



TEKSTİL VE MÜHENDİS

(Journal of Textiles and Engineer)

<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>



Polibütülen Tereftalat Liflerine Genel Bakış

Overview of Poly (Buthylene Terephtalate) Fibres

Fatma Filiz YILDIRIM, Arzu YAVAŞ, Osman Ozan AVİNÇ
Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 01 Ekim 2012 (01 Oct 2012)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Fatma Filiz YILDIRIM, Arzu YAVAŞ, Osman Ozan AVİNÇ (2012): Polibütülen Tereftalat Liflerine Genel Bakış, Tekstil ve Mühendis, 19: 87, 29-42

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/130075992012198705>

Derleme Makale / Review Article

POLİBÜTİLEN TEREFTALAT LİFLERİNE GENEL BAKIŞ

Fatma Filiz YILDIRIM,

Arzu YAVAŞ*,

Osman Ozan AVIŇÇ

Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli

Gönderilme Tarihi / Received: 13.06.2012

Kabul Tarihi / Accepted: 14.09.2012

ÖZET: Poli(bütülen tereftalat) (PBT), yarı aromatik poliester sınıfına ait bir materyaldir. PBT materyali, PTT gibi düşük sıcaklıklarda boyanabilme ve iyi elastikiyet gibi özellikleri sayesinde tekstil endüstrisinde öncelikle halı üretiminde ve diğer birçok tekstil uygulamasında kullanılmaya başlanmıştır ve dünyada artan bir hızla kullanımı devam etmektedir. Bu yazıda PBT materyalinin üretimi, özellikleri, kullanım alanları ve boyanması hakkında bilgi verilecektir.

Anahtar Kelimeler: Polibütülen tereftalat lifleri, poliester lifleri, elastikiyet, kolay boyanma

OVERVIEW OF POLY (BUTHYLENE TEREPHTALATE) FIBRES

ABSTRACT: PBT(Poly (buthylene terephtalate)) is an (semi) aromatic polyester. Due to their high elasticity property and ease of dyeing at lower temperatures, PBT fibers are started to be used popularly in the textile industry, especially in carpet manufacture and in many other textile applications and these fibres are being used globally with an increasing rate. In this study information on the production processes, properties, end-use applications and dyeing of poly(buthylene terephtalate) (PBT) fibres is given. With this aim, a wide range of survey on the previous studies including recent research and development on the subject was accomplished.

Keywords: Polybuthylene terephtalate fibres, polyester fibres, elasticity, easy dyeable

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author: aozerdem@pau.edu.tr*

DOI: 10.7216/130075992012198705, www.tekstilmuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Poliester lifleri bilindiği gibi tekstil endüstrisinde en çok üretilen ve tüketilen lifler arasındadır. 2010 yılında, poliester filament iplik üretimi 22 milyon ton ve global poliester şapnel lif üretimi 13,3 milyon tondur [1]. Poliester liflerinin üretim teknolojilerindeki mükemmellik, iyi performans özellikleri ve ayrıca ekonomik olmaları gibi önemli özellikleri, bu lifleri tıp, giysi, spor ve çeşitli endüstriyel alanlarda en önemli materyallerden biri haline getirmektedir [2]. Yüksek performanslı fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilmiş poliester liflerinin rekabet güçleri ve avantajları standart liflerinkinden iyidir [2]. Bu liflerden biri de Poli(bütülen tereftalat) (PBT)'dir. PBT, dimetil tereftalat (DMT) veya saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) ile 1,4-bütandiol (BDO)'un polikondenzasyon reaksiyonu ile üretilmektedir. PBT politetrametilen tereftalat veya 4 GT olarak da bilinmektedir [3]. Bu polimer için daha doğru isim Poli(tetrametilen tereftalat)'tır fakat Poli(bütülen tereftalat) (PBT) mühendislik reçine uygulamalarında köklü olarak kullanılmakta olan bir kısaltmadır [4].

PBT tarihi, Whinfield ve Dickons'ın zamanına yani 1941'e kadar uzanmaktadır [4]. Geçmişini iniş çıkışlarla dolu olan materyal tekstil elyafı olarak geliştirilmiştir. Daha sonra yüksek oranda kristalleşebilen enjeksiyon kalıplama polimeri ve mühendislik reçinesi olarak da kullanılmaya başlanmıştır. Bu yaygın kullanım şekillerine rağmen PBT pazarda halen elyaf olarak varlığını sürdürmektedir. PBT, pazarda en çok hacimli devamlı filament (BCF) olarak halı elyafı üretiminde kullanılmaktadır [4].

Çok uzun bir süre boyunca PBT küçük üretim kapasiteleri ve BDO sıkıntısı yüzünden oldukça pahalı bir materyal olmuştur [4]. BDO'nun üretim kapasitesinin artırılması ile PBT fiyatları da düşmüştür [5]. BDO, ilk olarak 2. Dünya savaşı sırasında Almanya'da IG Farbenindustrie'de W.J. Reppe tarafından ticarileştirilmiş ve IG firmasının Perlon-U adlı eriyikten çekme poliüretan elyafının üretiminde kullanılmıştır [4]. Geçmişte DMT ile BDO, PBT üretimi için kullanılan en önemli hammaddelerdi. Daha sonra Zimmer firması, PBT'yi saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) ve BDO hammaddelerini kullanarak devamlı proseste üretmiştir. PTA hammaddesini kullanarak PBT üreten ilk işletme (Zimmer) 1997 yılında çalışmaya başlamış ve onu 2001 yılında dünyanın en büyük tek akışlı işletmesi (200 ton/dakika) (Zimmer) takip etmiştir [5].

PBT lifi, Zimmer ve Ticona tarafından 'Cleanex' ticari ismiyle üretilmektedir. PBT lifi Cleanex ismiyle pazara 1960'larda girmiştir [3]. 2007 yılında yapılan bir araştırmaya göre, PBT her yıl yaklaşık 400 kton üretilmektedir ve ana uygulama pazarları otomotiv ve elektrik/elektronik endüstrileridir [6].

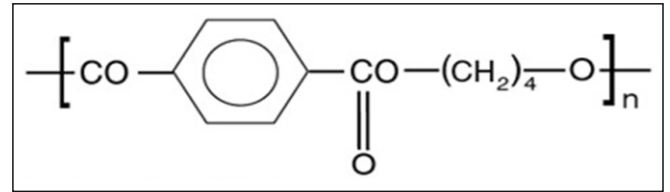
PBT materyalinin geleceği parlak görünmektedir. Ancak PBT lifleri BDO'nun maliyetinin etilen glikolün (EG)

maliyetinden daha yüksek olması nedeniyle Polietilen tereftalat (PET) liflerinin tekstildeki başarısını yakalayamamaktadır [4]. Naylon lifleri ile rekabette olan PBT lifleri elastikiyet ve kolay boyanabilirlik özellikleri sayesinde halı uygulamalarında başarı kazanmaktadır [4].

2. POLİBÜTİLEN TEREFTALATIN GENEL YAPISI VE SENTEZLENMESİ

2.1. Polibütülen Tereftalatın Genel Yapısı

Poli(bütülen tereftalat) (PBT), saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) veya dimetil tereftalat (DMT) ile 1,4-bütandiol (BDO)'un polikondenzasyon reaksiyonları ile üretilmektedir. Tekrar eden birimlerinin ağırlığı 220'dir [3]. PBT'nin kimyasal formülü Şekil 1'de verilmiştir.



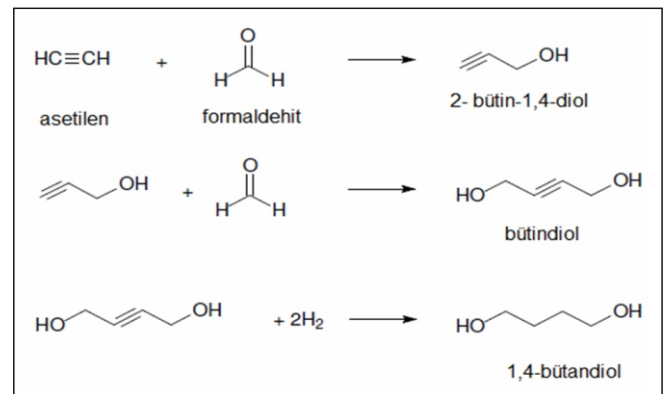
Şekil 1. PBT'nin kimyasal formülü [7]

2.2. Polibütülen Tereftalatın Sentezlenmesi

PBT'nin sentezlenmesinde DMT veya PTA ve BDO kullanılan en önemli hammaddedir.

2.2.1. 1,4-Bütandiolün Sentezlenmesi

BDO üretmek için çeşitli yollar bulunmaktadır. Reppe yolu, ARCO yolu, Mitsubishi yolu, Eastman yolu [6] ve bio- esaslı BDO üretme yolu [8] ile BDO hammaddesi sentezlenebilmektedir. BDO'nun Reppe sürecine göre sentezlenme aşamaları Şekil 2'de şematik olarak gösterilmektedir.



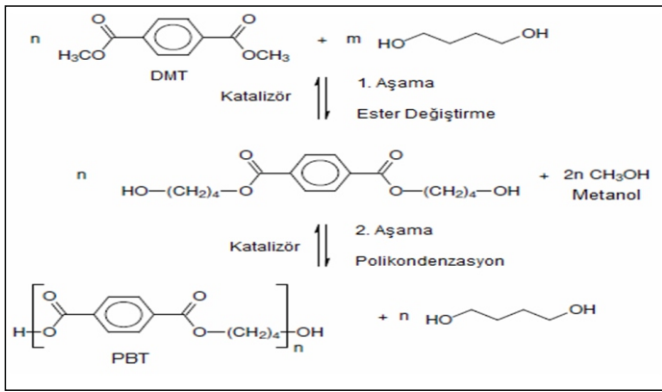
Şekil 2. Reppe sürecine göre BDO sentezi [6]

2.2.2. Polibütülen Tereftalat Polimerinin Sentezlenmesi

PBT polimerinin sentezlenme aşamaları PET polimerinin sentezlenme aşamalarına benzemektedir [3]. PBT'nin sentezlenmesinde BDO ile DMT'nin veya BDO ile PTA'nın polikondenzasyon reaksiyonlarını içeren iki yol kullanılmaktadır.

Dimetil Tereftalat Esaslı Yol

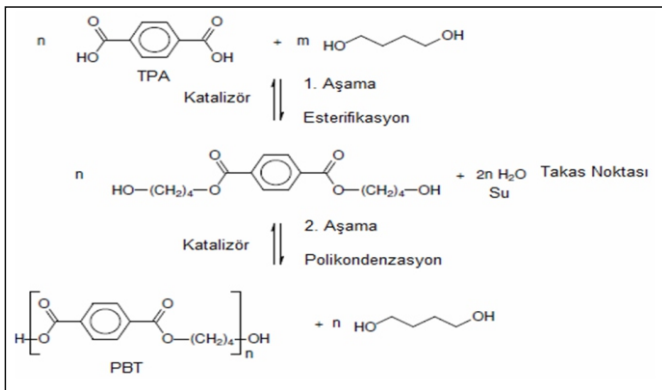
Birçok ticari süreçte PBT ilave BDO varlığında DMT'nin polimerizasyon reaksiyonu ile üretilmektedir [6]. Monomerler, başlangıçta erimiş DMT ve BDO karışımının katalizör ile birlikte işlem gördüğü iki aşamalı polimerizasyon sürecinde tepkimeye girmektedir. İşlem sırasında genellikle katalizör olarak tetra-alkoksi titanlar kullanılmaktadır [6]. İlk aşamanın sonunda sadece bihidroksilbütül tereftalat oluşmaz, aynı zamanda hidroksil terminal grubu taşıyan PBT oligomerleri de oluşur. İkinci reaksiyon aşaması sırasında polimer zincirlerinin moleküler ağırlıkları yüzünden eriyiğin viskozitesi önemli ölçüde artmaktadır. Endüstride kullanılan bu yığın polimerizasyon süreçleri devamlı polimerizasyon süreçleri ile yer değiştirmektedir. DMT-esaslı yol Şekil 3'te verilmiştir [6].



Şekil 3. PBT'nin DMT-esaslı yol ile sentezlenme aşamaları [6]

Saflaştırılmış Tereftalik Asit Esaslı Yol

Diğer polialkilen tereftalatların aksine PBT en çok saflaştırılmış PTA kullanılarak üretilmektedir. PBT'nin sentezlenmesi sırasında kullanılan PTA esaslı yol DMT esaslı yola çok benzemektedir. PTA esaslı PBT sentezleme yolu Şekil 4'te verilmiştir [6].



Şekil 4. PBT'nin TPA-esaslı yol ile sentezlenmesi [6]

PBT'nin PTA esaslı yol ile sentezlenmesi sayesinde daha düşük hammadde tüketimi, yüksek polikondenzasyon hızı, işlem sırasında metanol kullanımına ihtiyaç duyulmaması ve hammadde tedarikçilerinin fazla olması gibi birçok avantaj sağlanabilmektedir [5].

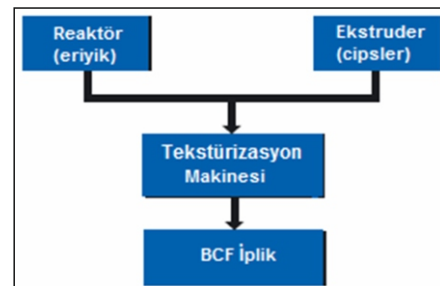
PBT polimerinin sentezlenmesi sırasında kullanılan her iki yol sonucunda da çeşitli yan ürünler oluşmaktadır. Bu yan ürünler tetrahidrofuran (THF) ve 1,3-bütadiendir [3]. THF, PBT'nin sentezlenmesi sırasında oluşan en büyük yan üründür ve toksiktir [6]. PTA yolunun kullanılması ile üretilen THF miktarı, DMT yolunun kullanılması ile üretilen THF miktarından yaklaşık olarak iki kat daha fazladır [3]. THF oluşumu PTA ve BDO'ya %2-8 su eklenmesi ile [3, 9], titanyum ve kalay katalizör kullanımı ile [3, 10], titanyum katalizör kullanımı ile [3, 11], PTA'nın yavaş eklenmesi ile [3, 12] veya reaksiyonun ilerleyen aşamalarında bir miktar BDO eklenmesi ile [3, 13] veya PTA tükenmeden polikondenzasyonun gerçekleştirilmesi ile [3, 14] azaltılabilmektedir. Oluşan yan ürünlerden bir diğeri de 1,3-bütadiendir [3].

2.3. Polibütülen Tereftalattan Lif Çekimi

PBT lif çekim parametreleri, PTT lif çekim parametreleri ile çok benzerdir. Her iki polimere de 250 °C civarında eriyikten lif çekimi işlemi uygulanmaktadır. PBT'ye uygulanan germe-çekme işlemi de geleneksel biçimde yapılmaktadır [4].

Tekstil endüstrisinde eriyikten lif çekimi yöntemi ile oluşturulan lifler filament (kesiksiz) veya şapnel (kesikli) formda çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Hacimli sürekli filamentler (BCF) ve şapnel lifler halı üretiminde de yaygın kullanım alanı bulmaktadır [15]. Fakat BCF formunda üretilen lifler halı üretiminde daha fazla kullanılmaktadır. Şapnel lif üretimine nazaran BCF üretimi birçok farklı tipteki ipliği kolayca üretebilme esnekliği sağladığından yeni kurulan makineler de BCF üretimine yönelik olmaktadır. BCF'ye hacim kazandırmak için tekstürizasyon işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem sayesinde elde edilen hacim ile halının yürüme performansı ve estetiği etkilenmekte, ayrıca hacim liflere basılma sonrası eski forma geri dönme ve örtücülük gibi özellikler yanında hoş bir tutum da sağlamaktadır [15].

Zimmer firmasının ürettiği PBT ipliği, Poliamid (PA) BCF halı ipliği ile aynı makinelerde üretilmektedir. PBT ipliğinin üretimi sırasında direkt eriyikten veya alternatif olarak cıpten lif çekimi işlemleri gerçekleştirilmekte ve daha sonra tekstürizasyon işlemi uygulanmaktadır [5]. BCF PBT ipliğinin üretim aşamaları Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. PBT halı ipliği üretim şeması [5]

2.3.1. Polibütülen Tereftalat Polimer Karışımları

Yeni bileşikler sentezlenmek yerine polimer karışımları oluşturarak, istenilen özelliklerde yeni polimerik materyaller üretilebilmektedir [16]. Poliester-poliester karışımları oluşturmak için kullanılan eriyikten lif çekimi işlemi sırasında polimerlerin uyumlarını ve karışabilirliklerini geliştirmek için ester-değiştirme reaksiyonları uygulanmaktadır [16]. Polimer karışımları ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Kovaleva ve arkadaşları [17] lif oluşturma işlemlerinde, polipropilen (PP) ve PBT karışımlarının özelliklerini incelemiştir. PP ve PBT karışımlarının limitli karışabilir sistemler olduğu belirtilmektedir. Karışımdaki PBT içeriği arttıkça sistem uyumsuz hale gelmektedir. Lif çekimi sırasında PBT liflerine az miktarlarda PP eklenmesi ile lif oluşturulabilmektedir [17].

Başka bir çalışmada Zou ve arkadaşları [18], eriyikten lif çekimi yöntemini kullanarak çeşitli oranlarda Politrime-tilen-ko-bütülen tereftalat (PTBT) kopolimer filamentleri oluşturmuştur. PTBT filamentlerine ait elastiki geri dönme ve boyanabilirlik özellikleri PBT ve PET filamentlerinin özelliklerinden iyi, PTT filamentinin özelliğinden daha kötüdür. PTBT filamentlerinin sahip olduğu PTT içeriğinin artması ile lifin boyanabilirlik ve elastiki geri dönme özellikleri iyileşmektedir [18]. PTT birimleri PBT'nin makromoleküler zincirlerine eklenerek filamentin özelliklerini geliştirmektedir. PBT molekülüne eklenen PTT birimleri zincir düzenini bozmakta ve kristal boyutunu azaltmaktadır. Bu durum sayesinde iyi uzama özelliği ve yumuşak tutum kazanan PTBT filamentleri oda sıcaklığında kolaylıkla boyanabilir hale gelmektedir [18].

Geri Dönüşüm

Plastikler ile tetiklenen çevresel problemlerin fark edilmesi sonucu bio-bozunur polimerler ile ilgili çalışmalar da artmıştır. Bio-bozunur polimerler petrol esaslı veya petrol esaslı olmayan olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Petrol esaslı bio-bozunur polimerler içinde alifatik/aromatik kopolimerler daha çok dikkat çekmektedir [19]. Shi ve arkadaşları [19], geri dönüşümlü polibütüilentereftalat/suksinat/adipat (PBTSA)'dan eriyikten lif çekimi yöntemini kullanarak çeşitli lifler üretmiş ayrıca liflerin fiziksel özelliklerini ve kristalin yapılarını incelemiştir [19]. PBTSA petrol esaslı bio-bozunur alifatik/aromatik kopolimerlerden biridir. Bu kopolimer ile ilgili yapılmış önceki çalışmalarda çeşitli film örnekleri üretilmiştir fakat Shi ve arkadaşları [19] bu çalışmada, lif üretmeye çalışmıştır. Bu life tarım ve medikal alanında birçok talep bulunmaktadır [19].

2.4. Polibütülen Tereftalat Lifinden Üretilen Kumaşlar

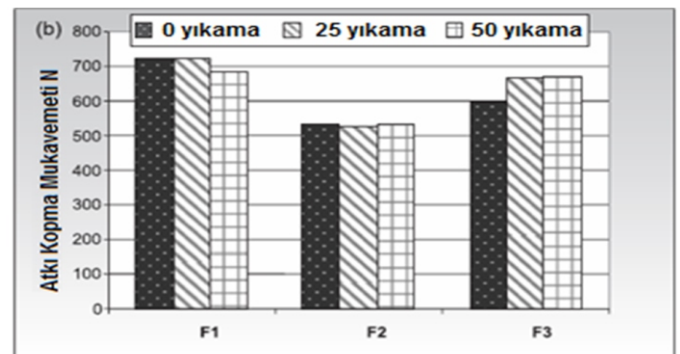
PBT liflerinden örme, dokuma veya dokusuz tekstil yüzeyi formunda birçok kumaş elde edilebilmektedir. PBT lifle-

rinden üretilen kumaş formları ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Verdu ve arkadaşları [20], profesyonel giysiler üretmek için kullanılan çeşitli dokuma poliester/pamuk kumaşlara ait ipliklerin, giysi konforuna etkisini incelemiştir. Poliester iplik olarak DOW XLA™ (etilen kopolimeri ve yüksek α – olefin esaslı yeni bir lif), PBT ve PET iplikleri kullanılarak 3 farklı tipte kumaş örneği hazırlanmıştır. Çalışmada ayrıca kumaşların mekanik ve konfor özelliklerinin tekrar eden yıkamalar ile nasıl değiştiği incelenmiştir [20]. Hazırlanan kumaş örnekleri Tablo 1'de verilmiştir.

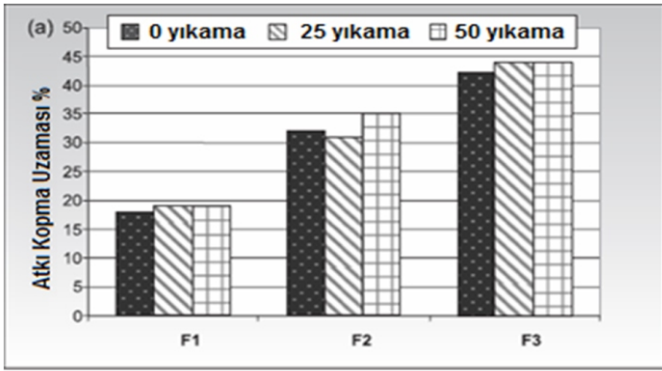
Tablo 1. Dokuma kumaş örnekleri [20]

Kumaş	Çözümlü Kompozisyonu	Kumaş Kompozisyonu	Atkı Kompozisyonu
F1	PET/Pamuk (65/35)	PET/Pamuk (65/35)	PET/Pamuk (65/35)
F2	PET/Pamuk (65/35)	PET/Pamuk/DOW XLA™ (63/32/4)	PET/Pamuk/DOW XLA™ (62/31/7)
F3	Pamuk (%100)	Pamuk/PBT (75/25)	PBT (%100)

F1 ve F2 kumaşlar aynı konstrüksiyona sahip olmalarına rağmen farklı atkı ipliklerine sahip oldukları için farklı kumaş gramajları ve kalınlıkları sergilemektedir [20]. F3 kumaş en yüksek kumaş ağırlığına ve kalınlığına sahiptir. Uzama seviyesi bakımından incelendiğinde F2 ve F3 kumaşlar, F1 kumaştan yaklaşık olarak 2,5 kat daha iyi uzama seviyesi sergilemektedir. Ayrıca F2 ve F3 kumaşlara ait atkı kopma uzaması değerleri F1 kumaşın atkı kopma uzaması değerinden daha iyidir [20]. Termal ve buhar yönetimi özellikleri açısından incelendiğinde F1 ve F2 kumaşlar benzer, F3 kumaşı ise daha yüksek değerler sergilemektedir [20]. Bu durum F3 kumaşının buhar ve hava geçirgenliği bakımından daha düşük geçirgenliğe sahip olduğunu göstermektedir [20]. F1 ve F2 kumaşlar sıvı geçirgenliği bakımından da birbirleriyle benzer ama F3 kumaştan daha kötü özellikler sergilemektedir. F3 kumaş daha hidrofildir. Tutum bakımından kumaşlar incelendiğinde ise F2 kumaş, F1 ve F3 kumaşlara göre çok daha hoş bir tutuma sahiptir. Bu kumaşların 0, 25 ve 50 yıkamadan sonra elde edilen mekanik özellik değerleri Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmektedir [20].



Şekil 6. Atkı kopma mukavemeti diyagramı [20]



Şekil 7. Atkı kopma uzaması diyagramı [20]

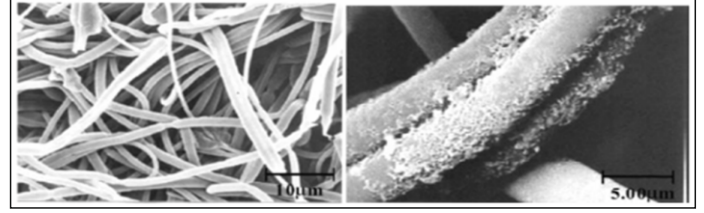
Atkı kopma mukavemetleri bakımından incelendiğinde F1 ve F3 kumaşlar en yüksek değerlere sahiptir. Atkı kopma uzaması en yüksek olan kumaş F3 kumaşdır ve yıkamadan sonra kopma uzaması artmaktadır.

Dokusuz tekstil yüzeyleri düzenli veya rastgele oryante olmuş liflerin sürme, kohezyon gibi yöntemlerle birleştirilmesi sonucu tabaka veya doku olarak üretilmektedir [21]. Spunbond ve meltblown yöntemleri dokusuz tekstil yüzeyi üretiminde kullanılan iki uygulamadır. Diğer poliesterler ile karşılaştırıldığında PBT'nin makromoleküler zincirinde bulunan metilen bölümleri uzundur ve polimerin sahip olduğu erime noktası ile camlaşma sıcaklığı daha düşüktür. Bu durum PBT'yi melt-blowing süreci için oldukça uygun kılmaktadır [22]. Chen ve arkadaşları [22], PBT melt-blown dokusuz tekstil yüzeylerini incelemiştir [22]. PBT lifleri kullanılarak üretilmiş ürünler yüksek gözeneklilik, küçük gözenek çapları ve ultra ince lifler gibi özellikler sunmaktadır. Tüm bu özellikler PBT melt-blown dokusuz tekstil yüzeyinin iyi bir filtre işlevselliği sağlayacağı anlamına gelmektedir [22].

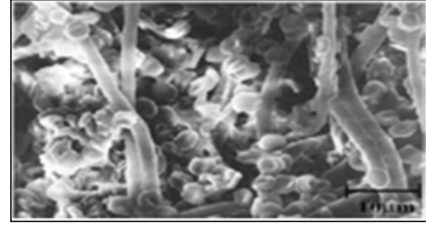
PBT dokusuz tekstil yüzeylerinin filtre olarak kullanımları ile ilgili yapılmış bir çalışmada Cao ve arkadaşları [23], PBT dokusuz tekstil yüzey (PBTNF)'inin insan plazmasından (kan, lenf ya da hücrelerin içinde asılı bulunduğu berrak, sarımsı sıvı) toplam kolesterol (TC), trigliserit ve toplam proteini (TP) adsorblamasını incelemiştir [23]. Modifiye edilerek üretilmiş dokusuz tekstil yüzeylerinin, lipoproteinleri insan plazmasından iyi bir biçimde seçerek adsorblama yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur [23].

Kim ve arkadaşları [24] ise, kan bileşenlerindeki lökositlerin giderilebilmesi için PBT dokusuz tekstil yüzeyini (PBT-NW) modifiye ederek işlemiştir. Özellikle dokusuz tekstil yüzeyleri tarafından emilim, lökositlerin giderilmesinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. İşlem görmüş ve görmemiş PBT dokusuz yüzeylerin mikro yapı görüntüleri Şekil 8'de, oluşturulmuş PBT filtresi ile kan

hücrelerinin filtrasyon görüntüsü de Şekil 9'da verilmiştir [24].



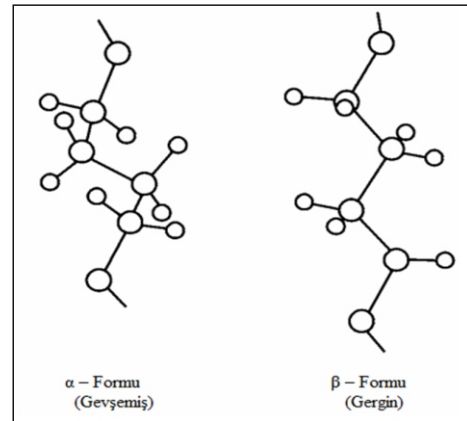
Şekil 8. İşlem görmemiş ve işlem görmüş PBT dokusuz yüzeyinin mikro yapı görüntüleri [24]



Şekil 9. PBT-HA ile filtrelenmiş kan hücrelerinin görüntüsü [24]

3. POLİETİLEN TEREFALATIN KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

PBT'nin kristal yapısı mekanik gerilim uygulandığında değişebilen α – form ve β – form gibi iki farklı form içermektedir [4]. Her iki form da üç eksenlidir. Polimerin gevşek α – formunun sahip olduğu C_4 glikol birimindeki üç C-C bağının (tetrametilen parça konformasyonu) trans-gauche-trans sıralaması gösterdiği, gergin β – formunun sahip olduğu aynı üç bağın ise tümü-trans sıralaması gösterdiği düşünülmektedir [4]. PBT'nin sahip olduğu iki forma ait görüntüler Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. PBT'nin α – form ve β – form şekilleri [25]

PBT'nin sahip olduğu bu iki formdan β – formu sadece germe-çekme işleminden sonra var olmaktadır. İki form arasında gerilim ve gevşeme sırasında dönüşüm gerçekleştirilebilmekte ve gerilim %12'den fazla olduğunda β – formu oluşmaktadır [26].

PBT'nin sahip olduğu fiziksel özellikler ile ilgili olarak literatürde çeşitli değerler bulunmaktadır. PBT'nin sahip

olduğu amorf bölge yoğunluğu literatürde; 1,265-1,268 g/cm³ [3] aralığında, 1,282 g/cm³ [27] ve 1,26 g/cm³ [4] olarak, kristalin bölge yoğunluğu ise; 1,395 g/cm³ [3], 1,396 g/cm³ [27] ve 1,33 g/cm³ [4] değerlerinde verilmiştir. PBT'nin erime sıcaklığı literatürde 221 ile 229 °C aralığında; 225 °C [3], 222-224 °C [4], 221-226 °C [26], 224 °C [25] ve 225-229 °C aralığında [17] yer almaktadır. PBT'nin camlaşma sıcaklığı literatürde 20 ile 47 °C aralığında; 25 °C [3], 45 °C [4], 35 °C [18] olarak ve 40-45 °C [26], 46-48 °C [25], 20-40 °C [28], 44-47 °C aralıklarında [17] bildirilmektedir.

PBT ve diğer bazı liflerin önemli fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2'de görülmektedir [5].

Tablo 2. PBT ve diğer bazı liflerin fiziksel özellikleri [5]

Fiziksel Özellikler	PTT	PET	PBT	PA6.6	PA6
Erime Noktası (°C)	228	260	224	265	220
Camlaşma Sıcaklığı (°C)	45-55	70-80	20-40	50-90	40-80
Yoğunluk (amorf) (g/cm ³)	1,277	1,335	1,286	1,090	1,110
Yoğunluk (kristalin) (g/cm ³)	1,387	1,455	1,390	1,240	1,230

PBT, ısı ve giyim dayanımına ayrıca çok iyi esnekliğe, elektriksel özelliklere, yüksek parlaklığa ve doğal kayganlık özelliklerine sahiptir [3]. PBT'nin su emilimi 24 saatten sonra %0,1'den daha azdır. Bununla birlikte, PBT'nin 52 °C üzerindeki sulu çözeltiler içinde uzun süreli kullanımı tavsiye edilmemektedir. PBT doğası gereği deterjanlara, zayıf asit ve bazlara, alifatik hidrokarbonlara, florlu hidrokarbonlara, alkollere, ketonlara, etilen glikole (MEG), karbon tetrakloride, ortam sıcaklığındaki sıvı ve katı yağlara karşı yüksek dayanım göstermektedir [3].

PBT'nin sahip olduğu kimyasal kompozisyon ile PET'in kimyasal kompozisyonu çok farklı değildir ancak PBT'nin sahip olduğu yüksek kristalleşme oranı ve düşük erime sıcaklığı özellikleri PET'den oldukça farklıdır [3]. Ayrıca PET ile karşılaştırıldığında PBT birçok önemli özelliğe sahiptir. PBT'ye PET'den daha düşük sıcaklıklarda eriyikten lif çekimi uygulanabilmektedir. PBT sahip olduğu dört karbon diol birimi sayesinde termal bozunma sırasında karşılaşılan solma olayından zarar görmemektedir. PBT lifi üretimi sırasında, doğası gereği PET'den çok daha beyazdır. PET'den çok daha elastik olan PBT lifi, iyi esneme ve elastiki geri dönme özellikleri sergilemektedir. PET'in aksine PBT basınca ihtiyaç duymadan kaynama noktasında dispers boyalarla kolayca boyanabilmektedir [4].

Ayrıca PBT reçinesi poliamid reçinesi (Naylon 6) ile de birçok bakımdan benzerlikler göstermektedir. Her iki polimer hızlı kristalleşme yeteneğine, iyi mekanik özelliklere, iyi çözücü dayanımına ve benzer erime sıcaklıklarına sahiptir. Bunun yanında PBT naylondan çok daha az nem absorblamakta ayrıca lekelenmeye karşı naylondan çok

daha fazla dayanım göstermektedir. PBT pigmentler kullanılarak da renklendirilebilmektedir. Bununla birlikte, PBT'nin çözeltilerle renklendirilmesi naylonun renklendirilmesinden daha zordur [3].

PBT polimeri tekstilde birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. PBT polimerinden üretilen tekstil filamentlerinin ve diğer bazı filamentlerin önemli özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 3'te verilmiştir. Halı sektöründe kullanılan PBT ipliklerinin önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin diğer iplikler ile karşılaştırılması ise Tablo 4'te yer almaktadır.

Tablo 3. PBT tekstil filamentinin özelliklerinin diğer filamentler ile karşılaştırılması [5]

Filament Özellikleri	PBT	PET	PTT	PA6.6	PA6
Mukavemet	+	+(+)	+	++	++
Boyanabilirlik	+(+)	(+)	+(+)	++	++
Kıvrımlılık	++	(+)	++	+	+
Boyutsal Stabilite/Çekme	(+)	++	(+)	+(+)	+(+)
Elastikiyet, Kuru	++	(+)	++	+	+
Elastikiyet, Yaş	++	+	++	(+)	(+)
Elastiki Geri Dönme	++	(+)	++	+	+
Klor Dayanımı	++	+	+(+)	+	+
Isıl İşlenebilirlik	-	++	+(+)	+	+
Sıcak Alkalilere Karşı Dayanım	-	++	++	++	+
++ iyi/güçlü; + vasat; - kötü/zayıf					

Tablo 4. Halı sektöründe kullanılan PBT ipliklerinin önemli özelliklerinin diğer iplikler ile karşılaştırılması [5]

Önemli Özellikler	PTT	PBT	PP	PET	PA6	PA6.6
Havaların Elastiki Geri Dönmesi	+(+)	+(+)	-	(+)	++	++
Hacim	++	++	+	+	++	++
Isıl İşlenebilirlik	+(+)	-	-	++	+	+
Boyanabilirlik	+(+)	+(+)	-	(+)	++	++
Basılabilirlik	+(+)	+(+)	-	-	++	++
Aşınma Direnci	+(+)	+(+)	+	+	++	++
Lekelenme Dayanımı	++	++	++	++	-	-
Pazar Payı	-	PET ile karışım halinde	Düşük fiyatlı ve kaliteli halılarda	Saxony halılarda*	Orta ve yüksek kaliteli halılarda	
++ iyi/güçlü; + vasat; - kötü/zayıf						
*Halı havı (tüyleri) önce halka şeklinde dokunup, daha sonra kesilerek dik hale getirilir. Düzgün ve lüks bir yüzeye sahiptir						

4. POLİBÜTİLEN TEREFTALATIN KULLANIM ALANLARI

PBT lifleri, halı iplikleri, spor giysiler, iç giyim, çorap, mayo gibi birçok tekstil uygulamasında kullanılmaktadır [3]. PBT lifleri sahip olduğu hacim ve kıvrılma davranışı, yüksek mukavemet, elastikiyet ve iyi elastiki geri dönme gibi

özellikler sayesinde, tekstil liflerinin, mayoların, iç giyim ürünlerinin ve çorapların üretiminde tercih edilmektedir [29]. Mayo üretiminde tercih edilmelerinin diğer sebepleri de sahip oldukları stabilite ve iyi klor dayanımı özellikleridir (Şekil 11) [3]. PBT lifleri halı ipliklerinde kullanıldıklarında ise yüksek elastikiyet, havın geri dönme kabiliyeti, ıslak şartlarda iyi özellikler gösterme, atmosferik şartlarda keriyersiz boyanabilme, çok iyi leke-dayanımı ve yün benzeri his gibi avantajlı özellikler göstermektedir [29].

Tekstil dışında PBT kalem barellerinde, diş fırçası kılı üretiminde, dayanıklı fermuarlarda, saç kurutucularında, cep tipi hesap makinelerinde, ev tipi ütü ve tost makinelerinde ve mutfak robotu bıçaklarında kullanılmaktadır [3]. PBT, mühendislik plastiği olarak, otomotiv endüstrisinde ve elektrik/elektronik endüstrisinde de daha iyi mekanik özellikler, yüksek ısıl stabilite, çabuk tutuşmama özelliği, daha iyi renklendirme özelliği, yüksek UV stabilizasyonu ve iyi işlenebilirlik gibi avantajları sayesinde tercih edilmektedir (Şekil 12) [29].



Şekil 11. PBT'nin kullanım alanları (Mühendislik plastikleri) [5]



Şekil 12. PBT'nin kullanım alanları (Tekstil) [29]

5. POLİBÜTİLEN TEREFTALAT POLİMERİ 'CLEANEX'

Cleanex PBT polimeri mukavemetli, sert ve dayanıklı bir reçinedir. Birçok kimyasala, çözücüye ve yağa karşı yüksek dayanım göstermektedir. Ayrıca çok iyi boyutsal stabilite ve düşük nem çekme özelliklerine sahiptir [30]. Otomotiv endüstrisinde termoplastik poliestere Cleanex PBT benzin ve yağ filtrasyonu sağlamak için kullanılmaktadır. Tekstilde PBT polimeri kullanılarak çok ince yapılı liflere sahip meltblown dokusuz tekstil yüzeyleri üretilebilmektedir. PBT dokusuz tekstil yüzeyleri uzun dayanım süreleri, agresif ortama karşı yüksek dayanım ve filtrasyon verimi gibi önemli özellikler sergilemektedir. Ayrıca PBT lifleri spunbond dokusuz tekstil yüzeylerinin termal yapıştırılmasında da bağlayıcı lif olarak kullanılabilir. Bu durum kimyasal bağlayıcıların kullanılmasını önleyerek çevre-dostu çözümlere olanak sağlamaktadır [31]. Cleanex PBT'ye ait özellikler ve PBT'nin kullanım alanları Tablo 5'te verilmiştir.

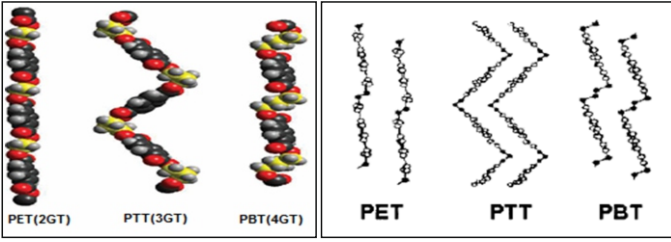
Tablo 5. Cleanex PBT'nin özellikleri ve uygulama alanları [31]

Cleanex PBT	Özellikler	Diğer işlemler	Uygulamalar
	Dokusuz tekstil yüzeyleri için yüksek erime stabilitesi ve iyi akışkanlık	Mono ve multifilamentler Ştapel lifler	Çok geniş ve çeşitli gaz/sıvı ortam filtrasyonunda (yağlar, benzin)
	Oldukça ince lif üretimi (<1 µm)	Meltblown/spunbond dokusuz tekstil yüzeyleri	Yalıtım malzemelerinde Spunbond dokusuz yüzeylerin termal yöntemle yapıştırılmasında
Termoplastik Poliester	Yüksek sıcaklığa ve kimyasallara (yağlar, benzin vb) karşı iyi dayanım	Ştapel lifli dokusuz tekstil yüzeyleri Bağlayıcı lifler	
	Özel uygulamalarında gıda maddeleriyle temas edebilmektedir	Filmler	

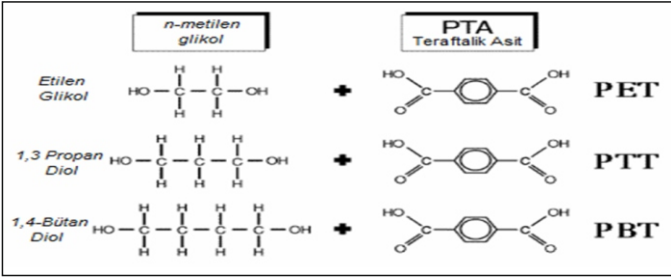
6. POLİETİLEN TEREFTALAT, POLİTRİMETİLEN TEREFTALAT VE POLİBÜTİLEN TEREFTALAT LİFLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

PBT, PET ve PTT polimerlerinin kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Her bir tereftalat birimi arasında iki adet metilen birimi bulunan PET'den farklı olarak PTT üç adet ve PBT dört adet metilen birimi içermektedir. Bu birimler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapısını etkilemektedir [3, 32]. Bu üç poliester elastiki geri dönme özellikleri bakımından incelendiğinde PTT > PBT > PET sıralaması oluşmaktadır [3]. PET polimerinin büyük molekül zinciri, gerilimli bir yapıya sebep olmakta ve uygulanan küçük bir gerilim moleküle tamamen yayılmaktadır. Bu nedenle uzamadan sonra elastiki geri dönme özelliği en kötü materyal PET'dir [33]. Chen ve arkadaşları [34], PBT, PTT ve PET filamentlerinin anlık elastiki geri dönme özelliklerini karşılaştırmıştır. PTT filamentinin sahip olduğu mukavemet ve başlangıç modülü değerleri, PBT ve PET filamentlerinden daha düşük değerler sergilemektedir [34]. Bükülebilirlik ve eğilme rijitliği gibi özellikler başlangıç modülünden etkilenmektedir. Bu durumda PTT filamentlerinden üretilen kumaşların PET filamentlerinden üretilen kumaşlardan çok daha iyi bükülebilirlik özelliği sergilediği söylenebilir. Ayrıca PTT filamentleri iyi elastiki geri dönme oranına ve yüksek elastikiyete sahiptir [33]. PTT filamentleri yüksek uzamalarda dahi PET ve PBT filamentlerinin değerlerinden önemli ölçüde yüksek ani elastiki geri dönme değerleri sergilemektedir [34]. Ayrıca PBT ve PET filamentlerinin kopma uzaması değerleri PTT filamentinin kopma uzaması değerinden daha düşüktür. Bu durumda PTT filamentleri, PET ve PBT filamentlerinden daha yumuşak bir tutuma sahiptir [34].

Kristalizasyon oranları bakımından incelendiğinde PTT, PET'den daha yüksek fakat PBT'den daha düşük kristalizasyon oranına sahiptir [3]. PTT, PBT ve PET'in yapısal görüntüsü Şekil 13'te verilmiştir. PTT, PET ve PBT'yi oluşturan hammaddeler Şekil 14'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 13. PTT, PET ve PBT'nin birim hücrelerinin yapısal görüntüsü, sırasıyla [35, 36]



Şekil 14. PTT, PET ve PBT'yi oluşturan hammaddeler [37]

7. POLİBÜTİLEN TEREFTALAT LİFLERİNE UYGULANAN YAŞ İŞLEMLER

PBT lifleri de diğer poliester lifleri gibi çeşitli yaş işlemlerden geçirilebilmektedir. Bu işlemler, ön işlemler (yıkama, alkalizasyon), boyama (boyama ve ard-işlemler (yıkamalar) ve bitim işlemleri olarak sayılabilir.

7.1. Ön İşlemler

7.1.1. Yıkama

Poliester şapel, tops ve iplikler soğuk su, ardından sıcak su ile durulama yapılarak uzaklaştırılabilen suda-çözünür preparatlar içermektedir [17]. Lif üzerinde bulunan yumuşatma maddeleri, proses yardımcıları veya bobin yağları gibi kimyasallar düzgün bir biçimde giderilemezlerse, lifler üzerinde depolanmakta ve daha sonra ürünlerde lekelenmelere neden olmaktadır. Bu nedenle yıkama banyosunda non-iyonik deterjanların kullanılması gerekmektedir [17].

PBT lif karışımlarının (PP/PBT karışımları) boyamadan önce yıkanmasına verilebilecek bir reçetede lifler yağların giderilmesi için 1,5 g/L Slovapon A ve 1 g/L Na₃PO₄ (sodyum fofat) içeren bir banyoda 75 °C'de 20 dakika yıkanmıştır [38].

7.1.2. Ağırlık Azaltma ve Diğer Ön Terbiye İşlemleri

Poliester lifleri ipeğimsi bir tutum kazanabilmek için sodyum hidroksit çözeltisi ile işlem görmektedir. Bu işlem ile poliester liflerindeki yüzey zincirleri ayrılmakta ve polimer yüzeyinde istenilen özellikler elde edilebilmektedir [39]. Birçok araştırmacı, sodyum hidroksit çözeltisi ile terbiye işlemi neticesinde liflerin parlaklık, tutum ve leke tutmama gibi özelliklerinin geliştiğini rapor etmiştir. Terbiye edilmiş liflerin ağırlık kaybı oranı özellikle %15

ile %25 arasında kontrollü olarak tutulduğunda, boncuklanma ve statik elektriklenme eğilimleri de azalmaktadır. Ayrıca terbiye işleminin şiddeti ile doğru orantılı olarak amonyak ve bazı organik aminler, lifi zayıflatarak lif içine nüfuz edebilmektedir [39]. PBT liflerinin PET liflerine göre alkali terbiyeye karşı çok daha dirençli olması dışında PBT liflerinin alkali terbiyesi hakkında çok fazla literatür bilgisi bulunmamaktadır [39]. PET kumaşlara uygulanan alkali ağırlık azaltma işlemi birçok avantaj sağlayarak dikkate değer bir ticari önem kazanmaktadır [39]. PBT farklı kimyasal yapısı ile poliester lifi olarak önem kazandığından bu yana, PBT'nin kumaş formu üzerinde de benzer çalışmalar yapılmakta ve bu çalışmalar PET kumaş çalışmaları ile karşılaştırılmaktadır. Shukla ve arkadaşları [39], iki poliesteri (PBT (Finecell, Teijin Ltd.) ve PET) farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda sodyum hidroksitin hem alkollü hem de sulu çözeltileri ile işleme tabi tutmuştur. Sonuçlar numunelerin ağırlık kayıpları açısından değerlendirilmiştir. İşlem görmüş PET kumaş örneklerinde PBT kumaş örneklerine oranla daha fazla ağırlık kaybı görülmektedir [39].

%40'luk sulu sodyum hidroksit çözeltisinin PET ve PBT kumaşlar üzerindeki etkisi araştırıldığında aynı şartlar altında alkali işlem etkisinin PBT kumaş örneklerine göre PET kumaş örnekleri üzerinde daha yüksek olduğu söylenebilmektedir [39]. 60 °C'de ve 60 dak işlem görmüş PBT kumaş örnekleri için ağırlık kaybı sadece %2,20 iken PET kumaş örneklerinin ağırlık kaybı %12,10'dur. Ayrıca, eşit zaman aralıklarında alkali işlemin sıcaklığının artması ile birlikte ağırlık kaybı her iki lif için artmaktadır [39].

PBT lifleri üzerinde herhangi bir sodyum hidroksit çözeltisinin PET liflerinden daha az etki göstermesinin sebebi PET ve PBT lifleri arasındaki yapısal farklılıklardan kaynaklanmaktadır [39]. Bazı araştırmacılar [39, 40] polimerleri oluşturan yapısal özelliklerin, polimerin kimyasal davranışlarını, kristalin ve amorf bölümler gibi fiziksel alanlardan çok daha fazla etkilediğini düşünmektedir. Hidrolize karşı farklı yapısal poliester tiplerinin duyarlılıkları önemli ölçüde farklıdır [39, 40]. Poliesterlerin kimyasal yapılarında bulunan ayrışma reaksiyonlarına duyarlı iki ester bağ, PBT liflerinde PET liflerine göre birbirlerine çok daha uzakta yer almaktadır ve bu yüzden ester bağlarının etkileşimi azalmaktadır [39, 40]. Ayrıca poliesterlerin içerdiği metilen grupları ester bağlantılarının yakınında bulunarak onları hidrolize karşı oldukça dayanıklı hale getirmektedir. PBT liflerinde bulunan metilen gruplarının sayısı PET liflerine göre iki kat fazladır. Dahası PBT'nin α -formunda moleküler zincirler serbest durumdadır [39, 40]. Bundan dolayı zincirlerin dört metilen grubu içeren bölümlerinden itibaren zincir oryantasyonu tam olarak tamamlanmamıştır. Bu durum alkalilerin ester bağlarını hidrolize etmesini önemli ölçüde engellemektedir. Tüm bu faktörler farklı sodyum hidroksit çözeltilerinin PBT lifleri

üzerinde PET liflerine göre çok daha az etki yapmasını sağlamaktadır [39, 40].

%20-25 ağırlık azaltma etkisi için kumaşlara uygulanan işlem yumuşak bir tutum sağlamaktadır. Aynı zamanda, ağırlık kaybı seviyesindeki artış ile kumaşların kopma yükü düşerken nem geri kazanımı marjinal bir artış göstermektedir. Etki, lineer değildir ve işlem sıcaklığının ya da süresinin artması ile daha ağır olacaktır [39].

Çözücüler yardımıyla uygulanan ön işlemler ile liflere şişme, nem geri kazanımı ve boyanabilirlik özellikleri kazandırılmaktadır [41]. Bu sayede lifler sonraki boyama prosesine hazır hale gelmektedir. Boyanabilirliğin geliştirilebilmesi, lif yapısının açılması, boyama sıcaklığında zincir moleküllerinin en yüksek hareketlilikte tutulması ve/veya liflerin şişirilmesi sayesinde sağlanmaktadır [41]. Shukla ve Mathur [41], PET ve PBT filamentlerine aynı koşullar altındaki farklı çözücülerle ön işlem uygulayarak bu çözücülerin filamentlerin şişme, nem geri kazanımı ve boyanabilirlik gibi çeşitli özelliklerine etkisini gözlemlemiştir [41]. Çözücüler PET filamentlerini PBT filamentlerinden çok daha belirgin bir biçimde etkilemektedir [41]. Farklı çözücülerin iki poliester üzerindeki farklı etkileri, poliesterlerin sahip oldukları yapısal farklılıklar esas alınarak açıklanabilmektedir. PBT'nin sahip olduğu kristalin alanlar PET'in sahip olduğu kristalin alanlar ile karşılaştırıldığında çok daha düzensizdir. Dolayısıyla çözücülerin ve boyanın life nüfuz etmesi çok daha kolaydır [41]. PBT kaynama noktasında PET'den çok daha fazla boya alımına sahiptir. Liflerin şişmesi için ön işlem uygulandığında PBT filamentlerinin yapısı PET filamentlerinin yapısından daha açık olmaya devam etmektedir. Bu durumda PET filamentlerine uygulanan ön işlem ile liflerin boya alım miktarı büyük miktarda artarken ön işlem görmüş ve görmemiş PBT liflerinin boya alım miktarları neredeyse aynı kalmaktadır [41].

Ozon-gazı ile yapılan işlem gaz-fazlı bir tekstil terbiye işlemidir [42]. Bu işlemde oksijen lif yüzeyine -CO- ve -COO- formlarında katılmaktadır. Ozon-gazı ile yapılan işlem lifin oksijen içeriğinin artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda hidrofilité, boya alma oranı ve dengeli boya alımı belirgin bir biçimde artmaktadır. Hidrofilitedeki artışa rağmen kristalliğin göstergesi olan lif yoğunluğunda, işlem ile birlikte küçük bir artış olmaktadır. Ozon-gazı ile yapılan işlem sadece lif yüzeyi üzerinde değişikliğe sebep olmamakta aynı zamanda lifteki kristalin ve amorf bölgeler gibi içsel yapıda da değişikliklere sebep olmaktadır. Ozon-gazı ile işlem katyonik boyalar ile boyama oranı önemli ölçüde artmaktadır. Aynı biçimde dispers boyarmaddelerle boyama oranı da kısmen artmaktadır [42]. Lee ve arkadaşları [42], katyonik boyalarla boyanabilir poliester (CDP) ve PBT kumaşları ozon gazı ile muamele etmiştir [42]. İşlem atmosferik basınç altında (AP) 10 dakika ve 0,1 Mpa basınç altında uygulanmıştır. Daha sonra kumaş örnekleri katyonik boyarmadde (C.I. Basic Red 46) ve dispers boyarmadde (C.I. Disperse Blue

56) ile boyanmıştır. İşlem, katyonik ve dispers boyarmaddeler için (özellikle de katyonik boyarmaddeler için), boyama oranında artışa neden olmaktadır [42]. CDP kumaşların nem geri kazanımı işlem ile çok az miktarda artmaktadır. CDP kumaşın hidrofilitesi ise işlem sonrasında değişiklik göstermemektedir. PBT kumaşın ise nem geri kazanımı ve hidrofilitesi, katyonik ve dispers boyarmaddelerle boyama oranları belirgin bir biçimde artmaktadır. Katyonik boyarmaddelerin sağladığı ışık haslık değerleri dispers boyarmaddelerin sağladığı ışık haslık değerlerinden daha kötü olup işlem ışık haslık değerlerini etkilememektedir [42].

7.2.Boyama

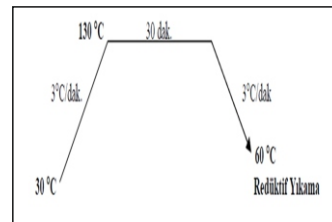
PBT lif, iplik veya kumaş formlarında boyanabilmektedir. PBT sahip olduğu düşük camlaşma sıcaklığı (T_g) sayesinde atmosferik kaynama sıcaklığında keriyere ihtiyaç duyulmadan dispers boyarmaddelerle rahatlıkla boyanabilmektedir [3] ve bu özelliği sayesinde PBT keriyersiz boyanabilen poliester lifi olarak adlandırılmaktadır [43].

7.2.1. Boya Alımı ve Boyamayı Etkileyen Faktörler

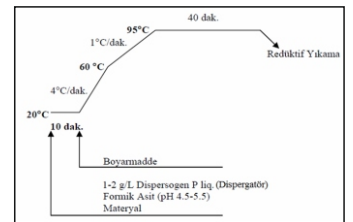
PTT liflerindeki boya alımı mekanizması poliester liflerindeki benzerdir.

7.2.2. Lif Karışımlarının ve Liflerin Boyanması

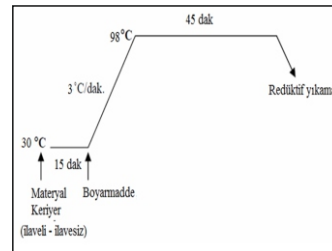
Yolaçan tarafından yapılan çalışmada [7], PBT, PET ve poliakrilonitril (PAN) ipliklerinin ve bu ipliklerin karışımlarının (PAN/PBT karışım iplikler) boyanması incelenmiştir. İplikler üç farklı dispers boyarmaddeyle C.I. Disperse Red 167, C.I. Disperse Orange 30 ve C.I. Disperse Blue 73, 'HT' (Şekil 15.a), 'atmosferik-keriyersiz' (Şekil 15.b), 'atmosferik-keriyerli'(Şekil 15.c) ve 'ultrasonik boyama' (Şekil 15.d) yöntemleri kullanılarak boyanmıştır. Uygulanan proseslere ait boyama diyagramları aşağıda verilmiştir.



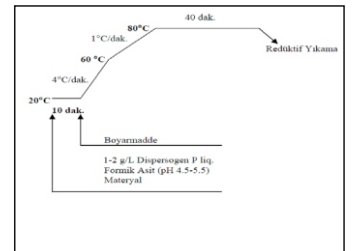
a. HT boyama prosesi



b. Atmosferik şartlarda boyama prosesi



c. Atmosferik şartlarda keriyerli boyama prosesi



d. Ultrasonik boyama prosesi

Şekil 15. HT, ultrasonik ve atmosferik şartlarda boyama proseslerine ait diyagramlar [7]

Atmosferik boyama şartlarında keriyer kullanıldığında renk verimi artmaktadır fakat bu artış çok büyük renk farklılıkları yaratacak düzeyde değildir. Atmosferik boyama şartlarında boyanmış PBT ipliği HT boyama sürecinde boyanmış iplikten daha yüksek renk doygunluğuna sahiptir. Atmosferik şartlarda boyanabilen PBT ipliğinin yüksek sıcaklıklarda boyanması sonucu renk verimi düşmektedir. Ultrasonik boyama sürecinde yapılmış boyamalarda boyarmaddelerin renk verimleri düşmektedir. Ayrıca renk farklılıkları da oldukça yüksektir. Sıcaklık çok önemli bir etkidir ve ultrasonik etki sıcaklık kadar önemli görülmektedir [7].

Çalışma sonuçlarına göre, PBT ipliğine ait yıkama haslık değerleri ve lekeleme değerleri oldukça iyidir. HT boyama süreçlerinden elde edilmiş boyamalara ait haslık değerleri diğer süreçlerden elde edilen haslık değerlerine göre daha yüksektir. PBT ipliğine uygulanan iplik testleri (kopma mukavemeti ve kopma uzaması) sonucunda boyanmamış PBT ipliğinin iplik mukavemet değerleri oldukça iyi bulunmuştur. Atmosferik-keriyersiz boyama prosesinde boyanmış PBT iplikler en yüksek kopma mukavemeti değerlerine sahipken HT boyama prosesinde boyanmış iplikler en düşük kopma mukavemeti değerleri sergilemektedir. Sıcaklık artışı, PBT ipliğine ait kopma mukavemeti değerlerinde düşümlere neden olmaktadır. Atmosferik boyama prosesinde boyanmış iplikler en yüksek kopma uzaması değerlerine sahiptir. Ultrasonik boyama prosesinde boyanmış iplikler ise en düşük kopma uzaması değerleri göstermekte ve ultrasonik enerji PBT materyalinin kopma uzaması değerlerini olumsuz yönde etkilemektedir [7].

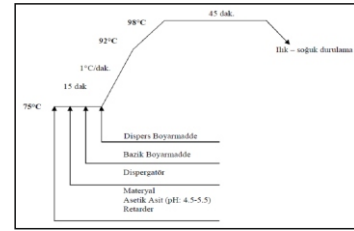
Lee ve arkadaşları [42], PBT ve katyonik boyalarla boyanabilir poliester (CDP) kumaşları ozon gazı ile ön muamele etmiş ve kumaş örneklerini dispers (C.I. Disperse Blue 56) ve katyonik boyarmadde (C.I. Basic Red 46) ile boyamıştır. Boya banyosu katyonik boyarmaddeler için pH 4 olacak biçimde ve dispers boyarmaddeler için pH 5 olacak biçimde asetik asit ve sodyum asetat tampon çözeltileri (1:1) ile ayarlanmıştır. Boyama 1:100 flote oranında ve 100 °C'de gerçekleştirilmiştir [42].

Literatürde yer alan çalışmalarda PBT liflerinin diğer liflerle oluşturduğu karışımların boyanması ve boyamayı etkileyen faktörler de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, PBT liflerinin sahip olduğu kolay boyanabilirlik özelliğinin karışımlara da yansıtıldığı göstermektedir.

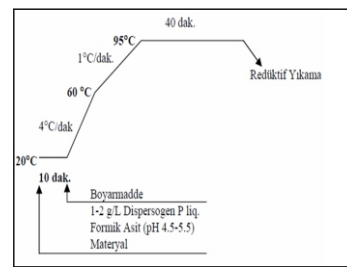
Yolaçan [7] yaptığı çalışmada iplik formundaki PBT/PAN (%83 PAN, %17 PBT) karışımlarının boyanmasını da incelemiştir. Karışım iplikler 'Tek Banyolu' (Şekil 16.a) ve 'İki Banyolu Yöntem' (Şekil 16.b ve Şekil 16.c) ile dispers ve bazik boyarmaddeler yardımıyla boyanmıştır [7].

İki banyolu yöntemde göre yapılan boyamada öncelikle karışımın PBT kısmı, daha sonra PAN kısmı boyanmaktadır.

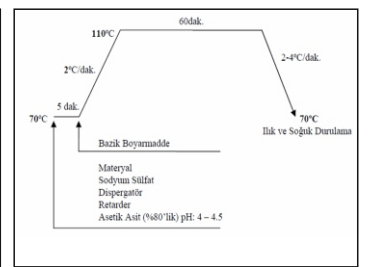
Tek ve iki banyolu boyama yöntemlerine göre boyanmış ipliklerin renk verimleri oldukça yüksektir. İki banyolu yöntemde daha yüksek sıcaklıklarda çalışma, verimi artırmaktadır. Ayrıca, PAN/PBT karışım ipliklerin boyanmasında kullanılan yardımcı kimyasalların, bazik ve dispers boyarmaddelerin boya alımı değerlerini kötü etkilediği belirlenmiştir. PAN/PBT karışım ipliklerine ait yıkama haslığı lekeleme değerleri, iki banyolu yöntemde daha iyi değerler sağlamaktadır. Yıkama haslığı solma değerlerinde de iki banyolu yöntem ile boyanmış iplikler, daha iyi haslık değerleri sergilemektedir. İki banyolu yöntemde öncelikle PBT kısmının boyanıp ardından ipliklere redüktif yıkama yapılması haslıkları artırıcı bir etki yapmaktadır. Ayrıca iki banyolu yöntemde bazik ve dispers boyarmaddeler aynı banyoda bulunmadıkları için iplik karışımları lekelenmemektedir. Uygulanan iplik testleri (kopma mukavemeti ve kopma uzaması) sonucunda PAN/PBT karışım ipliklerinin kopma uzaması ve mukavemeti değerleri PBT'nin değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Karışım ipliklerin kopma mukavemeti değeri tek banyolu yöntemde göre boyanmış ipliklerde daha yüksektir. İki banyolu yöntemde göre boyanmış ipliklerin kopma uzaması ve mukavemeti değerleri daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için kötü etkilenmektedir [7].



a. Tek banyolu yöntem



b. İki banyolu yöntem (PBT kısmının boyanması)



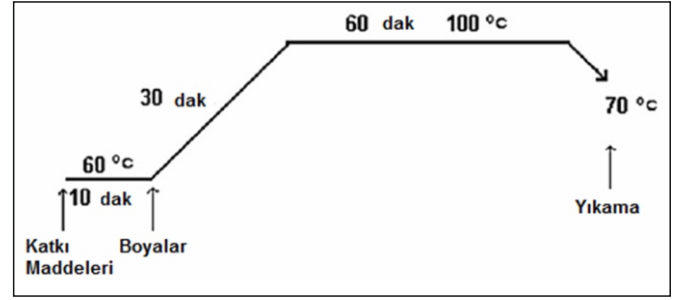
c. İki banyolu yöntem (PAN kısmının boyanması)

Şekil 16. PBT lif karışımlarının boyanması [7]

Ujhelyiova ve arkadaşları [38], modifiye edilmemiş polipropilen (PP) liflerinin çektirme yöntemi ile boyanmasını, liflere düşük boyarmadde afinitesi ve boyanmış liflerde kötü boyama parametreleri (kötü renk haslığı, yıkama ve kuru-temizleme haslığı vb) ile karakterize etmiştir [38]. PP matrisine poliesterlerin eklenmesi ile dispers boyarmaddelerin life bağlanması mümkün kılınmakta ve banyodan life boya alımı artmaktadır. Bu çalışmada araştırmacılar PP/PES karışım liflerinin boyanma kinetiklerine iki poliester lifinin (PET ve PBT) etkisini incelemiştir [38].

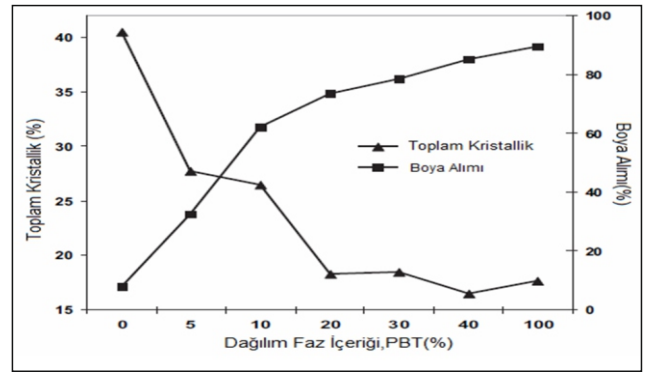
PP/PES karışımlarının boya alımı, boyama oranı sabitleri, difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi tanımlanmıştır. Boyama işleminde C.I.Disperse Blue 56 (Terasil Blue 3RL) boyarmaddesi kullanılmıştır. Boyarmadde PP/PES liflerine ilk olarak absorbe edildiğinde hem boyarmadde lif gözeneklerine nüfuz etmektedir hem de denge durumuna ulaşılmaktadır [38]. PP/PES lif karışımları tarafından alınan boyarmaddenin miktarı ve boya adsorpsiyonu boyarmaddenin life afinitesine ilaveten lifin kimyasal yapısında boyarmadde fiksajını mümkün kılan, yeterli sayıda aktif alan, amorf alan varlığına bağlıdır. Aktif alanların miktarı artan sıcaklık ile artmaktadır aynı zamanda birçok polies-terin molekül zincir hareketleri de artan sıcaklıkla değişmektedir. Bu bilgi PP/PES karışım liflerine aldırılan boyarmadde miktarının boyama sıcaklığı arttıkça artacağı bilgisini desteklemektedir. Ayrıca PP/PES karışım liflerinin boya alım miktarları boyama süresi arttıkça da artmaktadır [38]. Aynı sıcaklık altında moleküler zincirlerinin termal hareketleri polimerlerin kimyasal kompozisyonu ile belirlenen sertlik ve rijitlik miktarlarına bağlıdır [38]. PBT'nin sahip olduğu moleküler zincirler PET'in sahip olduğu zincirlerden daha esnektir. Bu durumda PBT ile modifiye edilmiş PP/PES karışım liflerine PET ile modifiye edilmiş PP/PES karışım liflerine göre boya moleküllerinin difüzyonu çok daha hızlı olacaktır. PBT ile modifiye edilmiş PP/PES karışım lifleri tüm sıcaklıklarda en yüksek boyanabilirlik değerlerine sahiptir [38]. Difüzyon katsayısı ve boyama oranı sabitleri boyama sıcaklığı arttıkça artmaktadır. En önemli artış PET ile modifiye edilmiş PP/PES karışım liflerinde elde edilmiştir. PP/PET karışım lifleri ile boyamalarda C.I.Disperse Blue 56 en yüksek aktivasyon enerjisine sahip boyarmadde olarak nitelen-dirilmiştir [38].

Tavanaie ve arkadaşları [44], boyanabilir polipropilen (PP) lifleri elde etmek için PP ile PBT'yi çeşitli oranlarda karış-tırmış ve eriyikten lif çekimi yöntemini kullanarak lif örnekleri elde etmiştir. Elde edilen karışım lifler (%5, 10, 20, 30 ve 40 oranında PBT içeren PP/PBT karışımları) ve saf lifler (PP ve PBT) C.I.Disperse Blue 56 boyarmaddesi ile boyanmıştır. Keriyerler oldukça yüksek derecede toksik ve kanserojen kimyasallardır ve tekstil atıklarında kalıcıdır. Bu kimyasallar dispers boyarmaddelerle boyanan ve baskı yapılan hidrofob liflerde difüzyon hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır [44]. Hidrofob PP lifleri yüksek kristalli yapıları ve moleküler zincirleri içinde boyama alanlarının eksikliğinden dolayı geleneksel boyama yöntemleri ile boyanamayabilmektedir. Bu çalışma ile çevreye dost keriyersiz çektirme yöntemiyle gerçekleştirilen boyama işlemi incelenmiştir. Sonuçlar tüm PP/PBT karışım lif örneklerinin keriyer kullanılmadan çektirme yöntemiyle boyanabil-melerinin mümkün olduğunu göstermektedir [44]. Saf ve PP/PBT alaşım lif örneklerine uygulanan çektirme boyama süreci Şekil 17'de verilmiştir.

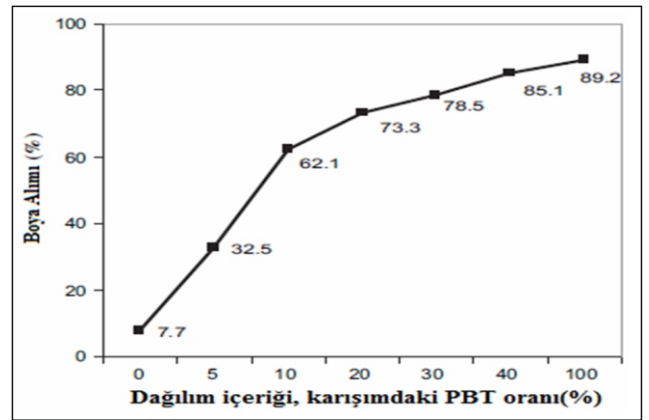


Şekil 17. Saf ve PP/PBT karışım lif örneklerinin çektirme yöntemine göre boyanma diyagramı [44]

Çalışmada boyanan örneklerin boya alım miktarları karışım içeriğindeki PBT dağılımı arttıkça önemli miktarda artmaktadır [44]. Bu durum kristalleşme oranında meydana gelen düşüşten kaynaklanmaktadır. PP/PBT karışım lif örneklerinin toplam kristalleşme miktarları, karışım da artan PBT içeriği ile önemli ölçüde düşmektedir. Artan amorf içerik sonucu boyanın büyük bölümü life nüfuz edebilmektedir. Bu faktör PP/PBT karışım lif örneklerinin renk yoğunluğunu geliştirmeye yardımcı olmaktadır. Kristalleşme ve boya alımı sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 18'de gösterilmektedir. Ayrıca örneklere ait boya alım varyasyonları da Şekil 19'da verilmiştir.



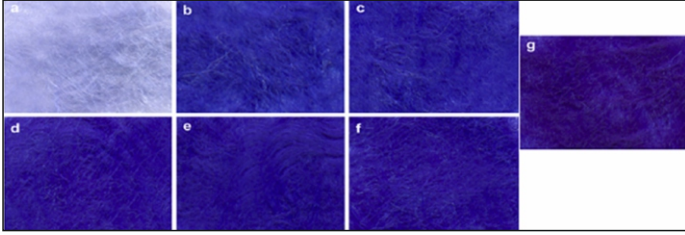
Şekil 18. PBT dağılım faz içeriğine dayalı PP/PBT alaşım lif örneklerinin boya alımı ve kristalleşmelerinin karşılaştırılması [44]



Şekil 19. PP/PBT karışım lif örneklerinin boya alımında, karışım oranının etkisi [44]

%40 oranında PBT içeren PP/PBT karışım lif örnekleri en az saf PBT lif örnekleri kadar iyi boya alım miktarlarına

sahiptir. Keriersiz boyanabilen PP/PBT lif karışım örneklerinde en yüksek boya alım miktarlarına eriyikten lif çekimi sırasında uygun karışım oranının ve etkin dağılımlı karışımın seçilmesi sonucu ulaşılabilmektedir. Matematiksel hesaplamalar sonucunda karışım liflere ait optimal karışım miktarına %72/28 (PP/PBT) oranında ulaşılmaktadır. Boyanmış saf ve karışım lif örneklerine ait görüntüler Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20. Boyanmış lif örnekleri; (a) Saf PP, (b) %5 PBT, (c) %10 PBT, (d) %20 PBT, (e) %30 PBT, (f) %40 PBT, (g) Saf PBT [44]

Tüm karışım lif örneklerinde ve saf PBT liflerinde homojen bir renklendirme sağlanmaktadır. Bununla birlikte, saf PP lif örneği boyama sürecinde homojen olmayan bir renklendirme ve çok düşük boya alım miktarları sergilemektedir [44]. Boyanmış ve boyanmamış örneklerin mekanik özellikleri arasında çok büyük bir farklılık bulunmamaktadır. En büyük farklılık saf PBT örneğinde gözlemlenmiştir. Genellikle bu miktarlarda bir farklılık tekstil uygulamalarında kabul edilebilirdir [44].

Karışım lif örnekleri arasında en iyi mekanik özellikler (kopma uzaması, çekme mukavemeti v.b) matematiksel ölçümler ile elde edilmiş (PP/PBT - %72/28) optimum karışım oranına karşılık gelen %30 PBT dağılımlı örnekler aittir. Tüm PP/PBT karışım lifleri sabunlamaya karşı güçlü haslık değerleri ve çok iyi ışık haslığı değerleri sergilemektedir. Yıkama ve ışık haslığı test sonuçları, tüm PP/PBT karışım lif örneklerinin çok iyi sonuçlar sergilediğini göstermektedir [44].

Zou ve arkadaşları [18], çeşitli oranlarda Politrimetilenko-bütülen tereftalat (PTBT) kopolimer filamentlerini eriyikten lif çekimi yöntemini kullanarak oluşturmuştur. Elde edilmiş PTBT (PTBT-15'de rakamlar PTT içeriğini vermektedir) filamentler %2 C.I. Dispers Blue 56 ile 1:50 flote oranında HT şartlarında ve atmosferik şartlarda boyanmıştır. PTBT kopolimerindeki PTT içeriğinin artması ile renk verimi değeri ve boya alım miktarı artmaktadır. Kopolimer filamentler atmosfer koşulları altında da boyanabilmektedir [18].

Klanc'nik [28], PET/PTT bikomponent ipliğinin, iki farklı PBT ipliğinin ve PET multifilament tekstüre ipliğinin boyanabilirliklerini araştırmıştır. Çalışmada iplik, örnekleri renk karakteristikleri, renk verimi (K/S) ve haslık özellikleri bakımından incelenmiştir. Boyama işleminde orta enerji seviyeli Terasil Yellow GWL-01 (CI Dispers Yellow

42, kimyasal olarak nitrodifenilamin (Ciba)) ve yüksek enerjili azo Terasil Red W-RS (iyi yıkama haslığına sahip, CI Dispers Red 378, (Ciba)) boyarmaddeleri kullanılmıştır. Boyama işlemine 55 °C'de başlanmış ve 100, 105, 110, 115, 120, 125 veya 130 °C'ler gibi çeşitli sıcaklıklarda ve 65 dakikada boyama gerçekleştirilmiştir. İplikler durulanmış ve ardından redüktif yıkama yapılmıştır. Elde edilen boyamaların neticelerine göre 105 °C'de PBT ipliklerle en iyi sonuçlara yüksek enerjili boyarmaddelerle boyandıklarında ulaşılmıştır [28]. Daha fazla artan boyama sıcaklığı PBT ipliklerinin renk verimini çok büyük ölçüde etkilememektedir. PET/PTT ipliklerinin orta enerjili boyarmaddelerle boyanmasında optimum boyanabilirliğe 100 °C'de, yüksek enerjili boyarmaddelerle boyanmasında optimum boyanabilirliğe 120 °C'de ulaşılmaktadır [28]. PBT iplikleri kopolimer PET/PTT iplikleri ile karşılaştırıldıklarında, büyük moleküllü dispers boyarmaddelerin lifin içine kolayca nüfuz edebileceği (düşük sıcaklıklarda bile), daha gevşek bir moleküler yapıya sahiptir. PBT ipliği ile karşılaştırıldığında bikomponent ipliklerin bir bileşeni olan PET yüksek sıcaklıklarda daha fazla boya alımı sergilemektedir. PET/PTT karışım ipliklerinin 120-130 °C aralığındaki sıcaklıklarda sahip olduğu renk verimi değerleri PBT-2 ve PET ipliklerinden yaklaşık olarak 1,3 kat, PBT-1 ipliğinden ise yaklaşık olarak 1,1 kat daha fazladır [28]. Bu durum PET/PTT ipliklerinin renginin diğer ipliklerden daha koyu ve doymuş görünmesine neden olmaktadır. İpliklerin genel olarak haslık değerleri iyidir [28].

PBT liflerinin boyanmasında çektirme metodu dışında farklı metodlar da kullanılabilir. Ultrason destekli boyama metodu bu yöntemlerden biridir. PBT'nin ultrason destekli boyanması ile ilgili yapılmış bir çalışmada araştırmacılar [45], şişirilmiş ve şişirilmemiş PBT ve PET liflerini düşük frekanslı ultrasonla ve ultrasonuz şartlar altında boyamışlardır. Boyama derecesi geleneksel ticari boyama prosesleri kadar yüksek olmasa bile ultrasonik boyama metoduyla liflere boya moleküllerinin difüzyonu artmaktadır. Ultrasonik boyama metodu ile boyama oranı artmakta, enerji ve süre tüketiminde tasarruf sağlanmaktadır [45].

7.3. Ard Yıkama

Boyama işlemi bitirildikten sonra optimal haslıklara ulaşmak için polimer matrisine nüfuz etmeden yüzeyde birikmiş boyarmaddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir [17]. Bu nedenle boyama işleminden sonra çeşitli yıkama işlemleri gerçekleştirilmektedir.

PBT lif karışımlarına uygulanan yıkamalara verilebilecek bir örnekte [44] boyanmış lif karışım örnekleri boyama banyosundan alınmış ve su ile durulanmıştır. Daha sonra 1,5 g/L noniyonik tensid içeren 1:30 flote oranında bir sabunlama banyosunda 40 °C'de 30 dakika işlem yapılmıştır. Su ile durulamanın ardından örnekler oda koşullarında kurutulmuştur [44].

PBT ipliklerine uygulanan redüktif yıkamalara verilebilecek bir örnek reçetede ise [7] boyanmış iplik örnekleri 4 ml/L NaOH (sodyum hidroksit) (36 °Bé), 2 g/L Na₂S₂O₄ (hidrosülfite), 1 g/L non-iyonik yıkama maddesi (Depicol RC9) içeren bir banyoda işlem görmüştür. İşleme 50 °C'de başlanmış, 4 °C/dak hızla 70 °C sıcaklığa ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta 20 dakika işlem gerçekleştirildikten sonra soğuk durulama yapılmıştır [7].

Diğer bir örnekte ise boyanmış iplik örnekleri, 2 g/L Na₂S₂O₄ ve 1 g/L Eriopon OS (noniyonik tensid), 3 ml/L NaOH 38 °Bé içeren 1:40 flote oranında bir banyoda 60 °C'de 20 dakika redüktif yıkama işleminden geçirilmiştir. Daha sonra iplikler soğuk ve sıcak suyla durulanmış, asetik asit ile nötralize edilmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur [28].

8. SONUÇ

PBT, sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde tekstil endüstrisinde giderek önem kazanmaktadır. PBT tekstil sektöründe, elyaf, iplik, kumaş veya dokusuz yüzey olarak birçok uygulamada kullanılmaya başlanmıştır. Elastikiyet özellikleri, atmosferik koşullarda kolayca boyanabilme yetenekleri, çözücülere ve lekelenmeye karşı yüksek dayanım özellikleri PBT lifini diğer poliester ve kimyasal liflerden ayrıcalıklı kılmaktadır. Günümüzde polimerin hammadde maliyetlerinin düşmesiyle üretim miktarı artmıştır. PBT'nin, üretim aşamalarında çevresel olarak sağladığı avantajlar da göz önünde bulundurulmalıdır. Boyanmalarında ve kullanımlarında çeşitli zorluklar bulunan poliester ve diğer liflere alternatif olan PBT'nin kullanım alanlarının gün geçtikçe daha da artacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. http://www.asiapacificfibers.com/msg_pres_dir.html, Kasım 2011
2. Perepelkin K.E., (2001), "Poly(ethylene Terephthalate) and Polyester Fibres – 60 th Anniversary of The First Patent-Poliester Fibres abroad in the third millenium" *Fibre Chemistry*, Vol 33, No.5, doi:10.1023/A:1013983922779
3. Deopuno B.L, Alogirusamy R, Joshi M. and Gupto B., (2008), "Polyester and Polyamids", CRC Press; 1 edition, Santhana Gopala Krishnan P. and Kulkarni S.T., "1. Polyester Resins"
4. McIntyre J.E, (2005) "Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyoeftin", CRC Press, UK / East A. J. "3. Polyester Fibres"
5. http://www.lurgi.com/website/fileadmin/pdfs/brochures/PBTProcess_en.pdf, Haziran 2011
6. Devroede J., (2007), "Study of the THF formation during the TPA-based synthesis of PBT", Eindhoven University, Eindhoven
7. Yolaçan G, (2006), "PBT ve Karışımlarının Boyanması", Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
8. Shen L., Haufe J., Patel M. K., (2009), "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics", <http://nws.chem.uu.nl/publica/Publicaties%202009/PROBIP2009%20Final%20June%202009.pdf>, Haziran 2011
9. US Patent 3,936,421, "Process of preparing polytetramethylene terephthalate", <http://www.patents.com/us-3936421.html>, Kasım 2011
10. US Patent 4,014,858, "Polybutylene terephthalate", <http://www.freepatentsonline.com/4014858.html>, Kasım 2011
11. US Patent 5,015,759, "Process for increasing the direct esterification reaction rate of a diacid with a glycol" <http://www.patents.com/us-5015759.html>, Kasım 2011
12. US Patent 4,329,444, "Production of polyesters", <http://www.ptodirect.com/Results/Patents?query=PN/4329444>, Kasım 2011
13. US Patent 4,565,241, "Process for preparing a slurry structured metal composition", <http://www.wikipatents.com/US-Patent-4565241/process-for-preparing-a-slurry-structured-metal-composition>, Kasım 2011
14. US Patent 4,364,213, "Composite building panel", <http://www.patentstorm.us/patents/4364213/claims.html>, Kasım 2011
15. Chuah. H. H., (2004), "Effect of Process Variables on Bulk Development of Air-Textured Poly(trimethylene terephthalate) Bulk Continuous Filaments", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 1011–1017
16. Castellano M., Turturro A., Valenti B., Avagliano A., Costa G., (2006), "Reactive Blending of Aromatic Polyesters: Thermal Behaviour of Co-precipitated Mixtures PTT/PET", *Macromol. Chem. And Phys.*, 207, 242–251, DOI: 10.1002/macp.200500276
17. Kovaleva E.V., Lapovskii V.V., Shevlik N.V., and Geller B.E., (2006), "Study of the Reological Properties of Melts of Polypropylene and Polybutylene Terephthalate Blends", *Fibre Chemistry*, Vol. 38, No:5,
18. Zou H., Yi C., Wang L., Xu W., (2009), "Mechanical and dyeability studies of poly (trimethylene-co-butylene terephthalate) copolymer filaments", *Materials Letters* 63, 1580–1582, doi:10.1016/j.matlet.2009.04.011
19. Shi X.Q., Aimi K., Ito H., Ando S., Kikutani T., (2005), "Characterization on mixed-crystal structure of poly(butylene terephthalate/succinate/adipate) biodegradable copolymer fibers", *Polymer* 46, 751–760, doi:10.1016/j.polymer.2004.11.080
20. Verdu P., Rego J.M., and Nieto J., (2009), "Comfort Analysis of Woven Cotton/Polyester Fabrics Modified with a New Elastic Fiber, Part I Preliminary Analysis of Comfort and Mechanical Properties", *Textile Research Journal* Vol 79(1): 14–23, DOI: 10.1177/0040517508090888
21. Zhu L., Perwuelz A., Lewandowski M., Campagne C., (2006), "Wetting Behavior of Thermally Bonded Polyester Nonwoven Fabrics: The Importance of Porosity", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 387–394, DOI 10.1002/app.24008
22. Chen T., Li L., Huang X., (2005), "Fiber Diameter of Polybutylene Terephthalate Melt-Blown Nonwovens", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 1750–1752, DOI 10.1002/app.21932
23. Cao Y., Wang H., Yang C., Zhong R., Lei Y., Sun K. And Liu J., (2011), "In vitro studies of PBT Nonwoven Fabrics adsorbent for the removal of low density lipoprotein from hyperlipemia plasma", *Applied Surface Science* 257, 7521–7528, doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.076
24. Kim E. J., Yeo G.-D., Pai C.-M., Kang I.-K., (2009), "Preparation of Surface-Modified Poly(butylene terephthalate) Nonwovens and Their Application as Leukocyte Removal Filters", *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*

- 90B: 849–856, DOI: 10.1002/jbm.b.31354
25. apkovskii V.V., Geller Y.A., and Geller B. E., (2006), “*Kinetics of Drying Polybutylene Terephthalate and Polyethylene Terephthalate Granulate*”, *Fibre Chemistry*, Vol. 38, No.1,
 26. Pillin I., Pimbert S., Feller J.F., and Levesque G, (2001), “*Crystallization Kinetics of Poly(butylene terephthalate) (PBT): Influence of Additives and Free Carboxylic Acid Chain Ends*”, *Polymer Engineering and science*, Vol. 41, No. 2
 27. Itagaki H. and Arakawa S., “*Dynamic Process of Cold Crystallization of PBT Solids Revealed by Fluorescence Spectroscopy*”, Shizuoka University, Japan, <http://ir.lib.shizuoka.ac.jp/bitstream/10297/4195/1/100118001.pdf>, Haziran 2011
 28. Klancnik M., (2006), “*Dyeability of new polyesters*”, *Color Technol.*, 122, 334–337, doi: 10.1111/j.1478-4408.2006.00048.x
 29. Zimmer Polymer Technology, PBT Process and Its co-Polymers, http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broschures_Flyer/englisch/4018e_PBT.pdf, Haziran 2011
 30. <http://www.ticona.com/products/celanex>, Haziran 2011
 31. http://www.ticona.com/markets/folder_fibers_eng.pdf, Haziran 2011
 32. Houck M. M., Menold R. E. II, Huff R. A., (2001), “*PTT new Type of Polyester Fibre*”, *Problems of Forensic Sciences*, vol. XLVI, 217-221, FBI Laboratory, Washington, USA
 33. Zheng Y, Li J, Li R, (2009) “*Study on the Tensile Performance of PTT Fiber*”, *Modern applied science* Vol 3, No.1, 135-138
 34. Chen K., Tang X., (2004), “*Instantaneous Elastic Recovery of Poly(trimethylene terephthalate) Filament*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 1967–1975
 35. Lyoo W. S., Lee H. S., Ji B. C., Han S. S., Koo K., Kim S. S., Kim J. H., Lee J.-S., Son T. W., Yoon W. S., (2001), “*Effect of Zone Drawing on the Structure and Properties of Melt-Spun Poly(trimethylene terephthalate) Fiber*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 3471-3480
 36. <http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/pedro/WebSite/Contenidos/Bibliografiacompleta/Acr60.tmp.pdf>, Mart 2011
 37. <http://www.swicofil.com/ptt.html>, Mart 2011
 38. Ujhelyiova A., Bolhova E., Oravkinova J., Tin' o R., Marcincin A., (2007), “*Kinetics of dyeing process of blend polypropylene/poliester fibres with disperse dye*”, *Dyes and Pigments*, 72 212- 216, doi:10.1016/j.dyepig.2005.08.026
 39. Shukla S. R., Mathur M. R., (2000), “*Action of Alkali on Polybutylene Terephthalate and Polyethylene Terephthalate Polyesters*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 75, 1097–1102
 40. Goodman, I., Rhys, J. A., (1965), *Polyesters—Vol. I, Saturated Polyesters*; American Elsevier, New York, p107.
 41. Shukla S. R. and Mathur M. R., (1997), “*Dyeing of solvent-pretreated polyesters*”, *JSDC Volume 113*, 178-181
 42. Lee M. S., Lee M., Wakida T., Saito M., Yamashiro T., Nishi K., Inoue G, Ishida S., (2007), “*Ozone- Gas Treatment of Cationic Dyeable Polyester and Poly(butylene terephthalate) Fibers*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 2423–2429, DOI 10.1002/app.25978
 43. Hawkyard C., (2004), “*Synthetic Fibre Dyeing*”, *Society of Dyers & Colourists*, Mock G., Chapter 2, “*Dyeing of polyester fibres*”
 44. Tavanaie M. A., Shoushtari A. M., Goharpey F., (2010), “*Polypropylene/poly(butylene terephthalate) melt spun alloy fibers dyeable with carrier-free exhaust dyeing as an environmentally friendlier process*”, *Journal of Cleaner Production* 18, 1866-1871, doi:10.1016/j.jclepro.2010.08.003
 45. Vajnhandl S., Marechal A.M.L., (2005), “*Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/ mineralization of textile dyes*”, *Dyes and Pigments* 65, 89-101, doi:10.1016/j.dyepig.2004.06.012