

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra KAYA

**DOĞAL VE SENTETİK ELYAFLARIN SÜPERKRİTİK
KARBONDİOKSİT ORTAMINDA BOYANMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL VE SENTETİK ELYAFLARIN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT
ORTAMINDA BOYANMASI**

Kübra KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../.....Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009YL047**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL VE SENTETİK ELYAFLARIN SÜPERKRİTİK
KARBONDİOKSİT ORTAMINDA BOYANMASI**

Kübra KAYA

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Yıl: 2011 Sayfa:74
Jüri : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Prof. Dr. Ramazan ESEN

Çalışma kapsamında, ticari olarak yaygın kullanılan elyaf türlerinin süperkritik karbondioksit ortamında boyanabilirliği araştırılmış ve scCO₂ yöntemi ile geleneksel boyama yönteminin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmıştır. ScCO₂ çözücü ve su içerisinde çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler mordanlanmış yün elyafının doğal boyarmaddelerle ve florlu grup içeren shiff-bazı ligandı olan bir boyarmaddeyle, çoklu elyaf cinsi içeren kumaşın dispers boyalarla boyanmasını kapsamaktadır. Süperkritik karbondioksit boyama çalışmalarında scCO₂'in koşulları basınç 2000-2500 psi ve sıcaklık 80-100°C'dir. ScCO₂ içerisinde hidrofilik boyarmaddelerin çözünmemesi problemi nedeniyle bu probleme yeni bir çözüm önerisi olan mikroemülsiyon tekniği yardımıyla doğal boyarmaddelerin çözünürlüğü araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tekstil boyama; süperkritik karbondioksit; mikroemülsiyon.

ABSTRACT

MSc THESIS

DYEING OF NATURAL AND SYNTHETIC FIBRES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA

Kübra KAYA

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Year: 2011 Sayfa: 74

Jury : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Prof. Dr. Ramazan ESEN

In this study, colourability to most widely-used types of fibers in media supercritical carbon dioxide was researched, conventional dyeing with dyeing within scCO₂ media was compared advantages and disadvantages. The sorts of experiments were realized within water and scCO₂ media. The experiments consisted of dyeing mordant wool fibers with natural dyestuffs and dyestuff Schiff-base ligand, multifiber with disperse dyestuff. Supercritical carbon dioxide's the conditions were pressure of 2000-2500 psi and temperature of 80-100 °C for dyeing within scCO₂ experiments. Solubility of natural dyestuff by the aid of microemulsion technique which is a solution lead for problem of insoluble hydrophilic dyestuff within scCO₂ media is searched.

Key Words: Textile dyeing; microemulsion; supercritical carbon dioxide.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca bana sonsuz destek veren, en çıkılmaz durumlarım da dâhil olmak üzere engin bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını üzerimden hiç eksik etmeyen danışman hocam ve tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan .Ü. Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Bilgehan Güzel'e, çalıőmamın aşamalarında yönlendirici ve yapıcı katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Osman Serindağ'a, benim için çok değerli olan Türker Karaman'a, yardımlarını esirgemeyen Asım Eđitmen, Sevilay Arıkaner ve Özlem Erdem'e teőekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Geleneksel Boyama Yöntemleri.....	1
1.2. Renklilik ve Boyarmadde.....	2
1.3. Elyaf-Boyarmadde Kimyasal Etkileşimleri.....	4
1.4. Pamuğun Boyanması.....	5
1.4.1. Pamuk Elyafının Kimyasal Yapısı.....	5
1.4.2. Pamuk için Elyaf-Boyarmadde Etkileşimi.....	6
1.4.2.1. Pamuk için Reaktif Boyarmaddeler.....	6
1.4.2.2. Pamuk için Bazik Boyarmaddeler.....	7
1.4.2.3. Pamuk için Direkt Boyarmaddeler.....	7
1.5. Yün Elyafının Boyanması.....	8
1.5.1. Yün Elyafının Kimyasal Yapısı.....	8
1.5.2. Yün için Elyaf-Boyarmadde Etkileşimi.....	9
1.5.2.1. Yün için Asit Boyarmaddeler.....	9
1.5.2.2. Yün için Metal Kompleksleri ve/veya Mordan Boyarmaddeler.....	9
1.6. Polyester Elyafının Boyanması.....	14
1.6.1. Polyester Elyafının Kimyasal Yapısı.....	15
1.6.2. Polyester Elyafının Boyanması.....	16
1.6.2.1. Polyester için Dispers Boyarmaddeler.....	16
1.7. Asetat Elyafının Boyanması.....	18
1.7.1. Asetat Elyafının Kimyasal Yapısı.....	18
1.7.2. Asetat için Elyaf-Boyarmadde Etkileşimi.....	19

1.7.2.1. Asetat için Dispers Boyarmaddeler	19
1.8. Akriklik Elyafının Boyanması.....	20
1.8.1. Akriklik Elyafının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	20
1.8.2. Akriklik Elyafının Bazik Boyarmaddelerle Boyanması	21
1.8.3. Akriklik Elyafının Dispers Boyarmaddelerle Boyanması.....	21
1.9. Naylon Elyafının Boyanması.....	22
1.9.1. Naylon Elyafının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	22
1.9.2. Naylon Elyafının Dispers Boyarmaddelerle Boyanması.....	22
1.9.3. Naylon Elyafının Asit Boyarmaddelerle Boyanması	23
1.10. Tekstilde Alternatif Boyama Yöntemleri.....	23
1.10.1. ScCO ₂ 'in Özellikleri ve Kullanım Alanları	25
1.10.2. Tekstil Boyamacılığında ScCO ₂ Ortamının Avantajları.....	29
1.10.3. ScCO ₂ Ortamında Boyama İşleminin Dezavantajları.....	32
1.10.3.1. Mikroemülsiyon Tekniği.....	33
1.10.3.1.(1). Yüzey Aktif Madde.....	34
1.10.3.1.(2). Misel Oluşumu	35
1.10.3.1.(3). ScCO ₂ -sürekli Mikro Emülsiyonu	36
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39
2.1. ScCO ₂ Ortamında Çözünürlük ve Tekstilde Boyama Çalışmaları	39
2.2. Doğal Boyarmaddelerle Tekstil Elyafının Boyanması Çalışmaları.....	44
3. MATERYAL VE METOD	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.1. Kullanılan Boyarmaddeler	47
3.1.2. Kullanılan Yardımcı Kimyasallar ve Diğer Materyaller	48
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	49
3.2. Metod	50
3.2.1. Yün Elyafının Mordanlanması.....	50
3.2.2. Mordanlanmış Yünün Doğal Boyarmaddelerle Sulu Ortamda Boyanması.....	51
3.2.3. ScCO ₂ içinde Çözünürlüklerinin İncelenmesi	51
3.2.4. ScCO ₂ Çözücü İçerisinde Boyama.....	52

3.2.4.1. Florlu Boyarmadde (L_b) Sentezi, Su ve $ScCO_2$ Çözücü İçinde Yün Elyafının Boyanması	53
3.2.4.2. Yün Elyafının Doğal Boyarmaddelerle $ScCO_2$ Ortamında Boyanması	54
3.2.4.3. $ScCO_2$ Ortamında Çoklu Elyaf Cinsi İçeren Kumaşın Dispers Boyalarla Boyanması.....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1. Doğal Boyarmaddelerin Çözünürlük İncelenmesi.....	55
4.2. $ScCO_2$ Ortamında Mordanlı Yün Elyafının Boyanması.....	55
4.3. L_b Boyarmaddesinin Su ve $ScCO_2$ Ortamında Boyanması.....	56
4.4. Yün Elyafının Doğal Boyarmaddelerle Su ve $ScCO_2$ İçerisinde Boyanması .	56
4.5. Çoklu Elyaf Cinsi İçeren Kumaşın Dispers Boyalarla Boyanması	59
4.6. Boyanmış ipliklerin Yıkama Haslıkları.....	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	73
EKLER.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Yün elyafının elemental analizi	8
Çizelge 1.2. Süper kritik akışkanların özelliklerinin sıvıların ve gazların özellikleri ile karşılaştırılması	26
Çizelge 1.3. Bazı süper kritik akışkanların kritik değerleri ve özellikleri	27
Çizelge 1.4. ScCO ₂ ile boyama işleminin geleneksel yöntemin karşılaştırılması.....	31
Çizelge 3.1. Uygulanan Mordanlama İşlemi İle ilgili Bazı Bilgiler.....	50
Çizelge 3.2. Sulu ortamda doğal Boyamalar ile ilgili temel bilgiler	51
Çizelge 4.1. Sulu Ortamda doğal boyamalar ile ilgili renk bilgileri	55
Çizelge 4.2. Sulu Ortam İçin Yıkama haslığı (lekeleme)	63
Çizelge 4.3. ScCO ₂ ortamı için Boyama Ortamı İçin Yıkama haslığı (lekeleme)	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Selülozun yapısı	6
Şekil 1.2.	Yünün amfoterik özellik göstermesi	8
Şekil 1.3.	Yündeki Kimyasal Bağlar	9
Şekil 1.4	Asit boyalarının yün ile etkileşimi	9
Şekil 1.5.	(a) kovalent bağ (b) koordinat bağı.....	10
Şekil 1.6.	Metal Kompleks Boyarmaddenin elyaf ile etkileşimi.....	11
Şekil 1.7.	Purpurin'in kimyasal yapılar	12
Şekil 1.8.	Alizarinin Cr (III) ile kompleksleşmesi.....	12
Şekil 1.9.	Mordan Boyarmaddeyle yünün sülfon grubuyla etkileşimi	12
Şekil 1.10.	Boyarmadde ile yünün karboksil grubunun etkileşimi	13
Şekil 1.11.	Boyarmadde ile yün arasındaki koordinasyon bağı	13
Şekil 1.12.	Yün boyarmadde arasındaki Van der Waals Bağı.....	12
Şekil 1.13.	Quercetin'in kimyasal yapısı	14
Şekil 1.14.	Juglon'un Kimyasal yapısı	14
Şekil 1.15.	Polyester Elyafının Kimyasal Yapısı	15
Şekil 1.16.	Diazo dispers boyarmaddelerin formülasyonu	17
Şekil 1.17.	Monoazo Boyarmadde Kimyasal Yapısı.....	17
Şekil 1.18.	Antrakınon dispers boyarmaddelerin formülasyonu	18
Şekil 1.19	Selüloz Triasetatın Kimyasal Yapısı	18
Şekil 1.20.	CO ₂ 'nin P,T-diyagramı	25
Şekil 1.21.	Yüzey aktif maddelerin yapısı	34
Şekil 1.22.	Normal Misel Oluşumu	36
Şekil 1.23.	Ters misel yapısı	36
Şekil 1.24.	ScCO ₂ içerisinde ters misel oluşumu	37
Şekil 2.1.	C.I.Disperse Blue 27 ve Disperse Blue 77'nin Kimyasal Yapısı	39
Şekil 2.2.	Boyarmadde ve metal iyonlarının kompleks reaksiyonlarını	40
Şekil 2.3.	Temsili ters misel şeması.....	41
Şekil 2.4.	Surfaktan ve boyarmaddelerin kimyasal yapıları (1-amonyum karboksilat perfloropolieter 2-C.I.Asit Kırmızı 3-C.I.Reaktif Sarı).....	42

Şekil 2.5.	AOT'ın kimyasal yapısı	43
Şekil 2.6.	Metil oranjin kimyasal yapısı	43
Şekil 3.1	Dispers boyarmaddelerin renk kataloğu.....	48
Şekil 3.2.	Di (2-etilhekzil) sülfosüksinik asit sodyum tuzunun kimyasal yapısı.....	49
Şekil 3.3.	Çözünürlük çalışmalarında kullanılan sistemin şematik gösterimi	51
Şekil 3.4.	ScCO ₂ içerisinde boyama reaksiyonların gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi	52
Şekil 3.5.	Florlu(L _b) boyarmadde sentezi	53
Şekil 4.1.	L _b ile boyanmış yün ipliklerinin görüntüleri.....	56
Şekil 4.2.	Rubia ile boyanmış mordanlı yün ipliklerinin görüntüleri.....	57
Şekil 4.3.	Mordanlı yün ipliklerinin rubia ile scCO ₂ ortamında boyanmış görüntüleri	57
Şekil 4.4.	Sulu ortamda ceviz kabuğu ile boyanmış mordanlı yün iplikleri.....	58
Şekil 4.5.	Su, AOT ve FSN-100 yardımcı maddeleri kullanılmış scCO ₂ ortamında ceviz kabuğu ile boyanmış mordanlı yün iplikleri.....	58
Şekil 4.6.	Sn ²⁺ mordanlı ceviz kabuğu ile scCO ₂ çözücü ortamında boyanmış ipliğin görüntüsü	59
Şekil 4.7.	Çoklu elyaf cinsli kumaşın Dispers Red % 300 ile boyama bulguları.....	60
Şekil 4.8.	Çoklu elyaf cinsli kumaşın Dispers Rubin Cb% 150 ile boyanma sonucunda elde edilen görüntü.....	61
Şekil 4.9	Dispers Brown c3g %200 ile çoklu elyafın boyanması sonucu elde edilen görüntü	61
Şekil 4.10	Dispers Blue cvs %300 ile çoklu elyafın boyanması sonucu elde edilen görüntü	62
Şekil 4.11.	Dispers Yellow csg % 200 ile çoklu elyafın boyanması sonucu elde edilen görüntüleri	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

ScCO₂: Süperkritik karbon dioksit

PAN: Poliakrilonitrilin

L_b: Ligand- boyarmadde

P-T diyagramı: Basınç-sıcaklık diyagramı

AOT: Sodyum bis(2-etilhekzil) sülfosüksinat (aerosol optical thickness)

MO: Metil oranj

F-pentanol: 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol

W: su/yüzey aktif madde oranı

1. GİRİŞ

Tekstil sektöründe terbiye işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta olup kullanılan kimyasallarla kirletilen bu suyun atılması sırasında da ciddi sorunlarla karşılaşmaktadır (Fernandez Cid, 2005). Tekstil endüstrisinde kullanılan elyaf, iplik, kumaş veya dokusuz yüzeye uygulanan boya-terbiye işlemlerinde kullanılan kimyasallardaki değişiklikler, atıkların arıtılmasında büyük zorluklar çıkarmaktadır. Kısaca; sulu boya-terbiye işlemleri hiç de çevreci ve ekonomik değildir. Böyl daha çevreci bir boya-terbiye yöntemine ihtiyaç duyulmakta ve araştırmacıları alternatif yöntemler arayışına itmektedir. Daha az kimyasal ve su kullanımı yönünde yapılan çalışmaların temel hedefi çevreyle dost boyama ve terbiye işlemleri geliştirme yönündedir (Van Der Kraan, 2005).

Çevreci yöntemlerin içerisinde susuz boyama yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Süper kritik karbondioksit ile boyama yöntemi ise içlerinde en ümit verici olanlardan biridir. Bu yöntem ile su sarfiyatı ve atık su üretimi ortadan kaldırılabılır. Son 15 yıldır çalışmaların yapıldığı alternatif boyama yöntemlerinden süper kritik karbondioksitin ($scCO_2$) su yerine çözücü olarak kullanıldığı susuz boyama yöntemi kapsamında çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Güzel ve Akgerman, 2000).

Tez kapsamında yapılan çalışmalar $scCO_2$ ortamında boyama işlemi ve bu yöntemin geleneksel yöntemle karşılaştırılmasını kapsamaktadır. Yapılan çalışmalar kimyasal işlemler olup çalışmaların izahı için tekstil elyafının kimyasal yapısı ve boyamanın kimyasal mekanizması önem taşır.

1.1. Geleneksel Boyama Yöntemleri

Boyama işlemleri, esasen tekstil materyaline uygulanan kimyasal süreçlerdir. Başarılı bir kimyasal işlem için renklendirici ve yardımcı kimyasalların yapılarının, tekstil materyalinin kimyasal özelliklerinin ve işlem sırasında meydana gelen kimyasal veya fizikokimyasal mekanizmaların bilinmesi son derece zaruridir. konveksiyonel yöntemlerde bu süreç, yüksek miktardaki suyun çözücü olarak

kullanıldığı bir ortamda gerçekleşmektedir. Boyama sonunda, tekstil materyalinin kg başına 40 ila 300 litre arasında atık su oluşmaktadır.(Rott, 2003) ve bu da, ciddi bir çevresel problemin varlığını gösteren, her yıl toplamda 2 ila 20 milyar metreküp arasında atık suya denk gelmektedir.

Tuz, alkali dipergatör gibi kimyasallar atık suyun oluşumuna katkı sağlamasına rağmen en büyük çevresel problemi yaratan kirleticiler boyarmaddelerdir. Sentetik boyarmaddelerin kimyasal yapıları ışık, su ve birtakım kimyasalların bozundurmasına karşı direnç gösterecek şekilde tasarlanmıştır (Zollinger, 1987). Böylece, su arıtma tesislerindeki işlemler, boyarmadde içerikli atık suyu bozunduramamakta ve sonuçta da temizleyememektedir.

1.2. Renklilik ve Boyarmadde

Renk, cisimlerden yansıtılan, geçirilen veya yayımlanan spektral bileşimi tarafından algılayıcının zihninde oluşturulan görsel etkidir. Bir maddenin renkliliğini açıklamak için bugüne kadar ortaya birçok teori konulmuştur. İçlerinde en bilinenlerinden biri moleküler bağ teorisiidir. Bu teoriye göre madde tarafından ışığın belli dalga boyu soğurular ve konjugasyonu fazla olan organik bileşikler $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri dolayısıyla görünür bölgede (400-750 nm) belirli dalga boylarını soğurur ve insan gözü soğrulan rengi değil tamamlayıcısını algılar. Bu organik bileşiklerin bir kısmı tekstil materyallerini (iplik, kumaş vs.) renklendirmek için kullanılır. Tekstil materyaline renk vermeyi sağlayan genelde boyarmaddeler ve pigmentler olarak iki sınıfta toplanabilir. Boyarmaddeler ve pigmentler.

Boyarmaddeler, suda çözünür ya da aplikasyon boyunca çözünür hale getirilir ve bir veya daha fazla tekstil elyafı için belirli bir sıcaklık koşulu altında ve belirli yardımcıları varlığında afiniteye sahiptirler. Pigmentler suda çözünmezler ve tekstil materyaline eriyik polimerler sayesinde veya binder adı verilen birtakım kimyasallar ile elyafın yüzeyine uygulanabilir (Kumar, 2006).

Tekstil materyali için kullanılan boyarmaddeler, dört temel özelliğe sahip olmalıdır:

- i. Yoğun bir renk

- ii. Ya daimi ya da boyama süresince suda çözünürlük
- iii. Tekstil elyafına afinite veya substantivite (böylece boyarmadde elyaf absorblanır ve alıkonulur. (Boyarmaddenin elyafa reaktivitesi alıkoyulma stabilitesini temin eder).
- iv. Yeterli haslık (tekstil materyalinin üretim işlemleri ve tekstil ürünün kullanımı sırasında maruz kaldığı muamelelere dayanması)

Boyarmaddeler, su kaynaklarını kirleten maddelerin başında gelmektedir. Bu maddelerle kirletilmiş suların arıtılması için öncelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve su kaynaklarının bulunduğu çevresel matrislerle etkileşimlerinin nitelik ve niceliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Genellikle boya olarak adlandırdığımız maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin büyük çoğunluğu sentetiktir. Boyarmaddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur. Ancak organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır (Karapınar Kapdan ve Kargı, 2000). Boyarmadde; bir tekstil materyaline kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan, renk verici maddelerdir. Birlikte muamele edildikleri cisme renklilik kazandırırılar.

Organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlara kromofor denir.

Kromofor gruplarının hepsi çift bağ içerirler;

- N=N- azot grubu;
- N=O- ,nitro grubu;
- N=O, nitroso grubu;
- C=O, karbonil grubu.

Genellikle bu kromofor grupların tek başına sağladığı renkler soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfü gibi

1.dereceden substituentlerin ve antioksokrom denilen karbonil, nitrozo gibi 2.dereceden substituentlerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır, hem de renkli bileşik liflere karşı bir afinite kazanarak boyarmadde niteliği taşır. Oksokrom gruplar, boyarmadde içinde rengi ve boyama özelliklerini etkileyen ve kromofor grubun çevresinde bulunan ikincil gruplardır. Bu grup moleküle elektrolitik çözünme özelliği ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlayan bir gruptur. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz. Boyanın asidik veya bazik olduğunu da belirleyen bu gruplara örnek olarak $-NR_2^+$, $-NH_2^+$, NH^+ , $-OH^-$, $-I^-$, $-Br^-$ ve Cl^- gösterilebilir (Temiz, 1994).

1.3. Elyaf-Boyarmadde Kimyasal Etkileşimleri

Boyarmaddeler, renkli doymamış organik moleküller olarak etkili bir şekilde applike edilebilmesi için, elyafla etkileşiminin olması gerekir (Sarioğlu ve Dean, 1998). Bu etkileşimler,

- Hidrojen bağları
- Van der Waals,
- Elektrostatik bağlar,
- Kovalent bağ (reaktif boyarmaddeler)

Boyarmaddelerin sınıflandırılmasında dikkate alınması gereken husus, boyarmaddenin kromofor ve fonksiyonel gruplarıdır. Fonksiyonel gruplar boyarmaddenin bazen fizikokimyasal olarak bazen de kimyasal etkileşme ile elyafa tutunmasını sağlarken bazen de işlem sırasında eklenen kimyasallarla indirgenerek bazen de metal içerikli boyarmaddelerin metal kompleks oluşturmasıyla elyafa bağlanması sağlanabilmektedir. Boyarmaddenin elyafa fizyasyonunda boyarmaddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile elyafın türü ve kimyasal yapısını ayrı düşünmek mümkün değildir. Bu nedenle neredeyse tüm kimyasal bağlanma çeşitleri boyama sırasında gerçekleşmektedir. Bağlanma çeşitlerini kısaca

tanımlanmakta ve tez çalışmalarına paralel olarak boyarmadde türlerine örnekler verilmektedir.

Kovalent Bağ: İki ametal atomu arasında bağ elektronlarının ortaklaşa kullanılması ile kovalent bağ meydana gelir. Örnek olarak, reaktif boyaların selülozik ve protein elyafa bağlanması verilebilir.

İyonik Bağ: İyonik etkileşme sayesinde bağlanma sağlanır, tuz bağı olarak da bilinir. Yün gibi amfoter özellikteki elyafların anyonik veya katyonik grup oluşturarak boyama yapan boyarmaddelerle etkileşimi bu türe örnek olarak verilebilir.

Koordine Kovalent Bağ: Elektron azlığı bulunan merkezlere, elektron çifti verilmesiyle oluşturulan bağlanmadır. Koordine kovalent bağa örnek olarak mordan boyaların gerek elyafa bağlanırken elyaftaki $-NH_2$ gibi elektron verici grupların ve gerekse boyarmadde molekülündeki metale elektron bağlanması çifti vererek bağlanması verilebilir.

Hidrojen Bağları: Hidrojen atomunun F,N,O gibi elektronegatif atomlarla gerçekleştirdiği etkileşimdir.

Van der Walls Kuvvetleri: Kalıcı ve geçici dipol momentlerden kaynaklanan ve kütleçekimden kaynaklanan etkileşimlerdir (Serindağ, Halefoğlu, 2000).

1.4. Pamuğun Boyanması

Pamuğun boyanmasının anlaşılabilmesi, pamuğun kimyasal yapısının ve boyarmaddelerle kimyasal etkileşiminin bilinmesiyle yakından ilişkilidir.

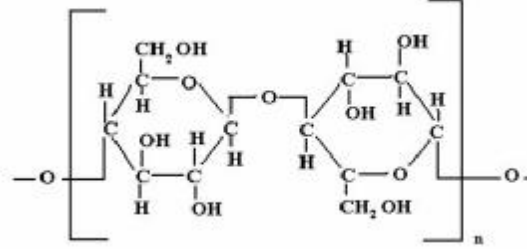
1.4.1. Pamuk Elyafının Kimyasal Yapısı

İşlenmemiş pamuğun yapısının yaklaşık %85,5'ini selüloz organik asitler, anorganik tuzlar ve renkli maddeler içerir.

Boyama teknolojisinin anlaşılması için selülozun yapısının bilinmesi şarttır.

Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülündedir.

Selülozun kimyasal yapı 1926'da Haworth tarafından aydınlatılmıştır. Haworth şekerlerin halkalı yapıda olduğunu, birinci ve beşinci karbonları arasında oksijen bulunduğunu göstermiştir.



Şekil 1.1.Selülozun yapısı (Hegde, Dahiya, Kamath, 2004)

Selüloz içindeki hidrofilik karakterli hidroksil grupları hidrofilik karakterli kimyasallarla etkileşimini sağlamaktadır.

1.4.2.Pamuk için Elyaf- Boyarmadde Kimyasal Etkileşimi

Elyafın bir boyarmadde ile etkileşiminin anlaşılabilmesi için öncelikle boyarmaddelerin sınıfı bilmemiz gerekmektedir. Bu sınıflandırma çözünürlük, kimyasal yapı ya da kullanım yerine göre sınıflandırma yapılabileceği gibi en çok kullanılan boyama özelliklerine göz önüne alınmak suretiyle sınıflandırılma yapılabilir. Bu bölümde pamuğun boyanmasında en çok kullanılan boyarmadde sınıfları açıklanmıştır.

1.4.2.1. Pamuk Elyafı için Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında pamuk elyafının –OH grupları ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69–221 g/mol'dür. Küçük parçacık özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Pamuktaki –OH grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli

kısmına bağlıdır. (Başer ve İnanıcı, 1990).Diazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrokinon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir. Kullanılan bu boyar maddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır (Carliell ve ark., 1995; Phillips, 1996; Swamy,1998).

Azo boyar maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında problem oluşturmaktadır(Yoo ve ark., 2000).

Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında bir reaktif grup, bir köprü grubu ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan gruptan oluşmasıdır.

1.4.2.2.Pamuk Elyafı için Bazik Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşınır. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren pamuk elyafı ile bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.4.2.3.Pamuk Elyafı için Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloza doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.5. Yün Elyafının Boyanması

Yün elyafı boyanmasının izahı için bu bölümde yün elyafının kimyasal yapısı ve elyaf-boyarmadde kimyasal mekanizması anlatılmıştır.

1.5.1. Yün Elyafının Kimyasal Yapısı

Yün tamamen keratin yapısında olan bir proteindir. Diğer proteinler gibi keratinin kimyasal yapısı da karmaşıktır. Çizelge 1.1.de keratinin elemental analizi verilmiştir.

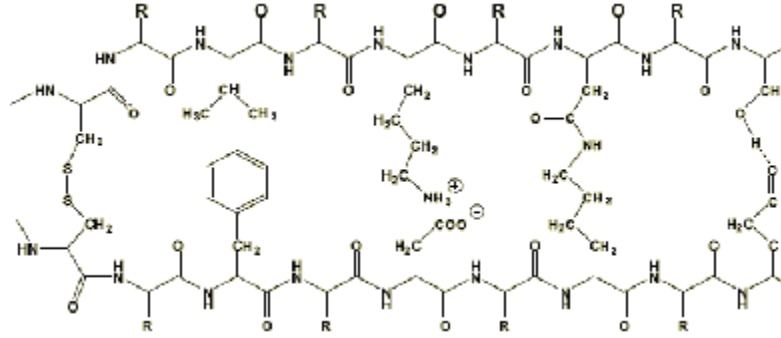
Çizelge 1.1.Yün Elyafının Elemental Analizi

Karbon	50.3-52.5
Hidrojen	6.40-7.3
Azot	16.2-17.7
Oksijen	20.7-25
Kükürt	0.7-5

Keratini diğer proteinlerden, fazla miktarda içerdiği kükürt ile ayırt etmek mümkündür. Keratin zincirindeki proteinin temel yapısı olan amino asitler, birbirine peptid bağları, tuz bağları, sistin bağları, hidrojen köprüleri ile birbirine bağlanır. Keratinin yapısında bulunan amino asit moleküllerinin birbiri ile etkileşmesi sonucu asit amid grupları (-CO-NH-) oluşur.Yani, zıt yüklü amino ve karboksil gruplarının varlığı yünün amfoterik özellik göstermesini sağlar. Bu bağlar, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler ve kimyasal reaktiflerle reaksiyonlarında etkili rol oynar. Boyama işlemi de, boyarmadde ile bu bağların etkileşimi sayesinde gerçekleşmektedir (Serindağ, Halefoğlu, 2000).



Şekil 1.2. Yünün amfoterik özellik göstermesi



Şekil 1.3. Yündeki Kimyasal Bağlar

1.5.2. Yün için Elyaf-Boyarmadde Etkileşimi

Bu bölümde yün elyafının boyanması için en uygun boyarmadde sınıflarında bulunan fonksiyonel grupların elyafa tutunması izah edilmiştir.

1.5.2.1.Yün Elyafı için Asit Boyarmaddeler

OH-, SO₃H-, COOH- gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na⁺, K⁺, Ca⁺, NH₄⁺ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Asit boyarmaddelerin yapısındaki R-SO₃⁻Na⁺ grubu bulunduğundan selülozik elyafı etkilemez veya zayıf etkileşirler. Bu etkileşim, asit boyarmaddenin asidik grubu ile yün elyafının amin grubu arasında tuz oluşumu esasına dayanmaktadır. (Başer ve İnancıcı, 1990). Yapılan araştırmalar asit boyaların yündeki keratin gruplarıyla aşağıdaki gibi etkileştiğini göstermiştir:

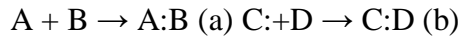


Şekil 1.4. Asit boyalarının yün ile etkileşimi

Yünün asit boyarmadde absorpsiyonu boyama pH'sına oldukça bağlıdır (Serindağ, Halefoğlu,2000).

1.5.2.2. Yün Elyafı için Metal Kompleksleri ve/veya Mordan Boyarmaddeler

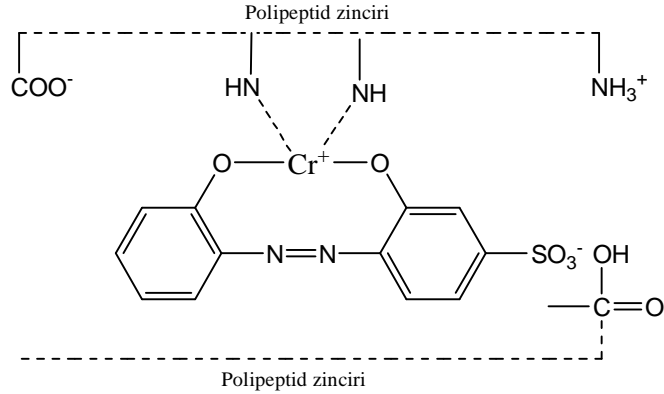
Bu sınıftaki boyarmaddeler, metal kompleks oluşumu esasına dayalı asit-mordan boyalarıdır. Mordan boyarmaddeler birçok doğal ve sentetik boyarmaddeyi kapsar. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf, hem boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyafa tutunması sağlanır (Başer ve İnanıcı, 1990). Mordan olarak kalay, demir, krom gibi metallerin tuzları kullanılır. Diğer bir deyişle, boyarmadde molekülü üzerindeki oksokrom grupların metal kationuna koordinasyonu ile oluşan metal kompleksinin elyaf ile etkileşmesi sonucu boyarmadde elyafa bağlanmış olur. Diğer bir deyişle, metal-kompleks boyarmaddelerde boyarmadde molekülü ile metal iyon arasında koordine kovalent bağları vardır. Bu bağın oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar bu elektron çiftini diğer atomlarla ortaklaşa kullanırlar:



Şekil 1.5. (a) kovalent bağ (b) koordinat bağı

Birçok organometalik komplekslerde dolayısıyla metal kompleks boyarmaddelerde bu tip bağlar söz konusudur. Metal atomunun bir boyarmadde molekülüne sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gerekir. Koordinasyon batokromik değişimle el ele gider. Yani kompleksleşen boyarmadde daha uzun dalga boyu ışınları absorplar.

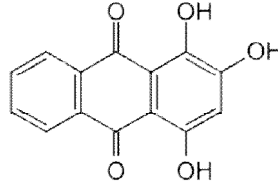
Elyaf, genellikle üzerinde $-NH_2$ gibi donör grup bulduran protein elyaf olan yündür. Boyarmadde üzerinde metale elektron vererek bağlanabilen gruplar, $C=O$, $-COOH$, $---N=N-$ ve bunlara orto konumunda bir veya iki tane $-OH$ gruplarıdır. Tipik bir krom boyarmaddesinin elyafa bağlanma şeması şekil 1.6.da gösterilmiştir:



Şekil 1.6. Metal Kompleks Boyarmaddenin elyafla etkileşimi (Serindağ, Halefoğlu, 2000).

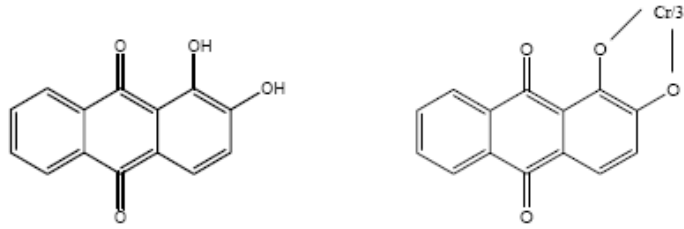
Sentetik boyarmaddeler keşfedilmeden önce mordan boyarmaddelerinin esas kısımlarını çeşitli bitkisel boyalar oluşturmaktaydı. Bitkisel boyacılıkta kullanılan bitkiler yapılarında bulunan boyarmaddelere göre gruplandırılabilir. Bu gruplandırma elde edilen renk tonları üzerinden yapıldığında; kırmızı, mavi, sarı renk ve tonlarının elde edildiği birincil renkleri sağlayan boyarmaddeler söz konusu olmaktadır. Bitkisel boyacılıkta bazı boyarmaddeleri bünyesinde bulunduran çeşitli bitkiler kullanılmaktadır. Anadolu coğrafi şartlarında kolaylıkla yetişen bitkilerin bitkisel boyacılıkta toprak altı sürgünleri, kök, gövde, yeşil yaprak, taç yaprak, meyve kabukları, meyve çekirdekleri veya bitkinin tamamı gibi çeşitli kısımları kullanılmaktadır. Bitkisel boyacılıkta kullanılacak olan boya bitkileri durumlarına ve fiziksel yapılarına göre yılın çeşitli zamanlarında toplanmakta ve depolanmaktadır. Bitkilerin elde edilişi ve kullanım özellikleri dünyada ve Anadolu'da kullanıcılara bağlı olarak bölgesel farklılıklar göstermektedir (Eşberk 1947).

Kırmızı, Mezopotamya, Akdeniz'in doğu kıyıları, Mısır, Anadolu, Kafkasya ve Avrupa'nın çeşitli kısımlarından her bölgede boyanmış kumaşlar ve ipliklerin bugün yaşayan ilk örnekleri arasında en popüler renklerden biridir. (Barber, 1990). Kırmızı renk tonlarının tamamının Kermes Cochineal, Lak böceği ya da boyarmaddesi alizarin ve purpurin olan kök boya (Rubia tinctorum) ile boyandığı bilinmektedir.



Şekil 1.7. Purpurin'in kimyasal yapılar

Alizarinin mordanlanmamış yüne afinitesi çok azdır. Fakat alüminyum ile mordanlanmış yünü krom kırmızılardan daha parlak, kırmızılara, kromla mordanlanmış yünü kestane rengine boyar. Alizarinin krom ile kompleksleşmesinde, kromun koordinasyon sayısı 6 olduğuna göre 1 mol Cr^{3+} en fazla iki dişli olan 3 boyarmadde molekülünü yani alizarini bağladığı gözlenir.



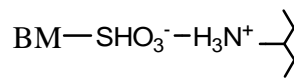
Şekil 1.8. Alizarinin Cr(III) ile kompleksleşmesi

Üç değerlikli krom, 3 hidrojen atomunun yerine geçer yani 3 molekül alizarinle birleşir. Bu $\text{Cr}/3$ şeklinde ifade edilir. Boyarmadde metal komplekslerinde metal atomu istakoz kıskacında olduğu gibi boyarmadde molekülünden gelen iki b tarafından sıkıca tutulmuş olarak gösterildiği için bu olaya şelatlaşma, meydana gelen bileşiğe de şelat denir.

Mordan boyarmaddelerinin yüne bağlanmasında 4 imkân mevcuttur:

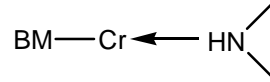
- Boyarmadde 1 veya 2 sülfon grubu varsa asidik ortamda anyonik karakter yün molekülündeki bazik yan zincirlere bağlanarak tuz oluşturur.

-



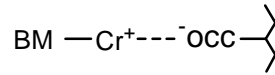
Şekil 1.9. Mordan Boyarmaddeyle yünün sülfon grubuyla etkileşimi

- Boyarmaddenin Pozitif yüklü krom atomu nötral ortamda yün molekülündeki karboksil grubuyla tuz bağı oluşturmak suretiyle elyafa bağlanır.



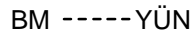
Şekil 1.10. Boyarmadde ile yünün karboksil grubunun etkileşimi

- Boyarmaddenin merkezi metal iyonundaki su ligandlarından birinin yerini yün molekülündeki bazı uygun grupların örneğin imino(-NH) grubunun alması sonucu boyarmadde ile yün arasında koordinasyon bağları meydana gelir.



Şekil 1.11. Boyarmadde ile yün arasındaki koordinasyon bağı

- Boyarmadde ile yün arasındaki afinitenin bir kısmı Van der Waals kuvvetleri nedeniyledir. Fakat kompleks çok büyük değilse bu kuvvetler fazla etkin değildir.

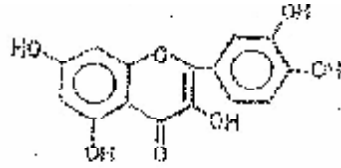


Şekil 1.12. Yün boyarmadde arasındaki Van der Waals Bağı (Başer ve İnanıcı, 1990).

Mavi renk ve tonları Anadolu'da rahat ulaşılabilen ve boyarmaddesi indigo olan çivit otunun (*Isatis tinctoria*) uzun bir fermantasyonu sayesinde elde edilmektedir (Eyüboğlu, 1983; Kaderli 1991).

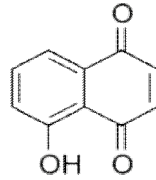
Sarı renk ve tonları mavi ve kırmızı rengin aksine birden fazla boyarmadde ile elde edilebilmektedir. Bunlar; boyacı sumagında (*Cotinus coggygia*) bulunan Fisetin, muhabbet çiçeği (*Reseda luteola*), sığır kuyruğu (*Verbascum* çeşitleri), sıçan kulağı (*Hierascium* çeşitleri), yüksük otunda (*Digitalis* çeşitleri) bulunan Luteolin, kadıntuzluğu (*Berberis crataegina*) çeşitlerinde bulunan Berberin, safranda (*Crocus*

sativus) bulunan Crocin, yalancı papatyada (*Anthemis chia*) bulunan Apigenin, gencede (*Datisca cannabina*) bulunan Datisctin, sütleğen çeşitleri (*Euphorbia*), soğan (*Allium cepa*), asma (*Vitis vinifera*), sumak (*Rhus coriaria*), anduzotu (*Inula viscosa*), cehri (*Rhamnus petiolaris*), boyacı papatyası (*Anthemis tinctoria*)'nda bulunan Quercetin ve *Frangula Alnus*'ta bulunan Emodin boyarmaddeleridir (Enez, 1987).



Şekil 1.13.Quercetin'in kimyasal yapısı

Kahverengi ve tonları için ise en uygun bitki; juglon boyarmaddesini içeren ceviz (*Juglans regia*) bitkisinin meyve kabuklarıdır. Ceviz de bulunan boyarmadde lifler üzerine mordana ihtiyaç duyulmaksızın tutunabilir.



Şekil 1.14.Juglon'un Kimyasal yapısı

Çeşitli mordanlar ve farklı boyama metodları ile birincil renkler dışında kalan mor, yeşil, turuncu ve kahverengi tonları ve siyah gibi farklı renk ve tonlarına ulaşılabilir. Mor için kök boya, böcek boyaları ve çivit otunda bulunan boyarmaddelere ve çeşitli mordanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Yeşil elde etmek için indigo boyarmaddesini içeren indigo bitkisine, luteolin boyarmaddesini içeren muhabbet çiçeğine, adaçayına, quercetin, rhamnetin, emodin boyarmaddelerini içeren cehri bitkisine, indigo sülfon asidi, emodin boyarmaddelerini içeren *frangula alnus* bitkisine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca yeşil renk, önceden sarıya boyanmış yünün indigo banyosuna batırılması ile de elde edilir (Kaderli, 1991). Turuncu için ise quercetin içeren sarı renk veren bitkiler ile apigenin

boyarmaddesine ihtiyaç duyulmaktadır. Turuncuların önce sarıya boyanmış yünün, sonradan kök boya ile boyanması sonucu elde edildiği de bilinmektedir.

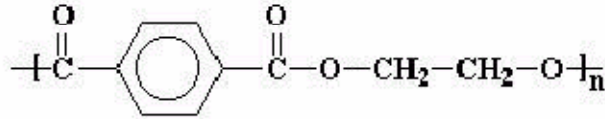
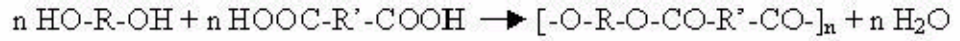
Siyah renk ise; tanen içeren bitkilerin (meşe kabuğu, mazı, sumak yaprakları, nar kabuğu) demir veya demir bileşikleriyle reaksiyona girmeleri sonucu elde edilir.

1.6. Polyester Elyafının Boyanması

Bu bölümde polyester elyafının kimyasal yapısı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bahsedilmiş, polyester elyafının boyanmasında en çok kullanılan sınıfı olan dispers boyalarla boyanması izah edilmiştir.

1.6.1. Polyester Elyafının Kimyasal Yapısı

Polyester kelimesi, genel olarak bir dialkol ile dikarboksilik asidin kondenzasyon ürünü olan uzun zincirli polimerlere verilen isimdir. Bu zincirde ester (-CO-O-) grubu çok sayıda tekrarlanır.



Şekil 1.15. Polyester Elyafının Kimyasal Yapısı (Başer, 1992).

Polyester liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri onun boyanması sırasında olumlu ya da olumsuz etkiler:

- Yüksek elastikiyet özelliği ve yüksek mukavemet,
- Yüksek yıpranma dayanıklılığı,
- Mükemmel ısı dayanıklılığı
- Düşük su absorpsiyonu, kolay yıkanabilirlik ve çabuk kuruma,
- Işık ve hava şartlarına mükemmel dayanıklılık,

- İyi elektrik yalıtkanlığı,
- Yüksek miktarda aşındırıcı kimyasal maddeye, özellikle asitlere karşı yüksek mukavemettir.

1.6.2. Polyester Elyafının Boyanması

Polyester liflerinin, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik göstermeleri nedeniyle büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler. Ayrıca, elyaf kimyaca aktif grup içermediği için boyarmadde anyon ve kationlarını da bağlayamaz. Bu nedenlerle, polyesterin boyanması için hidrofil boyarmaddeler uygun değildir (Tarakçioğlu, 1974).

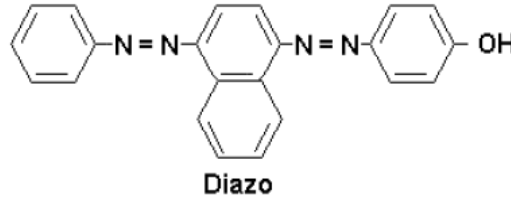
1.6.2.1. Polyester için Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler oda sıcaklığında suda çözünmeyen, non-iyonik, küçük parçacıklı ve hidrofobik liflere substantiviteye sahip boyarmaddelerdir. Bunların liflere fiksaj özellikleri parça boyutlarına, uniformiteye ve boya dağıtıcılarının yapısına dayanmaktadır (Nunn, 1979; Aspland 1992). Bununla birlikte amino grup ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Bozdoğan, 1984). Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir.

Polyester materyallere uygulanan ısı işlem sonucunda dispers boyarmaddeler lif yüzeyine doğru hareket ederler ve eğer yüzeyde hidrofobik bitim kimyasalı bulunuyorsa, boyarmaddeler lif dışına çıkıp oluşan bu film tabakası içerisinde çözünürler. Bu durumun oluşması veya lif yüzeyinde fazla boyarmadde kalması yaş haslığı, yıkama haslığı, süblimasyon haslığı ve kuru temizleme haslığını düşürerek rengin donuklaşmasına neden olur (Aspland,1992, Nunn, 1976).

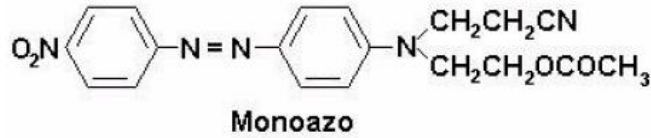
Kullanılan en önemli dispers boyarmaddelerin kimyasal tipleri monoazo, antrakinon ve diazo yapılarıdır. Bu üç tipteki kimyasal yapı kullanılan boyarmaddeler, tüm dispers boyarmaddelerin toplamının % 85'ini oluşturmaktadır.

Kalan % 15 metin, stiren türevleri, aroylebenzimidazoles, quinonaphtholes, aminpaphthylimides ve naphtholquinonemines'dir (Vigo, 1994) Dispers azo boyarmaddelerin yaklaşık % 10'u diazo (Sekil 1.5) ve % 50'si monoazo (Sekil 1.5) boyarmaddelerdir.



Şekil 1.16. Diazo dispers boyarmaddelerin formülasyonu (Vigo, 1994).

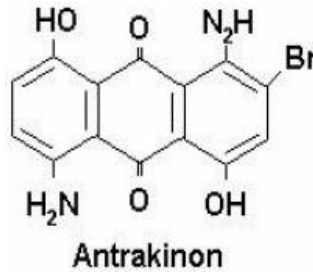
Monoazo boyarmaddeler, düşük molekül ağırlıklı ve non- iyonik yapıdadırlar (Aspland, 1992; Vigo, 1994).



Şekil 1.17. Monoazo Boyarmadde Kimyasal Yapısı

Dispers azo boyarmaddeler yapılarındaki benzen halkasında özel bileşenler ve heterokromatik diazo bileşikleri kullanılarak farklılaştırılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bu dispers azo boyarmaddeler parlak mavi ve kırmızı renkler verirler ve zayıf renk veren dispers antrakinonlarla karşılaştırıldığında avantajlı sayılmaktadırlar (Nunn, 1979; Başer, 1990; Vigo, 1994).

Günümüzde kullanılan dispers boyarmaddelerinin % 25'i yerinde elektron donör grup taşıyan antrakinon bileşikleridir (Sekil 1.17). Bu sübstitüentlerin absorpsiyon spektrumlarına etkisi elektron donörün kuvveti ile artmaktadır. Antrakinon esaslı dispers boyarmaddeler genellikle mavi, viole, mavimsi kırmızı ve yeşillerdir (Nunn, 1979; Başer, 1990).



Şekil 1.18. Antrakinon dispers boyarmaddelerin formülasyonu (Vigo, 1994).

1.7. Asetat Elyafının Boyanması

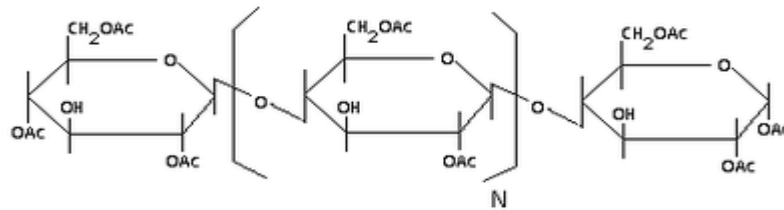
Bu bölümde asetat kimyasal yapısı ve en uygun grup olan dispers boyalarlar boyanması bahsedilmiştir.

1.7.1. Asetat Elyafının Kimyasal Yapısı

Asetat ve triasetatın üretimi için gerekli ham madde selülozdur. Selüloz, poli- β -D-glikoz olup her bir glikoz ünitesi 1,4 pozisyonunda bağlanmıştır. Her bir glikoz ünitesi 3 serbest -OH grubu içerir. Saf selülozun polimerizasyon derecesi 1500–3000 arasındadır.

Bir polialkol olarak selüloz esterleşebilir ve her bir glikoz ünitesi 3 asit grubu ile birleşebilir. Asetik asitle oluşan son ürün 2, 3, 6 triasetil selülozdur ve buna “selüloz triasetat” denir.

Selüloz triasetat, selüloz son grupları göz önüne alınmaksızın asetik asit olarak hesaplandığında %62,5 asetil grubu içerir. Selüloz triasetat %61,5–62,5 asetil grubu içeren liflerin üretiminde kullanılır.



Şekil 1.19. Selüloz Triasetatın Kimyasal Yapısı

Selüloz Asetat liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri genellikle onlara uygulanacak boyama ve apre metodlarını etkiler:

- Kaynar suda matlaşabilmesi,
- Birçok organik çözücülerde çözünebilmesi,
- Bir ester yapısında olması nedeniyle hidroliz olabilmesi ve sabunlaşabilmesi
- Düşük derecede su absorplaması
- Termoplastik özellikte olması (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.7.2. Asetat için Elyaf-Boyarmadde Etkileşimi

Liflerin fiziksel özellikleri yüksek yıkama sıcaklığına dayanıklı olmasını ve terbiye işlemlerinde yüksek yaş haslığına sahip olmasını engeller. Küp ve azoik boyalar yüksek yaş haslığına sahip olmasına rağmen dispers boyalar iyi ışık haslığına ve orta derecede yaş haslığına sahiptir.

Kolay uygulama ve boya maliyeti birlikte düşünülerek sistemin tüm maliyeti tayin edilebilir. Küp boyalar hem oldukça pahalı ve hem de uygulanışı zordur. Azoik boyalar ucuz fakat uygulanışı zordur. Dispers boyaların uygulanışı kolay renk verimi iyi ve fiyatı ılımlıdır. Dolayısıyla, dispers boyalar uygun olduğu ve geçmişe bakıldığında da asetat lifleri için dispers boyalar diğer boyalardan daha fazla kullanıldığı görülmüştür (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.7.2.1. Asetat için Dispers Boyarmaddeler

Asetatın dispers boyalarla boyanma metodu oldukça basittir ve boyama işlemi sırasında kimyasal bir değişiklik meydana gelmez. Genellikle, boya banyosu boyarmadde ile birlikte yalnız dispersgator içerir ve banyo pH'ını ayarlamak için az miktarda asetik asit kullanılır. Bu bakımdan asetatın boyanmasının yıkama işleminden farkı sadece uygulama sıcaklığıdır

Banyo kompozisyonu her zaman aynıdır. Dispers boyarmaddelerin düzgün boyama özelliğinden dolayı 60–70°C'de tatminkâr bir boyama elde edilebilir ve

boyamaların yaş haslıklar sınırlı bir durumdadır. Asetatta yüksek olması gereken, yıkama ve ter haslıklarıdır. Bu da asetat için müsaade edilebilen mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda optimum çekimi sağlayan dispers boyarmaddelerin seçimi ile gerçekleştirilebilir.

1.8. Akriklik Elyafının Boyanması

Bu bölümde akriklik elyafın kimyasal ve fiziksel özellikleri ve dispers ve bazik boyarmaddelerle boyanması hakkında bilgi verilmiştir.

1.8.1. Akriklik Elyafının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Yapay elyaflar arasında yüne en çok benzeyen elyaflar akriklik elyaflardır. Akriklik elyaflar, PAN 15% sınırlı içerisinde çeşitli monomerler ile karıştırılmasında elde edilmişlerdir. Petrol destilasyonu ürünlerinden kolaylıkla ve ucuz yöntemler ile elde edilmektedirler.

Fakat boyanma ve nem çekme özellikleri boyama güçlüğü oluşturur nitelikte olduğu için günümüzde poliakrilonitril üretiminde 100% PAN kullanılmamaktadır.. Özellikleri iyileştirmek ve boyanabilirliğini arttırmak için 15%'e kadar başka monomer içeren akrilo-nitril kopolimerleri sentez edilerek bunlardan lif üretilir. Yapısında %15'e kadar komonomer içeren poliakrilonitrilden yapılmış liflere akriklik elyaf adı verilir. Akriklik lifleri, ana yapısını oluşturan monomerin yapısına bağlı bir şekilde anyonik modifiye akriklik lifleri ve katyonik modifiye akriklik lifleri şeklinde isimlendirilirler. Çünkü poliakrilonitril zincirine vinil piridin, akrilamid gibi monomerlerin katılması bileşiğe asidik ortamda katyonik karakter kazandırırken; akriklik asidi, sodyum vinil benzen sulfonat gibi monomerler ise elyafı negatif yüklü hale getirir. Akriklik elyafın özellikleri şöyle sıranabilir:

- Kuvvetli bazlarda bozunur, seyreltik bazlarda sararırlar.
- Çabuk kururlar.
- Hidrofobdurlar.
- Polyester ve poliamid liflerine göre ucuz olan sentetik liflerdir.

- Kuvvetli asitlere ve organik çözücülere dayanıklıdırlar.
- Uzama ve esneme özellikleri iyidir; hafif ve yumuşaktırlar.
- 85°C üzerinde çeker ve basınç altında deforme olurlar (Beylunioğlu).

1.8.2. Akrilik Elyafının Bazik Boyarmaddeler ile Boyanması

Bazik boyarmaddeler, akrilik elyafın boyanmasında en önemli grubu meydana getirir. Akrilik elyaf ve modifiye akrilik elyafın çoğu boyarmadde kationlarının bağlanabileceği anyonik içerir. Klasik bazik boyarmaddelerin poliakrilonitril elyaf üzerindeki ışık haslığının yüksek oluşu, bir görüşe göre elyaf-boyarmadde bağının saf elektrostatik karakterden kovalent karaktere kaymasıyla, diğer bir görüşe göre ise elyafın hidrofobluğu nedeniyle solma olayında rolü olan nem ve oksijeni bünyesinde fazla tutmamasıyla açıklanır.

Son zamanlarda kation kısmında azo ve antrakinin grubu içeren bazik boyarmadde moleküllerine yapılan ilaveler sayesinde ışık haslıkları daha da artırılmıştır. Yeni patent literatüründe akrilik elyafın boyanması için kationik metal kompleks boyarmaddeler önerilmiştir.

Akrilik elyafın kationik boyarmaddeleri çekme gücü çok yüksektir. Fakat elyafın yüksek kristalinitesi nedeniyle belirli bir sıcaklığa kadar hiç boyarmadde çekilemez. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra ani bir çekim olur. Kationik boyarmaddenin migrasyon yeteneği olmadığından düzgün boyamada güçlükler ortaya çıkar (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.8.3. Akrilik Elyafının Dispers Boyarmaddelerle Boyanması

Akrilik elyafın boyanmasında siyaha kadar bütün renk tonları elde edildiği halde dispers boyarmaddelerle boyama daha sınırlıdır. Elde edilen renk şiddetleri akrilik elyafın tipine bağlıdır. Belirli bir elyaf tipi çeşitli dispers boyarmaddelerle boyandığında da yine farklı renk şiddetleri elde edilir. Ayrıca dispers boyarmaddelerin elyaf üzerindeki haslıkları da çok farklıdır. Bu nedenle uygun boyarmaddenin seçilmesi gerekmektedir.

1.9. Naylon Elyafının Boyanması

Naylon elyafının boyanmasının anlaşılması için öncelikle elyafın kimyasal ve fiziksel özelliklerinden bahsedilmiştir. Daha sonra naylon elyafının boyanması için en uygun olan boyarmadde sınıfı dispers ve asit boyarmaddeler ile boyanmasıyla ilgili bilgiler verilmiştir.

1.9.1. Naylon Elyafının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Poliamid liflerinin genel grubu, poliamid molekülünün tekrarlanan amid gruplarındaki karbon atomları sayısına göre sınıflandırılır ve bunlardan üç tanesi, naylon 6.6, naylon ve naylon 11, endüstriyel öneme sahiptir. Naylon eriyikten üretim tekniği ile filament haline getirilir. Kömür ve katran'dan elde edilen heksametilen adipamid naylon 6.6'nın ana bileşenidir. Naylon lifleri, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek elastik uzamadan ilk haline geri dönme ve düşük nem absorpsiyonu gibi özellikleriyle bilinirler. Kırıxıklık tutmama özellikleri iyidir.

Poliamid lifleri hidrofob yapıdadır. Poliamid lifi normal koşullarda %4 higroskopik nem içerir. Anorganik asitlere karşı dayanıksız olup soğukta bile zarar görür. Bazlara karşı oldukça dayanıklı olup, derişik bazlardan yüksek sıcaklıklarda zarar görür. Güneş ışığına karşı dayanıksızdır (MEGEP,2008).

1.9.2. Naylon Elyafının Dispers boyarmaddeler ile Boyanması

Poliamid lifleri hidrofob yapıda olduğundan bu lifin boyanmasında öncelikle yine hidrofob yapıdaki dispers boyar maddeleri denenmiştir (Başer ve İnanıcı, 1990). Dispers boyar maddeleri poliamidi iyi örtme özelliğine sahip olmasının aksine koyu renklerde yaş haslıkları düşüktür. Bu durum kaliteli boyama sonuçları için istenmeyen bir durumdur.

Poliamidin boyanmasında karşılaşılan en önemli sorun çizgili, yollu boyamadır. Bu sorun barre-efekt olarak adlandırılır. Barre-efekt poliamid elyafını meydana getiren makromoleküllerin düzgünsüzlüğünden kaynaklanmaktadır.

Boyamalarda dispers boyarmaddenin poliamidi iyi örtme özelliğinden dolayı çizgili boyamaya rastlanmaz (MEGEP, 2008).

1.9.3. Naylon Elyafının Asit boyarmaddelerle Boyanması

Poliamidin dispers boyarmaddelerle boyanmasında karşılaşılan olumsuzlukların önüne geçmek için iyi yaş haslığına sahip suda çözünen boyarmaddeler ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonunda poliamidin yapısı proteine benzediğinden yünü boyayan boyar maddelerle boyanabileceği düşünülmüştür.

Poliamidin boyanmasında karşılaşılan en önemli sorun çizgili, yollu boyamadır. Bu sorun barre-efekti olarak adlandırılır. Çizgili boyamaya sebep olan poliamid elyafını meydana getiren makromoleküllerin düzensizliğinden kaynaklanmaktadır. Dispers boyar maddelerle yapılan boyamalarda bu boyar maddenin poliamidi iyi örtme özelliğinden dolayı çizgili boyamaya rastlanmaz. Ancak asit boyarmaddelerle yapılan boyamalarda bu ayrıntıya dikkat edilmesi gerekir. Çünkü bu boyar maddelerin örtme özelliği dispers boyar maddeler gibi iyi değildir.

Poliamid lifleri normal atmosfer basıncında 98°C'de boyanabilir. HT şartlarında yapılan boyama işlemlerinde poliamid üzerinde iyi boyama sonuçları alınmıştır. 100°C'nin üzerinde ve basınç altında yapılan boyamalarda liflerin şişmesinin daha iyi olmasının yanında boyar madde moleküllerinin migrasyon yetenekleri artmakta ve bu şekilde boyar madde moleküllerinin daha zor nüfuz edilebilir bölgelere ulaşabilmesi kısmen mümkün olabilmektedir (MEGEP, 2008).

1.10. Tekstilde Alternatif Boyama Yöntemleri

İşletmelerde en çok su kullanılan endüstri dallarından biri tekstil endüstrisidir ve ortalama 1 kg tekstil malzemesini işlemek için tahmini olarak 100 kg su kullanılması gerekmektedir. Yıkama, ovalayarak temizleme, ağartma, boyama gibi ön terbiye ve su iticilik, anti-pilling gibi bitim işlemlerinde çözücü olarak su

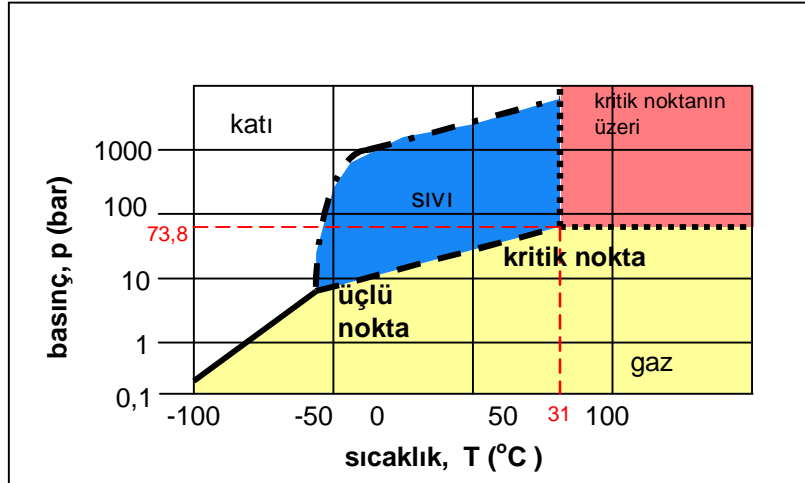
kullanılır. Bu kadar su kullanılan işlemlerde, doğal olarak su kalitesi de en önemli parametrelerden birisidir. Kullanılan su kalitesi sürekli değişmekte ve bu da ürünün kalitesini etkilemektedir. Fazla su kullanımı yanında gerekli suyun temini ve ön işlem maliyetlerinin yüksekliği her geçen gün artan sorunlardan biridir.

Tekstil endüstrisinin önemli problemlerinden biri de atık su problemidir. Boyanan elyafa, elyafın kalite ve kullanım alanına, boyama yöntemine, kullanılan boyarmaddeye göre farklılık gösteren atık suların temizliği tek düze üretim yapan işletmelere nazaran güç olmaktadır. Çevreye atılan suların arıtımında karşılaşılan problemler üreticileri çevresel baskılara maruz bırakmaktadır (Anderson, 2008).

Yukarıda belirtilen nedenler araştırmacıları alternatif boyama yöntemleri geliştirme yönünde araştırmalara yönlendirmektedir. Mevcut cihazların daha az su tüketen alternatiflerinin geliştirilmesi, suyun geri kazanımı gibi yöntemlerle su girdisini azaltmak için çeşitli çabalar gösterilse de tekstil endüstrisinde su kullanımı halen çok yüksektir. Bu nedenle, tekstil endüstrisinde su kullanımının azaltılması ya da tamamen ortadan kaldırılmasını hedefleyen yöntemler üzerine araştırmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Susuz boyama sistemleri kullanılan suyu azaltabilmekte ya da tamamen ortadan kaldırabilmektedir. Su kullanımı azaltmaya yönelik araştırmalar içerisinde plazma tekniği kullanılarak tekstil materyalinin boyanma özelliklerinin geliştirilmesi dikkat çekmektedir. Ayrıca su yerine iyonik çözücü ortamının kullanılması da alternatif yöntemlerden biridir (Anderson, 2008). Ancak susuz yöntemler en ümit verici olanlarından biri süper kritik karbondioksit kullanımıdır (scCO₂) (Güzel ve Akgerman, 2000).

1.10.1. ScCO₂'in Özellikleri ve Kullanım Alanları

Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak bir maddenin değişik fazları şekil 1.20.de verilmiş olan karbondioksitin basınç-sıcaklık diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.20.CO₂'nin P,T-diyagramı

Şekil 1.20'de verilmiş olan diyagramda gösterilen, **üçlü nokta** (T_P) adı verilen noktada, madde katı, sıvı ve gaz halindedir. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan eğri, buhar basıncı eğrisi olup, bu eğri üzerinde madde sıvı ve gaz halinde bulunur. Buhar basıncı eğrisi, kritik basınç ve kritik sıcaklıkla belirlenmiş “kritik bölgede” sona erer (Saticı, 1996). Doymun sıvı ile doymun buharın tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu bu konuma **kritik nokta** adı verilir. Kritik noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık (T_C)” denir. Bu sıcaklığa karşılık gelen basınç değerine “kritik basınç (P_C)”, molar hacmine “kritik hacim (M_C)” ve yoğunluğuna da “kritik yoğunluk (δ_C)” adı verilir. Kritik noktada tümüyle ortadan kalkan sıvı faz, yalnızca üçlü nokta ile kritik nokta sıcaklıkları arasında bulunur (Montero, ve ark. 1996). Böylece kritik sıcaklıkta bir madde basınç uygulaması ile sıvı haline hiçbir şekilde dönüştürülemez. Örneğin CO₂ molekülleri kritik noktada, gaz halinde olduğu gibi birbirinden bağımsız olarak davranırlar (Skoog, West ve Holler, 1996). Şekil 2,2'de gösterilmiş olan, basınç-sıcaklık diyagramındaki kritik noktaya (C_P) aittir. Bu noktadan itibaren karbondioksit ne sıvıdır ne de gazdır. Karbondioksitin üçlü noktada (T_P) katı, sıvı ve gaz karışımı olarak bulunur. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında

kalan bölgede madde sıvı, buhar basıncı hattının altında kalan kısımda gaz, süblimleşme ve yoğunlaşma hattının üzerinde kalan kısımda ise katıdır (Sears ve ark. 1991; Saus ve ark. 1993).

Bir madde için basınç ne olursa olsun, kritik sıcaklık, o sıcaklığın yukarısında maddenin sıvı bir faz olarak bulunamayacağı bir sıcaklıktır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998). Bu nedenle kritik sıcaklık noktasında ve üzerinde ayırma yüzeysiz tek sabit bir akışkan faz ortaya çıkar (Montero, ve ark. 1996). Yani sıcaklığın yükselmesi ve kritik sıcaklığa yaklaşılması ile birlikte, sıvı yüzey eğrisinde yayılma ve dağılma olmakta, böylece tek bir akışkan fazı oluşmaktadır. Bu bölgede ortaya çıkan bu akışkan faz, sıvı ve gaz özelliklerinin ikisini birden taşır. Dolayısıyla kritik noktanın üzerinde basit bir kimyasal madde ya da bileşik, ne sıvı ne de gaz olarak kabul edilmeyip, yalnızca akışkan olarak kabul edilir (Clifford ve Bartle, 1996).

Süper kritik akışkan ise, bir maddenin kritik sıcaklığının üzerine ısıtıldığı zaman elde edilen fiziksel hal olduğu için, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerinde olan maddeler için kullanılan bir terimdir. Bir süper kritik akışkanın yoğunluğu gaz halinin yoğunluğundan 200 ile 400 kat daha fazladır ve hemen hemen sıvı halinin yoğunluğu ile aynıdır. Bu nedenle de süper kritik akışkanlar daha çok büyük ve uçucu olmayan molekülleri çözmeye elverişlidir

Çizelge1.2. Süper kritik akışkanların özelliklerinin sıvıların ve gazların özellikleri ile karşılaştırılması (Skoog, Holler and Nieman,1998)

ÖZELLİKLER	GAZ (STP)	SÜPERKRİTİK AKIŞKAN	SIVI
Yoğunluk(g/cm ³)	(0,6-2)*10 ⁻³	0,2-0,5	0,6-2
Difüzyon Katsayısı(cm ² /s)	(1-4)*10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	(0,2-2)*10 ⁻⁵
Viskozite (gcm ⁻¹ s ⁻¹)	(1-3)*10 ⁻¹	(1-3)*10 ⁻⁴	(0,2-3)*10 ⁻²
* Veriler sadece yaklaşık değerlerdir.			

Çizelge 1.3. Bazı süper kritik akışkanların kritik değerleri ve özellikleri (Skoog Holler, and Nieman, 1998; Saus ve ark. 1993).

AKIŞKAN	KRİTİK SICAKLIK $T_C(^{\circ}C)$	KRİTİK BASINÇ $P_C(atm)$	KRİTİK YOĞUNLUK $\delta_C(g/cm^3)$	400 atm'deki YOĞUNLUK $\delta(g/cm^3)$	KAYNAMA SICAKLIĞI $T_K(^{\circ}C)$, (1 atm)
CO ₂	31.3	72.9	0.47	0.96	-73.5
N ₂ O	36.5	71.7	0.45	0.94	-
NH ₃	132.5	112.5	0.24	0.40	-33.5
H ₂ O	374.4	226.8	0.33	-	100
n-Butan	152.0	37.5	0.23	0.50	-0.4
Ethane	32.4	48.3	0.20	-	-88
Ethanol	243.4	63	0.28	-	78.4
n-Propan	96.8	42	0.22	-	-44.5
Dietileter	193.6	36.3	0.28	-	34.6
Triklorofuorometan	196.6	41.7	0.55	-	23.7
Klorotriflorometan	28.8	39	0.58	-	-81.4

Süper kritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri genelde maddenin gaz ve sıvı hallerindeki özellikleri arasındadır (Skoog, West ve Holler, 1996).

Bu bileşikler içinde kritik sıcaklık ve kritik basıncının düşük olması nedeniyle en avantajlı konumda karbon dioksit (CO₂) olduğundan, günümüzde süper kritik akışkanlarla ilgili yapılan çalışmaların pek çoğunu bu bileşik üzerine yoğunlaşmaktadır. Süper kritik karbondioksitin Kritik Basınç Değeri (P_C) 72,9 atm olup, Kritik Sıcaklık Değeri(T_C) ise 31,3 °C'dir. ScCO₂'nin sıvılar gibi çözücü, gazlar gibi diffüzyon özellikleri, uygun reaksiyon şartlarını sağlarken, basıncın kaldırılmasıyla bu akışkanın kolaylıkla reaksiyon ortamından uzaklaştırılması da bu çalışmaları dikkatleri üzerine çekmiştir.

Süper kritik akışkan hale getirilen karbondioksitin hem kolay ve ucuz temin edilmesi bakımından hem de uygulamadaki kritik koşullara uygunluğu ve pratikliği bakımından, bu alanda yapılan çalışmaların birçoğunu karbondioksit gazı üzerinde yoğunlaşmasını sağlamıştır. Ek olarak; halen üzerinde yapılan çalışmaların sürdüğü diğer akışkanlar ise; diazomonoksit, amonyak, su, n-bütan, etan, etanol, dietiler vb. sayabiliriz. Ayrıca süper kritik akışkanlarla ilgili yapılan çalışmalarda geliştirilmiş olan ve üzerinde çalışmaların hala devam ettiği teknik ve yöntemler ise ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir (Proceedings of The 7th Meeting on Supercritical Fluids, 2000).

- 1- Partikül dizayn, mikronizasyon ve yeniden kristallendirme
- 2- Süperkritik akışkanlar içinde sentez
- 3- Hidrojenasyon ve hidroformülasyon
- 4- Süper kritik akışkan ekstraksiyonu
- 5- Süper kritik akışkan fraksiyonu
- 6- Süper kritik akışkan kromatografisi

Bu teknik ve yöntemlerle üzerinde çalışmaların yapıldığı genel olarak araştırma konuları ise;

- 1- Farmakoloji ve ilaçlar (Reverchon ve Perrut, 2000; Knez, 2000; Mandel ve Wang, 2000)
- 2- Polimerler ve polimer katkı maddeleri (Liu ve ark, 2000; Shim ve ark, 2000; Crette ve DeSimone, 2000)
- 3- Tekstil boyaları (Bach, ve ark, 2000; Shim ve ark, 2000).
- 4- Doğal ürünleri (yağ, tütün, kahve, süt vb.) ve gıdalar (King ve ark; 2000)
- 5- Yüzey aktif ve temizlik maddeleri (Dahmen ve ark, 2000; Novak ve Knez, 2000).
- 6- Aerojeller, köpükler ve kozmetik ürünleri (Placın ve ark, 2000; Beckman, 2000).
- 7- Yağlar, lipitler, enzimler ve çeşitli katalizörler (Güzel ve ark, 2000; Deschamps ve ark, 2000; Lozano ve ark, 2000; Catchpole ve Proells, 2000; Owen ve Katrin 2000)

Yukarıda verilmiş olan süperkritik akışkanlarla ilgili konularda halen çalışma ve araştırma yapan ülkeler ise; ABD, Almanya, İtalya, İngiltere, Norveç, İsveç,

Belçika, Hollanda, Çin ve Türkiye'dir (Proceedings of The 7th Meeting on Supercritical Fluids, 2000).

1.10.2. Tekstil Boyamacılığında ScCO₂ Ortamının Avantajları

Süper kritik bölgede; yoğunluk, difüzyon katsayısı, viskozite ve çözünme kuvveti gibi fiziksel özellikler basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Süper kritik akışkanların, yeteri kadar yüksek olan yoğunluklarından (0.2-0.5 g /cm³) kaynaklanan önemli bir özellikleri uçucu olmayan büyük molekülleri çözme yeteneklerinin oldukça iyi olmasıdır. (Skoog, Holler ve Nieman, 1998). Basınç ve sıcaklıkta yapılacak küçük değişikliklerle yoğunluklarının ve buna bağlı olarak çözme gücünün büyük ölçüde değişmesi tekstil elyafının boyanmasında rengin ayarlanması ve kullanılmayan boyarmaddenin geri kazanımında büyük avantaj sağlamaktadır. Sıvı çözücülerden farklı olarak süper kritik akışkanların viskozitesi ve difüzyon katsayısı gazlarınkine yakındır ve sıvılar gibi yoğunluğa sahiptir. Süper kritik akışkanların düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayılarına bağlı olarak da sıvı çözücülerle karşılaştırıldığında daha yüksek kütle transferi özelliğine sahiptir (Güzel ve Akgerman, 1999; Clifford ve Bartle, 1996).

Karbondioksit (CO₂), kritik şartlarının düşük olması nedeniyle (73 bar ve 31°C) boyama proseslerinde en çok araştırılan ve en çok kullanılan gazdır. Süper kritik karbondioksitin düşük yüzey gerilimine sahip olması, maddelerin basit bir genişleme ile geri dönüşümünü kolaylaştırarak süper kritik akışkandan kolaylıkla ayrılmasını sağlar. Süper kritik akışkanların viskozitelerinin sıvılarınkinden 10 kat düşük, çözünen moleküllerin bu ortamdaki difüzlenme hızlarının da 10 kat büyük olması süper kritik akışkanlar için birer avantaj sayılmaktadır (Skoog, Holler, and Nieman, 1998). Süper kritik akışkanların bir diğer özelliği, bu akışkanlarda çözülmüş çözeltilerinden nispeten düşük sıcaklıkta atmosferle dengeye getirilerek kolayca geri kazanılabilmesidir. (Skoog, Holler, and Nieman, 1998). Bütün bunların ek olarak scCO₂ reaksiyon ortamında inert, toksik etki göstermeyen, reaksiyon güvenliği açısından yanıcı olmayan, ucuz, kolay temin edilebilir ve çevresel olarak kabul edilebilir özelliklere sahiptir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Süper kritik akışkanların sahip olduğu bu mükemmel özellikler, onun tekstil boyamacılığında kullanımı için önemli avantajlar sağlamaktadır. Polyester elyafının dispers boyarmaddeyle boyanması sürecinde boyarmadde ile yüklenmiş CO₂, yüksek difüzyon özelliği, büyük kütle transferi yeteneği ve büyük molekülleri çözme gücü sayesinde, gözeneklerin derinlerine ve elyafın kapiler yapısına doğru nüfuzu rahatlıkla gerçekleşir. Bu nüfuziyet, özünde hidrofobik olan tekstil materyalinin etkin olarak renklenmesini sağlar. Süper kritik akışkan halinde bulunan CO₂, uygun kritik basınç ve sıcak ortadan kaldırılınca tekrar gaz haline geçer ve rahatlıkla ortamdan alınıp geri alınıp depolanabilir. Boyama işlemin sonunda çözücünün ortadan kaldırılması sayesinde elyafın içine nüfuz eden boyarmadde elyaf içinde hapsolür, fazla boyarmadde de toz halinde geri kazanılır.

Çizelge1.4. ScCO₂ ile boyama işleminin geleneksel yöntemin karşılaştırılması

Geleneksel Yöntemler	Süper kritik CO₂ ile Boyama Yöntemi
Boyama ve yıkama işlemleri sonunda meydana gelen atık su büyük bir sorun teşkil eder. Enerji sarfiyatı da oldukça yüksektir Çünkü boyama ve kurutma işlemleri uzun ve suyun ısınma kapasitesinin yüksek olduğu için gerekli olan enerji fazladır.	Sulu işlemin ve kurutma proseslerin olmaması ve karbondioksitin ısı kapasitesinin suyunkinden çok daha düşük olması nedeniyle daha az ısıtmanın yapılması, su ve enerji tasarrufunu da sağlar. Geleneksel yöntemlerin sadece % 20'si kadar enerji gerektiren bir yöntemdir.
Suyu uzaklaştırma ve kurutma işlemleri için birçok makine kullanımı söz konusu olması nedeniyle çalışma maliyeti yüksektir.	Suyu uzaklaştırma ve kurutma işlemleri olmaması yoktur, bu nedenle cihaz kullanımı geleneksel yöntemlere göre çok azdır böylece çalışma maliyetinin düşüktür.
Yüksek miktarlarda boyarmadde kullanımı ve atığı çok sorun yaratır.	ScCO ₂ 'te çözülmüş olan boyarmadde, CO ₂ üzerindeki basıncının ortadan kaldırılmasıyla toz haline geçer; böylece boyarmaddenin artanı geri kazanılabilir.
Suyun kimyasından ileri gelen problemleri gidermek için yardımcı kimyasallar yüksek miktarlarda kullanılmalıdır.	Yardımcı kimyasallara ya hiç gerek yoktur ya da az miktarda gereksinim duyulur.
Boyama/yıkama, her bir parti için 3-4 saatlik boyama süresi gereklidir.	Sadece boyama için sadece 2 saat yeterlidir.

1.10.3. ScCO₂ Ortamında Boyama İşleminin Dezavantajları

ScCO₂ ile boyama yönteminde bazı problemler mevcut olması nedeniyle henüz endüstriyel ölçüde kullanımı tam anlamıyla söz konusu değildir. Kısaca problemler şunlardır:

- Süper kritik ortamda boyama için kullanılan cihaz, geleneksel boyama makinelerinden daha yüksek basınç ihtiyacı duyulmakta, gerekli olan basınç ve sıcaklığı elde etmek için büyük kapasiteli otoklav kullanılmaktadır. Otoklav ise endüstriyel ölçüde kolayca uygulanabilir değildir.
- Geleneksel boyama yöntemlerle karşılaştırıldığında sistemin başlangıç maliyetinin yüksek olması engel teşkil etmektedir.
- Ön işlemleri içerecek şekilde geliştirilmesi süper kritik CO₂ için sermaye maliyetinin karşılanması bir yolu olabilir.
- Günümüzde, süper kritik CO₂ ile boyama sentetik elyaflar ile sınırlıdır. scCO₂, pamuk, yün ve ipek gibi birçok doğal elyafta bulunan hidrojen bağlarını kırmakta yetersizliği kapiler boşluklarına nifüzyetine engel olur. Başka bir problem de, doğal elyafların boyanması için uygun olan reaktif boyarmadde, direkt boyarmadde ve asit boyarmadde süper kritik CO₂'de çözünmez.
- Tekstil boyamasında süper kritik CO₂'in büyük avantajı su ve enerjinin önemli bir miktarının korunumudur. Fakat teçhizat maliyeti, teçhizat bakımı ve doğal elyaf boyamada karşılaşılan problemler dikkate alındığında uğraştırıcı ve zor olduğu kesindir.
- ScCO₂ ile boyama yöntemi sadece polyester ve naylonun boyanması için ticari olarak uygulanabilir bir sistem olmuştur. Doğal elyaf boyanmasında kullanılabilmesi, araştırmalar sonucunda problemlerin giderilmesiyle sağlanacaktır.
- Doğal elyafların boyanmasında karşılaşılan problemlerin başında kullanılan boyarmaddelerin polar olan suda çözünecek şekilde dizayn edilmiş olması ve indüktif polar olan scCO₂ ortamında çözünmemesi ya da yeterli düzeyde

dağılmamasıdır. Bu sorunu aşmak için yeni araştırmalar mikro emülsiyon ya da ters misel adı verilen bir tekniğinin kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

1.10.3.1. Mikroemülsiyon tekniği

ScCO₂ çözücü ortamının hidrofilik boyarmaddeler için kötü çözücü olması nedeniyle doğal tekstil materyalinin bu boyarmaddelerle boyanması sıkıntılıdır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar mikro emülsiyon tekniğinin bu soruna çözüm olabileceğini ortaya koymuştur.

Mikro emülsiyon tekniğinin daha iyi anlaşılabilmesi için kolloid, emülsiyon ve yüzey aktif madde kavramlarının bilinmesi gerekir. Kolloid veya dispers faz, bir maddenin ufak taneciklerinin diğeri içinde dağılmasına verilen addır. Burada ufaktan kasıt 500 nm den küçük olan taneciklerdir. Genel olarak kolloid tanecikler normal bir optik mikroskop ile görünemeyecek şekilde çok sayıda atom veya molekülün üst üste meydana birikmesiyle meydana gelir. Bunlar süzgeç kâğıtlarının çoğundan geçebilir ve ancak sedimentasyon, ışık saçılması veya osmoz ile tespit edilebilir.

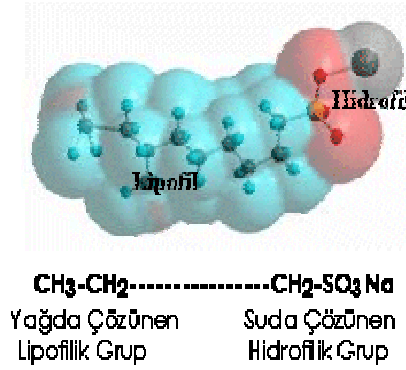
Basit bir tanımlama ile birbiri ile karışmayan en az iki sıvının birbirleri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığı heterojen sistemler emülsiyon olarak adlandırılır.

- Makro emülsiyonlar. En çok bilineni mikroskopla kolayca görülebilen ve partikül büyüklüğü 400nm (0.4mm)' den büyük olan opak emülsiyonlardır.
- Mikro emülsiyonlar. Partikül büyüklüğü 100nm (0.1mm)' den küçük olan saydam dispersiyonlardır.
- Mini emülsiyonlar. Partikül büyüklüğü makro ve mikro emülsiyonlar arasında (100-400nm) olan mavi-beyaz emülsiyonlardır.

Birbiriyle karışmayan iki saf sıvı bir emülsiyon oluşturamaz. Bir sıvının diğeri bir sıvı içerisinde süspansiyon halinde dağılmasıyla elde edilen sistemin emülsiyon olarak nitelendirilebilmesi için sistemi kararlı kılacak üçüncü bir bileşene ihtiyaç vardır.

1.10.3.1.(1). Yüzey aktif madde

Bu üçüncü bileşen emülsiyonlaştırıcıdır ve genellikle bir yüzey aktif maddedir. Bir emülsiyondaki emülsiyonlaştırıcı madde yalnız bir tane olmak zorunda değildir. En iyi emülsiyonlar çoğunlukla iki ya da daha fazla emülsiyonlaştırıcının karıştırılmasıyla elde edilir.



Şekil.1.21.Yüzey aktif maddelerin yapısı

Bir hidrofilik ve bir de hidrofobik kısım içeren moleküller olarak tanımlanabilen yüzey aktif maddeler, buldukları ortamın yüzey gerilimini düşürerek emülsiyonlaşmayı kolaylaştırır ve köpük oluşumunu kontrol etmemize imkân sağlar. Bu sistemler bir hidrofilik bir de lipofilik iki fazdan oluşurlar. Bu iki faz, emülsiyonun iç ve dış fazı olarak adlandırılmaktadır.

Dış faz sürekli faz olarak da tanımlanır ve iç fazı damlacıklar halinde taşır. Ayrıca yüzeyler arası bölgenin reolojik, sterik veya elektrostatik özellikleri düzeltilerek de emülsiyonun kararlılığı artırılabilir. Yüzey etkin maddeler, lipofilik karbon zincirleri ve hidrofilik karboksilik asit, grupları arasındaki denge dikkate alınarak seçilirler.

Hidrofilik gruplarından dolayı yüzey aktif maddeler şu şekilde sınıflandırılır:

- **Anyonik Yüzey Aktifler:** Bir Lipofilik hidrokarbon grubu bir veya iki hidrofil grupta bağlantılı olan yüzey aktif maddelerdir. Çözelti içinde bir negatif iyon bir de pozitif yüklü iyon verecek tarzda disosiyasyona uğrarlar. Anyonik kısım yüzey aktif özellik gösterir. Ucuz üretimleri olduğundan özellikle deterjan endüstrisinde oldukça çok kullanılırlar.

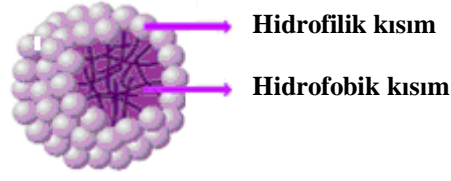
- **Katyonik Yüzey Aktifler:** Bir Lipofilik hidrokarbon grubu, bir veya birden fazla hidrofilik grup ihtiva ederken, çözelti içinde katyon ve anyonik halde çözünürler. Katyonik kısım yüzey aktif özellik gösterir. Islatıcı, Tekstilde yumuşatıcı ve korozyon önleyici olarak yoğun olarak kullanılırlar. Örnek olarak Tetraalkilamonyumklorür (QAC) verilebilir.
- **Naniyonik Yüzey Aktifler:** İyonik olmayan bu moleküllerin iyon olamayan grubunda çoğunlukla çok sayıda oksijen, azot veya kükürt atomları vardır. Bu tipteki moleküllerinin suda çözünen kısmında hidroksil gruplar veya bir polioksi etilen zinciri içerebilir. Çözelti içinde iyonlarına ayrıışmayan bir şekil sergilerler. Su molekülleri ile H bağı yapmaları hidrofilliklerinin derecesini gösterir. ScCO₂ çözücü ortamında mikro emülsiyon tekniği için kullanılan yüzey aktif maddelerin çoğu naniyonik karakterlidir.

1.10.3.1.(2). Misel oluşumu

- Bir misel, koloidal solüsyonda/çözeltide dağılmış yüzey-aktif/süpfaktan moleküllerin kümelenmesidir.
- Baş grupları su içinde çözünmesi ve hidrokarbon kısımların su tarafından itilerek bir arada kümeleşmesi sonucu ortaya çıkan yapıya misel adı verilir. Teknik olarak bir misel çözeltisi süpfaktan moleküllerinin düzenlenmiş koloidal dispersiyonudur.
- 1000 veya daha fazla iyonik olmayan süpfaktan moleküller bir misel oluşturabilir. Fakat iyonik türlerde, baş gruplardaki elektrostatik itme nedeniyle yaklaşık 10–100 süpfaktan molekülüne sahip moleküllerin oluşması mümkündür.

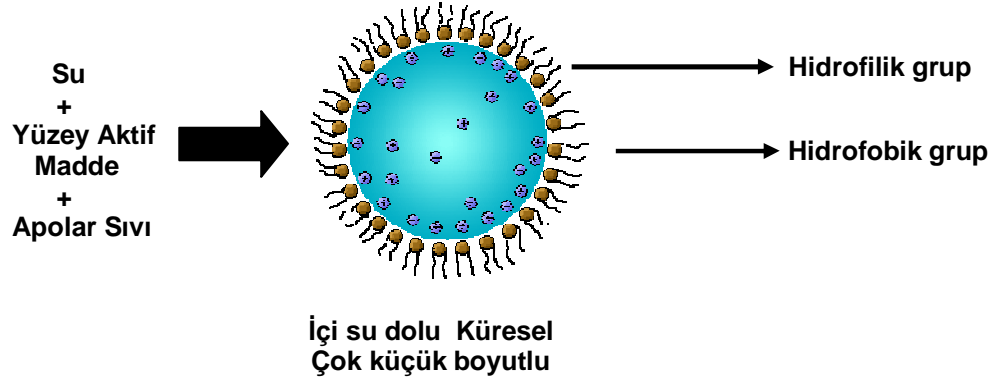
İki tür misel oluşabilir:

- **Normal misel:** Hidrofilik gruplar miselin dış sınırına toplanır, hidrofobik kısımlar ise miselin iç kısmını doldurulur.



Şekil 1.22. Normal Misel Oluşumu

- **Ters misel:** Hidrofilik gruplar miselin içinde hapsedildikleri su çevresinde toplanır. Hidrofobik kısımlar ise dışa doğru yönelir.

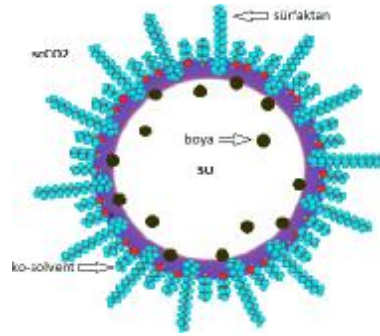


Şekil 1.23. Ters misel yapısı

1.10.3.1.(3). ScCO₂-sürekli Mikro Emülsiyonu

Tekstil materyalleri tipik olarak hidrofilik boyarmaddeler ile boyandığından bu boyarmaddeler scCO₂ içerisinde çözünmemekte ya da dağılmamaktadır. Bu tip boyar maddelerde dağılmama ya da çözünmemesi, polaritesi düşük olan scCO₂ çözücüsünün polaritesi yüksek olan büyük moleküllü yapıdaki hidrofilik boyarmaddelerle etkileşime girememesinden kaynaklıdır. Araştırmalar, çözümün boyarmaddenin scCO₂-sürekli mikro emülsiyonu oluşturulması yönündedir. ScCO₂-sürekli mikro emülsiyonları için CO₂ içinde, su dağılmış faz olarak kullanılmaktadır. Mikro emülsiyonda kullanılan yüzeysel aktif madde molekülleri elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleriyle birbirine tutunarak üç boyutlu bir boşluk oluşturur. Küresel olan bu boşluğun iç bölgesine doğru olan baş kısmı, hidrofilik

yapıda olduğundan suyu hapseder. Kürenin dış kısmındaki kuyruğu ise CO₂-filik yapıdadır ve CO₂ içerisinde mikro emülsiyon oluşumunu sağlar. Bu yapı ters misel olarak da adlandırılır. İndüktif polar olan scCO₂ ortamının polarlık gücü arttıkça ters misel büyüklüğü de artar.



Şekil 1.24. ScCO₂ içerisinde ters misel oluşumu

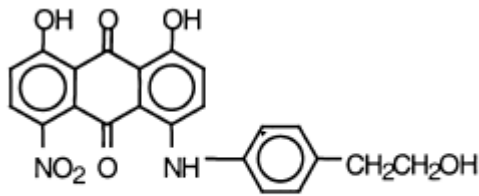
ScCO₂ ortamında ters misel oluşturmak için uygun yüzey aktif maddenin tasarımı, temini ya da seçimi problem yaratabilmektedir. Çünkü birçok yüzey aktif madde CO₂ içerisinde çözünmemekte, bu da scCO₂ için yüzey aktif maddelerin yapısını sınırlandırmaktadır. Uygun yüzey aktif maddeler olan florlu grup, siloksan grup veya iki gurubun karışımlarını içeren reaktif/reaktif olmayan monomer ya da polimerler son zamanlarda yaygınlaşmıştır. Böylece scCO₂'de çözünen yüzey aktif madde yardımıyla nano boyuttaki iyonik sıvı damlacıklarının scCO₂ içerisinde dağılması yaygınlaşmıştır. Özellikle yüzey aktif maddenin CO₂ ile uyumlu olması su içerisinde CO₂ mikro emülsiyonunun kararlılığı açısından önemlidir. Birçok yüzey aktif madde scCO₂ içerisinde çözünmezler. Hoefling ve arkadaşları florlu yüzey aktif maddelerin CO₂ ile uyumunu inceleyip daha iyi çözündüklerini görmüştür. Su içerisinde CO₂ mikro emülsiyonunu stabil kılmak için florlu bileşikler kullanılır, genellikle florlu gruplar ile modifiye edilmiş AOT (sodyum bis(2-etilhekzil)sülfosüksinat) kullanılabilir (Hoefling,1991).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

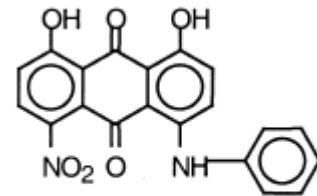
2.1. ScCO₂ Ortamında Çözünürlük ve Tekstilde Boyama Çalışmaları

Consan ve Smith (1990) çalışmalarında 50 °C sıcaklık ve 100-150 bar basınç şartları altında karbon dioksit ortamında 130 sürfaktanın ve bunlarla ilintili moleküllerin çözünürlüklerini kalitatif olarak incelemişlerdir. Bazı sürfaktan sınıflarının çözünürlük özellikleri tartışmalı bulmuşlardır. Sürfaktan/karbondioksitin ortamında mikroemülsiyon oluşumunun suyun eklenmesiyle mümkün olduğunu ortaya koymuşlardır.

Draper ve arkadaşları (1999), çalışmasında süper kritik karbon dioksit ortamında on dispers boyanın çözünürlükler modifiye Suprex PrepMaster SFE cihazı ve Varian Cary 3E UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçümler 200–400 atm basınç 50–100 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Sonuçlar, önceki çalışmalardaki uygun olan çözünürlük verileri ile kombine edilmiştir ve dispers scCO₂ çözünürlüğü ve boya yapıları arasındaki korelasyonlar geliştirmek için kullanılmıştır.



CI Disperse Blue 27



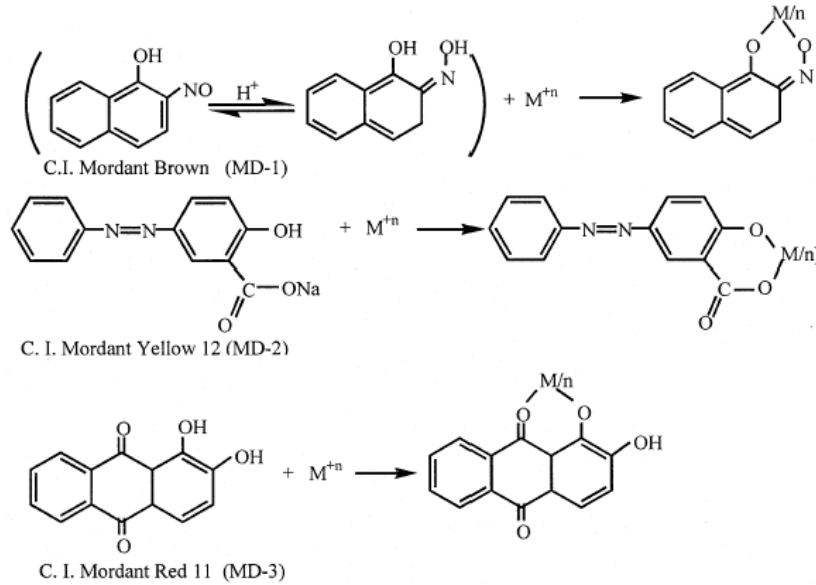
CI Disperse Blue 77

Şekil 2.1. C.I.Disperse Blue 27 ve Disperse Blue 77'nin Kimyasal Yapısı

De Simon ve arkadaşları (1999), geçici boşluk oluşturanlar, modeller, yapıştırıcılar, bağlayıcılar ve tabakalar gibi CO₂'te çözünebilir maddeleri sentezlemişlerdir. Daha ayrıntılı olarak, çalışmasında CO₂'te çözünebilir maddelerin CO₂ içerisinde yer değiştirmesini ve çözünmesini incelemişlerdir. Çalışmalarıyla ilgili patent almışlardır. Çalıştıkları CO₂'in sıcaklık değeri 31°C'nin üzerinde ve basınç değeri 5 ila 1000 bar arasındadır. Bu da CO₂'in süper kritik faz halinde

olduğunu göstermektedir. CO₂-filik maddelerin daha çok florlu komponentler, siloksan içeren komponentler ya da her iki grubu içeren komponentler olduğu kanısına varmışlardır.

Güzel ve Akgerman (2000), Bu çalışmada, yün elyafı süper kritik karbon dioksit çözücü ortamında mordan boyarmaddeleri ile boyanmıştır. Şelat ligand özelliği olan mordan boyarmaddeler olan 2-nitroso1-naftol (C.I. Mordan Kahverengi),5-(4-aminofenilazo)salisilik asit (C.I.Mordan Sarı) ve 1,2-dihidroksiantrakinon(Alizarin olarak da bilinen C.I.Mordant Kırmızı11) ve mordanlama için metal iyonları, Cr (III), Al (III), Fe (II), Cu (II) ve Sn (II) kullanılmıştır. Yün elyaf metal geleneksel teknikler kullanılarak mordanlanmış ve 333–353 K sıcaklığında 150–230 atm basınç elde edilmiş süper kritik karbon dioksit çözücü ortamında boyanmıştır. Boyalı yün elyaf mükemmel yıkama haslığına sahip olduğu çeşitli testlerle anlaşılmıştır.

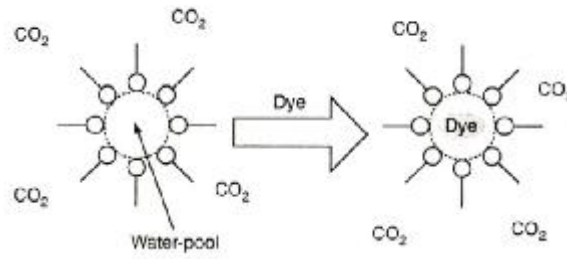


Şekil 2.2. Boyarmadde ve metal iyonları ile kompleks reaksiyonları

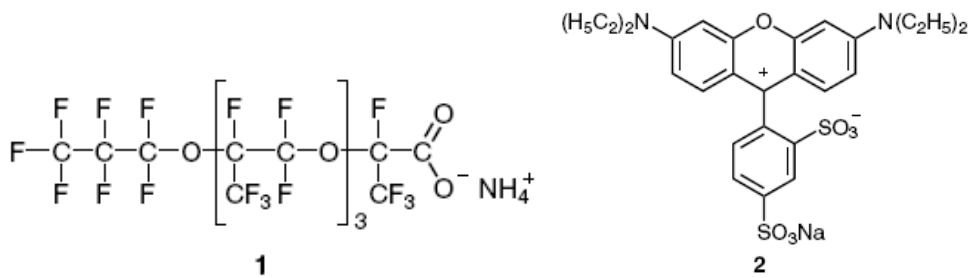
Sawada ve arkadaşları (2002), bu çalışmasında susuz ortamda protein elyafının boyanmasında ters misel çözeltini boya banyosu olarak kullanımını incelemişlerdir. Konvansiyonel asit boyalar ve direk boyalar ters miselin içerisinde herhangi bir yardımcı olmadan ipekte çözünürlüğünün yeterli olduğunu bulmuşlardır. Ters misel içerisinde ipekte anyonik boyaların absorbans davranışının sulu sistemle

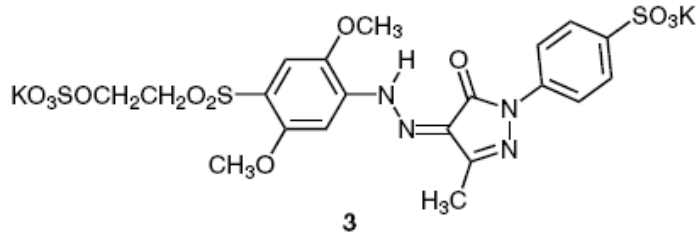
benzerlik gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır. Ancak yünün ters misel içerisinde anyonik boya ile boyanma özelliklerinin şişme özelliklerinin düşük olması nedeniyle daha kötü olduğunu tespit etmişlerdir. Reaktif boyaların ters misel içerisinde elyafa adsorbsuyunun yüksek olduğunu da bulmuşlardır. Dahası, reaktif boyaların misel içerisinde mükemmel olarak fiksesini de gerçekleştirebilmişlerdir.

Sawada ve arkadaşları (2003), bu çalışmada süper kritik karbon dioksit çözücü ortamında sürfaktan olarak amonyum karboksilatperfloropolieter kullanılmasıyla ve ters misel sistem yardımıyla doğal elyaf boyama olarak araştırılmıştır. İpek ve yün gibi protein elyafları özel hazırlama olmadan geleneksel asit boyaları ile tatmin edici sonuçlar verecek şekilde boyanmıştır. Bu sistem, yardımcı maddelerin yokluğunda pamuğun konvansiyonel reaktif boyarmadde ile boyanmasında adsorbsiyonunu sağlamış fakat boyanın fiksesini tatmin edici şekilde gerçekleştirememiştir. Bu çalışmada boyaların scCO₂ ortamında elyaf tarafından adsorbsiyon yetenekleri multikanal spektrofotometre ile belirlenmiştir. Daha önce yayınlanmış olan süper kritik boyama yöntemleri ile karşılaştırıldığında, sıcaklık ve basıncın daha düşük olması gerektiği anlaşılmıştır.



Şekil 2.3. Temsili ters misel şeması





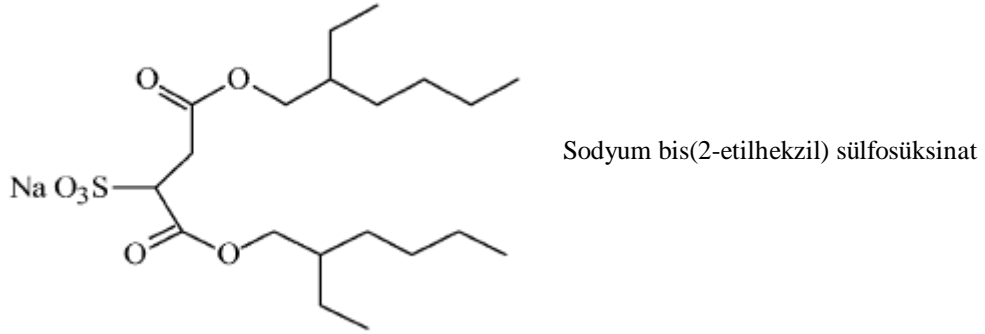
Şekil 2.4. Surfaktan ve boyarmaddelerin kimyasal yapıları (1-amonyum karboksilat perfloropolieter 2-C.I.Asit Kırmızı 3-C.I.Reaktif Sarı)

Sawada ve arkadaşları (2003), bu çalışmada yün elyafının sulu ortam yerine ters misel çözücü ortamında boyanması araştırmıştır. Ters misel içerisinde çözülmüş olan konvansiyonel asit boyaları ve direkt boyaları herhangi bir yardımcı olmadan ipek elyafına adsorbsiyonun istenilen düzeyde olduğunu bulmuşlardır. Fakat yün elyafının ters misel sistemde aniyonik boyalarla boyanma özelliklerinin ipek elyafına göre düşük olduğu sonucuna varmışlardır.

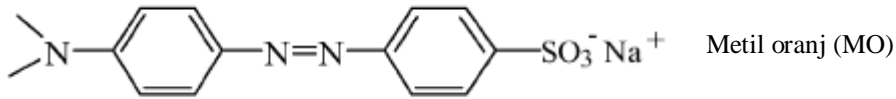
Gao ve arkadaşları (2004), yüksek basınç altında değişken hacimli kap kullanarak süper kritik $\text{CO}_2/\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$ (F-53B)/alkol/su fazlarının davranışı üzerine bir çalışma yapmışlardır. F-53B'nin su ve etanolden n-oktil alkole kadar değişik alkollerle ters mikroemülsiyonu oluşturmaya çalışmışlardır. Önemli miktarda su, kolaylıkla erişilebilir şartlarda çözünebileceğini bulmuşlardır. mikroemülsiyon oluşumundaki alkol etkinliklerinin şu sırada olduğu kanıtlamışlardır: n-pentanol \approx n-bütanol > n-hekzanol n-propanol > n-heptanol > oktil-alkol > etanol şeklindedir. Süper kritik karbondioksitte mikroemülsiyon içerisindeki suyun varlığının çözünürlüğünü kromatik analiz sonucu belirlemişlerdir.

Liu ve arkadaşları (2004), çalışmasında süper kritik $\text{CO}_2(\text{scCO}_2)$ ortamında etanol, 1-pentanol ve 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol (F-pentanol) varlığında 38 °C ve değişik basınçlarda sodyum bis(2-etilheksil) sülfosüksinatın (AOT) çözünürlüğünü belirlemişlerdir. AOT'la (0.01-0.07 M), etanol (1.00-1.40 M) ve 1-pentanolle (0.6-1.00 M) karşılaştırılan az miktardaki F-pentanolün (0.20 M-0.30 M) scCO_2 içerisinde çözünebildiğini bulmuşlardır. Çünkü F-pentanol CO_2 -filik florlu alkan zincirlere sahiptir. AOT(0.03M)/F-pentanol (0.18M-0.35M)/ scCO_2 sistemi ve 38 °C ile 52.2.°C sıcaklık aralığında ve 35 MPa basınç altında metil oranjin (MO)

çözünürlüğünü incelemişlerdir. Bu ılıman koşullarda ters misel oluşumunu kamera ile gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.5. AOT'ın kimyasal yapısı



Şekil 2.6. Metil oranjın kimyasal yapısı

Van Der Kraan ve arkadaşları (2007), bu çalışmada süper kritik karbondioksit çözücü ortamında Polyester tekstilinin boyanması araştırılmıştır. proses üzerinde scCO₂'in yoğunluk ve sıcaklığa etkisi 85–125 °C ve 400–550 kg/m³ aralıklarında sağlanmıştır. Polyester içindeki boya doygunluk konsantrasyonu sıcaklık arasındaki bağıntı üzerine teoriler üretmişlerdir.

Cid ve arkadaşları (2008), selüloz elyaf modifiye selüloz elyaf, protein elyaf ve sentetik elyaf ve bunların kombinasyonunun süper kritik karbondioksit ortamında reaktif boyamasıyla ilgili patent almışlardır. Karbon dioksit içerisinde boyamayı, boyarmaddenin karbon dioksit içerisinde kâfi miktarda çözünmesini emülsiyeye ya da dispers olmasını sağlayan belirli oranlarda eklenen su ve CO₂-filik bir sürfaktan varlığında gerçekleştirmişlerdir.

2.2.Doğal Boyarmaddelerle Tekstil Elyafının Boyanması Çalışmaları

Wickens (1990), dokuyucular için doğal boyacılıkta gerekli pratik bilgileri içeren çalışmasında liflerin seçimi ve hazırlanması, boyama metodları, mordanlama, renklerin adlandırılması, boyacılığın tarihi, karışım renkleri, pamuk, keten ve diğer liflerle boyama, renklerin kullanımı ve dünya çapındaki boyacılık konularında ayrıntılı bilgi vermiştir.

Canatar (1998), Osmanlılarda bitkisel boya sanayi ve boyahaneler üzerine yaptığı çalışmasında bitkisel boyacılığın tarihi hakkında bilgiler vermiş ve önemine değinmiştir. Yaygın olarak bilinen kök boya, cehri ve çivit hakkında ayrıntılı bilgi vererek, bu bitkilerin Osmanlılar zamanındaki iktisadi yönüne değinmiştir.

Osmanlılar zamanında dokuma sanayindeki gelişmelerin özellikle Bursa ilinde bitkisel boyacılığa da yansıdığına dikkati çekmiş ve bu dönemde İngiltere'ye dokuma ve boyama teknolojisi ihraç edildiğini belirtmiştir. Dokumacılık yapılan hemen her bölgede boyacılığın da olduğunu tespit etmiş ve Osmanlı dönemi boyahaneleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler vererek, boyamacılık konusunda sürdürülen devlet politikalarından bahsetmiştir. Sonuç olarak ise günümüzde bu konu ile ilgili yapılan araştırmaların azlığından söz etmiştir.

Yazıcıoğlu ve arkadaşları (1999), çalışmada doğal boyacılık hakkında bilgi verilerek, bitkisel boyacılıkta mordan kullanma gerekçeleri açıklanmıştır. Yün lifinin kimyasal özelliklerinden bahsedilerek bitkisel boyacılıkta yün liflerinin renklendirilmesi aşamasında lifte meydana gelen olumsuz değişikliklerden bahsedilmiştir. İlmelik yün halı ipliği açısından mukavemet kavramı açıklanmış ve kullanılan mordanların iplik mukavemetine ne derece etki ettiği belirlenmeye çalışılmıştır. Mordanlı ve mordansız yapılan boyamalar sonucunda elde edilen değerlere göre boyamanın yün halı ipliği üzerinde mukavemeti artırıcı bir etkisi olduğu saptanmıştır. Bu konuda yeni çalışmaların yapılması gerekliliği ortaya konulmuştur.

Paul ve arkadaşları (2004), suda çözünen doğal boya olan C.I.Natural Orange 2'yi su/noniyonik sürfaktan/polar yağ sisteminde çalışmış ve mikroemülsiyon

teknikini ispatlamışlardır. Daha sonra mikroemülsiyon sistemi sayesinde boyanın çözünmesini sağlayarak yünün boyayabilmeyi başarmışlardır.

Vankar ve arkadaşları (2006), kök, sap ve yapraklarından antrakinon kırmızı-turuncu boya elde edilen rubai tekstil materyalini boyamada kullanmışlardır. Önce tekstil materyalini önce biomordanlama yapmışlar, daha sonra rubiayla ticari sonikatör ile boyamışlardır. Pamuk kumaşın ağırlığının % 10'u kadar kurutarak çok iyi ışık haslığı özelliği elde etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Boyarmaddeler

Boyama işlemlerinde boyarmadde olarak kullanılan maddeler temini hakkında ve kullanım amacı hakkında aşağıda çeşitli bilgiler verilmiştir.

Rubia, kök boya olarak bilinir. Bir halı kilim işletmesinden temin edilen kökler desikatörde kurularak öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiş ve toz halinde sulu scCO₂ ortamda boyamada kullanılmıştır.

Ceviz kabuğu, yaş yeşil ceviz kabukları açık havada uzun süre bekletilmiş ve kabukların kuruması sağlanmıştır. Ceviz kabukları öğütülerek toz haline getirilmiş ve boyamada kullanılmıştır.scCO₂ de çözünürlüğü ve yün boyamada uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Papatya, kuru olarak temin edilmiştir. Aktif maddesi quercetin olan doğal kaynaklı mordan boyarmaddelerden birisi olup scCO₂ de çözünürlüğü ve yün boyamada uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Çam kabuğu, doğadan toplanan çam kabukları desikatörde kurutulmuş, öğütülmüş olarak scCO₂ de çözünürlüğü ve yün boyama için uygunluğu araştırılmıştır.

3-(metilflorometil anilin), Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Boyarmaddenin (ligand) sentezlenmesinde giriş maddelerinden biridir.

2-hidroksi 3-metoksibenzaldehit, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Boyarmaddenin (ligand) sentezlenmesinde giriş maddelerinden biridir.

Dispers Brown C3G %200, Basf firmasından disper boyarmaddenin ticari adıdır. Multifiber'in scCO₂ ortamında boyama kabiliyeti araştırılmıştır.






Dispers Rubin CB %150, Basf firmasından disper boyarmaddenin ticari adıdır. Multifiber'in scCO₂ ortamında boyama kabiliyeti araştırılmıştır.

Dispers Yellow C3G %200, Basf firmasından disper boyarmaddenin ticari adıdır. Multifiber'ı boyama kabiliyeti araştırılmıştır.

Dispers Red cvs %200, Basf firmasından temin edilen disper boyarmaddenin ticari adıdır. Multifiber'ı boyama kabiliyeti araştırılmıştır.

Dispers Blau cvs % 300, Basf firmasından disper boyarmaddenin ticari adıdır. Multifiber'ı boyama kabiliyeti araştırılmıştır.

Dispers Yellow C5G %200, Basf firmasından disper boyarmaddenin ticari adıdır. Multifiber'ı boyama kabiliyeti araştırılmıştır. Aşağıda çalışmalarda kullanılan tekstil materyalinin dispersol boyalarıyla beklenen renkler verilmiştir.

RENK					
	0.36% Yellow C-5G 200 Grains	1.20% Brown C-3G 200 Grains	0.72% Rubine C-B 150 Grains	0.50% Red C-VS 300 Grains	0.45% Blue C-VS 300 Grains

Şekil 3.1. Dispers Boyarmaddelerin renk kataloğu

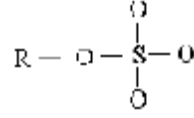
3.1.2. Kullanılan Yardımcı Kimyasallar ve Diğer Materyaller

Aseton (C₃H₆O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, yardımcı solvent olarak kullanılmıştır.

Etanol (C₂H₅OH), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, yardımcı solvent olarak kullanılmıştır.

Karbondiyoksit (CO₂), % 99 saflıkta, Bos firmasından temin edilmiş olup, epoksidasyon ve çözünürlük çalışmalarında süperkritik koşullarda çözücü ortamı sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

AOT (C₂₀H₃₇NaO₇S), Di (2-etilhekzil) sülfosüksinik asit sodyum tuzu olarak da adlandırılan Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir ve yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır.



AOT

Şekil 3.2. Di (2-etilhekzil) sülfosüksinik asit sodyum tuzunun kimyasal yapısı

Zonyl FSN-100, Aldrich firmasından temin edilmiş ve scCO₂ boyamada yardımcı sürfaktan olarak kullanılmıştır.

Perflorohekzan [CF₃(CF₂)₄CF₃], Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir ve boyamada yardımcı solvent olarak kullanılmıştır.

Yün ipliği, Numarası (g/9000m) yün ipliği kullanılmıştır. Boyama için BS 1006 metoda göre (ISO2) temizlenmiştir.

Alüminyum sülfat [Al₂(SO₄)₃ x18 (H₂O)], % 98 saflıkta olup mordanlama için kullanılmıştır.

Kalay klorür (SnCl₂),mordanlama için kullanılacaktır.

Bakır(II) klorür (CuCl₂),mordanlama için kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Magnetik karıştırıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Ceketli ve düz ısıtıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Elektronik teraziler, hassas tartımlarda kullanılmıştır.

Karıştırıcılı reaktör, karıştırıcı ve ısıtma sistemine sahip paslanmaz çelik 100 mL lik reaktör scCO₂ çözücü ortamı olarak kullanılmıştır.

Pencereli reaktör, 180° açılı iki adet 1 cm safir pencereye sahip 50 mL lik reaktör çözünürlük çalışmalarında kullanılmıştır.

Manometreler, scCO₂ çözücü ortamında basınç göstergesi olarak kullanılmıştır.

Yüksek basınç vanaları, scCO₂ çözücü ortamında basınç geçişlerinin kontrolü için kullanılmıştır.

3.2. Method

Proje kapsamında yapılan çalışmaları 4 ana başlıkta toplamak mümkündür.

- 1.Yün elyafının Al^{+3} , Sn^{+2} ve Cu^{+2} metal iyonları ile mordanlanması,
- 2.Yün elyafının geleneksel yöntemle (sulu ortamda) doğal boyarmaddeler ile boyanması,
- 3.Boyarmaddelerin $scCO_2$ içerisinde çözünürlüklerinin belirlenmesi,
4. $ScCO_2$ çözücü ortamında mordanlı yün elyafının doğal boyarmaddelerle çoklu elyaf cinsli kumaşın dispersle boyanması.

3.2.1. Yün Elyafının Mordanlanması

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18(H_2O)$, $SnCl_2 \cdot 2(H_2O)$ ve $Cu(NO_3)_2$ bileşiklerinin 200 ppm derişiminde 1 litrelik sulu çözeltileri hazırlanmıştır.0,5 gr yün iplikleri Al^{+3} , Sn^{+2} ve Cu^{+2} metal iyonları ile ayrı ayrı ön mordanlama işlemine tabii tutulmuştur. Mordanlama işlemi ile ilgili bazı bilgiler çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.Uygulanan mordanlama işlemi İle ilgili bazı bilgiler

MORDANLAMA	Al^{+3}	Sn^{+2}	Cu^{+2}
Çözelti Miktarı	21 ml	131,5 ml	65,755 ml
Çözelti Oran	10:1 ¹		
Reçete			

¹Çözelti içerisindeki metal iyon miktarının yün elyafı miktarına oranıdır.

3.2.2. Mordanlı Yünün Doğal Boyarmaddelerle Sulu Ortamda Boyanması

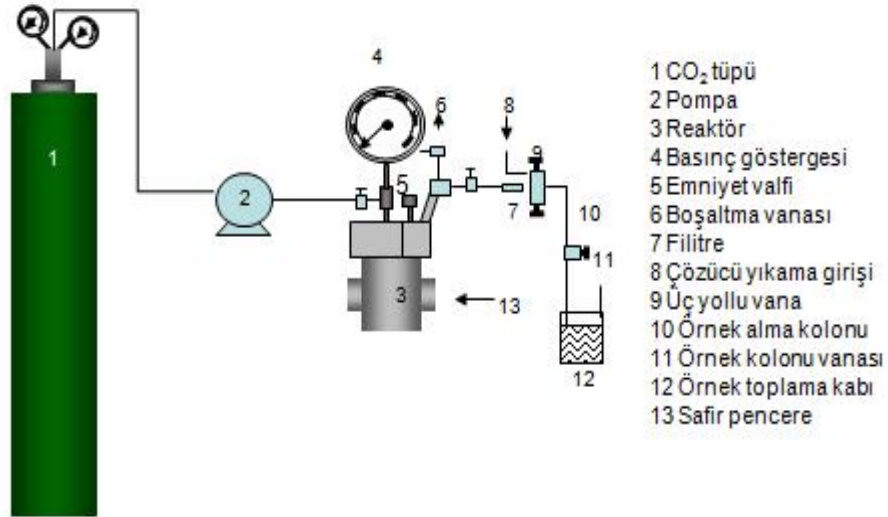
Doğal boya olarak kullanılan ilk olarak rubia, ceviz kabuğu, sumak ve papatya kurutulmuş ve öğütülmüştür. Sulu ortamda mordanlı yün ipliklerinin boyanması doğal boyarmaddelerle boyanmıştır. Rubiada bulunan alizarin, sumak ve papatya quercetin ve ceviz kabuğunda bulunan juglon, mordanlanan yündeki metal iyonları ile bir metal koordine kovalent bağı yapar.Yapılan boyamalar ilgili bilgiler çizelge 3.2.de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sulu ortamda doğal boyamalar ile ilgili temel bilgiler

BOYAMA	Rubia	Ceviz kabuğu	Sumak	Papatya
Boya oranı(%)	100	50	50	50
Flötte oranı	1:40 ²	1:40 ²	1:40 ²	1:40 ²
Reçete	80 °C sabit sıcaklıkta 30 dk. boyanmıştır.		Kaynama noktasında 30 dk. boyanmıştır.	

²1 gr yün elyafının 40 gr boya çözeltisine oranıdır.

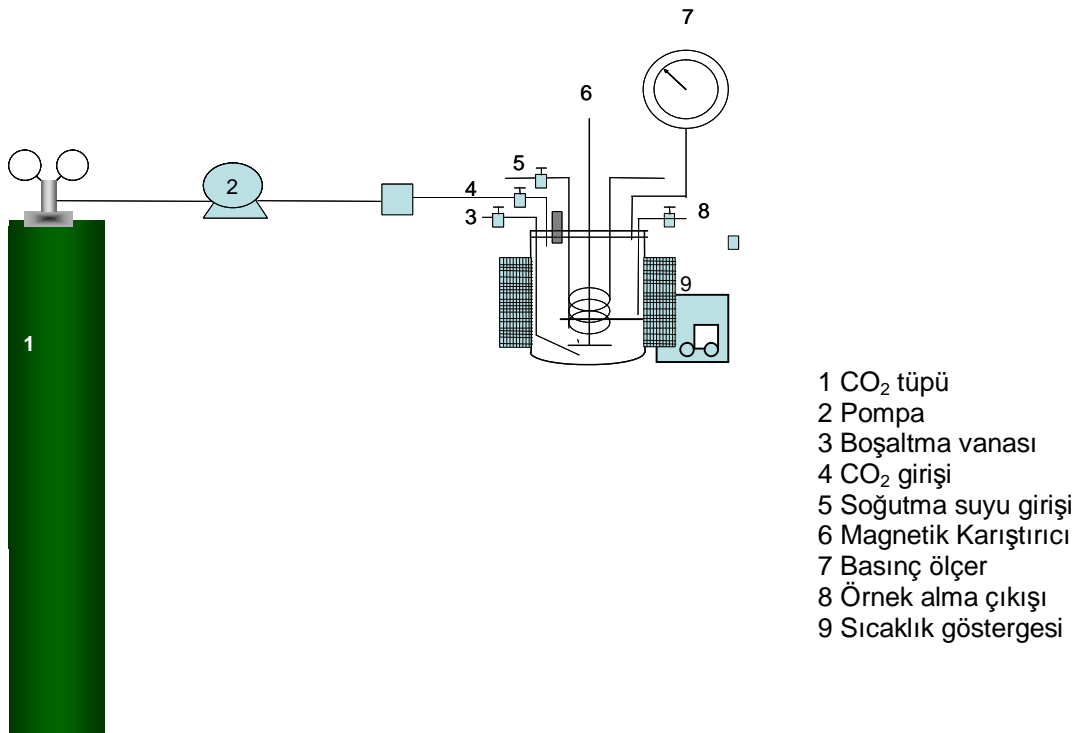
3.2.3. ScCO₂ içerisinde Çözünürlüklerin İncelenmesi



Şekil 3.3. Çözünürlük çalışmalarında kullanılan sistemin şematik gösterimi

Mikroemülsiyon tekniği kullanılarak doğal boya süper kritik karbondioksit ortamında çözünürlüğü araştırılmıştır. Süper kritik karbon dioksit ortamında kök boya AOT, su ve ve FSN-100 ile 50 mL'lik pencereless reaktör içerisine yerleştirilip tüp basıncına erişinceye dek CO₂ gönderilecek daha sonra sıcaklık 100 °C getirilip şırınga tipi pompa ile CO₂ basıncı 2000 psi ye yükseltilecek 1 saat magnetik karıştırıcı ile reaktör penceresinden çözünme gözlenmiştir. Çözünürlük deneyi, AOT/su/f-pentanol/scCO₂ varlığında aynı reaktörde rubai ile 60°C ve 2000 psi basınç şartlarında da uygulanmıştır.

3.2.4. ScCO₂ Çözücü İçerisinde Boyama



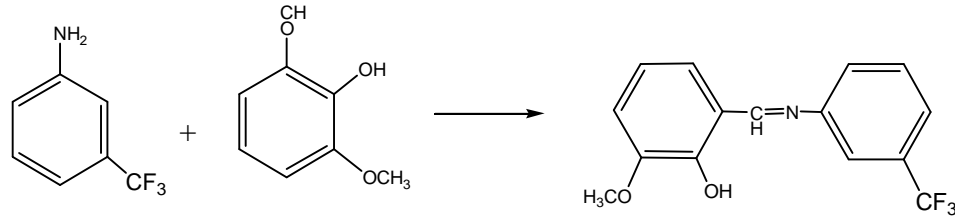
Şekil 3.4. ScCO₂ içerisinde boyama reaksiyonların gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi

Süperkritik karbondioksit içerisinde yapılan tipik bir çalışma şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 100 mL lik magnetik karıştırıcılı yüksek basınç reaktörü içerisine konulup reaktör kapatıldı ve oda sıcaklığında tüp basıncı kadar (850-900 psi) CO₂ gönderildi. Daha sonra şırınga tipi pompa (ISCO D) yardımıyla CO₂ basılarak basınç

1500 psi'ye yükseltildi. Sıcaklık 100°C a sabitlendikten sonra tekrar CO₂ basılarak çalışma basıncı olan 2200-2500 psi ye yükseltildi.

3.2.4.1. Boyarmadde (L_b) Sentezi, Su ve ScCO₂ Çözücü İçinde Yün Elyafının Boyanması

1,61 gr 3-(metilflorometil anilin) 20 ml etanolde çözüldü ve üzerine 20 ml etanolde çözülmüş 1,52 gr 2-hidroksi 3-metoksibenzaldehit eklenmiştir. Oluşan ürün manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40-50 °C sıcaklıkta 5 dk karıştırılmıştır. Parlak sarı renkte bir çözelti elde edilmiştir. Çözücü uzaklaştırılarak boyarmadde (ligand) elde edilmiştir. Reaksiyon şeması şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. L_b sentezi

Boyarmadde sulu ortamda ve scCO₂ çözücü ortamında mordanlı yün ipliklerinin boyanmasında kullanılmıştır. Çizelge 3.1.2'de açıklandığı şekliyle ile mordanlanmış olan yün iplikleri 0,5 g L_b ile 20 ml su ve 20 ml etanol içerisinde 100°C'de 30 dk boyanma işlemi uygulanmıştır. Sonuçta yün iplikleri düzgün bir biçimde parlak sarı renkte boyanmıştır.

Mordanlı yün iplikleri, 0,125 g L_b ile yardımcı çözücü olarak 0,1 gr perfloroheksan eklenmiş süper kritik karbondioksit ortamında boyanmıştır. Boyama işlemi 2000-2500 psi basınç ve 80 °C sıcaklıkta ve 100 ml'lik karıştırıcılı çelik reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yün elyafı çelik bir tel etrafına sarılarak reaktör içerisine yerleştirilmiştir ve reaksiyon boyunca yüksek devirde karıştırılmıştır.

3.2.4.2. Yün Elyafının Doğal Boyarmaddelerle ScCO₂ Ortamında Boyanması

Al³⁺, Sn²⁺ ve Cu²⁺ metal iyonları ile mordanlanmış yün iplikleri süper kritik karbondioksit çözücü ortamında boyanması için mikroemülsiyon tekniği kullanılmıştır. Mikroemülsiyon tekniği scCO₂'te hiç çözünmeyen doğal boyaları mikro düzeyde dağılmalarını sağlamaktadır. ScCO₂ ortamında mikroemülsiyon oluşumu için sürfaktan olarak AOT ve FSN-100 ve yardımcı çözücü olarak su kullanılmıştır. 1,11×10⁻³ mol AOT ve 2×10⁻⁴ mol FSN-100, 5 ml su içerisinde çözüldü. Yüzey aktif maddenin suya oranı w olarak ifade edilir ve çalışmalarda kullanılan w=25 olarak kullanılmıştır.

$$W=[H_2O]/[AOT]; W=25$$

Yün elyafı tele sarılmış ve reaktöre yerleştirilmiştir, sonra reaktöre 0,25 g rubia ile 200 µL AOT ve FSN-100 içeren sulu çözelti eklenmiştir. Boyama işlemi 2500 psi basınç ve 100°C'de 1 sa süre zarfında gerçekleştirilmiştir. Ceviz kabuğu ile boyama için de aynı yöntem ve koşullar uygulanmıştır.

3.2.4.3. ScCO₂ Ortamında Çoklu Elyaf Cinsi İçeren Kumaşın Dispers Boyalarla Boyanması

Sırasıyla asetat, pamuk, naylon, polyester, akrilik ve yün elyaflarını içeren 8-10 cm genişliğinde kesilen çoklu elyaf cinsi içeren kumaşlar, 0,2 g dispers boya ile 2000-2500 psi basınç ve 80-100 °C sıcaklıkta 100 ml'lik çelik reaktörde karıştırıcı ile karıştırılarak boyanmıştır. Boyama 30 dk, 1 sa, 2 sa ve 4 sa süreli olarak uygulanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Doğal Boyarmaddelerin Çözünürlüklerinin İncelenmesi

Çözünürlük deneyi, AOT/su/FSN-100/scCO₂ AOT/su/f-pentanol/scCO₂ varlığında aynı reaktörde rubianın çözünürlüğünün araştırılması için uygulanmıştır.Yapılan denemelerde gözlemler, rubianın az miktarda yüzey aktif maddeler/su/scCO₂ varlığında ancak beklenenin altında kadar dağılmadığını göstermektedir.Diğer doğal boyarmaddelerin hiçbirinde dağılma gözlenmemiştir. 2700 psi üzerinde basınçlara ulaşılamamış olmasından (önceki çalışmalara dayanarak) ya/ya da boyarmaddelerin kimyasal yapısından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2. ScCO₂ Ortamında Mordanlı Yün Elyafının Boyanması

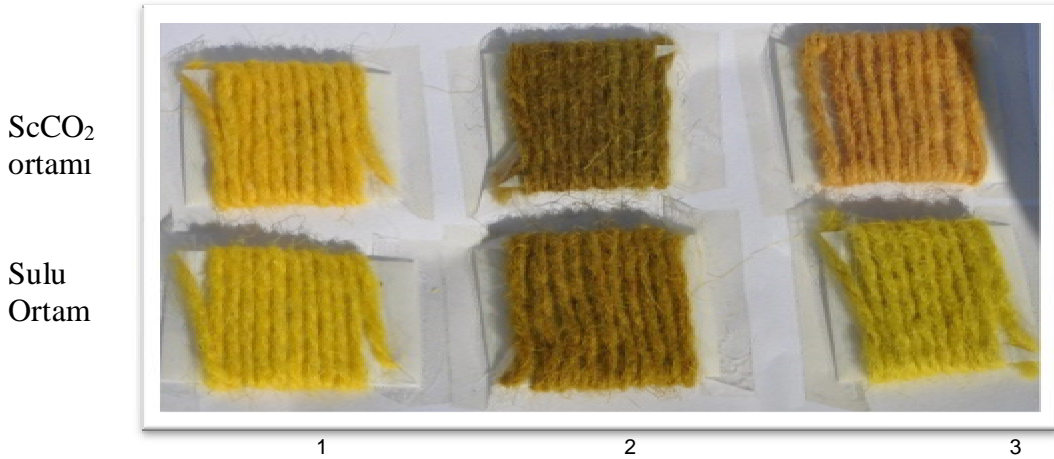
Al³⁺, Sn²⁺ ve Cu²⁺ ile mordanlanmış olan yün iplikleri sulu ortamda 100 °C sıcaklıkta 1 saat süreli boyama işlemi uygulanmıştır.Çizelge 4.1.de mordanlı yün ipliklerinin çeşitli doğal boyalarla boyanmış renkleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sulu Ortamda doğal boyamalar ile ilgili renk bilgileri

Mordanlanmış Yün Boyama	Bitki İsimleri			
	Rubia	Ceviz kabuğu	Sumak	Papatya
Al ³⁺	Turuncu	Koyu Kahverengi	Açık bej	Sarı
Sn ²⁺	Kiremit renge	Koyu Kahverengi	Koyu bej	Altın sarısı
Cu ²⁺	Kızıl kahve	Koyu Yeşil-Kahve	Koyu bej	Açık yeşil

4.3. L_b Boyarmaddesiyle Su ve ScCO₂ Ortamında Boyanması

Mordandanlanmış olan boyanmış yün iplikleri 2500 psi basınç ve 100°C sıcaklık altında daha önceden sentezlenmiş olan florlu grup içeren shiff-bazı ligandı (L_b) ile boyanmıştır. Mordandanlanmış yün iplikleri 100°C'de su ve etanol ortamında L_b ile boyanmıştır. Mordanlı yün ipliklerinin scCO₂ ortamında boyanmış sonraki görüntüleri şekil 4.1'de (üstte) ve mordanlı yün ipliklerinin scCO₂ ortamında boyanmış olan görüntüleri şekil 4.2'de (altta) verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı gibi L_b'nin hem su/etanol ortamında hem de scCO₂ çözücü ortamında çözünürlüğü yüksek mordanlı yün elyafını boyama yeteneği çok iyi olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlardan L_b yapısında florlu grupların scCO₂ 'te çözünürlüğe olumlu etkisi olduğu anlaşılmaktadır.



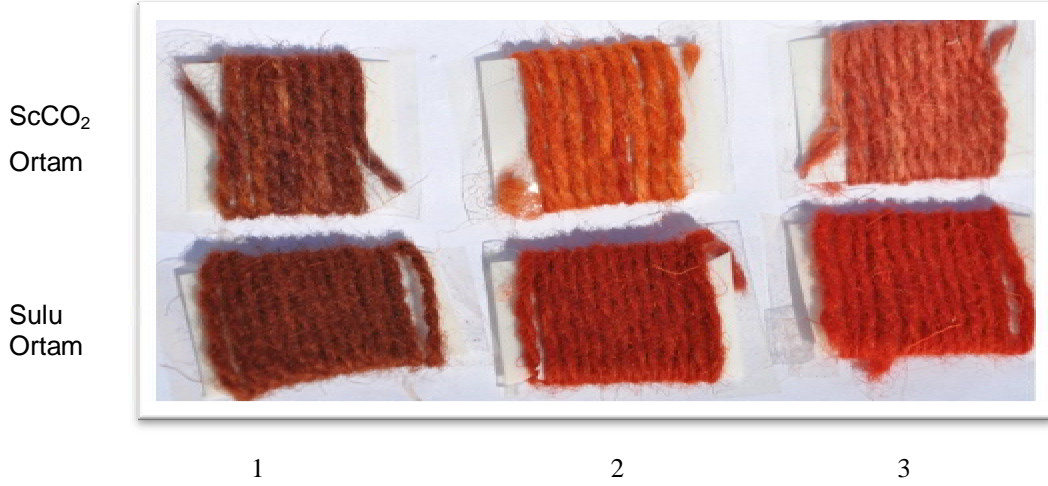
Şekil 4.1. L_b ile boyanmış yün ipliklerinin görüntüleri

- ¹ Cu²⁺ ile mordandanlanmış.
- ² Sn²⁺ ile mordandanlanmış.
- ³ Al²⁺ ile mordandanlanmış.

4.4. Yün Elyafının Doğal Boyarmaddelerle Su ve ScCO₂ İçerisinde Boyanması

Mordandanlanmış yün iplikleri 100°C'de rubia ile su ortamında ve scCO₂ ortamında 2500 psi basınç ve 100°C sıcaklık altında rubia ile boyanmıştır. Mordanlı yün ipliklerinin scCO₂ ortamında boyanmış sonraki görüntüleri şekil

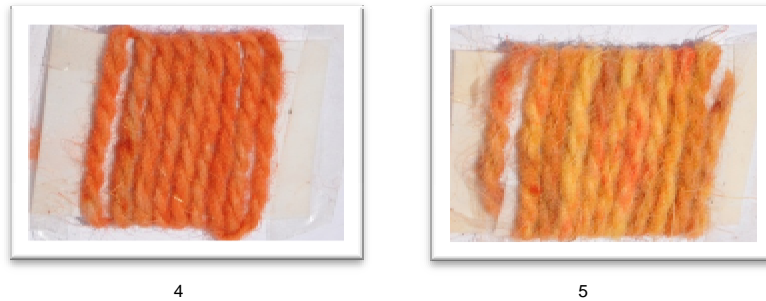
4.3'de (üstte) ve $scCO_2$ ortamda boyanmış olan mordanlı yün ipliklerinin görüntüleri şekil 4.3'de (altta) verilmiştir.



Şekil 4.2. Rubia ile boyanmış mordanlı yün ipliklerinin görüntüleri

- 1 Cu^{2+} ile mordanlanmış.
- 2 Sn^{2+} ile mordanlanmış.
- 3 Al^{2+} ile mordanlanmış.

Mordandanlanmış olan boyanmış yün iplikleri $scCO_2$ ortamında 2500 psi basınç ve $100^\circ C$ sıcaklık altında yardımcı sürfaktan kullanılmada rubia ile boyanmıştır. $ScCO_2$ ortamında sadece yardımcı çözücü su kullanılarak boyanmış görüntüsü⁴ ve yardımcı çözücü su ve yüzey aktif madde olarak AOT kullanılarak boyanmış görüntüsü⁵ şekil 4.3'de verilmiştir.

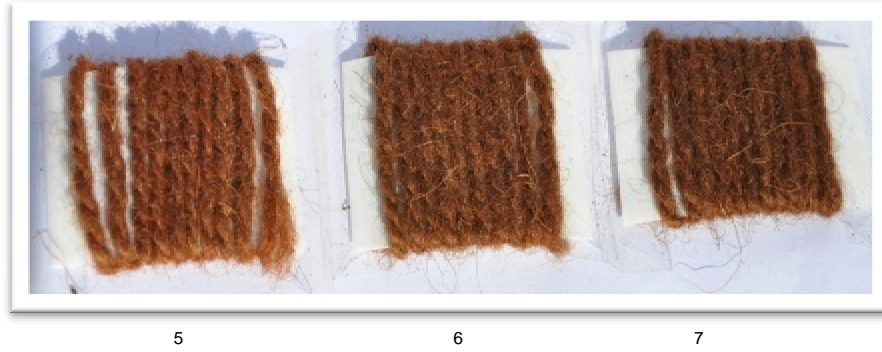


Şekil 4.3. Mordanlı yün ipliklerinin rubia ile $scCO_2$ ortamında boyanmış görüntüleri

- ⁴ Yardımcı madde olarak sadece su kullanılmış.
- ⁵ Yardımcı madde olarak Su ve AOT kullanılmış.

ScCO₂/su varlığında ve scCO₂/su/AOT ve scCO₂/su/AOT varlığında yapılan boyamalar, mikroemülsiyon oluşturulmaya çalışılan scCO₂/su/AOT/FSN-100 varlığında yapılan boyamalar ile karşılaştırılmak amacıyla yapılmıştır.

Al³⁺, Sn²⁺ ve Cu²⁺ ile mordanlanmış olan yün iplikleri 100°C'de ceviz kabuğu ile sulu ortamda boyanmıştır. Boyama süresi 30 dakikadır. Şekil 4.4'de sulu ortamda boyanmış mordanlı yün iplikleri görülmektedir.



Şekil 4.4. Sulu ortamda ceviz kabuğu ile boyanmış mordanlı yün iplikleri

- ⁶ Cu²⁺ ile mordanlanmış.
⁷ Sn²⁺ ile mordanlanmış.
⁸ Al²⁺ ile mordanlanmış.

Şekil 4.6'de ScCO₂ ortamında ceviz kabuğu ile boyanmış görüntüleri verilmiştir. Mordanlı yün iplikleri 2500 psi basınç 100°C sıcaklık şartlarında AOT/FSN-100/su/scCO₂ varlığında boyanmıştır.



Şekil 4.5. Su, AOT ve FSN-100 yardımcı maddeleri kullanılmış scCO₂ çözücü ortamında ceviz kabuğu ile boyanmış mordanlı yün iplikleri

- ⁹ Cu²⁺ metal iyonu ile mordanlanmış.
¹⁰ Sn²⁺ metal iyonu ile mordanlanmış

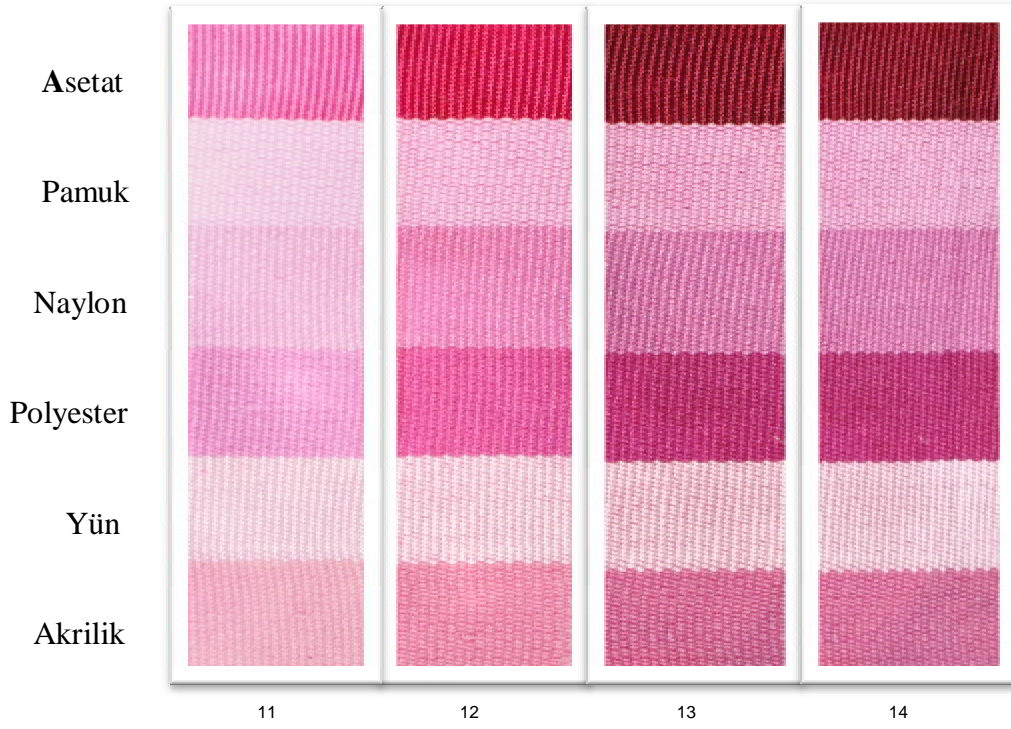
Şekil 4.6'da Sn^{2+} ile mordanlı yün elyafının 2500 psi ve 100 °C sıcaklık şartlarında scCO_2 çözücü ortamında ceviz kabuğu ile sadece su kullanılarak yapılan boyama denemesi görülmektedir.



Şekil 4.6. Sn^{2+} mordanlı ceviz kabuğu ile scCO_2 çözücü ortamında boyanmış ipliğin görüntüsü

4.5. Çoklu Elyaf Cinsi İçeren Kumaşın Dispers Boyalarla Boyanması

Boyamada kullanılan çoklu elyaf cinsi içeren kumaş sırasıyla asetat, pamuk, naylon, polyester, akrilik ve yün cinsi ipliklerden örülmüştür. ScCO_2 ortamında 2200 psi basınç ve 100°C sıcaklık altında çoklu elyaf cinsli kumaş Dispers Red % 300 ile boyama ile boyanmıştır. Şekil 4.7.de boyanmış çoklu elyaf cinsi kumaşlar görülmektedir.



Şekil 4.7.Çoklu elyaf cinsli kumaşın Dispers Red % 300 ile boyama bulgular

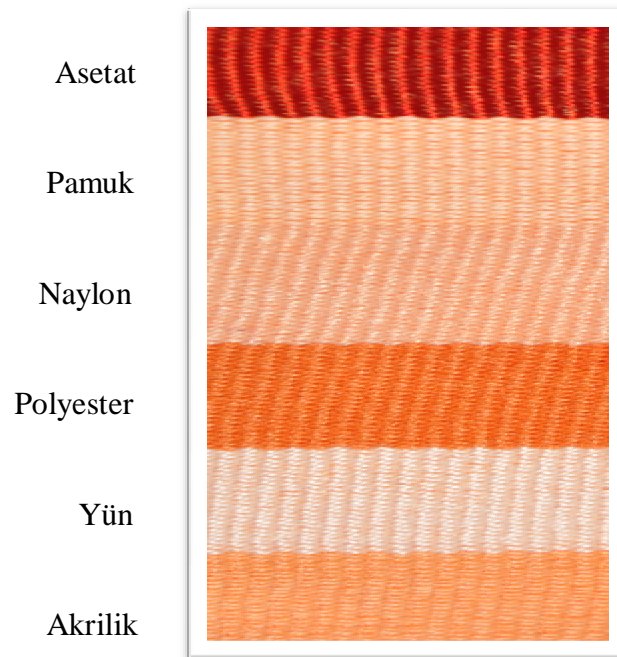
- ¹¹ Boyama süresi 30 dakikadır.
¹² Boyama süresi 1 saattir.
¹³ Boyama süresi 2 saattir.
¹⁴ Boyama süresi 4 saattir.

ScCO₂ ortamında önceki çalışmada kullanılan çoklu elyaf cinsi içeren kumaşa 2200 psi basınç ve 100 °C sıcaklık altında Dispers Rubin Cb %150 ile boyama işlemi 1 saat boyunca uygulanmıştır.Şekil 4.8’de boyama işleminin bulgusu verilmiştir.



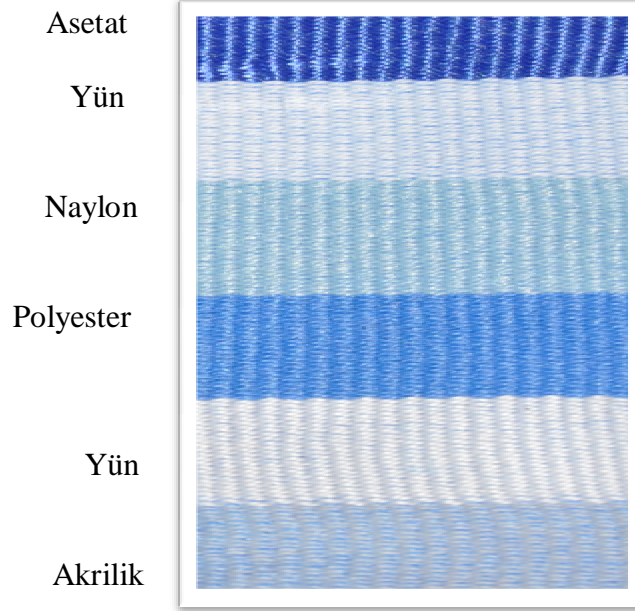
Şekil 4.8. Çoklu elyaf cinsli kumaşın Dispers Rubin Cb % 150 ile boyama

Dispers Brown c3g %200 ile Şekil 4.10'da bulgusu verilen boyama işlemiyle aynı koşullarda boyama işlemi tekrarlanmıştır. Aşağıda işlemin elde edilen bulgu görüntüsü verilmiştir.



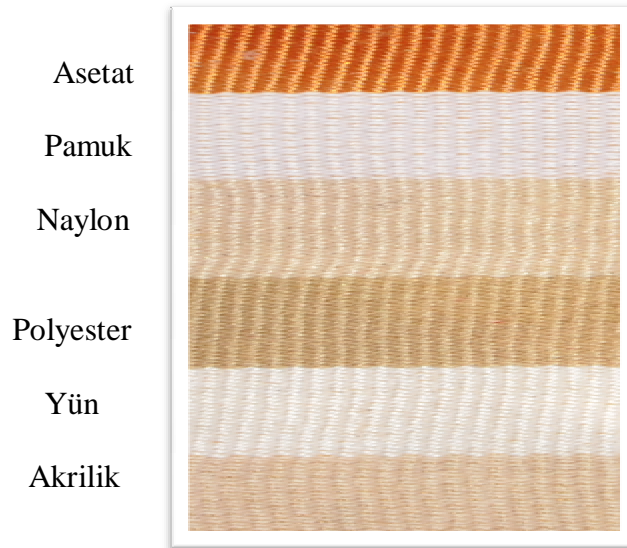
Şekil 4.9. Dispers Brown c3g % 200 ile boyama sonucu elde edilen görüntü

Şekil 4.6’da bulgusu verilen boyama işlemiyle aynı koşullarda Dispers Blue cvs %300 ile boyama işlemi tekrarlanmıştır.Şekil 4.10’da boyama işleminin sonucu verilmiştir.



Şekil 4.10.Dispers Blue cvs %300 ile boyama sonucu elde edilen görüntü

Şekil 4.6’da bulgusu verilen boyama işlemiyle Dispers Yellow csg % 200 ile boyama işlemi tekrarlanmıştır. Görüntüsü şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.11. Dispers Yellow csg % 200 ile boyama sonucu elde edilen görüntü

Süperkritik karbon dioksit çözücü içerisinde dispers boyarmaddelerle yapılan tüm boyama denemelerinde asetat elyafı naylon elyafı polyester elyafı ve akrilik elyafı düzgün olarak boyandığı gözlenmiştir. Renk yoğunlukları sırasıyla akrilik elyafın polyester elyafı,asetat elyafı şeklinde artış gösterdiği anlaşılmıştır.

4.6.Boyanmış ipliklerin Yıkama Haslıkları

Sulu ortamında doğal boyarmaddelerle boyanmış mordanlı yün ipliklerinin yıkama haslıkları sonuçları çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sulu Ortam İçin Yıkama haslığı (lekeleme)

SULU BOYAMA	Doğal boyarmaddeler			
	Rubia	Ceviz kabuğu	Sumak	Papatya
Al^{+3}	4-5	4-5	5	5
Sn^{+2}	4-5	4	5	5
Cu^{+2}	3-4	4	4-5	5

Mordanlı yün iplikleri $ScCO_2$ ortamında ile doğal boyarmaddelerle yapılan yıkama haslığı (lekeleme) deneme sonuçları çizelge 4.3.de verilmiştir.

Çizelge 4.3. $ScCO_2$ ortamı için Boyama Ortamı İçin Yıkama haslığı (lekeleme)

$ScCO_2$ BOYAMA	Doğal boyarmaddeler	
	Rubia	Ceviz kabuğu
Al^{+2}	5	-
Sn^{+2}	5	4
Cu^{+2}	4	4

Hem sulu ortamda hem de süper kritik ortamda karbondioksit içerisinde yapılan boyamalar için Yıkama haslıkları (lekeleme) ortalaması 4-5’ tir.

ScCO₂ ortamında boyanmış yün mordanlı ipliklerinin yıkama haslıkları sulu ortamda boyanmış mordanlı yün ipliklerinin yıkama haslıklarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tekstil materyalinin herhangi bir çözücü içerisinde boyanabilme yeteneği ve boyama için gerekli koşullar, boyarmadde yapısıyla ve çözücü içerisinde çözünme yeteneğiyle yakından ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle mikroemülsiyon oluşumu yardımıyla scCO₂ çözücü ortamında doğal boyarmaddelerin dağılıma denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla AOT/su/FSN-100/scCO₂ ve AOT/su/ f-pentanol ortamında rubianın çözünürlük çalışmaları yapılmıştır. Çözünürlük denemeleri 60-80°C sıcaklık ve 2000 psi basınç şartlarında gerçekleştirilmiştir. Ancak rubianın bu ortam ve şartlarda dağılımı gözlenememiştir. Bunun nedeni ise önceki çalışmalar göz önünde alınarak yapılan çözünürlük yeterli basınca ulaşamaması olduğu düşünülmektedir.

Mordanlanmış olan yün ipliklerinin rubia ile scCO₂ ortamında su/AOT/scCO₂/FSN-100 varlığında yapılan 80 ila 100 °C sıcaklık ve 2000 ila 2500 psi arasında değişen şartlarda düzgün sayılabilecek sonuç gözlenmiştir. Fakat o sonuçlar da istenilen renk yoğunluğuna sahip değildir. Aynı şartlarda ceviz kabuğu ile yapılan çalışmalarda gözlenen sonuçlar çok başarılı değildir. İpliklerin bazı kısımlarının boyanmadığı gözlenmiştir. Aynı şartlar altında papatya, sumak ile yapılan boyama denemelerinde ipliklerinin boyanmasında başarılı olunamamıştır.

3-(metilflorometil anilin)'e 2-hidroksi 3-metoksibenzaldehit eklenerek L_b sentezlenmiş ve L_b, mordanlı yün elyafının boyanmasında kullanılmıştır. L_b ile hem sulu hem de scCO₂ ortamında çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir. L_b ile scCO₂ ortamında boyanması için sağlanan koşullar 80 °C sıcaklık ve 2000 psi basınçtır. Yardımcı çözücü olarak su ve yüzey aktif da perflorohekzan kullanılmıştır.

Çoklu elyaf cinsi içeren çeşitli dispers boyalardan biriyle scCO₂ ortamında 80°C ve 2000 psi şartlarda 30 dk, 1 sa, 2 sa ve 4 sa süreli boyama çalışmaları yapılarak ideal boyama süresi belirlenmiştir. 2 sa ve 4 sa süreli boyama çalışmalarında renk yoğunluklarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Daha sonraki çalışmalarda en iyi sonucu elde etmek için boyama işlemlerinin 2 sa olarak uygulanmasını sağlamıştır.ScCO₂ çözücü ortamında Dispers boyarmaddelerle

yapılan tüm denemelerde asetat, polyester ve akrilikte, düzgün ve renk yoğunluğu yeterli sonuçlar elde edilmiştir.

Süper kritik karbon dioksit çözücü ortamında yapılan doğal boyarmaddelerin mikroemülsiyon oluşumu yardımıyla çözünürlük ve bu doğal boyarmaddelerle mordanlı yün ipliklerinin mikroemülsiyon oluşumu yardımıyla boyanması çalışmalarından istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeninin ise yeterli basınca (yaklaşık 4000 psi) ulaşamamasından kaynaklandığı kanısına varılmıştır. Ancak yapılan çalışmalar ve önceki çalışmalar ışığında scCO₂ çözücü ortamında mikroemülsiyon oluşumu ile boyarmaddeler gibi polar maddelerin çözünme araştırmaları umut vaat etmektedir.

Doğal boyarmaddeler, Lb ve dispers boyarmaddelerle yapılan boyama hiçbirinden ideal sonuçlar elde edilememiştir. İdeal sonuçların elde edilememesi kullanılan reaktörün scCO₂ çözücü ortamı için gerçek boyama şartlarına uygun olmayışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- AIZENSHTEIN, E.M., World Chemical Fiber and Thread Production in 2003, *Fibre Chem.* **36** (6), 467,2004.
- ANDERSON, K., PH D., 2008.Dyeing Textiles with Supercritical Carbon Dioxide: A Non-Aqueous Dyeing System.
- ASPLAND, J.R., 1992. Disperse Dyes and Their Application to Polyester. *Text ile Chemist and Colorist*, 24 (2), 19-23.
- BACH, E., CLEVE, E., and SCHOLLMMEYER, E., 2000. Treatment of Textiles in Supercritical CO₂ New Results. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 385-388.
- BARBER, J.W. 1990Prehistoric textiles. Princeton University Pres, 471s., U.S.
- BAŞER, I. and İNANICI, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.
- BECKMAN, E.J., 2000. Generation of Microcellular Foam Using Carbon Dioxide. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins France*, 1: 215-225.
- BEYLUNİOĞLU İ., GÜNERCA KİMYA.
- BOZDOĞAN, A., 1984.Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginın Devrettirilen Koagülant İle Giderilmesi. Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- CATCHPOLE, O.J., ve PROELLS, K., 2000. Solubility and Fractionation of Lipids Using Subcritical R134a. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 2 : 567-572.
- CARLIELL, C.M., BARCLAY, S.J., NAIDOO, N., BUCKLEY, C.A.,MULHOLLAND, D.A. and SENIOR, E., 1995. Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye Under Anaerobic Conditions. *Water(SA)*, 21:61-69.
- CLIFFORD, T., ve BARTLE, K., 1996. Chemical Reaction in Supercritical Fluids.Chemistry Industry, England, June 17.
- CRETTE S.A. ve DESIMONE, J.M., 2000. Novel Polymeric Materials for Applications in Carbon Dioxide. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 255-258.

- DAHMEN, N., SCHÖN, J. ve DINJUS, E., 2000. Precision Cleaning Using Compressed Carbon Dioxide. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 369-374.
- DESCHAMPS, F.S., CHANINADE, P., LAIMARY, F. ve BAILLET, A., 2000. A New Concept in Supercritical Fluid Fractionation of Lipids. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2: 573-578.
- HEGDE, R., R., DAHİYA, A., KAMATH, M., G. April, 2004. Cotton Fibers.
- HOEFLING, T. A., ENICK, R. M., BECKMAN, E. J. 1991. Microemulsions in near-critical and supercritical carbon dioxide ,J. Phys. Chem., 95 (19), pp 7127–7129.
- ENEZ, N. 1987. Doğal boyamacılık Anadolu’da yün boyamacılığında kullanılmış olan bitkiler ve doğal boylarla yün boyamacılığı. Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, 449; 80s., İstanbul.
- EŞBERK, T. 1947. Ev idaresi ve köy el sanatları. 290 s., Ankara.
- EYÜBOĞLU, Ü., OKAYGÜN, ;. ve YARAS, F. 1983. Doğal boylarla yün boyama. Özkur Basımevi, 137s., ;İstanbul.
- FERNÁNDEZ CID, M.,V.; 2005.Cotton Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide.
- GÜZEL, B., and AKGERMAN, A., 2000. Mordant Dyeing of wool by supercritical processing, J. Supercritical Fluids 18, 247-252.
- KADERLİ, A. 1991. Doğal boylar. Kimya Sanat Dergisi, (9); s 3-7, ;İstanbul.
- KARAPINAR KAPDAN, İ., KARGI, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. Tübitak Turk J Engin Environ Sci, 24(2000).
- KING, W.J., DUNFORD, N.T. ve TAYLOR, S.L., 2000. Critical Fluid Options for the Extraction and Enrichment of Nutraceuticals. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 2 : 537-547.
- KNEZ, Z., 2000. Micronisation of Pharmaceuticals Using Supercritical Fluids.Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins,France, 1: 21-26.
- KUMAR A., CHOUDHURY R., 2006.Textile preparation and dyeing.

- LIU, J., LIU, Z., and HAN, B., 2000. Controlling the Molecular Weight and Molecular Weight Distribution Using Compressed CO₂ Antisolvent. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 311-320.
- LOZANO, P., BELLEVILLE, M.P., RÍOS, G.M., and IBORRA, J., 2000. Transesterification Enzymatic Process with a Dynamic Membrane Reactor in Supercritical Media. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 2 : 761-766.
- MANDEL, F.S. ve WANG, J.D., 2000. Pharmaceutical Material Production VIA Supercritical Fluids Employing The Technique of Particles From Gas-Saturate Solutions (PGSS). *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 35-46.
- MEGEP, 2008.
- MONTERO, G., MARLOWE, T., SMITH, B. ve BECK, K., 1996. Solubility of Disperse Dyestuff in Supercritical CO₂. *North Caroline State University, U.S.A.*
- NOVAK, Z. ve KNEZ Z., 2000. Supercritical Drying-Key to Various Application of Aerogels. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 231-236.
- NUNN, D.M., 1979. The Dyeing of Synthetic-Polymer And Acetate Fibers. University of Bradford, Dyers Company Publications Trust, 358. England
- OWEN, J.C. ve KATRIN, P., 2000. Solubility and Fractionation of Lipids Using Subcritical R134a. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 2: 567-572.
- PHILIPS, D., 1996. Enviromentally Friendly, Productive and Realiab: Priorited for Cotton Dyes and Dyeing Processes. *J. Soc. Dyers Color.*, 12:183-186.
- PLACIN, F., DESVERGNE, J.P. ve CANSSELL, F., 2000. Organic Physical Aerogel Elaboration Using Supercritical Fluids. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1 : 211-214.
- RAGHVENDRA, R.,;HEGDE, A. D.;KAMATH, M. G.;2004.Cotton Fibers.
- REVERCHON, E., and PERRUT, M., 2000. Particle Design Using Supercritical Fluids: Review and Examples. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes / Juan-Les-Pins, France*, 1: 3-20.

- REVERCHON, E. ve PERRUT, M., 2000. Particle Design Using Supercritical Fluids: Review and Examples. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 3-20.
- ROTT U., Multiple Use of Water in Industry – The Textile Industry Case, *J. Env. Sci. Health, part A – Tox.* **A38** (8), 1629,2003.
- SARIOĞLU M. and DEAN, C., 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42.
- SAUS, W., KNITTEL, D. ve SCHOLLMAYER, E., 1993. Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide. *Textile Research Journal*, New Jersey 63 (3) :135-142.
- SEARS, F.W., ZEMANSKY, M.W. ve YOUNG, H.D., 1991. College Physics. Addison-Wesley Publishing Company, 7 th Edition, U.S.A.
- SHIM, J.J., KIM, C.H., LEE, K.H., PARK, J.Y., LEE, G.S. ve SUNG, J.K., 2000. Dye Sorption of Polymeric Textile in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide. *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids*, Antibes / Juan-Les-Pins, France, 1: 281-290.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. ve NIEMAN T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, (E. KILIÇ editör). Enstrumental Analiz İlkeleri, *Bilim Yayıncılık*, 1.baskı, s.366, 768-777.
- SKOOG, D.A., WEST, D.M. ve HOLLER, F.J., 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, Seventh Edition, 718- 721s.
- SWAMY, J., 1998. The Biodecoloration of Textile Dyes by White – Rot Fungus *Trametes versicolor*. A Master Thesis Submitted to The Department of Chemical Engineering, 1-100.
- TARAKÇIOĞLU, I., 1974-1975. Tekstil Boyacılığı Cilt II. Ege Üniversitesi, 373. İzmir.
- TEMİZ, A., 1994. Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri. Şafak Matbaacılık, Ankara, 86-89.
- VAN DER KRAAN, M., 2005. Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide.
- VIGO, T.L., 1994. Textile Processing And Properties; Preperation, Dyeing, Printing and Performance. Elsevier Science B. V., 882243, 479. Netherlands.

YOO, E.S., LIBRA, J., WIESMANN, U., 2000. Reduction of Azo Dyes by
Desulfovibrio Desulfuricans, Water Science and Technology, 41, 12, 15-22.
ZOLLINGER H., 1987. Color Chemistry, Synthesis, Properties of Organic Dyes and
Pigments, 2nded., VCH Publishers, New York, 92.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Adana'da doğdu. Ortaokul ve lise öğrenimini Ceyhan Halil Çiftçi Anadolu Lisesinde tamamladı, 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2006 yılında mezun oldu.2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans programına özel öğrenci olarak başladı ve aynı bölümde 2008'de resmi olarak tezli yüksek lisansa alındı. Mayıs 2008'den itibaren 2 yıl süreyle TÜBİTAK destekli araştırma projesinde araştırmacı olarak görev aldı. 2009 yılında Elazığ'da 2. Ulusal Anorganik Kimya Kongresine, 2010 yılında Malatya'da Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayına ve 2010 yılında Avusturya'da 12TH European Meeting on Supercritical Fluids kongresine poster bildirileri ile katıldı.

EKLER

EKLER 1.L_b UV-VİS SPEKTURUMU

