

Kimya Mühendisliği Açısından Boyama Prosesleri*

Zehra ÖZÇELİK

Kimya Y. Müh.

Yavuz ÖZÇELİK

Kimya Y. Müh.

Ege Üni. Mühendislik Fak. Kimya Müh. Böl.İZMİR

Önce polimerlerde dispers reaktif ve iyonik boyaların difüzyonu üzerindeki araştırmalar ve boyama hızının diğer işletme değişkenleri ile ilişkisi özetlenmiş, daha sonra değişik boyama proseslerinin kinetiğini irdeleyebilmek amacı ile boyama işlemi iki farklı kategoriye ayrılarak incelenmiştir: 1.Adsorptif boyama, 2.Reaktif boyama.

Çalışmada boyama prosesi, boyanın polimerler üzerindeki bazı fiziko-kimyasal etkileşimleri dikkate alınarak difüzyona ilişkin terimlerle modellenmiştir.

Adsorptif boyama işlemi ikili emiş durumu ve gözenekli bölgenin uygun bir biçimde uyarıldığı akış modeli bazında açıklanmıştır. Durgun boyanın hesaplanan konsantrasyon profilleri, film-roll, mikrodansitometrik ve mikrospektrofotometrik teknikler kullanılarak boya dağılım eğrilerinin ölçümlerine benzerler.

Reaktif boyalarla boyama prosesinin (reaktif boyama) modellenmesi konusunun ana hatları; boya taneciklerinin hidrolizasyonunu içeren bir fiksaj reaksiyonu ile birlikte lifler içinde boyanın difüzyonu bazında verilmiştir.

Nümerik analizden çıkan sonuçlara göre, daha düşük boya banyosu flotte oranı, boyanın hidrolize durumuna göre son banyodaki boyanın lifler üzerindeki fiksajının düşmesine neden olup, boya banyosunun karıştırılmasının fiksaj reaksiyonu üzerindeki etkisi de az olmaktadır.

Boyanın lifler üzerindeki fiksaj reaksiyonu yavaş olduğu zaman, son banyodaki boya fiksajı çoğunlukla flotte oranı ve karıştırma derecesinden bağımsızdır.

CHEMICAL ENGINEERING ASPECTS OF DYEING PROCESSES

First, existing research on diffusion of disperse, reacti-

*H.KUMAZAWA ve E.SADA, 1988, POLYM.PLAST.TECHNOL.ENG. 27(2), 237-260'dan çevrilmiştir.

ve, and ionic dyes in polymers and correlation of the rate of dyeing to the operating variables in the dyebath is reviewed. Second, to discuss the kinetic aspects of various dyeing processes, the dyeing of textiles is classified into two categories: adsorptive and reactive dyeings, and these two dyeing processes are modeled in terms of diffusion of dyes in polymers accompanied by some physicochemical interaction with the polymer substrates.

The process of adsorptive dyeing was formulated on the basis of a dual-mode sorption and mobility model where the porelike region was conveniently invoked. The calculated profiles of the concentration of immobilized dye are similar to the measurements of dye distribution curves by means of film-roll, microdensitometric, and microspectrophotometric techniques. The outline of formulation of the process of dyeing with reactive dyes (i.e. reactive dyeing) is given on the basis of diffusion of dye within the fiber accompanied by a fixation reaction incorporating hydrolysis of dye species. It is concluded from numerical analysis that the lower the bath ratio, the less the decrease of the final fixation due to hydrolysis of the dye and the less the influence of mixing in the dyebath on the fixation. When the fixation reaction is slow, the final fixation is almost independent of the bath ratio and the degree of mixing.

1.GİRİŞ

Transport olayları açısından tekstil ürünlerinin boyanması işlemi boya moleküllerinin ve iyonlarının tekstil liflerinin yüzeyine doğru hareketi ve onların iç kısmına difüzyonu olarak ele alınır. Bir tekstil lifi karmaşık ve kristal yapıda bir polimerik matris ile düzensiz yapıdaki bir takım bölgelerden oluşur. Boya, molekül ya da iyonların böyle bir yapı içerisindeki yayılımı, bunların polimer altyapısı ile fiziko kimyasal etkileşimi ile birlikte gerçekleşir. Bu yönleri ile boya moleküllerinin ya da iyonlarının lif iç yapısı içindeki yayılımı, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran ayırımı, katı-katalitik reaksiyonları işlemlerine önemli ölçüde benzer.

Diğer taraftan lif içi yayılımı saydığımız proseslere kıyasla özel bir araştırma alanı sergilemektedir, zira tekstil ürünlerinin istenen renkte ve tonda lifin (ya da kumaşların) her yerinde düzgün olarak boyandığı bir durum istenir; çünkü sonuç ancak boyarmadde polimer fazında akışkan olmayan duruma geldiğinde görülür.

Boya ve terbiye endüstrisi alanındaki üretime dönülecek olursa, Japonya'da ilgili firmalar yaptıklarının daha iyisini yapabilmek için bir takım problemlere göğüs germek durumunda kalmışlardır. Bu problemlerden biri proses suyu ve enerji miktarlarının azaltılabilme sorunudur. Boyama ve terbiye (veya yıkama) adımlarında ve de boyanın hareketsizleştirilmesi ve kurutma işlemlerinde büyük miktarlarda su ve ısı gerekmektedir.

dir. Boya ve terbiye endüstrisi, bu alanda en fazla enerji ve su gereksinimi olan endüstrilerden biri sayılmaktadır. Bundan dolayı bugünkü durumda akışkan tipli, düşük flotteli boyama yapan işlem ve makinalar ile köpüklü boyama proseslerine, ayrıca çeşitli kumaşlar için belirli miktarda boya kullanarak, tasarlanan sürede istenen renk ve tonu veren boyama prosedür ve programlarının yerleştirilmesine ve ayrıca böyle kusursuz bir renklendirme yapmaya uygun boyama makinalarının geliştirilmesine acil ihtiyaç vardır. Diğer bir problem ise, çok ince ve yüksek yoğunlukla lifler ve karışım ipliklerden oluşan yeni kumaşlar için boyama proseslerinin geliştirilmesi ve yüksek kaliteli, küçük miktarlarla yüksek kalite ve çok amaçlı verimlilik ihtiyacını karşılayan yeni boyama teknolojilerinin geliştirilmesidir.

Boyama pratiği içinde elde edilen deneyimler bazında az sayıda önlem bu amaçları gerçekleştirecek proses, prosedür ve programların geliştirilmesi için başarılı biçimde uygulanacaktır. Bunu sağlamak için var olan boyama teknolojilerini yeniden sınamak gereklidir; bir başka deyişle var olan boyama teknolojileri otomatik kontrol ve bilgi işlem alanındaki olağanüstü ileri teknolojilerle ve araçlarla ilişkili olarak tekrar gözden geçirilmelidir.

Boyama prosesi dikkate alındığında, kumaşlardaki boyama profillerinin gerçek zaman içinde direk olarak belirlenmesi hemen hemen olanaksızdır. Gelişmiş sensörler ve kontrol teknikleri var olan boyama prosesleri ile tam olarak birleştirilememektedir. Dolayısıyla bu tür yüksek hassasiyetteki araçların ve duyarlı araçların devreye alınmasını sağlamak için, boyanacak olan kumaşların ya da lifin boya fıksaj profillerinin tahminlenmesini sağlayacak olan boya banyosundaki optimum (kontrol edilebilir) çalışma koşullarını belirleyecek prosedürlerin ortaya konulması gereklidir. Boya banyosunda bu optimum çalışma koşullarını belirlemek için değişik yaklaşımlar vardır. Bizim görüşümüze göre araştırma için önce aşağıdaki iki konu seçilmelidir.

i. Kumaşta ya da lifte boyanın difüzyonu için formülasyon; polimer maddesi ile boya arasındaki fiziko-kimyasal etkileşim ve lif ya da kumaş yakınındaki akışkan sınır tabakası içinde boyanın difüzyonu.

ii. Boya banyosu içindeki kontrol edilebilir işletme değişkenlerinin kumaş veya liflerin boyanma hızları ile ilişkisi.

Bu problemler boyama makinalarının tasarımı ile yakından ilişkilidir ve kimya mühendisliği ile reaksiyon mühendisliğinin yöntemleri bu problemlerin çözümünde, kimyasal reaktör tasarımında olduğu gibi değerlidir. Bu çalışmada ilk önce i ve ii' deki konular üzerine var olan araştırma sonuçları özetlenmiş, daha sonra boyama proseslerinin formülasyonuna (modellenmesi-

ne) ve boyama proseslerinin sayısal analizlerine mühendislik açısından bir bakış getirilmeye çalışılmıştır.

2.TARİHSEL GEÇMİŞ

Boyama prosesleri boya çeşitlerine, boyanacak malzeme türlerine, boyama koşullarına vb. göre değişik tipler olarak sınıflandırılabilir. Difüzyon açısından ise boyama prosesleri üç kategoriye ayrılabilirler: Dispers, reaktif ve adsorptif boyama.

Dispers boyama işleminde, boyanın emiş izotermi doğrusal olarak alınır. Bundan dolayı boyama prosesi Fick kanunu ile, [Hashimoto, 1977 a, 1977b, 1977 c, 1977 d.] her ne kadar emilen boya molekülleri serbest durumda olanlardan ayırt edilmez ise de, açıklanabilir. O durumda görünen difüzyon katsayısı genel olarak sabit alınabilir. Bununla beraber, Worth ile White [1974] ve Seikado ile Kojima [1965, 1966] dispers boyaların polietilen tereftalat içindeki difüzyon katsayılarının deneysel koşullarda boya konsantrasyonuna bağımlı olduğunu belirtmişlerdir.

Ostrowska ile Narebska [1980] ve Kojima ile İijima [1975] da sırası ile , anyonik olarak geliştirilmiş polyester lifleri içinde ve polietilen terepftalat tabakası içinde benzer bağımlılığı görmüşlerdir. Ostrowska ve çalışma arkadaşı, boya kontrasyonu ile difüzyon katsayısı arasındaki ilişkiyi basit bir fonksiyonla göstermeye çalıştı. Kojima ve İijima ise bu bağımlılığı serbest hacmin emilen boya miktarı ile artma eğilimi gösterdiği serbest-hacim kavramı ile açıklamışlardır.

Reaktif boyama işleminde, reaktif boyalar ile polimerin reaktif bölgeleri arasında kovalent bağlar oluşur. Bu bağlar çok sıkı olduğu için boya tanecikleri boyama prosesi boyunca hareketsiz olarak kabul edilir. Bununla birlikte, boyama mekanizmasını ve kinetiğini sınamak çok zordur, çünkü boyanın hidrolize olması, prosesi karmaşıktır ve çünkü aktif olan, sabit olan ve de hidrolize olan boya taneciklerinin ayırımı için deneysel bir prosedür henüz geliştirilmemiştir. Dolayısıyla az sayıda yayın vardır. Karasawa ve arkadaşları [1973] ve Motomura ile Morita [1977], reaktif boya-selüloz tabaka sisteminde, aktif boya konsantrasyonuna bağlı olarak, birinci dereceden tersinmez reaksiyonun izlediği gözenekte difüzyon modeli bazında reaksiyon hız sabitini ve difüzyon katsayısını hesaplamışlardır. Motomura ve Morita (1979) daha sonra, boyanın yarışmalı (competitive) hidrolizini göz önüne alarak incelemelerine devam ettiler.

Adsorptif boyamada asit, katyonik veya direk boyalar kullanılır. Buradaki emiş izotermi, Freundlich tipinde veya Langmuir'de olduğu gibidir. Boya iyonu ile polimer yapı arasındaki etkileşimi formülize etmek için iki farklı teori önerilmiştir. Biri Gilbert ve Rideal [1944]'ün teorisi. Bu teoride, boya iyonları ile poli-

merin reaktif bölgesinin tersinir olarak reaksiyona girdiği varsayılır. Peters ve Speakman [1949] tarafından önerilen diğer teoride ise, polimerin iç yapısında çözünen boya konsantrasyonu ile dıştaki çözelti içindeki boyanın dengede olduğu varsayılır. Sand [1964 ve 1965], Ostrowska ve çalışma arkadaşları [1981] ve Weisz ile Zollinger [1968] adsorptif boyalarla boyama prosesini analiz etmek için önceki teoriyi kabul ettiler. Çalışmalarında, serbest boya iyonları hareketli iken ve polimer gözeneklerine difüze olurken, bölgelerde adsorplanan boya iyonlarının hareketsiz oldukları kabul edilmiştir. Sand [1964, 1965] ve Ostrawska ile çalışma arkadaşları [1981], deneysel sonuçlarını, asidik boya-naylon 6 ve katyonik boya-geliştirilmiş anyonik polyester sistemlerinde difüzyon katyasının konsantrasyona bağımlılığı açısından önceki teori ile açıklayabilmişlerdir. Fakat diğer araştırmacılar, [Hopper, 1970; Peters ve arkadaşları, 1961; Morizane ve arkadaşları, 1971 a, 1971 b; Tak ve arkadaşları, 1979, 1981; Takazawa ve arkadaşları, 1971] deney sonuçlarının önceki teoriyle hiçbir şekilde uyum göstermediğini belirtmişlerdir. Diğer taraftan Harwood ve grubu ise [1972 a, 1972 b] katyonik boya-akrilik polimer sistemlerinde boyama prosesini daha sonraki teori ile açıklamaya çalışmışlardır. Boya iyonu ile karşı iyon arasındaki büyük hareketlilik farkının elektriksel bir potansiyel farkına yol açtığı ek varsayımı ile, teorik olarak görünen difüzyon katsayısı ile intrinsik difüzyon katsayısı arasında bir bağıntı elde etmişlerdir. Bu bağıntı deney sonuçlarıyla tam bir uyum içindedir. Fakat her ne kadar deneysel olarak benzer bir ilişki elde edilmişse de, onların tahminleri, inorganik tuzların varlığı durumunda boyama proseslerine uygulanabilir değildir; çünkü onların teorisine göre eklenen tuz iyonlarının çok daha yüksek hareketlilikleri elektriksel potansiyel gradientini dikkate değer ölçüde geciktirebilir. Mc Gregor ve grubu [1962] emiş mekanizması üzerine geliştirilmiş önceki iki teori ile de uyumlu farklı bir difüzyon modeli geliştirdiler. Onların difüzyon modelinde kendi kimyasal potansiyel gradientinden kaynaklanan itici kuvvetle emilen boyanın polimerdeki gözenegin duvar yüzeyinde hareket ettiği varsayılır. Iijima ve grubu tarafından yapılan bir seri araştırmada [Komiya ile Iijima, 1974; Komiya ve grubu, 1977; Tak ve grubu 1979,1981] aynı teori baz alınmıştır. Bu teori diğer teorilere kıyasla ve de çok sayıda deney sonuçları ile daha uyumludur. Buna rağmen aldıkları sonuçlar boyama işleminin tüm aşamalarına uygulanabilir olmaktan çok ilk aşaması ile sınırlı kalmıştır. Bundan başka aynı çalışmalarda [Mc Gregor ve grubu, 1962; Morita ve grubu, 1967; Karasawa ve grubu, 1975; Komiya ve Iijima, 1974; Komiya ve grubu, 1977; Tak ve grubu, 1979, 1981] aşırı boyama olayını

açıklayabilmek için gazların camı bir polimer filmi içinde yayınımlı üzerindeki çalışmalarda çok kez kullanılan ikili emiş modu ve akışkanlık modelinden yararlandılar. Iijima düşük moleküler ağırlıklı zayıf bir organik asit-naylon 6 sistemini kullanarak bu modelin geçerliliğini deneysel olarak saptadı. Daha sonra Kawana ve grubu (1985) bir üçlü bazik boyanın naylon 6 filmi içinde yayınımlı emişini ölçtüler ve Nernst tipi emiş ve iyon değişiminin içerildiği ikili emiş ve akışkanlık modeli ile difüzyon katsayısının konsantrasyona bağımlılığını ve de emiş izotermelerinin ölçümünü başarı ile analiz ettiler. İkili emiş modeli ve akışkanlık yaklaşımı boyama prosesinin tüm periyodunun açıklamasını yapabilecek içeriktedir. Yazarlar [Kumazawa ve grubu, 1983; Sada ve grubu, 1983] bir asit boyanın naylon içinde difüzyonunu formüle etmek için çok yönlü Langmuir adsorpsiyonu ile yüzey ve gözenekte difüzyonu da kapsayan paralel bir transport mekanizması ileri sürdüler. Önerilen modelden bulunan alt tabaka içindeki boya difüzyon katsayısının konsantrasyona bağımlılığı, eldeki verilerle birlikte var olan deneysel verilerle de kıyaslandı. Geniş bir fiksaj periyodunda, polimer içi difüzyon katsayısının gözlenen konsantrasyona bağımlılığı, polimerdeki diğer bölgelere kıyasla fiziksel olarak daha aktif olan bazı bölgeler için ikili ve üçlü Langmuir adsorpsiyonu ile birlikte gelişen bir difüzyon biçiminde açıklanmaktadır.

Pratikteki boyama proseslerinde büyük hacimli boya çözeltileri içindeki boya molekül veya iyonlarının difüzyon ile taşınımı önemli rol oynar. Bu kumaş çevresinde çözeltilinin akış deseninden büyük ölçüde etkilenecektir. Mc Gregor ve grubu [1970] kumaşa yönlendirilen sıvı akışı etkisinde, kumaşın boyanma hızı ile bir çalışma yaptılar. Kumaşın yüzeyine yakın, difüzyonun gerçekleştiği sınır tabakasının kalınlığının, debinin artması ile azaldığını dikkate alarak sınır tabakasının kalınlığının iplik çapı ile aynı derecede etkin olduğunu göstermiş ve Sherwood sayısı, Reynolds sayısı ve Schmidt sayısı arasındaki ilişkiyi saptamışlardır. Alexander ve grubu [1949], karıştırıcı kafes etrafına düzgün bir biçimde yerleştirilmiş bulunan kumaşların yüzeyi yakınındaki difüzyon sınır tabakasının kalınlığını ölçtüler ve bu tabaka kalınlığı ile karıştırıcının dönme hızı arasındaki bağıntıyı buldular. Ganguli ve Eendenburg [1980] KCl'nin, kumaşlardan tergotometrenin karıştırma yapılan banyosu içine yıkanma hızını ölçerek kumaşın lifleri arasındaki iç çözelti içindeki difüzyon mekanizmasını araştırmışlar ve kumaşın sabit difüzyon ve konvektif bölgelerden oluşan gözenekli bir plaka sayılabileceği sonucuna varmışlardır. Dönme hızının artması ile birlikte ilk kısım azalırken, ikinci kısım artar. Bu yazının yazarları döner-disk kontaktör kullanarak naylon

film içinde asit boyaların boyama kinetiğini araştırmışlar ve reaksiyonu çok modellenmiş adsorpsiyonun olduğu polimer içi difüzyon terimleri ile analiz etmişlerdir [Sada ve grubu, 1986]. Akışkandan-film kütlesine karşı oluşan direncin film içindeki kütlesine kıyasla ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur. Film içindeki difüzyon ise üçlü adsorpsiyonlu bir difüzyon modeli ile ifade edilmiştir (Biri Nernst tipi, diğer ikisi Langmuir tipi). Kumaşlar içindeki boyanın lifler arası difüzyon katsayısının diskin dönme hızı ile bağlantılı olduğu bulunmuştur. Naylon kumaşların asidik boyalarla boyama prosesi, akışkandan-kumaşa kütlesinin transferinden çok, kumaş içinde, boyanın lifler arası difüzyonu ile yönlendiriyor olabilir. Kaldı ki bu problemlerle ilgili olarak, çok az yazılı döküman vardır. Bu, şimdiki durumda lifler ve/veya iplikler arasındaki ve kumaş yüzeyindeki gözenek geometrilerinin analizinin çok karmaşık olmasının nedenlerinden biridir. Bu tip problemlerin çözümü için daha yoğun çalışmalar gereklidir.

Diğer taraftan boyama proseslerine daha önce tartışılmış temel difüzyon modelleri kullanılarak mühendislik açısından yaklaşmıştır. İlk olarak Weisz [1967] böyle bir yaklaşımda bulunmuştur. Weisz ve çalışma arkadaşlarının, bu doğrultuda gerçekleştirdikleri bir seri araştırma aşağıdaki gibidir: Weisz ve arkadaşları [Weisz, 1967; Weisz ve Hicks, 1967; Weisz ve Zollinger, 1967, 1968] gözenekler içindeki her yerde eş zamanlı bir adsorpsiyon dengesine ulaşılan Langmuir tipi adsorpsiyon ile birlikte gözenekli difüzyon modeli yardımıyla adsorptif boyama hızını sayısal olarak analiz etmişlerdir. Aynı zamanda, adsorpsiyon ve difüzyon özelliklerini hesaba katmadan, boyutsuz zamana göre boya çekimindeki değişimlerin dar bir aralığa düştüğünü ve bu değişimlerin adsorpsiyonun ilk yarı periyodunda, zamanın kare kökü ile doğrusal bir ilişkide olduğunu buldular. Rys [1973] ve Ott ile Rys [1973 a, 1974 b], değişik adsorpsiyon-difüzyon sistemleri için Weisz'in modelini, bu sistemler difüzyon kontrollü olandan adsorpsiyon-desorpsiyon kontrollü kinetiklere kadar geniş bir boya çekim bölgesini kapsayacak biçimde genişlettiler. Difüzyon ve adsorpsiyon-desorpsiyon relaksasyon süresi kavramına dayanan sistemler için genel pratik bir kriter ortaya çıkardılar. Bundan başka difüzyon kontrollü sistemler için teorik ve deneysel olarak iki boya bileşeninin birbirine rakip adsorpsiyon dinamikleri de incelendi [Ott ve Rys, 1973 b, 1974 a]. Afinitesi daha küçük olan bileşenin çekim eğrisinin denge değerine ulaşmadan önce maksimumdan geçmesi ilginç bir bulgudur. Bir dizi araştırma çalışmasından elde edilen sonuçlar, boyama endüstrilerindeki mühendisler ve işletmeciler tarafından henüz kullanılmamıştır; bunun nedeni sistemlerin sabit sıcaklık, sabit dış sıvı konsantras-

yonu ve kumaşların yüzeyi çevresinde kütlesinin transfer direncinin olmaması gibi sadece ideal koşullar altında analiz edilmesidir. Bu yayındaki yazarlar [Sada ve çalışma grubu, 1982] tekstil boyamacılığını, reaktif ve adsorptif boyama olarak iki kategoride sınıflamışlar ve gözenekli model kavramını temel alarak her bir durum için bir matematiksel model geliştirmişlerdir. Önerilen modellerin geçerliliği, naylon için asidik boyalar ve selüloz için reaktif boyalarla ilgili olarak var olan deneysel verilerinin karşılaştırılması ile kanıtlanmıştır. Bundan başka, belirgin bir banyo içindeki reaktif ve adsorptif boyama prosesleri, gözenekli model kavramı temel alınarak formüle edilmiştir [Kumazawa ve çalışma grubu, 1982]. Flotte oranının oransal çekim veya fiksaj üzerindeki etkisi sayısal olarak analiz edilmiş ve yarı boyama süresi elde hesaplama koşullarında flotte oranının 0.9 kuvveti ile orantılı bulunmuştur. Boyama endüstrisindeki temel bilgileri elde edebilmek için, önceki teorileri ve modelleri pratik boyama koşullarına göre geliştirmek gerekecektir.

3.ADSORPTİF BOYAMANIN FORMÜLASYONU

Camsı polimerler içindeki gazlar için emilme izotermi aşağıdaki matematiksel yapıda (ikili adsorpsiyon modeli, Barrer ve ark., 1958) açıklanmıştır:

$$q = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad \dots \dots \dots (1)$$

Burada k_D , C'_H ve b , ayarlanabilir parametreler olup, sırasıyla Henry kanunu sabitini, Langmuir kapasite sabitini ve Langmuir afinite sabitini gösterirler.

Henry kanunu popülasyonu ve Langmuir popülasyonundan oluşan her iki yüzeyde tutulma popülasyonu da toplam difüzyon akısına katkı yaparlar. Bu tür bir yaklaşım "ikili değişim" modeli olarak adlandırılıp, konsantrasyon gradientleri temel alınarak difüzyon akısı

$$N = - D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (2)$$

gibi yazılabilir. Burada D_D ve D_H iki yüzeye tutunma popülasyonunun difüzyon sabitleridir. İkili emiş ve akışkanlık modelinde, her zaman C_D ve C_H arasında yerel bir denge olduğu varsayılır. Şöyle ki;

$$q = C_D + \frac{K C_D}{1 + \alpha C_D} \quad \dots \dots \dots (3)$$

olup burada, $K = C'_H b / k_D$ ve $\alpha = b / k_D$ 'dir. Şekil 1-a, ikili emiş ve akışkanlık modelini temel alan difüzyon için olası bir taslağı gösterir.

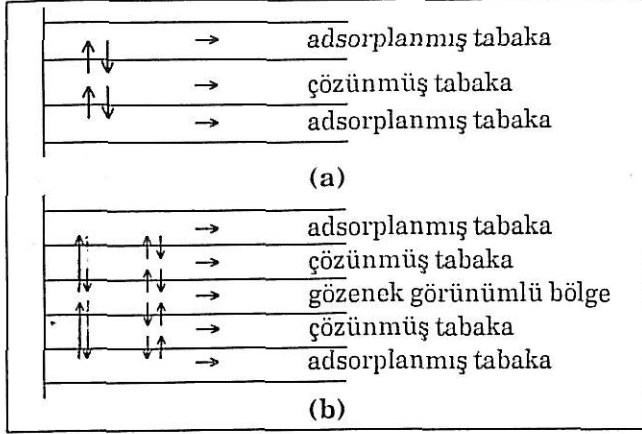
Benzer olarak, naylon içerisindeki asit boyanın emişi için oluşan izoterm de ya,

$$q = k_D C + \frac{C'_H b C}{1 + b C} \quad \dots \dots \dots (4)$$

ya da,

$$q = \frac{C_H b C}{1 + b C} \quad \dots \dots \dots (5)$$

şeklinde açıklanabilir.



Şekil 1. a) Camısı polimerler içindeki bir gazın difüzyonu b) Naylon içindeki bir asit boyanın difüzyonu ile ilgili kavrayış taslağı

(4) denkleminin sağ tarafındaki ilk terim Nernst popülasyonu ikinci terim veya 5. denklemin sağındaki eleman Langmuir popülasyonu olarak adlandırılır. Fakat, camısı polimerler içindeki bir gazın emişinde her zaman Hery kanunu popülasyonunun var olmasına karşılık, naylon içinde bir asit boyanın emişi için her zaman Nernst popülasyonunun var olmadığı not edilmelidir. Bununla birlikte, yüzeye tutunmuş asit boya bir miktar akışkanlığa sahiptir ve difüzyon mekanizması, Fick kanununun basit uygulaması ile izlenemez. Eğer polimer fazında sadece Langmuir popülasyonu varsa, yüzeye tutunmuş tabaka homojen bir faz gibi kabul edilebilir. Polimer faz içindeki difüzyon prosesi, konsantrasyondan bağımsız difüzivitenin bulunduğu Fick yasası ile basitçe kontrol edilebilir; bir başka deyişle çözeltilde, difüzyon modeli geçerli olabilir. Gerçekte, naylon içindeki asit boyanın difüzyon katsayısının polimer faz içindeki boyanın konsantrasyonuna kuvvetli biçimde bağlı olduğu iyi bilinir. Dolayısıyla ilk olarak bir gazın camısı polimerler içindeki difüzyonu için türetilmiş olan ikili emiş modu ve akışkanlık modeli değiştirilerek geliştirilmelidir.

Öyleyse, ikili emiş modu ve akışkanlık modeli naylon içindeki asit boyanın difüzyonuna uygulandığı zaman gözenekli bölgedeki difüzyon kullanıma uygun duruma geçer. Önceki yayında [Sada et al, 1983], kavram paralel taşınım mekanizması olarak adlandırılmıştı. Şekil 1 (b) de paralel taşınım için ilgili bir taslak çizilmiştir. Burada, asit boyanın gözenekli bölge içine yayıldığı ve aynı zamanda C ve C_D ve C_D (veya c) ile C_H arasında her zaman yerel bir dengenin olduğu varsayılmıştır, yani:

$$C_D = k_D C \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$C_H = \frac{K C_D}{1 + \alpha C_D} \quad \dots \dots \dots (7)$$

Burada, C gözenekli bölge içindeki boya konsantrasyonunu (yani Nernst popülasyonunu) ve C_H adsorplanmış tabakadaki boya konsantrasyonunu (yani Langmuir popülasyonunu) gösterir.

Bu şekilde geliştirilmiş ikili emiş modu ve değişim modelindeki kesin belirlemelerle, difüzyon akışı aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$N = -D_P \frac{\partial C}{\partial x} - D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (8)$$

6. ve 7. denklemler bu denkleme yerleştirilirse:

$$N = -D_T \frac{\partial}{\partial x} (C_D + F C_H) \quad \dots \dots \dots (9)$$

ve

$$N = -D_T \left[1 + \frac{F K}{(1 + \alpha C_D)^2} \right] \frac{\partial C_D}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (10)$$

elde edilir. Burada, D_T = (D_P/k_D) + D_D ve F = (D_H/D_D) dir. C_D + F C_H terimi, D_T difüzivitesi ile adsorplanan ve çözünen boya konsantrasyonlarının toplamının akışkan bölümü gibi kabul edilebilir. Akışkan bölümün C_D + F C_H konsantrasyonu ile C_m'in yer değiştirilmesinden sonra:

$$C_m = C_D + F C_H \quad \dots \dots \dots (11)$$

ve 7. denkleme aşağıdaki duruma indirgenir:

$$N = -D_T \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (12)$$

Boya cinsleri için aşağıdaki süreklilik denkleminin içine 12. denkleme yerleştirilirse;

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = - \frac{\partial N}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (13)$$

denklemini

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots (14)$$

durumuna gelir. Burada, C_T, polimer içindeki boyanın toplam konsantrasyonudur, yani:

$$C_T = C + C_D + C_H = \frac{C_D}{k_D} + C_D + \frac{K C_D}{1 + \alpha C_D} \quad \dots \dots \dots (15)$$

11, 14 ve 15. denklemlerin ustalıkla birleştirilmesi sonucunda boyanın kararsız difüzyon durumu için elde edilen aşağıdaki kısmi differensiyel denkleme ulaşılır:

$$\frac{1}{k_D} + 1 + \frac{K}{(1 + \alpha C_D)^2} \frac{\partial C_m}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots (16)$$

$$1 + \frac{F K}{(1 + \alpha C_D)^2}$$

Boya banyosunun sonsuz olduğu varsayılmış ve polimer faz, kalınlığı 2L olan bir dilim gibi kabul edilmiştir. Uygulanacak başlangıç ve sınır koşulları şöyledir:

$$t = 0; \quad x > 0; \quad C_m = 0 \quad \dots \dots \dots (17)$$

$$t > 0; \quad x = 0; \quad C_m = C_{m0} \quad \dots \dots \dots (18)$$

$$t > 0; \quad x = L; \quad \partial C_m / \partial x = 0 \quad \dots\dots\dots (19)$$

Eğer sonsuz banyo içindeki boyanın konsantrasyonu C_0 ise, 18. denklemdaki C_{m0} aşağıdaki gibi verilir.

$$C_{m0} = C_{D0} + \frac{FKC_{D0}}{1 + \alpha C_{D0}} = K_D C_0 + \frac{FKK_D C_0}{1 + \alpha K_D C_0} \quad \dots\dots\dots (20)$$

Aşağıdaki $Y_m = C_m / C_{m0}$, $Y_D = C_D / C_{m0}$, $\xi = x / L$, $\theta = D_T t / L^2$ boyutsuz değişkenlerin tanımlanmasından sonra 16. denklem boyutsuz duruma indirgenir.

$$\frac{1}{K_D} + 1 + \frac{K}{(1 + \alpha C_{m0} Y_D)^2} \frac{\partial Y_m}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 Y_m}{\partial \xi^2} \quad \dots\dots\dots (21)$$

Burada,

$$\theta = 0; \quad \xi > 0; \quad Y_m = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\theta > 0; \quad \xi = 0; \quad Y_m = 1 \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\theta > 0; \quad \xi = 1; \quad \partial Y_m / \partial \xi = 0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

koşulları geçerlidir. 21. denklemdaki Y_D ile Y_m arasında,

$$Y_m = Y_D + \frac{FKY_D}{1 + \alpha C_{m0} Y_D} \quad \dots\dots\dots (25)$$

ilişkisi kurulabilir. Böylece Y_D

$$Y_D = \frac{[(1 + FK - \alpha C_{m0} Y_m)^2 + 4\alpha C_{m0} Y_m]^{1/2} - (1 + FK - \alpha C_{m0} T_m)}{\alpha C_{m0}} \quad \dots\dots\dots (26)$$

olarak verilir.

22-24 denklemlerinde verilen başlangıç ve sınır koşullarının kullanılması ile 21. eşitlikte verilen doğrusal olmayan kısmi difransiyel denklem, 1968'de Lee tarafından önerilen yarı doğrusallaştırma tekniğinin kullanılması ile çözülmüştür.

Hesaplanan Sonuçlar ve Tartışma

Yukarıda gösterilen doğrusal olmayan kısmi difransiyel denklemin sayısal olarak çözülmesi ile, akışkan bölümün boyutsuz konsantrasyonu, Y_m , her hangi bir zaman ve konumda elde edilebilir. Hesaplanan sonuçların gösterilmesinde daha uygun bir yol boyanın oransal çekimi cinsinden olacaktır. Yerel ve toplam çekim oranları

$$f = (C_D + C_H) / (C_{D0} + C_{H0}) \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$f_{tot} = \int_0^1 f d\xi \quad \dots\dots\dots (28)$$

olarak tanımlanırlar.

Buradaki, C_{D0} ve C_{H0} , sırası ile polimer fazın yüzeyindeki, çözünmüş ve adsorplanmış türlerin konsantrasyonlarına karşılık gelir. 27. denklemin içindeki her iki türün konsantrasyonlarının, daha önceki türün boyutsuz konsantrasyonu Y_D ile yer değiştirmesi sonucunda

$$f = \frac{Y_D + \frac{KY_D}{1 + \alpha C_{m0} Y_D}}{Y_{D0} + \frac{KY_{D0}}{1 + \alpha C_{m0} Y_{D0}}} \quad \dots\dots\dots (29)$$

elde edilir.

Burada Y_D 'nin sayısal olarak elde edilebilen 26. denklem ile Y_m 'e bağlı olduğu üzerinde durulmalıdır. Benzer olarak Y_{D0} , aşağıdaki ilişkiden türetilir:

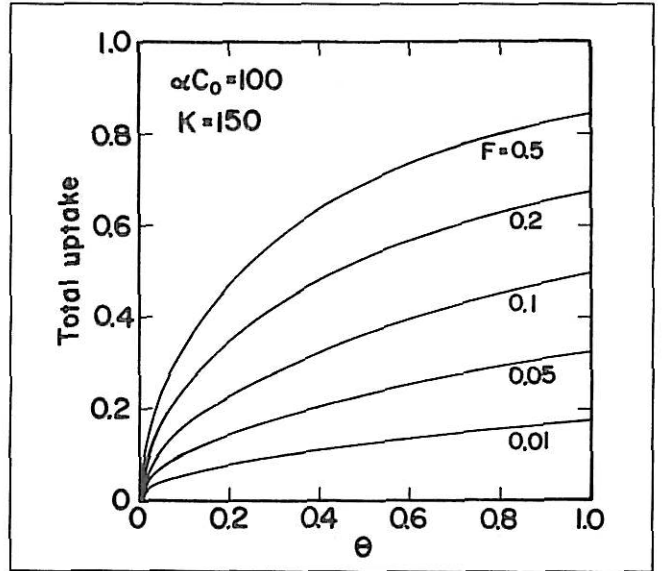
$$1 = Y_{D0} + \frac{FKY_{D0}}{1 + \alpha C_{m0} Y_{D0}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

Buna göre,

$$Y_{D0} = \frac{[(1 + FK - \alpha C_{m0})^2 + 4\alpha C_{m0}]^{1/2} - (1 + FK - \alpha C_{m0})}{2\alpha C_{m0}} \quad \dots\dots\dots (31)$$

olur.

Burada hesaplama, naylon içindeki asit boyanın difüzyonunun $C \ll C_D + C_H$ olduğu durumla sınırlanmıştır.



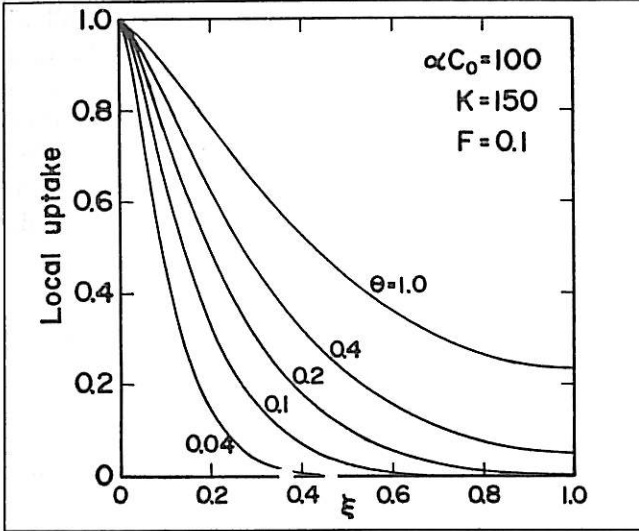
Şekil 2. Değişik akışkanlık oranı değerlerinde, toplam boya çekiminin boyama zamanı ile değişimi

Şekil 2, adsorplanmış boyanın farklı akışkanlıkları için boyama zamanı ile boyanın toplam çekimindeki değişime tipik bir örneği gösterir. Akışkanlık artarken, çözünmüş ve adsorplanmış (sabitleşmiş) boyanın miktarı beklendiği gibi artar. Polimer faz içindeki hareketsiz boyanın uzaysal dağılımının zamana göre değişimi Şekil 3 ve 4'de gösterilmektedir. Şekil 5, hareketsiz boyanın uzaysal dağılımı üzerinde adsorplanmış türlerin akışkanlığının etkisini gösterir. 3-4 ve 5. şekillerde çizilmiş olan hareketsiz boyanın konsantrasyon profilleri, bize döner film (film-roll), mikrodansitometrik ve mikrospektrofotometrik yöntemler ile yapılan boya dağılım eğrilerinin ölçümünü hatırlatmaktadır.

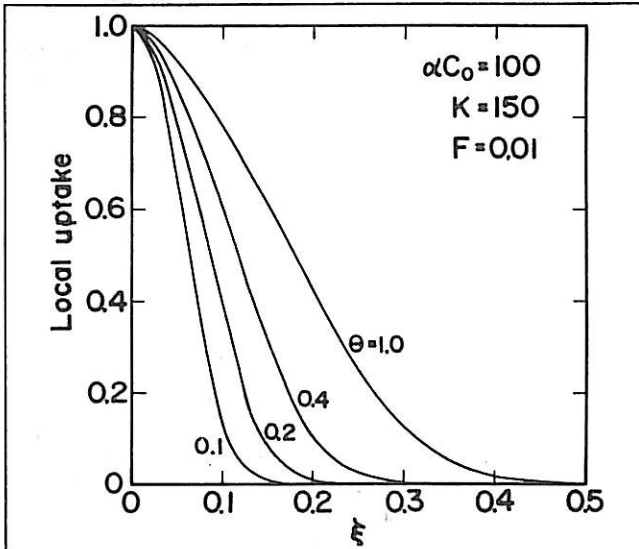
4. BOYANIN HİDROLİZİ DURUMUNDA REAKTİF BOYAMANIN FORMÜLASYONU

Reaktif boyamada, su ile reaktif boyanın reaksiyonu (hidrolizi) normal olarak boyanın lif üzerinde tutunması ile rekabet eder. Hidrolize olmuş boya materyal ile reaksiyona giremeyeceğinden, boya banyosu içinde hidrolizasyon oluşmadan önce boyanın materyal tarafından

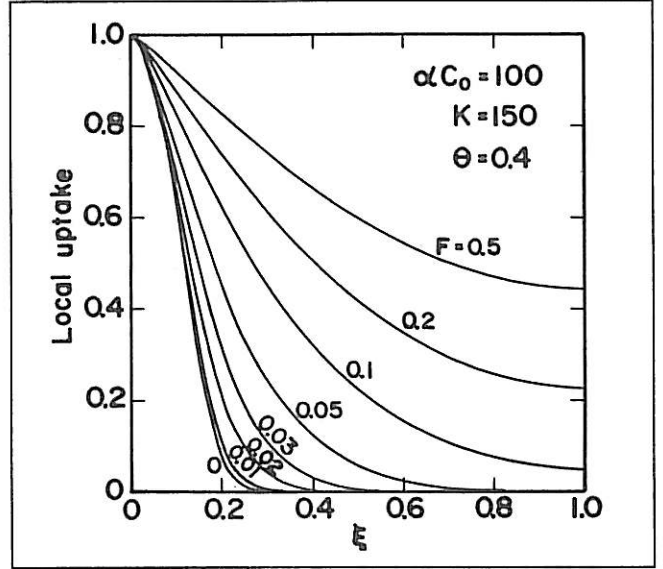
iyi bir biçimde çekimini garanti edecek boyama koşulları seçilebilir [Rys ve Zollinger, 1975]. Bununla birlikte, reaktif boyanın verimliliği ile tüm çalışma parametreleri arasında henüz yapısal bir ilişki verilememektedir. Şimdiye kadar reaktif boyama konusunda hiçbir sistematik deneyin yapılmamış olduğu göz önünde tutulduğunda bunu yapabilmek için en uygun ve etkili araçlardan birinin benzetim yaklaşımı olduğu görülür. Daha önceki yayında [Sada ve arkadaşları, 1985] reaktif boyalar ile boyama prosesi, boyanın hidrolizi durumunda boyanın tutunma reaksiyonu ile polimer fazın gözenekleri içindeki boyanın difüzyonu temelinde formüle edilmiş ve benzetim modeli, karıştırma derecesindeki düzensizlik eksikliğinden kaynaklanan düzgünlüğü sağlamak için geliştirilmiştir. Aşağıda, sonlu bir banyo içinde, reaktif boyama için yapılan formülasyonun bir özeti yazılmıştır.



Şekil 3. $F=0.1$ 'de, çekim oranının uzaysal dağılımının boyama zamanı ile değişimi



Şekil 4. $F=0.01$ 'de çekim oranının uzaysal dağılımının boyama zamanı ile değişimi



Şekil 5. Değişik F değerleri için çekim oranının uzaysal dağılımının boyama zamanı ile değişimi

Boyarmaddenin, birinci dereceden kinetik özelliklerle ($r_w = k_w C_A$), hem gözenekli sıvıda ve hem de boya banyosunda hidrolizasyona uğradığı varsayılır. Materyal (*substrat*) ve boya arasındaki reaksiyon, tüm reaktantlar için ikinci derece kabul edilir ($r_c = k C_A C_S$). Polimer fazın gözenekleri içindeki boyanın korunum denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir [Rys ve Zollinger, 1975; Sada ve arkadaşları, 1982]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - K C_A C_S - K_w C_A \quad \dots \dots \dots (32)$$

Eğer gözenekli sıvı içindeki boya ile gözenek duvarı üzerindeki tekstil materyali arasındaki reaksiyonun stokiometrik katsayısı ν ise ($A + \nu S \rightarrow \text{ürün}$), materyalin tüketim hızı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = -\nu k C_A C_S \quad \dots \dots \dots (33)$$

Boya banyosu belirli hacimde boya çözeltisi ile çalıştırılır ve lif fazı kalınlığı $2L$ olan bir dilim gibi kabul edilir. Uygulanacak başlangıç ve sınır koşulları şöyledir:

$$t=0, x>0; \quad C_A=0, C_S = C_{S0} \quad \dots \dots \dots (34)$$

$$t=x=0; \quad C_A=C_{A0} \quad \dots \dots \dots (35)$$

$$t>0, x=0; \quad C_A=C_{Ai}(\text{değişken})$$

$$-\nu \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} = \nu k_w C_{Ai} - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad \dots \dots \dots (36)$$

$$t>0, x=L; \quad \partial C_A / \partial x = 0 \quad \dots \dots \dots (37)$$

Burada ν , polimer fazın birim yüzey alanına düşen boya çözeltisi hacmi olarak belirlenir. 36. denklem, banyo içindeki boyanın azalma miktarının, polimer faz içindeki toplam difüzyon miktarına eşit olduğunu gösterir. Hidroliz, gözenekli sıvı içinde olduğu kadar boya banyosunda da yer alır. Bu durumda flotte oranı, reak-

tif boyanın verimi üzerine önemli rol oynar.

$Y_A = C_A/C_{A0}$, $Y_S = C_S/C_{S0}$, $\xi = x/L$, $\theta = D_A t/L^2$ gibi boyutsuz değişkenlerin tanımlanmasından sonra, 32 ve 33. denklemlerdeki temel kütle dengesi denklikleri boyutsuz şekilde aşağıdaki gibi yeniden yazılır.

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 Y_A}{\partial \xi^2} - M Y_A Y_S - M_w Y_A \quad (38)$$

$$\frac{\partial Y_S}{\partial \theta} = -M_w Y_A Y_S \quad (39)$$

Burada geçerli koşullar şunlardır:

$$\theta = 0, \xi > 0; Y_A = 0, Y_S = 1 \quad (40)$$

$$\theta = \xi; Y_A = 1 \quad (41)$$

$$\theta > 0, \xi = 0; Y_A = Y_{Ai}$$

$$\left. \frac{\partial Y_{Ai}}{\partial \theta} = M_w Y_{Ai} - \frac{L}{v} \frac{\partial Y_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \quad (42)$$

$$\theta > 0, \xi = 1; \frac{\partial Y_A}{\partial \xi} = 0 \quad (43)$$

Burada, $M = (k_{C_{S0}} L^2 / D_A)$, $M_w = (k_w L^2 / D_A)$ olarak tanımlanmıştır. γ parametresi, banyo içindeki boyanın başlangıçtaki boyutsuz konsantrasyonudur ve bu $\gamma(C_{A0}/C_{S0})$ olarak verilir. v/L ise eşdeğer flote oranıdır.

Hesaplanan sonuçların oransal tutunma cinsinden açıklanması uygundur. Yerel ve toplam boya tutunma oranları sırası ile aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$f = 1 - Y_S \quad (44)$$

$$f_{\text{tot}} = \int_0^1 Y_S d\xi \quad (45)$$

Boya banyosu içindeki karıştırma yetersiz olduğu ve dolayısıyla lif fazın yüzeyi üzerindeki boyanın konsantrasyonunun, boya banyosu içindeki yığın konsantrasyonu ile yer değiştiremediği zamanlarda, yüzeydeki boya konsantrasyonu boyanın sıvı filmde lifin dış yüzeyine olan difüzyon hızı ile lif içine doğru olan difüzyonun ki hemen hemen denk düşecek biçimde belirlenir. Bu durumla karşılaşıldığında lif yüzeyindeki sınır koşulları aşağıdaki gibi değiştirilmelidir:

$$x = 0, t > 0; C_A = C_{Ai}$$

$$k_f(C_{Ab} - C_{Ai}) = -D_A \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (46)$$

$$-v \frac{\partial C_A}{\partial t} = v k_w C_A - D_A \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0}$$

Veya boyutsuz şekilde yazılacak olursa;

$$\theta = 0, \xi > 0; Y_A = Y_{Ai}$$

$$Y_{Ab} - Y_{Ai} = -\frac{1}{B_I} \left. \frac{\partial Y_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} \quad (47)$$

$$-\frac{\partial Y_A}{\partial \theta} = M_w Y_{Ab} - \frac{L}{v} \left. \frac{\partial Y_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=0}$$

Burada, B_I parametresi $K_f L / D_A$ olarak tanımlanan Biot sayısıdır ve lif içindeki difüzyona karşı olan diren-

cin sıvıdan life kütle transferine olan oranını gösterir. Büyük bir B_I boya banyosu içinde kuvvetli bir karıştırmanın olduğunu ifade eder. Son derece büyük B_I ise, karıştırmanın tam olduğunu gösterir.

Daha önceki yazımızda [Sada ve arkadaşları, 1985], daha önceki modelin sayısal analizinden belirgin bir boya banyosunda, flote oranı düştükçe boyanın hidrolizi nedeniyle son fiksaj derecesindeki düşüşün daha az olduğu ve banyonun karıştırılmasının fiksaj üzerindeki etkisinin daha az olacağı sonucuna varılmıştı. Fiksaj reaksiyonu düşük olduğunda, son fiksaj hemen hemen flote oranından ve karıştırma derecesinden bağımsızdır.

Pratik uygulamalarda boyama genellikle izotermal olmayan koşullarda yapılır. Boyama programlarındaki zaman-sıcaklık faktörü, çalışma faktörlerinin en önemlilerinden biridir. Bundan başka, önceki yayınlarda [Sada ve arkadaşları, 1985], buraya kadar tamamlanmış olan sayısal analizler, izotermal olmayan durumu içerecek biçimde genişletilmiştir. Yavaş reaksiyon rejiminde, izotermal boyama koşulları altında son fiksaj üzerinde flote oranının etkisinin ihmal edilebilecek düzeyde olmasına rağmen, izotermal olmayan boyama koşullarında, son fiksajın flote oranından büyük ölçüde etkilendiği bulunmuştur.

5. SONUÇ

Bu aşamada, lif fazı içindeki boyanma durumları gerçek zaman içinde izlenemeyebilir ve doğrudan kontrol edilemeyebilir; buna karşın boya banyosunun durumu algılayıcılar ve elektronik aletler yardımı ile kolaylıkla izlenip kontrol edilebilir. Böylece, lif veya kumaşta boyanın hareketsizleşmesi veya boyanın fiksajı adımının modellenmesi, boyama makinasının mantıklı tasarımına ve boyama prosesinin kontrolüne gerçek bir temel sağlar gibi görünmektedir.

Reaktif ve adsorptif boyama prosesleri, reaksiyon mühendisliği ve kimya mühendisliği kavramlarına dayanarak analiz edilmiştir.

Adsorptif boyamanın kinetik modeli, ikili emiş ve akış modeli bazında önerilmiştir. Hesaplanan hareket-sizleşmiş boyanın konsantrasyon profilleri, döner film, mikrodensitometrik ve mikrospektrofotometrik teknikler ile yapılan ölçümlere miktar olarak çok yakındır.

Reaktif boyamanın formülasyonunda özet olarak, boyanın hidrolizini içeren gözenekli modelin temel alındığı belirtilmektedir. Boyanın son aşamada daha yüksek ölçüde fiksajı için düşük banyo flottesini istenir, çünkü boya banyosu içinde fiksaj üzerine karıştırmanın etkisi çok azdır.

NOTASYON

b Langmuir affinite sabiti

B_I Biot Sayısı = $K_f L / D_A$

C	Gözenek görünümlü bölge veya dış çözültideki boya konsantrasyonu
C_A	Gözenekli sıvı içindeki boya konsantrasyonu
C_D	Nernst veya Henry kanununun popülasyonu konsantrasyonu
C_H	Langmuir popülasyon konsantrasyonu
C'_H	Loingmuir kapasite sabiti
C_m	Boyanın akışkan kısmının konsantrasyonu = $C_D + FC_H$
C_s	Gözenek duvarı üzerindeki reaktif bölümün konsantrasyonu
C_T	Polimer faz içindeki boyanın toplam konsantrasyonu = $C + C_D + C_H$
D_A	Gözenekli sıvı içindeki boyanın difüzyon katsayısı
D_D	Nernst veya Henry popülasyonunun difüzyon katsayısı
D_H	Langmuir popülasyonunun difüzyon katsayısı
D_p	Gözenekli görünümlü bölge içindeki boyanın difüzyon katsayısı
D_T	$DP/k_D + D_D$
F	D_H/D_D
f_{tot}	Polimer faz içindeki boyanın lif üzerindeki toplam tutunması
K	$C'_H b/k_D$
k	İkinci derece boya tutunma reaksiyonunun hız sabiti
k_D	Nernst veya Henry sabiti
k_f	Sıvıdan polimer faza kütle transfer katsayısı
k_w	Hidrolizasyon reaksiyonunun hız sabiti
L	Polimer fazın yarı genişliği
M	$= k C_{S0} L^2 / D_A$
M_w	$= k_w L^2 / D_A$
N	Difüzyon akısı
p	Yayılan gazın basıncı
s	$= k_w / k C_{S0}$
t	Boyama süresi
v	Polimer fazın birim yüzey alanı başına boya çözeltisi hacmi
x	Polimer fazın yüzeyinden olan uzaklık
Y_A	Gözenekli sıvı içindeki boyutsuz boya konsantrasyonu = C_A / C_{A0}
Y_D	$= C_D / C_{m0}$
Y_m	$= C_m / C_{m0}$
Y_s	Gözenekli duvar üzerindeki reaktif bölümün boyutsuz konsantrasyonu = C_s / C_{S0}

Yunan Harfleri

α	$= b/K_D$
ν	$= \nu C_{A0} / C_{S0}$
θ	Boyutsuz boyama süresi = $D_T t / L^2$ veya $D_A t / L^2$
ν	Boyanın tutunma reaksiyonunda görünen stokiometrik katsayı $A + \nu S \rightarrow$ ürünler
ϵ	Polimer fazın yüzeyinden olan boyutsuz uzaklık = x/L

Alt İndisler

A	Reaktif boya
b	Sıvı yığılı
D	Nernst veya Henry Kanununun notasyonu
H	Langmuir notasyonu
i	Polimer fazın yüzeyi
S	Reaktif bölüm
0	Başlangıç değeri veya koşulu

KAYNAKÇA

- ALEXANDER, P., GOUGH, D. and HUDSON, R.F.; The Reaction Kinetics of Wooll with Chlorine Solutions. Part I. Diffusion Across a Liquid Layer, Trans, Faraday Soc., 45, 1058 (1949).
- BARRER, R.M., BARRIE, J.A. and SLATER, J.; Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. Comparison Between Ethyl Cellulose and Rubber, J. Polym. Sci., 27, 177 (1958).
- FRISCH, H.L., Sorption and Transport in Glassy Polymers, A Review, Polym. Eng. Sci., 20, 2 (1980)

- GANGULI, K.L., and EENDENBURG, J.V.; Mass Transfer in a Laboratory Washing Machine, Tex. Res. J., 50, 428 (1980).
- GILBERT, G.A., and RIDEAL, E.K.; The Combination of Fibrous Proteins with Acids, Proc. Roy. Soc., A/82, 335 (1944).
- HARWOOD, R.J., MC GREGOR, R. and PETERS, R.H.; Adsorption of Cationic Dyes by Acrylic Films. I. Sorption Isotherms, J. Soc. Dyers Colour., 88, 216 (1972a).
- HARWOOD, R.J., MC GREGOR, R. and PETERS, R.H.; Adsorption of Cationic Dyes by Acrylic Films. II. Kinetics of Dyeing, J. Soc. Dyers Colour., 88, 288 (1972b).
- HASHIMOTO, I., The Rate of Diffusion of Disperse Dye Triacetate in Organic Solvent Dyeing, Sen'i Gakkaishi, 33, T123 (1977a).
- HASHIMOTO, I., The Rate of Diffusion of Disperse Dye on Diacetate in Organic Solvent Dyeing, Sen'i Gakkaishi, 33, T128 (1977b).
- HASHIMOTO, I., The Rate of Diffusion of Disperse Dye on Poly(ethylene terephthalate) in Organic Solvent Dyeing, Sen'i Gakkaishi, 33, T342 (1977c).
- HASHIMOTO, I., Application of William-Landel-Ferry Equation to the Rate of Diffusions of Nylon 6 in Organic Solvent Dyeing, Sen'i Gakkaishi, 33, T556 (1977d).
- HOPPER, M.E., MC GREGOR, R. and PETERS, R.H.; Some Observations of the Concentration Dependence of Diffusion Coefficients of Acid Dyes in Nylon, J. Soc. Dyers Colour., 86, 117 (1970).
- IJIMA, T., MIYATA, E. and KOMIYAMA, J.; Sorption and Diffusion of Weak Acids in Nylon-Dual Sorption and Diffusion Model, Polym. Eng. Sci., 20, 271 (1980).
- KARASAWA, M., CHOJI, N., SASAKI, H. and SEKIDO, M.; Determination of the Diffusion Coefficient and Reaction Constant of Reactive Dyes, Sen'i Gakkaishi, 29, T14 (1973).
- KARASAWA, M., et al.; Diffusion of Dye Acid in Polyamide, Sen'i Gakkaishi, 31, T438 (1975).
- KAWANA, Y., et al.; Sorption and Diffusion of the Tribasic Acid Dye in Nylon 6 Membrane in the Presence of NaCl, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 23, 1813 (1985).
- KOJIMA, H. and IJIMA, T.; Concentration Dependence of the Diffusion Coefficients of Disperse dyes in Polyethylene Terephthalate, J. Soc. Dyers Colour., 91, 103 (1975).
- KOMIYAMA, J., PETROPOULOS, J.H. and IJIMA, T.; Some Remarks on the Theoretical Formulation of the Diffusion of Acid Dyes in Nylon, J. Soc. Dyers Colour., 93, 217 (1977).
- KUMAZAWA, H., SADA, E. and ANDO, T.; Dyeing Process in a Finite Dyebath, J. Appl. Polym. Sci., 27, 4745 (1982).
- KUMAZAWA, H., SADA, E. and ANDO, T.; Diffusion of Dyes in Adsorptive Dyeing, J. Appl. Polym. Sci., 28 3817 (1983).
- LEE, E.S., Quasilinearization, Difference Approximation, and Nonlinear Boundary Value Problems, AIChE J., 14, 490 (1968).
- MC GREGOR, R., PETERS, R.H. and VAROL, K. The Physico-chemical Hydrodynamics of Dyeing. I. An Experimental Study of the Convective Diffusion of a Dye to an Absorbing Surface, J. Soc. Dyers Colour., 86, 437 (1970).
- MORITA, Z. et al; Diffusion of Direct Dyes in Nylon, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 180 (1967).
- MORITA, Z., NISHIKAWA, I. and MOTOMURA, H.; Reaction of Dichlorotriazinyl Reactive Dyes with Cellulose and Simultaneous Diffusion in Cellulose, Sen'i Gakkaishi, 39, T485 (1983).
- MORIZANE, H., SUDA, M. and SHIROTA, T.; Diffusion of Naphthalene Fast Orange 2GS in Drawn Nylon 6 Fiber by MSP Method, Sen'i Gakkaishi, 27, 113 (1971a).
- MORIZANE, H., SUDA, M. and NAKAJIMA, F.; Diffusion of Naphthalene Fast Orange 2GS in Heat-Treated Nylon 6 Fiber by MSP Method, Sen'i Gakkaishi, 27, 120 (1971b).

- MOTOMURA, H. and MORITA, Z.; Diffusion with Simultaneous Reaction of Reactive Dyes in Cellulose, *J.Appl. Polym. Sci.*, 21, 487 (1977).
- MOTUMURA, H. and MORITA, Z.; Diffusion with Simultaneous Reaction of Reactive Dyes in Cellulose. II.Efect of Hydrolysis, *J.Appl.Polym Sci.* 24, 1747 (1979).
- OSTROWSKA, B. and NAREBSKA, A.; Diffusion of Dyes in Polyester Fibers. II. Diffusion Coefficients from the Radial Distribution Curves, *J.Appl Polym.Sci.*, 25, 2845 (1980).
- OSTROWSKA, B., NAREBSKA, A. and KRZYSZEK, H.; Diffusion with Simultaneous Immobilization in Polymer-Dye Systems. I.Diffusion of the Cationic Dye Anilana Red BL in the Anionically Modified Polyester Fiber Dilana, *J. Appl. Polym.Sci.*, 26, 643 (1981).
- OTT, R.J. and RYS, P.; Sorption-Diffusion in Heterogenous Systems. Part 5. A General Diffusion/Immobilization Model, *Trans. Faraday soc.*, 69, 1694 (1973a).
- OTT, R.J. and RYS, P.; Sorption-Diffusion in Heterogenous Systems. Part 6. A General Behavior of Sorption Process, *Trans, Faraday Soc.*, 69, 1705 /1973b)
- OTT, R.J. and RYS, P.; Sorption-Diffusion in Heterogenous Systems. Part 7. Experimental Method of Competitive Dye Sorption, *Trans. Faraday Soc.*, 70,985 (1974a).
- OTT, R.J. and RYS, P.; Sorption-Diffusion in Heterogenous Systems. Part 8. Appraisal of Diffusion Effects in Sorption Systems, *Trans. Faraday Soc.*, 70,985 (1974b).
- PAUL, D.R. and KOROS, W.J.; Effect of Partially Immobilizing Sorption on Permeability and the Diffusion Time Lag, *J.Polym.Sci.Polym. Phys.Ed.*, 14,675 (1976).
- PAUL, D.R.; Gas Sorption and Transport in Glassy Polymers, *Ber.Bunsenges.Phys. Chem.*, 83,294 (1979).
- PETERS, L. and SPEAKMAN, J.B.; The Combination of Wool with Acids-A Quantitative Interpretation in Terms of the Donnan Theory of Membrane Equilibrium, *J.Soc.Dyers Colour.*, 65,63 (1949).
- PETERS, R.H., PETROPOULOS, J.H. and MC GREGOR, R.; A Study o the Diffusion of Dyes in Polymer Films by a Microdensitometric Technique, *J.Soc.Dyers Colour.*, 77,704 (1961).
- RYS, P.; The Interaction of Mass Diffusion and Chemical Reaction during Finishing and Dyeing of Textiles, *Tex.Res.J.*, 43,24 (1973).
- RYS, P. and ZOLLINGER, H.; Reactive Dye-Fibre Systems, in *The Theory of Coloration of Textiles*, (C.L.Bird and W.S.Boston, eds.), Dyers Company Publications Trust, London, 1975, Chap.7.
- SAND, H.; Anwendung der Mirophotometrischen Methode Auf Die Diffusion in Polyamid, *Ber, Bunsenges.*, 69, 333 (1965).
- SAND, H.; Diffusionvorgänge beim Färben von Synthefasern, *Melliand Textilber.*, 11, 1260 (1964).
- SADA, E., KUMAZAWA, H. and ANDO, T.; Kinetic Aspects of Dyeing Processes, *J.Appl. Polym.Sci.*,27, 2987 (1982).
- SADA, E., KUMAZAWA, H. and ANDO, T.; Kinetic Aspects of Dyeing Processes, *J.Appl.Polym.Sci.*27, 2987 (1982).
- SADA, E., KUMAZAWA, H. and ANDO, T.; The Concentration Dependence of the Diffusion Coefficient of Acid Dyes in Nylon, *J.Soc.Dyers Colour*, 99, 92 (1983).
- SADA, E., KUMAZAWA, H. and ANDO, T.; Chemical Enginee-

- ring Aspects of Reactive Dyeing, *J.Appl.Polym. Sci.*, 30, 4113 (1985).
- SADA, E., KUMAZAWA, H. and ANDO, T.; Dyeing of Nylon Fabrics with an Acid Dye in a Rotating-disc Contactor, *J.Soc.Dyers Colour.*, 102,105 (1986).
- SEKIDO, M. and KOJIMO, H.; Studies on Dyeing Properties of Disperse Dyes. 1.The Expertimental Investigation on the Method of Cylindrical Polyester Film Roll, *Sen'i Gakkaishi*, 21 644 (1965).
- SEKIDO, E. and KOJIMA, H.; Studies on Dyeing Properties of Disperse Dyes. 2.The Diffusion of Purified Disperse Dyes in Polyester Substance, *Sen'i Gakkaishi*, 22, 33 (1966).
- TAK, T., KOMIYAMA, J. and IJIMA, T.; Dual Sorption and Diffusion of Acid Dyes in Nylon, *Sen'i Gakkashi*, 35, T486 (1979).
- TAK, T. et al.; Dual Permeation of Acid Dyes through Nylon 6 Membrane, *J.Appl.Polym. Sci.*, 26, 3325 (1981).
- TAKAZAWA, H., KATAYAMA, A. and KUROKI, N.; The Investigation on the Diffusion Coefficient of Acid Dye in Nylon 6 Film at Various pH's, *Sen'i Gakkaishi*, 27,96 (1971).
- WEISZ, P.B.; Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems. Part I.General Soprtion Behavior and Criteria, *Trans. Faraday Soc.*, 63 1801 (1967).
- WEISZ, P.B. and HICKS, J.S.; Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems. Part 2. Quantitative Solutions for Uptake Rates, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1807 (1967).
- WEISZ, P.B. and ZOLLINGER, H.; Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems. Part 3.Experimental Models of Dye Sorption, *Trans. Faraday Soc.*, 63 1815 (1967).
- WEISZ, P.B. and ZOLLINGER, H.; Sorption-Diffusion in Heterogeneous Systems. Part 4.Dyeing Rates in Organic Fibers, *Trans. Faraday Soc.*, 64 1693 (1968).
- WORTH, D.L. and WHITE, J.L.; The Diffusion of Disperse Dyes into Nylon 66 Fibers: Dry Heat and Steam Fixation, *Tex. Res. J.*, 44, 483, 1974

Zehra ÖZÇELİK



1985 yılında Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1988 yılında yüksek lisans derecesini aldı. Halen aynı bölümde doktora çalışmasını sürdürmektedir.

Yavuz ÖZÇELİK



1984 yılında Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1987 yılında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1990 yılında yüksek lisans derecesini aldı. Halen aynı bölümde doktora çalışmasını sürdürmektedir.