

POLYESTER ELYAFIN ETİLEN GLİKOLLÜ ORTAMDA DİSPERS BOYARMADDELERLE BOYANMASI

Murat TEKER*, Hüseyin KARACA*

Özet - Bu çalışmada çözücülü ortamda polietilen tereftalat (PET) elyafın dispers boyarmaddelerle boyanması amaçlanmıştır. Çözücü olarak etilen glikol seçilmiştir. Dispers boyarmadde olarak Setapers Blue FBL (CI Disperse Blue 56) ve Setapers Red S-2GFL (CI Disperse Red 167) kullanıldı. Boyarmaddeler asetonda kristallendirilip saflaştırılmıştır. Boyama çalışmaları 1/1000 flotte oranında sıcaklığa ve süreye bağlı olarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan çalışmada optimum boyama sıcaklığı 60 °C olarak tespit edilmiştir Etilen glikollü ortamda CI Disperse Blue 56 ve CI Disperse Red 167 boyarmaddeleri kullanılarak hazırlanan boyama banyolarında optimum boyama süresi 30 dk. olarak saptandı.

Anahtar Kelimeler – Poliester elyaf, çözücülü ortam, etilen glikol, dispers boyarmadde, CI Disperse Blue 56, CI Disperse Red 167

Abstract – In this study, it has been aimed at dyeing polyester fibres in solvent medium using disperse dyes. Ethylene glycol has been used as solvent. In this study disperse dyes, such as CI Disperse Blue 56 and CI Disperse Red 167 were used. The dyes were purified by crystallizing in acetone. Dyeing process was examined in dye-bath (1/1000 flotte) using such parameters as temperature and duration. Under the conditions studied, optimum temperature and duration for dyeing in ethylene glycol medium were determined to be 60 °C and 30 minutes, respectively.

Key words – Polyester fiber, solvent medium, ethylene glycol, disperse dye, CI Disperse Blue 56, CI Disperse Red 167.

* SAÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adapazarı

I. GİRİŞ

Poliester elyaf tekstil sanayinin en önemli ürünlerden bir tanesidir. Poliester elyaf boyanması çok zor olduğundan ilk zamanlar buna pek fazla önem verilmemiş daha sonraları yeni boyama metotlarının geliştirilmesiyle bu alanda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Değişik boyama metotları poliester elyafın üretiminin hızla artmasına neden olmuştur. Bu boyama yöntemlerinden bir tanesi de çözücü ile boyamadır [1].

Çözücülü boyama yönteminde boyanacak elyaf susuz ortamda boyanır. Bu yönteme ilk ilginin sebebi; su tüketiminin ve atık su arıtma masrafının azaltılmasıdır. İkinci olarak ise boyama süresinin kısaltılması ve boyama banyosunda kullanılan kimyasallara ihtiyaç olmaksızın boyamanın sağlanmasıdır. Özellikle 1970'li yıllarda çözücülü boyama geleceğin boyama prosesi olarak görülmüş, yoğun araştırma ve tartışmalara sebep olmuştur. Susuz boyamaya karşı veya aleyhine tezler olmasına rağmen kesin bir sonuca varılamamıştır. Şu an tekstil sanayiinde poliester elyaf boyanmasında çözücülü boyama metodu kullanılmamaktadır. Boyama ortamı çoğunlukla sulu boyamanın lehinedir [2,3].

Enerji tasarrufu, hızlı boyama ve kullanılan çözücünün daha az zararlı olması gibi avantajlar çözücülü ortamda boyamayı cazip kılmaktadır. Buna karşın, yeni yatırımlar gerektirmesi, yapılan boyama çalışmalarının kapalı bir ortamda geri kazanımı ve sirkülasyonu ayrıca çözücü içeren atık problemlerinin oluşması ve hava kirliliği gibi problemlerin meydana gelmesi eleştiri sebebi olmuştur. [3].

Polietilen tereftalat molekülünün şiddetli iç kohezyon sonucu kristalleşme yeteneği çok yüksektir. Elyafın daha kolay boyanması için poliesterde daha hidrofilik olan ve kristalleşmeye zarar vermeyen poliglikol karıştırılır. Poliglikol amorf bölgelerde yer alarak elyafın boyanma yeteneğini artırır ve erime noktasını düşürür [4].

Poliester organik çözücülere karşı büyük ölçüde dayanıklıdır. Kuru temizlemede kullanılan benzen, trikloretilen, karbondotetraklorür, perkloretilen gibi çözücülerden etkilenmez. o-diklorbenzen, dimetiltereftalat gibi bazı çözücülerde belirli

koşullarda tamamen çözünürler. Organik çözücülerin şişirici etkisi poliesterin boyanmasını kolaylaştırır [5].

Dispers boyarmaddeleri, poliester boyamada uygun hasırlıklarda tam bir renk paleti elde edebilmeyi sağlayan tek boyarmadde sınıfıdır. Poliester elyaf yüksek kristalinite ve belirgin hidrofobik özellik gösterdiğinden dolayı, büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler [4].

Dispers boyarmaddeler suda çözünmediklerinden, boyama, dispersiyonla yapılır. Boyarmadde moleküllerinin büyüklükleri arasında fazla farklılık olmaması da önemlidir. Parçacık büyüklükleri arasındaki farklılık arttıkça, dispersiyonun dayanıklılığı azalmaktadır [6].

Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Dengeye ulaşmak için gerekli olan zaman çok uzun olduğundan bu şartlar altında boyama pratik değildir.

DeneySEL verilere göre taşıyıcı, elyafın fiziksel özelliklerini değiştirerek boyamayı hızlandırır [9]. Boyarmaddenin elyaf içine girebilmesi için zincirlerin kırılması şarttır. Rawicz ve Gates poliester elyafın dispers boyarmaddelerle boyanmasında etkin olan boya banyosu ilave maddelerinin, elyafın boyunda bir çekmeye sebep olduğunu bulmuştur [8]. Çekme ölçümlerine dayanarak Fujino ve arkadaşları elyafın taşıyıcı konsantrasyonunu artırmak suretiyle tercihen düşürülebilen cam-geçiş sıcaklığının (Tg) varlığını göstermişlerdir [9].

Rosenbaum, malahit yeşilinin değişik sıcaklıklarda akrilik elyaf içine difüzyon katsayısı ile cam geçiş sıcaklığı arasındaki ilişkiyi göstermiştir [10]. Cam geçiş sıcaklığı liflerin, farklı sıcaklıklarda boya banyosu koşullarında, küçük bir gerilime maruz kaldıklarında uzamaları ölçülerek gösterilmiştir. Rosenbaum boyarmaddenin difüzyon katsayısının sıcaklık ile değiştiğini, cam-geçiş sıcaklığı (Tg) ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu ilişki William, Landels, Ferry (WLF) denklemi aşağıdaki gibidir [11]:

$$\log \frac{D_t}{D_{Tg}} = \log \frac{1}{a_T} = \frac{A(T - Tg)}{B + (T - Tg)} \quad (1)$$

a_T = elyafın viskoelastik özellikleri için kayma faktörü,
A ve B = sabitler,
 D_T = Çalışma sıcaklığındaki difüzyon katsayısıdır.

WLF denkleminde göre difüzyon katsayısının sıcaklık ile değişimi, boyarmaddenin materyal içinde hareketini de, kontrol ettiğini göstermiştir. Sonuç olarak, WLF denklemi, taşıyıcının polimer içine girmesiyle cam-geçiş sıcaklığını düşürdüğü zamanda uygulanabilmelidir.

Difüzyon olayının, boyarmaddelerde görülen bir seri sıçramalarla olduğu ve sıçramalarla bir bölgeden diğer bir bölgeye geçtiği kabul edilir. Difüzyonun hızı boyarmadde molekülüne komşu olan polimer bölmelerinin hareketinden doğan boşlukların oluşum hızı ile sınırlanmıştır. Buna göre difüzyon katsayısındaki değişimler viskoelastik özelliklerde görülen değişimlere bağlıdır. Zira her ikisi de kısmi hareketlilikle sınırlanmıştır. Bu WLF denklemiyle ifade edilmiştir. [11-13].

Poliester materyal, bazı çözücülere daldırıldığında veya ısı işlemler uygulandığında morfolojisinde veya boyanma özelliklerinde önemli değişiklikler olabilmektedir [14].

Sentetik kumaşlar ester tipi çözücülerde (yüksek kaynama noktasına sahip) çözünen boyalarla yüksek sıcaklıklarda etkin olarak ve hızlı bir şekilde boyanabilirler. Sentetik elyafı, özellikle de poliester ve naylon dokumaları boyamak için yüksek kaynama sıcaklıklarına sahip çözücü içerisinde çözülmüş boyaların kullanımını tam anlamıyla mümkün kılmıştır. Sadece birkaç boya çeşidi bu yüksek kaynama noktalı çözücüler içerisinde çözünebilir. Ortak uygulama, suda çözünmekten ziyade dağılan dispers boyalar olarak adlandırılan bir sınıf boyanın kullanımından ibarettir [15].

Yüksek kaynama derecesine sahip çözücülü boyama ortamı boyarmaddenin elyafa tam olarak nüfuz etmesi için bir taşıyıcı sıvı görevi görür. Boyamada taşıyıcı sıvı görevini yapması için gerekli yüksek kaynama noktasına sahip çözücülü boyama ortamının tamamı, diğer tür boyama ortamlarından daha düşük maliyettedir [16].

Yüksek kaynama noktasına sahip iyonik olmayan organik çözücülerin boya ortamı olarak kullanılan, susuz boyama ile ilgili sadece dispers boyalarda kullanılabilceği ve polyester elyafa uygunluğu patent literatürlerinde tanımlanmıştır [17-18].

Bu boyamanın bir avantajı boyanın düşük sıcaklıklarda uygulanma imkanı sağlamasıdır. Diğer bir avantajı ise yüksek sıcaklık derecelerinde de susuz boyama prosesinde boya çözeltilisinde önemli boya kayıpları olmadan yeniden kullanılmasını sağlamaktır. Daha düşük viskozite ve daha yüksek boya çözünürlüğü, oda sıcaklığında bile yapılan boya çözeltilisinin uygulama ve geri kazanımına yardım ettiği gibi boyarmaddenin de bozulması ihtimalini azaltır. Ayrıca kullanılan boyarmaddelerin seçiminde çözücü ortamda çözünürlüğü dikkate alınmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

II.1 Kullanılan Maddeler

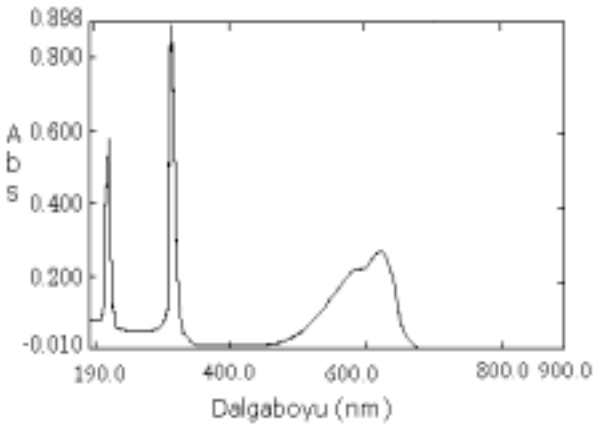
Organik çözücüler; Boyama ortamında Atabay, marka etilen glikol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) kullanılmıştır. Kristallendirme ve stok çözeltisinin hazırlanmasında boyarmaddeyi çözmek ve saflaştırmak için Merck marka, aseton (CH_3COCH_3) kullanılmıştır.

Poliester Elyaf; denyesi 135, monofilament sayısı 50 olan parlak poliester monofilamentler kullanılmıştır. Kullanılan poliester filament Sancak Tül firmasından temin edilmiştir.

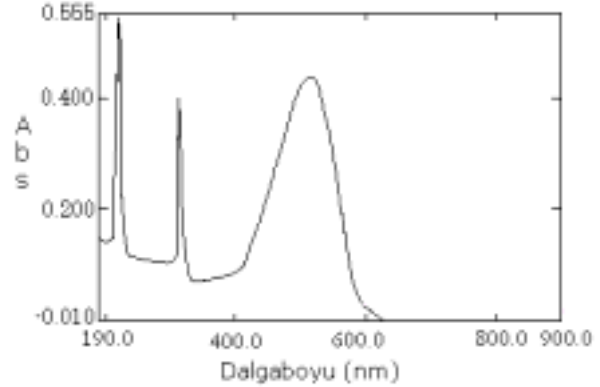
Boyarmaddeler; Colour Index'te CI Disperse Blue 56 (ticari adı, Setapers Blue FBL) ve CI Disperse Red 167 (ticari adı, Setapers Red S-2GFL) olarak gösterilen Setaş Kimya ürünü boyarmaddeler kullanılmıştır. 250 mg/L çözeltiden alınan boyarmaddeler etilen glikol ile boyama banyosu konsantrasyonlarına seyreltilerek Shimadzu UV-2401 PC spektrofotometrede absorbansları ölçülmüş ve CI Disperse Blue 56, 589 nm'de (Şekil 1), CI Disperse Red 167, 514 nm'de (Şekil 2) pik vermiştir..

Isıtıcı; IKA marka kontak termometreli, ısıtıcı, manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Boyama banyosu; 1000 ml'lik üç boyunlu cam balon kullanılmıştır. Bu balon; bir yanından termometre, diğer yanından 0,25 g'lık poliester elyaf bulunan çelik kafes, çelik tel ile bağlanmıştır. Balonun orta kısmından ise geri soğutucu bağlanmıştır (Şekil 3).



Şekil 1. CI Disperse Blue 56 boyarmaddesinin 5 ppm'lik standart çözeltisinin UV spektrofotometrede yapılan ölçümler;



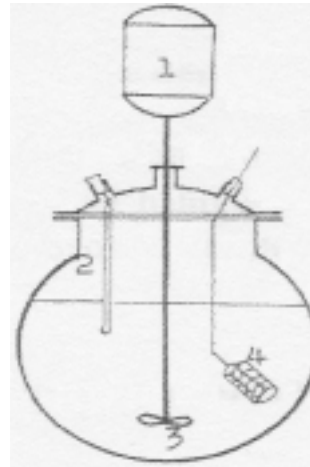
Şekil 2. CI Disperse Red 167 boyarmaddesinin 5 ppm'lik standart çözeltisinin UV spektrofotometrede yapılan ölçümler;

II.2 Deneyler

II.2.1 Boyarmadde Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyarmaddeler önce sıcak suyla kaynatılarak suda çözünen safsızlıklardan arındırılmıştır.

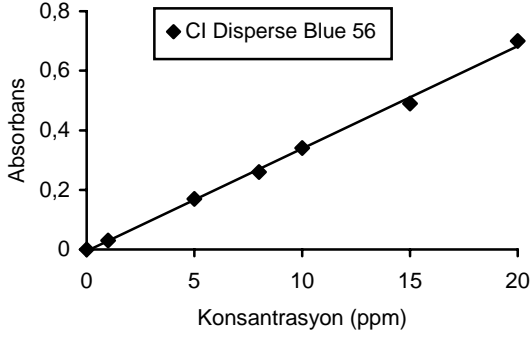
Geri kalan ürün kurutulduktan sonra ayrı ayrı asetonla kristallendirilip saflaştırılmıştır. Kristal halindeki boyarmaddelerden 0,025 gramlık tartım alarak 100 ml asetonla çözüldü. Böylece 250 ppm'lik boyarmadde depo çözeltileri hazırlanmış oldu.



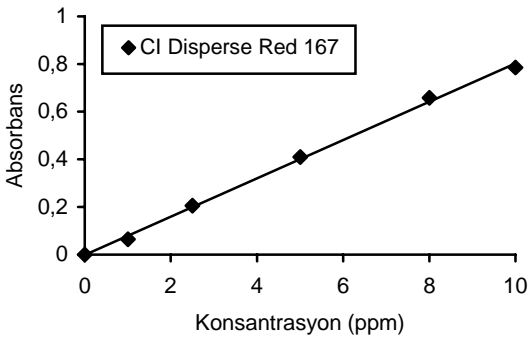
Şekil 3. Boyama Banyosu

II.2.2 Standart Çözeltilerin Hazırlanması

250 ppm'lik CI Disperse Blue 56 stok çözeltisinden konsantrasyonları 1-20 ppm arasında değişen, CI Disperse Red 167 stok çözeltisinden ise konsantrasyonları 1-10 ppm arasında değişen ve boyama banyosuna uygun olarak etilen glikol ile seyreltilerek standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin



Şekil 4. CI Disperse Blue 56 için derişim-absorbans grafiği



Şekil 5. CI Disperse Red 167 için konsantrasyon-absorbans grafiği

konsantrasyon absorbans grafikleri CI Disperse Blue 56 için Şekil 4'te, CI Disperse Red 167 için ise Şekil 5'de gösterilmektedir.

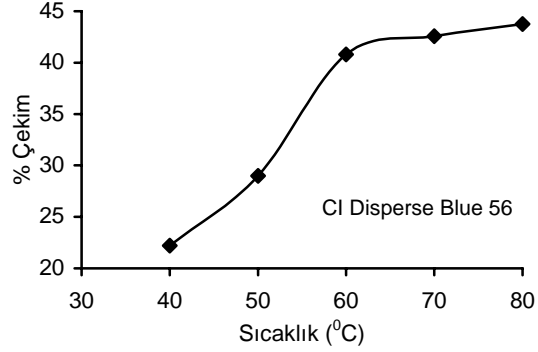
II.2.3 Boyama Banyosunu Hazırlanması

Boyama banyosunun flotte oranı difüzyon hızının daha net olması için 1/1000 yani seyreltik olarak hazırlanmıştır. Boyama banyosunu hazırlamak için boyarmaddelerin stok çözeltilerinde 2 ml alınarak 98 ml etilen glikol ile karıştırılmıştır.

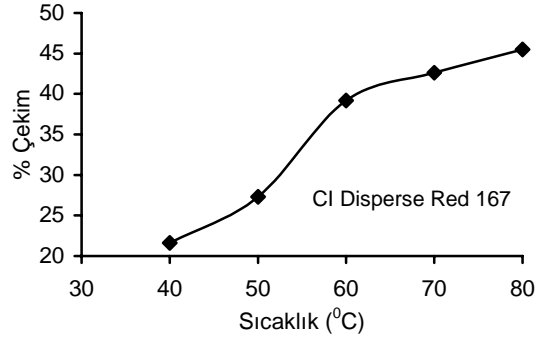
II.2.4 Boyama Banyosunda Boyama Çalışması

Boya banyolarının sıcaklığı 40 °C'ye getirilip 10 dakika sıcaklık sabit tutulup her bir boya banyosundan numune alınarak her bir boyanın görünür pik dalgaboyunda absorbans ölçümü yapılmıştır. Boya banyosunun konsantrasyonunun değişmemesi için alınan numuneler tekrar boya banyosuna ilave edilmiştir. Sonra sıcaklık 50, 60, 70 ve 80 °C değerlerine yükseltilmiştir. 40 °C için yapılan işlemler tekrarlanmıştır ve UV-görünür alan spektrofotometrede, her bir boyanın görünür bölgedeki pik dalga boyunda her bir sıcaklıkta absorbans değerleri ölçülmüştür. Absorbans değerleri kullanılarak boyarmaddeler için daha önce elde edilen standart doğru denklemiyle konsantrasyon ve % çekim değerleri

hesaplanmıştır. CI Disperse Blue 56 için elde edilen sıcaklık-% çekim grafiği Şekil 6'da, CI Disperse Red 167 için elde edilen sıcaklık-% çekim grafiği ise Şekil 7'de gösterilmektedir.

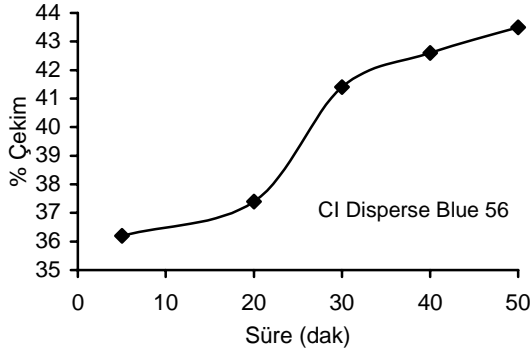


Şekil 6. Etilen glikol çözütü içinde CI Disperse Blue 56 için elde edilen sıcaklık-% çekim grafiği

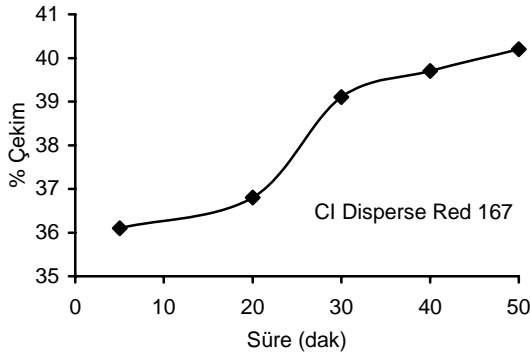


Şekil 7. Etilen glikol çözütü içinde CI Disperse Red 167 için elde edilen sıcaklık-% çekim grafiği

Şekil 6 ve 7'deki grafiklerden de görüleceği gibi her iki boyarmadde için etilen glikolde yapılan boyamada, 60 °C'de çekim optimum değere ulaşılmaktadır. Her bir boyarmadde ile hazırlanan banyoların sıcaklıkları 60 °C'de 50 dakika sabit tutularak 5, 20, 30, 40 ve 50' nci dakikalarda numuneler alınmış ve UV-görünür alan spektrofotometrede her bir boyanın görünür pik dalgaboyunda absorbans ölçümü yapılarak, alınan boyarmadde numune çözeltisi boyama banyosuna geri dökülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri ve daha önce elde edilen standart grafik yardımıyla belirtilen dakikalarda 60 °C'de konsantrasyonlar ve % çekim değerleri hesaplanmıştır. CI Disperse Blue 56 için 60 °C'de elde edilen süre-% çekim grafiği Şekil 8'de, CI Disperse Red 167 için 60 °C'de elde edilen süre-% çekim grafiği ise Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 8. 60 °C'de Etilen glikol çözütüsü içinde CI Disperse Blue 56 boyarmaddesiyle boyanan poliester elyafın süre-% çekim grafiği



Şekil 9. 60 °C'de Etilen glikol çözütüsü içinde CI Disperse Red 167 boyarmaddesiyle boyanan poliester elyafın süre-% çekim grafiği

III. SONUÇ

CI Disperse Blue 56 ve CI Disperse 167 boyarmaddeleri ile çözütü ortamında yapılan poliester elyafın boyanması çalışmalarında sıcaklığa bağlı olarak elde edilen verilere ait grafikler Şekil 6 ve 7'da görülmektedir. Her iki grafikten de açıkça görülebileceği gibi 60 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda çözütü ortamında poliester elyaf tarafından çekilen boya miktarında pek fazla bir farklılık yoktur. 60 °C'den daha düşük sıcaklıklarda çekilen boya miktarında ise daha azdır. Etilen glikol ile elyafın camgeçiş sıcaklığının 60 °C'ye kadar indiği önceki çalışmalarda tespit edilmiştir [2,3]. Bu sebeple 60°C sıcaklığın üzerinde çekim artmaktadır. Fakat boyama banyosunun oldukça seyreltik olmasından dolayı çekimlerin arasında farklılık çok fazla değildir.

60°C'de süreye bağlı olarak yapılan çalışmalardan elde edilen verilerin grafikleri Şekil 8 ve 9'de görülmektedir. 30 dakikanın altındaki sürelerde boyarmadde çekimi her 5 dakika için CI Disperse Blue 56 için %0,92'lik ve CI Disperse Red 167 için %0,54'lük bir artış göstermektedir. Buna karşın 30 dakikadan sonraki sürelerde CI Disperse Blue 56 için %0,75'lik ve CI

Disperse Red 167 için %0,35'lik bir artış görülmüştür. Bu veriler ışığında optimum boyama süresi 30 dakika olarak tespit edilmiştir. Boyama banyosunun seyreltikliği gözönüne alındığında 30 dakikadan sonraki değerlerde ani artışlar görülmemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Teker M., "Poliester Elyafın Boyanmasında Füzel Yağının Taşıyıcı Olarak Etkisinin İncelenmesi", İ.Ü., Kimya Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1981.
- [2] Bayrak F., "Poliester Elyafın Çözütü Ortamında Dispers Boyarmaddelerle Boyanması", SA.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 1997.
- [3] Teker, M., Karaca, H., Manzak, A., Bayrak F., "Dyeing of the Polyester Fibers in Solvents by using Disperse Dyes" MBCAC III '3rd Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry', Antalya-TURKEY, June 4-9, 2000, PI-97.
- [4] Özcan Y., "Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği", İ.Ü., Kimya Fakültesi, İ.Ü. Yayınları, 1978.
- [5] Başer İ., "Elyaf Bilgisi", Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, 1992.
- [6] Tarakçıoğlu I., "Tekstil Terbiye ve Makinaları II", DEU Mat.1983.
- [7] Brown A.H., Peters A.T., Am. Dyestuff Rep., 57, 284, 1968.
- [8] Vickerstoff T., Hexagon Digest, 20, No 7, 1954.
- [9] Fujino R., Kuroda W., Fujimoto F., J.Soc. Fibre Sci Tech. Japan, 21, 573, 1965.
- [10] Rosenbaum S., J. Appl. Polym. Sci., 9, 2071, 1965.
- [11] W. Landel, Ferry; J. Am. Chem. Soc. 77, 3701, 1955
- [12] Graves-Abe, T., Pschenitzka, F., Sturm, J. C., Mat. Res. Soc. Symp. Prac. Vol. 725, 2002.
- [13] White, H.J., Text. Res. J., 30, 329, 1960.
- [14] Roçhas P., Courmont M., Bull. Inst. Text., France, 86, 15, 1960.
- [15] United States Patent Number: 4, 927, 429, May, 22, 1990.
- [16] United States Patent Number: 4, 799, 935, Jan, 24, 1989.
- [17] United States Patent Number: 4, 155, 054, September, 8, 1978.
- [18] United States Patent Number: 4, 293, 305, July, 8, 1985.