyanması

Poliester liflerinin boyanması sırasında boyarmaddenin life transferi monomoleküler sıvı içerisinde gerçekleşmektedir. Dispers boyarmaddelerle poliester liflerinin boyanmasında Şekil 1.23' de gösterilen model gerçekleşmektedir.



Şekil 1.23. Dispers boyama sistemi (Uğur, 2007)

Şekil 1.23 de gösterilen model incelendiğinde, poliester liflerinin dispers boyarmaddeler ile boyama mekanizması 4 adımdan oluşmaktadır. Bunlar:

1. Partikül haldeki boyarmaddenin boya banyosu içinde çözünmesi.

Su içerisinde çözülmüş olan dispers boyarmaddenin çözünürlüğü olarak ifade edilmektedir. Çözeltideki çözünmez ve asılı durumdaki boyarmadde partikülleri yavaşça çözünür.

2. Boyarmaddenin difüzyon sınır tabakasının içerisine difüzyonu.

Boya çözeltisinden lif yüzeyine doğru boyarmadde moleküllerinin difüzyonu, lif yüzeyine boyarmaddeyi taşıyan boya çözeltisindeki hidrodinamik akışla etkilenmektedir. Bu nedenle, hidrodinamik akışı etkileyen, boya banyosundaki karıştırma oranı, tekstil substratının geometrisi ve boya makinesinin dizaynı gibi faktörler lif yüzeyine boya difüzyonu prosesini de etkilemektedir.

3. Boyarmaddenin, difüzyon sınır tabakası içerisinden lif yüzeyine tutunması.

Difüzyon sınır tabakası içerisinde difüzyonlanmış olan boyarmadde lif yüzeyinde adsorblanır.

4. Lif yüzeyine tutunan boyarmaddenin lif içine difüzyonu ve fiksajı.

Lif yüzeyine adsorplanan boyarmadde molekülleri lifin içerisine difüzyonlanır (Uğur, 2007).

1.5.4.1.2. Dispers boyarmaddelerin poliester liflerinin üzerindeki adsorpsiyon izotermi

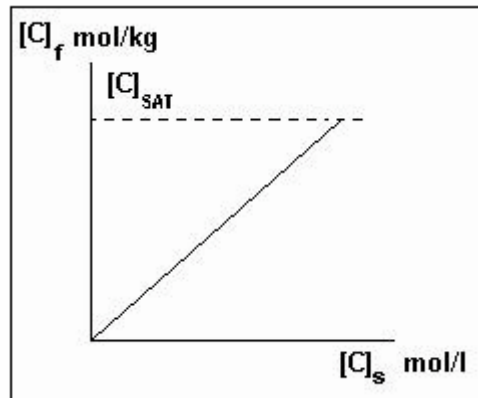
Poliester liflerinin üzerine dispers boyarmaddelerin adsorpsiyonu hidrojen bağı, zayıf polar ve dispersiyon kuvvetleri ile gerçekleşmektedir. Dispers boyarmaddelerin çözünürlüğü ile adsorpsiyonu arasındaki ilişki boyarmadde molekülü ve içindeki polar π -bağlı gruplarının sayısı ve yapısına bağlıdır. Her ne kadar lifler ve dispers boyarmaddeler arasındaki hidrofobik bağlanma liflerin bir miktar substantifliğine neden olmakta ise de, liflere dispers boyarmaddenin fiksajında hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri önemli rol oynar(Uğur, 2007).

Lif içerisinde boyarmadde konsantrasyonu varyasyonlarının ve banyodaki konsantrasyonla birlikte bunların ilişkisinin belirlenebilmesi amacıyla adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Dispers boyarmaddeler ile poliester liflerinin boyanması Nernst yasasından elde edilen adsorpsiyon izotermi ile ifade edilebilmektedir.

$$\text{Nernst Yasası} \Rightarrow [C]_f = K [C]_s$$

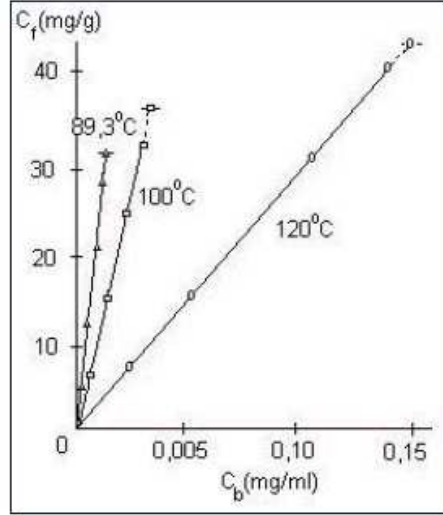
(Becerir, 2006)

Burada, $[C]_f$ ve $[C]_g$ sırasıyla, lif ve çözelti içindeki boyarmadde konsantrasyonlarını ve K lif ve banyo arasındaki boyanın ayrılma yani paylaşım katsayısını temsil etmektedir. Şekil 1.24'de gösterildiği gibi, Nernst izoterminin yönü doğrusaldır. Çözelti içindeki boyarmadde konsantrasyonuna karşı lif içindeki boya konsantrasyonunun grafiğinde lifin doyma noktasında tamamen sonlanan düz bir doğru elde edilmektedir.



Şekil 1.24 Nernst yasasından elde edilen adsorpsiyon izotermi (Uğur, 2007)

Şekil 1.25' de dispers boyarmaddelerle elde edilen adsorpsiyon izotermeleri gösterilmektedir. Adsorpsiyon izotermeleri sıcaklıkla artan ve doyma noktasına kadar devam eden lineer bir doğrudur. Bu artış devam ettikçe afinite azalmaktadır. Bu durum, prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.25 Poliester içim adsorpsiyon izotermeleri (Uğur, 2007).

1.5.4.1.3. Dispers boyarmaddelerin poliester liflerine difüzyonu

Difüzyon olayı Fick denkleminde uygun olarak gerçekleşmektedir. Difüzyon, molekülerin seyrek düzensiz hareketlerinin etkisi altında dengelenen konsantrasyon durumunda oluşur ve hemen ilerler. Önemli olan enine kesit ve kesitin her iki tarafındaki sistemlerin konsantrasyonlarındaki değişimdir. Silindir ekseninde X yönündeki AX enine kesiti ile silindire doğru dt zamanında geçiş olan maddenin miktarı ds, Fick eşitliği ile formüle edilebilir;

$$ds = -DA \frac{dc}{dx} dt$$

Burada;

$$\frac{dc}{dx} = X_1$$

X noktasındaki konsantrasyon sabiti

D = difüzyon katsayısı, cm²/s

Fick yasasındaki negatif işaret sistemin çalıştığı yönü göstermektedir ve difüzyon artan konsantrasyona ters yönde oluşmaktadır.

Difüzyon katsayısı, bir molekülün verilen bir ortamdaki hareketinin hızlılığının bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Gerçek bir sistemde difüzyon katsayısını etkileyen faktörlerden bazıları konsantrasyon, molekül ağırlığı, afinite, elektrolit, boyarmadde yapısı, sıcaklık ile substrat ve boyarmaddenin yapısı olarak sayılabilir. Difüzyon katsayısı substrat içindeki boyarmadde konsantrasyonu ile artmaktadır. Farklı molekül ağırlıklı dispers boyarmaddelerin difüzyonu üzerine yapılan çalışmalarda ise difüzyon katsayısının molekül ağırlığı ile birlikte arttığı bulunmuştur. Sıcaklığın difüzyon hızı üzerindeki etkisi difüzyon aktivasyon enerjisi bulunarak belirlenebilmektedir. Aktivasyon enerjisi aşağıdaki denklemle nitelendirilmektedir

$$D = D_0 e^{-\varepsilon/RT}$$

D: Belirli bir sıcaklıktaki difüzyon katsayısı

D₀: Mutlak difüzyon katsayısı

ε : Aktivasyon enerjisi

Bu denklemin logaritması alınırsa aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

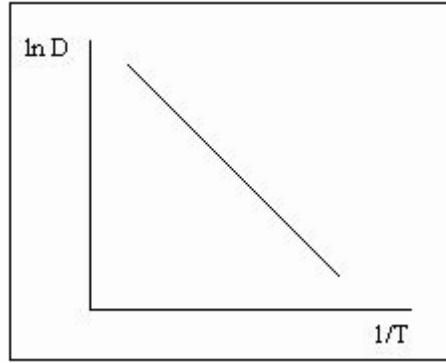
$$\ln D = \ln D_0 - \varepsilon/RT$$

Bu denklemde ln D'nin 1/T'nin bir fonksiyonunu belirttiği kabul edilerek, ε/ R eğimli Şekil 1.26' daki gibi düz bir doğru elde edilmektedir. Aktivasyon enerjisi ε' nin değeri bu eğimden hesaplanabilmektedir. Farklı boyama sistemleri için aktivasyon enerjisi 10- 80 kcal arasında değişmektedir. Dispers boyarmaddeler ile poliester liflerinin boyama sisteminin aktivasyon enerjisi 30 kcal civarındadır. Yüksek aktivasyon enerjili sistemlerde enerjinin değerleri lifin camlaşma noktasına eşit bir maksimum noktaya erişir ve sıcaklık arttığında tekrar azalmaya başlar. (Uğur, 2007)

Dispers boyarmaddeler ile poliester liflerinin boyama kinetikleri serbest hacim teorisi ile açıklanabilmektedir. Bu teori serbest hacimlere doğru difüzyon olarak ifade edilmektedir.

T_g camlaşma noktası sıcaklığında amorf materyaller rijit veya camsı cisim gibi davranmaktadır T_g'nin üstünde materyal lastik durumuna dönüşmekte ve

yüksek viskoziteli sıvılar gibi davranmaktadır. T_g'den daha düşük sıcaklıklarda boyarmaddeler sadece gözeneklere doğru hareket edebilmektedir. Boyarmaddenin difüzyonu bu hareketlilikle ve oluşturulan serbest hacmin artışıyla kontrol edilmektedir. Boşlukların kapanması, camlaşma noktasının üzerinde sıcaklıkla birlikte kinetiğin oldukça fazla artmasıyla açıklanmaktadır. Bu durum lifin açılmasıyla difüzyon katsayısının artması imkan vermektedir.



Şekil 1.26 Difüzyon katsayısına sıcaklığın etkisi, (Uğur, 2007)

Poliester liflerinin üzerine dispers boyarmaddelerin difüzyonu, substratın kristalleşme derecesinden ve liflerin maruz kaldığı daha önceki germe ve termofiksaj olaylarından da etkilenmektedir. Kristalleşme derecesi, polimer içindeki kristalimsi substratların oranını tanımlamaktadır. Kristalleşme arttığında boyarmadde adsorpsiyonu azalmaktadır.

Eğirmeden sonra lifler, kristalleşmeye ve amorf bölgelerde makromoleküllerin oryantasyonunda artışa sebep olan bir germe işlemine maruz kalmaktadır. Doyma ve difüzyon katsayısı, çekme oranı arttığı zaman azalmaktadır. Bu varyasyonlar, hem kristalleşmenin artması ve moleküllerin oryantasyonundan, hem de amorf bölgelerdeki modifikasyonlar sayesinde camlaşma noktasındaki artış nedeniyle oluşmaktadır.

1.6 Analiz Cihazları

1.6.1 FTIR (Fourier Transform Infrared)

Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için kullanılan genel bir terimdir. Spektroskopik teknikler den biri olan kızılötesi “Infrared (IR)” spektroskopi tekniği 1800’lü yıllarda İngiliz gökbilimci William Herschel ’in elektromanyetik spektrum da IR bölgeyi keşfetmesi ile gelişmeye başlamıştır. Bunu takip eden 35 yıl içinde ilk orta-IR spektrometre yapılmıştır. 90 yıl içinde bu teknik astronomi, fizikokimya, organik kimya gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

1.6.1.1 Elektromanyetik dalgalar

Elektromanyetik dalgalar, dalga boyu km’ler ile ifade edilen radyo dalgalarından, dalga boyu 10–16 m dolaylarına kadar inen γ (gama) ışınlarına kadar geniş bir aralığı kapsar. Elektromanyetik dalgalar, elektrik yükü olan parçacıkların hareketi ile oluşur. Elektromanyetik ışığın birçok özelliği dalga boyu, frekans, genlik gibi parametreleri içeren klasik sinüs dalga modeli ile açıklanabildiği gibi; ışın enerjisinin absorpsiyonu (soğurulması) ve emisyonuyla ilgili olayların açıklanmasında elektromanyetik ışının, enerjileri ışın frekansı ile orantılı olan ve foton adı verilen parçacık özelliği kullanılmaktadır. Bu nedenle elektromanyetik dalganın dalga parçacık çift özelliği vardır.

En önemli parametreler frekans, dalga boyu ve enerjidir. Frekans, 1 saniyede bir noktadan geçen dalga döngüsü sayısıdır. Bir tam dalga döngüsünün uzunluğuna ise dalga boyu denir. Elektromanyetik dalgalar boşlukta $c= 3.108$ m/s hız ile birbirine dik doğrultudaki elektriksel ve manyetik alan değişimleri şeklinde yayılırlar. Elektromanyetik dalgaların yayılma hızı boşlukta sabittir. Dalgaların yayılma hızı (c), frekans (ν) ve dalga boyu (λ) arasında,

$$c = \lambda \cdot \nu \text{ [m/s]}$$

şeklinde bir ilişki vardır. Foton adı verilen elektromanyetik enerji paketçığının enerjisi, h Planck sabiti olmak üzere,

$$E = h \cdot \nu \text{ [J]}$$

şeklinde dir. Frekansı yüksek (dalga boyu küçük) olan fotonların enerjileri yüksektir.

IR spektroskopide yaygın olarak kullanılan dalga sayısı , santimetre cinsinden dalga boyunun tersidir. Birimi cm^{-1} 'dir. IR spektroskopide genellikle dalga sayısı skalası kullanılmaktadır. Aslında soğurulan ışığın frekansı soğurma olayının gerçek sorumlusu olan molekülün titreşim frekansıdır. Ancak birimin büyüklüğünün uygunsuzluğu nedeni ile frekans yatay ekseninde nadiren kullanılır.

Elektromanyetik spektrumda yer alan ışıklardan kızıl ötesi, görünür ve mor ötesi ışınlarının soğurum ölçümleri çok sayıda bileşiğin niceleyici analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dalga boyları $0.8 \mu\text{m}$ – $125 \mu\text{m}$ arasında olan bu ışınlar IR spektroskopide ışın kaynağı olarak kullanılırlar. IR spektrumu, yakın ($0.8 \mu\text{m}$ – $2.5 \mu\text{m}$), orta ($2.5 \mu\text{m}$ – $50 \mu\text{m}$) ve uzak ($50 \mu\text{m}$ – $100 \mu\text{m}$) olmak üzere 3'e ayrılır. Sıcak yüzeylerden salınan bu ışınların salınması veya soğurulması, moleküler sistemlerdeki dönme ve titreşim enerji düzeylerinin değişmeleri ile ilgilidir.

Bir molekülün kızılötesi ışınını soğurulabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişiklik olması gerekir. Kızıl ötesi soğurma spektrumları, özellikle moleküler madde analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kızılötesi ışınlar iyonlaşmaya neden olmadıkları için etkileştikleri biyolojik moleküllere zarar vermezler. Elektromanyetik spektrumda kızılötesi ışıklardan sonra yer alan görünür ışığın dalga boyu 360 nm – 800 nm 'dir. Görünür ışık, atomlardaki elektronik enerji düzeylerinin değişmesi ile salınır veya soğurulur. Görünür ışık salma ve soğurma spektrumlarının spektrofotometrik olarak incelenmesi ile maddelerin atomik içeriği ile ilgili analiz yapmak mümkündür.

1.6.1.2 FTIR spektroskopisi

IR spektroskopisi, IR ışının moleküller üzerinde oluşturduğu titreşimlerin neden olduğu karakteristik frekans değerlerinin kullanılması ile moleküler düzeyde madde analizi yapılmasını sağlar.

Bir IR spektrumu elde etmek için, örneğe IR ışığı gönderilir. Bir molekülün IR ışınını soğurabilmesi için, molekülün titreşimi sonucunda molekülün doğal dipol momentinde net bir değişikliğin olması gerekir. Örneğe iletilen ışığın ne kadarının belli bir enerjide soğurulduğuna bakılır. Soğurma spektrumunda bir sinyalin (bandın) elde edildiği enerji, örnek molekülün titreşim frekansını verir.

1980'li yıllardan sonra Fourier transformasyon (dönüşüm) özellikli IR spektrometrelerin gelişmesi ile daha hızlı ve güvenilir veri elde etmek mümkün hale gelmiştir.

Fourier dönüşüm, bir sinyal fonksiyonunun zaman serileri şeklindeki gösteriminin bazı algoritmalar ile frekans spektrumuna dönüştürülmesidir. Bu dönüşüm, sinyal formundaki fiziksel bilginin matematiksel olarak analiz edilmesini kolaylaştırmaktadır. Belirli bir sinyalin frekans bileşenlerinin belirlenmesini sağlayan Fourier dönüşüm, her frekansın sinyale olan katkısının bir çeşit gösterimidir. İncelenen sinyalin sonlu ve kesikli olduğu durumlarda, sinyal işleme sürecinin önemli bir parçası olan “kesikli Fourier dönüşüm” kullanılır. Bu dönüşüm gerçekleşirken özel bir yöntem ile yapılacak olan işlem sayısı azaltılabilir. Kesikli Fourier dönüşümün özel bir durumu olan bu dönüşüme, “hızlı Fourier dönüşüm” denir. Bu dönüşüm, kesikli Fourier dönüşümün daha etkin bir şekilde hesaplanmasını sağlayan bir algoritmadır.

Spektral veri analizleri bilgisayar ortamında (OPUS 3.0 gibi uygun bilgisayar programları kullanılarak) gerçekleştirilir. Veri analizi yapılırken takip edilmesi gereken başlıca basamaklar şunlardır: Spektral kalite testi, türev hesapları, sinyallerin normalizasyonu, kümeleme analizleri, spektrumlarının ortalama hesapları ve değişik fonksiyonel gruplara göre yapılan kimyasal haritalar.

Kümeleme analizleri, kalite testini başarı ile gecen spektrumların önce türevi alınarak, daha sonra da belirli spektral aralıklarda normalizasyonu yapılarak elde edilen spektrumlar ile gerçekleştirilir. Kümeleme analizi ile benzer spektral özelliğe sahip olan spektrumlar aynı sınıflarda toplanabilmekte ve böylece farklı yapıları spektral olarak ayırt etmek mümkün olabilmektedir.

1.6.2. Reflektans spektrofotometreleri

1.6.2.1. Renk, renk ölçümü, ve değerlendirilmesi

Renk, ışığın değişik dalga boylarının gözün retinasına ulaşması ile ortaya çıkan bir algılamadır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansması nedeniyle çeşitlilik gösterir ki bunlar renk tonu veya renk olarak adlandırılmaktadırlar. İnsan gözü 380nm ile 780nm arasındaki dalga boylarını algılayabilmektedir. Bu nedenle elektromanyetik spektrumun bu bölümüne görünen ışık denilmektedir. (<http://tr.wikipedia.org>,2010)

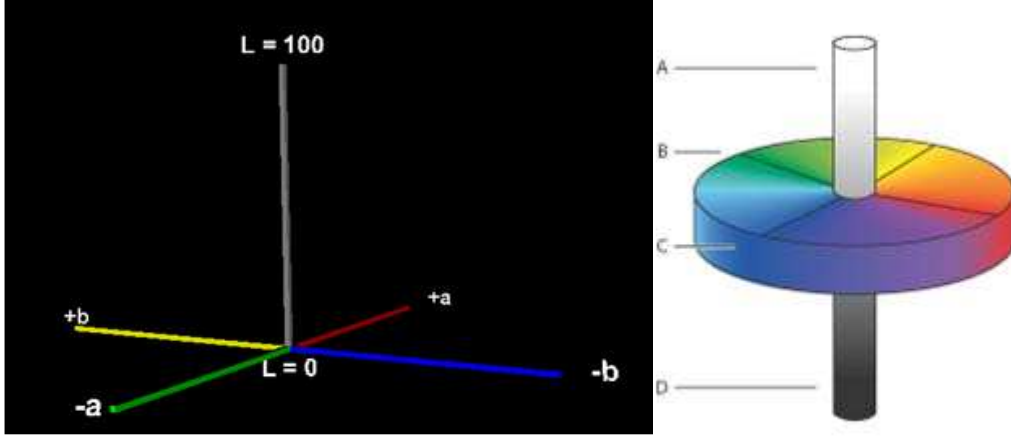
Renk ölçümü denildiğinde, bir numune tarafından belli koşullar altında yayılan, geçirilen veya ışığın fiziksel ölçümü ve buradan elde edilen sonuçların standart haline getirilmiş kolorimetrik terimlere matematiksel olarak dönüştürülmesi akla gelmektedir (Akgün,2004).

1.6.2.1.1. CIE renk belirleme sistemi

Modern renk ölçüm cihazlarının tamamına yakını tarafından kullanılan CIE Renk Belirleme Sistemi, CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından kurulmuş olup zaman içinde ilaveler yapılmış olmasına rağmen temel yapı ve prensipler değiştirilmemiştir (Akgün, 2004)

1.6.2.1.2. Renk uzayı

Rastgele seçilmiş renkli numunelerin bir tablo üzerinde mantıksal bir düzende yerleştirilmesi mümkün değildir ve böyle bir yerleştirme sadece üç boyutlu bir düzenleme ile yapılabilmektedir. CIE renk ölçüm sistemini ortaya konduktan sonra renk farklılıklarının nicel olarak değerlendirilmesi problemi üzerinde büyük çabalar harcanarak, 1939-1976 yılları arasında daha üniform bir renk uzayı tanımlayan L, a, b değerlerine matematiksel dönüşümleri içeren renk farkı formülasyonları oluşturulmuştur. CIE'nin 1973 ve 1975 yıllarında yapılan toplantılarının sonucunda CIE 1976 $L^*a^*b^*$ renk uzayı ve renk farkı formülü önerilmiştir. CIELAB 1976 renk uzayı Şekil. 1.27 'de verilmiştir (Akgün, 2004).



Şekil 1.27 CIELAB 1976 renk uzayı

(www.dijitalakademi.com/.../labgoruntu.png, 2010)

Burada L^* eksenini ışıklılık (açıklık- koyuluk) ifadesi olup siyah- beyaz eksendir.

L^* ekseninin yarısından yukarıya doğru (50-100) beyaza, aşağıya doğru da (50- 0) siyaha gidilir. a^* eksenini kırmızı- yeşil eksendir ve (+) yönde kırmızı rengi, (-) yönde de yeşil rengi ifade eder. b^* eksenini sarı- mavi eksendir. (+) yönde sarı, (-) yönde mavi rengi ifade etmektedir. L^* , a^* , b^* değerleri üç boyutlu silindirik koordinat sistemi içinde birbirine dik açılarla yerleştirilmiştir. Uzay içindeki eşit uzunluklar yaklaşık eşit renk farklılıklarını verir. Bu uzay, yüzeyinden yansıma yapan cisimler için uygundur. Eksenlerinin yerleşimi kartezyen koordinat sistemi olup eksen ifadeleri opponent renk teorisi ile uyumludur. c^* kromayı temsil etmekte ve bir rengin ne kadar canlı olduğunu göstermektedir. Bir renk boyutu olan kroma (satürasyon veya doygunluk) belirli bir renk açısının (ton) şiddetini veya doygunluğunu (satürasyon) ifade eder ve kromatik rengin aynı değere sahip gri (nötral) bir renkten olan uzaklığı olarak tanımlanır. H ise renk açısı olup, renkler 360° lik çember üzerinde bulunmaktadır. Bu çemberin içinde kalan alanda renkler merkezden uçlara doğru parlaklaşırlar. (Akgün, 2004).

1.6.2.1.3. Renk ve Renk Farkı Formülasyonları

CIELAB renk uzayında elde edilen değerleri kullanan ve günümüzde en fazla uygulanan RENK ve renk farkı formülasyonları şunlardır:

CIELAB (L,*a*b*)

CIELCH (L*C*H*)

CMC (1: c)

CIE94

Bu formülasyonların kullanımında önce tekstil materyalinin renk ölçüm cihazlarında reflektans ölçümleri alınır. Bu ölçümlerden L*a*b* değerleri hesaplanarak rengin renk uzayı içinde hangi noktaya düştüğü bulunur.

Renk farkı tanımı, kromatisite koordinatları ile parlaklık faktörü tristimulus değerleri arasında yönü ve büyüklüğü belli renk farkı formülleri ile hesaplanan farklılık olarak bilinmektedir (Akgün, 2004).

CIELAB uzayında renk farklılıklarının matematiksel olarak hesaplanması şöyledir;

$$\Delta L = L_{\text{numune}} - L_{\text{standart}}$$

$$\Delta L = (+) \text{ ise numune daha ışıklı}$$

$$\Delta C = C_{\text{numune}} - C_{\text{standart}}$$

$$\Delta L = (-) \text{ ise numune daha karanlık}$$

$$\Delta A = A_{\text{numune}} - A_{\text{standart}}$$

$$\Delta A = (+) \text{ ise kırmızımsı, } (-) \text{ ise yeşilimsi}$$

$$\Delta B = B_{\text{numune}} - B_{\text{standart}}$$

$$\Delta B = (+) \text{ ise sarımsı, } (-) \text{ ise mavimsi}$$

Renk farkı; belli koşullar altında iki renk arasındaki farkın büyüklüğü ve karakteridir. ΔE bir renk farkı denklemi ile hesaplanan toplam renk farkını gösterir.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2]^{0,5}$$

1.6.2.1.4. Renk ölçüm cihazlarının özellikleri

Renk ölçümünde ışığın cisim tarafından ne şekilde etkilendiği önemlidir. Tamamen geçirgen cisimler üzerine gelen ışığı çevreye saçmazlar. Diğer taraftan, opak cisimler ise hiçbir ışığın diğer tarafa geçmesine izin vermezler ve üzerilerine gelen ışığı hem absorblar, hem de saçarak ortama geri yansıtırlar. Renkli transparan cisimlere gelen ışık, temel olarak absorblanıp saçılmazken, renkli opak cisimlere gelen ışık, hem absorblanır, hem de ortama geri saçılır.

Renkli transparan cisimlerin renk ölçümünde ışığın geçirilmesi esasına dayanan cihazlar kullanılırken, renkli opak cisimlerin ölçümünde reflektans esasına dayanan cihazlar kullanılır. Reflektans spektrometreleri opak cisimlerin renk ölçümünde kullanılır (Akgün, 2004).

Renk biliminde kullanılmak üzere yapay standart ışık kaynakları ve bunlara bağlı olarak da CIE (uluslar arası aydınlatma komisyonu) tarafından tanımlanmış standart aydınlatıcılar renk ölçümünde kullanılmaktadır. CIE tarafından tanımlanmış ve ortalama gün ışığını lineare en yakın şekilde ifade eden D65 günümüzde Reflektans ölçümlerinde kullanılan en önemli aydınlatıcıdır.

Spektrofotometrelerde kullanılan en yeni ışık kaynakları Ksenon Flash (ani parıldama) tüpleridir. Bunlar saniyenin birkaç birinde ani parıldama ile radyasyon üretirler ve ısınma özellikleri az olduğu için numunenin renginde ısıya maruz kalma sonucu oluşan renk değişimi olmamaktadır. Bu nedenle kısa sürede büyük kullanım alanı bulmuşlardır(Akgün, 2004).

1.6.2.1.5. Reflektans spektrofotometreleri ile renk ölçümü

Bir reflektans spektrofotometresi ile opak bir substratın rengini ölçmek için 400-700 nm arasında bu substratın Reflektans / dalgaboyu eğrisi ölçülür. Substratların Reflektans ölçümlerinde karşılaşılan temel sorunlardan bir tanesi opak yüzeylerin renklerinin bakı yönüne göre farklılık göstermesidir. Opak cisimler, üzerine gelen ışığı diğer tarafa geçirmeyen materyallere verilen addır.

Materyalin üzerine düşen ışık enerjisinin bir kısmı yüzeyde ve içinde absorblanırken bir kısmı da ortama geri yansır. Ortama geri yansıyan bu ışık yüzey tarafından absorblanan enerjiyi içermez ve gözlemci tarafından renk olarak algılanır(Akgün, 2004).

Tekstil materyalleri gibi opak numunelerde, yüzeyin ışığı absorblama ve ışığı saçma özelliği ile bu yüzeyin üzerine düşen ışığı yansıtması arasındaki ilişki, Kubelka-Munk denklemi ile ifade edilir.

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

Burada; K: yüzeyin ışık absorblama katsayısı, S: yüzey ışık saçma katsayısı, R: Dalgaboyunda gerçekleşen reflektanstır. Bütün bu değerler boyanmış kumaşın maksimum absorbsiyon dalga boyunda ölçülür.

1.7 Tekstilde Ozon Uygulamaları

Son yıllarda yapılan çalışmalar aşağıda sunulmuştur. Önceki çalışmalarda ozon gazının ağartmadaki verimi ve ozon gazının neden olduğu yüzey modifikasyonları incelenmiştir.

Bradley ve ark. (1993) çalışmalarında yıkanmış ve taranmış yün lifi

kullanmıştır. Yün lifi UV- ozon- oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Tatbikat sonrası lif yüzeyindeki değişiklikler X-Ray spektrofotometresi ile irdelenmiş ve yüzeydeki disülfid bağlarının oksidasyon neticesinde yaklaşık olarak % 90'ının sülfonik asit gruplarına dönüştüğü gözlenmiştir. Bu dönüşüm yüzey anyonikliğini arttırmış, bu esnada da mevcut yaş endüstriyel metodlar gibi yüksek seviyelerde klorlu atıklar oluşturmamıştır. Ayrıca bu metodun daha önce çalışılmış olan oksijen plazma oksidasyonu muamelesi yönteminden daha etkili bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Prabaharan ve ark. (2000) çalışmalarında % 80 nem içeren nişasta haşılı pamuklu kumaşları oda sıcaklığında ozonlanmıştır. Tüm deneyler 254nm UV ışığında yapılmıştır. Ozonlanmış numuneler hidrojen peroksit ve kalsiyum hipoklorit ağartması yapılmış numunelerle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada ham pamuğun ozon kullanılarak başarı ile ağartıldığı gösterilmiştir. Tasarlanmış olan deney düzeneği ile kabul edilebilir beyazlık indeksi (boyamaya hazır) geleneksel haşıl sökme - ağartma işlemlerinden çok daha kısa sürede ve oda sıcaklığında, çok az miktarda su kullanımı ile zararlı kimyasallar kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Bu işlem kısa sürdüğü ve mekaniksel kuvvet kullanılmadığı için bilhassa örme kumaşlar gibi boyutsal kararlılığı olmayan yapılar için oldukça uygun olduğu belirtilmiştir.

Çalışmalarından çıkan bir diğer sonuç ise ozon konsantrasyonunun artırılması ile muamele süresi kısaltılabileceğidir. "Ozon konsantrasyonunun artması elde edilen beyazlık indeksinin de artmasını sağlayarak peroksit ağartmasında elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır" denmiştir.

Prabaharan ve Rao*(2001) bir diğer ozonlama çalışmalarında ticari kalitede doğal nişastayla haşılanmış gri pamuklu kumaşlar kullanmıştır. Uygulama odasına farklı nem derecelerinde numuneler yerleştirilmiş ve gerekli konsantrasyonlarda ozon- oksijen karışımına oda sıcaklığında maruz bırakılmıştır. Pamuklu kumaşın nem değeri fularda sıkma basıncı değiştirilerek çeşitlendirilmiştir. Ağartılan kumaşların boyanmasında %3 tonlama ile 7 farklı reaktif ve 2 vat boya ile standart prosedür izlenmiştir.

Çalışma sonucunda %24 nem oranlarında elde edilen beyazlık indeksinin en yüksek olduğu, daha yüksek nem oranlarında ise beyazlık indeksinin düşmeye başladığı belirtilmiştir.

Bunun olası nedeninin selülozun su emme - tutma kabiliyeti olabileceği düşünülmektedir. Ozon uygulamasıyla selülozdaki hidroksil grupların oksidasyonunun hızlandığı ve nem içeriği belli bir dereceyi geçince intermisaller ve interfibriler bölgeye giren suyun oksidasyonu yavaşlattığı belirtilmiştir. Dene sonuçlarından, oksidasyon oranının selülozdaki hidroksil grupların hidratlaşmasıyla yükseldiği ve nem içeriği belli bir seviyede ulaştığında miseller ve fibriller içine giren suyun oksidasyonu yavaşlattığı anlaşılmıştır.

Ozon konsantrasyonu veya uygulama süresinin artması, beyazlık indeksinin artmasıyla birlikte kimyasal ve fiziksel zarar vermiştir. Bunun için uygulama süresinin olabildiğince kısa tutulması gerektiği kanısına varılmıştır. pH 'nın beyazlık indeksine etkisini bulmak için, numuneler 100g/m³ ozon konsantrasyonunda, 5 dk, pH 2' den pH 12' ye kadar ozonlama yapılmış ve asidik ortamda ozonlama ile en yüksek beyazlık indeksi elde edilmiştir. Numunelerin boyama sonrası renk farklılıkları karşılaştırıldığında beyazlık indeksi 84'den küçük numunelerde gözle görülür bir renk farkı saptanmamıştır. Ozonlama sonrası beyazlık indeksi yüksek değere ulaşmış numunelerin daha fazla reaktif boya aldıkları bulunmuştur.

Prabaharan ve Rao (2001), iki farklı aplikatör tasarımı ile hangi temas açısında daha yüksek verim elde edebileceklerini araştırmıştır. Bu tasarımlar aşağıda sıralanmıştır.

1- Numune silindirik tüpe dik olarak asılmış, alttan gelen ozon gazı kumaşa yüzeysel temas etmiştir.

2- Numune yatay yerleştirilmiş ve gaz kumaşa tamamen yayılmıştır.

Bu deneyler sonucunda ozonun reaktif bölgelere daha iyi temas edebilmesi için 2. tasarımın en uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Micheal ve El-Zaher (2003), çalışmalarında temizlenmemiş yün kumaş kullanarak UV/ozon uygulamasının yün kumaşın ıslanabilirlik, geçirgenlik ve sarılık indeksini arttırdığı sonucuna varmıştır. Bu etkilerin kütükül tabakasındaki değişikliklerin bir sonucu olduğu ve uygulama süresinin uzamasıyla daha da belirginleştiği belirtilmiştir. Işık haslıklarının arttığı ve boyanabilirlik özelliğinin ilk uygulamalardan itibaren sürekli bir yükseliş halinde olduğu belirtilmiştir.

Tüm bu sonuçlar UV/ ozon uygulamasının sistin bağlarını foto oksidasyon yoluyla harekete geçirip kumaş ve boyarmadde arasındaki kovalent bağı oluşturan serbest radikal türlere dönüştürmüş olmasıyla açıklanmıştır.

Lee ve ark. (2006) naylon 6 ve poliester kumaşları ozon gazı ile muamele etmişler ve muamele sonucu oksijenin kumaşlara $-COOH$ ve $-COOH$ formlarında birleştiğini tespit etmişlerdir. Birleşme neticesinde suyun kumaşlara penetrasyonunun ozonlanmış yünde ve ipekte de olduğu gibi hızlandığını belirtmişlerdir. Bunlara ilaveten ozonlama işlemi naylon 6 ve poliester kumaşların mekaniksel özelliklerinde küçük değişiklikler meydana getirmiştir. Naylon 6 ve poliester kumaşların, bilhassa poliester kumaşın, ozon gazı muamelesi sonrasında yalnızca kumaş yüzey ıslanabilirliklerinde değil ayrıca amorf ve kristalin bölgelerinde de değişim gözlenmiştir. İşlem görmüş ve görmemiş naylon 6 örneklerden elde edilen boya alma oranlarının oluşturduğu eğriler çok yakındır, boyanabilirlik açısından verimli bir sonuç elde edilememiştir.

Myung Sun Lee ve ark. (2007), katyonik boyanabilen poliester ve poly(bütillen tereftalat örme kumaşları atmosfer basıncı ve 0.1Mpa basınç altında ozonla muamele edip ESCA, X-ray, FTIR gibi ileri analiz cihazları ile boyanma özellikleri incelemiştir. Ozon gazı ile işlem lif yüzerindeki oksijen yoğunluğunu arttırmıştır. Oksijen $-OH$ ve $-COOH$ formlarında bağlanmış, bu bağlanmalarda nem geri kazanımı ve su absorpsiyonu özelliklerini arttırmıştır. İşlem, dispers ve bilhassa katyonik boyar madde alım oranlarını hızlandırmıştır. Muamele neticesinde lif yoğunluğundaki artmaya rağmen katyonik ve dispers boyarmadde alımı polybütillen tereftalat lifi için artmış, katyonik boyanabilen poliester lifi için artmamıştır.

Perincek S. ve ark. (2007), bu çalışmada pamuklu kumaşlar kullanmış ve ozonlama sırasındaki sıcaklık, kumaş pH 'ı, uygulama süresi ve nem içeriğinin beyazlık indeksi üzerine etkisini araştırmıştır.

Bu çalışma, kumaş pH 'ı 6,5 – 7,5 ve % 60 nem içerdiği durumda iken ozonlama yapıldığında boya ve baskı öncesi en uygun beyazlık indeksinin elde edildiğini göstermiştir.

Durulamanın etkisini tespit etmek amacıyla numuneleri durulanmış ve durulanmamış olarak ikiye ayırmış, neticede durulanmış numunelerin daha yüksek beyazlık indeksine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Polimerizasyon derecesinin kumaşın pH 'ına bağlı olduğu, kumaşın asitliği arttıkça hidro-selüloz oluşmaya başladığını ve bu nedenle de polimerizasyon derecesinin düştüğünü açıklanmıştır. En iyi beyazlık indeksleri oda sıcaklığında elde edilmiştir. Ozonlama ile ağartma neticesinde geleneksel ağartma

yöntemlerine kıyasla, polimerizasyon derecesinde daha fazla bir düşüş gözlenmiştir. Ancak ozonlama işleminin avantajlarının olması ve pamuk lifinde polimerizasyon derecesinin çok çok önemli olmaması nedeniyle bu düşüşün kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, kumaşın pH 'ı asidik – nötre yakın değerlerde iken polimerizasyon derecesindeki düşmenin daha az olduğu saptanmıştır. Çalışmalarında dekolarizasyon veriminin düşük pH seviyelerinde daha yüksek oranda olduğu bulunmuş ve bunun muhtemel sebebinin, seçici ozon reaksiyonlarının renkli materyaldeki kromoforik bağları hedef almış olduğu belirtilmiştir.

Nötr pH larda ozonlama daha ekonomik ve kolay olacağından, ozonlanacak kumaşa herhangi bir pH ayarlaması yapılmaması tavsiye edilmiştir.

Perincek S. ve ark. (2008). Bu çalışmalarında angora tüyünü ozonlama işlemine tabi tutmuştur. Çalışmanın sonucunda, ozonun beyazlık indeksinde ve renk verimliliğinde iyi bir gelişme sağladığı ancak, oksidasyondan sonra kimyasal hasar gözlenebileceği ve ozonlamanın yol açtığı hasarın göz önünde bulundurulması gerektiği belirtilmiştir. Ozonlama süresinin artması ile angora tavşanı liflerinin beyazlık indeksinin ve boyanabilme özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Çalışma, angora lifinin ozonlama ile en iyi beyazlık indeksinin ve renk verimliliğinin elde edilmesi için ortam koşullarının 23-25C, su pH 'ının 7 ve liflerin su alma değerinin %60 olması gerektiğini göstermiştir.

Ozonlanmış angoranın ana ürünü sisteik asit türleri olmuştur. Bu disülfid bağlarında azalmaya işaret etmektedir. Aynı zamanda ozonlamadan sonra 667 cm^{-1} de C-S transmittans değerlerinde önemli artış vardır. Son olarak ozon, sistin bağlarını sisteik aside oksitleyip boyanabilirlik ve kimyasal hasar oluşumunda artışa neden olmuştur.

FTIR sonuçları lif yüzeyindeki sistin bağlarının okside olması neticesinde boyanabilirliğin arttığını ortaya koymuştur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1. Kullanılan kumaşlar

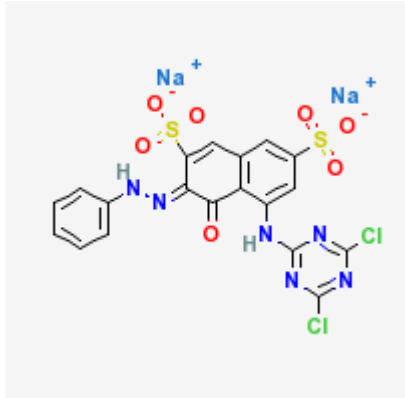
Bu çalışmada özellikleri çizelgede belirtilmiş olan yün, pamuk, naylon 6 ve poliester kumaşlar kullanılmıştır.

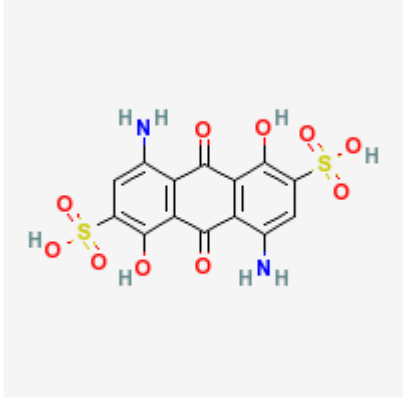
Lif cinsi	Kumaş konstrüksyonu	Çözüğü	Atkı	Atkı Sıklığı Tel/cm
Yün	RR ribana örgü	Nm 50/1	Nm 50/1	10 ilmek/cm
Pamuk	Bezayağı	Ne 10/1	Ne 10/1	24
Naylon	Bezayağı	100 den	100 den	35
Poliester	Bezayağı	100 den	100 den	31

Çizelge 2.1 Deneyleerde kullanılan kumaşlar

2.2 Kullanılan boyarmaddeler

Kullanılan boyarmaddeler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Adı	Kimyasal formülü	Color Index No.
Procion Red Mx- 5B Disodium(3Z)-5-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-4-oxo-3 (pH enylhidrazinylidene)napH thalene-2,7-disulfonate	$C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$ 	Reaktif Red 2

4,8-diamino-1,5-dihydroxy- 9,10-dioxoanthracene-2,6-disulfonic acid	$C_{14}H_{10}N_2O_{10}S_2$ 	Asit Blue 45
		Asit red 276 (monoazo)

Çizelge 2.2 Deneylerde kullanılan boyarmaddeler.

Kaynak: <http://www.chemindustry.com/apps/chemicals,2010>

2.1.3 Kullanılan Cihazlar

Ozon jeneratorü: OPAL OS1 model (Opal Ltd, Ankara) Uludağ Üniversitesi

Labarotuvan tipi boyama makinesi: Dyetech polybath (Boyap A.Ş., İstanbul),
Uludağ Üniversitesi

Pyrotec dyeing machine,

North Carolina State University

Relektans spektrofotometresi: Macbath Coloreye, MS 2020. ,

Uludağ Üniversitesi.

FTIR: Thermo Nicolet, Nexus 470 FTIR,

North Carolina State University

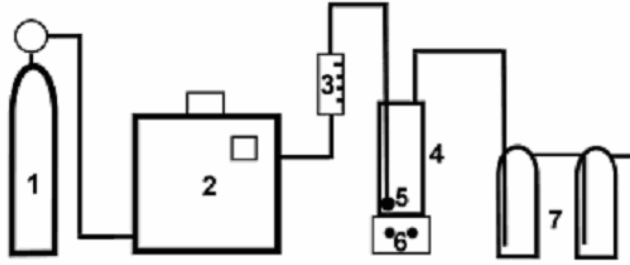
2.2 Yöntem

2.2.1 Numunelerin hazırlanması

Her bir kumaş numunesi 10*20 cm boyutlarında kesilmiştir.

2.2.2 Numunelerin ozonlanması

Ozonlama aşağıda şeması gösterilen sistemde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1 Ozonlama deneyleri için deneysel kurulum. (1. oksijen tüpü, 2. ozon jeneratörü, 3.gaz-akış skalası, 4. cam reaktör, 5. difüzör (yayıcı), 6. manyetik karıştırıcı, 7.çeşmeler) (Eren, Anış. 2007)

Ozonlanacak numune düzgün bir şekilde içerisinde yaklaşık 11 °C sıcaklıkta, istenilen pH daki çözelti ve difüzör bulunan cam hazneye yerleştirilmiştir. Ozon gazı akışı 1200 ml/l ye ayarlanarak ozonlama işlemi yapılmıştır. Ozonlama işlemi esnasında cam bir baget ile numunenin homojen bir şekilde ozonlanması için karıştırma yapılmıştır. Her bir numune ozonlamadan çıktıktan sonra bol su ile durulanıp kurumaya bırakılmıştır.

Çalışmalar 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

1. Grup çalışmaları

Çalışmalar pH 7' de gerçekleştirilmiştir. Çalışılan elyaf cinsleri ve çalışma süreleri tabloda verilmiştir.

Elyaf cinsi	Çalışma süreleri (dk)
Yün	10, 20, 30, 45, 60
Naylon	10, 20, 30, 45, 60,90
Poliester	30, 60, 90

Çizelge 2.3 1. Grup çalışma süreleri

Bu çalışma ile optimum çalışma süresi hakkında fikir elde etme amaçlanmıştır.

2. Grup çalışmaları

pH değişiminin etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Çözeltilerde pH 4 için asetik asit; pH 10 için NaOH kullanılmıştır. Çalışılan elyaf cinsleri, pH ve çalışma süreleri tabloda verilmiştir.

Elyaf cinsi	PH	Çalışma süreleri (dk)
Yün	4-10	30, 60,90
Naylon	4-10	30, 60,90
Poliester	4-10	30, 60, 90

Çizelge 2. 4. 2. Grup çalışma pH ve süreleri

3. Grup çalışmaları

1. ve 2. grup çalışmalarından elde edilmesi umulan optimum süreler elde edilemeyince çalışma süre çeşitleri arttırılmıştır.

Yün numunelerde 90 dk çalışma terk edilmiştir. Çalışılan elyaf cinsleri, pH ve çalışma süresi tabloda verilmiştir.

Elyaf cinsi	pH	Çalışma süreleri (dk)
Yün	4–10	20, 30, 45,60
Naylon	4–10	30, 45, 60, 90
Poliester	4–10	30, 45, 60, 90
Pamuk	7	5, 10, 20, 25, 30,60,90

Çizelge 2. 5. 3. Grup pH, tekrar sayısı ve süreleri

2.2.3 Beyazlık- sarılık - parlaklık ve renk ölçümü

Ölçümler Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Labarotuarlarında bulunan Machbeth Coloreye, MS2020 reflektans spektrofotometesinde yapılmıştır. Spektrofotometrede değerlendirmeler 400 - 700 nm arası ve her 20 nm de 10° lik gözlem açısı, D-65 aydınlatıcısı altında, AATCC Test Method 153-1985 e göre alınmıştır. Kumaş numunelerin dörde katlanarak, ön yüzünden reflektans ölçümü alınmıştır.

Beyazlık indeksi (WI) ölçümü Stensby formülüne göre hesaplanmıştır.

Hunter'a göre (L, a, b);

$$W = L + 3a^* - 3b^*$$

Sarılık indeksi (YI) formülü şöyledir,

$$YI= 100 (C_X X- C_Z Z)/ Y$$

X,Y ve Z CIE tristimülüs değerleridir.

C_X: 1,3013

C_Z: 1,1498 (D 65 /10°)

Parlaklık indeksi (B) formülü şöyledir,

$$Z\% = (Z_{CIE}/Z_n) 100$$

Reflektans değerleri aşağıda formülde kullanılarak K/S değerlerine ulaşılmıştır.

$$K/S = (1 - R)^2/2R$$

2.2.4 FTIR analizi

Kızılötesi spektral çalışmaları 4000–400 cm^{-1} dalga numarasında, 2 cm^{-1} çözünürlükle gerçekleştirilmiştir. Her bir örnekten 64 ölçüm toplanmıştır.

2.2.5 Boyama

2.2.5.1. Pamuk numunelerin reaktif boya ile boyanması

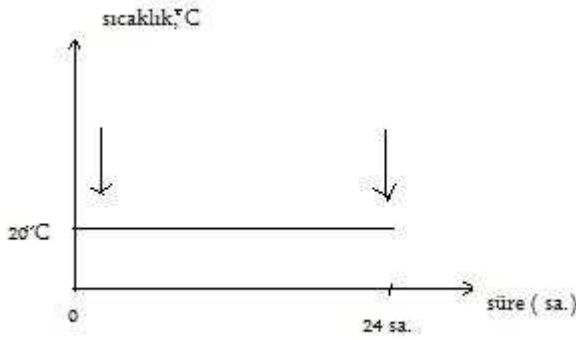
Soğuk Reaktif boya

% 5' lik boyama, 1: 10 flotte oranında çözelti,

6 g/ l Na_2CO_3

15 g/ l NaCl eklenerek saf suyla 300 ml 'ye tamamlandı.

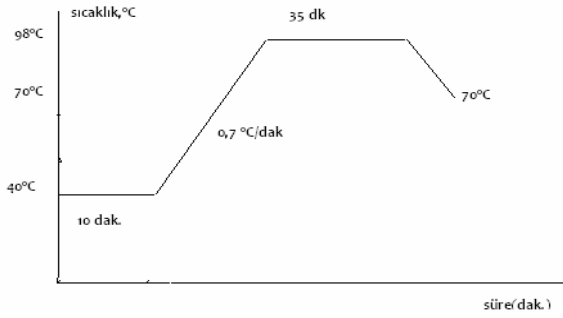
Numuneler çözelti içinde oda sıcaklığında 24 sa. bekletildi.



Şekil.2.2 Pamuk numunelerin soğuk reaktif boyarmadde ile boyama diyagramı

2.2.5.2. Yün ve naylon numunelerin asidik boyarmadde ile boyanması

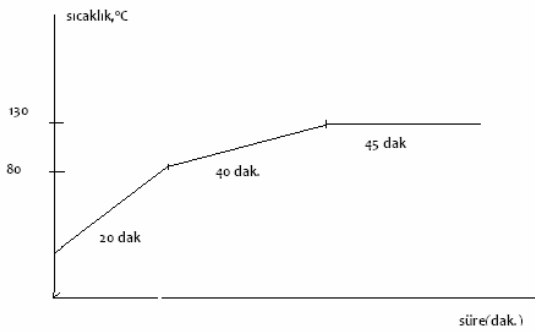
Yün numuneler için % 5' lik, naylon numuneler için % 1'lik boyamalar Şekil 2.3'de verilen boyama diyagramına göre, 1: 20 flotte oranında %1 egalizatör, %1,5 sodyum asetat, %5sodyum sülfat ile pH 4,7- 5'de yapılmıştır.



Şekil 2.3 Yün ve naylon numunelerin asit boya ile boyama diyagramı

2.2.5.3. Poliester numunelerin dispers boyarmadde ile boyanması

Poliester numuneler için % 1 lik boyama Şekil 2.4' de verilen boyama diyagramına göre, pH 4,5-5' de, 1: 10 flotte oranında 1 ml/l asetik asit, 1g/l dispergatör madde ile yapılmıştır. Boyama sıcaklığı maksimum 130 °C olacak şekilde boyama yapılmıştır.



Şekil 2.4 Poliester numunelerin dispers boya ile boyama diyagramı

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

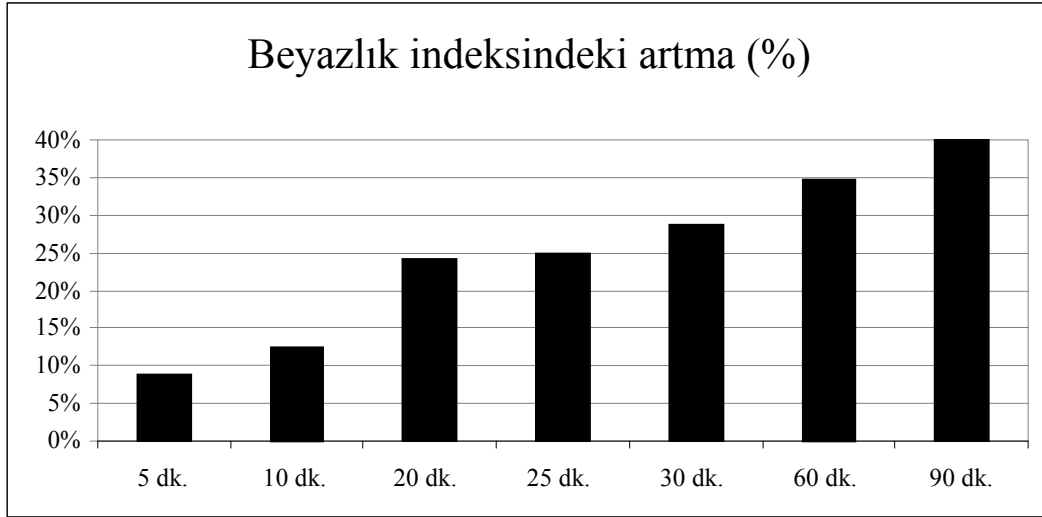
3.1. Sarılık- Beyazlık- Parlaklık Ölçüm Sonuçları

3.1.2 Pamuk numuneler

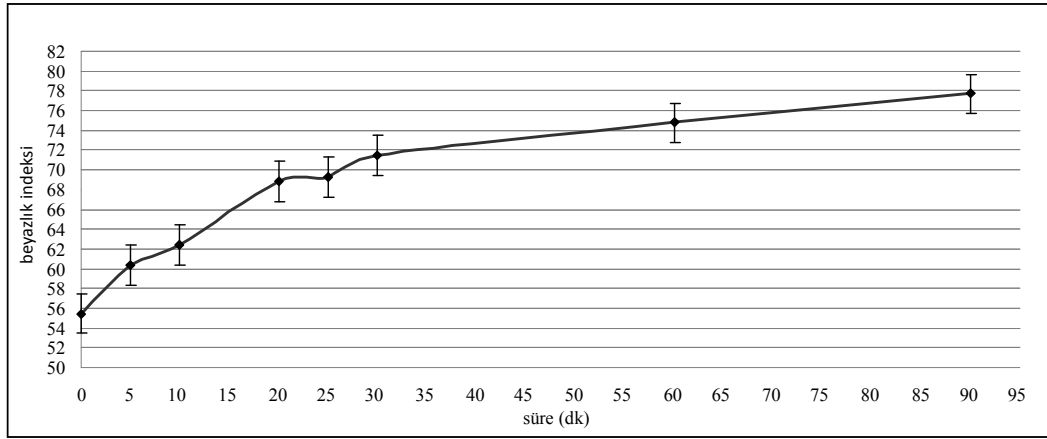
3.1.2.1. Beyazlık indeksleri

Ozonlama sonrası pamuk numunelerin beyazlık indeksleri (WI)								
Süre (dk)	0	5	10	20	25	30	60	90
ort.	55,478	60,399	62,406	68,841	69,290	71,473	74,802	77,703
std. sapma	0,301	0,558	1,197	1,054	0,803	0,154	1,075	0,453

Çizelge 3.1 Pamuk numunelerin beyazlık indeksleri (pH 7)



Grafik 3.1 Pamuk numunelerin ozon uygulamasıyla beyazlık indeksinde artış.



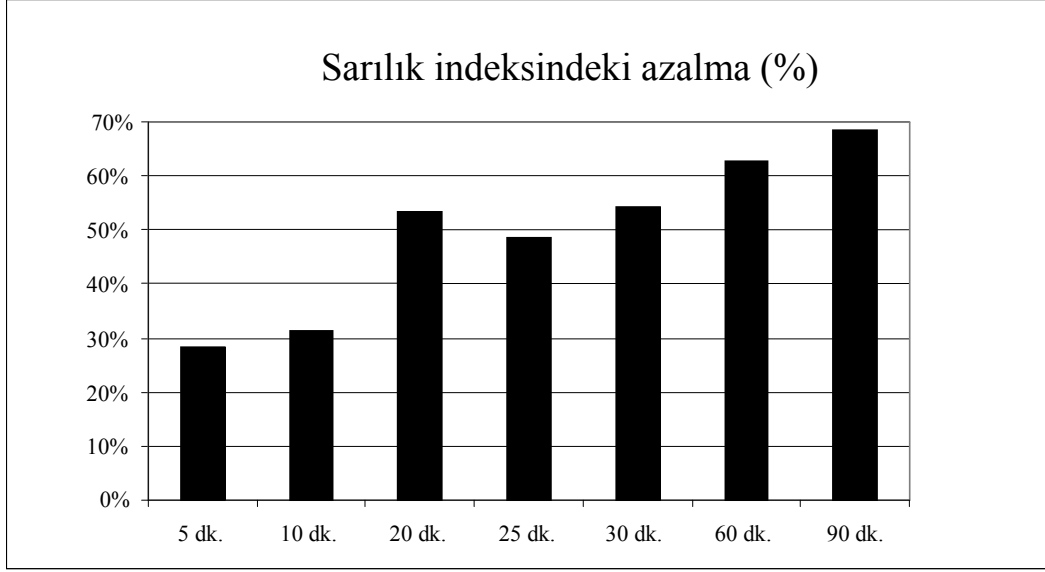
Grafik 3.2 Süreye göre pamuk numunelerin beyazlık indeksi (WI) değişim eğrisi

Sonuç: Grafiklerden de anlaşıldığı gibi en verimli sonuçları pamuk kumaşlara ozon uygulaması vermiştir. Muamele süresinin artmasıyla pamuk numunelerin beyazlık değerleri oldukça yükselmiştir. En yüksek beyazlık indeksi 90 dk'lık çalışmalarda elde edilmiştir. Bu değer başlangıç indeks değeri ile farkı 22.336'dır. Bu tüm çalışmalar içinde elde edilen en büyük farktır.

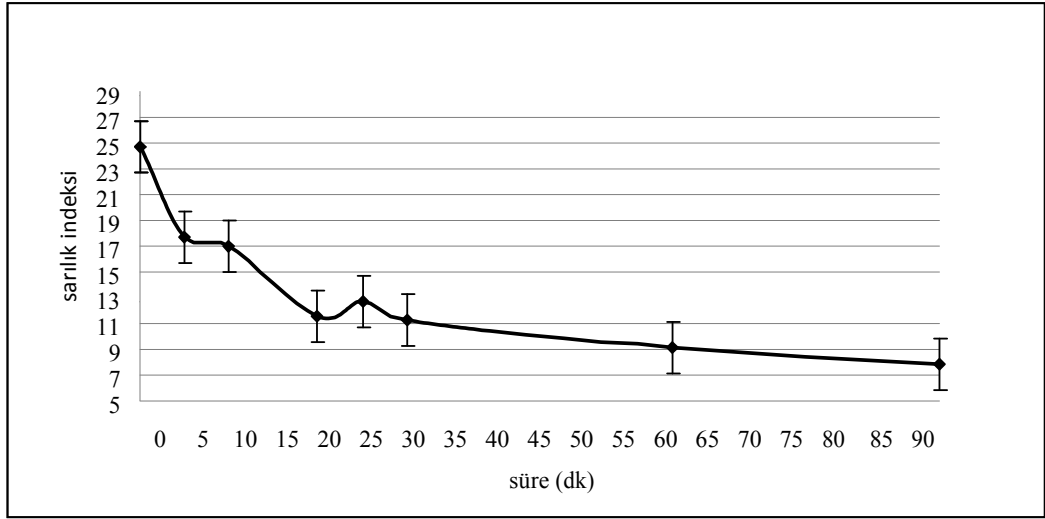
3.1.2.2. Pamuk numunelerin sarılık indeksleri

Ozonlama sonrası pamuk numunelerin sarılık indeksleri (YI)								
Süre(dk)	0	5	10	20	25	30	60	90
ort.	24,753	17,743	16,957	11,561	12,692	11,338	9,186	7,818
std. sapma	0,223	0,370	0,519	1,242	0,209	0,203	0,658	0,454

Çizelge 3. 2 Pamuk numunelerin sarılık indeksleri



Grafik 3.3 Pamuk numunelerin sarılık indeksinde azalma (%)



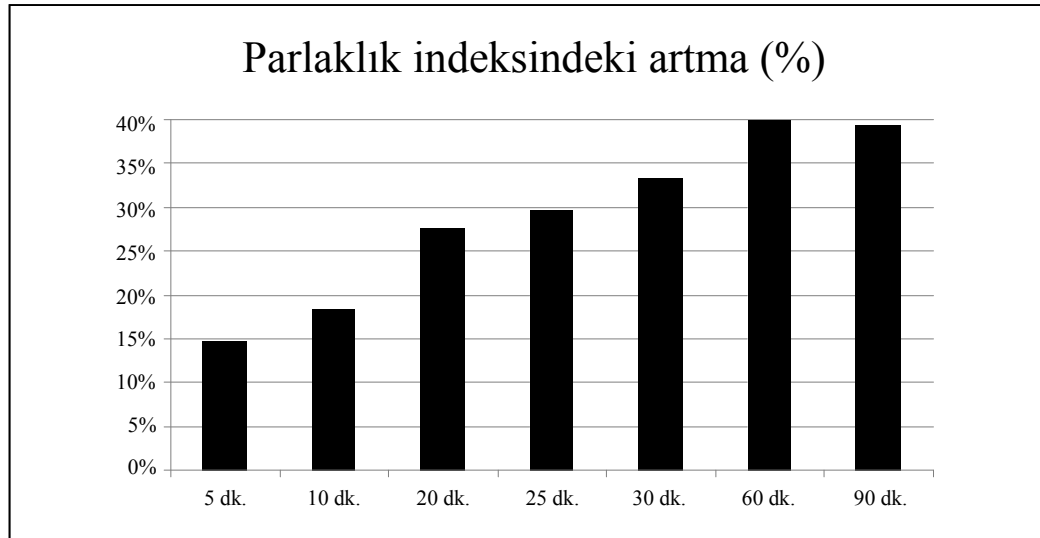
Grafik 3.4 Süreye ve pH' a göre sarılık indeksi değişimleri

Sonuç: Grafiklerden anlaşıldığı gibi muamele süresinin artmasıyla sarılık değerleri azalan bir eğri izlemiştir. En düşük sarılık indeksi 90 dk çalışma sonucu elde edilmiştir.

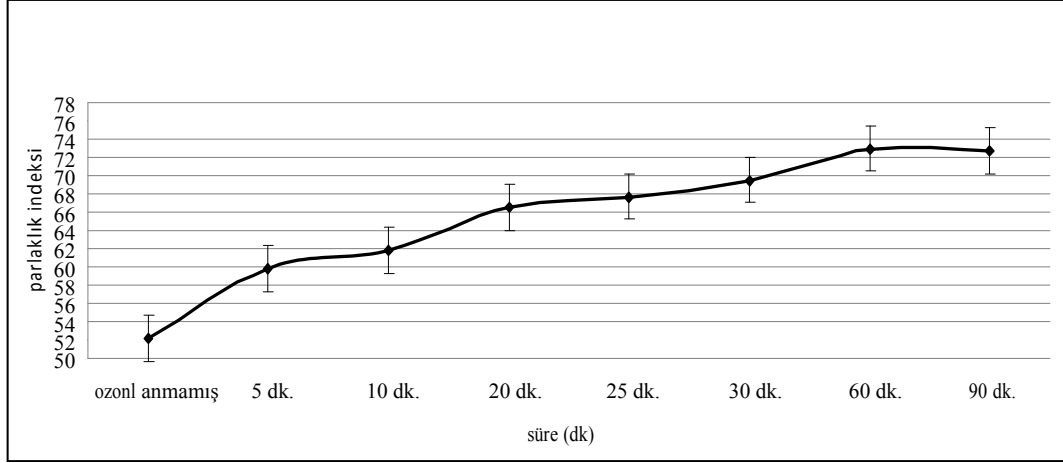
3.1.2.3. Parlaklık indeksleri

Ozonlama sonrası pamuk numunelerin parlaklık indeksleri (B)								
Süre(dk)	0	5	10	20	25	30	60	90
ort.	52,156	59,823	61,790	66,594	67,718	69,529	72,999	72,721
Std. Sapma	0,800	0,596	1,084	0,334	0,243	0,079	0,652	1,380

Çizelge 3.3 Pamuk numunelerin parlaklık indeksleri



Grafik 3.5 Pamuk numunelerin parlaklık indeksindeki artma (%)



Grafik 3.6 Süreye göre pamuk numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Süre arttıkça parlaklık indeksleri artmıştır ancak kısa sürelerde hızla yükselen değerler ozonlama süresi arttıkça hızını kaybetmiştir. Parlaklık açısından en uygun çalışmanın 60dk olduğu düşünülmektedir. Çünkü 90 dk çalışma süresi açısından çok uzun olmasına rağmen 60 dk sonucu ile çok farklı bir sonuç vermemiştir.

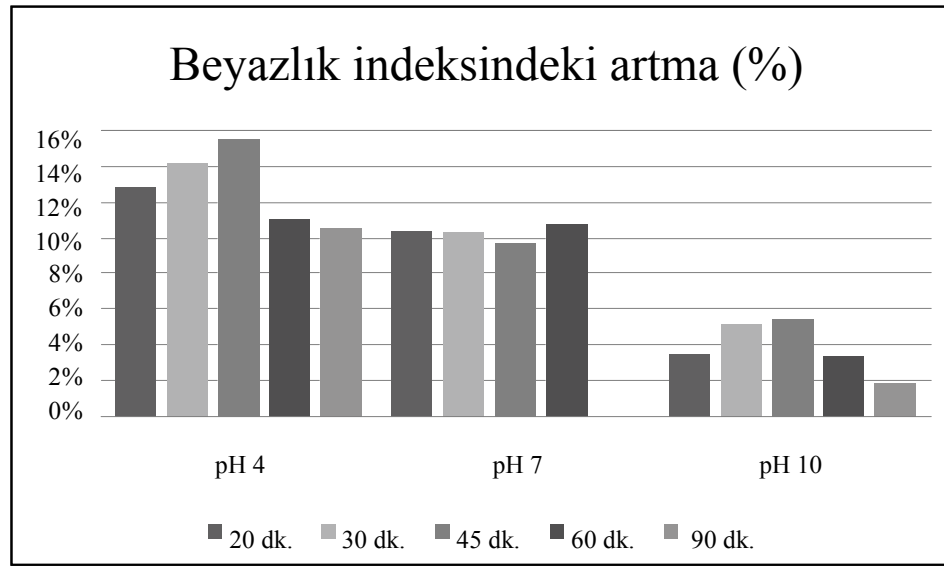
3.1.2. Yün Numuneler

3.1.2.1. Beyazlık indeksleri

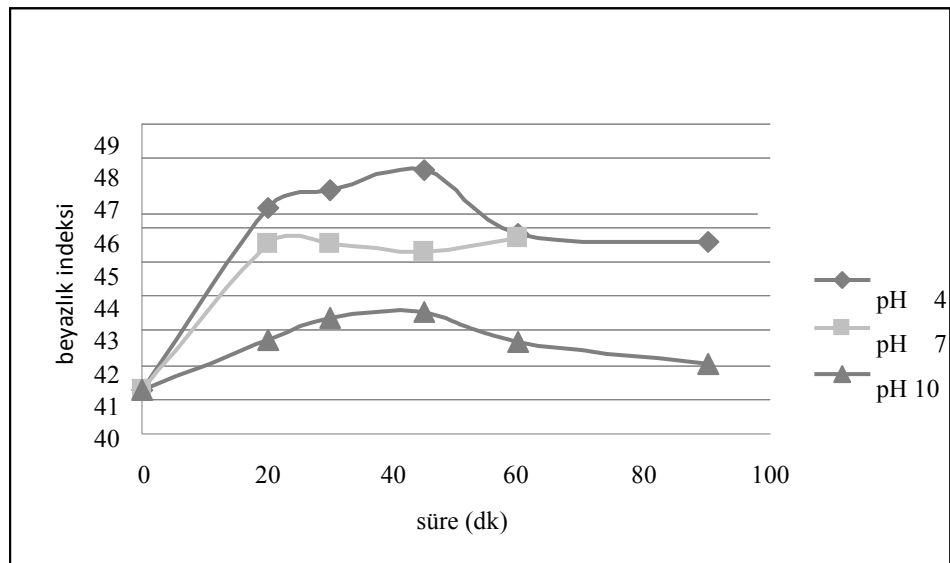
Ozon gazı ile muamele edilen numunelerin reflektans spektrofotometresi ile yapılan analizlerden elde edilen beyazlık indeksleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Ozonlama sonrası yün numunelerin beyazlık indeksleri (WI)									
Ozonlama süresi(dk.)	0	20		30		45		60	
Ph		Ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	41,258	46,549	0,937	47,105	0,484	47,686	1,261	45,818	0,448
pH 7	41,258	45,532	1,901	45,506	1,956	45,266	2,647	45,691	2,367
pH 10	41,258	42,709	0,258	43,389	0,740	43,519	0,260	42,650	0,639

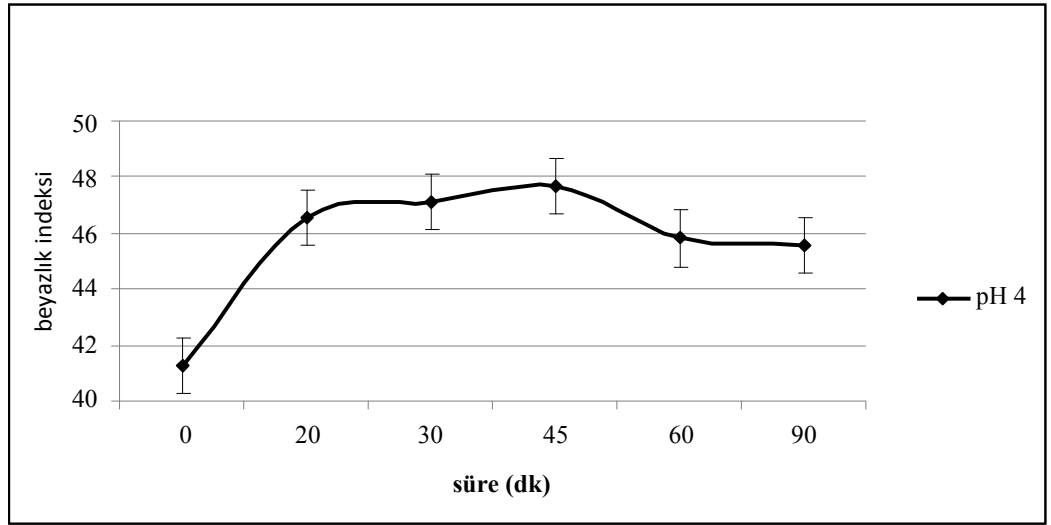
Çizelge 3.4 Ozonlama sonrası yün numunelerin beyazlık indeksleri



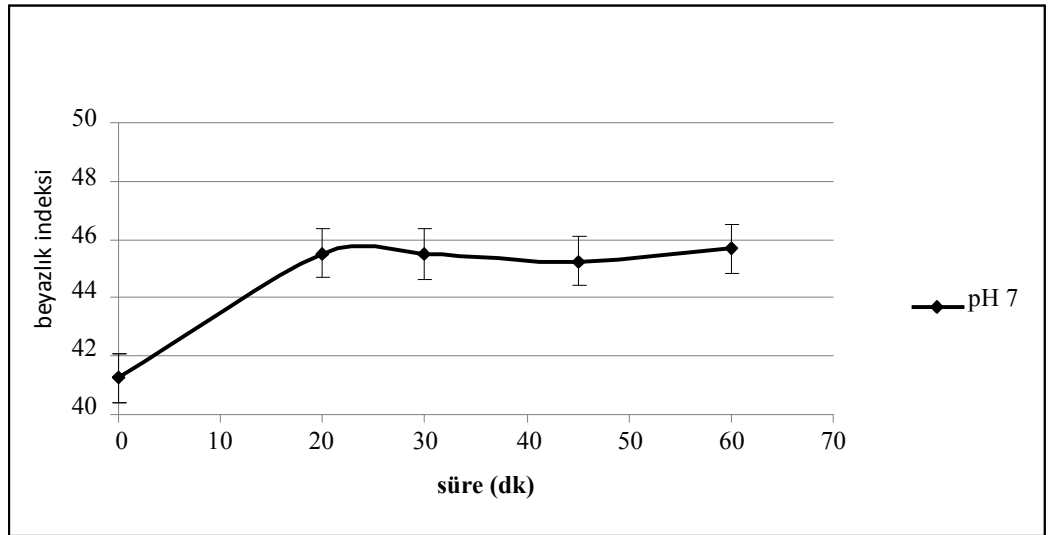
Grafik 3.7 Yün numunelerin beyazlık indeksindeki artma (%)



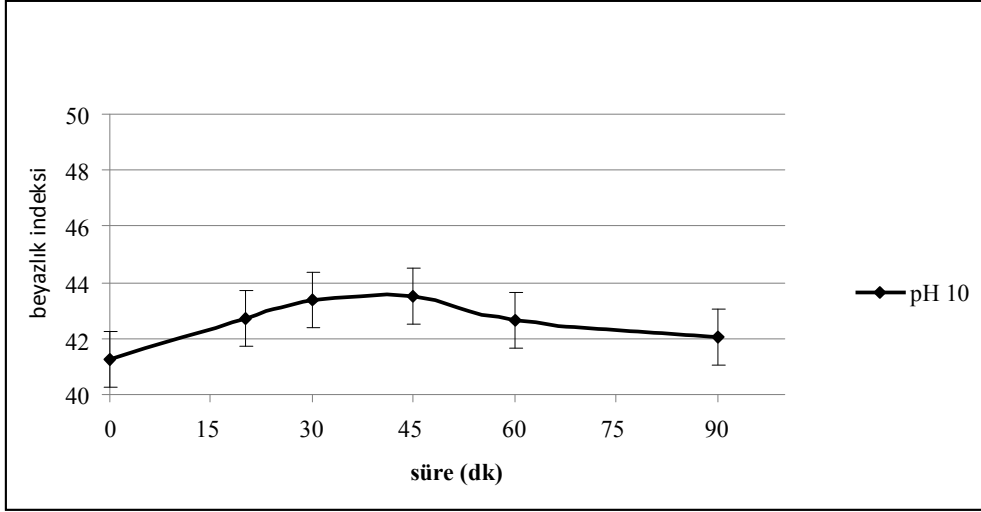
Grafik 3.8 Süreye ve pH'a göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.9 Süreye göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.10 Süreye göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.11 Süreye göre yün numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi

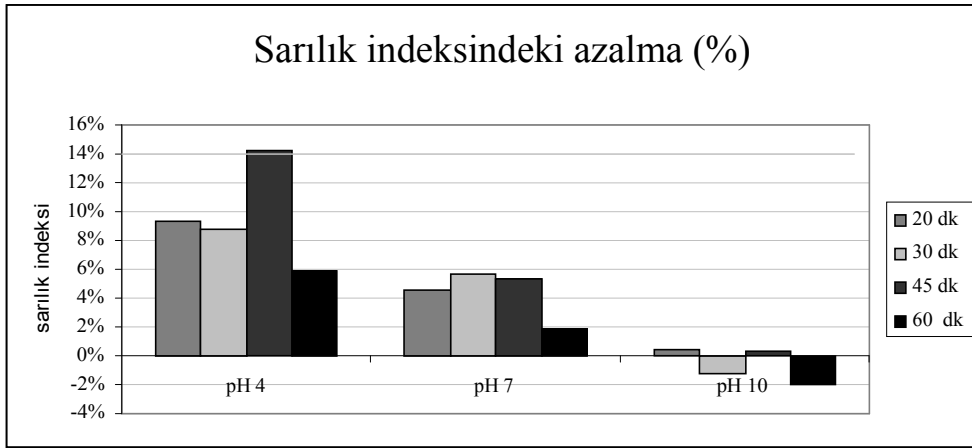
Sonuç: Grafiklerden anlaşıldığı gibi üç farklı pH değerinde de beyazlık indekslerinin arttığı görülmektedir. En iyi sonuçlar asidik pH larda gözlenmiştir. Tüm pH larda 45 dk.'ya kadar bir artış, sonra da düşme trendi belirgindir.

3.1.1.2. Sarılık indeksleri

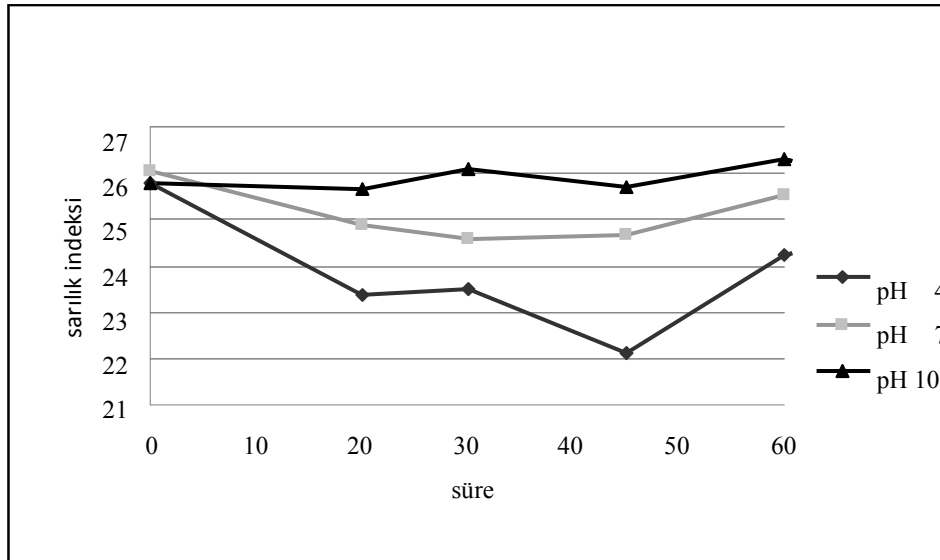
Ozon gazı ile muamele edilen numunelerin reflektans spektrofotometresi ile yapılan analizlerden elde edilen sarılık indeksleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Ozonlama sonrası yün numunelerin sarılık indeksleri (YI)									
Ozonlama süresi (dk.)	0	20		30		45		60	
pH		ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	25,867	23,357	0,753	23,503	1,182	22,316	1,397	24,245	0,827
pH 7	25,867	24,879	0,674	24,565	0,767	24,665	1,240	24,050	1,412
pH 10	25,867	25,684	0,144	26,103	0,390	25,736	0,241	26,304	0,273

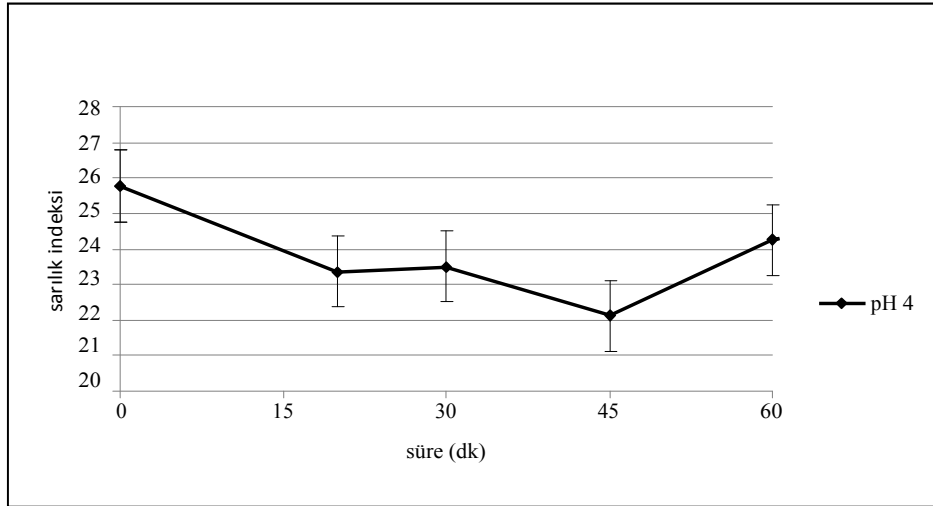
Çizelge 3.5 Yün numunelerin sarılık indeksleri



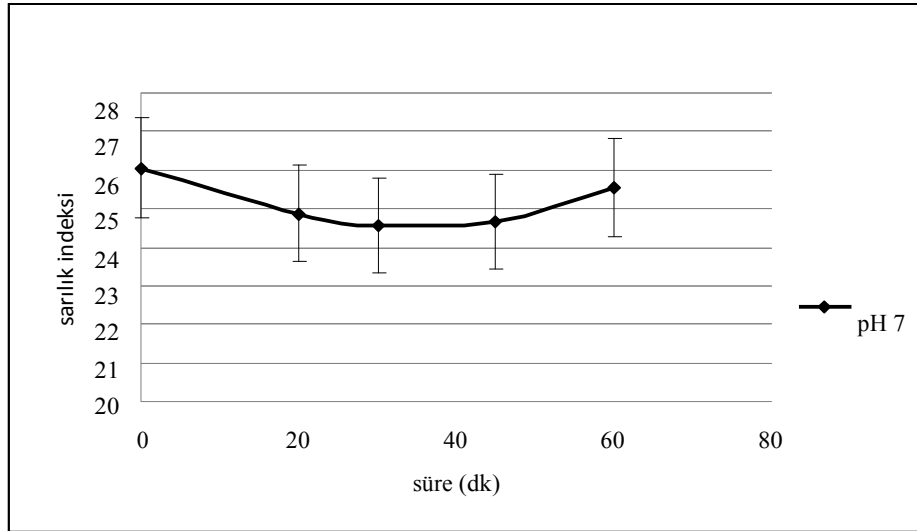
Grafik 3.12 Yün numunelerin sarılık indekslerinde azalma (%)



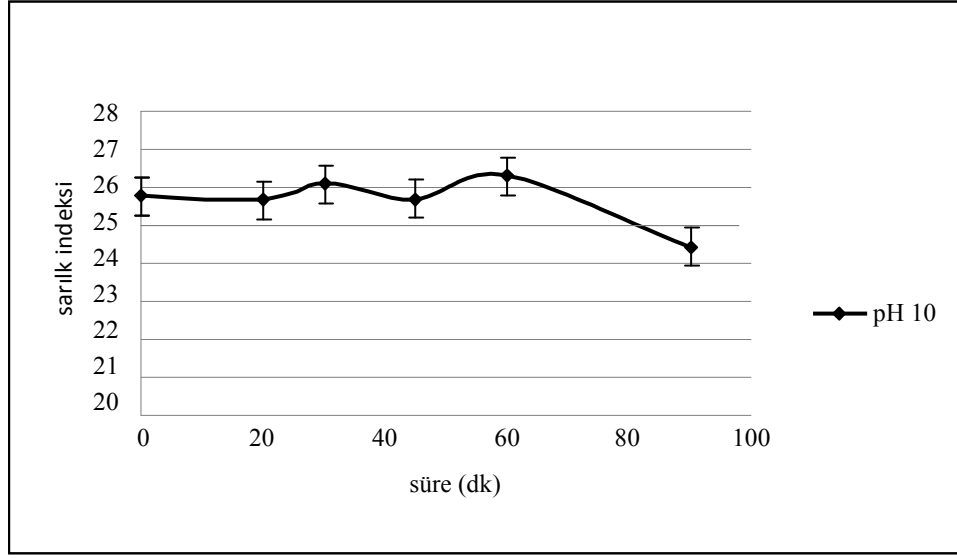
Grafik 3.13 Süre ve pH'a göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.14 Süreye göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.15 Süreye göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.16 Süreye göre yün numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Grafik 3.12' de görüldüğü gibi pH 4- 45 dk.' da sarılık indeksinin en düşük olduğu, azalmanın %14'e kadar ulaştığı, 45 dk'yı aşan sürelerde sarılık indeksinin artmaya başladığı görülmektedir.

pH 7 ile çalışmada 60 dk ya kadar sarılık indeksinin azalan bir eğri takip ettiği belirlenmiştir. Fakat sarılık indeksi pH 4 deki çalışma sonuçları kadar düşmemiştir.

pH 10'da ancak 90 dk çalışma sonunda sarılık indeksinin düştüğü fakat pH 4-45 dk' da elde edilen değere ulaşılamadığı belirlenmiştir.

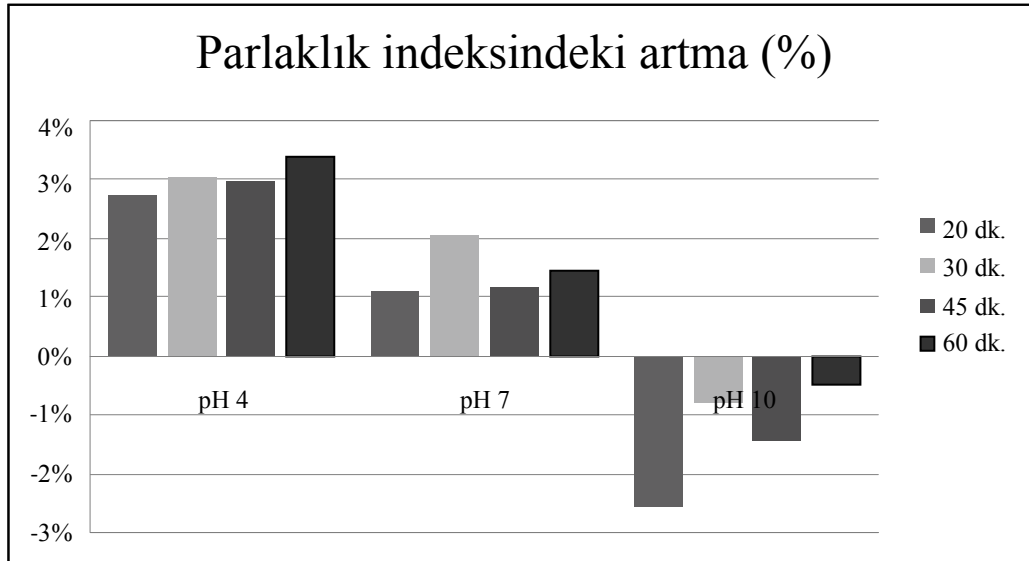
Bu durumda sarılık için en verimli çalışmanın pH 4'de 45 dk olduğu sonucuna varılmıştır.

3.1.1.3. Yün parlaklık indeksleri

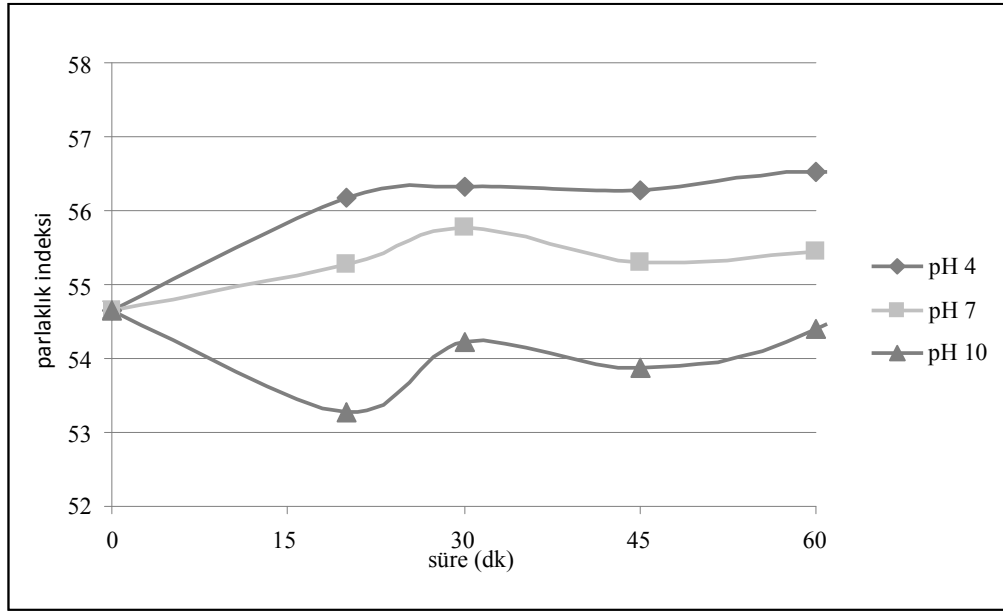
Ozon gazı ile muamele edilen numunelerin reflektans spektrofotometresi ile yapılan analizlerden elde edilen parlaklık indeksleri ile ilgili tablo ve grafikler aşağıda verilmiştir.

Ozonlama sonrası yün numunelerin parlaklık indeksleri (B)									
Ozonlama süresi(dk)	0	20		30		45		60	
pH		ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	54,659	56,163	0,999	56,326	0,583	56,281	0,921	56,516	0,255
pH 7	54,659	55,275	0,253	55,782	0,505	55,296	0,947	55,444	0,267
pH 10	54,659	53,265	0,312	53,265	1,093	53,873	0,113	54,391	0,988

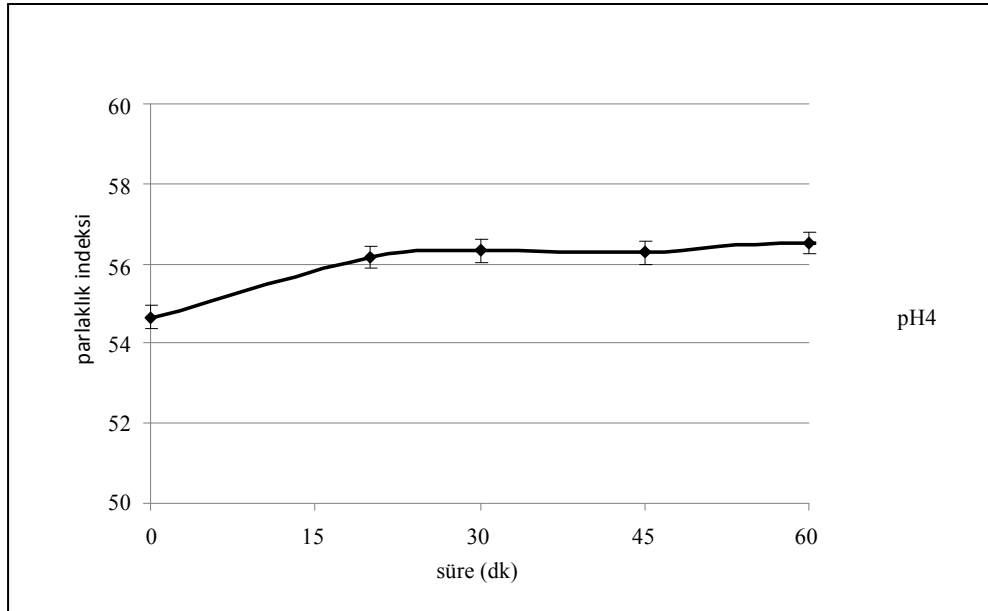
Çizelge 3.6 Yün numunelerin parlaklık indeksleri



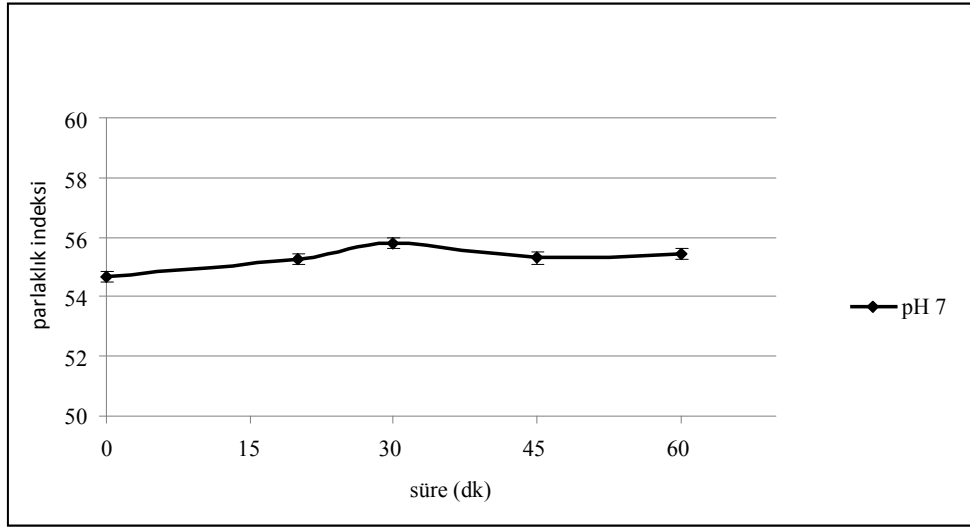
Grafik 3.17 Yün numunelerin parlaklık indeksindeki artma (%)



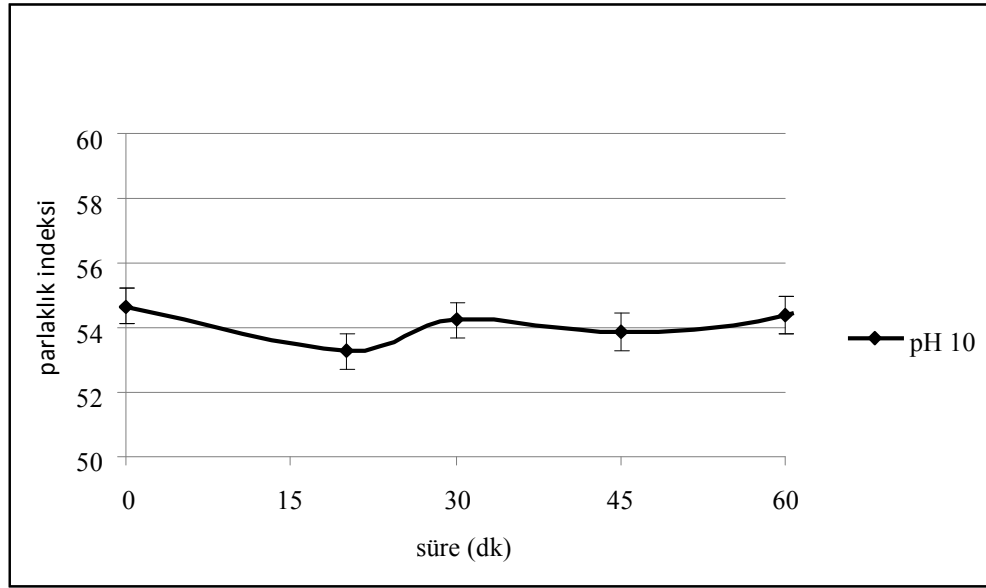
Grafik 3.18 Süreye ve pH'a göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.19 Süreye göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.20 Süreye göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.21 Süreye göre yün numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi

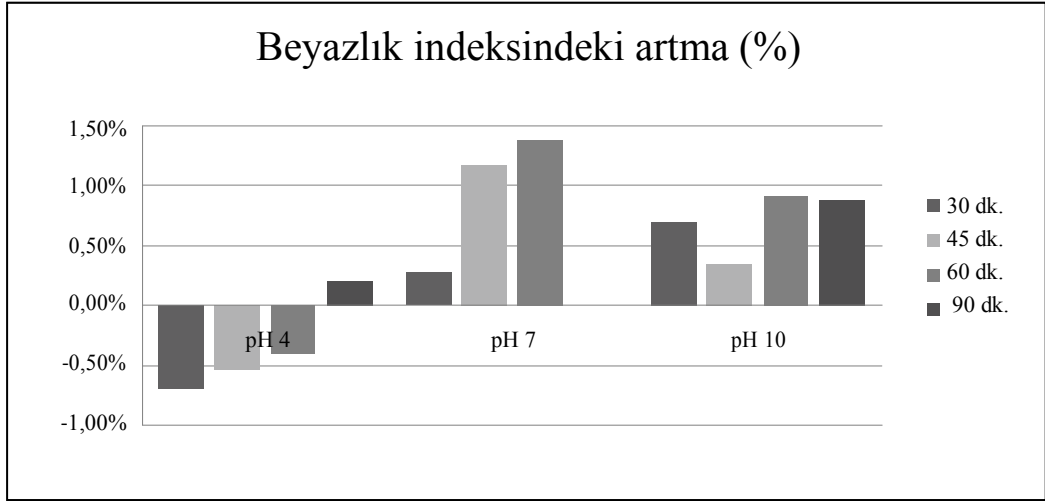
Sonuç: Grafiklerden anlaşıldığı gibi ozonlama sonrası yünün parlaklık indeksinde çok küçük bir artış gözlenmektedir.

3.1.3 Naylon Numuneler

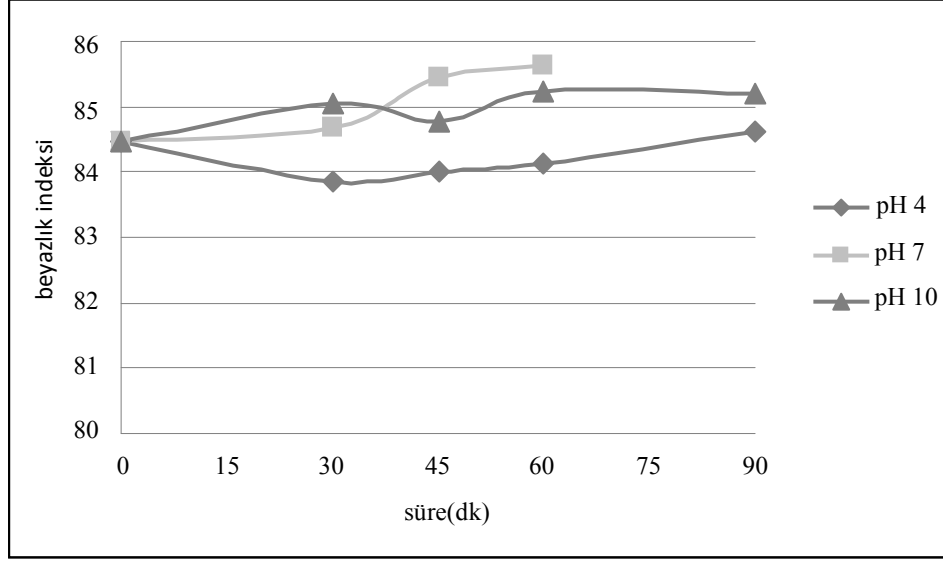
3.1.3.1 Beyazlık indeksleri

Ozonlama sonrası naylon numunelerin beyazlık indeksleri (WI)									
Ozonlama süresi(dk.)	0	30		45		60		90	
pH		ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	84,461	83,869	0,886	84,012	0,348	84,120	1,239	84,635	1,884
pH 7	84,461	84,691	0,669	85,459	0,528	85,633	0,388	Dy	dy
pH 10	84,461	85,058	0,228	84,764	0,264	85,234	0,193	85,215	0,238

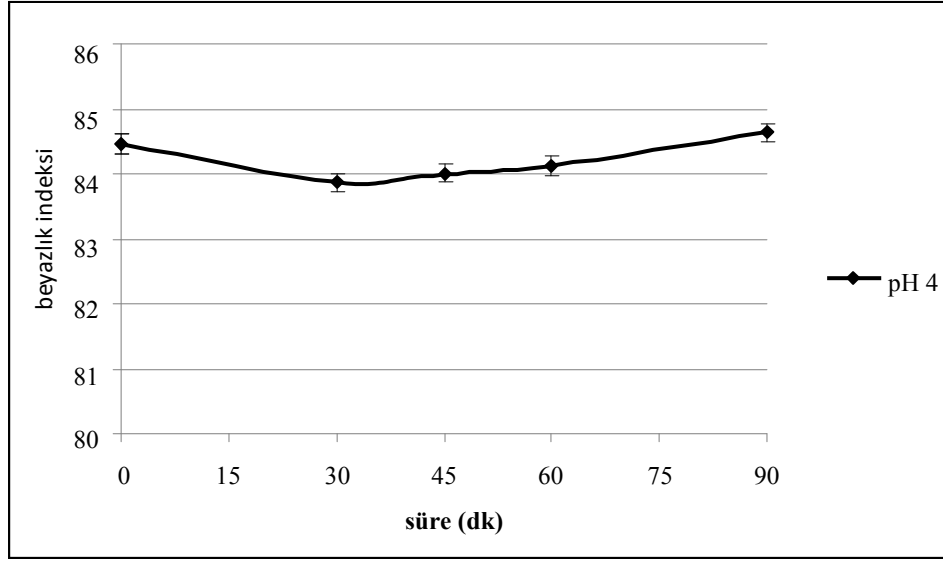
Çizelge 3.7 Naylon numunelerin beyazlık indeksleri



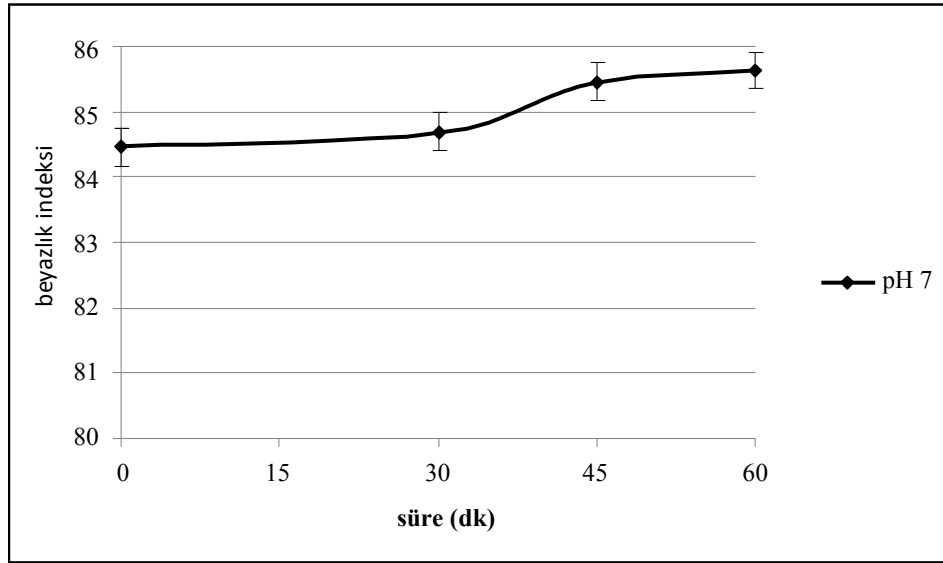
Grafik 3.22 Naylon numunelerin beyazlık indeksinde artma (%)



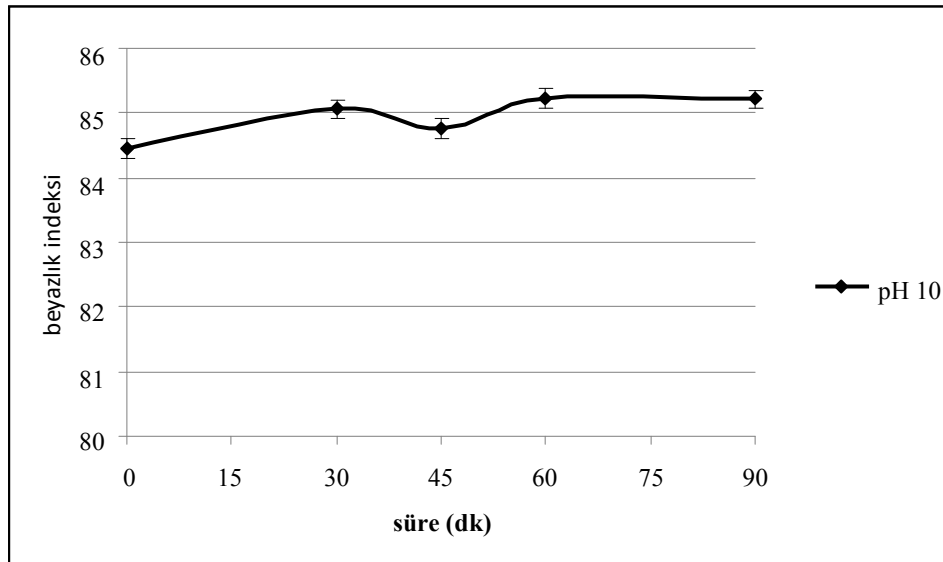
Grafik 3.23 Süreye ve pH' a göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.24 Süreye göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.25 Süreye göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi



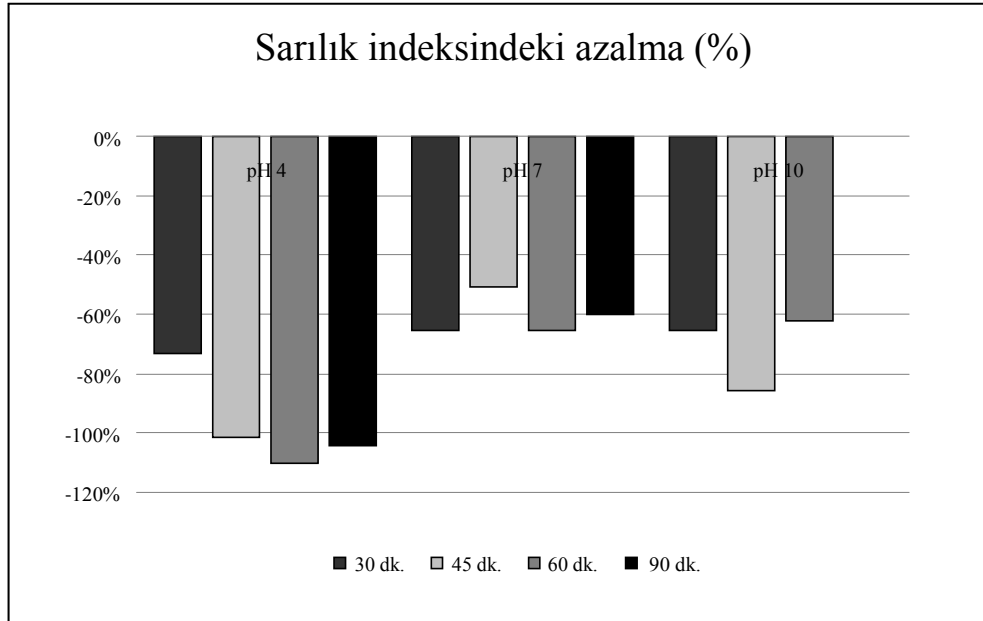
Grafik 3.26 Süreye göre naylon numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Grafiklerden anlaşıldığı gibi ozonlamanın naylonun beyazlık değerlerinde bir etkisi olduğu söylenememektedir.

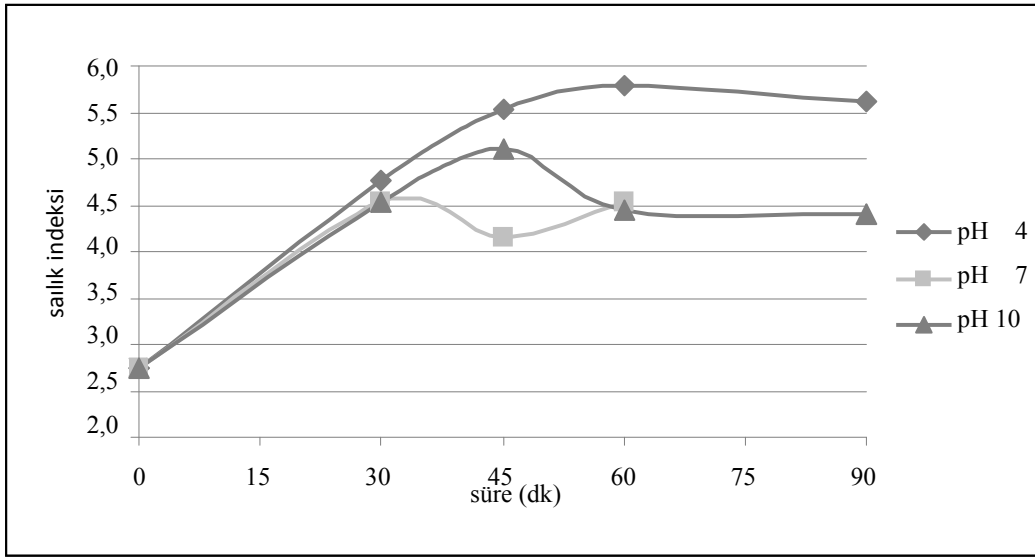
3.1.3.2. Sarılık indeksleri

		Ozonlama sonrası naylon numunelerin sarılık indeksleri (YI)							
Ozonlama süresi(dk.)	0	30		45		60		90	
pH		ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	Ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	84,461	4,758	1,226	5,542	0,284	5,780	0,432	5,617	1,129
pH 7	84,461	4,541	0,993	4,144	0,953	4,542	1,071	Dy	dy
pH 10	84,461	4,541	0,785	5,104	0,295	4,455	0,936	4,400	0,929

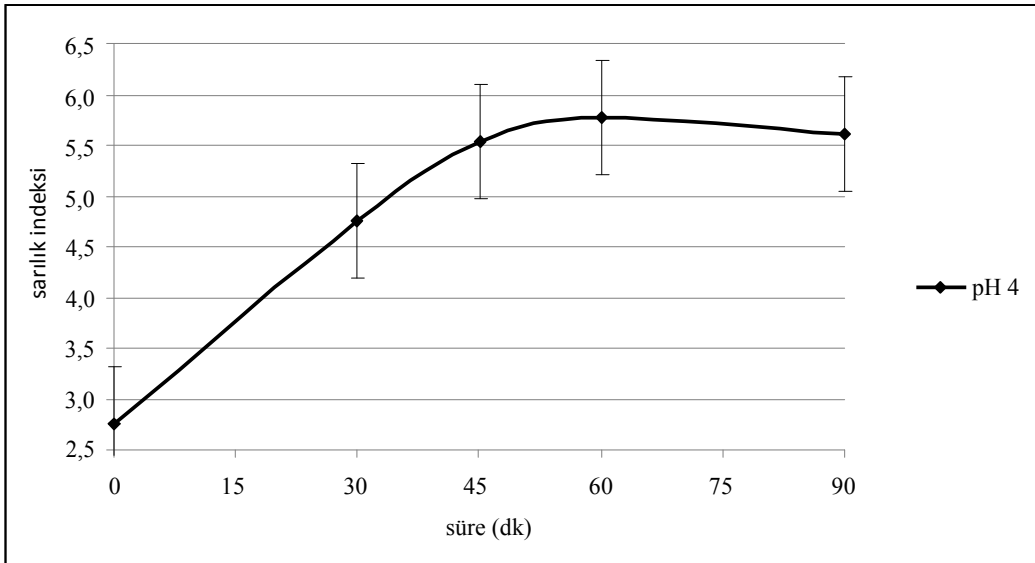
Çizelge 3.8 Naylon numunelerin sarılık indeksleri



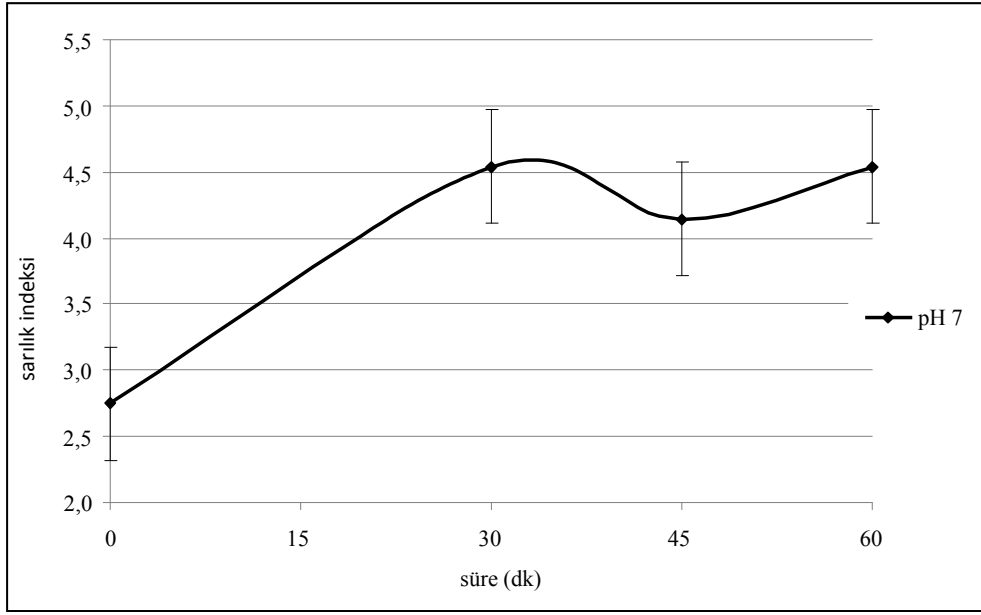
Grafik 3.27 Naylon numunelerin ozonlamayla sarılık indeksinde azalma



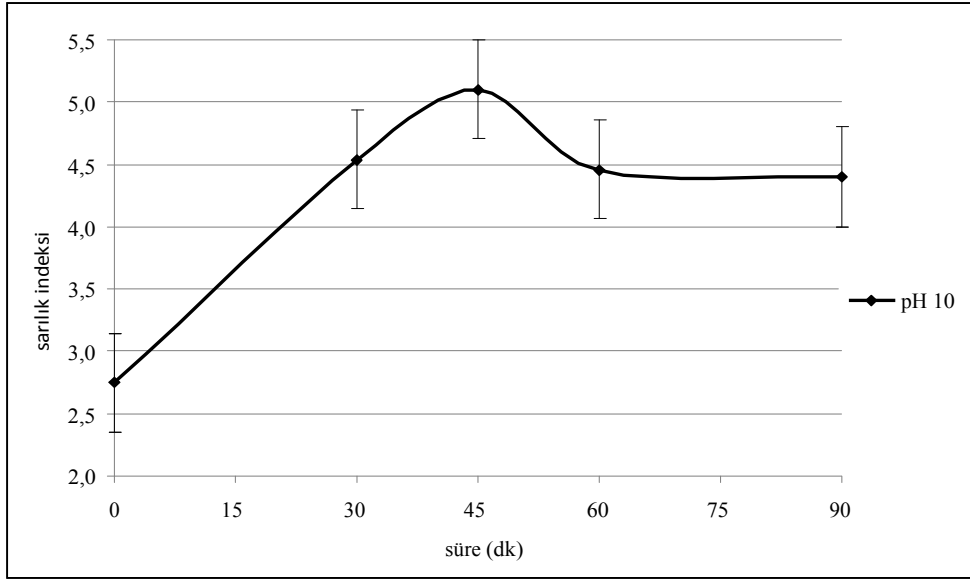
Grafik 3.28 Süreye ve pH a göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.29 Süreye göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.30 Süreye göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi



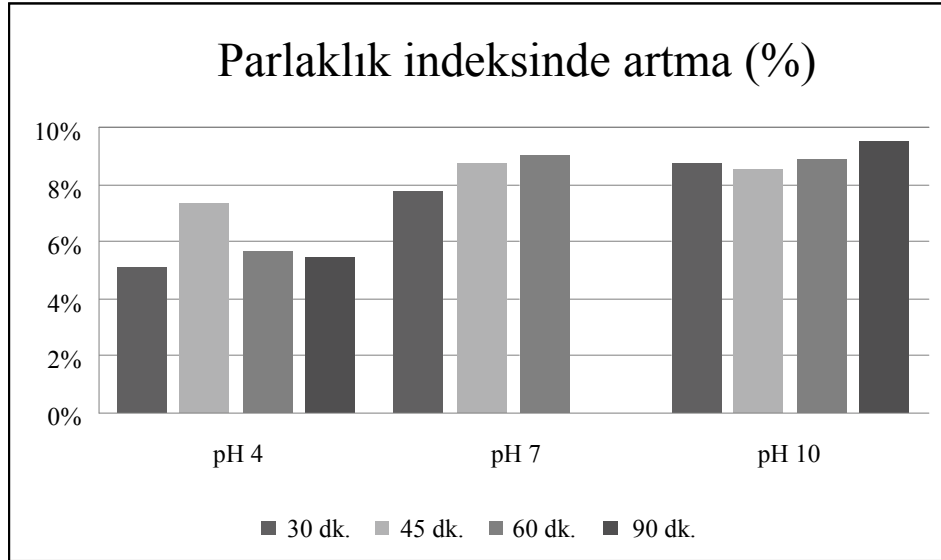
Grafik 3.31 Süreye göre naylon numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Ozonlama naylonda sararmaya sebep olmuştur.

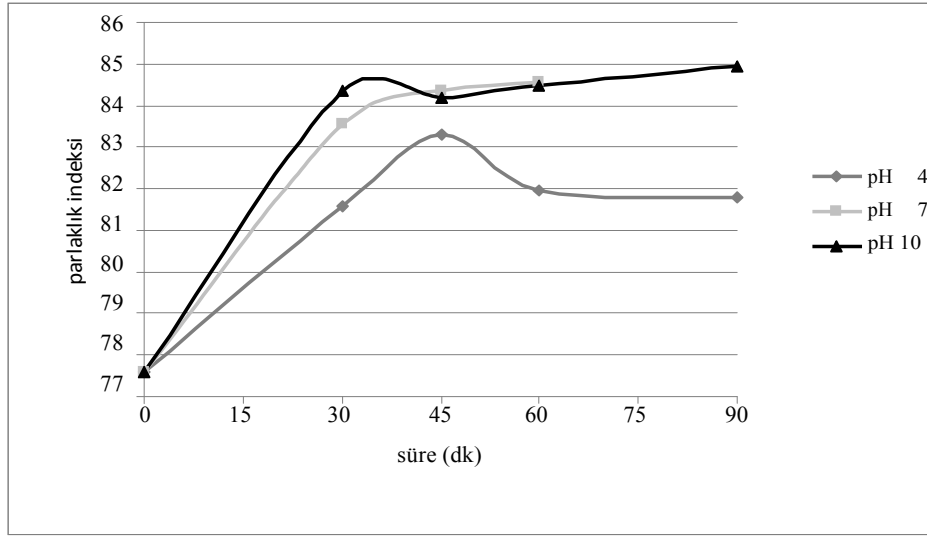
3.1.3.3. Parlaklık indeksleri

Ozonlama süresi(dk.)	Ozonlama sonrası naylon numunelerin parlaklık indeksleri (B)								
	0	30		45		60		90	
pH		Ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	77,581	81,564	1,607	83,295	2,354	81,969	1,865	81,813	1,776
pH 7	77,581	83,581	0,841	84,367	0,417	84,561	1,122	82,643	2,494
pH 10	77,581	84,357	0,156	84,210	0,185	84,483	0,189	84,953	2,024

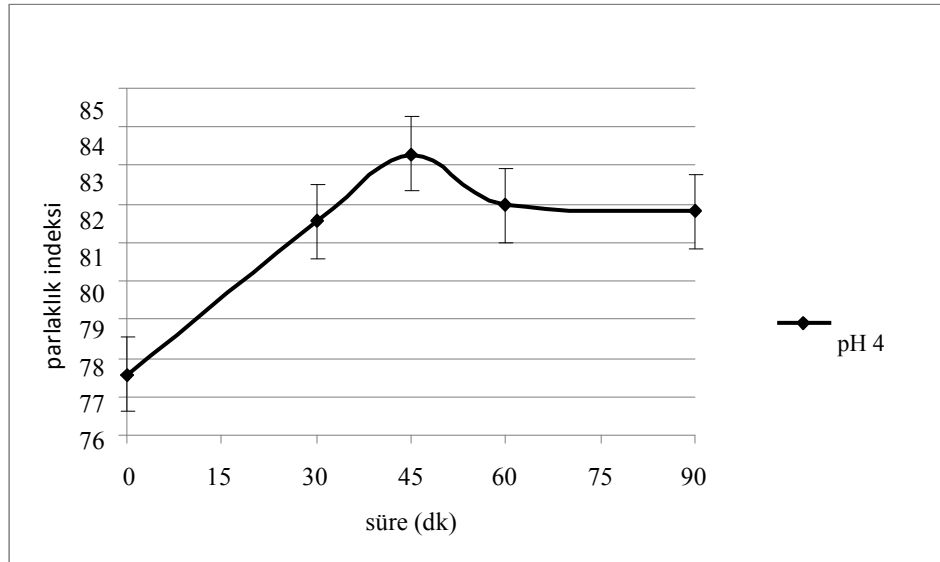
Çizelge 3.9 Naylon numunelerin parlaklık indeksleri



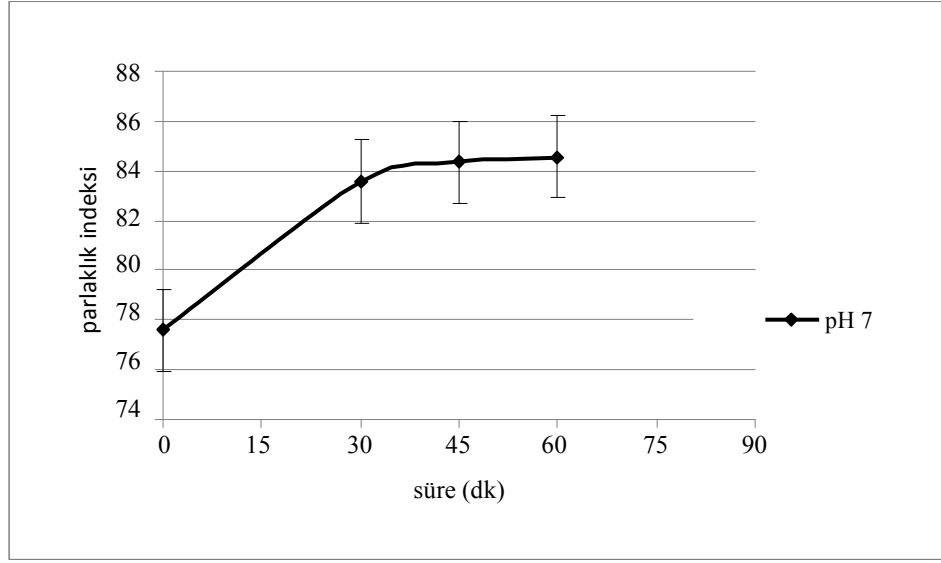
Grafik 3.32 Naylon numunelerin ozonlamayla parlaklık indeksinde artma (%)



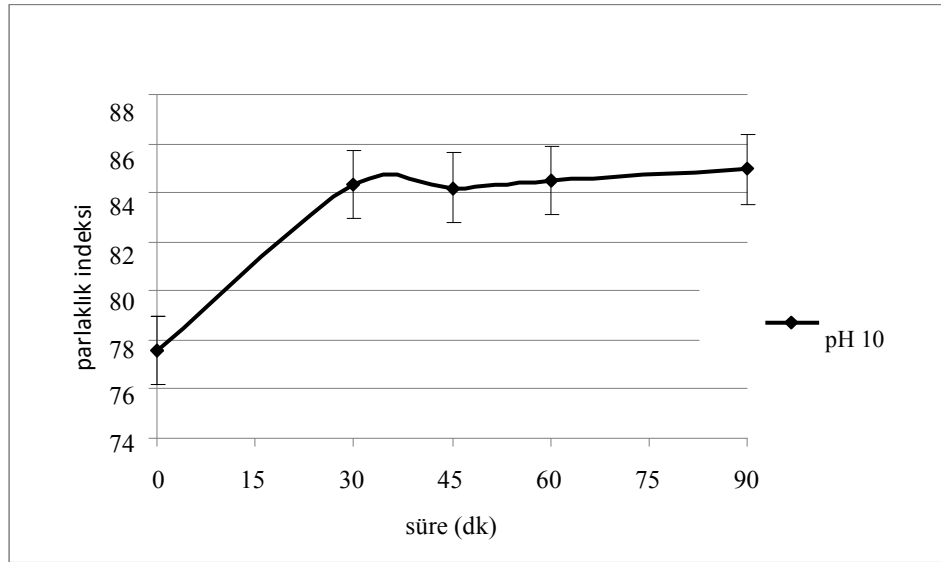
Grafik 3.33 Süreye ve pH'a göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.34 Süreye göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.35 Süreye göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.36 Süreye göre naylon numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi

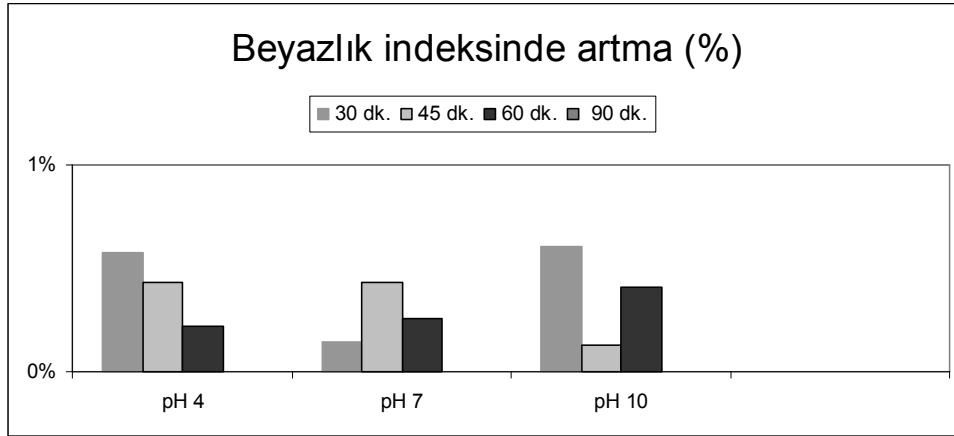
Sonuç: Ozonlama sonrası naylonun parlaklık indeksinde artış gözlenmiştir. Genel olarak 30 dakikadan sonra süre artışının parlaklık indeksi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

3.1.4. Poliester Numuneler

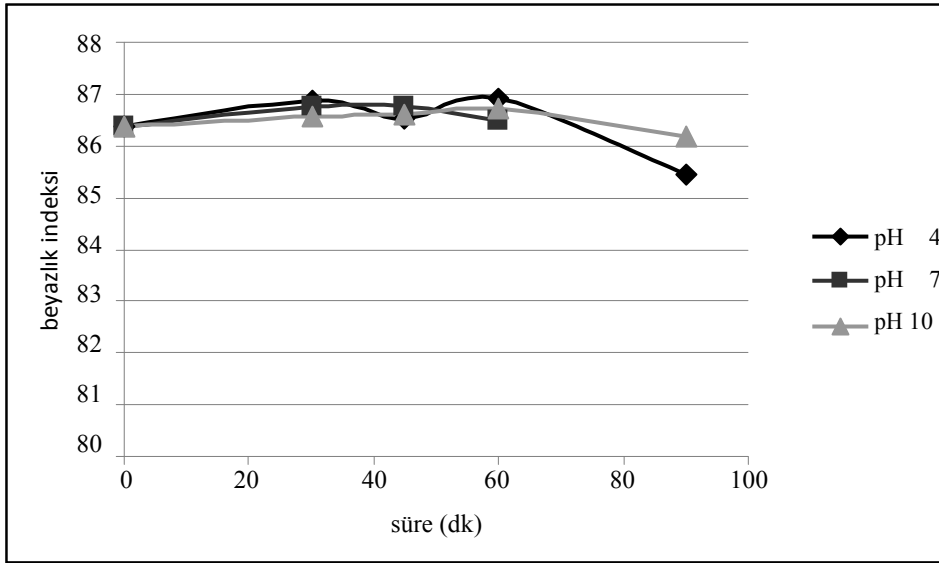
3.1.4.1. Beyazlık indeksleri

		Ozonlama sonrası poliester numunelerin beyazlık indeksleri (WI)							
Ozonlama süresi(dk.)	0	30		45		60		90	
pH		Ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	86,4	86,9	0,506	86,5	0,198	86,9	0,908	85,4	0,418
pH 7	86,4	86,8	0,297	86,8	0,272	86,5	0,938	dy	dy
pH 10	86,4	86,6	0,336	86,6	0,199	86,7	0,167	86,2	1,035

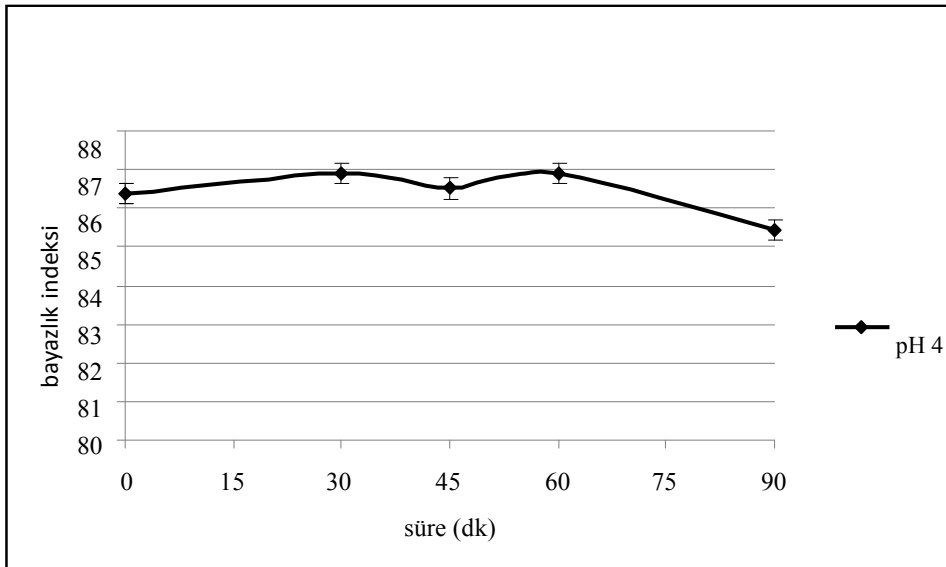
Çizelge 3.10 Poliester numunelerin beyazlık indeksleri



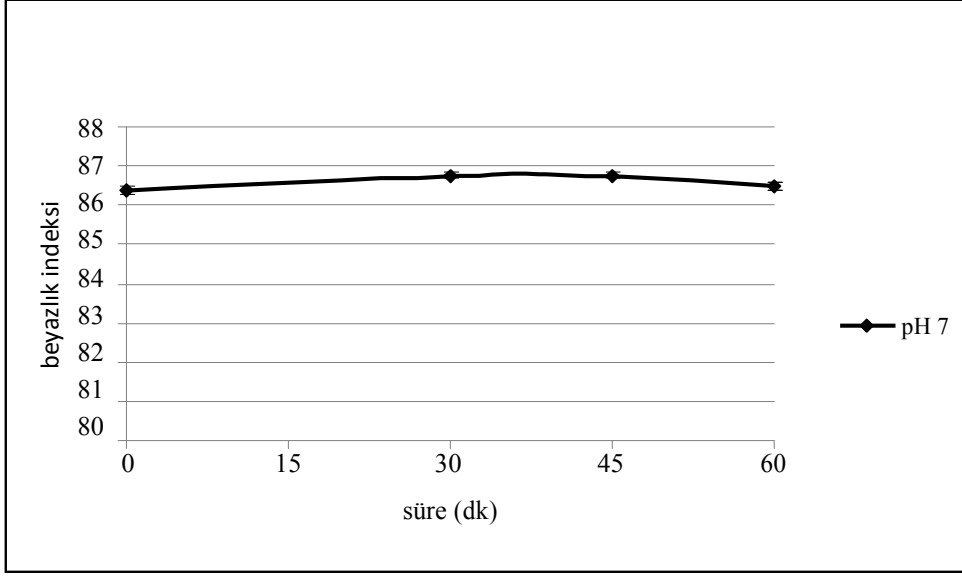
Grafik 3.37 Poliester numunelerin ozonlamayla beyazlık indeksinde artma



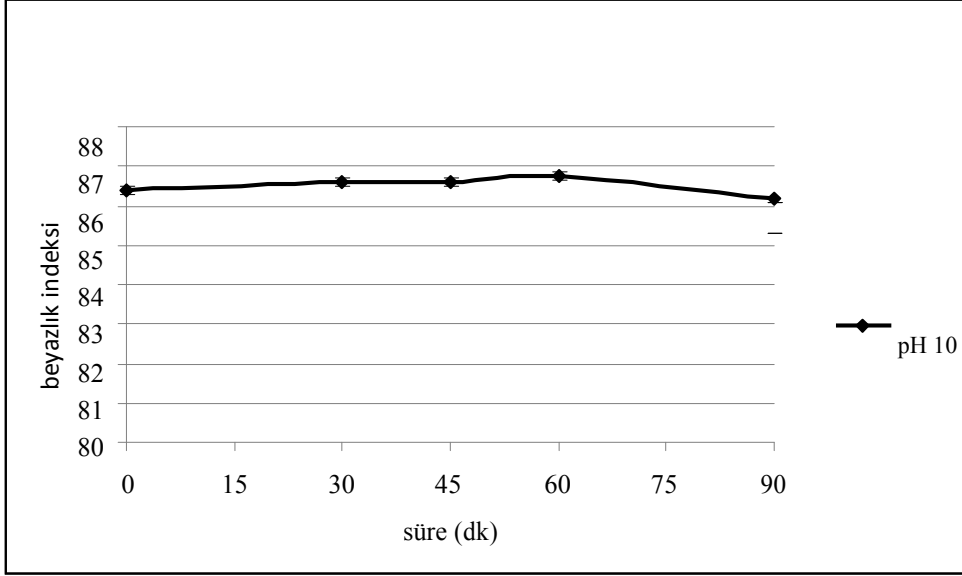
Grafik 3.38 Süreye ve pH'a göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.39 Süreye göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.40 Süreye göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi



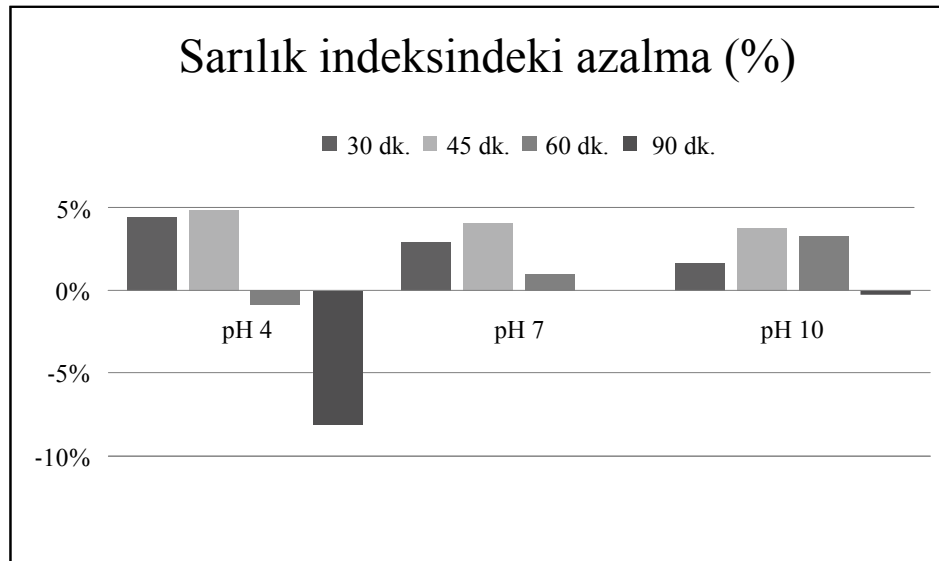
Grafik 3.41 Süreye göre poliester numunelerin beyazlık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Ozonla muamelenin poliesterin beyazlık indeksinde verimli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

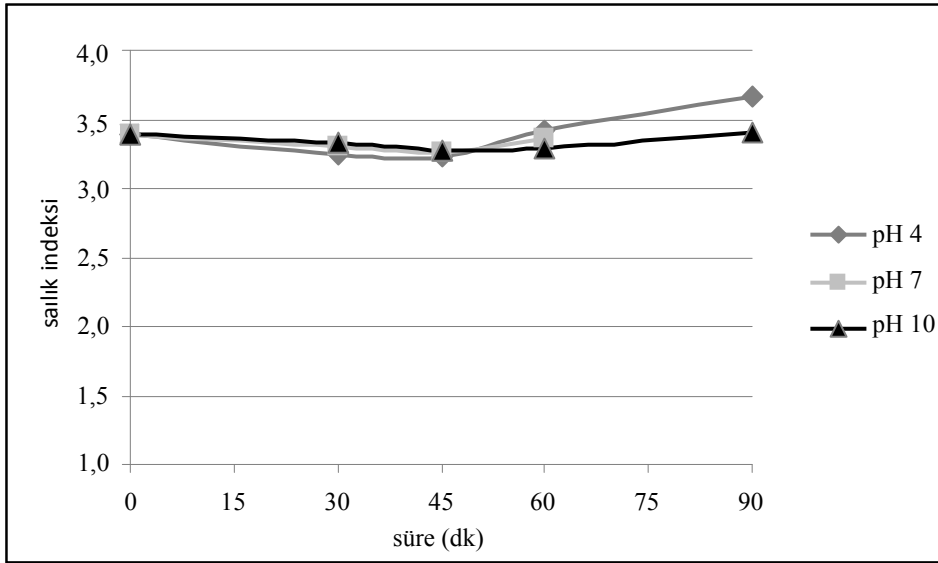
3.1.4.2 Sarılık indeksleri

Ozonlama süresi(dk.)	Ozonlama sonrası naylon numunelerin sarılık indeksleri (YI)								
	0	30		45		60		90	
pH		ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma
pH 4	3,395	3,245	0,265	3,232	0,090	3,426	0,270	3,668	0,169
pH 7	3,395	3,298	0,107	3,256	0,107	3,362	1,089	dy	dy
pH 10	3,395	3,341	0,351	3,271	0,159	3,285	0,181	3,405	0,175

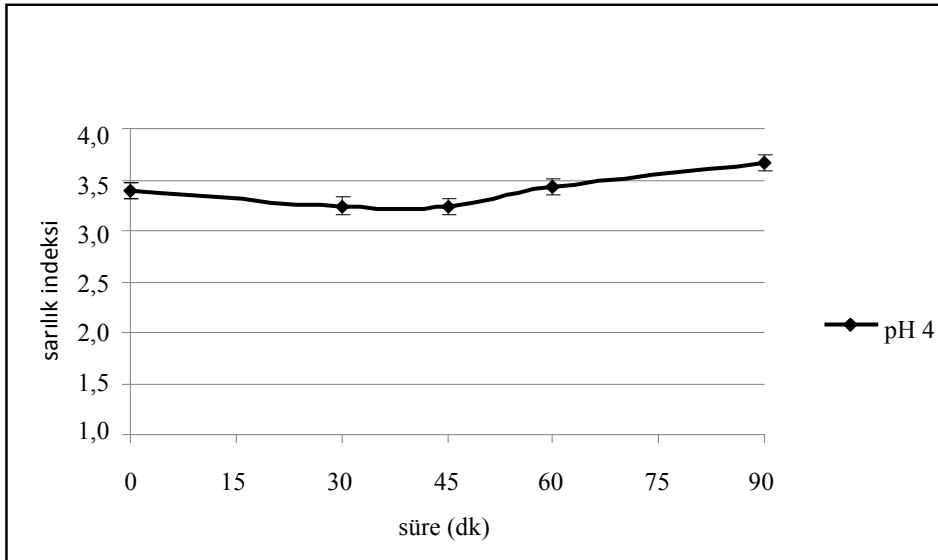
Çizelge 3.11 Poliester numunelerin sarılık indeksleri



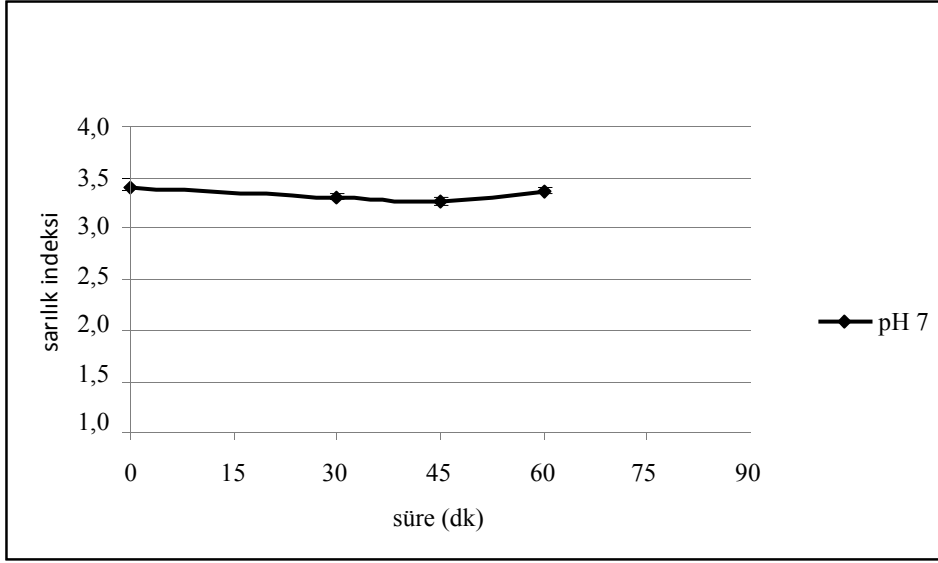
Grafik 3.42 Poliester numunelerin sarılık indeksindeki azalma (%)



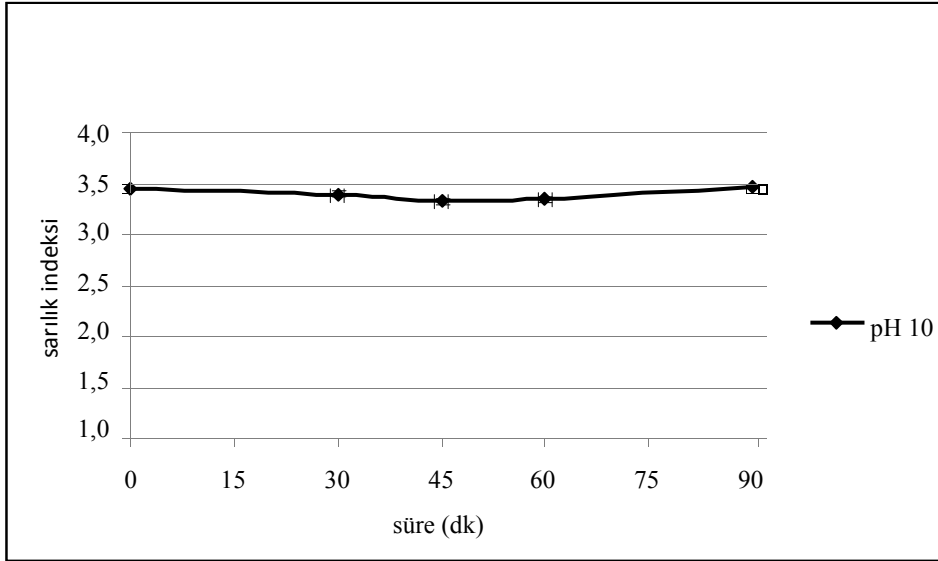
Grafik 3.43 Süreye ve pH'a göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.44 Süreye göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.45 Süreye göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi



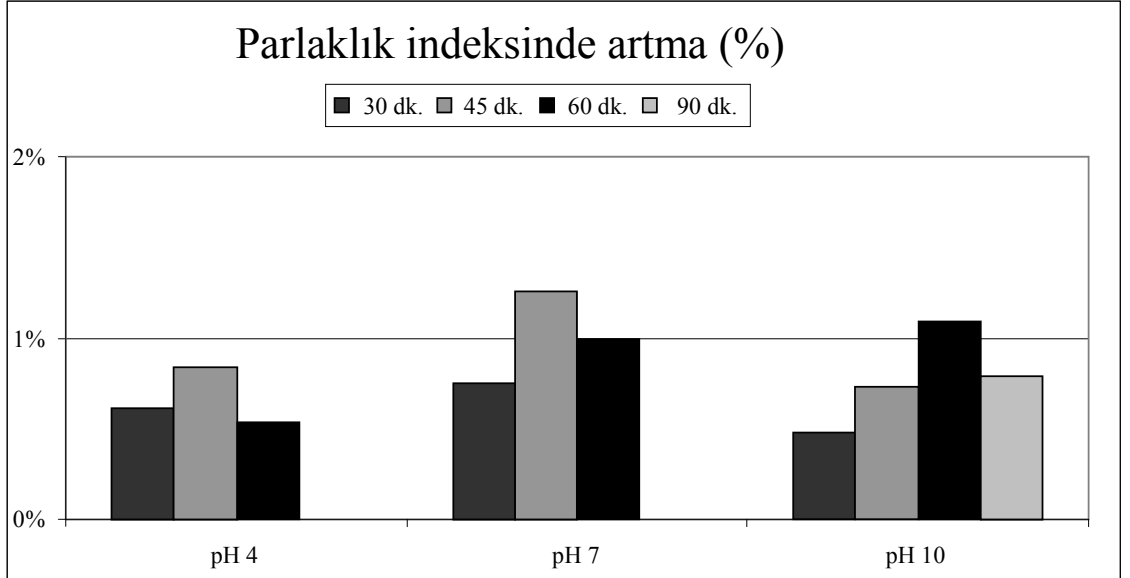
Grafik 3.46 Süreye göre poliester numunelerin sarılık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Ozonla muamele sonucu poliesterin sarılık indeksinde önemli bir değişim olmamıştır.

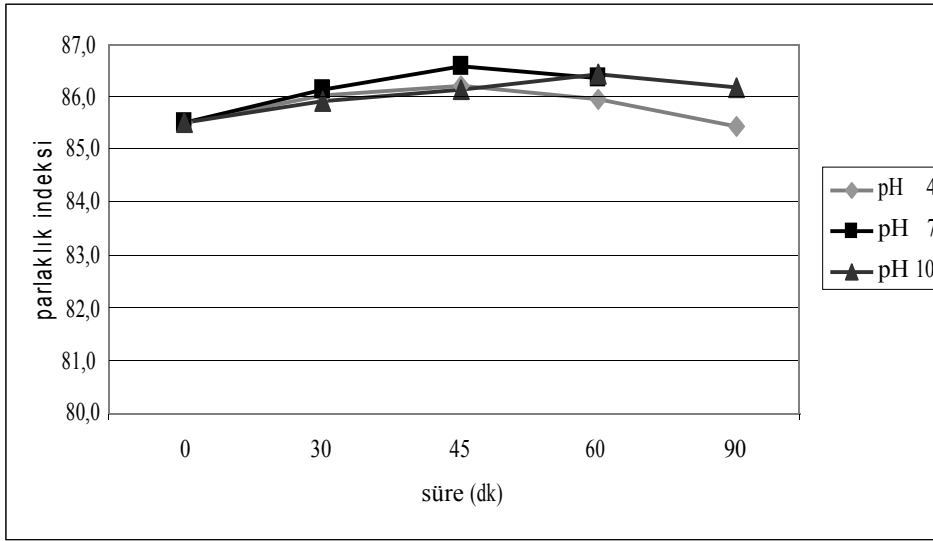
3.1.4.3. Parlaklık indeksleri

		Ozonlama sonrası naylon numunelerin parlaklık indeksleri (B)							
Ozonlama süresi(dk.)	0	30		45		60		90	
pH		ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. sapma	ort.	std. Sapma
pH 4	77,581	81,564	1,607	83,295	2,354	81,969	1,865	81,813	1,776
pH 7	77,581	83,581	0,841	84,367	0,417	84,561	1,122	dy	dy
pH 10	77,581	84,357	0,156	84,210	0,185	84,483	0,189	84,953	0,571

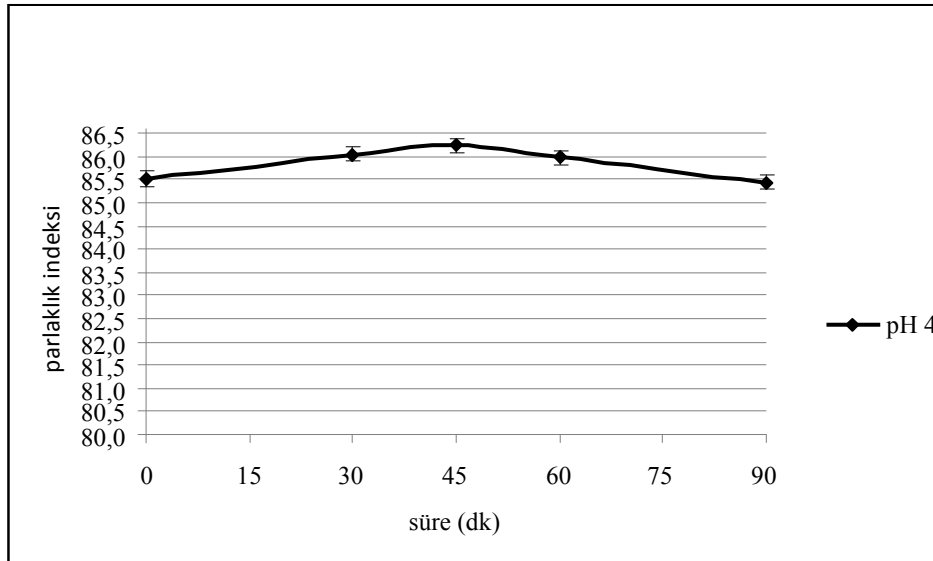
Çizelge 3.12 Poliester numunelerin parlaklık indeksleri



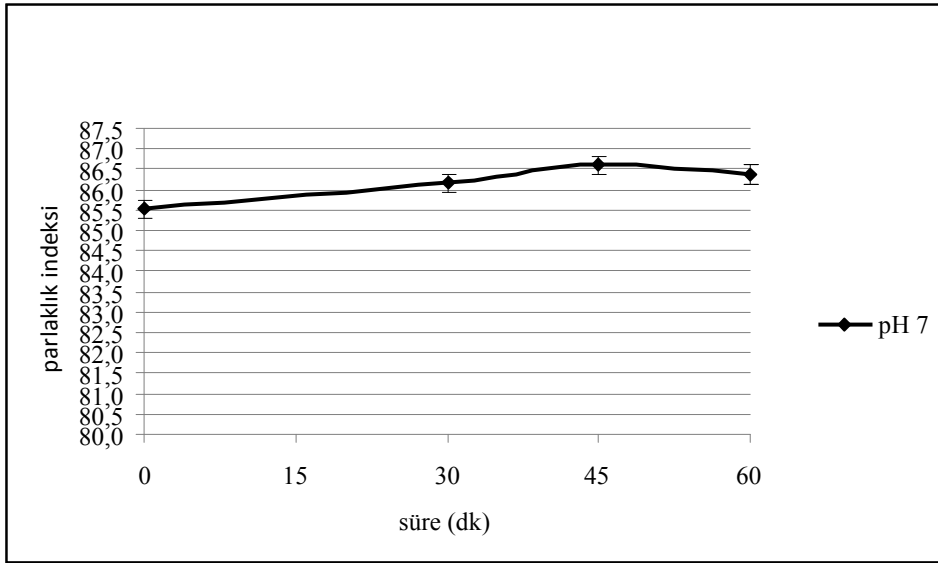
Grafik 3.47 Poliester numunelerin ozonlamayla parlaklık indeksinde artma



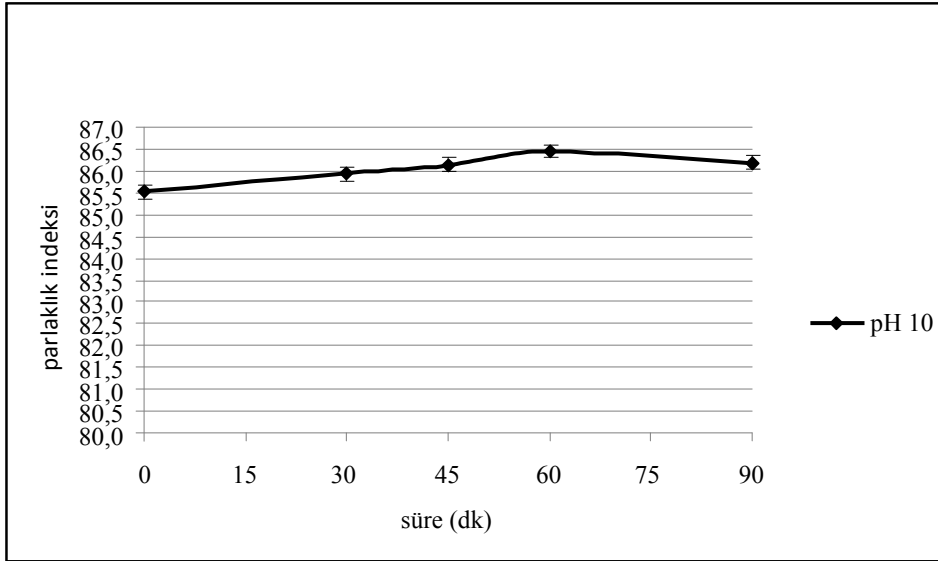
Grafik 3.48 Süreye ve pH'a göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrileri



Grafik 3.49 Süreye göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi



Grafik 3.50 Süreye göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi

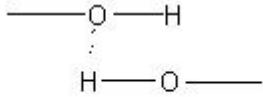
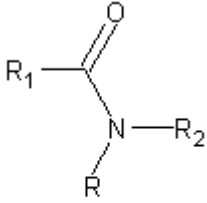
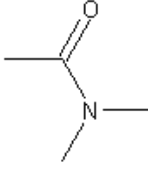



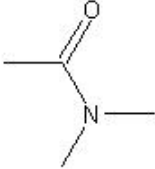
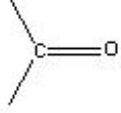
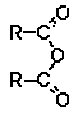

Grafik 3.51 Süreye göre poliester numunelerin parlaklık indeksi değişim eğrisi

Sonuç: Grafiklerden anlaşıldığı gibi parlaklık indeksi çok fazla değişim göstermemektedir.

3.2 FTIR Sonuçları

Ozonlama sonrasında yünün beyazlık, sarılık ve parlaklık değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Bu yüzden ozonlanmış ve ozonlanmamış yün, pamuk, naylon ve poliester numunelerine bazı kimyasal gruplar önemsenerek FTIR spektrofotometresi ile analiz yapılmıştır. Bu gruplar Çizelge 3.13' de gösterilmektedir.

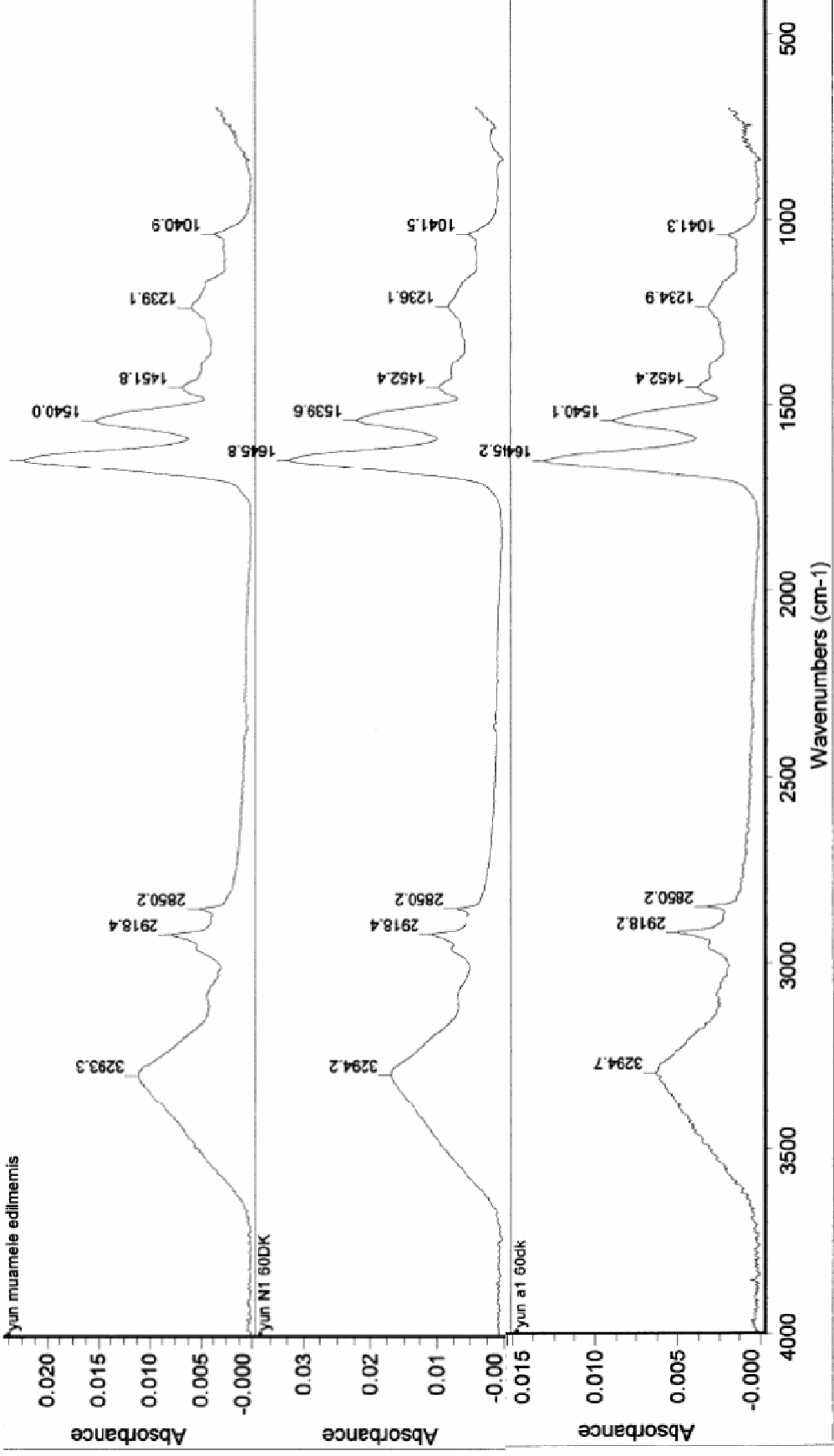
Aralık [cm^{-1}]	Parça	Yorum
2500 – 3300	-OH (karboksilik asit)	orta; Hidrojen bağı varlığında -OH gerilme titreşimleri
2850 – 3000	Serbest amino asitler	Kuvvetli-orta; C-H gerilme titreşimleri
3230- 3550	 Hidrojen bağları	-OH gerilme titreşimleri
1630- 1670	 tert. Amides	Amit I (C=O gerilme titreşimleri)
1620 - 1650	 prim. amides, solid phase	Amit II (N-H deformasyon ve C-N gerilme titreşimleri)
1440 – 1480		C-H makas titreşimleri

3070 – 3100		Zayıf; Amit II ile ilişkilendirilmektedir
1030 – 1070	$R-SO_3^- M^+$ Sülfonik asit tuzları	Simetrik SO ₃ gerilme titreşimleri
1305 – 1305		C-H deformasyon titreşimleri
3125 – 3575	Selüloz	O-H gerilme titreşimleri
1725 – 1750	Selüloz	C=O gerilme titreşimleri (oksidasyon sonrası)
1600 – 1635	Selüloz	O-H deformasyon titreşimleri
1435 – 1480	Selüloz	CH ₂ deformasyon titreşimleri
720 – 725	$-(CH_2)_n-$ (n>3)	C-C iskelet gerilme titreşimleri
1715 – 1745		C=O gerilme titreşimleri
1180 – 1345	-COOH	CH ₂ deformasyon titreşimleri
1050-1300 cm		 Gruplarında artma
2800 ve 3000 cm		 Gruplarında artma

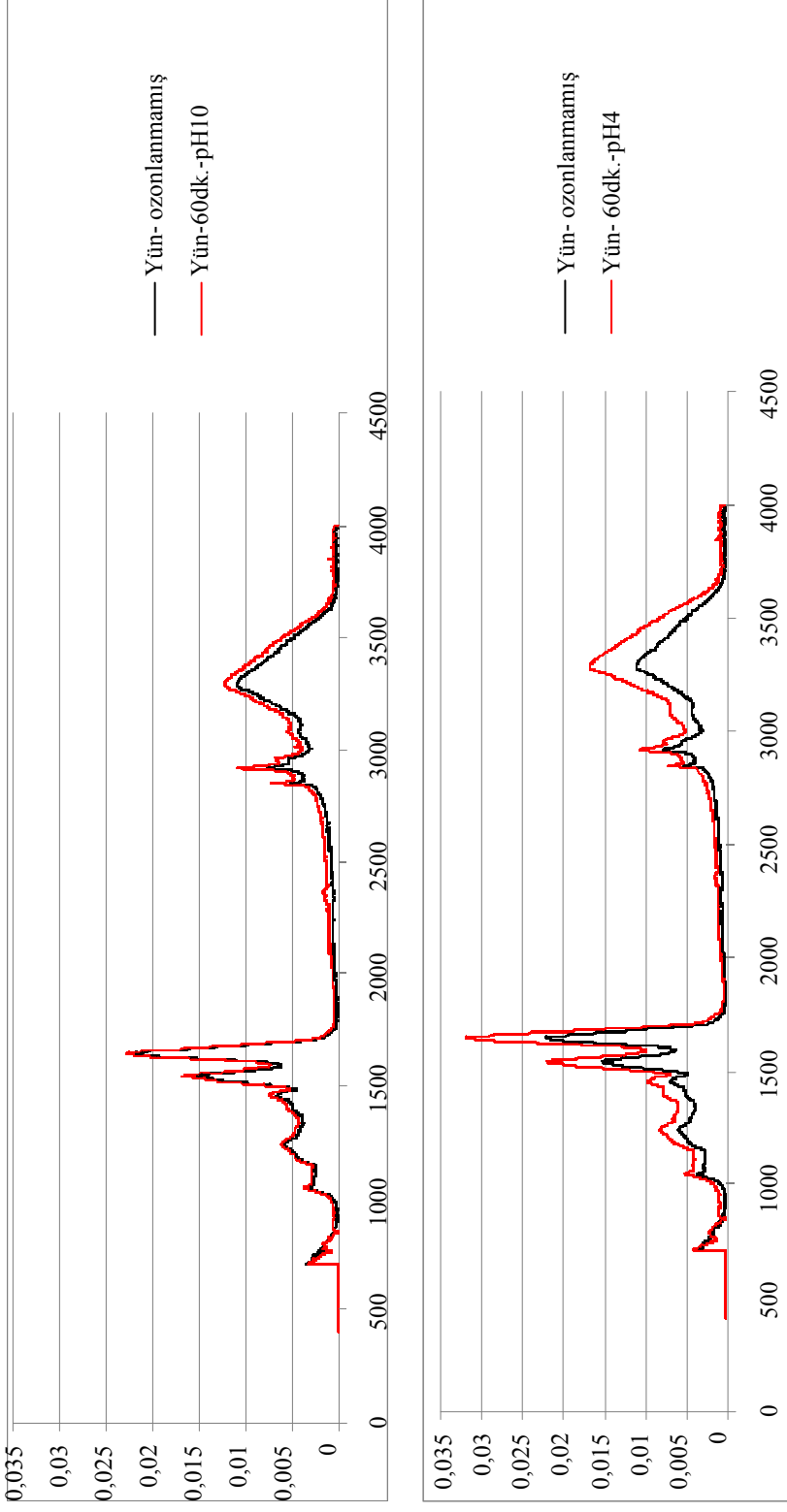
Çizelge 3. 13 FTIR spektrofotometresi ile analizde önemsenen kimyasal grup ve dalga numaraları (<http://www.science-and-fun.de/tools/>, 2010)

3.2.1. Yn numunelerin FTIR analiz sonuçları

Yn numunelerin FTIR analizi sonucunda elde edilen spektraller Grafik 3.52, Grafik 3.53 ve Grafik 3.54 de görülmektedir. Analizde kullanılan numuneler ozonlamadan sonra beyazlık- sarılık indekslerinde belirgin değişimler meydana gelen, süre- ozon etkisi ve pH -ozon etkisi ilişkisini açıklayabilecek numuneler içinden seçilmiştir. Buna göre seçilen numuneler; ozonlanmamış, pH 7’ de 60 dk., pH 4’de 60 dk. ,45 dk. ve 30 dk., pH 10’da 60 dk. ozonlanmış numunelerdir.

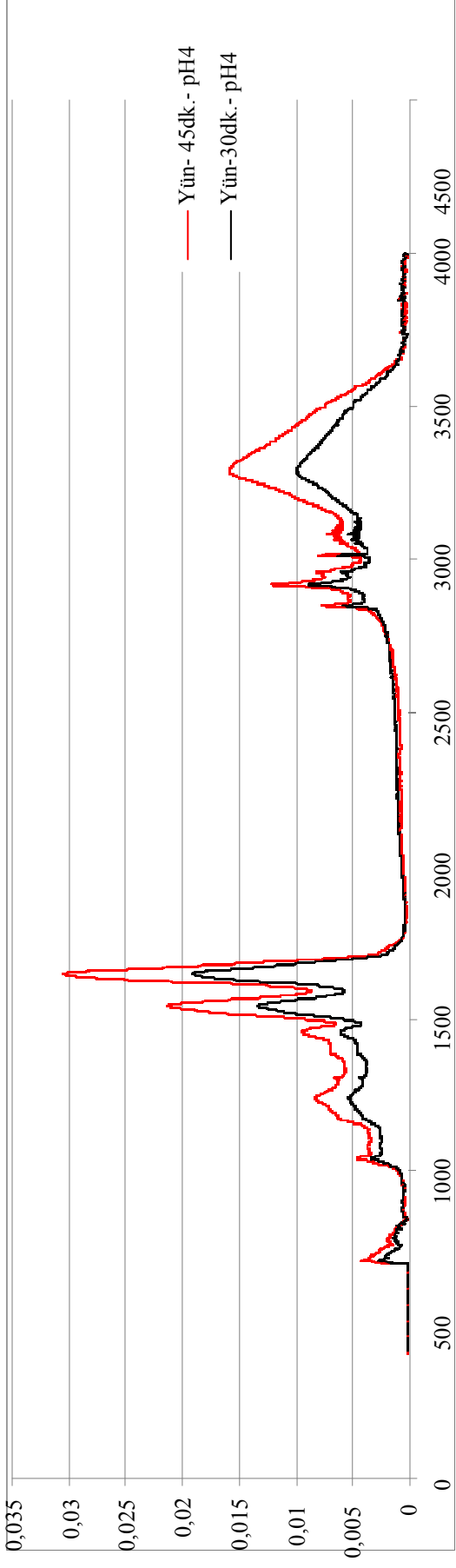


Grifik 3.52 Ozonla muamele edilmemis, 60 dk. pH 4 ve pH 10'da ozonla muamele edilmiş yün numunelerin karşılaştırılmalı FTIR analiz sonuçları.



Grafik 3.53 pH 4 ve pH 10' da 60 dk. ozonla muamele edilmiş ve ozonla muamele edilmemiş yün numunelerle pH karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları

(X eksen: absorban; Y eksen: dalga numarası, cm^{-1})



Grafik 3.54 pH 4'de 45 ve 30 dk. ozonla muamele edilmiş yün numunlerin süre karşılaştırmalı FTIR analizi

(X eksen: absorban; Y eksen: dalga numarası, cm^{-1})

Spektrum birçok geniş banttandır oluşmaktadır. 2500 – 3300 cm^{-1} deki ve 3230-3550 cm^{-1} deki bant –OH gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. Grafik 3.53 ve 3.54’ de görüldüğü gibi ozonlanmış yün lifi için 2500- 3000 cm^{-1} ve 3000- 3500 cm^{-1} arasındaki bantlarda artan kaymalar vardır. Ayrıca, 3200–3500 cm^{-1} arasında tepe noktaları 0,001 ve 0,002 cm^{-1} arası büyüklüklerde kaymalar göstermiştir. Spektrumda 1630–1670 cm^{-1} amit I (C=O gerilme titreşimleri) ve 1620 - 1650 cm^{-1} amit II (N-H deformasyonu ve C-N gerilmeleri ile ilişkilendirilmektedir. Amit I bandı (1645,2 cm^{-1}), amit II bandı (1540 cm^{-1}), ve amit III bandı (1239 cm^{-1}) gözlenmiştir. Ancak, ozonlamadan sonra bu bantların transmittans değerleri yükselmiş ve tepe noktalarında 1 ila 5 cm^{-1} e kadar kaymalar göstermiştir.

1451,8 cm^{-1} deki bant ozonlanmış yün lifi spektrasında 1452,4 cm^{-1} e yükselmiştir. Ozonlama sırasında CH_2 ve CH_3 gerilme modlarının –CH deformasyonuna uğradığı düşünülmektedir. Bu durum ozonun olefin gruplar ve daha sonra aromatik gruplarla reaksiyonu ile ilişkilendirilebilir.

Ayrıca Grafik 3.53’ e bakıldığında ozonlamadan sonra 1305 cm^{-1} bandı civarında yükselmeler görülmektedir. Bu, orta dereceli –CH deformasyonu ile ilişkilendirilmektedir. Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi ozonun çift bağlar arasında makas etkisi yaratarak farklı karbon- hidrojen bağları ile reaksiyona girebileceği düşünülmektedir. Sonuçlar ozonlama işleminin sisteik asit değerlerini önemli oranda arttırdığını göstermektedir. 1030 -1070 cm^{-1} sülfonik asit tuzlarında kuvvetli SO_3 gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilir. Grafik 3.53 ve 3.54’e bakıldığında bu bölgede yükselmeler olduğu görülmektedir.

Ozonlanmış örneğin spektrasında sisteik asit 1041,5 cm^{-1} de kendini gösterirken, ozonlanmamış yün spektrasında 1040,9 cm^{-1} de bir tepe noktası görülmektedir. Tepe noktasındaki bu küçük kayma sisteik asidin varlığı ile ilişkilendirilebilir. Bu durum ozonlama sonrası yün lifinde değişimler meydana geldiğini işaret etmektedir. Ozonlamanın başlıca oksidasyon ürünü sisteik asit türleridir. Bu disülfid bağlarında küçük azalmalar meydana geldiğinin göstergesidir.

Asidik ortamda ozon muamelesinin daha etkili olduğu, Grafik 3.53 spektrum kaymasından anlaşılmakta, deformasyonun pH 4’de daha fazla gerçekleştiği görülmektedir.

Grafik 3.54' den ozonlama süresi ile yün lifleri üzerinde meydana gelen değişimin arttığı anlaşılmaktadır. Bunlar beyazlık ve sarılık indeksleri ile örtüşen sonuçlardır.

3.2.2. Pamuk numunelerin FTIR analiz sonuçları:

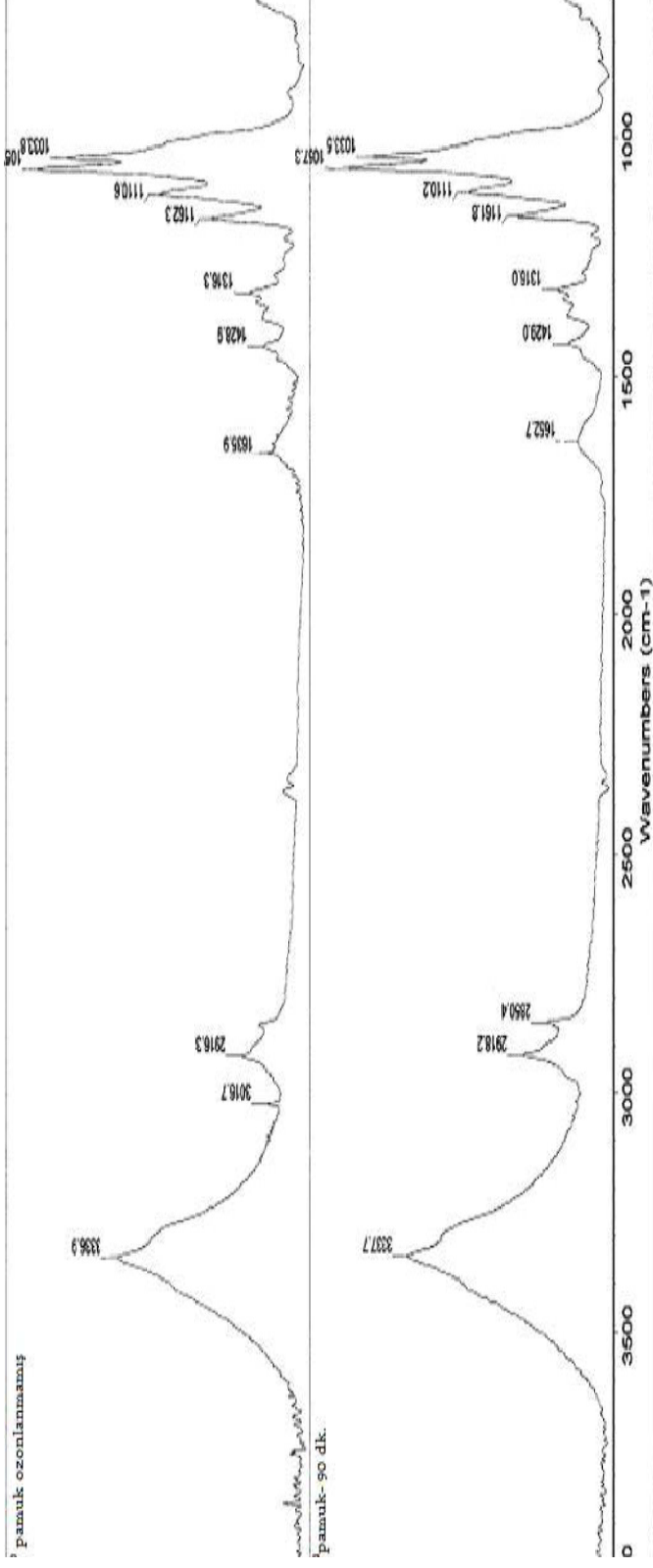
Pamuk numunelerin FTIR analizi sonucunda elde edilen spektraları Grafik 3.55 ve Grafik 3.56' da görülmektedir. Analizde kullanılan numuneler ozonlamadan sonra beyazlık- sarılık indekslerinde en belirgin değişimler meydana gelen numuneler içinden seçilmiştir. Buna göre seçilen numuneler, ozonlanmamış ve pH 7' de 90 dk. ozonlanmış numunelerdir. Analiz sırasında önemsenen gruplar Çizelge 3.13 da gösterilmektedir.

Spektrada $3125 - 3575 \text{ cm}^{-1}$ deki bant selülozda orta kuvvetli O-H gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir, Grafik 3.56' da görüldüğü gibi ozonlanmış pamuk lifi spektrasında 3200 ve 3550 cm^{-1} arasında artan kaymalar gözlenmektedir.

$1725 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ selülozda kuvvetli C=O gerilme titreşimleri (oksidasyon sonrası) ile ilişkilendirilmektedir. Ozonlanmış pamuk lifi spektrasında Grafik 3.56' da 1700 de küçük yükselmeler olduğu görülmektedir.

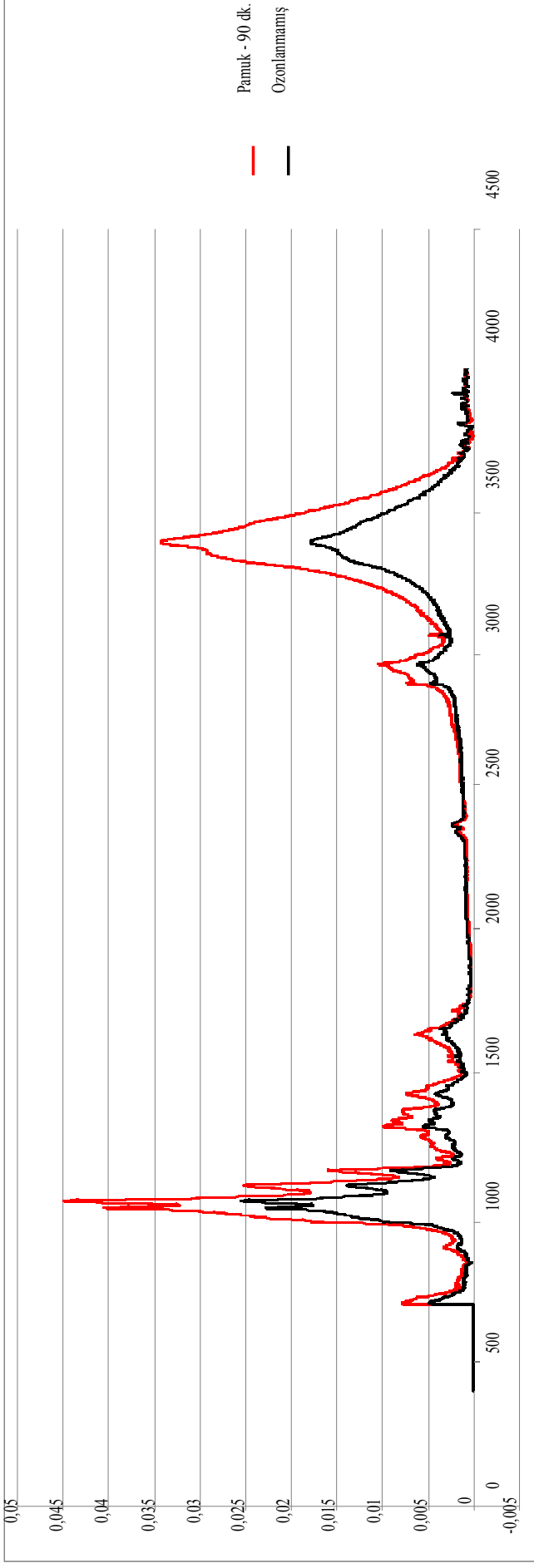
$1600 - 1635 \text{ cm}^{-1}$ selülozda O-H deformasyonu ile ilişkilendirilmektedir. Pamuk lifi spektrasında $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$ arasında yükselen kaymalar gözlenmektedir. Ayrıca Grafik 3.55 de görüldüğü gibi ozonlanmamış pamuk lifi spektrasında 1635.9 cm^{-1} deki bant 1652.7 cm^{-1} e kaymıştır. Bu durum ozonlama sırasında O-H deformasyonu meydana geldiğini göstermektedir.

Tüm bu deformasyonların ozon muamelesinin pamuk lifini oksitlemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



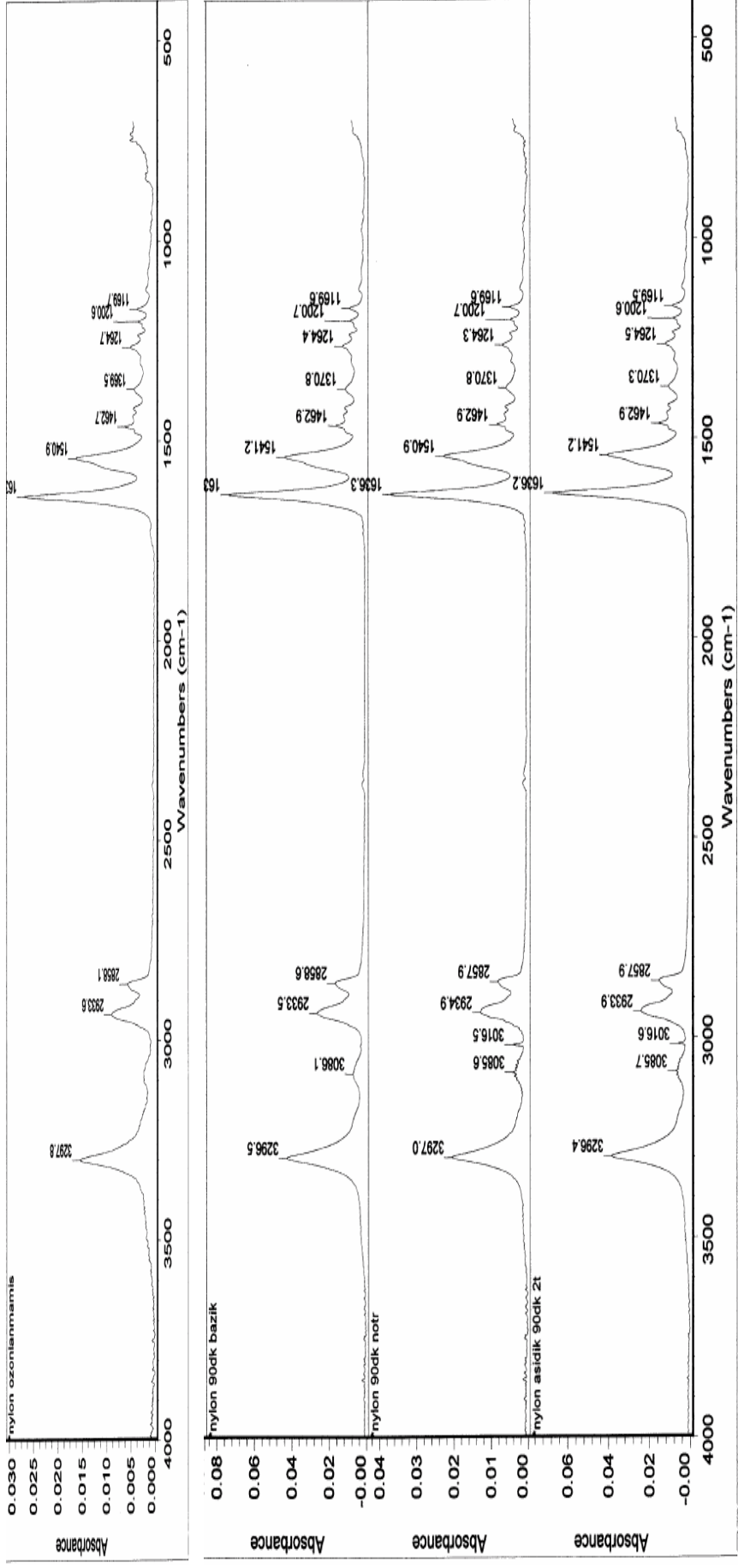
Grafik 3.55 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 7 'de 90 dk. ozonla muamele edilmiş pamuk numunelerin karşılaştırılmalı FTIR analiz sonuçları. ozon etkisi

(X eksen: absorban; Y eksen: dalga numarası, cm^{-1})

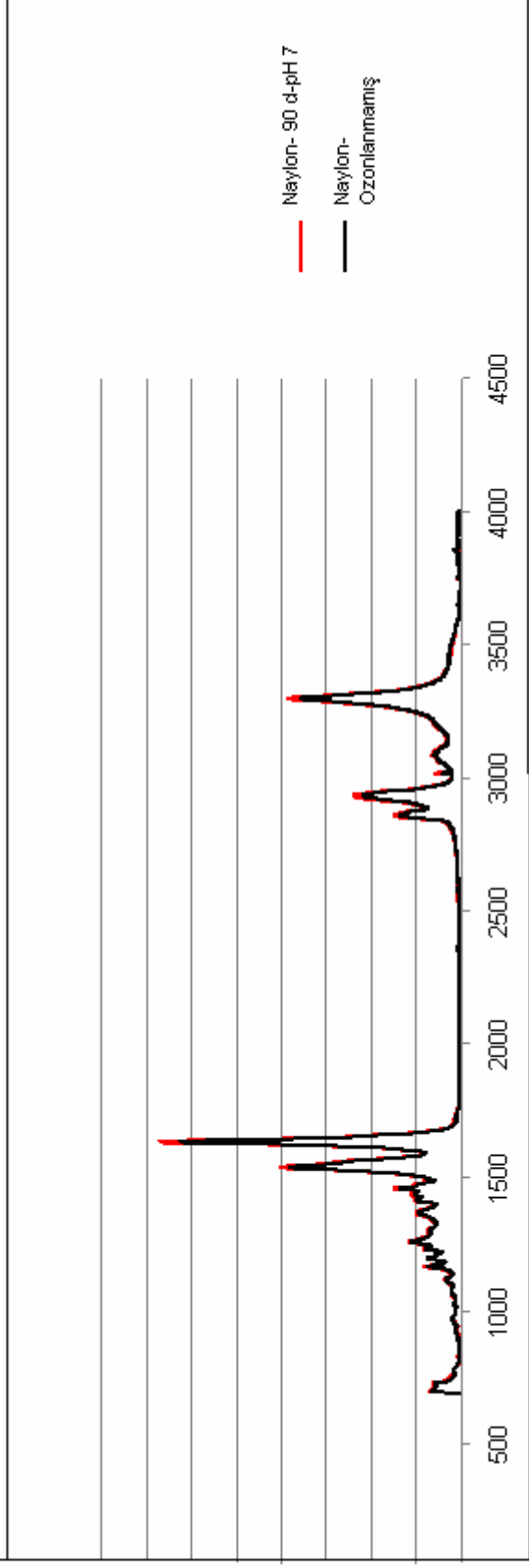


Grafik 3.56 Ozonla muamele edilmemiş, pH 7' de 90 dk. ozonla muamele edilmiş pamuk numunelerinin süre karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları.

(X eksen: absorbans; Y eksen: dalga numarası, cm⁻¹)



Grafik 3.57 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 7 'de 90 dk. ozonla muamele edilmiş nylon numunelerin FTIR analiz sonuçları.



Grafik 3.58 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 7’ de 90 dk. ozonla muamele edilmiş nylon numunelerin karşılaştırılmalı FTIR analiz sonuçları (X eksen: absorban; Y eksen: dalga numarası, cm⁻¹)

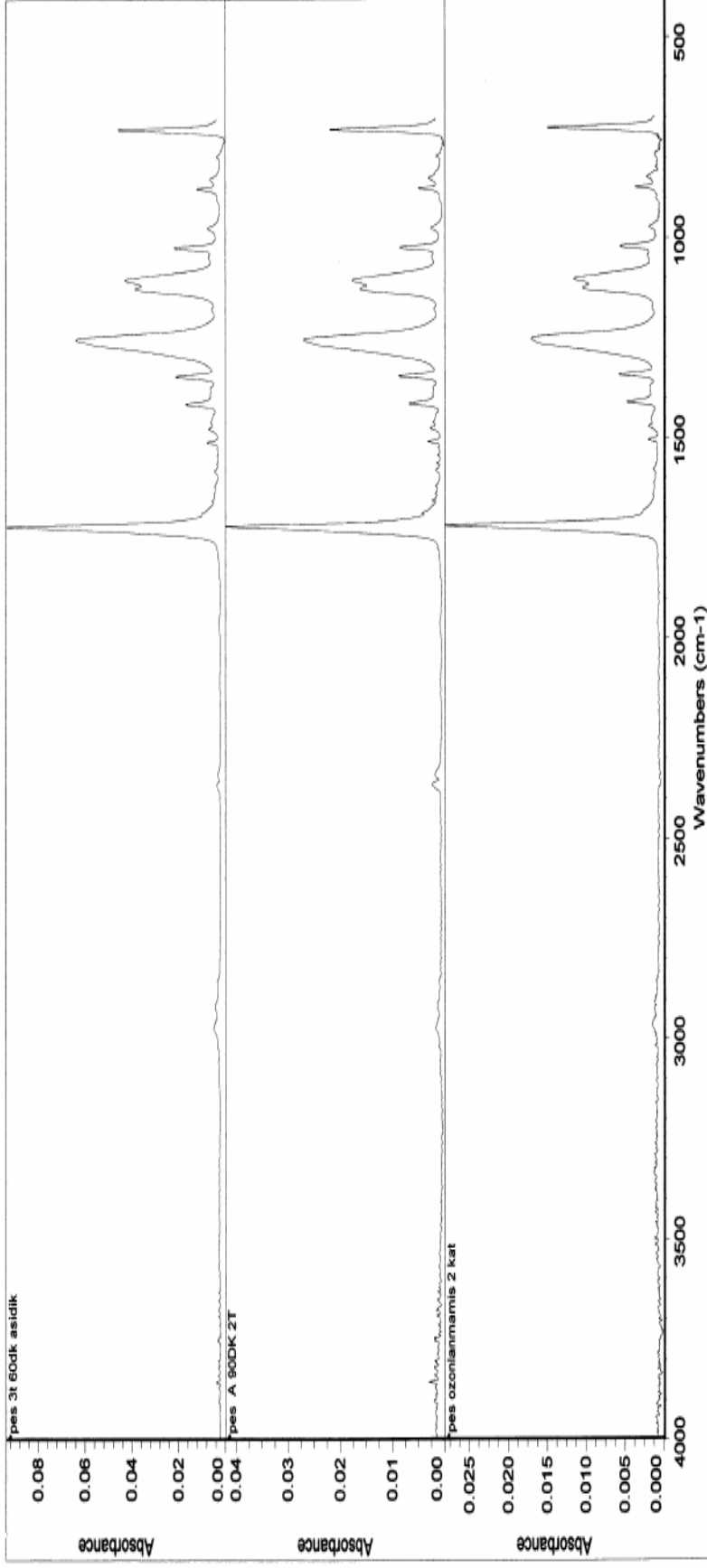
3.2.3. Naylon numunelerin FTIR analiz sonuçları

Naylon numunelerin FTIR analizi sonucunda elde edilen spektraları Grafik 3.57 ve Grafik 3.58’ de görülmektedir. Analizde kullanılan numuneler ozonlamadan sonra beyazlık - sarılık indekslerinde en belirgin değişimler meydana gelen numuneler içinden seçilmiştir. Buna göre seçilen numuneler; ozonlanmamış, nötr, bazik, ve asidik çözeltide 90 dk. ozonlanmış numunelerdir.

Sonuç: FTIR analizi sonucunda elde edilen sonuçlarda ozonlama sonrası naylon liflerinde hiçbir değişimin meydana gelmediği görülmektedir.

3.2.4. Poliester numunelerin FTIR analiz sonuçları

Poliester numunelerin FTIR analizi sonucunda elde edilen spektraları aşağıdadır. Analizde kullanılan numuneler ozonlamadan sonra beyazlık- sarılık indekslerinde belirgin değişimler meydana gelen, uygulama süresi- ozon etkisi ve pH -ozon etkisi ilişkisini açıklayabilecek numuneler içinden seçilmiştir. Buna göre seçilen numuneler; ozonlanmamış, pH 4’de 60 ve 90 dk. ozonlanmış numunelerdir.



Grifik 3.59 Ozonla muamele edilmemiş ve pH 4' de 60 ve 90 dk. ozonla muamele edilmiş poliester numunelerin FTIR analiz sonuçları



Grafik 3.60 Ozonla muamele edilmemiş ve pH4'de 90 dk. ozonla muamele edilmiş poliester numunelerin karşılaştırılması
FTIR analiz sonuçları.

(X eksen: absorban; Y eksen: dalga numarası, cm^{-1})

Sonuç: Çizelge 3.13'e göre $719,33 \text{ cm}^{-1}$ den $725,12 \text{ cm}^{-1}$ e kayma C-C iskeletinde titreşimle ilişkilendirilmiştir. Buna göre Grafik 3.59 ve 3.60' da görülen $1715 -1745 \text{ cm}^{-1}$ dalga numarası arasındaki bantlar C=O titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. Grafik 3.60' da ozonlanan poliester numunelerin FTIR analiz sonuçlarına göre $1714,44 \text{ cm}^{-1}$ deki bant 1722 cm^{-1} 'e kayma görülmektedir. Bu ozon muamelesinin poliesterdeki ester gruplarında bulunan C ve O arasındaki çift bağları etkilediği anlamını taşımaktadır. Grafik 3.60'daki spektrada $1249,74 \text{ cm}^{-1}$ 'den $1253,52 \text{ cm}^{-1}$ ye kayan bant ise $1180- 1345 \text{ cm}^{-1}$ dalga numaraları arası CH_2 deformasyonu ile ilişkilendirildiği için poliesterde meydana gelen deformasyon olarak açıklanabilmektedir.

3.3. Boyama sonuçları

FTIR analizi yapılan numuneler, ozonun boyanabilirlik üzerinde etkisini anlayabilmek amacıyla liflere uygun boyarmadde ve boyama yöntemleri ile boyanmıştır. Sonuçlar spekrofotometre ile ölçülen K/S ve ΔE değerleri ile yorumlanmıştır.

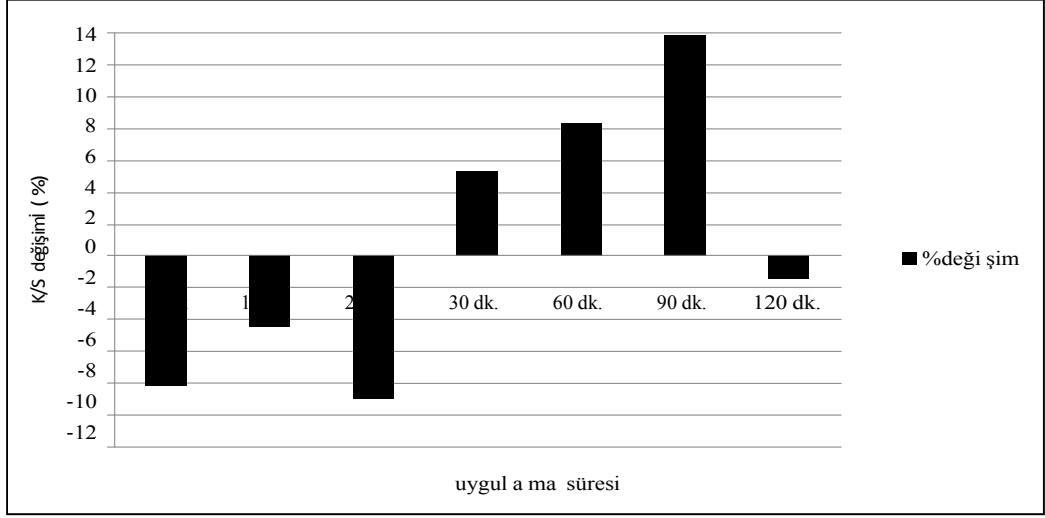
3.3.1. Pamuk numunelerin boyama sonuçları

Ozonlandıktan sonra boyanan numunelerin renk değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

	süre	0	5 dk	10dk.	20 dk.	30dk.	60dk.	90 dk.	120dk.
R	ort	1,70	1,66	1,68	1,63	1,72	1,74	1,76	1,69
	Std. sapma		0,01	0,03	0,05	0,02	0,01	0,02	0,06
K/S	K/S	0,144	0,132	0,138	0,121	0,152	0,156	0,164	0,142
	%değişim		-8,222	-4,509	-16,242	5,332	8,412	13,859	-1,509
L*	ort	35,52	36,08	35,93	33,37	36,34	36,40	36,95	36,23
	Std. sapma		0,05	0,25	2,16	0,28	0,60	0,04	0,66
a*	ort	57,84	58,78	58,89	58,43	59,02	59,31	59,76	59,13
	Std. sapma		0,7	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,7
b*	ort	13,33	13,73	13,39	14,49	12,68	12,79	12,40	13,10
	Std. sapma		0,4	0,3	0,9	0,3	0,1	0,4	0,4
ΔE			1,16	1,12	2,52	1,58	1,80	2,57	1,49

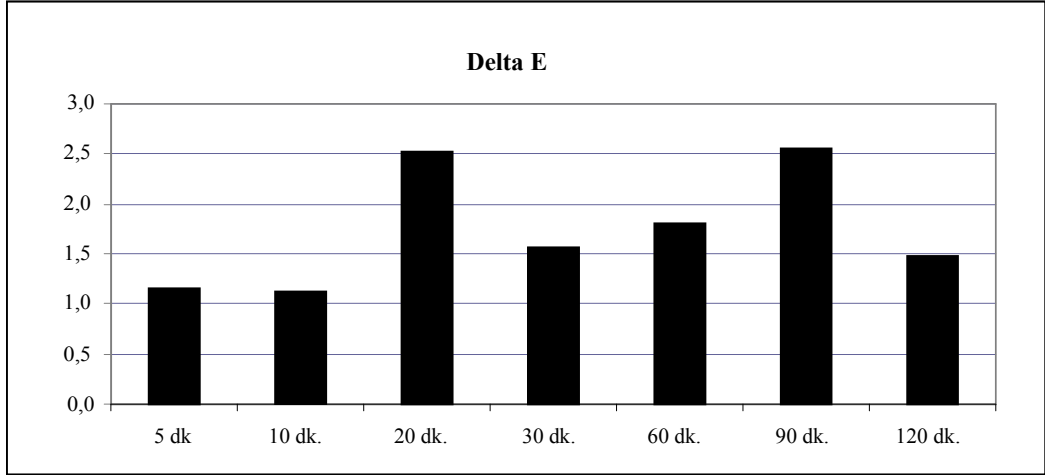
Çizelge 3.14 pH 7' de ozonlanan pamuk numunelerin boyama sonrası renk değerleri

Bu sonuçlardan elde edilen grafikler aşağıdadır.



Grafik 3.61 Ozonlandıktan sonra boyanan pamuk numunelerin K/S değışim değeri

Ozonlama sonrası pozitif yöndeki en yüksek K/S değeri değışimi 90 dk ozonlanan numunelerde elde edilmiştir.



Grafik 3.62 Ozonlandıktan sonra boyanan pamuk numunelerin Delta E değeri

Sonuç: Grafik 3.61' de 30 dk ve üstü sürelerde ozonlanan numunelerin K/S değışimi artan bir eğri izlediği görülmektedir ancak, 90 dk'yı aşan uygulama sonrası beyazlık indekslerinin düştüğü gibi K/S ve ΔE değeri de düşmüştür.

3.3.2. Yün numunelerin boyama sonuçları

Ozonlandıktan sonra boyanan numunelerin K/S değerleri aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

	süre	0	20	30	40	60
	pH 4					
R	Ort	1,55	1,61	1,65	1,63	1,69
	Std. sapma		0,01	0,03	0,06	0,04
K/S	K/S	0,10	0,12	0,13	0,12	0,14
	%değ.		19,47	31,31	23,70	44,35
L*	Ort.	23,10	23,65	23,54	23,98	23,61
	Std. sapama		0,40	0,51	0,78	0,47
a*	Ort		3,28	3,27	2,90	2,93
	Std. sapama		0,55	0,78	0,34	0,36
b*	Ort.	—32,53	—31,89	—31,81	—31,80	—31,66
	Std. sapama		0,47	0,84	0,71	0,45
ΔE			1,13	0,85	1,24	2,46

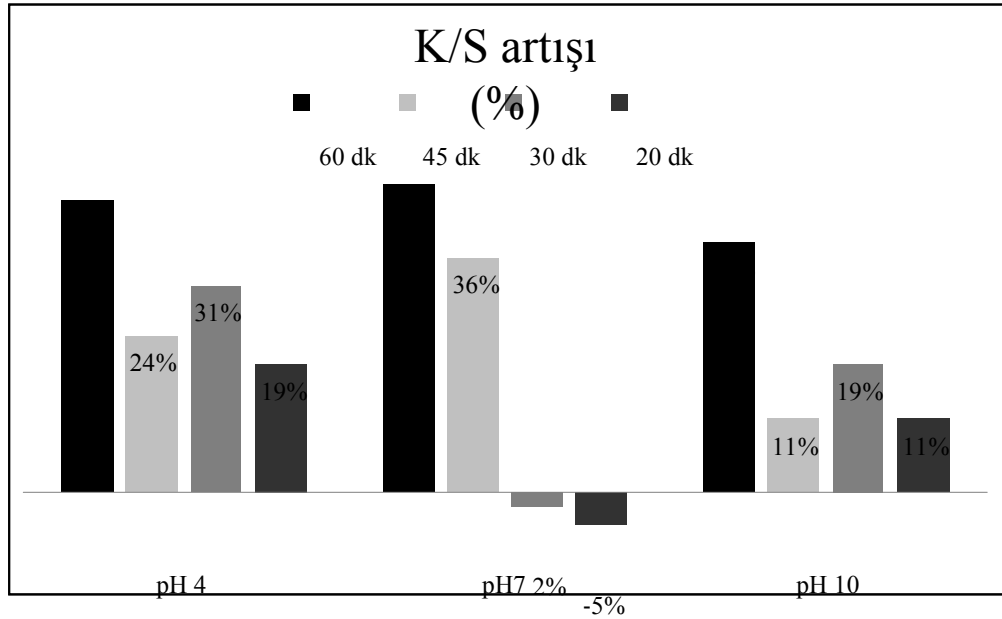
Çizelge 3.15 pH 4' de ozonlanan yün numunelerin boyama sonrası renk değerleri

	süre	0	20	30	40	60
	pH 7					
R	Ort	1,55	1,53	1,54	1,66	1,70
	Std sapma		0,13	0,06	0,04	0,06
K/S	K/S	0,10	0,09	0,10	0,13	0,14
	%değ.		—4,95	—1,99	35,55	46,57
L*	Ort.	23,10	23,98	23,48	21,51	21,24
	std		0,47	1,16	1,80	0,86
a*	Ort.	4,03	3,21	3,38	4,85	5,17
	std		0,33	0,74	1,27	0,95
b*	Prt.	—32,53	—31,87	—31,53	—31,58	—31,22
	std		0,16	0,35	0,07	0,32
ΔE			1,37	1,25	2,02	2,55

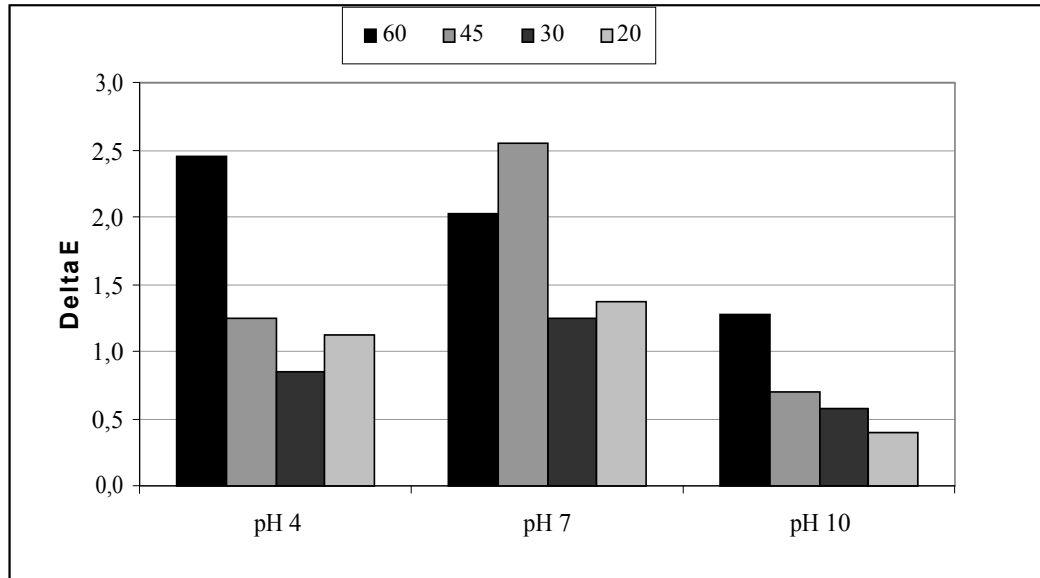
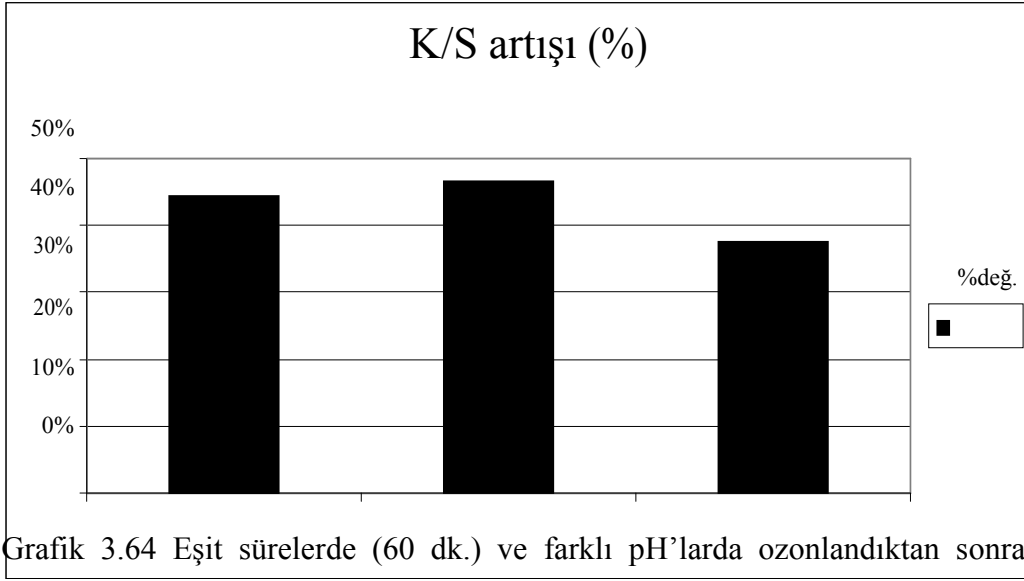
Çizelge 3.16 pH 7' de ozonlanan yün numunelerin boyama sonrası renk değerleri

	süre	0	20	30	40	60
R	pH 10					
	Ort.	1,55	1,59	1,61	1,59	1,67
	Std.Sapma		0,08	0,08	0,02	0,04
K/S	K/S	0,10	0,11	0,12	0,11	0,13
	%değ.		11,15	19,47	11,15	37,73
L*	Ort.	23,10	23,26	23,03	23,72	24,05
	Std.Sapma		1,33	0,58	1,25	0,13
a*	Ort.	4,03	3,86	3,88	3,85	3,19
	Std.Sapma		0,89	0,24	0,27	0,20
b*	Ort.	—32,53	—32,20	—31,98	—32,26	—32,45
	Std.Sapma		0,49	0,54	0,31	0,21
ΔE			0,40	0,58	0,70	1,27

Çizelge 3.17 pH 10’da ozonlanan yün numunelerin boyama sonrası renk değerleri



Grafik 3.63 Ozonlandıktan sonra boyanan yün numunelerin süre - K/S değişim (%) - pH ilişkisi

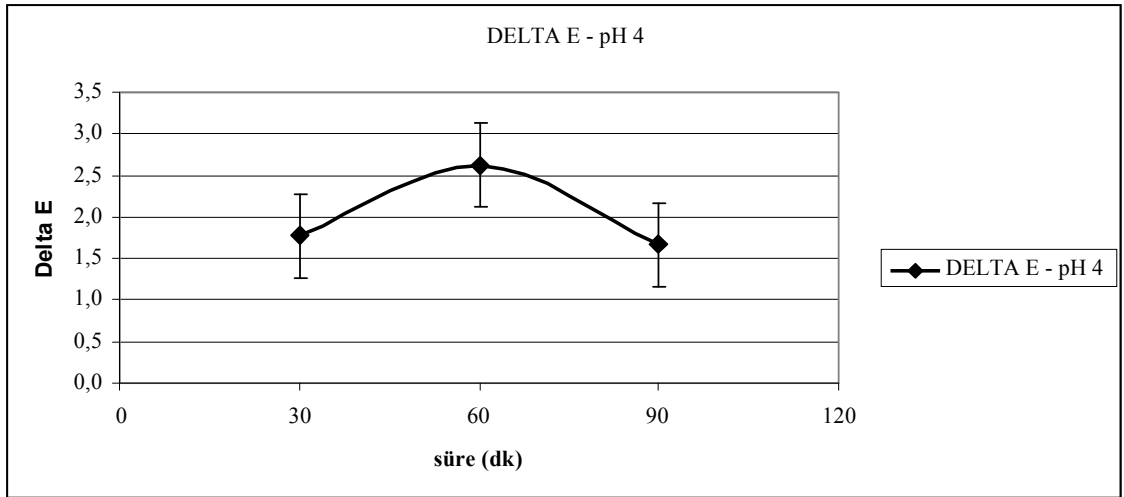


Sonuç: Uygulama süresi arttıkça K/S artış yüzdesi yani boyanma verimi artmıştır. En yüksek K/S değeri pH 7' de 60 dk. ozonlanan yün numunelerde elde edilmiştir.

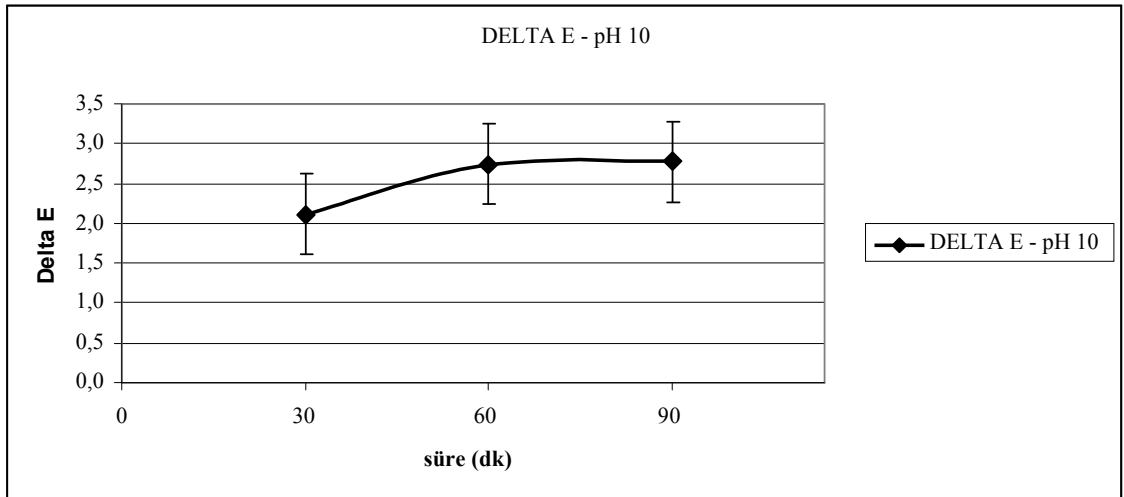
3.3.3. Naylon numunelerin boyama sonuçları

Süre (dk)	0	pH 10- 30dk	pH 10- 60dk	pH 10- 90dk	pH 4- 30dk	pH 4- 60dk	pH 4- 90dk
L	66,624	68,373	65,930	64,486	65,230	64,934	66,229
a*	40,108	35,008	42,384	42,388	41,546	42,406	41,224
b*	-6,204	-7,104	-4,900	-5,098	-5,246	-5,136	-5,102
ΔE	2,543	2,119	2,744	2,774	1,772	2,626	1,668

Çizelge 3.18 pH 10 ve pH 4’ de ozonlanan naylon numunelerin boyama sonrası renk değerleri



Grafik 3.66 pH 4’ de ozonlandıktan sonra boyanan naylon numunelerin Delta E değerleri



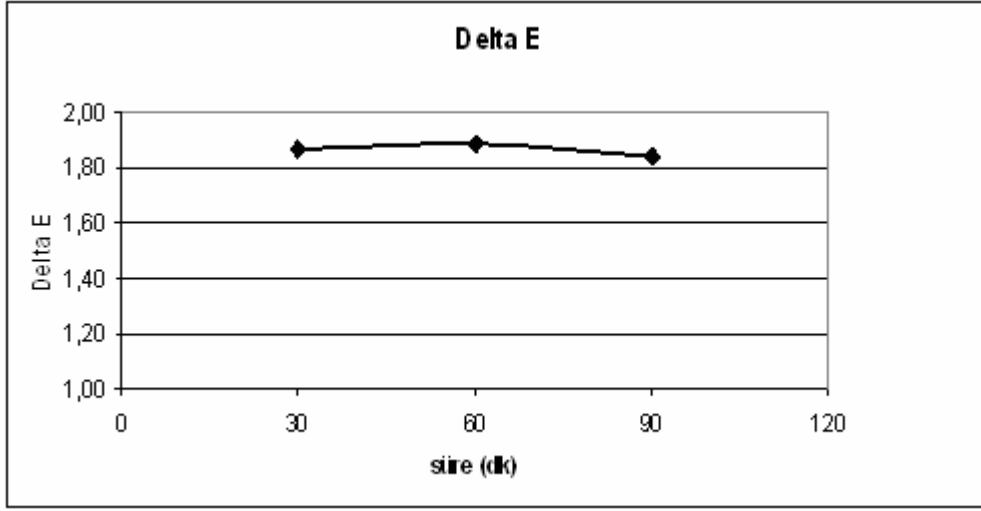
Grafik 3.67 pH 10' da ozonlandıktan sonra boyanan naylon numunelerin Delta E değerleri

Sonuç: Grafiklerde küçük artışlar görülse de verimli bir sonuç elde edilememiştir. Naylon numunelerin boyanabilme veriminde ozonlamanın yol açtığı bir iyileşme olmadığı görülmektedir.

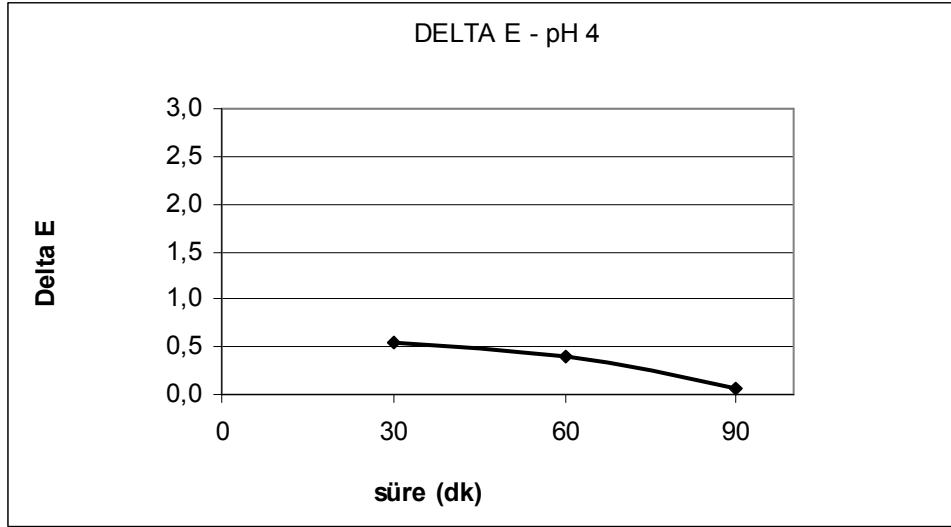
3.3.4. Poliester numunelerin boyama sonuçları

Süre (dk)	0	pH10-30dk	pH10-60dk	pH10-90dk	pH4-30dk	pH4-60dk	pH4-90dk
L	66,624	68,373	65,930	64,486	65,230	64,934	66,229
a*	40,108	35,008	42,384	42,388	41,546	42,406	41,224
b*	-6,204	-7,104	-4,900	-5,098	-5,246	-5,136	-5,102
ΔE	2,543	2,119	2,744	2,774	1,772	2,626	1,668

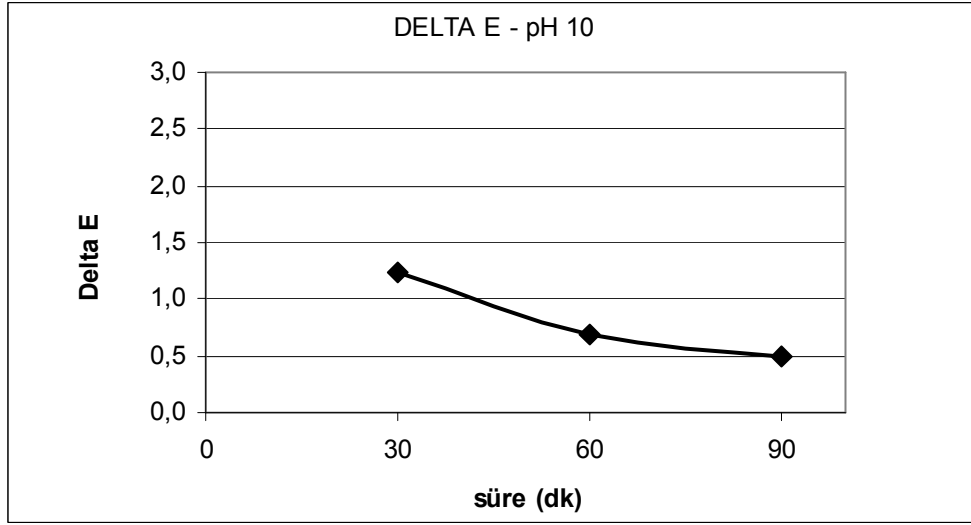
Çizelge 3.19 Ozonlanan poliester numunelerin boyama sonrası renk değerleri



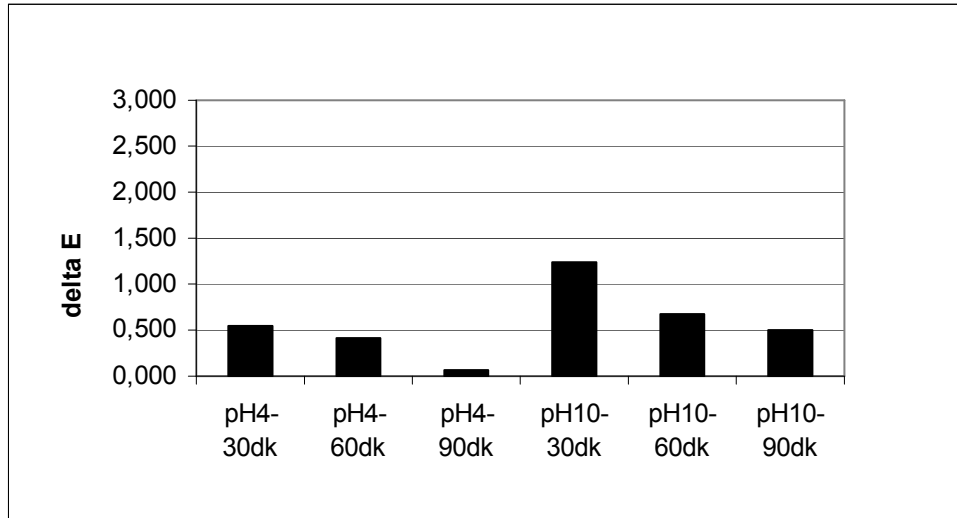
Grafik 3.68 pH 7' de ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin Delta E değerleri



Grafik 3.69 pH 4'de ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin Delta E değerleri



Grafik 3.70 pH 10'da ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin Delta E değerleri



Grafik 3.71 Ozonlandıktan sonra boyanan poliester numunelerin pH - zaman ilişkisine göre Delta E değerleri

Sonuç: Elde edilen Delta E değerlerinin oldukça küçük olması, ozonlamanın poliester liflerinin boyanabilme özelliğini etkilemediğini göstermektedir. FTIR analizine göre ozon muamelesi ile kumaş yüzeyinde aşınma meydana geldiği düşünülen poliester numunelerin boyanabilme veriminde bir değişim olmadığı görülmektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Pamuk Liflerine Ozonun Etkisi

Tüm çalışma göz önüne alındığında en verimli beyazlık sonuçları pamuk kumaşlara ozon uygulaması ile elde edilmiştir.

Perincek ve ark. (2007) pamuk numuneleri nötr ortamda ozonlamanın daha ekonomik ve kolay olacağını belirtmiştir. Bu çalışmada da ozonlama işlemi sadece nötr ortamda gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonunda muamele süresinin artmasıyla sarılık indeksi azalan, beyazlık indeksi artan bir eğri izlemiştir. En düşük sarılık ve en yüksek beyazlık indeksi 90 dk çalışma sonucu elde edilmiştir.

Muamele süresinin artmasıyla pamuk numunelerin beyazlık indeksleri oldukça yükselmiştir. En yüksek beyazlık indeksi 90 dk'lık çalışmalarda elde edilmiştir. 90 dk ozonlama sonrası beyazlık indeksi ozonlanmamış numunenin beyazlık indeksinde göre % 40 artış göstermiştir.

Ozonlanmış numunelerin FTIR analizinden elde edilen spektrallarda görülen O-H deformasyonu ve kuvvetli C=O gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiş kaymalar ozonun pamuk liflerinde modifikasyona yol açtığını göstermektedir.

Ozonlama sonrası pozitif yöndeki en yüksek K/S değerleri değişimi beyazlık indeksi 77,703 ve beyazlık indeksindeki artma %40 olan 90 dk ozonlanmış numunelerden elde edilmiştir. Prabakaran ve Rao*(2001) da numunelerin boyama sonrası renk farklılıkları karşılaştırıldığında beyazlık indeksi 84'den küçük numunelerde gözle görülür biçimde algılanabilen bir renk farkı görmemişlerdir. Bu çalışmanın sonunda da K/S değerinde en fazla %14 lük bir artış elde edilebilmiştir.

4.2 Yün Liflerine Ozonun Etkisi

Çalışma sonucunda üç farklı pH değerinde de beyazlık indekslerinin arttığı görülmektedir. En verimli sonuçlar pH 4'de 45 dk çalışma sonucu elde edilmiştir. Perinçek ve ark.(2008) pH' ın beyazlık indeksine etkisini bulmak için 5dk, pH 2'den pH 12' ye kadar değişen pH larda yün numuneleri ozonlanmış ve asidik ortamda ozonlama ile en yüksek beyazlık indeksini elde etmiştir. Bu çalışmada da pH düştükçe elde edilen beyazlık indeksi yükselmiştir.

Yün lifleri için pH 4'de 45 dk muamele sonrası sarılık indeksinin en düşük olduğu, azalmanın %14'e kadar ulaştığı, pH 4'de 45 dk'yı aşan sürelerde bu düşüşün küçülmeye başladığı görülmektedir. Micheal ve El-Zaher'de (2003), çalışmalarında uygulama süresinin artmasıyla sarılık indekslerinin arttığını belirtmişlerdir.

Ozonla muamele sonucu parlaklık indeksinde az bir artış görülmektedir. Bu yüzeydeki pullarda bir miktar aşınma olabileceği anlamına gelmektedir.

FTIR analizlerinden asidik ortamda ozon muamelesinin daha etkili olduğu, Grafik 3.53 ve 3.54' de görülen spektrum kaymasından anlaşılmakta, deformasyonun pH 4' de daha fazla gerçekleştiği görülmektedir. Ozonlama süresi ile yün lifleri üzerinde meydana gelen değişimin arttığı anlaşılmaktadır. Bunlar beyazlık ve sarılık indeksleri ile örtüşen sonuçlardır. Yün numunelere yapılan FTIR analiz sonuçları Perinçek ve ark. (2008) çalışması ile uyumludur.

Çalışma sonucunda uygulama süresi arttıkça K/S artış yüzdesinin yani boyanma veriminin arttığı belirlenmiştir. Boyama veriminin artması, yüzey gözenekliliğinin artmasından kaynaklanan geçirgenlik ve ıslanabilme özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. K/S değerlerinin artmasına rağmen ΔE değerlerinin istenilen seviyeye ulaşmaması, kullanılan boyarmaddenin çalışma için en uygun boyarmadde olmayabileceğini düşündürmüştür. Çünkü, Micheal ve El-Zaher (2003), çalışmalarında direkt ve reaktif boyarmaddeler kullanmış, her iki boyama sonucunda da K/S değerlerinin yükseldiğini ancak, reaktif boyarmadde ile boyama sonunda ΔE ' nin 4.46' yı geçemediğini görmüştür.

Genel olarak en iyi sonuçlar pH 4'de ozonlama sonrası boyamada elde edilmiştir.

Sonuç olarak, ozonlama süresinin artması ile yün liflerinin beyazlık indeksi ve boyanabilme özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir.

4.3. Naylon Liflerine Ozonun Etkisi

Tüm çalışmalarda sarılık indekslerinin arttığı belirlenmiştir. Sarılık indeksi sonuçları açısından en uygun çalışmanın nötr ortamda çalışma olduğu ve ozonlama süresi 45 dk' yı aştığında naylon numunelerde sararmanın meydana geldiği gözlenmiştir.

FTIR analiz sonuçlarına göre de çalışma sonrası kumaş yüzeyinde bir değişim gözlenmemiştir.

Ozonlanan naylon numunelerin boyanmasından sonra elde edilen ΔE değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Lee ve ark. (2006)' na göre de ozonlama sonrası naylon 6 örneklerinin boya alımında bir değişim olmamaktadır.

4.4. Poliester Liflerine Ozonun Etkisi

Ozonla muamele sonucu poliesterin beyazlık, sarılık ve parlaklık indekslerinde kayda değer bir değişim belirlenmemiştir.

FTIR sonuçlarında görülen C-C iskelet titreşimleri ve ester gruplarında meydana gelen C=O titreşim gerilmeleri ile ilişkilendirilen kaymalar da bu fikri doğrulamaktadır.

Ozonlanan numunelerin boyanmasından sonra elde edilen ΔE değerlerinde ozonlama süresinin artmasıyla göze çarpan bir düşüş belirlenmiştir. Bu durumda ozon uygulamasının poliester kumaşların boyanabilme özelliklerine olumsuz bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

4.5 Sonuç

Pamuk liflerinde ozonla muamele sonrası beyazlık indeksinde önemli artış meydana gelmiştir. Bunun yanında boyanabilme özellikleri de iyileşmiştir.

Yün liflerinde ise beyazlık indekslerinin çok fazla değişmediği, buna karşın boyanabilme özelliğinin iyileştiği görülmüştür. Gelecekte ozonla muamele edilmiş yün lifleri için en uygun boyarmaddeyi bulma konusunda bir çalışma yapılabileceği düşünülmektedir.

Ozonlama sonrası naylon liflerinde sararma görülmüş, bunun dışında ozonun herhangi bir etkisi bulunamamıştır. Ozon çalışmalarının naylon lifi için uygun olmadığı düşünülmektedir.

Poliester liflerinin ozonlama sonrası beyazlık- sarılık- parlaklık indeksleri ve ΔE değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır ancak, FTIR sonuçlarına göre ozonun poliesterde aşınma meydana getirdiği belirlenmiştir. Bunun yanında poliester kumaşlarda boyama sonrası tutumda iyileşme, yumuşama gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

AKBAL F., N.BALKAYA, 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun

AKGÜN M., 2004. Bazı Dokuma Kumaşlarda Yapısal Parametrelerle Yüzey Aşınması Sonucunda Ortaya Çıkan Renk Değişimi Arasındaki İlişkinin Araştırılması; Yüksek Lisans Tezi; 47- 55. Bursa

ANIŞ. P., H. A. EREN, 2003. Poliester/Pamuk Karışımlarının Boyanması: Uygulamalar Ve Yeni Yaklaşımlar. U.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 8, Sayı 1.

BAILEY P. 1978–1982. Ozonation In Organic Chemistry Editorial Advisor, Walter Trahanovsky. New York: Academic Pres.

BECERİR B., 2006. Boyama Teknolojisi Ders Notları. Uludağ Üniversitesi, Bursa.

BOZOK N., 2005. Vinilsülfon Ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi Ve Metal Kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Adana

BRADLEY R.H. I.L CLACKSON. and D.E. SYKES, 1993. UV Ozone Modification Of Wool Fibre Surfaces, Institute Of Surface Science And Technology, University Of Technology, Loughborough, UK

CLARK M., 2005. Improved Dye Practices In The Textile Sector, Reactive Dyes, Department Of Colour Chemistry University Of Leeds, UK

DEMİR. A., 2008. Fiber Formation Ders Notları. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

EREN H., P. ANIŞ ., 2006. Tekstil Boyama Atık Sularının Ozonlama İle Renk Giderimi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11, Sayı 1,

HEARLE, J.W.S, MORTONW. E, 1993. Physical Properties of Textile Fibres The Textile Institute.

IKEMIZU, K.; ORITA, M.; SAGIIKE, M.; MOROOKA, S.; KATO, Y. 1987(A). Ozonation Of Organic Refractory Compounds In Water In Combination With UV Radiation. J. Chem. Eng. Jpn. 20, 369.

IKEMIZU, K.; MOROOKA, S.; KATO, Y. 1987-(B). Decomposition Rate Of Ozone In Water With Ultraviolet Radiation. J. Chem. Eng. Jpn.

JOHNSON VE RUSSELL, 2009. Advances in wool technology edited by N.A.G. and I.M.;Cambridge, England : Woodhead Publishing in association with the Textile Institute

KANIK M., 1988. Pamuklu Mamüllerin Reaktif Boyarmaddeler İle Boyanmasında Kullanılan Yarı Kontinü Boyama Yöntemlerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

KARMAKAR, S. R,1999. Chemical Technology İn The Pre-Treatment Processes Of Textiles [Electronic Resource] Elsevier. Amsterdam ; New York

LEE ve ark. 2006. Chemical Modification of Nylon 6 and Poliester Fabrics by Ozone-Gas Treatment. (www.interscience.wiley.com), 2010

LEONARDO M., D.SILVA, 2006. Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes, Journal of Applied Electrochemistry, Springer, Netherlands.

LEWIN M., P.ELI M. 1998 Handbook Of Fiber Chemistry [Electronic Resource], New York

LI ve GODDARD, 2002. Nylon 6 Crystal Structures, Folds, and Lamellae from Theory, *Macromolecules*,; 35: 8440-8455

LI, Y. WU, H. SATO, L. KONG, C. ZHANG, K. HUANG, D. TAO, J. CHEN, X. LIU, Y. ZHAO, Y. XU, J. WU, Y., 2009. A New Facile Method for Preparation of Nylon-6 with High Crystallinity and Special Morphology, *Macromolecules*; 42: 1175-1179

MCGRATH, W. D.; NORRISH, 1960. Studies Of The Reactions Of Excited Oxygen Atoms And Molecules Produced In The Flash Photolysis Of Ozone. *Proc. R. Soc. A*, 254, 317.

MICHEAL M., N. EL-ZAHER, 2003. Efficiency Of Ultraviolet/Ozone Treatments In The Improvement Of The Dyeability And Light Fastness Of Wool, National Institute For Standards, Egypt

M PRABAHARAN, R. CHANDRAN, N. KUMAR, V. RAO, 2000. A Study On The Advanced Oxidation Of A Cotton Fabric By Ozone, Dept Of Textile Technology, Anna University, India

M PRABAHARAN AND V. RAO, 2001. Study On Ozone Bleaching Of Cotton Fabric—Process Optimisation, Dyeing And Finishing Properties, Department Of Textile Technology, Anna University, India

M. LEE ve Ark, 2006. Chemical Modification Of Nylon 6 And Polyester Fabrics By Ozone-Gas Treatment, Aichi Industrial Technology Institute, Japan

M. SUN LEE ve Ark. , 2007. Ozone-Gas Treatment Of Cationic Dyeable Polyester And Poly(Butylene Terephthalate) Fiber

N.A.G. and RUSSELL, 2009. *Advances In Wool Technology* Edited By Johnson. Woodhead Publishing In Association With The Textile Institute Cambridge, England.

NUNN D.M. , 1979. The Dyeing Of Synthetic-Polymer And Acetate Fibres, Dyers Company. Publications Trust, Yorkshire-England.

ÖZCAN Yıldız, 1978. Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği ,İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

PARK J., J.SHORE, 1999. Dye And Fiber Discoveries Of The Twentieth Century; Coloration Technology, Blackwell Publishing, Volume 115, Number 10, Pp. 298-305(8)

PAUL , FORNES, 2003. Crystallization Behavior of Nylon Nanocomposites, Polymer, 44: 3945-3961

PELEG, M. The Chemistry Of Ozone In The Treatment Of Water. Water Res. 1976.

PERINCEK S. Ve Ark. , 2008. Ozone Treatment Of Angora Rabbit Fiber, Department Of Textile Engineering, Ege University, Izmir, Turkey

PERINCEK S. ve Ark.. 2007. An Investigation In The Use Of Ozone Gas In The Bleaching Of Cotton Fabrics, Ozone: Science And Engineering, 29: 325–333 Department Of Textile Engineering, Ege University, Izmir, Turkey.

PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. New Developments In The Ozone/UV Process. Proceedings Of The 6th Ozone World Congress, Washington,DC, 1983.

RAKOVSKY S., Z. COMMACK, 1998. Kinetics And Mechanism Of Ozone Reactions With Organic And Polymeric Compounds In Liquid Phase, Nova Science Publishers, N.Y.

SCHLACK, P., German Patent 748,253 (1938), U.S. Patent 2,241,321 (1941).

SEVENTEKIN Necdet,2004. Tekstil kimyası dersi notları. Uşak Üniversitesi

SIMPSON W.S. And Crawshaw G.H.; Boca Raton, 2002. Wool : Science And Technology Edited By Calif. CRC Press , Cambridge, England

STUCKI Ve Ark. Stucki, 1987. Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötzt, R.; *J. Appl. Electrochem*, 17, 773.

STUCKI, S. 1985; Theis, G.; Kötzt, R.; Devantay, H.; Christen, H. J.; *J. Electrochem.Soc.*, 132, 367.

SULLIVAN, D. E.; ROTH, J. A. 1980. Kinetics Of Ozone Self-Decomposition In Aqueous Solution. *Aiche Symp. Ser.Swater*, 76, 197.

TARAKÇIOĞLU. Işık, 1978- 1980. *Tekstil Kimyası Ders Notları*, Ege Üniversitesi, İzmir.

TEKER M., H. KARACA, 2005. Poliester Elyafının Etilen Glikollü Ortamda Dispers Boyarmaddeler İle Boyanması. *Saü Fbe Dergisi*, 9. Cilt,Sayı 1.

TOMIYASO, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. 1985. Kinetics And Mechanisms Of Ozone Decomposition İn Basic Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, 24, 2962.

UĞUR. S.SULE, 2007. Dispers Boyarmadde İle Poliester Liflerinin Boyanma Mekanizması. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*

W. E. MORTON, J. W. S. HEARLE, 1993. *Physical Properties of Textile Fibers*. The Textile Institute, Manchester, UK

YAMAN N, 2008. Atmosferik Plazma Kullanılarak Sentetik Liflerin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Çalışma. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi, İzmir.

ZOLLINGER H. 1956. The Dye And Substrat: The Role Of HidropH obic Bonding İn Dyeing Process, *J. Soc. Dyers And Colourist*, 81,345–350

<http://www.chemindustry.com/apps/chemicals> Erişim tarihi: 5.3.2010 Konu: Boyarmaddeler.

<http://www.science-and-fun.de/tools/>, Erişim tarihi: 20.4.2010. Konu: FTIR analizi

http://en.wikipedia.org/wiki/napH_thol_yellow_s, Erişim tarihi: 9.2.2010. Konu: Naftol yellow boyarmaddesi

<http://www.sei.se/asia/dyenetwerk/>, Erişim tarihi: 9.2.2010. Konu: Tekstil boyarmaddeleri

<http://www4.ncsu.edu/~hubbe/miniency/slide23.gif>, Erişim tarihi: 2010 Konu: FTIR analizi

<http://kadirbolukbasi.wordpress.com/p-a-m-u-k/2010> Erişim tarihi: 23.4.2010. Konu: Pamuk lifleri

http://www.hunterlab.com/appnotes/an01_97b.pdf, Erişim tarihi: 8.6.2010. Konu: Renk ölçüm değerleri

www.tekstilteknik.com, Erişim tarihi: 10.10.2009. Konu: Ozon kullanımı
www.tekstilbilgi.net, Erişim tarihi: 10.10.2009. Konu: Ozon kullanımı

www.sciencedirect.com, Erişim tarihi: 2009. Konu: Tekstilde ozon uygulamaları

www.scientific.thomson.com, Erişim tarihi: 8.10.2009. Konu: Tekstilde oksidasyon

www.turkolor.net, Erişim tarihi: 16.9.2009. Konu: Tekstil liflerinin boyanması

www.trj.sage.pub.com, Erişim tarihi: 3.4.2009. Konu: Tekstilde ozon kullanımı

www.teknolojik_araştırmalar.net, Erişim tarihi: 4.11.2009. Konu: Tekstilde ozon kullanımı

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Aydın'da doğdu. İlk ve Ortaöğrenimini Aydın'da tamamladı.

2007'de Uşak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümünden mezun oldu.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca derslerde ve tez çalışmam sırasında yardımlarından dolayı değerli danışmam hocam Prof. Dr. Pervin Anış' e teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca bana maddi manevi destek veren aileme ve tez çalışmam sırasında yardımlarından dolayı eşim Alper Gürarlan' a ve arkadaşım Dilek Öztürk'e teşekkür ederim.