



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUATERNER AMONYUM TUZU İÇEREN AZO KROMOFOR
GRUPLU REAKTİF BOYARMADDELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TEKSTİL ELYAFINA UYGULANMASI**

TURAN ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2012

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUATERNER AMONYUM TUZU İÇEREN AZO KROMOFOR
GRUPLU REAKTİF BOYARMADDELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TEKSTİL ELYAFINA UYGULANMASI

TURAN ERDOĞAN

Bu tez,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2012

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Turan ERDOĞAN tarafından hazırlanan “Kuaterner Amonyum Tuzu İçeren Azo Kromofor Gruplu Reaktif Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu, Tekstil Elyafına Uygulanması” adlı bu tez, jürimiz tarafından 18/09/2012 tarihinde oy birliği ile Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Nurcan KURTOĞLU (DANIŞMAN)

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, KSÜ

Doç.Dr.Esin İSPİR (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı, KSÜ

Yrd.Doç.Dr. Onur BALCI (ÜYE)

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, KSÜ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. M. Hakkı ALMA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

Turan ERDOĞAN

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi ve TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2011/3-12YLS, 111M245

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

KUATERNER AMONYUM TUZU İÇEREN AZO KROMOFOR GRUPLU REAKTİF BOYARMADDELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TEKSTİL ELYAFINA UYGULANMASI

ÖZET

Bu çalışmada azo kromofor gruplu triazin reaktif grubu ve farklı alkil zincir uzunluğuna sahip kuaterner amonyum tuzu içeren boyarmaddeler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Pamuklu ve naylon kumaşlara uygulanarak boyama özellikleri incelenmiştir. Bu yeni boyarmaddelerin kimyasal yapıları elementel analiz, FTIR, Uv-Vis, ¹H NMR ve kütle spektrumları alınarak karakterize edilmiştir.

Boyarmaddeler ile pamuklu kumaşların boyanmaları farklı renk şiddetlerinde (% 0.5, %1, %2), tuzlu (40 g/L) ve tuzsuz boya banyolarında çektirme yöntemine göre uygulanmıştır.

Naylon kumaşların sentezlenen boyarmaddeler ile renklendirilmesi farklı renk şiddetlerinde (% 0.5, % 1, % 2), asidik (pH 4), nötr (pH 7) ve bazik (pH 10) ortam şartlarında çektirme yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.

Çekim ve toplam fiksaj yüzdeleri bulunmuştur. Boyanan kumaşların renk ölçümleri gerçekleştirilmiş ve çeşitli haslık testleri uygulanmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF REACTIVE DYESTUFFS BASED ON AZO CHROMOPHORE GROUP CONTAINING QUATERNARY AMMONIUM SALT AND THEIR APPLICATION TO TEXTILE FIBER

SUMMARY

In this study, dyes containing azo chromophore group, triazine reactive group and quaternary ammonium salts which have different alkyl chain lengths were synthesized, characterized, examined the dyeing properties applying to the nylon and cotton fabrics. The chemical structures of synthesized dyes were characterized by elemental analysis, FTIR, UV-Vis, ^1H NMR and mass spectroscopic techniques.

Dyeing of cotton fabrics with the dyes were carried out according to the method of exhaustion at different shades (% 0.5, %1, %2) in dye baths containing salt (40 g/L) and salt-free.

Dyeing of nylon fabrics with the synthesized dyes carried out according to the method of exhaustion at different shades(% 0.5, %1, %2) and acidic (pH 4), neutral (pH 7) and alkaline (pH 10) medium conditions.

The percentage of dye exhaustion and total fixation were calculated, color measurement test and color fastness tests were applied to dyed fabrics.

TEŞEKKÜR

Araştırma konusunun seçiminden değerlendirmesine kadar yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nurcan KURTOĞLU' na, tez çalışmalarında bilgi ve birikimi ile daima yardımcı olan hocam Prof. Dr. Mükerrer KURTOĞLU' na, çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Kimyager Asuman GÖZEL'e, bilimin ve bilim insanının destekçisi olan TÜBİTAK 'a, projede ve yüksek lisans çalışmalarında her zaman bana destek olan aileme ve yardımlarını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Turan ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1.GİRİŞ	1
1.1. Renk Kimyasının Temelleri.....	2
1.2. Boya-Substrat Afinitesi	5
1.3. Tekstil Boyamacılığında Reaktif Boyarmaddeler.....	6
1.3.1. Triazin Reaktif Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	7
1.3.2. Kuaterner Amonyum Tuzu İçeren Reaktif Boyarmaddeler	8
1.4. Reaktif Boyarmaddeler ile Boyama	11
1.4.1. Pamuk Lifinin Özellikleri ve Boyanması	11
1.4.2. Naylon Lifinin Özellikleri ve Boyanması.....	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Malzemeler	22
3.1.2 Kullanılan Tekstil Materyalleri	23
3.1.3.Kullanılan Cihazlar	23
3.2 Metod.....	24
3.2.1. Boyarmadde Sentezi	24
3.2.1.1. D1 Sentezi.....	24
3.2.1.2. D1a Sentezi	26
3.2.1.3 D1b Sentezi	28
3.2.1.4. D1c Sentezi	29
3.2.2. Boyama İşlemi	31
3.2.1.1. Pamuklu Kumaşların Boyanması	31
3.2.2.2. Naylon Kumaşların Boyanması	34

	Sayfa No
3.2.3. Boyama Etkinliklerinin Belirlenmesi.....	37
3.2.4. Boyalı Kumaşların Renk Koordinatlarının Belirlenmesi	38
3.2.5. Haslık Değerlerinin Belirlenmesi	39
3.2.5.1. Işığa Karşı Renk Haslığı.....	39
3.2.5.2. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı	39
3.2.5.3. Tere Karşı Renk Haslığı Haslığı.....	39
3.2.5.4. Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı	40
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1. Sentezler	41
4.1.1. D1 Boyarmaddesi.....	41
4.1.2. D1a Boyarmaddesi	44
4.1.3. D1b Boyarmaddesi.....	48
4.1.4. D1c Boyarmaddesi.....	52
4.2. Boyarmaddelerin Boyama Etkinliklerinin Belirlenmesi	56
4.2.1. Pamuklu Kumaşlarda Boyama Etkinliğinin Tayini.....	56
4.2.2. Naylon Kumaşlarda Boyama Etkinliğinin Tayini	58
4.3. Boyalı Kumaşların Renk Koordinatlarının ve K/S değerlerinin Belirlenmesi ..	62
4.3.1. Pamuklu Kumaşlarda Renk Kordinatlarının ve K/S değerlerininTayini.62	
4.3.2.Naylon Kumaşlarda Renk Koordinatlarının ve K/S değerlerinin Tayini .64	
4.4. Boyarmaddelerin Haslık Özelliklerinin İncelenmesi.....	66
4.4.1. Pamuklu Kumaşlarda Haslık Sonuçlarının İncelenmesi	66
4.4.2. Naylon Kumaşlarda Haslık Sonuçlarının İncelenmesi	68
4.5. Boyama Sonuçları	70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	73
KAYNAKLAR.....	75
EKLER.....	78
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Organik boyarmaddelerde bulunan kromofor gruplara örnekler	3
Şekil 1.2.	Vitamin A ve B-Karoten moleküllerine ait konjuge sistemler	3
Şekil 1.3.	C.I Basic Green 4 boyarmaddesine ait bir çift rezonans yapısı	3
Şekil 1.4.	Kromofor grubun konjuge sistem içerisinde bulunmasının önemi	4
Şekil 1.5.	Azo boya sistemi içerisindeki sübstituent grupların etkisi	4
Şekil 1.6.	Ticari bazı azo boya ve pigmentlerin kimyasal yapıları.....	6
Şekil 1.7.	Kenetleme bileşeni olarak selülozun kullanıldığı sarı renkli ürün.....	7
Şekil 1.8.	Farklı izomer yapıdaki triazin halkaları	7
Şekil 1.9.	Siyanurik klorürün hidroliz şeması	8
Şekil 1.10.	Siyanurik klorüre ait yer değiştirme tepkimelerinden bazıları	9
Şekil 1.11	QAC bileşiğinin genel moleküler yapısı	10
Şekil 1.12.	Selülozun kimyasal yapısı	12
Şekil 1.13	Pamuk lifinin fiziksel görünüşü ve kısımları.....	12
Şekil 1.14.	Naylon 6 ve Naylon 6,6'nın kimyasal formülleri	14
Şekil 1.15.	Naylon 6 ve Naylon 6,6'nın kristal yapısı.....	15
Şekil 2.1.	Antrokinon kromofor grup içeren katyonik reaktif boyarmadde.....	17
Şekil 2.2.	Antrokinon kromofor grup içeren katyonik boyarmadde.....	17
Şekil 2.3.	Antrakinon kromofor gruplu bis-katyonik boyarmadde.....	18
Şekil 2.4.	Farklı sayıda anyonik grup (-SO ₃ H) içeren boyarmadde	19
Şekil 2.5.	Azo kromofor grup içeren katyonik boyarmadde	19
Şekil 2.6.	Uzun alkil zinciri içeren antrakinon kromofor grup bazlı boyarmadde	20
Şekil 2.7.	Antrokinon kromofor gruba sahip katyonik reaktif boyarmadde	21
Şekil 3.1	Kenetleme bileşeninin (HC) sentezi.....	24
Şekil 3.2.	D1 boyarmaddesinin sentezi.....	26
Şekil 3.3.	D1a boyarmaddesinin sentezi	27
Şekil 3.4.	D1b boyarmaddesine ait sentezi	29

Şekil 3.5. D1c boyarmaddesinin sentezi	30
Şekil 3.6. Pamuklu kumaşların boyanma grafiği.....	31
Şekil 3.7. D1 boyasının selüloz ile reaksiyonu.....	32
Şekil 3.8. D1a boyasının selüloz ile reaksiyonu.....	32
Şekil 3.9. D1b boyasının selüloz ile reaksiyonu.....	33
Şekil 3.10. D1c boyasının selüloz ile reaksiyonu.....	34
Şekil 3.11. Naylon kumaşların boyanma grafiği	34
Şekil 3.12. D1 boyarmaddesinin naylona aplikasyonu.....	35
Şekil 3.13. D1a boyarmaddesinin naylona aplikasyonu	36
Şekil 3.14. D1b boyarmaddesinin naylona aplikasyonu.....	36
Şekil 3.15. D1c boyarmaddesinin naylona aplikasyonu	37
Şekil 3.16. CIELab renk uzayı	38
Şekil 4.1. D1 boyarmaddesinin kütle spektrumu.....	41
Şekil 4.2. D1 boyarmaddesinin ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 4.3. D1 bileşiğinin Uv spektrumu	42
Şekil 4.4. D1 boyasına ait FTIR spektrumu	43
Şekil 4.5. D1 boyarmaddesinin termal analizleri	44
Şekil 4.6. D1a bileşiğine ait kütle spektrumu.....	45
Şekil 4.7. D1a bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu örneği.....	46
Şekil 4.8. D1a bileşiğine ait UV spektrumu.....	46
Şekil 4.9.. D1a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.10. D1a boyarmaddesinin termal analizleri.....	48
Şekil 4.11. D1b boyarmaddesinin kütle spektrumu.....	49
Şekil 4.12. D1b bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 4.13. D1b bileşiğine ait UV spektrum örneği.....	50
Şekil 4.14. D1b bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.15. D1b boyarmaddesinin termal analizleri.....	52

Şekil 4.16. D1c maddesine ait kütle spektrumu	53
Şekil 4.17. D1c bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.18. D1c bileşiğine ait UV spektrumu.....	54
Şekil 4.19. D1c bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.20. D1c boyarmaddesinin termal analizleri.....	56
Şekil 4.21. Sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmış pamuklu kumaş örnekleri	71
Şekil 4.22. Sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmış naylon kumaş örnekleri	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Organik boyalardaki renge karşı ışığın dalgaboyu dağılımı	2
Çizelge 1.2 2000-2011 yılları arası dünya pamuk üretimi tahmini.....	11
Çizelge 1.3. Selülozun iyonlaşması	13
Çizelge 4.1. D1 boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri.....	57
Çizelge 4.2. D1a boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri.....	57
Çizelge 4.3. D1b boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri.....	58
Çizelge 4.4. D1c boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri.....	58
Çizelge 4.5. D1 boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri.....	59
Çizelge 4.6. D1 ile boyanan naylon kumaşların farklı zamanlardaki boyama etkinliği	59
Çizelge 4.7. D1a boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri.....	60
Çizelge 4.8. D1a ile boyanan naylon kumaşların farklı zamanlardaki boyama etkinliği.....	60
Çizelge 4.9. D1b boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri.....	61
Çizelge 4.10. D1b ile boyanan naylon kumaşların farklı zamanlardaki boyama etkinliği	61
Çizelge 4.11. D1c boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri.....	62
Çizelge 4.12. D1c ile boyanan naylon kumaşların farklı zamanlardaki boyama etkinliği.....	62
Çizelge 4.13. D1 ile boyanan pamuklu kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri	63
Çizelge 4.14. D1a ile boyanan pamuklu kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri.....	63
Çizelge 4.15. D1b ile boyanan pamuklu kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri.....	64
Çizelge 4.16. D1c ile boyanan pamuklu kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri.....	64
Çizelge 4.17. D1 ile boyanan naylon kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri	65
Çizelge 4.18. D1a ile boyanan naylon kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri.....	65
Çizelge 4.19. D1b ile boyanan naylon kumaşların renk koordinatları ve K/S değerleri	66
Çizelge 4.20. D1c ile boyanan naylon kumaşların farklı zamanlardaki boyama etkinliği.....	66
Çizelge 4.21. Boyalı pamuklu kumaşlara ait yıkama haslığı sonuçları	67
Çizelge 4.22. Boyalı pamuklu kumaşlara ait asidik ter haslığı sonuçları	67
Çizelge 4.23. Boyalı pamuklu kumaşlara ait bazik ter haslığı sonuçları	68

Çizelge 4.24. Boyalı pamuklu kumaşlara ait sürtünme haslığı sonuçları	68
Çizelge 4.25. Boyalı pamuklu kumaşlara ait ışık haslığı sonuçları	68
Çizelge 4.26. Boyalı naylon kumaşlara ait yıkama haslığı sonuçları	68
Çizelge 4.27. Boyalı naylon kumaşlara ait asidik ter haslığı sonuçları	69
Çizelge 4.28. Boyalı naylon kumaşlara ait bazik ter haslığı sonuçları	69
Çizelge 4.29. Boyalı naylon kumaşlara ait sürtünme haslığı sonuçları	70
Çizelge 4.30. Boyalı naylon kumaşlara ait ışık haslığı sonuçları	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termo Gravimetri
Uv.-vis	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ΔE	: Toplam renk farkı
ΔC^*	: Doygunluk farkı
ΔL^*	: Açıklık-Koyuluk farkı
Δa^*	: Kırmızılık-Yeşillik farkı
Δb^*	: Sarılık-Mavilik farkı
L^*	: Açıklık – Koyuluk
a^*	: Kırmızılık – Yeşillik
b^*	: Sarılık - Mavilik
TS	: Türk Standartları
Rf	: İnce Tabaka Kromatoğrafide Esas Bileşenin Yürüme Oranı

1. GİRİŞ

Selülozun boyanması hidrofilik yapısından dolayı suda çözünebilen boyarmaddeler gerektirmektedir. Bunun gibi ticari geçerliliği olan renklendiriciler suda çözünen sülfonat gruplu reaktif ve direkt boyarmaddeleri içermektedir. Ayrıca boyama prosesinin başlamasından önce kimyasal olarak suda çözünebilir forma dönüştürülen sülfür ve küp boyarmaddelerde selüloz liflerinin boyanması için uygundur. Pratikte selüloz liflerinin boyanması çektirme yöntemi ile anyonik boyarmaddeler ile gerçekleştirilmektedir. Bu metod boya absorpsiyonunu arttıran ve negatif yükü değiştiren elektrolit varlığı gerektirmektedir. Elektrolit miktarı istenilen renk derinliğine, boyanın yapısına ve boyama reçetesine bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir (80 g/L NaCl konsantrasyonuna kadar yükselir) (Madaras ve ark., 1993). Atık boya banyosunda yüksek miktarda kalan tuz ekolojik olarak önemli bir sorun teşkil etmektedir. Anyonik boyalarla selülozun boyanmasını gerçekleştirmek için alternatif bir yaklaşımda selülozun yapısına katyonik grupların birleştirilmesi ile gerçekleştirilebilir (Rubin, 1986; Evans ve ark., 1984; Lewis ve Lei, 1989). Bir diğer yaklaşım ise selülozu boyayacak reaktif boyarmaddelerin yapısına katyonik grup ekleyerek boya banyosunda ilave elektrolit kullanmaksızın lif boya arasındaki elektrostatik çekimi gerçekleştirmektir.

Naylon liflerini renklendirmek için genelde anyonik boyarmaddeler kullanılmaktadır (Broadbent Arthur, 2001; Burkinsaw ve ark., 2000). Bu çekim boyarmaddenin anyonik sulfon grupları (Dye-SO_3^-) ile naylonun katyonik protonlanmış amino uç grupları ($-\text{NH}_3^+$) arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ile gerçekleşmektedir. Ancak bu tip bir bağlanmada yaş haslıklar genellikle düşüktür ve yıkama sırasında komşu kumaşların kirlenmesine sebep olabilmektedir. Bu dezavantajı gidermek için kullanılabilecek olan naylon ile kovalent bağ yapabilecek reaktif boyarmaddelerdir. Yapılan çalışmalarda boyarmaddelerin molekül yapıları ve içerdikleri sülfonik asit grup konsantrasyonuna bağlı olarak asidik şartlar altında pozitif yüklü lif ile negatif yüklü boyarmadde arasında mükemmel bir elektrostatik çekim kuvveti oluşmaktadır (Soleimani-Gorgani ve Taylor, 2006). Yüksek pH değerinde (pH 8-10) ise naylonun karboksilik asit grupları deprotonlanacağından lif anyonik yapıda olacaktır. Böylece anyonik boyarmaddeler life karşı itme uygulayacaklardır.

Bu çalışmada yapısında anyonik ($-\text{SO}_3^-$) grup içeren diklor triazin yapılu reaktif boyarmadde (D1) ile bu boyarmaddenin yapısına farklı zincir uzunluğundaki kuaterner amonyum bileşikleri ($-\text{N}^+$) eklenerek literatürlerde bulunmayan, yeni reaktif

boyarmaddelerin (D1a, D1b, D1c) sentezi gerçekleştirilmiş ve çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak yapıları karakterize edilmiştir. Sentezlenen boyarmaddeler ile selüloz ve naylon lifleri boyanarak boyanın yapısına eklenen katyonik grupların boyanma özelliklerine etkisi ve boyalı kumaşların haslıkları incelenmiştir.

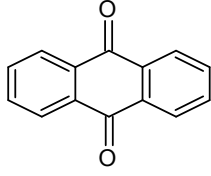
1.1. Renk Kimyasının Temelleri

Birçok organik bileşiğin dışında boyarmaddeler, görünür bölgede (400-700 nm) ışığı absorplaması, en az bir kromofor gruba sahip olması, birbirini izleyen tek ve çift bağ içeren konjuge sisteme sahip olması, organik bileşiklerde kararlılık kuvveti olan elektron rezonansı sunması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı renk oluştururlar (Abrahart, 1977). Molekül yapısı bu özelliklerden herhangi birinden yoksun olduğunda renk kaybolur. Kromofor gruba ek olarak birçok boyarmadde molekülü karboksilik asit, sulfonik asit, amino ve hidroksil grubu gibi oksokrom olarak bilinen gruplar içermektedir. Bu grupların varlığı rengin farklı dalga boylarına kaymasına sebep olur ve boyarmaddelerin çözünürlüğünü etkilemesinden dolayı sıklıkla boyarmadde yapılarında rastlanılmaktadır. Kromofor ve oksokrom grupları taşıyan bileşiklere de kromojen adı verilir (IARC, 2010).

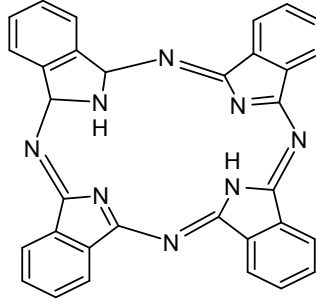
Çizelge 1, görünür dalga boyları ile absorplanan/gözlemlenen renk arasındaki ilişkiyi göstermektedir (McDonald, 1997). Rengi oluşturan diğer faktörler Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Organik boyarmaddelerde renge karşı ışığın absorpsiyon dalgaboyu dağılımı

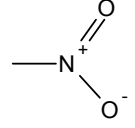
Absorplanan Dalga boyu	Absorplanan Renk	Gözlenen Renk
400-430	Mor-Mavi	Sarı
430-470	Mavi	Turuncu
470-500	Mavi-Yeşil	Turuncu-Kırmızı
500-540	Yeşil	Kırmızı Menekşe
540-570	Sarı-Yeşil	Menekşe
570-590	Sarı	Mor
590-610	Turuncu	Mavi
610-670	Turuncu-Kırmızı	Yeşilimsi Mavi



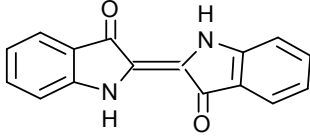
Antrokinon



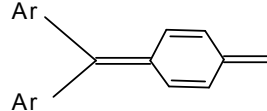
Ftalosiyenin



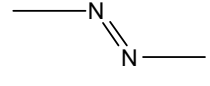
Nitro



Indigo

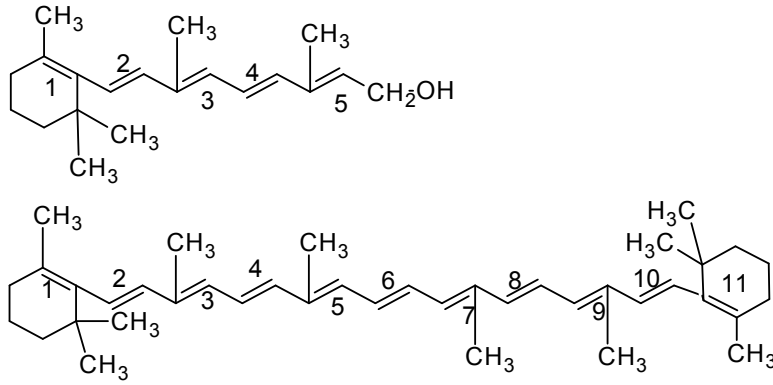


Triarilmetan

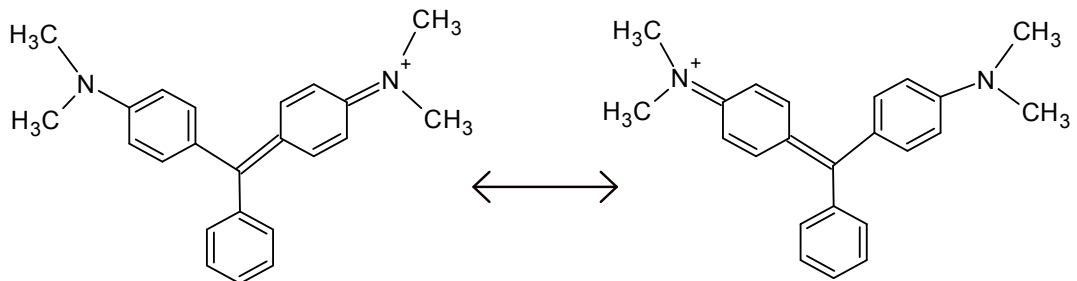


Azo

Şekil 1.1. Organik boyarmaddelerde bulunan kromofor gruplara örnekler



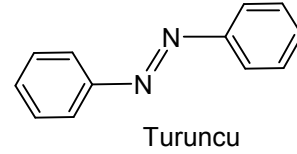
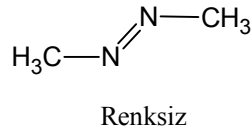
Şekil 1.2. Vitamin A (üst) ve B-Karoten (alt) moleküllerine ait konjuge sistemler



Şekil 1.3. C.I Basic Green 4 boyarmaddesine ait bir çift rezonans yapısı

Organik bileşiklerde renk oluşturan kromofor grubun gerekliliği yanında, bu grupların konjuge sistem içerisinde bulunması önemlidir. Azo grubu aromatik halkalar

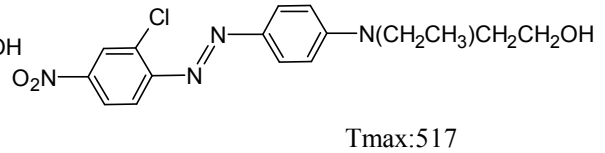
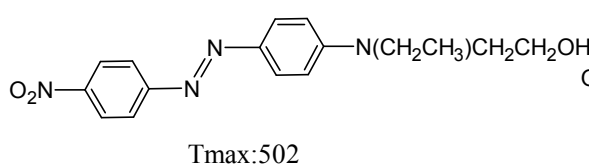
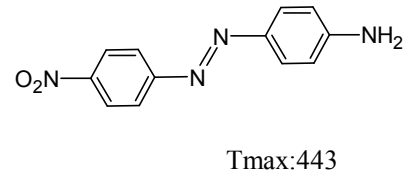
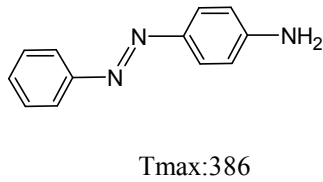
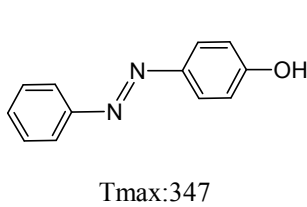
arasında yerleştirildiğinde sarı-turuncu bir renk gözlenirken, iki metil grubu arasına azo grubunun yerleşmesi renksiz bir bileşik meydana getirmiştir (Şekil 1.4). Benzer bir şekilde, Şekil 1.2'deki yapı uzun konjuge sisteme sahip olmanın önemini göstermiştir. B-karoten elde edilmesi için Vitamin A'daki konjuge sistemin uzaması önemli bir batokromik etkiye (daha koyu bir renk)sebepe olmuştur (IARC, 2010).



Şekil 1.4. Kromofor grubun konjuge sistem içerisinde bulunmasının önemi

Oksokrom gruplar çözünürlüğü etkilemenin dışında hedef rengi sağlamada gerekli halka sübstituentleridir (Şekil1.5). Bu sübstituentlerin etkisini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

1. Azo benzen yapısına elektron-verme yeteneğini arttırıcı gruplar eklemek batokromik etki yapar (OH ve NH₂ gibi).
2. Konguje sistemde yer alan elektron-verici (NH₂) ve elektron-alıcı (NO₂) grupları batokromik etki sağlarlar.
3. Bir amino grubunun elektron verme etkisi azot atomuna alkil grupları eklenerek arttırılabilir.



Şekil 1.5. Azo boya sistemi içersindeki sübstituent grupların etkisi

1.2. Boyarmadde-Subsarat Afinitesi

Bir veya daha fazla azo grubu içeren boyarmaddeler (azo boyarmaddeleri) organik boyarmadde ailesinin en büyük kısmını oluşturmaktadır. En önemli tipleri;

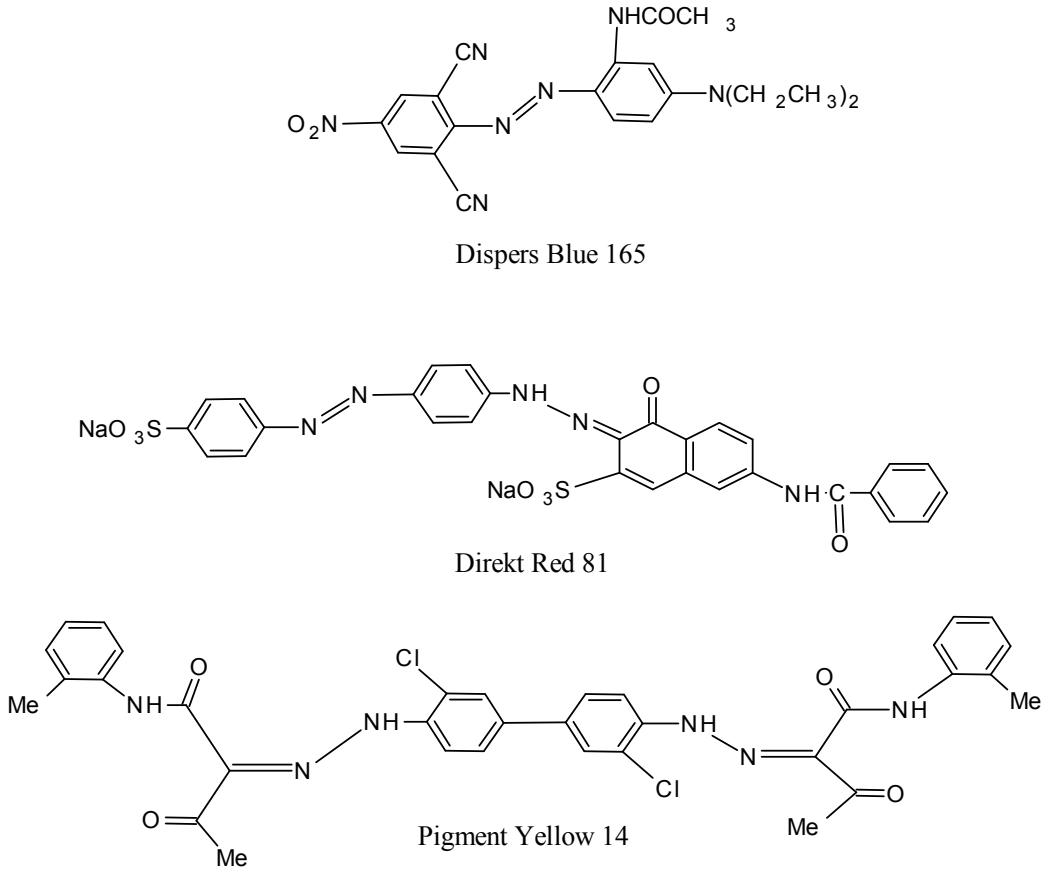
1. Naylon, yün ve ipek gibi protein ve poliamid subsratlar için asid boyarmaddeler
2. Poliester, asetat gibi hidrofobik karakterli subsratlar için dispers boyarmaddeler
3. Pamuk, rayon, keten ve kağıt gibi selülozik subsratlar için direkt ve reaktif boyarmaddelerdir.

Genel olarak azo boyarmaddelerin sentezi iki adımda gerçekleşmektedir. 1. Adım diazolama olarak bilinen, bir aromatik aminin diazo bileşiğine çevrilmesidir ve 2. adım diazo kenetlemesi olarak bilinen diazo bileşiğinin bir fenol, naftol, aromatik amin veya aktif bir metilen grubu içeren bir bileşik ile reaksiyonudur. Bu işlem hem azo boyarmaddeleri hem de pigment boyarmaddeler oluşturmak için uygun bir yöntemdir. Renklendiricilerin yapıları Şekil 1.6' da gösterildiği gibi iki gruba ayrılır (boyarmadde ve pigmentler). Bu ayrımın temelinde boyarmaddelerin suda ve/veya bir organik çözücünde çözünmesi, pigmentlerin ise her iki tip sıvı ortamında çözünmemesi yatmaktadır. Boyarmaddeler, affiniteye sahip subsratların renklendirilmesinde kullanılırken, pigmentler boyalardan farklı bir mekanizma ile polimerik subsratları renklendirirler (IARC, 2010).

Bir boyama veya baskı prosesinin verimliliği sıklıkla boyarmadde-subsarat arasındaki afiniteye bağlıdır. Bu bağlamda bir boya dizayn edilirken;

1. Boyarmaddenin subsrata karşı afinitesinin aplike edilen ortama (genellikle su) göre yüksek olması,
2. Son kullanım şartlarında yüksek derecede kalıcılık ihtiva etmesi (yüksek ışık haslığı, yıkama haslığı değerleri) gerekmektedir.

Spesifik bir polimerik subsrat (özellikle lif bazlı) için renklendiricilerin var oluşu subsratın kimyasal yapısına ve son kullanım özelliklerine bağlı olarak molekül dizayn prosesinin bir sonucudur.



Şekil 1.6. Ticari bazı azo boyarmadde ve pigmentlerin kimyasal yapıları

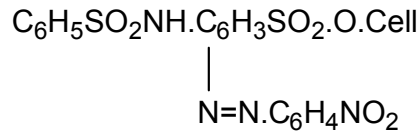
1.3. Tekstil Boyamacılığında Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeyi öne çıkaran en önemli sebep reaktif boyarmaddelerin liflerdeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmalarıdır. 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.

Reaktif boyarmaddelerin araştırılmasında ilk hedef potansiyel amin, karboksil, hidroksil ve merkaptto gibi reaktif gruplara sahip yün lifi gibi görünse de durum böyle değildi. Yün lifinin boyamacılığında krom boyarmaddeler ile yüksek haslıklar ve geniş renk gamı sağlandığından reaktif boyarmaddelerin teşviki yeterince büyük olmamıştı. Yün liflerinin renklendirilmesinde reaktif boyarmaddelerin kullanımı potansiyel bir teklif sunmadığı için yönelme selülozik liflere olmuştur.

Bir boyarmaddenin selüloz ile kovalent bağ kombinasyonu ilk olarak 1895’ te Cross ve Bevan tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında amino benzol selüloz türevleri elde etmeyi başarmışlardır ve elde ettikleri ürünler diazolanabilme , fenol veya amin türevleri ile kenetlenerek sarı veya kırmızı reklendirilmiş ürün vermek yeteneğine sahiptiler. Briggs, selüloz trinitrat dinitrobenzoat liflerini amonyum sülfid ile indirgeyerek selüloz diamino benzoat elde etmiştir. Bu ürünü diazolaştır ve çeşitli amin ve fenol türevleri ile kenetleyerek kovalent bağlı renklilik elde etmiştir.

Schroeter 1996 yılında, selülozu p-benzensülfonil-aminobenzen sülfonil klorür ile kloroform ve pridin ile reflüks altında muamele etmiştir ve % 2.77 sülfür içeren selülozik bir metaryal elde etmiştir. Bu bileşiği p-nitrobenzen diazonyum tuzu ile sulu sodyum asetat ortamında sarı renkli ürün vererek kenetlemiştir (Şekil 1.7). Benzer deneyler 1-benzensülfonilaminonaftalin-4-sülfoniklorür kullanılarak gerçekleştirilmiş ve turuncu-kahverengi tonlarda ürünler elde edilmiştir.

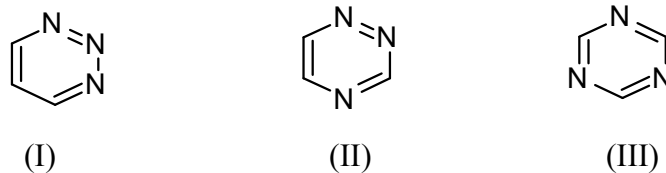


Şekil 1.7. Kenetleme bileşeni olarak selülozun kullanıldığı sarı renkli ürün

1920’ li yılların başında Kimya endüstri topluluğu ve daha sonra da CIBA siyanurik klorür teknolojisi üzerine çalışmaya başlamışlardır.

1.3.1. Triazin Reaktif Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Triazin üç izomerik yapıda bulunan, üç azot ve üç karbon atomu içeren bir halka sistemidir. Bu yapılar sırası ile 1,2,3-triazin (I), 1,2,4-triazin (II) ve 1,3,5 triazindir (III) (Şekil1.8). Reaktif boyarmaddelerin yapısında kullanılan şimdiye kadar genellikle 1,3,5-triazin halkasıdır.



Şekil 1.8. Farklı izomer yapıdaki triazin halkaları

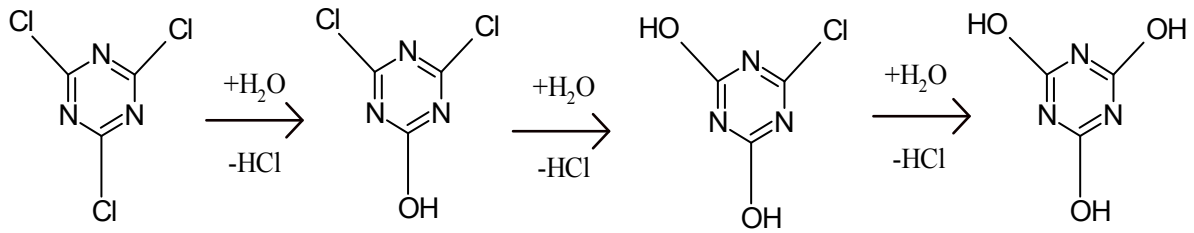
Kimyasal kısaltmalar gereği 1,3,5-triazin yerine s-triazin adının kullanımı daha yaygındır. 2,4,6 trihidroksi-s-triazin siyanürük asit olarak bilinirken, 2,4,6-trikloro-s-triazin

siyanurik klorür ve 2,4 diamino-6-hidroksi s-triazin sırası ile ammelin ve ammelid olarak adlandırılmaktadır. 2,4,6-triamino-s-triazin ise melamin olarak isimlendirilmektedir.

S-triazin bileşiğinin genel özellikleri birçok yerde tanımlanmıştır. S-triazin halkasının güçlü elektrofilik özelliği benzen halkasından farklı olarak; amino-s-triazin yapılarının diazolanamadığı, hidroksi-s-triazin yapılarının fenollerden daha asidik olduğu, kolay asetillenemediği ve halojen içeren s-triazin yapılarının halojen içeren benzen halkasına göre daha reaktif olduğu söylenebilir.

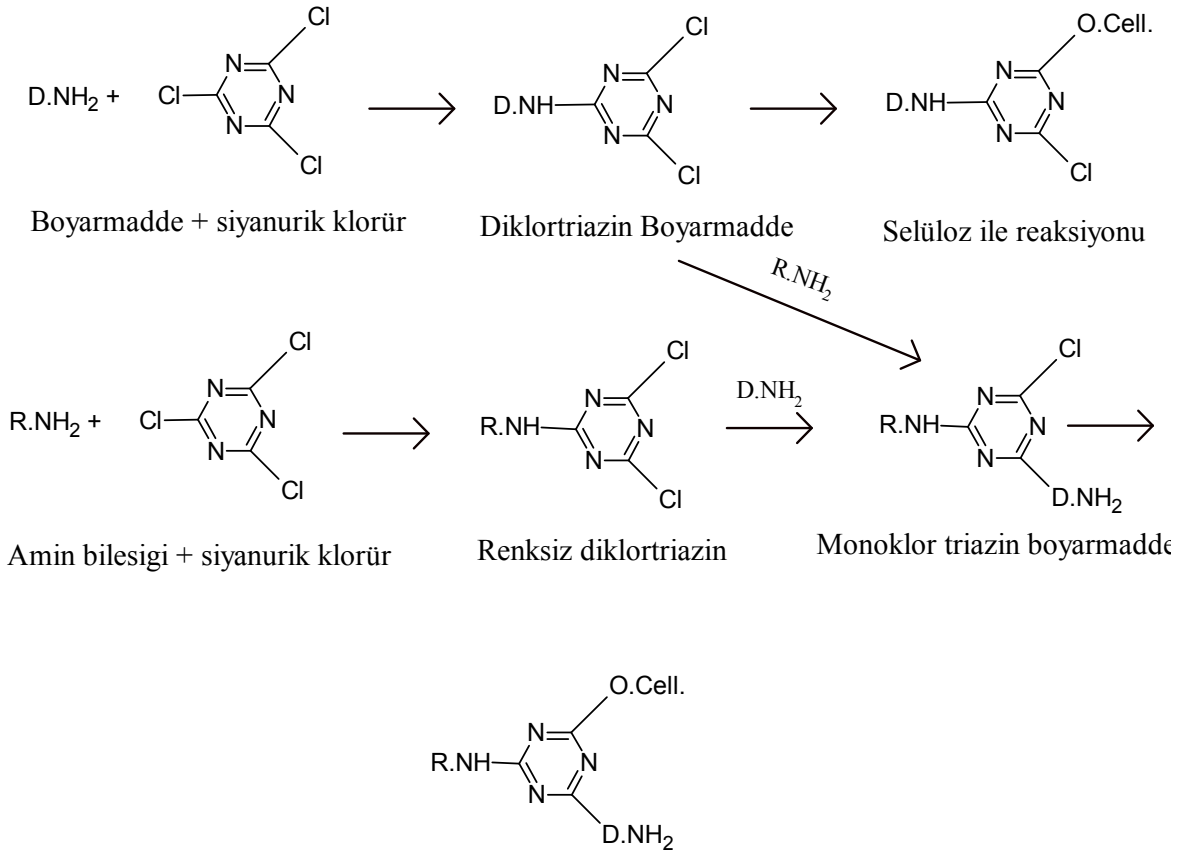
Siyanurik klorür veya 2,4,6-trikloro-s-triazin tüm s-triazin türevleri arasında yüksek reaktivitesi, kimyasal reaksiyon kabiliyeti ve düşük ücretinden dolayı en önemlisidir ve bu sisteme dayanan reaktif boyarmaddelerin birçoğunun yapısında rastlanmaktadır. Siyanurik klorür Serellus tarafından 1827’ de keşfedilmiştir. 146 °C erime sıcaklığına ve 198 °C kaynama sıcaklığına sahip beyaz renkte keskin kokulu bir katı maddedir. Sudaki çözünürlüğü çok düşüktür (25 °C sıcaklıkta 0.049 g/ 100 ml). Sulu aseton ortamında siyanurik klorürün çözünürlüğü aseton miktarı arttıkça yükselmektedir.

Siyanurik klorür, 2-kloro-4,6 dihidroksitriazin, 2,4-dikloro-6-hidroksi-s-triazin oluşumu ile sulu ortamda siyanürik asite dönüşerek hidroliz olabilmektedir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Siyanurik klorürün hidroliz şeması

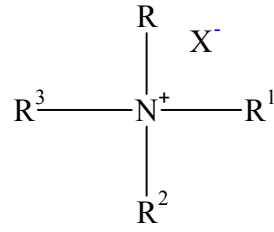
Siyanurik klorür su, anilin, dietilamin, amonyum gibi nükleofiller ile kolayca reaksiyon verebilir (Grisley ve ark.). Bu gibi yer değiştirme tepkimelerinde şartlara bağlı olarak mono-,di,tri-, kondenzasyon ürünleri adım adım gerçekleştirilebilir (Şekil1.10). Bu özellik s-triazin yapıları reaktif boyarmaddelerin sentezinde oldukça önemlidir.



Şekil 1.10. Siyanurik klorüre ait yer değiştirme tepkimelerinden bazıları

1.3.2 Kuaterner Amonyum Tuzu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Kuaterner Amonyum Bileşikleri (QAC) merkez bir azot atomuna kovalent bağla bağlanmış dört fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerdir (R_4N^+) (Şekil 1.11). Bu fonksiyonel gruplar (R) en az bir tane uzun alkil zinciri içerir ve diğerleri benzil ya da metil gruplarını ihtiva ederler. Kuaterner amonyum bileşikleri dezenfektan etkisine sahip, yüzey aktivasyon ve antistatik özellik sağlayan katyonik yüzey aktif maddeleridir (Patrauchan ve Oriel, 2003). Mikroplara etki mekanizması fiziksel penetrasyon şeklindedir (Russell ve Russell R., 1995). QAC, bakteri (gram-pozitif ve gram-negatif) fungi gibi geniş bir mikroorganizma spektrumuna karşı etkilidirler. Şu ana kadar QAC dış ürünleri, yüzey temizleme sprayleri ve kişisel bakım ürünleri gibi birçok alanda dezenfektan olarak kullanılmıştır (Broughton ve ark.). Ayrıca QAC apre prosesleri ya da kimyasal aşılama yöntemi ile antimikrobiyal fonksiyon özelliği oluşturmak için tekstil, reçine ve diğer polimerlere uygulanmaktadır (Zhu ve Sun, 2004; Zhu ve Sun, 2007).



Şekil 1.11. QAC bileşiğinin genel moleküler yapısı (R bir fonksiyonel grubu, X⁻ ise Cl⁻, Br⁻ veya NO₃⁻ gibi zıt yüklü bir anyonu göstermektedir.)

QAC içeren reaktif boyarmaddeler günümüzde sentezlenmekte ve tekstil boyamacılığında kullanılmaktadır. Bu tip boyarmaddelerin kullanımı iki özelliğinden dolayı önem kazanmaktadır.

1. Antimikrobiyal tekstil materyallerine hastane ve halka açık yerlerdeki hastalıkların artmasından dolayı son yıllarda önem verilmeye başlanmıştır. Hastanelerde antimikrobiyal materyaller kullanmak enfeksiyon ve hastalık yayılım oranını düşürmeye yardımcı olabilir (Li ve Sun, 2006; Sun ve Xu, 1999). Antibakteriyel fonksiyonlar genellikle kimyasal bitim işlemlerinde kumaşlara aplike edilmektedir. Bazı yaş bitim işlemleri materyal üzerindeki diğer apreleri ve boyamayı etkileyebilir. Dahası antibakteriyel apreler ayrı yaş işlemler gerektirebilir. Bundan dolayı renge ve fonksiyonel özelliklere sahip boyaların bir banyoda aynı anda verilmesi için yaklaşımlar vardır. Örnek olarak antimikrobiyal katyonik boyalar antrokinon kromoforlarına uzun alkil zincirli kuaterner amonyum tuzları (QAS) ile birleştirilerek hazırlanması verilebilir (Ma ve Sun, 2005). Bu boya çözeltisi antimikrobiyal fonksiyonlara ve mükemmel renge sahiptirler ve akrilik liflerine antimikrobiyal etki ve renklendirmeyi eş zamanlı olarak etkili bir şekilde uygulanabilirliği olduğunu göstermiştir.

2. Diğer taraftan, reaktif boyarmadde ile birleştirilen katyonik gruplar özellikle selüloz ve poliamid liflerinin boyanmasında avantaj sağlamaktadır. Selüloz elyafını reaktif boyarmaddeler ile boyamada elektrolitlerin (NaCl, Na₂SO₄ gibi) kullanımı anyonik boyarmadde ve hafif anyonik yüklü liflerin birbirini itmesini azaltmak amaçlıdır. Reaktif boyarmaddelerin katyonikleştirilmesi ile boya banyosunda elektrolit kullanmaksızın lif-boyarmadde arasında elektrostatik çekim oluşturulabilir. Naylon liflerini konveksiyonel yollarla boyama anyonik boyarmaddeler ile düşük pH aralıklarında (pH 4-5) yapılmaktadır. Yüksek pH aralıklarında naylonun yapısında bulunan karboksilik asit deprotonlanacağından lif anyonik yapıda olacaktır ve katyonik yapı içeren boyarmadde ile arasında elektrostatik çekim kuvvetleri oluşacaktır. Bu sebeple alkali şartlar altında

naylonun boyanması katyonik reaktif boyarmaddeler ile mümkün olmakta, yüksek boyama haslıkları ile de sonuçlanmaktadır (Soleimani-Gorgani ve Taylor, 2006).

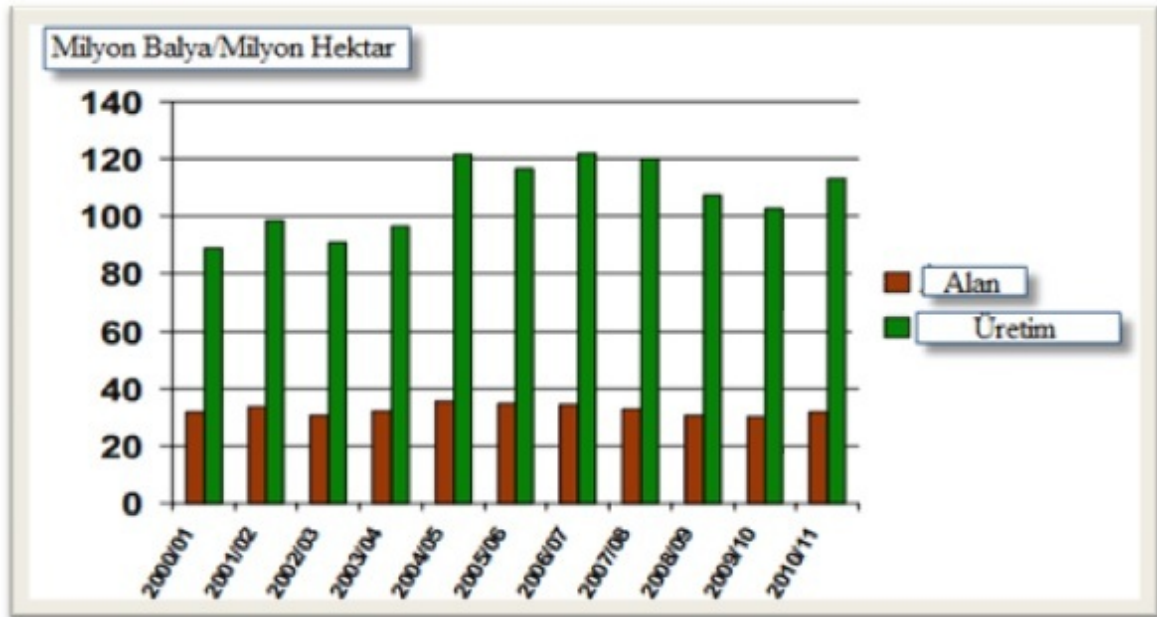
1.4. Reaktif Boyarmaddeler ile Boyama

1.4.1. Pamuk Lifinin Özellikleri ve Boyanması

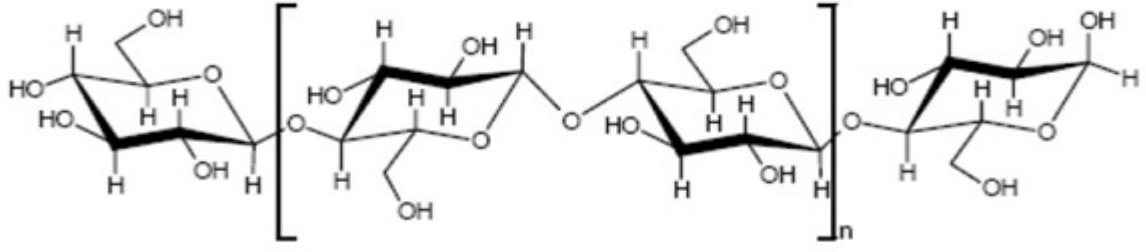
Dünyadaki tüm tekstil lifleri içinde çok büyük öneme sahip olan pamuk elyafı, sahip olduğu özelliklerden dolayı özellikle giyim malzemesi olarak asırlardır değerini korumayı bilmiştir. Pamuk bitkisinden üretilen pamuk elyafı, tek hücreli tohum liflerindendir. Pamuk, esas kimyasal yapısı selüloz olan en önemli bitkisel liftir. 5000 yılı aşkın bir süredir dünyada en yaygın kullanılan elyaftır (Yakartepe ve Yakartepe, 1993).

Dünya pamuk üretiminin 2010/2011 yılında 113.9 milyon balyaya yükseldiği ve 2009/2010 yıllarına göre artışın % 11 olduğu tahmin edilmektedir. Ekili alanlar ise bir önceki yıla göre %7 artarak 32.3 milyon hektara ulaşmıştır (United States Department of Agriculture, 2010).

Çizelge 1.2. 2000-2011 yılları arası dünya pamuk üretimi tahmini

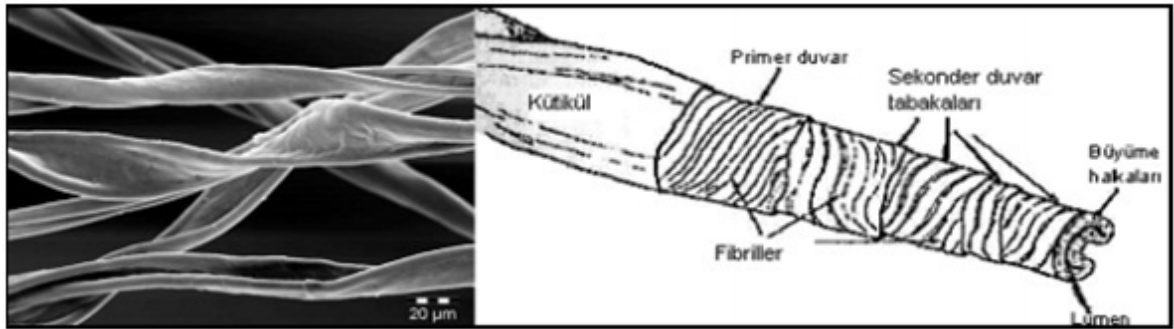


Ham pamuk %95 oranında selüloz içermektedir ve kimyasal formülü Şekil 1.12’ de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Selülozun kimyasal yapısı

Pamuk elyafının fiziksel özellikleri incelendiğinde mikroskop altında yassı, bükümlü hortum veya şeride benzer bir yapısı olduğu görünmektedir.. Bükümler yüzeye düzgünsüz görünüm verirler. Kesiti böbrek veya fasulye seklindedir. Lümen denilen bir merkezi kanal vardır. Elyafın boyu 1 cm'den 6 cm'ye kadar olabilir. 1 cm'den kısa olanlar linterdir. 1-2,5 cm arası kısa kesikli lifler, 2,5– 3,5 cm arası orta kesikli lifler ve 3,5 cm'den uzun olanlar uzun kesikli lifler olarak sınıflandırılır. Lif inceliği genel olarak 12-45 mikron arasında değişmektedir. Rengi genellikle beyazdır. Farklı renkli olan pamuklar da vardır. Parlak bir elyaf değildir. Doğal bir matlığı vardır. Parlaklık merserizasyon işlemiyle artırılır. Mukavemeti genel olarak 3 - 4,5 g/denye arasındadır. Islandığında mukavemeti %10-20 oranında artmaktadır. Uzama elastikiyeti %3-10 arasında olup, ketenden fazla yün ve ipekten daha az bir uzama göstermektedir. Normal şartlar altında, %8,5 oranında nem alma kabiliyetine sahiptir. Statik elektriklenme ve pilling problemi yoktur. Yoğunluğu 1,54g/cm³ olup, birçok tekstil lifinden daha ağır bir yapıya sahiptir (Yakartepe ve Yakartepe, 1993).



Şekil 1.13. Pamuk lifinin fiziksel görünüşü ve kısımları

Pamuk lifinin kimyasal yapısı incelendiğinde ise, büyük ölçüde selüloz yapısından olduğu için kimyasal reaktivliğini selüloz polimeri belirlemektedir. Selüloz polimeri, 1 ve 4 numaralı karbon atomlarından birbirine bağlanmış β -d glikozdan meydana gelmiştir. Selülozun kimyasal yapısında bulunan primer ve sekonder alkol grupları yapının bir polialkol özelliği göstermesine neden olur. Selüloz moleküllerinden oluşan zincirler

birbirlerine hidrojen köprüleri ile bağlanarak mikrofibrilleri oluştururlar. Mikrofibrillerin birleşmesi ile de makrofibriller oluşur. Makrofibriller de lifin yapısında organize olmuş şekilde bulunmaktadır. Derişik ve kuvvetli asitlerle sıcakta ve soğukta bozunmakta ve derişik sülfürik asitte tamamen çözünmektedir. Seyretilik bazlar pamuğa çok az etki ederler. 150°C' nin üstündeki sıcaklıklarda bozunmaya başlar, 170°C de kısa zamanda kavrulur, Yükseltgen ağartıcılarla uzun süre temas halinde kalırsa oksiselüloz oluşumu ile bozunur, Güneş ışığındaki UV ışınları, hava oksijeni, nem ve kirli hava koşulları altında kalan pamuğun polimer yapısı bozulur. (MEB Bitkisel Lifler, 2011).

Pamuğun reaktif boyarmaddeler ile çektirme yöntemi ile boyanmasında elektrolitler (NaCl veya Na₂SO₄) kullanılmaktadır. Bunun sebebi lif yüzeyindeki negatif yük oluşumunu engellemek ve boya alımını arttırmaktır. Elektrolit miktarı boyama reçetesine, boyarmaddelerin kimyasal yapısına ve istenilen renk şiddetine bağlı olarak 100 g/ L ye kadar çıkabilmektedir (Madaras ve ark., 1993).

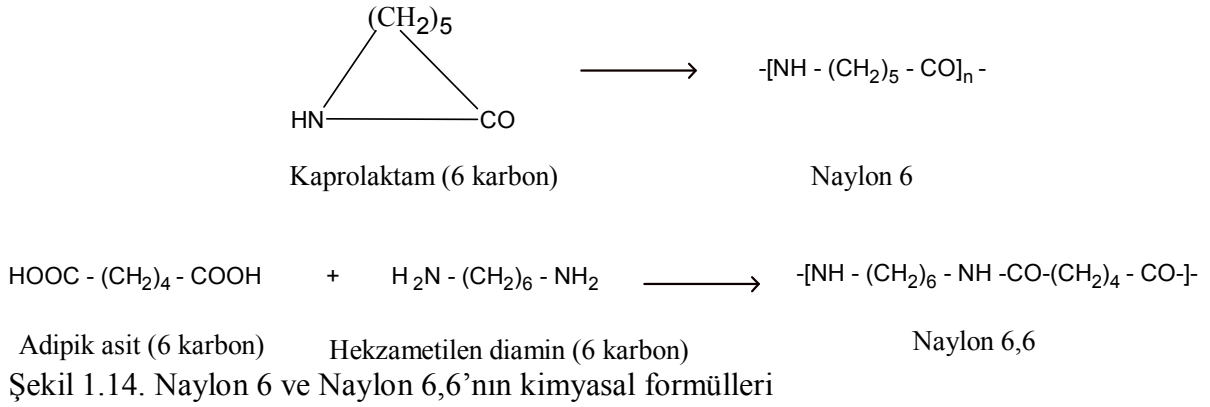
Pamuklu kumaşların reaktif boyamalarında yüksek pH (genellikle 10.5 ve üzeri) değerinde çalışmak lif üzerindeki boyaların kovalent fiksajı için gereklidir. Alkali şartlar altında reaktif boyalar selülozun hidroksil grupları (Çizelge 1.3) ile genellikle nükleofilik sübstitasyon veya katılma reaksiyonu vererek kovalent bağ oluştururlar. Ancak boyarmadde suyun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek selüloz ile bağ yapma yeteneğini kaybedebilir (Nahed ve Ahmed, 2005).

Çizelge 1.3. Selülozun iyonlaşması

Çözeltinin yaklaşık pH değeri	Çözelti içerisindeki OH ⁻ konsantrasyonu (g iyon/l)	Lif içerisindeki Cell.O ⁻ konsantrasyonu (g iyon/l)	[Cell.O ⁻]/[OH ⁻] değeri
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

1.4.2. Naylon Lifinin Özellikleri ve Boyanması

Naylon, 1939 yılında ticarileştirilen bir sentetik liftir. Naylon 1930 yılında Amerikan kimyacı Wallace Hume Caruthers'in önderliğindeki bilim adamları tarafından geliştirilmiştir. Diamin ve dikarboksilik asitten türeyen bir lif çeşididir. Birçok çeşit diamin ve dikarboksilik asitten üretilebileceği için, günümüzde naylon lif üretilebilecek poliamid metaryal sayısı oldukça fazladır. En yaygın kullanılanları naylon 6,6 (polihekzametilen diamin) ve naylon 6'nın (polikaprolaktam) kimyasal yapısı Şekil 1.14'te gösterildiği gibidir. (Galanty ve Bujtas, 1992)

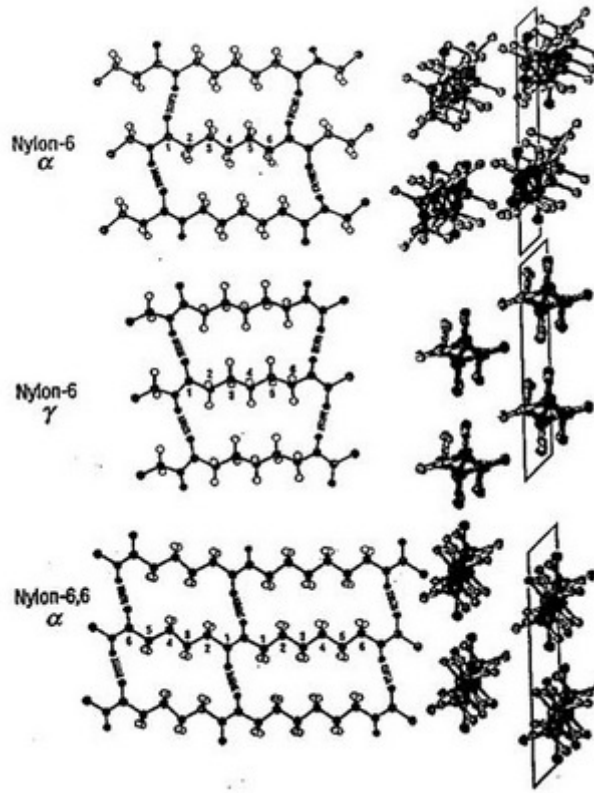


Farklı lif tipleri dünyanın çeşitli yerlerinde ticari olarak üretilmektedir. Naylon 6 Avrupa ve diğer yerlerde daha popüler iken, naylon 66 genellikle Kuzey Amerika pazarlarındadır. Naylon eriyikten çekme yöntemiyle üretilir ve stapel, tow, monofilament ve multifilament formlarında bulmak mümkündür. Lif mükemmel fiziksel özelliklere ve dayanıklılığa sahiptir. Naylonlar yarı kristal polimerlerdir. Amid grubu (-CO-NH-) polimer zincirleri arasında hidrojen bağı sağlayarak iyi bir kimyasal dayanım, düşük sürtünme katsayısı, giyinme ve aşınma dayanımı ve sertlik gibi özelliklerle kombine edilen düşük sıcaklıkta sertlik, yüksek sıcaklıklara dayanım gibi özellikleri naylona kazandırmaktadır. Bu özellikler naylonu en dayanıklı sentetik liflerden yapmaktadır. Naylon mükemmel mekanik ve termal özellikler sunduğu için termoplastik mühendisliğinde önemli bir yeri vardır. Örnek olarak günümüzde üretilen naylonun %35' i otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır (Meplestor, 1997). Naylon 6, 11, 12, 6-6, 6-10, 6-12 gibi birçok ticari naylon ürünlerine rastlamak mümkündür. Elbette tekstil endüstrisinde en çok kullanılan türleri naylon 6 ve naylon 6,6 dır. Diğer türleri metal objelerin kaplanmasında, enjeksiyon kalıplarında kullanılmaktadır (Dasgupta ve ark., 1996).

Naylonun tekstil endüstrisinde göze çarpmasının sebebi sağlamlık, incelik ve hafiflik gibi özellikleri sayesinde çok yönlü kullanılabilmesidir. Naylon diğer liflerle

kombine edilerek mukavemet ve aşınma dayanımını artırır. Kolayca yıkanır, hızlı bir şekilde kurur, çekme ve esnemediği için kendi şeklini korur.

Naylon 6 ve naylon 6,6 yarı kristalin yapısına sahip polimerlerdir. Bu lineer alifatik polimerler içerdikleri amid gruplarından dolayı moleküller arası güçlü hidrojen bağı oluşturarak ve metilen zincirleri arasındaki vander Waals kuvvetleri etkisiyle kristalize olurlar (Şekil 1.15). Naylonun bu eşsiz yapı ve termo-kimyasal özellikleri poliamidlerin hidrojen bağı ile mümkün olmakta, kuantum kimyası hidrojen bağı potansiyelini belirlemekte kullanılabilmektedir (Dasgupta ve ark., 1996). Şekil 1. 15'te sol tarafta hidrojen bağı yapıları gösterilirken, sağ tarafta zincir ekseninin aşağı yönlü görünüşü gösterilmektedir.



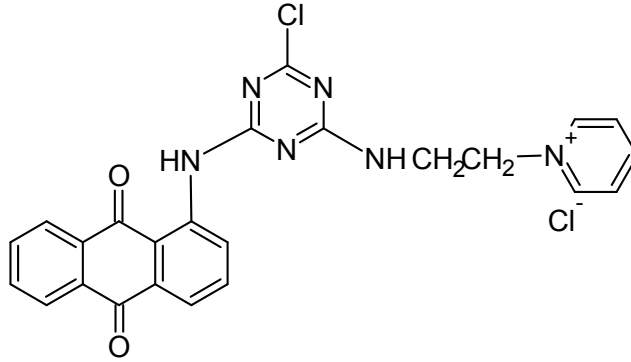
Şekil 1.15. Naylon 6 ve Naylon 6,6'nın kristal yapısı

Naylon lifinin boyanmasına baktığımızda, boyanma yeteneği, hidrofobik ve polar karakter sunan $-\text{COOH}$ ve NH_2 son gruplarından dolayı oldukça iyidir ve anyonik boyarmaddelere (asit, direkt ve reaktif boyarmaddeler gibi) karşı süstantiviteye sahiptir. Asit boyalar genellikle naylonu renklendirmekte kullanılmaktadır. Bazı metal kompleks içeren asit boyarmaddeler ise arzu edilen yaş haslığı sağlaması sebebiyle tercih edilmektedir (Burkinshaw, 1995). Ancak bu tip boyamaların yıkama sırasında komşu kumaşların kirlenmesine sebep olduğu bilinmektedir.

Selülozu renklendirmede kullanılan reaktif boyarmaddelerle asit boyarmaddeleri temel yapılarında birbirine benzemektedir, reaktif boyarmaddeler farklı olarak lif üzerindeki gruplarla kimyasal olarak reaksiyon verme yeteneğini olan bir ya da daha fazla reaktif gruba sahiptir. 1950' lerin ortalarında Ratte ve Stephen diklortriazin içeren boyarmaddelerin alkali ortamda lif ile kovalent bağ oluşturmak için selüloz ile reaksiyona girme kabiliyeti olduğunu göstermişlerdir. Daha sonraki çalışmalar reaktif boyarmaddelerin selulozik liflere uygulanmasına odaklanmıştır. Zıt olarak, poliamid liflerin reaktif boyarmaddelerle renklendirilmesine daha az ilgi duyulmuştur. Selülozik lifler için geliştirilen bazı reaktif boyarmaddelerin naylon ile hafif asidik pH şartlarında ve kaynama sıcaklığında kovalent bağ oluşturduğu bilinmektedir. Bu şartlar altında, boya ve naylonun amino uç grupları arasında bir alkali fiksaj adımına gerek duymadan kovalent bağ oluşabilir. Naylonun boyanmasında Dyestar tarafından geliştirilen Stanalan ve Ciba tarafından geliştirilen Eriofast popüler reaktif boyarmaddeleridir. Eriofast boyaları naylonu renklendirmek için geliştirilen mükemmel yaş haslık sağlayan ve metal içermeyen sülfonik reaktif boyarmaddelerdir (Soleimani ve Taylor, 2006).

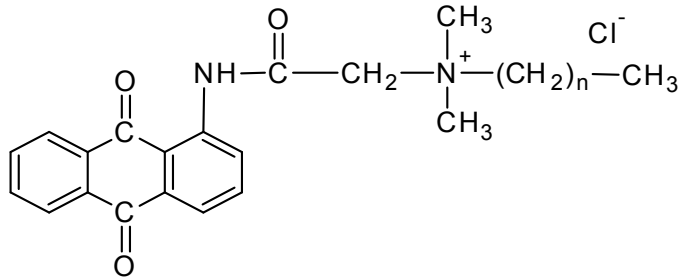
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

K. Srikulkit ve P.Santifuengkul (2000); Antrakinon kromofor grubu içeren ve triazin reaktif gruplu katyonik reaktif boyarmadde sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Herhangi bir elektrolit ilave etmeksizin pamuklu kumaş üzerine boyamaları gerçekleştirerek fiksaj, çekim değerlerini ve boyalı kumaşların ışık ve yıkama haslıklarını değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak katyonik reaktif boyarmaddenin selülozik elyafa tuz ilavesi olmadan yüksek oranda bağlandığını, iyi haslık sağladığını ve çevresel olarak daha az atık yükü bıraktığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.1. Antrokinon kromofor grup içeren katyonik reaktif boyarmadde

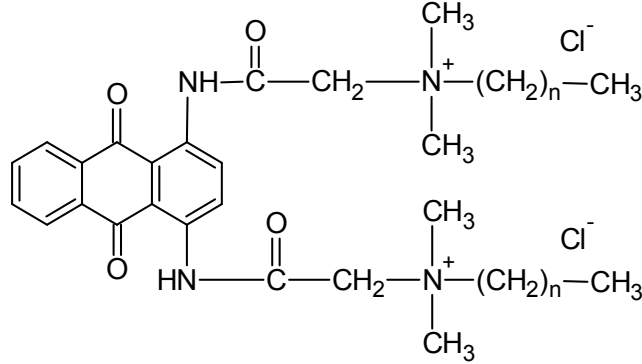
M. Ma ve ark. (2003); Antrokinon kromofor grubuna sahip bileşiklerin N,N-dimetilbutilamin, N,N-dimetiloktilamin ve N,N-dimetildodesilamin ile kimyasal reaksiyonu sonucu antimikrobiyal katyonik boyarmaddeler sentezlemişlerdir. Bu yapıları FTIR, ¹H-NMR ve ¹³CNMR analizleri ile doğrulamışlardır. Sentezlenen boyarmaddelerin gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal etki gösterdiğini ve antimikrobiyal etkinin yapıdaki karbon zincirine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.2. Antrokinon kromofor grup içeren katyonik boyarmadde

M. Ma ve G. Sun (2005); Çalışmalarında antimikrobiyal katyonik boyarmaddelerin akrilik liflerinin boyamasını gerçekleştirmişlerdir. Boyama sıcaklığı, boyama zamanı ve boyama konsantrasyonunu incelemişlerdir. Akrilik elyafa bağlanan boya molekülleri analiz

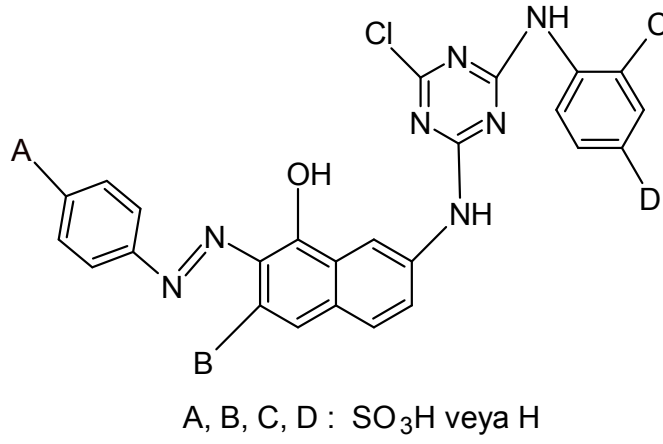
edilmiştir. Akrilik liflerine kimyasal olarak bağlanan bu boyarmaddelerin hem boyama özelliği hem de fonksiyonel apre etkisi gösterdiğini bildirmişlerdir. Tüm boyanan kumaşlar antimikrobiyal etki göstermiştir. Alkil zincirinin uzunluğunun artması ile fiksajın arttığı ancak yıkama ile antimikrobiyal etkinin düştüğünü belirtmişlerdir.



Şekil 2.3. Antrakinin kromofor gruplu bis-katyonik boyarmadde

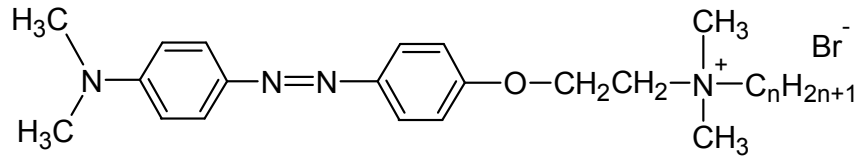
A. Soleimani-Gorgani ve J.A. Taylor (2006); Bir veya daha fazla reaktif grup içeren aynı kromofor grubuna sahip yedi ticari reaktif boyarmaddenin boyama davranışları naylon üzerinde incelenmiştir. Sülfonik asit gruplarının fiksaj üzerinde küçük bir etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Boyarmaddenin kumaş üzerinde fiksaj derecesi molekülün yapısı ile ilgili olduğu yani reaktif grup sayısından bağımsız olduğunu yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

A. Soleimani-Gorgani ve J.A. Taylor (2006); Çalışmalarında aynı kromofor grubuna, farklı sayıda sülfü grubuna(-SO₃H) sahip dört tane mono fonksiyonel reaktif boyarmadde sentezlemişlerdir ve poliamid kumaş üzerinde boyama özelliklerini boyarmaddedeki sülfü gruplarının etkisinde incelemişlerdir. Her boyarmaddenin renk verimi, fiksaj ve çekim değerleri, haslık çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. pH 4'te başlangıç çekim değerleri tüm boyarmaddeler için yüksekken, kovalent bağ oluşumundan dolayı yüzde fiksaj sülfolama derecesi arttıkça yükselmiştir. Her durumda fiksaj yüzdesi, aplike edilen boyarmadde konsantrasyonu yükseldikçe belirgin bir biçimde düşmüştür.



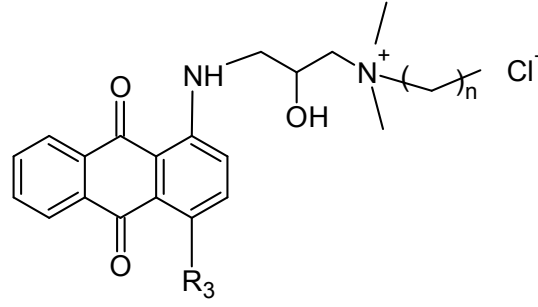
Şekil 2.4. Farklı sayıda anyonik grup (-SO₃H) içeren boyarmadde

S. Liu ve ark. (2007); Dokuz antimikrobiyal katyonik monoazo boyarmaddesi diazolama ve kenetleme reaksiyonları ile hazırlanmıştır. Dokuz boyarmaddenin yapısı FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ve ESI-MS analizleri ile karakterize edilmiştir. Alkil zincirlerinin uzunluğunun *T*_{max} üzerinde etkisinin olmadığı ancak absorbansı etkilediği belirtilmiştir. Boyarmaddelerin gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı etkili olduğu ve antimikrobiyal etkinin alkil zincirinin uzunluğu arttıkça yükseldiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.5. Azo kromofor grup içeren katyonik boyarmadde

J. Liu ve G. Sun (2008); Çalışmalarında, kuaterner amonyum tuzlarını antrokinon boyarmaddelerine stabil alkil-amino bağıyla yapıya eklemişlerdir. Antimikrobiyal renklendiricilerin yapısını FTIR, NMR ve Uv-spektrofotometre ile karakterize edilmiştir. Antimikrobiyal yapıların sulu çözeltilerinde gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı mükemmel antimikrobiyal özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Renklendiricilerin ısı, ışık ve asidik ve bazik şartlara karşıda mükemmel stabilitesi olduğunu belirtmişlerdir.



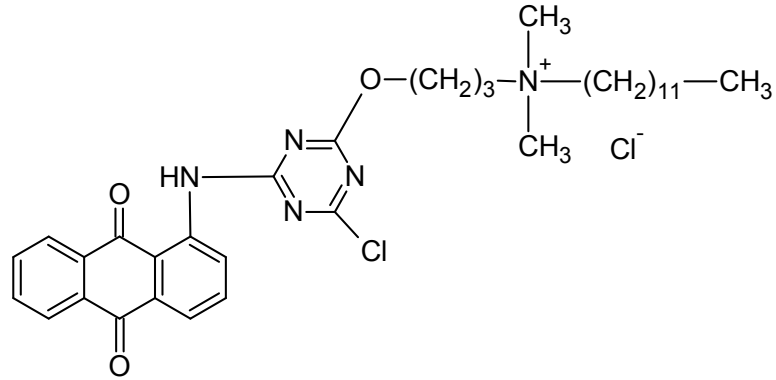
Şekil 2.6. Uzun alkil zinciri içeren antrakinon kromofor grup bazlı boyarmadde

Y. Gao ve R. Cranston (2008); Tekstil ürünlerinin antimikrobiyal özellik kazandırılmasındaki güncel uygulamalar ve gelişmeler hakkında bir araştırma yapmışlardır. Tekstil endüstrisinde kullanılan metal kompleks gibi bazı boyaların antimikrobiyal aktivite sergilerler. Bu yüzden boyama ve antibikrobiyal apre eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir. Yapısında biosid(kuaterner amonyum grubu gibi) bulunduran sentetik boyarmaddelerin ve bazı doğal boyarmaddelerin(curcimin gibi) antimikrobiyal etki gösterdiklerini belirtmişlerdir.

A. Solemani ve J.A. Taylor (2008); Bir veya iki katyonik grup içeren katyonik reaktif boyarmaddeler sentezlemişler, karakterize etmişler ve naylon kumaşlara uygulamışlardır. Yüksek pH' da 95 °C deki boyamalarda naylonun karboksilik asit grubu tamamen de-protonlanacağından lifler güçlü bir anyonik karakterde olacaktır. Bu yüzden katyonik boyarmaddeler naylon lifi ile güçlü bir iyonik bağ ve amino son grupları ile de kovalent bağ meydana getirirler. Monoklor triazin, diklortriazin ve vinil sulfon içeren reaktif gruplu mono- ve bis-katyonik reaktif boyarmaddelerin farklı pH aralıklarındaki naylon lifini boyama özelliklerini incelemişlerdir ve sonuç olarak yüksek pH ta katyonik reaktif boyarmaddelerin mükemmel çekim ve fiksaj değeri verdiğini ve yıkama haslıklarının yüksek çıktığını belirtmişlerdir.

T. Zhao ve ark. (2008); Antrakinon kromofor gruplu, siyanurik klorür, 3-dimetilamino 1- propanol ve lauril klorür içeren antimikrobiyal katyonik reaktif boyarmaddeyi sentezlemişlerdir. Boyarmaddenin kimyasal yapısını ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve F-TIR kullanarak karakterize etmişlerdir. Boyama parametreleri olan sıcaklık, tuz miktarı ve soda miktarını farklılaştırarak boya alımındaki etkiyi değerlendirmişlerdir. Boyarmaddenin sulu çözeltisinde antimikrobiyal etki gösterdiğini ve kumaşa apliediğinde ise yıkama sayısı arttıkça antimikrobiyal etkinin düştüğünü 10 yıkama sonunda kumaşların antimikrobiyal etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Herhangi bir elektrolit

ilavesi olmadan da selülozik kumaşların katyonik reaktif boyarmadde ile yüksek oranda boyanabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.7. Antrokinon kromofor gruba sahip katyonik reaktif boyarmadde

J., Liu, ve G.,Sun (2009); Modifiye edilmiş minimum inhibitör konsantrasyonu test metodu kullanarak iki seri katyonik antrokinon boyarmaddelerin gram pozitif ve gram negatif boyarmaddelere karşı antimikrobiyal etkilerini değerlendirmişlerdir. Renklendiricilerin antimikrobiyal özelliklerinin yapıdaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olduğunu; yüksek ve düşük pH da ayrıca yüksek sıcaklıkta kullanımında aktivitelerinin arttığını ancak iki değerlikli katyonların ve anyonik surfaktantların varlığında deaktivite olduklarını belirtmişlerdir.

B. Simoncic ve B. Tomsic (2010); Tekstil endüstrisinde günümüzde kullanılan antimikrobiyal yapılar (kuaterner amonyum bileşikleri, N-halaminler, kitosan, polybiguadinler ve triklosan gibi) için araştırma yapmışlardır. Kuaterner amonyum grup içeren katyonik yüzey aktif maddelerin günümüzde önemli bir antiseptik ve enfeksiyon önleyici madde olduğundan ve bu maddeleri gram pozitif, gram negatif gibi geniş bir bakteri spektrumuna, mantarlara ve bazı virüs türlerine karşı etkili olduğunu belirtmişlerdir. Kuaterner amonyum grubunun antimikrobiyal özelliğinin moleküldeki alkil zincirinin uzunluğuna, katyonik grup sayısına bağlı olduğundan bahsetmişlerdir. Antimikrobiyal özelliğin kuaterner amonyum tuzlarının katyonik amonyum grubu ile mikropların negatif yüklü hücre zarları arasındaki çekim etkileşiminden ileri geldiğini ve bu etkileşimin sonuç olarak surfaktant-mikrop kompleksini oluşturduğunu bu sebeple hücre zarının hayati fonksiyonlarının kesintiye uğradığını, protein aktivitesinin durduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- Anilin (%99.5-Merck), diazonyum katyonu oluşturulmasında kullanılmıştır.
- Hidroklorik asit (%37-Sigma Aldrich), diazonyum tuzu eldesinde kullanılmıştır.
- Sodyum nitrit (%99-Merck), diazonyum katyonu oluşturulmasında kullanılmıştır.
- 8-Amino-1-naftol-3,6-disülfonik asit monosodyum tuzu (H-asidi) (%85-Merck), azo boyarmadde oluşumunda kenetleme bileşeni olarak kullanılmıştır.
- Sodyum karbonat (%97-Sigma Aldrich), H-asidinin suda çözünmesinde, çözelti pH larının bazikleştirilmesinde kullanılmıştır.
- Nişasta ve potasyum iyodür (Merck), diazonyum tuzunun oluşup oluşmadığını kontrol amacı ile kullanılmıştır.
- Siyanurik klorür (%95-Merck), Boyarmaddelerin yapısındaki reaktif grup olarak kullanılmıştır.
- *N,N*-Dimetilbütilamin (%99-Aldrich) boyarmadde yapısındaki katyonik grubun oluşturulmasında kullanılmıştır.
- *N,N*-Dimetiloktilamin (%95-Merck), boyarmadde yapısındaki katyonik grubun oluşturulmasında kullanılmıştır.
- *N,N*-Dimetildodesilamin (%97-Aldrich), boyarmadde yapısındaki katyonik grubun oluşturulmasında kullanılmıştır.
- Asetik asit (%99-Sigma Aldrich), çözelti pH' ını asitlendirmek için kullanılmıştır.
- Aseton (%99-Merck), çözücü olarak kullanılmıştır.
- Dietileter (%99,5-Merck), çözünürlük testi için kullanılmıştır.
- Etilalkol (%96-Sigma Aldrich), çözünürlük testi için kullanılmıştır.
- Metilalkol (%99,7-Sigma Aldrich), çözünürlük testi için kullanılmıştır.
- Dimetilsülfoksit(DMSO) (%99-Sigma Aldrich), çözünürlük testi için kullanılmıştır.
- Dimetilformamid (DMF) (%99-Sigma Aldrich), çözünürlük testi için kullanılmıştır.
- Ultra saf su, çözücü olarak kullanılmıştır, ÜSKİM Müdürlüğünden temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Tekstil Materyalleri

Bu çalışmada, haşılı sökülüş, ağartılmış ve boyamaya hazır % 100 pamuklu kumaş (Kahramanmaraş tekstil fabrikalarından temin edilmiştir), multifiber kumaş ve boyamaya hazır % 100 naylon 6.6 kumaş (Bursa tekstil fabrikalarından temin edilmiştir) kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- pH metre (Orion), çözeltilerin pH kontrollerinde kullanılmıştır
- Kriostat (Polyscience), reaksiyonlar için gereken ortam sıcaklığını sağlamada kullanılmıştır.
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı (IKA), boyarmadde sentezinde kullanılmıştır.
- Erime noktası tayin cihazı (Elektrothermal), boyarmaddelerin erime noktalarının tayininde kullanılmıştır
- Hassas terazi (Ohaus), kimyasalların ve kumaşların tartımında kullanılmıştır.
- Etüv (Mettler), kurutma amaçlı kullanılmıştır.
- Evaporatör (Buchi) , çözeltideki çözücüü uzaklaştırmak amacı ile kullanılmıştır.
- İnfrared Spektrofotometre cihazı (Perkin Elmer), boyarmaddelerin yapılarının aydınlatmasında kullanılmıştır.
- ^1H NMR spektrofotometre cihazı (Bruker 300 Mhz), boyarmaddelerin yapılarının aydınlatmasında kullanılmıştır.
- Elementel analiz cihazı (Leco CHNS-932), boyarmaddelerin yapılarının aydınlatmasında kullanılmıştır.
- LC/MS-MS kütle spektrofotometre cihazı (Ziwick), boyarmaddelerin yapılarının aydınlatmasında kullanılmıştır.
- Uv-vis Spektrofotometre cihazı (PG Instrument), boyarmaddelerin yapılarının aydınlatmasında ve çekim, fiksaj değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.
- İnfrared HT boyama makinesi (Ataç), boyama işlemi için kullanılmıştır.
- Askılı Kurutucu etüv (Prowhite), ıslak kumaşların kurutulmasında kullanılmıştır.
- Yıkama haslığı test cihazı (Ataç), yıkama haslığı testi için kullanılmıştır.
- Sürtünme haslığı test cihazı (SDL-Atlas), sürtünme haslığı testi için kullanılmıştır.
- Işık haslığı test cihazı (SDL-Atlas),ışık haslığı testi için kullanılmıştır.
- Işık kabini (Prowhite), haslık sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

- Renk ölçüm cihazı (Hunterlab), rengin kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılmıştır.
- Taramalı Elektron Mikroskobu (Zeiss), boyarmaddelerin ve boyalı kumaşların morfolojik özelliklerini incelemek için kullanılmıştır.
- TLC otomatik örnekleme ve yürütme cihazı (Camag), boyarmaddelerin plakada yürütülerek Rf değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

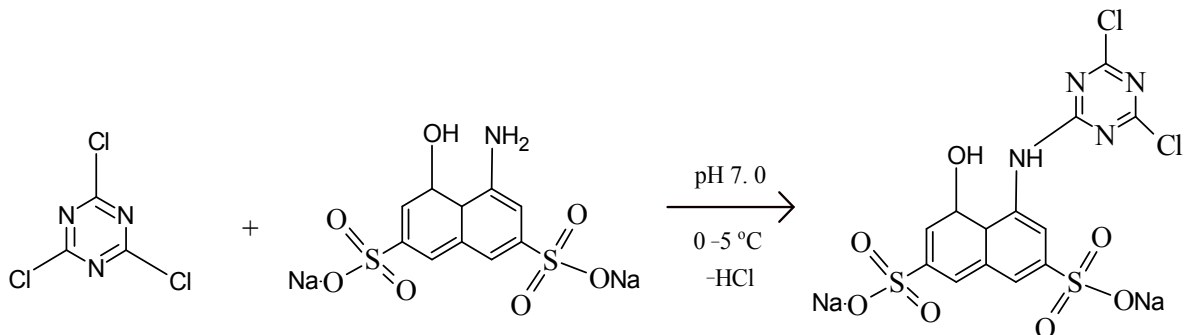
3.2. Metod

3.2.1. Boyarmadde Sentezi

3.2.1.1. D1 Sentezi

Literatürlerde mevcut olan bu maddenin sentezi iki adımdan oluşmaktadır. İlk adımda H-asidi ile siyanürik klorür tepkimesi gerçekleştirilerek kenetleme bileşeni (HC) elde edilmiştir (Divyesh R. Patel, Keshav C. Patel,2010). İkinci adım ise diazolan anilinin kenetleme bileşeni ile reaksiyonudur (M. Bulearcă ve ark., 2006).

Siyanurik klorür (1,85 g, 0,01 mol) bir saatlik bir periyotta 5 °C sıcaklığın altında 25 ml aseton içerisinde çözüldü. H-asidi (4.01 g, 0.011 mol) sodyum karbonat çözeltisi (%10) eklenerek su içerisinde çözüldü ve soğutuldu. Nötral pH'daki H-asidi çözeltisi siyanürik klorür çözeltisi içerisine 30 dakikada ilave edildi. İlaveler sırasında keskin pH düşüşü gözlemlendi. Reaksiyonun pH'ı sodyum karbonat çözeltisi (%1) ile nötr seviyelerinde tutuldu. İşlem 0-5 °C sıcaklığında dört saat berrak çözelti meydana gelinceye kadar sürdürüldü. Çözelti herhangi bir saflaştırma adımı olmaksızın ileri tepkimeler için kullanılmıştır. Sentezlenen kenetleme bileşeninin kimyasal yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil: 3.1. Kenetleme Bileşeninin (HC) Sentezi

Anilinden 0,01 mol (0,93 g) alındı, üzerine 2,5 ml HCl ve 50 ml su ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Çözelti 0 °C ye tuz buz banyosu içerisinde soğutuldu. 0,014 mol

(0,96 g) sodyum nitritin sulu çözeltisi anilin çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi ve çözelti sıcaklığı 0 °C de tutuldu. Diazolama işlemi 30 dakika içerisinde tamamlandı. Reaksiyonun tamamlandığı diazonyum tuzunun nişasta-potasyum iyodür sulu çözeltisine bir damla eklendiğinde çözelti renginin koyu maviye döndürmesi ile anlaşılmıştır.

HC bileşiğini içeren çözeltinin pH'ı %10'luk sodyum karbonat kullanılarak 9'a çekildi. Hazırlanan anilinin diazonyum tuzu damla damla eklendi. Reaksiyon pH ı %10 luk sodyum karbonat kullanarak 8-9, reaksiyon sıcaklığı ise kriyostat yardımı ile 0-5 °C arasında tutuldu. Reaksiyon karışımı sıcaklık ve pH değerlerine dikkat edilerek 3 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından çözelti düşük sıcaklıkta evapore edilerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen madde DMF içerisinde 15 dakika karıştırıldı, süzgeç kağıdından geçirilerek süzüldü ve evapore edildi. Aseton ve eterle yıkanarak saflaştırılan kırmızı renkli boyarmadde 40 °C de etüvde kurutuldu. Sentezlenen D1 boyarmaddesinin karakterizasyonu için elementel analizi yapıp, kütle, ¹H-NMR, Uv-vis. ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Oluşturulan molekül yapısı Şekil 3.2' de verilmiştir.

E.N: 300<

Verim: %75

MA: 687.4 g/mol

Kapalı Formül: C₂₃H₂₈Cl₂N₆Na₂O₁₁S₂

Renk: Kırmızı

Elementel analiz sonuçları:

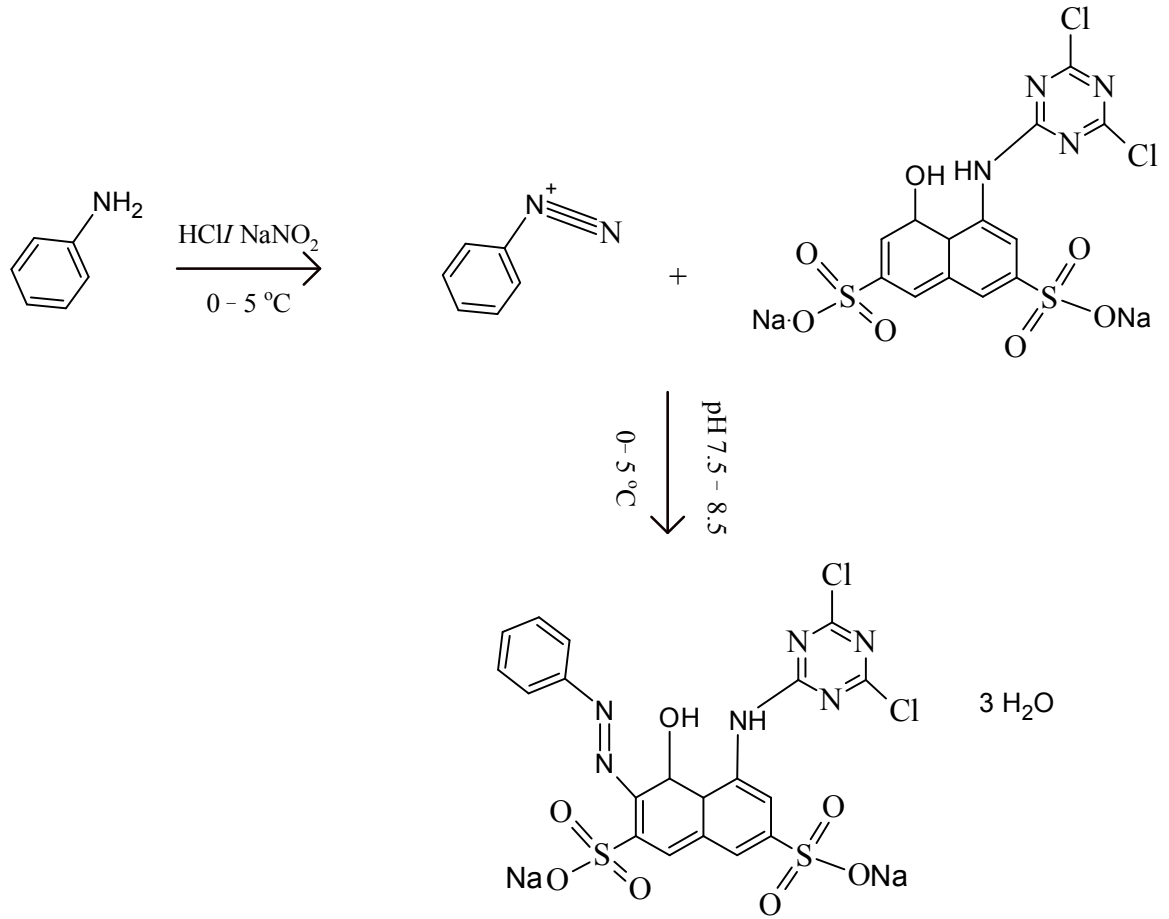
Hesaplanan (%) : C (37.05); H (3.79); N (11.27); S (8.60).

Bulunan (%) : C (37.76); H (3.57); N (12.32); S (8.58).

Rf değeri: 0,48

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, H₂O): 235, 270, 515

IR (KBr, cm⁻¹): 3434 (O-H, N-H overlap), 3000 (Ar-C-H), 1570 (C=N), 1488 (N=N),
1100 (S=O), 757 (C-Cl),



Şekil 3.2. D1 Boyarmaddesinin Sentezi

3.2.1.2. D1a Sentezi

Literatürlerde yer almayan bu boyarmadde aşağıdaki yöntemle sentezlenmiştir.

Metod 3.2.1.1’de verildiği gibi sentezlenen D1 bileşiğinden 1 g (0,0014 mol) alınarak 30 ml DMF içerisinde çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı $40\text{ }^\circ\text{C}$ ’ ye getirildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan bu çözeltiye 0,141 g (0,0014 mol) N,N-dimetilbütülinin hızlı bir şekilde ilave edildi. Reaksiyon çözeltisi bu sıcaklıkta 3 saat karıştırıldı.

Düşük sıcaklıkta evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen kırmızı renkteki madde aseton ve eterle yıkanarak $40\text{ }^\circ\text{C}$ deki etüvde kurutuldu. Erime noktası $300\text{ }^\circ\text{C}$ den büyük olan bu madde su, DMF, DMSO ve metanolde çözünmektedir.

Elde edilen katyonik grup içeren reaktif boyarmadde (D1a)’in karakterizasyonu için elementel analizi yapılp, kütle, $^1\text{H-NMR}$, Uv-vis. ve FT-IR spektrumları alınmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre önerilen yapısı Şekil 3.3’ de verilmiştir.

E.N: 300<

Verim: %75

MA: 771.3 g/mol

Kapalı Formül: $C_{25}H_{33}Cl_2N_7Na_2O_{10}S_2$

Renk: Kırmızı

Elementel analiz sonuçları:

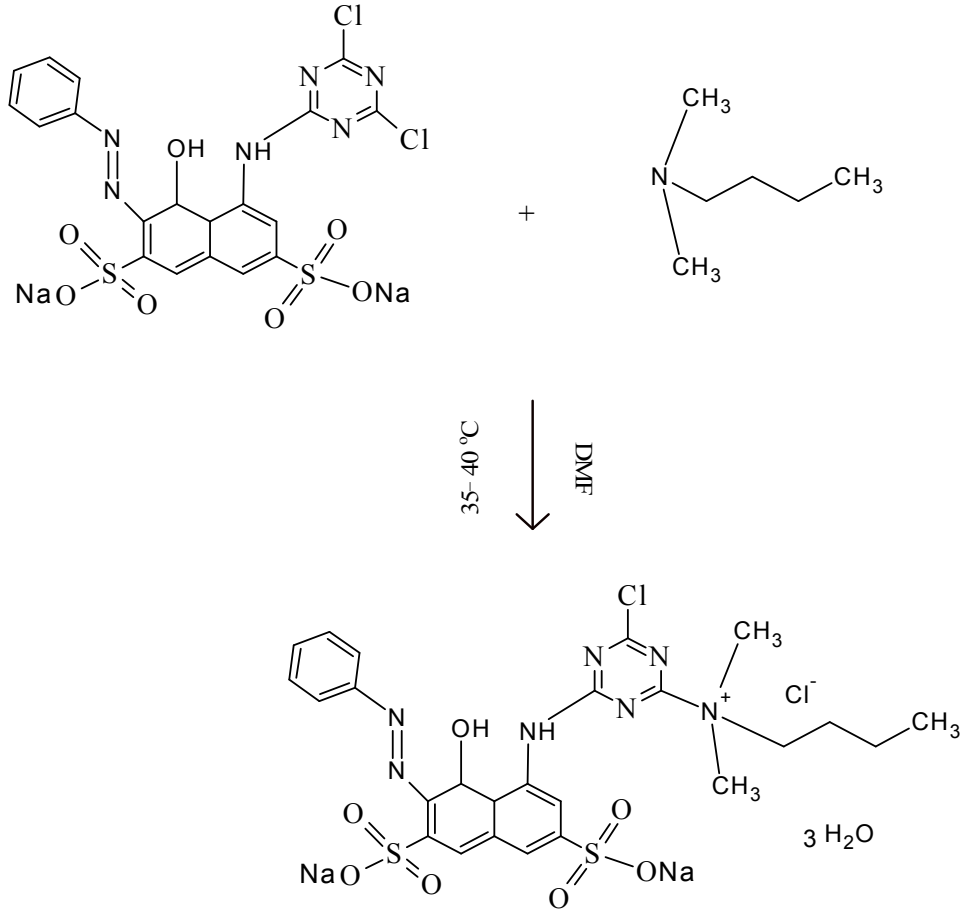
Hesaplanan (%) : C(38.80); H(4.19); N(11.20); S(8.47).

Bulunan(%) : C (38.97); H(4.15); N(12.72); S(8.32).

Rf değeri: 0,49

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O): 240, 505

IR (KBr, cm^{-1}): 3429 (O-H, N-H overlap), 2869-2937 (C-H), 1570 (C=N), 1488 (N=N),
1100 (S=O), 759 (C-Cl)



Şekil 3.3. D1a boyarmaddesinin Sentezi

3.2.1.3. D1b Sentezi

Literatürlerde yer almayan bu boyarmadde aşağıdaki yöntemle sentezlenmiştir.

D1 bileşiğinden 1 gr (0,0014 mol) alınarak 30 ml DMF içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 40 °C ye getirildi. Bu çözeltiye 0,212 gr (0,0014 mol) N,N dimetil oktilamin ilave edildi ve 3 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı.

40 °C sıcaklıkta evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen madde aseton ve eterle 2 kez yıkanarak düşük sıcaklıktaki etüvde kurutuldu. Erime noktası 300 °C den büyük olan bu boyarmadde madde su, DMF, DMSO ve metanolde çözünmektedir.

Elde edilen bu boyarmaddenin (D1b) yapısı elementel analiz, FT-IR, kütle, ¹H-NMR), Uv-vis. spektrum sonuçları incelenerek aydınlatılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre maddenin önerilen yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir.

E.N: 300<

Verim: %70

MA: 826.8 g/mol

Kapalı Formül: C₂₉H₄₁Cl₂N₇Na₂O₁₀S₂

Renk: Kırmızı

Elementel analiz sonuçları:

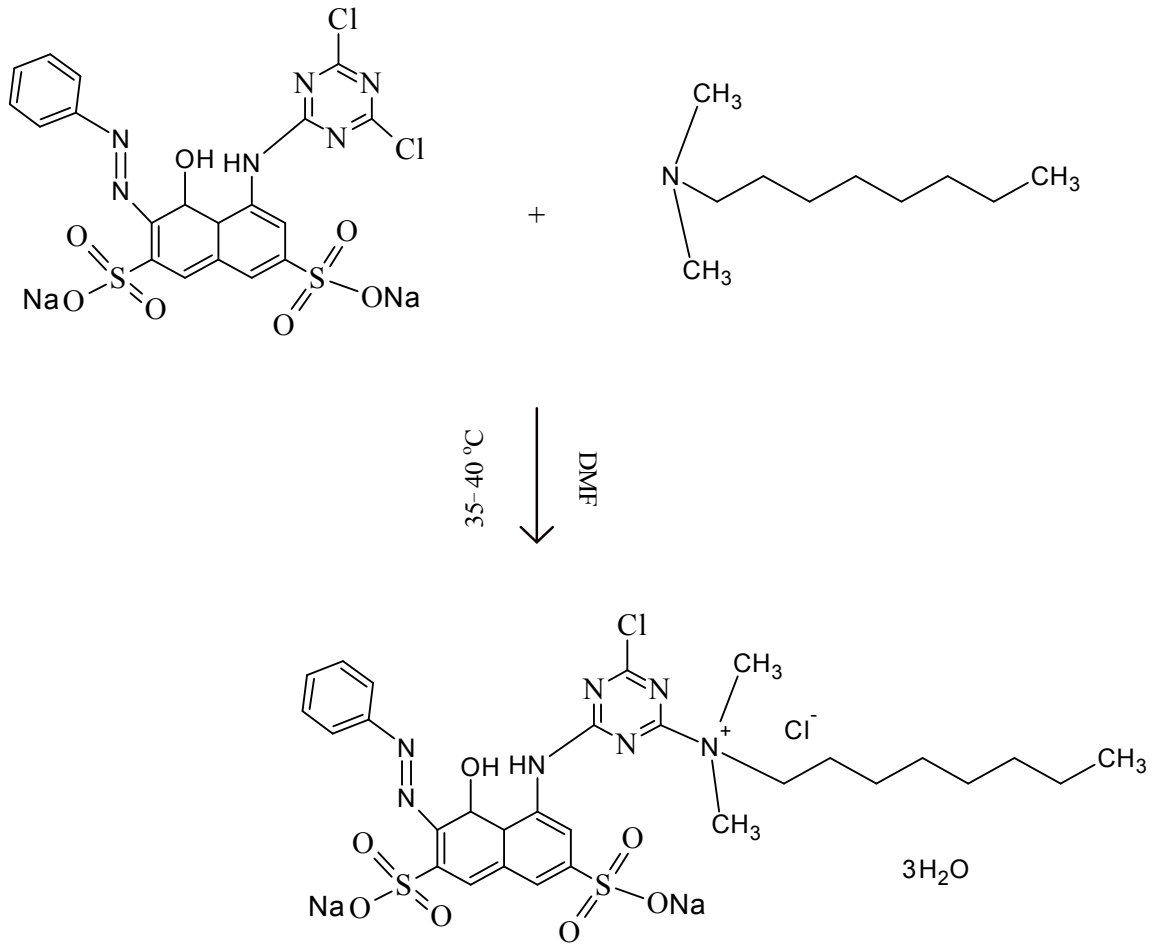
Hesaplanan (%) : C(42.13); H(4.76); N(11.86); S(7.76).

Bulunan(%) : C (42.72); H(4.94); N(10.84); S(7.48).

R_f değeri: 0,48

UV-Görünür Bölge (λ_{max}, nm, H₂O): 235,270, 505

IR (KBr, cm⁻¹): 3427 (O-H, N-H overlap), 2855-2926 (C-H), 1570 (C=N), 1487 (N=N),
1101 (S=O), 757 (C-Cl)



Şekil 3.4. D1b boyarmaddesine ait Sentez şeması

3.2.1.4. D1c Sentezi

Literatürlerde yer almayan bu boyarmadde aşağıdaki yöntemle sentezlenmiştir.

1 g (0,0014 mol) alınan D1 bileşiği 30 ml DMF içerisinde çözüldü. Çözelti sıcaklığı 40 °C ye getirildi. Bu çözeltiye 0,298 gr (0,0014 mol) N,N-dimetildodesilamin ilave edildi ve 3 saat bu sıcaklıkta geri soğutucu sistemi altında karıştırıldı.

40 °C sıcaklıkta evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen madde aseton ve eterle yıkanarak düşük sıcaklıktaki etüvde kurutuldu. Erime noktası 300 °C’ den büyük olan bu boyarmadde madde su, DMF, DMSO ve metanolde çözünmektedir.

Sentezi gerçekleştirilen D1c boyarmaddesine ait yapının aydınlatılmasında elementel analiz, FT-IR, kütle, ¹H-NMR ve Uv-vis. spektrumlarından yararlanılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre maddenin önerilen yapısı Şekil 3.5’te verilmiştir.

E.N: 300<

Verim: %70

MA: 845 g/mol

Kapalı Formül: $C_{33}H_{45}Cl_2N_7Na_2O_8S_2$

Renk: Kırmızı

Elementel analiz sonuçları:

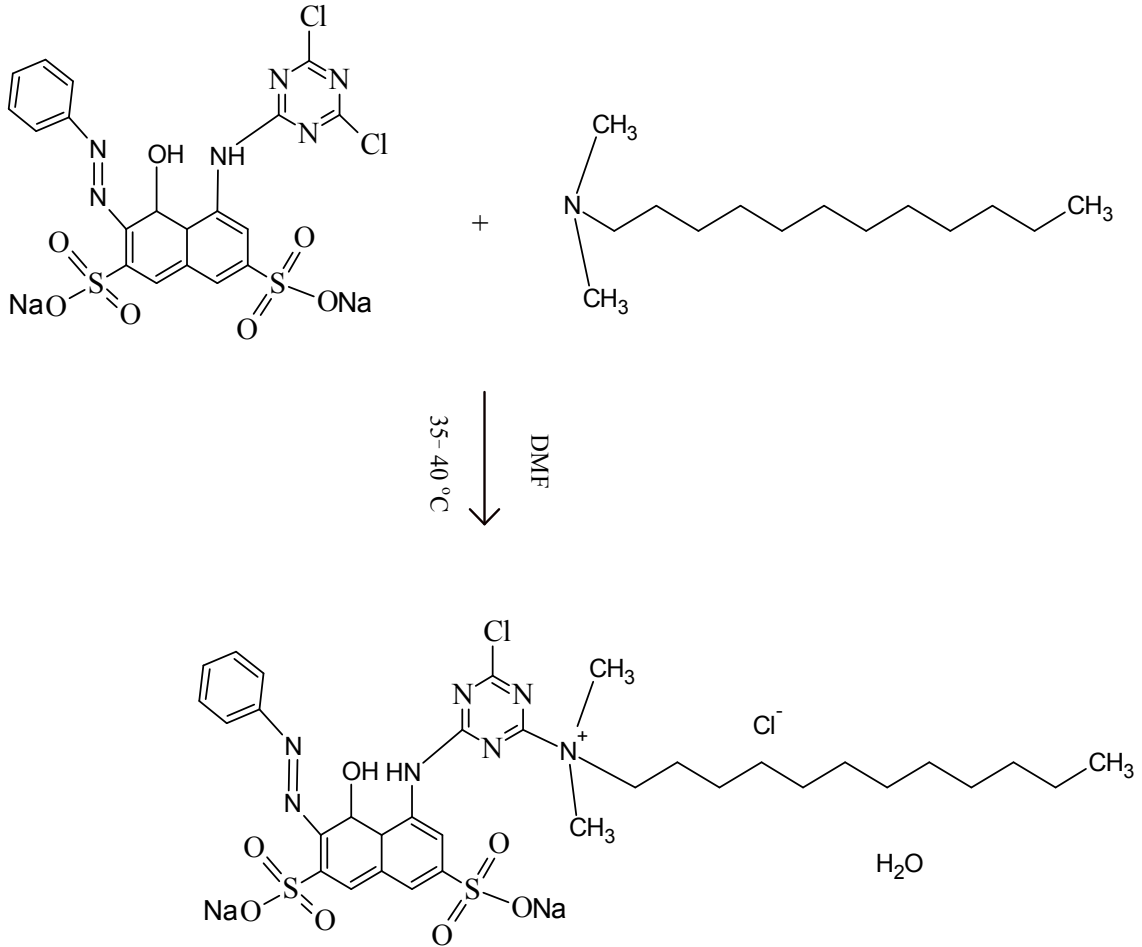
Hesaplanan (%) : C (46.81); H (5.12); N (11.58); S (7.57).

Bulunan(%) : C (46.96); H (5.12); N (10.59); S (7.40).

Rf değeri: 0.50

UV-Görünür Bölge (λ_{max} , nm, H_2O): 240,270, 525

IR (KBr, cm^{-1}): 3428 (O-H, N-H overlap), 2853-2923 (C-H), 1570 (C=N), 1487 (N=N),
1101 (S=O), 757 (C-Cl)



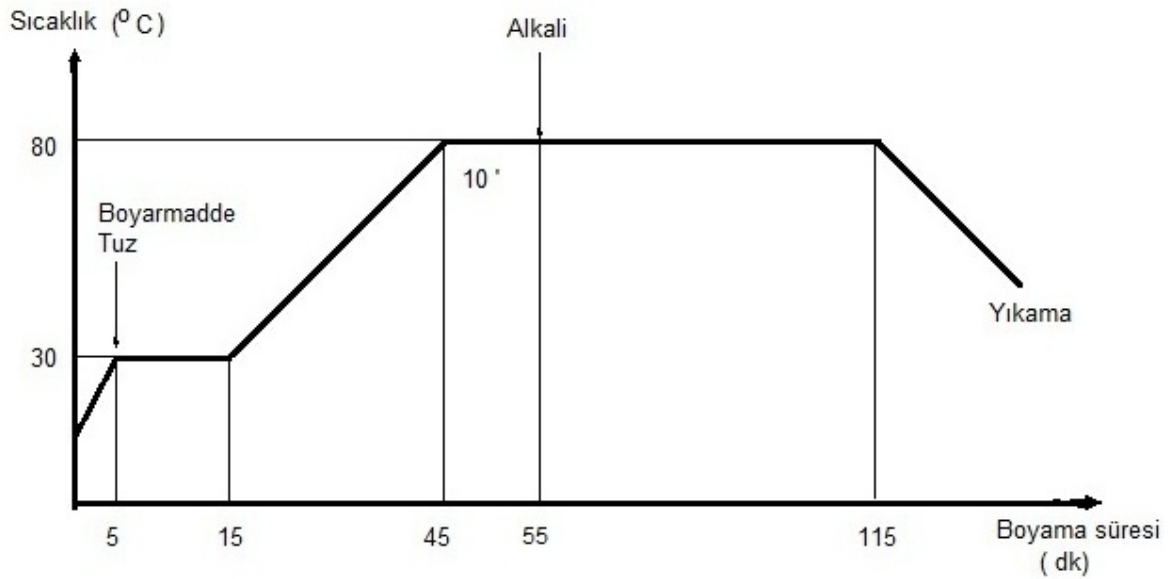
Şekil 3.5. D1c boyarmaddesinin sentezi

3.2.2. Boyama İşlemi

Boyama işlemleri, laboratuvar şartlarında ATAÇ marka HT boyama makinesi kullanılarak çektirme yöntemine göre yapılmıştır. Bursa ve Kahramanmaraş fabrikalarından temin edilen 225 g/m² ağırlığında ağartılmış optiksiz dimi dokusuna sahip pamuklu kumaş ve 55 g/m² ağırlığa sahip boyamaya hazır naylon kumaşların boyanması sentezlenen boyarmaddeler ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. Pamuklu Kumaşların Boyanması

Diklortriazin reaktif gruba sahip boyarmadde (D1) ve monoklortriazin reaktif gruba ve farklı alkil uzunluğundaki (3, 7, 11) katyonik gruplara sahip boyarmaddeler (D1a, D1b, D1c) ile pamuklu kumaşların boyamaları farklı konsantrasyonlarda (%0.5, %1, %2), tuzlu (40 g/L) ve tuzsuz (0 g/L) boya banyolarında gerçekleştirilmiştir. Boyama programı Şekil 3.6' da verilmiştir. Boyama sonrası 10 dakika kaynar sabunlama işlemi ve 5 dk soğuk durulama ile yıkama tamamlanmıştır.



Şekil 3.6. Pamuklu kumaşların sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmasında sıcaklık-zaman grafiği

D1 boyarmaddesi ile boyama

Diklortriazin yapıdaki boya ile pamuklu kumaşların boyanması farklı tuz miktarlarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddenin selüloz etkileşimi Şekil 3.7' deki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

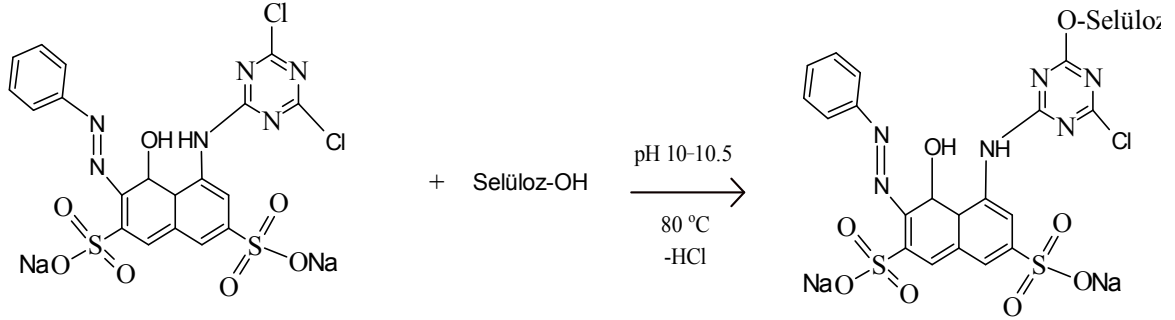
Başlangıç boyama pH'ı: 6

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Tuz miktarı: 0 gr/L, 40 gr/L

Soda miktarı: 20 gr/L

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.7. D1 boyasının selüloz ile reaksiyonu

D1a boyarmaddesi ile boyama

Monoklortriazin yapıdaki katyonik grup içeren boyarmadde ile pamuklu kumaşların boyanması farklı tuz miktarlarında ve farklı boyama konsantrasyonlarda aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddenin selüloz etkileşimi Şekil 3.8’ deki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

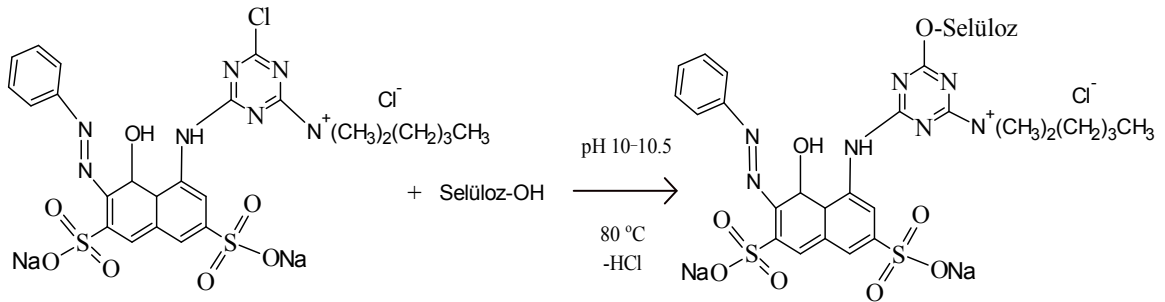
Başlangıç boyama pH'ı : 6

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Tuz miktarı: 0 gr/L, 40 gr/L

Soda miktarı: 20 gr/L

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.8. D1a boyarmaddesinin selüloz ile reaksiyonu

D1b boyarmaddesi ile boyama

Monoklortriazin yapıdaki katyonik grup içeren boyarmadde ile pamuklu kumaşların boyanması farklı tuz miktarlarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddenin selüloz etkileşimi Şekil 3.9’ daki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

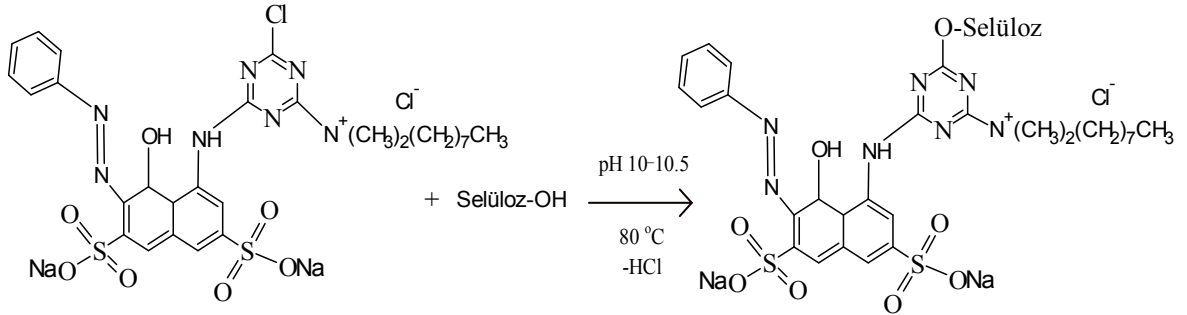
Başlangıç boyama pH’ı : 6

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Tuz miktarı: 0 gr/L, 40 gr/L

Soda miktarı: 20 gr/L

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.9. D1b boyasının Selüloz ile reaksiyonu

D1c boyarmaddesi ile boyama

Monoklortriazin yapıdaki katyonik grup içeren boyarmadde ile pamuklu kumaşların boyanması farklı tuz miktarlarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyarmaddenin selüloz etkileşimi Şekil 3.10’daki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

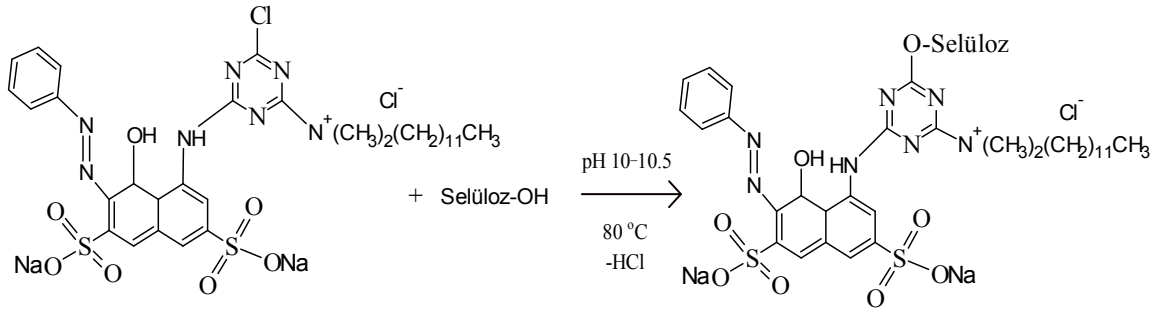
Başlangıç boyama pH’ı : 6

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Tuz miktarı: 0 gr/L, 40 gr/L

Soda miktarı: 20 gr/L

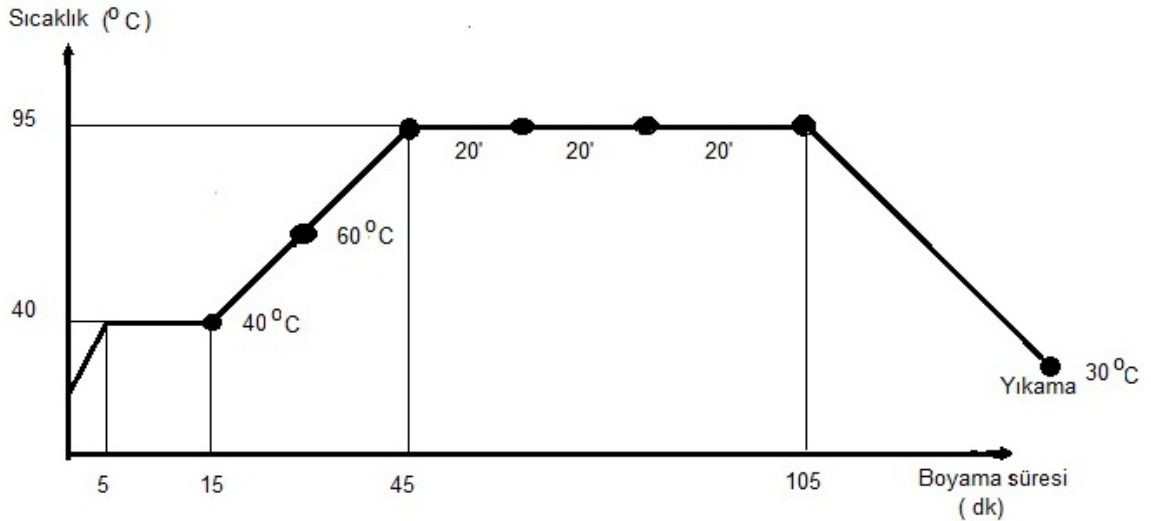
Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.10. D1c boyasının selüloz ile reaksiyonu

3.2.2.2. Naylon Kumaşların Boyanması

Diklortriazin reaktif gruba sahip reaktif boyarmadde (D1) ve monoklortriazin reaktif gruba ve farklı alkil uzunluğundaki (3, 7, 11) katyonik gruplara sahip reaktif boyarmaddeler (D1a, D1b, D1c) ile naylon kumaşların boyamaları farklı konsantrasyonlarda (%0.5, %2) asidik (pH 4) ortamda ve %1' lik boyamaları ise asidik (pH 4), nötr (pH 7) ve bazik ortam şartlarında (pH 10) gerçekleştirilmiş olup % çekim, % fiksaj ve K/S değerleri bulunmuştur. Boyama programı Şekil 3.11' de verilmiştir. Farklı zaman dilimlerindeki çekim, fiksaj ve K/S değerleride hesaplanarak sıcaklık ve sürenin boyama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Boyamalardan sonra 15 dakika 60 °C' de su ile yıkama işlemi ve ardından 5 dakika soğuk su ile durulama yapılarak yıkama işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 3.11. Naylon kumaşların sentezlenen boyarmadeler ile boyanmasında sıcaklık-zaman grafiği

D1 boyarmaddesi ile boyama

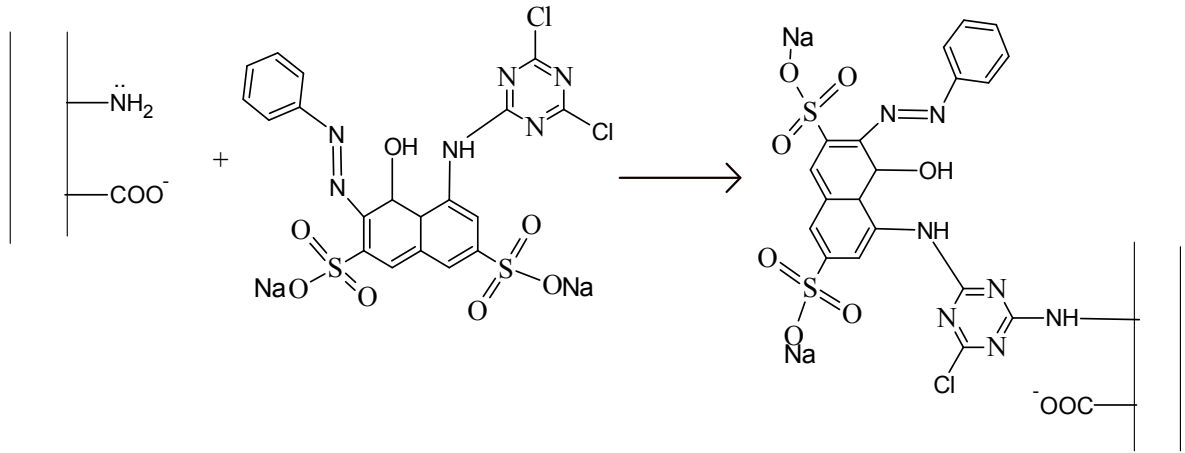
Diklortriazin yapıdaki boyarmadde ile naylon kumaşların boyanması farklı pH aralıklarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerinin pH ayarlanmasında %10' luk Na_2CO_3 ile asetik asit kullanılmıştır. Boyarmaddenin naylon ile etkileşimi Şekil 3.12'deki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

Başlangıç boyama pH'ı :4, 7, 10

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.12. D1 boyarmaddesinin naylona aplikasyonu

D1a boyarmaddesi ile boyama

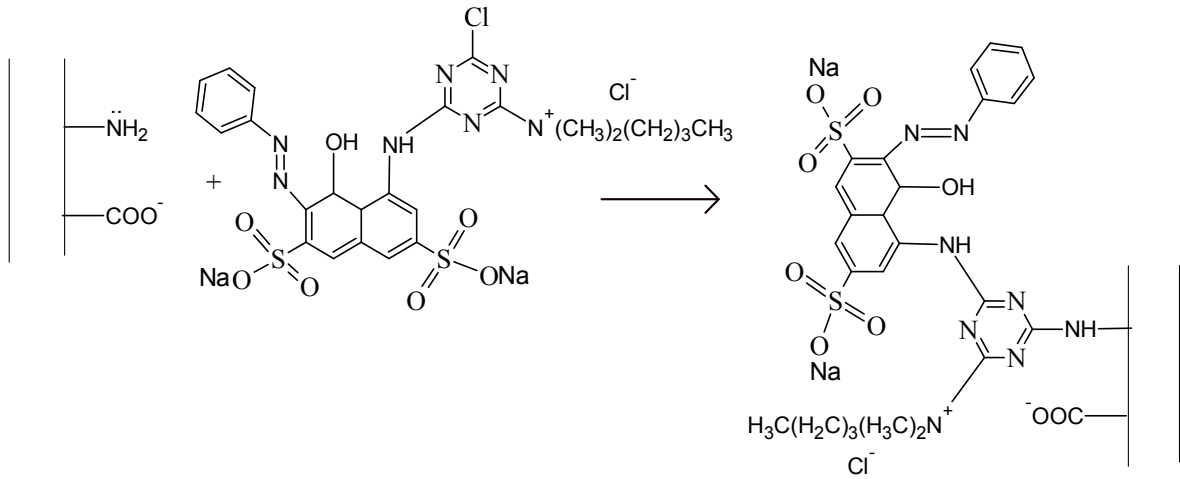
Monoklortriazin yapıdaki boyarmadde ile naylon kumaşların boyanması farklı pH aralıklarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerinin pH ayarlanmasında %10' luk Na_2CO_3 ile asetik asit kullanılmıştır. Boyarmaddenin naylon ile etkileşimi Şekil 3.13'deki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

Başlangıç boyama pH'ı :4, 7, 10

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.13. D1a boyarmaddesinin naylona aplikasyonu

D1b boyarmaddesi ile boyama

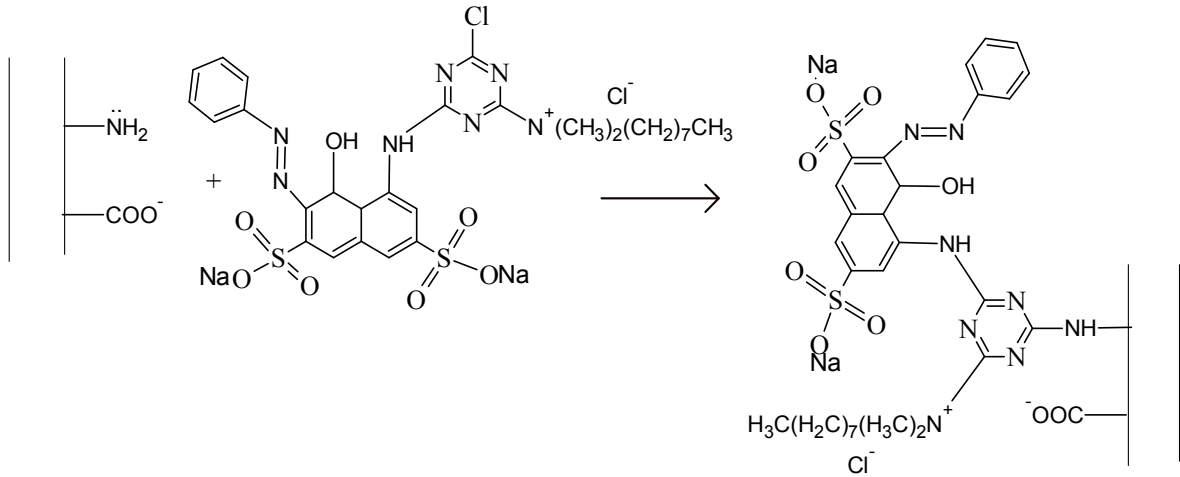
Monoklortriazin yapıdaki boyarmadde ile naylon kumaşların boyanması farklı pH aralıklarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerinin pH ayarlanmasında %10' luk Na_2CO_3 ile asetik asit kullanılmıştır. Boyarmaddenin naylon ile etkileşimi Şekil 3.14'deki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

Başlangıç boyama pH'ı :4, 7, 10

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.14. D1b boyarmaddesinin naylona aplikasyonu

D1c boyarmaddesi ile boyama

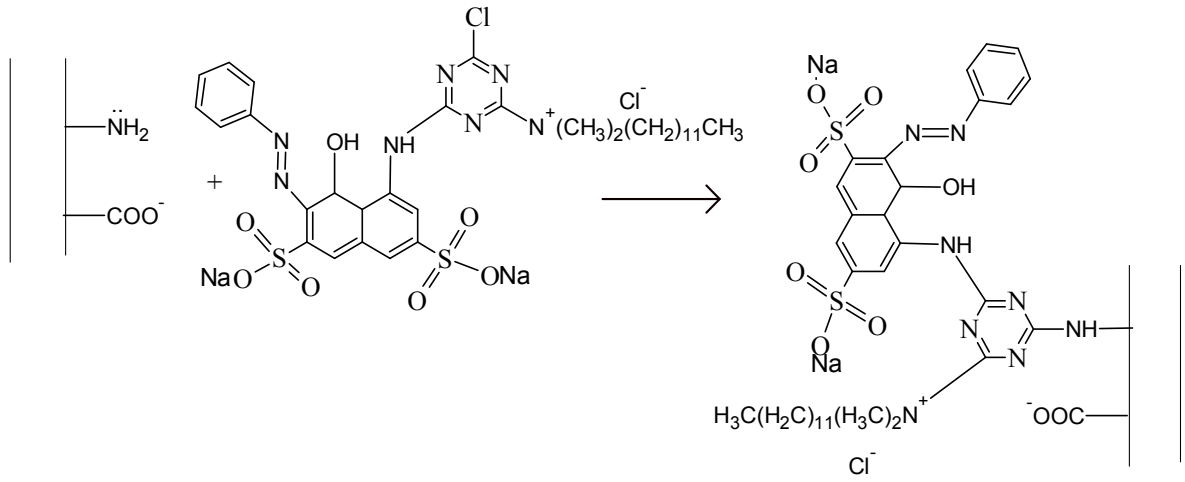
Monoklortriazin yapıdaki boyarmadde ile naylon kumaşların boyanması farklı pH aralıklarında ve farklı renk şiddetlerinde aşağıdaki çalışma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerinin pH ayarlanmasında %10' luk Na_2CO_3 ile asetik asit kullanılmıştır. Boyarmaddenin naylon ile etkileşimi Şekil 3.15'deki gibi önerilebilir.

Çalışma Şekli:

Başlangıç boyama pH'ı :4, 7, 10

Renk şiddeti: %0.5, %1, %2

Flotte oranı: 1/20



Şekil 3.15. D1c boyarmaddesinin naylona uygulaması

3.2.3. Boyama Etkinliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen boyarmaddelerin boyama etkinliklerini belirlemede (% çekim ve % toplam fiksaj değerleri) aşağıdaki yöntem kullanılmıştır.

1. Seyreltilmiş boya çözeltilerinin absorpsiyonları, maksimum absorban dalga boyunda ($T_{\max}$) Uv-visible spektrofotometre kullanılarak bulunmuştur. Boya çekim yüzdesi aşağıdaki eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Srikulkit ve Santifuengkul, 2000).

$$\% E = 100 \times (1 - A_0/A_1) \quad (3.1)$$

A_0 : Başlangıç boya çözeltisinin absorban değeri

A_1 : Boyama prosesi sonrasındaki boya çözeltisinin absorban değeri

2. Bilgisayar kontrollü renk ölçüm cihazı kullanılarak boyalı kumaşların yıkama öncesi ve sonrası maksimum absorpsiyondaki reflektans değerleri bulunmuştur.

Reflektans değerleri kullanarak K/S değeri olarak ifade edilen renk şiddeti Kubelka- Munk eşitliği (3.2) ile hesaplanmıştır. K/S değeri kumaş üzerindeki boyarmadde konsantrasyonu ile orantılıdır ve toplam boya fiksaj (T) derecesi aşağıdaki eşitlik (3.3) kullanarak hesaplanmıştır. (Srikulkit ve Santifuengkul, 2000).

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (3.2)$$

K: Maksimum absorbsiyon dalga boyunda kumaşın ışığı absorblama katsayısı olan absorbsiyon katsayısı

S: Maksimum absorbsiyon dalga boyunda kumaşın ışığı sağma katsayısı olan sağılma katsayısı

R: Maksimum absorbsiyon dalga boyunda kumaş yansıması (reflektans)

$$\%T = \frac{K / S_2 \times \%E}{K / S_1} \quad (3.3)$$

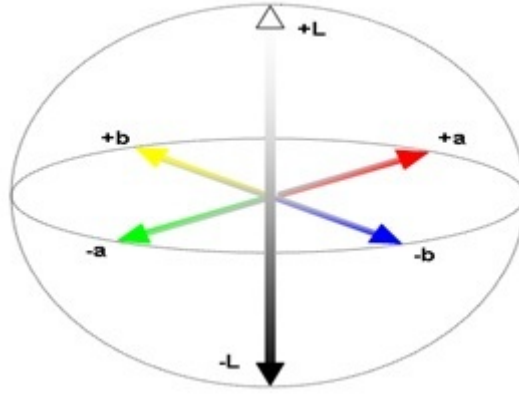
(K/S)₁: Yıkama öncesi renk şiddeti

(K/S)₂: Yıkama sonrası renk şiddeti

3.2.4. Boyalı Kumaşların Renk Koordinatlarının ve K/S Değerlerinin Belirlenmesi

Boyalı kumaşların boyama işlemleri tamamlandıktan sonra spektrofotometrede renk şiddetleri ölçölmüş ve L*, a*, b* koordinatlarında verilmiştir. L değeri ölçölen rengin ideal siyah ve ideal beyaz noktalarına olan uzaklığını ifade etmekte, a* ve b* değerleri ise rengin saflığı yani ana renk eksenlerinden kayıp kaymadığı hakkında bize bilgi vermektedir.

ΔE değeri toplam renk farkını, ΔC^* değeri doygunluk farkını, ΔL^* değeri açıklık-koyuluk farkını, Δa^* ve Δb^* değerleri ise sırası ile kırmızılık-yeşillik ve sarılık-mavilik farkını ifade etmektedir.



Şekil 3.16. CIELab renk uzayı

3.2.5. Haslık Değerlerinin Belirlenmesi

Renklendirilmesi yapılan kumaşların renginin çeşitli dış etkilere karşı dayanımı haslık olarak adlandırılmaktadır. Teknik uygulamalarda boyarmaddelerin boyamalarda, sürtünmeye, ışığa, yıkamaya, alkali ve asitlere karşı dayanıklı olmaları çok önemlidir. Boyalı kumaşlara haslık testleri uygulanmış olup ışığa, sürtünmeye, yıkamaya ve asidik/bazik tere karşı renk haslıkları aşağıda belirtilen standartlara göre tespit edilmiştir.

3.2.5.1. Işığa Karşı Renk Haslığı

TS EN ISO 105-B02 standardına göre boyalı kumaşlara, yapay ışığa karşı renk haslığı testi uygulanmıştır. Test sırasında sıcaklık 38°C, nem de % 65 olarak ayarlanmıştır. 1x4 cm boyutlarında kesilen numuneler kartona tutturulur. 8 mavi yün sırasıyla diğer kartona yerleştirilir. Hangi yünün solması isteniyorsa o yün solana kadar teste devam edilir. Test bittikten sonra kumaştaki solma ile mavi yünlerdeki solma karşılaştırılır. Solma miktarı hangisine uyuyorsa o yünün numarası ışık haslığı değerini verir. Işık haslığı değerlendirilmesinde mavi skaladan yararlanılmıştır.

3.2.5.2. Yıkamaya Karşı Renk Haslığı

TS EN ISO 105-C06 standardına göre boyalı kumaşlara ticari ve ev tipi yıkamalara karşı renk haslık testi uygulanmıştır. Hazırlanan numuneler mekanik yıkama makinesine konulduktan sonra 4 g/L deterjan (optikçe parlak madde içermeyen), 1g/L sodyum perborat 150 ml suda çözülerek yıkama banyosu hazırlanır. Flotte sıcaklığı 40 °C' ye ayarlanmakta ve kap içine deney parçası ile birlikte çapı yaklaşık 6 mm olan 10 adet çelik toplar konur. Kap kapatılır ve makine 30 dakika süreye göre programlama yapıp makine çalıştırılır. 30 dakikalık yıkama ve durulama işlemleri sonunda numuneler 40°C sıcaklıkta 100'er ml su ile birer dakika süresince iki defa durulanır. Deney parçası ve refakat bezi sıcaklığı

60 °C'yi aşmayan etüvde kurutulur. Yıkama haslığı değerlendirilmesinde gri skaladan yararlanılmıştır.

3.2.5.3. Tere Karşı Renk Haslığı

TS 398 standardına göre boyalı kumaşların asidik ve bazik çözeltilerdeki renk haslıkları ölçülmüştür. Test çözeltileri aşağıda belirtildiği gibi asidik ve bazik olmak üzere iki şekilde hazırlanmaktadır.

Asidik Deney Çözeltisi (pH 5.5):

0.5 g/l Histidin

2,2 g/l Sodyum Dihidrojen Ortafosfat Dihidrat

5 g/l Sodyum Klorür

Bazik Deney Çözeltisi (pH 8):

0.5 g/l Histidin

2,5 g/l Disodyum Hidrojen Ortafosfat Dodihidrat

5 g/l Sodyum Klorür

Boyalı kumaşlardan biri alkali diğeri asidik deney çözeltisi içine atılır. İyice ıslanması için 30 dakika bekletilir. Sonra numuneler çözeltilerden çıkartılarak persprometreye yerleştirilir. Cihazlar yüklenmiş halleriyle etüvde 37 °C' de 4 saat bekletilir. Sürenin bitiminde deney numuneleri cihazdan çıkartılarak, refakat bezlerinden ayrılırlar ve serbest halde 60 °C' de kurutulurlar. Ter haslığı değerlendirilmesinde gri skaladan yararlanılmıştır.

3.2.5.4. Sürtünmeye Karşı Renk Haslığı

TS EN ISO 105-X12 standardına göre boyalı kumaşlara sürtünmeye karşı renk haslığı testi uygulanmıştır. Boyalı kumaşlar belirlenen ebatta kesilerek, krokmetre cihazına yerleştirilmiş ve 10 saniyede 10 kez gidiş geliş hareketi yapılarak kumaşların kuru ve yaş sürtünme haslıkları tespit edilmiştir. Yaş sürtünme haslık testinde refakat bezi su ile ıslatılmıştır.

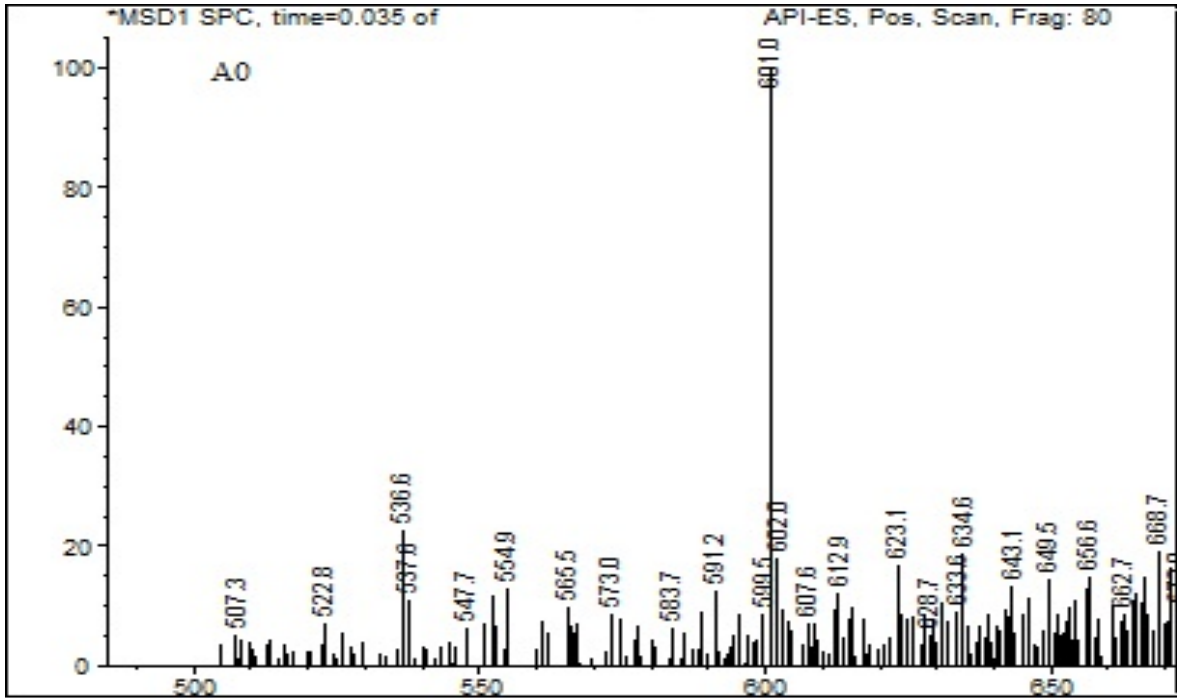
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezler

4.1.1 D1 Boyarmaddesi

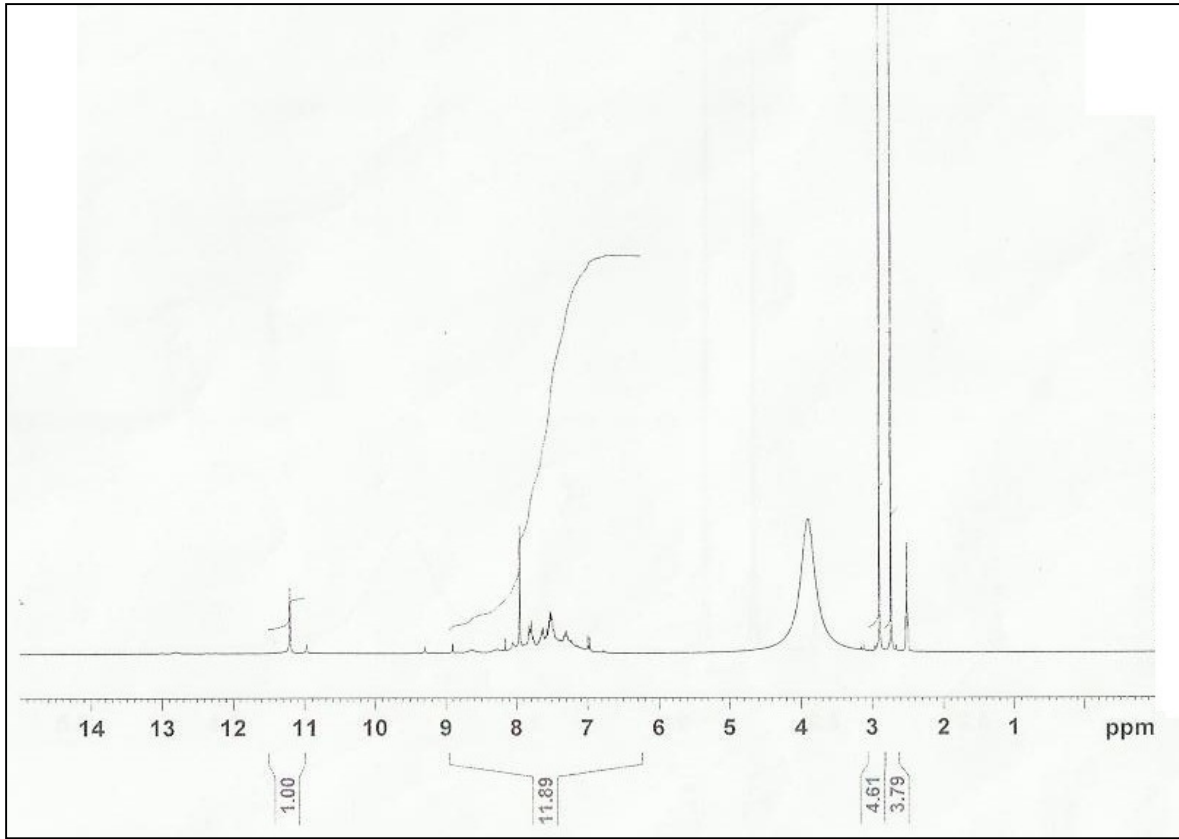
Anilin'in diazonyum tuzunun sıcaklığının 5 °C' yi geçmeyecek şekilde HC bileşiği ile kenetlenmesi reaksiyonu sonucu D1 boyası sentezlenmiştir. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 4.1' de verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen boyarmadde kırmızı renkte olup %75 verimle elde edilmiştir. Boyarmaddenin yapısının aydınlatılması için elementel analizi yapıp, kütle, ^1H -NMR, Uv-vis. ve FT-IR spektrumları alınmıştır.

Maddenin kütle spektrumu incelendiğinde 688,7 m/z değerindeki moleküler iyon piki bileşiğin molekül ağırlığını vermektedir.



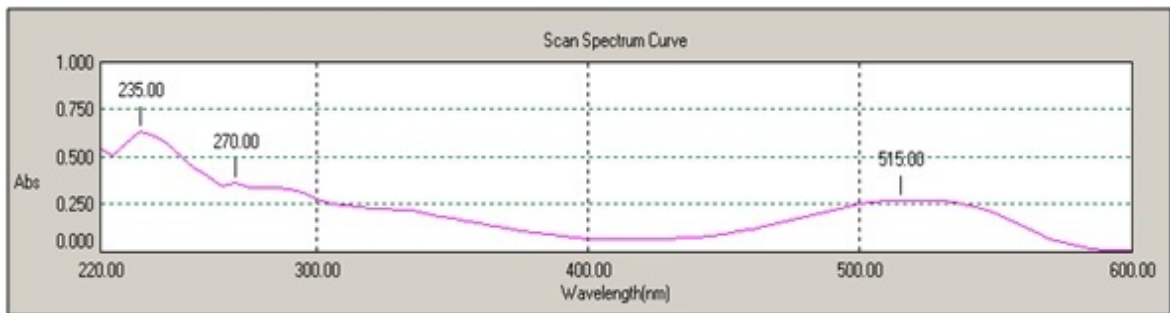
Şekil 4.1. D1 boyarmaddesinin kütle spektrumu

D1 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik halkaya ait bütün proton pikleri $\delta = 6.96$ ppm ve $\delta = 8.15$ ppm arasında oluşmuştur. $\delta = 12.45$ ppm' deki singlet ve tek bir protona ait olan pikin sekonder amin deki (N-H) hidrojenine ait olduğu düşünülmektedir. $\delta = 2.5$ ppm' de oluşan pik çözücünün yapısında bulunan CH_3 grubuna ait proton pikidir. Triazin halkasında proton olmadığı için ^1H -NMR spektrumunda bu grubun varlığını kanıtlayabilecek piklerde yoktur.



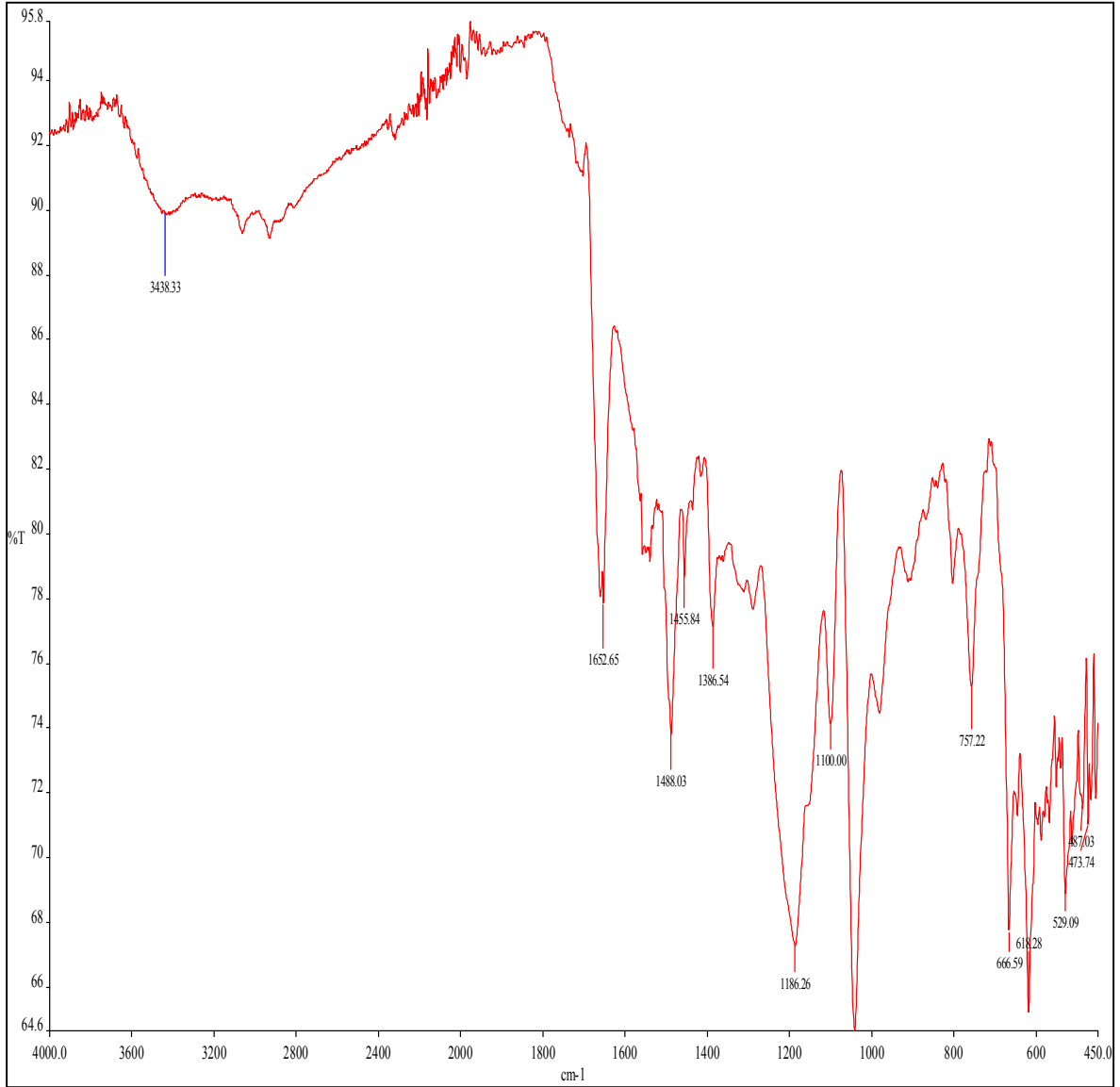
Şekil 4.2. D1 boyarmaddesinin ^1H -NMR spektrumu

D1 boyarmaddesine ait Uv-visible spektrumunda çözücü olarak su kullanılmıştır. UV Spektrumunda s-triazin bileşiğine ait 226 nm' nin üzerindeki pikler $n\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır. Bunların altındaki pikler ise halka üzerindeki $\pi\text{-}\pi^*$ geçişini gösterir. 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin bileşiğinin en belirgin piki 238 nm' de görülmektedir.. S-triazin bileşiğine bağlanan farklı fonksiyonel gruplar farklı kaymalara neden olurlar. Bu sebepten dolayı 235 nm'de görülen pik s-triazin bileşiğine ait olarak yorumlanırken, 270 nm' deki pik ise aromatik yapıya ait absorpsiyon piki olarak yorumlanmıştır. 515 nm'de görülen absorbans piki $\text{N}=\text{N}$ grubuna aittir.



Şekil 4.3. D1 bileşiğinin Uv spektrum örneği

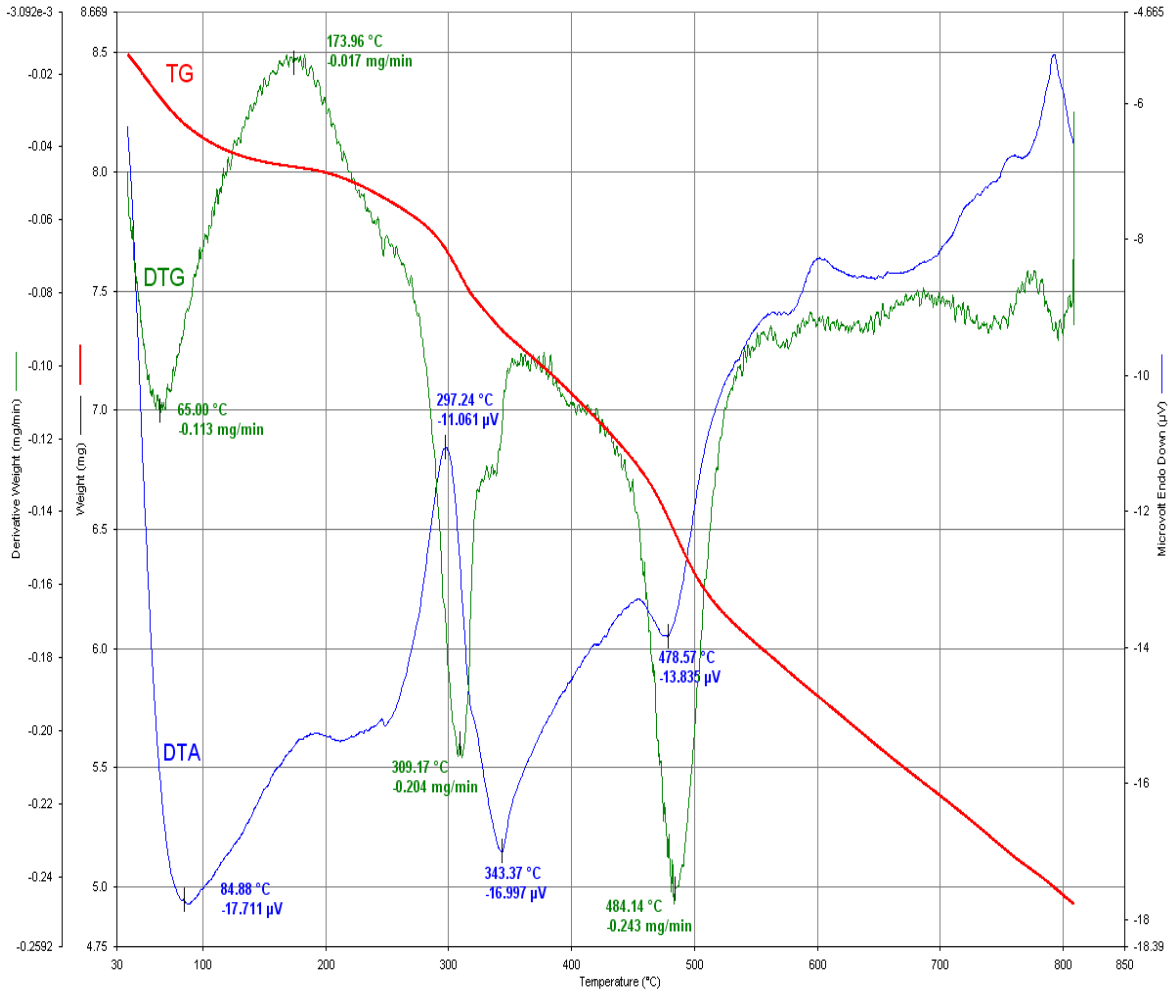
D1 maddesinin FT-IR spektrumunda 3434 cm^{-1} deki geniş pikin sekonder amin (-NH) ve hidroksil (-OH) grubu kombinasyon titreşimlerine aittir. $\text{N}=\text{N}$ bağına ait 1488 cm^{-1} deki pik, $\text{S}=\text{O}$ bağına ait $1041\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ deki pikler, s-triazin halkasından gelen $\text{C}=\text{N}$ ait 1570 cm^{-1} deki pikler, 757 cm^{-1} deki $\text{C}-\text{Cl}$ pikleri yapıyı doğrular niteliktedir. Spektrumdaki 1652 cm^{-1} de görülen pik aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesine ait iken, $805\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenen piklerin $\text{C}=\text{C}$ eğilme titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Aromatik halkada bulunan $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 3000 cm^{-1} civarında titreşimler vermiştir.



Şekil 4.4. D1 boyasına ait FTIR spektrumu

Sentezlenen D1 boyarmaddesinin DTA, TGA ve DTG sonuçları şekil 4.5’de verilmiştir. Termal analizlerin ısıtma işlemi 0 ile $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artış hızında gerçekleştirilmiştir. $0\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında % 4,9’luk kütle kaybına karşılık gelen tek basamakta gerçekleşen ekzotermik bir parçalanma piki yapıda bulunan su moleküllerinden

kaynaklanmaktadır. Ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 65 °C olup bu sıcaklıktaki parçalanma -0.113 mg/ dk olarak gerçekleşmiştir. 250-343 °C’ de gerçekleşen endotermik bir parçalanma gözlenmektedir. Endotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 309.17 °C’ dir. Bu sıcaklıktaki parçalanma hızı -0.204 mg/ dk ve kütle kaybı % 6.9 olarak gerçekleşmiştir. 425-515 °C’ arasında %8.7’ lik kütle kaybına karşılık gelen ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 484.14 °C’ dir ve bu sıcaklıkta gerçekleşen parçalanma hızı -0,243 mg/dk’ dır.

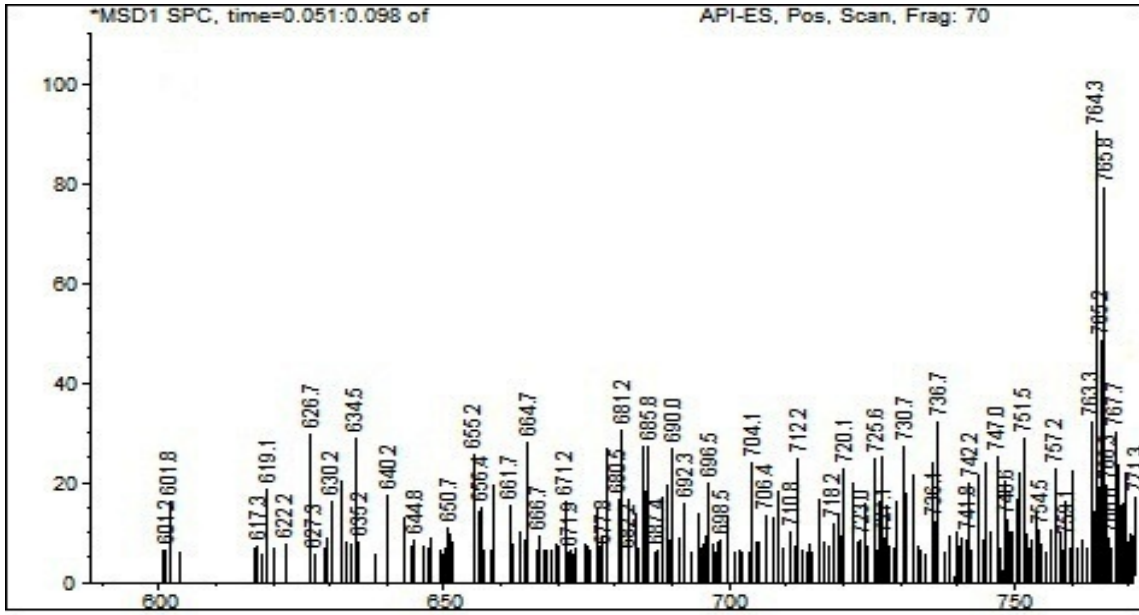


Şekil 4.5. D1 boyarmaddesinin termal analizleri

4.1.2. D1a Boyarmaddesi

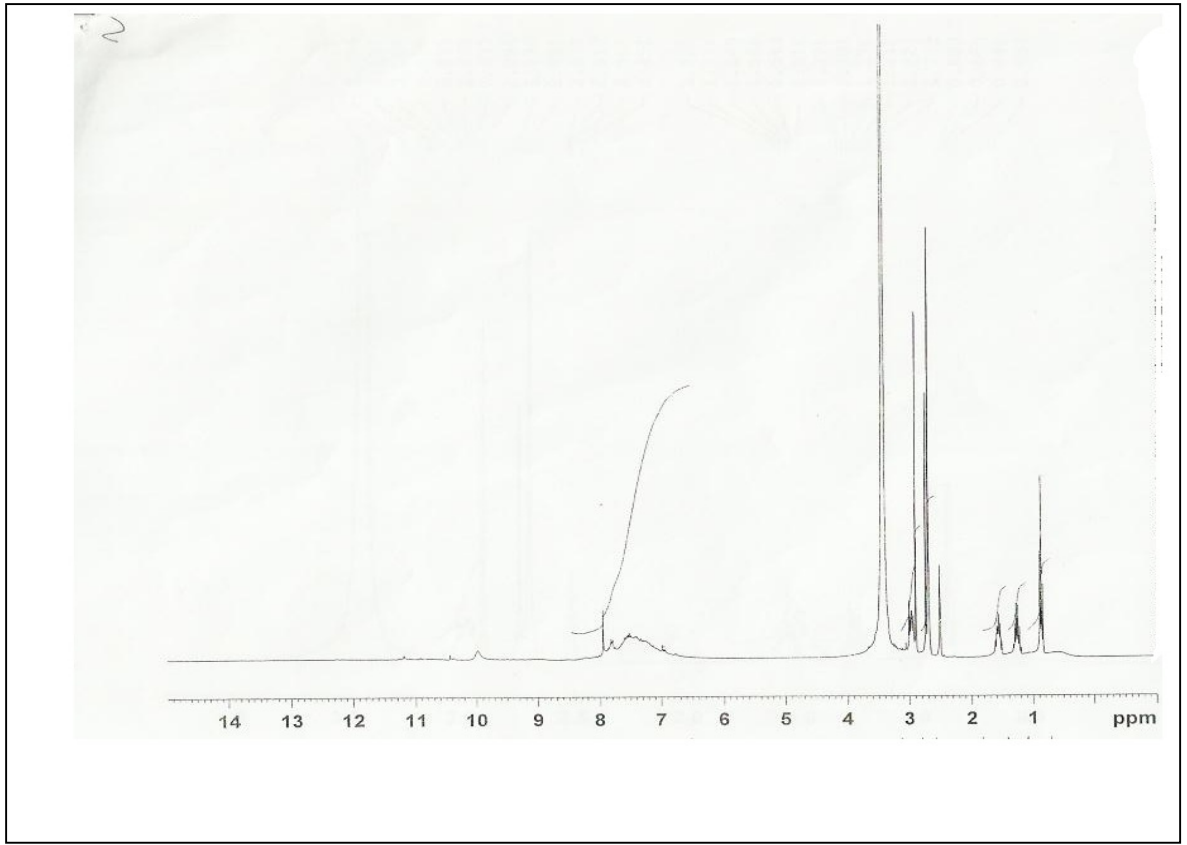
D1 boyarmaddesinin N,N dimetilbütülin ile nükleofilik sübstitasyon reaksiyonu sonucu D1a boyarmaddesi sentezlenmiştir. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 4.6’ da verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen boyarmadde kırmızı renkte olup %70 verimle elde edilmiştir. Boyarmaddenin yapısının aydınlatılmasında elementel analizi yapıp, kütle, ¹H-NMR, Uv-vis. ve FT-IR spektrumları alınmıştır.

Maddenin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6) 771,3 m/z değerindeki moleküler iyon pikinin bileşiğin molekül ağırlığını vermektedir.



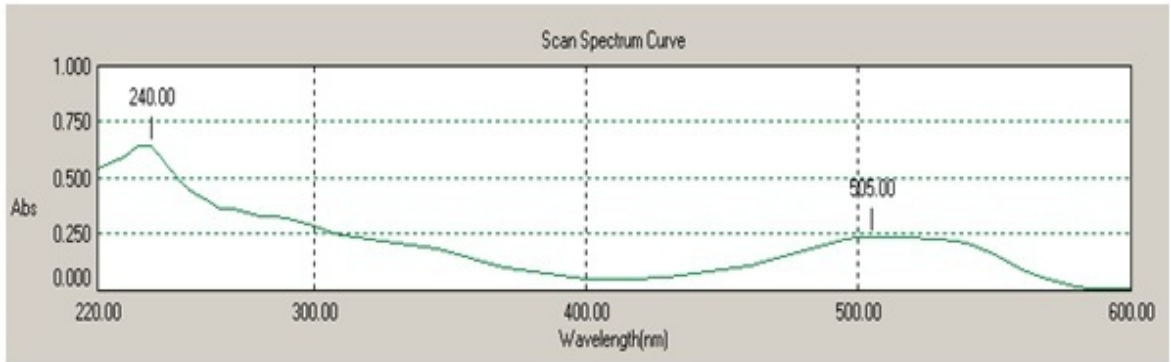
Şekil 4.6. D1a bileşiğine ait kütle spektrumu

D1a bileşiğinin DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.7), aromatik halkaya ait bütün proton pikleri $\delta = 6.77$ ppm ve $\delta = 7.95$ ppm arasında oluşmuştur. $\delta = 11.19$ ppm’deki singlet ve tek bir protona ait olan pikin sekonder amindeki (-NH) hidrojene ait olduğu düşünülmektedir. $\delta = 3.421$ ppm’de görülen geniş ve singlet pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$ grubuna ait 6 protona, $\delta = 3.064$ - 2.9367 ppm’de ki multipler pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ grubuna ait 2 protona, $\delta = 1.620$ - 1.516 ppm’de ve 1.325 - 1.202 ppm’de görülen multipler pikler sırası ile $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubundaki iki protona ve $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubundaki iki protona ait olduğu düşünülmektedir. $\delta = 0.899$ - 0.840 arasında görülen triplet pik ise $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ e ait 3 protona aittir.



Şekil 4.7. D1a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu örneği

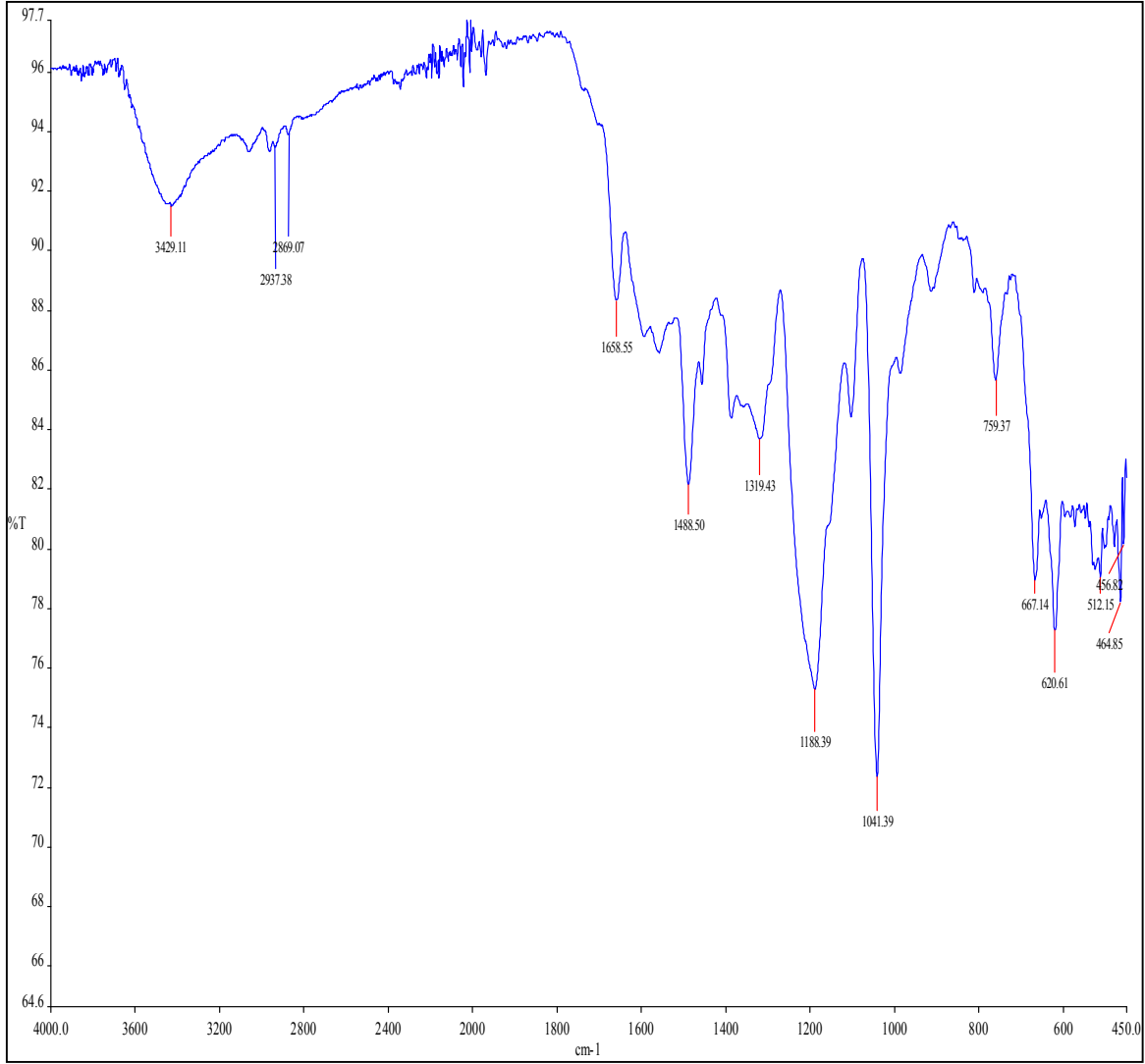
D1a boyarmaddesinin Uv-Spektrum örneği Şekil 4.8’de verilmiştir. 505 nm de görülen absorpsiyon piki azo grubuna ait ($\text{N}=\text{N}$)absorbans piki olarak yorumlanmıştır. 240 nm’de görülen pik yapıda bulunan s-triazin bileşiğine ait olarak düşünülmüştür.



Şekil 4.8. D1a bileşiğine ait UV spektumu

D1a bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 4.9) 3429 cm^{-1} da görülen geniş pik sekonder amin ($-\text{NH}$) ve hidroksil ($-\text{OH}$) grubunun kombinasyonu sonucu oluşan spesifik bir piktir. $\text{N}=\text{N}$ bağına ait 1488 cm^{-1} deki pik, $\text{S}=\text{O}$ bağına ait $1041\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ deki pikler, s-triazin halkasından gelen $\text{C}=\text{N}$ ait 1570 cm^{-1} deki pikler, 759 cm^{-1} deki $\text{C}-\text{Cl}$ pikleri yapıyı doğrular niteliktedir. Yapıya eklenen kuaterner amonyum grubundaki alkil

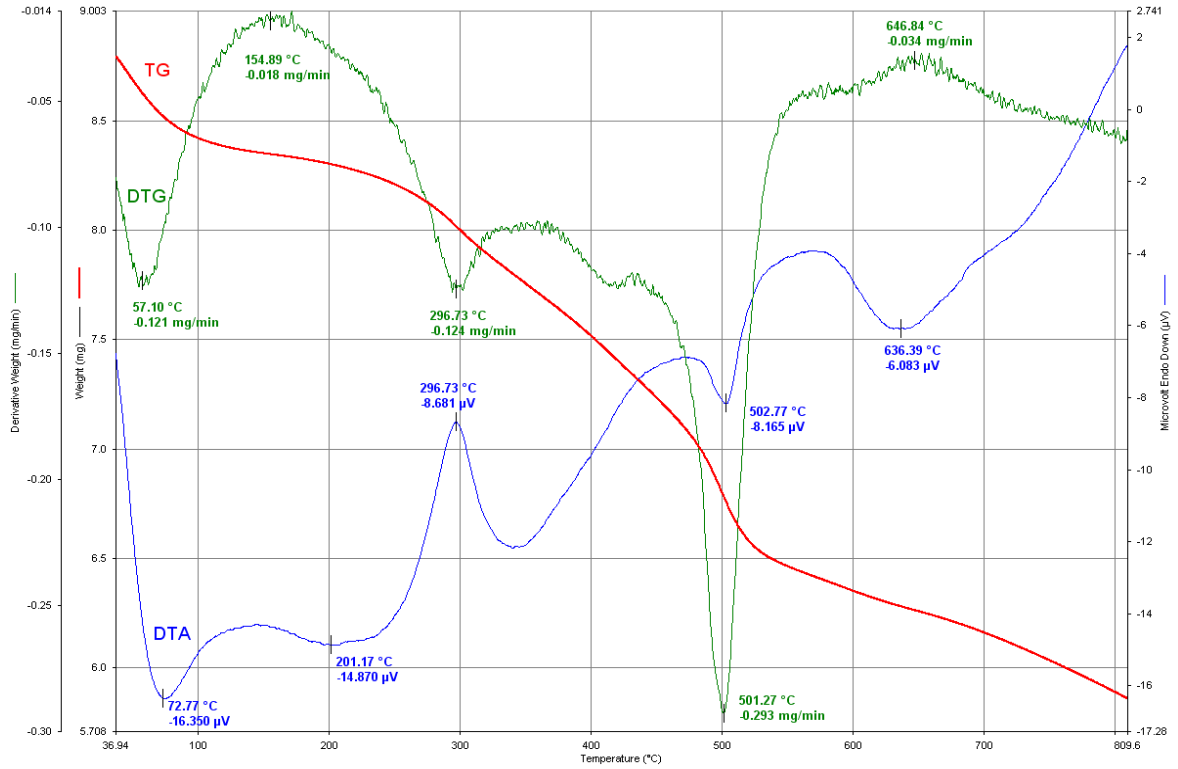
absorpsiyon bantları 2869-2937 cm^{-1} de görülmüştür. Spektrumdaki 1658 cm^{-1} de görülen pik aromatik C=C gerilmesine, 805-980 cm^{-1} arasında gözlemlenen piklerin C=C eğilme titreşimleri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.9. D1a bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Sentezlenen D1a boyarmaddesinin DTA, TGA ve DTG sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir. Termal analizlerin ısıtma işlemi 0 ile 800 $^{\circ}\text{C}$ aralığında 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artış hızında gerçekleştirilmiştir. 0-110 $^{\circ}\text{C}$ arasında % 5.3'lük kütle kaybına karşılık gelen tek basamakta gerçekleşen ekzotermik bir parçalanma piki yapıda bulunan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 57.10 $^{\circ}\text{C}$ olup bu sıcaklıktaki parçalanma -0.121 mg/dk olarak gerçekleşmiştir. 201-332 $^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleşen endotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 296.73 $^{\circ}\text{C}$ ' dir. Bu sıcaklıktaki parçalanma hızı -0.124 mg/dk ve kütle kaybı % 5.2 olarak gerçekleşmiştir. 445-530 $^{\circ}\text{C}$ ' arasında %11.2' lik kütle kaybına karşılık gelen

ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 501.27 °C' dir ve bu sıcaklıkta gerçekleşen parçalanma hızı -0,293 mg/dk'dır.

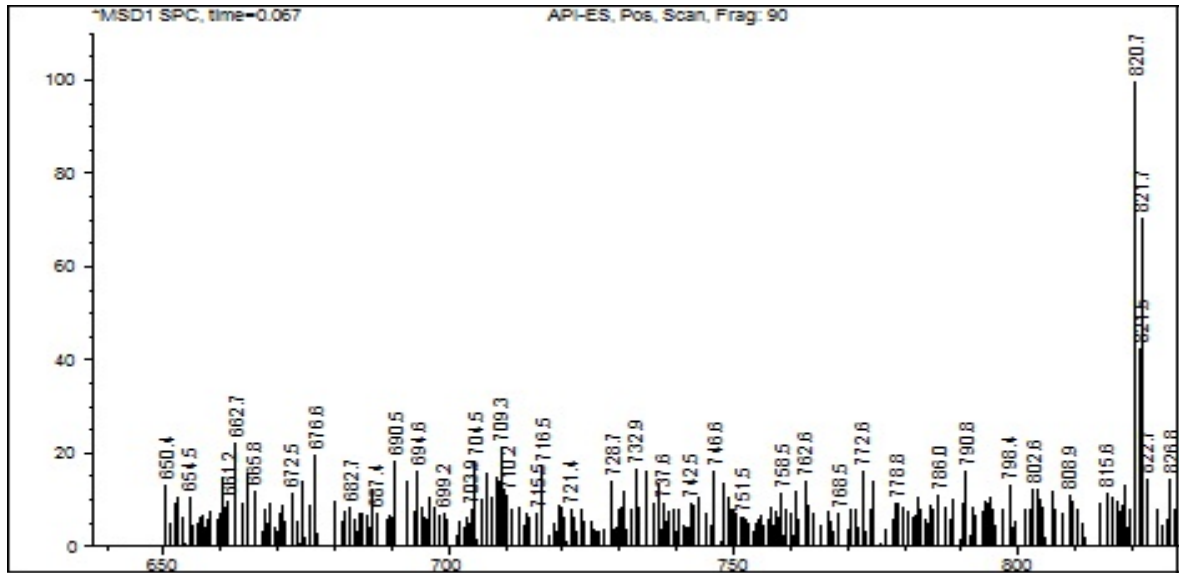


Şekil 4.10. D1a boyarmaddesinin termal analizleri

4.1.3. D1b Boyarmaddesi

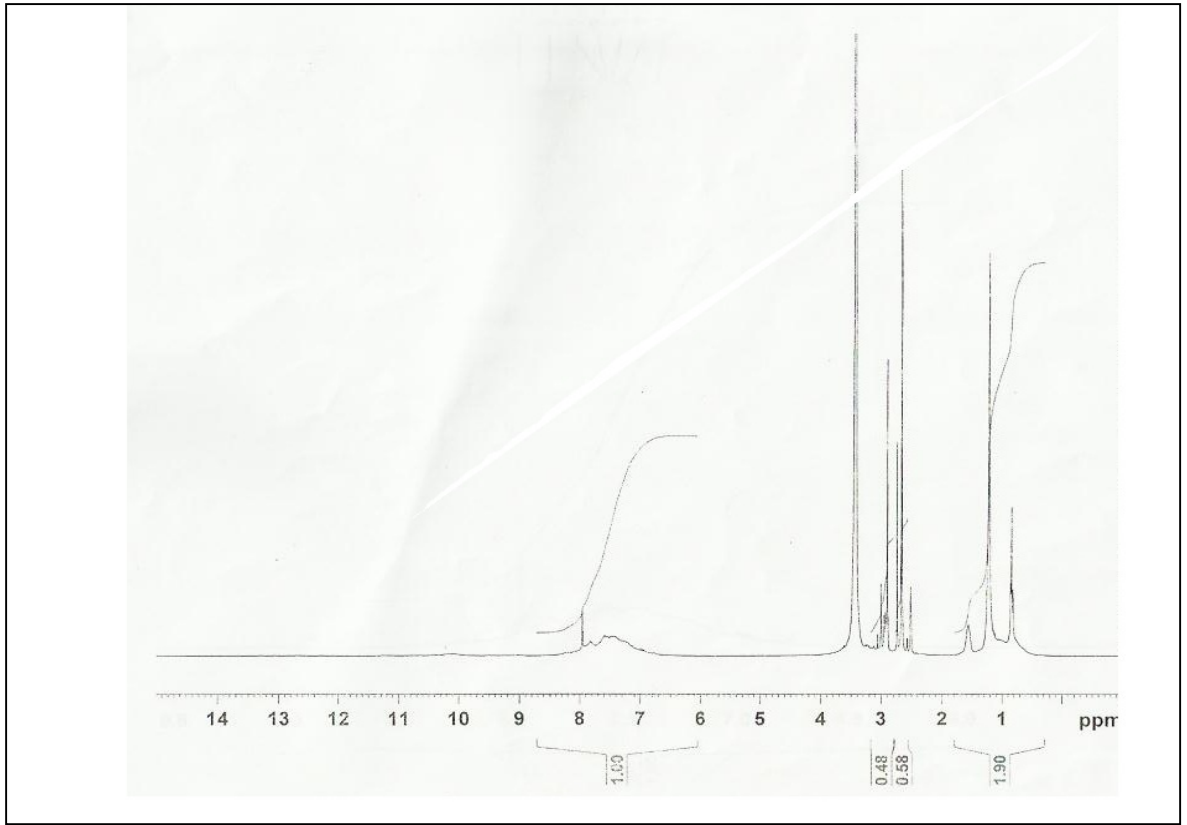
D1 boyarmaddesinin N,N dimetiloktilamin ile nükleofilik sübstitasyon reaksiyonu sonucu D1b boyarmaddesi sentezlenmiştir. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 4.11' de verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen boyarmadde kırmızı renkte olup %70 verimle elde edilmiştir. Boyarmaddenin yapısının aydınlatılmasında elementel analizi yapıp, kütle, ¹H-NMR, Uv-vis. ve FT-IR spektrumları alınmıştır.

Sentezlenen boyarmaddenin kütle spektrumu (Şekil 4.11) incelendiğinde 826,8 m/z değerindeki moleküler iyon piki, bileşiğin molekül ağırlığını vermektedir.



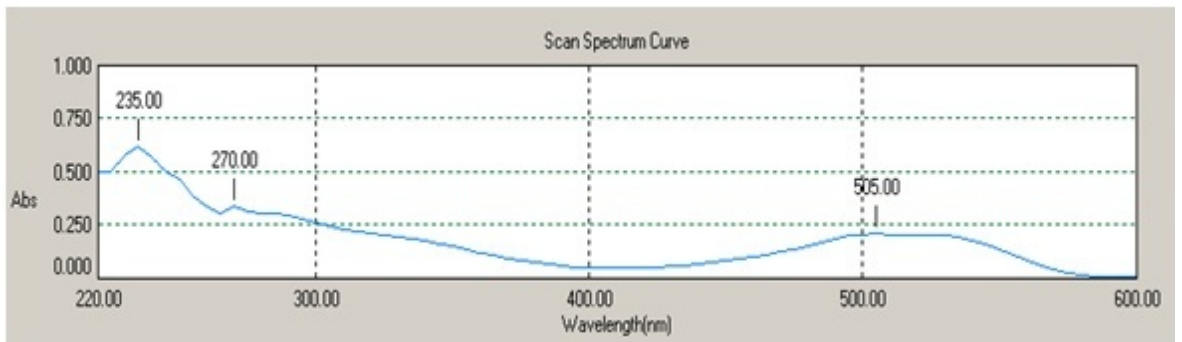
Şekil 4.11. D1b Bileşiğine ait kütle spektrumu

D1b bileşiğinin DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.12), aromatik halkaya ait bütün proton pikleri $\delta = 7.34$ ppm ve $\delta = 7.95$ ppm arasında oluşmuştur.. $\delta = 3.431$ ppm’ de görülen geniş ve singlet pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$ grubuna ait 6 protona, $\delta = 3.063$ - 2.929 ppm’ de ki multipler pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ grubuna ait 2 protona, $\delta = 1.566$ ppm’ de görülen geniş ve yayvan pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubundaki iki protona ve 1.325 - 1.202 ppm’ de görülen singlet pik $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-$ grubundaki 10 protona ait olduğu düşünülmektedir. $\delta = 0.859$ - 0.815 arasında görülen triplet pik ise $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ e ait 3 protona aittir.



Şekil 4.12. D1b bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

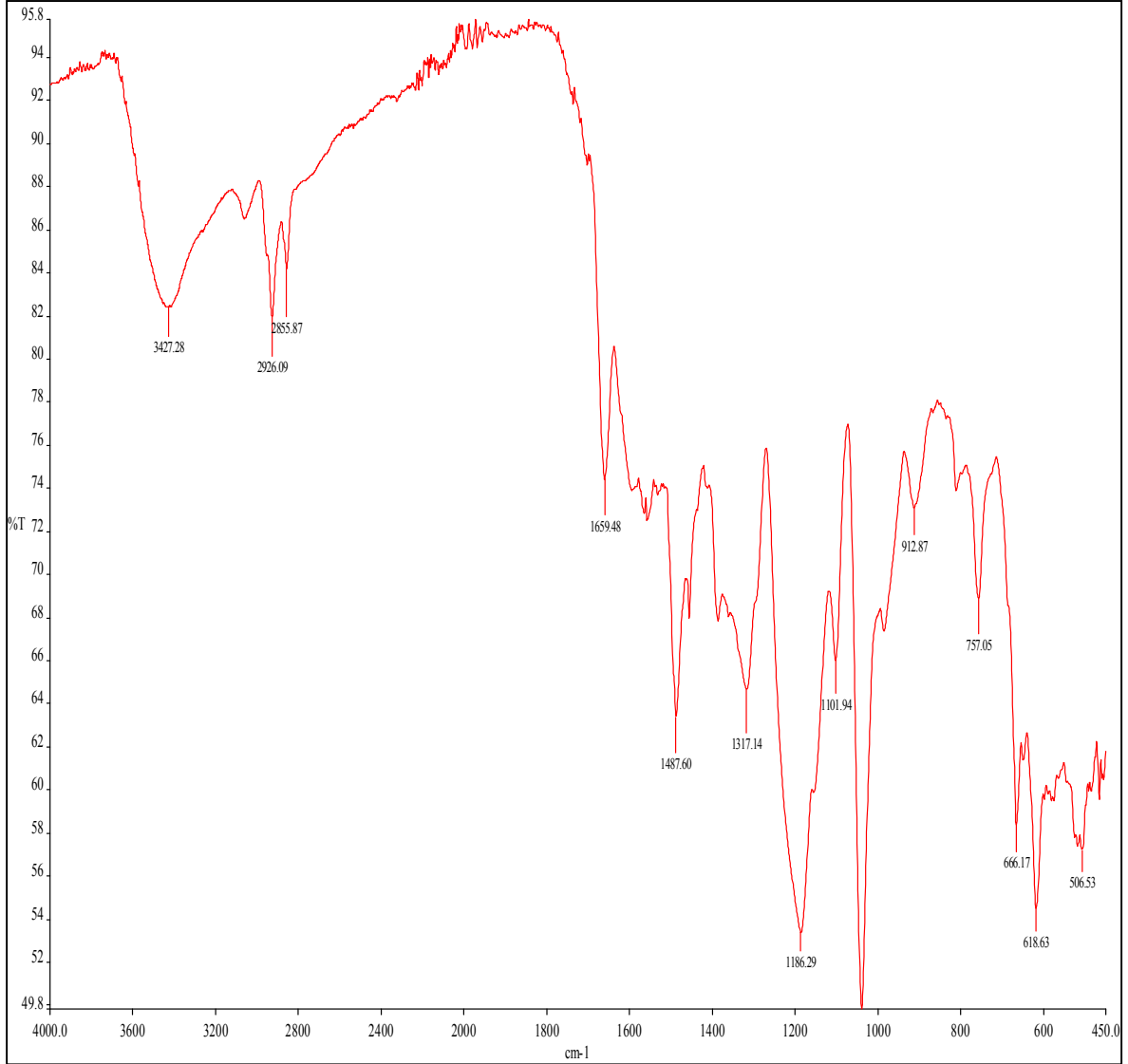
D1b maddesine ait Uv spektrumunda (Şekil 4.13) çözücü olarak su kullanılmıştır. UV-vis Spektrumunda üç maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. 235 nm’de gözlenen absorpsiyon piki s-triazin yapısına ait absorpsiyon piki, 270 nm de görülen pik ise aromatik yapıya ait absorpsiyon piki olarak yorumlanırken, 505 nm’de görülen pik ise azo grubuna (-N=N-) ait absorpsiyon olarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.13. D1b bileşiğine ait UV Spektrum Örneği

Sentezi gerçekleştirilen D1b bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Spektrumda 3427 cm^{-1} ’de yayvan bir pik görülmektedir. Bu pik sentezlenen boyarmaddenin yapısında bulunan sekonder amin (-NH) ile hidroksil grubunun (-OH) kombinasyonuna ait gerilme titreşimleri olarak yorumlanmıştır. Azo

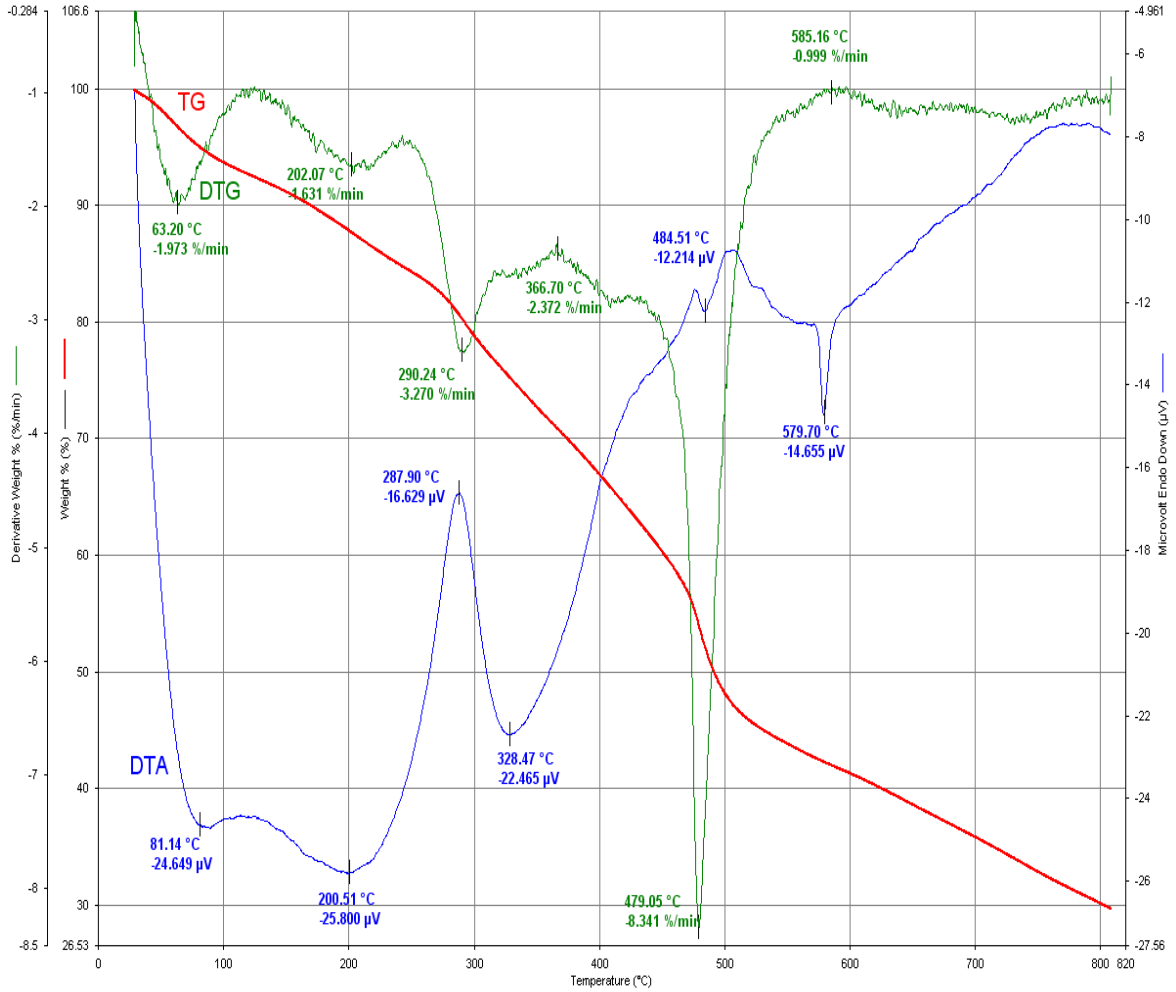
bandına (-N=N-) ait pik 1487 cm^{-1} de gözlenmektedir. S=O bağına ait pikler $1041-1101\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. C=N ait titreşimler 1570 cm^{-1} görülürken, 757 cm^{-1} de görülen pikler ise C-Cl titreşimlerinin oluşturduğu bantlardır. Alkil gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bantları $2855-2926\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Alkil zincirinin uzaması ile D1a boyarmaddesine göre bu pik aralığında daha yoğun bir absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14. D1b Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Sentezlenen D1b boyarmaddesinin DTA, TGA ve DTG sonuçları şekil 4.15’de verilmiştir. Termal analizlerin ısıtma işlemi 0 ile $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık artış hızında gerçekleştirilmiştir. $0-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında % 6.4 ’lük kütle kaybına karşılık gelen tek basamakta gerçekleşen ekzotermik bir parçalanma piki yapıda bulunan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta $63.20\text{ }^{\circ}\text{C}$ olup bu sıcaklıktaki parçalanma $-1.973\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak gerçekleşmiştir. $200-328\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de gerçekleşen endotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmanın maksimum

olduğu nokta 290.24 °C' dir. Bu sıcaklıktaki parçalanma hızı -3.270 %/ dk ve kütle kaybı % 12.6 olarak gerçekleşmiştir. 450-510 °C' arasında %13,6' lik kütle kaybına karşılık gelen ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 479.05 °C' dir ve bu sıcaklıkta gerçekleşen parçalanma hızı -8.341 %/dk' dır.

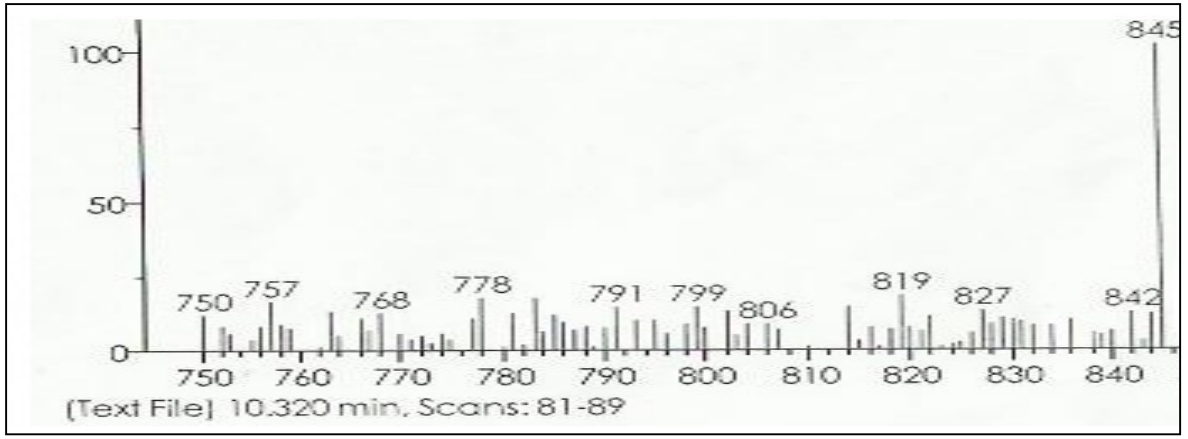


Şekil 4.15. D1b boyarmaddesinin termal analizleri

4.1.4. D1c Boyarmaddesi

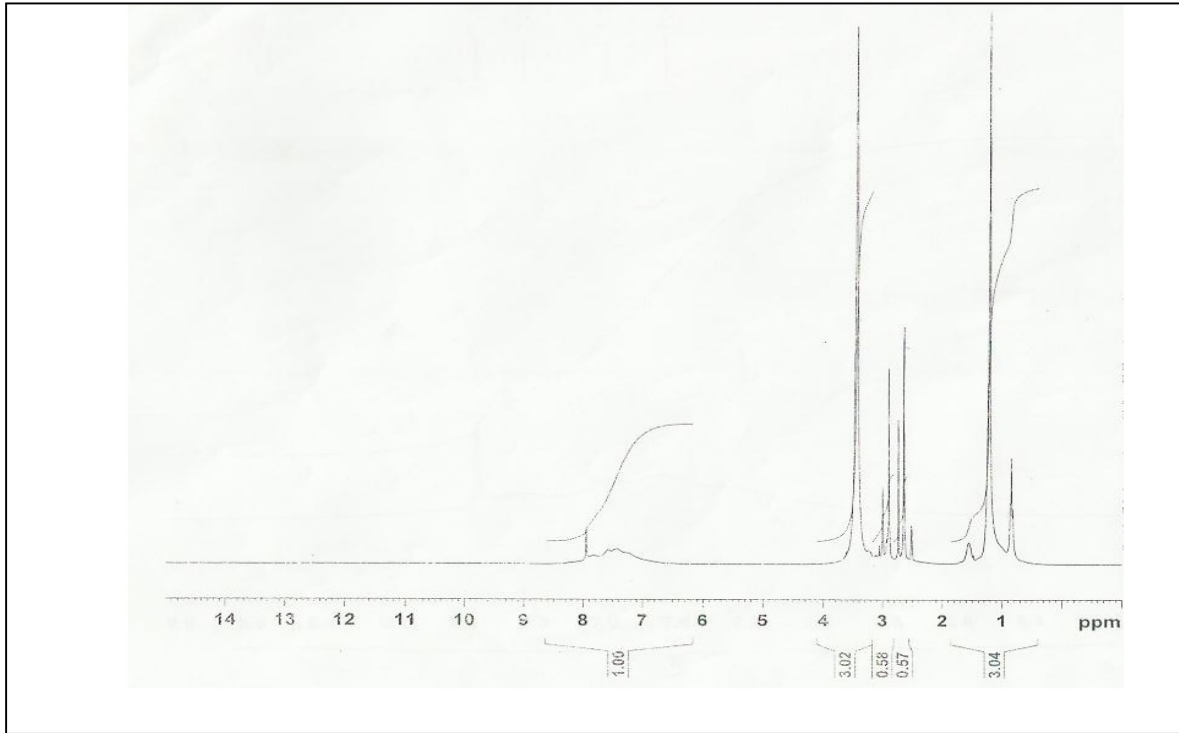
D1 boyarmaddesinin N,N dimetildodesilamin ile nükleofilik süstitasyon reaksiyonu sonucu D1c boyarmaddesi sentezlenmiştir. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 3.5' de verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen boyarmadde kırmızı renkte olup %70 verimle elde edilmiştir. Boyarmaddenin yapısının aydınlatılmasında elementel analizi yapıp, kütle, ¹H-NMR, Uv-vis. ve FT-IR spektrumları alınmıştır.

Sentezlenen boyarmaddenin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.16) 845 m/z değerindeki moleküler iyon piki bileşiğin molekül ağırlığını vermektedir.



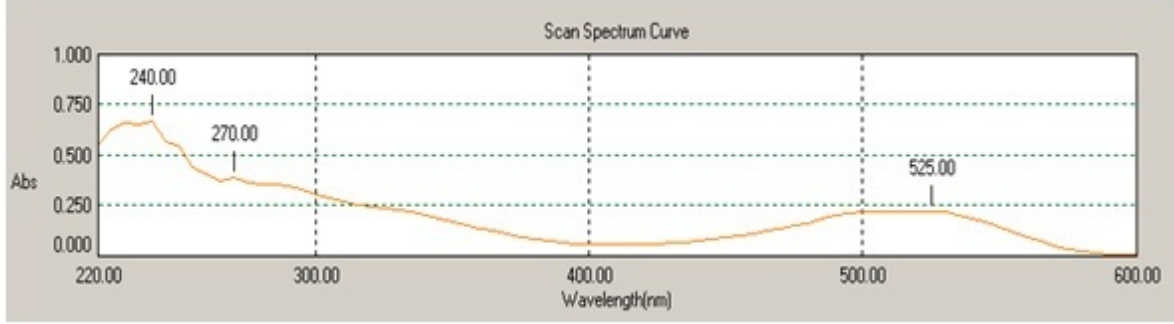
Şekil 4.16. D1c maddesine ait kütle spektrum örneği

D1c bileşiğinin DMSO içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.17), aromatik halkaya ait bütün proton pikleri $\delta = 7.42$ ppm ve $\delta = 7.95$ ppm arasında oluşmuştur. $\delta = 3.44$ ppm’ de görülen geniş ve singlet pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$ grubuna ait 6 protona, $\delta = 3.122\text{-}3.00$ ppm’ de ki triplet pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ grubuna ait 2 protona, $\delta = 1.555\text{-}1.485$ ppm’ de görülen geniş ve yayvan pik $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubundaki iki protona ve 1.211 ppm’ de görülen singlet pik $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-$ grubundaki 18 protona ait olduğu düşünülmektedir. $\delta = 0.845\text{-}0.822$ arasında görülen dublet pik ise $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ grubundaki 3 protona aittir.



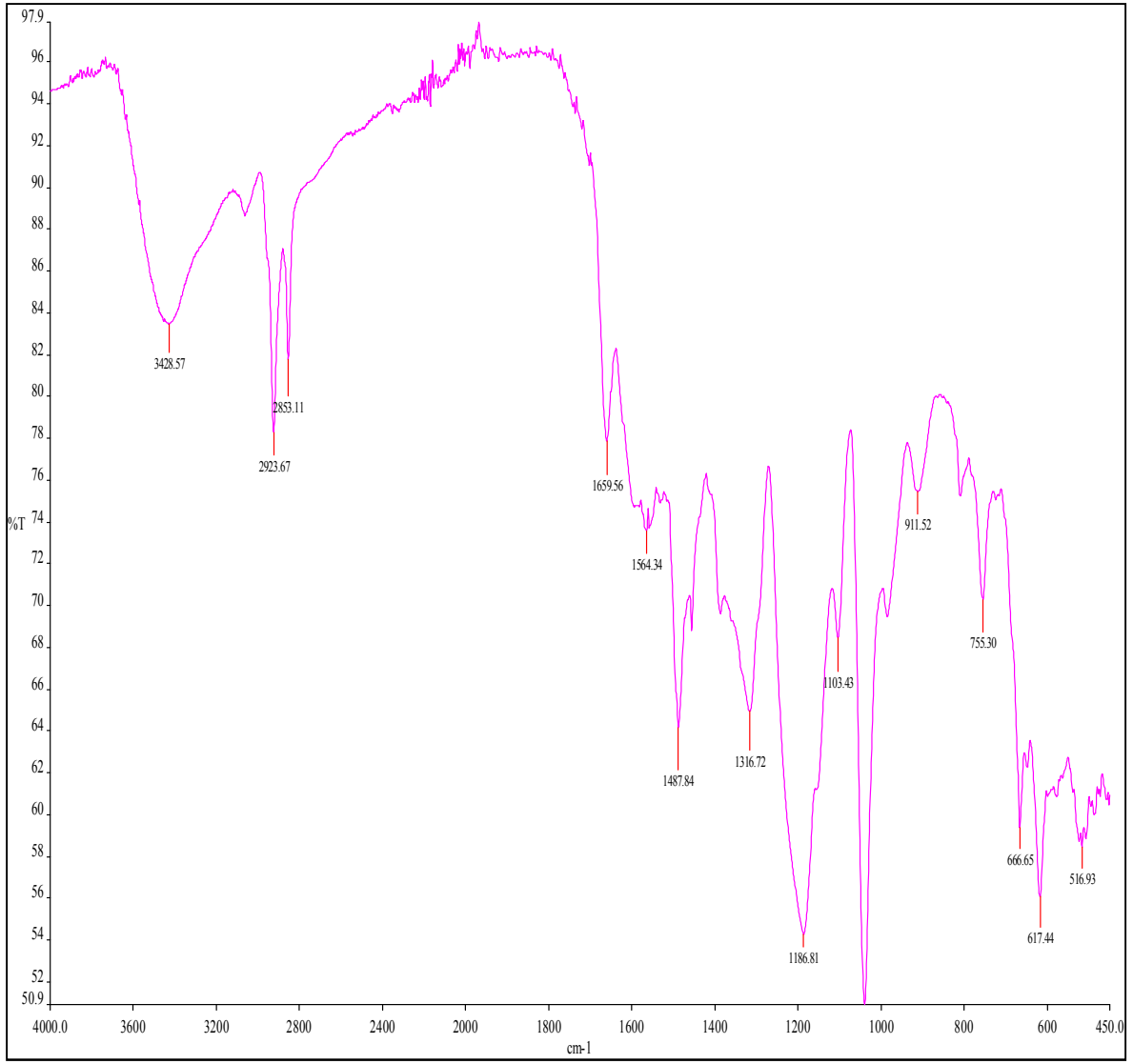
Şekil 4.17. D1c bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

Elde edilmek istenen bileşiğin UV spektrumu Şekil 4.18’ de verilmiştir ve çözücü olarak su kullanılmıştır. Uv Visible absorpsiyon spektrumunda üç maksimum absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. 240 nm’ de gözlemlenen absorpsiyon piki s-triazin halkasındaki aromatik yapıya ait olduğu düşünülürken, 270 nm’ deki absorpsiyon piki ise aromatik yapıya ait absorpsiyon piki olarak yorumlanmıştır. 525 nm’de görülen pikler ise azo grubuna (-N=N-) ait absorpsiyonlar olarak yorumlanmıştır.



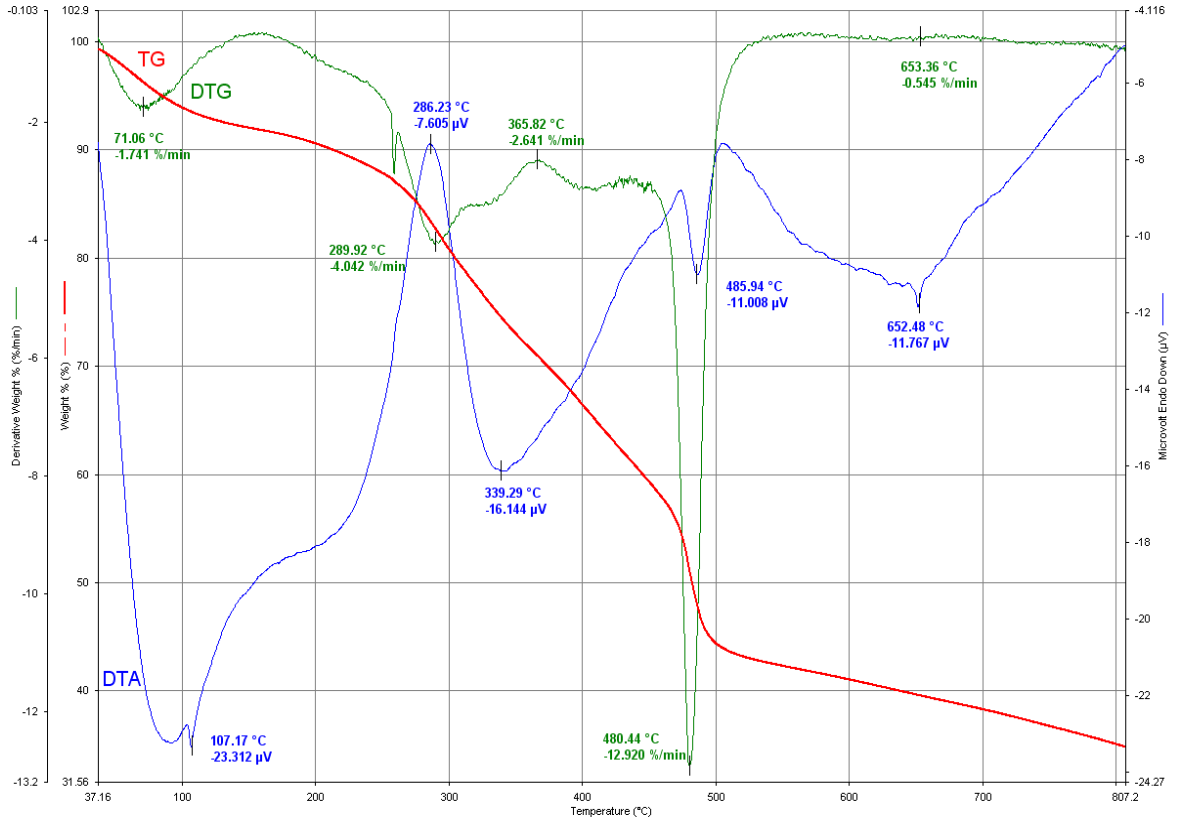
Şekil 4.18. D1c bileşiğine ait UV spektrum Örneği

Sentezlenen bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.19’ da görülmektedir. Spektrumda 3428 cm^{-1} ’ de görülen yayvan pik sekonder amin (-NH) ile hidroksil grubunun (-OH) kombinasyonuna ait gerilme titreşimleri olarak yorumlanmıştır. Azo bandına (-N=N-) ait pik 1487 cm^{-1} de gözlenmektedir. S=O bağına ait pikler $1041\text{-}1101\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. S-triazin yapısında bulunan C=N’ e ait titreşimler 1570 cm^{-1} gözlemlenmiştir. 757 cm^{-1} de görülen pikler ise C-Cl titreşimlerinin oluşturduğu bantlardır. Alkil gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bantları $2853\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Alkil zincirinin uzaması ile D1b ve D1a bileşiğine göre daha yoğun bir absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19. Sentezlenen D1c Bileşiğine ait FT-IR Spektrum Örneği

Sentezlenen D1c boyarmaddesinin DTA, TGA ve DTG sonuçları şekil 4.20’de verilmiştir. Termal analizlerin ısıtma işlemi 0 ile 800 °C aralığında 20 °C/dk sıcaklık artış hızında gerçekleştirilmiştir. 0-100 °C arasında % 5.8 ’lik kütle kaybına karşılık gelen ekzotermik bir parçalanma piki yapıda bulunan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 71.06 °C olup bu sıcaklıktaki parçalanma -1.741 %/dk olarak gerçekleşmiştir. 200-339 °C’ de gerçekleşen endotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 286.23 °C’ dir. Bu sıcaklıktaki parçalanma hızı -4.042 %/ dk ve kütle kaybı % 16.1 olarak gerçekleşmiştir. 450-503 °C’ arasında %15.2’ lik kütle kaybına karşılık gelen ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu nokta 480.44 °C’ dir ve bu sıcaklıkta gerçekleşen parçalanma hızı -12.920 %/dk’dır.



Şekil 4.20. D1c boyarmaddesinin termal analizleri

4.2. Boyarmaddelerin Boyama Etkinliklerinin İncelenmesi

Boyarmaddelerin boyama etkinliklerinin belirlenmesinde boyama öncesi ve sonrası boya çözeltisinin maksimum dalga boyundaki absorbans değerleri ile yıkama öncesi ve sonrası kumaşların maksimum dalga boyundaki K/S değerleri kullanılmıştır.

4.2.1. Pamuklu Kumaşlarda Boyama Etkinliklerinin İncelenmesi

Çizelge 4.1' de D1 boyarmaddesi ile boyanmış pamuklu kumaşların % çekim ve % toplam fiksaj değerlerini verilmiştir. D1 boyarmaddesi ile yapılan boyamalar sonucu her üç renk şiddeti için boya çözeltisine tuz eklenmesi ile daha yüksek çekim ve fiksaj yüzdeleri elde edilmiştir. Buda beklenen bir sonuçtur. En yüksek toplam fiksaj değeri % 15,5 ile % 0,5 renk şiddetinde tuzlu boyama sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. D1 boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0,5	0 g/L tuz	20,2	10,6
	40g/L tuz	30,1	15,5
% 1	0 g/L tuz	13	5,9
	40g/L tuz	25,4	10,8
% 2	0 g/L tuz	13	4,3
	40g/L tuz	24,2	9,1

Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te sırası ile D1a, D1b ve D1c boyarmaddeleri ile boyanmış pamuklu kumaşların % çekim ve % toplam fiksaj değerlerini verilmiştir. Yapılan boyamalar sonucu her renk tonu için boya çözeltisine tuz eklenmesi ile daha yüksek çekim ve fiksaj değerleri elde edilmiştir. En yüksek toplam fiksaj yüzdesi D1a için % 11,3, D1b için % 11,8 ve D1c için % 14 ile % 0,5 renk şiddetinde tuzlu boyama sonucu elde edilmiştir. Boyarmadde yapısına eklenen katyonik grubun (N^+) boyama etkinliği alkil grubunun uzunluğu ile alakalı olduğu ve alkil zincir uzunluğu arttıkça toplam fiksaj yüzdesinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.2. D1a boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	0 g/L tuz	11	6,3
	40g/L tuz	22,1	11,3
% 1	0 g/L tuz	10.9	5,1
	40g/L tuz	21	9,2
% 2	0 g/L tuz	11,2	4,9
	40g/L tuz	18,8	7,4

Çizelge 4.3. D1b boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	0 g/L tuz	17,8	7
	40g/L tuz	25,3	11,8
% 1	0 g/L tuz	17,3	6.2
	40g/L tuz	25,4	9,5
% 2	0 g/L tuz	15	5.2
	40g/L tuz	26	7,1

Çizelge 4.4. D1c boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	0 g/L tuz	24,2	10,2
	40g/L tuz	30,5	14
% 1	0 g/L tuz	18,6	8,6
	40g/L tuz	24,8	11,1
% 2	0 g/L tuz	16,1	6,7
	40g/L tuz	21,2	7,5

4.2.2. Naylon Kumaşlarda Boyama Etkinliklerinin İncelenmesi

Çizelge 4.5’ de D1 boyarmaddesi ile boyanmış naylon kumaşların % çekim ve % toplam fiksaj değerlerini verilmiştir. D1 boyarmaddesi ile yapılan boyamalar sonucu en yüksek çekim yüzdesi % 63,7 ile % 0.5 renk şiddetinde asidik ortamda boyamalar için gerçekleşmiştir. % 1’ lik boyamalar farklı pH ortamlarında denenmiştir. En iyi çekim ve toplam fiksaj değerleri asidik ortam şartlarında sağlanmıştır.

Çizelge 4.5. D1 boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	Asidik	63,7	45,3
% 1	Asidik	54	38,3
	Nötr	11,6	10,2
	Bazik	4	2,9
% 2	Asidik	47,3	29,7

Çizelge 4.6, D1 boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri göstermektedir. Sıcaklık ve boyama süresi arttıkça çekim ve toplam fiksaj değerlerinin arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. En yüksek çekim yüzdesi boyama sonunda % 54 olarak elde edilirken bu sıcaklıktaki toplam fiksaj yüzdesi % 38,3 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.6. D1 boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde pH 4' te boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri

Sıcaklık- Süre	40 °C	60 °C	95 °C	95°C–20 dk	95°C-40 dk	95°C- 60 dk	30 °C
%E	2,6	12,7	35	43,1	46,7	52,2	54
%T	1,6	8,3	23,5	28,8	31,7	35,2	38,3

Çizelge 4.7' de D1a boyarmaddesi ile boyanmış naylon kumaşların % çekim ve % toplam fiksaj değerlerini verilmiştir. D1a boyarmaddesi ile yapılan boyamalar sonucu en yüksek çekim değeri % 66,9 ile % 0,5 renk şiddetinde asidik ortamda boyamalar için gerçekleşmiştir. % 1' lik boyamalar farklı pH ortamlarında denenmiştir. En iyi çekim ve toplam fiksaj değerleri asidik ortam şartlarında sağlanmıştır.

Çizelge 4.7. D1a boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	Asidik	66,9	50,4
% 1	Asidik	54,5	40,5
	Nötr	13,8	11,6
	Bazik	4,5	3,2
% 2	Asidik	51,7	33,5

Çizelge 4.8, D1a boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri göstermektedir. Sıcaklık ve boyama süresi arttıkça çekim ve toplam fiksaj değerlerinin arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır En yüksek çekim yüzdesi boyama sonunda % 54,5 olarak elde edilirken bu sıcaklıktaki toplam fiksaj yüzdesi % 40,5 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.8. D1a boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde asidik ortamda boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri

Sıcaklık-Süre	40 °C	60 °C	95 °C	95°C–20 dk	95°C- 40 dk	95°C- 60 dk	30 °C
%E	4,1	8	27,5	40,3	46	53,3	54,5
%T	2,2	4,7	21,3	30,8	36,4	39,7	40,5

Çizelge 4.9’ da D1b boyarmaddesi ile boyanmış naylon kumaşların % çekim ve % toplam fiksaj değerlerini verilmiştir. D1a boyarmaddesi ile yapılan boyamalar sonucu en yüksek çekim yüzdesi % 68,6 ile % 0.5 renk şiddetinde asidik ortamda boyamalar için gerçekleşmiştir. % 1’ lik boyamalar farklı pH ortamlarında denenmiştir. En iyi çekim ve toplam fiksaj yüzdeleri asidik ortam şartlarında sağlanmıştır.

Çizelge 4.9. D1b boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	Asidik	68,6	52,7
% 1	Asidik	60,4	44,4
	Nötr	18,3	14,5
	Bazik	5,1	3,5
% 2	Asidik	60,1	40,2

Çizelge 4.10, D1b boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri göstermektedir. Sıcaklık ve boyama süresi arttıkça çekim ve toplam fiksaj değerlerinin arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır En yüksek çekim yüzdesi boyama sonunda % 60,4 olarak elde edilirken bu sıcaklıktaki toplam fiksaj yüzdesi % 44,4 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.10. D1b boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde pH 4' te boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri

Sıcaklık- Süre	40 °C	60 °C	95 °C	95°C-20 dk	95°C- 40 dk	95°C- 60 dk	30 °C
%E	6,3	6,9	33,1	40,5	49,3	55	60,4
%T	2,8	3,3	24,1	31,8	38,2	39,8	44,4

Çizelge 4.11' da D1c boyarmaddesi ile boyanmış naylon kumaşların % çekim ve % toplam fiksaj değerlerini verilmiştir. D1a boyarmaddesi ile yapılan boyamalar sonucu en yüksek çekim yüzdesi % 78,9 ile % 0.5 renk şiddetinde asidik ortamda boyamalar için gerçekleşmiştir. % 1' lik boyamalar farklı pH ortamlarında denenmiştir. En iyi çekim ve toplam fiksaj yüzdeleri asidik ortam şartlarında sağlanmıştır.

Çizelge 4.11. D1c boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşların boyama etkinlikleri

Renk Şiddeti		%E	%T
% 0.5	Asidik	78,9	59,6
% 1	Asidik	77,2	55
	Nötr	33,6	24,3
	Bazik	7,9	5,4
% 2	Asidik	74,9	57

Çizelge 4.12, D1c boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri göstermektedir. Sıcaklık ve boyama süresi arttıkça çekim ve toplam fiksaj değerlerinin arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır En yüksek çekim yüzdesi boyama sonunda % 76,8 olarak elde edilirken bu sıcaklıktaki toplam fiksaj yüzdesi % 55,5 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.12. D1c boyarmaddesi ile %1 renk şiddetinde pH 4' te boyanan naylon kumaşların farklı zamanlarda boyanma etkinlikleri

Sıcaklık- Süre	40 °C	60 °C	95 °C	95°C–20 dk	95°C- 40 dk	95°C- 60 dk	30 °C
%E	12,8	15,6	35,1	52,8	67,6	73,8	76,8
%T	5	6,2	21	39,9	53,2	54,7	55,5

4.3. Boyalı Kumaşların Renk Koordinatlarının ve K/S değerlerinin Belirlenmesi

4.3.1 Pamuklu Kumaşlarda Renk Koordinatlarının ve K/S Değerlerinin Tayini

Sentezlenen boyarmaddeler ile üç farklı renk tonunda, tuzlu ve tuzsuz boyanan pamuklu kumaşlara ait renk koordinatları ve K/S değerleri D65 ışık kaynağı altında 10° lik gözlemci açısıyla belirlenmiştir. Her bir kumaşın üç farklı noktasından ölçüm alınıp ortalaması kayıt edilmiştir. Her bir boyarmadde ve renk tonu için tuzsuz ortamda boyanmış pamuklu kumaşları referans kabul edilerek renk fark değerleri hesaplatılmıştır. (EK 2 Çizelge A1).

Çizelge A1’ deki verilere göre her boyarmadde ve renk şiddeti için boya banyosuna tuz eklenmesi ile renk koyulaşmış, sarı ve kırmızıya doğru yönelmiştir. ΔE değerleri D1c boyarmaddesi dışında konsatrasyon arttıkça yükselmiştir.

Çizelge 4.13. D1 boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde tuzsuz ve tuzlu boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	0 g/L tuz	68.89	35.26	-4.46	1.03	75.43	27.50	-2.73	0.54
	40g/L tuz	65.18	39.73	-3.25	1.5	72.07	31.35	-1.93	0.77
% 1	0 g/L tuz	64.12	40.31	-5.07	1.61	72.02	30.55	-2.74	0.74
	40g/L tuz	58.23	47.00	-3.30	2.88	67.26	36.84	-1.67	1.23
% 2	0 g/L tuz	57.32	46.48	-4.44	3	68.88	33.20	-3.20	0.99
	40g/L tuz	52.23	50.94	-2.73	4.87	62.58	40.48	-1.59	1.83

Çizelge 4.14. D1a boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde tuzsuz ve tuzlu boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	0 g/L tuz	77.14	24.91	-1.88	0.44	81.82	19.13	-0.65	0.25
	40g/L tuz	70.73	32.91	-1.59	0.88	77.25	25.37	-0.55	0.45
% 1	0 g/L tuz	72.68	29.94	-2.94	0.73	79.17	22.36	-1.60	0.34
	40g/L tuz	65.58	38.69	-2.60	1.43	74.02	28.96	-1.30	0.63
% 2	0 g/L tuz	66.70	36.60	-2.70	1.24	75.21	26.93	-2.04	0.54
	40g/L tuz	59.52	44.67	-2.07	2.51	69.32	33.87	-0.91	0.99

Çizelge 4.15. D1b boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde tuzsuz ve tuzlu boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	0 g/L tuz	74.82	26.42	0.24	0.56	82.68	17.66	0.49	0.22
	40g/L tuz	70.15	32.33	0.03	0.92	78.10	23.76	0.50	0.41
% 1	0 g/L tuz	69.81	31.59	0.65	0.92	79.50	21.38	0.20	0.33
	40g/L tuz	64.02	37.48	1.02	1.58	74.54	27.42	0.34	0.59
% 2	0 g/L tuz	65.05	37.00	-0.68	1.43	76.96	24.38	-0.47	0.50
	40g/L tuz	56.88	43.11	3.37	2.95	71.54	30.69	-0.04	0.80

Çizelge 4.16. D1c boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde tuzsuz ve tuzlu boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	0 g/L tuz	73.31	30.13	0.23	0.76	80.21	21.50	1.28	0.32
	40g/L tuz	68.50	34.92	1.28	1.11	76.31	26.05	1.36	0.51
% 1	0 g/L tuz	69.49	33.83	0.21	0.99	77.04	25.02	1.18	0.46
	40g/L tuz	64.99	38.98	0.46	1.54	73.16	29.11	1.82	0.69
% 2	0 g/L tuz	64.87	38.93	-0.39	1.54	73.69	28.35	1.23	0.64
	40g/L tuz	60.00	43.83	0.03	2.42	70.99	31.52	1.33	0.86

4.3.2 Naylon Kumaşlarda Renk Koordinatlarının ve K/S Değerlerinin Tayini

Sentezlenen boyarmaddeler ile üç farklı renk tonunda, asidik (pH 4) olarak ve ayrıca %1'lik renk şiddetinde nötr (pH 7) ve bazik (pH 10) ortam şartlarında boyanan naylon kumaşlara ait renk koordinatları ve K/S değerleri D65 gün ışığı altında ve 10° gözlemci açısı ile yıkama öncesi ve sonrası olarak belirlenmiştir. Her bir kumaşın üç farklı noktasından ölçüm alınıp ortalaması kayıt edilmiştir.

Çizelge 4.17. D1 boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde naylon boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	Asidik	61.15	46.06	-2.85	2.28	64.60	41.68	-3.54	1.62
% 1	Asidik	53.75	52.54	-0.52	4.54	56.94	49.17	-2.55	3.24
	Nötr	67.89	37.87	-5.73	1.16	68.97	36.43	-7.45	1.02
	Bazık	83.71	15.75	-0.24	0.19	85.88	14.35	-2.64	0.14
% 2	Asidik	47.95	55.71	2.31	7.70	51.82	51.22	-1.81	4.84

Çizelge 4.18. D1a boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde naylon boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	Asidik	64.12	44.61	-0.27	1.91	66.96	41.32	-0.71	1.44
% 1	Asidik	56.10	50.77	1.60	3.9	58.51	46.43	0.29	2.90
	Nötr	66.57	38.50	-4.12	1.25	68.16	37.16	-4.87	1.05
	Bazık	81.22	17.48	-2.05	0.22	86.02	12.13	-1.59	0.14
% 2	Asidik	48.68	55.95	3.71	7.57	51.07	51.63	1.47	4.9

Çizelge 4.19. D1b boyarmaddesinin farklı renk şiddetinde naylon boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	Asidik	64.39	43.66	0.46	1.86	67.05	40.79	-0.34	1.43
% 1	Asidik	55.35	50.17	2.27	4.21	57.87	47.80	1.25	3.10
	Nötr	65.78	39.94	-2.55	1.30	68.03	35.04	-3.04	1.03
	Bazık	81.57	18.28	-2.38	0.22	86.26	13.75	-1.74	0.15
% 2	Asidik	48.82	54.87	6.16	7.4	50.15	52.08	2.68	4.95

Çizelge 4.20. D1c boyarmaddesinin farklı renk şiddetlerinde naylon boyamaları için renk koordinatları ve K/S değerleri

Renk Şiddeti		Yıkama Öncesi				Yıkama Sonrası			
		L*	a*	b*	K/S	L*	a*	b*	K/S
% 0.5	Asidik	63.62	44.56	1.40	1.92	67.41	41.34	0.37	1.45
% 1	Asidik	54.87	52.45	5.60	4.42	59.26	49.52	2.91	3.15
	Nötr	60.74	46.49	-4.01	2.39	64.03	42.61	-4.67	1.73
	Bazik	80.31	21.56	-4.28	0.28	84.02	18.54	-4.16	0.19
% 2	Asidik	48.05	55.61	8.82	7.41	49.55	55.43	6.22	5.64

4.4. Boyarmaddelerin Haslık Özelliklerinin İncelenmesi

Bu kısımda, sentezi gerçekleştirilen boyarmaddelerin haslık analiz sonuçları verilmektedir. Yıkama, ter (asit ve baz) haslığı sonuçları; yün, akrilik, poliester, naylon, pamuk ve asetat kumaşlarını yapısında bulunduran refakat bezi yardımıyla belirlenmiştir. Sürtünme haslığı ise kuru ve yaş olmak üzere pamuklu kumaş üzerinde incelenmiştir.

4.4.1. Pamuklu Kumaşların Haslık Sonuçlarının İncelenmesi

D1, D1a, D1b ve D1c boyarmaddeleri ile %1 Renk şiddetinde 40 g/L tuz içeren boya banyosunda boyanmış pamuklu kumaşların haslık sonuçları aşağıda çizelgeler halinde verilmiştir (Çizelge 4.21-Çizelge 4.26).

Çizelge 4.21’de verilen yıkama haslık sonuçları incelendiğinde sonuçların yüksek olduğu görülmüştür. Kuaterner amonyum grubu içermeyen D1 boyarmaddesinin haslık testi sonucu pamuğu bir miktar daha fazla lekelediği görülmüştür.

Çizelge 4.21. Boyalı pamuklu kumaşlara ait yıkama haslığı sonuçları

Boyarmaddeler	Lekeleme					
	Sek. Asetat	Pamuk	Naylon 6.6	Poliester	Akrilik	Yün
D1	5	4/5	5	5	5	5
D1a	5	5	5	5	5	5
D1b	5	5	5	5	5	5
D1c	5	5	5	5	5	5

Pamuklu kumaşların Çizelge 4.22 'de verilen asidik ter haslığı ve Çizelge 4.23'de verilen bazik ter haslığı sonuçlarında D1 boyarmaddesinin diğer boyarmaddelere göre bir miktar daha düşük çıktığı gözlenmiştir. Boyarmadde yapısına eklenen katyonik grupların varlığı boyarmaddenin ter haslık sonuçlarını bir miktar arttırdığı söylenenebilir.

Çizelge 4.22. Boyalı pamuklu kumaşlara ait asidik ter haslığı sonuçları

Boyarmaddeler	Lekeleme					
	Sek. Asetat	Pamuk	Naylon 6.6	Poliester	Akrilik	Yün
D1	5	3/4	4	4/5	5	5
D1a	5	4	4/5	4/5	5	5
D1b	5	4	4/5	4/5	5	5
D1c	5	4	5	4/5	5	5

Çizelge 4.23. Boyalı pamuklu kumaşlara ait bazik ter haslığı sonuçları

Boyarmaddeler	Lekeleme					
	Sek. Asetat	Pamuk	Naylon 6.6	Poliester	Akrilik	Yün
D1	5	3/4	4/5	4/5	5	5
D1a	5	4	5	5	5	5
D1b	5	4	4/5	4/5	5	5
D1c	5	4	5	4/5	5	5

Boyalı kumaşların sürtünme haslığı sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.24) yaş haslık beklenildiği gibi kuru sürtünme haslığına göre yüksek çıkmıştır. Dört boyarmaddenin yaş sürtünme haslıkları 4 iken, kuru sürtünme haslık değerleri 5 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.24. Boyalı pamuklu kumaşlara ait sürtünme haslığı sonuçları

Boyarmadde	Yaş	Kuru
D1	4	5
D1a	4	5
D1b	4	5
D1c	4	5

Çizelge 4.25’ de verilen pamuklu kumaşların ışık haslığı sonuçlarına göre kuaterner amonyum gruplarının varlığı haslık sonuçlarını olumsuz yönde etkileyerek daha düşük çıkmıştır. Alkil zincirinin artması ile haslık değerleri bir miktar daha düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.25. Boyalı pamuklu kumaşlara ait ışık haslığı sonuçları

Boyarmadde	Işık Haslığı
D1	3-4
D1a	2-3
D1b	2-3
D1c	2

4.4.2. Nylon Kumaşların Haslık Sonuçlarının İncelenmesi

D1, D1a, D1b ve D1c boyarmaddeleri ile %1 renk şiddetinde asidik boya banyosunda boyanmış nylon kumaşların haslık sonuçları aşağıda çizelgeler halinde verilmiştir (Çizelge 4.26-4.30).

Çizelge 4.26’ da verilen nylon kumaşların yıkama haslığı sonuçları beklenen en iyi değerlerde çıkmıştır. Katyonik grupların yapıya eklenmesi haslık üzerinde olumsuz etkiye sahip olmamakla birlikte yapıda bulunan alkil zinciri uzunluğu sonuçları etkilememiştir.

Çizelge 4.26. Boyalı nylon kumaşlara ait yıkama haslığı sonuçları

Boyarmaddeler	Lekeleme					
	Sek. Asetat	Pamuk	Naylon 6.6	Poliester	Akrilik	Yün
D1	5	5	5	5	5	5
D1a	5	4/5	5	5	5	5
D1b	5	5	5	5	5	5
D1c	5	5	5	5	5	5

Sentezlenen boyarmaddelerle boyanan naylon kumaşların asidik ve bazik ter haslığı sonuçları sırası ile Çizelge 4.27’de ve Çizelge 4.28’de verilmiştir. Genel olarak boyarmaddelerin haslık sonuçlarının yüksek olduğu söylenebilir. Kuaterner amonyum grubu bulunduran D1a, D1b ve D1c boyarmaddesinin özellikle pamuğu lekelenendirme değerleri bir miktar daha yüksek bulunmuştur. Katyonik yapıda bulunan alkil zincirlerinin uzunluğunun artması ile asidik ter haslığı sonuçları bir miktar yükselirken, bazik ter haslığı sonuçlarına göre en yüksek değer D1b boyarmaddesine aittir.

Çizelge 4.27. Boyalı naylon kumaşlara ait asidik ter haslığı sonuçları

Boyarmaddeler	Lekeleme					
	Sek. Asetat	Pamuk	Naylon 6.6	Poliester	Akrilik	Yün
D1	5	4/5	5	5	5	5
D1a	5	4/5	5	5	5	5
D1b	5	5	5	5	5	5
D1c	5	5	5	5	5	5

Çizelge 4.28 . Boyalı naylon kumaşlara ait bazik ter haslığı sonuçları

Boyarmaddeler	Lekeleme					
	Sek. Asetat	Pamuk	Naylon 6.6	Poliester	Akrilik	Yün
D1	5	4	5	5	5	5
D1a	5	4/5	5	5	5	5
D1b	5	5	5	5	5	5
D1c	5	4/5	5	5	5	5

Çizelge 4.29’da verilen naylon kumaşların sürtünme haslık sonuçları en yüksek değerlerde bulunmuştur. Kuaterner amonyum gruplarının varlığı haslık sonuçlarını etkilememiştir.

Çizelge 4.29. Boyalı naylon kumaşlara ait sürtünme haslığı sonuçları

Boyarmadde	Yaş	Kuru
D1	5	5
D1a	5	5
D1b	5	5
D1c	5	5

Naylon kumaşların ışık haslık değerleri Çizelge 4.30'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek değer D1 boyarmaddesine aittir. Katyonik grupların varlığını ışık haslığını olumsuz etkilemiştir. Ayrıca boyarmadde yapısındaki alkil uzunluğu arttıkça ışık haslığının daha düşük çıktığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.30. Boyalı naylon kumaşlara ait ışık haslığı sonuçları

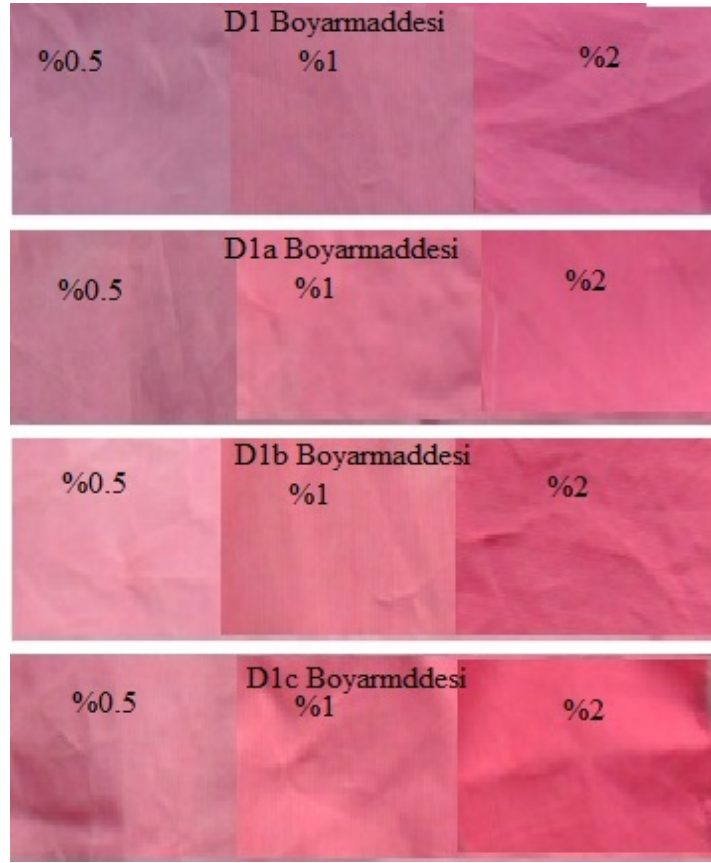
Boyarmadde	Işık Haslığı
D1	4
D1a	3
D1b	2-3
D1c	2-3

4.5. Boyama Sonuçları

Çalışmada sentezlenen boyarmaddelerin tekstil elyafları ile boyama çalışmaları yapılmıştır. D1, D1a, D1b ve D1c boyarmaddelerinin pamuk ve naylon kumaşlar üzerinde boyama özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerle kumaşları boyama yöntemleri metod kısmında verilmiştir. Boyama sonucu elde edilen boyanmış kumaşlar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmış pamuklu kumaş örnekleri



Şekil 4.22. Sentezlenen boyarmaddeler ile asidik şartlarda boyanmış naylon kumaş örnekleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında yapısında azo kromofor grubu bulunan 4 adet boyarmadde sentezlenmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerin yapıları Uv- vis., F-TIR ¹H-NMR, elementel analiz, kütle spektrumu ve DTA/TGA/DTG analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları ve literatür bilgileride dikkate alınarak boyarmaddeler için yapı formülleri önerilmiştir.

Sentezlenen boyarmaddelerin erime noktalarının 300 °C üzerindedir ve farklı uzunlukta alkil grubu içeren bileşiklerin çözünürlükleri arasında fark gözlenmemiştir. Boyarmaddelerin renklerine bakıldığında hepsinde kırmızı rengin hakim olduğu görülmektedir.

Bileşiklerin IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil A1) belirgin farklılık oluştuğu görülmektedir. En belirgin farklılık alifatik CH grubuna ait piklerdedir. Boyarmadde yapısına farklı uzunlukta alkil grubu içeren katyonik yapı eklenmesi ile birlikte CH pikleri daha yoğun bir görünüm almaktadır. Alkil zincir uzunluğu arttıkça pik yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir.

Boyarmaddelerin maksimum dalga boyu (λ_{max}) alkil zincir uzunluğundan kayda değer şekilde etkilenmemiştir (Şekil A2). Su içerisinde bu boyarmaddeler için üç tip hidrojen bağı oluşabilir: Moleküller arası hidrojen bağı, molekül içi hidrojen bağı ve su molekülleri ile oluşan hidrojen bağı. Moleküller arası hidrojen bağının batokromik etkiye neden olduğu iki sebeple bildirilmiştir: (a) amid gruplarının elektron verme yeteneğini ve karbonil gruplarının elektron alma yeteneğini arttırması (b) grupları düzlemsel konformasyon içerisinde tutması. Ancak diğer tip hidrojen bağları bu etkiyi sağlamazlar(Gordon PF, Gregory P., 1983). Kuaterner amonyum tuzlarındaki alkil zincir uzunluğunun artması ile sistem içerisindeki bu üç tip hidrojen bağının miktarı oransal değişikliğe uğramadığından batokromik etkiside gözlenmemiştir.

Boyarmaddelerin ¹H NMR sonuçlarına bakıldığında aromatik halkalara ait proton pikleri 6,9-8,1 ppm aralığında oluşmuştur. D1 boyarmaddesinden farklı olarak kuaterner amonyum tuzlarına sahip D1a, D1b ve D1c boyarmaddelerinde 3,44- 0,84 ppm arasında yapıyı doğrulayan pikler görülmektedir.

Boyarmaddelerin pamuk ve naylon kumaş üzerinde boyama özellikleri incelenmiş ve bulunan sonuçlar yeni sentezlenen D1a, D1b ve D1c boyarmaddelerinin tekstilde kullanılabilir olduğu göstermiştir. Özellikle boyarmaddelerin naylonu renklendirmede daha iyi çekim ve fiksaj sonuçları verdiği görülmüştür. Katyonik yapıdaki alkil zincir uzunluğu ile boyanma etkinliği arasında doğru orantı vardır. Kuaterner amonyum tuzlarının boyarmaddeye eklenmesi ile bazik ve nötr ortam şartlarında daha yüksek çekim ve fiksaj yüzdeleri alınmıştır. Buda bazik

ortamda naylonun yapısındaki karboksilik asit gruplarının deprotonlanarak lifi anyonik yapması ile açıklanabilir.

Literatür çalışmalarında, antrokinon esaslı triazin reaktif grup içeren boyarmaddelere katyonik yapı eklenerek boyarmaddeler sentezlenmiştir ve pamuğun tuzsuz boyanması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tip boyarmaddelerin sudaki çözünürlüğü anyonik gruplarla değil, katyonik yapılar ile sağlanmıştır. Böylece boya banyosunda katyonik boyarmadde ile anyonik selüloz arasında tuz eklemeyen elektrostatik çekim sağlanarak yüksek çekim ve fiksaj değerleri elde edilmiştir. Sentezlenen boyarmaddeler (D1a, D1b ve D1c) katyonik grup dışında anyonik gruplar da içerdiğinden tuz eklenerek yapılan boyamalarda tuzsuz boyamalara göre daha yüksek çekim ve fiksaj yüzdesi ile sonuçlanmıştır. Boyamalarda renk şiddeti arttıkça toplam fiksaj yüzdesinin düştüğü gözlenmiştir.

Sentezlenen boyarmaddeler ile boyanmış pamuk ve naylon kumaşların haslık sonuçlarına bakıldığında naylon kumaşların haslıkları daha yüksek çıkmıştır. Kuaterner amonyum tuzlarının yapıya eklenmesi ile boyalı kumaşların yıkama, sürtünme ve ter haslık değerleri yükselirken ışık haslığında düşüş meydana gelmiştir.

Sonuç olarak reaktif boyarmaddelerin yapısında anyonik grupların yerine suda çözünürlük sağlayıcı katyonik gruplar tercih edildiğinde pamuğun tuzsuz boyanmasında yüksek çekim değerleri elde edilebilir ve naylonun renklendirilmesi bazik ortam şartlarında yüksek boyama etkinliği ile gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

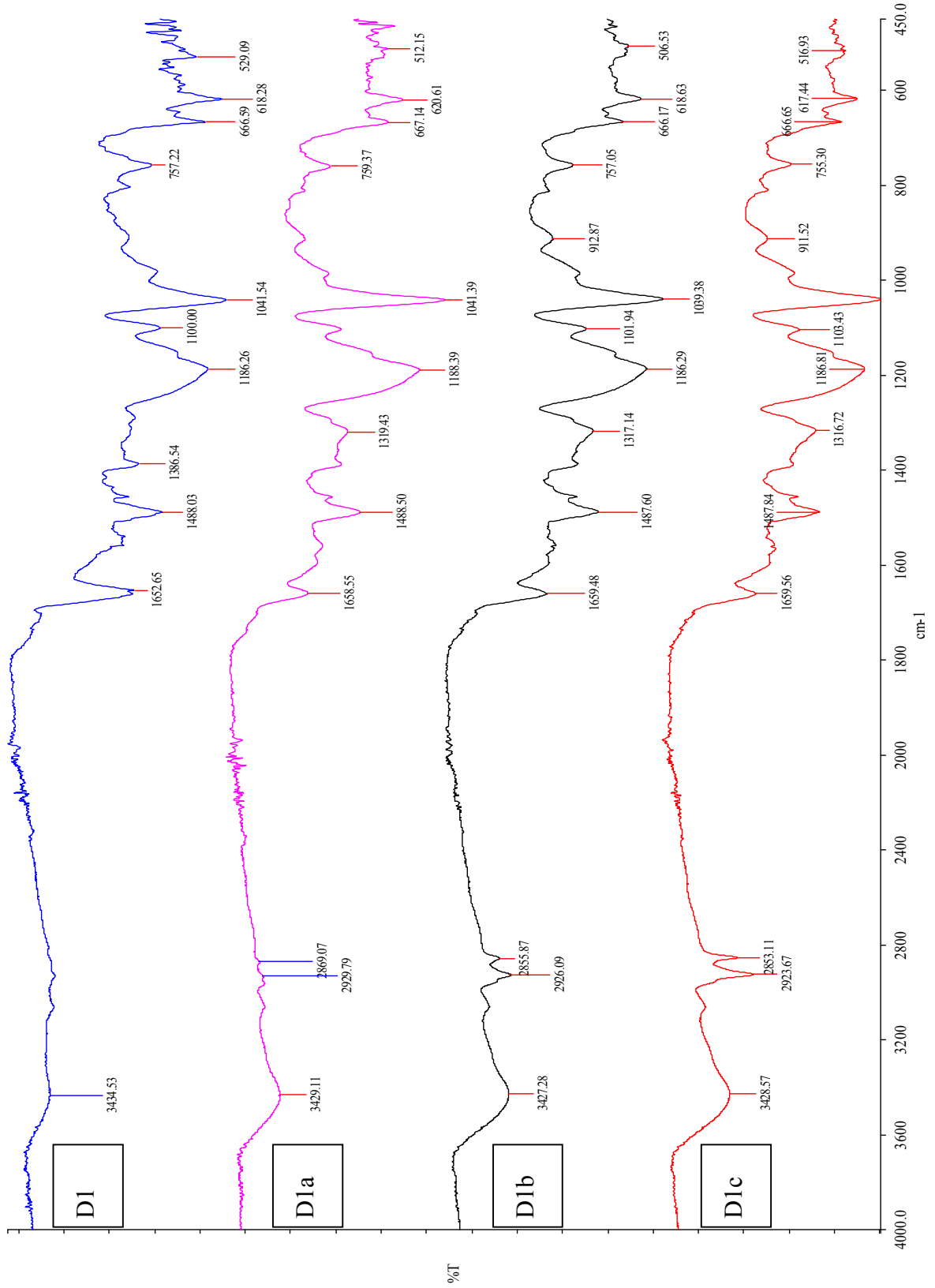
- Abraham EN., 1977. Dyes and their Intermediates. New York: Chemical Publishing. pp. 1–12.
- Bulearcă M., Bulearcă A., Sebe I., 2006. Synthesis of reactive dyes based on Epychlorohydrine. U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 68, No. 3
- Broadbent, Arthur D., 2001 Basic Principles of Textile Coloration. Society of Dyers and Colourists, PP-225.
- Broughton RM Jr, Worley SD, Cho U, Lin J, Sun G, 2001. International nonwovens Technical Conference;, 737-747.
- Burkinshaw S.M., 1995. Chemical principles of synthetic fiber dyeing. London: Chapman and Hall,
- Burkinshaw S.M, Son Y-A. and Chevli S.N., 2000. The fastness to repeated washing of reactive dyes and pre-metallised acid dyes on nylon6,6. Dyes and pigments. Volume 45: 43-49.
- Cross, C.F., and Bevan, E. J.,1985-1990. Researches on cellulose, pp. 34-9
- Dasgupta S., Hammond W.B. and Goddard III W.A., 1996. Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory. J. Am. Chem. Soc. 118,12291-12301
- Evans, G., Shore, J, & Stead, C. 1984, Dyeing Behavior of cotton after pretreatment with reactive quaternary compounds. Journal of Society Dyers and Colorist, 100, October, 304.
- Galanty P. G., and Bujtas G. A., 1992. “Modern Plastics Encyclopedia” pp 23-30 McGraw Hill
- Gao, Y., Cranston, R., 2008. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. Textile Research Journal, 78: 60-72
- Gordon PF, Gregory P., 1983. Organic chemistry in colour. New York/Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag;.
- Grisley D.W., Gluesenkamp E.W. & Heininger S.A, 1958. Reactions of nucleophilic reagents with cyanuric fluoride and cyanuric chloride, J. Org. Chem. 23: 1802-1804

- IARC, 2010. Some Aromatic Amines, Organic Dyes and Related Exposures, 99:55-65
- Lewis, M. & Lei, S. 1989, Textile Chemistry and Colorist, vol. 10- 23, p. 24.
- Liu, S., Sun, G., 2006. Durable and regenerable biocidal polymers: Acyclic N-halamine cotton cellulose. *Ind Eng Chem Res*, 45, 6477.
- Liu, S., Ma, J., and Zhao, D., 2007, Synthesis and Characterization of Cationic Monoazo Dyes Incorporating Quaternary Ammonium Salts, *Dyes and Pigments*, **75**: 255–262
- Liu, J., Sun, G., 2008. The Synthesis of Novel Cationic Anthraquinone Dyes with High Potent Antimicrobial Activity, *Dyes and Pigments* 77: 380-386
- Liu, J., and Sun, G., 2009. The Biocidal Properties of Anthraquininoid Dyes, *Dyes and Pigments*, 81: 231-234
- Ma, M., Sun, Y., and Sun, G., 2003. Antimicrobial Cationic Dyes. Part 1: Synthesis and Characterization, *Dyes and Pigment*, 58: 27–35
- Ma, M., and Sun, G., 2005. Antimicrobial Cationic Dyes. Part 3: Simultaneous Dyeing and Antimicrobial Finishing of Acrylic Fabrics, *Dyes and Pigment*., 66: 33–41
- Ma, M.; Sun, Y., Sun, G, 2005. Antimicrobial cationic dyes, Part 1: Synthesis and Characterization. *Dyes Pigments* 58, 27.
- McDonald, R., 1997. Colour Physics for Industry , ISBN 0-901956-70-8, *SDC Publication*, England, 57-80
- Meplestor P., 1997. *Modern Plastics*, 74: 66
- Milli Eğitim Bakanlığı, 2011. Bitkisel Lifler, No: 542TGD394, Ankara, 17s
- Nahed S.E. Ahmed, 2005. The use of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes. *Dyes and Pigments* 65: 221-225
- Patel Divyesh R., Patel Keshav C., 2010. Synthesis, Antimicrobial Activity and Colorimetric Studies of Some New Bromo-quinazolinone Derivative as Potential Reactive Dyes, *Fibers and Polymers*, Pages 537-544
- Patrauchan M.A., Oriel P.J., 2003. Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp.K. *J Appl Microbiol* 94:266.

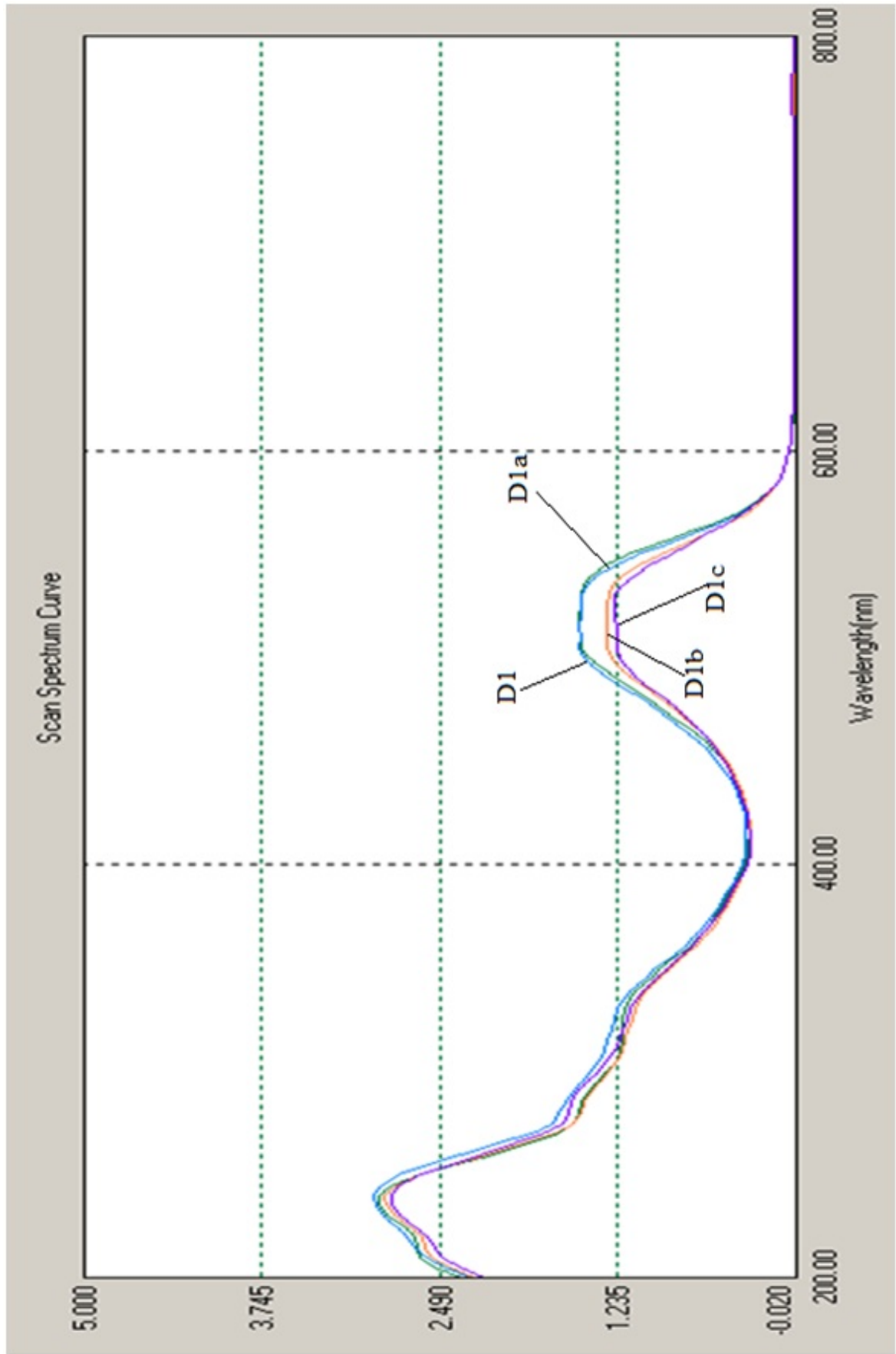
- Russell A.D., Russell N.J., 1995. Activity, action and resistance. Symp Soc Gen Microbiol;53:327.
- Sun, G.; Xu, X., 1999. Durable and regenerable antibacterial finishing of fabrics: Chemical structures. Text Chem Color, 31: 31.
- Srikulkit, K., Santifuengkul, P., 2000. Salt-free dyeing of cotton cellulose with a model cationic reactive dye. JSDC, 116: 498-402
- Soleimani-Gorgani A., Taylor J.A. 2006. Dyeing of nylon with reactive dyes. Part 1. The effect of changes in dye structure on the dyeing of nylon with reactive dyes. Dyes and Pigments, 68: 109-117
- Soleimani-Gorgani A., Taylor J.A. 2006. Dyeing of nylon with reactive dyes. Part 2. The effect of changes in level of dye sulphonation on the dyeing of nylon with reactive dyes. Dyes and Pigments, 68: 119-127
- Soleimani-Gorgani, A., Taylor, J.A., 2008. Dyeing of nylon with reactive dyes. Part 3: Cationic reactive dyes for nylon. Dyes and Pigments, 76: 610-623.
- Simoncic, B., Tomsic, B., 2010. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles –A Review. Textile Research Journal, 80: 1721–1737
- United States Departments of Ag., 2010. World Agricultural Production, 05-10:1
- Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1993. T.K.A.M. Tekstil Ansiklopedisi, Tekstil ve Konfeksiyon Arastırma Merkezi Yayını, İstanbul, cilt 5-6, 2158s.
- Zhao, T., Sun, G., Song, X., 2008. An Antimicrobial Cationic Reactive Dye: Synthesis and Applications on Cellulosic Fibers. Journal of Applied Polymer Science, 108: 1917-1923
- Zhu P, Sun G. J., 2004. Antimicrobial finishing of wool fabrics using quaternary ammonium salts. Appl Polym Sci 93:1037.
- Zhao T, Sun G. J., 2007. Antimicrobial finishing of wool fabrics with quaternary aminopyridinium salts. Appl Polym Sci 103:482.

EKLER

EK-1



Şekil A1. Sentezlenen boyarmaddelerin FTIR spektrumları



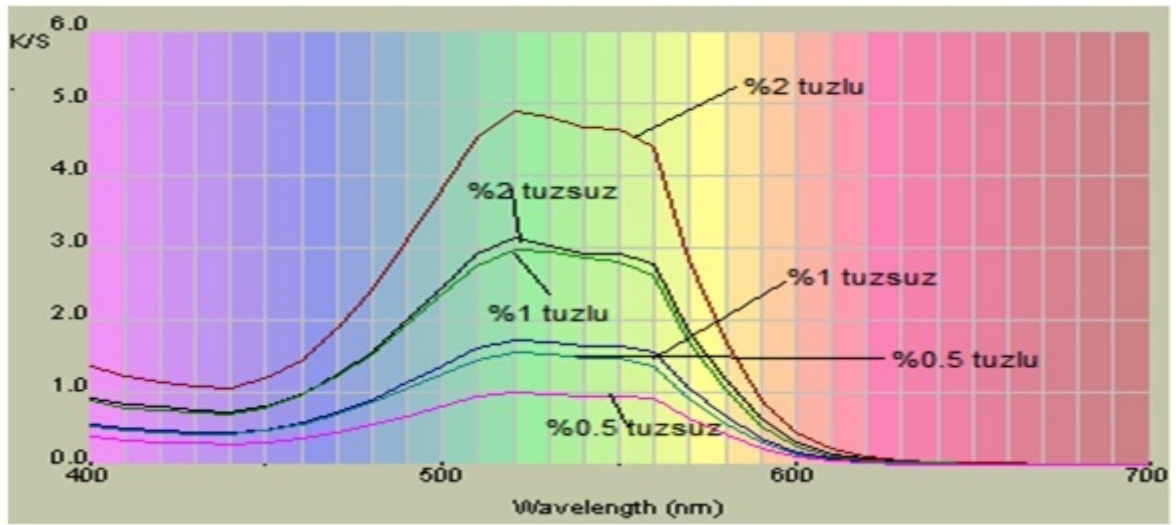
Şekil A2. Sentezlenen boyarmaddelerin Uv spektrumları

EK-2

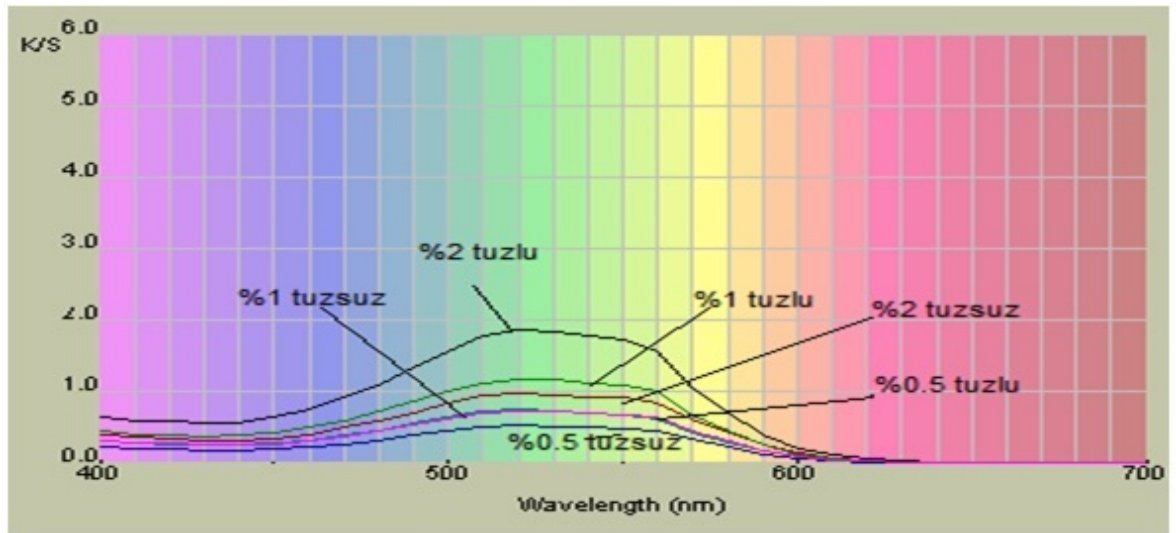
Çizelge A1. Boyalı pamuklu kumaşların renk fark değerleri (Referans :Her bir boyarmadde ve renk şiddeti için tuzsuz ortamda boyanmış pamuklu kumaş)

Boyarmadde	Renk Şiddeti		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	ΔC^*
D1	%0.5	40g/L tuz	-3.18	3.52	0.83	4.81	3.61
	%1	40g/L tuz	-4.42	5.89	1.09	7.44	5.99
	%2	40g/L tuz	-6.00	6.97	1.58	9.33	7.14
D1a	%0.5	40g/L tuz	-4,62	6,26	0,16	7,79	6.26
	%1	40g/L tuz	-5,22	6,73	0,24	8,52	6.73
	%2	40g/L tuz	-5,76	6,77	1,16	8,97	6.86
D1b	%0.5	40g/L tuz	-4,57	6,02	0	7,56	6.02
	%1	40g/L tuz	-4,99	5,99	0,17	7,80	5.99
	%2	40g/L tuz	-5,34	6,14	0,48	8,15	6.15
D1c	%0.5	40g/L tuz	-3,82	4,59	0,02	5,97	4.59
	%1	40g/L tuz	-3,25	3,30	0,46	4,65	3.33
	%2	40g/L tuz	-2,73	3,20	0,11	4,21	3.2

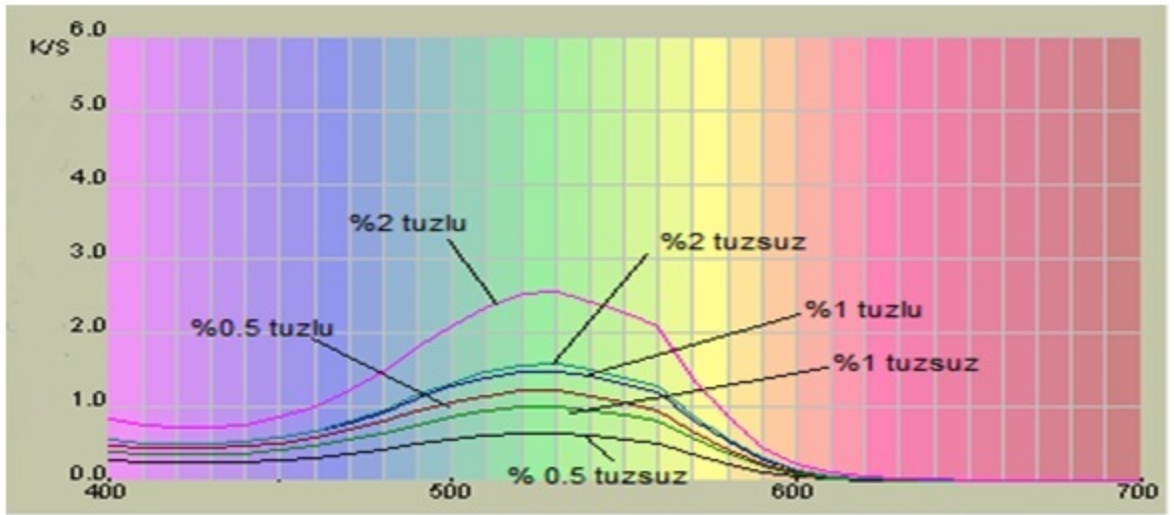
EK-3



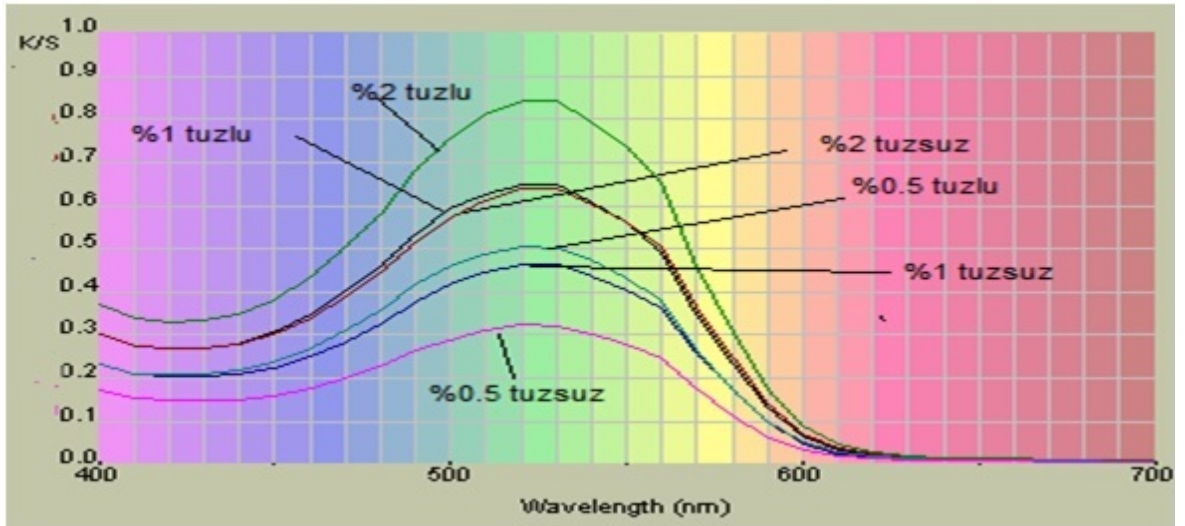
Şekil B1. Yıkama öncesi D1 boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşlara ait K/S grafiği



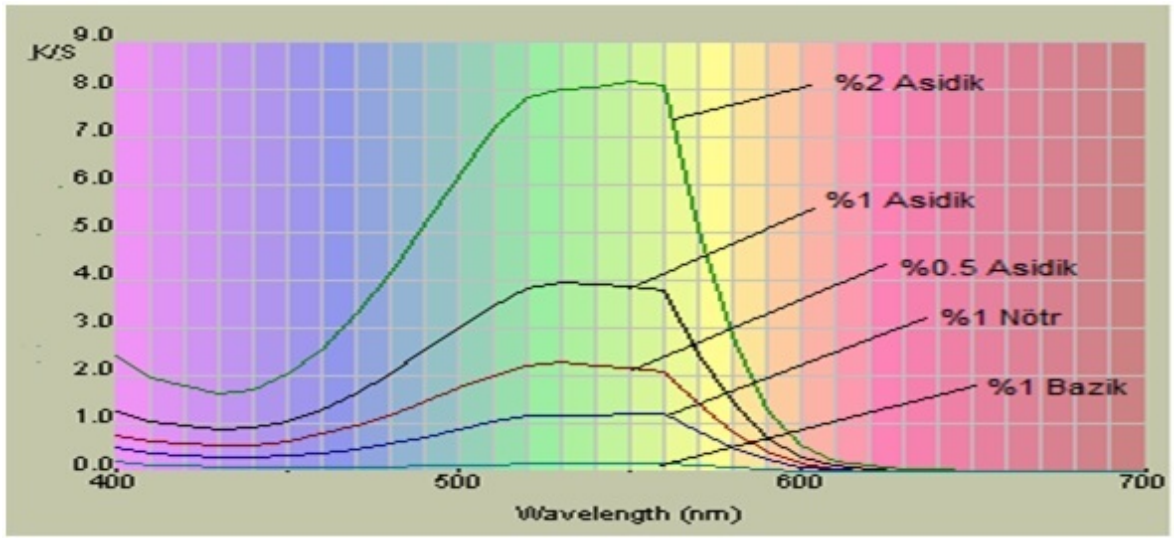
Şekil B2. Yıkama sonrası D1 boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşlara ait K/S grafiği



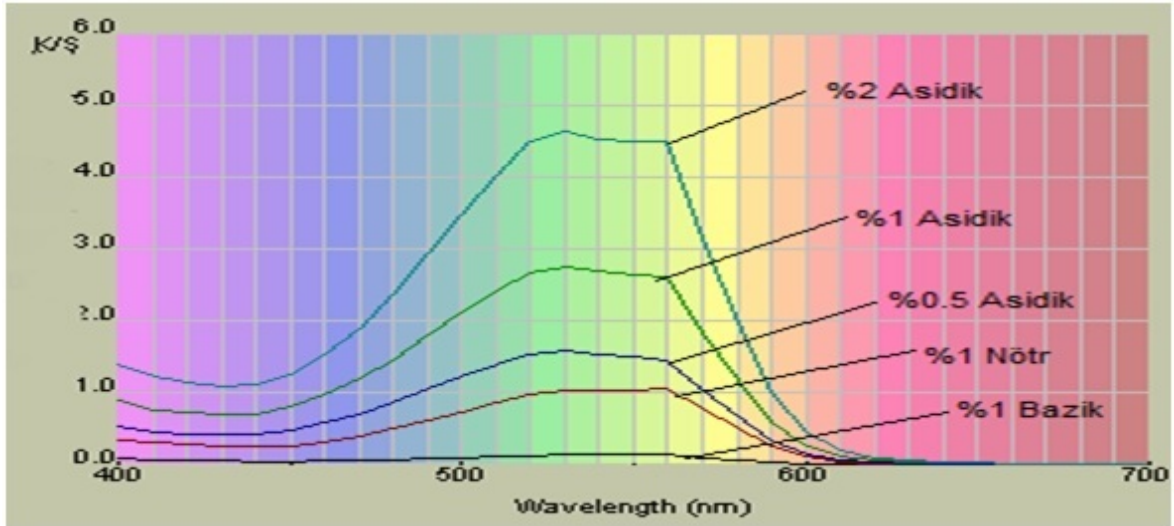
Şekil B3. Yıkama öncesi D1c boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşlara ait K/S grafiği



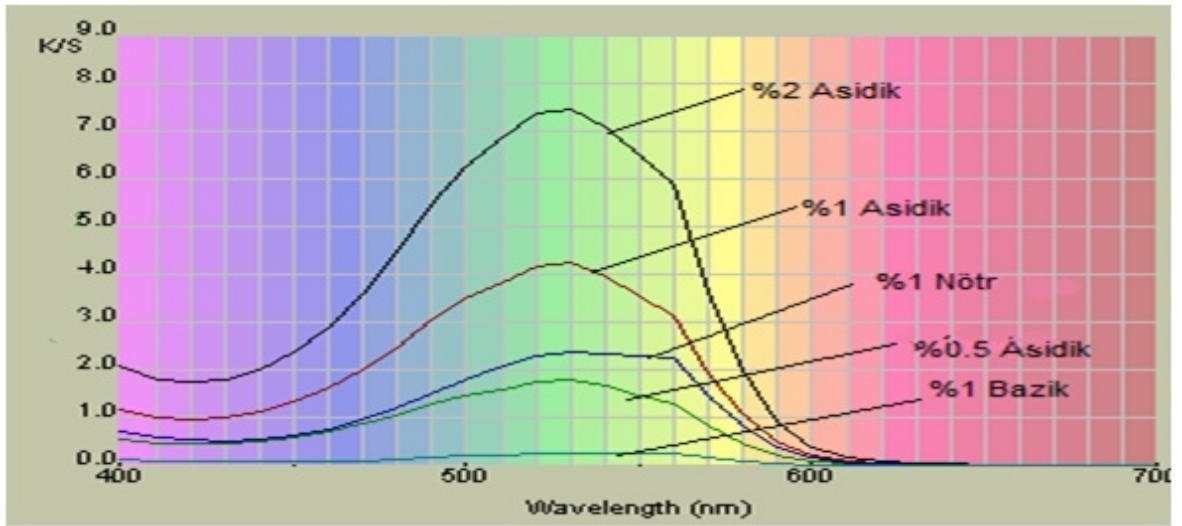
Şekil B4. Yıkama sonrası D1c boyarmaddesi ile boyanan pamuklu kumaşlara ait K/S grafiği



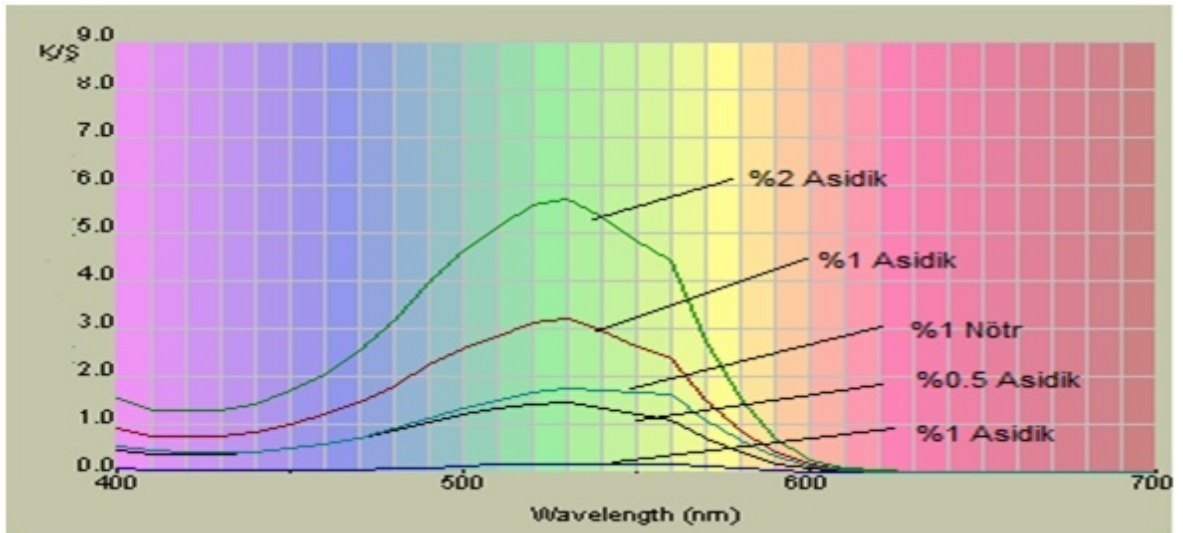
Şekil B5. Yıkama öncesi D1 boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşlara ait K/S grafiği



Şekil B6. Yıkama sonrası D1 boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşlara ait K/S grafiği



Şekil B7. Yıkama öncesi D1c boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşlara ait K/S grafiği



Şekil B8. Yıkama sonrası D1c boyarmaddesi ile boyanan naylon kumaşlara ait K/S grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Turan ERDOĞAN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.09.1988 Eskişehir
Medeni hali : Bekar
Telefon : (0507) 204 55 40
Faks : -
e-posta : terdogan@ksu.edu.tr.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Tekstil Mühendisliği	2012
Lisans	KSÜ/ Tekstil Mühendisliği	2009
Lise	Atatürk Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-2012	KSÜ	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Doğa bilimleri, Basketbol, Yüzme, Sinema, Kitap Okuma

