

**REAKTİF TEKSTİL BOYALARINDA ALTERNATİF REAKTİF
GRUPLARIN DENENMESİ**

Mustafa TUTAK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2006

ANKARA

Mustafa TUTAK tarafından hazırlanan REAKTİF TEKSTİL BOYALARINDA ALTERNATİF REAKTİF GRUPLARIN DENENMESİ adlı bu tezin Yüksek Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet ALICILAR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Emine KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Üye : Prof. Dr. Yusuf ULCAY

Üye : Doç. Dr. Ali DİŞLİ

Tarih : 22 / 12 / 2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa TUTAK

**REAKTİF TEKSTİL BOYALARINDA ALTERNATİF REAKTİF
GRUPLARIN DENENMESİ**

Doktora Tezi

Mustafa TUTAK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2006

ÖZET

Reaktif boyaların tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bu sınıfı; kolay uygulama yöntemleri, yüksek renk haslıkları, bütün renk gamını sağlamaları ve parlaklıkları öne çıkarmaktadır. Bu çalışmada reaktif boyarmaddelerde yeni bir reaktif grup olarak tetrazin yapısı denenmiş ve boyama performansı deneysel olarak araştırılmıştır. Bu amaçla değişik sıcaklık ve koyuluklarda boyama verimleri hesaplanmış, renk koordinatları ve haslıklar belirlenmiş; bu değerler triazin boyalar için elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır. Sonuç olarak; monoklor tetrazin boya ile erişilen etkinliğin diklor triazin boyadakine kıyasla düşük olduğu, ancak farkın çok büyük olmadığı ve özellikle ılık boyama şartlarında kullanılabileceğinden dolayı enerji tasarrufu sağlayacağı ileri sürülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.128

Anahtar Kelimeler: Reaktif boyalar, tetrazin, pamuk, çektirme, fiksaj

Sayfa Adedi : 149

Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Ahmet ALICILAR

**EVALUATION OF ALTERNATIVE REACTIVE GROUPS
ON REACTIVE TEXTILE DYES**

(Ph. D. Thesis)

Mustafa TUTAK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

December 2006

ABSTRACT

Use of reactive dyes have increased gradually on coloration of textile products. This group appreciated with easily applicable method, high fastness properties, all color shades and their brillants. In this study, tetrazine was applied as a new reactive group and dyeing performance was experimentally evaluated. For this purpose, dyeing yields were calculated at different temperatures and depths, color coordinates and fastnesses were determined; these values were compared with those of triazinyl dyes. It was observed that the efficiency of monochlorotetrazinyl dyes was lower than that of dichlorotriazinyl ones; however, the difference between efficiencies is not very high and energy consumption decreases because cotton can be dyed at mild conditions.

Science Code : 912.1.128

Key Words : Reactive dyes, tetrazine, cotton, exhaustion, fixation

Page Number : 149

Adviser : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın her aşamasında değerli yardım ve katkılarıyla çalıőmalarımı yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Ahmet Alıcılar'a, Prof. Dr. Atilla MURATHAN'a, Doç. Dr. Ali DİŞLİ'ye ve spektrumların alınmasında yardımcı olan Arő. Gör. Muharrem Kaya'ya teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu alıőma 2001K120590 nolu Gazi Üniversitesi ileri araştırma ve eğitim programları isimli DPT projesi tarafından desteklenmiştir. Yapılan maddi destek ve laboratuvar imkânlarından dolayı DPT' ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET.....	iv
ABTSRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. BOYARMADDELERİN TARİHİ GELİŞİMİ.....	5
3. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI.....	12
3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	14
3.1.1. Azo boyaları.....	14
3.1.2. Antrakinin boyalar.....	15
3.1.3. İndigoid boyalar.....	16
3.1.4. Metal kompleks boyalar.....	17
3.1.5. Polimetin boyalar.....	18
3.1.6. Kükürt boyalar.....	19
3.1.7. Aril karbonyum boyalar.....	20
3.1.8. Ftalosiyenin boyalar.....	21
3.1.9. Nitro boyalar.....	22
3.1.10. Diğer kromofor gruplar.....	22

Sayfa

3.2. Uygulama Yöntemlerine Göre Sınıflandırılma.....	23
3.2.1. Reaktif boyalar.....	23
3.2.2. Dispers boyalar.....	25
3.2.3. Direk boyalar.....	25
3.2.4. Küp boyalar.....	25
3.2.5. Bazik boyalar.....	26
3.2.6. Asit boyalar.....	27
3.2.7. Solvent boyalar.....	27
3.2.8. Optik beyazlatıcılar.....	28
4. REAKTİF BOYARMADELER.....	29
4.1. Reaktif Boyarmaddelerin Keşfi.....	29
4.2. Reaktif Boyarmaddelerde Kimyasal Yapı.....	32
4.3. Reaktif Boyarmaddelerdeki Reaktif Gruplar.....	34
4.3.1. Reaktif grubun önemi.....	34
4.3.2. Triazin reaktif grup.....	35
4.3.3. Diazin reaktif grup.....	40
4.3.4. Tetrazin reaktif grup.....	42
4.3.5. Vinilsülfon reaktif grup.....	44
4.3.6. Bifonksiyonel ve polifonksiyonel reaktif gruplar.....	46
4.4. Reaktif Boyarmaddelerdeki Kromofor Gruplar.....	49
4.4.1. Azo kromofor grup.....	49
4.4.2. Antrakinon kromofor grup.....	50
4.4.3. Ftalosiyenin kromofor grup.....	51

Sayfa

4.4.4. Trifendioksazin kromofor grup.....	52
4.5. Reaktif Boyarmaddeler ile Boyama.....	54
4.5.1. Boyama yöntemleri.....	54
4.5.2. Boyama haslıkları.....	56
4.5.3. Reaktif boyarmaddenin selüloz lifi ile bağlanması.....	57
4.5.4. Boyama davranışına etki eden faktörler.....	59
4.5.5. Renk ölçümü.....	62
5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR.....	66
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	66
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	66
5.3. 3,6-Diklor-1,2,4,5-Tetrazin Sentezi.....	67
5.3.1. Triaminoguanidin monohidroklorür eldesi.....	67
5.3.2. 3,6-Bis (3,5-Dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin sentezi.....	67
5.3.3. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin eldesi.....	70
5.3.4. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin sentezi.....	72
5.4. 3,6-Diklor-1,2,4,5-Tetrazinin Anilin Reaksiyonu.....	74
5.5. Boyarmadde Sentezleri.....	78
5.5.1. Mavi boyarmadde.....	78
5.5.2. Turuncu boyarmadde.....	80
5.5.3. Kırmızı boyarmadde.....	81
5.6. Reaktif Grupların Boyarmadde Moleküllerine Uygulanması.....	83

Sayfa

5.6.1. 2,4,6-Triklor-1,3,5-triazin reaktif grubun boyarmadde moleküllerine uygulanması.....	83
5.6.2. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin reaktif grubun boyarmadde moleküllerine uygulanması.....	85
5.7. Boyama İşlemleri.....	88
5.7.1. Triazin uygulanmış boyarmaddeler için boyama şartları.....	88
5.7.2. Tetrazin uygulanmış boyarmaddeler için optimum boyama sıcaklığının belirlenmesi.....	89
5.7.3. Yıkama işlemi.....	93
5.8. Boyarmadde Konsantrasyonlarının ve Boyama Etkinliklerinin Tayini.....	93
5.9. Renk Koordinatlarının Tayini.....	96
5.10. Haslık Sonuçları.....	101
5.10.1. Sürtme haslığı.....	101
5.10.2. Yıkama haslığı.....	102
5.10.3. Işık haslığı.....	104
6. YORUM VE ÖNERİLER.....	106
KAYNAKLAR.....	109
EKLER.....	114
EK-1. Anilin ve Tetrazine ait elementel analiz raporu	115
EK-2. Anilin ve klorotetrazine ait FT-IR, ¹ H-NMR ve kütle spektrumları.....	116
EK-3. Örnek boyama işlemi.....	121
EK-4. 400–700 nm dalga boyunda absorbands spektrumları.....	122
EK-5. Kalibrasyon için hazırlanan grafikler.....	127
EK-6. % 0,1 lik boyama için yansıma spektrumları.....	130
EK-7. Haslık sonuçları.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	132

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Batı Avrupalı büyük boyarmadde üretim firmaları.....	10
Çizelge 3.1. Renk indeksinde tekstil boyarmaddelerinin dağılımı.....	13
Çizelge 3.2. Reaktif boyarmaddelerin renklerine göre dağılımı.....	13
Çizelge 3.3. Heterosiklik aril karbonyom boyarmadde türevleri.....	20
Çizelge 3.4. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması.....	24
Çizelge 4.1. Çeşitli bağ kuvvetlerinin karşılaştırılması.....	29
Çizelge 4.2. 1960 yılına kadar alınan reaktif boyarmadde patentleri.....	32
Çizelge 4.3. Siyanür klorürün sudaki çözünürlüğü.....	37
Çizelge 4.4. Yaygın reaktif gruplu boyalara ait örnekler.....	41
Çizelge 4.5. Maskelenmiş reaktif grupların ticari isimleri.....	45
Çizelge 4.6. Reaktif grup sayısına bağlı teorik fiksaj yüzdeleri.....	48
Çizelge 4.7. Trifendioksazin yapısında fonksiyonel gruplara göre maksimum absorpsiyon gözlenen dalga boyu değerleri ve sönme katsayıları.....	53
Çizelge 4.8. Farklı reaktif gruplu trifendioksazin kromofor grupların piyasaya sunulma tarihleri.....	53
Çizelge 4.9. Bazik ortamda selülozun iyonlaşması.....	57
Çizelge 4.10. Görünür bölgede absorplanan ve yansıyan renklerin dağılımı.....	65
Çizelge 5.1. Anilin ve tetrazinin farklı sıcaklıktaki reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	75
Çizelge 5.2. Boyarmaddeler için maksimum absorbans gözlenen dalga boyu değerleri.....	94
Çizelge 5.3. Tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde için farklı sıcaklıklarda % Çekim ve %Fiksaj değerleri.....	95

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.4. Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde için farklı sıcaklıklarda % Çekim ve Fiksaj değerleri.....	95
Çizelge 5.5. Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için farklı sıcaklıklarda % Çekim ve Fiksaj değerleri.....	95
Çizelge 5.6. Triazin ve Tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde için farklı renk tonlarında % çekim ve % fiksaj değerleri.....	95
Çizelge 5.7. Triazin ve Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde için farklı renk tonlarında % çekim ve % fiksaj değerleri.....	96
Çizelge 5.8. Triazin ve Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için farklı renk tonlarında % çekim ve % fiksaj değerleri.....	96
Çizelge 5.9. Tetrazin uygulanmış mavi boyarmaddeye ait farklı sıcaklıklardaki renk koordinatları.....	97
Çizelge 5.10. Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmaddeye ait farklı sıcaklıklardaki renk koordinatları.....	97
Çizelge 5.11. Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmaddeye ait farklı sıcaklıklardaki renk koordinatları.....	98
Çizelge 5.12. Triazin ve tetrazin uygulanmış boyarmaddelerin farklı tonları için renk ölçüm sonuçları.....	99
Çizelge 5.13. Triazin ve tetrazin uygulanmış mavi boyarmaddenin farklı renk tonlarının karşılaştırılması.....	99
Çizelge 5.14. Triazin ve tetrazin uygulanmış turuncu boyarmaddenin farklı renk tonlarının karşılaştırılması.....	100
Çizelge 5.15. Triazin ve tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmaddenin farklı renk tonlarının karşılaştırılması.....	100

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İlk sentezlenen boyarmadde (Mauvenie 1 ve 2 yapıları karışımı).....	5
Şekil 2.2. Fuchsine (Homorosoanilin ve Pararosoanilin karışımı boyarmadde).....	6
Şekil 2.3. Bismark kahverengisi.....	7
Şekil 2.4. Kongo kırmızı boyarmadde.....	7
Şekil 2.5. Indanthren Blau RS.....	8
Şekil 2.6. Bakır kompleks ftalosiyanin.....	9
Şekil 2.7. Diketopiyrolopiyrol kromofor grup.....	10
Şekil 3.1. Reaktif Siyah 5.....	12
Şekil 3.2. Azo kromofor grup.....	14
Şekil 3.3. Mono azo boyarmaddesi (Dispers Kırmızı 1).....	14
Şekil 3.4. Antrakinon kromofor grup.....	15
Şekil 3.5. Bromamin asit.....	15
Şekil 3.6. İndigoid kromofor grup.....	16
Şekil 3.7. Tyran purple.....	16
Şekil 3.8. İndigo boyarmaddesi.....	16
Şekil 3.9. Metal kompleks kromofor grup.....	17
Şekil 3.10. Direk Mavi 93 boyarmadde.....	18
Şekil 3.11. Polimetin boyasının genel yapısı.....	18
Şekil 3.12. β -Karoten.....	18
Şekil 3.13. Kükürt boyarmaddeleri ile boyama mekanizması.....	19
Şekil 3.14. Auramin O (Bazik Sarı 4)	21
Şekil 3.15. Ftalosiyanin kromofor grup.....	21

Şekil	Sayfa
Şekil 3.16. Ftalosiyanin direk boyarmadde (Direk Mavi 86).....	22
Şekil 3.17. Dispers Sarı 1 boyarmadde.....	22
Şekil 3.18. Reaktif Sarı 3 boyarmadde.....	23
Şekil 3.19. Dispers Turuncu 29 boyarmadde.....	25
Şekil 3.20. Direk Turuncu 26 boyarmadde.....	25
Şekil 3.21. Küp Menekşe 15 boyarmadde.....	26
Şekil 3.22. Bazik Kahverengi 1 boyarmadde.....	26
Şekil 3.23. Asit Sarı 36 boyarmadde.....	27
Şekil 3.24. Solvent Kırmızı 24 boyarmadde.....	27
Şekil 3.25. Optik beyazlatıcı etkisi a)Ağartılmış, b)Mavi nüans verilmiş, c) Optik beyazlatıcı verilmiş kumaş.....	28
Şekil 4.1. Supramin Orange R boyarmadde.....	30
Şekil 4.2. Vinilsülfon reaktif grup.....	30
Şekil 4.3. Diklorotriazin reaktif grup.....	31
Şekil 4.4. Reaktif boyarmaddenin genel şematik yapısı.....	33
Şekil 4.5. Reaktif Kırmızı 1 boyarmadde.....	33
Şekil.4.6. Triazin halkası izomerleri.....	35
Şekil 4.7. 2,4,6-Trikloro-s-triazin.....	36
Şekil 4.8. Siyanür klorür elde edilmesi.....	36
Şekil 4.9. Reaktif grubun önce eklenmesi şeklinde reaksiyon.....	38
Şekil 4.10. Reaktif grubun sonradan eklenmesi şeklinde reaksiyon.....	39
Şekil 4.11. Diazin izomerleri.....	40
Şekil 4.12. Benzen türevli diazinler.....	40
Şekil 4.13. Levafix Parlak Mavi EB, diklorokinoksalin reaktif grup.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. Tetrazin izomerleri.....	42
Şekil 4.15. 1,2,4,5-tetrazinin kekule formu.....	42
Şekil 4.16. Monohidro, dihidro, trihidro, tetrahidro-1,2,4,5-tetrazin.....	43
Şekil 4.17. 1,2,4,5-tetrazin sentezi.....	43
Şekil 4.18. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin.....	44
Şekil. 4.19. 3,6-Bismetiltiyo-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin sentezi.....	44
Şekil 4.20. Vinilsülfon reaktif grubun selüloza bağlanması	45
Şekil 4.21. Reaktif Mavi 19 boyarmadde.....	46
Şekil 4.22. Çift triazin reaktif gruplu homobifonksiyonel reaktif boyarmadde.....	47
Şekil 4.23. Triazin ve vinilsülfon reaktif gruplu heterobifonksiyonel reaktif boyarmadde.....	47
Şekil 4.24. Üç reaktif gruplu reaktif boyarmadde.....	48
Şekil 4.25. Aromatik aminlerin diazolandırma şeması.....	50
Şekil 4.26. Reaktif kırmızı 253 boyarmadde.....	50
Şekil 4.27. Reaktif Mavi 4 boyarmadde.....	51
Şekil 4.28. Reaktif Mavi 15 boyarmadde.....	52
Şekil 4.29. Trifendioksazin kromofor yapı ve fonksiyonel grupların bağlanma noktaları.....	52
Şekil 4.30. Pamuk lifinin makro molekül yapısı.....	55
Şekil 4.31. Selülozun bazik ortamda negatif yüklenmesi.....	57
Şekil 4.32. Boyarmaddenin suda çözünerek negatif yüklenmesi.....	58
Şekil 4.33. Reaktif grubun selüloz lifi ile reaksiyon vermesi.....	58
Şekil 4.34. Reaktif grubun su ile reaksiyona girerek hidroliz olması.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4.35. Reaktif grupların reaktivliklerinin sınıflandırılması.....	60
Şekil 4.36. Boyarmadde moleküllerinin lif içine difüzyonu.....	61
Şekil 4.37. Elektromanyetik spektrum.....	63
Şekil 4.38. Farklı renkteki yüzeylerin yansıma grafiği.....	63
Şekil 4.39. CIE Lab üç boyutlu renk uzayı.....	64
Şekil 5.1. Triamino guanidin monohidroklürür sentezi	67
Şekil 5.2. 3,6-Bismetiltiyol-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin sentezi.....	68
Şekil 5.3. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazinin ¹ H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 5.4. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazinin FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 5.5. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazinin kütle spektrumu.....	70
Şekil 5.6. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin eldesi.....	70
Şekil 5.7. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 5.8. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 5.9. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin eldesi	72
Şekil 5.10. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 5.11. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin kütle spektrumu.....	73
Şekil 5.12. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin ¹³ C-NMR spektrumu	74
Şekil 5.13. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin amonyak ile reaksiyonu.....	74
Şekil 5.14. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin anilin ile reaksiyonu.....	75
Şekil 5.15. 25 °C'da 1 mol anilin -1 mol tetrazin karışımından elde edilen ürünün FT-IR spektrumu	76

Şekil	Sayfa
Şekil 5.16. 25 °C’da 1 mol anilin-1 mol tetrazin karışımından elde edilen ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	77
Şekil 5.17. 25 °C’da 1 mol anilin-1 mol tetrazin karımından elde edilen ürünün kütle spektrumu.....	77
Şekil 5.18. Mavi boyarmadde.....	79
Şekil 5.19. Mavi boyarmaddeye ait ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 5.20. Turuncu boyarmadde	80
Şekil 5.21. Turuncu boyarmaddeye ait ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 5.22. Kırmızı boyarmadde.....	82
Şekil 5.23. Kırmızı boyarmaddeye ait ¹ H-NMR spektrum.....	82
Şekil 5.24. Reaktif Mavi 4.....	83
Şekil 5.25. Reaktif Turuncu 1.....	84
Şekil 5.26. Reaktif Kırmızı 2.....	85
Şekil 5.27. Tetrazin reaktif grup uygulanmış mavi boyarmaddenin muhtemel yapısı.....	86
Şekil 5.28. Tetrazin reaktif grup uygulanmış turuncu boyarmaddenin muhtemel yapısı.....	87
Şekil 5.29. Tetrazin reaktif grup uygulanmış kırmızı boyarmaddenin muhtemel yapısı.....	88
Şekil 5.30. Triazin gruplu boyarmaddeler için boyama grafiği.....	89
Şekil 5.31. 25 ° C de boyama grafiği.....	90
Şekil 5.32. 35 ° C de boyama grafiği.....	91
Şekil 5.33. 50 ° C de boyama grafiği.....	92
Şekil 5.34. 70 ° C de boyama grafiği.....	93
Şekil 5.35. Mavi boyarmadde için sürtme haslıkları.....	101

Şekil	Sayfa
Şekil 5.36. Turuncu boyarmadde için sürtme haslıkları.....	102
Şekil 5.37. Kırmızı boyarmadde için sürtme haslıkları.....	102
Şekil 5.38. Mavi boyarmadde için yıkama haslıkları.....	103
Şekil 5.39. Turuncu boyarmadde için yıkama haslıkları.....	103
Şekil 5.40. Kırmızı boyarmadde için yıkama haslıkları.....	103
Şekil 5.41. Mavi boyarmadde için ışık haslıkları.....	104
Şekil 5.42. Turuncu boyarmadde için ışık haslıkları.....	104
Şekil 5.43. Kırmızı boyarmadde için ışık haslıkları.....	105

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Pamuk lifinin elektron mikroskobundaki görüntüsü.....	54
Resim 4.2. Kalibre edilmiş gri skala.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ϵ	Boyarmaddenin renk verme gücü
λ	Dalga boyu (nm)
T	Sıcaklık (° C)
t	Süre
Kısaltmalar	Açıklama
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ACCD	American Cyanamid Company, Dyestuffs
ACNA	Aziende Colori Nazionali Afini
Avecia	Avecia Specialty and Fine Chemicals Corp.
B.P.	British Patent
BASF	Badische Anilin und Soda Fabric
Bayer	Farbenfabriken Bayer A.G.
Belg.P.	Belgian Patent
C.I.	Colour Index
CAS No	Chemical Abstract Number
Casella	Casella Farbwerk Mainkur A.G.
Clariant	Clariant Affiliate Companies
CIBA	Gesellschaft für Chemische Industrie in Basle
DCC	Diklor kinoksalin
DCT	Diklor triazin
DE.P.	German Patent
DFP	Diflor pirimidin
DuPont	Du Pont de Nemours & Co. Inc.

Kısaltmalar**Açıklama**

Dystar	Dystar Textile Dyes Corp.
ICI	Imperial Chemical Industries
IG	Interessen Gemeinschaft für Farbenindustrie
Et	Etil grubu
Fr.P.	France Patent
Francolor	Francolor Pigments Corp.
Geigy	J.R. Geigy A.G.
General Aniline	American Aniline Product Inc.
Hoechst	Farbwerke Hoechst A.G.
MCT	Mono klor triazin
Me	Metil grubu
MFT	Monoflor traizin
R_f	İnce Tabaka kromatografide esas bileşenin yürüme oranı
Sandoz	Sandoz Limited
SDC	Society and Dyers and Colourists
SES	Sülfoetilsülfon
TCP	Triklor pirimidin
TLC	İnce tabaka kromatografi
US.P.	United Stated Patent
VS	Vinilsülfon
Zeneca	Zeneca international corporation

1. GİRİŞ

Gözlerimizi açıp etrafımıza baktığımız zaman, renklerin hayatımızda nasıl önemli rol oynadığını anlarız. Renkler duygularımızı, düşüncelerimizi etkiler ve çevremizden zevk almamızı sağlar. Deneyimini kazandığımız renkler doğal veya sentetik kaynaklıdır. Doğal renkler yeryüzü, gökyüzü, denizler, hayvanlar ve bitkiler gibi çok farklı kaynaklara sahiptir. Yediğimiz sebze, meyve ve et ürünlerinin tazeliğine, çoğu kez renklerindeki canlılığına bakarak karar veririz. Doğal renklerin yanında çok sayıda sentetik renkler vardır. Bu renkler dekoratif ve estetik açısından kullanılır. Sentetik renkler başlıca tekstil, inşaat, plastik, kâğıt, kozmetik ve diğer alanlarda kullanılmaktadır.

Değişik materyalleri renklendirmek amacı için kullanılan maddeler, renklendirici olarak isimlendirilmektedir. Renklendirici maddeler başlıca boyarmadde ve pigment olarak ikiye ayrılır. Boyarmaddeler boyama işleminin yapıldığı madde (başlıca su) içinde çözünebilen maddelerdir. Pigmentler ise taşındığı madde içinde çözünmeyen maddelerdir [1]. Günümüzde boyarmadde ve pigment üretimine ait tam bir istatistik bulunmamasına karşın tahminen yıllık 750–800 bin ton düzeyindedir. Yıllık üretim artış hızı ise % 3–4 arasındadır. Bu miktarın yaklaşık yarısından biraz fazla miktarını tekstil boyarmaddeleri, yaklaşık % 15’ni tekstil benzeri ürünlerden olan kâğıt ve deri boyarmaddeleri, % 25’ini organik pigmentler, % 6’sını optik beyazlatıcılar oluşturmakta geri kalan oran ise üretim miktarı az olan diğer boyarmadde türlerini içermektedir [2].

Boyama terimi çok eski zamanlardan beri kullanılmakta olup bir maddenin, tek renk bir boyarmadde ile veya farklı renklere ait iki veya daha fazla sayıda boyarmadde karışımı kullanılarak renklendirilmesi anlamına gelmektedir. Boyaması yapılan maddeler ise başlıca tekstil ürünleri ve diğer maddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Boyarmadde veya pigmentler taşıyıcı madde üzerinden renklendirilecek ürüne uygulanır. Boyamada önemli olan husus üniform bir renk elde etmek, yani bütün yüzeyin renginin eşit olmasını sağlamaktır.

Renklendirme amacı için 19. yüzyıl ortalarına kadar doğal kaynaklardan elde edilen boyarmaddeler kullanıldı. 1856 yılında ilk sentetik boyarmadde elde edildi. Bu tarihten sonra bilim adamları yeni boyarmaddeler geliştirmek için çalışmalarını sürdürdüler. Değişik lifler için farklı boyarmaddeler geliştirilmiştir. Bu boyarmaddelerin en önemlilerinden birisi reaktif boyarmaddelerdir. Reaktif boyarmaddeleri diğer sınıflara göre öne çıkaran özellik, liflerle reaksiyona girebilmesi ve yüksek boyama haslıkları elde edilmesidir.

Reaktif boyarmaddelerin diğer boyarmadde sınıflarına göre avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Renk tonları parlaktır.
2. Görünür bölgedeki tüm renk tonlarını verebilirler.
3. Boyama haslıkları iyi düzeydedir.
4. Boyarmaddelerin üretim aşamaları karmaşık değildir.
5. Boyama yapmak kolaydır.

Reaktif boyarmaddelerin dezavantajlı yönleri ise şu şekilde sıralanabilir:

1. Hidroliz olan, yani su ile reaksiyona giren boyarmaddenin hem boyama özelliğini kaybetmesi, hem de atık sudan arıtılması problemleri vardır.
2. Boyarmaddenin elyafa çekimini artırmak için yüksek oranda tuz kullanılmaktadır. Bu durum hem çevre açısından tehlikelidir, hem de boyama cihazlarında korozyona sebep olmaktadır.
3. Boyarmaddenin fiksaj oranının farklılığından dolayı renk tekrarlamasında farklılıklar oluşmaktadır.
4. Fiyatları yüksektir [3].

İnsanlar başta giyinmek ve endüstrinin birçok alanında kullanımı için doğal ve sentetik lifleri üreterek bu lifleri boyamaktadır. Dünya üzerinde yıllık üretilen tekstil lifleri miktarları incelendiğinde toplam olarak 65 milyon ton düzeylerinde olduğu görülmektedir [4]. Bu miktarın yaklaşık üçte birini selülozik lifler

oluşturmakta, söz konusu olan bu liflerin boyanmasında direk, küp, kükürt ve reaktif boyarmadde sınıfları tercih edilmektedir. Direk ve kükürt boyarmaddelerinin fiyatları ucuz olup boyama haslıkları düşüktür. Küp boyarmaddeler ise haslık açısından değerlendirildiğinde en iyi boyarmadde sınıfı olup fiyat açısından pahalıdır. Reaktif boyarmaddeler ise haslık açısından küp boyarmaddelerden geri olup direk ve kükürt boyarmaddelerinden daha yüksektir.

Endüstriyel olarak boyarmaddelerde aranan özellikler yüksek haslıklardır. Bir boyarmaddenin üretildiği ve renklendirme amacı ile kullanıldığı yerde, farklı etkiler karşısında gösterdiği orijinal rengini koruyabilme dayanımına haslık adını veriyoruz. Bu haslıklara başlıca yıkama, sürtme, ışık ve ter haslıklarını örnek olarak verebiliriz. Tekstil alanında kullanım yerine bağlı olarak değişik haslık özellikleri istenmektedir. Perdelik kumaşlar için ışık haslığı, sık yıkanan kumaşlar için yıkama haslığı gibi.

Son zamanlarda artan çevre bilinci ile gerek boyarmadde üretimi aşamasında, gerekse boyama aşamasında çevreye verilen kirlilik ile sektörde yasal kısıtlamalara gidilmektedir. Boyama sonucu ortaya çıkan boya banyo atıklarının arıtılması gerekmektedir. Özellikle metal kompleks boyarmaddelerle yapılan boyama sonucu ortaya çıkan atıktaki ağır metal iyonları çevre için risk oluşturmaktadır. Son zamanlarda hem boyarmadde üreticileri, hem de boyama yapan firmalar pazarlarda saygınlık kazanmak için çevre dostu ürünler konusunda çalışmalar yapmaktadırlar [5].

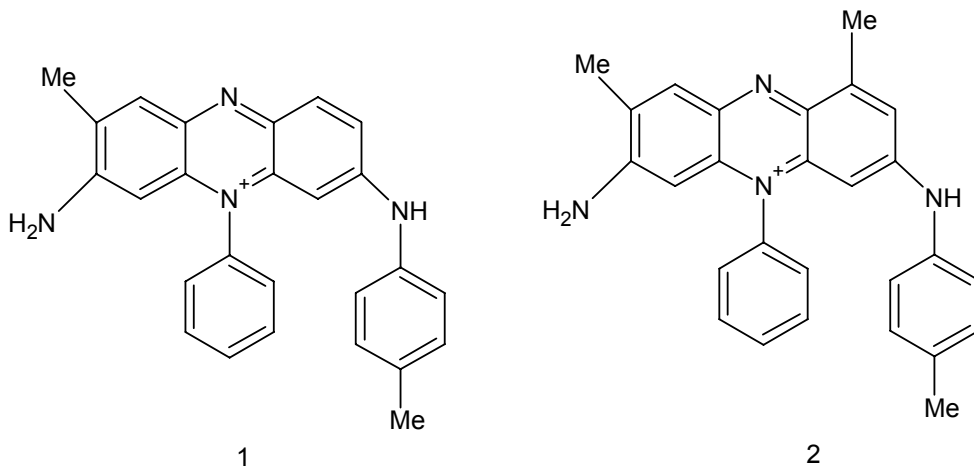
Boyama etkinliğini artırmak için bir yandan boyanan elyaf modifiye edilmekte, diğer yandan boyarmaddeler üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmanın amacı reaktif tekstil boyarmaddelerinde yeni bir reaktif grubun performansının incelenmesidir. Reaktif boyalarda yaygın olarak kullanılan reaktif gruplar triazin ve vinilsülfondur. Mevcut reaktif grupların boyama performansının geliştirilmesi için hidroliz olan boyarmadde miktarının düşürülmesi veya bir başka ifade ile life fikse edilen boyarmadde miktarının artırılması gerekmektedir. Bu amaçla yeni reaktif gruplar üzerindeki araştırmalar sürmektedir.

Reaktif boyarmaddelerde reaktif grup olarak diazin ve triazin yapıları kullanılmasına rağmen tetrazin yapıları reaktif grup olarak çalışılmamıştır. Tez çalışmamızda tetrazin reaktif grup sentezlenerek farklı boyarmadde moleküllerine uygulanmış ve bu grubun boyama performansı incelenmiştir.

2. BOYARMADELERİN TARİHİ GELİŞİMİ

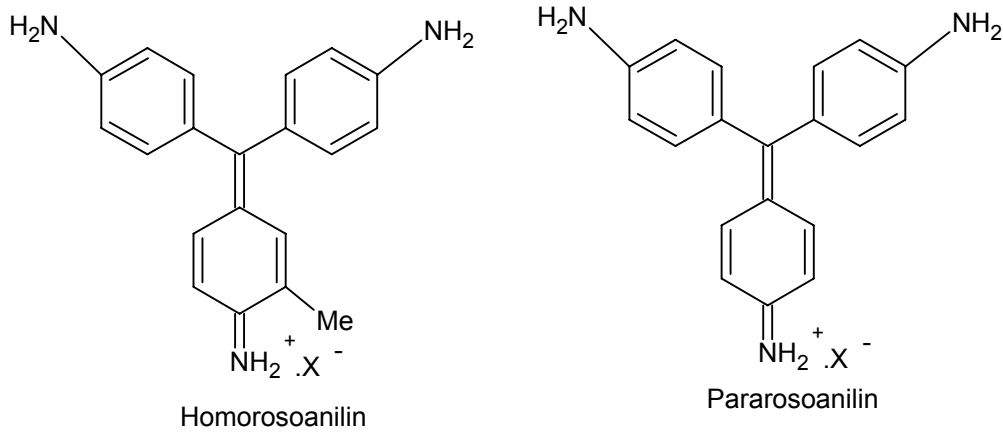
19. yüzyıl ortalarına kadar renklendirme amacı ile bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen doğal boyarmaddeler kullanılmaktaydı. Doğal kaynaklardan boyarmadde elde etmek için fazla miktarda bitkisel ve hayvansal kaynak kullanılmasına karşın, az miktarda boyarmadde elde ediliyordu. Doğal boyarmaddelerin boyanacak malzemelere substantivitesi yok denecek kadar az olduğundan lifi boyama yeteneği kazandırmak ve haslıkları geliştirmek için mordan ismi verilen metal tuzları kullanılmaktaydı. Bu metal tuzlarına bazı bakır, alüminyum, demir bileşikleri örnek olarak verilebilir.

1849 yılında Peter Woulfe tarafından pikrik asit, ipek boyamacılığında yeşilimsi sarı renk için kullanıldı, fakat özellikle ışık hasılığının düşük olmasından dolayı ilerleme sağlayamadı. 19. yüzyıl ortalarına gelindiğinde doğal boyaların piyasaya hakim olduğu durumda dramatik bir değişim yaşandı. 1856 yılında İngiltere’de Royal kolejde Alman Profesör Hofmann gözetiminde çalışan W.H.Perkin menekşe renkli boyarmaddeyi sentezledi. Elde ettiği bu boyarmadde ile ipek lifinde yüksek haslıklara sahip parlak renkler elde etti. Perkin buluşunun patentini 1857 yılında aldı ve elde ettiği boyarmaddeye Mauveine ticari ismini vererek Greenford Green de üretime başladı (Şekil 2.1). Bu yönüyle 1856 yılı sentetik boyarmadde endüstrisinin başlangıcı kabul edilmektedir [6].



Şekil 2.1. İlk sentezlenen boyarmadde (Mauveine 1 ve 2 yapıları karışımı)

1858 yılında Alman kimyacı Johann Peter Griess boyarmadde özelliklerine sahip sarı renkli bir bileşik elde etti. Bu boyarmaddenin kendisinden çok daha önemlisi azo kromofor grubun temel işlemi olan diazolandırmayı keşfetti. Aromatik aminleri nitroz asiti ile etkileştirerek kararsız yapıda diazonyum tuzu elde etti. 1859 yılında Fransa'da Verguin tarafından, menekşe renkli olan ve Magenta/Fuchsine isimiyle bilinen boyarmadde keşfedildi (Şekil 2.2). Fransa'da patent almak zor olduğu için İsviçre'ye giderek patent aldı. 1863 yılında Hoechst, Fuchsine boyasını üretmeye başladı. Bu boyarmadde Perkinin Mauvenie boyasından daha popüler oldu.

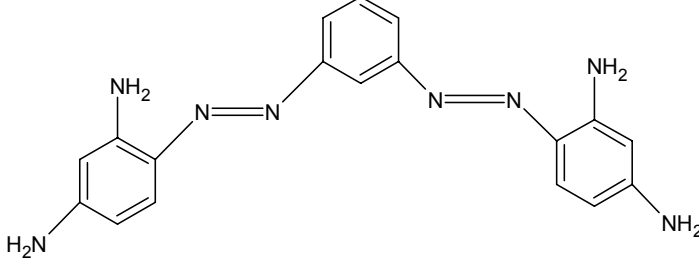


Şekil 2.2. Fuchsine (Homorosoanilin ve Pararosoanilin karışımı boyarmadde)

1862 yılında, o zamanın en iyi boyarmadde kimyacıları olan Hofmann anilin mavisini keşfetti. 1863 yılında Martius tarafından Bismark kahverengisi (Şekil 2.3) elde edildi. Boyarmaddenin tam yapısı kısa süre sonra kenetlenme reaksiyonları ile yaptığı açıklamalar ile anlaşılabilir. Azo boyalarda özellikle kenetlenme bileşiklerinin değiştirilmesi ile değişik renkler elde edilmeye başlandı. Günümüzde de azo boyalar en önemli boyarmadde sınıfını oluşturmaktadır [7].

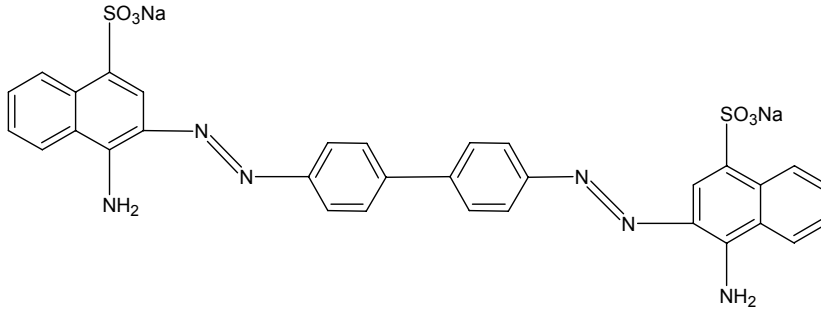
1863 yılında Alman kimyacılar Graebe ve Liebermann alizarini (1,2-dihidroksi-antrakinon) sentetik olarak üretmeyi başardılar. Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda organik bileşiklerin yapıları hakkında fazla bir bilgi bulunmuyordu. 1865 yılına gelindiğinde August von Kekule valens teorisini ileri sürdü ve daha sonra benzenin aromatik yapıda olduğunu açıkladı. 1878 yılında Baeyer sentetik indigoyu

elde etti, fakat endüstriyel olarak üretimi 1897 yılını buldu. 1873 yılında Fransa'da Croissant ve Bretonnarie tarafından kahverengi kükürt boyası keşfedildi [6].



Şekil 2.3. Bismark kahverengisi

1884 yılında Böttiger tarafından pamuk lifi için ilk direk boya olan Kongo kırmızısı (Şekil 2.4) sentezlendi. Mordanlama uzun yıllardır yapılmasına rağmen 1885 yılında ilk metal kompleks azo boyaları, Meldola ve Nietzki tarafından elde edildi. 1889 yılında rejenere selüloz lifi olan rayon tanıtıldı ve 1891 yılında charadonnet yöntemi ile üretime başladı. 1895 yılında Cross ve Bevan viskoz yöntemini keşfetti. Günümüzde de rejenere selüloz lifi üretiminde en yaygın üretim metodu olarak uygulanmaktadır [8].

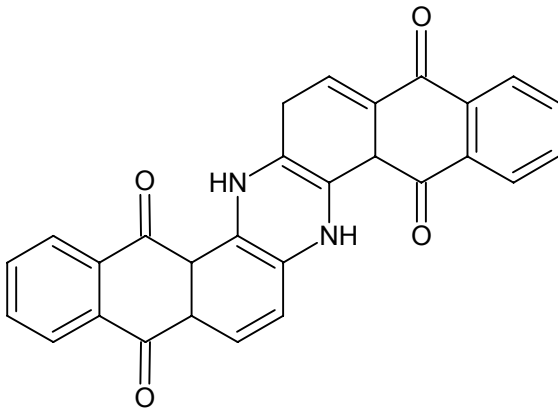


Şekil 2.4. Kongo kırmızı boyarmadde

1884 yılında İngiltere'de The Society of Dyers and Colourists (SDC) kuruldu. Günümüzde bu kurum boyarmadde konusunda çalışmalar, uzman kişiler, referans kaynaklar açısından uluslararası bir merkez konumundadır.

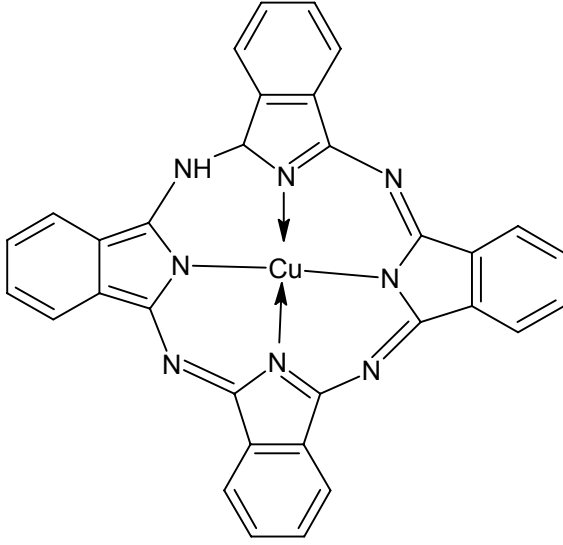
1898 yılında Direk Siyah E (C.I. Direct Black 38) piyasaya çıktı ve pamuk boyamasında önemli uygulama alanı buldu. Araştırmalar başlıca Almanya, Fransa ve İngiltere deki firmalar tarafından yürütülüyordu. 1870'li yıllarda Almanya global boya pazarının % 50'sine, 1900'lü yıllarda ise % 85 gibi bir paya sahipti. Bunun sebepleri olarak Almanya'da eğitimin diğer Avrupa ülkelerine göre daha iyi olması, patent yasalarının daha iyi işletilmesi ve sistematik araştırmaların diğer ülkelere göre daha üst düzeyde gerçekleştirilmesi gösterilebilir [6].

1901 yılında Rene Bohn ilk antrakinon küp boyası olan Indanthren Blau RS (C.I. Vat Blue 4) patentini aldı. Bu boyarmadde (Şekil 2.5) günümüzde de kullanılan ve çok iyi yıkama ve ışık haslığına sahip olan önemli bir boyarmadde dir.



Şekil 2.5. Indanthren Blau RS [12]

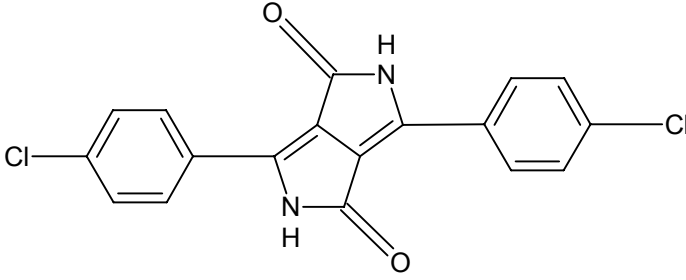
1912 yılında Naftol boyaları piyasaya çıkmasına rağmen uygulamadaki zorluklar nedeni ile bir ilerleme sağlayamadı. 1915 yılında Society of Chemical Industry (Basle/ İsviçre) Neolan markasıyla ipek ve yün boyanmasında tercih edilen krom kompleks azo boyaları tanıttı. 1922 yılında American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) kuruldu. Günümüzde de SDC den sonra ikinci merkez konumunu sürdürmektedir. 1924 yılında suda çözünebilir küp boyaları indigosol geliştirildi. 1928 yılında ftalosiyaninler (Şekil 2.6) keşfedildi. Bu bileşikler mavi ve yeşil renklere önem kazanmıştır [9].



Şekil 2.6. Bakır kompleks ftalosiyanın

1939'da DuPont naylon lifini, 1941 yılında ICI polyesteri ve ardından 1950'de DuPont akrilik elyafı piyasaya sürdü. Bu döneme kadar olan boyarmadde araştırmaları genellikle pamuk ve yün için yapılıyordu. Yeni geliştirilen sentetik elyaflar için boyarmadde araştırmaları yapılmaya başlandı. Polyester lifleri için dispers boyalar geliştirildi, poliamit lifleri yapı olarak yün liflerine benzediğinden asit boyaları öne çıktı. Akrilik lifleri için ise bazik boyarmaddeler kullanıldı [10].

1956 yılında ICI da çalışan Ratee ve Stephen reaktif boyarmaddeleri keşfettiler. Petrol fiyatının 1973–1978 yıllarında aşırı artmasıyla gerçekleşen petrol krizlerinde OPEC ülkelerinin ekonomileri fazla verirken petrol tüketen ülkeler ciddi açıklar vermiştir. Boyarmadde endüstrisi de petrole bağımlı olduğundan bu gelişmelerden doğrudan etkilenmiştir. Bu yıllarda daha ucuz hammadde ve sentez yöntemleri üzerine araştırmalar yapılmıştır. 1974 yılında ftalosiyaninlere benzeyen yeni bir kromofor grup olan Diketopiyrolopiyrol (Şekil 2.7) ortaya çıktı ki parlak kırmızı renkte yüksek performansa sahiptir [5].



Şekil 2.7. Diketopyrrolopiyrol kromofor grup

1980 yılında reaktif boyaların boyama etkinliğini artırmak için çift reaktif gruplu boyalar piyasaya çıktı. 19. yüzyıl sonunda kurulan Avrupa ülkelerindeki kimya şirketleri 20. yüzyıl sonlarına doğru gelirken boyarmadde üretimlerini üretim hatlarından çıkarıp ayrı bir firmada birleştirdiler (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Batı Avrupalı büyük boyarmadde üretim firmaları

Ülke	İlk Kurulan Şirket		Şimdiki Şirket
Almanya	Bayer Hoechst BASE		Dystar
İngiltere	ICI	(Tekstil Boyaları) Zeneca	Avecia
İsviçre	Sandoz (+ Hoechst Specialty Chemicals) Ciba-Geigy		Clariant Ciba Specialty Chemicals

Dystar firması, Hoechst ve Bayer firmalarının tekstil boyaları için kurdukları firmadır. Daha sonra ICI ve BASF tekstil boyaları bölümlerini ayırarak Dystar firmasına devretmişlerdir. Dünyadaki boyarmadde üretimi 20. yüzyıl sonlarına doğru Avrupa kıtasından maliyetlerin düşük olduğu uzak doğu ülkelerine kaydı. Bu ülkeler arasında

Çin, Hindistan ve Kore özellikle hem boya, hem de boya ara maddeleri üretimi için potansiyele sahip ülkeler olarak verilebilir [11].

Başlangıçta tekstil, kâğıt, plastik gibi geleneksel ürünler için yapılan boyarmadde üretimi günümüzde elektronik, tıp, güneş enerji dönüştürücüleri gibi yüksek teknoloji ürünlerine kadar uzanmaktadır. Avrupa kökenli büyük kimya firmaları boyarmadde üretimini geçiş aşaması olarak kullanmışlar; daha sonra katma değeri yüksek değişik ürünlerin üretimlerine yönelmişlerdir. Ülkemizde boyarmadde üretimi yapan az sayıda firma olup, ihtiyaç duyulan boyarmaddenin çoğunluğu ithal yolu ile karşılanmaktadır.

3. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Boyarmadde üreticileri için kimyasal yapılarına göre sınıflandırma tercih edilirken, boyarmadde kullanıcıları açısından uygulama yöntemlerine göre sınıflandırma tercih edilir. Boyarmaddeler ilk olarak renk indeksi (Colour Index) denilen yayında sınıflandırılmıştır [12]. Bu kaynak 1925 yılında İngiltere'deki SDC ve Amerika'daki AATCC tarafından birlikte yayınlanan, daha sonraki yıllarda güncellemeler yapılarak genişletilen uluslararası referans olarak kabul edilmektedir. Renk indeksinde boyarmaddelerin yapısı, haslık özellikleri, üreticisi ve uygulamaları ile ilgili bilgiler verilmektedir. Örnek olarak Reaktif Siyah 5 boyarmadde için aşağıdaki bilgiler bulunabilmektedir. Kimyasal yapı ise Şekil 3.1'deki gibidir.

Molekül Formülü: $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

Kimyasal adı: 2,7-naftalindisülfonik asit-4-amino-5-hidroksi-3,6-bis((4-((2-(sülfoksi)etil)sülfonil)fenil)azo)-tetrasodyum tuzu

Ticari ismi: Reaktif Siyah 5

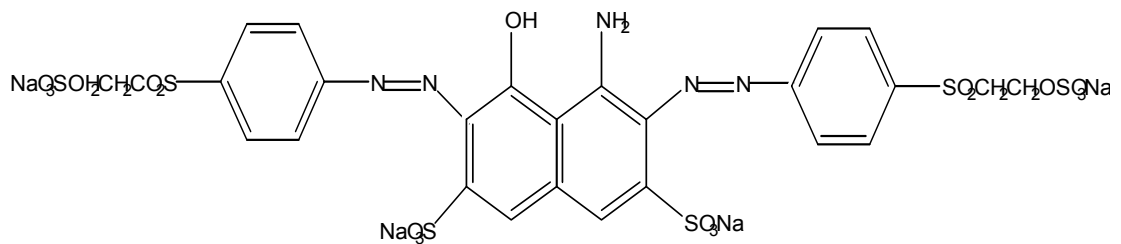
C.I. İsmi: C.I. Reactive Black 5

C.I. No: 20505

Uygulama Sınıfı: Reaktif

Kimyasal Sınıfı: Diazo

CAS No: 17095-24-8



Şekil 3.1. Reaktif Siyah 5

Renk indeksinde boyarmaddeler başlıca kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmıştır. Bununla birlikte farklı gruplamalar da mevcuttur (Çizelge3.1-3.2).

Çizelge 3.1. Renk indeksinde tekstil boyarmaddelerinin dağılımı

Boyarmadde Türü	Sayı	%
Asit	2217	24
Direkt	1554	17
Dispers	1331	14.5
Reaktif	948	10.4
Solvent	914	9.9
Pigment	871	9.6
Bazik	663	7.3
Küp	435	4.8
Kükürt	227	2.5
Toplam	9160	100

Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi sentezlenen boyarmadde sayısı bakımından reaktif boyarmaddeler 4. sırada yer almaktadır.

Çizelge 3.2. Reaktif boyarmaddelerin renklerine göre dağılımı

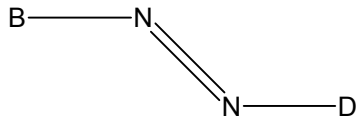
Renk	Sayı	%
Kırmızı	270	28.5
Mavi	266	28
Turuncu	133	14
Sarı	103	11
Siyah	49	5.1
Yeşil	32	3.4
Menekşe	47	5
Kahverengi	48	5
Toplam	948	100

3.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması en uygun sınıflandırma şekli olup birçok avantaj sağlar. Boyarmaddenin bağlı olduğu grup hemen belirlenerek karakteristik özelliği anlaşılabilir.

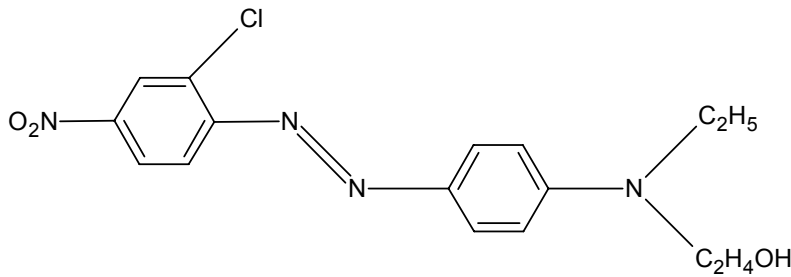
3.1.1. Azo boyaları

En önemli kromofor, yani renk veren grubu azo boyaları oluşturmaktadır. Geniş renk gamları, ucuz elde edilmesi ve güçlü renk verme kabiliyetlerine ($\epsilon=30\ 000$) sahiptirler. Tüm boyarmaddelerin yaklaşık yarısı azo grubu içindedir. B ve D aromatik halkaları temsil etmek üzere azo boyarmaddesinin en basit gösterimi Şekil 3.2' deki gibidir.



Şekil 3.2. Azo kromofor grup

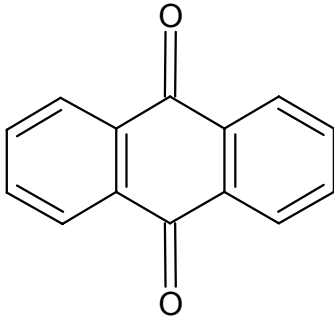
B grubu elektron kabul eden tarafı, D grubu ise elektron veren tarafı göstermektedir. Boyarmadde yapısında bir azo grup varsa monoazo boyası (Şekil 3.3), iki azo grup varsa disazo boyası, üç azo grup varsa triazo boyası olarak isimlendirilmektedir. Ticari olarak üretilen azo boyarmaddelerinin büyük çoğunluğu mono azo boyarmaddeleridir [11].



Şekil 3.3. Mono azo boyarmaddesi (Dispers Kırmızı 1)

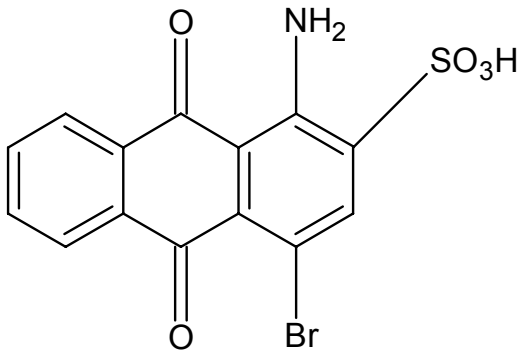
3.1.2. Antrakinon boyalar

Azo boyalardan sonra en önemli ikinci kromofor grubu temsil etmektedir. Renk verme kabiliyeti azo boyarmaddelerin yaklaşık yarısı ($\epsilon=15\ 000$) kadardır. Ticari öneme sahip olan boyalar, renksiz olan 9,10 antrakinon (Şekil 3.4) türevleridir. Elde edilmesi azo boyalara göre daha pahalıdır. Yüksek yıkama ve ışık haslıklarına sahiptirler. Mavi ve kırmızı renklere önemli olup maliyeti yüksek olduğundan tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde açık tonlarda tercih edilir.



Şekil 3.4. Antrakinon kromofor grup

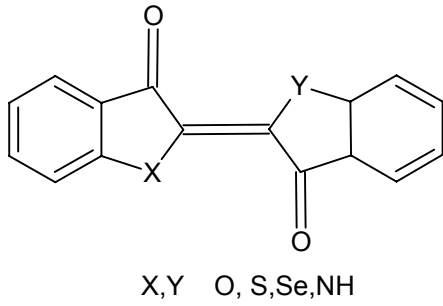
Ticari öneme sahip antrakinon boyası üretmek için antrakinon yapıya NH_2 ve OH gibi güçlü elektron veren gruplar eklenir. Örneğin bromamin asit (Şekil 3.5) kırmızı renkli olup bundan elde edilen reaktif boyarmadde mavi renklidir.



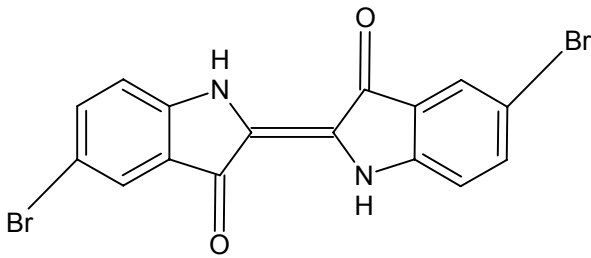
Şekil 3.5. Bromamin asit

3.1.3. İndigoid boyalar

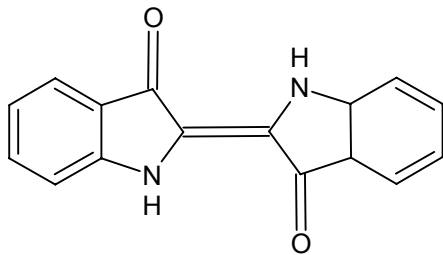
Bütün indigoid boyaları Şekil 3.6'daki temel yapıyı içerirler. İndigoid boyarmaddeler bilinen en eski boyarmadde olarak kabul edilmektedir. Yaklaşık olarak 5000 yıldır yün, pamuk ve doğal bir selülozik lif olan linen boyamasında kullanılmaktadır. Örneğin 6,6' dibromo indigo, Tyran Purple (Şekil 3.7) ismiyle bilinen ünlü bir boyarmadde. Bu boyarmaddeyi eski zamanlarda sadece üst sınıftaki insanlar kullanmaktaydı. Günümüzde indigoid boyarmaddelerin en önemli üyesi indigodur (Şekil 3.8). Özellikle denim kumaş boyamasında önem kazanmıştır.



Şekil 3.6. İndigoid kromofor grup



Şekil 3.7. Tyran purple

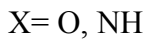
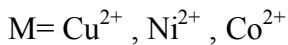
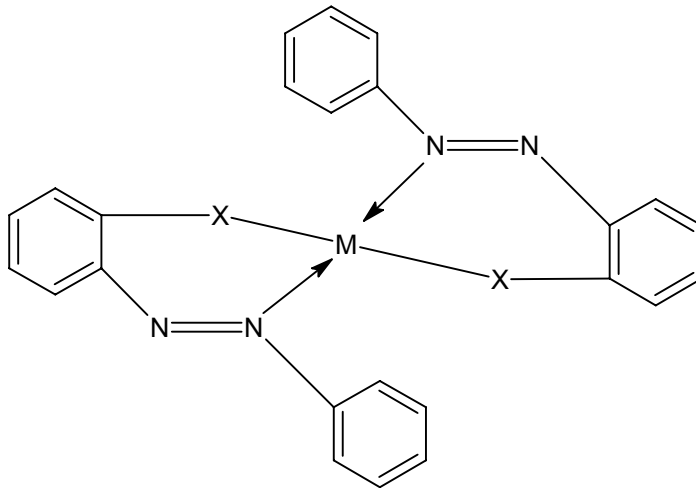


Şekil 3.8. İndigo boyarmaddesi

İndigo boyarmaddeleri suda çözünmezler. Boyama yapmak için bazik ortamda indirgenerek suda çözünür hale getirilirler. Bu aşamada boyarmadde life karşı substantivite de kazanmaktadır. Boyama işlemi tamamlandıktan sonra indirgenmiş olan boyarmadde molekülü, hava oksijeni veya bir yükseltgeyici madde ile yükseltgenerek tekrar suda çözünmez hale getirilir. Bu şekilde yüksek yıkama haslıkları elde edilmektedir.

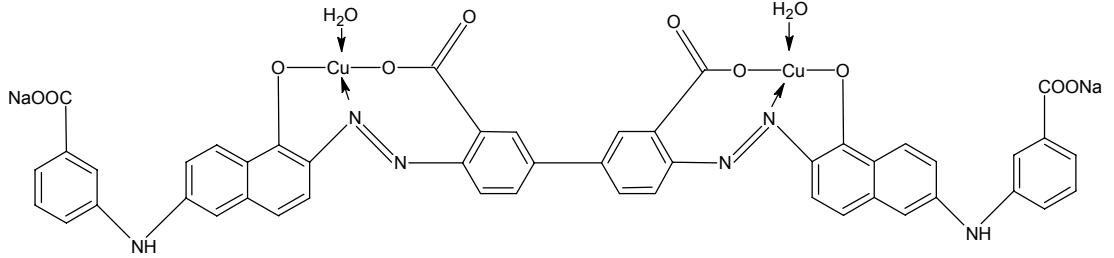
3.1.4. Metal kompleks boyalar

Metal kompleks boyarmaddeleri tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde, derin renk sağlaması ve haslık özelliklerinin yüksek olmasından dolayı çok geniş uygulama alanı bulmuştur (Şekil 3.9). Sadece renk tonları metal kompleksinden dolayı biraz matlaşmakta, yani renk parlaklığı azalmaktadır. Başlıca yün ve poliamit olmak üzere selülozik lifler, ipek, deri, kağıt, polipropilen gibi bir çok malzeme metal kompleks boyarmaddeler ile boyanabilir ve baskı işlemi yapılabilir. Kullanılan en önemli metal iyonları; krom, kobalt, bakır, demir ve nikel dir. Nikel kompleksleri organik pigmentlerde ticari öneme sahiptir.



Şekil 3.9. Metal kompleks kromofor grup

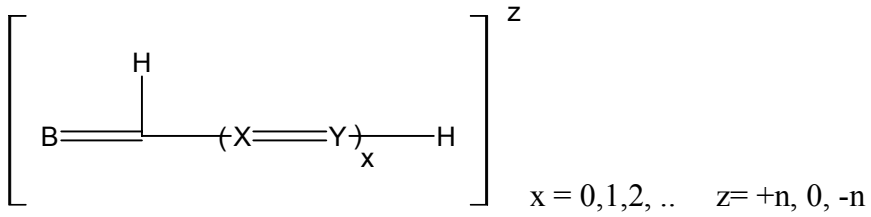
Metal kompleks boyarmaddelere örnek olarak bakır atomu ile kompleks yapmış direk mavi 93 boyarmaddeyi (Şekil 3.10) örnek olarak verebiliriz.



Şekil 3.10. Direk Mavi 93 boyarmadde

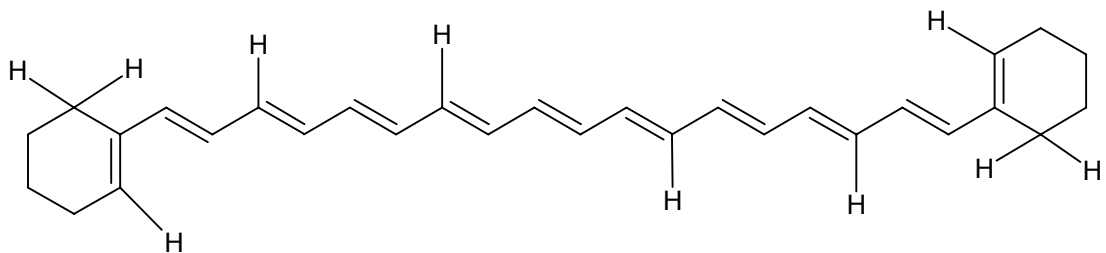
3.1.5. Polimetin boyalar

Polimetin boyaları Şekil 3.11'deki genel yapısı ile gösterilir. Bu boyalar ($z = +n$) kationik, ($z = 0$) nötr veya ($z = -n$) anyonik olabilir.



Şekil 3.11. Polimetin boyasının genel yapısı

En önemli polimetin boyası olarak karotenler verilebilir. Oldukça uzun konjuge zincir içerirler. Örneğin β -karoten (Şekil 3.12) zinciri 22 tane metin grubuna sahiptir ve 450–478 nm dalga boyunda absorplama yapar.

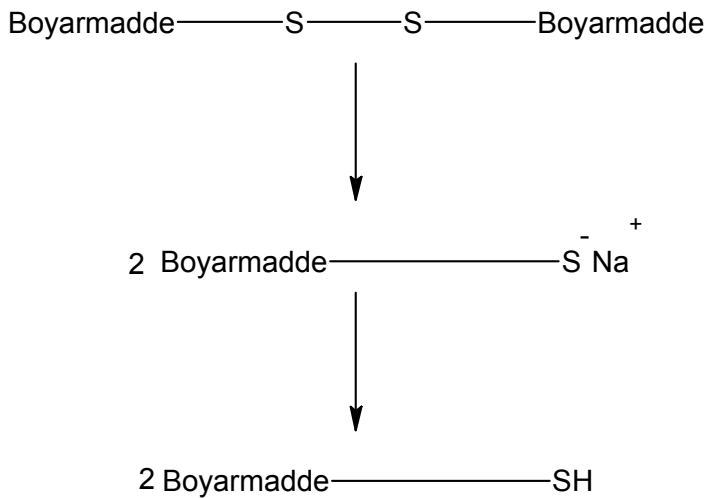


Şekil 3.12. β -Karoten

3.1.6. Kükürt boyaları

Kükürt boyarmaddeleri; üretimi, uygulaması ve kimyasal yapısı bakımından özel bir boyarmadde sınıfıdır. Aromatik ve heterosiklik yapıların, kükürt ve kükürt açığa çıkaran maddeler ile ısıtılması ile elde edilirler. Boyarmadde maliyetleri düşük olup özellikle siyah, lacivert, yeşil ve kahverengi gibi koyu renklerde tercih edilirler. Kükürt boyarmaddelerinin yapısı tam olarak bilinmemesine karşın heterosiklik halkalarında farklı oranlarda sülfür (-S-), disülfür (-S-S-) ve polisülfür (-S_n-) bağlarının olduğu bilinmektedir.

Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmezler. Boyarmaddenin selülozik liflere uygulanması için bazik ortamda indirgenerek suda çözünür hale getirilmesi gerekir. Boyama işlemi tamamlandıktan sonra tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilir (Şekil 3.13). İkinci bir grup olan suda çözünebilen sülfür boyarmaddeleri ise Leuco sülfür boyarmaddeleri olarak isimlendirilmektedir. Bu tür boyarmaddeler üretim aşamasının sonunda suda çözünür hale getirilerek yoğunlaştırılmış boya çözeltisi halinde satılır. Kükürt boyarmaddelerin en önemli dezavantajı atık boya banyosunda bulunan kükürt içeriğinden dolayı çevre açısından zararlı olmalarıdır. Bu yüzden kullanımı gün geçtikçe azalmaktadır [5].

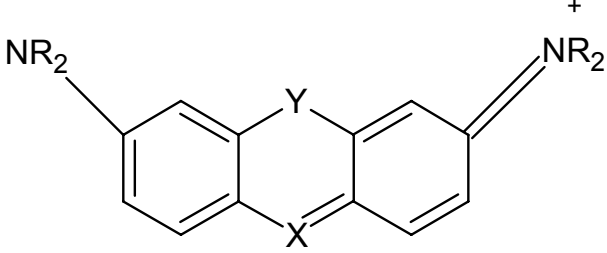


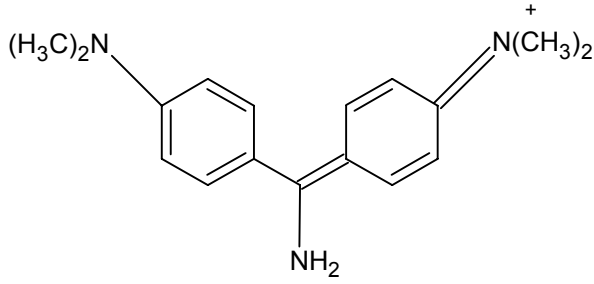
Şekil 3.13. Kükürt boyarmaddeleri ile boyama mekanizması

3.1.7. Aril karbonyum boyalar

Aril karbonyum boyarmaddeleri, tarihi olarak tekstil lifleri için ilk elde edilen sentetik boyarmaddelerdir. Muavenie (Şekil 2.1) bu boyarmadde sınıfına dahildir. Aril karbonyum kromofor grubun önemi azalmakla birlikte özellikle bazik boyarmaddeler sınıfında kullanılmaktadır. En iyi bilinen aril karbonyum boyarmaddesi Auramin O (C.I. Bazik Sarı 2) Şekil 3.14'de görülmektedir. Bu boyarmaddenin farklı türevleri ise Çizelge 3.3'de verilmiştir [5].

Çizelge 3.3. Heterosiklik aril karbonyom boyarmadde türevleri

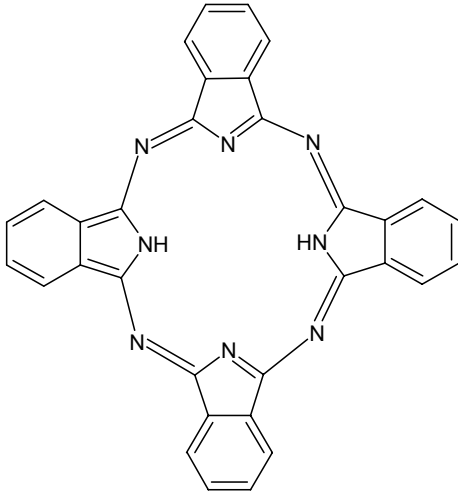
		
X	Y	Boyarmadde Türü
-C(Ar)=	-O-	Ksantren
-C(Ar)=	-S-	Tiyoksantren
-C(Ar)=	-NR-	Akridin
-N=	-O-	Oksazin
-N=	-S-	Tiyazin
-N=	-Nr-	Azin



Şekil 3.14. Auramin O (Bazık Sarı 4)

3.1.8. Ftalosiyenin boyalar

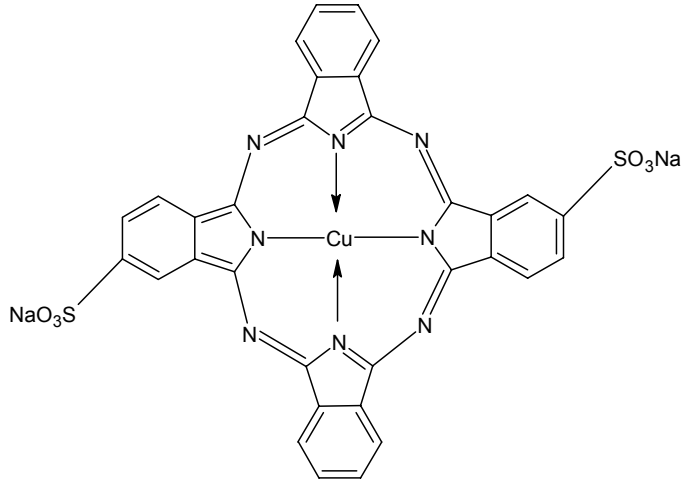
Ftalosiyenin kromofor grubu 20. yüzyılda keşfedilen en önemli kromofor grup olarak kabul edilmektedir. Hem boyarmaddelerde hem de pigmentlerde önemlidir. Temel ftalosiyenin yapısı Şekil 3.15’de görülmektedir.



Şekil 3.15. Ftalosiyenin kromofor grup

Metal ftalosiyeninler parlak ve keskin renk verme kabiliyetine sahiptirler ($\epsilon=100000$). Güçlü renk verme kabiliyetleri ftalosiyenin kromoforları ekonomik olarak cazip hale getirmektedir. Metal kompleks yapmamış ftalosiyeninler 664–699 nm’ ler arasında absorpsiyon yaparlar. Ticari olarak kullanılan ftalosiyeninler mavi ve yeşil renklerde önem kazanmıştır. Metal ftalosiyeninlerde maksimum absorpsiyon noktası kompleks oluşturduğu metal atomuna bağlı olarak değişmektedir. En çok kullanılan metal atomları bakır, demir, kobalt, nikel ve çinkodur (Şekil 3.16). Örneğin Bakır

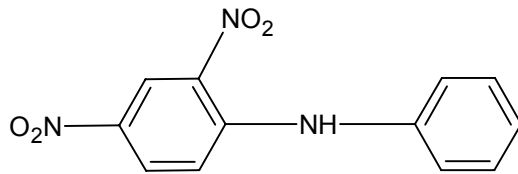
ftalosiyenin 784 nm'de absorplama yaparken, Vanadyum ftalosiyenin 817 nm de absorplama gerçekleştirir [11].



Şekil 3.16. Ftalosiyenin direk boyarmadde (Direk Mavi 86)

3.1.9. Nitro boyalar

Oldukça basit bir kromofor grup olan nitro boyaları ticari açıdan çok önemli bir sınıf değildir. Tipik olarak iki ya da daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan meydana gelir (Şekil 3.17). Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyarmaddesi pikrik asittir. Pikrik asit ipek lif boyamasında parlak sarı renk elde etmek için kullanılmıştır. Nitro boyarmaddeleri zayıf haslık özelliklerine sahiptirler [13].



Şekil 3.17. Dispers Sarı 1 boyarmadde

3.1.10. Diğer kromofor gruplar

Yukarıda sınıflandırılan boyarmadde sınıflarından başka kromofor gruplar da vardır. Düşük ticari öneme sahip oldukları için doğrudan bir grup olarak dikkate

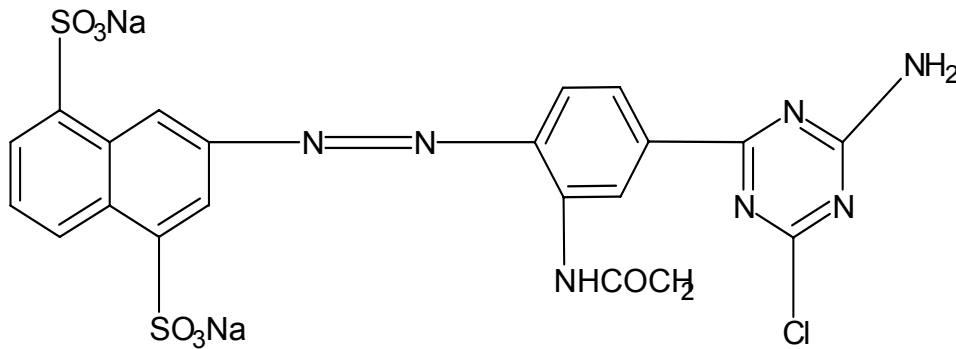
alınmamaktadır. Bu gruplara örnek olarak stilben, formazanlar, kumarinler ve naftolaktamlar verilebilir.

3.2. Uygulama Yöntemlerine Göre Sınıflandırılma

Boyarmaddelerin uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılması Çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Bu sınıflandırmada önemli olan boyarmaddenin uygulandığı lif çeşididir. Uygulama yöntemine göre sınıflandırmada yüksek üretim hacmine sahip boyarmaddeler kullanılmıştır. Bunların yanında ileri teknoloji alanında kullanılan boyarmaddeler gibi düşük üretim miktarına sahip olan boyarmaddeler de vardır.

3.2.1. Reaktif boyalar

Çalışma konumuz olan boyarmaddelerdir. Liflerdeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek kovalent bağ yaparlar. En fazla selülozik liflerde kullanılmakla birlikte az miktarda yün ve poliamit lifinde de kullanılır. Boyama haslıkları yüksektir. Direk boyarmaddelere göre basit molekül yapısına sahiptirler (Şekil 3.18). Reaktif boyarmaddelerde kullanılan kromofor gruplar ise önem sırasına göre azo, metal kompleks azo, antrakinin, trifendioksazin, ftalosiyanın ve formazan olarak verilebilir.



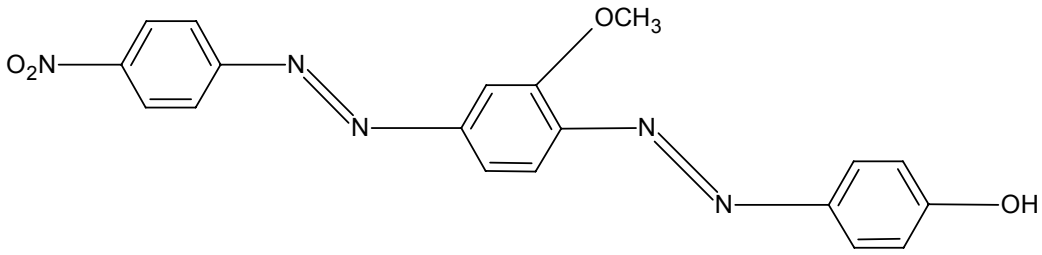
Şekil 3.18. Reaktif Sarı 3 boyarmadde

Çizelge 3.4. Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması

Boyarmadde	Uygulandığı lif	Uygulama metodu	Kromofor grup
Asit	Yün, ipek, kâğıt, deri, mürekkep	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Azo, antrakinon, metal kompleks
Bazik	Kâğıt, akrilik ve mürekkep	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, azo, azin, oksazin
Direk	Pamuk, kâğıt, rayon ve deri	Nötr ya da hafif bazik tuzlu banyo	Azo, stilben, ftalosiyenin
Dispers	Polyester, akrilik, asetat, plastik	Yüksek sıcaklıkta dispersiyon olarak	Azo, antrakinon, benzodifuran
Küp	Pamuk, rayon, yün	Bazik ortamda indirgenerek	Antrakinon ve indigoid
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, poliamit	Bazik ortamda tuz kullanarak	Azo, antrakinon, ftalosiyenin
Solvent	Plastik, petrol ürünleri, vernik	Madde içinde çözünerek	Azo, antrakinon, trifenilmetan
Kükürt	Pamuk ve rayon	Bazik ortamda indirgenerek	Ara madde yapıları
Optik beyazlatıcı	Sabun, deterjan, tüm liflerde	Çözeltiden ya da dispersiyondan	Stilben, kumarin, piyrazol
Gıda ve ilaç boyarmaddeleri	Gıda ve ilaçlarda		Azo, antrakinon, karoten

3.2.2. Dispers boyalar

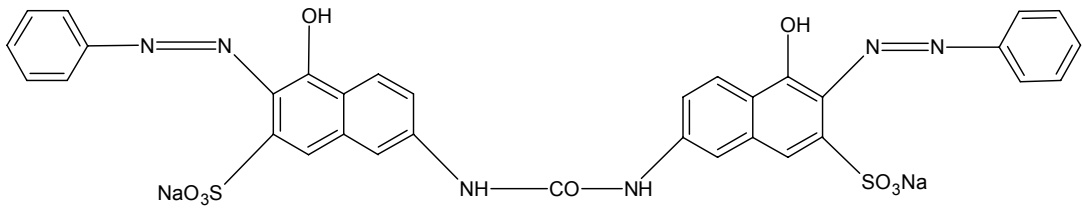
Sulu ortamda çözünmeyen ve noniyonik olan dispers boyarmaddeler hidrofob, yani suyu sevmeyen lifleri boyamak için kullanılır. Tekstil endüstrisinde en fazla polyester lifini boyamak için tercih edilmektedir. Boyarmadde üretildikten sonra iyi bir şekilde öğütülerek çok ince toz haline getirilir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Dispers Turuncu 29 boyarmadde

3.2.3. Direk boyalar

Sulu ortamda çözünebilen anyonik boyarmaddelerdir. Life olan ilgiyi artırmak için boya banyosunda yüksek miktarda tuz kullanılması gerekir. Boyarmadde molekülleri büyük olup haslıkları düşük seviyededir. Boyamadan sonra haslıkları artırmak için ek işlemler yapılabilir (Şekil 3.20).



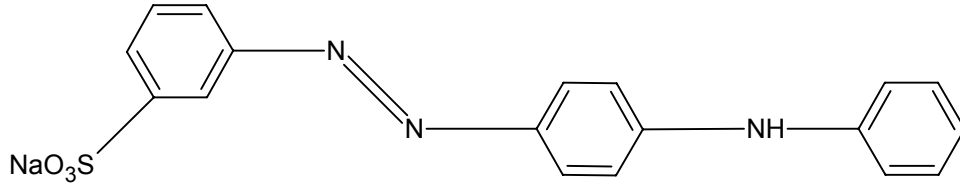
Şekil 3.20. Direk Turuncu 26 boyarmadde

3.2.4. Küp boyalar

Küp boyarmaddeler suda çözünmeyen boyarmaddeler olup başlıca selülozik elyaf boyamasında kullanılır. Boyama yapmak için bazik ortamda indirgeme yapmak

3.2.6. Asit boyalar

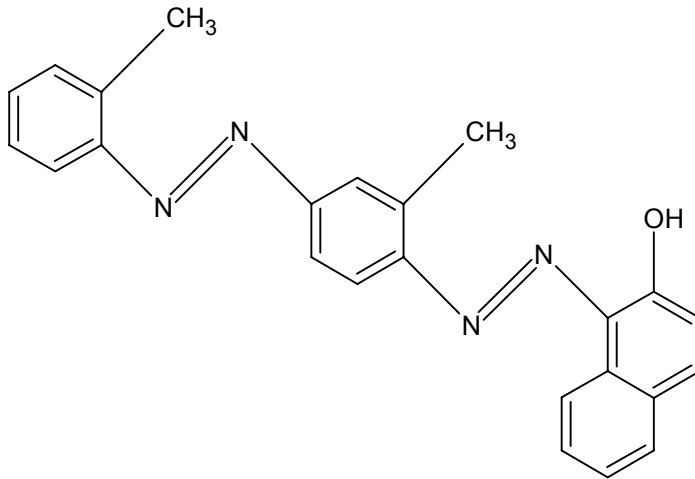
Sulu ortamda çözünebilir boyarmaddeler olup başlıca yün, ipek, poliamit ve modifiye akrilik liflerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Boyama ortamı asidik olduğu için asit boyarmaddeleri ismi verilmiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. Asit Sarı 36 boyarmadde

3.2.7. Solvent boyalar

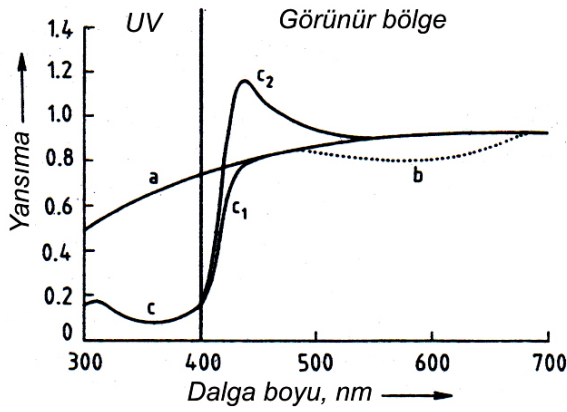
Sulu ortamlarda çözünmeyen yapısında polar sülfonik asit, karboksilik asit gibi gruplar içeren solvent boyarmaddeler çeşitli organik çözücülerde çözünürler. Plastikler, petrol ürünleri, yağlar ve kozmetik ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır (Şekil 3.24).



Şekil 3.24. Solvent Kırmızı 24 boyarmadde

3.2.8. Optik beyazlatıcılar

Tekstil ürünlerinin değişik renklere boyanmasının yanında diğer önemli bir tarafı da beyazlıktır. Tüketiciler beyaz bir ürün alırken daha beyaz olmasını tercih etmektedirler. Tekstil liflerinin doğal olarak beyazlıkları sınırlı düzeydedir. Beyazlığı artırmak için birinci yol kumaşa mavi nüans vermektir. Mavi nüans doğal sarılığı gidererek beyazlığı artırır. İkinci yol ise optik beyazlatıcı kullanarak beyazlık artırılır. Optik beyazlatıcıların temel görevi UV bölgede absorpladığı ışınları görünür bölgede yansıtmaıdır. Bu yolla gözümüze daha fazla ışık geldiği için kumaş daha fazla beyazmış gibi görünebilmektedir (Şekil 3.25)[11].



Şekil 3.25. Optik beyazlatıcı etkisi a)Ağartılmış, b)Mavi nüans verilmiş, c)Optik beyazlatıcı verilmiş kumaş

4. REAKTİF BOYARMADDELER

4.1. Reaktif Boyarmaddelerin Keşfi

Tekstil boyama teknolojisinde reaktif boyarmaddeler ayrı bir öneme sahiptir. Boyarmadde lif etkileşiminde üç farklı yol vardır.

- Fiziksel adsorpsiyon
- Mekanik bağlanma
- Kimyasal reaksiyon

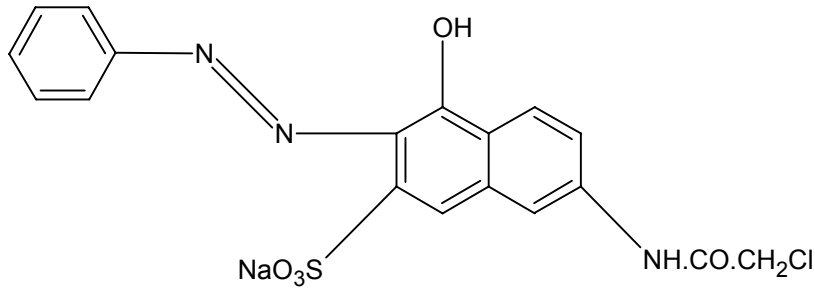
Direk boyarmaddelerle boyamada boyarmaddenin substantivitesi öne çıkmakta, boyarmadde molekülleri zayıf kuvvetler olan Van der Waals ve hidrojen köprüleri gibi etkiler sonucunda fiziksel adsorpsiyon ile bağlanmaktadır. Reaktif boyarmaddeyi öne çıkaran en önemli sebep reaktif boyarmaddelerin liflerdeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmalarıdır. Kuvvetli kovalent bağ sonucu yüksek boyama haslıkları elde edilmektedir. Çizelge 4.1'de çeşitli bağ kuvvetleri verilmiştir [14].

Çizelge 4.1. Çeşitli bağ kuvvetlerinin karşılaştırılması

Bağ tipi	Bağıl kuvvet
Van der Waals	1
Hidrojen	3
Tuz bağı	7
Kovalent	30

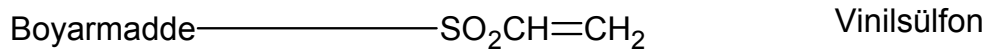
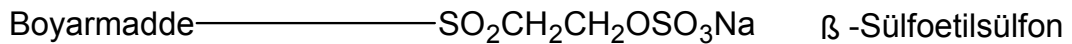
Yün lifi üzerinde bulunan amin, karboksil, merkaptto ve hidroksil gruplarından dolayı reaktif boyarmaddeleri için hedef lif olmuştur. Fakat reaktif boyarmaddeler esas başarısını pamuk lifi üzerinde gerçekleştirmiştir. Lif ile boyarmadde arasında gerçekleşen kovalent bağ, 1895 yılında ilk olarak Cross ve Bevan tarafından selülozun bazik ortamda boyanması ile elde edilmiştir [14].

1950 yılına kadar yapılan girişimlerde boyarmaddenin liflerle kovalent bağ yapması için, liflerin reaktif yapılmasına uğraşılmıştır. Bu çalışmalar sonunda lifler mukavemet, parlaklık ve tutum açısından zarar gördüğünden boyama konusunda bir ilerleme sağlanamamıştır. 1929 yılında IG firması ilk önemli reaktif sistem olan klorasetil grubunu içeren azo boyarmaddesini yün boyamacılığında kullanılmak üzere Supramin markasıyla piyasaya sürdü (Şekil 4.1)[14].



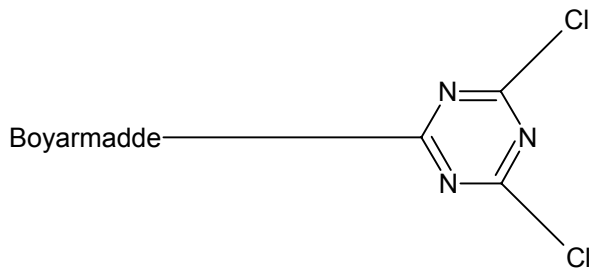
Şekil 4.1. Supramin Orange R boyarmadde

1930–1933 yıllarında CİBA araştırmacıları Haller ve Hackendorn siyanür klorürle açılmış selülozu birçok farklı şartlarda ve birçok farklı boyayla reaktifliğin farkına varmadan denemiş ve o yıllarda soda selülozu olarak bilinen patenti almıştı [15]. 1937 yılında IG firması suda çözünebilen antrakinon grup olan 4-bromo–1-aminoantrakinon–2-sülfonik asit (Bromamin asit) maddesini yün boyamacılığı için önerdi. 1944 yılında CİBA β-sülfoetilsülfonil grubu içeren boyarmaddenin patentini aldı [16]. 1948 yılında Hoechst β-sülfoetilsülfonil grubu içeren boyarmaddeyi yün boyamacılığında Remalan ticari markası ile piyasaya çıkardı (Şekil 4.2). 1957 yılında ise pamuk boyaması için Remazol markası ile pazarlanmaya başlandı.



Şekil 4.2. Vinilsülfon reaktif grup

1954 yılında Cross ve Bevan'ın ilk kovalent bağı elde etmesinden yaklaşık 60 yıl sonra, ICI firmasında çalışan araştırmacılar Rattee ve Stephen siyanür klorür yapısını ilk olarak boyarmadde molekülüne ekleyerek bazik ortamda (pH 11- 11.5) pamuk lifini boyamışlardır. ICI firması 1956 yılında triazin reaktif sistemli boyarmaddeye Procion ismini vererek pazarlamaya başladı. Böylece diklortriazin reaktif gruplu ilk reaktif boyarmaddeler ortaya çıkmış oldu (Şekil 4.3)[17,18].



Şekil 4.3. Diklortriazin reaktif grup

Bu aşamaya kadar selüloz lifi inert olarak kabul ediliyordu. ICI firmasının ilk olarak reaktif boyarmaddeleri piyasaya sürmesinden sonra diğer boyarmadde üreticileri olan Bayer, Casella, Geigy, CIBA, Sandoz, DuPont, BASF ve Hoechst farklı ticari isimler ve değişik reaktif gruplar ile üretimlere başladılar. Çizelge 4.2'de 1960 yılına kadar alınan farklı firmalara ait reaktif boyarmadde patent sayıları görülmektedir [14].

ICI firması selülozik lifler için reaktif boyarmaddeleri piyasaya sunduktan sonra dikkatini diğer lifler için kullanılabilecek reaktif boyarmaddelere yöneltti. 1960 yılında poliamit lifler için reaktif dispers boyarmaddeleri geliştirdi. Bu boyarmaddeler reaktif halojen atomu içeriyordu ve zayıf asidik ortamda uygulanıyordu.

1981 yılında Sumitomo firması reaktif boyarmaddelerin fiksaj miktarını artırmak için çift triazin (MCT/MCT) reaktif gruplu olan supra boyarmaddeleri piyasaya çıkardı. Daha sonraki yıllarda farklı çift reaktif grup (MCT/SES) içeren boyalar piyasaya çıkarıldı [19].

Çizelge 4.2. 1960 yılına kadar alınan reaktif boyarmadde patentleri

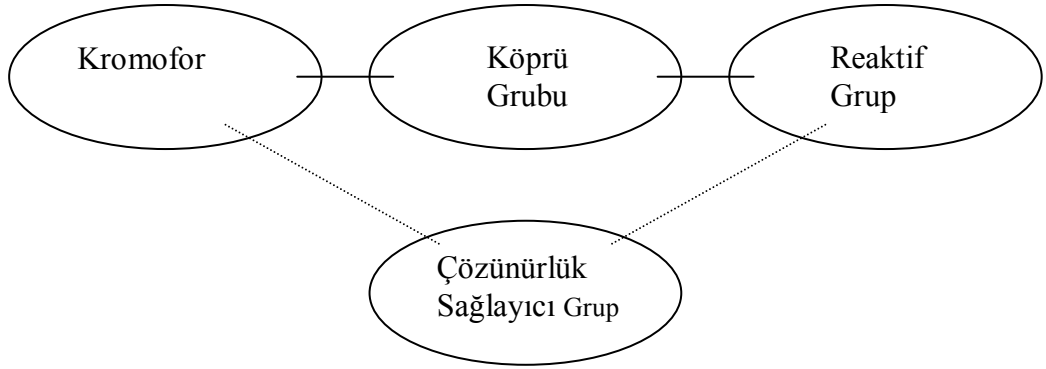
Firma ismi	Patent Sayısı
ICI	350
CİBA	320
BASF	190
Sandoz	190
Hoechst	110
Bayer	100
Geigy	65
Casella	35
General Aniline	30
Frankolor	25
DuPont	25
ACNA	10
American Cyanamid	10
Japon firmaları	55
Diğer	60

4.2. Reaktif Boyarmaddelerde Kimyasal Yapı

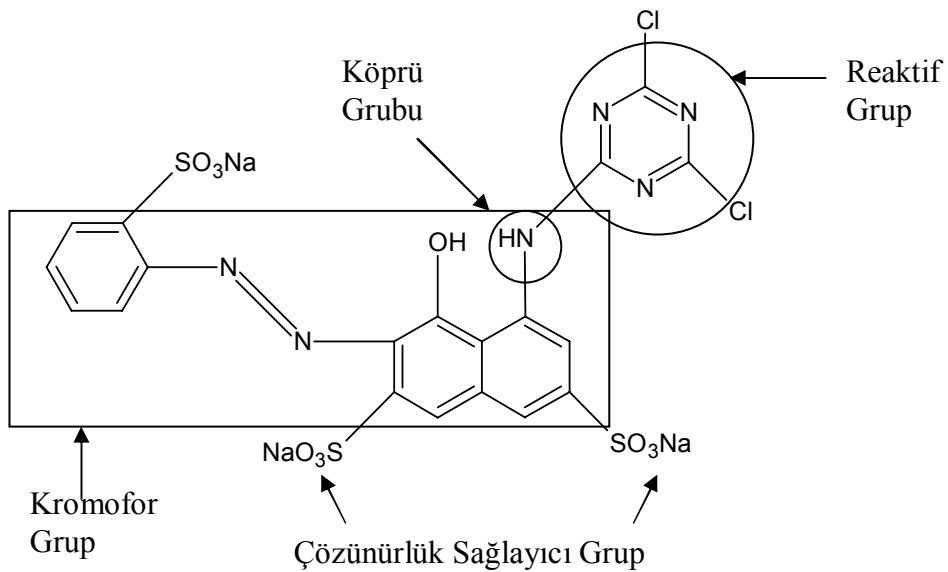
Reaktif boyarmaddeler diğer boyarmadde sınıflarına benzer bir yapı göstermekle birlikte fazladan lif ile reaksiyona giren reaktif grubu içerir. Önem sırasına göre gruplar şöyle verilebilir:

- Kromofor grup
- Reaktif grup
- Köprü grubu
- Çözünürlük sağlayıcı grup

Kromofor grup moleküle renk sağlayan gruptur. Başlıca azo, antrakinon ve diğer sınıflardan olabilir. Reaktif grup ise boyarmaddenin ikinci önemli yapısal parçasıdır. Lif ile reaksiyona girerek boyarmaddenin life bağlanmasını sağlar. Köprü grubu reaktif grupla kromofor grubu birbirine bağlar, çoğunlukla sentez açısından uygun olduğundan $-NH-$ grubu tercih edilir. Reaktif boyarmaddelerin sulu ortamda çözünür olması istenir. Sülfonik asitlerin sodyum tuzu reaktif boyarmaddelerde en çok kullanılan çözünürlük sağlayıcı gruplardır. Bu gruplar bazı durumlarda kromofor gruplar üzerinde bulunurken (triazin reaktif grupta), bazı durumlarda reaktif grup üzerinde yer alırlar (β -sülfoetilsülfonil reaktif grup).



Şekil 4.4. Reaktif boyarmaddenin genel şematik yapısı



Şekil 4.5. Reaktif Kırmızı 1 boyarmadde

Şekil 4.4’de reaktif boyarmaddelerin genel şematik yapısı, Şekil 4.5’de ise örnek bir reaktif boya yapısı görülmektedir [5].

4.3. Reaktif Boyarmaddelerdeki Reaktif Gruplar

4.3.1. Reaktif grubun önemi

1956 yılında reaktif boyarmaddelerin keşfedilmesi sentetik boyarmadde endüstrisinde önemli bir aşama olarak kabul edilmektedir. Reaktif boyarmaddeler kullanılarak direk boyarmaddelere göre daha küçük boyarmadde molekülleri ile daha yüksek haslıklar elde edilmeye başlandı. Bu tarihten sonra boyarmadde üreticileri yeni reaktif gruplar üzerine ciddi araştırma yapmaya başlamış, sadece ICI firması 200 farklı reaktif grubu denemiştir. Ciba firması triazin halkadaki klor atomu yerine flor atomunu koyarak yeni reaktif grupları piyasaya sunmuş; flor atomunun klor atomuna göre selüloz lifine daha iyi bağlandığını ileri sürmüştür. Fakat flor atomunun triazin halkaya eklenmesi kloro göre daha zordur. Sonraki yıllarda Ciba firması bu zorlukları azaltacak gelişmeleri başardığını öne sürerek florlu reaktif grupları üretmeye devam etmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan reaktif grupları reaktifliği fazla olandan az olana doğru sıralayacak olursak;

- Diklortriazin (DCT)
- Monoflortriazin (MFT)
- Diflorpirimidin (DFP)
- Diklorkinoksalin (DCC)
- Vinilsülfon(VS)
- Monoklortriazin (MCT)
- Triklorpirimidin (TCP)

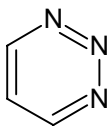
Şeklinde verilebilir.

Reaktif grubun önemi ve özellikleri ise şu şekilde açıklanabilir:

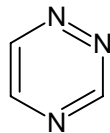
- Lif ile reaksiyona girdiğinden boyarmadde ile lif arasında bir köprü görevi görmektedir, bu köprü ne kadar sağlam olursa boyanın haslığı daha yüksek olacaktır,
- Boyarmadde üretimi sırasında reaktif grup kolay eklenebilir olmalıdır,
- Boyama esnasında az miktarda hidrolize uğramalı, life fiksaj oranı yüksek olmalıdır,
- Maliyetinin düşük olması tercih edilir,
- Hem boyarmadde, hem de boyanmış malzeme olarak depolama dayanıklılığı yüksek olmalıdır.

4.3.2. Triazin reaktif grup

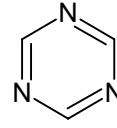
Reaktif boyarmaddelerdeki reaktif grubun yaklaşık yarısını oluşturan triazin yapısı üç karbon ve üç azot atomu içerir. Halkanın üç tane izomeri 1,2,3-triazin(X), 1,2,4-triazin(Y), 1,3,5-triazin(Z) Şekil 4.6'da görülmektedir. Reaktif boyalarda ticari olarak en fazla 1,3,5 triazin kullanılmaktadır. Bu bileşik diğer izomere göre daha iyi yer değiştirme reaksiyonları verir ve düşük maliyeti yönüyle önem kazanmıştır. Pratik olarak 1,3,5 triazin; s-triazin olarak isimlendirilmiştir. Siyanür klorür 2,4,6 trikloro-s-triazindir ve s-triazin türevleri içinde teknik olarak en önemli bileşiktir (Şekil 4.7). Diğer izomere de ait patentler olmasına rağmen ticari olarak önem kazanmamışlardır [20].



X

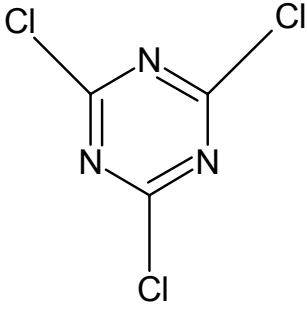


Y



Z

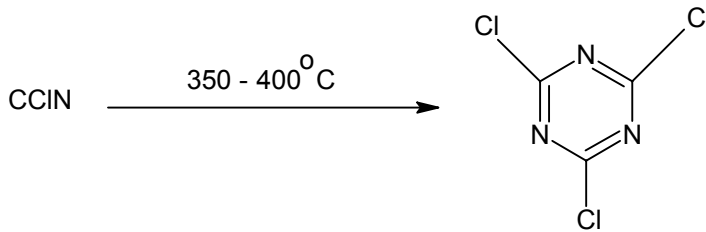
Şekil 4.6. Triazin halkası izomerleri



Şekil 4.7. 2,4,6-Trikloro-s-triazin

Siyanür klorürün yüksek reaktifliği ve düşük maliyeti klor atomundaki reaktiflikte yatmaktadır. Birinci klor atomu 0–5 °C, ikincisi 35–40 °C, üçüncüsü 80–85 °C da yer değiştirme reaksiyonu vermektedir. Bu özellik boyarmaddelerin tasarımında önemlidir. Siyanür klorürün kromofor grupla kondense olması geride kalan klor atomlarının reaktifliğini düşürür. Yine de klor atomları ilerideki reaksiyonlar için kullanılabilir [21].

Siyanür klorür 1827 yılında Serullas tarafından keşfedilmiştir. Erime noktası 146° C olan beyaz renkli katıdır. Günümüzde endüstriyel olarak siyanojen klorürün gaz fazında uygun bir katalizör yardımı ile 350–400 °C’da polimerleştirilmesi ile elde edilir (Şekil 4.8) Siyanür klorür bileşiği suda çok az oranda çözünür (Çizelge 4.3). Hızlı bir şekilde hidroliz olduğu için nemsiz serin ortamda saklanması tavsiye edilir. Kullanımı esnasında toksik olduğu için gerek deriye temas etmemesine gerekse solunum yolu ile alınmamasına dikkat etmek gerekmektedir [14].



Şekil 4.8. Siyanür klorür elde edilmesi

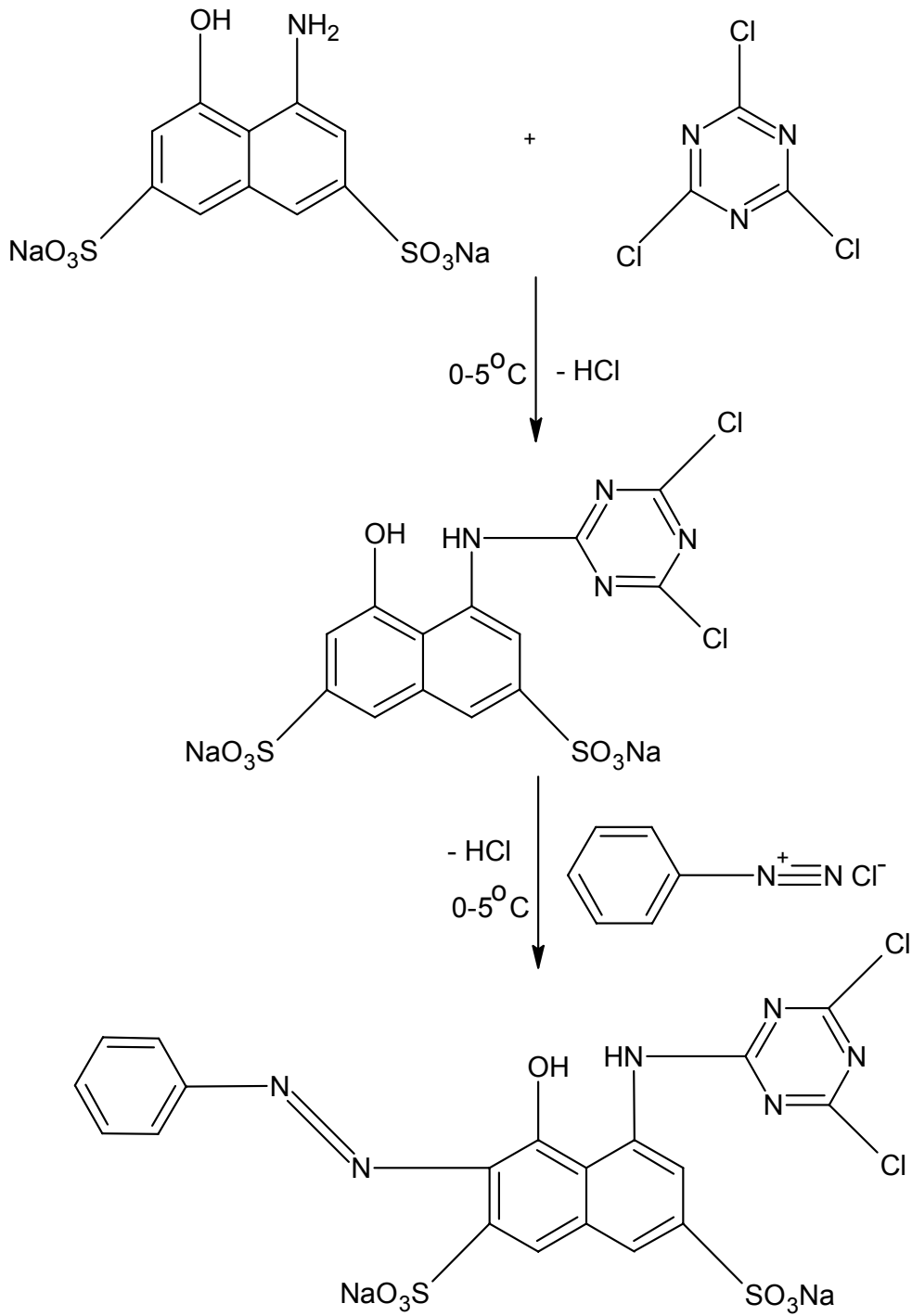
Çizelge 4.3. Siyanür klorürün sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık ° C	0	5	10	15	20	25
Çözünürlük (g/100 ml)	0.032	0.035	0.038	0.041	0.044	0.049

Siyanür klorür bileşiğinin sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğundan boyarmadde molekülüne kenetlenme reaksiyonlarında aseton içinde çözülerek reaksiyon ortamına verilmesi önerilmektedir. Azo grubu olan boyarmaddelere iki tip reaktif grup ekleme yöntemi vardır, birincisi kenetlenme bileşiğine ekleyip daha sonra diazonyum tuzu ile etkileşme, diğeri ise önce boyarmadde molekülünü elde edip sonra reaktif grubu eklemek şeklindedir [6].

Kenetlenmeden önce ekleme

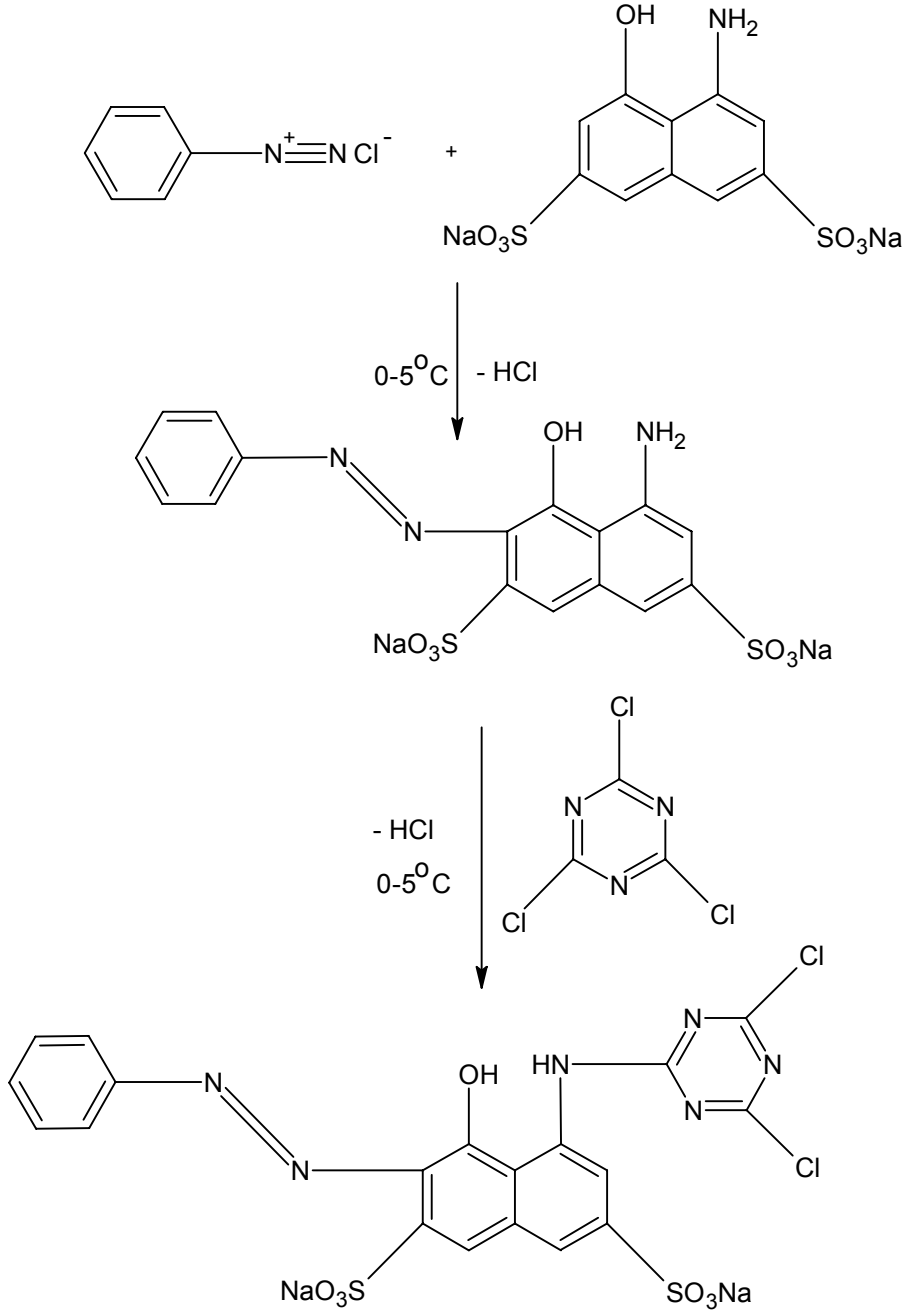
Bu yöntemde boyarmadde molekülü oluşturulmadan reaktif grup kenetleme bileşenine takılır. Daha sonra hazırlanan diazonyum tuzu ile etkileştirerek boyarmadde molekülü elde edilir. Triazin reaktif grubun eklenme reaksiyonunda birinci klor atomunun yer değiştirme sıcaklığı olan 0–5 °C'da çalışılır (Şekil 4.9). Reaksiyonun tamamlanması keskin pH düşüşü ile anlaşılmaktadır. Reaksiyon ortamına zayıf soda çözeltisi verilerek pH 5–6 arasında tutulmaya çalışılır [14].



Şekil 4.9. Reaktif grubun önce eklenmesi şeklinde reaksiyon

Boyarmadde molekülü oluşturulduktan sonra ekleme

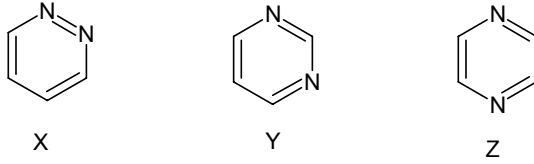
Diazonyum tuzu ile kenetleme bileşiği kenetlendikten sonra aynı reaksiyon ortamında reaktif grup konularak reaksiyon tamamlanır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Reaktif grubun sonradan eklenmesi şeklinde reaksiyon

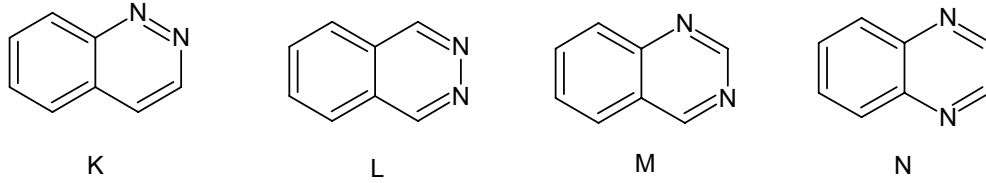
4.3.3. Diazin reaktif grup

Diazin halka sistemi dört karbon ve iki azot atomu içerir. İzomerleri Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



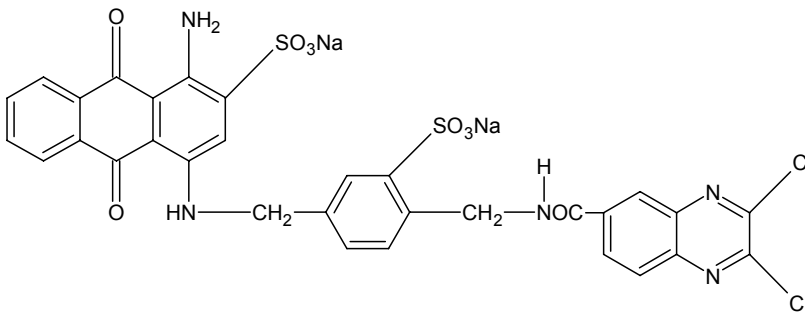
Şekil 4.11. Diazin izomerleri

1,2-diazin (X) Piridazin, 1,3-diazin (Y) Primidin, 1,4-diazin (Z) Pirazin olarak isimlendirilmektedir. Diazin yapılarının benzen halkaları ile verdikleri türevler Sinnolin(K), Ftalazin(L), Kinazolin(M), Kinoksalin(N) Şekil 4.12’de görülmektedir.



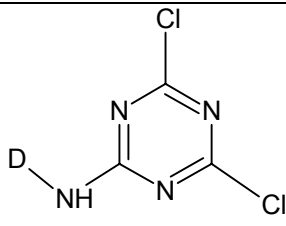
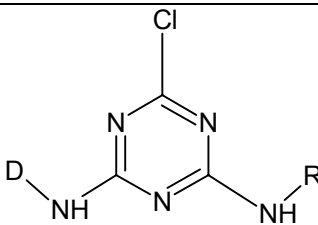
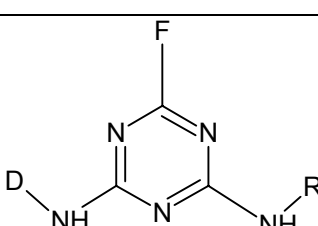
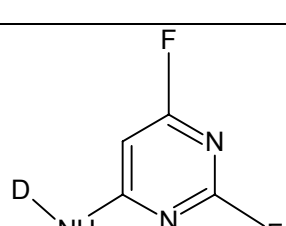
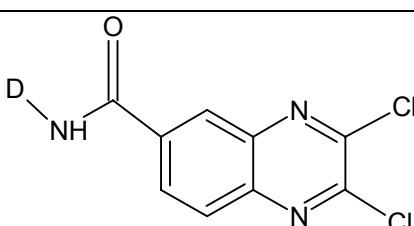
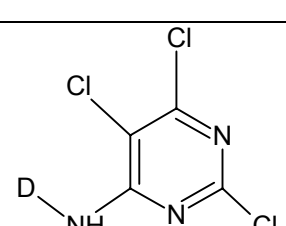
Şekil 4.12. Benzen türevli diazinler

Bu tür yapılar içinde ticari olarak sadece kinoksalin ve ftalazin yapıları önem kazanmıştır. Bayer firması tarafından üretilen reaktif boyarmaddelerde kinoksalin reaktif grup olarak kullanılmıştır (Şeki 4.13). Kinoksalin yapıdaki klor atomları 50–80 °C’da boyarmadde molekülündeki amin grupları ile yer değiştirme reaksiyonu vermektedir [22, 23].



Şekil 4.13. Levafix parlak Mavi EB (diklorkinoksalin reaktif grup)

Çizelge 4.4. Yaygın reaktif gruplu boyalara ait örnekler

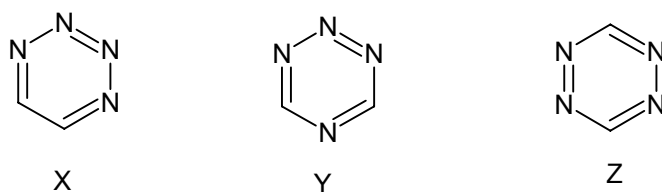
Reaktif grup	Yapı	Boyama sıcaklığı	Ticari isim
Diklorotriazin (DCT)		30–60 °C	Procion MX
Monoklorotriazin(MCT)		70–80 °C	Cibacron, Procion H
Monoflorotriazin(MFT)		40–60 °C	Cibacron F
Difloropirimidin (DFP)		40–60 °C	Drimaren R-K Levafix P-A, P-A
Diklorokinoksalin(DCC)		50–80 °C	Levafix E
Trikloropirimidin(TCP)		85–95 °C	Drimaren X, Z

D: Kromofor grup

Çizelge 4.4’de yaygın olarak kullanılan reaktif gruplar ile üretilen boyaların ticari isimleri verilmiştir [3]. Halkadaki halojen atomunun yer değiştirme kabiliyeti düştüğü zaman yer değiştirme reaksiyonu vermesi için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir. Böylece boyarmaddelerin reaktiflikleri ve boyama sıcaklıkları değişmektedir.

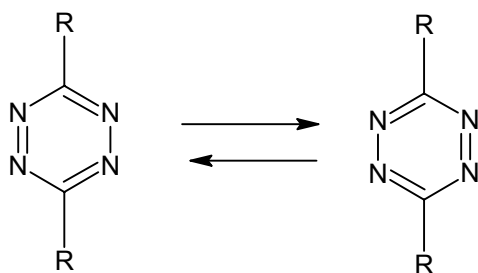
4.3.4. Tetrazin reaktif grup

Bu tez çalışmasında reaktif grup olarak denenecek olan tetrazin bileşiğinin kapalı formülü $C_2N_4H_2$ şeklinde olup üç izomere sahiptir (Şekil 4.14). Bunlar 1,2,3,4-tetrazin(X), 1,2,3,5-tetrazin(Y), 1,2,4,5-tetrazin(Z) olup bu izomerler içinde en çok kullanılan 1,2,4,5-tetrazin izomeri s-tetrazin olarak isimlendirilmiştir [24].



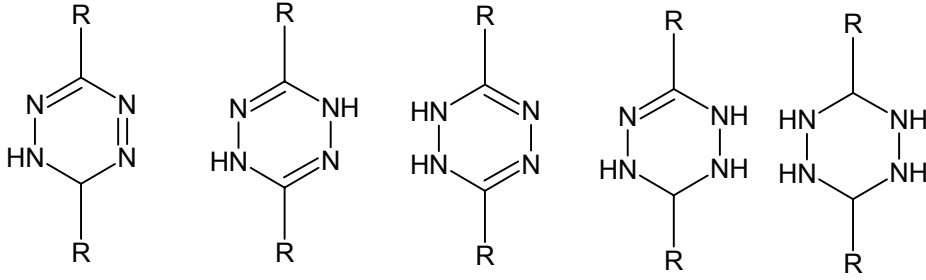
Şekil 4.14. Tetrazin izomerleri

1,2,4,5-tetrazin (s-tetrazin) ilk olarak 1900 yılında Hantzsch ve Lehmann tarafından sentezlenmiştir. Bu yapının kekule formu Şekil 4.15’de gösterilmiştir



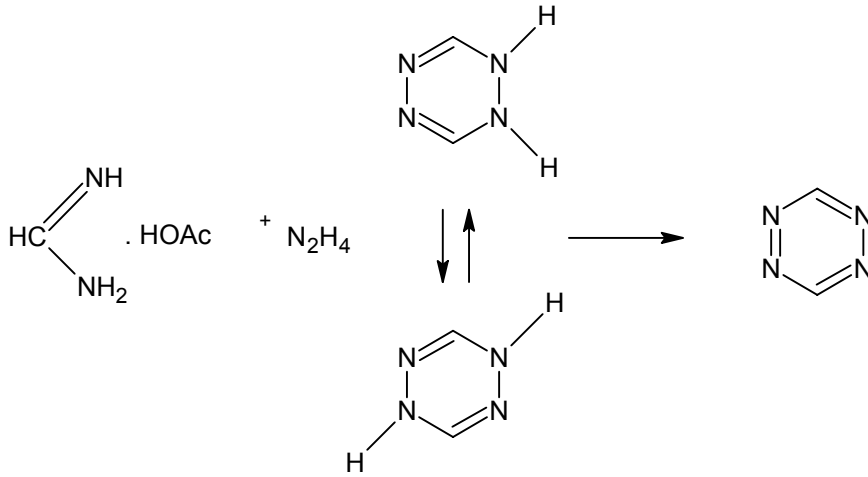
Şekil 4.15. 1,2,4,5-tetrazinin kekule formu

Aromatik tetrazinlere ek olarak, monohidro-1,2,4,5-tetrazin, dihidro-1,2,4,5-tetrazin, trihidro-1,2,4,5-tetrazin ve tetrahidro-1,2,4,5-tetrazin yapıları da mevcuttur (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Monohidro, dihidro, trihidro, tetrahidro-1,2,4,5-tetrazin

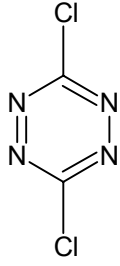
1,2,4,5-tetrazin (Z) bileşiği bu hali ile elde edildiğinde oldukça kararsız yapıdadır ve saf olarak izole edildiğinde patlama özelliğine sahiptir. Ticari olarak kullanılan 1,2,4,5-tetrazin, formamit asetat ve hidrazin hidrat başlangıç maddeleri ile sentezlenebilmektedir (Şekil 4.17)[25].



Şekil 4.17. 1,2,4,5-tetrazin sentezi

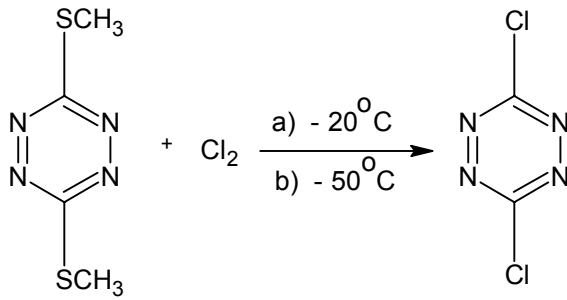
1,2,4,5-tetrazin yapısı oldukça reaktif olup halkaya 3,6 noktalarından kolaylıkla giriş yapılabilmektedir. Literatürde tetrazin yapısının daha çok türevleri ile ilgili çalışmaları bulunmaktadır.

3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin (Şekil 4.18) sentezi, değişik başlangıç maddeleri kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.18. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin

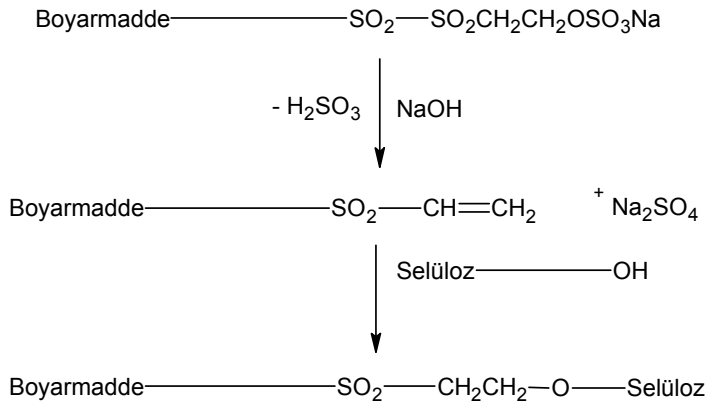
BASF firmasının yaptığı çalışmaya göre 3,6-Bismetiltiyo-1,2,4,5-tetrazin bileşiğine -20°C ve -50°C 'da, saf klor gazı etki ettirilerek 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin elde edilebilmektedir (Şekil 4.19)[26].



Şekil 4.19. 3,6-Bismetiltiyo-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin sentezi

4.3.5. Vinilsülfon reaktif grup

Alkenler genellikle reaktif bileşikler olarak düşünülür. Reaktivlikleri $\text{C}=\text{C}$ çift bağına bağlıdır. Triazin ve diazin halkadaki yer değiştirme reaksiyonundan farklı olarak alkenler karakteristik olarak katılma reaksiyonu verirler. Çift bağdaki elektron zenginliğinden dolayı elektrofilik yapıdadır. Bu katılma reaksiyonu Michael katılma reaksiyonu olarak adlandırılır. ICI firmasının triazin yapıyı reaktif grup olarak piyasaya sürmesinden yaklaşık bir yıl sonra Hoechst firması tarafından vinil sülfon boyalar pamuk boyamacılığı için Remazol markası ile piyasaya çıkarıldı. Vinilsülfon reaktif grup piyasadaki reaktif grubun yaklaşık yarısını oluşturmaktadır. Suda çözünürlük sağlayıcı olan sülfonik asit sodyum tuzu reaktif grup üzerindedir [27].



Şekil 4.20. Vinilsülfon reaktif grubun selüloza bağlanması

Şekil 4.20’de gösterilen reaktif yapı üzerinde suda çözünürlük sağlayıcı grup olduğu için maskeli reaktif grup olarak isimlendirilmiştir. Lif ile bağlanabilmesi için önce çözünürlük sağlayıcı grubun elimine olması daha sonra reaktif grup ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Maskeleyici grup olarak OSO_3Na , SSO_3Na ve OPO_3Na_2 kullanılmaktadır. Çizelge 4.5’de maskelenmiş değişik reaktif gruplar, ticari isimleri ile verilmiştir [27].

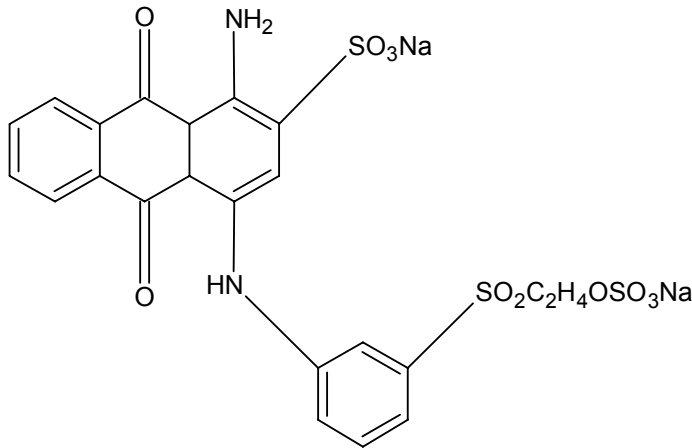
Çizelge 4.5. Maskelenmiş reaktif grupların ticari isimleri

Reaktif grup	Maske grup (L)	Ticari ismi	Uygulandığı lif	Üretimde olup olmadığı
$-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-	Remalan (Hoesht)	Yün	Üretilmiyor
$-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$	-	Remazol (Hoesht) Solidazol (Casella)	Selüloz Selüloz	Üretiliyor Üretilmiyor
$-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-L}$	N(Alkil)_2	Remazol H (Hoesht)	Selüloz	Üretilmiyor
$-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-L}$	OSO_3Na SSO_3Na OPO_3Na_2	Remazol Remazol Remazol P	Selüloz Selüloz Selüloz	Üretiliyor Üretilmiyor Üretilmiyor
$-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-L}$	$\text{NMeC}_2\text{H}_4\text{S}$ O_3Na	Hostalan (Hoesht)	Yün	Üretiliyor
$-\text{NRSO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-L}$ R=Alkil	OSO_3Na	Remazol D (Hoesht)	Selüloz	Üretilmiyor

Çizelge 4.5.(Devam) Maskelenmiş reaktif grupların ticari isimleri

-NHCOCH=CH ₂	-	Procilan (ICI)	Yün	Üretilmiyor
-NHCOCL=CH ₂ -NHCOCHLCH ₂ - L	Cl veya Br Cl veya Br	Lanasol (CİBA)	Yün	Üretiliyor
-NHCOCH ₂ CH ₂ -L	SO ₂ C ₆ H ₅	Solidazol (Casella)	Selüloz	Üretilmiyor
-NHCOCH ₂ CH ₂ -L	OSO ₃ Na	Pirimazin (BASF)	Selüloz Poliamit	Üretilmiyor

Sülfoetilsülfonil grubu içeren reaktif boyarmaddeler orta seviyede reaktiflik gösterdikleri için çektirme, emdirme, soğuk bekletme, baskı işlemi gibi bütün tekstil renklendirme süreçlerinde uygulanabilmektedir [28]. Şekil 4.21’de vinilsülfon reaktif gruplu boyarmadde görülmektedir.



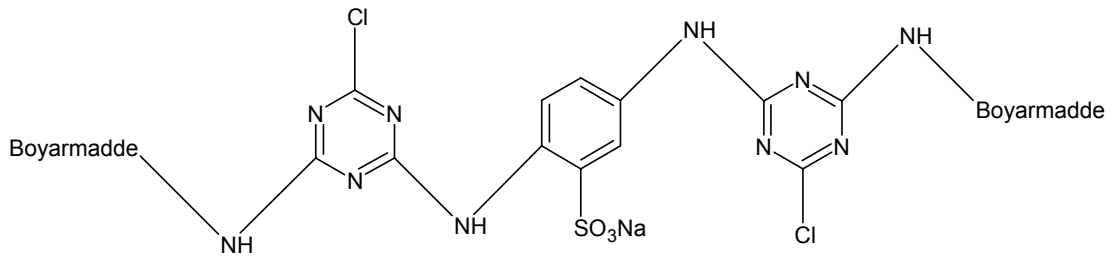
Şekil 4.21. Reaktif Mavi 19 boyarmadde

4.3.6. Bifonksiyonel ve polifonksiyonel reaktif gruplar

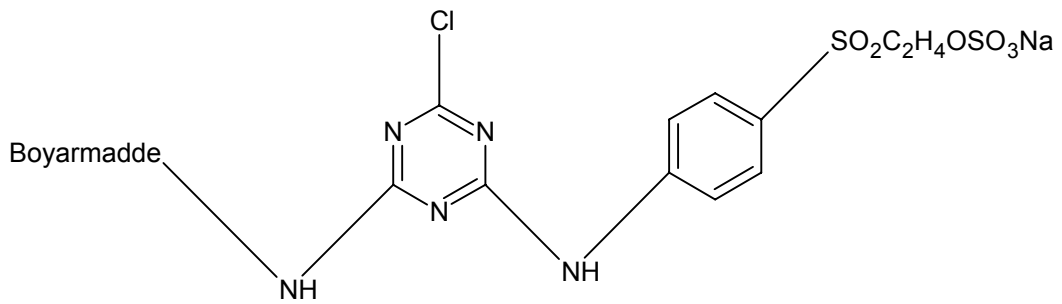
Reaktif gruplar boyarmaddenin molekül ağırlığını artırmakla birlikte renk verimine bir katkı sağlamaz. Boyarmaddenin molekül ağırlığındaki artış boyarmaddenin çözünürlük, agregasyon, substantivite ve migrasyon gibi özelliklerine etki etmektedir. Genellikle çok gerekli değilse molekül ağırlığında artış istenmemektedir [29].

Reaktif boyarmaddelerin birçok avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajların en başında fiksaj yüzdesinin düşük olması hatta bazı durumlarda %50 seviyesinin altına düşmesidir. Bu eksikliğin üstesinden gelmek için boyarmadde molekülüne bir reaktif gruptan daha fazla eklenmesi yoluna gidilmiştir. Molekülde iki reaktif grup varsa bifonksiyonel, daha fazla ise polifonksiyonel reaktif boyarmaddeler olarak isimlendirilmiştir [29].

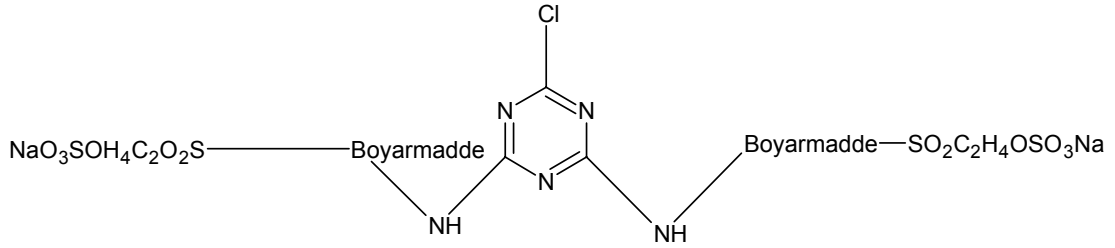
Piyasada çift reaktif grup içeren boyarmaddelere supra boyalar olarak tanınmaktadır. Aynı tip çift reaktif grup varsa homobifonksiyonel, farklı tip çift reaktif grup varsa heterobifonksiyonel reaktif boyarmaddeler olarak bilinmektedir (Şekil 4.22–4.24).



Şekil 4.22. Çift triazin reaktif gruplu homobifonksiyonel reaktif boyarmadde



Şekil 4.23. Triazin ve vinilsülfon reaktif gruplu heterobifonksiyonel reaktif boyarmadde



Şekil 4.24. Üç reaktif gruplu reaktif boyarmadde

Aynı veya farklı reaktif grup içeren reaktif boyarmaddeler ile daha yüksek fiksaj yüzdesine (en az %75) ulaşıldığı için boyama prosesinin her aşaması verimli hale gelmektedir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Reaktif grup sayısına bağlı teorik fiksaj yüzdeleri [29]

Reaktif grup sayısı	Boyarmadde fiksaj % si				
	50	55	60	65	70
1	50	55	60	65	70
2	75	80	84	88	91
3	88	91	94	96	97
4	94	96	97	98	98

Tekstil boyama süreçlerinde önemli noktalar şu şekilde sıralanabilir:

- Üniform renk elde etmek
- Boyarmadde kaybının en az olması
- Düşük enerji, işgücü, zaman ve diğer maliyetler
- Boyamanın tekrarlanma kolaylığı
- Yüksek haslıklar elde etmek
- Kolay uygulama yöntemi

Çift ve daha fazla reaktif gruplu boyarmaddeler ile boyama fiksaj yüzdesi arttığı için boyamanın tekrarlanması kolay hale gelmektedir [30].

4.4. Reaktif Boyarmaddelerdeki Kromofor Gruplar

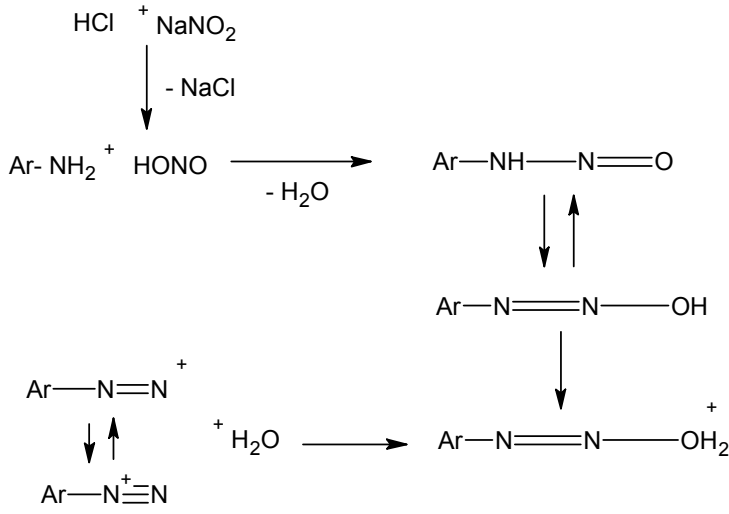
Teorik olarak boyarmadde lif ile reaksiyona girdiği için bütün kromofor gruplar reaktif boyarmaddelerde kullanılabilir. Bununla birlikte reaktif boyarmaddelerde, azo kromofor sınıfı kuvvetli renk verme kabiliyeti, bütün renkleri sağlama özelliği, düşük maliyetlerinden dolayı ilk sırada yer almaktadır. Azo kromofor gruptan sonra özellikle mavi renkte antrakinin kromofor grup, mavi ve yeşil renklerde ise ftalosiyenin kromofor grup yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.4.1. Azo kromofor grup

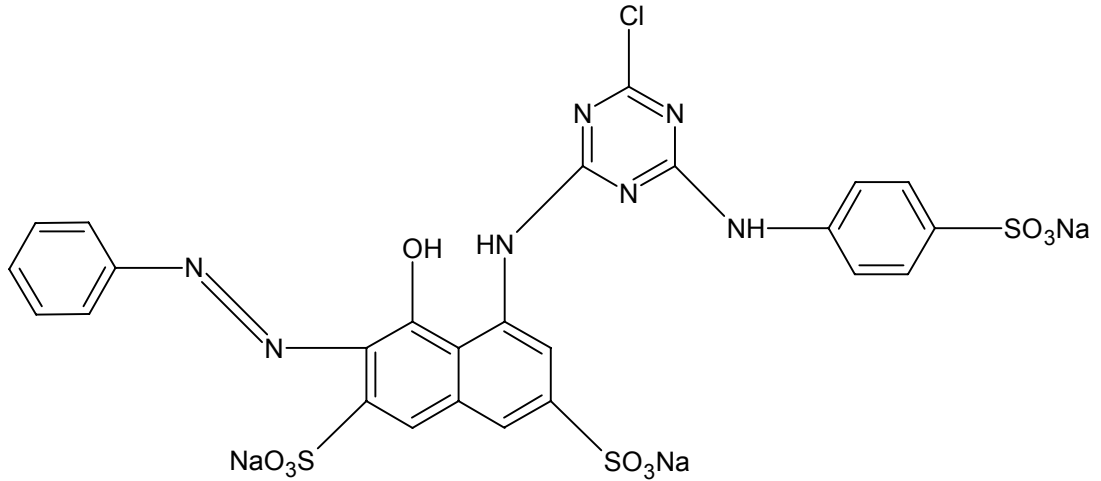
Reaktif boyarmaddelerde en geniş kullanım alanı bulan azo kromofor gruptur. Azo boyarmaddelerde ise en fazla kullanılan monoazo sınıfıdır. Genellikle azo grubuna iki aromatik halka bağlanmıştır. Özellikle sarı, turuncu, kırmızı renklerde önemlidir (kısa dalga boylu ışıkları absorplar). Son zamanlarda azo kromofor konusundaki araştırmalarda mavi bölgesinde de gelişme kaydedilmiştir. Azo kromofor grubu antrakinin grubuna göre daha iyi renk verimine ve parlaklığına sahiptir (yaklaşık iki katı). Azo boyarmaddeler ışık, yıkama, sürtme gibi haslıkları açısından iyi derecede teknik özelliklere sahiptir.

Azo boyalarını ticari olarak yaygınlaştıran en önemli özellik maliyet açısından avantajlı olmasıdır. Endüstriyel alanda çok kompleks işletme yapısı gerektirmez. Üretim esnasında düşük enerji gerektirir. Aromatik amin ve fenoller gibi kolay bulunan başlatıcı maddelerle reaksiyonlar gerçekleştirilir.

Azo boyarmaddelerinin sentezi iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada primer aromatik amin asidik ortamda sodyum nitrit ile diazolanır (Şekil 4.25). İkinci aşamada ise uygun bir kenetleme bileşeni ile kenetlenmektedir. Örnek bir boyarmadde Şekil 4.26'da gösterilmektedir [31].



Şekil. 4.25. Aromatik aminlerin diazolanma işlemi

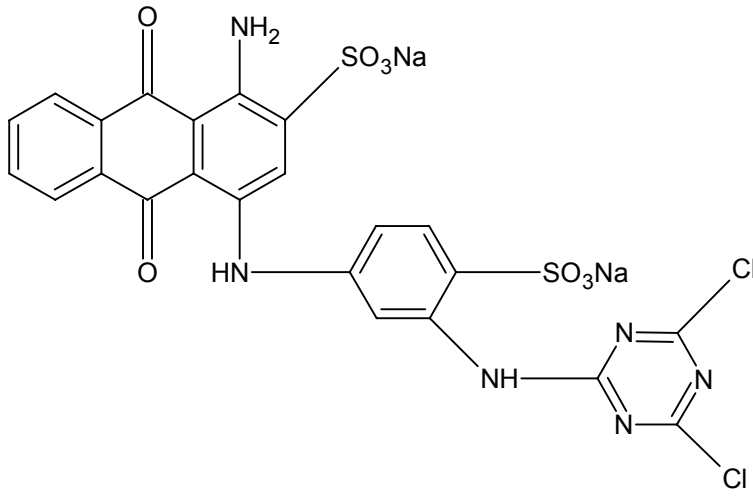


Şekil 4.26. Reaktif Kırmızı 253 boyarmadde

4.4.2. Antrakinon kromofor grup

Boyarmadde kimyasında azo grubundan sonra ikinci önemli kromofor antrakinon grubudur. Antrakinon boyalar parlaklıkları, iyi haslık özellikleri, asidik ve bazik ortamda kararlılıkları ile bilinirler. Özellikle mavi ve kırmızı renkler de önemlidir. Bununla birlikte antrakinon kromofor gruba sahip boyarmaddelerin kullanımı, maliyet dezavantajından dolayı düşmektedir [11].

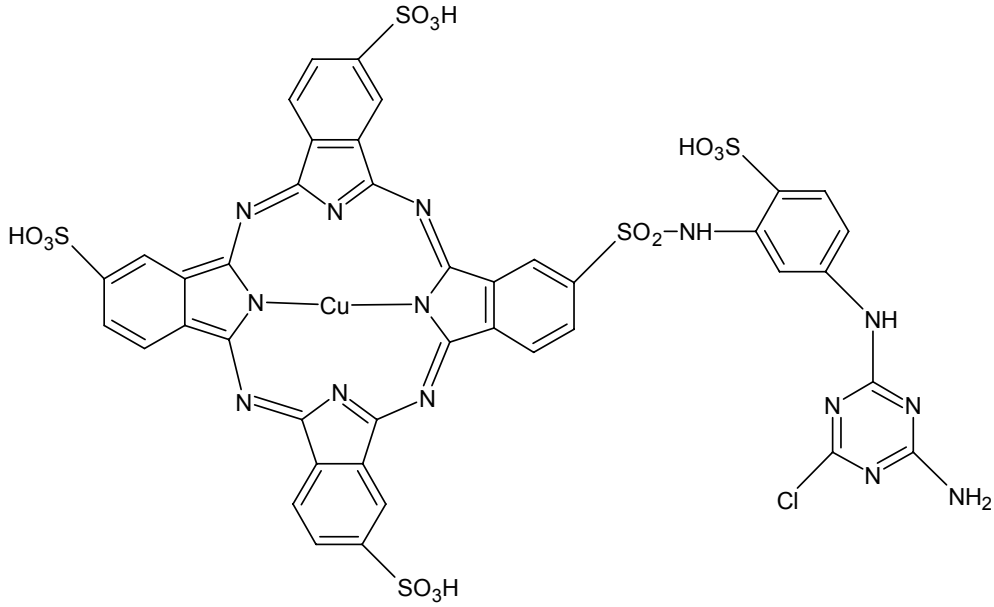
Antrakınon boyalar 9,10-antrakınon (Şekil 3.4) temel kromofor yapısını içerir. Ticari olarak boyarmadde üretebilmek için güçlü bir şekilde elektron verebilen amin ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların uygun bağlanma noktalarından kromofor yapıya bağlanması gerekir. Şekil 4.27’de antrakınon kromofor gruba sahip triazin reaktif gruplu reaktif boyarmadde görülmektedir. Antrakınon yapılı boyarmaddeler azo gruptan farklı olarak tek aşamada reaksiyon gerçekleştirmektedir.



Şekil 4.27. Reaktif Mavi 4 boyarmadde

4.4.3. Ftalosiyenin kromofor grup

Suda çözünen ftalosiyenin reaktif boyalar yalnızca turkuaz ve yeşil tonlarda parlak renkler sağlarlar. Diğer renk tonlarında önem kazanamamıştır. En önemli reaktif ftalosiyenin boyaları, merkezinde bakır ve nikel içeren metal komplekslerdir. Örnek olarak Şekil 4.28’de görülen boyarmadde verilebilir.

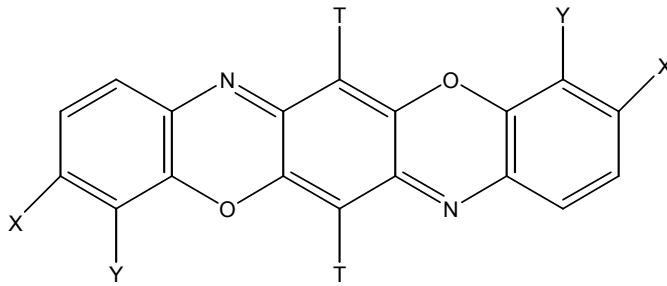


Şekil 4.28. Reaktif Mavi 15 boyarmadde

Ftalosiyenin kromofor grubun molar sönme katsayısı yaklaşık olarak $\epsilon=100\ 000$ düzeylerindedir. Bu seviye ise kromofor grubu ekonomik olarak oldukça cazip hale getirmektedir. Yani renk verme kabiliyeti azo grubun üç katıdır.

4.4.4. Trifendioksazin kromofor grup

Trifendioksazin halkası içeren ilk boyarmadde 1928 yılında Krazlain ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Temel yapısı Şekil 4.29'da verilen trifendioksazine farklı noktalardan bağlanma sonucu elde edilen maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu değerleri ve sönme katsayıları Çizelge 4.7'de verilmiştir [11].



Şekil 4.29. Trifendioksazin kromofor yapısı ve fonksiyonel grupların bağlanma noktaları

Çizelge 4.7. Trifendioksazin yapısında fonksiyonel gruplara göre maksimum absorpsiyon gözlenen dalga boyu değerleri ve sönme katsayıları

T	Y	X	λ_{\max} (nm)	E
Cl	SO ₂ R	OR	530	45 000
Cl	SO ₂ R	NH-alkil	570	80 000
Cl	SO ₂ R	NHR	612	80 000
Br	SO ₂ R	NHR	613	80 000
Cl	SO ₂ NHR	NHR	620	60 000
Cl	SO ₂ R	NHAr	623	75 000

Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi trifendioksazin kromofor grubun molar sönme katsayısı $\epsilon=45\ 000\text{--}80\ 000$ arasında olup oldukça iyi seviyededir. Bu özelliğinden dolayı parlak mavi renklere antrakinon kromofor grubun yerine kullanılarak maliyet açısından avantaj sağlamaktadır. Ticari olarak yaygınlaşmaması ise asit ve bazlara karşı hassas olmasından kaynaklanmaktadır.

Trifendioksazin kromofor grubunun reaktif boyarmaddelere uygulanması son zamanlarda olmuştur. Trifendioksazin boyalar ticari olarak ilk defa 1970 yılında önem kazanmaya başlamıştır (Çizelge 4.8)[32].

Çizelge 4.8. Farklı reaktif gruplu trifendioksazin kromofor grupların piyasaya sunulma tarihleri

C.I. İsmi	Reaktif Grup	Piyasaya çıktığı yıl
C.I. Reaktif Mavi 163	Diklortriazin	1975
C.I. Reaktif Mavi 172	Fosforik asit	1978
C.I. Reaktif Mavi 187	Triazilamonyum	1979
C.I. Reaktif Mavi 198	Monoklortriazin	1982
C.I. Reaktif Mavi 204	Monoflortriazin	1983
C.I. Reaktif Mavi 224	Sülfoetilsülfon	1986

4.5. Reaktif Boyarmaddeler ile Boyama

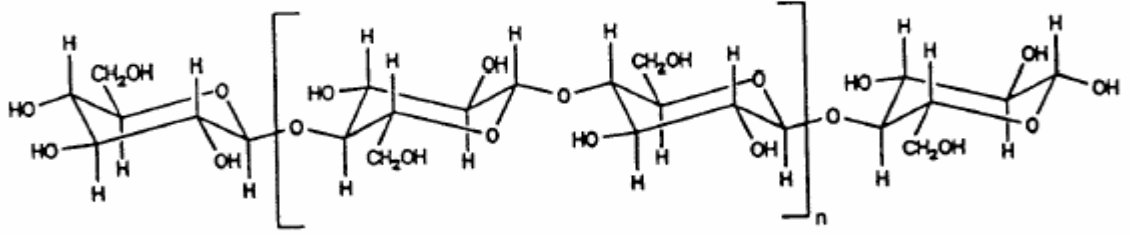
4.5.1. Boyama yöntemleri

Reaktif boyarmaddeler ilk olarak yün lifleri için geliştirilmiş; fakat esas başarısını pamuk ve rayon gibi selülozik liflerde göstermiştir. Pamuk lifinin yapısı ilk kez 1938 yılında Payen tarafından anlaşılmış ve selüloz ismi verilmiştir (Resim 4.1). Pamuk dünyanın değişik bölgelerinde yetişmekte ve farklı morfolojik özelliklere sahip olmaktadır. Lif uzunluğu 25–60 mm arasında değişmektedir. Yüksek kalitede pamuk lifi Mısır ve Sudan'da yetişmektedir. Dünya üzerindeki pamuk yetiştiren ülkeler sırası ile Amerika, Çin, Hindistan, Pakistan, Meksika, Türkiye, Brezilya, Mısır ve Sudan olarak sıralanabilir.



Resim 4.1. Pamuk lifinin elektron mikroskobundaki görüntüsü [33]

Şekil 4.30'da selülozun makro molekül yapısı görülmektedir. Zincirin her bir yapı taşında iki tane primer, bir tane de sekonder hidroksil grubu mevcuttur. Reaktif boyarmaddeler ile boyama işleminde hidroksil gruplarından faydalanılır. Bazik ortamda (pH=10.5–11) hidroksil grupları proton kaybederek eksi yükle yüklenmektedir.



Şekil 4.30. Pamuk lifinin makromolekül yapısı

Tekstil renklendirme işlemlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- Emdirme-soğuk bekletme(30 ° C)
- Emdirme-sıcak fiksaj (165 ° C)
- Emdirme-buharla fiksaj (100 ° C)
- Çektirme (30–80 ° C)
- Baskı işlemleri

Emdirme soğuk bekletme boyama yöntemi soğukta boyama yöntemi olarak bilinmektedir. Boyarmadde çözeltisi fulard ile kumaşa applike edildikten sonra boyanmış kumaş oda sıcaklığında 5–24 saat bekletilir. Bekleme süresi tamamlanan kumaşlar yıkanarak boyama tamamlanır. Emdirme soğuk bekletme yönteminde reaktivliği yüksek olan boyarmaddeler tercih edilir. Bu boyama yöntemi işletmeler açısından düşük yatırım ve işletme maliyeti yanı sıra yüksek işçilik maliyetleri gerektirir [34].

Emdirme sıcak bekletme boyama yönteminde ise fark boyanmış kumaşların soğukta değil de sıcakta bekletilmesidir (30–60 dakika). Bekleme sıcaklığının artması boyarmaddenin kumaşa fiksaj süresini düşürmektedir.

Emdirme buharla fiksaj yönteminde boyarmadde çözeltisi applike edildikten sonra doygun buhar (102–103 °C) ile fiksajı yapılmaktadır. Buhar ile fiksaj süresi 1–2 dakika arasındadır. Tekstil boyama süreçlerinde kontinü sistem olarak tanımlanmakta

ve yüksek miktarda boyama yapıldığında tercih edilmektedir. Yatırım maliyeti yüksek, işçilik maliyeti düşüktür [35].

Çektirme yöntemine göre boyama, açık en olarak boyanmayıp halat halinde boyanan örgü kumaşlarda tercih edilir. Makine içindeki kumaş ağırlık bazında değerlendirilir. Boyama esnasında sıcaklık, kimyasal madde konsantrasyonları ve pH gibi boyama şartları değiştirilebilir [36].

Buraya kadar bahsedilen renklendirme işlemleri tek renk elde edilebilen boyama işlemleridir. Tekstil ürünlerinin çok renkli olarak renklendirilmesine baskı işlemi adı verilmektedir. Aynı kumaş üzerine değişik desenlerin farklı renklerle yerleştirilmesi çok uygulanan bir yöntemdir [37].

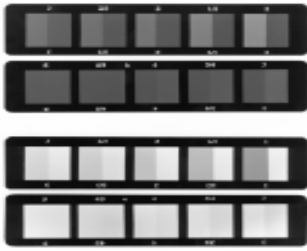
4.5.2. Boyama haslıkları

Renklendirilmiş tekstil yüzeylerinin kullanımları esnasında farklı etkiler karşısındaki renk dayanımlarına haslık ismi verilmektedir. Tüketiciler satın aldıkları ürünün renklerinin uzun süre kalıcı olmasını istemektedir. Boyanan tekstil yüzeylerinin tüketicilere sunulmadan önce gerekli haslık özelliklerini sağlayıp sağlamadıkları standartlarla belirlenmiş çeşitli haslık testleri ile belirlenmektedir. Tekstilde yapılan haslıklara örnek olarak aşağıdaki standartlar verilebilir [38]:

- Yıkama haslığı (TS EN ISO 105 C06): Boyanmış kumaşların standart ev tipi yıkama şartlarındaki haslık değerleridir. Yıkama haslığı esas renkteki solma ve yanındaki kumaşı lekelemesi olarak belirlenir.
- Sürtme haslığı (TS EN ISO 105-X16): Boyanmış tekstil yüzeyine kuru ve yaş olarak referans kumaş sürtülerek belirlenir.
- Işık haslığı (TS EN ISO 105-B08): Tekstil yüzeylerinde istenen önemli haslıklardan birisidir. Güneş ışığına benzer spektral dağılım veren ksenon ark lambası ile belirlenir.
- Ter haslığı (TS EN ISO 105-E04): Bazik ve asidik ter çözeltileri hazırlanarak 36 °C'da standart ağırlıklar altında bekletilerek belirlenir.

- Çeşitli ağartma maddelerine karşı haslıklar (TS EN ISO 105-N03): Bu haslıklara örnek olarak hipoklorit, peroksit ve klorit haslıkları verilebilir.

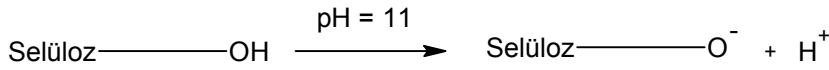
Haslık değerlendirmelerinde, ışık haslığı için mavi skalada 1–8 arası sayılar kullanılır. 8 en iyi haslığa sahip olan rengi, 1 ise en kötü haslık değerini göstermektedir. Işık haslığı dışındaki diğer haslıklar ise gri skalada 1–5 arası sayılar ile belirlenmektedir (Resim 4.2).



Resim 4.2. Kalibre edilmiş gri skala

4.5.3. Reaktif boyarmaddenin selüloz lifi ile bağlanması

Reaktif boyarmaddeler diğer çeşit boyarmaddelerden farklı olarak selüloz lifleri ile bazik ortamda reaksiyon vermektedir. Selüloz lifi üzerinde bulunan hidroksil grupları bazik ortamda proton kaybederek eksi yükle yüklenirler (Şekil 4.31)(Çizelge 4.9) [14].

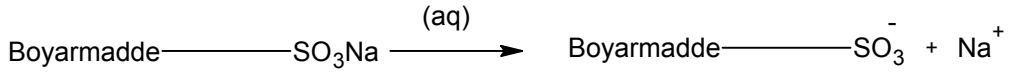


Şekil 4.31. Selülozun bazik ortamda negatif yüklenmesi

Çizelge 4.9. Bazik ortamda selülozun iyonlaşması

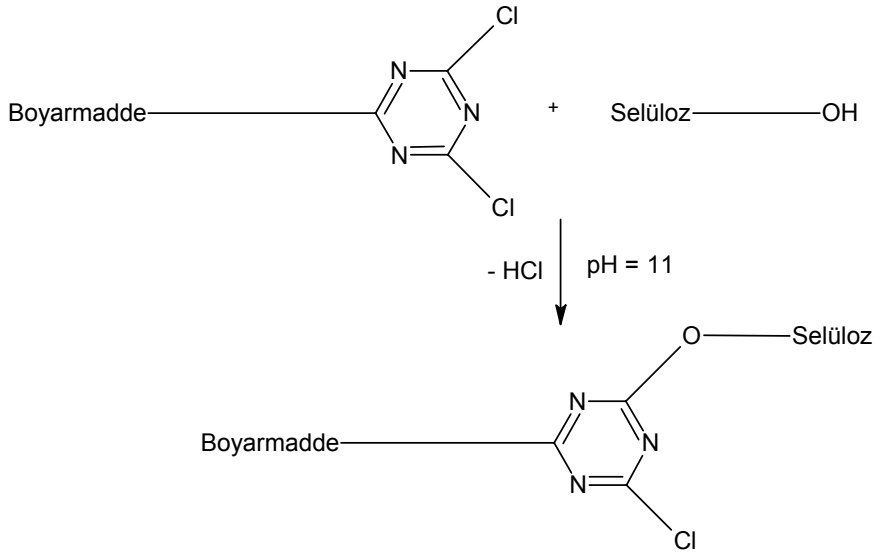
Çözelti pH	Çözeltide OH ⁻ g iyon/l	SelülozOH ⁻ g iyon /l	SelülozOH ⁻ /ÇözeltiOH ⁻
7	10 ⁻⁷	3 × 10 ⁻⁶	30
8	10 ⁻⁶	3 × 10 ⁻⁵	30
9	10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁴	30
10	10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻³	30
11	10 ⁻³	2,8 × 10 ⁻²	28
12	10 ⁻²	2,2 × 10 ⁻¹	22
13	10 ⁻¹	1.1	11

Boyarmadde molekülleri ise çözünürlük sağlayıcı gruplar ile suda çözünerek (Şekil 4.32) boya banyosu içerisinde homojen bir dağılım gösterirler. Negatif yüklenmiş renkli molekül boyarmadde anyonu olarak isimlendirilir.



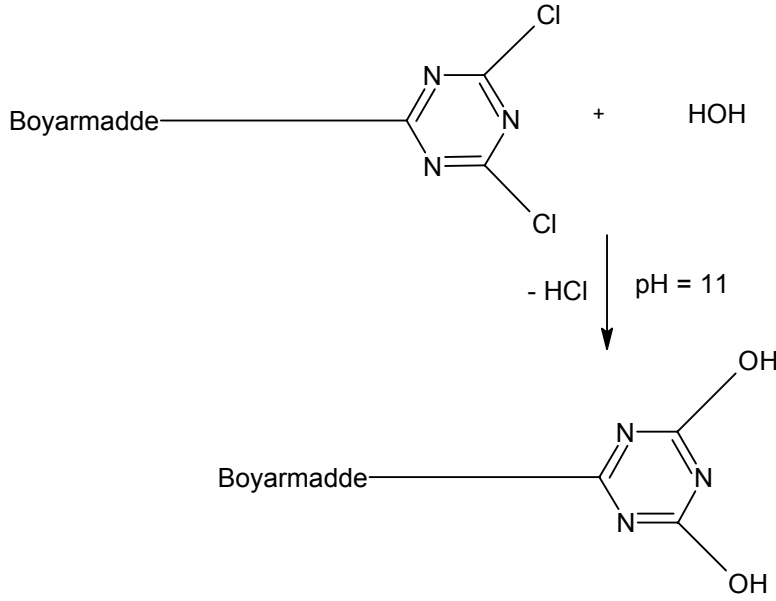
Şekil 4.32. Boyarmaddenin suda çözünerek negatif yüklenmesi

Suda çözünen reaktif boyarmadde molekülleri reaktif grupları üzerinden negatif yüklenmiş hidrosil gruplarına bağlanırlar (Şekil 4.33). Boyarmadde molekülü ve lif arasında negatif yükten kaynaklanan itme potansiyelini azaltmak için boya banyosuna tuz ilave edilmektedir.



Şekil 4.33. Reaktif grubun selüloz lifi ile reaksiyon vermesi

Boyama esnasında bir miktar boyarmadde su ile reaksiyona girerek hidroliz olmakta ve reaktifliğini kaybetmektedir (Şekil 4.34). Hidroliz olan boyarmaddeler liflere sadece fiziksel olarak bağlandığından, yıkanarak uzaklaştırılması gerekir. Aksi takdirde haslıklarda düşme meydana gelecektir [39].



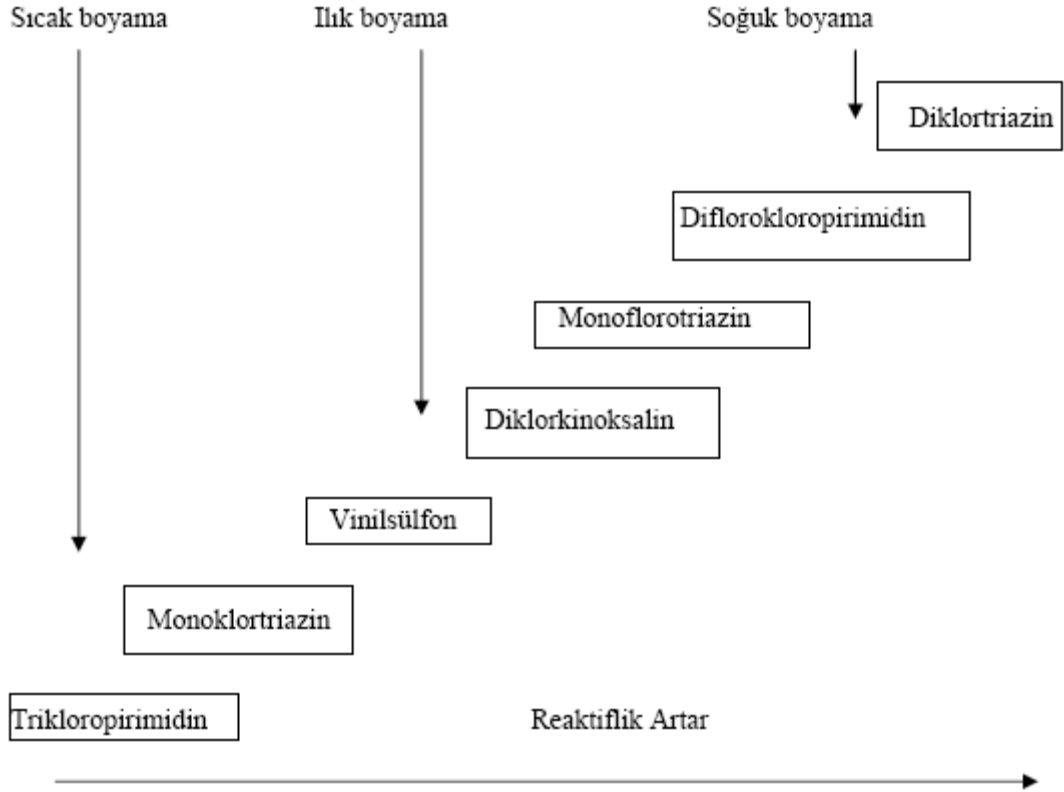
Şekil 4.34. Reaktif grubun su ile reaksiyona girerek hidroliz olması

4.5.4. Boyama davranışına etki eden faktörler

Reaktif boyarmaddelerle yapılan boyamalarda birçok faktör boyama performansına etki etmektedir. Bu faktörlerin bir kısmı boyarmaddenin kendisinden, bir kısmı boyama süreci şartlarından kaynaklanmaktadır.

Boyarmaddenin reaktifliği

Reaktif boyarmaddeler değişik reaktifliklere sahiptir. Reaktif grubun lif ile reaksiyon vermesi boyama sıcaklığı ile karakterize edilmektedir. Şekil 4.35'te piyasada yaygın olarak kullanılan reaktif grupların reaktiflikleri birbirine göre kıyaslanmıştır. Tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde bazen yüksek reaktiflik istenirken, bazı durumlarda düşük reaktiflik istenmektedir. Yüksek reaktifliğe sahip olan boyarmaddeler selüloz lifleri ile düşük sıcaklıklarda reaksiyon verirken, düşük reaktifliğe sahip olan boyarmaddeler yüksek sıcaklıklarda etkileşmektedirler. Orta düzeydeki reaktifliğe sahip reaktif gruplar ise her iki amaç için kullanılabilir [39].



Şekil 4.35. Reaktif grupların reaktivliklerinin sınıflandırılması

Boyarmaddenin substantivitesi

Boyama banyosundaki boyarmadde, boyama esnasında lif ile boya banyosu arasında dengeye gelmektedir. Amacımız boyarmaddeyi life daha fazla aktarmak olduğundan, lif tarafından alınan boyarmadde miktarının mümkün olduğu kadar fazla olması istenmektedir. Boyarmaddenin boya banyosundan lif tarafına gitme isteğine boyanın substantivitesi denilmektedir. Her zaman tekstil boyarmaddelerinin boyama yaptığı life karşı belli bir substantiviteye sahip olması istenmektedir. Bunun yanında çok fazla substantiviteye sahip ise boyama sonunda lif üzerine mekanik olarak tutunmuş olan boyarmaddelerin yıkama ile uzaklaştırılmasını güçleştirmektedir.

Substantivite, lif ve boyarmadde üzerinde birbiri ile etkileşebilecek fonksiyonel grupların bulunması, kullanılan boyarmadde molekülünün büyüklüğü gibi etkenlerle değişmektedir. Molekülü büyük olan boyarmaddeler daha fazla substantiviteye

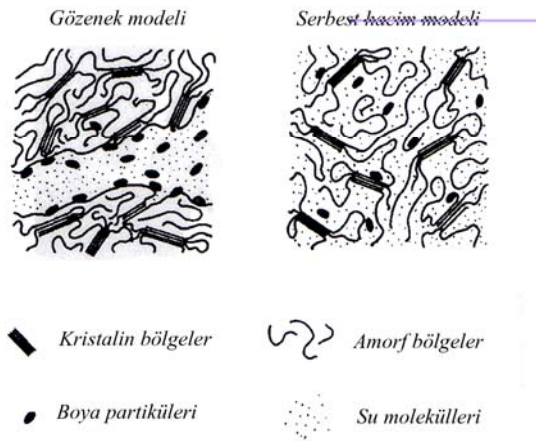
sahiptir. Merserize olan, yani derişik kostik çözeltisi ile işlem yapılmış olan pamuk, merserize olmamış pamuğa göre daha substantiftir. Substantiflik en çok direk boyarmaddelerde önemlidir.

Boyarmaddenin difüzyon hızı

Difüzyon işlemi bir maddenin konsantrasyonunun yüksek olduğu bir yerden, konsantrasyonunun düşük olduğu başka bir yere transfer olmasına denir. Banyodaki boyarmaddenin lifin içine transfer işlemi;

- Boya banyosu içinden boyarmadde molekülünün lif yüzeyine aktarımı
- Boyarmadde molekülünün lif yüzeyine adsorpsiyonu
- Lif yüzeyine adsorbe olmuş boyarmadde moleküllerinin lif içine difüzyonu

Şeklinde sıralanmaktadır. Bu işlem oldukça karışık olmasına rağmen teorik çalışmalarda, gözenek modeli ve serbest hacim modeli idealleştirilmiş durum olarak değerlendirilmektedir (Şekil 4.36)[40].



Şekil 4.36. Boyarmadde moleküllerinin lif içine difüzyonu

Boyarmaddenin difüzyonu lif yüzeyine adsorbe olmuş boyarmaddenin iç tarafa geçiş hızı olarak da tanımlanabilir. Sıcaklığın 10–20 °C artması ile difüzyon hızı iki katına çıkar. Yine boyanacak malzemenin yapısı da difüzyon hızında önemlidir. Boyanacak

tekstil liflerinin ön terbiye işlemini geçirip geçirmediği ve boyama şartları difüzyon hızına etki eder.

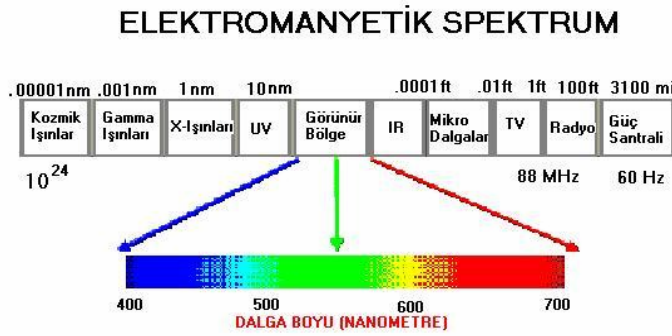
Diğer etkiler

Reaktif boyamada yukarıda sayılan faktörler dışında birçok parametre boyamada etkilidir. Bunları sıralayacak olursak;

- Flotte oranı, yani boyanacak malzemenin boya banyosuna oranı
 - Boyama sıcaklığı
 - Boyama süresi
 - Boyama makinesi
 - pH
 - Kullanılan tuz cinsi ve miktarı
 - Boyamada kullanılan suyun özellikleri
 - Boyamadan sonraki yıkama şartları
- Olarak verilebilir.

4.5.5. Renk ölçümü

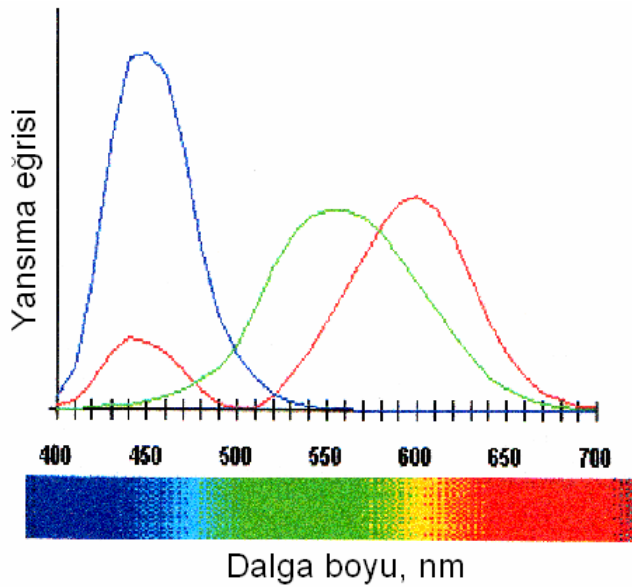
Renk ölçümünü iki kısma ayırabiliriz. Birincisi yansıma yolu ile, ikincisi ise absorpsiyon yolu ile renk ölçümüdür. Boyanmış tekstil ürünlerinin renk değerlendirmelerinde, yansıma ile renk ölçümü yapan reflektans spektrofotometerlerinden yararlanılmaktadır. Boya çözeltilerinde ise absorpsiyon yolu ile renk değerlendirmesi yapılır. Bunun için ise UV-Görünür spektrofotometrelerinden yararlanılır. Çalışmalarımızda iki tip renk ölçümünden de faydalanılmıştır. Renkten bahsedebilmek için üç şeye ihtiyaç vardır. Bunlar ışık, renkli ürün ve görme sistemidir. Renkli bir yüzeye çarpan ışığın bir kısmı yüzey tarafından absorplanırken diğer kısmı yansımaktadır. Yansıyan kısım ise göz vasıtasıyla beyne gönderilerek analiz edilir. İnsan gözü elektromanyetik spektrumda 400–700 nm aralığında duyarlıdır (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. Elektromanyetik spektrum

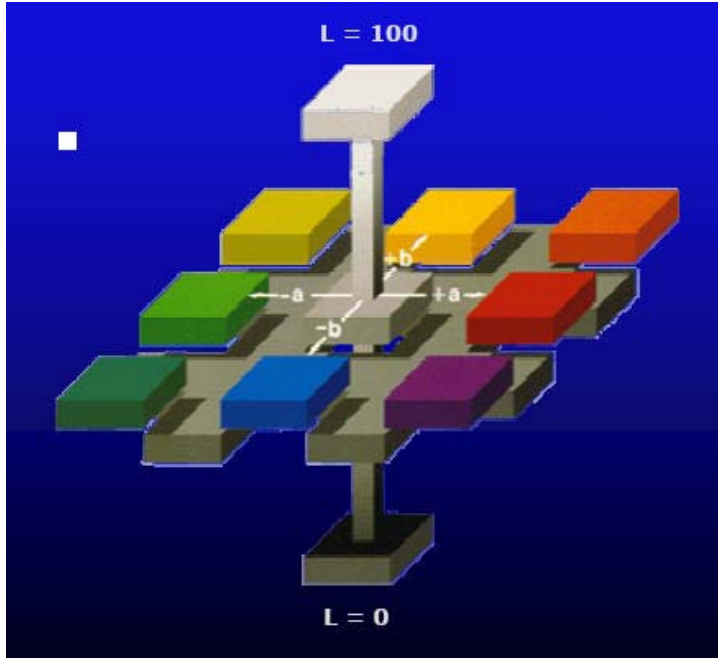
Reflektans yolu ile renk ölçümü

Yüzeylerin renk ölçümü yansıma özellikleri ile belirlenmektedir. 400–700 nm arasında yapılan ölçümlerde rengin yansıma pikleri elde edilir. Şekil 4.38’de farklı renklerin yansıma grafiği verilmiştir.



Şekil 4.38. Farklı renkteki yüzeylerin yansıma grafiği

Mavi renkli yüzey 400–450 nm arasında yansıma yaparken, kırmızı renkli yüzey 600–650 nm civarında yansıma yapmaktadır. Rengin sayısal olarak tanımlanması, CIE (International Commission on Illumination) tarafından belirlenen standartlara göre L a b koordinatlarına göre verilmektedir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. CIE Lab üç boyutlu renk uzayı

Bu grafikte L değeri siyahlık ve beyazlığı göstermektedir. $L=100$ ideal beyaz rengi, $L=0$ ise ideal siyah rengi göstermektedir. Diğer koordinatlar olan a ve b değerleri ise rengin saflığı hakkında bilgi vermektedir. Yani istenen rengin spektrumda kayması olarak açıklanabilir [41].

Absorbans yolu ile renk ölçümü

Çözeltilerin renk ölçümünde ise absorbans spektrofotometrelerinden yararlanılmaktadır. Tekstil uygulamalarında genellikle görünür bölgede çalışılmakla birlikte ürünlerde optik beyazlatıcı kullanılmış ise bu durumda renk ölçümünde 400 nm altına inilerek ölçüm yapılır. Optik beyazlatıcılar UV bölgede absorbans pikleri verirler.

Renkli yüzeyler ve çözeltilerden elde edilen yansımaya ve absorbans eğrileri görünür bölgede birbirini tamamlamaktadır. Örneğin mavi renkli bir yüzey 400–450 nm arasında yansımaya piki verirken görünür bölgenin diğer kısmını absorblamaktadır.

Çizelge 4.10'da dalga boyuna bağılı olarak absorplanan ve yansıyan renkler görülmektedir [42]

Çizelge 4.10. Görünür bölgede absorplanan ve yansıyan renklerin dağılımı

Dalga boyu (nm)	Absorplanan renk	Algılanan renk
400–430	Mor- Mavi	Sarı
430–470	Mavi	Turuncu
470–500	Mavi-Yeşil	Turuncu-Kırmızı
500–540	Yeşil	Kırmızı-Menekşe
540–570	Sarı-Yeşil	Menekşe
570–590	Sarı	Mor
590–610	Turuncu	Mavi
610–700	Turuncu-Kırmızı	Yeşilimsi Mavi

5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Guanidin hidroklorür, anilin, 1,4-dioksan, hidrazin monohidrat, 2,4-pentandion, asetonitril, 2,4-diaminobenzen sülfonik asit, bakır sülfat, sodyum nitrit ve silika jel Sigma Aldrich firmasından temin edildi. 1-bütanol, etanol, amonyum hidroksit ve piridin J.T. Baker firmasından temin edildi. 1-amino-4-bromo-2-sülfonik asit antrakinin (bromamin asit) Setaş kimya firmasından temin edildi. 2,4,6-triklor-1,3,5-triazin(siyanür klorür), anilin-2-sülfonik asit(ortanilik asit), 8-amino-4-hidroksi naftalin-2-sülfonik asit(J asiti), 4-amino-5-hidroksi naftalin-2,7-disülfonik asit(H asidi), hidroklorik asit, sülfamik asit ve soda Eksoy kimya firmasından temin edildi. Saf klor gazı çelik tüp içinde KASKİ'den (Kayseri su ve kanalizasyon işletmesi) alınarak çeker ocak içinde kullanıldı. Temin edilen bileşikler ek bir saflaştırma yapılmadan deneylerde kullanılmıştır.

5.2. Kullanılan Cihazlar

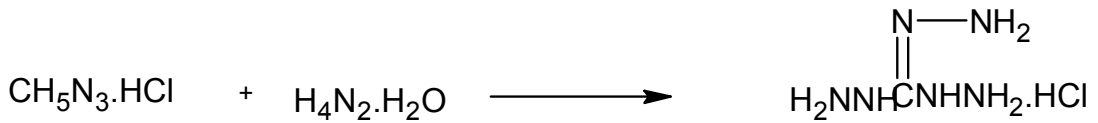
- 1) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları BRUKER-SPECTROSPIN DPX 300 Ultra Shield cihazında alındı.
- 2) FT-IR spektrumları MATTSON 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- 3) Absorpsiyon spektrumları PERKIN ELMER LAMBDA 900 UV/Visible spektrofotometresinde alındı.
- 4) Kütle spektrumları THERMO FİNİGAN cihazında alındı.
- 5) Boyamalar laboratuvar tipi TERMAL marka boyama cihazında gerçekleştirildi.
- 6) Işık haslıkları ATLAS marka XENOTEST 150S+ marka cihazda yapıldı.
- 7) Erime nokta tayinleri GALLENKAMP Melting Point cihazında kapiler kullanılarak belirlendi.

8) Yansıma renk ölçümleri MINOLTA 3600d spektrofotometresinde yapıldı.

5.3. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin Sentezi

5.3.1. Triaminoguanidin monohidroklörür eldesi

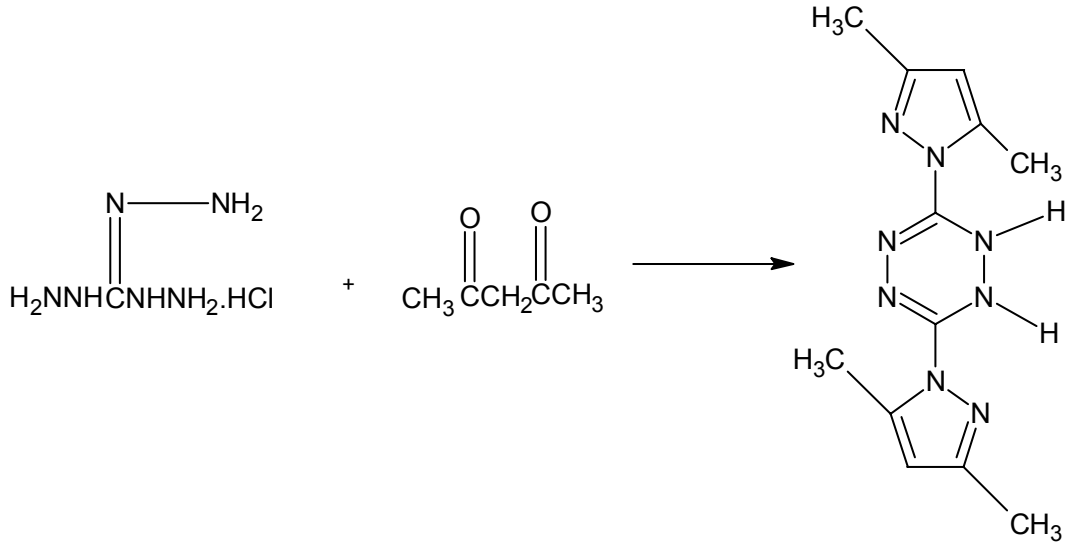
Şekil 5.1’de görülen reaksiyona göre, 100 ml 1,4-dioksan içinde 19,1 g (0,2 mol) guanidin hidroklorüre 34,1g (0,68 mol) hidrazin monohidrat eklendi. İki saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım soğutuldu ve çöken ürün süzülerek ayrıldı. Ürün 1,4-dioksan ile yıkanarak kurutuldu. Erime noktası 230 ° C olarak bulundu [43, 44]. Molekül ağırlığı 140,5 olan maddenin erime noktası, literatürde verilen değer ile (230 °C) uyumludur.



Şekil 5.1. Triamino guanidin monohidroklörür sentezi

5.3.2. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin sentezi

Oda sıcaklığında, 50 ml saf su içinde 7,03g (0,05 mol) triaminoguanidin monohidroklörür üzerine 10 g (0,1 mol) 2,4-pentandion eklendi. Yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık 70 °C’a çıkartılarak 4 saat ısıtıldı. Bu esnada çöken sarı renkli ürün, süzme işleminden sonra saf su ile yıkandı. Erime noktası 150 ° C olarak bulundu [43, 44]. Molekül ağırlığı 272,3 olan maddenin erime noktası, literatürde verilen değer ile (150 ° C) uyumludur.

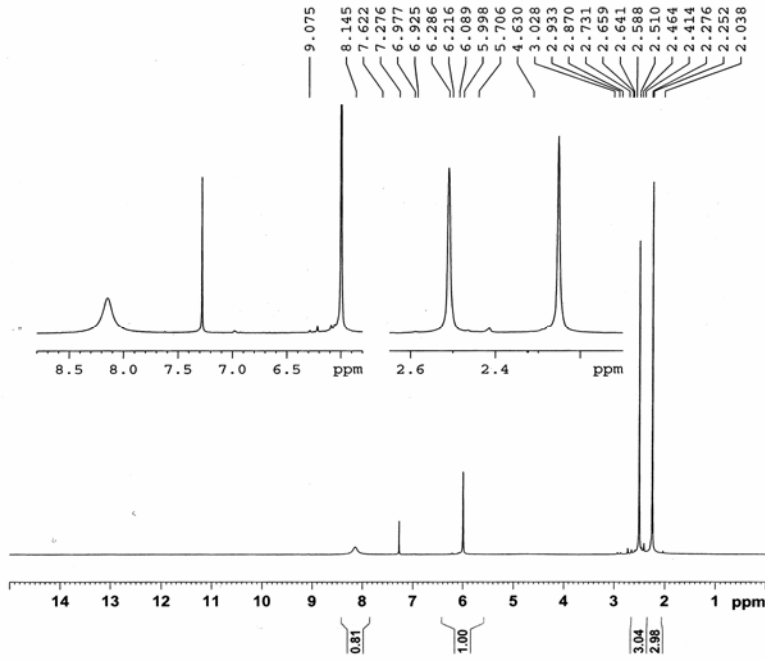


Şekil 5.2. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin eldesi

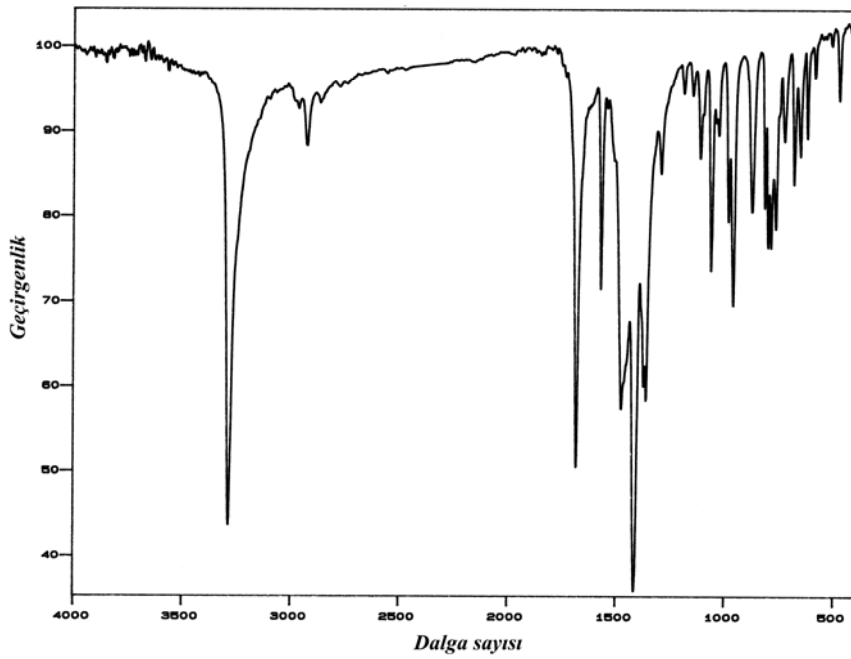
Ürünün $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve kütle spektrumları alındı (Şekil 5.3–5.5). Maddenin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; yapıda bulunan NH grubunun protonları 8,145 ppm’de yayvan (1H) ve 6,089 ppm’de tekli pik (1H) olarak gözlenmiştir. 2 farklı çevreye sahip metil protonları ise 2,276 ppm’de tekli pik (3H) ile 2,558 ppm’de tekli pik (3H) olarak gözlenmiştir.

IR spektrumu incelendiğinde ise; NH titreşim bandının 3275 cm^{-1} ’de, C=N gerilme bandının 1660 cm^{-1} ’de ve alifatik C-H grubuna ait gerilme bandının 2970 cm^{-1} ’de geldiği gözlenmiştir.

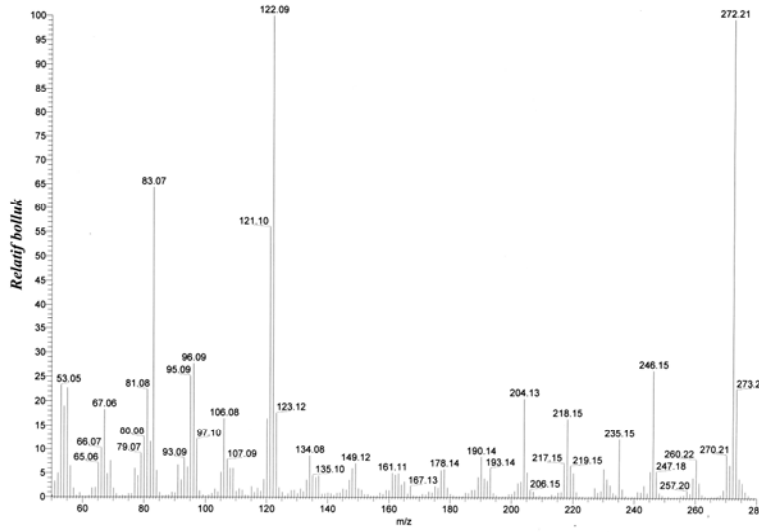
Maddenin kütle spektrumu incelendiğinde; 272,21 m/z değerinde gelen moleküler iyon piki bileşiğin mol kütlesini göstermektedir.



Şekil 5.3. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazinin ¹H-NMR spekrumu



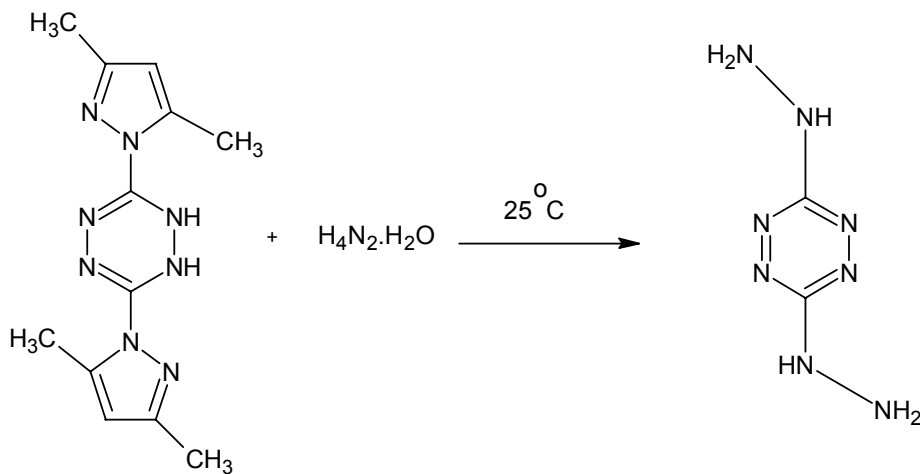
Şekil 5.4. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazinin FT-IR spekrumu



Şekil 5.5. 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol–1-il)-1,2-dihidro–1,2,4,5-tetrazinin kütle spektrumu

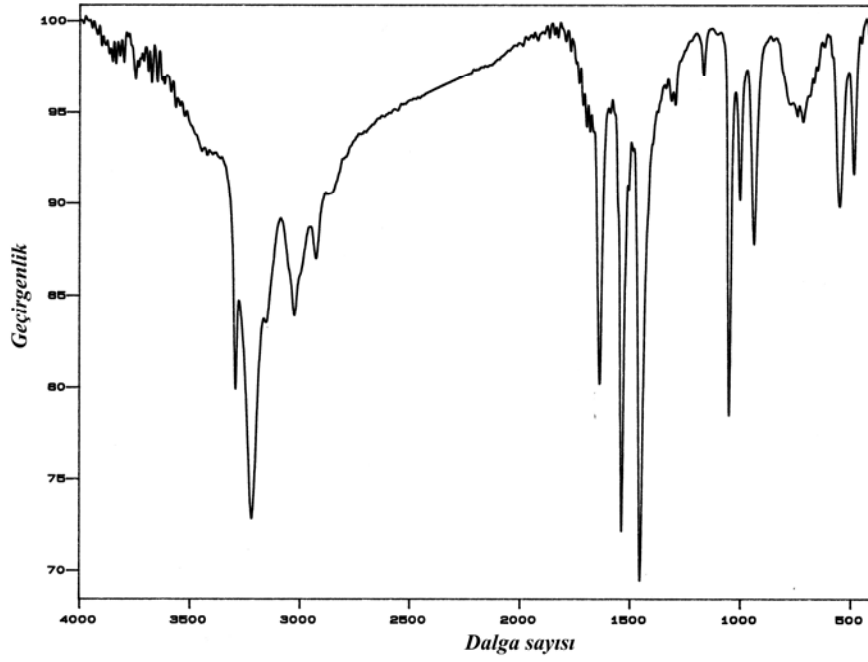
5.3.3. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin eldesi

Şekil 5.6'daki reaksiyona göre, 15 g 3,6-Bis (3,5-dimetilpirazol–1-il)-1,2-dihidro–1,2,4,5-tetrazin (55 mmol) 90 ml asetonitril içinde çözülerek üzerine 5,5 ml (115,2 mmol = 2,1 eşdeğer mol) hidrazin monohidrat eklendi. Karışım 48 saat oda sıcaklığında açık reaksiyon kabında karıştırıldı. Çöken kırmızı renkli katı süzülerek ayrıldı ve asetonitril ile yıkandı. Desikatörde kurutuldu [45].

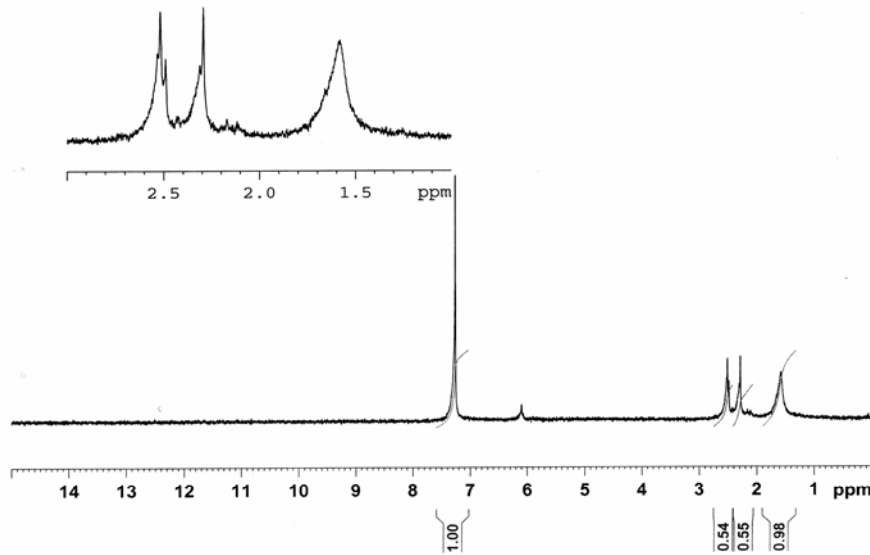


Şekil 5.6. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin eldesi

Elde edilen 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazine ait FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 5.7 ve 5.8'de görülmektedir.



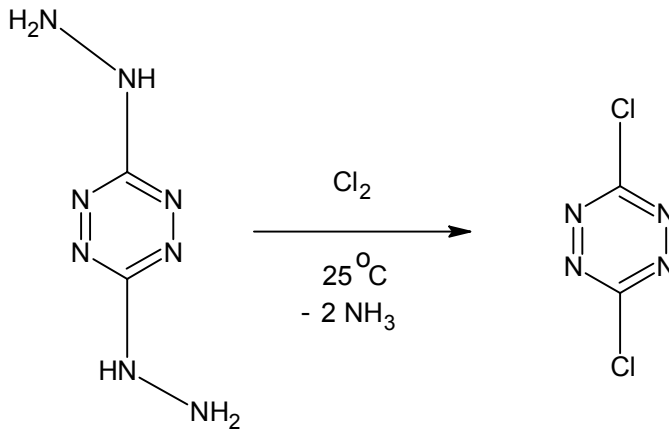
Şekil 5.7. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.8. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.3.4. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin eldesi

Şekil 5.9'daki reaksiyona göre, 7,1 g (50 mmol) 3,6-bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin, 120 ml asetonitril içine konuldu. Oda sıcaklığında kuru klor gazı (Saf klor) geçirilerek karıştırıldı. Gaz çıkışı gözlemlendi. Reaksiyon süresince başlangıçtan itibaren reaksiyon kabında ısınma oldu. 30. dakikaya doğru gaz çıkışı azalırken reaksiyon kabı soğudu. Daha sonra çözelti nuçe süzme hunisinden süzülerek ve asetonitril evaporatörde uçurularak geri kalan ham ürün elde edildi [45].



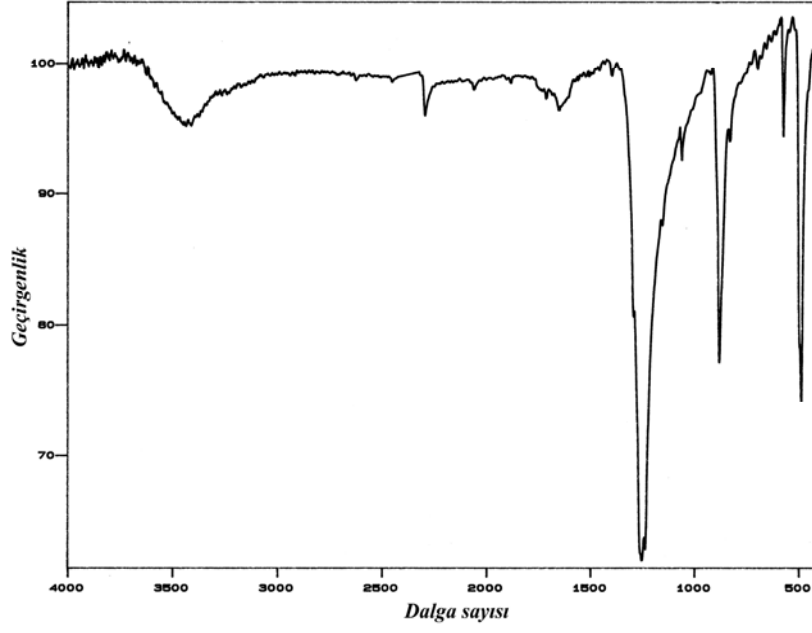
Şekil 5.9. 3,6-Bis(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazinden 3,6-diklor-1,2,4,5-tetrazin eldesi

Reaksiyon sonunda elde edilen ham ürün süblimleşme ile saflaştırılmıştır. Erime noktası 148 ° C olarak bulunmuştur. Maddenin molekül ağırlığı 151 olup literatür EN 148 ° C olarak verilmiştir. Parlak turuncu renkte olan yapının spektroskopik çalışmaları yapılmıştır (Şekil 5.10- Şekil 5.12).

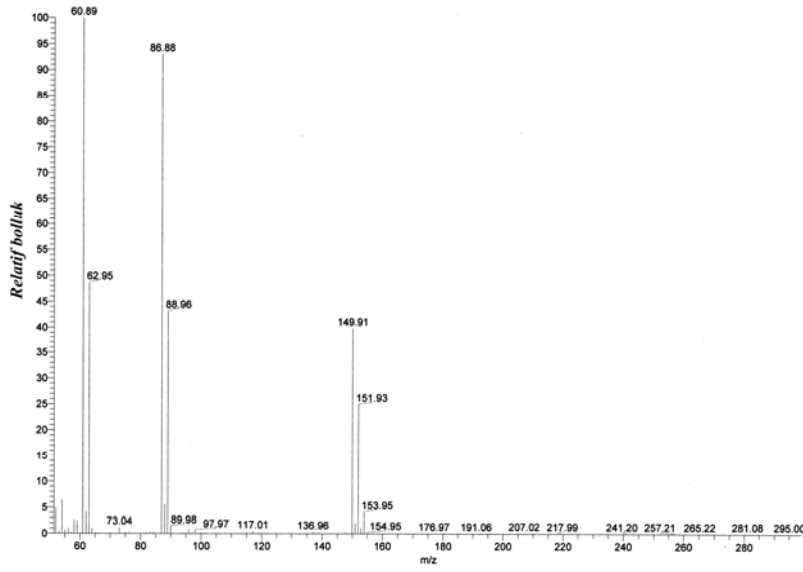
Maddenin CDCl₃ içerisinde alınan ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 168,09 ppm'de gözlenen pikin tetrazin halkasında bulunan C atomuna ait olduğu görülmektedir.

IR spektrumu incelendiğinde ise; C=N gerilme bandının yaklaşık olarak 1650 cm⁻¹'de, N=N grubuna ait gerilme bandının 1260 cm⁻¹'de ve C-Cl gerilme titreşiminin ise 800 cm⁻¹'de geldiği gözlenmiştir.

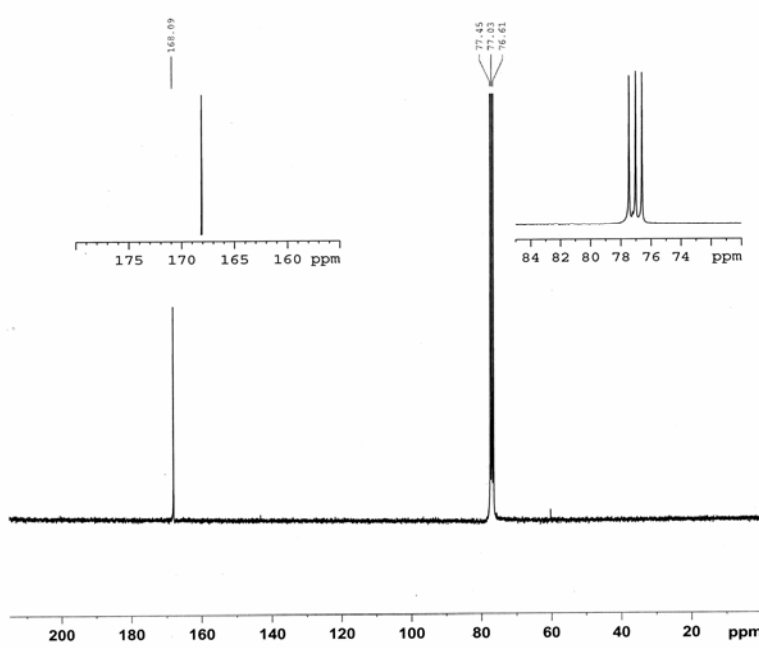
Maddenin kütle spektrumu incelendiğinde; 151,93 m/z değerinde gelen moleküler iyon piki bileşiğin mol kütleini göstermektedir.



Şekil 5.10. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin FT-IR spektrumu



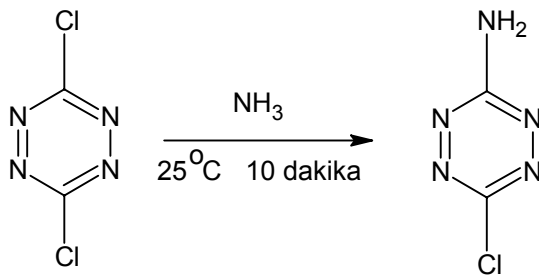
Şekil 5.11. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin kütle spektrumu



Şekil 5.12. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin ^{13}C -NMR spektrumu

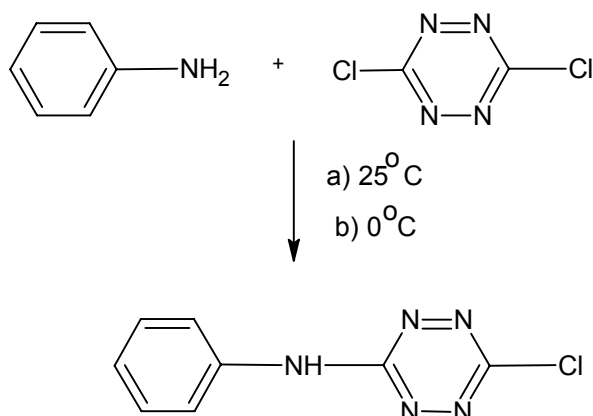
5.4. 3,6-Diklor-1,2,4,5-Tetrazinin Anilin ile Reaksiyonu

Diklor tetrazinin $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da metil ter-bütül eter içinde amonyak ile tek taraflı olarak reaksiyon verdiği bilinmektedir (Şekil 5.13)[46].



Şekil 5.13. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin amonyak ile reaksiyonu

Bu bilgiden ve triazinin anilin ile etkileştiği bilgisinden hareketle diklor tetrazinin anilin ile etkileşebileceği düşünülmüş; bu amaçla deneyler bu iki reaksiyon sıcaklığı olan $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da ayrı ayrı yapılmıştır (Şekil 5.14).



Şekil 5.14. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazinin anilin ile reaksiyonu

Yapılan deneyler metil alkol içerisinde gerçekleştirilmiş; anilin ile diklor tetrazinin mol olarak 1+1 ve 2+1'lik iki farklı karışımı kullanılmıştır. Elde edilen ürünler etil alkol içinde kristallendirildikten sonra Tübitak ATAL laboratuvarında elementel analizleri yapılmıştır (Çizelge 5.1)

Çizelge 5.1. Anilin ve diklor tetrazinin farklı sıcaklıktaki reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları (EK-1)

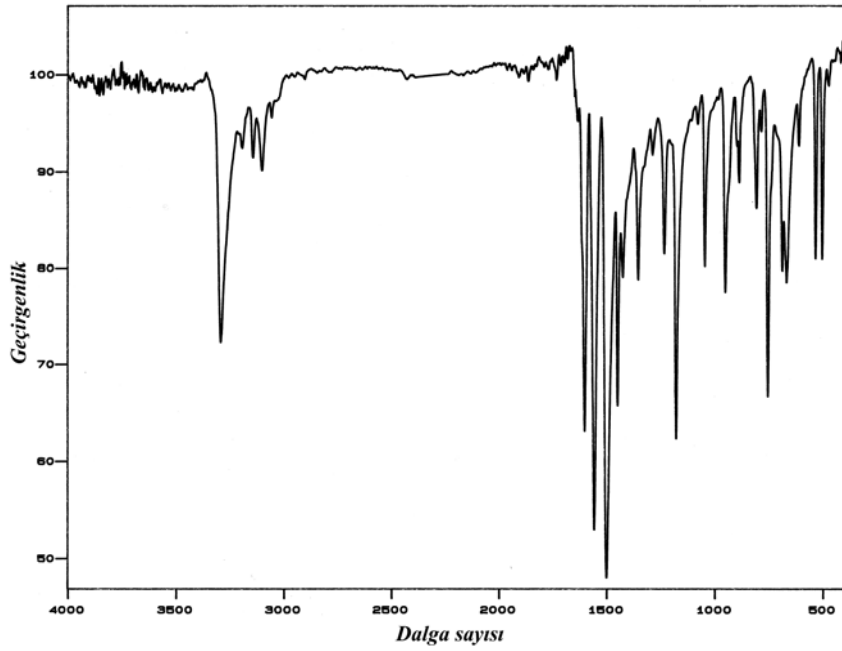
	Anilin/DKT molar oranı	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Azot(%)
Teorik Değerler		46,28	2,91	33,73
25 °C'daki Deneysel Değerler	2-1	45,45	3,33	32,10
	1-1	46,51	3,05	33,22
0 °C'daki Deneysel Değerler	2-1	46,9	2,44	33,64
	1-1	46,52	2,44	33,35

0 °C ve 25 °C'da anilin ve diklorotetrazinin karışımından elde edilen ürünler spektroskopik inceleme tabi tutulmuş, bu analizlen sonucunda anilinin diklorotetrazine tek taraflı olarak bağlandığı sonucunu ortaya koymuştur (Şekil 5.15-5.17). Diğer spektroskopik çalışmalar EK-2'de sunulmuştur.

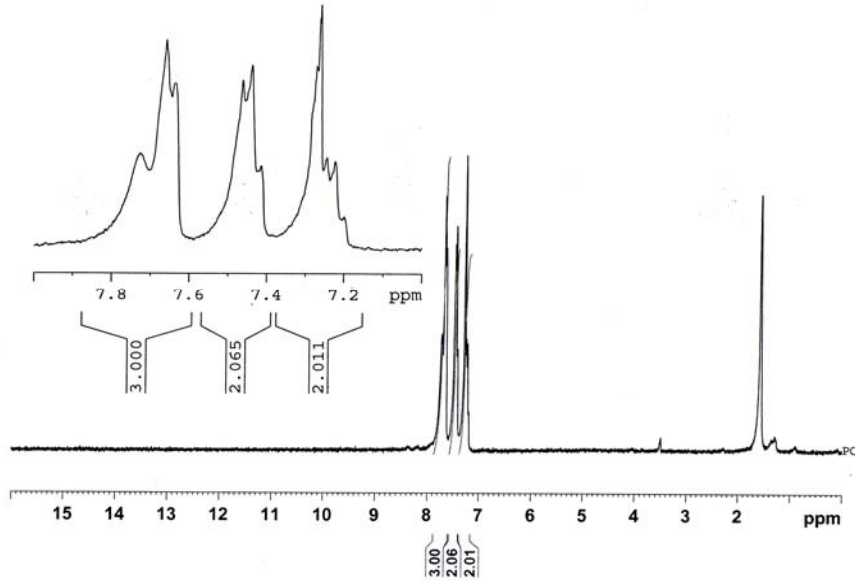
Ürünün $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve kütle spektrumları alındı. Maddenin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 7,23 ppm'deki çoklu pik (1H), 7,45 ppm'deki çoklu pik (2H) ve 7,65 ppm'deki çoklu pik (2H) aromatik halka üzerindeki beş hidrojeni göstermektedir. NH protonu 7,75 ppm'de yayvan (1H) olarak gözlenmiştir.

IR spektrumu incelendiğinde ise; NH titreşim bandının 3346 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

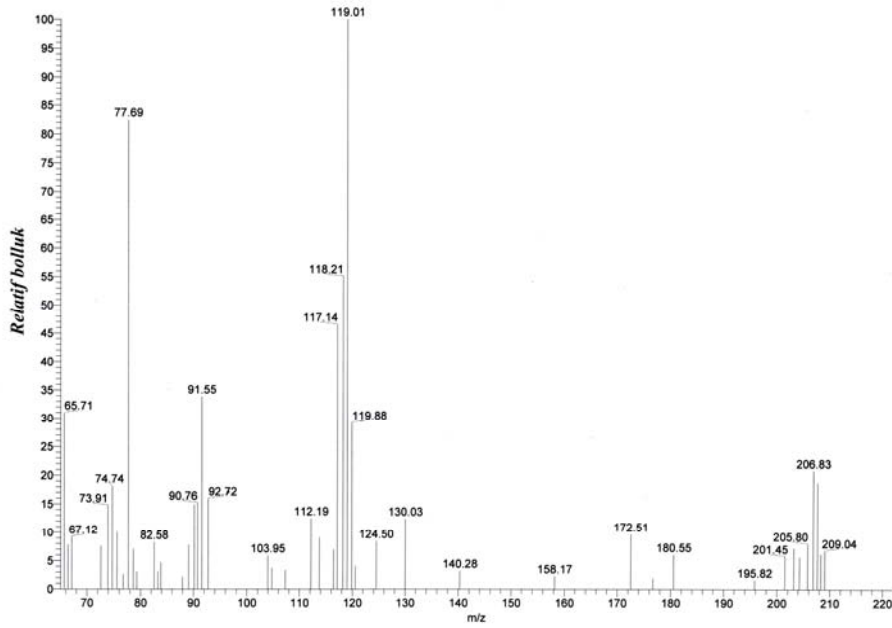
Maddenin kütle spektrumu incelendiğinde; 208 m/z değerinde gelen moleküler iyon piki bileşiğin mol kütlelerini göstermektedir.



Şekil 5.15. 25 °C'da 1 mol anilin–1 mol tetrazin karışımından elde edilen ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 5.16. 25 °C'da 1 mol anilin–1 mol tetrazin karışımından elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.17. 25 °C'da 1 mol anilin–1 mol tetrazin karışımından elde edilen ürünün kütle spektrumu

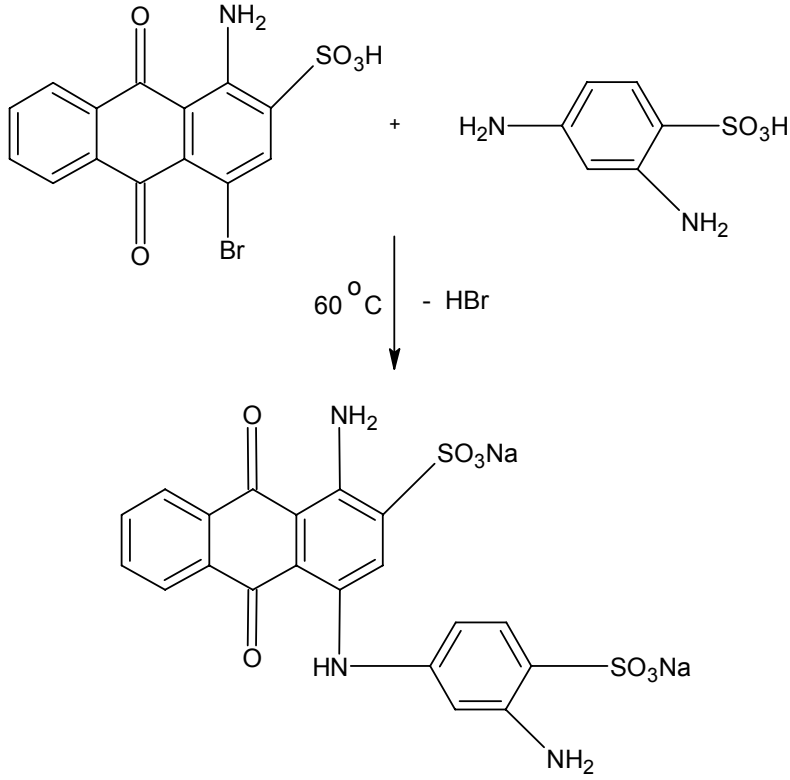
Anilin ile klorotetrazin arasında yapılan deneylerde en iyi sonuç 25 °C'da 1 mol anilin 1 mol tetrazin karışımından elde edilmiştir. Bu yüzden klorotetrazinin reaktif grup olarak denenmesinde bu sıcaklık dikkate alınmıştır.

5.5. Boyarmadde Sentezleri

Sentezlenen reaktif grubun bağlanacağı boyarmadde molekülleri olarak farklı renklerde, birisi antrakinin diğer ikisi azo gruba ait üç farklı boyarmadde seçilmiştir.

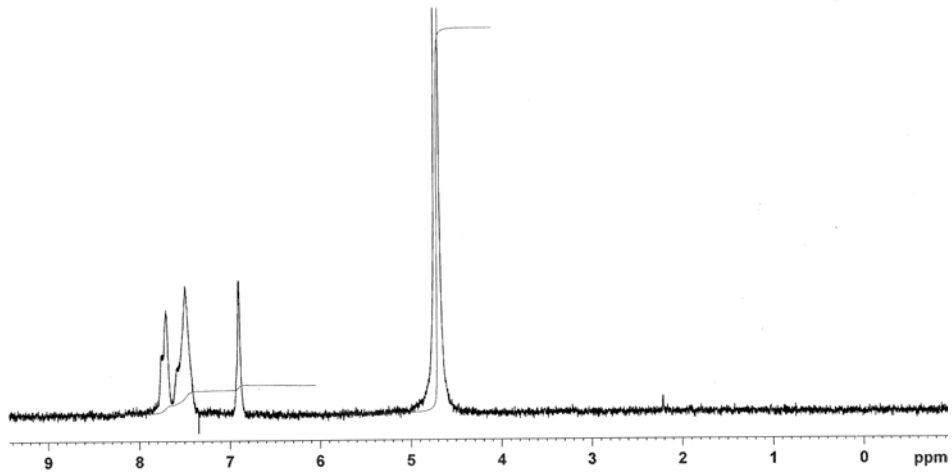
5.5.1. Mavi boyarmadde

Reaktif mavi 2 ve mavi 4 boyarmaddelerinin kromofor grubu olan yapı, uygulanacak boyarmaddelerden biri olarak seçilmiştir. Bu kromofor grup antrakinin grubun keşfedilmesi ile mavi renklerde önem kazanmış olup yeni bir boyarmadde değildir. 1956 yılından sonra kromofor gruba reaktif grup takılarak reaktif boyarmadde sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Kromofor grubun sentezi şu şekildedir; geri soğutuculu balon içinde 3,02 g bromamin asit (0,01 mol); 2,2 g (0,0115 mol) 2,4-diaminobenzen sülfonik asit; 2,0 g bakır sülfat ve 3,0 g sodyum karbonat 50 ml su içine alınarak 60 °C'da 4 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün süzgeç kâğıdında süzülerek kurutuldu [47, 48]. Kuruyan boyarmadde havan içinde ezilerek toz haline getirildi. Analiz için kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı [49]. Çözücü olarak 1-bütanol, etanol, NH₄OH, piridin sırasıyla 4:1:2:3 hacimsel oranda karıştırılarak kullanıldı. Başlangıçta TLC üzerinde 2 spot bırakan örnek tek komponente indirildi. R_f değeri 0,40 olarak bulunmuştur. Boyarmaddenin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.19'da görülmektedir. Boyarmaddelerin erime noktalarını belirlemek için yapılan deneylerde -SO₃Na gruplarından dolayı erime noktası belirlenememiştir. Bütün boyarmaddeler için erime noktaları 300 °C'dan yüksektir.



Şekil 5.18. Mavi boyarmadde

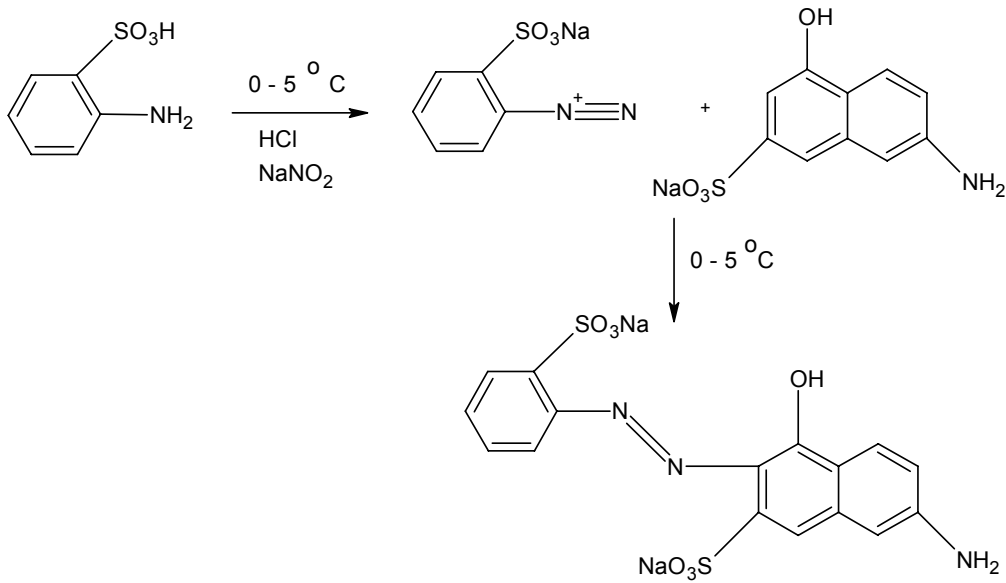
Mavi boyarmaddenin D₂O içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu (Şekil 5.19) incelendiğinde; 6,9 ppm, 7,5 ppm ve 7,8 ppm değerlerinde gelen piklerin aromatik halkalarda bulunan toplam 8 protona karşılık geldiği gözlenmiştir.



Şekil 5.19. Mavi boyarmaddeye ait ¹H-NMR spektrumu

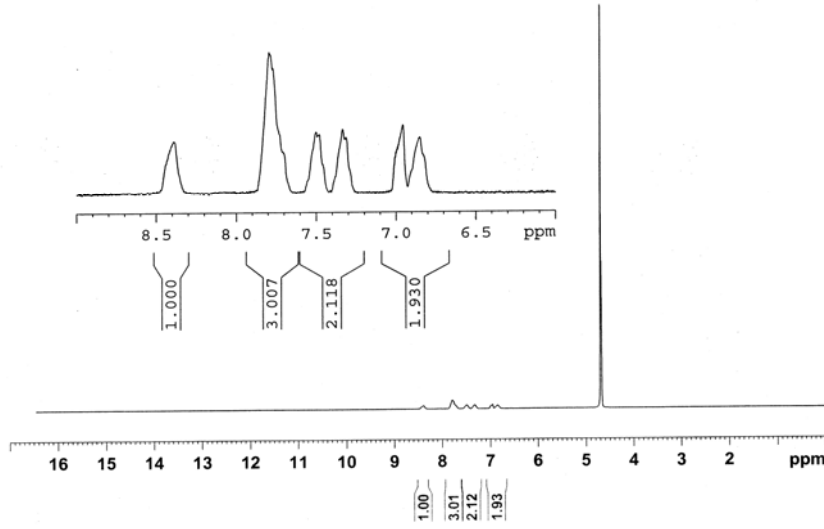
5.5.2. Turuncu boyarmadde

Azo kromofor gruba sahip olan turuncu boyarmadde ikinci kromofor grup olarak belirlenmiştir. Yeni bir boyarmadde olmayan bileşiğin sentez aşamaları şu şekildedir; 1,77 g (0,01 mol) ortanilik asit 0–5 °C de asidik ortamda sodyum nitrit eklenerek 3 saat süre ile diazolandı. Sodyum hidroksit kullanılarak çözülen 2,84g (0,0106 mol) J asiti ve 10 g sodyum asetat (0,12 mol) diazonyum tuzuna 0–5 °C'da eklenerek 5 saat boyunca reaksiyona sokuldu. Kenetleme işleminden sonra çözeltinin pH' ı zayıf soda çözeltisi eklenerek 7'ye ayarlandı. Tuz eklenerek çöktürülen boyarmadde süzgeç kâğıdında süzülerek ayrıldı [6,50]. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi. Analiz yapmak amacı ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı [49]. Çözücü olarak 1-bütanol, etanol, NH₄OH, piridin sırasıyla 4:1:2:3 hacimsel oranda karıştırılarak kullanıldı. Başlangıçta TLC üzerinde 2 spot bırakan örnek tek komponente indirildi. R_f değeri 0,38 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.20. Turuncu boyarmadde

Turuncu boyarmaddenin D₂O içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6,85 ppm, 7,05 ppm, 7,35 ppm, 7,50 ppm, 7,85 ppm ve 8,40 ppm değerlerinde gelen piklerin aromatik halkalarda bulunan toplam 8 protona karşılık geldiği gözlenmiştir.

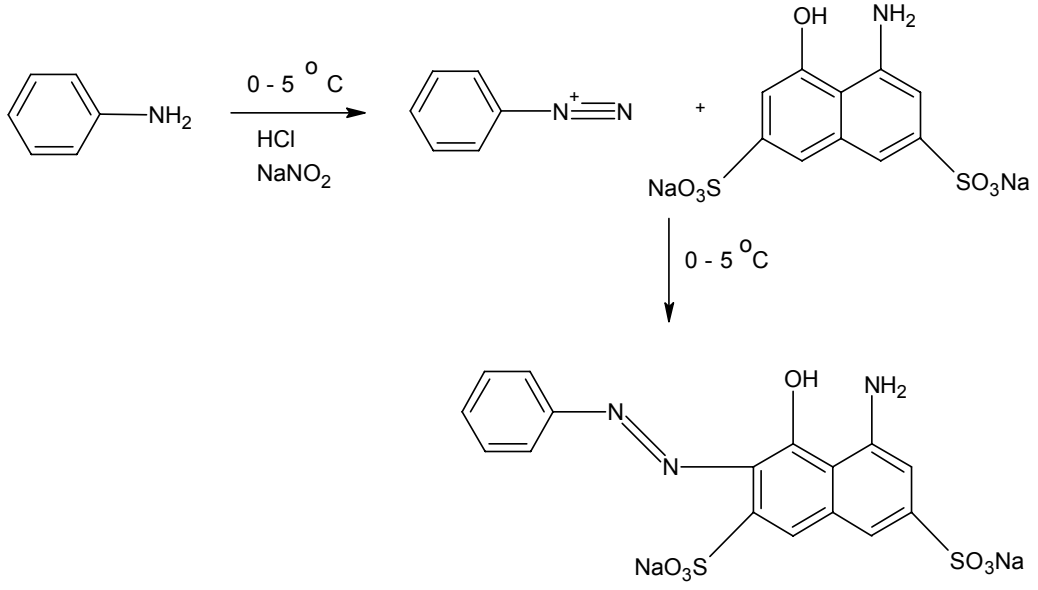


Şekil 5.21. Turuncu boyarmaddeye ait ¹H-NMR spektrumu

5.5.3. Kırmızı boyarmadde

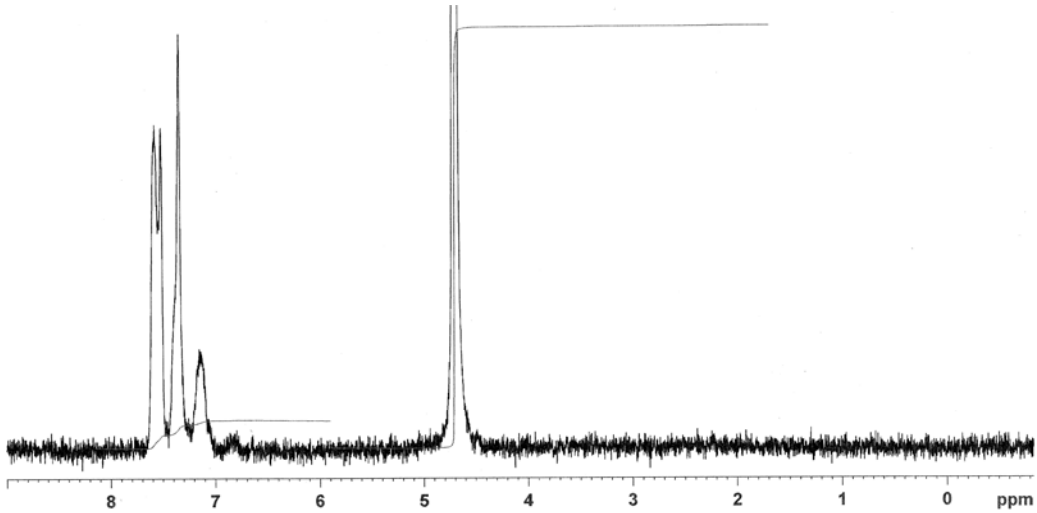
Azo kromofor gruba sahip olan kırmızı boyarmaddenin diazo maddesi anilin kenetleme bileşeni ise H-asitidir. Bazı direk boyarmaddelerde de kullanılan kromofor gruba reaktif grup eklenerek reaktif boyarmadde sınıfına dâhil olmuştur. Kullanımı oldukça eskilere dayanan boyarmaddenin sentez aşamaları şu şekildedir; reaksiyon kabındaki 0,94g (0,01 mol) anilin 0–5 °C’da asidik ortamda sodyum nitrit eklenerek 3 saat boyunca diazolandı. Sodyum hidroksit kullanılarak çözülen 3,99g (0,0106 mol) H-asiti ve 10 g sodyum asetat (0,12 mol) diazonyum tuzuna 0–5 °C’da eklenerek 5 saat boyunca reaksiyona sokuldu. Kenetleme işleminden sonra çözeltinin pH’ ı zayıf soda çözeltisi eklenerek 7’ye ayarlandı. Tuz eklenerek çöktürülen boyarmadde süzgeç kâğıdında süzülerek ayrıldı [6,51]. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi. Analiz yapmak amacı ile kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı [49]. Çözücü olarak 1-bütanol, etanol, NH₄OH, piridin sırasıyla 4:1:2:3 hacimsel oranda karıştırılarak kullanıldı. Başlangıçta TLC üzerinde 2 spot bırakan örnek tek komponente indirildi. R_f değeri 0,38 olarak bulunmuştur.

Kırmızı boyarmaddebin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.23’de görülmektedir.



Şekil 5.22. Kırmızı boyarmadde

Kırmızı boyarmaddenin D_2O içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; 7,10 ppm, 7,25 ppm ve 7,45 ppm değerlerinde gelen piklerin aromatik halkalarda bulunan toplam 8 protona karşılık geldiği gözlenmiştir.



Şekil 5.23. Kırmızı boyarmaddeye ait ^1H -NMR spektrumu

5.6. Reaktif Grupların Boyarmadde Moleküllerine Uygulanması

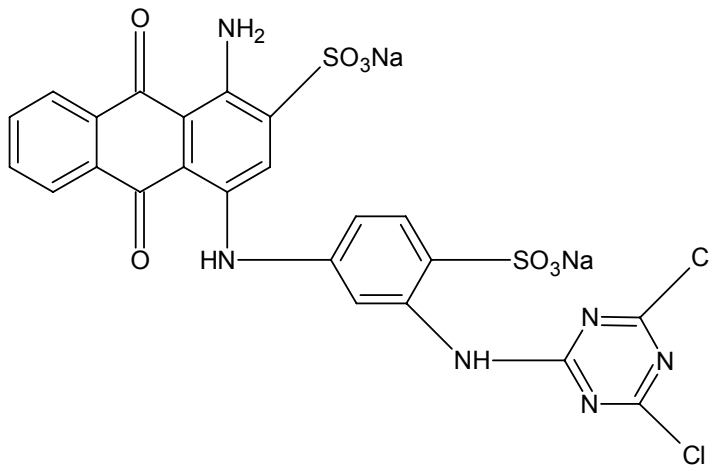
Piyasada yaygın olarak kullanılan 2,4,6-Triklor-1,3,5-triazin ve yeni sentezlenen 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin reaktif gruplarının boyama etkinliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır; uygulanan boyarmaddeler iki farklı kimyasal yapı ve üç farklı renkte seçilmiştir.

5.6.1. 2,4,6-Triklor-1,3,5-triazin reaktif grubun boyarmadde moleküllerine uygulanması

Siyanür klorür bileşiği kromofor yapıdaki NH_2 grubu üzerinden boyarmadde molekülüne bağlanmaktadır. Halkadaki klor atomlarından birincisi $0-5^\circ\text{C}$, ikincisi $35-38^\circ\text{C}$, üçüncüsü ise $80-85^\circ\text{C}$ 'da yer değiştirme reaksiyonu vermektedir [52].

Triazin uygulanmış mavi boyarmadde

Triazin reaktif grubu antrakinon yapıdaki mavi boyarmadde ile etkileştirildiğinde Reaktif mavi 4 boyarmaddesi elde edilmektedir. Bu boyarmaddenin molekül yapısı aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.24).



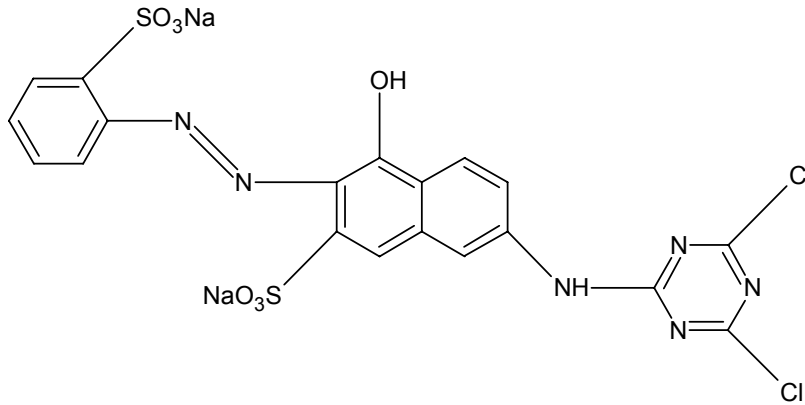
Şekil 5.24. Reaktif Mavi 4

Geri soğutuculu balon içinde 3,02 g bromamin asit (0,01 mol); 2,2 g (0,0115 mol) 2,4-diaminobenzen sülfonik asit; 2,0 g bakır sülfat ve 3,0 g sodyum karbonat 50 ml

su içine alınarak 60 °C'da 4 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı 0 °C'a soğutulduktan sonra 2,06 g triazin (0,011 mol) eklendi ve 5 saat karıştırılıp reaksiyon tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözelti hacminin % 20'si kadar NaCl kullanılarak boyarmadde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı [47,48]. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi, üzerinde bulunan bazı safsızlıkları alması için eterle yıkandı [53].

Triazin uygulanmış turuncu boyarmadde

Reaktif turuncu 1 monoazo boyarmaddesi olup diklortriazin reaktif grubuna sahiptir. Molekül yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 5.25).

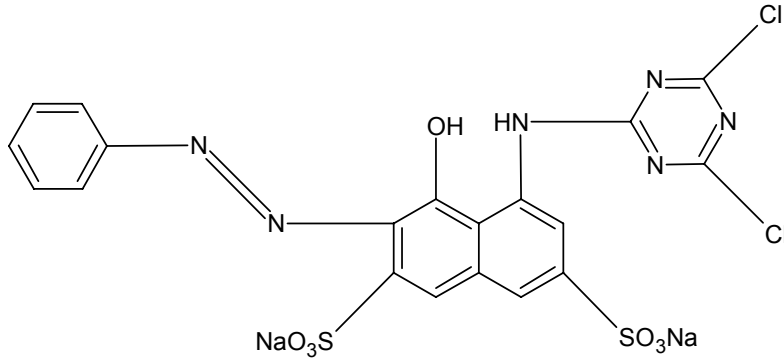


Şekil 5.25. Reaktif Turuncu 1

Reaksiyon kabındaki 1,77g (0,01 mol) orthanilik asit 0-5 °C'da asidik ortamda sodyum nitrit eklenerek diazolandı. Sodyum hidroksit kullanılarak çözülen 2,84 g (0,0106 mol) J asiti ve 10 g sodyum asetat (0,12 mol) diazonyum tuzuna 0-5° C'da eklendi. Kenetlenme işleminden sonra, 2,06 g triazin (0,011 mol) eklendi ve 5 saat karıştırılıp reaksiyon tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözelti hacminin % 20'si kadar NaCl kullanılarak boyarmadde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı [6,50]. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi, üzerinde bulunan bazı safsızlıkları alması için eterle yıkandı [53].

Triazin uygulanmış kırmızı boyarmadde

Reaktif kırmızı 2, monoazo boyarmaddesi olup diklorotriazin reaktif grubuna sahiptir. Molekül yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 5.26).



Şekil 5.26. Reaktif Kırmızı 2

Reaksiyon kabındaki 0,94g (0,01 mol) anilin 0–5 °C’da asidik ortamda sodyum nitrit eklenerek diazolandı. Sodyum hidroksit kullanılarak çözülen 3,99g (0,0106 mol) H-asiti ve 10 g sodyum asetat (0,12 mol) diazonyum tuzuna 0–5 °C’da eklendi. Kenetlenme işlemi tamamlandıktan sonra 2,06g triazin (0,011 mol) eklendi ve 5 saat karıştırılıp reaksiyon tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözeltinin % 20’si kadar NaCl kullanılarak boyarmadde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı [6,51]. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi, üzerinde bulunan bazı safsızlıkları alması için eterle yıkandı [53].

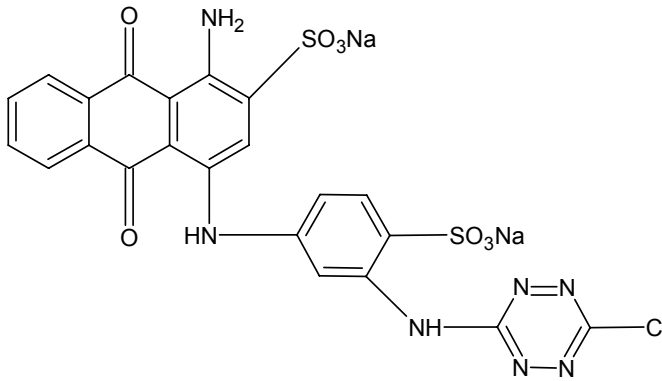
5.6.2. 3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin reaktif grubun boyarmadde moleküllerine uygulanması

Diklor tetrazinin anilin ile NH₂ üzerinden tek taraflı etkileştiği tarafımızdan deneysel olarak gözlemlendi ve spektroskopik analizlerle teyit edildi. Benzer reaksiyonun bu çalışmada kullanılan üç boyarmadde ile gerçekleşebileceği düşünüldü ve triazindekine benzer şartlarda bu reaksiyonlar gerçekleştirildi. Tetrazinde triazinden farklı olarak etkileştirme sıcaklığı olarak 25 °C olarak çalışılmıştır.

Tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde

Geri soğutuculu balon içinde 3,02 g bromamin asit (0,01 mol), 2,2 g (0,0115 mol) 2,4-Diaminobenzen sülfonik asit, 2,0 g bakır sülfat ve 3,0 g sodyum karbonat 50 ml su içine alınarak 60 °C'da 4 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı 25 °C'a soğutulduktan sonra 1,68 g tetrazin (0,011 mol) eklendi ve 5 saat karıştırılıp reaksiyon tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözeltinin % 20'si kadar NaCl kullanılarak boyarmadde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi, üzerinde bulunan bazı safsızlıkları alması için eterle yıkandı [53].

Tetrazin reaktif grup etkileştirilen mavi boyarmaddenin molekül yapısı, boyarmaddedeki iyonik gruplardan (-SO₃Na) ve safsızlıklardan dolayı spektroskopik olarak belirlenememiştir. Ancak triazindekine benzer olacağı düşüncesiyle Şekil 5.27'deki gibi bir yapı önerilebilir.



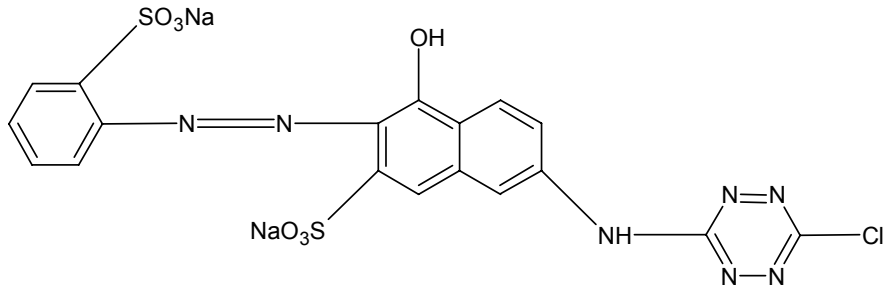
Şekil 5.27. Tetrazin gruplu mavi boyarmaddenin muhtemel yapısı

Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde

Reaksiyon kabındaki 1,77 g (0,01 mol) orthanilik asit 0-5 °C'da asidik ortamda sodyum nitrit eklenerek diazolandı. Sodyum hidroksit kullanılarak çözülen 2,84 g (0,0106 mol) J asiti ve 10 g sodyum asetat (0,12 mol) diazonyum tuzuna 0-5° C'da eklendi. Kenetlenme işleminden sonra, 1,68g tetrazin (0,011 mol) eklendi ve 5 saat

karıştırılıp reaksiyon tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözeltinin % 20'si kadar NaCl kullanılarak boyarmadde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi, üzerinde bulunan bazı safsızlıkları alması için eterle yıkandı [53].

Tetrazin reaktif grup etkileştirilen turuncu boyarmaddenin molekül yapısı, boyarmaddedeki iyonik gruplardan (-SO₃Na) ve safsızlıklardan dolayı spektroskopik olarak belirlenememiştir. Ancak triaizindeki benzer olacağı düşüncesiyle Şekil 5.28'deki gibi bir yapı önerilebilir.



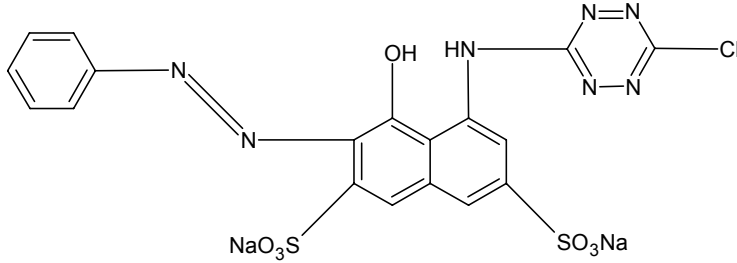
Şekil 5.28. Tetrazin gruplu turuncu boyarmaddenin muhtemel yapısı

Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde

Reaksiyon kabına 0,94 g (0,01 mol) anilin 0–5 °C'da asidik ortamda sodyum nitrit eklenerek diazolandı. Sodyum hidroksit kullanılarak çözülen 3,99g (0,0106 mol) H-asiti ve 10 g sodyum asetat (0,12 mol) diazonyum tuzuna 0–5 °C'da eklendi. Kenetlenme işlemi tamamlandıktan sonra 1,68 g tetrazin (0,011 mol) eklendi ve 5 saat karıştırılıp reaksiyon tamamlandı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözeltinin % 20'si kadar NaCl kullanılarak boyarmadde çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Kuruyan boyarmadde havanda ezilerek toz haline getirildi, üzerinde bulunan bazı safsızlıkları alması için eterle yıkandı [53].

Tetrazin reaktif grup etkileştirilen kırmızı boyarmaddenin molekül yapısı, boyarmaddedeki iyonik gruplardan (-SO₃Na) ve safsızlıklardan dolayı spektroskopik

olarak belirlenememiştir. Ancak triazinine benzer olacağı düşüncesiyle Şekil 5.29'daki gibi bir yapı önerilebilir.



Şekil 5.29. Triazin grublu kırmızı boyarmaddenin muhtemel yapısı

5.7. Boyama İşlemleri

Boyama işlemleri laboratuvar şartlarında çektirme yöntemine göre yapılmıştır. Bütün boyama süreçlerine ait boyama şartları ve grafikleri aşağıda verilmiştir. Balgüneş Tekstil San. Tic. a.ş'den temin edilen 150 g/m² ağırlığında ağartılmış optiksiz düz örme pamuklu kumaş boyamak için kullanılmıştır (Örnek boyama işlemi EK-3).

5.7.1. Triazin uygulanmış boyarmaddeler için boyama şartları

Triazin yapısı reaktif boyarmaddelerde ilk uygulanan grup olup boyama sıcaklığı diklortriazin için 50 ° C, monoklortriazin için 95 ° C olarak bilinmektedir. Boyama için diğer etkenler ise ortalama boyama şartları olarak seçilmiştir [54].

Boyama reçetesi;

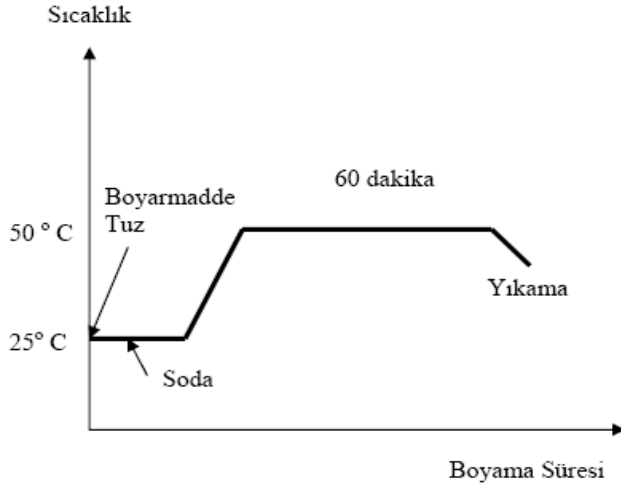
Flotte Oranı: 1/20

Boyama sıcaklığı: 50 ° C

Boyama koyuluğu: % 0,1

Soda: 3 g/l

Tuz: 50 g/l



Şekil 5.30. Triazin grublu boyarmaddeler için boyama grafiği

5.7.2. Tetrazin uygulanmış boyarmaddeler için optimum boyama sıcaklığı belirlenmesi

Reaktif boyarmaddelerin reaktifliği, boyama aşamasında gereken sıcaklıklarla karakterize edilmektedir. Yani reaktif grubun, reaktifliğine bağlı olarak selüloz lifi ile değişik sıcaklıklarda reaksiyon vermesi beklenmektedir. Elde edilen boyarmaddeler ile % 0,1 lik boyama tonunda 25 °C, 35 °C, 50 °C ve 70 °C'da boyamalar yapılmış olup, % Çekim ve % Fiksaj değerleri hesaplanmıştır.

25 °C'da yapılan boyama

İlk boyama işlemi oda sıcaklığı olan 25 °C'da yapılmıştır. 30 dakika boyama hazırlık süresi ve 60 dakika boyama süresi olmak üzere toplam 90 dakikada boyama tamamlanmıştır. Boyama reçetesi ve grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.31).

Boyama reçetesi;

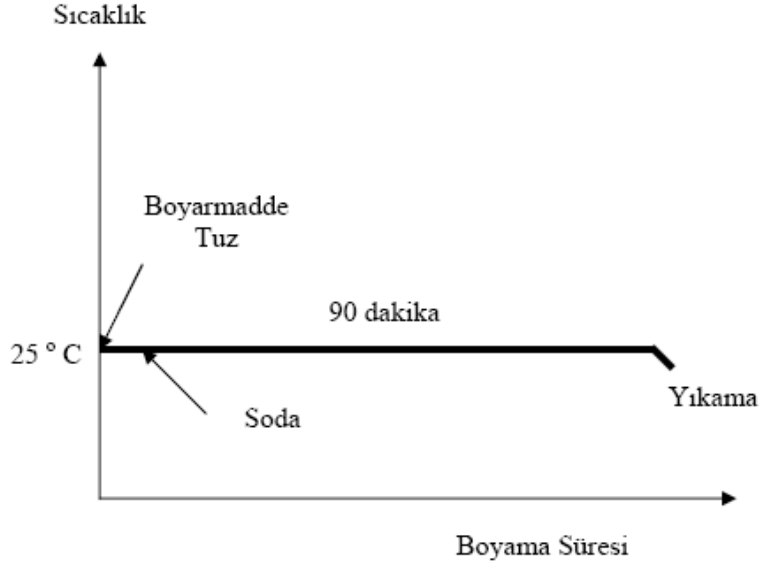
Flotte Oranı: 1/20

Boyama sıcaklığı: 25 °C

Boyama koyuluğu: % 0,1

Soda: 3 g/l

Tuz: 50 g/l



Şekil 5.31. 25 °C’da boyama grafiği

35 °C’da yapılan boyama

İkinci boyama sıcaklığı 35 ° C olarak seçilmiştir. 30 dakika boyama hazırlık süresi ve 60 dakika boyama süresi olmak üzere toplam 90 dakikada boyama tamamlanmıştır. Boyama reçetesi ve grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.32).

Boyama reçetesi;

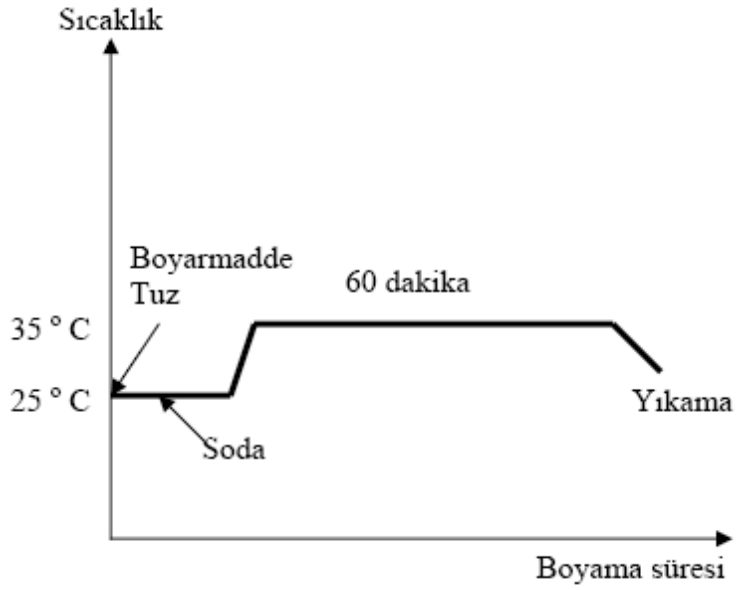
Flotte Oranı: 1/20

Boyama sıcaklığı: 35 ° C

Boyama koyuluğu: % 0,1

Soda: 3 g/l

Tuz: 50 g/l



Şekil 5.32. 35 °C'da boyama grafiği

50 °C'da yapılan boyama

Üçüncü boyama sıcaklığı 50 °C olarak seçilmiştir. 30 dakika boyama hazırlık süresi ve 60 dakika boyama süresi olmak üzere toplam 90 dakikada boyama tamamlanmıştır. Boyama reçetesi ve grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.33).

Boyama reçetesi;

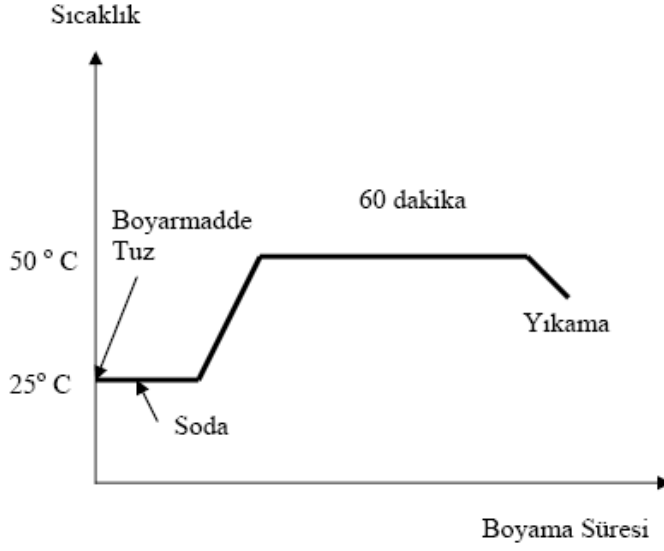
Flotte Oranı: 1/20

Boyama sıcaklığı: 50 °C

Boyama koyuluğu: % 0,1

Soda: 3 g/l

Tuz: 50 g/l



Şekil 5.33. 50 °C'da boyama grafiği

70 °C'da yapılan boyama

Son boyama sıcaklığı 70 ° C olarak seçilmiştir. 30 dakika boyama hazırlık süresi ve 60 dakika boyama süresi olmak üzere toplam 90 dakikada boyama tamamlanmıştır. Boyama reçetesi ve grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.34).

Boyama reçetesi;

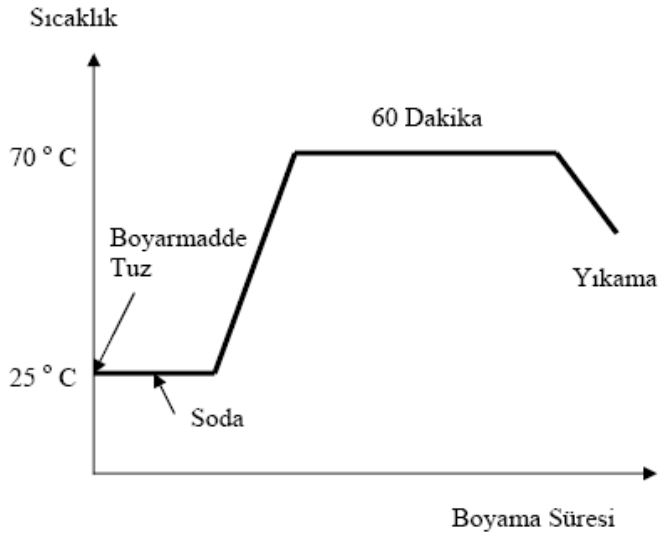
Flotte Oranı: 1/20

Boyama sıcaklığı: 70 °C

Boyama koyuluğu: % 0,1

Soda: 3 g/l

Tuz: 50 g/l



Şekil 5.34. 70 °C’da boyama grafiği

Farklı sıcaklıklarda yapılan boyama işlemleri sonucunda tetrazin yapısı için en uygun boyama sıcaklığı 35 °C olarak belirlenmiştir. Buna göre tetrazin grubun soğukta boyamaya uygun olduğu söylenebilir.

5.7.3. Yıkama işlemi

Reaktif boyarmaddelerle renklendirme süreçlerinde bir kısım boyarmadde liflerle reaksiyona girerek fikse olurken, liflerle bağlanamayan ve hidroliz olan boyarmaddelerin yıkama işlemi ile tekstil materyali üzerinden uzaklaştırılması gerekir. Boyamalardan sonra kaynar yıkama ve kaynar sabunlama işleminden sonra soğuk durulama ile yıkama tamamlanmıştır [55].

5.8. Boyarmadde Konsantrasyonlarının ve Boyama Etkinliklerinin Tayini

Reaktif grup uygulanmış boyarmaddelerin boyama etkinliklerini belirlemek için boyama-yıkama öncesi ve sonrası banyodaki boya konsantrasyonlarının bilinmesi gerekir. Bu amaçla UV-Görünür bölge cihazında çalışmalar yapılmıştır. Uygulanan her renge ait 400–700 nm aralığında λ_{max} değerleri tespit edilmiştir (Çizelge 5.2) (EK-4). Maksimum dalga boyunda standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon

grafikleri çıkarılmıştır (EK-5). Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak % çekim ve % fiksaj değerleri belirlenmiştir [56].

$$\% \text{ Çekim} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100$$

$$\% \text{ Fiksaj} = \frac{m_0 - m_1 - m_2}{m_0} * 100$$

Burada;

m_0 : Başlangıçta banyodaki boya kütlesi

m_1 : Boyama sonrası banyodaki boya kütlesi

m_2 : Yıkama sularındaki boya kütlesi

olarak ifade edilmektedir. Öncelikle hazırlanan kalibrasyon doğruları yardımıyla konsantrasyonlar belirlenmiş; bu konsantrasyonlar çözelti hacimleri ile çarpılarak söz konusu boya kütleleri elde edilmiştir. Yukarıda verilen eşitlikler yardımıyla % etkinlikler hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda gözlenen değerler Çizelge 5.3–5.5, 35 °C sıcaklıkta farklı koyulukta gözlenen değerler ise Çizelge 5.6–5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Boyarmaddeler için maksimum absorbands gözlenen dalga boyu değerleri

Renk	λ_{\max} değerleri, nm		
	Reaktif grupsuz	Triazin gruplu	Tetrazin gruplu
Mavi	583	584	589
Turuncu	456	433	475
Kırmızı	490	498	514

Çizelge 5.3. Tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde için farklı sıcaklıklarda % Çekim ve %Fiksaj değerleri

Sıcaklık	% Banyo	% Çekim	% Fiksaj
25 ° C	24	76,0	55,2
35 ° C	19,6	80,4	61,2
50 ° C	36,8	63,2	44,5
70 ° C	62	38,1	29,6

Çizelge 5.4. Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde için farklı sıcaklıklarda % Çekim ve Fiksaj değerleri

Sıcaklık	% Banyo	% Çekim	% Fiksaj
25 ° C	22,6	77,4	56,8
35 ° C	17,9	82,1	62,0
50 ° C	37,8	62,2	47,3
70 ° C	55,1	44,9	31,4

Çizelge 5.5. Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için farklı sıcaklıklarda % Çekim ve Fiksaj değerleri

Sıcaklık	% Banyo	% Çekim	% Fiksaj
25 ° C	49,6	50,4	36,6
35 ° C	40,1	59,9	49,5
50 ° C	62,8	37,2	28,9
70 ° C	76,1	23,9	17,4

Çizelge 5.6. Triazin ve tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde için farklı renk tonlarında % Çekim ve % Fiksaj değerleri

Boyama Koyuluğu (%)	Triazin uygulanmış boyarmadde		Tetrazin uygulanmış boyarmadde	
	% Çekim	% Fiksaj	% Çekim	% Fiksaj
0,25	81,7	61,0	79,8	58,5
0,50	82,8	62,6	79,0	56,1
100	81,9	60,1	80,4	57,4
2,00	75,8	54,4	74,9	52,6

Çizelge 5.7. Triazin ve tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde için farklı renk tonlarında % Çekim ve % Fiksaj değerleri

Boyama Koyuluğu (%)	Triazin uygulanmış boyarmadde		Tetrazin uygulanmış boyarmadde	
	% Çekim	% Fiksaj	% Çekim	% Fiksaj
0,25	79,7	61,8	77,1	54,9
0,50	79,5	60,0	76,6	56,2
100	76,9	55,4	74,7	51,5
2,00	75,1	52,8	73,7	49,8





Çizelge 5.8. Triazin ve tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için farklı renk tonlarında % Çekim ve % Fiksaj değerleri

Boyama Koyuluğu (%)	Triazin uygulanmış boyarmadde		Tetrazin uygulanmış boyarmadde	
	% Çekim	% Fiksaj	% Çekim	% Fiksaj
0,25	63,4	52,3	56,2	43,7
0,50	61,3	50,2	56,7	40,3
100	59,0	48,6	53,3	38,5
2,00	58,4	48,2	52,4	36,7





5.9. Renk Koordinatlarının Tayini

% 0,1 boyama koyuluğunda elde edilen renklere ait yansıma spektrumları alınmış (EK-6) ve L, a, b koordinatlarında verilmiştir (Çizelge 5.9-5.11). Renk ölçümünde sonuç üç boyutlu renk grafiği olarak verilmektedir. L değeri ölçülen rengin ideal siyah ve ideal beyaz noktalarına olan uzaklığını vermekte, a ve b değerler ise söz konusu rengin saflığı hakkında, yani ana renk eksenlerinden kayıp kaymadığı hakkında bize bilgi vermektedir. Ayrıca renk karşılaştırmalarında ölçülen renklerin birbirine göre farklılıklarını belirleyebilmektedir.

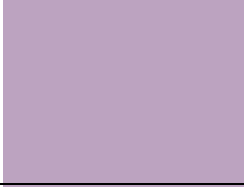
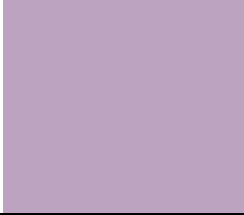
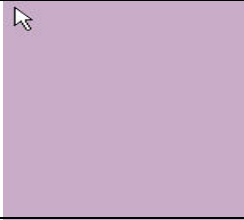

Çizelge 5.9. Tetrazin uygulanmış mavi boyarmaddeye ait farklı sıcaklıklardaki renk koordinatları

Boyama Sıcaklığı °C	Renk	L	A	b
25		78	-2	-9
35		78	-1	-9
50		76	-2	-12
70		75	-3	-14

Çizelge 5.10. Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmaddeye ait farklı sıcaklıklardaki renk koordinatları

Boyama Sıcaklığı °C	Renk	L	a	b
25		76	13	6
35		76	14	5
50		75	15	5
70		76	12	8

Çizelge 5.11. Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmaddeye ait farklı sıcaklıklardaki renk koordinatları







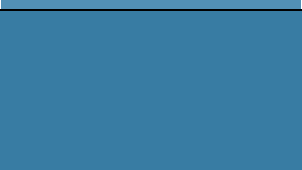
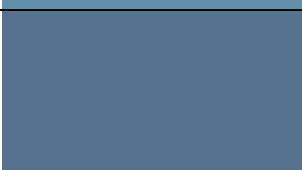
Boyama Sıcaklığı °C	Renk	L	a	b
25		75	11	-7
35		75	12	-8
50		74	12	-9
70		76	12	8

% 0,1 koyulukta ve farklı sıcaklıkta yapılan her üç renk için en iyi boyama sıcaklığı olarak 35 °C sıcaklık belirlenmiştir. Bu sıcaklık en iyi çekim ve fiksaj yüzdeleri baz alınarak tespit edilmiştir. Boyama koyuluğu olarak % 0,25; % 0,5; % 1 ve % 2 gibi değerler alınarak 35 °C'da yeniden boyamalar yapılarak boyama verimleri hesaplanarak L,a,b koordinatları belirlenmiş ve Çizelge 5.12'de verilmiştir. Elde edilen renk tonlarının karşılaştırması ise Çizelge 5.13–5.15'te görülmektedir.



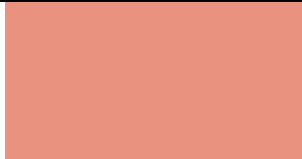





Çizelge 5.12. Triazin ve Tetrazin uygulanmış boyarmaddelerin farklı tonları için renk koordinatları

Renk	Boyama Koyuluğu(%)	Triazin uygulanmış boyarmaddeler			Tetrazin uygulanmış boyarmaddeler		
		L	a	b	L	a	b
Mavi	0,25	73	-5	-14	72	-5	-13
	0,50	66	-6	-19	64	-2	-15
	1,0	59	-6	-23	50	0	-16
	2,0	51	-6	-26	48	0	-17
Turuncu	0,25	75	12	16	69	20	8
	0,50	73	16	20	64	22	11
	1,0	65	22	28	54	27	13
	2,0	58	26	35	47	29	15
Kırmızı	0,25	66	23	-7	66	17	-9
	0,50	60	28	-7	61	19	-11
	1,0	50	31	-6	50	22	-11
	2,0	42	35	-6	40	25	-12



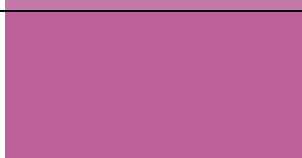
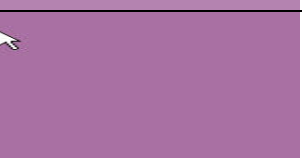




Çizelge 5.13. Triazin ve tetrazin uygulanmış mavi boyarmaddenin farklı renk tonlarının karşılaştırılması

Boyama koyuluğu (%)	Elde edilen renkler	
	Triazin uygulanmış	Tetrazin uygulanmış
0,25		
0,50		
1,0		
2,0		

Çizelge 5.14. Triazin ve Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmaddenin farklı renk tonlarının karşılaştırılması

Boyama koyuluğu (%)	Elde edilen renkler	
	Triazin uygulanmış	Tetrazin uygulanmış
0,25		
0,50		
1,0		
2,0		

Çizelge 5.15. Triazin ve Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmaddenin farklı renk tonlarının karşılaştırılması

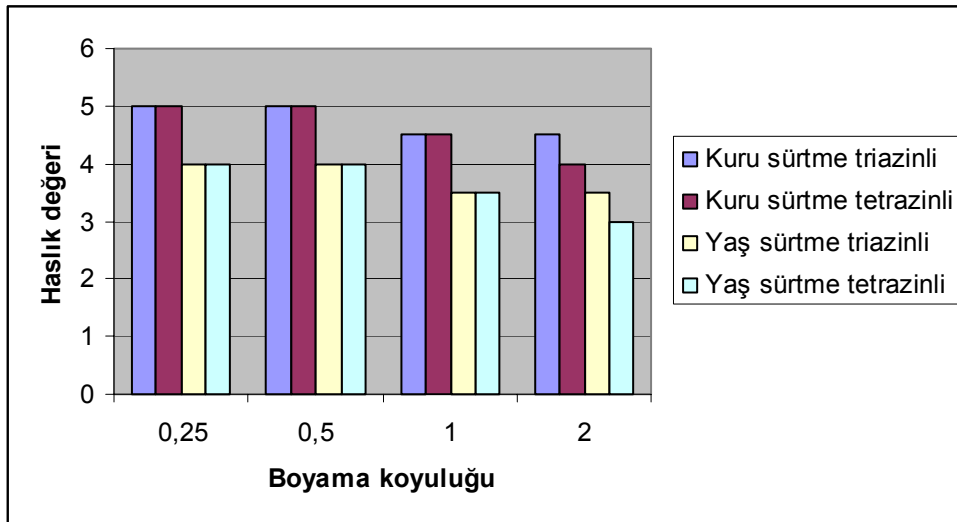
Boyama koyuluğu (%)	Elde edilen renkler	
	Triazin uygulanmış	Tetrazin uygulanmış
0,25		
0,50		
1,0		
2,0		

5.10. Haslık Sonuçları

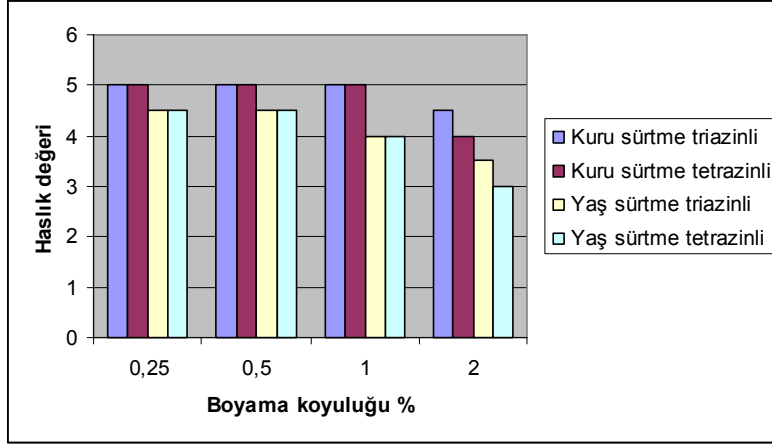
Tekstil renklendirme süreçlerinde çok önemli parametrelerden birisi, yapılan renklendirme işlemi sonucunda elde edilen renkli ürünün çeşitli dış etkenler karşısında orijinal rengini koruyabilme dayanımıdır ki buna haslık ismi verilmektedir. Tekstil ürünlerinde en çok istenen haslık çeşitleri olan sürtme, yıkama ve ışık haslıkları belirlenerek grafikler halinde aşağıda sunulmuştur. Haslık değerleri EK-7’de çizelgeler halinde verilmiştir.

5.10.1. Sürtme haslığı

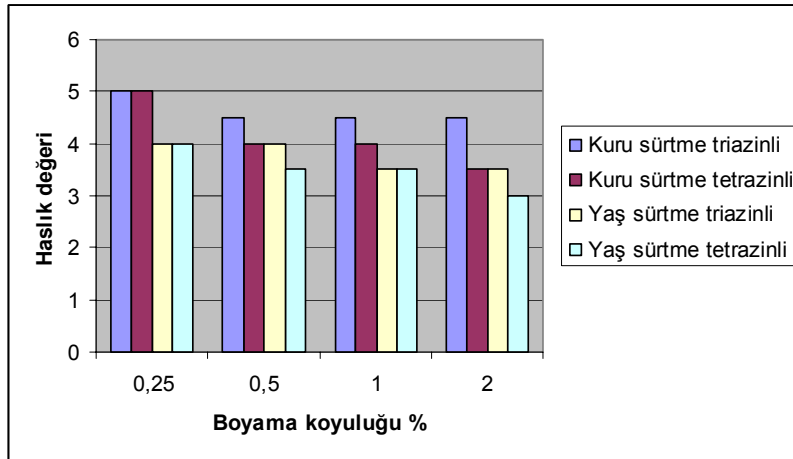
Sürtme haslığı TS EN ISO 105-X16 standardına göre şu şekilde yapılmaktadır; Sürtme işlemine tabi tutulacak renkli ürün test cihazına yerleştirilir. Referans kumaş 10 kez kuru ve yaş olarak renkli yüzeye sürtülür. Referans kumaşa geçen renk miktarı ile gri skaladan değerlendirme yapılır. Triazinli ve tetrazinli boyarmaddelerin uygulandığı kumaşlara ait sürtme haslıkları karşılaştırılarak grafikler halinde verilmiştir (Şekil 5.35-5.37).



Şekil 5.35. Mavi boyarmadde için sürtme haslıkları



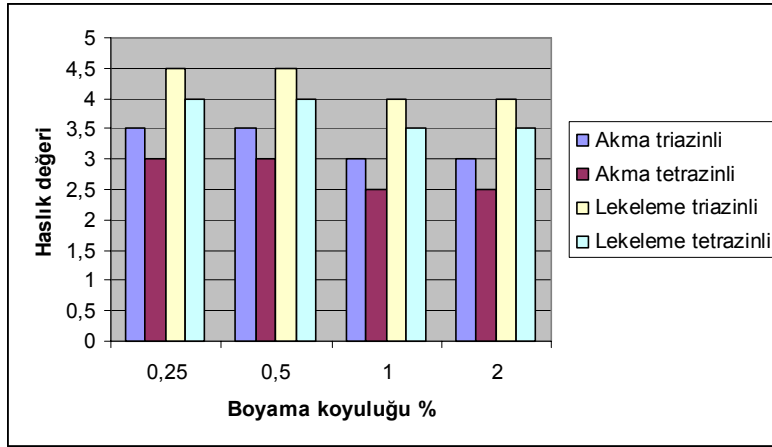
Şekil 5.36. Turuncu boyarmadde için sürtme haslıkları



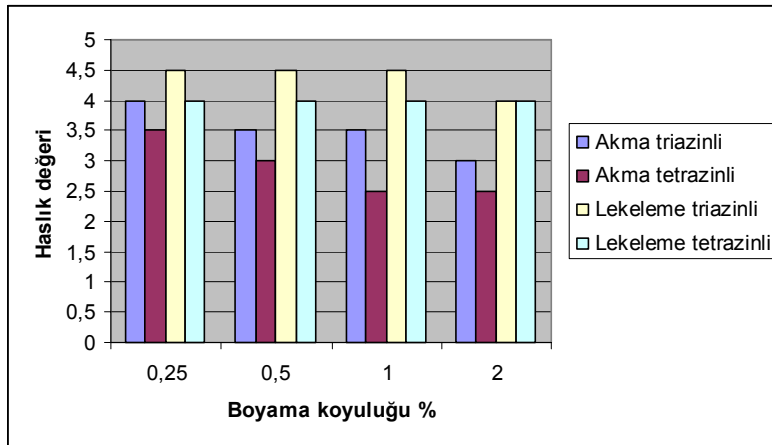
Şekil 5.37. Kırmızı boyarmadde için sürtme haslıkları

5.10.2. Yıkama haslığı

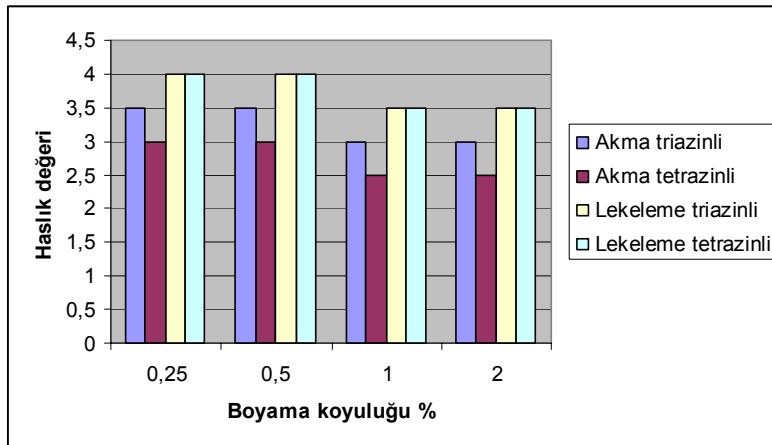
Yıkama işlemi tekstil ürünlerine en çok uygulanan işlemlerden birisidir. Bu yüzden yıkama haslıklarının belirlenmesi gerekmektedir. Yıkama haslıkları TS EN ISO 105 C06 standardına göre yapılmıştır. Deney için 4*10 cm büyüklüğünde kesilen renkli ürünler iki taraflı referans kumaşlar ile dikilerek standart yıkama şartlarında yıkanır. Başlangıçtaki renkteki solmaya akma haslığı referans kumaşa geçen renge ise lekeleme haslığı ismi verilmektedir. Deneyler sonunda elde edilen yıkama haslıkları karşılaştırmaları grafikler halinde verilmiştir (Şekil 5.38-5.40)



Şekil 5.38. Mavi boyarmadde için yıkama haslıkları



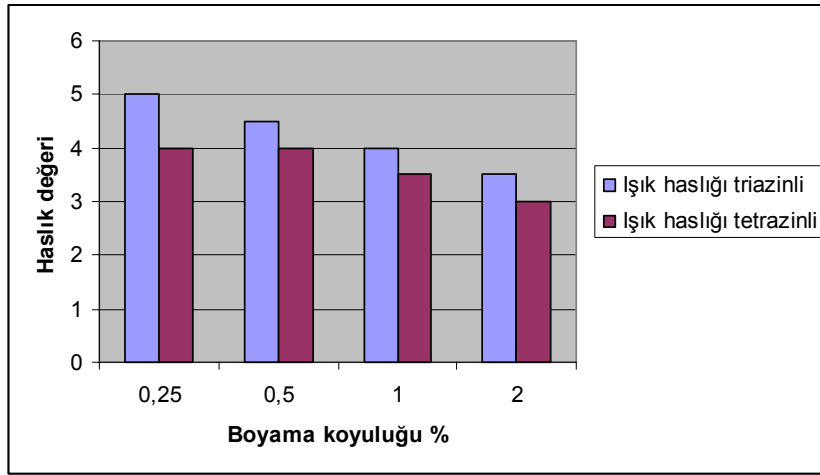
Şekil 5.39. Turuncu boyarmadde için yıkama haslıkları



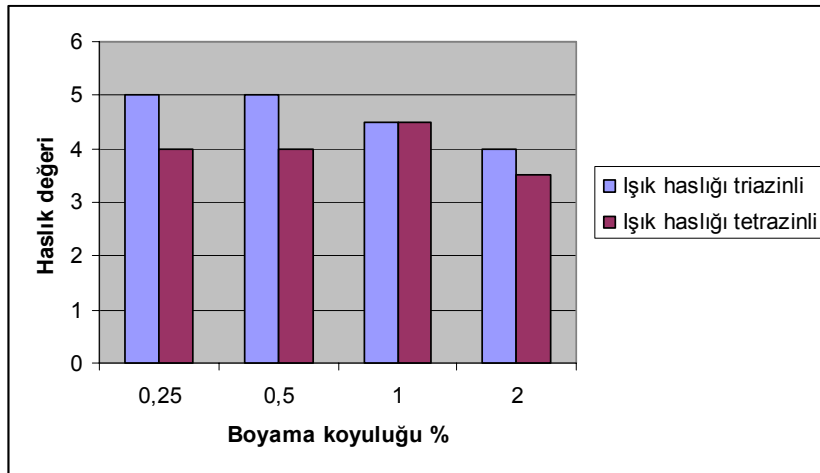
Şekil 5.40. Kırmızı boyarmadde için yıkama haslıkları

5.10.3. Işık haslığı

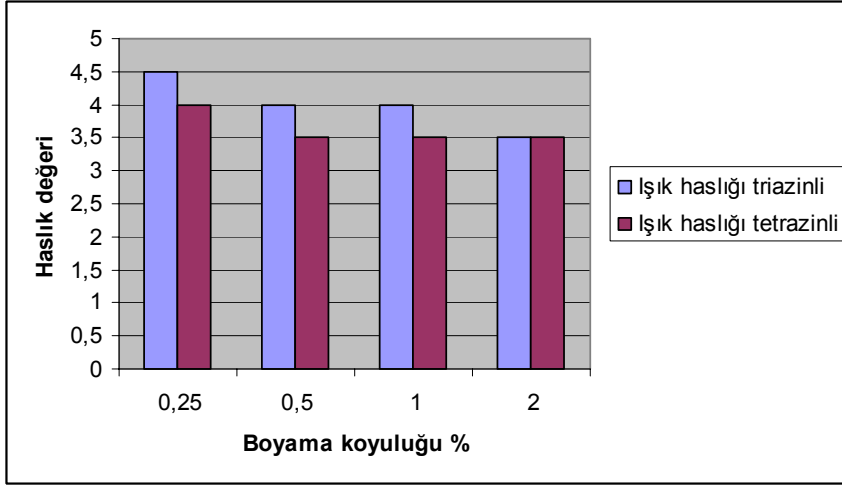
Renkli ürünlerin gün ışığına karşı dayanımına ışık haslığı ismi verilmektedir. Işık haslıkları TS EN ISO 105 B08 standardına göre yapılmıştır. Işık haslığı değerlendirmesinde mavi skaladan yararlanılmıştır. Elde edilen boyarmaddelerin ışık haslıkları karşılaştırmalı olarak grafikler halinde verilmiştir (Şekil 5.41-5.43)



Şekil 5.41. Mavi boyarmadde için ışık haslıkları



Şekil 5.42. Turuncu boyarmadde için ışık haslıkları



Şekil 5.43. Kırmızı boyarmadde için ışık haslıkları

Haslık testleri sonucunda triazin uygulanmış boyarmaddeler ile tetrazin uygulanmış boyarmaddeler için elde edilen haslık sonuçları birbirine yakın olarak bulunmuştur.

6. YORUM VE ÖNERİLER

Reaktif boyarmaddeler ile yapılan çalışmalarda yeni bir reaktif grup olarak diklorotetrazin yapısı test edilmiştir. Reaktif boyarmaddelerde triazin ve vinilsülfon reaktif yapıları yaygın olarak kullanılmasına karşın, tetrazin yapıları reaktif grup olarak denenmemiştir. Bu çalışmada diklorotetrazin reaktif grubu sentezlenmiş ve 3 farklı renkteki boyarmadde moleküllerine uygulanmıştır.

3,6-Diklor-1,2,4,5-tetrazin sentezlenmesinde sıra dışı kimyasal maddelerin ve organik çözücülerin kullanılması, reaksiyonun birkaç aşama gerektirmesi, triazin yapısına göre eldesinin zor olmasını gündeme getirmektedir. Sentez aşamalarında saf klor gazının kullanılması ise zehirli ve korozif olmasından dolayı zorluk ortaya çıkarmaktadır. Bununla birlikte reaktif grup olarak tetrazin yapısının performansının incelenmesi amaçlandığından bu gibi dezavantajlar göz önüne alınmamıştır. Reaksiyon beklenen şekilde gerçekleştirilmiş ve alınan spektrumlarla diklortetrazin yapı doğrulanmıştır.

Tetrazin yapısının uygulanacağı boyarmadde molekülleri olarak farklı renklerde üç boyarmadde molekülü seçilmiştir. Bu boyarmaddeler sentezlenerek analiz için kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Reaktif grubun boyarmadde moleküllerine eklenmesi aşamasında öncelikle anilin ile reaksiyona sokulmuş; elde edilen ürünlerin çeşitli spektroskopik incelemeleri yapılmıştır. Bu sonuçlar ışığında tetrazin yapısının boyarmadde moleküllerindeki NH_2 grupları ile oda sıcaklığında tek taraflı olarak reaksiyon verdiği kanaatine varılmıştır. Seçilen boyarmaddelerdeki iyonik gruplar ve safsızlıklar nedeni ile spektrumlar alınmadığı için benzer kanaat tetrazinli boyarmaddeler için oluşturulamamıştır. Ancak anilin ile tek taraflı reaksiyon veriyor olması ve reaksiyonun triazindeki benzer şekilde gerçekleştirilmesi nedeniyle tetrazinli boyarmaddeler için muhtemel yapı önerilmiştir. Zaten tekstil boyarmadde üretiminde saflaştırma işleminin genellikle yapılmayışı bir yana, sentez sonrası çeşitli katkı maddelerinin eklendiği bilinen bir gerçektir. Bu yönü ile boyama işlemlerinde boyarmaddenin saflığından ziyade boyama sonuçlarının daha önemli olduğu söylenebilir.

Reaktif grubun boyamadaki rolü sıcaklık iledir. Bu yüzden ilk boyamalar farklı sıcaklıklarda ve aynı renk tonunda yapılmıştır. 25 °C, 35 °C, 50 °C ve 70 °C’da yapılan boyamalarda en fazla çekim ve fiksaj yüzdeleri 35 °C’da yapılan boyamalarda elde edilmiştir. Buradan kullanılan yeni reaktif grubun reaktifliğinin yüksek olduğu ve tekstil boyama işlemlerinde ılıman şartlarda boyama için uygun olduğu söylenebilir. Tetrazin yapı triazin ile karşılaştırıldığında ise daha düşük çekim ve fiksaj yüzdelerinin elde edildiği görülmüştür. Bu yüzden tetrazin yapısının triazin yapısına alternatif olduğu iddia edilemez. Ancak daha düşük sıcaklıkta boyama kabiliyetinin olması yönüyle tekstil renklendirme süreçlerinde enerji tasarrufu sağlayacağı söylenebilir.

Gerek tetrazinli boya için gözlenen renkler, gerek bunların triazinli renklerle karşılaştırması ve gerekse belirlenen renk koordinatları beklenen sonuçlarla uyumludur. Triazine göre tonlarda farklılık olmakla birlikte, ana renklerde farklılık söz konusu değildir.

Tetrazin reaktif grup için en uygun boyama sıcaklığının 35 – 40 °C olduğunun belirlenmesinden sonra farklı tonlarda boyamalar yapılmış ve tetrazin yapısının sürtünme haslığı açısından triazin yapı ile aynı haslık özelliklerini gösterdiği belirlenmiştir. Ancak ışık ve yıkama haslıkları için gözlenen değerler triazin boyalara kıyasla daha düşüktür.

Reaktif grup yapısının boyarmadde moleküllerinin renk özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan incelemede, mavi boyarmadde için hem triazin hem de tetrazinde fazla bir renk kayması gözlenmemiştir. Turuncu boyarmaddede ise triazin grubun rengi 23 nm, tetrazin grubun 44 nm kırmızı bölgeye doğru kaydırıldığı gözlenmiştir. Kırmızı boyarmaddede ise triazin grup ile renk 8 nm, tetrazin ile 24 nm kırmızı bölgeye doğru kaymıştır. Bu açıdan değerlendirildiğinde ise tetrazin grubun hem reaktif grup olarak, hem de aynı boyarmadde molekülünde farklı renk sağlaması açısından kullanılabilmesi söylenebilir.

Son yıl çalışmalarından gözleendiği gibi bu konudaki araştırmalar aynı sıklıkta devam etmektedir [57–63]. İlerideki yapılacak çalışmalar için tetrazin yapısının ekonomik sentez yollarının araştırılması, diğer boyarmadde molekülleri için boyama performansının ve renk özelliklerinin incelenmesi önerilebilir. Tetrazin yapı reaktif boyarmaddelerde homobifonksiyonel ve heterobifonksiyonel grup olarak çalışılabilir. Ayrıca iki ve üç boyarmadde molekölünü birbirine bağlayan triazin köprü grubu yerine iki boyarmadde molekölünü birbirine bağlayan köprü grubu olarak düşünölebilir.

KAYNAKLAR

1. Aspland, R., “ What are Dyes? What is Dyeing? ”, *Textile Chemists and Colorists*, 12 : 24-26 (1980).
2. Zollinger H., “ Color Chemistry ”, ISBN 3-527-26200-8, *VCH Publication*, Germany, 1-7 (1987)
3. Ritter A., “ Reaktivfarbstoffe mit Cyclischen Amidgruppen- Synthese, Eigenschaften und Farberisches Verhalten ”, Doctor Dissertation, *Institut für Textil und Faserchemie der Universität Stuttgart*, Germany, 4-5 (1999)
4. Anonim, “Global Fiber Production: Polyester Fiber Boom in China”, *Melliand International*, 10:148-149 (2004)
5. Christie R.M., “ Colour Chemistry ”, ISBN 0-85404-573-2, *RSC Publication*, England, 191-198, 109-116, 135-147 (2001)
6. Gregory,P., Classification of Dyes by Chemical Structure, “ The Chemistry and Application of Dyes”, ISBN 0-306-43278-1, Warning D., Halas G., *Plenum Pres*, New York, 2-12, 84-92 (1990)
7. Rys, P., Zollinger, H., “ Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes”, ISBN 0-471-74795-5, *Wiley Interscience*, Belfast, 1-3 (1972)
8. Koh, J., Kim I., Kim, S., Shim, W., Kim, J, “ Reactive Dyeing Properties of Novel Regenerated Cellulosic Fibres ”, *Dyes and Pigments*, 64:9-16 (2005)
9. Gordon, P.F., Gregory, P., “ Organic Chemistry in Colour ”, ISBN 0-387-17260-2, *Springer Verlag*, Germany, 5-21 (1982)
10. Burkinshaw, S.M., “ Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing ”, ISBN 0-7514-0043-2, *Blackie Academic & Professional*, Great Britain, 1-2, 77-79, 157-159 (1995)
11. Hunger K., “ Industrial Dyes ”, ISBN 3-527-30426-6, *Wiley-VCH*, Germany, 7-12, 13-17, 68-72, 595 (2003)
12. Colour Index CD Rom, *SDC Publication*, England, (2001)
13. Allen, R.L.M., “ Colour Chemistry ”, ISBN 17-761717-9, *Nelson Publication*, Great Britain, 193 (1971)
14. Beech, W.F., “ Fibre-Reactive Dyes ”, *Logos Pres Limited*, London, 1-20 (1970)

15. Hackendorn, R., "Manufacture of New Cellulose Derivatives", *British Patent*: 363 897, (1931)
16. CHEM IND BASEL, "Manufacture of New Azo Dyestuff", *British Patent*: 587 467, (1947)
17. Norman, H.R., "New Antraquinonoid Dyestuffs", *British Patents*: 772 030, (1957), Richard, F.A., Durham, R.I., "Colouring Cellulosics Textiles", *British Patents*: 797 946, (1958)
18. Dolby, J.B., "Dyeing of Cellulosic Fibers with Reactive Dyes", *Textile Chemists and Colorists*, 9:264-268 (1977)
19. Lewis, D.M., Renfrew, A.H., Siddique, A.A., "The Synthesis and Application of a New Reactive Dye Based on Disulfide-bis-ethylsulfone", *Dyes and Pigments*, 47:51-167 (2000)
20. Hartigan, R.H., Renssealer N.Y., "Cyanogen Compounds", US Patent: 2541053, (1951)
21. Tappe, H., Helming, W., Mischke, P., Rebsamen, K., Reiher, U., Russ, W., Schlafer L., Vermehren, P., "Reactive Dyes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", *Wiley-VCH*, Germany (2002)
22. Kleb, K.G., "New Reactive Dyes", *Angewandte Chemie International*, 3: 408-416 (1964)
23. Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M., Fisichella, S., "Dimerization of Cibacron Blue F3GA and Other Dyes: Influence of Salts and Temperature", *Dyes and Pigment*, 46: 129-136 (2000)
24. Sauer, J., "1,2,4,5-Tetrazines", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 6: 901-955 (1986)
25. Sauer, J., Heldmann, D.K., Hetzeneeger, J., Krauthan, Sichert, H., Schuster, J., "1,2,4,5-Tetrazine: Synthesis and Reactivity in (4+2) Cycloadditions", *European Journal Organic Chemistry*, 34: 2885-2896 (1998)
26. Shirmer, U., Wuerzer, B., "Novel Tetrazines, their Preparation and their Use as Herbicides", *DE Patent*: 3 508 214 (1986)
27. Hunter, A., Renfrew, M., "Reactive Dyes for Textile Fibres", ISBN 0-901956-75-9, *SDC Publication*, England, 1-55, 105-133 (1999)
28. Shore, J., "Cellulosics Dyeing", ISBN 0-901956-68-6, *SDC Publication*, England, 189-245 (1995)




29. Meyer, U., Mler, S., “ Bifunctional Reactive Dyes: Do They React Twice? ”, *Textile Chemists and Colorists* ”, 22:12- 26 (1990)
30. Limin,J., Zhenghua, Z., “ Studies on Reactive Dyes Having Two Vinyl Sulfone Groups.Part I: Synthesis and Application Properties ”, *Dyes and Pigments*, 36: 347-354 (1997)
31. Zollinger, H., “ Azo and Diazo Chemistry ”, *Interscience Publishers*, London, 1-24 (1961)
32. MINISTERE DE L’INDUSTRIE ET DU COMMERCE, “Neuveaux Colorants de la Serie Oxazinique, leur Preperation and leur Emploi”, *Fr Patent*: 1 116 564 (1953)
33. Aspland, J.R., “ Pratical Application of Reactive Dyes ”, *Textile Chemists and Colorists* ”, 24: 35-40 (1992)
34. Yakartepe, M., “ Tekstil Terbiye Teknolojisi”, *T.K.A.M. Yayınları*, İstanbul, Cilt 6, 1625-1646 (1998)
35. Holme, I., “Recent Advances in The Dyeing and Finishing of Cotton Fabrics”, *International Isparta Tekstil Kongresi*, Isparta, 145-165 (1999)
36. Tarakçiođlu, I., “Tekstil Terbiyesi ve Makineleri” , Ege niveristesı Basımevi, İzmir, 1-10 (1996)
37. Malachowski, R., “ Textile Printing Process”, *AATCC Publication*, USA, 13-20 (1995)
38. İnternet : Trk Standartları Enstits “Tekstil Renk Haslığı Deneyleri”
http://www.tse.org.tr/Turkish/Abone/Standart_Ara.asp?sira=1&durum=G (2006)
39. Jhonson, A., “ The Theory of Coloration of Textiles ”, ISBN 0-901956-48-1, *SDC Publication*, England, 428-468 (1989)
40. Hori, T., “ The Role of Water in the Dyeing Process” , *Textile Chemists and Colorists* ”, 18:19-25 (1986)
41. Harold, W.R., “Textiles: Appearance Analysis and Shade Sorting ”, *Textile Chemists and Colorists* ”, 19: 23-31 (1987)
42. McDonald, R., “ Colour Physics for Industry ”, ISBN 0-901956-70-8, *SDC Publication*, England, 57-80 (1997)
43. Coburn, M.D., Buntain, G.A., Haris, B.W., Hiskey, M.A., Lee,Y., Ott,D.G., “ An Improved Synthesis of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine From Triaminoguanidine

- and 2,4-Pentanedione”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 28: 2049-2050 (1991)
44. Coburn, M., Donald, O., “Synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine”, *US Patent*: 5281706, (1994)
 45. Kotschy, A., “Tetrazin sentezi konusunda karşılıklı görüşme”, Profesör, Etvös Lorand University, Chemistry dept, Haziran (2005)
 46. Novak, Z., Bostai, B., Csekei, M., Loerincz, K., Kotschy, A., “Selective Nucleophilic Substitutions on Tetrazines”, *Heterocycles*, 60: 2653-2668 (2003)
 47. Stamm, M., Zollinger, H., “Die Bindung Zwischen Reaktivfarbstoff und Cellulose”, *Helvetica Chimica Acta*, 44: 1123-1125 (1961)
 48. Glanzel, M., Bültmann, R., Starke, K., Frahm, A.W., “Constitutional isomers of Reactive Blue 2-selective P2Y-receptor antagonists”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38:303-312 (2003)
 49. Freeman, H.S., Willard, C.S., Hsu, W.N., “Purification Procedures for Synthetic Dyes: Part 1-Dry Column Chromatography”, *Dyes and Pigments*, 7: 397-405 (1986)
 50. Zollinger, H., “Chemismus der Reaktivfarbstoffe”, *Angewandte Chemie International*, 73:125-136 (1961)
 51. Bültmann, R., Starke, K., “Reactive Red 2: a P2y-selective Purinoceptor Antagonist and an Inhibitor of Ecto-nucleotidase”, *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 352: 477-482 (2004)
 52. Sheng, Y., Zhenghua, Z., “Kinetic Study of the Synthesis of Some Model Bifunctional Reactive Dyes”, *Dyes and Pigments*, 36: 27-34 (1996)
 53. Dalal, M.M., Desai, K.R., “Dyeing Effects of Bifunctional Reactive Dyes on Knitted Cotton Fabrics”, *American Dyestuff Reporter*, April:22-25 (1996)
 54. Kulkarni, S.V., Blackwell, C.D., Blackard, A.L., Stackhouse, C.W., Alexander M.W., “Textile Dyeing Operations”, *Noyes Publication*, New Jersey, 85-103 (1985)
 55. Limin, J., Zhenghua, Z., “Studies on New Reactive Dyes Having Two Vinyl Sulfone Groups. Part I: Synthesis and Application Properties”, *Dyes and Pigments*, 36: 347-357 (1997)
 56. Yaveh, Q.U., Jamshidi S.B., “problems in Measuring Dyebath Exhaustion and Fixation Yields in Dyeing Cotton with Reactive Dyes”, *Textile Chemists and Colorists*, 24:13-16 (1992)

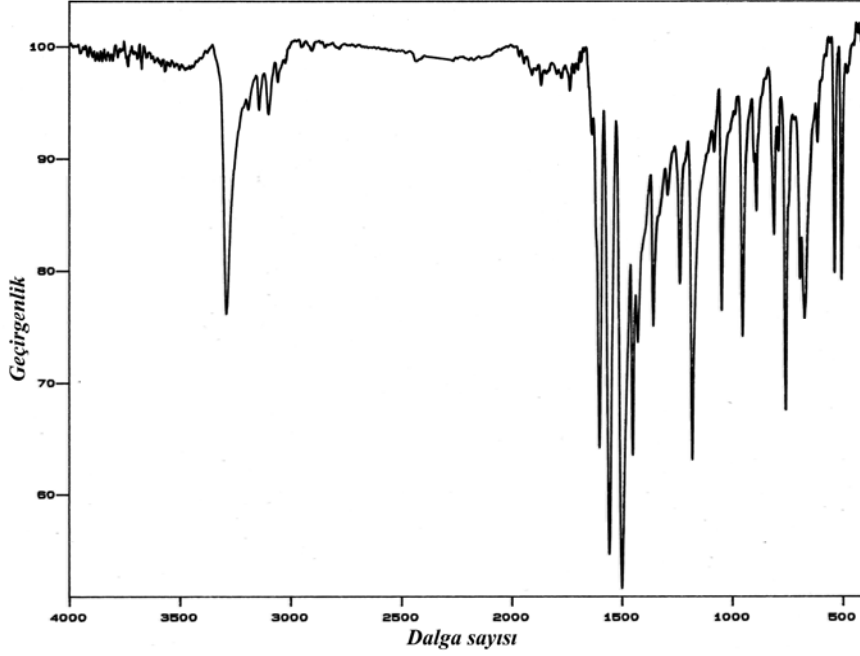
57. Czajkowski, W., Paluszkiewicz, J., “ Reactive Dyes for Dyeing Cellulose Fibers in a Neutral Medium ”, *Przemysł Chemiczny*, 83: 374-378 (2004)
58. Mokhthari, J., Phillips, DAS., Taylor, JA., “ Synthesis and Evaluation of a Series of Triasazo Hetero bi-Fonctionional Reactive Dyes for Cotton ”, *Dyes and Pigments*, 64: 163-170 (2005)
59. Youssef, YA., Mousa, AA., Farouk, R., El-Kharadly, EA., “ Dyeing of Cotton with a Bifunctional Disulphide bis(Ethylsulfone-Sulphatoethylsulfone) Diasazo Reactive Dye ”, *Coloration Technology*, 121: 249-254 (2005)
60. Blus, K., Paluszkiewicz, J., Czajkowski, W., “ Reactive Dyes for Single-Bad and Single-Stage Dyeing of Polyester-Cellulose Blends ”, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13: 75-78 (2005)
61. Lewis, D.M., Siddique A.A., “ Synthesis of Reactive Dyes Based on the bis(N-Carboxymethylamino)monoquaternary-triazine-bis-ethylsulfone Reactive Group ”, *Coloration Technology*, 122: 217-226 (2006)
62. Smith, B., Berger, R., Freeman, H.S., “ High Affinity, High Efficiency Fibre-Reactive Dyes ”, *Coloration Technology*, 122: 187-193 (2006)
63. Vig, A., Sirbiladze, K., Nagy, H.J., Aronyosi, P., Rusznak, I., Sallay, P., “ The Light Stability of Azo Dyes and Dyeing V. The Impact of the Atmosphere on the Light Stability of Dyeings with Heterobifunctional Reactive Azo Dyes ”, *Dyes and Pigments*, 123: 16-22 (2007)

EKLER

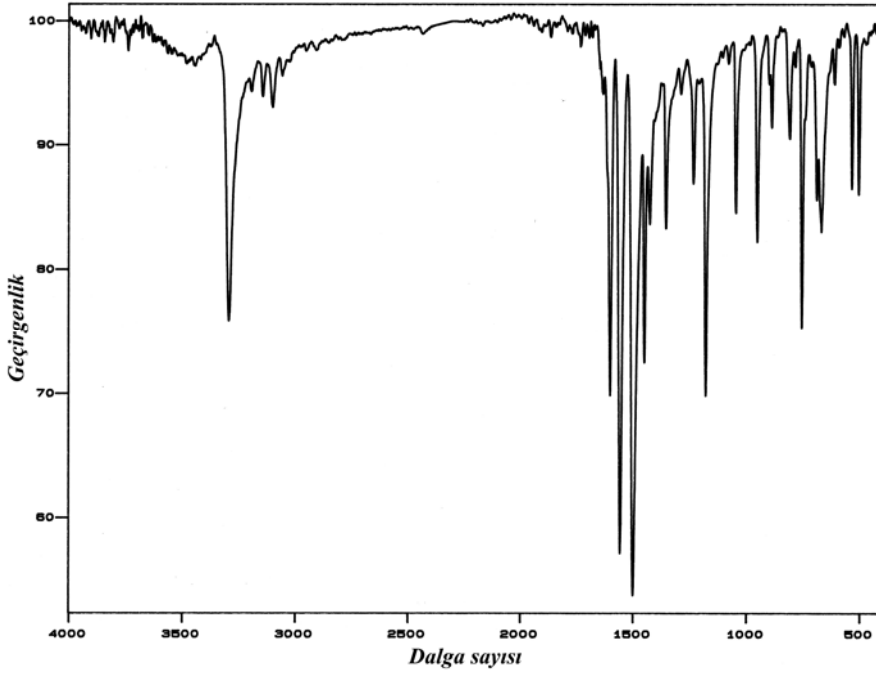
EK-1. Anilin ve Tetrazine ait elementel analiz raporu

 TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU ANKARA TEST VE ANALİZ LABORATUVARI																										
Konya Yolu No:67 0610 0 Beşevler-ANKARA Telefon: (0312) 212 46 20 ; (0312) 212 62 40 Faks: (0312) 212 37 49 http://www.atal.tubitak.gov.tr																										
ANALİZ RAPORU A-3.03-F01/Rev.00																										
Talep Eden : Prof. Dr. Atilla MURATHAN	Rapor No : B.02.1.TBT.5.12.181.02- 69 Rapor Tarihi : 30.05.2006 Proje No : -																									
Talep Edenin Adresi :Gazi Üni.Mim.Fak.Kimya Böl. ANKARA	Numune Geliş Tarihi : 30.05.2006 Numune Geliş Şekli : (X) Elden () Posta/Kargo Numune Sayısı : 4 Analiz Sayısı : 4 Analiz Bitiş Tarihi : 30.05.2006																									
Telefon / Faks / e-mail :																										
Laboratuvar Kayıt No : 619-622.EA Dosya Adı : - Numune Tanımı : Plastik tüp içinde madde Şahit Numune Bilgileri : (x) Müşteriye lade () Şahit Numune Mevcut (x)Şahit Numune Alınmamıştır																										
R A P O R																										
Prof. Dr. Atilla MURATHAN tarafından elden ATAL'a gönderilen 4 adet numunenin element analizi yapılarak sonuçlar aşağıda verilmiştir. Elementel analiz, LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elementler</th> <th>CRM % (w/w)</th> <th>CRM Bulunan* % (w/w)</th> <th>CRM STDEV*(±)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>Durene (89,49)</td> <td>89,64</td> <td>0,15</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>Stearic Acid (12,76)</td> <td>12,70</td> <td>0,21</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>Caffeine (28,78)</td> <td>28,50</td> <td>0,26</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>Cystine (26,68)</td> <td>26,82</td> <td>0,05</td> </tr> </tbody> </table>	Elementler	CRM % (w/w)	CRM Bulunan* % (w/w)	CRM STDEV*(±)	C	Durene (89,49)	89,64	0,15	H	Stearic Acid (12,76)	12,70	0,21	N	Caffeine (28,78)	28,50	0,26	S	Cystine (26,68)	26,82	0,05	<ul style="list-style-type: none"> X ± STDEV (n=3 için hesaplanmıştır) 					
Elementler	CRM % (w/w)	CRM Bulunan* % (w/w)	CRM STDEV*(±)																							
C	Durene (89,49)	89,64	0,15																							
H	Stearic Acid (12,76)	12,70	0,21																							
N	Caffeine (28,78)	28,50	0,26																							
S	Cystine (26,68)	26,82	0,05																							
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Numune Kodu</th> <th>%C</th> <th>%H</th> <th>%N</th> <th>%S</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>25°C (2-1)</td> <td>45,45</td> <td>3,33</td> <td>32,10</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>25°C (1-1)</td> <td>46,51</td> <td>3,05</td> <td>33,22</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>0°C (2-1)</td> <td>46,9</td> <td>2,44</td> <td>33,64</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>0°C (1-1)</td> <td>46,52</td> <td>2,44</td> <td>33,35</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	Numune Kodu	%C	%H	%N	%S	25°C (2-1)	45,45	3,33	32,10	-	25°C (1-1)	46,51	3,05	33,22	-	0°C (2-1)	46,9	2,44	33,64	-	0°C (1-1)	46,52	2,44	33,35	-	
Numune Kodu	%C	%H	%N	%S																						
25°C (2-1)	45,45	3,33	32,10	-																						
25°C (1-1)	46,51	3,05	33,22	-																						
0°C (2-1)	46,9	2,44	33,64	-																						
0°C (1-1)	46,52	2,44	33,35	-																						
Sorumlu İmzalar : (Ad/Soyad/Ünvan)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  Dr. Dilek YALÇIN Araştırmacı </div> <div style="text-align: center;">  Faruk ALTUN Ankara Test ve Analiz Laboratuvar Müdürü </div> </div>																									
Bu rapor ve sonuçları ATAL'ın yazılı onayı alınmadan ticaret ve reklam amaçları ile kullanılamaz. Sonuçlar testi yapılan ve raporda tanımlanan numunelere aittir. Test sonuçları bir bütün olarak verildiğinden rapordan bölümler halinde alıntı yapılamaz. Bu rapor 1 sayfa olup, 1 asıl ve 1 kopya olarak hazırlanmıştır. ATAL haricinde çoğaltılamaz.																										
Sayfa : 1 / 1																										

EK-2. Anilin ve klorotetrazine ait FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrumları

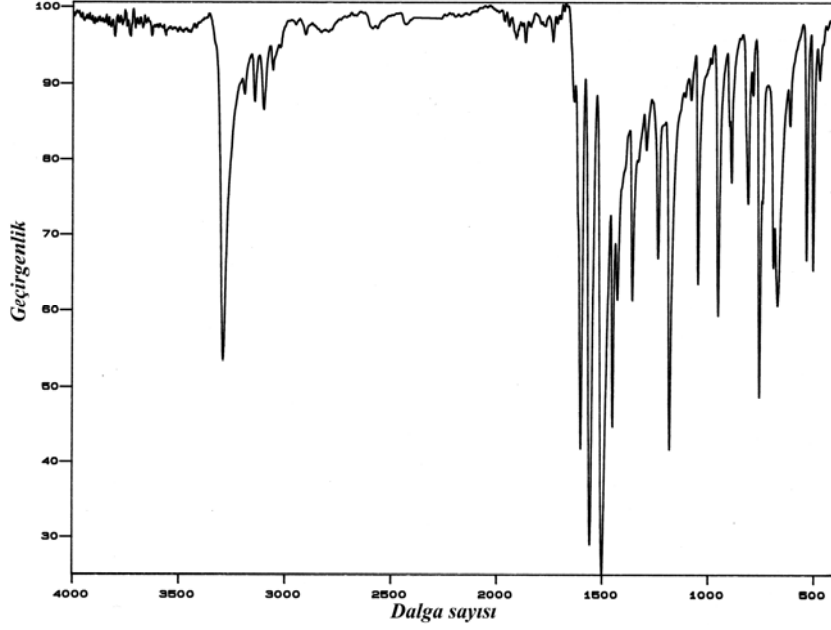


Şekil 2.1. 25 °C'da 2 mol anilin-1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

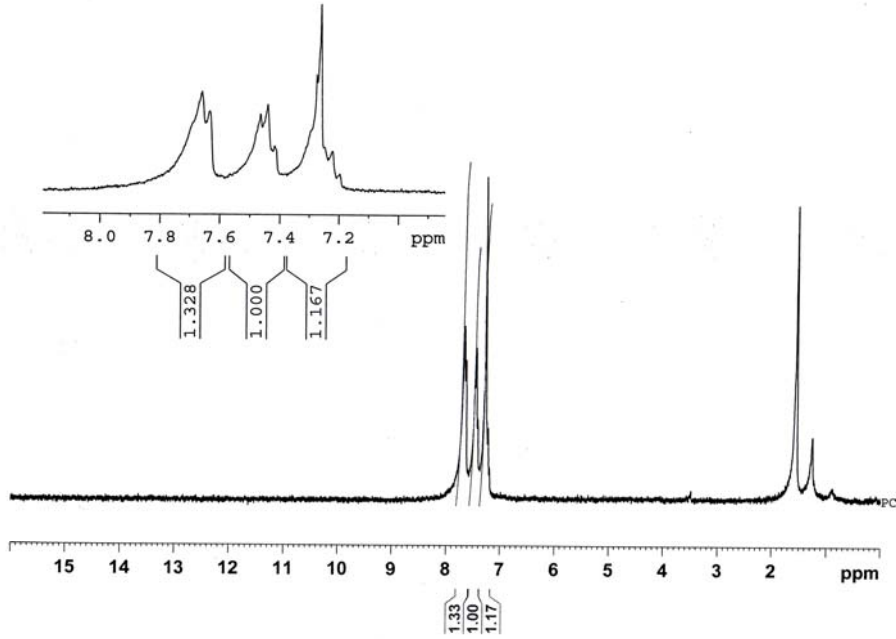


Şekil 2.2. 0 °C'da 1 mol anilin -1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

EK-2.(Devam) Anilin ve klorotetrazine ait FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrumları

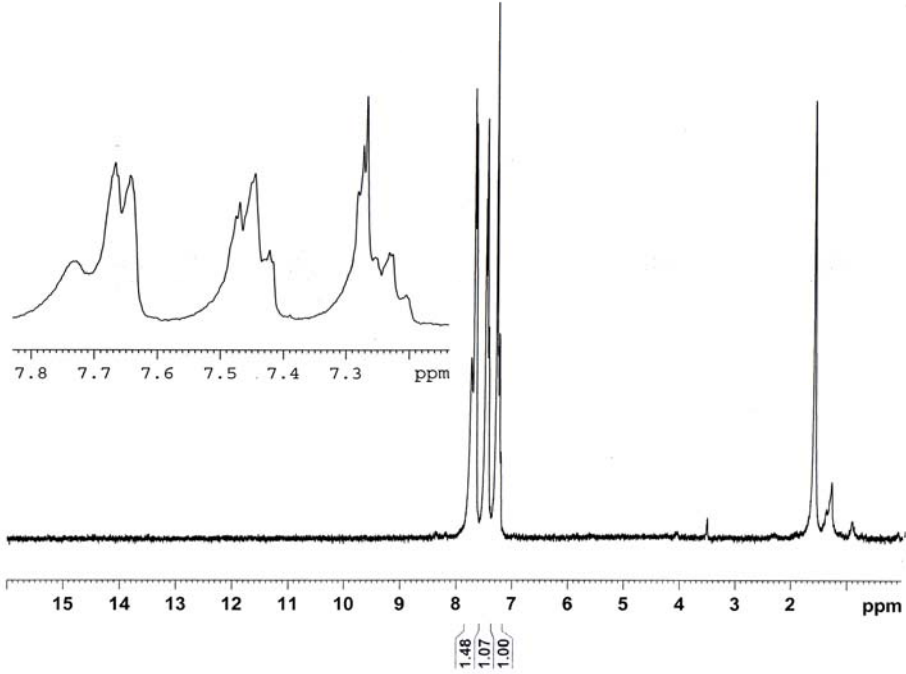


Şekil 2.3. 0 °C'da 2 mol anilin -1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

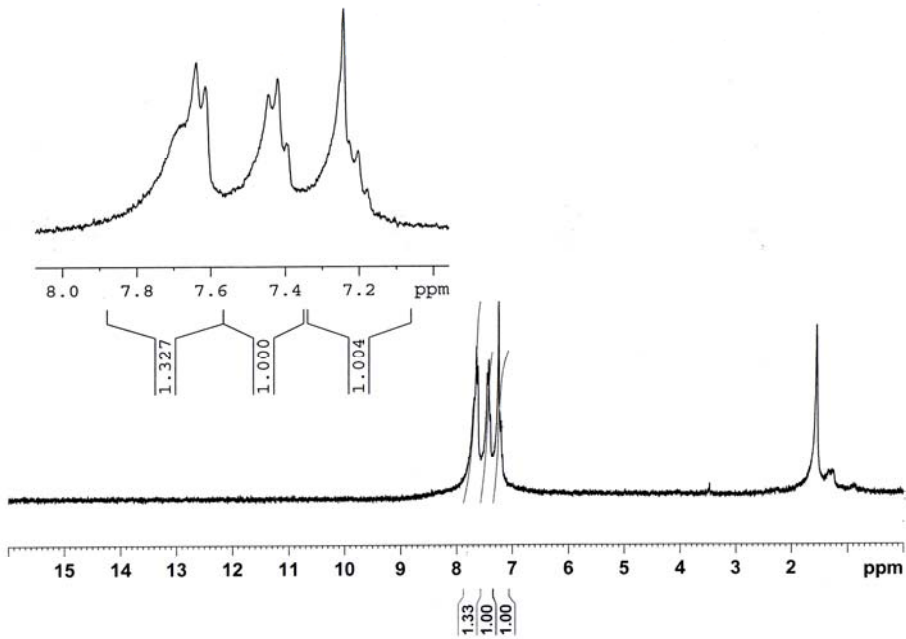


Şekil 2.4. 25 °C'da 2 mol anilin-1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-2. (Devam) Anilin ve klorotetrazine ait FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrumları

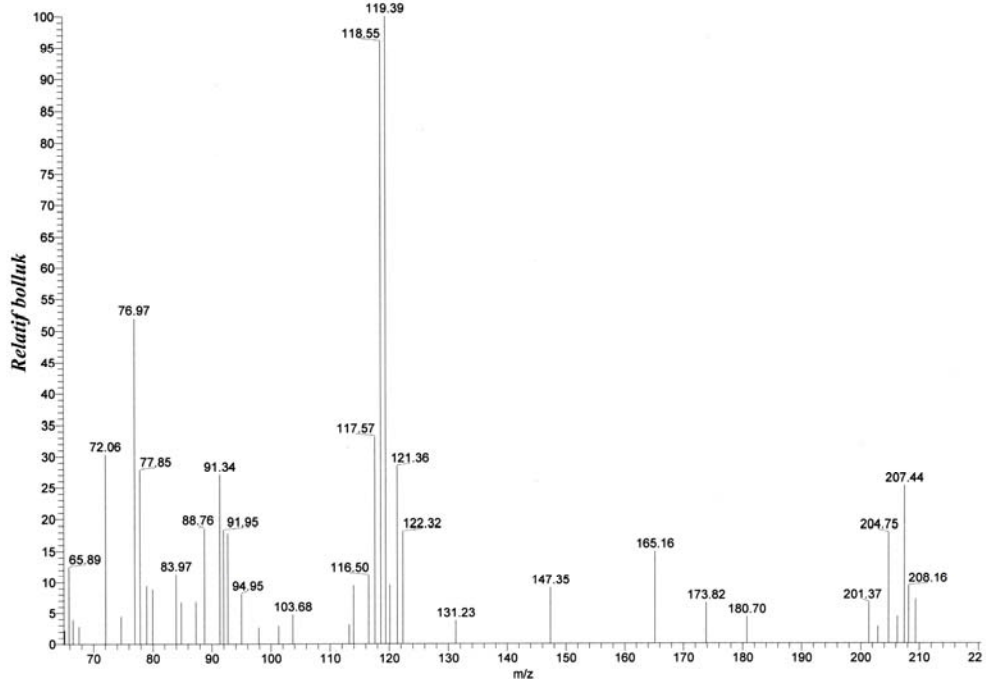


Şekil 2.5. 0 °C'da 1 mol anilin-1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

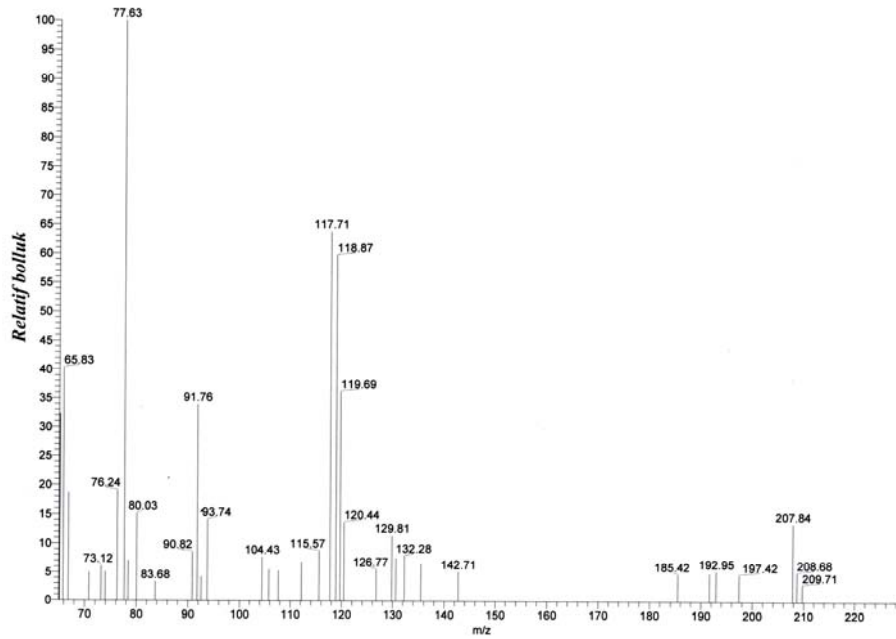


Şekil 2.6. 0 °C'da 2 mol anilin-1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-2.(Devam) Anilin ve klorotetrazine ait FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrumları

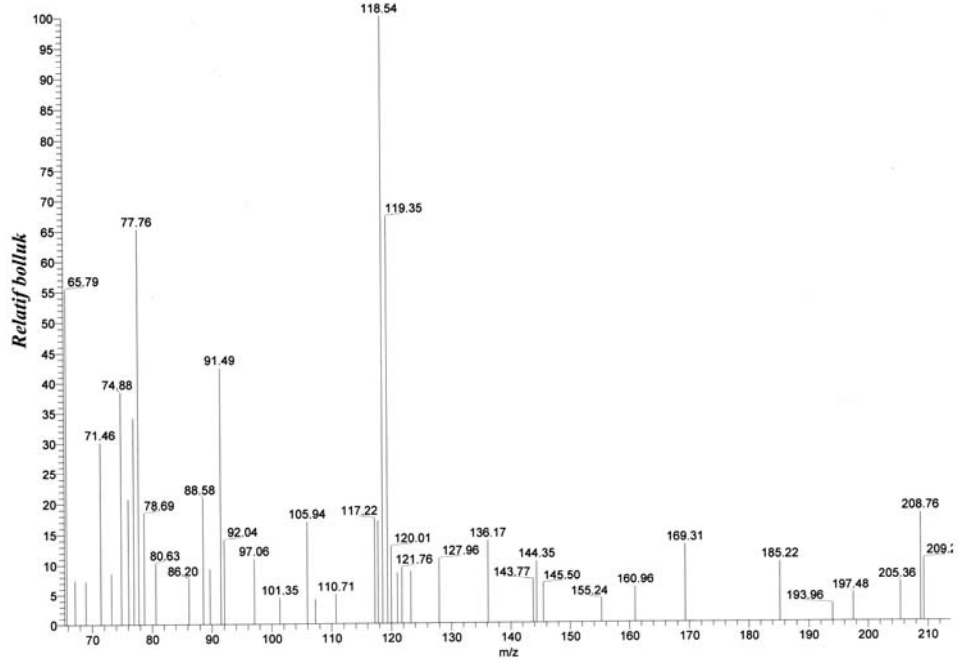


Şekil 2.7. 25 °C'da 2 mol anilin–1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürüne ait kütle spektrumu



Şekil 2.8. 0 °C'da 1 mol anilin–1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün kütle spektrumu

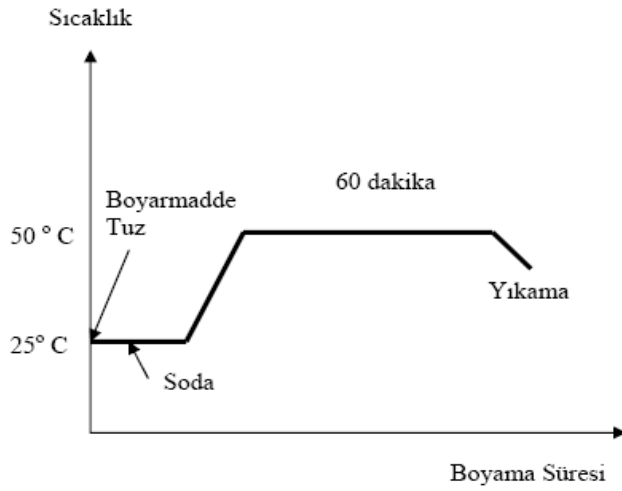
EK-2.(Devam) Anilin ve klorotetrazine ait FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrumları



Şekil 2.9. 0 °C’da 2 mol anilin–1 mol klorotetrazin karışımından elde edilen ürünün kütle spektrumu

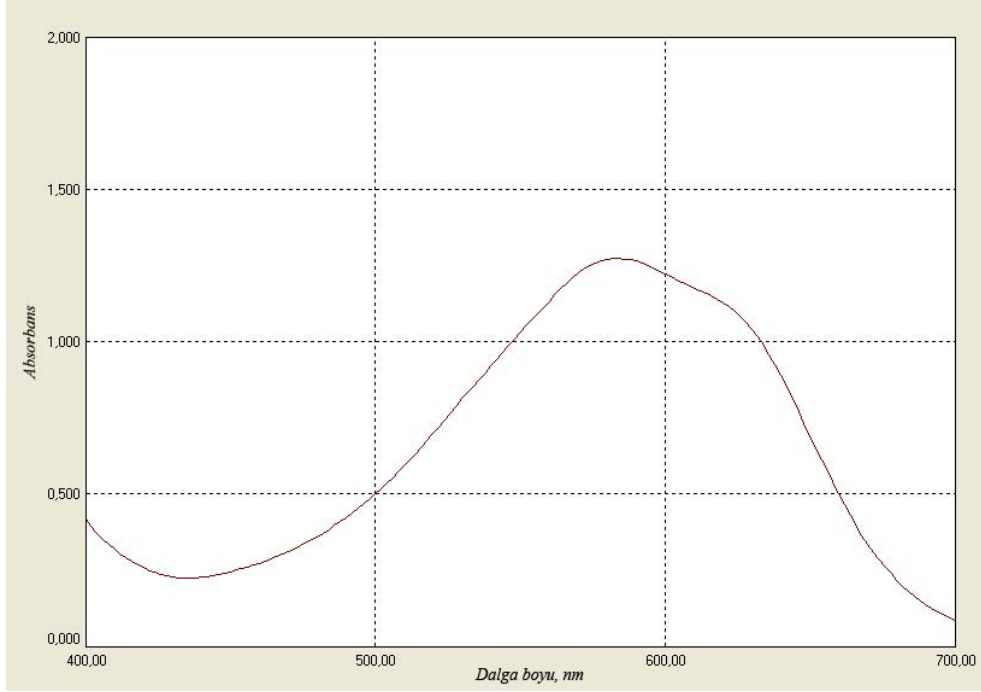
EK-3. Örnek boyama işlemi

Tekstil ürünlerinin çektirme yöntemine göre laboratuvar ortamında boyanması şu şekilde yapılmaktadır. Boyanacak olan malzeme belli bir ağırlıkta tartılır. Bu ağırlığa bağlı olarak boya banyosu miktarı belirlenir. Boya banyosu ile boyanacak olan materyal arasındaki orana flotte oranı (FO) ismi verilmektedir. Örnek bir boyama grafiği aşağıda verilmiştir.

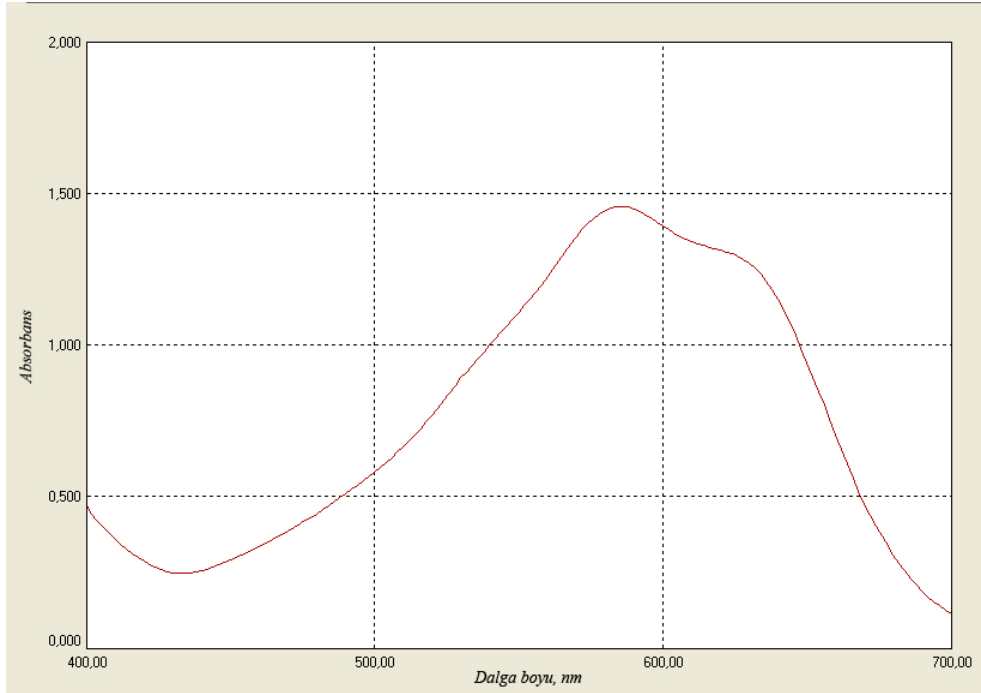


Boyamaya oda sıcaklığında başlanır. Boyama cihazı tüpleri içine boyanacak olan tekstil ürünü (lif, iplik veya kumaş) tartılarak yerleştirilir. Belirlenen flotte oranına göre boyarmadde ve tuz eklenerek tüp cihaz içine yerleştirilir ve çalışmaya başlanır. 10 dakika sonra cihaz durdurularak tüplerin kapakları açılır içine gerekli miktarda soda eklemesi yapılır ve tekrar cihaz içine yerleştirilir. 10 dakika daha oda sıcaklığında çalışıldıktan sonra cihazın ısıtma hızı 1 °C/ dakika olacak şekilde ayarlanılarak 50 °C sıcaklığa çıkılır ve 60 dakika boyamaya devam edilir. Boyama süresi tamamlandıktan sonra boyanmış kumaş tüp içinden alınarak iyice sıkılır. Geride atık boya banyosu kalmıştır. Tekstil ürünü üzerine fikse olmamış olan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kaynar, sabunlu kaynar ve soğuk durulama yapılır.

EK-4. 400–700 nm dalga boyunda absorbands spektrumları

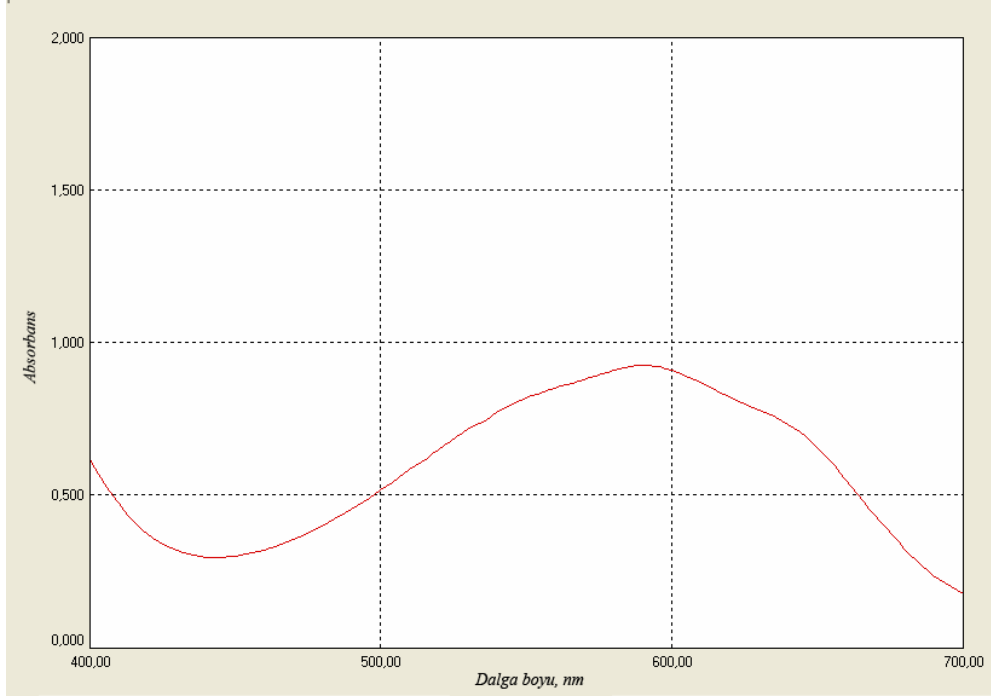


Şekil 4.1. Reaktif grupsuz mavi boyarmaddeye ait spektrum

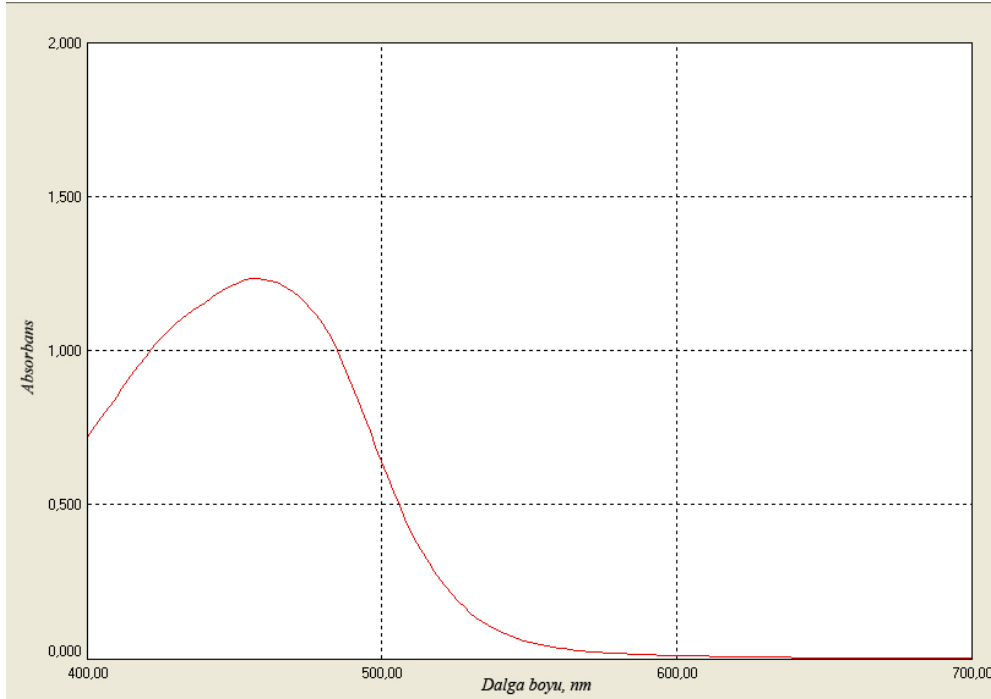


Şekil 4.2 Triazin reaktif gruplu mavi boyarmaddeye ait spektrum

EK-4.(Devam) 400–700 nm dalga boyunda absorbans spektrumları

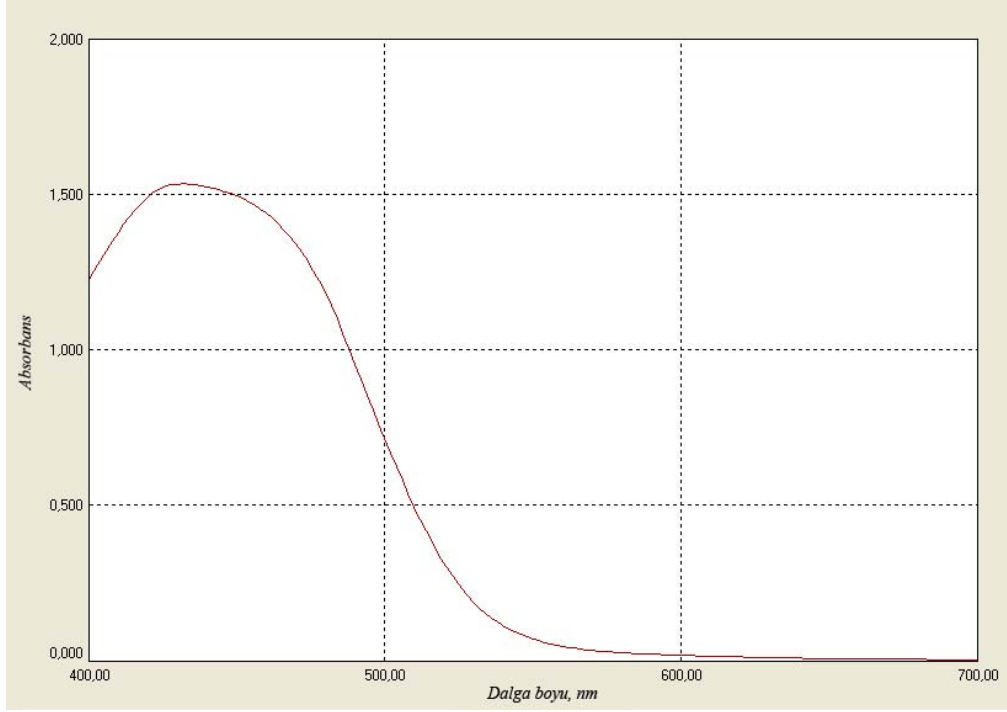


Şekil 4.3 Tetrazin reaktif gruplu mavi boyarmaddeye ait spektrum

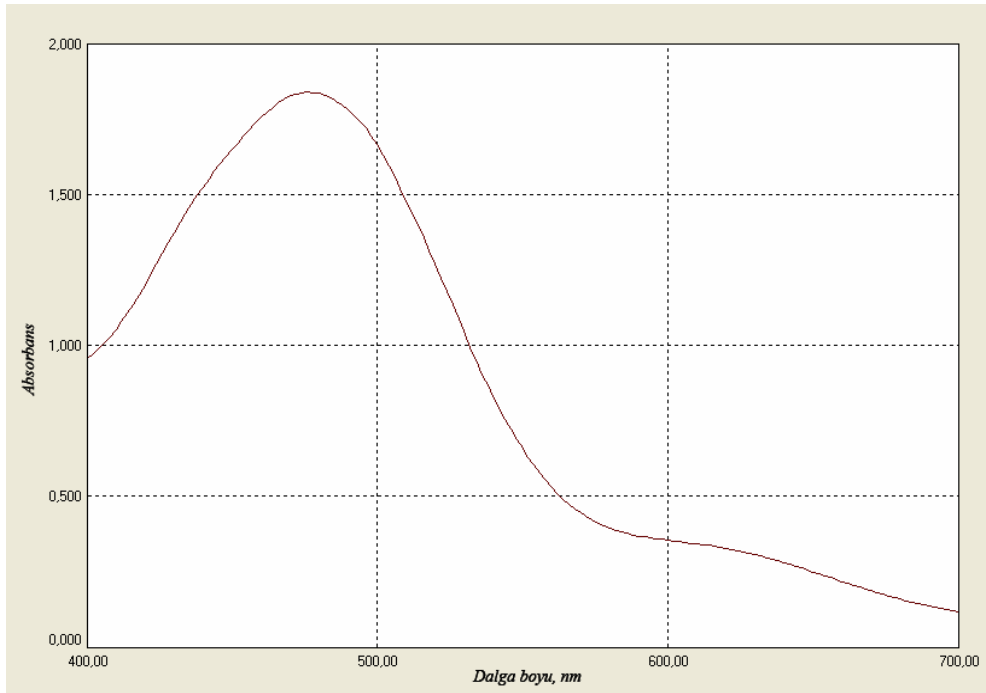


Şekil 4.4 Reaktif grupsuz turuncu boyarmaddeye ait spektrum

EK-4.(Devam) 400–700 nm dalga boyunda absorbans spektrumları

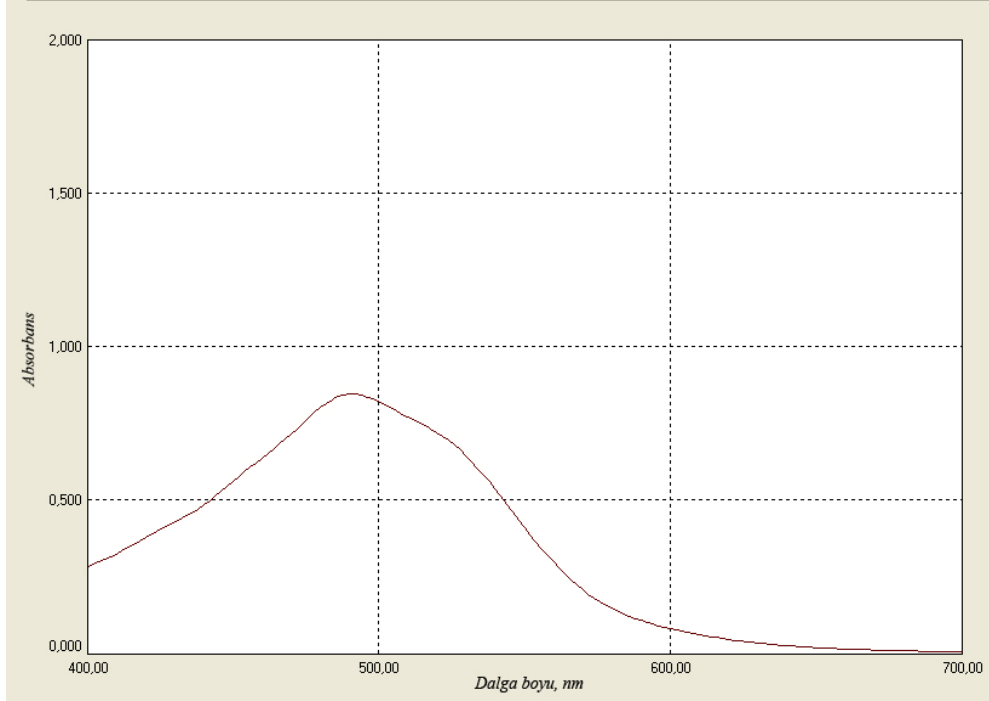


Şekil 4.5 Triazin reaktif gruplu turuncu boyarmaddeye ait spektrum

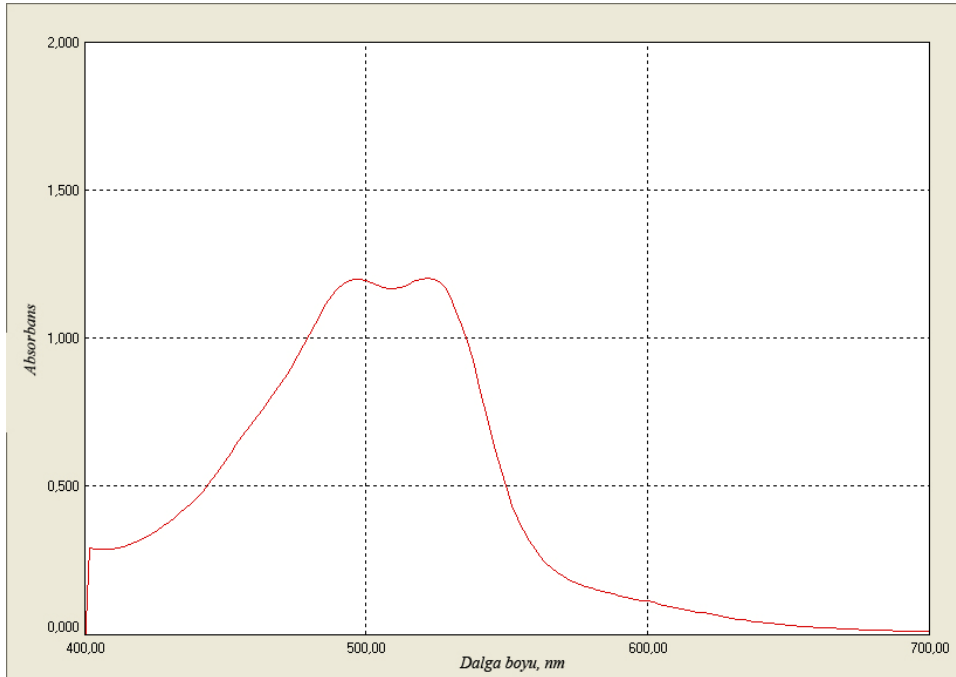


Şekil 4.6 Tetrazin reaktif gruplu turuncu boyarmaddeye ait spektrum

EK-4.(Devam) 400–700 nm dalga boyunda absorbans spektrumları

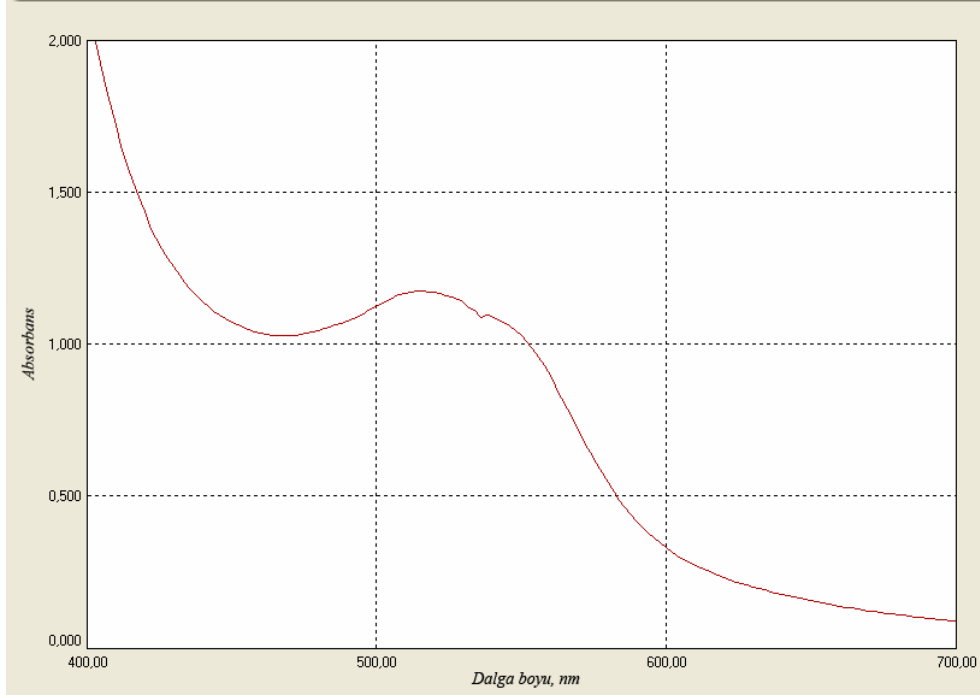


Şekil 4.7 Reaktif grupsuz kırmızı boyarmaddeye ait spektrum



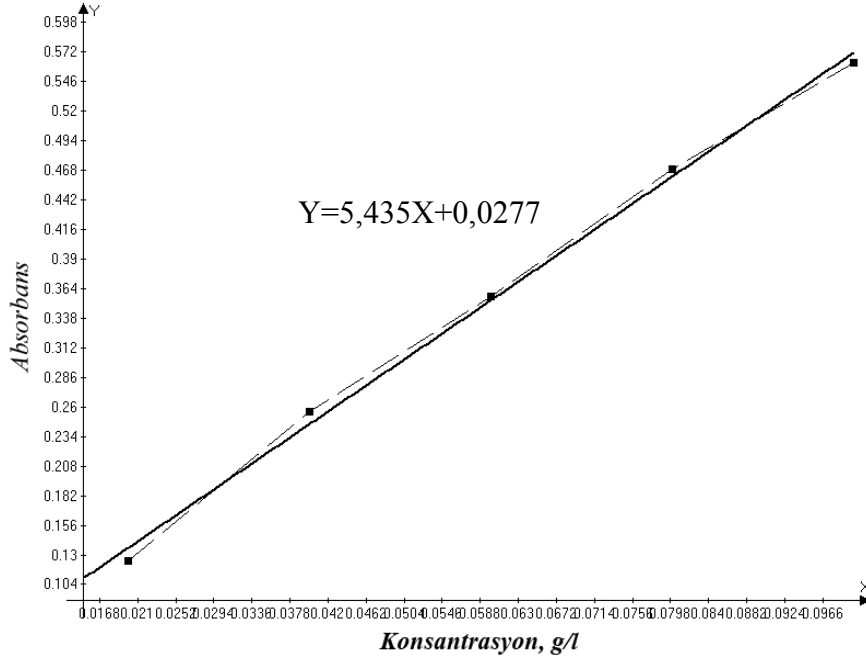
Şekil 4.8 Triazin reaktif grulu kırmızı boyarmaddeye ait spektrum

EK-4.(Devam) 400–700 nm dalga boyunda absorbans spektrumları

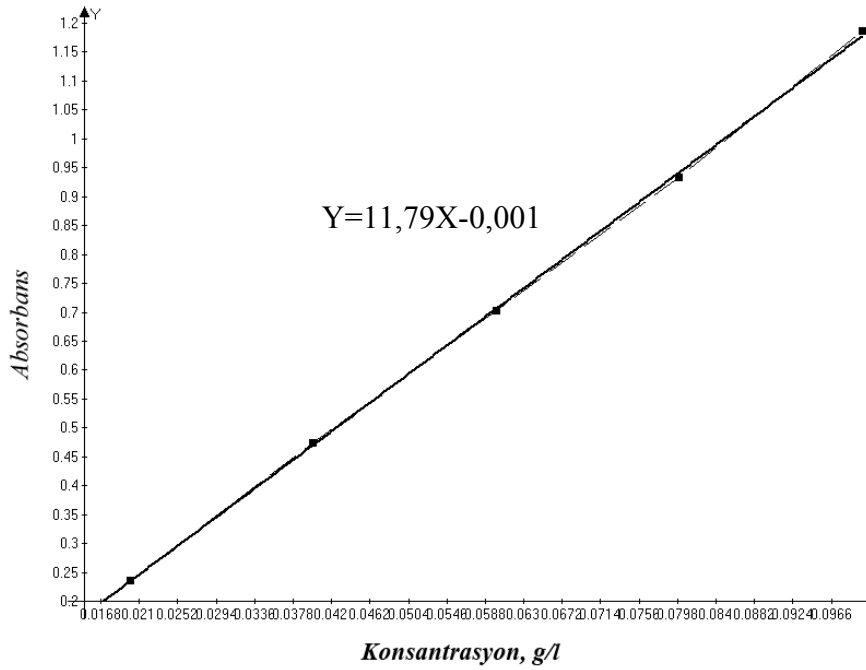


Şekil 4.9 Tetrazin reaktif gruplu kırmızı boyarmaddeye ait spektrum

EK-5. Kalibrasyon için hazırlanan grafikler

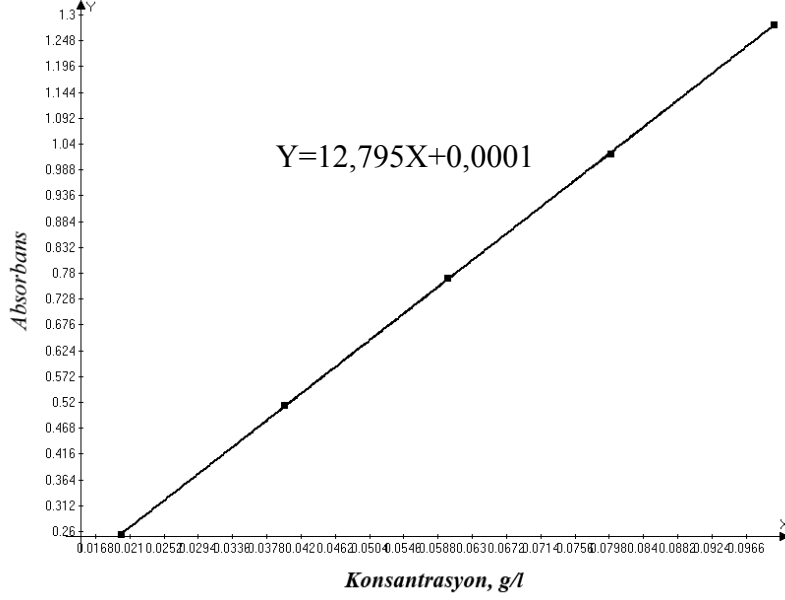


Şekil 5.1. Triazin uygulanmış mavi boyarmadde için kalibrasyon doğrusu

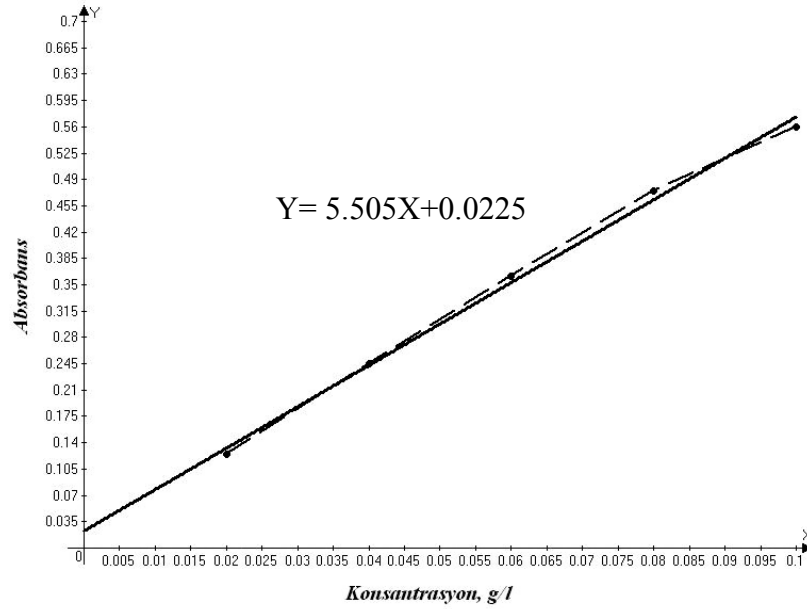


Şekil 5.2. Triazin uygulanmış turuncu boyarmadde için kalibrasyon doğrusu

EK-5.(Devam) Kalibrasyon için hazırlanan grafikler

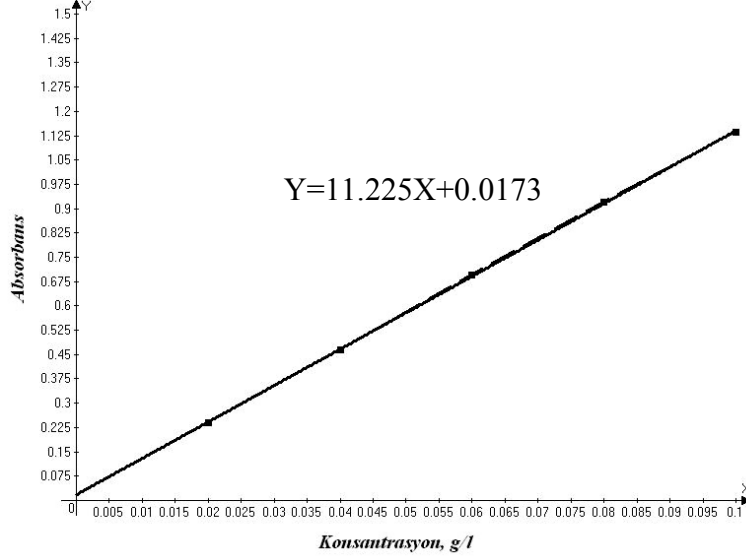


Şekil 5.3 Triazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için kalibrasyon doğrusu

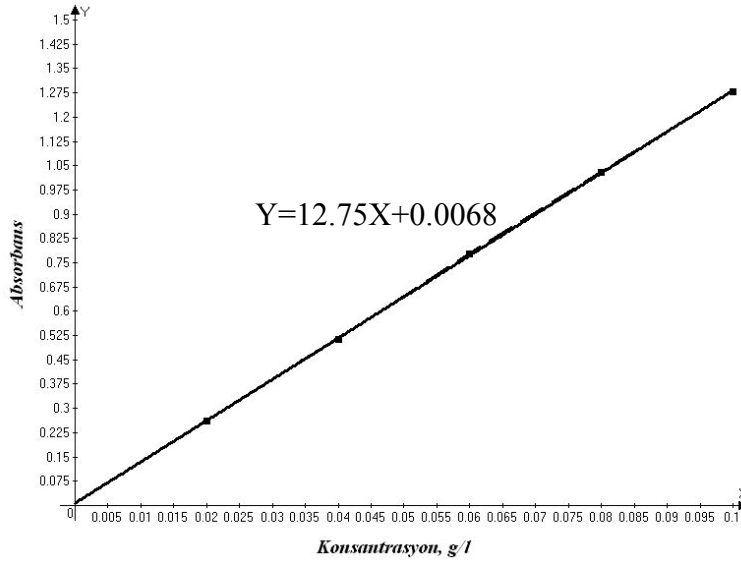


Şekil 5.4 Tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde için kalibrasyon doğrusu

EK-5.(Devam) Kalibrasyon için hazırlanan grafikler

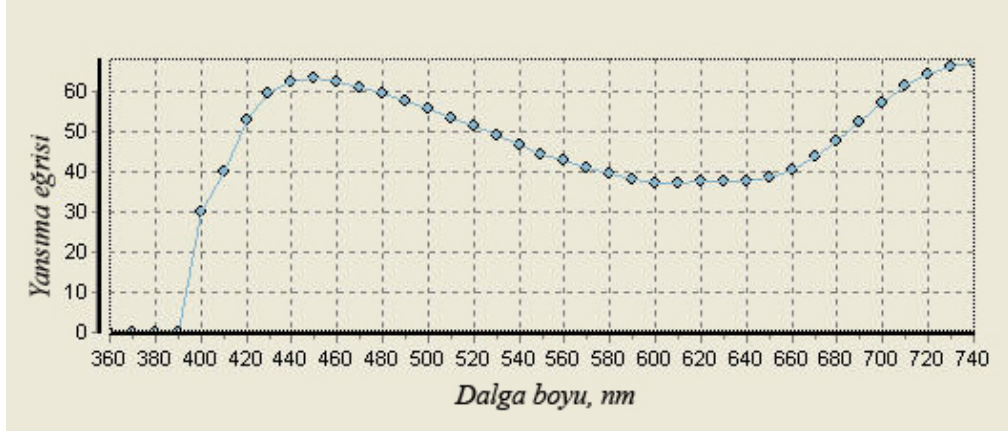


Şekil 5.5 Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde için kalibrasyon doğrusu

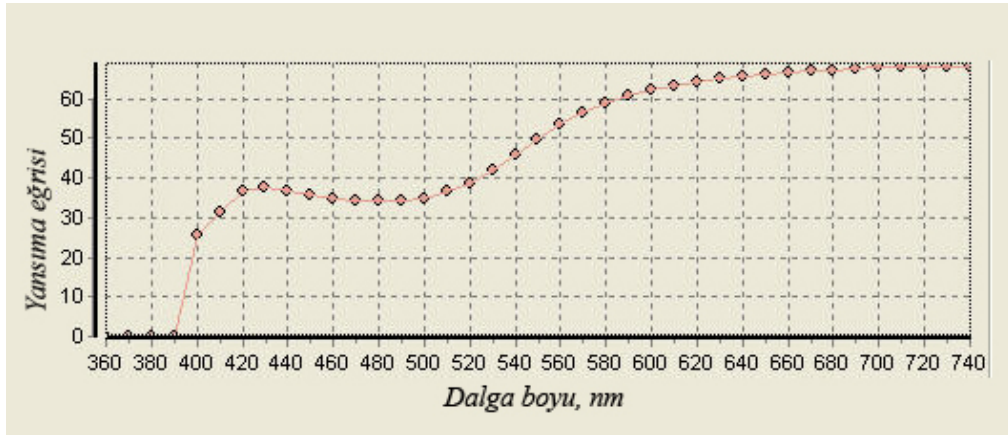


Şekil 5.6 Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için kalibrasyon doğrusu

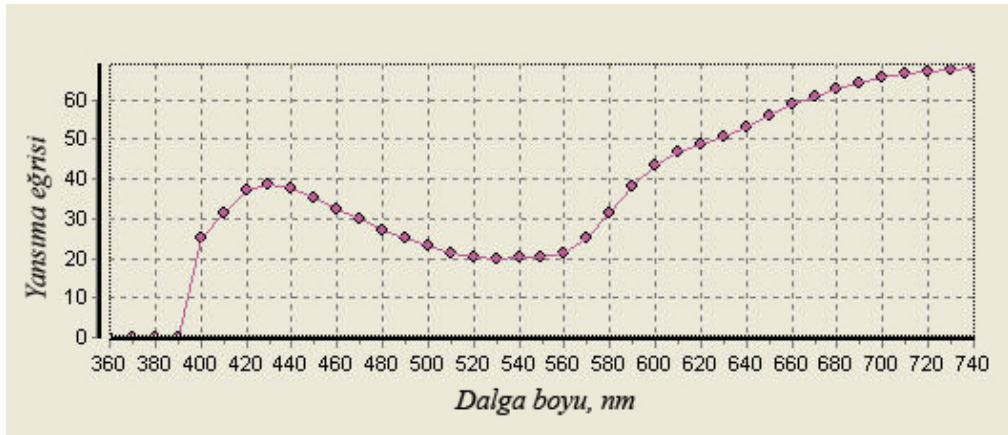
EK-6. % 0,1 lik boyama için yansımaları



Şekil 6.1 Tetrazin uygulanmış mavi boyarmadde için yansımaya spektrumu



Şekil 6.2. Tetrazin uygulanmış turuncu boyarmadde için yansımaya spektrumu



Şekil 6.3 Tetrazin uygulanmış kırmızı boyarmadde için yansımaya spektrumu

EK-7. Haslık sonuçları

Çizelge 7.1 Triazin uygulanmış boyarmaddeler için haslıklar

Renk	Boyama Koyuluğu(%)	Sürtme haslığı		Yıkama haslığı		Işık haslığı
		Kuru	Yaş	Akma	Lekeleme	
Mavi	0,25	5	4	3-4	4-5	5
	0,50	5	4	3-4	4-5	4-5
	1,0	4-5	3-4	3	4	4
	2,0	4-5	3-4	3	4	3-4
Turuncu	0,25	5	4-5	4	4-5	5
	0,50	5	4-5	3-4	4-5	5
	1,0	5	4	3-4	4-5	4-5
	2,0	4-5	3-4	3	4	4
Kırmızı	0,25	5	4	3-4	4	4-5
	0,50	4-5	4	3-4	4	4
	1,0	4-5	3-4	3	3-4	4
	2,0	4-5	3-4	3	3-4	3-4

Çizelge 7.2. Tetrazin uygulanmış boyarmaddeler için haslıklar

Renk	Boyama Koyuluğu(%)	Sürtme haslığı		Yıkama haslığı		Işık haslığı
		Kuru	Yaş	Akma	Lekeleme	
Mavi	0,25	5	4	3	4	4
	0,50	5	4	3	4	4
	1,0	4-5	3-4	2-3	3-4	3-4
	2,0	4	3	2-3	3-4	3
Turuncu	0,25	5	4-5	3-4	4	4
	0,50	5	4-5	3	4	4
	1,0	5	4	2-3	4	4-5
	2,0	4	3	2-3	4	3-4
Kırmızı	0,25	5	4	3	4	4
	0,50	4	3-4	3	4	3-4
	1,0	4	3-4	2-3	3-4	3-4
	2,0	3-4	3	2-3	3-4	3-4

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TUTAK, Mustafa
Uyruğu: : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 15.08.1971 Kayseri
Medeni hali : Evli
Telefon : 0533 7404582
e-mail : mtutak@tnn.net

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Uludağ Üniversitesi/ Tekstil Müh. Böl.	1996
Lisans	Ege Üniversitesi/ Tekstil Müh. Böl.	1994
Lise	Hürriyet Endüstri Meslek Lisesi	1989

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Spor, Ekonomi, Bilgisayar, Müzik