

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO BOYARMADDELERİN TEKSTİL MALZEMELERİNİ BOYAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İlker AKSU**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emin KARAPINAR

TEMMUZ 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 671220005 nolu öğrencisi İlker AKSU tarafından hazırlanan “Azo Boyarmaddelerin Tekstil Malzemelerini Boyama Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Emin KARAPINAR
(Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Fikret KARCI
(Jüri Başkanı) (Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. O. Ozan AVINÇ
(Pamukkale Üniversitesi)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
03.08/2011 tarih ve 24/16 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : İlker AKSU

ÖNSÖZ

Öncelikle Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2010FBE025) desteği ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı' na ve Boya Laboratuvarı desteğini esirgemeyen Deniz Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş.' ye teşekkür ederim.

Bu çalışmada, literatürde bulunan dispers azo boyarmaddelerin sentezi, bunların tekstil malzemesini boyama özellikleri ve haslıklar üzerinde durulmuştur.

Yüksek Lisans çalışmam sırasında konu belirlenmesinden tezin yazım aşamasına kadar her zaman yanımda olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Emin KARAPINAR' a, azo boyarmaddeler hakkındaki bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen hocam Doç. Dr. Fikret KARCI' ya, azo boyarmadde sentezi konusunda tecrübelerini bizimle paylaşan Uzm. Aykut DEMİRÇALI' ya, çalışmam sırasında gösterdiği özveri ile desteğini esirgemeyen sevgili aileme ve nihayet çalışma hayatımın paralelinde bu çalışmayı yapmama izin veren sevgili işverenim Sayın Derya BALTALI' ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı borç bilirim.

Temmuz 2011

Yük. Lisans Öğr.

İlker AKSU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1.GİRİŞ	1
1.1 Boyarmadde Nedir?	2
1.2 Rengin İzahı.....	2
1.3 Rengin Ölçülmesi	3
1.3.1 Spektrofotometrede renk değerlendirme sistemi	4
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.2 Azo Bileşiklerin Bazı Özellikleri.....	6
2.2.1 Azo-hidrazon tautomerisi	7
2.2.2 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri	8
2.3 Dispers Azo Boyaları	9
2.3.1 Heterosiklik diazo bileşenleri	11
2.3.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri.....	12
2.4 Sentez Yöntemleri.....	13
2.4.1 Diazolama tepkimeleri	13
2.4.2 Kenetlenme tepkimeleri	16
3. TEKSTİL BOYACILIĞI VE HASLIKLAR	20
3.1 Selüloz Liflerinin Boyanması.....	20
3.2 Yün Liflerinin Boyanması.....	28
3.3 Sentetik Liflerin Boyanması.....	32
3.3.1 Poliester (PES) liflerinin boyanması.....	32
3.3.1.1 Carrier metodu	33
3.3.1.2 HT metodu	33
3.3.1.3 Termosol metodu	34
3.3.2 Poliamid (PA) liflerinin boyanması	35
3.3.3 Poliakrinitril (PAC) liflerinin boyanması	36
3.4 Haslık Nedir?.....	37
3.4.1 Tarihçe.....	38
3.4.2 Haslık değerlendirilmesi ve başlıca haslıklar	39
3.4.2.1 Klorlu suya karşı renk haslığı.....	40
3.4.2.2 Sürtünmeye karşı renk haslığı.....	40
3.4.2.3 Suya karşı renk haslığı.....	40
3.4.2.4 Yıkamaya karşı renk haslığı	40
3.4.2.5 Tere karşı renk haslığı	41
4. DENEYSEL BÖLÜM	43
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
4.2 Kullanılan Cihazlar	43
4.3 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-1e) Bileşiklerinin Sentezi.....	44
4.3.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	45
4.3.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi	45
4.3.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi	45

4.3.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiminin sentezi	45
4.3.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiminin sentezi	45
4.4 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2e) Bileşiklerinin Sentezi	46
4.4.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiminin sentezi	46
4.4.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiminin sentezi	46
4.4.3 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiminin sentezi	46
4.4.4 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiminin sentezi	46
4.4.5 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiminin sentezi	46
4.5 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Uygulanması ve Haslık Testleri	47
4.5.1 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4a) bileşiminin sentezi	47
4.5.2 5a, T1 ve T2 boya ile polister ve PA 6,6'nın boyanması	47
4.5.3 5a, T1 ve T2'nin yıkamaya karşı renk haslıklarının testi	48
4.5.4 5a, T1 ve T2'nin klorlu suya karşı haslıklarının testi	48
4.5.5 5a, T1 ve T2'nin sürtünmeye karşı renk haslıklarının testi	49
4.5.6 5a, T1 ve T2'nin suya karşı renk haslıklarının testi	49
4.5.7 5a, T1 ve T2'nin tere karşı renk haslıklarının testi	50
4.5.8 4-(3'-metil-4'-(4"-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4b) bileşiminin sentezi	52
4.5.9 4-(3'-metil-4'-(4"-metoksifenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4c) bileşiminin sentezi	53
4.5.10 4-(3'-metil-4'-(4"-klorfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4d) bileşiminin sentezi	55
4.5.11 4-(3'-metil-4'-(4"-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (4e) bileşiminin sentezi	56
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	58
5.1 Boyaların Yeniden Sentez Sonuçları	58
5.2 T1 ve 5a Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi	58
5.3 T2 ve 5b Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi	58
5.4 T1 ve 5c Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi	58
5.5 T1 ve 5d Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi	59
5.6 T1 ve 5e Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi	59
5.7 Boyama Gözlemlerinin Ve Haslık Sonuçlarının Yorumlanması	59
5.8 Öneriler	60
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	65

KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
λ_{mak}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
σ	Sigma
^{13}C	Karbon 13
π	Pi sembolü
β	Beta
$^{\circ}\text{B}$	Bome
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
Kısaltmalar	
e.n.	Erime noktası
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamid
mL	Mililitre
g	Gram
ppm	Kimyasal kayma birimi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
$S_{\text{E}2}$	Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme
<i>o</i> -	Orto
<i>p</i> -	Para
IR	İnfrared
C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
L	Litre
kg	Kilogram
bm	Boyarmadde
PES	Poliester
PA	Poliamid
PAC	Poliakrinitril

HT	High Temperatur
SDC	Society Of Dyers And Colorists
AATCC	Amer. Assoc. Of Textile Chemists And Colorists
ISO	İnternational Organisation For Standardization
mm	Milimetre
mmol	Milimol
cm	Santimetre
ΔE	Toplam renk farklılığı
ΔH	Renk cinsleri arasındaki fark
D65	Daylight 6500 K
AF	Alınan Flotte Oranı
CIE	Commission Internationale De L'eclairage
CIELab	CIE 'ye göre tanımlanmış bir renk uzayı sistemi
T1	Ticari boya 1
T2	Ticari boya 2

TABLO LİSTESİ

Tablolar

3.1: Yıkamaya karşı renk haslığı metot gerekleri	41
4.1: 5a ve T1 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri	51
4.2: 5a ve T1 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri	51
4.3: 5b ve T1 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri	52
4.4: 5b ve T1 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri	53
4.5: 5c ve T1 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri	54
4.6: 5c ve T1 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri	54
4.7: 5d ve T1 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri	55
4.8: 5d ve T1 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri	56
4.9: 5e ve T1 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri	57
4.10: 5e ve T1 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri	57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1: CIELAB renk sistemi	4
2.1: 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri	7
2.2: 4-fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on' un tautomerleri.....	8
2.3: 4-fenilazoN,Ndimetilanilin'in konjuge asitlerinin pKa değerleri	9
2.4: 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri	9
2.5: Dispersol Fast Scarlet B.....	10
2.6: Eastman HTP Violet 310	11
2.7: Nitrozolama basamakları.	14
2.8: 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları.....	17
2.9: 1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri	17
2.10: 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon.....	18
2.11: Pirazolonların 4- konumundan kentlenme reaksiyonu	18
2.12: Azopirazolon boyarmadde	18
2.13: 2-naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi.....	19
3.1: Substantif boyarmaddenin tuzsuz ve tuz ilavesi ile 40°C den 90°C ye kadar ısıtılarak yapılan boyamada boyarmadde alınma eğrileri	21
3.2: Substantif boyarmadde ile boyama grafiği	21
3.3: Klortriazin tipi reaktif boyarmadde	23
3.4: Reaktif boyarmaddelerin kovalent bağ yapması	23
3.5: Çektirme yöntemine göre çalışmada bir reaktif boyama grafiği.....	24
3.6: Küp boyarmaddelerin indirgenme reaksiyonu	25
3.7: Kumaş üzerinde renk oluşum reaksiyonu	27
3.8: Yünün bağ yapıları	28
3.9: Asit boyarmaddeleri ile yapılan bir boyama grafiği.....	30
3.10: 1:1 Metal kompleks bm	30
3.11: 1:2 Metal kompleks bm	31
3.12: Sonradan kromlama yöntemine göre boyama.....	31
3.13: Dispersiyon boyarmaddesi ile HT koşullarında poliester boyama grafiği	34
3.14: Poliamid liflerinin asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği	36
3.15: PAC' in bazik bm ile boyanması.....	36
3.16: Poliakrilnitril (akrilik) liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanması.....	37
4.1: Elde edilen bileşiklerin sentez şeması	44

ÖZET

AZO BOYARMADDELERİN TEKSTİL MALZEMELERİNİ BOYAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, literatürde bulunan bir seri disazo-3-metil-1H-pirazol-5-on türevleri yeniden sentezlenmiştir. Yapıları FT-IR ve erime noktası ile doğrulanmıştır.

Sentezlenen boyarmaddeler ile multifibre kumaş üzerine boyama ön denemeleri yapılmıştır. Boyarmaddelerin naylon 6,6 ve poliesteri boyayabildiği görülmüştür. Deniz Tekstil'den temin edilen naylon 6,6 ve poliestere kumaş üzerine laboratuvar ortamında boyamalar yapılmış ve bu tekstil malzemelerini boyama özellikleri incelenmiştir.

ISO standartlarına göre, suya karşı, asidik ve bazik tere karşı, 40 °C ve 60 °C yıkamaya karşı, 20 ppm klorlu suya karşı, yağ ve kuru sürtmeye karşı haslıkları incelenmiştir. Bulunan haslık sonuçları bunlara yakın renk veren ticari boyalar ile kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Haslık, azo boyarmadde, gri skala, HT boyama.

SUMMARY

AN INVESTIGATION OF PROPERTIES OF AZO DYES THAT DYEING TEXTILE MATERIALS

In this study, a series of disazo-3-methyl-1H-pyrazole-5-on derivatives in the literature has been re-synthesized. Their structures were consistent with FT-IR results and determined the melting points.

Preliminary dyeing experiments with synthesized dyes had been applied to multifiber fabric. The fabric for experiments are obtained from Deniz Tekstil company in Denizli/Turkey; All dyeing experiments to Nylon 6,6 and Polyester fabric were made in the laboratory and dyeing properties of textile materials used were investigating. At the end, it finds out that the synthesized dyes could be dyed to fabric which is made of Nylon 6,6 and Polyester.

Fastnesses were examined according to ISO standards. Applied fastnesses are following: water, perspiration, washing to 40 °C and 60 °C, pool water with 20 ppm, wet/dry rubbing. All results were compared with closest commercial dyes.

Keywords: Fastness, Azo dyes, Grey scale, HT dyeing.

1. GİRİŞ

Dünya üzerinde tekstilin var oluşundan bu yana doğal elyaflar ve buna bağlı olarak doğal boyaların kullanılması, tarih sürecinde uğradığı devinim ile beraber zamanla sentetik elyaflar ve sentetik boyarmaddelerin keşfine ve günlük hayatımızın çeşitli aşamalarında yer etmelerine önayak olmuştur. Her türlü sektörde olduğu gibi tekstil sektöründeki elyaf-boya ikilisi de değişen ve gelişen bilimsel çalışmalara paralel olarak çeşitlenmiştir. Son kullanımdaki avantajlarına göre doğal ve sentetik elyafların birbirlerine göre tercih edilme sebepleri olsa da dünyadaki ekonomik güçlerin ve gittikçe değişen dünya ikliminin esas söz sahipleri olacakları kesindir. Bu bağlamda, 2010 yılında dünya genelinde ve özellikle Asya ülkelerinde meydana gelen sel felaketleri neticesinde dünya çapında önemli pamuk üreticilerinden olan Pakistan'ın pamuk rekoltesinin önemli bir kısmının heba olması ve diğer sebepler pamuk fiyatlarını tarihinde görülmemiş bir şekilde 3 katına çıkarmıştır. Bu durum üreticiden tüketiciye her kesimi sıkıntıya sokmuştur. Ortadaki bu tabloya bakarak uzun vadede tekstilde sentetik elyafların ve buna bağlı olarak sentetik boyarların daha çok gelişmeye ve yaygınlaşmaya gebe olduğu söylenebilir.

Son yıllarda dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması beraberinde dispers azo boyarmaddelerin sentezini önemli hale getirmiştir. Bu amaçla sentezlenen boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik diazo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. En büyük dezavantajları donuk renk vermeleri olan azo boyarmaddelerinin, sentezlerinde heterosiklik bileşenler kullanılmaya başlanmasıyla daha parlak renkleri de elde edilmiştir.

Son yıllardaki azo boyarmadde sentez çalışmalarında heterosiklik diazo ve kenetlenme bileşenleri üzerine yoğunlaşmıştır. Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis ve Rangnekar 1990). Ayrıca literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili son

yıllarda yoğun çalışmalara rastlanmaktadır (Karcı 2005, Hanna vd 1992). 5-aminopirazoller, birçok polisüstitüe bileşiğin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Abdel-Latif vd 1999, Elagamey ve Taweel 1991). 4-Arilazo-5-aminopirazoller, arildiazonyum tuzlarının nitril grubu içeren aktif metilen bileşiklerine kenetlenmesi ve bu bileşiklerinde hidrazin türevleriyle halka kapanması reaksiyonundan kolayca elde edilebilmektedir (Ho 2005, Tsai ve Wang 2005). Ayrıca, 5-aminopirazoller, heteroaromatik aminler olduğu için diazolanıp yeniden aktif metilen bileşiklerine kenetlenebilmektedir.

Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında heterosiklik monoazo boyarmaddelerin iyi haslık özellikleri gösterdikleri görülmektedir. Ancak bu boyarmaddeler monoazo boyarmaddelerdir. Literatürde birden fazla heterosiklik bileşen içeren disazo boyarmaddelerle ilgili bir çalışmaya sınırlıdır.

Bu çalışmada birden fazla heterosiklik bileşen içeren disazo boyarmaddelerin sentezi, bu boyalar ile boyanmış kumaşların son tüketicideki memnuniyet endeksi olan, yıkama, su, klorlu su, ter ve sürtme haslıkları ile bu boyaların sanayide uygulanabilirlikleri incelenerek piyasada ticari bir ürün olarak yer edip edemeyecekleri incelenmiştir.

1.1 Boyarmadde Nedir?

Genel olarak etrafımızdaki her türlü kullanım ve tüketim araçlarının gözümüze gözüken renklerini kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde kazandıran bileşiklere boyarmadde denir.

Sentetik boya endüstrisinde 1856 da W. H. Perkin tarafından Mauve'in keşfini milad kabul edebiliriz. Bu keşfin üzerine milyonlarca yeni boya sentezlenmiş ve günümüzde bunlardan onbinlercesi çeşitli sanayi dallarında kullanım yeri bulmuştur.

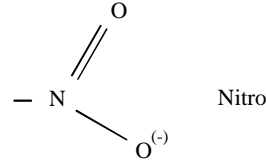
1.2 Rengin İzahı

Renkten söz edebilmek için ışığa gerek vardır. Fiziksel olarak ışık, belli dalga boyu ve frekanstaki elektromanyetik dalga olarak tanımlanabilir. İnsan gözü bütün elektromanyetik dalgaları renk olarak görmeyip, ancak dalga boyu 400-800 nm arasında olan elektromanyetik dalgaları görebilmektedir. Bu arada her dalga boyuna karşılık gelen renk vardır.

Bir maddeye çarpan ışınların hepsi hiçbir değişiklik olmadan reflekte edilirse (yansıtılırsa) bu madde beyaz olarak görülür. Eğer maddeye çarpan ışınların hepsi absorbe edilirse (tutulursa) o madde siyah olarak görülür. Maddeye çarpan ışınların 400-800 nm dalga boyunda olanların bir kısmı absorbe edilirse, geri kalan kısmı renk olarak görülür. Bir ışının absorbe edilmesi, onun enerjisinin bileşiğin moleküllerindeki elektronların aktifleşmesi için gerekli enerjiye karşı gelmesi ile gerçekleşir. Çift bağlardaki π elektronlarının kolaylıkla aktifleşebilmeleri nedeniyle, görülen spektrum bölgesinde bir absorpsiyon için bileşikte çift bağların bulunması şarttır.

Bugün kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları absorbe ederek aktifleşmeleri nedeni ile bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi kromofor (renk meydana getirici) denilen belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür. Kromofor grupların hepsi çift bağ içerirler:

- N = N Azot Grubu



- O - N = O Nitrito

C = O Karbonil Grubu

Kromofor grup içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Kromojenler renkli bileşiklerdir. Fakat bunların renkleri çoğunlukla sarı ve soluktur. Oksokrom denilen elektron verebilen substituentlerin bağlanmasıyla, elektronların aktifleşmesi daha az bir enerji ile olabileceği için, daha uzun dalga boylu ışınlar absorbe edilir, dolayısı ile kırmızı, mavi, yeşil renkler ortaya çıkar. Oksokrom olarak hidroksil ve amin grupları önemlidir. Oksokrom gruplarının renk koyulaştırıcı etkisi yanında, önemli bir görevleri de renkli bileşiğin tekstil liflerine bir afinite kazanmasını sağlamaktır (Gündüz, 1990).

1.3 Rengin Ölçülmesi

İnsanların duyu ve davranışları birbirinden farklı olduğundan, her insan için her rengin anlamı ve ifadesi farklıdır. Renk ölçümü, bir numune tarafından belli koşullar

altında yayılan, geçirilen veya yansıtılan ışığın fiziksel ölçümü ve buradan elde edilen sonuçların kolorimetrik terimlere, matematiksel olarak dönüştürülmesidir

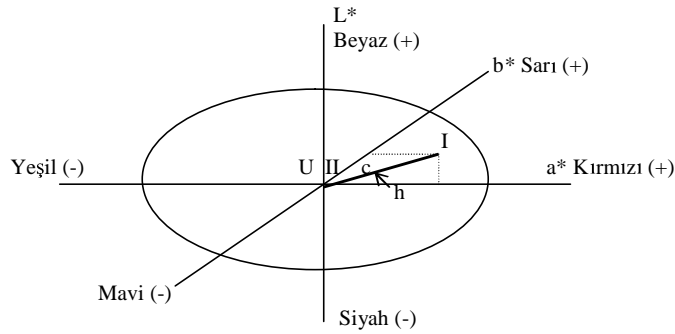
Renk ölçümünde kullanılan 3 primer rengin dalgaboyu ve yoğunluğu sayesinde bir rengi 3 sayısal değerle karakterize etmek mümkündür. Buna rengin fiziksel olarak tanımı denir. Bir cisimden yansıyan (reflekte edilen) ışının cisim üzerine düşen tüm ışın miktarına oranına refleksiyon derecesi denir. Cisimden yansıyıp gelen ışınlar 3 filtreden geçirilir.

Bu üç filtrenin her birinden geçen ışın miktarına X, Y, Z tristumulus değerleri (standart renk değerleri) denir. Bu üç filtreden geçen ışınlar için her bir dalgaboyuna ait refleksiyon dereceleri hesaplandığında o cismin renginin sayısal olarak tanımlanmasını sağlayacak standart spektral renk değerleri elde edilmiş olur.

1.3.1 Spektralfotometrede renk değerlendirme sistemi

İnsanların renkleri bir sistem halinde düzenlemeleri yolundaki çalışmaları çok eskilere dayanmaktadır. Bazı önemli renk sistemleri şunlardır:

- 1) Oswald Renk Sistemi
- 2) Munsell Renk Sistemi
- 3) Manfred Renk Sistemi
- 4) CIELAB Renk Sistemi; Bu sistemde renkler siyah ve beyazdan oluşan bir eksenin etrafında, renk uzayında dizilmiş olarak bulunurlar;



Şekil: 1.1 : CIELAB Renk Sistemi

U: Renksiz nokta

h: Renk uzayında rengin bulunduğu yerin a* eksenine ile yaptığı, renk cinsini belirleyen açıdır.

h = 0° kırmızı

h = 90° sarı

h = 180° yeşil

h = 270° mavi

C*: Chroma (doygunluk) Rengin bulunduğu yerin renksizlik eksenine uzaklığıdır. Uzaklık arttıkça renk renksiz noktadan uzaklaşır yani doygun hale gelir.

Doygunluk I yönünde artar, II yönünde azalır.

L*: Koyuluk açıklık eksenine. 0-100 arası bir değerdir. 50' den büyük olduğunda renk parlak olarak değerlendirilir. Siyah renk için L*=0, Beyaz renk için L*=100'dür.

a*: Yeşil-Kırmızı eksenine; a>0 renk kırmızıda, a<0 yeşilde

b*: Mavi-Sarı eksenine; b>0 renk sarıda, b<0 mavide

CIELAB renk sisteminde renk ölçümü için renk ölçüm cihazı kalibre edilirken kullanılan beyaz referanstan elde edilen tristumulus (Xn, Yn, Zn) değerleri ile rengi ölçülecek olan cisimden elde edilen tristumulus değerleri (X, Y, Z) kullanılarak formüllerle L*, a*, b*, c*, h* hesaplanır. Renk farklılığının bulunması için aşağıdaki hesaplamalar kullanılır;

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^* \quad (+) \text{ ise daha kırmızı, } (-) \text{ ise daha yeşil}$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^* \quad (+) \text{ ise daha sarı, } (-) \text{ ise daha mavi}$$

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (+) \text{ ise daha açık, } (-) \text{ ise daha koyu}$$

$$\Delta C^* = C_2^* - C_1^* \quad (+) \text{ ise daha berrak, } (-) \text{ ise daha mat}$$

$$\text{Toplam Renk Farklılığı; } \Delta E^* = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2}$$

$$\text{Renk Cinsleri Arasındaki Fark; } \Delta H^* = ((\Delta E^*)^2 + (\Delta c^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2}$$

(Duran, 2001)

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve sülfür boyarları olarak sınıflandırabiliriz. Boyama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Piyasada en çok kullanım alanı olanlar dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır.

Azo boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş yeri kaplarlar. Azo boyarmaddeleri, boyama kuvvetlerinin zayıf olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir (Özcan, 1984).

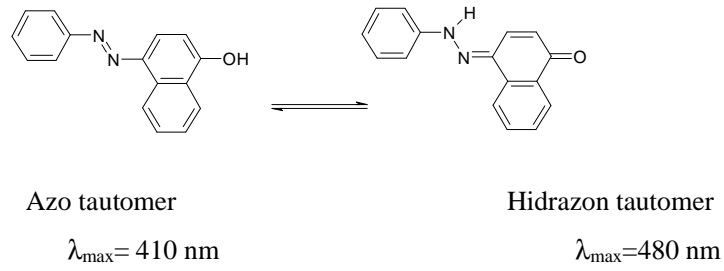
2.2 Azo Bileşiklerin Bazı Özellikleri

Azo boyarmaddeleri içerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılıp, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. Genellikle azo boyarmaddelerinde benzen ve naftalin halkalarına bağlı olsada azo grupları, son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran, 1995).

Azobenzen temel kromojen yapıdır. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlanmasıyla oluşan yeni yapı fenilazobenzen olarak adlandırılır. Fenilazo grubunun bir süstitüent olarak benzen halkasına etkisi Hammet bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Syz ve Zollinger, 1965).

2.2.1 Azo-hidrazon tautomerisi

o- ve *p*-hidroksiazo bileşikleri azo-hidrazon tautomerisi göstermektedirler. Azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklı olduğu için hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin λ_{\max} değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger, 1991) (Şekil 2.1).



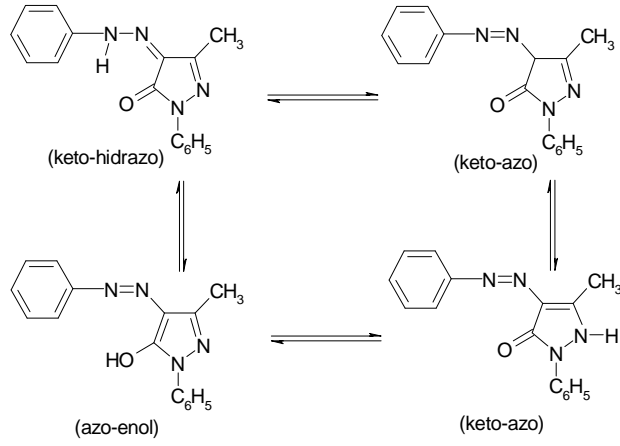
Şekil: 2.1 4-fenilazo-1-naftol' ün tautomerleri

Termodinamik kararlılık azo bileşiklerinde hangi tautomerin daha baskın olacağını belirler. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazonaftollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov ve Stoyanov, 1995).

Bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH' a, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da azo-hidrazon tautomerik dengesini etkiler. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen ve diğ. , 1984).

Son yıllardaki tautomerik denge çalışmalarında Raman, IR, ^1H , ^{15}N ve ^{13}C -NMR ve X-ışınları teknikleri de kullanılmaktadır (Demirçalı, 2006).

Pirazolun kenetlenme bileşeni olarak kullanıldığı azo boyarmaddeleri de azo-hidrazon tautomerisi göstermektedir. Diazolanan anilinin fenilmetilpirazolun ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddenin, DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunmasına karşın kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğunu bildirilmektedir (Lestina ve Regan, 1969; Yasuda ve Midorikawa, 1966) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: 4-fenilazo-1-fenil-3-metilpirazol-5-on' un tautomerleri

Bir çalışmada bazı arilazopirazolon boyarlarının absorpsiyon ve floresans spektrumları incelendiğinde bu bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda buldukları bunun yanında kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov ve diğ. , 1981).

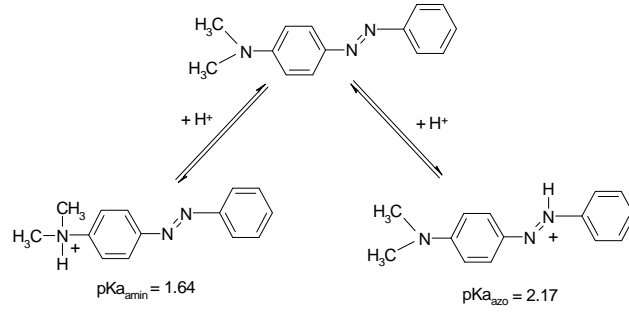
Lyčka ve arkadaşları, fenilazopirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulduklarını ^{15}N - ve ^{13}C -NMR ile yaptıkları çalışma neticesinde belirtmektedirler (Lyčka ve Murstroph, 1989; Nikolov ve diğ. , 1981).

2.2.2 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olduğu için azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Bu değişim elyaf boyamada istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıksada pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır.

Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidinin daha batokromik olduğunu belirtmiştir. Konjuge asidin pKa değeri $-2,93$ (%20 Etanol+Su+Sülfürik asit içinde) olarak bulunmuştur (Haselbach, 1970).

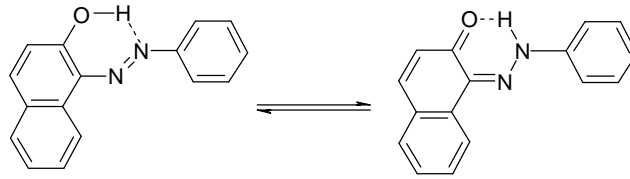
Aminoazobenzenler hem azo grubunun β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin' in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausem ve Zollinger, 1962) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: 4-fenilazo-N,N-dimetilanilin' in konjuge asitlerinin pKa değerleri

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunun daha batokromike kayma sebebi azo grubu üzerindeki protonlamadır. Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği –OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır.

o-hidroksiazo bileşikleri *p*-izomerlerine göre daha zayıf asittirler; çünkü *o*-hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir (Zollinger, 1991). Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren *o*-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: 1-fenilazo-2-naftol' ün tautomerleri

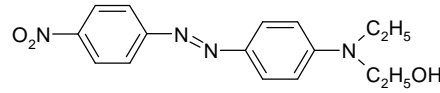
2.3 Dispers Azo Boyaları

Dispers boyarmaddeler 1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinirdi. Bugün hidrofobik elyaflara sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Dispers boyarmaddeler, hem sentetik elyaflara hem de selüloz asetat elyaflara

uygulanabilmektedir. Bugün poliester elyaf boyamada sadece boyarlar kullanılmaktadır. %70 den fazlası monoazo boyarlardan oluşan dispers boyarmaddelerin, yeni monoazo boyarlar sentezlendikçe, antrakinin tipi dispers boyarmadde oranı hızla azalmaktadır. Antrakinin tipi dispers boyarların boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri civa kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger, 1991).

Azobenzen türevlerinin çoğu sarı-turuncu ve kırmızı bandında renk veren dispers boyarmaddelerdir. Fenilazonaftalin türevlerinin çözünürlüğü ise dispersiyon şeklinde uygulamaya izin vermeyecek ölçüde düşüktür.

Heteroaromatik halkalar içeren ya da temel kromojen yapı olan azobenzenin her iki halkasına çeşitli süstitüenler bağlı olan dispers boyarmaddeler, monoazo boyarmaddeler olarak karakterize edilebilirler. Anilin türevleri kenetlenme bileşeni olarak çok uygundur. N-alkil gruplarında uygun süstitüentlerin seçilmesiyle suda çözünürlük optimize edilebilmektedir. Bu tipte ilk endüstriyel ürün Dispersol Fast Scarlet B' dir (Şekil 2.5).



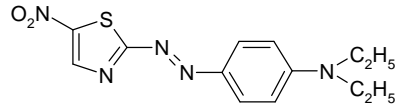
Şekil 2.5: Dispersol Fast Scarlet B

N-alkil gruplarında bulunan süstitüentlere bağlı olarak haslık özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur (Dawson, 1983).

Aromatik heterosiklik bileşiklerin diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak kullanımı son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu tip dispers boyarlar için geniş bir patent literatürü vardır. Dawson (1978) yapmış olduğu yayında, dispers boyarların yapısal sınıflarına göre gelişimini özetlemiştir. Ayrıca 1984' de yapmış olduğu diğer bir özet yayında (Dawson, 1984) ise dispers azo boyarmaddelerin 1934-1984 yılları arasındaki tarihsel gelişimini, elyaf gelişimi ve boyanma teorileri, boyarmadde yapısı ve haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarların ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemektedir.

2.3.1 Heterosiklik diazo bileşenleri

2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarmaddeler heterosiklik diazo bileşenleri olarak birçok patentte tanımlanmıştır. Bu patentler Weaver ve Shuttlewort (1982) tarafından özetlenmiştir. Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir. Yapısal olarak bu tipte en basit ticari ürün Eastman HTP Violet 310'dur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Eastman HTP Violet 310

Hakkında çok az bilimsel çalışma olsada aşağıda heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarmaddelerine ilişkin literatür örnekleri verilmiştir.

Peters ve Gbadamosi (1992), diazolan aninotiyazoller ve tiyofenler ile N-β-siyanoetil, N-β-hidroksietilanilin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarmaddeler elde etmişlerdir. Peters ve diğ. (1992) 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler. Peters ve diğ. (1995) diğer bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğunu söylemektedir.

Arcoria ve diğ. (1993) 2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde ettiği boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmektedirler .

Towns (1999) yapmış olduğu özet çalışmada heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflayıp yapılan çalışmaların içeriğini ve boyarmaddelerin çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlemektedir.

2.3.2 Heterosiklik kenetlenme bileşenleri

5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak yer almaktadır (Dawson, 1983; Schwander, 1982).

Pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmaları dispers boyarlarla ilgili son yıllardaki en önemli gelişmedir. Çok iyi haslık özelliklerine sahip olan azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır. Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan, 2000; Ayyangar ve diğ. , 1986).

Elnagdi ve diğ. (1978) 4-hidroksikumarini karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetleyerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddelerini elde etmişlerdir.

4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddeleri Giri ve diğ. (1984) tarafından mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanılmıştır.

Sabnis ve Rangnekar (1990) bazı 2-aminotiyofen türevleri ile çeşitli enol tipi kenetlenme bileşenlerinden elde ettikleri boyarmaddeleri poliester elyafına uyguladıkları çalışmalarında boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu kaydetmişlerdir.

Ho ve Wang (1995) çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftol' den elde ettikleri boyarmaddelerin spektral özelliklerini incelemişler ve poliester'e uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir.

Bello (1995) diazolan 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'ün bazı N-alkilnilin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra sübstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir.

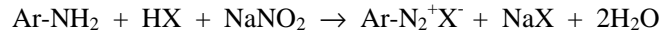
Naik ve Desai (1990) amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon, ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler.

2.4 Sentez Yöntemleri

En önemli azo bileşiği sentez yöntemi, aromatik aminlerin kenetlenme tepkimeleridir. Çok az sayıda azo bileşiği başka yöntemlerle elde edilir. Bu kesimde diazolama ve kenetlenme tepkimelerine ilişkin bilgiler yer almaktadır.

2.4.1 Diazolama tepkimeleri

Azo boyarmaddelerinin sentezinde iki tepkime basamağından ilkinin birincil aromatik aminin diazolanması oluşturur. Birincil aromatik aminin sulu çözeltisi 0-5 °C de bir mineral asit varlığında NaNO₂ ile diazonyum iyonuna dönüşür. Tepkime için en azından 2,5 eşdeğer gram mineral asit gereklidir. Bu, tepkime mekanizmasının çeşitli asit-baz dengelerinin bir sonucudur.



(X= Cl, Br, NO₃, HSO₄ gibi)

Zayıf bazik aminlerin diazolanmasında daha derişik asitler kullanılır.

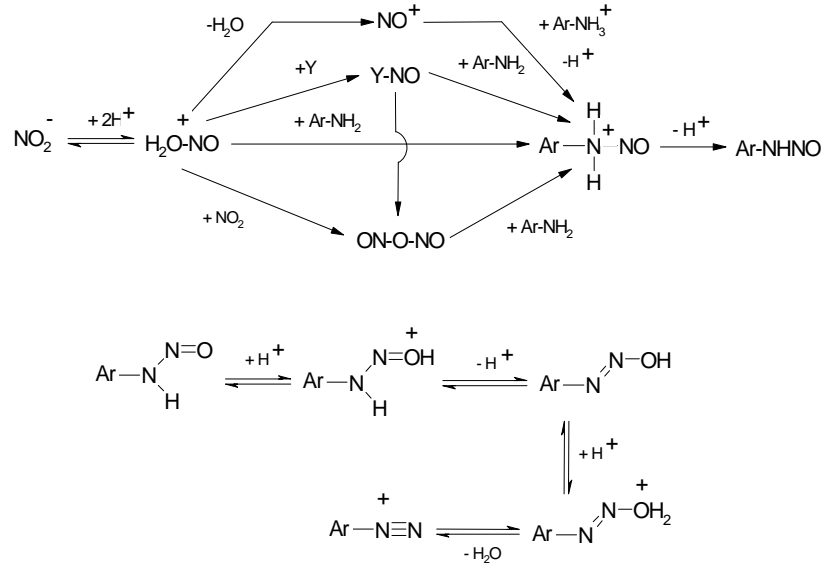
Aromatik aminlerin diazolama tepkimelerinin mekanizması Huges v.d. (1958) tarafından aydınlatılmıştır.

Diazolama tepkimesinin temel basamağı aminin nitrozolanmasıdır. İkincil alifatik ya da aromatik aminlerle tepkime bu basamakta durur. Birincil aminlerle, oluşan nitrozaminler hızla diazonyum iyonuna dönüşür.

Ortamın asitliğine bağlı olarak nitrozolama türü değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H₂SO₄ gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO⁺) oluşur. Seyreltik asit koşullarında ortamdaki Y⁻ gibi bir nükleofille katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü (elektrofilik) daha sonra amin (nükleofilik substrat) ile tepkimeye girer. Bu nedenle seyreltik HCl ya da HBr çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozil klorür ya da nitrozil bromürdür. Sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, perklorat ve bisülfat anyonları çok zayıf nükleofiller olduğu için proton nitroz asit

iyonu, nitrit iyonları ile tepkimeye girerek nitrozolama reaktifi olan diazottrioksiti (nitroz asit anhidriti) oluşturur.

Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile tepkimeye giren serbest amin değil amonyum iyonudur. Nitrozolama basamakları ve türleri aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Nitrozolama basamakları

Zayıf bazik aminlerden 2-, 4-nitro ve 2,4-dinitro-1-naftilaminlerin, buzlu asetik asit içindeki amin çözeltisine derişik H₂SO₄ içindeki sodyum nitritin hızla eklenmesiyle diazolanıldığı bilinmektedir (Hodgson ve Walker, 1933).

N-heteroaromatik aminlerin diazolanmasında problemler vardır. Son yıllarda heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers boyarmaddelere ilginin çok artmasına karşın, bu konuda çok az sistematik bilgi vardır.

Weaver ve Shuttword (1982) ve Butler (1975) heterosiklik diazo bileşikleri ile ilgili çalışmaları özetlemiştir. Ancak, burada diazolanma yöntemleri ve verime ilişkin bilgiler yer almamaktadır.

6 üyeli N-heterosiklik birincil aminlerden, 3-aminopiridin kolayca diazolanmakta ve karbosiklik aromatik aminler gibi davranmaktadır. Buna karşın 2- ve 4-aminopiridinler, sulu mineral asitleri içinde daha zor diazolanmakta ve karşılık gelen hidroksi ya da halojen türevlerini de oluşturmaktadır. Diazonyum tuzu çözeltilerinin

pH' ı hızla 10-11'e getirildiğinde ise kararlı alkali diazotatlar oluşmaktadır (Butler, 1975).

2- ve 4-aminopiridinin perklorik asit içinde diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada, diazolama tepkimesinin tersinir ve amin ile nitroz aside göre birinci dereceden bağlı olduğu, ortamın asitliği arttıkça hız sabitinin de arttığı bildirilmektedir (Kalatzis ve Mastrokalos, 1974). Bu aminlerin zor diazolanmasının nedeni olarak halka azotunun protonlanmasıyla birincil amino grubunun nükleofilik gücünün azalması gösterilmektedir.

Butler ve diğ. (1973) derişik HCl içinde amino 1,2,4-tiyadiazoller, 1,3,4-tiyadiazoller, tiyazoller, tetrazoller, 1,3,4-oksadiazoller ve triazollerden diazonyum tuzları yerine kararlı birincil nitrozaminleri elde etmiştir.

Goerdeler ve Haubric (1960) 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 5-amino-1,2,4- ve 1,3,4-tiyadiazollerin fosforik asit içinde NaNO_2 ile diazolandığını ve 2-naftol ile kenetlendiğini kaydetmektedir. Ancak, verimler %40 civarındadır ve yapılar açık değildir.

2-aminotiyazol gibi bir tane azot atomu içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır. 2-aminotiyazolün konjuge asidinin pK_a ' sı 5,32 dir (Forlani ve diğ. , 1980).

2-aminotiyazol' ün ^{13}C - ve ^{15}N -NMR spektrumları %90' lık H_2SO_4 içinde bile amino grubunun protonlanmadığını göstermektedir (Toth ve Podanyi, 1984).

Diener ve Zollinger (1986) 5 üyeli heteroaromatik aminlerden 2-, 4- ve 5-aminotiyazoller ile tiyadiazollerin diazonyum tuzlarını nitrozil sülfirik asit içinde hazırlamışlar ve bu diazonyum tuzlarının 2-naftol-3,6-disülfonik asitle kenetlenme tepkimesinin kinetiğini incelemişlerdir. Tepkimenin sulu mineral asitler içinde tersinir ve azo bileşiğinin kinetik kontrollü ürün olduğunu termodinamik kontrollü ürünlerin ise 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik asit ile heteroaromatik amin olduğunu kaydetmektedir.

2-Aminotiyazol' ün %65-75 H_2SO_4 içindeki diazolama kinetiğinin incelendiği çalışmada ise tepkimenin denge tepkimesi olduğu ve diazolanmanın bazı tersinmez bozunma tepkimeleriyle yarıştığı gösterilmiştir. Hız belirleyen basamak ise aminotiyazolyum iyonunun nitrozolanmasıdır (Diener ve diğ. , 1989).

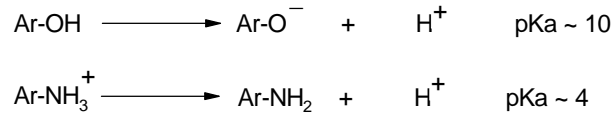
Heteroaromatik aminlerin diazolanmasının en basit yönteminin nitrozil sülfürik asit kullanılması olduğu çok daha önceden Hodgson tarafından bildirilmiştir (Hodgson ve Walker, 1935).

Dann (1949) ise derişik asetik asit ve propiyonik asit eklenmesinin avantajlı olduğunu belirtmiştir.

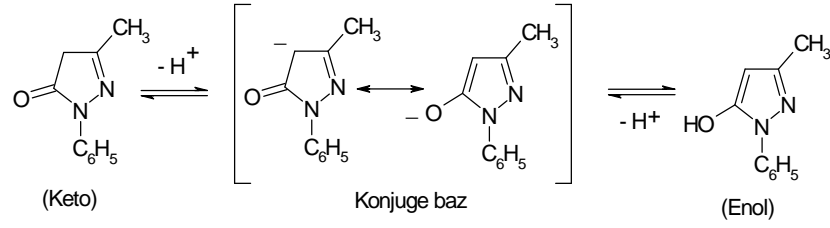
2.4.2 Kenetlenme tepkimeleri

Azo kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonlarının bir nükleofilik substratla verdiği aromatik yerdeğıştirme tepkimeleridir. Nükleofilik substrata ise kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum iyonları göreceli olarak zayıf elektrofiller olduğu için sadece -OH, -NH₂, -NHR gibi elektron sağlayan grupları bulunan aromatik bileşikler kenetlenme bileşenleri olarak kullanılırlar.

Azo kenetlenme tepkimelerinde sadece diazo bileşiklerinin dengesi değil kenetlenme bileşenlerinin de dengeleri göz önüne alınmalıdır. Genel kural olarak, nükleofilik substratın etkinliği bazlık arttıkça artacağından, fenolat iyonu ve serbest amin, fenol ve amonyum iyonundan daha hızlı tepkime verecektir. Daha etkin türlerin oluşumu ortamın pH'ına bağlıdır.



Aromatik aminler ve fenollerden başka, asetoasetanilidler, 3-metil-1-fenil-pirazolon türevleri, 4-hidroksikumarin, 2-hidroksi-p-naftokinon gibi enoller de kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin enol ya da keto formlarından hangisinin tepkimeye girdiği uzun yıllar tartışılmıştır. Ancak, bugün keto-enol formlarının tek konjuge bazı olan enolat anyonunun yerdeğıştirme basamağında etkin olduğu bilinmektedir (Zollinger, 1991) (Şekil 2.8).

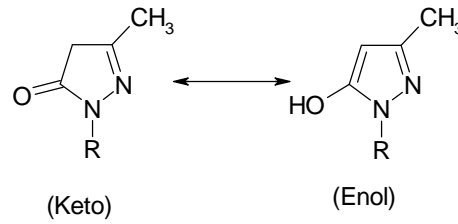


Şekil 2.8: 1-fenil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri ve konjuge bazları

Diazo ve kenetlenme bileşiklerinin ortamın pH'sına bağlı olan bu dengeleri kenetlenme tepkimesinin hızını etkilediğinden teknolojik açıdan önemlidir. Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum iyonu ile kenetlenme bileşenine göre fenolat anyonu, enolat anyonu ya da aromatik amin yönüne doğru olmalıdır. Ortamın pH aralığı aromatik aminler için 4-9 arası, enoller için 7-9, fenoller için ise 9 civarındadır (Zollinger, 1991).

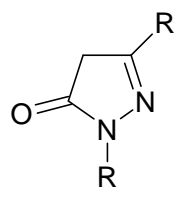
Enol tipinde kenetlenme bileşenlerinin en önemlileri pirazolon türevleridir. Son 20 yılda boyarmadde endüstrisinde kenetlenme bileşeni olarak pirazolon türevleri sıkça kullanılmıştır.

5-Pirazolon türevleri iki tautomerik yapıda bulunabilir. Katı fazda ve birçok çözücü içinde 5-pirazolon formunda bulunmakta iken, DMSO, etanol ve su içinde 5-hidroksipirazolon formunda bulunmaktadır (Zollinger, 1991) (Şekil 2.9).



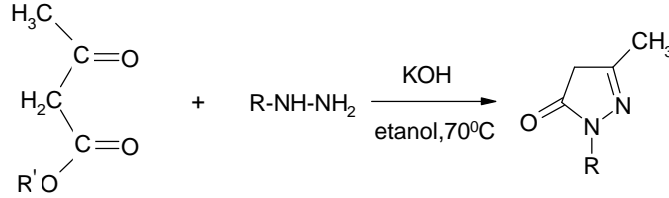
Şekil 2.9: 1-alkil-3-metil-pirazol-5-on' un tautomerleri

1,3-Süstitüe-5-pirazolonlar, asetoasetik esterinden ve hidrazin türevlerinden kolayca elde edilebilmektedir. Genel yapıları aşağıdaki gibidir (Şekil 2.10).



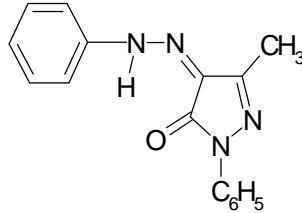
Şekil 2.10: 1,3-Süstitüe-5-pirazolon

Yapısal değişikleri yapmak kolaydır. Asetoasetik asit esteri ucuz olduğu için R grubu genellikle metil grubudur. R grubu N-süstitüe hidrazinler kullanılarak kolayca değiştirilebilir. Pirazolonlar 4-konumundan kenetlenir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Pirazolonların 4- konumundan kentlenme reaksiyonu

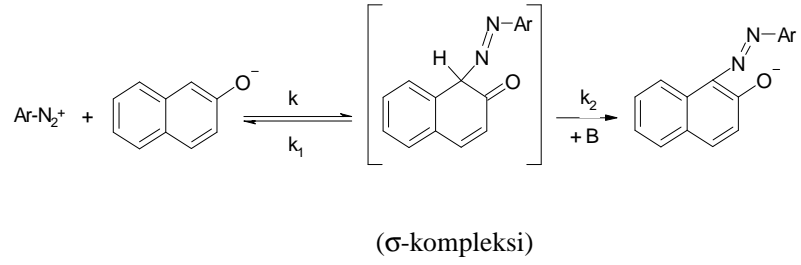
Azopirazolon boyarmaddelerine bir örnek aşığıda verilmektedir (Şekil 2.12)



Şekil 2.12: Azopirazolon boyarmadde

Kenetlenme tepkimesinin mekanizması, nitrolama, halojenleme, sülfolama gibi elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasıyla aynıdır.

Genel olarak bu yer değiştirmeler S_E2 mekanizmaları olarak adlandırılır. İlk basamakta elektrofil, nükleofilik substratın karbonuna bir kovalent bağla bağlanır ve ara ürün olarak bir σ -kompleksi oluşur. Daha sonraki basamakta baza bir proton transferi olur. Bu mekanizma, bir seri azo kenetlenme tepkimelerinin kinetik araştırmalarıyla da ilk kez Zollinger (1955) tarafından doğrulanmıştır. Aşığıdaki tepkime 2-naftolat iyonunun kenetlenme mekanizmasını göstermektedir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: 2-naftol' ün diazonyum tuzu ile kenetlenme tepkimesi

Sistemdeki tüm proton alıcılar baz olarak etkiyebilir ve hız belirleyen proton transferini etkilerler. Baz eklenmesi tepkime hızını etkilemektedir. Bu yüzden kenetlenme tepkimesi tipik genel baz katalizli (OH^- iyonu katalizli) tepkimedir. Ortamın pH'sını değiştirmeksizin baz eklenmesi ön dengeleri değiştirmez, sadece kenetlenmeyi katalizler. Piridin ve homologlarının karışımının azo kenetlenme tepkimelerini katalizlediği bilinmektedir (Kishimoto ve diğ. , 1975). Piridin eklenmesi hem kenetlenme hızını arttırmakta, hem de kenetleme konumunu etkilemektedir (Freemann ve diğ. , 1986).

3. TEKSTİL BOYACILIĞI VE HASLIKLAR

3.1 Selüloz Liflerinin Boyanması

Pamuk, viskon, keten gibi başlıca selüloz liflerinin açık elyaf olarak boyanmaları çok ender yapılan işlemlerdir. Çünkü bu lifler ıslak durumda çok katı ve flotte geçişini engelleyen bir yapı oluşturmaktadırlar. Canlı renkler elde etmek için ağartma yapmak gerekmektedir. Mersevizasyon veya kostikleme (gerdirmesiz bazik işlem) işlemi yapılırsa kumaşın boyarmadde alma yeteneği artmaktadır. Selüloz boyama metotlarını kullanan boyarmadde türüne göre aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

a) Substantif (direk) boyarmaddelerle yapılan boyama işlemi

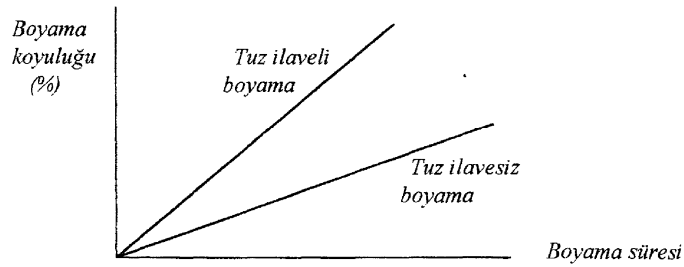
Substantif boyarmaddeler suda çözülen cinsten ve çoğunlukla azo grubu boyarmaddelerdir. Herhangi bir madde ve özel işlem gerektirmeden suda çözülürler ve liflere karşı substantiflikleri (afiniteleri) yani bağlanma istekleri vardır. Kolayca ve aracısız olarak liflere bağlandıkları için bunların bir adı da direk boyarmadde dir.

Substantiflik söz konusu olduğu için çektirme yöntemine göre boyama yapılır. Yani haspel, jet, overflow, airflow ve üniversal boyama aparatları ile çalışılarak boyamalar yapılmaktadır. Boyama sırasında bu boyarmaddeler ilk önce flotte içinde liflere yanaşmakta (adsorbsiyon) daha sonra difüzyonla liflerin kolay nüfuz bölgelerine (amorf) girmektedir. Boyama işleminde etkili olan başlıca bağlar: H-köprüleri, Van der Waals (kohezyon) kuvvetleri ve dipol çekim kuvvetleridir.

Özetlenecek olursa, nispeten bol flotte içinde bulunan ve adsorbsiyonla yüzeye yanaşan boyarmaddeler daha sonra liflerin içerisine, kolay nüfuz bölgelerine (amorf bölgelere) girmekte ve yukarıda adı geçen bağlarda liflere bağlanmaktadır. Bir boyarmaddenin substantifliğinin yüksek alabilmesi için: uzun bir düz bir zincir yapısına sahip olması, agregat oluşturma (bir araya gelme, kümelenme) özelliğinin bulunması gibi özelliklerinin olması gerekmektedir. Çektirme yöntemine göre aplikasyonda belli bir süre sonunda boyarmaddenin işlem çözeltisinde (flottede) ve kumaş üzerindeki miktarları arasında aşağıdaki gibi bir dinamik denge oluşmaktadır.

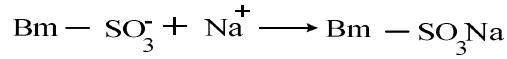
Kumaşın lifleri üzerindeki Bm % 80-65 \longrightarrow Flottede kalan Bm miktarı % 20 – 35

Genelde substantif boyarmaddelerin aplikasyonu ve boyamasında çözeltideki boyarmaddelerin daha fazla oranda kumaş ve lifler tarafına geçmesi için flotteye tuz ilavesi yapılmaktadır (Şekil 3.1).



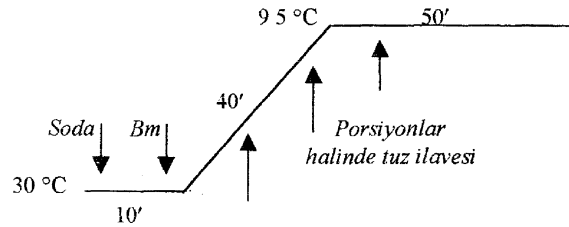
Şekil 3.1: Substantif boyarmaddenin tuzsuz ve tuz ilavesi ile 40°C den 90°C ye kadar ısıtılarak yapılan boyamada boyarmadde alınma eğrileri

Boyama sırasında flotteye tuz ilave edilerek aşağıda görüldüğü gibi boyarmadde alınma dengesi boyanmakta olan lif tarafına kaydırılmaktadır.



Boyarmaddenin flottedeki şekli Boyama sırasında life bağlanan şekli

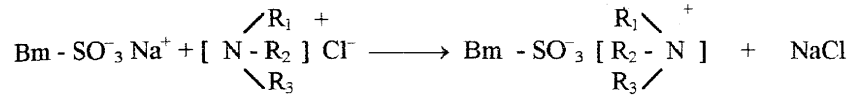
Flotteye tuz (NaCl veya Na₂SO₄) ilavesi, boyarmaddenin life bağlanan şeklini flotte içinde arttırmaktadır. Dolayısıyla daha fazla miktarda boyarmadde çözeltiden lif tarafına geçmek istemektedir. Bunun dışında, flotte sıcaklığını arttırmak başlangıçta daha fazla boyarmaddenin lifleri tarafından alınmasına neden olmaktadır. Flotte oranı arttıkça boyama sırasında flottede kalan boyarmadde miktarı da artmaktadır.



Şekil 3.2: Substantif boyarmadde ile boyama grafiği

Substantif boyarmaddeler ile yapılan boyamalarda, başlangıçta düzgün bir aplikasyon işlemi yapmak için boyarmaddenin lifler tarafından alınmasını frenlemek amacı ile soda (Na_2CO_3) kullanılmaktadır. Demek oluyor ki substantif boyarmaddelerle yapılan boyamalarda başlangıçta flotteye ilave edilen soda, frenleyici olarak, daha sonra ilave edilen tuz ise boyarmadde alımını artırıcı yönde etki etmektedir. Buna göre flotteye soda ve tuz ilaveleri şu şekilde olabilmektedir:

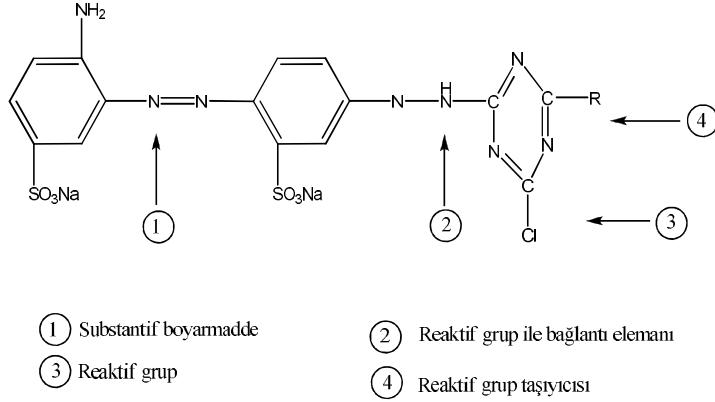
Substantif boyarmaddeler genelde ucuz, kolay boyama yapılabilen ama yaş haslıkları düşük olan boyarmaddelerdir. Yaş haslıklarının düşük olması; boyamada kolayca ve zayıf bağlarla liflere bağlanan bu boyarmaddelerin daha sonra kullanılmaları sırasındaki yaş işlemlerde de kolaylıkla kumaştan kopup ayrılmaları ile ortaya çıkmaktadır. Bu boyarmaddelerin yaş haslıkların iyileştirilmesi amacı ile boyama sonunda katyonaktif maddelerle işleme sokularak molekül büyümesi sağlamak mümkündür.



Böylece bulunduğu yerde büyümüş, zincir uzunluğu artmış olan bu boyarmaddeler daha sonraki yaş işlemlerde çok kolaylıkla bulunduğu yeri terk edemediği için boyamanın yaş haslıkları da artmış olmaktadır.

b) Reaktif boyarmaddelerle boyama

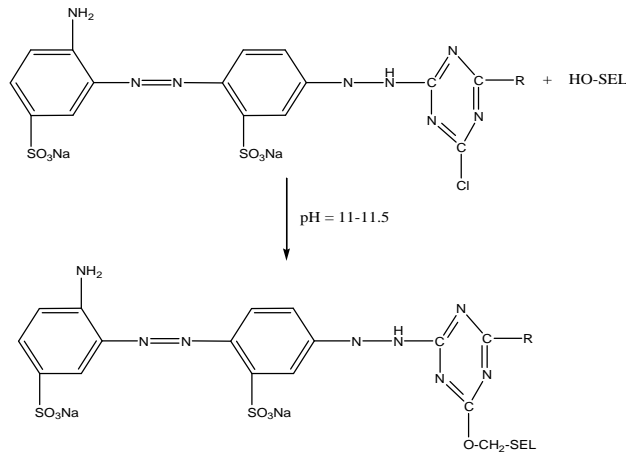
Reaktif boyarmaddeler selüloz liflerine reaktif grupları üzerinden kovalent bağla sağlam bir şekilde bağlandıkları için yaş haslıkları yüksek olan boyamalar elde edilmektedir. Bugün için gerek boyama gerekse baskıcılıkta en çok kullanılan boyarmadde grubudur. Reaktif boyarmaddede reaktif grubu oluşturan bölümün yapısına göre başlıca iki çeşidi bulunmaktadır. Bunlar klortriazin ve vinilsülfon tipi boyarmaddelerdir. Klortriazin tipi reaktif boyarmaddenin yapısı şekil 3.3' teki formülde görüldüğü gibidir.



Şekil 3.3 Klortriazin tipi reaktif boyarmadde

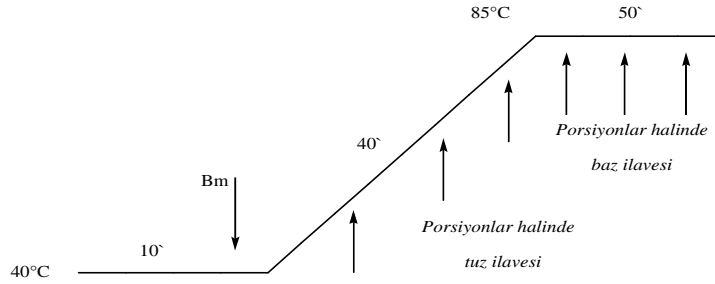
Reaktif boyarmaddelerle yapılan boyama işlemi nispeten kısa sürede bitmesine karşın boyamaların son yıkama işlemleri çok uzun sürmektedir. Bu yıkamanın çok etkili bir şekilde yapılması yaş haslıklar açısından son derece önemli ve gereklidir. Çünkü reaktif boyarmaddelerin en sakıncalı taraflarından biri, su ile reaksiyona girmeleridir. Su ile reaksiyona giren boyarmadde, boyama sırasında aynen substantif boyarmadde gibi zayıf bağlarla liflere bağlanmaktadır. Bu durum boyamanın yaş haslıklarını düşürmektedir. O nedenle boyama sonundaki yıkamalar, soğuk durulama, sıcak durulama, iki kez kaynar sabunlama, sıcak ve soğuk durulamalar gibi uzun işlemleri gerektirmektedir. Bu şekildeki bir yıkama işlemi ise oldukça masraflı, zaman alıcı ve atık su bakımından fazla yük getiricidir (Çoban, 1999).

Reaktif boyarmaddelerin selüloz lifleri ile bazik ortamda kovalent bağ yapması şekil 3.4’ deki formülde görüldüğü gibidir.



Şekil 3.4: Reaktif boyarmaddelerin kovalent bağ yapması

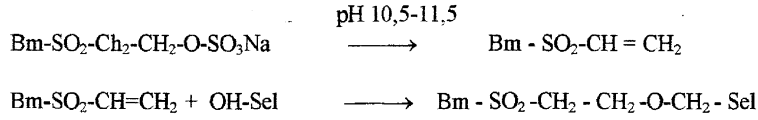
Reaktif boyarmaddeler ile çektirme yöntemine göre yapılan bir boyama grafiği şekil 3.5' deki gibi olabilmektedir



Şekil 3.5: Çektirme yöntemine göre çalışmada bir reaktif boyama grafiği

Diğer bir reaktif boyarmadde cinsi virilsulfon tipidir. Vinilsulfon tipi boyarmaddenin yapısı şu şekildedir: Bm-SO₂ CH₂ O-SO₃ Na.

Bu tür bir boyarmadde yine bazik ortamda reaktifvinil grubu oluşturarak selülozun OH grubu ile kovalent bağ yapmaktadır.



Reaktif boyarmaddelerin selüloz lifleri ile OH grubu üzerinden kovalent bağ yapmaları bazik ortamda gerçekleşmektedir. Bazik ortamı sağlamak için kullanılan başlıca kimyasal maddeler sodyum hidroksit ve sodadır. Çektirme yöntemine göre boyarmaddenin kumaşa düzgün aplikasyonu yapıp, tuz ilavesi ile çözeltideki boyarmadde lifler tarafına kaydırıldıktan sonra baz ilavesi yine şekil 3.5 de görüldüğü gibi porsiyonlar halinde veya en iyisi dozajlama yolu ile yapılarak boyarmaddenin düzgün bir şekilde liflere fikse olması, bağlanması sağlanmaktadır.

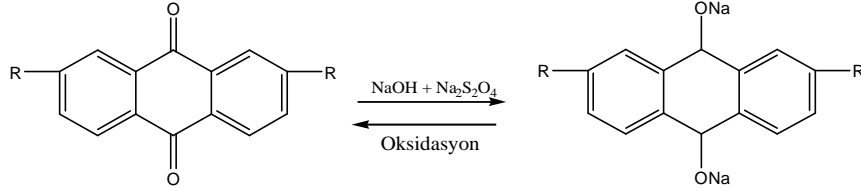
c) Küp boyarmaddeleri ile boyama

Küp boyarmaddelerinin diğer bir adı da indantren boyalarıdır. Indantren adı eskiden tekstilde haslıklar açısından bir marka etiketi olarak kullanılmıştır.

Genelde parlak olmayan, pastel renkler elde edilmektedir. Pahalı boyarmaddelerdir.

Her çeşit rengi bulunmamaktadır. Bu boyarmaddeler suda çözünmeyen cinsten oldukları için düzgün boyama işlemleri de kolay değildir. O nedenle ilk önce bu boyarmaddelerin bazik ortamda indirgenerek küpleme işlemi yapılmakta, boyama işlemi bu formda yapılmaktadır. Küpleme işlemi yeterince iyi olmadığı ve içe işleyen

boyamalar yapılamadığı sürece haslıkların tatmin edici düzeyde olması zorlaşmaktadır.



Antrakinon esaslı küp BM
suda çözünmez, afinitesi yoktur

Önce küp asidi sonra küplokyo şekline
dönüşür, suda çözünür, afinitesi vardır

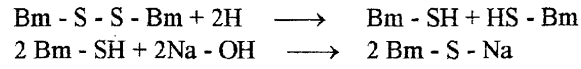
Şekil 3.6: Küp boyarmaddelerin indirgenme reaksiyonu

Küp boyarmaddesini indirgemek (küplemek) için baz olarak sodyumhidroksit, indirgen madde olarak da sodyumtiosülfat, diğer adı ile hidrosülfid kullanılmaktadır. Küplenmiş olan boyarmadde suda çözünen ve liflere afinitesi olan bir hale getirilmiştir (Şekil 3.6). Bu şekilde indirgenmiş ve life afiniteli hale gelmiş boyarmadde çözeltisi ile boyama yapıldıktan sonra oksidasyon işlemi ile boyarmadde kumaş üzerinde tekrar başlangıçtaki suda çözünmeyen şekline dönüştürülerek boyama işlemi bitirilmektedir. Kumaş üzerinde suda çözülmez yapıda bir boyarmadde olduğu için yaş haslıkları da doğal olarak çok yüksektir. Küp boyarmaddelerinin soğuk, ılık ve sıcakta boyama yapan cinsleri bulunmaktadır. Bu boyama koşullarına ve çalışılan flotte oranlarına göre kullanılan kostik ve hidrosülfid miktarı da değişmektedir. Dikkat edilmesi gereken husus boyama sırasında oksidasyonun olmamasıdır. Bu boyarmaddeler ile düzgün boyama yapmak biraz zordur ve bunun için özen göstermek gerekmektedir. Yani substantif ve reaktif boyarmaddeler ile yapılan boyama işlemlerinin kolaylığı burada yoktur. Boyama işlemi bittikten sonra yalnızca yıkama ile veya yıkama işleminde H_2O_2 kullanılarak etkili bir oksitleme işlemi yapılır. Oksidasyon işleminden sonra yine sabun, soda ile 30 dakika kadar bir kaynar yıkama işlemi yapılması gerekmektedir. Örneğin: 2 g/L Anyonaktif yıkama maddesi ve 1 g/L Soda ile 30 dakika kaynar yıkama ile işlem bitirilebilir.

d) Kükürt boyarmaddeleri ile yapılan boyamalar

Kükürt boyarmaddeleri de küp boyarmaddeleri gibi suda çözülmeyen yapıdadır. Önce indirgenerek liflere afiniteli hale getirilmektedir. İndirgen madde olarak eskiden sodyumsülfür kullanılmakta idi. Bu maddenin piyasadaki adı ise zırnıktır.

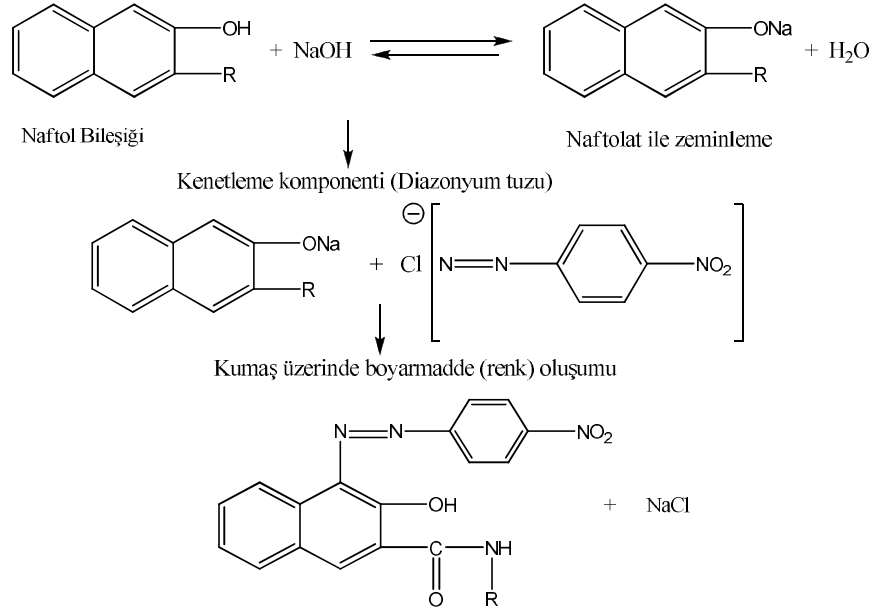
Pis kokulu olması, kükürt içermesi nedeniyle çalışma koşulları ve çevre açısından sevimsizdir. Ancak son zamanlarda zırnık kullanılmadan çalışılabilen ve sülfid içermeyen yeni tip kükürt boyarmaddeleri (Diresul EV, Hydrosol) geliştirilmiştir. Bunlar ekolojik tip boyarmaddeler olarak lanse edilmektedirler. Ağır metal iyonu içermemeleri, AOX yükü oluşturmamaları çevre için iyi taraflarıdır. Klasik kükürt boyarmaddeleri ile çalışmada katalogta verilen miktarda Na₂S, yeni nesil kükürt boyalarda genelde indirgen madde olarak glikoz ve hidrosülfid kombinasyonu tercih edilmektedir.



İndirgenen boyarmadde çözeltisi ile boyama yapıldıktan sonra oksidatif yıkama ile kumaş üzerindeki boyarmadde yine suda çözülmez şekilde getirilmektedir. Kükürt boyarmaddeleri ile boyamada 50 °C de başlayıp 95 °C ye çıktıktan sonra 1 saat işlem yapılarak boyama bitirilmektedir. Kükürt boyarmaddelerinin genelde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Ucuz boyarmaddelerdir ancak klor haslıkları düşük, renkler donuktur. Her türlü renk çeşidi bulunmamaktadır. Genelde siyah, haki, lacivert, kahverengi renkleri bulunmaktadır. Çalışma sırasında indirgen maddenin yetersiz olması durumunda kumaşa mekanik tutunan boyarmadde metalik bir görünüm verebilmektedir. Dispergir madde ilavesi ile bu sakınca giderilebilmektedir (Çoban, 1999).

e) İnkışaf (Naftol) boyarmaddeleri ile boyama

İnkışaf boyarmaddeleri yapısı ve boyama şekli ile diğerlerinden ayrı bir boyarmadde cinsidir. Boyarmaddenin rengi esas olarak lif üzerinde oluşturulduğu için haslıkları yüksektir. Ancak naftol bileşiklerinin kanserojen etkileri ile ilgili yayınlar ve bu boyarmaddelerle çalışmadaki zorluklar nedeniyle pek fazla bir önemi kalmamıştır. Boyarmaddenin asıl yapısını Naftol As bileşiği oluşturmaktadır. Naftol bileşiği naftolata dönüştürülerek birinci banyoda zeminleme yapıldıktan sonra. İkinci banyoda diazonyum tuzu ile işleme sokularak kumaş üzerinde asil boyarmadde oluşturulmaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: Kumaş üzerinde renk oluşum reaksiyonu

Birinci banyo işlemi için naftol çözme ve naftolat oluşturma uğraştırıcı bir iştir.

Naftol çözme ve zeminleme:

1 kg Naftol

1,5 kg NaOH (38°B 1,6 L soğuk su ile çözülür. 1L % 33' lük formaldehit ilave edilip 30°C de 30 dakika zeminleme yapılır. Naftolatın cinsine göre boyamada 10-50 g kadar tuz kullanılabilir. ikinci banyoya gelmeden önce, fazla naftolat çözeltisi kumaştan iyice uzaklaştırılır.

İkinci banyoda: Kenetleme reaksiyonu için gerekli olan diazonyumtuzu hidroklorik asitte çözülür. NaNO₂ ilave edilir. Diazolama işlemi 5-10°C yi geçmeyecek şekilde soğukta yapılır. Bu çözelti ile kumaş 15 dakika kadar işleme sokulduktan sonra artıyıkama ve kaynar sabunlama yapılır. Asıl renk yani boyarmadde kumaş üzerinde oluşturulduğu için inkişaf boyarmaddelerin yaş haslıları ve ışık haslığı yüksektir. Bayrak kırmızısı özellikle ışık haslığı yüksek olan canlı bir renktir (Çoban, 1999).

f) İndigozol boyarmaddeleri ile boyama

İndigozoller bir çeşit özel küp boyarmaddeleridir. Bu boyarmaddelerle tek veya iki banyolu yöntemle göre çalışmak mümkündür. 1.banyoda: Kumaş + Bm + NaNO₂ ve istenirse tuz ilave edilerek 60°C de 30 dakika veya 1 saat işlem yapılır. Sonra 20°C

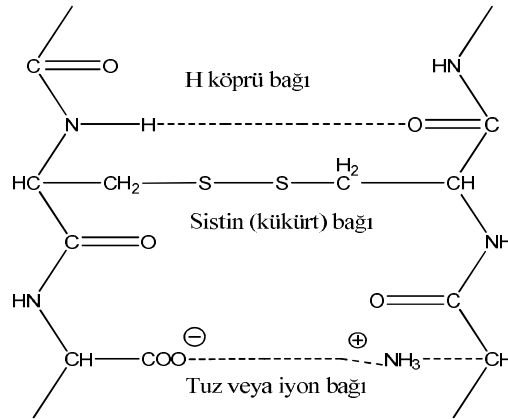
ye soğutulur. 2. banyoda: 40-70 °C de 10 dakika H_2SO_4 ile işlem yapılır. Tek banyoda çalışmada ise boyarmadde kumaş üzerine düzgün bir şekilde alındıktan sonra H_2SO_4 ilave edilir ve soda ile nötrleştirilip durulanır (Çoban, 1999)

g) Pigment boyarmaddeleri ile yapılan boyama

Elyafa afinitesi olmayan ve suda çözünmeyen bir boyarmadde cinsidir. Kumaşa binder (bağlayıcı) denilen bir yardımcı madde vasıtası ile tutunduğu için boyamada lif cinsi gözetmez. Yani istenilmesi ve uygun olması durumunda her türlü liflerden yapılmış tekstil ürünü bu boyarmaddelerle boyanabilir. Afinitesi olmadığı için emdirme yöntemine göre çalışılmaktadır. Boya çözeltisi fularda emdirilen kumaş önce kurutulur sonra 140-160°C de 3-5 dakika kondenzasyon işlemi ile boyarmaddenin liflere fiksajı tamamlanır. Tekstil baskıcılığında çok kullanılan bu boyarmaddelerin boyamacılıkta kullanımları azdır. Pigment boyarmaddelerinin liflere afiniteleri olmadığı için kurutma sırasında boyarmadde migrasyona uğrayarak kumaş yüzeyinde, liflerin yüzeyinde toplanmaktadır. Yüzeyde toplanan boyarmaddeler nedeniyle boyamanın sürtme haslıklarında düşme olabilmektedir.

3.2 Yün Liflerinin Boyanması

Poliester elyafları ve selüloz liflerinde boyarmaddelerin liflere bağlanması öncelikle absorpsiyon yolu ile olurken protein liflerinde elektrositatik çekim kuvvetleri önemli rol oynamaktadır. Yün lifinin yapısında etkili olan belli başlı üç önemli bağ bulunmaktadır (Şekil 3.8).

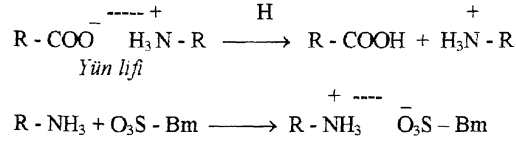


Şekil 3.8: Yünün bağ yapıları

Yünün boyanmasında iyon bağlarının önemi büyüktür. Genelde yün boyamacılığı asidik ortamda yapılmaktadır. Asidik ortamda yün pozitif (+) yüklü olduğu için eksi (-) yüklü boyarmadde, artı (+) yüklü lifler tarafından elektrostatik çekim kuvvetleri ile çekilerek liflere bağlanmaktadır.

a) Asit boyarmaddeleri ile yapılan boyamalar

Asit boyarmaddeleri, substantif (direk) boyarmaddeler ile yapı olarak benzer boyarmaddelerdir. O nedenle düzgün boyama işlemi yapmak kolaydır. Boyama banyosuna asit verildiğinde yünün yapısı aşağıda görüldüğü gibi pozitif yüklerle yüklenir.



Asidik ortamda oluşan pozitif yüklü yün liflerine, eksi yüklü asit boyarmaddeleri yukarıda görüldüğü şekilde elektrostatik çekim kuvvetleri ile kolayca bağlanmaktadır. Başlangıçta flotteye konulan tuz (Na_2SO_4) selüloz liflerindeki uygulamanın tersine boyarmaddenin liflere hızlı ve düzensüz bir şekilde bağlanmasını önlemek içindir (Şekil 3.9). Yani hızlı bağlanmayı frenlemek içindir. Asit boyarmaddelerinin kuvvetli asidik ortamda (pH = 1,8 - 3), orta asidik ortamda (pH 3,5 - 5,5) ve zayıf asidik ortamda (pH 5,5 - 6,5) boyayan cinsleri bulunmaktadır.

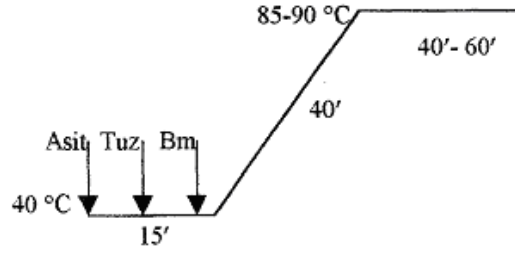
Asit boyarmaddeleri ile zayıf asidik ortamda düzgün boyamak zordur ama bunların da yaş haslıkları yüksektir. O nedenle sonradan dinklenecek kumaşlar bu boyarmaddelerle boyanırlar. Genelde asit boyarmaddeleri liflere zayıf bağlarla tutundukları için daha sonraki yıkama anında kumaştan kolayca koparlar. Dolayısıyla yaş haslıkları düşüktür Işık haslıkları ise genelde yüksektir.

% x Asit boyarmaddesi

% 10-20 Na_2SO_4

% 1-2 Formikasit veya Sülfürikasit

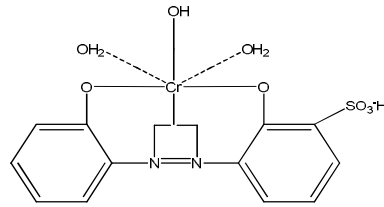
% 1-2 Islatıcı



Şekil 3.9: Asit boyarmaddeleri ile yapılan bir boyama grafiği

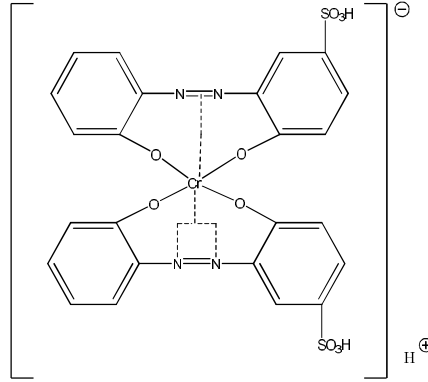
b) 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ile boyama

Bu boyarmaddeler genelde üretimleri sırasında metal iyonları ile kompleks oluşturmuş durumdadır. Liflere hem elektrostatik çekim kuvvetleri hem de metal iyonları üzerinden bağlanabildikleri için genelde yaş haslıkları yüksek boyamalar elde edilmektedir. Ancak bunlarla düzgün boyama yapmanın zorlukları vardır. 1:1 metal kompleks boyarmaddelerde bir boyarmadde molekülü bir metal atomu ile kompleks yapmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: 1:1 Metal kompleks bm

1:1 metal kompleks boyarmaddeleri ile boyama yapmak nispeten daha kolaydır. Haslıkları iyidir. Ancak çok kuvvetli asidik ortamda boyama yapıldığı için yün biraz sertleşmektedir. O nedenle boyama sırasında egaliz maddeleri kullanılmaktadır. 1:2 metal kompleks boyarmaddelerinde bir metal iyonu iki tane boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturmuş durumdadır (Şekil 3.11).

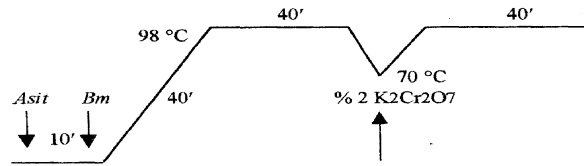


Şekil 3.11 1:2 Metal kompleks bm

Suda çözünürlüğü az olduğu için bunlarla düzgün boyama yapmak daha zordur. Ancak yaş haslıkları son derecede iyidir. Bu boyarmaddelerle boyamada 70-85°C arası kritik boyama sıcaklığı olduğu için ısıtma yavaş yapılmaktadır. Bu boyarmaddelerde suda çözünürlüğü sağlayan gruplar, metilsülfon (-SO₂-CH₃) veya sulfonamid (-SO₂NH₂) gruplandır. Bunlarla 20°C de başlayıp 40 dakikada 98°C ye çıkılır. Bu sıcaklıkta 60 dakika işlem yaparak boyama yapılır (Çoban, 1999).

c) Kromlama boyarmaddeleri ile boyama

Bu boyarmaddeler, kromla kompleks yapabilen özel seçilmiş asit boyarmaddeleridir. Yün lifleri önceden kromlanır, sonra boyama yapılır veya önce boyama yapılır, sonra kromlama yapılır. Hatta kromlama ve boyama işlemi aynı anda yapılır. En çok uygulanan şekli ise önce boyamanın yapılması, boyamanın sonuna doğru kromlama işleminin yapılmasıdır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12: Sonradan kromlama yöntemine göre boyama

Bu şekilde bir boyama sonunda kumaş üzerindeki boyarmadde kromla kompleks yaparak liflere daha sağlam bağlanabildiği için boyamanın yaş haslıkları oldukça artmaktadır. Ancak çevre dostu tekstil (eko tekstil) üretiminin gündemde olması ve ağır metal iyonlarının gerek kumaş üzerinde gerekse atık suda sınırlanmış olması bu boyama şeklinin önemini iyice azaltmıştır.

Aynı durum aslında metal kompleks boyarmaddeleri için de söz konusudur. Ancak metal kompleks boyarmaddelerinde metal iyonları, üretimleri sırasında reaksiyona sokuldukları ve boyarmaddelerle sağlam bir kompleks oluşturdukları yani serbest halde olmadıkları için şimdilik bunlara bir dereceye kadar daha hoşgörü ile bakılmaktadır (Çoban, 1999).

d) Reaktif boyarmaddelerle yapılan boyamalar

Bilindiği gibi reaktif boyarmaddelerin liflerle kovalent bağ yapmaları bazik ortamda gerçekleşmektedir. Ancak yün veya genelde protein liflerinin bazik ortamda zarar görürler. O nedenle bazı seçilmiş özel reaktif boyarmaddelerle yün liflerini hafif asidik ortamda boyamak mümkündür (Çoban, 1999).

3.3 Sentetik Liflerin Boyanması

3.3.1 Poliester (PES) liflerinin boyanması

Poliester elyaf, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik gösterdiğinden büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler. Elyaf kimyaca aktif grup da içermediği için boyarmadde anyon ve katyonlarını da bağlayamaz. Poliesterin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir. Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Öyle ki dengeye varmak için gerekli olan zaman çok fazla olduğundan bu koşullar altında boyama pratik değildir. Normal basınç altında çalışan ve maksimum 100°C'a kadar ısınan cihazlarda poliesterin ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük moleküllü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür.

Boyama hızının çok yavaş olması nedeniyle düzgün boyama kolaydır. Fakat migrasyon olmadığı için, abrajlı boyanmış materyalin uzun süre kaynatmakla bile düzeltilmesi mümkün değildir. Elyaf içine difüzyon zor olduğu gibi, difüzlener boyarmaddenin elyaf dışına çıkması da zor olduğundan yaş haslıklar çok iyidir.

Poliesterin dispers boyarmaddelerle boyanması 3 metoda göre yapılır:

- a) Carrier (taşıyıcı) metodu
- b) HT (High Temperatur) metodu
- c) Termosol metodu (Özcan, 1984).

3.3.1.1 Carrier metodu

Difenil, o-fenil fenol, fenil salisilat, v.b. bazı fenol, amin ve aromatik hidrokarbonlar, boya banyosunda çözündüklerinde veya süspansiyon olduklarında dispers boyarmaddelerin poliestere elyaf tarafından adsorpsiyonunu hızlandırır. Taşıyıcı (carrier) denilen bu maddelerin keşfi, poliestere boyanmasında büyük gelişmeye yol açmıştır. Taşıyıcının etkime tarzı tam olarak anlaşılamamakta beraber elyaf tarafından adsorplanarak onun şişmesine neden olduğu, böylece birbirine çok yakın olan uzun polimer zincirlerini uzaklaştırdığı muhtemeldir. Bunun sonucu, daha büyük boyarmadde moleküllerinin elyaf içine girmesi mümkün olur.

Suda çözünmeyen taşıyıcılar, elyaf üzerinde dispers boyarmaddenin çok çözüldüğü bir yüzey filmi oluştururlar. Bu koşullar altında boyarmaddenin transferi, sulu fazla elyaf arasında değil, taşıyıcıda çözünen boyarmadde ile elyaf arasında olur. Ancak taşıyıcının uygun konsantrasyonda kullanılması gerekir.

Uygun taşıyıcı konsantrasyonu, hem flotte, hem elyaf fazını doyumak için gerekli olan taşıyıcı miktarına hemen hemen eşittir. Fazlası üçüncü bir faz (çözünmemiş taşıyıcı fazı) meydana getirir ki, bu takdirde boyarmadde elyaf fazında değil, bu fazda çözünmeyi tercih edeceğinden boyama şiddeti düşer.

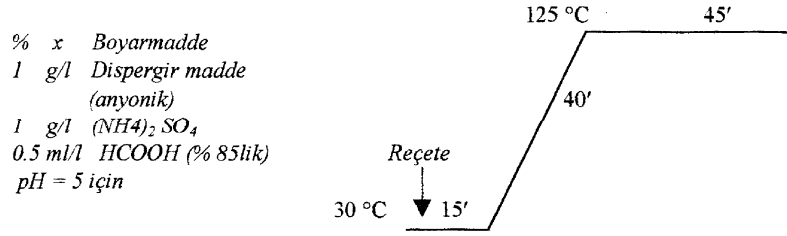
Taşıyıcı ile 85°C'de çekim iyi olduğundan, uzun süre kaynatılması istenmeyen materyalin boyanmasında taşıyıcı metoduna başvurulur (Özcan, 1984).

3.3.1.2 HT metodu

Poliesterin 120-130°C'de boyanmasının birçok yararı vardır. Koyu renkler bu metoda göre taşıyıcısız boyanabilir. Böylece hem paradan, hem de taşıyıcının uzaklaştırılması çok uzun sürdüğünden zamandan tasarruf sağlanır. 100°C'nin altında normal basınçta çalışan boyama cihazlarıyla yapılan boyama çekimleri çok az olduğu için kullanılmayan, yüksek ışık haslığındaki birçok boyarmaddenin kullanılması mümkün olduğundan daha geniş renk serisi elde edilir. Normal basınç altında boyama yapıldığında yalnız küçük moleküllü boyarmaddeler kullanılabilir. Oysa bunlar kolay süblimleşme yatkınlığı gösterirler. 120-130°C'deki boyamalarda kullanılan daha yüksek molekül ağırlıklı boyarmaddeler süblimleşmediklerinden daha iyi sonuç verirler.

Poliester nötral veya zayıf asidik ortamda boyandığı zaman esnekliğinden ve gerilme gücünden kaybetmez. Fakat eser kadar kalevi varsa polimer zinciri parçalanır. Bu nedenle HT metodu uygulanmadan önce temizlemede kullanılan alkali tamamen uzaklaştırılmalıdır (Özcan, 1984).

Düzgün boyaması güç boyarmaddelerle çalışıldığında boyamanın 130°C'da yapılması gerekir. Çünkü sıcaklığın yükselmesiyle migrasyon artacağından düzgünleşme meydana gelir. Fakat daha düzgün boyadığı bilinen boyarmaddelerle 120°C'nin üstünde boyamanın hiç gereği yoktur. Bunların başlangıç adsorpsiyonları oldukça üniform olduğundan migrasyon olmadan da düzgün boyarlar. Aşağıdaki grafikte örnek bir HT boyama grafiği verilmiştir (Şekil 3.13) (Çoban, 1999).



Şekil 3.13: Dispersiyon boyarmaddesi ile HT koşullarında poliester boyama grafiği

3.3.1.3 Termosol metodu

Dupont firmasının termosol metodu veya benzer termofikse metotları poliesterden veya poliester ile diğer elyaf karışımlarından yapılan kumaşların boyanmasında büyük ölçüde kullanılan sürekli metotlardır. Bu metotlar kumaşın dispers boyarmadde veya çok ince partiküllü küpe pigmenti süspansiyonu ile fularlanmasına dayanır. Bunu, kurutma işlemi izler. Kurutma esnasında elyaf yüzeyinde boyarmadde partiküllerinin yapışmasıyla bir film tabakası oluşur. Kurutulan kumaş 30-60 saniye, 180-220°C'de ısıtıldığında elyaf yüzeyine yapışmış olan boyarmadde partikülleri elyaf içine difüzlenererek fiske olur. Kurutma için hotflue, infrared kurutucu veya kurutma silindirleri kullanılabilir.

Termofiksenin yapıldığı yüksek sıcaklıkta poliester ve boyarmadde moleküllerinin termal karışması büyük ölçüde artar bu da boyarmaddenin elyaf içine çok daha hızlı difüzyonuna neden olur. Termofikse mekanizması muhtemelen boyarmaddenin polimer içerisinde çözünmesinden ibarettir. Fakat polimerdeki karbonil gruplarıyla boyarmaddedeki -NH₂ ve -OH grupları arasında hidrojen

köprüsü bağları oluştuğu ve keza Van Der Waals kuvvetlerinin de rol oynadığı bir gerçektir (Özcan, 1984)

3.3.2 Poliamid (PA) liflerinin boyanması

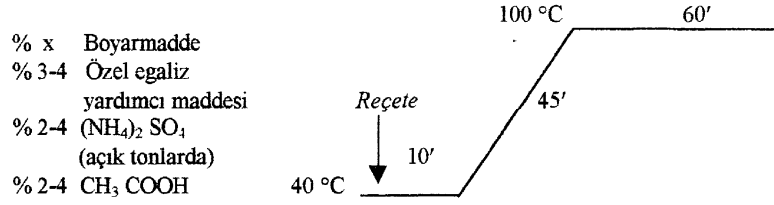
Ticari bakımdan başarıya ulaşan ilk sentetik elyaf, naylon 6,6 'dır. Naylon 6,6 , piyasaya çıktığı zaman boyanmasında pek çok güçlükle karşılaşılıyordu. Çünkü elyaf hidrofob olduğundan, suda çözünen boyarmaddelere fazla afinite göstermiyordu. Polimer, ilk elde edildiği zamanlar her çıkan yeni üretim gerek fiziksel özellikleri, gerek amino uç gruplarının sayısı bakımından birbirinden çok farklıydı. Bu da boyarmaddelere karşı afinitenin farklı olmasına neden oluyor ve her üretim partisinin boyanmasına ayrı özen gerektiriyordu.

Elyafın hidrofob olduğu düşünülerek, suda çözünmeyen dispers boyarmaddelere başvuruldu. Naylon 6,6 bu boyarmaddelere karşı orta derecede afiniteye sahiptir. Bütün boyarmadde sınıfları arasında en çok dispers boyarmaddeler iplikteki değişiklikleri örtme gücüne sahiptir. Açık renklerde yaş haslıkları tatminkardır. Fakat koyu renklerde, yalnız elde edilme zorluğu değil, yaş haslıkların istenilenden düşük olması gibi sakıncaları vardır. Daha iyi yaş haslıkların elde edilmesi için naylonun suda çözünen boyarmaddelerle boyanması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Poliamidler belirli sayıda primer amin ve çok sayıda sekonder amin grubu içerdikleri için, yapıları proteinlere benzer. Bu nedenle teorik olarak düşünülecek olursa asit boyarmaddelere karşı afiniteye sahip olmaları gerekir. Pratikte de gerçekten böyledir.

Krom ve kompleks boyarmaddelerle iyi yaş haslıklarına sahip koyu renk boyamalar elde edilir; fakat bu boyarmaddeler iplik üzerindeki düzensizlikleri asit boyarmaddelerden bile daha kötü örterler.

1959 yılında ICI'nın Procinyl boyarmaddelerini çıkarmasıyla önemli ilerleme kaydedildi. Procinyl boyarmaddeleri dispers boyarmadde moleküllerine klorotrianiil grubu sübstüitue etmekle elde edilen reaktif boyarmaddelerdir. Nötral ortamda dispers boyarmaddeler gibi davranırlar; yani iplikteki düzensizlikleri çok iyi örterler. Banyoya alkali ilave edildiğinde, kovalent bağlar meydana geldiğinden çok yüksek yaş haslıklar elde edilir (Özcan, 1984).

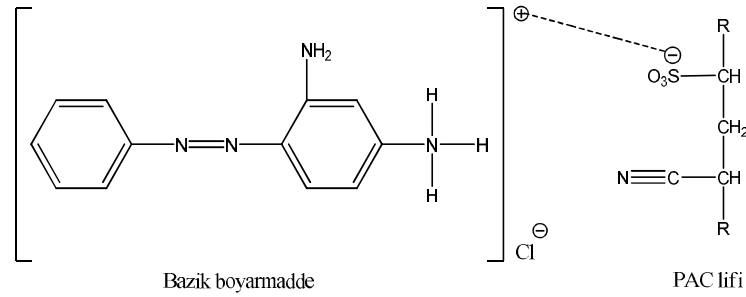
Asit boyarmaddeleri ile poliamid liflerini boyama grafiği ve bir reçete örneği aşağıda verilmektedir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: Poliamid liflerinin asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği

3.3.3 Poliakrinitril (PAC) liflerinin boyanması

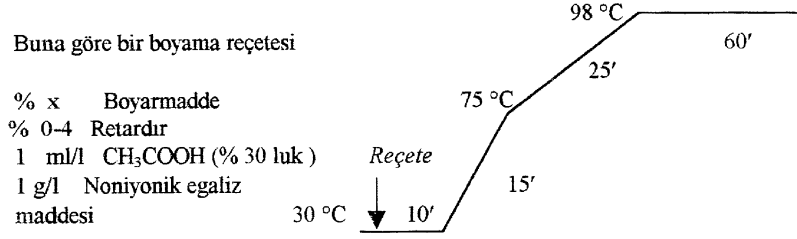
Saf akrinitril polimeri boyanması çok zor olan bir yapıya sahiptir. Bu nedenle modifiye edilerek bu yapıya karboksil (-COOH) veya sulfonasidi (-SO₃H) gruplarının eklenmesi halinde bazik boyarmaddelerle çok daha kolay ve has bir şekilde boyanabilmektedir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: PAC' in bazik bm ile boyanması

Boyarmadde önce liflere adsorbe olmakta, daha sonra çözülerek liflere kimyasal bağla bağlanmaktadır. Bu liflerin bazik boyarmaddelerle boyanmasında 75-80°C civarında kritik bir boyama sıcaklığı bulunmaktadır. Bu sıcaklık devresinde boyarmadde lifler tarafından çok hızlı bir şekilde alınmaktadır.

Düzgün boyama yapabilmek için kritik boyama sıcaklığı civarında flottenin temperatur artış hızını yavaş bir şekilde yapmak ve ayrıca boyarmaddenin liflere hızlı bağlanmasını engelleyen (retarder) yardımcı maddeleri kullanılır. Kullanılan retarder miktarları boyama koyuluğuna göre değişmektedir. Boyama koyuluğu arttıkça kullanılan retarder miktarı azalmaktadır. Şekil 3.16 de verilen grafik ve reçete ile boyama yapılır.



Şekil 3.16: Poliakrilnitril (akrilik) liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanması

80-100°C arasında sıcaklık artışı yavaş yapılır. Boyama bitiminde yine flote 70°C ye yavaş bir şekilde soğutulur. Bazik boyarmaddeler ile boyanan akrilik liflerde hem çok canlı ve parlak renkler hem de oldukça haslıkları iyi olan bir boyama söz konusudur. Yine poliakrilnitril lifleri sentetik lif grubundan oldukları için dispersiyon boyarmaddeleri ile de boyanmaları söz konusudur (Çoban, 1999).

3.4 Haslık Nedir?

Boyalı bir materyalin en önemli özelliği renk haslıklarıdır. Fakat bir boyarmaddenin haslığı mutlak bir özellik değildir. Hem ışık, su, ter gibi belirli bir etkene karşı, hem de boyarmaddenin uygulandığı materyale göre farklılık gösterir. Bir boyarmaddenin haslığı örneğin yün üzerinde düşük, fakat orlon üzerinde yüksek olabildiği gibi ışığa karşı yüksek, fakat diğer bir etkene (suya, klora vb.) karşı düşük olabilir.

Haslık bir tekstil materyalin renginin üretim ve kullanılma esnasında karşılaştığı çeşitli etkenlere karşı gösterdiği direnme gücü şeklinde tanımlanır. Bu tanımdan anlaşıldığı gibi haslıklar genel olarak;

a) Kullanılma esnasında istenen haslıklar: Işık, yıkama, sürtünme, deniz suyu, ter, çözücü, ütü v.b

b) Materyalin tam işlenmiş hale geçmeden önce geçirdiği işlemlere bağlı olarak üretim esnasında istenilen: asit, alkali, soda, pişirme, klor, merserize, kalevi dinkleme, asidik dinkleme, karbonize, kükürt, kaynatma, dekatür, su vb. haslıklar olmak üzere 2 'ye ayrılır (Özcan, 1984).

3.4.1 Tarihçe

Önceleri haslıgın belirtilmesinde ve test metotlarında uygunluk yoktu. Test metotları her işletmede farklıydı ve haslık değeri, bilimsel olarak belirtilmeyip, her fabrika kendi boyarmaddelerinin haslıklarını birbirleriyle karşılaştırarak veriyordu. Bu nedenle çeşitli firmaların boyarmaddelerinin haslıklarının karşılaştırılması imkansızdı. Haslık derecesinin tayininde standartlaşma, hem boyarmadde yapımcısı, hemde boyacı bakımından çok önemliydi. İlk olarak 1911 yılında Almanya’da Alman Haslık Komisyonu [Deutsche Echtheits Komision(DEK)] kurularak test reçetelerinin ve standartlarının hazırlanması için sistematik çalışmalara başladı. 1914’de pamuk ve yün üzerindeki boyaların haslık tayin metotlarını, standartlarını ve tiplerini açıklayan bir eser yayınladı. Bu eser 1939’a kadar 8 kez basıldı.

1927 yılında İngiltere’de Tekstil Boyacıları Cemiyeti [Society of Dyers and Colorists (SDC)], haslık testleri komitesi kurarak test metotlarını koordine etmek üzere çalışmalarına başladı. Işık, ter ve yıkama haslıgı testlerini içeren ilk raporu 1934’de 4 elyaf grubu için 33 etkene karşı test metotlarını içeren 2. rapor ise 1948’de yayınladı. Amerika Birleşik Devletlerinde de Amerikan Tekstil Kimyagerleri ve Boyacıları birliğı [Amer. Assoc. of Textile Chemists and Colorists (AATCC), bir haslık komisyonu kurdu. Bu komisyonun kabul ettiği testlerden bazıları prensip bakımından avrupaninkilere uyuyordu. Fakat “past- test” denilen bir çok teste aynı şiddetdeki boyamaya, birbirini takiben, gittikçe artan şiddette bir seri test uygulanıyordu. Bu farkı kaldırıp, test metotlarında standartlaşmak için 1947’de uluslar arası bir organizasyon [International organisation for standardization(ISO)] kuruldu. Bunun teknik komitesi [Technical committee 38 (TC 38)]tekstile etki eden bütün sorunlarla ilgileniyordu. 1948’de ilk toplantısını yaparak renk haslıgı alt komitesini (ISO/TC 38 /SC 1)kurdu. SDCL, AATCC bu uluslararası organizasyonda yani ISO da ortak çalışmaya başladılar.

On ulusa ait boya haslık komisyonları 1951 Şubatında İsviçre’de Basel’de yaptıkları testleri kabul ettiler. 1951 Haziranında İngiltere’ de yapılan uluslar arası kongrede de (ISO/ /TC 38 /SC 1)bu testler büyük ilgi gördü.

1952’de Pariste Uluslar arası 2. Haslık Kongresinde Avrupa Kıtası Haslık Komitesi [Europäische Continentale Echtheits Konvention (ECE)] kurularak haslık sorunlarında bir birliğı varmak amacıyla İngiltere dışında kalan Avrupa ülkelerini

temsil etmek üzere ISO'ya katıldı. Böylece ISO'daki aktif kuruluşlar SCD,AATCC ve ECE'dan ibaret oldu.

Bunlar A.B.D , İngilete ve diğer Avrupa devletlerinde uygulanan bütün test metotlarından en iyilerini seçip, tek bir sistem kurdular. ISO'nun hazırladığı bu test reçeteleri için ISO tavsiyeleri (ISO Recomendations) terimi kullanılır.Tavsiye teriminin kullanılmasının nedeni, bu organizasyonun, kendi kararlarını, üyelerini oluşturan 44 ulusun standartlaşma kurullarına kabul ettirmek için yasal yetkiye sahip olmamasıdır. Her biri dünya çapında kabul edilmiş testlerdir. Her ne kadar ISO, testlerin sadece kabulünü tavsiye ederse de pratikte genellikle üye memleketler ulusal standartlar olarak yerleştirme adımını atmışlardır. Her testin altında bu testi ulusal standart olarak kabul eden ülkelerin adları ve standartların DIN, İngiliz standartları belirtilmiştir.Örneğin Alman standartları DIN İngiliz standartları B.S. normlarıyla verilir.

Testlerin tamamının yapılışı için haslık testleri kitaplarına başvurmak gerekir. Bazı önemli haslık testlerinin yapılışı aşağıda özetlenmiştir (Özcan, 1984).

3.4.2 Haslık değerlendirilmesi ve başlıca haslıklar

Işık haslığı 8, diğer bütün haslıklar 5 ölçeği üzerinden değerlendirilir.1 en düşük haslığı, diğer rakamlar sırasıyla daha yüksek haslıkları gösterir.

1932 yılında bütün elyaf cinslerinin ışık haslığını tayinde kullanılmak üzere derece derece koyulaşan mavi boyalı, yünlü 8'li ölçek teklif edildi. Bu ölçek daha sonraları değiştirilerek her biri bir üstekinin yaklaşık iki katı daha has olacak şekilde özel boyarmaddelerle boyanmış 8 adet yünlü kumaş serisi haline getirildi.

Mavi boyalı yünlü ölçek ile birlikte solma derecesinin saptanması için yardımcı bir sistem de geliştirildi. Yardımcı sistemler denendikten sonra, gri karşılaştırma ölçekleri (gri skala) önerildi. İlk önce 24 aşamalı gri daire, daha sonra 18 aşamalı ve en son olarak bu günkü 5 aşamalı gri ölçek kabul edildi. Bu gün iki ayrı gri ölçek kullanılmaktadır.Bunlardan biri test sonucu boyalı materyalin renginde meydana gelen değişikliği ölçmeye yarayan,diğeri ise ışık, gaz soldurması, ve ağartma haslıkları dışında, diğer bütün haslıkların kontrolünde, boyalı materyalin kendisine bitişik beyaz bir kumaşı lekeleme derecesini ölçmeye yarayan gri ölçektir.

Boyalı tekstil materyale, biri kendisiyle aynı, diğeri farklı cinsten, boyanmamış iki tekstil materyali ile sıkıca temasta olarak, üretim veya kullanılma esnasında rastlayacağı koşullar altında çeşitli maddeler etki ettirilir. Boyalı örnekte meydana gelen renk değişikliği ve boyanmamış örneklerin lekelenme dereceleri bu gri ölçekler yardımıyla değerlendirilir.

Tekstil sektöründe en çok kullanılan başlıca 5 adet haslık ve anlamları aşağıda verilmiştir (Özcan, 1984).

3.4.2.1 Klorlu suya karşı renk haslığı

Bu standart (ISO 105 E03); boyalı ve/veya baskılı tekstil mamullerinin, yüzme havuzlarının dezenfekte edilmesinde kullanılan, değişik konsantrasyonlardaki aktif klorla karşı renk haslıklarının tayini metodunu kapsar (TS 837, 2001)

3.4.2.2 Sürtünmeye karşı renk haslığı

Bu standart (ISO 105 X12); tekstil yer döşemeleri ve diğeri havlı kumaşlar olmak üzere her çeşit ve türdeki tekstil madde ve mamullerinin renklerinin sürtünmeye ve bu esnada diğeri malzemelere akmaya karşı dayanımının tayini metodunu kapsar.

Tekstil deney parçalarına bir kuru sürtme bezi ve bir de yağ sürtme bezi ile sürtülür. Sürtme bezlerine renk akması gri skala ile değerlendirilir (TS 717, 2006).

3.4.2.3 Suya karşı renk haslığı

Bu standart (ISO 105 E01); boyalı ve/veya baskılı tekstil mamullerinin, suya karşı renk haslıklarının tayini metodunu kapsar.

Özellikleri belirlenmiş bir veya iki refakat bezi ile temas halindeki deney numunesi suya batırılır, süzdürülür ve deney cihazının iki plakası arasında belirli bir basınç altında yerleştirilir. Numune ve refakat bezi veya bezleri kurutulur. Deney numunesindeki renk solması ve refakat bezine akma gri skala ile karşılaştırmak sureti ile değerlendirilir (TS 396, 2006).

3.4.2.4 Yıkamaya karşı renk haslığı

Bu standart (ISO 105 C06); boyalı ve/veya baskılı tekstil mamullerinin, yıkamaya karşı renk haslıklarının tablo 3.1' e göre tayini metodunu kapsar. Multifiber kumaşı ile temas eden bir tekstil numunesinin yıkanması, durulanması, sıkılması ve

kurutulması işlemidir. Sonuçların normal işlemi temsil eden kısa sürede alınması için numuneler belirli uygun sıcaklıkta, alkalinite, ağartmada ve aşındırmada işleme tutulur. Aşındırma işlemi düşük banyo oranı ve uygun adette çelik bilyelerin kullanılması ile yapılır. Numune üzerinde oluşan renk haslık değeri ile multifiber üzerinde lekelenme ile oluşan renk haslık değeri gri skalalar ile tespit edilir (TS 7584, 1989).

Tablo 3.1 : Yıkamaya karşı renk haslığı metot gerekleri

Test No	Sıcaklık (°C)	Flotte Hacmi (ml)	Aktif Klor (%)	Deterjan (g/l)	Sodyum Karbonat(Soda) (g/l)	Sodyum Perborat (g/l)	Süre (dakika)	Çelik Bilye Sayısı	pH
A1S	40	150	-	4	-	-	30	10	-
A1M	40	150	-	4	-	-	45	10	-
A2S	40	150	-	4	-	1	30	10	-
B1S	50	150	-	4	-	-	30	25	-
B1M	50	150	-	4	-	-	45	50	-
B2S	50	150	-	4	-	1	30	25	-
C1S	60	50	-	4	1	-	30	25	10.5±0.1
C1M	60	50	-	4	1	-	45	50	10.5±0.1
C2S	60	50	-	4	1	1	30	25	10.5±0.1
D1S	70	50	-	4	1	-	30	25	10.5±0.1
D1M	70	50	-	4	1	-	45	100	10.5±0.1
D2S	70	50	-	4	1	1	30	25	10.5±0.1
D3S	70	50	0.015	4	1	-	30	25	10.5±0.1
D3M	70	50	0.015	4	1	-	45	100	10.5±0.1
E1S	95	50	-	4	1	-	30	25	10.5±0.1
E2S	95	50	-	4	1	1	30	25	10.5±0.1

3.4.2.5 Tere karşı renk haslığı

Bu standart (ISO 105 E04); insan terine karşı her türlü tekstil mamulünün renk haslığı tayini metodunu kapsar.

Refakat bezleri arasına yerleştirilen deney numuneleri histidin içeren iki ayrı çözelti ile işleme tabi tutulur, süzülür ve deney cihazının iki plakası arasına yerleştirilir ve

deney cihazıyla belirli bir basınç uygulanır. Deney numuneleri ve refakat bezleri ayrılarak kurutulur. Her bir numunedeki renk solması ve refakat bezlerine olan akmaları gri skala ile karşılaştırılmak üzere değerlendirilir (TS 398, 2006).

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin, o-nitroanilin, m-nitroanilin, p-nitroanilin, o-kloranilin, m-kloranilin, p-kloranilin, o-toluidin, m-toluidin, p-toluidin, o-anisidin, m-anisidin, p-anisidin, 3-aminokrotononitril, hidrazin monohidrat, etil asetoasetat ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO_2 , CH_3COONa Acros firmasından, hidroklorik asit, asetik asit, metanol, kloroform, asetonitril, N,N-dimetilformamid MERCK firmasından, piperidin, dimetilsülfoksit SIGMA firmasından, temin edildi. Ticari etanol sağlanmış olup laboratuvarında saflaştırıldı. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı. Bundan sonraki kimyasallar boyama ve haslık testlerinde kullanılmak üzere Deniz Tekstil 'den temin edildi.

Sodyum hipoklorit (NaOCl-Merck marka), potasyum dihidrojen fosfat ; disodyum hidrojen fosfat dihidrat, %37'lik HCl, nişasta, sodyum tiyosülfat, potasyum iyodür, saf su (derece 3), ECE referans deterjan B, sodyum karbonat, sodyum perborat tetrahidrat, L-Histidin monohidro klorit monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$), sodyum klorür (NaCl), sodyum dihidrojen ortofosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), disodyum hidrojen ortofosfat dodekahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH), multifiber DW-ISO 105 F10'a uygun, pamuklu sürtme bezi-ISO 105 F09 ile uyumlu, T1: Setapers Yellow CE-5G ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$), T2: Setapers Yellow Brown CE-RN ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_4$) .

4.2 Kullanılan Cihazlar

- 1) FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX spektrofotometresi ile alındı.
- 2) Manyetik karıştırıcı
- 3) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 4) Buz makinası (Scotsman AF-80)

1-4 arası cihazlar için PAÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuar imkanlarından, 4 'ten sonraki cihaz ve araçlar için ise Deniz Tekstil Laboratuar imkanlarından faydalanıldı.

5) Sürtme cihazı (Crockmeter- James H.Heal).

6) Renk kirlenmesi için gri skala (James H. Heal).

7) Renk değişimi için gri skala (ADD).

8) Hassas terazi (Sartorius).

14) Etüv (James H.Heal) ,(37°C ±2°C) ve 5 kg ağırlık (12,5 kPa basınç için)

9) Gyrowash yıkama makinesi (James H.Heal).

10) Paslanmaz çelik bilyalar-yaklaşık 0,6cm çaplı

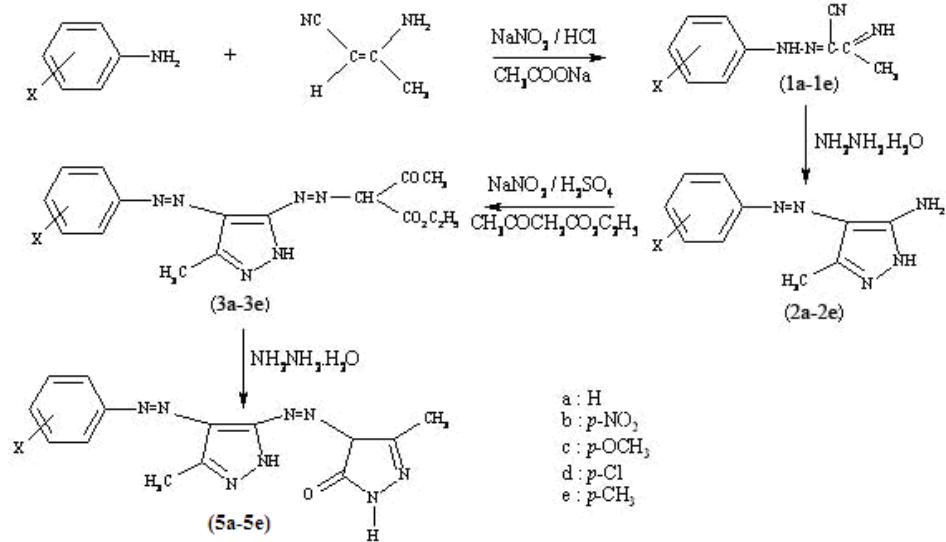
11) Multifiber DW-ISO 105 F10'a uygun

12) Perspirometre aparatı (James H.Heal)

13) 60mm x 115mm x 1,5mm ebatında akrilik plakalar

4.3 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-1e) Bileşiklerinin Sentezi

Elde edilen **1a-1e** bileşikleri, Ho (2005) ve Demirçalı (2006)' nın rapor ettiği literatürdeki prosedüre ve şekil 4.1' deki sentez şemasına göre sentezlenmiştir.



Şekil 4.1: Elde edilen bileşiklerin sentez şeması

4.3.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşğinin sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 8 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotononitril 15 mL etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH₃COONa katılarak kenetlenme bileşğinin çözeltisi hazırlandı. Diazolama işleminden sonra 3-amino krotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:**166-167 °C .

4.3.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşğinin sentezi

2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 4.3.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 260-261 °C

4.3.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 4.3.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşği sentezlendi ve saflaştırma işlemi uygulandı. **en:**123-124 °C.

4.3.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 4-kloranilin kullanılarak bölüm 4.3.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 217-218 °C.

4.3.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşğinin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 4.3.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 170-171 °C.

4.4 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H-Pirazol (2a-2e) Bileşiklerinin Sentezi

Elde edilen **2a-2e** bileşikleri, Ho (2005) ve Demirçalı (2006)' nın rapor ettiği literatürdeki prosedüre ve şekil 4.1' deki sentez şemasına göre sentezlenmiştir.

4.4.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,376 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1a**) bileşiği, 250 mL dibi yuvarlak balon içerisinde 50 mL etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,5 gram (30 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:** 165-166 °C .

4.4.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 4.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 226-227 °C .

4.4.3 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 4.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 187-188 °C .

4.4.4 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm 4.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 181-182 °C .

4.4.5 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşiği kullanılarak bölüm 4.4.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **en:** 170-171 °C .

4.5 Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Uygulanması ve Haslık Testleri

4.5.1 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5a) bileşiğinin sentezi (Demirçalı, 2006)

0,5 gram (2,49 mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1H-pirazol (2a) bileşiği üzerine 8 mL HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 0,25 gram (3,73 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı. Diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 0,32 gram (2,49 mmol) etil asetoasetat 15 mL piridinde çözülerek kenetlenme bileşeni hazırlandı. Diazolama işleminden sonra kenetlenme bileşeni üzerine hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen ara ürün (3a) suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Oluşan bu ara ürün 250 mL dibi yuvarlak balon içerisinde 50 mL etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,5 gram (30 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 4-(3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5a) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:** Boz > 300 °C.

4.5.2 5a, T1 ve T2 boyları ile poliester ve PA 6,6 'nın boyanması

Sentezlenen boya katı topraklar halinde olduğu için öncelikle cam bagetle temiz bir cam beher içerisinde ezilerek toz kıvamına getirildi. Toz haline getirilmiş bu boyadan, T1 ve T2 boylarından 10 gram kumaşa %1 'lik boyama yapmak için lazım olan 0.1 gramlık miktarlar hassas terazide tartıldı. Boyamada kullanılacak olan bu boylar 80 °C' de su içerisinde homojen bir çözelti haline getirilmeye çalışıldı. Boya çözeltileri boyama tüpleri içersine alındı, üzerlerine 1,5 gr/L asetik asit ve 1 gr/L ticari tampon asit ilave edilerek pH' ları 4-4,5' a ayarlandı. Boya çözeltileri su ile 100 mL' ye tamamlandı. Deniz Tekstil' den temin edilen poliester ve poliamid 6,6 kumaşlardan 10' ar gram hassas terazide tartılarak her biri ayrı ayrı tüplere ayarlanan boya çözeltileri içersine konuldu. Hemen tüp kapakları kapatılarak boyanın düzgün dağılması için elde çalkalama yapıldı ve tüpler boyamanın yapılacağı Termal marka laboratuvar tipi boya makineleri içersine alınarak boyama prosesleri başlatıldı. PES için soğukta başlayan boyama 1,5 °C /dk ile 130 °C' ye ısıtıldı, PA 6,6 içinse 1,5 °C

/dk ile 98 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dk çalışıldı. Süre sonunda her iki makine 80 °C' ye soğutularak tüpler makineden çıkarılarak boyama sonlandırıldı. Kumaşlar çeşme suyu altında 5 dk durulandıktan sonra 1 gr/L ticari sabun ile 80 °C' de 10 dk olmak üzere iki kez ard arda sabunlandı ve son bir soğuk durulama ile yıkama işlemi tamamlandı. Kumaşlar laboratuvar tipi fularda sıkılarak etüvde 120 °C' de kurutuldu. Yapılan boyamalar sonucunda 5a' nın sarı renkli T1' e benzediği görüldü ve haslıkları bu boya ile kıyaslandı. T2 boyası ise materyalleri kahverengiye boyamıştır.

4.5.3 5a, T1 ve T2' nin yıkamaya karşı renk haslıklarının testi

5a, T1 ve T2 ile boyanmış PES ve PA 6,6 kumaşlardan 10x4 cm ebatında kesildi ve aynı ebattaki multifiber kumaşa test numunelerinin ön yüzü gelecek şekilde tek kısa kenarlarından dikildi. Birleşik test numuneleri Gyrowash yıkama makinesinde, tablo 3.1' de belirtilen parametreler göre 40°C ve 60 °C yıkama haslığı testine tabi tutuldu. Test tüplerine, tabloda belirtilen miktarda yıkama çözültisi ilave edildi. Flotte belirtilen sıcaklığa ayarlandı ve test numuneleri tüplere yerleştirildi. Tüpler kapatılıp, tabloda gösterilen sıcaklık ve sürede cihaz çalıştırıldı.

Yıkama işlemi sonrasında tüm testler için birleşik test numunesine 100 mL, 40°C su içerisinde 1 dakikalık artarda 2 ayrı durulama işlemi uygulandı. Durulama işlemi sonucunda birleşik test numuneleri üzerindeki fazla su alındı. Refakat kumaşı ve numuneler, birbirlerine değmeyecek şekilde 60°C' yi aşmayan sıcaklıklarda etüvde kurutuldu. Kurutma işlemi sonrasında numunelerin refakat kumaşını kirletme derecesi ve renk değişimi uygun gri skala ile D65 ışığı (standart gün ışığı) altında değerlendirildi. PES boyamaların haslık sonuçları Tablo 4.1 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.2 'ye aktarıldı.

4.5.4 5a, T1 ve T2' nin klorlu suya karşı haslıklarının testi

5a, T1 ve T2 ile boyanmış PES ve PA 6,6 kumaşlardan 10x4 cm ebatlarında deney numuneleri hazırlandı. 20 ppm aktif klor içeren çözültiden flotte oranı 1/100 olacak şekilde Gyrowash makinesi tüplerine alındı. Tüp kapakları kapatılıp test numuneleri test çözültisinde 27+/-2 °C' de 1 saat süre ile karanlıkta çalkalandı. 1 saat sonunda çözültiden çıkarılan test numuneleri yıkıldı ve az ışıpta oda sıcaklığında asılarak kurutuldu. Kurutulan test numuneleri D65 ışığı (standart gün ışığı) altında orijinal kumaş ile karşılaştırıldı. İşlem görmemiş numuneler ile test numuneleri arasındaki

renk farklılığı derecesi uygun gri skala ile belirlendi. PES boyamaların haslık sonuçları Tablo 4.1 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.2 'ye aktarıldı.

4.5.5 5a, T1 ve T2' nin sürtünmeye karşı renk haslıklarının testi

5a, T1 ve T2 ile boyanmış PES ve PA 6,6 kumaşlardan 5x14 cm ebatında numune alındı. Sürtme kumaşı olarak 5x5 cm ebatlarında, haşsız, ağartılmış, apresiz, pamuklu kumaş kullanıldı.

Test edilecek numuneler, sürtme haslığı test cihazının sabitleme kısmına düzgünce yerleştirilip, sabitlendi. Sürtme kumaşı düzgün bir şekilde, kirletilmeden sürtme haslığı test cihazının sürtme parmağına yerleştirildi ve halka ile sabitlendi.

Sürtme kumaşı takıldıktan sonra üst kol kumaş üzerine indirildi ve saniyede 1 tur (gidiş-geliş) olacak şekilde 10 kez ileri geri hareket ettirildi.

Aynı işlem %100 AF ile ıslatılmış sürtme kumaşıyla da yapıldı. (AF=%100 için plastik damlalık ile 5 damla saf su sürtme kumaşı üzerine damlatıldı.)

Yaş sürtme test sonucu oda sıcaklığında, kirlenmeyecek şekilde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra sürtme kumaşları üzerinde kalan ve mekanik olarak tutunan elyaf, bant ile temizlendi ve değerlendirme bundan sonra yapıldı.

Yaş ve kuru sürtme testi sonucunda numunelerin sürtme kumaşını kirletme derecesi uygun gri skala ile değerlendirildi. PES boyamaların haslık sonuçları Tablo 4.1 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.2 'ye aktarıldı.

4.5.6 5a, T1 ve T2' nin suya karşı renk haslıklarının testi

5a, T1 ve T2 ile boyanmış PES ve PA 6,6 kumaşlardan 10x 4 cm ebadında kesildi ve aynı ebattaki multifiber kumaşa test numunelerinin ön yüzü gelecek şekilde tek kısa kenarlarından dikildi. Birleşik deney numuneleri, 100 mL saf su içerisinde 30 dakika bekletildi. Birleşik deney numuneleri daha sonra cam plakalar arasına üzerindeki basınç 12.5 kPa (5 kg kuvvet) olacak şekilde yerleştirildi, 37°C ± 2°C' önceden ısıtılmış etüvde 4 saat bekletildi. Cam plakalar arasından çıkarılan birleşik deney numunelerinin tek kısa kenardan dikişli olarak kumaşların diğer kısımları temas etmeksizin 60 °C' yi aşmayacak sıcaklıktaki havada kurutuldu. Kurutma işlemi sonrasında test numunelerindeki renk değişimi ve refakat kumaşlarını kirletme miktarı uygun gri skala ile D65 –Standart gün ışığı altında değerlendirildi. PES

boyamaların haslık sonuçları Tablo 4.1 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.2 'ye aktarıldı.

4.5.7 5a, T1 ve T2' nin tere karşı renk haslıklarının testi

Deneyle sırasında kullanılan asidik ve bazik ter çözeltileri aşağıdaki şekilde hazırlandı:

a) Asidik ter çözeltisi: 0,5g L-Histidin monohidro klorit monohidrat ($C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$), 5 g sodyum klorür (NaCl), 2,2 g sodyum dihidrojen ortofosfat dihidrat ($NaH_2PO_4.2H_2O$) karıştırıldı ve pH = 5,5' a 0,1N NaOH ile ayarlandı.

b) Bazik ter çözeltisi: 0,5 g L- Histidin monohidro klorit monohidrat ($C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$), 5 g sodyum klorür (NaCl), 2,5 g disodyum hidrojen ortofosfat dihidrat ($Na_2HPO_4.2H_2O$) karıştırıldı ve pH = 8' e 0,1N NaOH ile ayarlandı.

5a, T1 ve T2 ile boyanmış PES ve PA 6,6 kumaşlardan 10x 4 cm ebadında kesildi ve aynı ebattaki multifiber kumaşa test numunelerinin ön yüzü gelecek şekilde tek kısa kenarlarından dikildi. Birleşik deney numuneleri, FO=1/50 olan biri asidik diğeri bazik ter çözeltilerinde ıslatılıp, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildi. Deney numuneleri bekletilirken sık sık karıştırıldı. Süre sonunda, deney numuneleri iki cam baget arasında sıkılarak üzerindeki fazla su uzaklaştırıldı.

Birleşik deney numuneleri daha sonra cam plakalar arasına üzerindeki basınç 12.5 kPa (5 kg kuvvet) olacak şekilde yerleştirilerek, $37^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ önceden ısıtılmış etüvde 4 saat bekletildi.

Cam plakalar arasından çıkarılan birleşik deney numuneleri tek kısa kenardan dikişli olarak kumaşların diğeri kısımları temas etmeksizin $60^{\circ}C$ 'yi aşmayacak sıcaklıktaki havada kurutuldu. Kurutma işlemi sonrasında test numunelerindeki renk değişimi ve refakat kumaşlarını kirlenme miktarı uygun gri skala ile D65 – Standart gün ışığı altında değerlendirildi. PES boyamaların haslık sonuçları Tablo 4.1 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.2 'ye aktarıldı.

Tablo 4.1: 5a ve T1 boyalarının % 1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a
40 °C yıkama haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	2	3	4	4	2	2/3	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	3/4	4/5	4/5	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş sürtme haslığı														
Kuru sürtme haslığı														
20 ppm klorlu su haslığı														

Tablo 4.2: 5a ve T1 boyalarının % 1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a	T1	5a
40 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş sürtme haslığı														
Kuru sürtme haslığı														
20 ppm klorlu su haslığı														

4.5.8 4-(3'-metil-4'-(4''-nitrofenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileşiminin sentezi (Demirçalı, 2006)

0,5 gram (2,0 mmol) 5-amino-4-(4'-nitrofenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2b) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-nitrofenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5b) bileşiği sentezlendi ve oluşan sarı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:** Boz > 350 °C.

Sırasıyla bölüm 4.4.2 'den bölüm 4.4.7 'ye kadar olan uygulamalar 5b maddesi için de yapıldı. Boyama sonucunda 5b boyası T2' ye benzer kahverengi renk vermiştir ve haslıkları T2 ile kıyaslanmıştır. PES boyamanın haslık sonuçları Tablo 4.3 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.4 'e aktarıldı.

Tablo 4.3: 5b ve T2 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri

	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
Uygulanan haslıklar	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b
40 °C yıkama haslığı	3/5	4/5	4/5	4/5	4	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	2	4	3/4	4	2	3	3	4/5	4	4/5	4	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	3/4	4/5	4	4/5	3/4	4/5	4	4/5	4	4/5	4	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4	4/5	4	4/5	3/4	4/5	4	4/5	4	4/5	4	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	3/4	4/5	4	4/5	3/4	4/5	4	4/5	4	4/5	4	4/5	4/5	4/5
	T2						5b							
Yaş sürtme haslığı							4/5						3	
Kuru sürtme haslığı							4/5						1/2	
20 ppm klorlu su haslığı							4/5						4/5	

Tablo 4.4: 5b ve T2 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b	T2	5b
40 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T2							5b						
Yaş sürtme haslığı					4/5								3/4	
Kuru sürtme haslığı					4/5								3	
20 ppm klorlu su haslığı					4/5								4/5	

4.5.9 4-(3'-metil-4'-(4''-metoksifenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileşiğinin sentezi (Demirçalı, 2006)

0,5 gram (2,16 mmol) 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2c) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-metoksifenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5c) bileşiği sentezlendi ve oluşan kırmızı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:** 315-316 °C.

Sırasıyla bölüm 4.4.2 'den bölüm 4.4.7 'ye kadar olan uygulamalar 5c maddesi için de yapıldı. Boyama sonucunda 5c boyası T1' e benzer sarı renk vermiştir ve haslıkları T1 ile kıyaslanmıştır. PES boyamanın haslık sonuçları Tablo 4.5 'e, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.6 'ya aktarıldı.

Tablo 4.5: 5c ve T1 boyalarının % 1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c
40 °C yıkama haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	2	4/5	4	4/5	2	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	3/4	4/5	4/5	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T1							5c						
Yaş sürtme haslığı					4								3/4	
Kuru sürtme haslığı					4/5								2/3	
20 ppm klorlu su haslığı					4/5								4/5	

Tablo 4.6: 5c ve T1 boyalarının % 1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c	T1	5c
40 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	4/5	4	4/5	4	4/5	3	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T1							5c						
Yaş sürtme haslığı					4/5								3/4	
Kuru sürtme haslığı					4/5								1/2	
20 ppm klorlu su haslığı					4/5								4/5	

4.5.10 4-(3'-metil-4'-(4''-klorfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileşiminin sentezi (Demirçalı, 2006)

0,5 gram (2,12 mmol) 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2d) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-klorfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5d) bileşiği sentezlendi ve oluşan açık kahve renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:** Boz > 360 °C.

Sırasıyla bölüm 4.4.2 'den bölüm 4.4.7 'ye kadar olan uygulamalar 5d maddesi için de yapıldı. Boyama sonucunda 5d boyası T1' e benzer sarı renk vermiştir ve haslıkları T1 ile kıyaslanmıştır. PES boyamanın haslık sonuçları Tablo 4.7 'ye, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.8 'e aktarıldı.

Tablo 4.7: 5d ve T1 boyalarının %1 'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri

	Multifibre kirlenme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
Uygulanan haslıklar	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d
40 °C yıkama haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	2	4/5	4	4/5	2	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	3/4	4/5	4/5	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T1						5d							
Yaş sürtme haslığı	4						2/3							
Kuru sürtme haslığı	4/5						1/2							
20 ppm klorlu su haslığı	4/5						4/5							

Tablo 4.8: 5d ve T1 boyalarının %1 'lik PES boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirletme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d	T1	5d
40 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T1							5d						
Yaş sürtme haslığı					4/5								4	
Kuru sürtme haslığı					4/5								2	
20 ppm klorlu su haslığı					4/5								4/5	

4.5.11 4-(3'-metil-4'-(4''-metilfenilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5e) bileşiğinin sentezi (Demirçalı, 2006)

0,5 gram (2,32 mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1H-pirazol (2e) bileşiği kullanılarak bölüm 3.4.1' de belirtilen genel yöntemle 4-(3'-metil-4'-(4''-metilfenil)azo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-metil-1H-pirazol-5-on (5e) bileşiği sentezlendi ve oluşan portakal sarısı renkli ham ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **en:** 317-318 °C.

Sırasıyla bölüm 4.4.2 'den bölüm 4.4.7 'ye kadar olan uygulamalar 5e maddesi için de yapıldı. Boyama sonucunda 5e boyası T1' e benzer sarı renk vermiştir ve haslıkları T1 ile kıyaslanmıştır. PES boyamanın haslık sonuçları Tablo 4.9 'a, PA 6,6 sonuçları ise Tablo 4.10 'a aktarıldı.

Tablo 4.9: 5e ve T1 boyalarının %1'lik PA 6,6 boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirletme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e
40 °C yıkama haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	2	4	4	4/5	2	3	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	3/4	4/5	4/5	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T1						5e							
Yaş sürtme haslığı				4								2/3		
Kuru sürtme haslığı				4/5								2/3		
20 ppm klorlu su haslığı				4/5								4/5		

Tablo 4.10: 5e ve T1 boyalarının %1'lik PES boyamalarının haslık değerleri

Uygulanan haslıklar	Multifibre kirletme ve renk değişim değerleri													
	Asetat		Pamuk		Naylon		PES		Akrilik		Yün		R.D	
	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e	T1	5e
40 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60 °C yıkama haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali ter haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	T1						5e							
Yaş sürtme haslığı				4/5								3/4		
Kuru sürtme haslığı				4/5								2/3		
20 ppm klorlu su haslığı				4/5								4/5		

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1 Boyaların Yeniden Sentez Sonuçları

Demirçalı (2006)' ya göre yeniden sentezlenen boyarmaddelerin FT-IR spektrumları alındı ve erime noktaları tespit edildi. Demirçalı (2006) ile uyumlu çıkan sonuçlar yapılan sentezlerin doğruluğunu göstermiştir.

5.2 T1 ve 5a Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi

T1 ve 5a ile boyanan PA 6,6' nın multifibre kirlenme değerlerini kıyasladığımızda, 5a' nin asetat, naylon değerleri T1'den yarım ile 1 puan daha iyidir. Pamuk, PES, akrilik ve yün kirlenmeleri ise denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1 ile 3 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

T1 ve 5a ile boyanan PES' in multifibre kirlenme değerlerini kıyasladığımızda, bütün kirlenmeleri birbirine denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri yarım ile 1 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

5.3 T2 ve 5b Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi

T2 ve 5b ile boyanan PA 6,6' nın multifibre kirlenme değerlerini kıyasladığımızda, 5b' nin asetat, naylon, pamuk, PES ve karilik değerleri T2'den yarım ile 1 puan daha iyidir, yün kirlenmeleri ise denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1 ile 3 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

T1 ve 5a ile boyanan PES' in multifibre kirlenme değerlerini kıyasladığımızda, bütün kirlenmeleri birbirine denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1 ile 1,5 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

5.4 T1 ve 5c Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi

T1 ve 5c ile boyanan PA 6,6' nın multifibre kirlenme değerlerini kıyasladığımızda, 5c' nin asetat, naylon ve pamuk değerleri T1'den yarım ile 2,5 puan daha iyidir. PES,

akrilik ve yün kirletmeleri ise denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri yarım ile 2,5 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

T1 ve 5c ile boyanan PES' in multifibre kirletme değerlerini kıyasladığımızda, 5c' nin 60 °C yıkama haslığında naylonu kirletmesi T1' den 1,5 puan daha kötü, diğer bütün kirletmeleri birbirine denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1 ile 3 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

5.5 T1 ve 5d Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi

T1 ve 5d ile boyanan PA 6,6' nın multifibre kirletme değerlerini kıyasladığımızda, 5d' nin asetat, naylon ve pamuk değerleri T1'den yarım ile 2,5 puan daha iyidir. PES, akrilik ve yün kirletmeleri ise denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1,5 ile 3 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

T1 ve 5d ile boyanan PES' in multifibre kirletme değerlerini kıyasladığımızda, bütün kirletmeleri birbirine denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri yarım ile 2,5 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

5.6 T1 ve 5e Boyamalarının Haslıklarının Değerlendirilmesi

T1 ve 5e ile boyanan PA 6,6' nın multifibre kirletme değerlerini kıyasladığımızda, 5e' nin asetat, naylon ve pamuk değerleri T1'den yarım ile 2 puan daha iyidir. PES, akrilik ve yün kirletmeleri ise denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1,5 ile 2 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

T1 ve 5e ile boyanan PES' in multifibre kirletme değerlerini kıyasladığımızda, bütün kirletmeleri birbirine denktir. Buna karşın yaş ve kuru sürtme değerleri 1 ile 2 puan arası daha kötüdür. Klorlu su haslıkları ve renk değişimleri birbirine denktir.

5.7 Boyama Gözlemlerinin Ve Haslık Sonuçlarının Yorumlanması

Boyama uygulamaları için sentezlenen boyarmaddelerin suda çözülüp homojen bir çözeltiye hazırlanmaya çalışıldığında 5a ve 5b' nin T1 ve T2' ye kıyasla zor

çözündükleri, homojen bir çözelti oluşturmadıkları, diğerlerinin ise T1 ve T2 'ye yakın sonuç verdikleri gözlenmiştir.

Sentezlenen boyalarla yapılan boyamaların tamamında hafif düzgünsüzlükler görülmüştür. Bu durum boyaların çözünürlüğünün zayıf olması nedeniyle kumaşlarda lekelenme sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Yapılan haslık testlerinin sonuçları incelendiğinde, sentezlenen 5a, 5b, 5c, 5d ve 5e boyarmaddelerinin özellikle naylon, asetat ve PES elyaflarını kirletme değerleri T1 ve T2' ye nazaran daha iyi, buna karşın yaş ve kuru sürtme değerlerinin yarım ile 3 puan arası kötü olduğu şeklinde özetlenebilir.

Bu sonuçları sentezlenen bu boyarmaddelerin boyama kabiliyetlerinin zayıf olmasına, bu durumun aynı şekilde haslık testlerinde de yansması neticesinde kirletmelerinin iyi çıkmasına sebep olduğu düşünülebilir.

Yaş ve kuru sürtme değerlerinin kötü olması kumaş yüzeyinde çok fazla boya kaldığının göstergesidir ki bu durumda yine sentezlenen boyarmaddelerin boyama kabiliyetlerinin zayıflığını veya molekül büyüklüklerinin uygun olmadığını gösterir.

5.8 Öneriler

Sentezlenen 5a, 5b, 5c, 5d ve 5e boyarmaddelerine suda daha kolay disperse olmalarını sağlayacak gruplar eklenmesi ile yeni boyarmaddeler sentezlenip, aynı şekilde haslıkları incelenerek boyama düzgünlükleri ve kabiliyetlerinin iyileşip iyileşmediği gözlemlenebilir. Suda çözünmeleri kolaylaştırılmasına rağmen iyi haslık sonuçları alınamazsa boyarmaddenin molekül büyüklüğünün haslıklara etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Latif, F.M., Barsy, M.A., Elbadry, E.A. and Hassan, M.,** 1999: New routes for novel pyrazolo[3,4-b][1,6]-naphthyridine, pyrazolo [3,4-b] pyridine and pyrazolo [3,4:2,3] pyrido [6,1-a] benzimidazole derivatives. *J. Chem. Res. (S)*, Vol:12, pp. 696.
- Antonov, L. and Stoyanov, S.,** 1995: Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol. *Dyes and Pigments*, Vol:28(1), pp. 31-39.
- Arcoria, M.R., Giorgi, D. and Fatuzzo, F.,** 1993: Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiadiazole, Dyeing properties of basic azo-dyes from 2-aminothiazole. *Dyes and Pigments*, Vol: 21, pp. 67-74.
- Ayyangar, N.R., Lahoti, R.J. and Lugade, A.G.,** 1986: Synthesis of monoazo disperse dyes from 5-amino-3-methyl-1-(3',5'-disubstituted)-s-triazinylpyrazoles and a study of their visible absorption and dyeing properties. *J. Soc. Dyers Colour*, Vol: 102, pp. 176-181.
- Bello, K.A.,** 1995: Long wavelength absorbing azo dyes derived from 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole as diazo component. *Dyes and Pigments*, Vol: 27(1), pp. 45-54.
- Butler, N.R.,** 1975: The diazotisation of heterocyclic primary amines. *Chemical Reviews*, Vol: 75(2), pp. 241-257.
- Butler, R.N., Lambe, T.M. and Tombin, J.C.,** 1973: Stable heterocyclic primary nitros amin. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, pp.1357.
- Dann, O.,** 1949: Kupplungen mit diazotiertem 5-amino-thiohen-carbonsäure-(2)-äthylester. *Chem. Ber.*, Vol: 82, pp. 72.
- Dawson, J.F.,** 1978: Developments in disperse dyes. *Rev. Prog. Coloration*, Vol: 9, pp. 25.
- Dawson, J.F.,** 1983: Cristal structure of Methine Dye, CI Disperse Blue 354. *J.Soc. Dyers Colour*, Vol: 99, pp. 183.
- Dawson, J.F.,** 1984: Fifty years of disperse dyes. *Rev. Prog. Coloration*, Vol: 14, pp. 90.
- Demirçalı, A.,** 2006: Yeni disazo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Diener, H. and Güleç, B.,** 1989: Diazotisation mechanism of heteroaromatic amine diazotisation of 2-aminothiazole as an equilibrium. *Helv. Chim. Acta*, Vol: 72, pp. 800.
- Diener, H. and Zollinger, H.,** 1986: Mechanism of azo coupling reaction Part 34. Reactivity of five-membered ring heteroaromatic diazonium ions. *Canadian J. Chem.*, Vol: 64, pp. 1102.

- Duran, K.**, 2001: Tekstilde Renk Ölçümü ve Reçete Çıkarma, E.Ü. Tekstil ve konfeksiyon araştırma-uygulama merkezi yayını no:17, 1. baskı, pp. 60-64, İzmir.
- Elagamey, A.A. and Taweel, F.M.A.**, 1991: Substituted 3,3-diamino-2-propennitriles, their preparation and use. *J. Prakt. Chem.*, Vol: **333**, pp. 333.
- Elnagdi, M.H., Fahmy, H.M., Morsi, M.A. and El-Ees, S.K.**, 1978: Structure of 3-arylazo-4-hydroxycoumarins. *Indian J. Chem. Sect. B*, Vol: **16B**(4), pp. 295-296.
- Ertan N.**, 2000: Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, Vol: **44**, pp. 41-48.
- Ertan, N. and Eyduran, F.**, 1995: The synthesis of some hetarylazopyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes and Pigments*, Vol: **27**(4), pp. 313-320.
- Forlani, L., De Maria, P. and Fini A.**, 1980: Electrical effects in substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted-2-aminothiazoles and 5-substituted-2-N,N-dimethylaminothiazole. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, pp. 1156-1158.
- Freemann, H.S., Williard, C.S. and Hsu, W.N.**, 1986: Purification procedures for synthetic dyes: Part 1-dry column chromatography. *Dyes and Pigments*, Vol: **7**, pp. 397.
- Giri, S. and Mishra, A.M.**, 1984: Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted-4-hydroxycoumarin derivatives. *J. Agric. Food Chem.*, Vol: **32**, pp. 759-762.
- Goerdeler, J. and Haubric, H.**, 1960: Über die Kupplungsaktivität einiger heterocyclischer diazoverbindungen. *Chem. Ber.*, Vol: **93**, pp. 397-405.
- Gündüz, T.**, 1990: Bilge Yayıncılık, 2. baskı, İnrümentel Analiz, Ankara.
- Hanna, M.A., Girges, M.M. and Fadda, A.A.**, 1992: New Dyestuffs for Polyester Fibres-Synthesis and comparative Tinctorial Behaviour of 3-Alkyl-4-aryl hidrazono-N¹-picolinoyl-2-pyrazolin-5-ones and their isomeric pyrid-3-and-4-yl Analogues. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol: **55**, pp. 9.
- Haselbach, E.**, 1970: Elektronenstruktur und physilisch-chemische eigenschaften von azo-verbindingen, teil XV über die struktur der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten. *Helv. Chim. Acta*, Vol: **53**, pp. 1526-1543.
- Ho, Y.W.**, 2005: Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a] pyrimidine-thieno[2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes. *Dyes and Pigments*, Vol: **64**, pp. 223.
- Ho, Y.W. and Wang, I.J.**, 1995: Heterocyclic monoazo dyes derived from 3-cyano-2(1H)-pyridinethiones. Part 1: 3-(aryl or hetaryl)azo-thieno[2,3-b]pyridine derivatives. *Dyes and Pigments*, Vol: **29**(2), pp. 117-129.

- Hodgson, H.H. and Walker, J.**, 1933: The diazotisation of aromatic nitro-amines and the prevention of diaryl formation in the sendmeyer reaction. *J. Chem. Soc.*, pp. 1620.
- Hodgson, H.H. and Walker, J.**, 1935: The tetrazosation aryl diamines with special reference to o-phenylendiamine. *J. Chem. Soc.*, pp. 530.
- Huges, E.D., Ingold, C.K. and Ridd, J.H.**, 1958: Nitrosation, diazotisation and deamination. Part I. Principle, background and method for the kinetic study of diazotisation. *J. Chem. Soc.*, pp. 58.
- Kalatzis, E. and Mastrokalos, C.**, 1974: Reaction of N-heteroarmatic bases with nitrous acid. Part III. Kinetic of diazotisation of 2-aminopyridine. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, pp. 498-502.
- Karacı F.**, 2005: Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components. *Coloration Technology*, Vol: **121**, pp. 275-282.
- Kelemen, J., Moss, S. and Glitsch, S.**, 1984: Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes. IV. Colour and tautomeric structure of adorbred 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphtol dyes. *Dyes and Pigments*, Vol: **5**, pp. 83.
- Kishimoto, S., Kitahara, S. and Manabe, O.**, 1975: *Chem. Abst.*, Vol: **82**, pp. 30630r.
- Kurbanova, R. Ve diğ.,** 1998: Boya Ve Tekstil Kimyası Ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları no:34, pp. 3-15, Konya
- Lestina, C.J. and Regan, T.H.**, 1969: The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labeled coumpound, *J. Org. Chem.*, Vol: **34**(6), pp. 1685-1686.
- Lyčka, A. and Murstroph, H.**, 1989: ¹⁵N- and ¹³C-NMR study azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine. *J. Prakt. Chemie*, Vol: **331**(1), pp. 11-14.
- Naik, D.N. and Desai, K.R.**, 1990: Heterocyclic monoazo dyes derived from 4-oxoquinazoline. *Dyes and Pigments*, Vol:**14**, pp. 1-7.
- Nikolov, P., Fratev, P. and Stoyanov, S.**, 1981: Flourescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes. *Z. Naturforsch*, Vol :**36A**, pp. 191-196.
- Özcan, Y.**, 1984: Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İstanbul Üniversitesi Yayınları s.3176, İstanbul.
- Peters, A.T. and Gbadamosi, A.**, 1992: Disperse dyes: 4-hetarylazo derivatives from N-β-cyano- N-β-hydroxyethylaniline. *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol: **53**, pp. 301-308.
- Peters, A.T., Tsatsaroni, E. and Xisai, M.**, 1992: Hetarylazo disperse dyes derived from 5,6-dichloro- and 6,7-dichloro-2-aminobenzothiazoles. *Dyes and Pigments*, Vol: **20**, pp. 41.

- Peters, A.T., Yang, S.S. and Chisowa, E.,** 1995: Monoazo disperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles. *Dyes and Pigments*, Vol: **28**(3), pp. 151-164.
- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W.,** 1990: Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, pp. 4739.
- Schwander, H.R.,** 1982: Heterocyclic azo coupling components, *Dyes and Pigments*, Vol: **3**, pp. 133-160.
- Syz, M. and Zollinger, H.,** 1965: Die Hammett'sche substituentanten für mund p-ständige phenylazogruppen. *Helv. Chim. Acta*, Vol: **48**, pp. 383.
- Toth, G. and Podanyi, B.,** 1984: Investigation of N-NO₂→C-NO₂ rearrangement of 2-nitroaminothiazole by carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, pp. 91-94.
- Towns, A.D.,** 1999: Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, Vol: **42**, pp. 3-28.
- TS 396 EN ISO 105-E01/Nisan,** 2006: *Tekstil- Renk haslığı deneyleri- Bölüm E01: Suya karşı renk haslığı tayini*, Ankara.
- TS 398 EN ISO 105-E04/Nisan,** 2006: *Tekstil- Renk haslığı deneyleri- Bölüm E04: Terlemeye karşı renk haslığı tayini*, Ankara.
- TS 717 EN ISO 105-X12/Nisan,** 2006: *Tekstil- Renk haslığı deneyleri- Bölüm X12: Sürtmeye karşı renk haslığı tayini*, Ankara.
- TS 7584 EN ISO 105-C06/Kasım,** 1989: *Boyalı ve/veya baskılı tekstil mamülleri için renk haslığı deney metodları-Ticari ve ev tipi yıkamalara karşı renk haslığı tayini*, Ankara.
- TS 837 EN ISO 105-E03/Nisan,** 2006: *Tekstil- Renk haslığı deneyleri- Bölüm E03: Klorlu suya(yüzme havuzu suyu) karşı renk haslığı tayini*, Ankara.
- Tsai, P.C. and Wang, I.J.,** 2005: Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives. *Dyes and Pigments*, Vol: **64**, pp. 259.
- Weaver, M.A. and Shuttleworth, L.,** 1982: Heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, Vol: **3**, pp. 81.
- Yasuda, H. and Midorikawa, H.,** 1966: The structure of 2-pyrazolin-5-one dyes. *J. Org. Chem.*, Vol: **31**, pp. 1722-1725.
- Zenhäusern, A. and Zollinger, H.,** 1962: Assoziation bei azoverbindungen II : Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-dimethylamino-azobenzol-derivaten. *Helv. Chim. Acta*, Vol: **45**, pp. 1890.
- Zollinger, H.,** 1955: Abhängigkeit des kinetischen isotopeneffektes der azokupplung von basenkonzentraion und diazokomponente. *Helv. Chim. Acta*, Vol: **38**, pp. 1597-1623.
- Zollinger, H.,** 1991: *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Werheim, New York.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: İlker AKSU

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzincan , 10.12.1973

Adres: Bursa Cad. Siteler Mh. 6212 Sok. No: 28 Kat : 2 Daire : 6 DENİZLİ

Telefon : 0.532.656 33 77

e-mail : i_aksu@deniztekstil.com.tr

Lisans Üniversite: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Çalıştığı Kurum : Deniz Tekstil San. ve Tic. A.Ş. (Boyahane)

Görevi : İşletme Müdürü