



AKRİLİK LİFLERİNİN C.I. BASIC BLUE 3 İLE BOYANMASINDA TUZLARIN ETKİSİ

E.Perrin Akçakoca KUMBASAR*
Abbas YURDAKUL*
Rıza ATAV*
S. Erdem KARAGÖZ**

*E.Ü. Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü
**TÜBİTAK Tekstil Araştırma Merkezi

ÖZET

Bu çalışmada NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarının akrilik liflerinin C.I. Basic Blue 3 boyası ile boyanmasında boya alım hızı ve miktarı üzerine etkileri incelenmiştir. Karşılaştırma için ticari bir retarder da deneme sistematığına alınmıştır. Sonuçlar, Na₂SO₄ ve özellikle de NaCl tuzlarının boyamada retarder olarak kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Akrilik, boya, retarder, tuz

EFFECT OF SALTS ON ACRYLIC DYEING WITH C.I. BASIC BLUE 3

ABSTRACT

In this research, the effect of NaCl and Na₂SO₄ salts on dye uptake speed and amount in dyeing of acrylic fibers with C.I. Basic Blue 3 dye was investigated. A commercial retarder was also added into experimental systematic for the aim of comparison. The results showed that salts such as Na₂SO₄ and especially NaCl can be used as a retarder during dyeing.

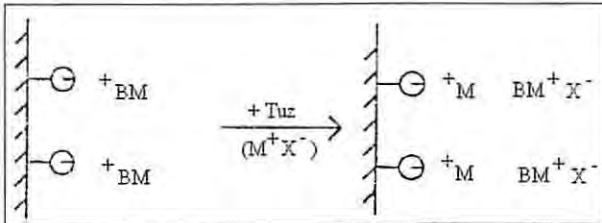
Key words: Acrylic, dye, retarder, salt

1. GİRİŞ

Akrilik lifleri (PAC lifleri), tekstilde çok fazla kullanılan ve üretimleri üçüncü sırada yer alan bir lif türüdür. Akrilik lifleri, dünyada üretilen sentetik liflerin %20-25' ini kapsamaktadır. Yün hissi vermesi, hacimli olması, iyi buruşmazlık özelliği, yumuşak tutumu, kimyasal dayanımı, hava geçirgenliği, bakteri dayanımı, yüksek mukavemet gibi özelliklerinden dolayı PES ve PA' e rakip olabilen PAC liflerinin boyanması oldukça zordur. Akrilik liflerinin boyanabilirliğini arttırmak için metakrilat veya vinil asetat gibi komonomerlerin ve kopolimerizasyon sırasında polimer zincirine metil sülfonat veya stiren sülfonik asit gibi boyayı yapısına alabilen maddelerin eklenmesi gerekmektedir. Sonuçta lifin camlaşma noktası düşerek, yapıya katılan komonomer sayesinde boyanabilirlik artmaktadır. Akrilik lifi %85 oranında monomer içermektedir. Kalan %15' lik kısmı ise bir veya daha fazla komonomer oluşturmaktadır (Bhangale, 2001-2002).

Dünyadaki akrilik liflerinin %80-85' i katyonik (bazik) boyalarla ve bazı açık tonlar dispers boyalarla boyanabilmektedir. Katyonik boyaların sonradan düzgünleşme yeteneği iyi olmadığından boyanın liflere baştan itibaren düzgün aldırılması gerekmektedir. Bunu sağlamak için ise flotteye özellikle açık ve orta tonlarda retarder adı verilen boya alımını frenleyici bir yardımcı kimyasal ilave edilmektedir. Retarderler anyonik ve katyonik olmak üzere 2 sınıfa ayrılmakla beraber, katyonik retarderler daha yaygın kullanım alanına sahiptir. Liflere karşı affinitesi olan bu retarderler, boyamanın başlangıç evresinde boyarmadde katyonuyla yarış halindedir ve life karşı affinitesi daha yüksek olduğu için lif tarafından öncelikli olarak absorbe edilmektedir. Retarderların bu geçici bloklayıcı etkisi boyarmadde affinitesini ve dolayısıyla boyama hızını düşürmektedir. Boyamanın sonraki evrelerinde yükselen sıcaklıklarda retarder katyonlarının yaptığı bağlar kopmakta ve retarderler boyarmadde katyonlarıyla yer değiştirmektedir (Bhangale, 2001-2002).

Bilindiği gibi boya banyosuna tuz ilavesi bazen boya alımını arttırmak, bazen de boya alım hızını ve boyamanın düzgünlüğünü kontrol etmek amacıyla yapılmaktadır. Kullanılan boya gruplarına göre tuzların etkileri farklı yönde olmaktadır. Zıt yüklü iyonlardan meydana gelen reaksiyonlarda (örneğin, asit boyalarıyla poliamid ve kuvvetli asidik ortamda yün liflerinin boyanması ve bazik boyalarla poliakrilnitril liflerinin boyanması) tuz ilavesi, reaksiyon hızını azaltmaktadır, buna 1. tuz etkisi denilmektedir. Aynı yüklü iyonlardan meydana gelen reaksiyonlarda ise (örneğin, selüloz boyamacılığı) tuz ilavesi, reaksiyon hızını arttırmaktadır, buna ise 2. tuz etkisi denilmektedir (Yang, 2000). PAC boyamacılığında anyonik karakter gösteren lif ile katyonik özellikteki bazik boya arasında iyonik bir çekim söz konusu olduğundan flotteye tuz ilavesinin boya alımını yavaşlatması ve dolayısıyla düzgün boyanmayı desteklemesi beklenmektedir (Şekil 1).



(BM+: Boyarmadde katyonu, M+: Tuz katyonu, X-: Tuz anyonu)

Şekil 1: Akrilik liflerinin bazik boyalarla boyanmasında tuz katyonlarının frenleme etkisi (Yang, 1993)

Bu çalışmanın amacı; akrilik liflerinin boyanmasında NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarının lifin boya alma hızı ve miktarı üzerine

etkisinin seçilen C.I. Basic Blue 3 boyası üzerinde incelenmesidir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Denemelerde, %100 High Bulk (HB) Akrilik (AKSA) iplikten (Ne 40/1) yapılmış 260 g/m² ağırlığında interlok örme kumaş kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal yapısı bilinen Astrazon Blue BG %200 (K=3.5) boyası DyStar firmasından temin edilmiştir. Boyanın kimyasal yapısı Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: C.I. Basic Blue 3'ün kimyasal yapısı

Boya	Color Index
Astrazon Blue BG %200	C.I. Basic Blue 3 (51004)

Çalışmada retarder olarak kuarterner amonyum esaslı katyonik (life karşı affinitesi olan) yapıda Tubacryl RV (CHT) seçilmiştir. Boyama işlemlerinde pH'ı 5'e ayarlamak için CH₃COOH (%99'luk) (Smyras) ve boyamada retarder etkisini gözlemlemek için NaCl (Merck) ve Na₂SO₄ (Merck) tuzları kullanılmıştır. Tüm denemelerde 0,5-1°F sertliğindeki yumuşak su ile çalışılmıştır.

Boyama işlemleri için HT tipi Termal Boyama Cihazı, boyalı numunelerin remisyon ölçümleri için X-rite SP78 model spektral fotometre, boya çözeltilerinin absorbans ölçümleri için Shimadzu UV-1201 marka spektral fotometre kullanılmıştır.

2.2 Metod

Düzensüzlük riskinin açık tonlarda önemli olduğu dikkate alınarak boyama konsantrasyonu %0.5 olarak seçilmiştir. Boyama işlemleri hiç yardımcı kimyasal içermeyen, %2 retarder, %10 NaCl veya %10 Na₂SO₄ tuzları içeren flottelerle yapılmıştır. Boyama işlemi sırasında her 15 dakikada bir flotteden ve kumaşlardan numune alınmış ve kumaş numuneleri üzerinden yapılan renk ölçüm sonuçlarına dayanarak boyamaların zamana bağlı alım eğrileri çıkartılmıştır. Böylece boyama işlemlerinde sodyumklorür ve sodyumsülfat tuzlarının retarder olarak kullanılabilirlikleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bunların dışında değişik tuz (NaCl ve Na₂SO₄) konsantrasyonlarında (0-0.05-0.4-0.6-0.8-1 Molar) boyamalar yapılarak farklı tuz tiplerinin akrilik liflerinin bazik boyalarla boyanmasında tuz konsantrasyonuna bağlı olarak boya alımını nasıl etkiledikleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Boyama işlemlerinin yapılışı: Hazırlanan flotelere kumaş numuneleri eklenerek 50°C'da 5 dakika beklendikten sonra sıcaklık 2°C/dak. ısıtma hızıyla 70°C'a ve ardından 1°C/dak. ısıtma hızıyla kaynama sıcaklığına yükseltilmiştir. Kaynama sıcaklığında 30 dakika boyama işlemi yapıldıktan sonra flote boşaltılmış ve kumaş numunelerine ılık (40°C'da 5 dak.) taşar durulamalar yapılarak numuneler oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Boyama süresine göre bağlı boya alımının hesaplanması: Boyama işlemi sırasında her 15 dakikada bir alınan kumaş numunelerinin spektral fotometre ile (D 65 gün ışığı ve 10° ölçüm açısıyla) renk ölçümleri yapılmış ve remisyon değerlerinden (%R) yararlanarak renk verimleri Kubelka-Munk denklemi yardımıyla aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

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

R: Maksimum absorpsiyon dalga boyundaki reflektans değeri
K: Absorpsiyon katsayısı
S: Yayılma katsayısı

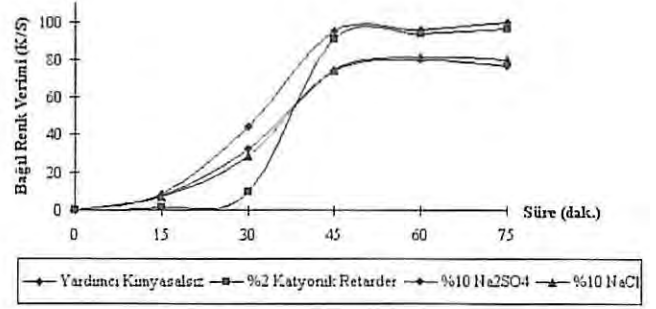
Daha sonra her boyama koyuluğu için ayrı ayrı olacak şekilde yardımcı madde (retarder veya tuz) içermeyen flote ile yapılan boyamaya ait son kumaş numunesinin renk verimi 100 kabul edilerek diğer kumaş numunelerinin bağlı (%) renk verimleri hesaplanmış ve grafik halinde düzenlenmiştir.

Çalışmada ayrıca, yardımcı kimyasal kullanılmadan ve retarder ile tuz kullanılarak yapılan boyamalara ait kör flotelere kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri (KOI) (mg/l) ölçülerek, boyamada kullanılan retarder ve tuzların performansları ekolojik açıdan da karşılaştırılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 PAC Liflerinin C.I. Basic Blue 3 Boyası ile Boyanmasında Tuzların Sağladığı Frenleme Etkisinin İncelenmesi

Tuzların PAC liflerinin C.I. Basic Blue 3 ile boyanmasında retarder olarak kullanılabilirliklerini tespit etmeye yönelik deneme sonuçları Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2: Yardımcı madde kullanılmadan ve retarder ve tuz kullanılarak yapılan % 0.5'lik boyamaların süreye göre bağlı renk verimi değişimi eğrileri

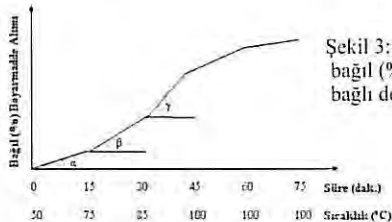
Akrilik liflerinin bazik boyalarla boyanmasında, özellikle açık tonlarda yapılan boyamalarda düzgün boyama elde etmek için boya alım hızının kontrol edilmesi gerekmektedir. Bunun için hem fiziksel hem kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Fiziksel yöntemler içinde; sıcaklık-süre ilişkisini ayarlamak, boyanın banyoya eklenme zamanını ayarlamak, lif etrafındaki flote sirkülasyonunu ayarlamak vb. sayılabilir. Kimyasal yöntemde ise boya fiksajını yavaşlatan bir yardımcı maddenin floteye eklenmesi yoluna başvurulmaktadır. İyon değişim mekanizmasıyla gerçekleşen iyonik boyama sistemlerinde (akriliğin bazik boya ile boyanması) kimyasal yöntem çok başarılı olmaktadır (Dullaghan ve ark., 1973).

Şekil 2'den de görüleceği üzere retarder kullanılmadan yapılan boyamada boya alımı en hızlı şekilde gerçekleşirken, floteye katyonik retarder ilave edildiğinde boya alım hızı, özellikle ilk 30 dakika için, önemli ölçüde yavaşlamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi çalışmada kullanılan retarder katyonik yapıdadır. Katyonik retarderlar renksiz bir katyonik boya gibi davranmakta ve lif üzerindeki boyanın bağlanacağı anyonik gruplara boyadan önce bağlanarak boya alımını yavaşlatmaktadır. Boyama bittiğinde retarder lif içindeki boyanın bağlanabileceği bölgelerde kalabilmekte ve maksimum boya alımını düşürebilmektedir. Bu durum retarder ve boyanın birbirlerine göre konsantrasyonlarına ve affinitelerine bağlıdır. Retarderin affinitesi; zincir uzunluğu, hidrofil-hidrofob denge gibi kimyasal yapı özelliklerine göre değişmektedir. Çalışmada kullanılan retarder quarterner amonyum esaslı olup, akrilik lifine yaptığı kimyasal bağ çok güçlü olmadığından, boyama sırasında bazik boya retarderın yerine geçebilmekte ve sonuçta bloklama etkisi görülmemektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere retarder varlığında yapılan boyamanın renk veriminde bir miktar düşüş gözlenmekle beraber fark önemli değildir.

Şekil 2 incelendiğinde hem NaCl hem de Na₂SO₄ tuzları kullanılarak yapılan boyamalarda tuzun boya alımını yavaşlattığı ve azalttığı görülmüştür. Bu durum katyon değişim mekanizması ile açıklanabilmektedir (Yang ve ark., 1993). Akrilik liflerinin bazik boyalarla boyanması sırasında flotteye tuz eklendiğinde daha küçük molekülü olan tuz katyonları boya katyonlarından önce life bağlanacak ve boyanın lifler tarafından alınmasını geciktirecektir (Şekil 5). Bu katyonun adsorblanması, lif yüzeyindeki negatif yükü de azaltmaktadır. Bundan dolayı boyanın life yaklaşmasını zorlaştırmaktadır. Basit bir ifadeyle, tuzlar lif ile boya arasındaki iyonik etkileşimi (PAC liflerinin bazik boyalarla boyanmasında boya ile lif zıt yüklü olduğu için çekim söz konusudur) azaltmaktadır (Yang, 2000). Bu nedenle akrilik liflerinin katyonik boyalar ile boyanmasında kullanılan elektrolitlerin bir retarder (geciktirici) etkisi gösterdiği düşünülmektedir.

Şekil 2 incelendiğinde dikkati çeken bir diğer husus NaCl kullanılarak yapılan boyamadaki frenleme etkisinin Na₂SO₄ kullanılarak yapılan boyamadakine kıyasla bir miktar daha fazla olduğudur. Bu durumun NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarından eşit miktarda kullanıldığında NaCl tuzundan flotteye Na₂SO₄'a kıyasla 1,22 kat daha fazla Na⁺ katyonu gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü boyamada asıl frenleme etkisini gösteren tuzun katyonudur.

Yapılan çalışmada kullanılan retarderin frenleme etkisini tuzların frenleme etkileri ile karşılaştıracak olursak, retarderin boyamanın ilk 30 dakikasını içerisinde çok kuvvetli bir frenleme göstermiş olmasına karşın, boyamanın 30. dakikasından sonra (85°C'den sonra) etkisini kaybettiği ve bu bölgede çok hızlı bir boya alımının başladığı görülmüştür. Dolayısıyla retarder başlangıçta yüksek frenleme etkisi göstermekle beraber kritik sıcaklık bölgesinde (85-100°C) frenleme etkisini kaybetmektedir. Bu durumu daha iyi belirlemek için boyama işlemi 15'er dakikalık 5 bölgeye ayrılmış (Şekil 3) ve asıl düzgünsüzlüğün gerçekleşebildiği kaynama sıcaklığına çıkılana kadarki ısıtma fazını gösteren ilk üç bölgenin başı ile sonu arasındaki bağıl (%) renk verimi farklarından yararlanılarak, bu bölgelere ait sırasıyla tga, tgβ ve tgy değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin küçük olması eğimin azaldığını yani boya alımının yavaşladığını göstermektedir.



Şekil 3: Boyama işlemi sırasında bağıl (%) boya alımının zamana bağlı değişiminin grafiksel gösterimi

Tablo 2: Boyamaya ait tga, tgβ ve tgy değerleri

	tga	tgβ	tgy
Yardımcı Madde Yok	0,55	2,40	3,37
% 2 Katyonik Retarder	0,08	0,57	5,39
% 10 Na ₂ SO ₄	0,48	1,64	2,82
% 10 NaCl	0,45	1,45	3,07

Tablo 2'de verilen sonuçlara göre; katyonik retarder kullanılarak yapılan boyamalarda tga ve tgβ değerleri oldukça etkili bir şekilde düşmekte, yani boyamanın ilk 30 dakikasında neredeyse hiç boya alımı olmamaktadır. Buna karşılık boyamanın 30. dakikasından itibaren (85°C'a ulaşıldıktan sonra) yardımcı kimyasal konulmadan yapılan boyamadan bile neredeyse 2 kat daha hızlı bir boya alımı gerçekleşmektedir. Buna karşılık tuz kullanılarak yapılan boyamalarda tga ve tgβ değerleri katyonik retarder kullanılarak yapılan boyamalardaki kadar belirgin olmamakla beraber, yardımcı kimyasalsız boyamanınkinden düşüktür. Burada asıl önemli olan husus tuz kullanılarak yapılan boyamalarda boyamanın 3. bölgesine (85-100°C arasında) ait tgy değerlerinin de yardımcı kimyasal kullanılmadan yapılan boyamanınkinden düşük olmasıdır.

Bilindiği gibi sentetik lifler camlaşma noktalarının altında boyayı yapılarına alma eğiliminde değildirler. Bu nedenle boyama sırasında asıl kritik bölge camlaşma noktalarının üstündeki sıcaklıktaki ısıtma fazıdır. Komonomer içeren PAC liflerinin camlaşma noktalarının 80-85°C civarında olduğu dikkate alınacak olursa, asıl önemli olan 85°C ile kaynama sıcaklığı arasında boyamanın frenlenmesidir. Bu husus göz önünde bulundurulduğunda çalışmada kullanılan retarder yerine, tüm boyama süresine yayılmış daha az fakat daha dengeli bir frenleme etkisi gösteren NaCl veya Na₂SO₄ tuzlarının kullanımının daha iyi bir alternatif olacağı söylenebilir.

Çalışmada kullanılan retarder ve tuzlara ait kör boyama flotterinin kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri (KOI) (mg/l) Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3: Çalışmada kullanılan retarder ve tuzlara ait kör boyama flotterinin KOI değerleri (KOI) (mg/l)

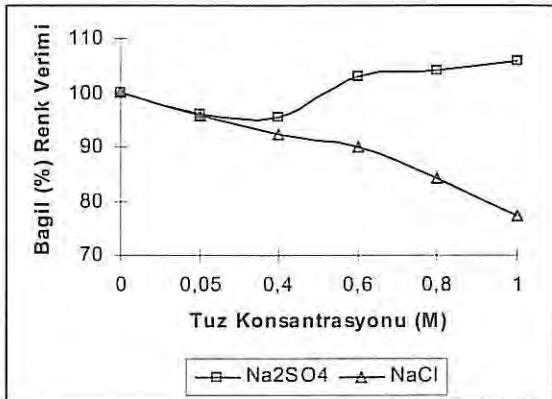
	KOI (mg/l)
Yardımcı Madde Yok	8
% 2 Katyonik Retarder	1040
% 10 Na ₂ SO ₄	28
% 10 NaCl	56

Tablo 3'den de görülebileceği üzere, sodyumklorür ve sodyumsülfat tuzları ile hazırlanan kör flottelerin KOI değerleri yardımcı kimyasız flotteninkinden yüksek olmakla beraber, retarder içeren flotteye kıyasla çok daha düşüktür. Bu durum tuzların ekolojik açıdan da retarderlere daha iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

Ancak birçok araştırmacı tarafından tuzun tekstil boyama atık sularında gelecekte önemli problemlere yol açabileceğine dikkat çekildiği de göz ardı edilmemelidir. Her ne kadar akrilik boyamada kullanılan tuz miktarı pamuktaki gibi çok yüksek değerlerde olmasa da yine de tuz kullanımının yol açabileceği sakıncalar göz ardı edilmemelidir. Örneğin; İstanbul'da faaliyet gösteren tekstil terbiye firmalarının İSKİ tarafından atık su toplama havzalarına (havza dışı) uygulanan deşarj limitlerinin sülfat için 1700 mg/l olduğu dikkate alınacak olursa bu durum sodyumsülfat kullanımını sınırlamaktadır. Ayrıca, atık sularda yüksek miktardaki sülfat yüksek sertlik, yüksek sodyum tuzu ve yüksek asidite demektir (Yurdakul ve ark., 2005). Ancak tuz geri kazanılmak istendiğinde, sodyumklorür yerine sodyumsülfat tuzunun kullanılması daha avantajlı olmaktadır. Çünkü kimyasal ve mekanik saflaştırma işleminden geçirilerek renksiz hale getirilmiş boyama flottesinin içerdiği tuz, membran tekniği ile derişikleştirilmekte ve membranlarla filtrasyon yoluyla sodyumsülfatın geri kazanılması daha kolay olmaktadır (Aniş ve ark., 2003).

3.2 Farklı Tuz Tiplerinin Konsantrasyona Bağlı Olarak C.I. Basic Blue 3'ün Alımı Üzerine Etkisi

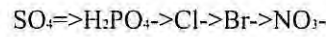
NaCl ve Na₂SO₄ tuzları ile çeşitli konsantrasyonlarda (0-0.05-0.4-0.6-0.8-1 Molar) yapılan boyamaların akrilik liflerinin C.I. Basic Blue 3 ile boyanmasında bağıl boya alımı üzerine etkisi Şekil 4'de verilmektedir.



Şekil 4: Farklı tuz tiplerinin konsantrasyona bağlı olarak C.I. Basic Blue 3'ün alımı üzerine etkisi

Şekil 4'de verilen bağıl boya alım eğrisindeki düşüş, daha önce de belirtildiği üzere katyon değişim mekanizması ile

açılanabilmektedir (Yang ve ark., 1993). Buna göre akrilik liflerinin katyonik boyalarla boyanması sırasında flotteye tuz eklendiğinde daha küçük moleküllü olan tuz katyonları boya katyonlarından önce life bağlanmakta ve boyanın lifler tarafından alınmasını geciktirmektedir. Bunun yanı sıra ortama eğer NaCl tuzu eklenmişse boyanın dissosiasyon dengesi Le Chatelier (etki-zıt tepki) prensibi gereği assosiasyon yönüne kaymakta ve life elektrostatik olarak bağlanabilecek boya katyonları azalmaktadır. Her iki durumda da boya ile lif arasındaki iyonik çekim azalacağından boya alımı frenlenmiş olmaktadır. Ancak sodyumsülfat tuzu kullanıldığında 0.4 molardan yüksek konsantrasyonlarda meydana gelen boya verimindeki artış, tuzların boya ile lif arasındaki iyonik etkileşime etkisini açıklayan klasik teorilerle açıklanamamaktadır. Tuz iyonları ile su arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle flotteye tuz ilavesi boya banyosundaki serbest suyu azaltmaktadır. Bu nedenle relatif boya konsantrasyonu artmakta ve boya sorbsiyonu buna bağlı olarak artış göstermektedir. Ancak bu teori de sülfatların boya alımını arttırmamasına karşılık klorürlerin arttırmamasını açıklayamamaktadır. Bu nedenle tuzun fiziksel etkileşimler üzerine etkisi boya ile lif arasındaki etkileşim üzerindeki tuzun rolünü açıklamada büyük önem taşımaktadır (Yang, 1998). Tuzların fiziksel etkileşim üzerindeki etkileri liyotropik seriler yardımıyla açıklanabilmektedir. Bu seride farklı tuz anyonları fiziksel etkileşimdeki etkinliğine göre şu şekilde sıralanmıştır:



Liyotropik seride Cl⁻ 'dan önde gelenlere kosmotrop, Cl⁻ 'dan sonra gelenlere kaotrop denir. Cl⁻ iyonu ise nötrdür. Fiziksel etkileşimde katyonlar da etkili olmakla beraber, anyonlar daha büyük bir rol oynamaktadır (Yang, 2000). Liyotropik seriler kullanılarak farklı tuz iyonlarının fiziksel etkileşim üzerindeki etkileri açıklanabilmektedir. Sülfatlar kosmotrop olduğu için suyun entropisini azaltır ve solüsyon fazındaki serbest enerjiyi arttırmaktadırlar. Bu nedenle boyanın lif tarafından alımını desteklemektedirler. Kosmotrop özellikteki tuzlar diğer tuzlar gibi boya ile lif arasındaki iyonik etkileşimi azaltmalarının yanında, boya ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi de etkilemektedirler.

Katyonik boyamalarda tuzun boya ile lif arasındaki etkileşime etkisini açıklamada iyonik etkileşimler için kimyasal potansiyel değişiminin ($\Delta\mu H^\circ$) yanı sıra hidrofobik etkileşimlerden dolayı kimyasal potansiyeldeki değişimi ($\Delta\mu HI^\circ$) de büyük öneme sahiptir. Eğer μT° toplam kimyasal potansiyeli gösterirse (Yang ve ark., 1993);

$$\frac{\partial(Dm_T^0)}{\partial[tuz]} = \frac{\partial(Dm_{III}^0)}{\partial[tuz]} + \frac{\partial(Dm_H^0)}{\partial[tuz]} \quad [2]$$

[tuz]: tuz konsantrasyonu

[2] nolu eşitlik tuzun boya sorbsiyonu dengesi üzerindeki etkisinin, tuzun hem $\Delta\mu_{H^+}$ hem de $\Delta\mu_{H^0}$ üzerindeki etkisine dayandığını göstermektedir. Düşük tuz konsantrasyonlarında sülfat tuzlarının iyonik etkileşim üzerine etkileri, fiziksel etkileşim üzerine etkilerinden daha baskındır.

$$\left| \frac{q(Dm_{II}^0)}{q[tuz]} \right| > \left| \frac{q(Dm_{III}^0)}{q[tuz]} \right| \quad [3]$$

Sonuç olarak artan tuz konsantrasyonu ile boya alımı düşmektedir. Bu sodyumsülfat tuzu için Şekil 5'deki eğrinin azalan kısmını açıklamaktadır. Tuz konsantrasyonu yüksek olduğunda tuzun boya ile lif arasındaki fiziksel etkileşim üzerine etkisi artmaktadır. Eğer tuz sodyumsülfat gibi kosmotrop özellikte ise boya ile lif arasındaki fiziksel etkileşimi arttırmaktadır. Artan fiziksel etkileşim nedeniyle serbest enerji değişimi, azalan iyonik etkileşimden kaynaklanana göre daha büyük ise boya alımı yükselen tuz konsantrasyonu ile birlikte artmaya başlamaktadır. Yani;

$$\left| \frac{q(Dm_{II}^0)}{q[tuz]} \right| < \left| \frac{q(Dm_{III}^0)}{q[tuz]} \right| \quad [4]$$

olduğunda tuz konsantrasyonunun artması ile boya sorbsiyonu artmaktadır. Bu nedenle sodyumsülfat tuzlarının konsantrasyonu ile boya alımı arasındaki ilişki konkav bir şekle sahiptir. Bu durum Şekil 5'deki eğrinin artan kısmını açıklamaktadır. Bağlı (%) boya alımının çıkartılmasına ilişkin yapılan denemelerde sodyumsülfat tuzunun boya alımını azaltmasının nedeni bu deneylerde tuz kullanım miktarının %10 olmasından ileri gelmektedir. Boyamaların 1:15 flote oranında yapıldığı dikkate alınacak olursa %10 sodyumsülfat kullanılması demek X g. kumaş için 0.1X g. sodyumsülfat kullanılması anlamına gelecektir. Bu durumda flote hacmi de 15X ml olduğundan sodyumsülfat konsantrasyonu; 0.1X g/15X ml yani yaklaşık 6.67 g/l veya 0.05 molar olacaktır. Şekil 5'den görüldüğü gibi 0.4 molardan düşük konsantrasyonlarda sodyumsülfat boya alımını azaltmaktadır.

Donnan modeli;

$$C_i^f = I^{-z_i} K_i C_i^s \quad [5]$$

C_i^f : lifteki (f) "i"ninci iyon türünün denge konsantrasyonu

C_i^s : çözeltideki (s) "i"ninci iyon türünün denge konsantrasyonu

Z_i : "i"ninci iyon türünün elektriksel yükü

I : Donnan yayılım katsayısı

K_i : "i"ninci iyon türünün iyonik dağılım katsayısı

şeklinde yazılabilir ve burada λ sadece iyonik faktörlerin etkilerini içermektedir. Bu nedenle bu model, özellikle yüksek hidrofobik etkileşime sahip olan tuzlarda (kosmotroplar), tuz konsantrasyonu yüksek olduğu zaman boya sorbsiyonu üzerindeki esas tuz etkisini belirtememektedir. Bu nedenle, iyonik yayılma katsayısı (K_i) elektrolitlerin hidrofobik etkileşimler üzerindeki etkilerini içermelidir (Yang ve ark., 1993). Tuzun boya alımı üzerindeki fiziksel ve iyonik etkileşime etkileri dikkate alınacak olursa, Donnan modelindeki boya dağılım katsayısının tuz özelliklerinin ve konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle multikomponent boya banyosunda boyama davranışını daha iyi belirlemek için boya ile lif arasındaki fiziksel etkileşimler üzerine tuzun etkisi temeline dayanan modifiye Donnan modelinin kullanılması gerekmektedir. Bu modifiye modelde K_i ; çözelti içindeki elektrolitlerin nicelik ve niteliklerinin bir fonksiyonu olarak ele alınmaktadır (Yang, 1998).

$$K_i = K_{i0} + k[(T/N)_x]^m (a_x)^n \quad [6]$$

K_{i0} : Sistemde elektrolit bulunmadığı durumdaki iyonik dağılım katsayısı

k, m : elektrolitlerin sorbsiyon koşullarına ve özelliklerine bağlı sabitler

n : 1,25 diğer değişkenlerden bağımsız bir sabit

a_x : x. elektrolitin aktivitesi (yaklaşık olarak molar konsantrasyon kullanılabilir)

T, N: Katyon ve anyonların liyotropik numaraları (Tablo 4)

Tablo 4: Bazı iyonların liyotropik numaraları
(T: Katyon, N: Anyon) (Yang, 2000)

Katyon	T	Anyon	N
Li^+	115	NO_3^-	11,6
Na^+	100	Br^-	11,3
K^+	75	Cl^-	10,0
Rb^+	69,5	$H_2PO_4^-$	8,2
Cs^+	60	SO_4^-	2,0

Tablo 4'den görüleceği üzere klor anyonu için N değeri 10 iken, sülfat anyonu için bu değer 2'dir. Bu durumda [6] nolu eşitlikteki boyanın iyonik dağılım katsayısı (K_i) klorür için hesaplandığında daha küçük çıkacak, bu da [5] nolu eşitlikte C_i^f ile gösterilen boyanın lifteki denge konsantrasyonunun daha az olmasına yol açacaktır ki; bu durum akrilik boyamada sodyumklorürün sodyumsülfata göre daha etkili bir retarder olmasını açıklamaktadır.

4. SONUÇ

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara dayanarak, PAC liflerinin C.I. Basic Blue 3 boyası ile yapılan boyama işlemlerinde düzgünlüğü sağlamak için retarder yerine, Na_2SO_4 ve özellikle NaCl tuzlarının kullanımının mümkün olduğu söylenebilir. Ancak, tuzların genel olarak bazik boyalarda frenleme etkisine sahip olmalarına karşın, elde edilecek etkinin derecesinin boyanın yapısına ve tuz cinsine bağlı olarak farklılık gösterebileceği unutulmamalıdır. Ayrıca tuzun kullanım konsantrasyonu arttıkça frenleme etkisinin her zaman artmadığı, Na_2SO_4 tuzunda belirli bir konsantrasyonun üzerinde azalmaya başladığı da dikkate alınmalıdır.

Sonuç olarak; retarder yerine tuz kullanılması durumunda boya alım hızının yavaşlatılmasının daha dengeli bir biçimde sağlanabileceği söylenebilir. Ancak, tuz kullanımı ile ilgili olarak, her ne kadar akrilik boyama için gerekli miktarlar çok yüksek olmasa da, artan tuz kullanımının tekstil boyama atık sularında ekolojik açıdan sorun yaratabileceği unutulmamalıdır. Bu nedenle çok kuvvetli frenleme etkisinin gerektiği boyamalarda tek başına tuz kullanılarak bu etkinin sağlanması için gereken tuz miktarı fazla olacağından ve atık sudaki tuz yükü açısından bu durum hoş karşılanmayacağından, çeşitli tuz+retarder kombinasyonlarının kullanılmasına başvurulabilir. Böylece hem etkili, hem de tüm boyama süresine yayılmış dengeli bir frenleme etkisi sağlanmış olacaktır.

5. KAYNAKLAR

- Aniş, P., Kayar, M., Reaktif boyama atık sularının nanofiltrasyonunda boyarmadde tutumunu ve akışı etkileyen parametrelerin incelenmesi, Tekstil ve Konfeksiyon, 140-145, Temmuz-Eylül 2003
- Bhangale, V., Theory behind acrylic dyeing, UICT'de sunulmuş seminer, 2001-2002
- Dullaghan, M. E., Ultee, A. J., Polymeric dye retarders for acrylic fibers, Textile Research Journal, 10-18, 1973
- Martin Del Valle, E.M., Cyclodextrins and their uses: a review, Process Biochemistry, 39, 1033-1046, 2004
- Shao, Y., Martel, B., Morcellet, M., Weltrowski, M., Interactions between β -cyclodextrin and water-soluble dyes, Canadian Textile Journal, 113(5), 53-58, 1997
- Yang, Y., Ladisch, C. M., Hydrophobic interaction and its effect on cationic dyeing of acrylic fabric, Textile Research Journal, 63 (5), 283-289, 1993
- Yang, Y., Effect of salts on physical interactions in wool dyeing with acid dyes Textile Research Journal, 68(5), 615-620, 1998
- Yang, Y., Effect of electrolytes on physical interactions in dyeing, Colourage, 29-34, 2000
- Yurdakul, A., Atav, R., Arabacı, A., Tekstil boyacılığında kullanılan sodyumklorür ve sodyumsülfat tuzlarının performanslarının karşılaştırılması, Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu X-Bursa, 59-74, Haziran-2005