

PAC LİFLERİNİN BAZİK (KATYONİK) BOYARMADDELERLE BOYANMA MEKANİZMALARI

E. Perrin AKÇAKOCA
Rıza ATAV

E.Ü. Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü
Bornova-İzmir

ÖZET

Akrilik lifleri sentetik lifler içerisinde dünyada üçüncü büyük üretim kapasitesine sahip lif grubudur. Bu lifler, yüne benzer bir his vermeleri, hacimli yapı, yumuşak tutum, kimyasal dayanım gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle çeşitli tekstil alanlarında kullanılmaktadır. Akrilik lifleri modifiye edildikten sonra katyonik boyarmaddeler ile parlak renkler verecek şekilde boyanabilmektedir ve boyama işlemi lif cinsi, sıcaklık, pH, elektrolit, boyarmaddenin migrasyon özelliği vb. pek çok faktörden etkilenmektedir. Dolayısıyla düzgün bir boyama elde etmek için liflerin boyanma mekanizmalarının ve çeşitli parametrelerin boyamayı nasıl etkilediklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Anahtar kelimeler: Akrilik, lif, tekstil, katyonik boyarmadde

DYEING MECHANISMS OF POLYACRYLONITRILE FIBERS WITH BASIC (CATIONIC) DYES

ABSTRACT

Acrylic fibers are the third largest synthetic fiber amount on the world. Due to wool like feel, bulking value, soft handle, chemical inertness etc., it is applied in various textile fields. Acrylic fibers, after modification, can be dyed with cationic dyes to give bright colors and the dyeing is affected by number of factors such as fiber type, temperature, pH, electrolyte, migration property of dyestuff etc. Consequently, for to obtain level dyeing, dyeing mechanism of fibers and effects of various parameters on dyeing should be known.

Key words: Acrylic, fiber, textile, cationic dye

1. GİRİŞ

Akrilik (PAC) lifleri akrilonitril veya vinil nitrilin katılma polimerizasyonu sonucu elde edilmektedir. Bu lifler tekstilde çok fazla kullanılan sentetik liflerden biridir ve tarihçesine bakıldığında, akrilik liflerinin ortaya çıkmasının 1940'lı yılların öncesine dayandığı görülmektedir. Bu liflerin ilk olarak Du Pont (USA) ve Bayer (Almanya) tarafından üretimi yapılmıştır. 1950'de, Du Pont firması ticari anlamdaki akrilik üretimine "ORLON" adını verirken, Bayer firması Dormagen'de "DRALON" adı altında üretim yapmıştır.

Akrilik liflerinin üretimi dünyada sentetik lifler içerisinde üçüncü sırayı almaktadır. Çin, Hindistan, Tayvan, Kore, Tayland gibi ülkelerde, üretimin geniş kapasitelerde yapılması ve yeni üretim yöntemlerinin eklenmesi sonucu, Asya ülkelerinde batıya göre akrilik liflerinin üretimindeki artış hızlanmıştır. Akrilik lifleri, dünyada üretilen sentetik liflerin % 20-25'ini kapsamaktadır. Yün hissi vermeleri, hacimli olması, iyi buruşmazlık özelliği, yumuşak tutumu, kimyasal dayanımı, hava geçirgenliği, bakteri dayanımı, yüksek mukavemet gibi özelliklerinden dolayı PES ve PA'e rakiptir, ancak boyanmaları zordur. Zor boyanmalarının sebebi sıkı yapıları, makromolekül zincirleri arasındaki yüksek kohezyon kuvvetleri ve camlaşma noktasının yüksek olmasıdır (Bhangale, 2001-2002).

Bilindiği gibi camlaşma noktasının altındaki sıcaklıklarda sentetik liflerin amorf bölgeleri de donmuş durumda bulduklarından, bu sıcaklıklarda boyarmadde liflere hiç nüfuz edememektedir. Bu nedenle poliakrilonitril liflerinin üretimi sırasında yapılarına %15'e varan oranlarda komonomer eklenmektedir. Bunun sonucunda liflerin camlaşma noktası düşmekte ve yapıya katılan komonomer sayesinde boyanabilirlik artmaktadır. Eğer lifin yapısındaki komonomer miktarı % 15'den fazla olursa bu liflere "Modakril" adı verilmektedir.

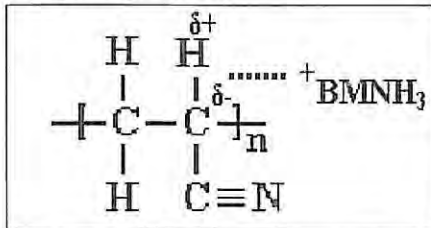
Metakrilikasit, stirensülfonik asit gibi anyonik komonomerlerin kullanılması halinde elde edilen liflerdeki anyonik grupların

sayısının artması nedeniyle liflerin bazik boyarmaddelerle koyu tonlarda boyanması kolaylaşmaktadır. Komonomer olarak vinilpiridin, vinilpirazin gibi katyonik monomerler kullanılırsa liflere katyonik yapı kazandırılmış olmaktadır ki; bu durumda lifler anyonik boyarmaddelerle boyanabilir hale gelmektedir. Bu tip özel PAC lifleri daha ziyade "Differential Dyeing" tekniğinde kullanılmaktadır. Normal PAC lifleri anyonik yapıya sahip olduklarından, bu liflerin boyanmasında en fazla kullanılan boyarmadde sınıfı bazik boyarmaddelerdir (Tarakçioğlu, 1980-1982). Dünyadaki akrilik liflerinin % 80-85'i bazik boyarmaddelerle ve bazı açık tonlar dispers boyarmaddelerle boyanmaktadır (Bhangale, 2001-2002).

2. POLİAKRİLİNİTRİL LİFLERİNİN BAZİK (KATYONİK) BOYARMADDELERLE BOYANMASI

Bazik boyarmaddeler sulu çözeltilerde pozitif yüklü renkli katyon ve negatif yüklü renksiz anyon verecek şekilde diasosiyelidir. Bu boyarmaddeler, akrilik lifleri üzerinde iyi bir doyurma değerine sahiptir ve bazik boyalarla akrilik liflerini açıktan koyuya bütün tonlarda boyamak mümkündür (Bhangale, 2001-2002). Bazik boyarmadde grubu poliakrilnitril liflerinin boyanmasında çok iyi haslık özellikleri göstermektedir. Bu yüksek haslık özelliği; lifin hidrofobik yapısına, lif-boyarmadde arasındaki bağın yapısına (boyanın yüksek afinitesi ve güçlü iyonik etkileşim) ve camlaşma noktasının (T_g 60-80°) altında boyarmaddenin yer değiştirmesinin mümkün olmamasına dayandırılabilir.

Poliakrilnitril liflerinde nitril grubunun etkisiyle ∞ -durumundaki metilen gruplarına bağlı hidrojen atomları aktifleşmektedir ve bunların bir kısmı diasosiyelidir olduğundan lifler negatif değerlik kazanmaktadır. Ayrıca akrilonitril polimerizasyonu sırasında insiyatör, aktivatör olarak kullanılan peroksidisülfat ve sülfat (veya tiosülfat) bileşiklerinden dolayı makromolekülün uçlarında (-) yüklü sülfat veya sülfat grupları oluşmakta ve böylece lifin anyonik karakteri belirginleşmektedir. Bunlara ilaveten kullanılan komonomerler de anyonik grup içeren tipteysen lifin (-) yükü bir miktar daha artmaktadır (Tarakçioğlu, 1980-1982). Bunun sonucu olarak (+) yüklü bazik boyarmadde katyonunun, (-) yüklü poliakrilnitril lifine ikincil çekim kuvvetlerinin (hidrojen köprüleri ve van der Waals çekim kuvvetleri) yanı sıra elektrostatik çekim kuvvetleri ile de bağlandığı söylenebilir. Şekil 1'de bazik boyarmaddelerin PAC liflerine bağlanma mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1: Bazik boyarmaddelerin PAC liflerine bağlanma mekanizması

Katyonik olarak boyanabilen akrilik lifleri, asidik gruplar içerdiklerinden boyarmaddenin life bağlanması iyonik etkileşime dayanmaktadır. Bu nedenle lifte boyarmaddenin bağlanabileceği yerlerin sayısı, lifteki asidik grupların sayısına ve bunların boyarmadde ile reaksiyona girebilme yeteneğine bağlıdır.

Akrilik liflerinin boyanma mekanizması 3 adımda gerçekleşmektedir:

- Boyarmaddenin lif yüzeyine adsorbsiyonu
- Yüzeydeki boyarmaddenin lif içine difüzyonu
- Boyarmadde iyonlarının lif içindeki bölgelere etkileşimi

Üçüncü adım çok hızlı olduğu için bu adımla boyama kinetiği üzerinde hiç bir etkisi yoktur. Boyama hızını ilk iki adım belirlemektedir (Bhangale, 2001-2002).

Adsorbsiyon

Akrilik lifleri su içine daldırıldıklarında lif yüzeyi ile su arasında "zeta potansiyeli" olarak bilinen bir elektro kinetik potansiyel kurulur. Bu potansiyelin değerinin -44 mV olduğu tespit edilmiştir. Boyarmadde katyonları elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle yüzeye doğru çekilirler. Banyodaki boyarmadde konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda lif aşamalı olarak negatif potansiyelini kaybeder ve boya katyonlarının yüzeyde toplanması nedeniyle kısmen pozitif yüklenir. Yüzeyde biriken boyarmaddeler lif içine difüzyon olurlar, bunun sonucunda potansiyel yeniden negatif olur ve bu çevrim tekrarlanır. Boyarmadde konsantrasyonunun zeta potansiyelini nötralize etmek için gerekli miktarın üzerine çıkılacak şekilde artırılması durumunda, potansiyeldeki değişim çok az olmaktadır. Bu durum, adsorblanan boyarmadde miktarının neredeyse sabit kaldığını göstermektedir. Lifler tarafından adsorblanan boyarmadde miktarı esas olarak; boyama flottesinin pH'ına, akrilik lifinin yapısına ve boyarmaddenin bazikliğine (içerdiği katyonik grupların miktarına) bağlıdır.

Difüzyon

Bazik boyarmaddelerin akrilik liflerine difüzyonu üzerindeki çalışmalar oldukça kompleksdir. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir;

• Difüzyon ile ilgili matematiksel çalışmalar, lif içerisinde lifle etkileşim göstermeyen ve life serbestçe difüzyon olabilen boyarmadde molekülleri ile ilgilidir. Bu nedenle difüzyon olan boyarmadde katyonlarının anyonik bölgelere bağlanması komplikedir.

• Akrilik liflerinin büyük bir kısmı üniform olmayan bir enine kesite sahiptir. Bu nedenle dairesel kesitlere uygulanabilen difüzyon modeli, akrilik liflerine uygulanamamaktadır.

Goodwin ve Rosenbaum akrilik liflerinde buharlama sıcaklığının difüzyona etkisi üzerinde çalışmışlardır. Buhar sıcaklığı veya belirli bir sıcaklıktaki buharla işlemde süre arttıkça difüzyonun arttığını bulmuşlardır. Bu durum, gerilim olmaksızın gerçekleştirilen ısıtma işlemi sırasında polimerin iç

gerilimlerinden kurtulmasına ve polimerin daha düşük enerjili bir duruma göre kendini yeniden düzenlemesine dayandırılabilir. Çekimin, difüzyon hızı üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Ayrıca difüzyon hızının, flotadaki boyarmadde konsantrasyonundan ve 3.5-5 arasındaki flotte pH'ından bağımsız olduğu bulunmuştur. Difüzyon tuz konsantrasyonundan ve boya flotesindeki değişik iyonlardan da etkilenmezken, boyarmaddenin yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yüksek affiniteye sahip olan boyarmaddeler düşük difüzyon katsayısına, düşük affiniteye sahip olan boyarmaddeler ise yüksek difüzyon katsayısına sahip olup, küçük moleküllü boyalar büyük moleküllü olanlara göre daha hızlı difünde olabilmektedir.

Boyarmaddenin Lif İçinde Fiksajı

Fiksaj tıpkı tuz bağlarında olduğu gibi boyarmadde katyonları ile lif içindeki anyonik bölgeler arasında meydana gelmektedir. Sözü edilen tuz oluşumu, matematiksel olarak iyon değişim kuralı şeklinde tanımlanabilir (Bhangale, 2001-2002).

3. PAC LİFLERİNİN BAZİK BOYARMADELERLE BOYANMASINDA KARAKTERİSTİK BOYARMADE VE LİF SABİTLERİ

Akrilik liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanmasına ilişkin ana hususlar şunlardır;

•**Boyarmadde verimi:** Boyarmadde alım dengesi, elde edilen renk tonu

•**Boyama süresi ve ısıtma hızı:** Boyama hızı

•**Düzensizlik:** Migrasyon, boyarmaddelerin retarderların etkisine uygunluğu, migrasyon maddeleri ve elektrolitler

Tüm bu hususlar boyama koşullarına, boyarmaddeye ve lif özelliklerine bağlıdır.

3.1 Lifin Doyma Değeri (S_f)

Bazik boyarmaddelerle boyanabilen herhangi bir akrilik lifi, boyarmaddenin bağlanabileceği anyonik bölgeler içermekte ve sadece stokiometrik olarak eşit miktarda katyonik boyarmaddeyi bağlayabilmektedir. Lifin doyma noktasının üzerindeki boyarmadde, banyoda kalmaktadır. S_f değeri, molekül ağırlığı 400 olan % 100 saf boyarmaddenin (malahit yeşili kristali) hangi yüzdede bağlanabileceğini göstermektedir.

Bir lifin doyma değeri sabit olmakla beraber, doyma değerine ulaşmak için gerekli boyarmadde miktarı boyarmaddeden boyarmaddeye değişmektedir. Bu nedenle lifin doyma değerinin bilinmesi, bir lifte koyu tonda boyamalar elde edilip edilemeyeceğini belirlemeyi mümkün kılmaktadır (Bhangale, 2001-2002). Akrilik liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanmasında basit bir kural olarak, kullanılan boyarmadde %'si ile boyarmaddenin doyurma

faktörünün çarpımı, lifin doyma değerinden küçük olmalıdır. Eğer kombinasyon boyama yapılıyorsa benzer şekilde; her boyarmaddenin %'si ile doyurma faktörünün çarpımı sonucu bulunan sayıların toplamı, lifin doyma değerinden küçük olmalıdır (Tarakçioğlu, 1980-1982). Bu durum şu şekilde ifade edilebilir:

$$\sum_{i=1}^n \% Bm_i * f_i \leq S_f \quad [1]$$

% Bm= Mamüldeki boyarmadde yüzdesi

f= Boyarmaddenin doyurma faktörü

S_f= Lifin doyma değeri

3.2 Lifin Boyanma Hızı (V)

Akrilik lifi için boyanma hızı (V), lifin fiziksel yapısına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Boyanma hızı bilinmeyen bir akrilik lifi için bu değer, aşağıda belirtildiği gibi tespit edilebilmektedir.

Lifin boyanma hızının tespiti: Boyanma hızı bilinen bir lif (örneğin Dralon, V=1.7), deney lifiyle aynı banyoda boyanır. Astrozon Blue FFR 200 ve asetik asit (pH 4-5) içeren flotte hemen hemen tüketildikten sonra V değerinin tespit edilmesi amacıyla renk derinliğinin farklılığı % olarak değerlendirilir. Eğer her iki lif de eşit derinlikte boyanmışsa, test lifinin boyanma hızı standart lifle aynıdır. Eğer test lifi daha koyu tonda boyanmış ise bu standart liften daha yüksek, eğer daha açık tonda boyanmışsa standart liften daha düşük bir boyanma hızına sahip olduğunu göstermektedir. Boyanma hızıyla ilgili veriler, boyama hızını dengeleyebilecek başlangıç sıcaklığının ayarlanmasına yardımcı olmaktadır.

3.3 Doyma Faktörü (F)

Her bir boyarmaddenin fiksaj mekanizmasına göre, belirli bir lif tarafından alınabilecek maksimum boyarmadde miktarının belirlenebilmesi için bir sabit gereklidir. Bu sabit değer (F), her bir boyarmadde için ayrı olacak şekilde boyarmadde üreticileri tarafından verilmektedir. Bu sabit, boyarmaddenin molekül ağırlığına (M) ve ticari boyarmadde içindeki saf boya içeriğine (E) bağlıdır.

$$F = (400/M) * E \quad [2]$$

3.4 K Değeri

K değeri, bir katyonik boyanın diğer katyonik boyalarla kombinasyonunda boyama davranışını tanımlayan bir sabittir. Bu en önemli sabitlerden biridir. Akrilik lifinin bazik boyarmadde ile boyanmasında, katyonik boyarmaddenin kombinasyondaki davranışı ile ilgili bir bilgiye ihtiyaç vardır. K değerinin özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

a. K değeri, farklı boyarmaddeler için 0.5-5 arasında değişmektedir.

b. Aynı kombinasyonda kullanılan düşük K değerine sahip boyarmadde, yüksek K değerine sahip boyarmaddeye göre, lifler tarafından daha önce alınmaktadır. K değerindeki farklılık arttıkça boyarmadde alımındaki farklılık da

artmaktadır.

c. K değerleri farklı boyarmaddelerle kombinasyon boyama yapıldığında, anyonik retarderlar kullanılacak olursa alım açısından bir farklılık ortaya çıkmaz.

d. K değerleri herhangi bir kombinasyondaki boyarmaddelerin alınma sıraları üzerinde etkilidir (Bhangale, 2001-2002).

4. BAZİK BOYARMADDELERLE AKRİLİK BOYAMADA DENGE KİNETİKLERİ VE BOYAMANIN TERMODİNAMİĞİ

Akrilik liflerinin katyonik boyarmaddelerle boyanmasında boyama dengesinin, boyarmadde ile lif arasında gerçekleştiği varsayılan iyon değişimi reaksiyonu üzerinden olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon aşağıda verilen koşullar tarafından belirlenmektedir:

•Lif ile boyarmadde arasında etkileşimin oluşabilmesi; lifteki asidik grupların sayısına (yani boyarmaddenin bağlanabileceği bölgelerin miktarına), bu asidik grupların diasosiye olup olmamasına ve ayrıca bunların erişilebilir olmasına bağlıdır.

•Etkileşimin meydana gelebilmesi için boyarmaddenin mutlaka diasosiye olması gerekmektedir.

•Lifin ya da boyarmaddenin iyonizasyon derecesini etkileyen faktörler boyarmadde alımını da etkilemektedir.

Glenz ve Beckmann, boya adsorbsiyonun miktarıyla asidik grupların sayısı arasında yaklaşık bir ilişki olduğunu göstermiş, Balmfort ve ark. da bu sonucu desteklemiştir. Bununla birlikte boya adsorbsiyonunun miktarının anyonik grupların sayısından biraz daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum küçük bir miktar boyarmaddenin lif içinde çözöldüğü varsayımı ile açıklanmaktadır. Balmfort ve ark., boyarmadde adsorbsiyon miktarının elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını göstermiştir. pH artırıldığında boyarmadde alımı artmaktadır. Bu durum zayıf anyonik gruplar içeren liflerde, kuvvetli anyonik gruplar içeren liflere göre daha belirgindir. Çünkü, kuvvetli anyonik grupların diasosiyasyonu pH artışından önemli ölçüde etkilenmemektedir. Buna karşın zayıf anyonik gruplar pH artınca daha kolay diasosiye olmaktadır.

PAC liflerinin katyonik boyarmaddeleri almaları, Langmuir adsorbsiyon mekanizmasına uymaktadır. Bu mekanizma, adsorbsiyonun temel olarak lifteki anyonik gruplarla (SO_3^- , OSO_3^- , COO^- vb.) katyonik boyarmadde arasındaki iyon-iyon etkileşimiyle meydana geldiğini açık bir şekilde göstermektedir. Langmuir adsorbsiyon mekanizması, PAC liflerinin boyarmadde alımında önem taşıyan bir doyma değerine sahip olduğunu göstermektedir. Çeşitli araştırmacılar, katyonik boyaların lif içindeki asidik gruplara tıpkı tuzlar gibi bağlandığını öne sürmüşlerdir, ancak boyarmadde ile lif etkileşiminin mekanizması üzerinde detaylı araştırmalar

yüksek ışık haslığına sahip boyaların gelişimine kadar yapılmamıştır. Laucius ve ark., Orson (Du Pont) liflerinin boyanması ile ilgili çalışmalarında ilk olarak katyonik boyaların adsorbsiyonu için doyma değerinin varlığını belirtmişlerdir. Glens ve Beckman, 80-100°C'da denge durumu için, Dragon (Bayer) lifleri üzerinde bir çok bazik boyarmaddenin 37 mmol/kg doyma değerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Vogel ve ark., maksimum boyarmadde alım derecesinin lifteki sülfür içeriğine bağlı olduğunu ve boyarmadde alımının hem polimer zincirinin içinde hem de polimer zincirinin uçlarında bulunan sülfonat ve sülfat grupları üzerinden oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

Remington ve Schroeder, boyanmamış Orson liflerindeki asidik sülfonat gruplarının, boyama işlemi süresince boya katyonları ile yer değiştirecek renksiz katyonlar tarafından nötralize edildiğini belirtmişlerdir. Lifin sülfat, sülfonik ve karboksil gruplarındaki katyonların (örneğin sodyum, potasyum veya hidrojen) boyarmadde katyonuyla yer değiştirdiği düşünülen bu iyon değişim mekanizması pek çok araştırmacı tarafından da doğrulanmıştır. Cigars tarafından boyarmaddenin bağlanabileceği uygun bölgelerin sayısının, lif-boya arasındaki etkileşimin meydana gelmesi için erişilebilir haldeki diasosiye olmuş asidik grupların sayısına bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Cigars'a göre etkileşimin meydana gelmesi için boyarmaddenin diasosiye olması şarttır ve boyarmadde ile lifin iyonizasyonunu etkileyen faktörler boyarmadde alımını da etkilemektedir.

Çeşitli araştırmacılar, PAC lifleri tarafından adsorbe edilen katyonik boyarmadde miktarının, lif içindeki asidik grupların sayısından az miktarda fazla olabileceğini ortaya koymuşlar ve bunu "aşırı boyama" olarak adlandırmışlardır. Bu durum normalde, daha önce de belirtildiği gibi küçük bir miktar boyanın lif içinde çözöndüğü varsayımı ile açıklanmaktadır. Boyarmadde ve lifin yapısal karakteristikleri sebebiyle iyon-iyon etkileşim kuvvetleri dışındaki başka etkileşim kuvvetleriyle de adsorbsiyon olabilmektedir. Örneğin lifteki siyano gruplarının yüksek düzeydeki polar yapısı ve katyonik boyalar içindeki substituentler nedeniyle hidrofobik etkileşimin yanı sıra, dipol-dipol gibi etkileşim kuvvetleri de boyarmaddenin life karşı substantivitesine katkıda bulunmaktadır.

Rosenbaum akrilik liflerinin boyanma mekanizmasını açıklamak için serbest hacim teorisini önermiştir. Aktivasyonun en büyük bölümü, segmentlerin hareketlilik kazanması ve özellikle segmentlerin içinde boyarmaddenin rahatça hareket edebileceği yeterli büyüklükte bir boşluğun yaratılması için gerekli enerjidir. Difüzyon katsayısı (D), lif eksenine paralel şekilde oryante olmuş, d kalınlığındaki polimer moleküllerinin ortalama relaksasyon zamanı (t) ile ilişkilidir.

$$D = f^*(d^2/t) \quad [3]$$

Camlaşma noktasının (T_g) üzerindeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi azalmaktadır. Çünkü T_g 'nin üzerinde

segmentlerin hareketliliği fazladır ve bunun sonucu olarak da boyarmaddenin difüzyonu daha hızlı olmaktadır. Bu teoriye dayanılarak, difüzyon katsayısının sıcaklığa ve aynı zamanda boyarmaddenin bağlanabileceği bölge içeriğine bağımlılığı açıklanabilmektedir. Segmentlerin hareketliliğini artırıcı herhangi bir işlem, difüzyon hızını da arttırmaktadır (Bhangale, 2001-2002).

5. PAC LİFLERİNİN BAZİK BOYARMADELERLE BOYANMASINDA BOYARMADE ALIMINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Akrilik liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanması sırasında boyarmadde alımını etkileyen faktörler şunlardır:

- Lifin üretim şartları
- Lif cinsi
- Lifin gördüğü ön işlemler
- Boyarmaddenin bağlanabileceği grup içeriği
- Lifin inceliği (Denye)
- Yarı boyama süresi
- Boyamada kullanılan suyun sertliği
- Sıcaklık
- pH
- Elektrolit
- Boyarmaddenin yapısı ve konsantrasyonu
- Boyarmaddenin migrasyon özelliği

5.1 Lifin Üretim Şartları

Bilindiği gibi poliakrilnitrit, uygun insiyatörler kullanılarak akrilnitritin radikal zincir mekanizmasına göre polimerizasyonu sonucu elde edilmektedir. Akrilik lifleri süspansiyon veya çözelti polimerizasyonu ile üretilmektedir ve çözüldüden lif çekimi yaş ve kuru çekim olmak üzere 2 farklı metodla yapılabilir (Seventekin, 2003). Lif yapısı, uygulanan çekim metodundan büyük ölçüde etkilenmektedir. Lifin içindeki boşluklar çekim yöntemine bağlı olarak aşağıda verilen sıraya göre değişmektedir:

Kuru Çekim < Çözgen İçinde Yaş Çekim < Sulu Çözüldülerde Yaş Çekim

Germe işleminden sonra uygulanan ısıtma işlemi boşlukların boyutlarını küçültmektedir. Komonomer eklenmesi ise lif yapısını gevşetip, Tg'yi düşürmektedir. Daha kolay ulaşılabilir yapıya sahip liflerin boyanması da daha hızlı olmaktadır.

5.2 Lif Cinsi

Bir araştırmada yünlü sistemde iplik haline getirilmiş Cashmilon, Courtelle ve Orson ticari isimli High Bulk tipi akrilik iplikler kullanılarak, boyama hızı üzerine lif ve boyarmadde tipindeki değişimin etkisi incelenmiştir.

Çalışmada, belirli bir boyarmaddenin değişik akrilik lifleri üzerindeki boyama hızının lifteki anyonik grup sayısı fazlaştıkça artış gösterme eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu durumun, lifte boyarmadde bağlanmamış bölgeler arasında meydana gelen karşılıklı elektrostatik itme kuvvetlerinin, polimer segmentlerinin termal hareketliliğini arttırmamasından kaynaklandığı belirtilmektedir.

Tablo 1: Akrilik ipliklerin özellikleri (Bhangale, 2001-2002)

	Cashmilon	Courtelle	Orson
Doyma Değeri	2.4	3.6	2.1
Boyama hızı	3.1	6.5	2.1
Paket Yoğunluğu	0.219	0.197	0.198
Paket Ağırlığı (Kg)	1.5	1.5	1.5

Boyarmaddenin bağlanabileceği bölge miktarı en az olan Orson lifinin boyama hızı Tablo 1'den de görüldüğü üzere düşüktür. Buna karşılık en fazla boyarmaddenin bağlanabileceği bölge içeren Courtelle lifi en hızlı boyama özelliğine sahiptir.

5.3 Lifin Gördüğü Ön İşlemler

Tg'nin üzerindeki sıcaklarda yapılan buharlama işleminin boyarmadde penetrasyon derecesini artırdığı gözlenmiştir. Bu durum, iç gerilimlerin giderilmesi ve polimer zincirlerinin daha düşük enerji seviyesine göre tekrar düzenlenmesine bağlıdır.

5.4 Boyarmaddenin Bağlanabileceği Grup İçeriği

Boyarmadde katyonları lif içinde bulunan anyonik bölgelere bağlanmakta ve bu bölgelerin artırılması lifin doygunluk değerini ve boyama hızını arttırmaktadır. Boyama hızı boyarmadde katyonu tarafından doyurulmamış ve erişilebilir durumdaki anyonik bölgelerin sayısına bağlıdır. Yapılan çalışmalarda, boşta kalan bölge sayısı azaldıkça boyama hızının düştüğü görülmüştür. Boyarmaddenin bağlanabileceği bölge içeriği ve lifin segmental hareketliliğinin artması, difüzyon katsayısının artmasına neden olmaktadır.

5.5 Lifin İnceliği (Denye)

Lif tarafından absorbe edilen boyarmadde miktarının lifin yüzey alanı ile orantılı olduğu bilinmektedir. Buna göre aynı ağırlığa sahip liflerde, lifin inceliği arttıkça yüzey alanı azalacak, bu nedenle de boya absorpsiyonu yavaşlayacaktır. Liflerin oryantasyonu ve kristalizasyonu aynı ise boya absorpsiyon hızının denyenin kare köküyle ters orantılı olması beklenmektedir.

5.6 Yarı Boyama Süresi

Yarı boyama süresi, boyarmaddenin %50'sinin lifler tarafından absorbe edilebilmesi için gereken zamandır. Yarı boyama süresi genellikle boya banyosundaki boyarmadde

konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermektedir. Pratikte, kombinasyon boyama yaparken aynı yarı boyama süresine sahip boyarmaddelerin kullanılması tercih edilmelidir (Bhangale, 2001-2002). Flotteye retarder ilave edilecek olursa yarı boyama süresi uzamakta ve buna retarderlerin ortalama frenleme etkisi adı verilmektedir. Bu etki, retarderlerin kullanım miktarına bağlı olarak değişmektedir (Tarakçıoğlu, 1980-1982).

5.7 Boyamada Kullanılan Suyun Sertliği

Sert su kullanılması liflerin boyanmasını etkilemektedir. Sert su ile işleme sokulduğunda lifteki anyonik gruplar sudaki metal katyonlarına karşı ilgi göstermektedir. Bunun sonucunda boyarmaddenin bağlanabileceği bölgeler bloke olmaktadır ve böylece boyarmaddenin lif tarafından absorpsiyonu engellenmektedir (Bhangale, 2001-2002). Özellikle migrasyon yeteneği yüksek olan bazik boyarmaddelerle çalışırken bu duruma dikkat edilmelidir. Çünkü suya sertlik veren metal katyonları, affinitesi zaten düşük olan bu boyarmaddelerle rekabet ederek boyarmadde alımının iyice azalmasına yol açabilmektedir (Tarakçıoğlu, 1980-1982).

5.8 Sıcaklık

Düşük sıcaklıkta akrilik lifleri oldukça sıkı bir yapıya sahiptir. Sıcaklık yükseldikçe polimer zincirinin hareketliliği camlaşma noktasının üstüne kadar artmaktadır. Polimerin geçirgenliği de sıcaklıkla orantılı olarak artış göstermektedir. Polimer zincirinin hareketliliğini artırmak 2 önemli sonuca yol açmaktadır:

- Boyarmaddenin bağlanabileceği bölgelerin ulaşılabilirliği artmakta ve difüzyon kolaylaşmaktadır. Bu nedenle boyarmadde molekülünün difüzyon hızı artmaktadır.

- Camlaşma noktasının üzerinde, bütün bölgeler ulaşılabilir hale gelmektedir.

Boyama hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi tarafından K sabitiyle tanımlanmaktadır.

$$K_t = K_0 e^{-E/RT} \quad [4]$$

$$\log K_t = \log K_0 - 2.303 * (E/RT) \quad [5]$$

burada K; T sıcaklığındaki hız sabiti, R gaz sabiti, K₀ sabit sayısı, E ise aktivasyon enerjisidir.

E'nin değeri 60 ile 80 Kcal/mol arasında değişmektedir. Yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle birçok katyonik boyarmaddenin alınma hızı 90 ile 98°C arasında her 1°C'lük artışla % 30 artış göstermektedir. Bu nedenle istenen seviyede bir boyama hızı elde etmek için boya banyosunun sıcaklığı çok iyi şekilde kontrol edilmelidir (Bhangale, 2001-2002). Çünkü flotte içerisinde meydana gelebilecek sıcaklık farklılıkları düzensüz boyamaya yol açabilmektedir. Özellikle ısıtma fazında bu sıcaklık farklılıklarının oluşma riski daha fazladır. Kaynama sıcaklığına çıkıldıktan sonra bu tehlike azalmaktadır. Bu nedenle düzgün bir boyama için

flottenin sıcaklığının mümkün derece yavaş yükseltilmesi, flotte sirkülasyonunun iyi ve hızlı olması gibi önlemler alınabilir. Ayrıca, kaynama sıcaklığına çıkıldıktan sonra flottede sıcaklık salınımları oluşma riski azaldığından boyarmaddenin büyük bir kısmının kaynama sıcaklığına çıkıldıktan sonra alınması yoluna da gidilebilir. Bunu sağlamak amacıyla flotteye özellikle açık tonlarda retarder adı verilen yardımcı kimyasallar ilave edilebilmektedir (Tarakçıoğlu, 1980-1982).

Çeşitli akrilik lifleri, fizikokimyasal yapılarındaki farklılıklar nedeniyle değişik boyanma hızlarına sahiptir. Boyarmaddelerin migrasyonunu kontrol etmek için sıcaklığın en önemli değişken olduğu bulunmuştur. Akrilik lifleri düşük sıcaklıklarda boyarmaddenin penetrasyonuna izin vermeyecek sıkı bir yapıya sahiptir. Sıcaklık yükseldikçe; polimer zincirlerinin hareketliliği, boyarmaddenin bağlanabileceği bölgelere erişebilirliği ve difüzyonu artmaktadır.

5.9 pH

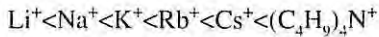
Hidrojen iyonu konsantrasyonu yükseldikçe (pH küçüldükçe), boyarmadde katyonu ile yarışan katyonların sayısı artmakta ve boyama hızında azalma gözlenmektedir. Boyarmadde alımı banyonun pH'ı ile kontrol edilebilmektedir. Katyonik boyarmaddelerin yüksek pH'lardaki dayanıksızlığı nedeniyle pH aralığı pratikte 4-5.5 ile sınırlandırılmıştır. Zayıf asidik gruplar içeren liflerin denge durumunda boyarmadde alımları pH'dan çok etkilenirken, güçlü asidik gruplar içeren lifler daha az etkilenmektedir. pH 4-5.5 arasında pH'm artması boyama hızını artırmaktadır. Bu durum sadece zayıf asidik gruplar içeren liflerde (Courtelle LC), hem zayıf hem kuvvetli asidik gruplar içeren liflere (Leacryl 16) göre daha belirgindir (Bhangale, 2001-2002).

5.10 Elektrolitler

NaCl ve Na₂SO₄ tuzları boyama işlemlerinde önemli rol oynamaktadır. Zıt yüklü iyonlardan meydana gelen reaksiyonlarda (örneğin, asit boyarmaddeleriyle poliamid ve kuvvetli asidik ortamda yün liflerinin boyanması, bazik boyarmaddelerle poliakrilnitril liflerinin boyanması vb.) tuz ilavesi reaksiyon hızını azaltmaktadır (Yang, 2000). Akrilik liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanması sırasında flotteye tuz eklendiğinde daha küçük moleküllü olan tuz katyonları boyarmadde katyonlarından önce life bağlanacak ve boyarmaddenin lifler tarafından alınmasını geciktirecektir. Ancak boyama süresinin ilerlemesiyle bu katyonlar, daha yüksek affinite nedeniyle, yavaş yavaş yerlerini boyarmadde katyonlarına bırakmaktadır (Bhangale, 2001-2002).

Akrilik liflerinin katyonik boyarmaddeler ile boyanmasında, elektrolitlerin bir retarder (geciktirici) etkisi gösterdiği düşünülmektedir. Ancak akrilik liflerinin katyonik boyarmaddeler ile boyanmasında, düşük tuz konsantrasyonlarında tuz konsantrasyonunun artması ile boya sorbsiyonunun azalmasına karşın, bazı tuzların konsantrasyonunun artması durumunda boya sorbsiyonu sonradan artabilmektedir (Yang, 1993). Bu durum tuzların

fiziksel etkileşim üzerine etkileri arasındaki farklılıktan ileri gelmektedir. Liyotropik seriler kullanılarak farklı tuz iyonlarının fiziksel etkileşim üzerindeki etkileri açıklanabilmektedir. Sülfat ve dihidrojenfosfat gibi kosmotroplar suyun entropisini azaltmakta ve solüsyon fazındaki serbest enerjiyi arttırmaktadırlar. Bu nedenle bu tuzlar boyarmadde alımını destekler. Kosmotrop özellikteki tuzlar ise diğer tuzlar gibi boyarmadde ile lif arasındaki iyonik etkileşimi azaltmalarının yanında, boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi de etkilemektedir. Düşük tuz konsantrasyonlarında bu tuzların iyonik etkileşim üzerine etkileri, fiziksel etkileşim üzerine etkilerinden daha baskındır. Sonuç olarak artan tuz konsantrasyonu ile boyarmadde alımı düşmektedir. Tuz konsantrasyonu yüksek olduğunda tuzun boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşim üzerine etkisi artmaktadır. Eğer tuz sodyumsülfat veya sodyumdihidrojen fosfat gibi kosmotrop özellikte ise, boyarmadde ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi arttırmakta ve boyarmadde alımı yeniden artmaya başlamaktadır (Yang, 1998). Tuz katyonun tipi de akriliğin katyonik boyalarla boyanmasında önemli bir unsurdur. Longo ve ark., yaptıkları çalışmada boyama hızının büyük ölçüde katyonun yapısından etkilendiğini, katyonun boyutu büyüdükçe boyama hızının azaldığını göstermiştir. Katyonlar tarafından oluşturulan retarder etkisi şu sırayla verilmiştir:



Buna göre K⁺ iyonik değeri ve elektropozitif karakteri nedeniyle Na⁺dan daha fazla retarder etkisi göstermektedir (Longo ve ark., 1982).

5.11 Boyarmaddenin Yapısı ve Konsantrasyonu

Boyarmadde yapısının akrilik boyamadaki etkisini saptamak amacıyla, Arcoria ve ark. piridin ve trietilaminden elde edilen 2 değişik katyonik boyarmaddeyi incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda piridinden elde edilen boyarmaddenin alınma hızının, trietilaminden elde edilene göre çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Boyarmaddenin yapısının yanı sıra konsantrasyonu da boyamayı etkileyen bir diğer parametredir. Banyodaki boyarmaddenin konsantrasyonunu yükseldikçe düzgün boyama yapmak kolaylaşmaktadır. Boya banyosundaki başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun (C_t) boyama hızı üzerine etkisi hız sabiti K'yı;

$$K = (C_t / t^{1/2}) \quad [6]$$

şeklinde göstererek açıklanabilmektedir. Boya banyosundaki boyarmadde konsantrasyonu arttıkça, başlangıçta K çok belirgin olarak artmakta ve sonra konsantrasyonun daha fazla artırılması durumunda neredeyse sabit kalmaktadır. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu düşük olduğunda, boyarmaddenin lifler tarafından alınma dengesi hızlı bir şekilde oluşmakta ve kullanılan boyarmaddelerin substantifliğinin yüksek olması durumunda düzgünlük problemi yaşanmaktadır. Boya banyosundaki

boyarmadde konsantrasyonunun yüksek olması durumunda ise başlangıçta daha fazla boyarmadde absorblanmasına rağmen, banyoda kalan boyarmadde lifler tarafından yavaşça alınmakta ve düzgünlükleri kapatılmaktadır.

5.12 Boyarmaddenin Migrasyon Özelliği

Bazı boyarmadde/lif sistemlerinde migrasyon, düzgün boyama eldesinde önemli rol oynamaktadır. Ancak genelde akrilik liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanmasında normal boyama sıcaklığında migrasyon çok az olup, sadece düşük substantiviteli boyalarda migrasyon önemli rol oynamaktadır. Düzgün boyama eldesi için boyama hızının kontrol altında tutulmasında, sıcaklığın dikkatli artırılması ve flottere retarder eklenmesi yararlı olmaktadır. Örneğin ultropan filament lifinde sıcaklığın (105-120°C), sürenin (30-60 dakika), pH'nın (4-5) ve elektrolit miktarının (% 5-15), bazı boyarmaddelerin migrasyonu üzerindeki etkisinin istatistiksel analizi, migrasyon kontrolünde sıcaklığın en önemli parametre olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra yapılan çalışmada sürenin de migrasyon üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğu, elektrolitin etkisinin (bir özel boyarmadde dışında) çok az olduğu ve pH'nın ise hiç etkisinin olmadığı bulunmuştur (Bhangale, 2001-2002).

6. SONUÇ

Akrilik liflerinin sentetik lifler içerisinde dünyada üçüncü paya sahip, önemli bir lif grubu olduğu göz önüne alındığında tekstil üretimi açısından önemleri daha iyi anlaşılmaktadır. Bir ürüne albeni kazandıran boyama veya baskı işlemleridir. Akrilik liflerinin boyanmasında en çok bazik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu nedenle düzgün boyama eldesi için liflerin boyama mekanizmalarının ve çeşitli parametrelerin boyamayı nasıl etkilediklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- V. Bhangale, Theory behind Acrylic Dyeing, UICT'de sunulmuş seminer, 2001-2002
- Tarakçıoğlu, Tekstil Boyacılığı-II teksiri, 1980-1982
- N. Seventekin, Kimyasal Lifler, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, Bornova-İzmir, 2003
- Y. Yang, C. M. Ladisch, Hydrophobic interaction and its effect on cationic dyeing of acrylic fabric, Textile Research Journal, 63 (5), 283-289, 1993
- Y. Yang, Effect of salts on physical interactions in wool dyeing with acid dyes Textile Research Journal, 68 (5), 615-620, 1998
- Y. Yang, Effect of electrolytes on physical interactions in dyeing, Colourage, 29-34, 2000
- M.L. Longo, D. Sciotto, M. Torre, Textile Research Journal, Vol. 52, 233-237, 1982