DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN SUSUZ BOYAMA ORTAMI OLARAK SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTTE BOYANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem ERDEM [1]



1 Dr., Çukurova Üniversitesi

DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN SUSUZ BOYAMA ORTAMI OLARAK SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTTE BOYANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem ERDEM[1]

GİRİŞ

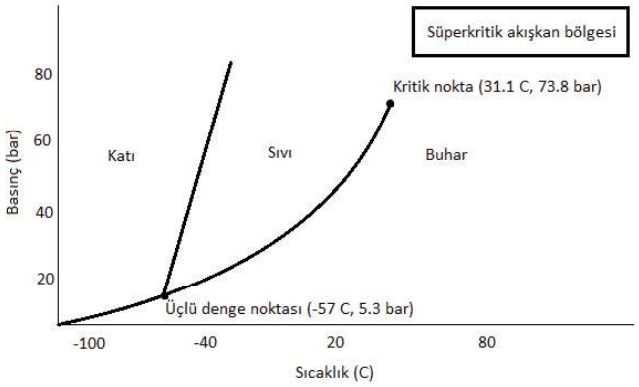
Küresel ısınma ve nüfus artışıyla birlikte dünyadaki kullanılabilir enerji ve doğal kaynakların gittikçe azalması dolayısıyla içinde bulunduğumuz yüzyılda üzerinde tartışılan en önemli iki ana konu kaynaklar ve çevre olmuştur. Bu kapsamda değişen iklim koşulları, kıtlık, hava kirliliği, atık yönetimi, temiz su kaynaklarının tükenmesi gibi sorunların çözümü dünya ekosistemi ve insanoğlu için hayati öneme sahiptir. Bu sebeple ortaya çıkmış olan sürdürülebilir kimyadaki amaç; kimyasal reaksiyonların, hammaddelerin, katalizörlerin, ortamın ve ürünlerin oluşturabileceği veya sonradan doğurabileceği kirlilikleri elimine eden veya azaltan, yenilik içeren teknolojileri teşvik etmektir (Zou vd., 2003).

Çevresel ve ekonomik yönden de değerlendirildiğinde çokça enerji harcayan, temiz ve atık su yükü oluşturan sektörlerin çevreci önlemler alması elzemdir. Tekstil sanayisi, suyu en çok tüketen endüstriyel alanlardan biridir. Tekstilde boyama, baskı, terbiye gibi ünitelerde uygulanan kimyasal işlemlerin çokça temiz su kaynaklarını kullanması aynı zamanda ortaya geri dönüşümü çoğu zaman mümkün olmayan atık su problemi ortaya çıkabilmektedir (Nandhakumar vd., 2012).

Tekstil sektöründe boyama alanında reaksiyon ortamı olarak su ve diğer organik çözücüler yerine süperkritik kar-

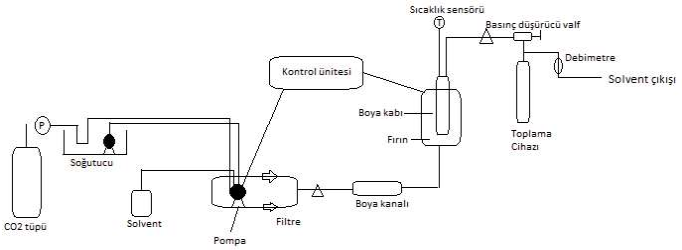
[1] Dr., Çukurova Üniversitesi

bondioksit ($scCO_2$) kullanımı tüm bu problemlere çevreci ve teknolojik çözüm arayan araştırmacıların oldukça dikkatini çekmiştir. $ScCO_2$'nin kritik basınç ve kritik sıcaklık değerleri sırasıyla 73,8 bar ve 31,3 ^oC'dir. (Ahmed ve El-Shishtawy, 2010). Şekil 1'de karbondioksitin katı, sıvı, gaz veya süperkritik akışkan olduğu koşulları gösterilmiştir. Bu değerlerin diğer akışkanlara nazaran kısmen düşük olması tekstil sanayisinde uygulanabilir ölçekte olduğunu gösterir.



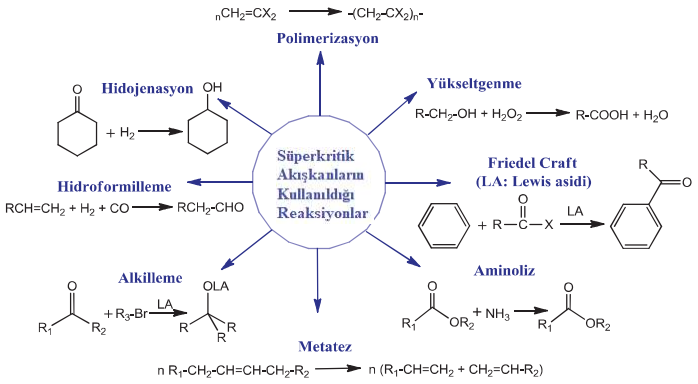
Şekil 1. *Karbondioksitin faz diyagramı (Ahmed ve El-Shishtawy, 2010)*

Kritik koşullara çıktığında CO_2, sıvı benzeri yoğunluk ve gaz benzeri viskozite özelliğinden dolayı yüksek çözünürlük ve hızlı kütle transfer hızına sahip olabilmektedir. CO_2'yi reaksiyon sonunda karışımdan ayırmak enerji tasarrufludur, kolaydır ve geri kazanılıp tekrar kullanılabilir. Dahası, CO_2 ucuzdur. Diğer süperkritik akışkanlarla kıyaslandığında yanıcı ve toksik olmayan, inert, çevre dostu, bitkiler için biyobozunur özellikte olduğu için yeşil kimya araştırmaları için tercih edilen reaksiyon ortamlarından biridir (Banchero, 2013). Şekil 2'de tekstil sanayisinde boyama için kullanılabilecek $scCO_2$ düzeneği verilmiştir.



Şekil 2. *Süperkritik karbondioksit ile boyama düzeneği (Banchero, 2013)*

Literatürlerde reaksiyon ortamı olarak $ScCO_2$; enzim katalizli reaksiyonlarda (Celebi vd., 2007), polimerizasyonlarda (Haldorai vd., 2012), radikal reaksiyonlarda (Cengiz vd., 2011), siklorasyon reaksiyonlarında (Cengiz vd., 1992), geçiş metal katalizli reaksiyonlarda (Erdem ve Guzel, 2014), Heck (Burk vd., 1995) ve Stille (Carroll ve Holmes, 1998) gibi reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Süperkritik karbondioksit ve süperkritik sıvıların kullanıldığı reaksiyon ortamları bilim dünyasında araştırılmaya devam edilmekte ve gün geçtikçe bu konudaki araştırmalar artmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. *Süperkritik akışkanların kullanıldığı kimyasal reaksiyonlar (Odabaşoğlu vd., 2013)*

$ScCO_2$ Ortamında Boyama ve Avantajları

Karbondioksit, süperkritik koşullara ulaştığında gazlar gibi yüksek difüzyon ve sıvılar gibi iyi çözgen özelliğine sahip olmaktadır. Bu da oldukça su ve enerji tüketen, büyük miktarda atık oluşturan tekstil boyama sanayisi için alternatif bir yöntem oluşturur. $ScCO_2$ ortamında boyama işlemi prensipte dört aşamadan oluşmaktadır. Önce boyarmadde $ScCO_2$'de çözülür, sonra life transfer edilir, lif tarafından absorbe edilip son olarak da life difüzyon olmasıyla bitmektedir (Odabaşoğlu vd., 2013; Morita vd., 1998). $ScCO_2$ ortamında boyama geleneksel sulu ortamda boyamaya nazaran birçok avantajla karşımıza çıkmaktadır. Bunlar;

- Boyama ve ard işlemler için gerekli aşırı su tüketininin önüne geçilmesi
- Atık su yükü ve arıtma işlemlerinin ortadan kalkması
- Yardımcı kimyasal ve kurutma gibi ek maliyetlerin ortadan kalkması
- Zaman ve enerji tüketiminde ciddi oranda azalma
- Kritik koşullar normal oda koşullarına döndürüldüğünde karbondioksitin tekrar gaz fazına geçmesi ve yaklaşık %95'inin geri kazanılıp tekrar kullanılması dolayısıyla çevreci bir yöntem olması
- Boyama sonrası kalan boyarmaddenin toz halinde geri elde edilip tekrar tekrar kullanılabilmesi
- Sulu yöntemlere göre tekrar boyamalara ve renk düzeltmelerine daha az gereksinim duyulmasıdır (Saus vd., 1993).

$ScCO_2$ Ortamında Boyamanın Dezavantajları

Her yöntemin avantajları olduğu bazı sınırlayıcı faktörleri de olabilmektedir. Her ne kadar CO_2 gazı ucuz olmasına rağmen süperkritik koşullara ulaştırmak için yüksek basınca dayanıklı makinelerin kurulumu şarttır. Bu yöntemin ilk yatırım maliyeti yüksektir denilebilir (Texman 2012). Bazı işletmeler bu sebeple bu sistemden uzak durmalarına rağmen aslında çok kısa zamanda yatırımlarını karşılayacak çevreci bir yaklaşıma sahip olacaklardır. Diğer bir sınırlayıcı faktör tekstil boyamada kullanılan tüm boyarmaddeler bu sistemde kullanılamamaktadır. Hidrofilik karaktere sahip polarlığı yüksek boyarmaddeler $scCO_2$'de çözünmediğinden sulu çalışmalara daha uygundur. Araştırmacılar bu konuda boyarmaddeleri substituentlerle modifiye ederek $scCO_2$'deki çözünürlüklerini arttırmaya çalışmaktadırlar. Örneğin nitro ve halojen grupları özellikle florlu gruplar $scCO_2$'de çözünürlüğü arttırırken amino, siyano, hidroksietil gibi polarlığı yüksek gruplar çözünürlüğü azaltıcı yönde etki etmektedir (Kaya 2011). Diğer bir faktör ise bu sistem çoğunlukla polyester ve polyamidin boyanmasına uygun iken doğal liflerin boyanmasında liflerin içine nüfus edememeden kaynaklı çeşitli zorluklar ortaya çıkabilmektedir (Park vd., 2010).

Sentetik Liflerin $ScCO_2$ Ortamında Boyanması

$ScCO_2$ ortamında boyama için en uygun lif grubu polyester, polyamid, naylon gibi sentetik liflerdir. Bu lif cinsleri genel olarak hidrofob yapıya sahip olduklarından uygun boyarmaddelerle kullanıldığında çok iyi sonuçlar alınmıştır. Sentetik tekstiller arasında en çok kullanılan polyester 80–125 °C sıcaklık aralığında camsı geçiş sıcaklığına sahip yarı kristalin polimerdir. Sentetik polimerler süperkritik boyama ortamına alındığında küçük

molekül ağırlıklı CO_2 molekülü kolay ve hızlı bir şekilde polimerin amorf bölgelerine nüfuz eder. CO_2 soğurulması polimerin camsı geçiş sıcaklığını en az 20–30 °C düşürerek polimere şişme etkisi denilen serbest hacminde büyüme yaratır. Bu durum boya moleküllerinin polimer liflerine difüzyonuna olanak tanır. Kritik koşullar ortadan kaldırıldıktan sonra CO_2 gaz fazına döner ve polimer tarafından serbest bırakılır (Park vd., 2010).

Son yıllarda $scCO_2$ ortamında sentetik/sentetik, sentetik/doğal lif karışımlarının dispers reaktif boyanabilirliği araştırılmaktadır. Genel olarak sentetik/sentetik lif karışımları $scCO_2$ ortamında etkili sonuç verirken sentetik/doğal lif karışımlarında $scCO_2$ ile birlikte yardımcı çözücü olarak bir miktar su veya alkol kullanılarak da iyi sonuçlar alınmıştır (Maeda vd., 2004; Ahmed ve El-Shishtawy 2010).

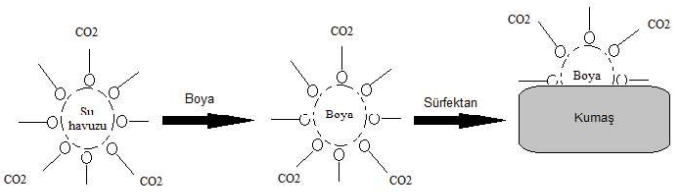
Doğal Liflerin $ScCO_2$ Ortamında Boyanması

$ScCO_2$ ortamı özellikle polyester gibi sentetik liflerin boyanmasında uygun zemin oluştururken pamuk, yün, ipek gibi doğal liflerin boyanmasında ciddi zorluklarla karşılaşılır. Buradaki ana problemlerden biri hidrofobik ortam oluşturan $scCO_2$'in polar yapıdaki doğal liflerin içerisine nüfuz edememesi dolayısıyla boyama için gerekli boyarmaddeyi liflere taşıyamamasıdır. Bir diğer problem ise geleneksel sulu ortamda polaritesi yüksek doğal lifler yine polar boyarmaddelerle (asit boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler vb) rahatlıkla boyanırken $scCO_2$ ortamında çözünmezler. Bu problemleri ortadan kaldırmak amacıyla araştırmacılar farklı yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemlerden biri liflerin polietilen oksit veya polietilen glikol gibi yardımcı ajanlarla fiziksel olarak ön-muamele edilmesidir. Böylelikle selüloz liflerinin sahip olduğu hidrojen bağları kırılarak boyanın şişen

liflerin içine nüfuz etmesi sağlanmaktadır. Ayrıca bu ajanların fazlası sıcak su ile rahatlıkla uzaklaşabilmektedir (Draper vd., 2000; Bach vd., 2002). Diğer bir olasılık hidrofilik yapıdaki doğal lifleri hidrofob özellikteki fonksiyonel uç gruplarla modifiye ederek dispers boyalarla etkileşime geçmesini sağlamaktır. Bir başka yöntem $scCO_2$ ortamında polar boyaların çözünürlüğünü arttırmak için polar yardımcı çözücülerin ortama eklenmesidir (Güzel ve Akgerman 2000). En umut vadeden yöntem ise $scCO_2$'de çözünebilen fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş yeni reaktif dispers boyarmaddeler sentezlemektir. Böylece boyarmaddenin uç fonksiyonel grubu ile selülozik veya protein lifleri arasında kovalent bağ kurularak boyama sağlanabilmektedir. Selüloz, yün, akrilik veya poliester elyaf üzerinde bulunan -OH, -NH, C=O gibi gruplar üzerine boyarmaddenin kimyasal bağ oluşturarak bağlanması en güçlü boyama yollarından birisidir (Giessmann vd., 2000).

Doğal liflerin kimyasal modifikasyonu üzerine literatürde en az bir hidroksi veya amino grubu içeren dispers boyarmaddelerle reaksiyona girebilen reaktif bir grup ekleyerek az miktarda triklorotriazin ile pamuk modifiye edilmiştir (Banchero 2013). Başka bir çalışmada da yüksek derecede kristallin özellik gösteren bir doğal selüloz lifi olan merserize edilmiş bir rami lifini benzoil klorür ile modifiye edilerek dispers boyarmaddeye olan afinitesi arttırılabilmiştir (Banchero 2013; Liu vd., 2006). Yalnız bu çalışmalar boyama haslıkları konusunda ümit verici veriler olmasına rağmen kimyasal reaksiyonun, elyafların yapısını ve özelliklerini değiştirdiği, mekanik özelliklerini ise azalttığı görülmüştür. Ayrıca, uzun işlem süresi ve aşırı enerji tüketimi, elyafın kimyasal modifikasyonu düşünüldüğünde bu durum endüstriyel uygulamalar için uygun görülmemektedir (Liu vd., 2008).

Doğal liflerin $scCO_2$ içindeki bu tür sınırlamalarının üstesinden gelebilmek için yeni bir metod olarak $scCO_2$ içerisinde polar boyaların çözünürlüğünü arttırmak amacıyla ters misel adı verilen su/CO_2 mikro emülsiyonları oluşturulmuştur. Ters misel sistemi, CO_2 ortamında "su havuzu" olarak adlandırılan suyu hapseden mikro ortam sağlamak için bir misel içindeki az miktarda suyu çözebilen bir sistemdir (Şekil 4). Böylelikle $scCO_2$ içerisinde çözünürlüğü arttıcı yönde etki eden anyonik yüzey aktif madde kullanılarak modifiye edilmemiş ipek ve yün elyaflar asit boyarmaddelerle bu yöntemle başarılı bir şekilde boyanabilmiştir. Diğer taraftan, organik ortamdaki reaktif boyarmadde, ters misellerin içinde çözülüp etkili bir şekilde pamuk lifi içine yayılarak boyanabilmiştir. Ters misel çözeltisinden pamuğa reaktif boyarmadde alımı ve difüzyonu, boyama yardımcı maddelerinin herhangi biri eklenmeden dahi tatmin edici sonuçlar vermiştir. Uygun koşullar altında liflerin ters misel sistemde boyanması, geleneksel bir sulu sistemdekine eşit denebilecek ölçüdedir (Sawada ve Ueda 2007, Elmaaty1 ve El-Aziz, 2018).



Şekil 4. *Ters-misel sisteminde boyama işlemi (Odabaşoğlu vd., 2013)*

Sonuç ve Değerlendirme

Süperkritik akışkan teknolojisi özellikle $scCO_2$, çoğu tekstil kimyası uygulamalarında günümüzde ve gelecekte büyük potansiyel vadetmektedir. Aşırı su ve enerji tüketiminin önüne geçen bu çevreci, ucuz, hızlı ve sürdürüle-

bilir teknoloji aynı zamanda tehlikeli organik çözücülerin de yerini almaktadır. Polyester, polyamid, naylon gibi çoğu sentetiklerin boyama ortamı olarak $scCO_2$'in kullanımı başarıyla uygulamaya geçirilmiştir. Ancak geleneksel sulu ortamda boyanmaya daha yatkın olan polar karakterdeki doğal liflerin $scCO_2$ içerisinde boyanmasıyla ilgili araştırmalar devam etmektedir. En önemli ve en yaygın doğal lif olan pamuğun en üst potansiyelde boyanabilmesi için birtakım sınırlamalarla karşılaşılmıştır. Bu sebeple $scCO_2$'de çözünebilir reaktif dispers boyaların sentezi gibi boyarmaddelerin veya liflerin modifikasyonuyla sorunlara çözüm yolu aranmaktadır. Yün veya ipek lifleri için de aynı sınırlamalarla karşılaşılmış olup ters misel tekniğiyle çözüm yolu aranmıştır. Etkili bir yöntem olmasına karşın az miktarda dahi su veya organik çözücü kullanımı boyama prosesini karmaşıklaştırıp tam çevreci yöntemden uzaklaştırabilmektedir. Kısaca sentetik liflerin boyanmasında oldukça etkili olan $scCO_2$'in doğal liflerin boyanmasında da zararlı çözücülerin ve kimyasalların tamamen elimine edilmesi, boyama prosesindeki karmaşıklığın giderilmesi üzerine ekonomik ve çevresel başarıyı hedefleyen çalışmalar devam etmektedir.

Kaynaklar

1. G. Zou, H.F. Jiang, M.C. Chen, "Chemical reactions in supercritical carbon dioxide," *Issue in Honor of Prof. Zhi-Tang Huang Arkivoc,* 191-198, 2003.
2. R. Nandhakumar, R. Kaviyarasu, M. Kalidass, "Dyeing of fabrics without water: A review," *The Indian Textile Journal*, 2: 37-39, 2012.
3. N.S.E. Ahmed, R.M. El-Shishtawy, "The use of new technologies in coloration of textile fibers," *Journal of Materials Science*, 45: 1143–1153, 2010.
4. M. Banchero, "Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles," *Color Technol*, 129: 2–17, 2013.
5. N. Celebi, N. Yildiz, A.S. Demir, A. Calimli "Enzymatic synthesis of benzoin in supercritical carbon dioxide," *The Journal of Supercritical Fluids*, 4: 386-390, 2007.
6. Y. Haldorai, J.J. Shim, K.T. Lim "Synthesis of polymer–inorganic filler nanocomposites in supercritical CO_2," *Journal of Supercritical Fluids,* 17: 45–63, 2012.
7. U. Cengiz, N. A. Gengec, N.U. Kaya, H.Y. Erbil, A.S. Sarac, "Mechanical and thermal properties of perfluoroalkyl ethyl methacrylate–methyl methacrylate statistical copolymers synthesized in supercritical carbon dioxide," *Journal of Fluorine Chemistry*, 132: 348-355, 2011.
8. U. Cengiz, N.A. Gengec, N.U. Kaya, H.Y. Erbil, A.S. Sarac, N. Lsaacs, S. Keating, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 876, 1992.
9. O. Erdem, B. Guzel, "Synthesis of new perfluorinated binaphthyl Mn(III) complexes and epoxidation of styrene in supercritical carbon dioxide," *Journal of Supercritical Fluids*, 85: 6-10, 2014.
10. M.J. Burk, S.G. Feng, M.F. Gross, W.J. Tumas, *Am. Chem. Soc*., 117: 8277, 1995.
11. M.A. Carroll, A.B. Holmes, *Chem. Commun*., 1395, 1998.

12. H.Y. Odabaşoğlu, O.O. Avinç, A. Yavaş "Susuz Boyama," *Tekstil ve Mühendis*, 20: 63-79, 2013.
13. D.K. Morita, D.R. Pesiri, S.A. David, W.H. Glaze, W. Tumas, *Chem. Commun*., 1397, 1998.
14. W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer, "Faerben aus Oberkritischem Kohlendioksit Physikalisch·Chemische Grundlagen," *Textile Praxis International*, 48: 32-35, 1993.
15. Texman, "Using A Non-Aqueous Dyeing System: Supercritical Carbon Dioxide for Dyeing Textiles," http://www.newclothmarketonline.com/using-a no-naqueous-dyeing-system-supercritical-carbon-dioxidedyeing-textiles, 2012.
16. K. Kaya, "Doğal ve Sentetik Elyafların Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanması," Yüksek Lisans tezi 2011.
17. S.C. Park, D. Tuma, S. Kim, Y.R. Lee, J.J. Shim, "Sorption of C. I. Disperse Red 60 in polystyrene and PMMA films and polyester and Nylon 6 textiles in the presence of supercritical carbon dioxide," *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27: 299-309. 2010.
18. S. Maeda, K. Kunitou, T. Hihara, K. Mishima, "One-Bath Dyeing of Polyester/Cotton Blends with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide," *Text. Res. Journal*, 74: 989, 2004.
19. N.S.E. Ahmed, R.M. El-Shishtawy, "The use of new technologies in coloration of textile fibers," *Journal of Materials Science*, 45: 1143–1153, 2010.
20. S.L. Draper, G.A. Montero, B. Smith, K. Beck "Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide," *Dyes. Pigm*., 45: 177-183, 2000.
21. E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, "Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology-an overview," *Rev. Prog. Color.*, 32: 88, 2002.
22. B. Güzel, A. Akgerman, "Mordant Dyeing Of Wool By Supercritical Processing," *Journal of Supercritical Fluids*, 18: 247-252, 2000.

23. M. Giessmann, K. Schäfer, H. Höcker. "Dyeing of polyester/wool from supercritical CO_2 with disperse dyes and disperse reactive dyes," *DWI Reports*, 123: 465, 2000.
24. M. Banchero, "Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review," *Coloration Technology*, 129: 2–17, 2013.
25. Z.T. Liu, L. Zhang, Z. Liu, Z. Gao, W. Dong, H. Xiong, Y. Peng, S. Tang, "Supercritical CO_2 Dyeing of Ramie Fiber with Disperse Dye," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 8932, 2006.
26. Z.T. Liu, Z. Sun, Z.W. Liu, J. Lu, H. Xiong, "Benzylated modification and dyeing of ramie fiber in supercritical carbon dioxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, 107: 1872, 2008.
27. K. Sawada, M. Ueda, "Chemical fixation of disperse dyes on protein fibers," *Dyes Pigm*; 75: 580–584, 2007.
28. T.A. Elmaaty1, E.A. El-Aziz, "Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review," *Textile Research Journal*, 88: 1184–1212, 2018.

GECE AKADEMİ
www.gecekitapligi.com
/gecekitapligi
/gecekitapligi
/gecekitap
9 786057 749925