

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN
BOYARMADDELER VE BOYAMA**

YÖNTEMLERİ

Sabit CENGİZ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2001

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sabit CENGİZ'in Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Boyama Yöntemleri başlıklı Organik Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 29.01.2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Doç.Dr. Alâattin Güven

Üye : Prof.Dr. Lâle Zor

Üye : Yrd.Doç.Dr. Fâik Acıkkalp

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun.....

31.01.2001 tarih ve4/19.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER VE BOYAMA YÖNTEMLERİ

SABİT CENGİZ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı**

Danışman : Doç. Dr. Alaattin Güven

2001

Günümüzde tüketici isteklerine uygun üretim yapmak ön planda gelmektedir. Bu bakımdan piyasaya beğenilen ve değişik renkli elyafın verilmesi gerekmektedir.

İstenilen renkteki elyafın elde edilmesi için ön çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ön çalışmalar kumaş türüne göre uygun boyar maddelerin seçilmesi, istenilen rengin elde edilmesi ve istenilen ürünün özelliğine göre uygun metotla kumaşın boyanması işlemleridir. Bu işlemler laboratuvar ortamında gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin neler olduğu, kumaşın türüne ve uygun boyar maddeye göre boyama yöntemlerinin neler olduğu araştırılmıştır. Ayrıca kumaşın haslığını ve boyamanın istenilen düzeyde olmasını sağlamak için kullanılan katkı maddelerinin neler olduğu araştırılmıştır..

Anahtar Kelimeler: Tekstilde boyama, ~~Boyarmadde~~, Tekstilde boyama yöntemleri

ABSTRACT**Master of Science Thesis****DYING SUBSTANCES AND DYING METHODS
USED IN TEXTIL INDUSTRY****SABİT CENGİZ****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Chemistry Program****Supervisor: Doç.Dr. Alaattin Güven****2001**

Now, it is at importance to produce materials which are appropriate to demands of consumers. Therefore, it is necessary to supply fibres which has different colors selected by market.

Is curicial doing pre-works to obtain fibres which has appropriate colors,. This pre-works are processes which are selection of appropriate dye meterials, obtaining of suitable color and dying the material with suitable method according to product. All this processes arecerriled out in laboratuaries.

In this study, dying materials and dye substances used in textile industry are investigated. In addition additive materials are also investigate.

Keywords: Dying Textil Industry, Dying Substances, Dying Methods
Textil

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışması boyunca bilgisi ve emeğiyle beni yönlendiren danışmanım Sayın Yard.Doç. Alaattin GÜVEN'e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı ve ikinci danışmanım Sayın Prof. Dr. D.Lale ZOR'a, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmam süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tüm Araştırma Görevlisi ve Teknisyen arkadaşlarıma ve öğrenim hayatım boyunca yanımda olup beni destekleyen aileme, özellikle de babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İ
ABSTRACT.....	İ
TEŞEKKÜR.....	İİİ
İÇİNDEKİLER.....	İV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Boyar madde Tarihçesi	2
2.2. Doğal ve Sentetik Boyarmaddelerin Karşılaştırılması	3
2.2.1. Doğal Boyarmaddelerin Olumlu Yönleri.....	3
2.2.2. Doğal Boyarmaddelerin Olumsuz Yönleri	5
2.2.3. Sentetik Boyarmaddelerin Olumlu Yönleri.....	5
2.2.4. Sentetik Boyarmaddelerin Olumsuz Yönleri.....	5
2.3. Boyarmaddede Renklilik	5
2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	7
2.5. Mordan Boyarmaddeleri	8
2.5.1. Mordanlama ve Boyama Yöntemleri	9
2.5.2. Mordanlama ve Boyama Mekanizması.....	10
2.5.2.1. Yün Elyafın Mordanlanması ve Boyanması.....	10
2.5.2.2. Pamuk Elyafın Mordanlanması ve Boyanması.....	13
2.5.3. Boyarmadde Haslıkları	14

3. BİTKİSEL VE HAYVANSAL KÖKENLİ DOĞAL BOYARMADDELER...	16
3.1. Birincil Renklerdeki Doğal Boyarmaddeler.....	16
3.1.1. Mavi Renk Doğal Boyarmaddeler.....	16
3.1.2. Kırmızı Renk Doğal Boyarmaddeler	16
3.1.3. Sarı Renk Doğal Boyarmaddeler.....	18
3.1.3.1. Fistin	18
3.1.3.2. Luteolin.....	18
3.1.3.3. Kerestin.....	18
4. FLAVONOİD BİLEŞİKLER.....	19
4.1. Dağılımları.....	20
4.1.1. UV Spektroskopisi.....	20
5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDEKİ BOYAMA YÖNTEMLERİ.....	23
5.1. Uygun Boyarmaddelerin Seçilmesi.....	23
5.2. Boya Reçeteleri ve Örnek Boyamaları	23
5.3. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltilerindeki Durumları.....	25
6. KUMAŞ TÜRÜNE GÖRE BOYAMA YÖNTEMLERİ	27
6.1. Pamuklu Malzemenin Boyanması.....	27
6.1.1. Boyama Öncesi İşlemler.....	28
6.1.2. Selüloz Lifleri İle Boyarmadde Arasındaki Bağlar.....	28
6.2. Sübstitüe Boyarmaddeleri.....	29
6.2.1. Boyarmadde Çözülmesi.....	31
6.2.2. Yarı ve Tam Kontinü Yöntemlere Göre Boyamalar.....	32
6.3. Diazolama Boyarmaddeleri.....	34
6.3.1. Diazolama Boyarmaddeleriyle Boyama Yöntemleri.....	35
6.4. Geliştirilmiş Boyarmaddeler.....	36
6.4.1. Tuz ilavesi.....	39
6.4.2. Formaldehit İlavesi.....	40
6.4.3. Ara işlem.....	41
6.4.4. Son İşlem.....	42
6.5. Küp Boyarmaddeleri.....	43

6.5.1. Boyarmaddelerin Küplenmesi	45
7. YÜN LİFLERİNİN BOYANMASI.....	48
7.1. Asit Boyarmaddeleri.....	48
7.1.a. İyonojen Bağlar	51
7.1.b. Hidrojen Köprüleri ve Van der Waals Kuvvetleri.....	54
7.1.c. Koordinatif Bağlar.....	54
7.1.d. Kovalent Bağlar.....	55
7.2. 1:1 Metal Kompleks Boyarmaddeleri.....	55
7.3. 1:2 Metal Kompleks Boyarmaddeleri.....	60
8. LİFLERİN BOYAMALARININ MEKANİZMALARI	63
8.1. Liflerin Sınıflandırılması	63
8.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	67
8.2.a. İyonojen Gurup İçermeyen Boyarmaddeler.....	67
8.2.b. Anyonik Gurup İçeren Boyarmaddeler.....	67
8.2.c. Katyonik Gurup İçeren Boyarmaddeler.....	67
8.2.1. İyonojen Olmayan Liflerin İyonojen Olmayan Boyarmaddelerle Boyanmaları.....	71
8.2.2. İyonojen Olan Veya Olmayan Liflerin İyonojen Boyarmaddelerle Boyanmaları.....	73
8.2.3. İyonojen Olmayan Hidrofil Liflerin İyonojen Boyarmaddelerle Boyanmaları.....	74
8.2.3.a. Liflerin Islanması ve Gözeneklerin Şişmesi.....	74
8.2.3.b. Boyarmadde Parçacıklarının Liflerin Yüzeyinde Adsorpsiyonu	75
8.2.3.c. Boyarmadde ParçacıklarınınLiflerin İçerisine.... Difüzyonu.....	76

8.2.3.d. Boyarmaddenin Liflerin İçerisine Yerleşmesi.....	76
8.2.4. İyonik gurup İçeren Liflerin İyonik Boyarmaddelerle	
Boyama	
Mekanizmaları.....	82
9.SONUÇ.....	87
KAYNAKLAR.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Alizarin.....	2
2.2. Movein.....	2
2.3. Türk Kırmızısı.....	5
2.4. Tanen.....	5
2.5. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaları	8
2.6. Azo boyarmaddeleri.....	9
2.7. Antrakinon.....	9
2.8. Trifenilmetan.....	9
2.9. Metalle boyarmadde arasında oluşan kovalentba.....	11
2.10. Metal boyarmadde kompleksi.....	12
2.11. Kompleks oluşturabilen boyarmaddeler.....	12
3.1. İndigo sülfonik asit.....	16
3.2. Kırmızı renk doğal boyarmaddeler.....	17
3.3. Kartemin.....	17
3.4. Fistin.....	18
3.5. Luteolin.....	19
3.6. Kersetin.....	19
4.1. 2-Fenil benzopiron.....	20
4.2. Sınnamol.....	21
4.3. Benzoil.....	21
5.1. Orange anyonik bir boyarmadde	26
5.2. Malehit yeşili katyonik bir boyarmadde	26
6.1. Selüloz ve protein lifleri.....	28
6.2. Benzopurpurin 4 B.....	28
6.3. Benzopurpurin	30
6.4. Diazolama boyarmaddeleri.....	34
6.5. Diazolanmış boyarmadde.....	36

6.6. Geliştirilmiş boyarmadde.....	37
6.7. Naftolat	38
6.8. Naftol AS.....	38
6.9. Kenetlenme reaksiyonu.....	40
6.10. Formaldehit ilave reaksiyonu.....	40
6.11. Asitten geçirme işlemi.....	41
6.12. Küpleme.....	44
6.13. İndirgenme yükseltgenme reaksiyonu.....	45
6.14. Küp boyarmaddelerinin keto enol tuatomeri.....	46
7.1. Trifenilmetan boyarmaddeleri.....	48
7.2. Ksanten boyarmaddeleri.....	49
7.3. Nitro boyarmaddeleri	49
7.4. Azo boyarmaddeleri.....	49
7.5. Prol azo boyarmaddeleri.....	50
7.6. Antrakinin boyarmaddeleri.....	50
7.7. Metal kompleks boyarmaddeleri	56
7.8. 1:1 Krom kompleks molekülü.....	56
7.9. 1:1 Krom kompleks boyarmaddesinin yüne bağlanması.....	57
7.10. 1:2 Metal kompleks boyarmaddeleri.....	60
7.11. Sülfu grubu ihtiva eden 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri.	61
7.12. Sülfonamit grubu ihtiva eden 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri	62
8.1. Liflerin sınıflandırılması.....	64
8.2. Poli Vinil Klorür.....	66
8.3. Ftalosiyanın.....	68
8.4. İnthion-ICI.....	79
8.5. Liflerin içerisinde suda çözülmeyen boyarmaddeler.....	81
8.6. Suda çözülmeyen geliştirilmiş boyarmaddeler.....	81

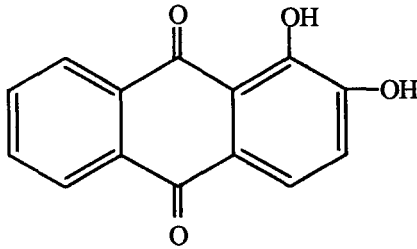
1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin neler olduğu, bu boyarmadelerin kumaş türüne göre uygunluğu ve kumaş boyamasında kullanılan yöntemler araştırılmıştır.

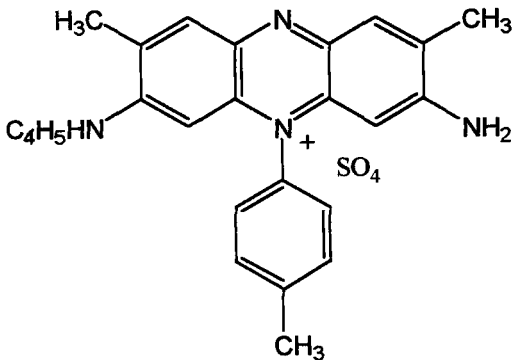
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmadde Tarihçesi

Bir tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyarmadde denilir. Boyarmadde çözeltisi içindeki tekstil malzemesine boyarmaddelerin göçü sonucu boyama gerçekleşir. Bu konu ile ilgili geniş bilgiler tekstil malzemelerinin boyanması konusunda yer verilmektedir. İnsanlar doğal elyaf olan yünü (Şekil 6.1.a.), pamuğu (Şekil 6.1.b.), vb. tekstil malzemelerini tarihin ilk çağlarından bu yana boyamaktadırlar. Kullanılan boyarmaddeler ise bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilmektedir. Bilinen en eski boyarmaddeler indigofera bitkilerinden elde edilen indigo rubia tinotoium'dan elde edilen alizarin (Şekil 2.1.), bir tür topraktan elde edilen krom sarısı ($PbCrO_4$), schweifurt yeşili (Cu_3AsO_4), zencefre (HgS) vs. dir. (Çiftçi ve Çiftçi, 1975).



Şekil 2.1. Alizarin



Şekil 2.2. Movein

1856 yılında Perkin'in ilk sentetik boyarmadde olan Movein' i (Şekil 2.2.) sentezlemesiyle (Prof.Dr. Reşat Ün,1990) sentetik boyarmaddelerin üretimi

başladı ve büyük hızla arttı. (Çiftçi ve Çiftçi, 1975). Böylece doğal boyarmaddelerin kullanılması büyük ölçüde azalmaya başladı. Kökboyanın temel boyarmaddesi olan alizarin 1868 yılında Grabe ve Lieberman tarafından sentezlendi. (Çiftçi ve Çiftçi, 1975). Günümüzde sentetik boyarmaddeler ağırlıklı olarak kullanılmakla beraber halı, kilim ve yazma gibi el sanatlarında doğal boyarmaddeler hala uygulama alanı bulmaktadır.

2.2. Doğal ve Sentetik Boyarmaddelerin Karşılaştırılması

2.2.1. Doğal boyarmaddelerin olumlu yönleri ;

1. Doğal boyarmaddelerin bazılarının haslık değerleri oldukça iyi olup, zamanımıza kadar bozulmadan kalabilmişlerdir. Bazılarının ise haslık değerleri oldukça düşüktür.

2. Doğal boyarmaddelerin solma dereceleri, genelde diğer renklerin harmonisini bozmayacak şekilde olmaktadır.

3. Doğal maddelerden elde edildiğinden, boyarmadde maliyeti daha ucuzdur. Özellikle işgücü potansiyelinin fazla olduğu, el sanatlarının yaygın olduğu kırsal kesimlerde bu nedenle uygulanmaktadır.

2.2.2. Doğal boyarmaddelerin olumsuz yönleri :

1. Belli bir kırsal kesimde istenen tüm renkleri veren bitkilerin bulunmaması boyacılık açısından sorun olmaktadır.

2. Bitkileri senenin on iki ayında elde etmek mümkün değildir. Bitkiler ancak çiçek açtıkları ilkbahar-yaz dönemlerinde toplanabilir.

3. Doğal boyarmaddelerle en çok sarı, kırmızı, kahverengi gibi sınırlı renklerle elde edilebilmektedir. Ara renkler bu renklerin karışımları ile elde edilmekte ise de , renk skalası oldukça dardır.

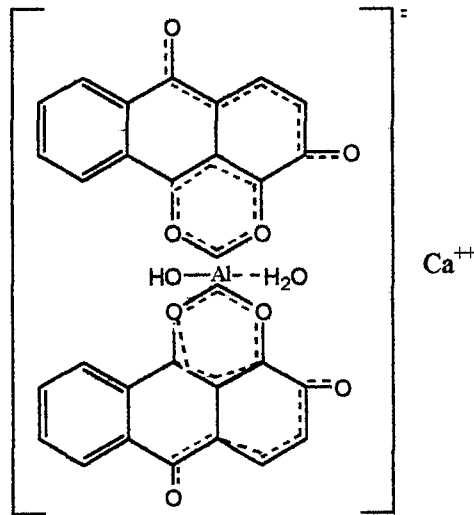
4. Bitkinin içerdiği boyarmaddeler iklim koşullarına, toprağın cinsine, toplandığı mevsime, yaşına göre değiştiğinden istenilen rengi her zaman elde etmek mümkün değildir.

4. Bitkinin içerdiği boyarmaddeler iklim koşullarına, toprağın cinsine, toplandığı mevsime, yaşına göre değiştiğinden istenilen rengi her zaman elde etmek mümkün değildir.

5. Boyama için fazla miktarlarda doğal boyarmaddeye gereksinim vardır. Halbuki aynı renk şiddeti, sentetik boyarmaddeler ile çok küçük miktarlarla sağlanabilmektedir.

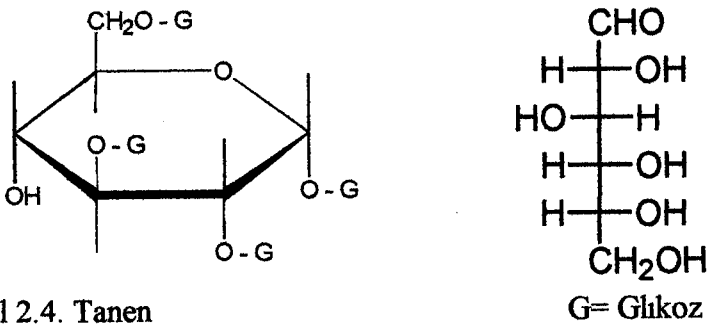
6. Fabrikasyon boyacılığı için düşünüldüğünde geniş tarım alanı, kırsal bölgeden toplama, nakliye, depolama maliyeti, boyarmadde ekstraksiyonu gibi nedenlerle oldukça pahalıya mal olmaktadır.

7. Bazı boyama süreçleri, örneğin "Türk Kırmızısı (Şekil 2.3.) Boyaması" oldukça uzun süre gerektirir.



Şekil 2.3. Türk kırmızısı

8. Ortamda boyarmadde dışında bitkiden gelen tanen (Şekil 2.4.), selüloz gibi maddelerin bulunması rengi etkilemekte ve boyama işlemini güçleştirmektedir.



Şekil 2.4. Tanen

2.2.3.Sentetik boyarmaddelerin olumlu yönleri :

1. Renk çeşidi oldukça zengindir.
2. Aynı koşullar uygulandığında aynı rengin elde edilmesi mümkündür.
3. Renkleri parlaktır.
4. Boyama süreci oldukça kısadır.
5. Her zaman istenilen miktarda temini mümkündür.
6. Haslık değerleri çok iyi olanlar yanında düşük olanlar da mevcuttur.
7. Genelde suda çözünen maddeler olduğundan elyafi daha kolay boyar.

2.2.4. Sentetik boyarmaddelerin olumsuz yönleri :

1. Haslık değeri düşük olan boyarmaddelerle çalışıldığında solmalar meydana gelmekte bu solmalar diğer bölgelerle renk ahengini bozmaktadır (Eşberk, 1939). Haslık değerleri yüksek olan boyarmaddelerle çalışıldığında, solmalar olmamaktadır.

2. Kırsal kesim için, doğal boyarmaddelere nazaran daha pahalıdır.

2.3. Boyarmaddelerde Renklilik

Çevremizdeki elektromagnetik dalgalar 10^{-15} m dalga boyundaki kozmik ışıklardan 10^4 m dalga boyu radyo dalgalarına kadar değişik boyutlarda bulunur. Işık denilen gözümüzle algıladığımız elektromagnetik dalga bölgesi çok dar bir alandır. Gözümüzün duyarlı olduğu bu bölge, 400-750nm lik dalga boyuna sahiptir. Bunların dışındaki 800nm ile 10^3 nm arasındaki bölgeye ise morötesi denir. Güneşten gelen ışınlar, görünen ışınlar yanında morötesi ışınları da kapsar. (Doç. Dr. İnci Bozer, 1990)

Eğer bir cisim, üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorblayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışıkları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür.

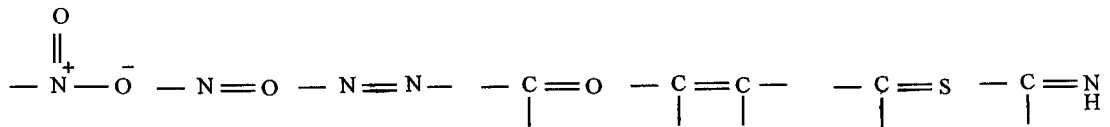
Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere “komplementer (tamamlayıcı)” renk adı verilir. Örneğin mavi ışık ile sarı ışık komplementerdir. Beyaz ışıktan sarı absorblanırsa mavi renk görülür. (Başer, İnancı, 1990). Cisimlerin güneş ışığından absorpladıkları ışığı dalga boyuna göre, ne renkte görüleceği Çizelge 2.1’de verilmiştir. (Özcan, 1978).

Absorplanan Işık Dalga boyu(nm)	Renk	Cismin Görünen Rengi
400-500	Menekşe	sarımsı yeşil
440-480	mavi	Sarı
480-490	yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500	mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560	yeşil	Mor
560-580	sarımsı yeşil	Menekşe
580-595	sarı	Mavi
595-605	turuncu	yeşilimsi mavi
605-750	kırmızı	mavimsi yeşil

Çizelge 2.1. Işık absorpsiyonu ve cisimlerin görünen rengi

Boyarmaddelerde ve tüm cisimlerde renklilik konusunda çeşitli görüşler mevcuttur.

Wittig’in kromofor-oksokrom grup teorisine göre organik renkli cisimler,



gruplarından birini veya birkaçını içeren renk verici kromofor grupları, ayrıca -OH, -NH₂, -OCH₃, -SO₃H, -COOH gibi süstitüentlerle oluşan kromofor grubun rengini kuvvetlendiren oksokrom grupları içerirler. Oksokrom gruplar

ayrıca boyarmaddenin suda çözünmesini ve elyafa karşı ilgisini sağlarlar (Özcan, 1978).

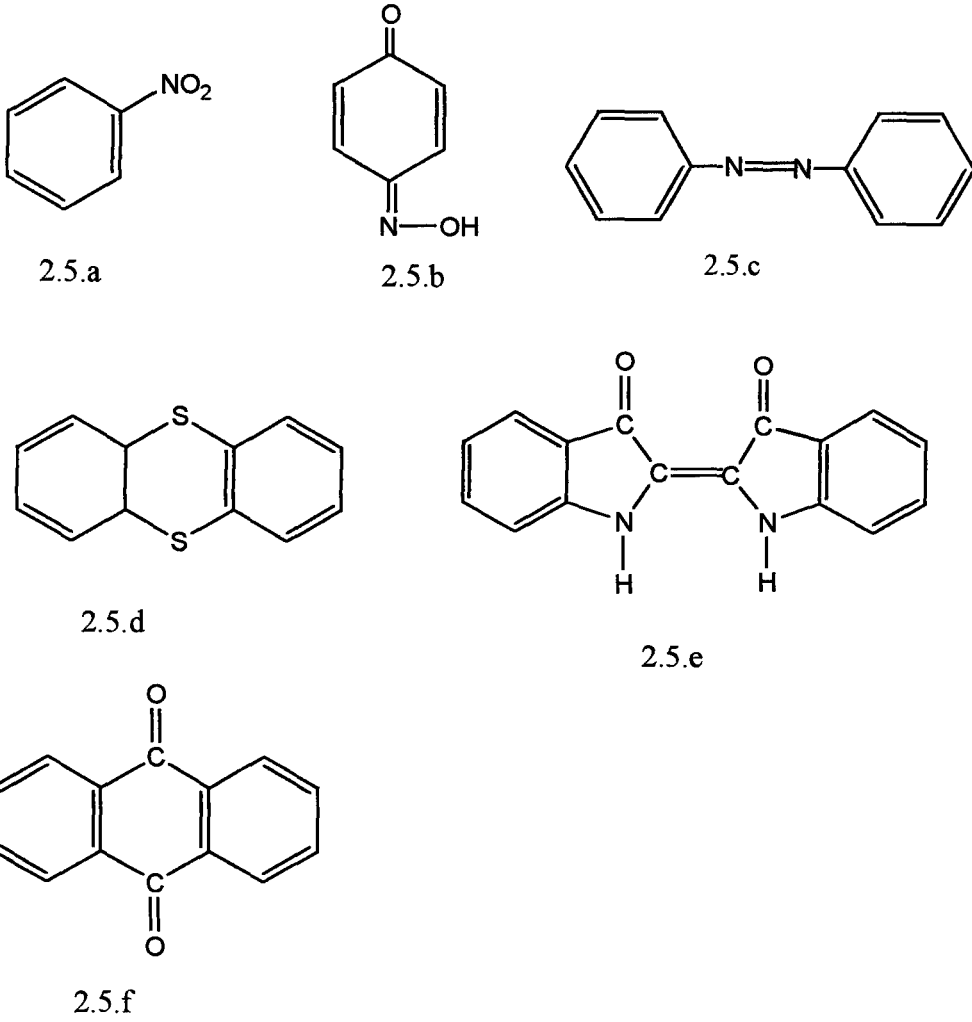
Spektroskopik incelemelerle bütün cisimlerin radyasyon absorpladıkları görülmüştür. Absorplanan enerji ne kadar düşükse dalga boyu o kadar büyük olur ($e=h\nu=h.c / \lambda$). Enerjisi en düşük bağlar π bağlarıdır. Moleküldeki π bağlarının sayısı arttıkça enerjileri daha da küçülür, görünür alana kaymaları kolaylaşır.

Sonuç olarak organik boyarmaddelerde renklilik kromofor-oksokrom grupların varlığına ve konjuge çift bağların sayısına bağlıdır, diyebiliriz.

2.4 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına ve uygulamalarına göre iki guruba ayrılırlar.

- a) Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada, kromofor grupların varlığı, kimyasal bileşimleri dikkate alınır. Bu sınıflandırmada, Nitro (Şekil 2.5.a), Nitrozo (Şekil 2.5.b.), Monoazo (Şekil 2.5.c.) Kükürt (Şekil 2.5.d.), indigoid (Şekil 2.5.e.), Antrakinon (Şekil 2.5.f.) vs. gibi sınıflar bulunur (Özcan, 1978).



Şekil 2.5. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması)

Uygulanışlarına göre sınıflandırmada boyama ve baskı metodları aynı olan çok kere birbirine yakın haslık özellikleri gösteren boyarmaddeler aynı grup altında toplanırlar.

2.5. Mordan Boyarmaddeleri

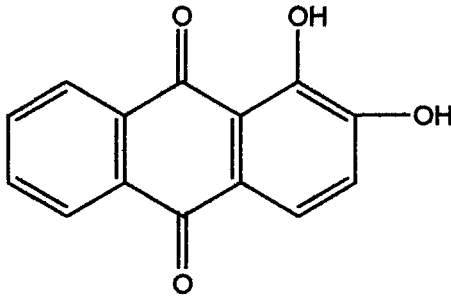
Mordan boyarmaddeleri mordan adı verilen metal katyonları ile elyaf için koordinasyon bileşiklereri teşkil ederler. Bu bileşikler suda çözünmeyen ve lak denilen metal kompleksleridir. Suda çözünmedikleri için yıkama güçlüğü oldukça yüksektir. Mordan, boyarmaddeyi elyafa sağlam bir şekilde bağlamaya

olarak kullanılabilir. Örneğin $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vs. (Eyüboğlu vd.,1983)

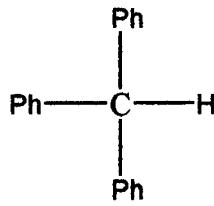
Mordan boyarmaddeler kimyasal bakımdan azo (Şekil 2.6.); antrakinon (Şekil 2.7.); trifenilmetan (Şekil 2.8.) yapılarında boyarmaddeler içerirler. (Şekil 2.7) nolu bileşik tiplerin ilk üyesi alizarindir.(1nolu bileşik) Farklı mordanlarda değişik renkler verirler. Alizarin (Şekil 2.1.) doğal olarak bazı bitkilerde mevcut olup, sentetik olarak da elde edilmiştir. Alizarinden (Şekil 2.1.) sonra birçok antrakinoid (Şekil 2.7.) boyarmadde sentezi yapılmıştır.



Şekil 2.6. Azo



Şekil 2.7. Antrakinon



Şekil 2.8. Trifenilmetan

2.5.1. Mordanlama ve Boyama Yöntemleri

1. Ön Mordanlama Yöntemi : Bu yöntemde elyaf önce yukarıda belirtilen mordan madde çözeltileriyle bir süre kaynatılır, yıkanmadan kurutulur, daha sonra uygun boyarmadde ile boyanır.

2. Beraber Mordanlama Yöntemi : Mordan, elyaf ve boyarmadde aynı banyoya ilave edilir. Mordanın ve boyarmaddenin elyaf üzerine çekilmeleri, dolayısıyla lak teşkili aynı banyoda olmaktadır.

3. Son Mordanlama Yöntemi : Elyaf önce boyarmadde ile asidik boyarmaddeler gibi boyanır, daha sonra mordan maddesiyle muamele edilerek teşkil edilir.

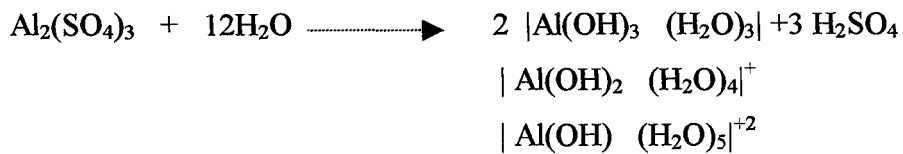
En iyi sonuçlar ön mordanlama metodu ile elde edilmektedir.(Eyüboğlu vd., 983).

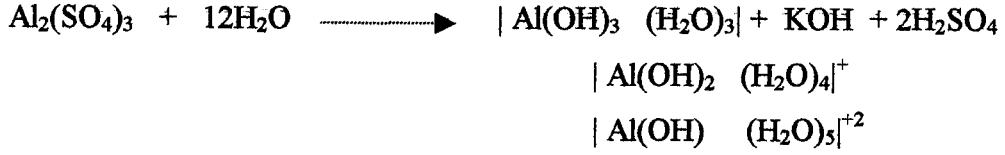
2.5.2. Mordanlama ve Boyama Mekanizması

En iyi boyama sonuçları ön mordanlama metodu ile elde edildiğinden, önce bu metoda göre mordanın elyafa bağlanma mekanizması, sonra da boyarmaddenin mordana bağlanma mekanizması açıklanacaktır.

2.5.2.1. Yün Elyafının Mordanlanması ve Boyanması

Yünün mordanlanmasında, mordan yünle kaynatılarak elyafa çektirilir. Boyama uygulamalarında mordan olarak en çok alüminyum tuzları kullanıldığından ilgili reaksiyonlar sadece alüminyum tuzları ile verilmiştir. Alüminyum tuzu olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ veya $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (şap) kullanılır. Bu tuzlar sulu çözeltilerinde hidratize, iyonik alüminyum hidroksitler verirler.



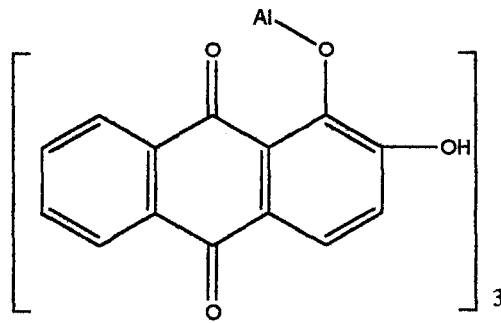


Nötral veya asidik ortamda, yündeki karboksil grupları alüminyum iyonları ile bağ oluşturur. Bu bağ oluşumu üzerinde ileride yün elyafın boyanması yönteminde genişçe durulacaktır.

Mordanlama banyosunda ilave edilen okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), laktik asit ($\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) gibi indirgen maddeler kelatlaşma etkileri nedeni ile metal iyonlarını yünden alır, çözeltiye verirler. Böylece göçü kolaylaştırarak düzgün mordanlamayı sağlarlar (Özcan, 1978).

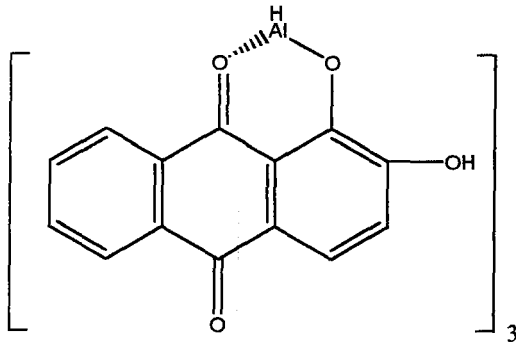
Mordanlanan yün kurutularak mordanın elyafa iyice nüfuzu sağlanır, daha sonra boyanmak üzere boyarmadde çözeltisi ile kaynatılır. Bu esnada mordan maddesinin yünle olan bağı kopar ve boyarmadde molekülleri ile kompleks meydana getirir.

Kompleks oluşumu elyafın içinde meydana geldiğinden yaş haslıkları oldukça yüksek boyamalar elde edilmektedir. Kompleks oluşumunun ilk basamağında, fenolden ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) fenolat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) meydana gelmesine benzer şekilde metalle boyarmadde birleşir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan bileşik iyonize olmaz.



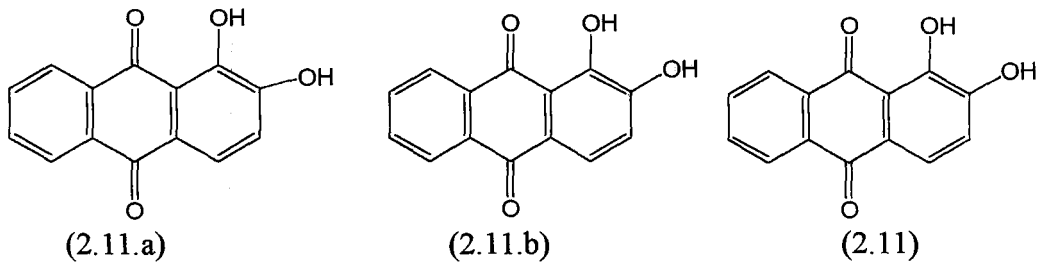
Şekil 2.9. Metalle boyarmadde arasında oluşan kovalent bağ.

İkinci basamakta ise koordinatif bağ meydana gelir. Kinon oksijeni alüminyum 2 elektronunu verir



Şekil 2.10. Metal boyarmadde kompleksi

Alüminyum koordinasyon sayısı 6 olduğundan bu şekilde üç boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturabilir. Metal boyarmadde kompleksi yüne Van der Waals kuvvetleri ile bağlanır. Antrakinon (Şekil 2.7.) mordan boyarmaddeleri ile karbonil grubuna göre orta konumunda aşağıdaki grupları içerirler. Böylece daha kararlı kelat bağları oluştururlar (Martell and Calvin, 1956).



Şekil 2.11 Kompleks oluşturulabilen boyarmaddeler.

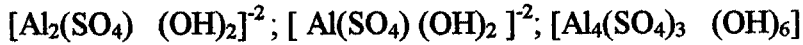
Suda az çözünen antrakinon (Şekil 2.7.) boyarmaddeleri elyaf tarafından çekildikçe, eşdeğer miktarda boyarmadde süspansiyonundan çözeltiye geçer. Boyarmaddeye $-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{COOH}$ grupları ilave edilerek suda çözünürlüğü artırabilir.

2.5.2.2. Pamuk Elyafın Mordanlanması ve Boyanması

Pamuğun (Şekil 6.1.a.) mordanlanması yünden (Şekil 6.1.b.) farklıdır. Pamuğu (Şekil 6.1.a.) boyanmaya karşı ilgisi az olduğundan ilgisini arttırmak için boyama işlemleri bazik ortamda yapılır. Selüloz (Şekil 6.1.b.) bazik ortamda daha nükleofil olur. Pamuğun (Şekil 6.1.a.) mordanlanmasında değişik yöntemler kullanılır.

Pamuklu kumaş metal mordandan önce “Türk Kırmızısı Yağı (Şekil 2.3.)” ile mordanlanabilir. Türk Kırmızısı yağı (Şekil 2.3.) sodyum ve amonyum rizinat yapısında olup, reaksiyona girmemiş birçok molekülün oluşturduğu bir komplekstir. Bu kompleks yapı hava veya buhar etkisiyle kolayca ayrışır ve çok kararlı biçimde elyafı birleşen, kolayca uzaklaştırılmayan yüksek molekül ağırlıklı komplekslere dönüşür. Günümüzde hala Türk Kırmızısı yağının (Şekil 2.3.) fonksiyonu tam olarak açıklığa kavuşmamış olmakla birlikte, dispergator (taşıyıcı) etkisi olduğu düşünülmektedir (Haller and Ciba, 1941).

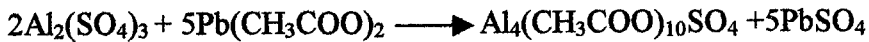
Metal tuzları ile mordanlama da yünden (Şekil 6.1.b) farklılık gösterir. Yün (Şekil 6.1.b.) için kullanılabilmesine karşın, pamukta (Şekil 6.1.a.) bazik türevler kullanılır. Bu türevler ;



olabilir.

Normal $Al_2(SO_4)_3$, % 13 Al_2O_3 'e ; $Al(SO_4)_2(OH)_2$, % 51 Al_2O_3 'e ; $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$ ise % 58,7 Al_2O_3 'e karşılık gelecek şekilde pamukta (6.1.a.) hidroliz olmaktadır. Sonuç olarak $Al_2(SO_4)(OH)_2$ ve $Al_2(SO_4)_3(OH)_6$ 'nın pamukta (Şekil 6.1.a.) mordan olarak kullanıldığını söyleyebiliriz.

Baskı için asetat türevleri kullanılır. Boyama için de asetat türevleri tercih edilebilir.



Oluşan asidik tuzlar bazik ortamda bazik tuzlarına dönüşür.

$Al(CH_3COO)_2OH$ 'ın % 50 Al_2O_3 'e karşılık gelecek şekilde pamuk üzerinde hidroliz olduğu saptanmıştır

Türk kırmızısı yağı (Şekil 2.3.), metal tuzu mordanlarından biri, ikisi veya her üçüyle mordanlanan pamuklu kumaş daha sonra boyanır. Boyama mekanizması yünde (Şekil 6.1.b.) olduğu gibidir. (Yün liflerinin boyanmasında genişçe yer verilmektedir.) Kompleks oluşumu elyaf içinde gerçekleştirilir. Metal-boyarmadde kompleksi Van der Waals kuvvetleri ile selüloza (Şekil 6.1.b.) bağlanır. Eğer pamuk Türk kırmızısı yağı (Şekil 2.3.) ile mordanlanmışsa, metal-boyarmadde kompleksi bu moleküllerle de birleşerek hacmi genişler dolayısıyla elyafı kolayca terk edemez. Bu şekilde yıkama haslığı oldukça yüksek olan boyamalar elde edilebilir.

2.5.3. Boyarmadde Haslıkları

Haslık, bir tekstil malzemesinin üretim ve kullanılma esnasında karşılaştığı çeşitli etkenlere karşı gösterdiği dayanıklılık derecesidir

Kullanılma esnasında istenilen haslıklar ışık, yıkama sürtünme, deniz suyu, ter, ütü, çözücü vs. haslıklarıdır

Üretim esnasında istenilen haslıklar ise asit, alkol, soda, klor, karbonizasyon, su vb. haslıklarıdır.

Haslık tayinlerinin farklı oluşu ülkeler arasında sorun yaratmaktadır. Örneğin ; Amerika'da AATCC (Amer. Assoc. of Textile Chemist and Colourists), İngiltere'de SDC (Society of Dyers and Colourists) farklı tayin yöntemleri geliştirmişlerdir. Bu nedenle 1947'de ISO testleri yukarıda belirtilen komisyonların test metodlarının en uygunları seçilerek oluşturulmuştur. Ülkemizde ise test metodlarını TSE (Türk Standartları Enstitüsü) düzenlemektedir.

Haslık değerlendirmesi : Işık haslığı 8, diğer haslıklar 5 üzerinden değerlendirilir.

Işık haslığında ,

8 = Fevkalade,

7 = Mükemmel,

6 = Çok iyi,

4 = Oldukça iyi,

3 = Orta ,

2 = Az,

1 = Çok az anlamındadır.

Diğer haslıklarda %

5 = Çok iyi,

4 = iyi

3 = Oldukça iyi,

2 = Orta,

1 = Çok az anlamındadır.

Haslık testi uygulanan boyanmış tekstil malzemelerinin haslıkları gri ölçekle değerlendirilir.

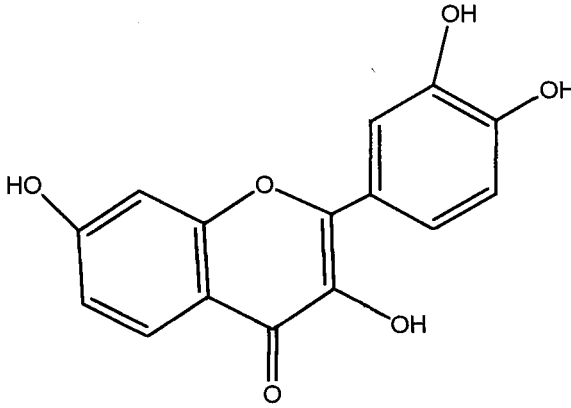
3.1.3. Sarı Renk Doğal Boyarmaddeler

Anadolu'da kırmızı ve mavi renklerin elde edildiği boya bitkileri (*Rubia tinctorum*, *isatis tinctoria*) olmasına karşılık, sarı rengin elde edildiği bitki sayısı 20 den fazladır

Bazı durumlarda, teşhis edilen boyalara göre bir rengin hangi bitkilerden veya bitkiden elde edildiğini söylemek mümkündür. Birden fazla bitkide bulunabilecek olan renklerin tanınmasında ilk tayin şüpheli olabilir. Daha büyük kesinlik sağlamak için, çökelti örnekleri üzerinde incelemeler yapılmalıdır.

3.1.3.1. Fisetin

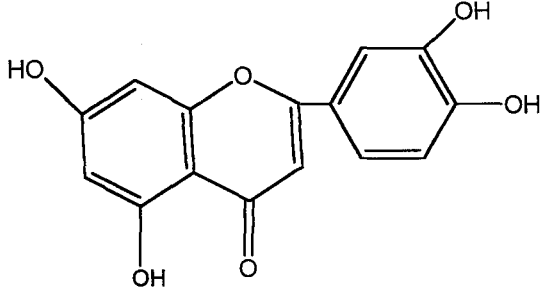
Fisetin, sarıdan turuncu ve kahverengi sarıya kadar olan renklerin boyasıdır. Yalnızca boyacı sumaçında bulunur.



Şekil 3.4. Fisetin

3.1.3.2. Luteolin

Bu bitkisel boyarmadde, şap mordanla ışık etkisi altında kısa sürede solan ancak geriye kalan renk şiddetini uzun süre koruyan ve aynı zamanda saf sarı renk veren bitkisel boyarmadde dir.

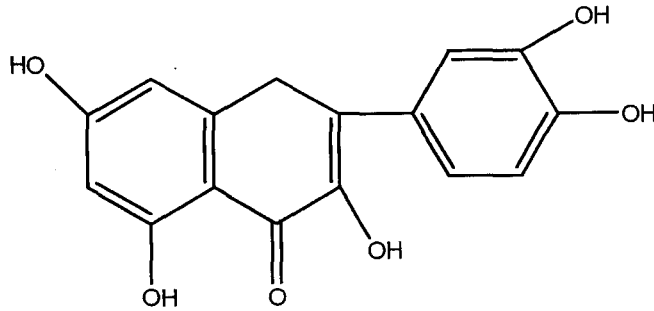


Şekil 3.5. Luteolin

3.1.3.3. Kersetin

Sarı boyarmaddedir. Kökboya ile karıştırıldığında sıcak altın sarısı bir renk verir. Anadolu'da yapılan araştırmalar ve kaynak taramalarından elde edilen bilgiler sonucu boyamacılıkta kullanılan ve Kersetin (Şekil 3.6.) içeren bitkiler şunlardır ;

1. Soğan (Yemek pişirmede kullanılan)
2. Sarı piren (*Hypericum empetri folium*)
3. Asma (*Vitis vinifera*)
4. Sakız ağacı
5. Kuzu kulağı çeşitleri
6. Beyaz çiçekli funda (*Erica arborea*)
7. Bazı tavşan kulağı çeşitleri (*Bupleurum* çeşitleri)



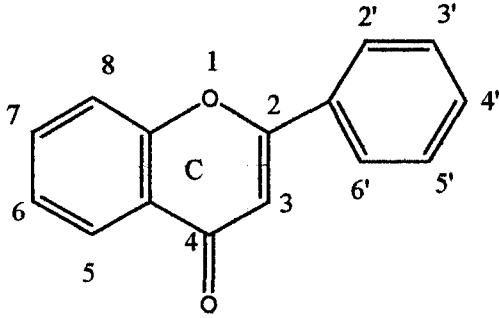
Şekil 3.6. Kersetin

4. FLAVOİD BİLEŞİKLER

4.1. Dağılımları

Sarı renkli olmaları nedeni ile latince sarı anlamına gelen “flavus” sözcüğünden türetilerek flavonoid adını alan bileşikler kimyasal bakımından 2 – fenil benzopiron yapısı gösterirler.

Bu bileşikler kromon iskeleti türevidir olan doğal kaynaklı fenolik bileşiklerin en geniş sınıflarından biridir.



Şekil 4.1. 2-fenil benzopiron (fenil kromon)

Flavonoidler yosunların büyük kısmı ile bakteriler hariç hemen her bitki türünde yaygın olarak bulunurlar.

Flavonoidler, doğada aglikonları ya da glikozitleri halinde, bitkilerin kök, sap, çiçek, polen, meyva ve tohum gibi hemen her bölümünde bulunabilirler (Geissman and Crout, 1969).

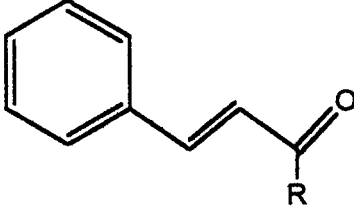
4.1.1. UV (Ultraviyole) Spektroskopisi

Bu yöntem flavonoidlerin yapılarının aydınlatılmasında önemli temel bilgiler verdiği ve az miktarda (0.1 mg kadar) madde gerektirdiği için çok kullanılmaktadır.

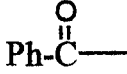
Bu amaçla, bileşiğin önce metanol çözeltisinin spektrumu alınır. Sonra bu çözeltiye sırasıyla sodyum metoksit (NaOCH_3), alüminyum klorür (AlCl_3), alüminyum klorür/hidroklorik asit ($\text{AlCl}_3 / \text{HCl}$), sodyum asetat (NaCH_3COO)

reaktifleri ayrı ayrı eklenerek alınan spektrumlarda gözlenen kaymalar, bileşimin ana iskeleti ve süstitüntleri hakkında geniş bilgi verir.

Flavonoid bileşiklerinin UV spektrumunda iki büyük absorpsiyon bandı gözlenir. Bunlardan biri uzun dalga olanı Bant I adını alır ve flavonoidin B halkası (sinnamoil- Şekil 27) için bilgi verir. Kısa dalga boyunda olanı ise Bant-II adını



Şekil 4.2.Sinnamol



Şekil 4.3.Benzoil

alır ve A halkası (benzoil- Şekil 28) ile ilgili bilgi verir (Geismann, 1962).

UV	UV	UV / NA	FLAVONOİD BİLEŞİK
koyu mor	koyu mor	koyu mor	5-OH serbest, 3-OH yok ya da süstitüe, 3 ¹ 4 ¹ -OH yok ya da sübs
koyu mor	koyu mor	sarı	5-OH serbest, 3-OH yok ya da sübs., 4 ¹ -OH sübs., 3 ¹ -OH serbest
koyu mor	koyu mor	sarı	5-OH serbest, 3-OH yok ya da sübs., 4 ¹ -OH serbest, 3 ¹ -OH yok ya da sübs.
koyu mor	koyu mor	turuncu	5-OH serbest, 3-OH yok ya da sübs., 3 ¹ 4 ¹ -OH serbest
koyu mor	koyu mor	kahverengi	5,6-OH serbest, 3-OH yok ya da sübs. 3 ¹ -OH yok ya da 4 ¹ -OH serbest
koyu mor	koyu mor	turuncu	5,6-OH serbest, 3-OH yok ya da sübs. 3 ¹ 4 ¹ -OH serbest
sarı	sarı	sarı	3,5-OH serbest
sarı	sarı	kırmızı-turuncu	3,5-OH serbest, 3 ¹ 4 ¹ -OH serbest
parlak floresan mavi	parlak floresan mavi	mavi	5-OH yok ya da sübs., 3-OH yok ya da süstitüe.
parlak floresan mavi	parlak floresan mavi	mavi-yeşil	5-OH yok ya da sübs., 3-OH yok ya da sübs., 3 ¹ 4 ¹ -OH serbest
parlak floresan sarı	parlak floresan sarı	mavi	5-OH yok ya da sübs., 3 ¹ 4 ¹ -OH serbest
parlak floresan sarı	parlak floresan sarı	mavi-yeşil	5-OH yok ya da sübs., 3 ¹ 4 ¹ -OH serbest

Çizelge 4.1. Flavonoid bileşiklerin renk reaksiyonları

5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDEKİ BOYAMA YÖNTEMLERİ

5.1. Uygun Boyarmaddelerin Seçilmesi

Genellikle tekstil malzemesinin belirli bir renkte boyanabilmesi çeşitli gruplardaki çeşitli boyarmaddelerle mümkün olabilmektedir. Uygun boyar maddelerin seçilmesi her şeyden önce istenilen haslık şartlarına ve maliyetine bağlıdır.

Demek ki boyacının, boyayacağı malzemenin boyahaneden çıktıktan sonra hangi işlemleri göreceğini ve elde edilen kumaşın ne için kullanılacağını bilmesi şarttır. Örneğin boyandıktan sonra ağartmaya (kasar'a) tabi tutulacak bir ipliğin ağartma şartlarına karşı dayanıklı bir boya ile boyanması şarttır. Dinlenecek yün, dinkleme şartlarına dayanıklı, karbonizasyona tabi tutulacak yün karbonizasyon şartlarına dayanıklı boyarmaddelerle boyanmalıdır. Koltuk yüzü olarak kullanılacak bir kumaşın boyanmasında kullanılacak boyarmaddenin iyi bir yıkama hastalığı göstermesi şart değildir, fakat iyi bir ışık haslığı göstermelidir. Ucuz bir kumaşa, iyi haslığa sahip diye pahalı bir boyarmadde kullanmak iktisadi değildir.

Haslığının ve maliyetinin yanında, bazı özel durumlarda diğer faktörlerde kullanılacak boyarmaddenin seçilmesinde rol oynarlar. Örneğin elde edilmek istenen nüans boya gruplarında bulunmayabilir. Bilhassa canlı, ateşli tonlarda pek seçenek yoktur.

Düzgün bir boyama elde edebilmek, kullanılan boyarmaddenin cinsine ve boyanacak malzemenin şekline (ön iplik, çile, sarılmış iplik, seyrek veya sıkı dokunmuş kumaş) bağlıdır. Düzgün boyanması zor olan malzemeyi, düzgün (egal) boyama yeteneği fazla olan bir boyarmadde ile boyamak gerekir.

5.2. Boya Reçeteleri ve Örnek Boyamalar

Çoğunlukla boyamalar eldeki reçetelere göre yapılır. Yalnız unutulmaması gereken husus, bu reçeteler mutlak değildir. Yani oradaki miktarlar kullanıldığı ve şartlar tatbik edildiğinde ilk o renk tonu elde edilecek demek değildir. Daha

5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDEKİ BOYAMA YÖNTEMLERİ

5.1. Uygun Boyarmaddelerin Seçilmesi

Genellikle tekstil malzemesinin belirli bir renkte boyanabilmesi çeşitli gruplardaki çeşitli boyarmaddelerle mümkün olabilmektedir. Uygun boyar maddelerin seçilmesi her şeyden önce istenilen haslık şartlarına ve maliyetine bağlıdır.

Demek ki boyacının, boyayacağı malzemenin boyahaneden çıktıktan sonra hangi işlemleri göreceğini ve elde edilen kumaşın ne için kullanılacağını bilmesi şarttır. Örneğin boyandıktan sonra ağartmaya (kasar'a) tabi tutulacak bir ipliğin ağartma şartlarına karşı dayanıklı bir boya ile boyanması şarttır. Dinlenecek yün, dinkleme şartlarına dayanıklı, karbonizasyona tabi tutulacak yün karbonizasyon şartlarına dayanıklı boyarmaddelerle boyanmalıdır. Koltuk yüzü olarak kullanılacak bir kumaşın boyanmasında kullanılacak boyarmaddenin iyi bir yıkama hastalığı göstermesi şart değildir, fakat iyi bir ışık haslığı göstermelidir. Ucuz bir kumaşa, iyi haslığa sahip diye pahalı bir boyarmadde kullanmak iktisadi değildir.

Hashğının ve maliyetinin yanında, bazı özel durumlarda diğer faktörlerde kullanılacak boyarmaddenin seçilmesinde rol oynarlar. Örneğin elde edilmek istenen nüans boya gruplarında bulunmayabilir. Bilhassa canlı, ateşli tonlarda pek seçenek yoktur.

Düzgün bir boyama elde edebilmek, kullanılan boyarmaddenin cinsine ve boyanacak malzemenin şekline (ön iplik, çile, sarılmış iplik, seyrek veya sıkı dokunmuş kumaş) bağlıdır. Düzgün boyanması zor olan malzemeyi, düzgün (egal) boyama yeteneği fazla olan bir boyarmadde ile boyamak gerekir.

5.2. Boya Reçeteleri Ve Örnek Boyamalar

Çoğunlukla boyamalar eldeki reçetelere göre yapılır. Yalnız unutulmaması gereken husus, bu reçeteler mutlak değildir. Yani oradaki miktarlar kullanıldığı ve şartlar tatbik edildiğinde ilk o renk tonu elde edilecek demek değildir. Daha

öncede belirttiğimiz gibi boyama sonuçları kullanılan boyarmaddenin yanında boyanacak malzemenin cinsine ve şekline (ön iplik, sarı iplik, çile kumaş) bağlı olduğu gibi kullanılan boya cihazına ve yöntemine de bağlıdır.

Bir malzeme gönderilirken hangi renk tonu isteniyorsa ondan da bir örnek verilir. Boyacı bu örneğe bakarak en uygun boyarmaddeyi seçer ve gerekirse içine nüanslama boyarmaddesini de ilave ederek boyamaya başlar. Bir süre sonuç boyanan malzeme ile elindeki örneği karşılaştırarak, ya sonucu iyi bulur boyamaya böyle devam eder, ve yahut ta biraz daha nüanslar ve yahut ta rengi açar nüanslamadan kasıt, yapılan boyamanın eldeki örneğe uymasını sağlamak için boyama flottesine uygun boyarmadde veya yardımcı madde ilavesidir.

Nüanslamada dikkat edilmesi gereken husus, istenmeyen renk tonunu yok etmek için çok az miktarda bu tonun komplementer rengini ilave etmek yeterlidir, fakat bu sefer de boyama donuklaşır canlılığını kaybeder. Onun için eğer renk koyuluğu müsaade ediyorsa, nüanslamayı esas boyarmaddenin tonuna yakın boyarmaddeler ilave ederek yapmak daha canlı renk elde edebilmek için uygundur. Fakat tamamen saf, canlı renkler ancak tek bir boyarmadde kullanılarak, nüanslama yapılmadan elde edilebilir.

Yün boyamacılığında bir çok durumlarda gri, kahverengi, bej, haki, tütün, zentuni vs. gibi renkler kırmızı, mavi ve sarı renkleri karıştırarak elde edilir. Bu şekilde bütün tonlar elde edilebileceği gibi, depoda bol çeşitte boyar madde buldurmaya lüzum olmaması da büyük bir avantajdır.

Yün boyarmaddeleri boyama sırasında boyanan madde tarafından hemen hemen tamamen boya banyosundan alınır. Halbuki selüloz liflerinde (Şekil 6.1.b.) bu böyle olmadığı için, karışımlarla boyama yapılmaya kalkılırsa karışımın içerisindeki boyar maddelerin bir kısmı boyanan madde tarafından daha kolaylıkla alınır, bir kısmı ise daha ziyade banyoda kalır ve istenilen renk tonunun eldesi imkansızlaşır. Demek ki yukarıda anlatılan boyama selüloz liflerinde (Şekil 6.1.b.) her zaman yapılamaz. Bir boyanın tonu, boyanmış maddenin üzerine ve yansıyan ışığın spektrum içeriği ile belirlenir.

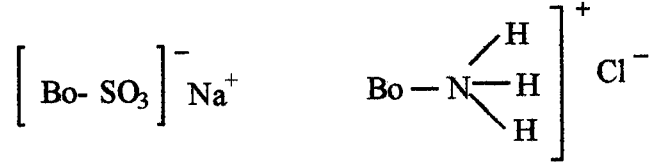
Aynı boyama içeriği (yansıttığı ışığındaki dalgaboyları ve miktarları) değişik ışıklar altında incelendiğinde, ayrı ayrı renk tonları görülebilir. Onun için renk kontrolleri nötr ve bütün gün boyunca oldukça sabit kalan bir ışıpta

(kuzeyden gelen ışık) ve yahut ta uygun bir lamba ışığında yapılmalıdır. Örneğin kırmızı tuğla duvarlı bir odayla, badanalı bir odada yapılan karşılaştırmalar bile birbirinden farklı sonuçlar verir. Büyük fabrikalarda renk kontrolleri “spektromat” denilen optik cihazlar yardımıyla yapılmaktadır.

5.3. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltilerindeki Durumları

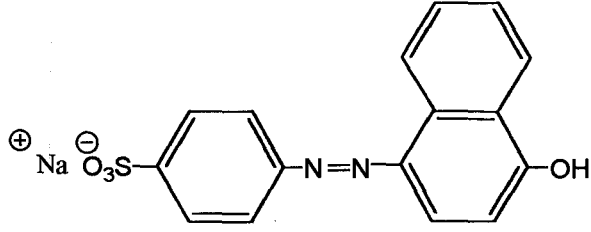
Boyarmaddelerin çoğu moleküllerinde bulunan veya boyama işlemi sırasında oluşan çözülmeyi sağlayan gruplar sayesinde, boyama sırasında çözülmüş durumda bulunurlar, çözülmeyi sağlayan gruplar anyonik boyar maddelerde $-SO_3H$, $(-SO_3 Na)$, $-OS_3H$ ($-OSO_3 Na$), $-COOH$, $(-COONa)$ ve $-OH$ (ONa) gruplarıdır. Katyonik boyarmaddelerde ise çözülmeyi amino ve süstitue olmuş amino grupları sağlar ki bunlar tuz halinde (amonyum, imonyum) bulunurlar. Boyarmadde moleküllerinin büyüklüğüne, boyarmaddelerin çözünürlüğüne etkisi fazladır. Molekül ne kadar büyük olursa çözünürlük o kadar azalır. Örneğin çözücülük kazandıran sülfü grubuna rağmen molekülü büyük olduğu için suda hiç veya az çözülen boyarmaddeler bilinmektedir.

Boyarmaddeler suda veya sulu ortamlarda dissosiyeye olmuş (iyonlarına ayrılmış) durumda bulunurlar.

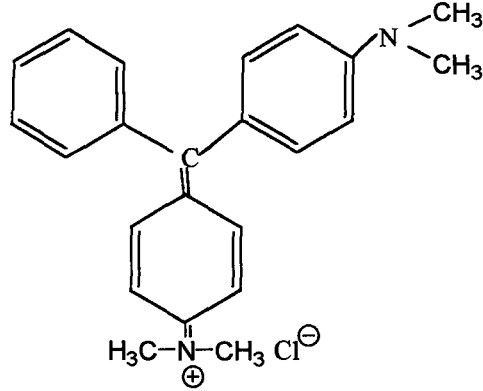


Bo = Boyarmadde Grubu

Boya iyonu ve karşıtı olan iyon beraberce boya tuzunu oluştururlar. Boya iyonunun cinsine göre “katyonik boyarmaddeler” ve “anyonik boyarmaddeler” diye iki grup ayırt edilir.



Şekil 5.1. Orange Anyonik bir boyarmadde



Şekil 5.2. Malahit yeşili Katyonik bir boyar madde

Küp ve kükürt boyarmaddelerinde molekülde çözülmeyi sağlayan gruplar yok ise de boyama banyosunda indirgenirler ve boyama esnasında bunlarda iyonlar halinde bulunurlar. Boyarmaddelerin çoğunluğunda, boyarmadde molekülleri veya iyonları flottede yalnız tek başlarında bulunmayıp, kısmen de birkaç molekülün bir araya gelmesi sonucunda oluşan agregatlar (parçacıklar, assosiatlar) halinde bulunmaktadır. Esasında tek moleküllerle, çeşitli büyüklükteki agregatlar arasında dinamik bir denge vardır.

6. KUMAŞ TÜRÜNE GÖRE BOYAMA YÖNTEMLERİ

6.1. Pamuklu Malzemenin Boyanması

6.1.1. Boyama Öncesi İşlemler

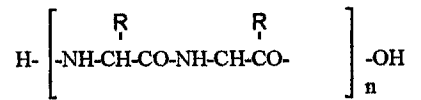
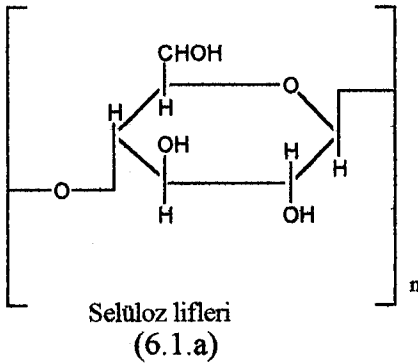
Ham pamuk içerdiği yağ ve reçineler nedeniyle boya çözeltisi tarafından zor ıslatılabilir ve bunun sonucu olarak düzgün olmayan ve içerilere iyice nüfuz etmemiş bir boyama meydana gelir.

Bazı durumlarda pamuk hiçbir ön işlem görmeden düzgün bir boyama elde edilebilirse de (örneğin kükürt boyalarıyla yapılan boyamalarda, boyama banyosu kaynar, bazik bir banyo olduğundan ön işlem gerekmez). Çoğunlukla bu mümkün değildir. Pamuklu malzemenin boyar madde çözeltisi tarafından iyi bir şekilde ıslatılması bu malzemeyi daha önceden bazik bir çözeltilde kaynatarak (pişirme) elde edilebilir. Bilhassa kontinü boyama yöntemlerinde boyama süresi kısa olduğu için, dikkatli bir ön işlem ile malzemenin iyi bir ıslanma ve emme özelliği kazanmasını sağlamak şarttır.

Bazen boyanacak malzemeyi ıslatıcı içeren çözeltilerle işleme sokarak ve yahut boya banyosuna ıslatıcı (Netmittel) ilave ederek de başlangıçta bahsettiğimiz sakınca azaltılabilir.

6.1.2. Selüloz Lifleri ile Boyarmadde Arasındaki Bağlar

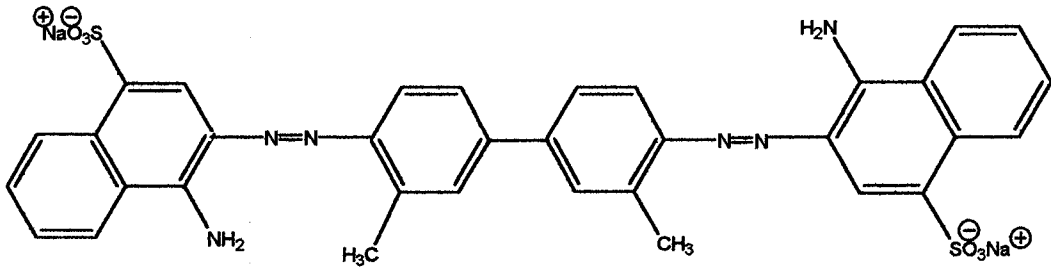
Protein liflerine (Şekil 6.1.b.) boyarmaddeler daha ziyade elektrostatik çekme kuvvetleriyle bağlandığı halde, selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) bu şekildeki bağlar istisna teşkil ederler.



Şekil 6.1. Selüloz ve protein lifleri.

Bazı iplik çeşitleri selüloz türevi bazik amino grubu içerdiğinden asit boyarmaddeleriyle boyanabilir. İkinci bir örnek olarak da, selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) kendisine asidik özellik kazandıran maddelerle muamele edilir (mordanlanır) ise bazik boyarmaddelere karşı ilgisi arttırılabilir, yani bunlarla boyanabilir.

Bu istisnaların dışında süstitüent (direkt), küp ve kükürt boyarmaddelerinin selüloz liflerini (Şekil 6.1.a.) boyaması bir adsorpsiyon olayı olarak kabul edilebilir. Boyarmaddelerin bu şekilde adsorpsiyon ile lifi boyayabilme yeteneğine "süstitüentlik" te denir. Süstitüentliği sağlayan kuvvetler dipol kuvvetleri, hidrojen köprüleri, kohezyon (van der Waals) kuvvetleridir. Bu kuvvetler bilhassa düz yapılı, uzun ve bir sıra konjuge çift bağ içeren moleküllerde fazla olduğu için, böyle moleküllerin süstitüentliği fazladır.



Şekil 6.2 Benzopurpurin 4 B. (İyi bir süstitüentliğe sahip)

Bir süstitüent boyarmadde banyosuna, selüloz lifi (Şekil 6.1.a.) batırıldığından, daha önce anlattığımız assosiasyon yardımıyla da lifin çevresinde boya parçacıkları toplanır ve lif yüzeyi tarafından adsorbe edilmeye başlanırlar. İkinci adımda boya molekülleri selüloz lifinin (Şekil 6.1.a.) kolay nüfuz edilebilen bölgelerine (amorft bölgeler) diffünda olmaya (nüfuz etmeye, yayılmaya) başlarlar ve selüloz zincirlerine, kristalletlerine yukarıda bahsettiğimiz kuvvetlerle bağlanırlar. Adsorpsiyon çok hızlı meydana geldiği halde, diffüzyon oldukça yavaş bir şekilde meydana gelir. Amorf bölgeler küçük olduğu için buraya boyarmadde moleküllerinin assosiasyonu sonucu oluşan büyük agregatlar (parçacıklar) giremez tek moleküller ve küçük agregatlar girer ve bağlanırlar.

Bütün bu anlattığımız olaylar sonucunda bir denge oluşur. Yani flottedeki (tekstil malzemesinin boyarmadde çözeltisi içinde yüzdürüldüğü yer) bütün boyarmadde life bağlanmaz. Bir süre sonra life bağlanan ve liften çözülen boyarmadde moleküllerinin sayısı birbirine eşit olur (denge durumu).

Banyo sıcaklığı arttırıldığında, dengenin oluşma hızı artar, yan daha kısa zamanda boyama biter. Diğer taraftan ise, ısı ile adsorpsiyon azalacağından denge flotte tarafına doğru kayar (yani lif tarafından bağlanan boya miktarı azalır, banyodan kalan boya miktarı artar). Soğukta lif tarafından bağlanan boya miktarı en fazladır, fakat dengenin oluşması çok zamana ihtiyaç gösterir. Onun için pratikte seçilen boyama derecesi bu iki zıt faktörün bir sonucudur.

Bu boyama sırasında lif tarafından boyarmadde iyonu değil de, boyarmadde molekülü adsorbe edilir. Yani boyarmadde molekülünün dissosiasyonu (iyonlara ayrışma) ne kadar az olursa boyama dengesi o kadar lif tarafına kayar. Bu nedenle banyoya NaCl, Na₂SO₄ gibi sodyum tuzları ilave edildiğinde dissosiasyon azalır (Le Chatelier, prensibi) ve böylece lif tarafından bağlanan boyarmadde miktarı artar.

Flotte oranı arttıkça boyarmaddenin lif flotte arasındaki dengesi, flotte tarafından kayar, yani kullanılan boyarmaddenin flottede kalan, boyamaya katılmayan kısmı artar.

Bazik çözeltide bulunan küp ve kükürt boyarmaddeleriyle yapılan boyamalarda da boyarmaddenin lif tarafından alınması, adsorbsiyonu aynı esasa göre meydana gelmektedir.

Kısaca toparlarsak, selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) boyanması bir adsorbsiyon olayına dayanmaktadır. Boyama sırasında bir denge oluşur ve dengenin durumu ısı, tuz katkısı, flotte oranı gibi boyama şartlarına bağlıdır.

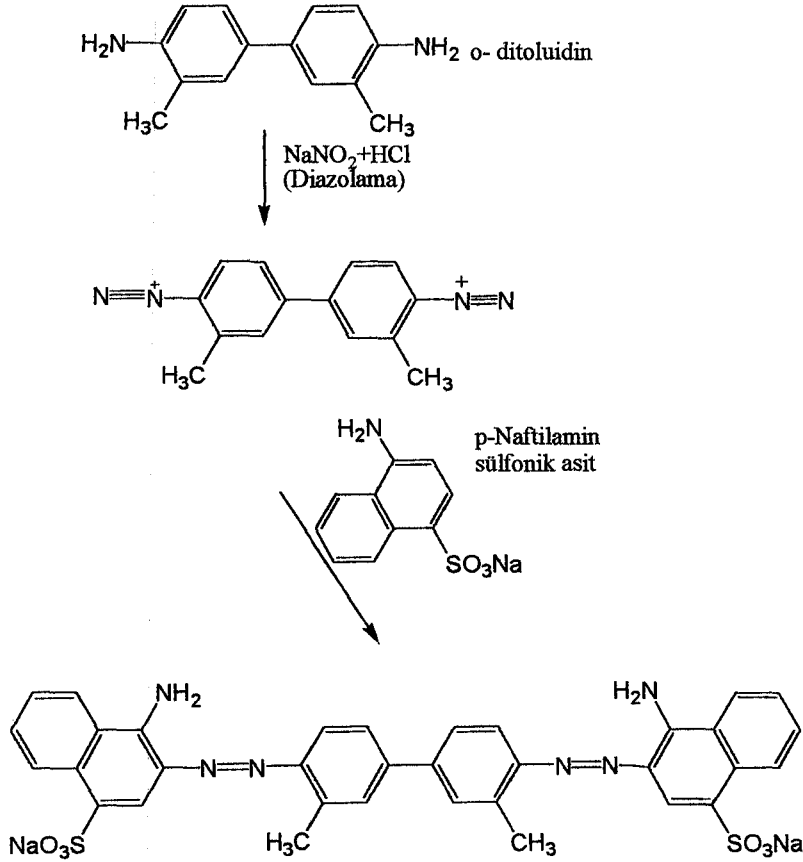
Yalnız reaktif boyarmaddelerle yukarıda anlatılandan farklı olarak, selüloz liflere (Şekil 31) doğrudan kovalent bağlarla bağlanırlar.

6.2. Sübstitüe Boyarmaddeleri

Sübstitüe boyarmaddelerle boyama ucuz ve basit bir şekilde yapılabildiğinden selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) boyanmasında çok kullanılır

Bileşenleri bakımından süstitüe boyarmaddelerin büyük bir kısım disazo ve poliazo boyarmaddeleridir. Yani en azı ile iki tane diazonyum grubu içeren bir aromatik diazonyum tuzunun aromatik amin veya fenollerle kenetlenmesi elde edilmiş boyarmaddelerdir.

Süstitüe boyarmaddelerin karakteristiği, bunların suda çözümleri ve sulu çözeltiden (Flotteden) herhangi bir özel işleme tabi tutulmalarının gerek kalmadan doğrudan doğruya selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) tarafından alınabilmeleri, bağlanabilmeleridir. Bu nedenle bunlara "Direkt Boyarmaddeler" de denir.



Şekil 6.3. Benzopurpurin

Süstitüe boyarmaddelere çözümlük kazandıran gruplar genellikle sulfo gruplarıdır, nadiren karboksil grupları da bu işi görebilir. Buna göre süstitüe boyarmaddeler anyonik boyarmaddelerdir.

yumuşak sıcak su ile pasta (hamur) haline getirilir ve sonra karıştırarak kaynar su ile tamamen çözülür. Bir süre kaynatmakta da fayda vardır.

Normal tam banyo aplikasyon (çektirme) yöntemine göre boyama :

Boyama bazik veya nötr ortamda yapılabilir. Buna göre :

a) Bazik ortamda yapılan boyama

Açık tonlarda

% 5

% 2-5

tuzu

Koyu tonlarda

% 1-2

% 10 -20

Kalsine soda (Na_2CO_3)

Kalsine sodyum sülfat veya sofr

(Na_2SO_4 veya NaCl)

veya

% 4-10

% 20 - 40

Kalsine sodyumsülfat (Na_2SO_4)

b) Nötr ortamda yapılan boyama

Açık tonlarda

% 2-5

Koyu tonlarda

% 10 -20

Kalsine sodyum sülfat veya sofr tuzu

(Na_2SO_4 veya NaCl)

% 4-10

% 20 - 40

Kalsine sodyumsülfat (Na_2SO_4)

Flotteye ilave edilir. Flotteye % 0,5-1 kadar ıslatıcı konulmasında da fayda vardır. Flotteye soda ilavesi genellikle boyarmaddenin çözülmesini, çözülmüş halde kalmasına ve düzgün bir boyama elde edilmesini kolaylaştırır. Bilindiği gibi soda hidroliz sebebi ile bazik özellik gösterir ve sudaki çözeltisinde OH^- iyonları bulunur. Bu hidroksil iyonlarının etkisiyle selülozda bulunan bir miktar karboksil grubunun dissosiyasyonu artar.



ve boyarmadde anyonları (Bo – SO₃ –) negatif yüklü lifler tarafından itilir. Yani artan pH ile boyamanın hızı azalır ve daha düzgün bir boyama elde edilir. Pamuklu kumaşlar duruma göre bazik veya nötr ortamda boyanabilir.

Glauber tuzu veya sofr tuzu (NaCl) katılmasıyla boyarmadde molekülünün dissosiyasyonu azalır ve bunun bir sonucu olarak da selüloz lifi (Şekil 6.1.a.) tarafından alınan boyarmadde molekülü miktarı artar.

Boyamaya 40 – 50⁰C deki flotteye boyanacak malzemeyi sokarak başlanır. Boyamanın koyuluğuna, boyanan malzemenin boyarmadde alma yeteneğine göre flotteye başlangıçta ya hiç tuz konmaz veya az miktarda konur. Flotteye yavaş yavaş kaynama derecesine kadar ısıtılır ve kaynar flotteyle 3 / 4–1 saat daha boyamaya devam edilir. Gerekli tuz miktarı, küçük porsiyonlar halinde (örneğin jiggerde önceden tesbit edilmiş pasajların sonunda) flotteye ilave edilir. Flotte kaynamaya başlamadan önce tuzun büyük kısmının ilavesi boyarmaddenin liflerin içerisine nüfusuna ve boyananın düzgünlüğüne olumsuz etki gösterir.

Kısa foltte (kumaşın boyarmadde çözeltisi içersinde yüzdürülmesi işlemi) oranlarında yapılan boyamalarda ve sıkı dokunmuş kumaş, sert bükümlü iplik gibi düzgün ve liflerin içerisine nüfuz etmiş bir boyamanın zor olduğu malzemeyle yapılan boyamalarda, bazı boyarmadde fabrikaları boyamaya, malzemeyi tuz içermeyen kaynar flotteye sokarak başlanılmasının önermektedirler. Sonra dikkatli bir şekilde küçük porsiyonlar halinde tuz ilave edilerek kaynar flottede boyamaya devam edilir. Malzeme tarafından alınan boyarmadde miktarını artırmak için, bazı kataloglarda da kaynar flottede başlayan boyama bitirilmeden, flottenin daha malzeme içerisindeyken soğutulmasını önermektedirler.

6.2.2. Yarı Ve Tam Kontinü (Devam Eden) Yöntemlere Göre Boyamalar :

Sübstitüe boyarmaddelerin büyük bir kısmı yarı ve tam kontinü boyama yöntemlerinde de iyi sonuçlar vermektedirler. Bu yöntemlerin çoğunluğunda

boyanacak malzeme fulardlarda boyarmadde çözeltisiyle empregne edilmekte ve sonra herhangi bir şekilde boyarmaddenin fiksajı sağlanmaktadır.

Diğer bir kontinü boyama yönteminde ise kumaş 3-6 dakika içerisinde birbiri ardınca yerleştirilmiş birkaç tane rulolu tekme veya Willams ünitesinden geçirilir. Bunların içerisindeki boyama flottesini oldukça değişik olup, boyamada düzgünsüzlüğe yol açmamak için tuz içermemektedir. Haslıkları geliştirmek için, boyama bitmeden malzeme tuz banyosunda bir muameleden geçirilir. Buna karşın bu şekildeki bir boyamanın yaş haslıkları iyi değildir.

Boyarmaddenin fulardlarda (boyamanın yapıldığı cihaz) kumaşa empregne (kumaşa boyarmaddenin tutunması) edildiği yöntemlerde, empregnasyon işlemi dikkat istemektedir. Süstitüe boyarmaddelerden selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) ilgisi olduğundan başı sonu farklı boyamalar meydana gelme tehlikesi fazladır. Kullanılacak olan fulardın şasisinin olabildiğince küçük olmasında, sarf edilip yenilenmesini hızlandırması bakımından fayda vardır. Hatta bir çok durumlarda özel yapıdaki yatay sıkma merdanelerinin aracında kalan kısma flotte konulmaktadır. Böylece flottede devamlı olarak yenilediğinde, flotte konsantrasyonu büyük bir değişikliğe uğrayamamaktadır. Alınan flotte oranının % 60-80 olması gerekmektedir.

Flottede kalış süresi kısa olduğundan, kumaşın ıslanma yeteneğinin iyi ve kurutmasının düzgün yapılmış olması gerekmektedir. Flotteye uygun bir ıslatıcı konulmasında muhakkak yarar vardır.

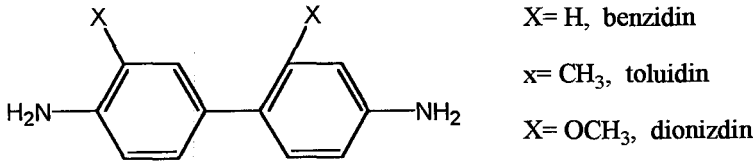
Süstitüe boyarmaddelerin düşük sıcaklıklarda selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) olan süstitüentliğinde daha az olduğundan, empregnasyonun düşük sıcaklıklarda yapılmasının flotte konsantrasyonunun sabit kalması bakımından yarar vardır. Açık ton boyamalarda empregnasyon flottesinin sıcaklığı 30-40°C dir. fakat bazı süstitüe boyarmaddelerin çözünürlüğü soğukta düşük olduğundan ve ısıtınca arttığından, orta ve bilhassa koyu tondaki boyamalarda empregnasyon flottesinin sıcaklığının 60-80°C da tutulması gerekmektedir.

İki veya daha fazla boyarmaddesi kombine ederek yapılan boyamalarda kullanılan boyarmaddelerin lif tarafından alınma hızlarının ve miktarlarının birbirine yakın olmasında yarar vardır. Değilse bilhassa büyükçe şasili fulardlarla

çalışırken, flottedeki boyarmaddelerden lif tarafından daha çabuk alınır ve böylece başı sonu farklı nüanslarda boyamalar meydana gelir.

6.3. Diazolama Boyarmaddeleri

Süstitüe boyarmaddelerin büyük bir kısmını azo boyarmaddelerinin oluşturduğu bilinmektedir. Bu boyarmaddelerin en büyük sakıncası yaş haslıklarının iyi olmamasıydı. İşte bunların yaş haslıklarını geliştirmek için yapılan çalışmalar sırasında, diazolama boyarmaddeleri ortaya çıkmıştır. Temelde diazolama boyarmaddeleri de süstitüe boyarmaddelerden yalnız bunlardan boyamadan sonra yapılan işlemlerle (diazolama ve kenetleme) yaş haslıklar artırılabilir. Ucuz bir şekilde oldukça iyi yaş haslıklara sahip boyamalar eldesi bakımından bir çok yerlerde kullanılmaktadırlar. Fakat hemen şunu belirtelim ki diazolama boyarmaddelerinin yaş haslıkları yine de küp, geliştirilmiş, reaktif veya kükürt boyarmaddelerinin yaş haslıkları ile boy ölçüşmez.



Şekil 6.4. Diazolama boyar maddeleri.

Boyanacak olan malzeme, bir veya daha fazla diazolanabilecek amino grubu içeren özel bir süstitüe boyarmaddeyle (diazolama boyarmaddesi) bundan önceki öğrendiğimiz esaslara göre boyanır. İkinci bir banyoda, life bağlanmış bulunan boyarmaddenin amino grupları diazolanır. Üçüncü bir banyoda da diazolama sonucunda oluşturulmuş olan diazonyum grupları uygun olan fenol (C₆H₅OH), naftol (Şekil 6.8.) veya aromatik amin (Ar- NH₂) ile kenetlenir. Diazolama ve kenetlenme sonucunda genellikle boyamanın renk tonunda bir değişme, bir koyulaşma olur. Diğer taraftan suda çözünürlük sağlayan grupların sayısı artmadığı halde molekül büyüdüğünde yaş haslıklarda gelişmektedirler.

6.3.1. Diazolama Boyarmaddeleri İle Boyama Şu Şekilde Yapılır :

Malzeme önce normal bir süstitüe boyarmadde ile yapılan çalışmalarda hassas ve yöntemlere göre diazolama boyarmaddeleri ile boyanıp iyice durulandıktan sonra 15-20 dakika soğuk diazolama banyosunda ilme sokulur.

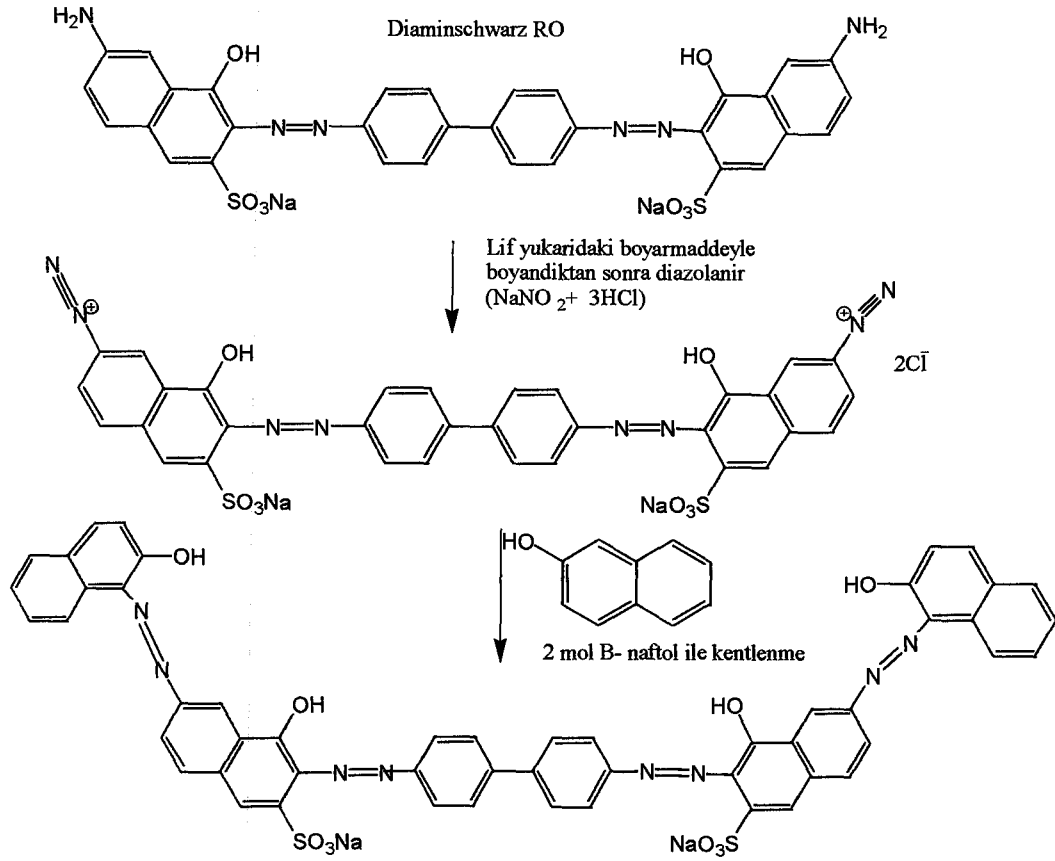
Diazolama banyosunda boyamanın açıklığında, koyuluğuna göre,

- % 1,5-3 Sodyum nitrit (NaNO_2)
- % 5-1,5 Hidroklorik asit (HCl) (%20Be lik) veya
- % 3-5 Sülfirik asit (H_2SO_4) % 96 lik (%66 Be lik) bulunur.

Diazolamadan sonra malzeme iyice durulanır. Diazolama boyama bazlara karşı hassas olduğundan, durulmada kullanılan suyun bazik özellik göstermemesine dikkat etmek gerekir. (Permutut veya kireç soda yöntemine göre sertliği giderilmiş sularda muhakkak pH kontrolü yapıp, gerekirse nötrleştirdikten sonra kullanılmalıdır). Durulamanın sonunda bekletmeden, kenetlemenin yapılması önerilir, zira diazolanmış boyamalar hava ve bilhassa ışığa karşı çok hassastırlar. Güneş ışınları veya kuruma sonucunda diazonyum grupları kısmen parçalanarak lekeli, düzgün olmayan bir boyamaya neden olabilir.

Kenetleme soğukta, 20 – 30 dakika içerisinde, uygun bir fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), naftol (Şekil 6.8.) veya aminle (R-NH_2) yapılır. Bu kenetleme sırasında diazonyum grupları ile tepkimeye giren maddeye geliştirilmiş boyarmaddenin oluşmasını sağlayan madde (developmant maddesi, Entwioklar) den, kullanılan geliştirilmiş boyarmaddenin oluşumunu sağlayan maddenin cinsine ve boyananın koyuluğuna göre geliştirme banyosuna % 0,5-1,5 geliştirilmiş boyarmadde oluşturucu yardımcı bir madde (Entwiokler) konur.

Diazolama ve geliştirilmiş boyarmaddelerle yapılan işlemlerde kullanılan cihaz ve kapların paslanmaz çelik, nikel alaşımları, tahta vs. den olmaları önerilir. Demir ve bakır kaplar kullanılmamalıdır. Zorunlu olarak demir kaplar kullanılırsa, diazomalar sırasında hidroklorik asit (HCl) yerine sülfirik asit (H_2SO_4) alınmalı ve flotteye 2 – 3 gr/lt sodyumprofosfat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$) konulmalıdır



Şekil 6.5. Diazolanmış boyar madde

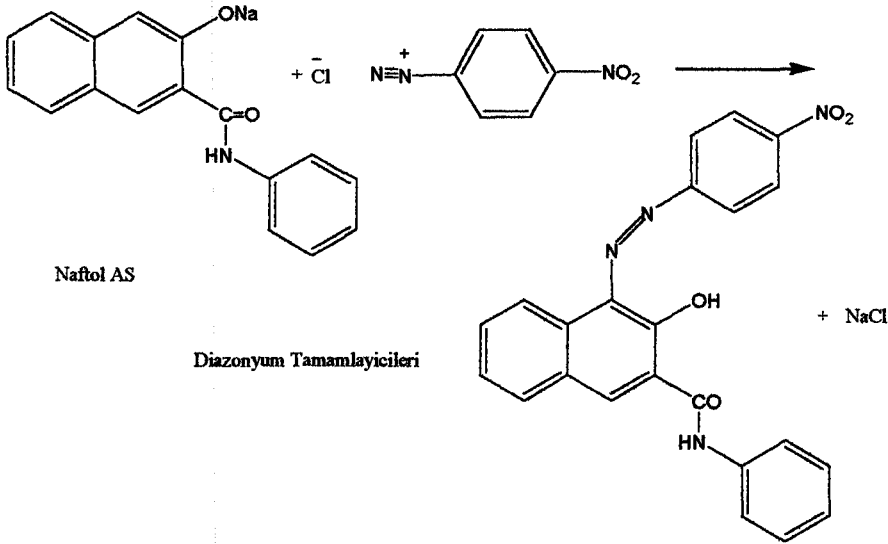
Büyük partilerin boyanması halinde, diazolama ve geliştirilmiş boyarmaddelerle sürekli olarak da yapılabilir. Rahatsız edici azot oksitlerin oluşmasını engellemek için bu takdirde kumaş sodyum nitrit (NaNO_2) ve hidroklorik asit (HCl) ile birbiri ardınca işleme sokulur.

6.4. Geliştirilmiş Boyarmaddeler

Diazolama boyarmaddeleri her ne kadar, molekülleri büyük olduğu için oldukça iyi bir yıkama haslığı gösterirlerse de, sulfo grupları içerdiklerinden yine de çok iyi bir yıkama haslığı göstermezler. Demek ki yıkama haslığı iyi olan bir azo boyarmaddesinin suda çözünürlük kazandıran grup içermemesi gerekmektedir. Diğer taraftan, böyle bir grup içermeyen boyarmadde de suda

çözülmeceğinden ve liflere ilgisi olmayacağından, bununla boyama yapılamaz. Bu problem şu şekilde çözülmüştür.

Tek başına olduklarından suda çözünebilir komponentler, lifin üzerinde bir araya getirilerek kenetlenirlerse lifin içerisinde suda çözünürlük kazandıran grup içermeyen bir azo boyarmaddesi meydana gelir ki, bunun yaş haslıkları da iyidir.

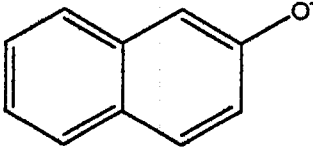


Şekil 6.6 Geliştirilmiş boyar madde.

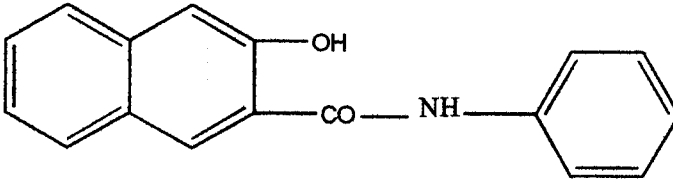
Yukarıdaki denklemde de görüldüğü gibi geliştirilmiş boyarmadde molekülleri, liflerin içerisinde bir naftolat (Şekil 6.7.) komponenti ile bir diazonyum tuzunun birbiri ile kenetlenmesi sonucu oluşmaktadır. Buna göre inkişaf boyarmaddeleri ile boyama şu aşamalardan oluşur

- 1) Naftolatla zeminleme
- 2) Ara işlem
- 3) Diazonyum tuzuyla işlem ve naftolatla diazonyum tuzunun kenetlenerek boyarmaddeyi inkişaf ettirmesi
- 4) Ard İşlem

1) Naftolatla zeminleme



Şekil 6.7.Naftolat



Şekil 6.8.Naftol AS

Tam banyoda yapılan bir boyamada kullanılan naftolatların (Şekil 6.7.) yüksek derecede, hiç olmazsa orta süstitüentlik göstermeleri gerekmektedir. Ancak bu taktirde zeminleme sırasında selüloz lifi (Şekil 6.1.a.) tarafından yeterince naftolat (Şekil 6.7.) flofteden çekilip alınabilir. Bilhassa orta derecede süstitüentlikteki naftolatlarla (Şekil 6.7.) zeminleme yapıldığında, flottede kalan naftolat (Şekil 6.7.) miktarı oldukça fazla olabilir.

Sürekli bir boyamada kullanılacak naftolatların (Şekil 6.7.) hiç veya az süstitüentlik gösteren cisimden olmaları gerekir. Ancak bu taktirde fularda yapılan empregasyon sırasında flottenin konsantrasyonu büyük bir değişiklik göstermez ve başı, sonu aynı koyulukta boyamalar elde edebilmek mümkün olur. Konunun başında da belirttiğimiz gibi, geliştirilmiş boyarmaddelerinde istenilen renk ve nüansta boyarmadde elde edilmektedir. Yani boyamanın renk ve nüansı seçilen naftolat (Şekil 6.7.) ve diazonyum tuzununun cinsine bağlıdır. Bu arada bilhassa belirli naftolatlar (Şekil 6.7.) özellikle bazı renklerin eldesine iyi sonuçlar verdiklerinden, bunlar fabrikalar tarafından verdikleri renklere göre gruplandırılmaktadırlar. Fakat bir kırmızı naftol (Şekil 6.8.) ile kırmızı ve benzeri renklerde kullanılacak değildir. Uygun bir diazonyum tuzuyla kombine ederek renkte elde edilebilir. Ama bir yeşil naftol (Şekil 6.8.) alınırsa bununla kombine

edilince yeşil renk veren diazonyum tuzlarının sayımı iyice artar ve böylece istenilen renk ve haslıkta bir kombinasyonun bulunması kolaylaşır.

Demek ki geliştirilmiş boyarmaddelerle yapılacak bir boyamada önce uygun bir naftolat (Şekil 6.7.) diazonyum tuzu kombinasyonunun seçilmesi gerekmektedir. Bu seçmede ;

- a) İstenilen renk ve nüans
- b) Boyamada yöntemi (çektirme, emdirme)
- c) Haslıklar
- d) Fiat

e) Naftolatla (Şekil 6.7.) diazonyum tuzunun kombinasyonunun zorluk çıkarmaması gibi hususlara dikkat edilmektedir.

Yukarıda belirtilen e maddesinden de anlaşılacağı gibi naftolatın (Şekil 6.7.), her diazonyum tuzuyla kombinasyonu iyi sonuç vermemektedir. Kombinasyondan, kombinasyona elde edilen nüans ve haslıklar değiştiği gibi, örneğin kenetleme pH-bölgeleri birbirinden çok farklı olan naftolatla (Şekil 6.7.), diazonyum tuzunun kombinasyonu çeşitli teknik zorluklara neden olmaktadır.

Naftol (6.8.) flottesiyile zeminleme genellikle 30⁰C da 30 dak. yapılır. Zamanın biraz daha uzun olmasında zarar olmadığı gibi, bilhassa flotte hareketi çok iyi olmayan aparatlarda bobin boyaması sırasında 45 dak. zeminleme yapılması önerilebilir. Bazı özel hallerde (düzgün zeminleme eldesi zorluğu gibi) zeminlemeye yüksek derecelerde (örneğin 90⁰C da) başlanıp zamanla sıcaklık düşürülür. Bu taktirde sıcaklığı 30⁰C civarına kadar düşürmek ve bu temperatürde de en az 15 dak. işlemden sonra zeminlemeyi bitirmek önerilir.

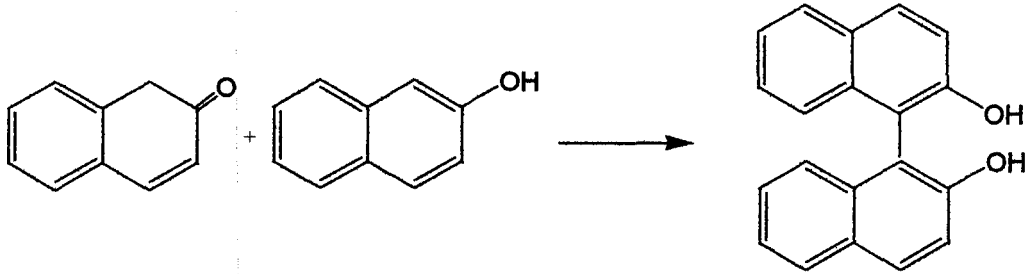
6.4.1.Tuz ilavesi :

Zeminleme flottesine naftolün (Şekil 6.8.) cinsine göre 0-30 gr/lt kadar sofra tuzu veya glauber tuzu ilave edilmektedir. Tuz ilavesinden amaç naftolatların (Şekil 6.7.) süstitüentliğini arttırmaktadır. Böylece lif tarafından alınan naftolat (Şekil 6.7.) miktarı artar. Flottede geriye kalan ve dolayısıyla liflere mekanik olarak bağlanabilecek naftolat miktarı azalır. Sürtünme haslığı da

daha iyi olur. Naftol (Şekil 6.8.), AS-SG, AS-SR, AS-GR gibi en yüksek derecede süstitüentlik gösteren naftolatlarla (Şekil 6.7.) zeminleme yaparken tuz ilavesine lüzum kalmamaktadır.

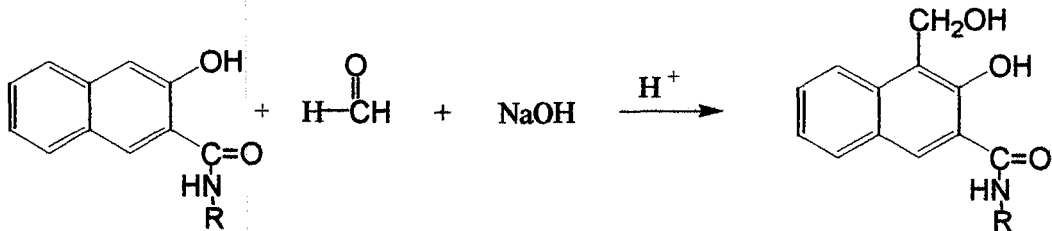
6.4.2. Formaldehit İlavesi :

Naftolatların (Şekil 6.7.) büyük bir kısmı nemli havaya karşı hassastırlar. Bur tarafta havanın karbondioksiti zayıf asit olarak, naftolatın (Şekil 6.7.) bir kısmının naftola (Şekil 6.8.) dönüşmesine sebep olabilir ki, naftolün (Şekil 6.8.) kendisinin kenetleme reaksiyonu vermediğini daha önceden belirtmiştik. Diğer taraftan hava oksijenin etkisiyle naftollerden (Şekil 6.8.) dinaftoller meydana gelebilir ki bunlardan kenetleme reaksiyonu vermezle



Şekil 6.9. Kenetlenme reaksiyonu

Bu nedenle çektirme yöntemlerine göre çalışıldığında birkaç istisnanın dışında (Naftol (Şekil 6.8.) AS-BR, AS-G, AS GR gibi naftolat (Şekil 6.7.) çözeltilisine formaldehit ilave edilir. formaldehit naftolatlarla (Şekil 6.7.) l-metilol bileşiklerini yapar ki bunlarda naftolatların (Şekil 6.7.) naftola (Şekil 6.8.) dönüşmesine veya dinaftollerin oluşmasına engel olurlar. Daha sonraki kenetleme (geliştirilmiş) reaksiyonu sırasında formaldehit tekrar kopar.



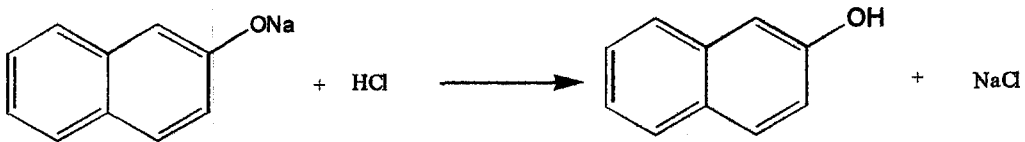
Şekil 6.10. Formaldehit ilave reaksiyon

6.4.3. Ara İşlemi

Boyacak malzeme naftolatla (Şekil 6.7.) zeminlendikten sonra, naftolat (Şekil 6.7.) çözeltisinin fazlasının malzemeden uzaklaştırılması gerekir. Yoksa zeminlenmiş malzeme kenetlenme banyosuna sokulduğunda, flottede suda çözülmeyen kenetleme boyarmaddesi meydana gelir ve bir kısım sürtünmeyle tekrar çıkacağından sürtünme haslığı kötü olan bir boyama elde edilmiş olur.

Boyanan malzemenin cinsine göre, naftolat (Şekil 6.7.) çözeltisinin fazlasının uzaklaştırılması sıkarak, emerek veya santrafuj yardımıyla yapılabilir. Bilhassa bobinlerde uygulama alanı bulan emmede, naftolatların (Şekil 6.7.) havaya karşı (formaldehit ilavesine rağmen) çok dayanıklı olmadıklarını unutmamak ve bu nedenle emme işlemini pek uzatmamak gerekir.

Santrafuj kullanıldığı takdirde, malzemeyi koymadan önce santrafujlu naftolat (Şekil 6.7.) çözeltisi ile durulmakta fayda vardır. Bunun yanında, malzemeyi santrafujlama sırasında ve ondan da naftolat (Şekil 6.7.) emdirilmiş bezler içinde saklamak faydalıdır. Yoksa malzemenin santrifuje değen azı kısımlardan farklılıklar meydana gelebilir. Naftolatla (Şekil 6.7.) zeminlenmiş malzeme hidrolize sebep olacak etkilere, bilhassa asit veya suya karşı çok hassastır. Zira naftolatların (Şekil 6.7.) hidrolizi sonucunda oluşan naftoller (Şekil 6.8.) kenetleme reaksiyonu vermez. Bu nedenle, zeminlenmiş malzemeye hiçbir şekilde asit buharlama veya su damlalarının değmesine dikkat etmek gerekir, yoksa değdiği noktalarda kenetleme az olacağından, boyamanın tonu daha açık olur. Aynı nedenle malzemenin bir kısmının, diğer kısmına nazaran daha fazla kurummasına da mani olunmalıdır, çünkü aşağıdaki denklemde belirtilen denge su miktarına göre farklı şekilde sağa sola kayacağından düzgün olmayan bir boyama elde edilir.



Şekil 6.11. Asitten geçirme işlemi.

Genellikle diazalamaya uygun bir amin bileşği alınır, boyahane de diazolanarak diazonyum tuzu elde edilir. Belirtildiği gibi diazonyum tuzları fazla dayanıklı olmadığından eldelerinden sonra bekletilmeden kullanılmalıdırlar. Diazalamaya uygun amin bileşikleri piyasada “Base” adı altında satılmaktadırlar. Kataloglardan her base için en uygun diazalama reçetesi belirtilmektedir. Genellikle baseler hidroklorik asitte çözölmektedirler bu taktirde base su ve belirtilen miktarda hidroklorik asit (%20Bé’lik) ile hamur haline getirilip soğuk su ilave ederek çözölmür. Soğuk suda çözölmüş sodyum nitrit (NaNO_2) çözeltisi karıştırarak ilave edilir. Diazonyum tuzları ısıya karşı dayanıksız olduklarından, diazolama temperaturünün $5-15^\circ\text{C}$ ’yi geçmemesi gerekir. Diazonyum tuzlarının parçalanmaya başlaması açığa ışık ve bakır çıkar. Kalsiyum demir gibi metaller diazonyum tuzlarının parçalanmasını kolaylaştırır. Bu nedenle diazonyum tuzlarının eldesi ve saklanması sırasında bakır ve demir kaplar kullanılmaz. Dizolama süresi 15-30 dakikadır.

Diazolama reaksiyonları sırasında ortamda asit fazlası bulunması gerekir. Yoksa rahatsız edici yan reaksiyonlar olur. Diazolama bittikten sonra bu asit fazlası nötrleştirilerek veya tamponlanarak, flotte kenetleme reaksiyonu için en uygun pH değerlerine getirilir.

6.4.4. **Ard İşlem**

Yukarıda belirtildiği gibi bir miktar inkişaf boyarmaddesinin flottede oluşması ve mekanik olarak malzemeye bağlanması tamamen önlenemez. Bu nedenle kenetlenme banyosundan çıkan malzemenin iyi bir şekilde yıkanması gerekmektedir.

Base yerine hazır diazonyum tuzları kullanıldığında yapılacak ilk ara işlem asitlemektir. Hazır diazonyum tuzları stabilizatör olara $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ cinsinden tuzlar içermektedirler. Kenetlenme sırasında bu tuzların hidroksitleri çökebilir ki, bunlara malzemedan uzaklaştırmak için asitle işleme sokmak gerekir

Asitleme : 3-4 ml/lt %20Bé lik hidroklorik asit (HCl) içeren flotteyle malzeme 30⁰C da 10 dakika işleme sokulur. Soğuk suyla iyice durulanır. Baselerle çalışıldığında asitleme gerekmez.

1. Sabunlama : Mekanik olarak bağlanmış boyarmadde kısmını uzaklaştırmak için ;

1-3 gr/lt dispergir yıkama maddesi (NaCl)

1-2 gr/lt Kalsine soda (Na₂CO₃)

1-2 gr/lt Kompleks oluşturuucu (SiO₃)⁻²

İçeren flotteyle 60⁰C da 10 dak. işlem yapılır. Sıcak ve soğuk suyla iyice durulanır.

2. Sabunlama: Burada amaç malzemedeki boyarmadde parçacıklarının büyümesini (agregasyon) sağlamaktır. Küçük parçacıkların birleşerek daha büyük parçacıkları oluşturulması sonucu tüm boyarmadde parçacıkları yüzeyi azalacağından ışık ve yaş haslıklara gelişmekte, bunun yanında boyamanın renk tonunda bir değişiklik gözlenmektedir. 2. sabunlamanın temperatur ve süresi her kombinasyon için farklı olup katologlarda baselere ait haslık değerlikleri yaprağının alt kısmında belirtilmiştir. Genellikle temperatur 80-100⁰C, süre 5-20 dakika arasında değişmektedir. Flotteye

1 gr/lt Dispergir maddesi (NaCl)

1 gr/lt Soda (Na₂CO₃)

1 gr/lt Kompleks yapıcı (SiO₃)⁻² konulur.

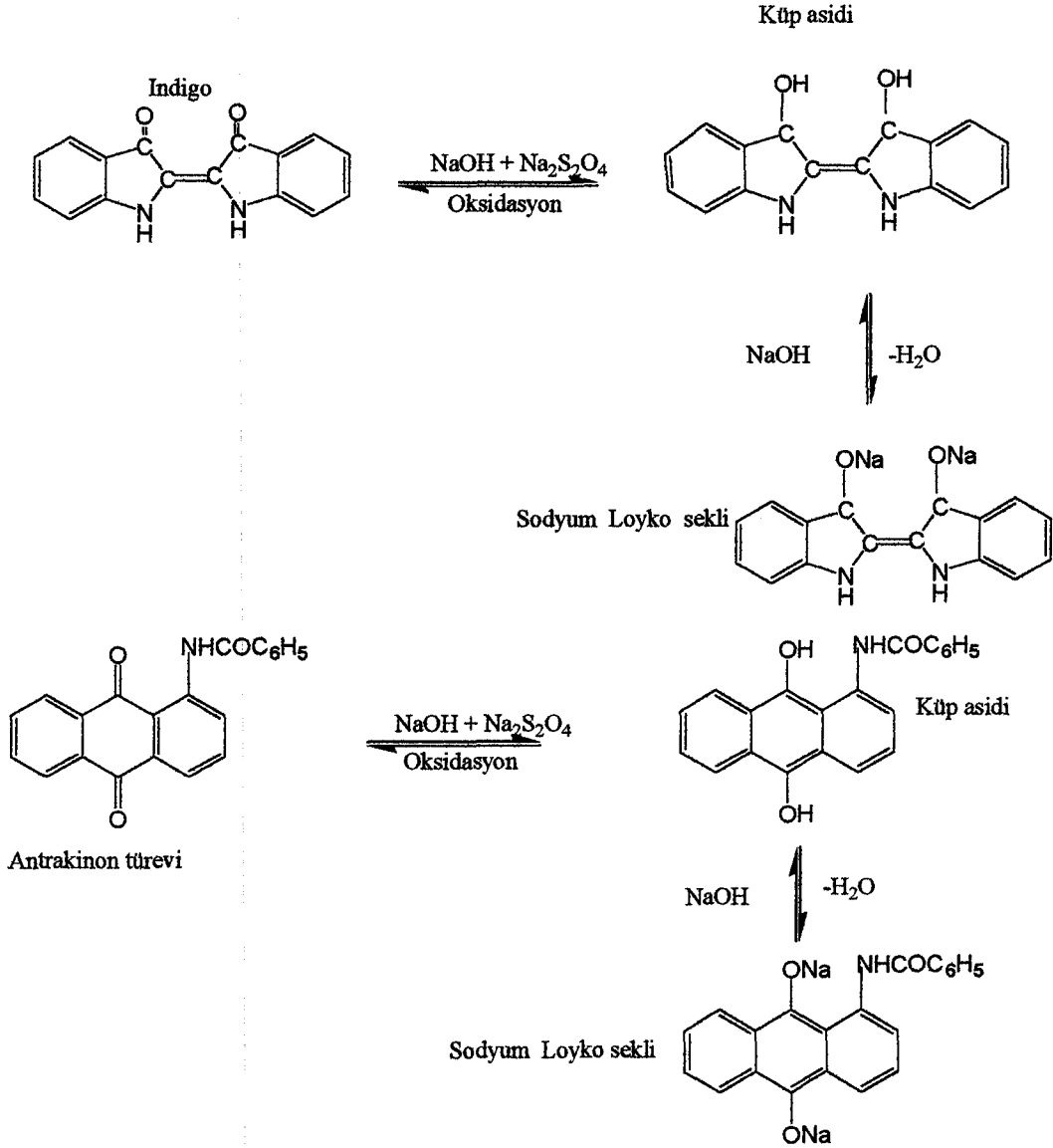
Sarı renklerde, eğer katalogda belirtilmişse flotteye 1-2 gr/lt hidrosülfid konz da ilave edilir. 2. sabunlamadan sonra malzeme sıcak ve soğuk suyla durularak boyama bitirilir.

6.5. Küp Boyarmaddeleri

Küp boyarmaddeleri denilince esasında suda çözülmeyen ve boyama işlemi için çözünür duruma getirilen (Küpleme) indigo (Şekil 3.1.) veya antrakinin (Şekil 2.7.) türevleri anlaşılır. Çözünür duruma getirme bazik ortamda indirgeyerek yapılır ve bu sırada boyarmaddenin renk tonu da değişikliğe uğrar.

Çözülen reaksiyon ürünüyle lif boyanır ve ardından yapılan hidroliz sonucunda liflerin içerisinde suda çözülmeyen boyarmadde şekli tekrar oluşur.

Aşağıda indigo (Şekil 3.1.) ve antrakinon (Şekil 2.7.) türevleri için küplemenin (çözünür duruma getirmenin) ve oksidasyonun denklemleri ayrı ayrı gösterilmiştir.



Şekil 6.12.Küpleme

Oksidasyon sonucunda lif içerisinde yeniden oluşan boyarmadde sulu ortamlar da hiç çözülmediğinden, bu boyamaların yaş haslıkları (yıkama, sodayla

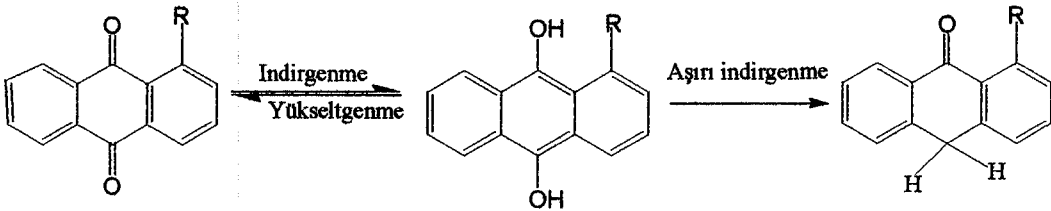
kaynatma, ağartma haslıkları gibi) çok iyidir. Işık haslığında birçoklarında fevkaladedir ve genellikle 3-8 arasındadır.

Küp boyarmaddeleri piyasada toz, pasta, granulat veya suyu durumda bulunmaktadır. Bunları da boyarmadde pigmentlerinin büyüklüğüne (incelik derecesine) veya konsantrasyonuna göre çeşitleri vardır.

6.5.1. Boyarmaddelerin Küplenmesi

Çeşitli küp boyarmaddelerinin küpleme maddelerine karşı olan tutumları, örneğin küpleme süresi ve dayanıklılıkları birbirleri arasında çok farklılık gösterirler. Bu nedenle kullanılacak redüksiyon maddesi ve baz miktarları, küpleme temperaturü ve süresi boyarmadde gruplarına göre değişmektedir.

Çalışma koşullarında en fazla dikkat edilmesi gereken husus “fazla redüksiyon” meydana gelmesidir. Bundan kasıt redüksiyonunun daha önce yazdığımız denklemde belirttiğimiz antrahidrokinon (Şekil 2.7.) (küp asidi) adımıyla durmayıp, çeşitli şekillerde devam etmesi örneğin antron türevlerinin oluşmasıdır. Bu anion türevlerinin tekrar oksitlenerek başlangıçtaki boyarmadde molekül şeklini oluşturması zor olduğundan, böyle fazla redüksiyona uğramış boyama bozulmuş demektir.



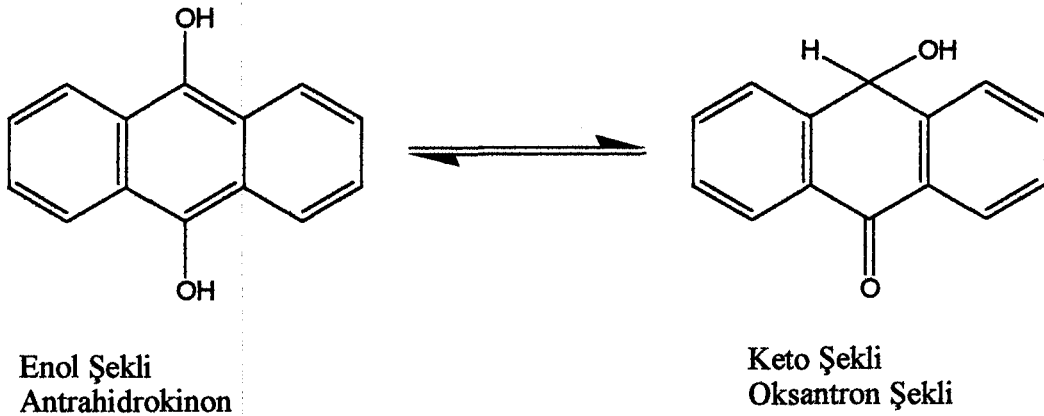
Şekil 6.13. İndirgenme yükseltgenme reaksiyonu.(küp boyar maddelerin)

Küpleme flottesinde yeteri kadar sodyum ditionit bulunup bulunmadığı “Küp sarısı veya Indanthren sarısı kağıdı” denilen bir indikatör kağıdının yardımıyla yapılır. Bu küpleme flottesine daldığında (jiggerlerde kumaşın kenarına değdirildiğinde rengi üç saniye içerisinde mavi oluyorsa, yeteri kadar hidrosülfid vardır.

Küpleme flottresinde istenilenden fazla hidrosülfid bulunup bulunmadığı ise ancak flottenin redoks potansiyeli ölçülerek saptanabilir. Bu ölçme potansimetre yardımıyla yapılır ve değerler mV biriminde okunur. Bir küp boyarmaddesinin kusursuz olarak küplenebilmesi için gerekli potansiyele o boyarmaddenin loyko potansiyeli denir. Boyarmaddenin cinsine göre 100-1000 mV arasında değişir. (Küpleme flottesindeki potansiyel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 'ün Na_2SO_3 yükseltgenmesinde açığa çıkan elektronlardan ileri gelir. Bu elektronlar boyarmaddenin indirgenmesini sağlarlar).

İndirgenme maddesinin miktarının yanında dikkat edilmesi gereken başka hususlarda vardır. Fazla baz ilavesi ve yüksek küpleme temperaturü istenilmeyen sabunlaşmalara ve dolayısıyla bozuk boyamalara neden olurlar. Örneğin asilamino antrakinon (Şekil 2.7.) boyarmaddelerinin açil grubu sabunlaşma sonucunda kopabilir. Genel olarak sıkı bir molekül yapısına sahip (kondense halkalı yapıya sahip) boyarmaddeler, açık bir yapıya sahip olanlara nazaran daha fazla baza gereksinme gösterirler. Moleküllerdeki karbonil grubun sayısı arttıkça da baz gereksinimi artar.

Reçetelerden belirtilenden daha fazla baz kullanılmasının zararları olduğu gibi azının da sakıncaları vardır. Antrakinon (Şekil 2.7.) türevi olan küp boyarmaddenin küplenmesi sırasında normal hesaplanandan daha az baz, küpleme iletisine konursa normal olarak oluşan enol şekli Keto-şekline dönüşür ki, keto şeklinin tekrar enol-şekline dönmesi veya oksitlenmesi zordur.



Şekil 6.14.Küp boyar maddelerin keto enol tuatomeri.

Boyarmaddenin küplenmesi ya boyama banyosunda yapılır ve yahut ta başka bir kapta daha küçük hacimde yani derişik küpleme çözeltisi ile yapılır ve küpleme tamamlandıktan sonra boyama banyosuna ilave edilir. her iki durumda da boyarmaddelerin önce suyla iyice karıştırılması gerekmektedir ki, bu işlem boyarmaddenin şekline göre farklı şekilde yapılır.

Normal toz markalarında boyarmadde uygun bir ıslatıcı ve sıcak suyla (50°C) karıştırarak pasta haline getirilmekte, pasta (teig) markalarında 10 misli kadar sıcak suyla seyreltilmekte, özel ince toz (feinpulvar, mikropulvar, ultradisperspulvar vs.) ve collaisol markalarında 10-20 misli kadar ılık suyla (30-40°C) karıştırılmaktadırlar. Sıvı colloisol markalarında ise boyarmadde suyla istenilen oranda kolaylıkla seyreltilmektedir

7.YÜN LİFLERİNİN BOYANMASI

Yün boyamacılığında da Van der Waals kuvveti, Hidrojen-köprüsü gibi adsorbsiyonu sağlayan kuvvetlere belirli bir rol oynarlar. Fakat aşağıda belirteceğimiz gibi bazı bağları, daha mühim bir rol oynamaktadırlar.

Yün boyamacılığında çok çeşitli boyarmadde sınıfları kullanılabilirse de, en fazla kullanma sahası bulan boyarmaddeler ;

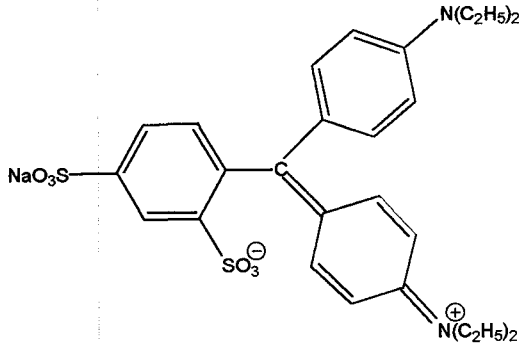
1:1 Metal-kompleks boyarmaddeleri

1:2 Metal-kompleks boyarmaddeleri ve Reaktif boyarmaddelerdir.

7.1. Asit Boyarmaddeleri

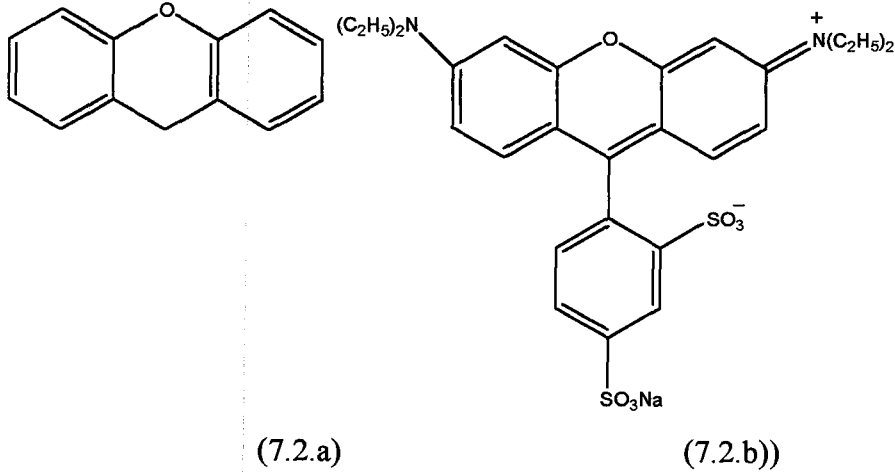
Asit boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre başlıca şu sınıflara ayrılırlar.
(Doç. Dr. Yıldız Özcan, 1978)

1) **Trifenilmetan Boyarmaddeleri:** Basit yapılı bir üyesi Xylen Blue VS (Şekil 7.1.) dir.



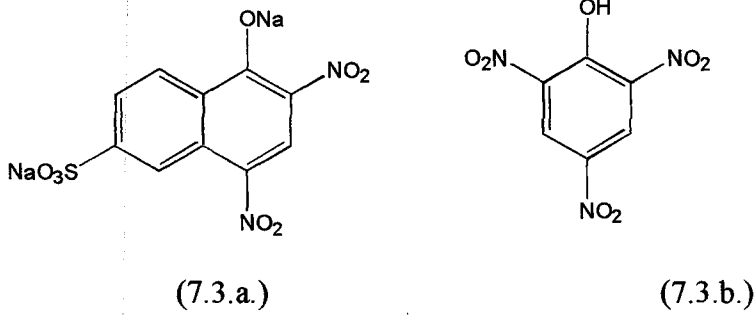
Şekil 7.1. Trifenilmetan boyar maddeler

2) **Ksantene Boyarmaddeleri:** Bu grup ksantenden (Şekil 7.2.a) türer. En tanınmış üyesi Lissamine Rhodamine B (Şekil 7.2.b.)



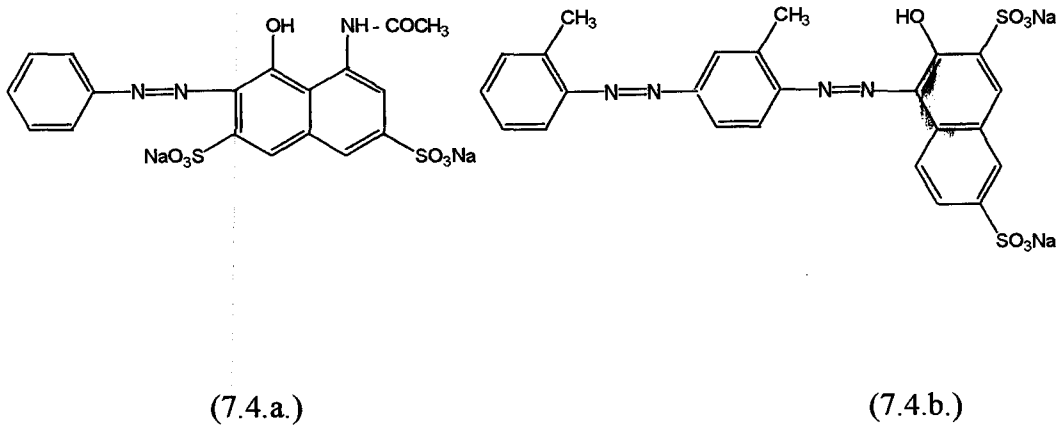
Şekil 7.2.Ksanten boyar maddeleri.

3) Nitro Boyarmaddeleri: Bunlar Naphtol Yellow (Şekil 7.3.a.) ve pikrik asit (Şekil 7.3.b.) gibi bileşiklerdir.



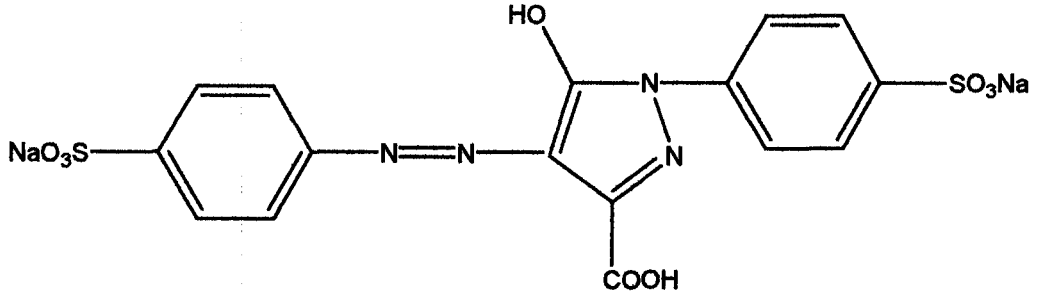
Şekill 7.3.Nitro boyar maddeleri.

4) Azo Boyarmaddeleri: Azogeranine 2G (Şekil 7.4.a.) çok basit bir azo boyarmaddesidir. Bisazo boyarmaddelerine örnek Cloth Red 2B (Şekil 7.4.b.) verilebilir



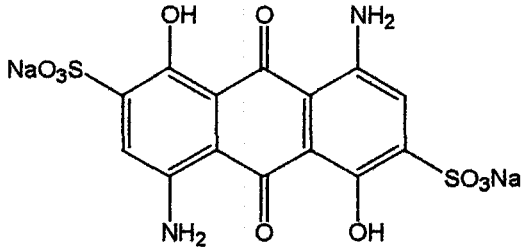
Şekil 7.4.Azo boyar maddeleri.

5) Pirazolon -azo Boyarmaddeleri: İlk olarak sarı renkli Tartrazin (Şekil 7.5.) keşfedilmiştir.



Şekil 7.5.Pirazolon azo boyar maddeleri.

6) Antrakinon Boyarmaddeleri: Örnek olarak Solway Blue B (Şekil 7.6.) gösterilebilir.



Şekil 7.6.Antrakinon boyar maddeleri.

Bu boyarmaddelerin yün liflerine bağlanmasını sağlayan başlıca bağlar, kuvvetler:

- İonejen (Elektrostatik) bağlar
- H-köprüleri ve Van der Waals kuvvetleri
- Koordinatif bağlar
- Kovalent bağlardır

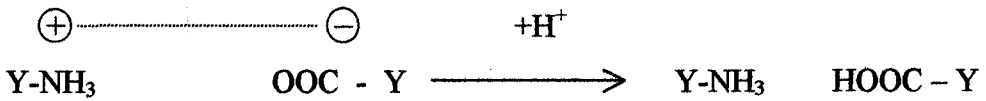
7.1.a. İonejen (Elektrostatik) Bağlar

Yünler polipeptid makromoleküllerinden meydana gelmektedir. Polipeptid makromoleküllerini meydana getiren-amino asitler, hepsi monoamino p-monokarboksilli asitler olmayıp, aynı zamanda diamino-monokarboksilli ve monoamino-dikarboksilli asitler de bulunmaktadır. Bu nedenle polipeptid makromoleküllerinin yalnız uçlarında değil aynı zamanda orta kısımlarında da serbest amino ve karboksil grupları bulunmaktadır. Yün amfoter bir karaktere sahiptir.

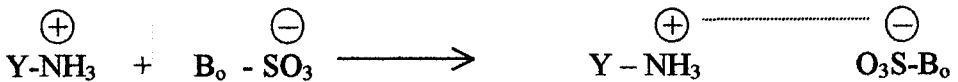
İsoionik nokta ve bunun civarında amino ve karboksil grupları ion halinde bulunmakta ve artı ile eksi yüklü iyonların sayıları birbirlerine yakın olmaktadır



İsoionik noktanın (pH 5) altındaki pH larda, yani ortama asit ilave edildiğinde karboksil gruplarının dissosiasyonu (ionlara ayrışması) azalacağından, ion halindeki amino (amonyum) grupları serbest kalırlar :

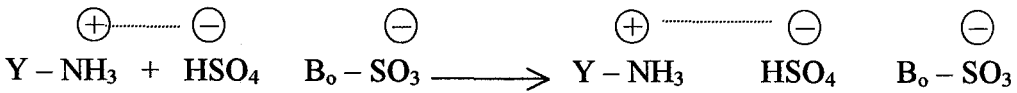


Şimdi ortama anyonik bir boyarmadde (örneğin asit boyarmaddesi) ilave edildiğinde, boyarmadde anyonları yündeki – yüklü amino (amonyum) gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlanır.

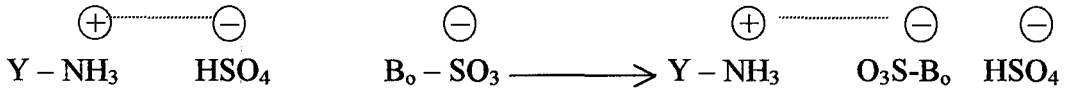


Daha geniş bir şekilde incelendiğinde bu bağlanma işleminin, şu adımlar meydana geldiği görülür :

Boyama asidik ortamda yapıldığına göre, boyama banyosuna bir asit (genellikle sülfürik (H_2SO_4), asetik (CH_3COOH) veya formik asit ($HCOOH$) ilave edilir. Asidin protonları (H) yündeki fazla karboksil gruplarıyla birleşmekte, geriye kalan anyonu ise, boyarmadde anyonu ile birlikte flottede bulunmaktadır. Demek ki (+) yüklü amino gruplarıyla, hem asidin anyonu (kökü), hem de boyarmadde anyonu birleşmek isteyeceklerdir. Bunlardan asit kökleri daha küçük olduklarından, daha yüksek difüzyon hızına sahiptirler ve başlangıçta çabuk şekilde yündeki serbest amonyum gruplarına bağlanırlar .



Fakat diğer taraftan asit köklerinin yünün amonyum gruplarıyla meydana getirdiği tuz, boyarmadde anyonlarının amonyum gruplarıyla meydana getirdiği tuza nazaran, daha kolay dissosiyeye olduğundan (daha dayanıksız olduğundan), zamanla asit köklerinin yerine boyarmadde anyonları geçer :



Boyarmadde anyonlarının, asit köklerine nazaran daha dayanıklı tuz meydana getirebilmeleri, bunların yün moleküllerine yalnız elektrostatik çekim kuvvetiyle değil, aynı zamanda Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen köprüleri gibi yardımcı kuvvetlerde bağlanmalarıyla izah edilebilir.

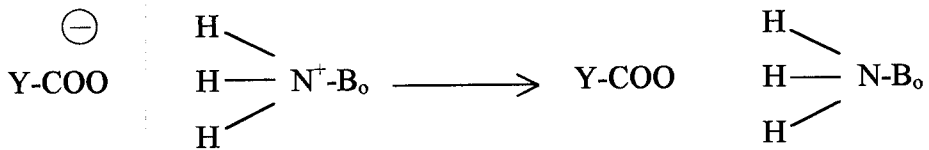
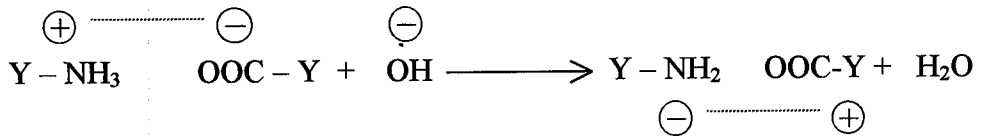
Şekilde bu durum güzel bir şekilde görülmektedir. Burada hidroklorik asitli (HCl) ortamda asit boyarmaddeyle yapılan bir boyama esnasında yüne bağlanan H^+ iyonları Cl^- iyonları ve boyarmadde miktarlarının zamanla nasıl değiştiği belirtilmiştir. Yün üzerindeki klorür iyonlarının (Cl^-) konsantrasyonu başlangıçta hemen artmakta ve birkaç dakika içerisinde bir maksimuma eriştikten sonra tekrar azalmaya başlamaktadır. (Flottede geriye kalan klorür iyonları konsantrasyonu ise, başlangıçta azalmakta, sonra artmaktadır, $pCl =$ Klorür

iyonları konsantrasyonunun negatif logaritması). Alınan boyarmadde miktarı ise boyamaya başladıktan 1-2 dakika sonra devamlı olarak artmaya başlamaktadır.

Flottedeki H^+ ionları miktarı da, yün flotteye sokulduğunda başlangıçta hemen azalmakta (pH değeri artmakta) ve sonra sabit kalmaktadır. Şekil, hidroklorik asitli (HCl) ortamda asit boyarmaddesiyle yapılan bir boyamada, boyarmaddenin lif tarafından alınışı ve flottedeki pH, pCl'nin zamanla değişimini göstermektedir.

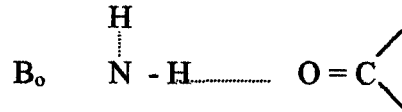
Demek ki anyonik boyarmaddelerin yün liflerine bağlanması asidik ortamda, en fazla olmaktadır. Bazik ortamda bağlar azalmaktadır. Zira bazın tesiriyle yündeki karboksil gruplarının dissosiasyonu artar ve + yüklü amino (amonyum) gruplarının bir kısmı, dissosiasyon sonucu meydana gelen karboksilat anyonlarına bağlanmak isteyeceklerinden, bir kısım boyarmadde anyonu açıkta kalır ve hatta yündeki eksi yüklü karboksilat anyonları tarafından itilirler. Bu nedendir ki, yüne yalnız (daha ziyade) iyonejen bağlarla bağlanan asit boyarmadde tipleriyle yapılan boyamalar, bazik ortamda yapılan yıkamalarda az veya çok akar.

İyonejen bağlar bahsini kapatmadan, bazik boyarmaddelerin (yün boyamacılığında da mühim bir rol oynamazlar) de yün liflerine iyonojen bağlarla bağlandığı bilinmektedir. Bağlarla boyamalar hafif bazik ortamda yapılır. Bu ortamda yündeki + yüklü amonyum grupları, yüksüz amino ve boyarmadde katyonları da bu karboksil anyonlarına elektrostatik çekim kuvvetleriyle bağlanabilmektedirler.



7.1.b. Hidrojen Köprüleri Ve Van Der Waals Kuvvetleri

Molekülünde serbest amino (NH₂) veya hidroksil (OH) grupları bulunan boyarmaddelerde bu grupların H - atomları polipeptid makromoleküllerindeki karbonil (C = O) gruplarının oksijen atomlarıyla H - köprüleri meydana getirilebilir.



Van der Waals kuvvetleri, birbirlerine kâfi miktarda yaklaşmış moleküllerin, dipol kuvvetleri ve diğer kuvvetler nedeniyle birbirlerini karşılıklı olarak çekmeleri esasına dayanmaktadır. Bu karşılıklı çekmenin miktarı, moleküllerin birbirleriyle temas eden yüzeylerinin büyüklüğüyle doğru orantılıdır. Bu nedenle büyük ve bilhassa düz, uzun bir yapıya sahip boyarmadde molekülleriyle, aynı şekilde bir yapıya sahip olan lif molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri kendini daha fazla hissettirmektedir.

Bazı asit boyarmaddelerinde (zayıf asidik ortamda boyayanlar, dinkleme tipi) ionejen bağların yanında, H-köprüleri ve Van der Waals kuvvetleride, bunların yüne bağlanmalarında mühim bir rol oynadığından, bunların haslıkları yalnız ionejen bağlarla bağlanan tiplere (kuvvetli asidik ortamda boyayanlar) nazaran daha yüksek olmakta fakat aynı nedenle, bunlarla düzgün boyama elde etmek daha zor olmaktadır.

7.1.c. Koordinatif Bağlar

Kromlama ve 1:1 Metal-kompleks boyarmaddeleri yukarıda belirtilenlerin yanında, koordinatif bağlarla da lif moleküllerine bağlanmaktadır. Koordinatif bağ boyarmadde kompleksinin yapısında bulunan Metal (genellikle krom) atomu ile yün makromoleküllerinin amino ve imino grupları arasında meydana gelmektedir.

Bu bağ şekline 1:1 metal-kompleks boyarmaddelerini incelerken daha geniş şekilde değinilecektir.

7.1.d. Kovalent Bağlar

Reaktif boyarmaddeler, selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) olduğu gibi yün liflerine (Şekil 6.1.b.) de kovalent bağlarla bağlanabilmektedirler. Kovalent bağlar boyarmaddenin reaktif grubunun, polipeptid makromoleküllerinin serbest amino gruplarıyla reaksiyonu sonucu meydana gelmektedirler. Boyama şartlarına göre polipeptid makromoleküllerindeki serbest hidroksil ve merkaptan (SH) grupları da, reaktif boyarmaddelerle reaksiyona girebilmektedirler.

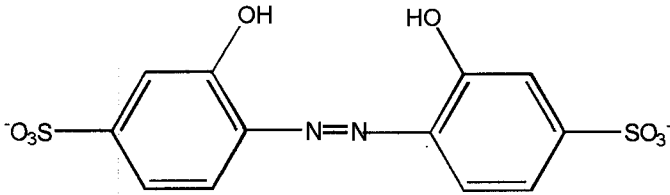
Reaktif boyarmaddeler genellikle suda çözünürlük kazandıran grup olarak sulfonat anyonu ($-\text{SO}_3^-$) ihtiva ettiklerinden anyonik boyarmaddelerdir. Bu nedenle asidik ortamda birinci planda iyonjen bağlarla yün liflerinde bağlanmaktadır.

1:2 Metal-kompleks boyarmaddelerinde özel bir durum vardır. Bu boyarmadde komplekslerinin yapısında bulunan metal (genellikle krom) atomu koordinatif olarak iyondur, bu nedenle kromlama 1:1 metal kompleks boyarmaddelerinden farklı olarak, yüne koordinatif bağla bağlanamaz. İyonjen bağla ve Van der Waals kuvvetleri gibi çekim kuvvetleriyle yüne bağlanmaktadır. Molekülleri büyüktür ve genellikle sudaki çözünürlükleri azdır. Fakat bazı araştırmacılara göre, bu bağlar ve sudaki çözünürlüğün az olması, 1:2 Metal-kompleks boyarmaddelerinin yüksek haslıklarını izan etmek için yeterli değildir. Bunlara göre, boyarmadde molekülleri yün lifleri (Şekil 6.1.b.) sanki bir çözücü gibidir.

7.2. 1:1 Metal Kompleks Boyarmaddeleri

Kromlama boyarmaddelerinde, boyanacak yünlü mamül krom ionlarıyla kompleks meydana getirebilen bir boyarmaddeyle ve krom bileşiğiyle muamele edilmektedir. Bunlarla elde edilen yüksek haslıklara karşılık, uzun boyama süresi ve renk tonunun tutturulması zorluğu (kromlamadan sonra renk tonu

değişmektedir) gibi mahzurları vardır. Bu nedenle piyasaya metâl ionlarıyla kompleks meydana getirmiş, hazır metal kompleks boyarmaddeleri de çıkarılmış. Bunların iki esas tipi vardır. Birincilerde bir metal ionu bir boyarmadde molekülüyle kompleks meydana getirmektedir. İkinci tipte ise bir metal ionu, iki boyarmadde molekülüyle kompleks meydana getirmektedir.

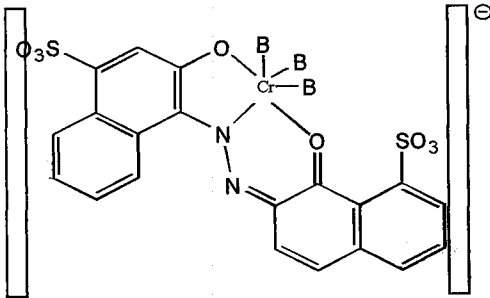


Şekil 7.7 Metal kompleks boyar maddeleri.

Kromlama boyarmaddelerinde de belirttiğimiz gibi, bu boyarmaddelerin esası, metal ionlarıyla kompleks meydana getirmeye elverişli asit boyarmaddeleridir.

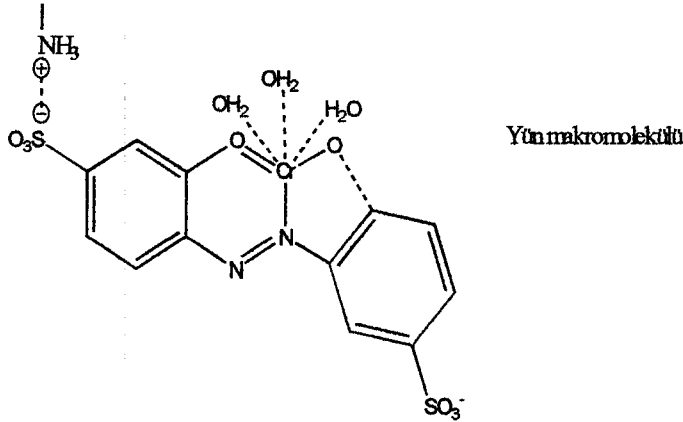
Metal ionlarıyla kompleks meydana getirebilecek yapıda bir boyarmadde anyonu metal ionu olarak Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{3+} iyonları kullanılabilirse de, en mühim rolü Cr^{3+} iyonları oynamaktadır

1.1 metal kompleks boyarmaddelerinde, boyarmadde fabrikasında 1 metal ionu (Cr^{3+}) bir boyarmadde anyonuyla kompleks meydana getirecek şekilde muamele edilerek hazır kompleks elde edilmektedir.



Şekil 7.8.1:1 Krom kompleks boyarmaddesi molekülüne örnek.

Cr^{3+} merkez iyonunun koordinasyon sayısı 6'dır. Bir boyarmadde anyonu olarak bunun ancak üçünü doyurabilir. Geriye kalan üç koordinatif bağ yeri ise, kullanılan çözücü (su) ve yün keratinin serbest amino grupları tarafından kullanılır. Bu nedenledir ki 1:1 krom kompleks boyarmaddeleri yün liflerine, hem asidik boyarmaddelerde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri, H-köprüleri, Van der Waals kuvvetleriyle bağlanır, hem de koordinatif bağlarla bağlanır.



Şekil 7.9.1:1 Krom kompleks boyarmaddesinin yüne bağlanışına örnek .

Boyarmadde kompleksinin liflere ilgisi fazla olduğundan bir taraftan çabuk ve düzgünsüz şekilde alınacak, diğer taraftan sağlam bağlandığından göç, sonradan düzgünleşme az olacaktır.

Bu nedenledir ki, düzgün bir boyama elde edebilmek için, boyarmaddenin liflere olan ilgisinin azaltılması gerekir. Böylece hem daha yavaş alınma, hem de sonradan düzgünleşme (göç) sağlanmaktadır. 1:1 Krom kompleks boyarmaddelerinin yün liflerine olan ilgilerini azaltıcı tedbir, boyamayı kuvvetli asidik ortamda yapmaktır.

Boyarmadde kompleksinin yün liflerine (Şekil 6.1.b.) koordinatif bağlanması serbest amino grupları üzerinden olmaktadır. Kuvvetli asidik ortamdaki serbest amino gruplarının hemen hemen hepsi + yüklü amonyum grupları haline geçmektedir. Böylece boyarmadde kompleksi yüne koordinatif olarak bağlanmayıp, yalnız iyonojen bağlarla bağlanmaktadır. Bir kısım koordinatif bağ meydana gelmiş olsa bile, flottedeki yüksek asit konsantrasyonunun tesiriyle, bunlarda geçici olarak kopabilmekte ve böylece

boyarmadde kompleksinin, bir egalizasyon boyarmaddesi gibi, göç dolayısıyla sonradan düzgünleşme kabiliyeti yüksek olmaktadır.

Boyama bittikten sonra yapılan durulamayla, asit fazlası uzaklaştırıldığından, yündeki (+) yüklü amonyum grupları amino gruplarına dönüşür ve boyarmadde kompleksi bu gruplar üzerinden yüne koordinatif olarak da bağlanır.

Kromlama boyarmaddeleri de yün liflerine ionojen ve koordinatif bağlarla bağlanmaktadır. (H-köprüleri, Van der Waals kuvvetleri gibi bağlar ikinci derecede rol oynarlar). Buna rağmen genellikle kromlama boyarmaddelerinin yaş haslıkları, 1:1 krom kompleks boyarmaddelerinkinden biraz daha iyidir. Bunun izahı şöyle yapılmaktadır. 1:1 Krom kompleks boyarmaddelerinin sudaki çözünürlükleri kromlama boyarmaddeleri komplekslerinkinden fazladır. Bunun yanında 1:1 Kromkompleks boyarmaddelerindeki kromun, yün liflerine (Şekil 6.1.b.) koordinatif olarak bağlanma miktarının da, daha az olduğu söylenebilir.

Yukarıdaki açıklamalarda, 1:1 krom kompleks boyarmaddelerinin karakteristikliği açığa çıkmaktadır;

a) Düzgün boyama eldesinin, boyama şartlarına riayet edildiği takdirde kolay olması;

b) Yaş haslıkların iyi olması (kromlama boyarmaddelerinkinden biraz daha düşük asit boyarmaddelerinkinden daha iyi);

c) Kromlama boyarmaddelerine nazaran istenilen renk tonunu tutturmanın daha kolay olması ve boyamanın daha kısa olması.

Non-ionik egaliz maddeleri boyama flottesine ilave edilmeleri halinde, çok kuvvetli olmayan asidik ortamda da düzgün boyama eldesi mümkün olmaktadır. Bu yardımcı maddelerin hafif katyonik özellikleri nedeniyle boyarmadde anyonlarına ilgileri vardır. Yardımcı maddeyle boyarmaddenin birine bağlanması neticesinde meydana gelen parçacıkların hareket etme, difüzyon kabiliyetleri düşük olduğunu boyarmaddenin lif tarafından alınması hızı da düşmektedir. Bu yardımcı maddeyle boyarmaddenin lif tarafından meydana getirdiği bileşikler, yün lifleriyle temas eder etmez parçalandıklarından, non-iyonik egaliz maddesi ilavesi boyarmaddenin alma hızını yavaşlatmak, dolayısıyla düzgün alınmasını sağlamak

dışında, boyamanın şekline ve boyarmaddeyle lifler arasındaki bağlara hiçbir şekilde tesir etmezler.

Düzgün bir boyama elde edebilmek için flotteye konulması gereken sülfürik asit miktarı, yalnız boyanacak mamülün ağırlığına değil, aynı zamanda flotte oranına bağlıdır. Ancak bu şekilde boyama için uygun olan pH değeri (1,9,2,4) halde sağlanabilir.

Yün (Şekil 6.1.b.), asidik flotteden kısa zamanda % 4 kadar sülfürik asidi (H_2SO_4) alıp bağlayabilmektedir. Fakat düzgün bir boyama elde edebilmek için yünün % 4 sülfürik asit (H_2SO_4) olması yetmez, aynı zamanda flotte pH'sının da 1,9-2,4 olması şarttır. Yani yün (Şekil 6.1.b.) tarafından % 4 sülfürik asit (H_2SO_4) alındıktan sonra, flottede kafi miktarda asit kalmalıdır. Gerekli asit miktarları aşağıdaki genel formüllere göre hesaplanabilir.

a) Açık tondaki boyamalarda (%1 den az boyarmadde)

$\% 4 + 0,7 \text{ gr/lt Sülfürik asit } (H_2SO_4) (\%96 \text{ lık})$

b) Orta ve koyu tondaki boyamalarda (%1 den fazla boyarmadde)

$\% 4 + 1 \text{ gr/lt Sülfürik asit } (H_2SO_4) (\%96 \text{ lık})$

c) % 3 non-iyonik egaliz maddesi kullanıldığı takdirde

$\% 4 + 0,4-0,5 \text{ gr/lt Sülfürik asit } (H_2SO_4) (\%96 \text{ lık})$

Non-iyonik egaliz maddeleri yerine, non-iyonik/katyonaktif egaliz maddeleri de, yalnız başlarına veya daha iyisi non-iyonik egaliz maddeleriyle karıştırarak (1:2 – 2:1 oranları arasında) kullanılabilirler. Koyu tondaki boyamalarda sürtme haslığının iyi olması, non-iyonik egaliz maddeleri ile non-iyonik/anyonaktif egaliz maddelerinin karışımının kullanılmasında tavsiye edilmektedir.

Nüanslamaya ihtiyaç var ise, buhar kesildikten sonra, iyi bir şekilde çözülmüş boyarmadde ilave edilir. 10 dakika sonra tekrar kaynama derecesine kadar ısıtılır ve kaynar flotteyle 25-30 dakika daha boyamaya devam edilir. (Hatta son nüanslamadan sonra 40 dakika daha devam edilir)

Boyamadan sonra durulama ne kadar iyi yapılırsa yapılsın % 2,3 kadar sülfürik asit (H_2SO_4) mamülde kalır. Bu kalan asit, yüne (Şekil 6.1.b.) tuz bağlarıyla bağlı olduğundan ve tuşeye olumlu bir şekilde tesir ettiğinden, zararsızdır. Yalnız yün (Şekil 6.1.b.) / poliamid (Şekil 8.1.c.) karışımlarının boyanmasında ve sonradan hidrofotoplik apresi yapılacak mamüllerde sülfürik

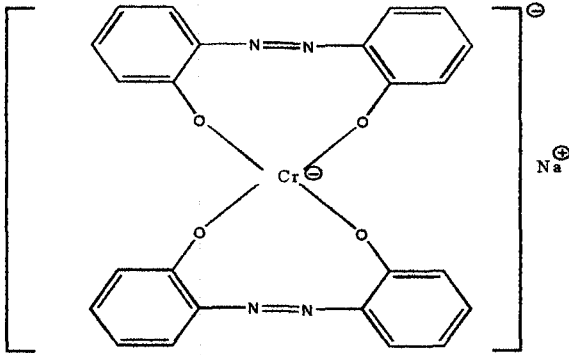
asit (H_2SO_4) artıkları rahatsız eder. bunları uzaklaştırabilmek için son durulama suyuna % 6-8 amonyumasetat($NH_4^+CH_3COO^-$) koyup, temperaturü $40^{\circ}C$ a çıkarmak emin bir çalışma şeklidir. Son durulama suyuna seyreltik amonyak (NH_3) koyarak yapılan nötrleştirmede dikkatli olmalıdır. Hatta en son olarak hafif asitli suyla durulamakta yarar vardır.

7.3. 1:2 Metal Kompleks Boyarmaddeleri

Bunlarda hazır kompleks halinde satılan boyarmaddelerdir. Yalnız bunlarda 1 metal tonu (merkez ionu) 2 boyarmadde molekülüyle (ligandla) birleşerek kompleksi meydana getirmektedir.

Piyasada bulunan çeşitli 1:2 Metal kompleks boyarmaddelerini, çözünürlüklerini sağlayan gruplardaki farklılıklar ve reaktif grup ihtiva etmemeleri bakımından dört ana sınıfa ayırabilmek mümkündür.

1.Çözünürlük sağlayan grup ihtiva etmeyen 1:2 Metal kompleks boyarmaddeleri



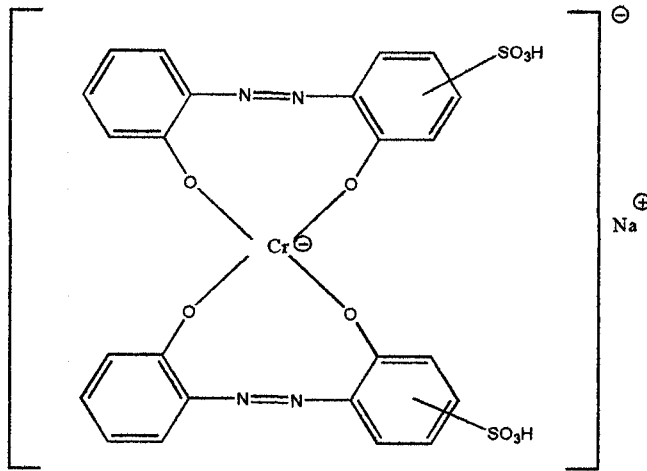
Şekil 7.10. 1:2 Metal kompleks boyarmaddeleri

Bu gruptaki boyarmaddeler suda çözünürlük sağlayan grup ihtiva etmediklerinden suda çözünmezler. Genellikle hazır boyarmadde dispergir maddesi de ihtiva etmektedir ve bunlarla bir dispersiyon hazırlayarak boyama yapılır. Daha ziyade poliamid liflerinin (Şekil 8.1.c.) boyanmasında rol oynarlar.

2) Sınırlı çözünürlük sağlayan gruplar ihtiva eden 1:2 Metal kompleks boyarmadde

Bu sınıftaki boyarmaddeler çözünürlük sağlayan grup olarak, sulfonamid ($R-SO_2NH_2$) metilsulfonamid ($-SO_2CH_3$) gibi gruplar ihtiva etmektedirler. Bu grupların suda çözünmeyi sağlayıcı özellikleri sınırlıdır ve sulfo gruplarına nazaran oldukça daha azdır. En yaygın 1:2 Metal kompleks boyarmadde sınıfı bunlardır.

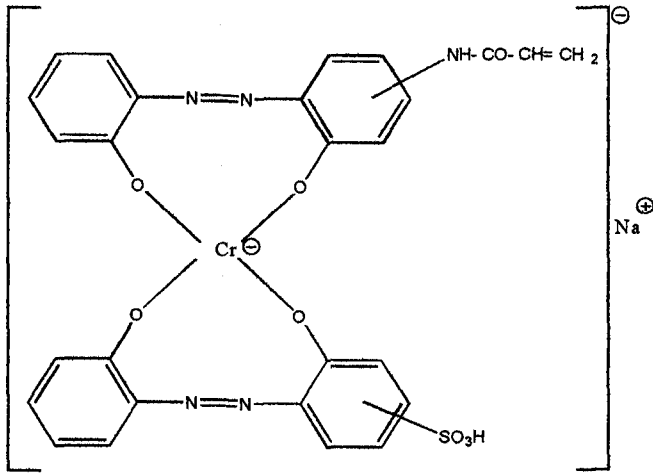
a) Sulfo grubu ihtiva eden 1:2 Metal kompleks boyarmaddeleri



Şekil 7.11. Sulfo grubu ihtiva eden 1:2 Metal kompleks boyarmaddeleri

İki tane sulfo grubu ($-SO_3H$ veya $-SO_3Na$) içeren 1:2 Krom kompleks boyarmaddeleriyle yün (Şekil 6.1.b.) poliamid (Şekil 8.1.c.) liflerini düzgün bir şekilde boyayabilmek, ancak bundan 1-2 yıl önce mümkün olmuştur. Bu nedenle bu tip boyarmaddelerin piyasaya çıkarılışı yenidir.

Çözünürlük sağlayıcı grup olarak bir tane sulf grubu , veya bir sulfo grubu ile bir sulfonamid (veya sulfometil veya benzeri) grubu ihtiva eden boyarmaddelerde bilinmekteyse de, halen piyasada bu tipteki boyarmadde markaları mevcut değildir.



Şekil 7.12.

8. LİFLERİN BOYANMALARININ MEKANİZMASI

Liflerin boyamalarının mekanizması hakkında oldukça geniş ve çok yönlü bilgilere sahip olunmamasına rağmen, boyama çok etkenli ve karışık bir olay olması nedeniyle, matematiksel ve fiziko-kimyasal yaklaşımlar ancak belirli sınırlamalar yapılırsa, yani basitleştirilmiş modeller için geçerli olabilmektedir. Bu nedenle karışık ve zor fiziko-kimyasal formüller ortamında boğularak, boyama mekanizmasının pratiği ilgilendiren ana hatlarını gözden kaybetmemek için, aşağıda liflerin boyanma mekanizmaları iyice basitleştirilmiş olarak anlatılmaktadır.

Bir lifin boyamasından söz edebilmek için, en azıyla lifler ve boyarmaddenin mevcudiyeti gerekmektedir. Ancak diğer terbiye işlemlerinde olduğu gibi, boyamacılıkta da toz halinde boyarmadde lifler üzerine dökülerek işlem yapılamaz. Boyarmaddenin uygun bir çözgen içerisinde çözülmüş veya, dispersiyon halinde dağılmış olması gerekmektedir ki, bu çözgen genellikle sudur. Buna göre, aşağıda yalnızca tekstil liflerinin sulu ortamlarda yapılan boyamaları üzerinde durulmaktadır.

8.1. Liflerin Sınıflandırılması

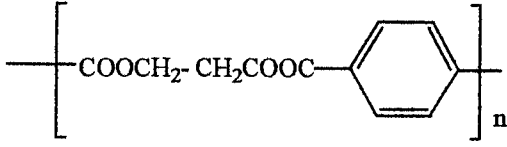
Boyacılık açısından önemli olan liflerin hidrofilik durumu, iyonitesi ve moleküller üstü yapısıdır.

Hidrofil Lifler : Selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) (pamuk, keten, kenevir v.s gibi doğal selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) ve rejenere selüloz lifleri)
Protein lifleri (Şekil 6.1.b.) (yün, çeşitli kıllar ve ipek gibi doğal protein lifleri (Şekil 6.1.b.)ve rejenere protein lifleri)

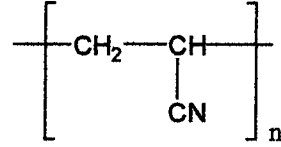
Hidrofab Lifler

: Poliester (Şekil 8.1.a.), poliakrilnitril (Şekil 8.1.b.), poliamid (Şekil 8.1.c.), asetat (Şekil 8.1.d.)

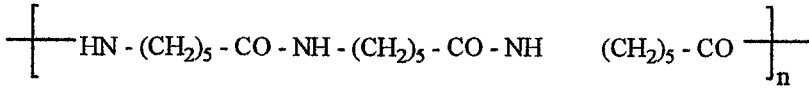
Triasetat (Şekil 8.1.e.) gibi tam veya doğal kaynaklı yapay lifler



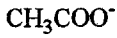
(8.1.a.)



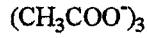
(8.1.b.)



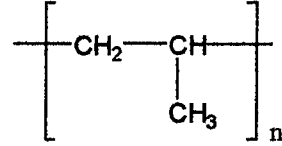
(8.1.c.)



(8.1.d.)



(8.1.e.)



(8.1.f.)

Şekil 8.1.Liflerin sınıflandırılması .

Liflerin hidrofob veya hidrofil diye sınıflandırılmasında kesin sınırlar olmadığı bilinmektedir. Poliamid (Şekil 8.1.c) ve asetatın (Şekil 8.1.d.) lifleri az da olsa bir hidrofilitik gösterirken, polipropilen (Şekil 8.1.g.), poliakrilnitril (Şekil 8.1.b.), triasetat (Şekil 8.1.e.) ve poliester (Şekil 8.1.a.) liflerinin hidrofob karakterleri çok daha belirgindir. Doğal selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) bulunan yabancı maddeler veya yün liflerinin en dışında bulunan epicuticula tabakası, esas itibarıyla hidrofil olan bu liflere, belirli bir hidrofob karakter kazandırmaktadır.

Liflerin boyacılık açısından önemli olan diğer bir özeliği de boyama ortamındaki iyoniteleridir :

Non-ionik lifler : Poliester (Şekil 8.1.a.), asetat (Şekil 8.1.d.)ve triasetat (Şekil 8.1.e.) lifleriyle bir dereceye kadar selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) (selüloz lifleri-31- genellikle hafif bir anyonik özellik göstermektedirler.)

Katyonik Lifler : Yün (Şekil 6.1.b.), çeşitli kıllar, ipek ve poliamidler (Şekil 8.1.c.)

Anyonik Lifler : Poliakrilnitrl (Şekil 8.1.b.)

Yukarıda sınıflandırma da kesin olmayıp, örneğin yün, ipek ve poliamid (Şekil 8.1.c.) lifleri boyamaların yapıldığı normal asidik ortamda (+) yüklüdür eğer bazik ortamda çalışılırsa (+) yüklü anyonu grupları yüksüz amino gruplarına dönüşürken, karboksil grupları (karboksilat tuzları) dissosiyasyon olarak (-) yüklü karboksilat anyonları oluşturacağından lifler anyonik bir yapı kazanırlar.

İyonitenin yanında lifleri oluşturan makromoleküllerde bulunan diğer görevli grupların da, liflerin boyanma özellikleri üzerinde önemli bir rolü vardır. Polar, polarize olabilen veya H-köprüsü oluşturabilen, koordinatif veya kovalent bağ oluşturabilecek gruplar içeren liflerle, yalnızca apolar hidrokarbon grupları içeren liflerin (örneğin polipropilen- Şekil 8.1.g.) boyanma özellikleri önemli farklılıklar göstermektedir.

Lifi oluşturan makromoleküllerin kimyasal yapılarının yanında boyanma özellikleri ve mekanizması üzerinde çok önemli rol oynayan bir lif özelliğide, lifi oluşturan makromoleküller arasındaki bağların cinsi ve yoğunluğu ile makromoleküllerin lifler içerisindeki yerleşim durumudur, yani lifin moleküller üstü yapısıdır.

Bilindiği gibi su ve boyarmaddeler liflerin kristalin bölgelerine nüfuz edemediklerinden, boyarmaddelerin lifler tarafından alınması yalnızca kristali yapıtaşları arasında kalan amorf (kolay nüfuz edilebilen) bölgelerde meydana gelmektedir. Diğer taraftan boyarmadde molekülleri su moleküllerinden farklı olarak oldukça büyük olduklarından, bunların liflerin içerisine nüfuz edebilmesi bir yer sorundur. Lifi çeperlerinden çekirdeğine doğru, boyarmadde molekül, iyon veya agregatlarının geçebileceği büyüklükte kanalların (gözeneklerin, boşlukların) bulunması gerekir. Kuru doğal liflerde veya çalışma sıcaklığının altındaki sıcaklarda bulunan yapay liflerde, boyarmadde molekül veya iyonların

lif içerisine doğru geçebileceği yeterli büyüklükte kanallar, boşluklar bulunmadığından, boyamada meydana gelememektedir.

Yapay liflerin moleküller üstü yapısının oluşumunda

-Makromoleküller arası çekim kuvvetlerinin

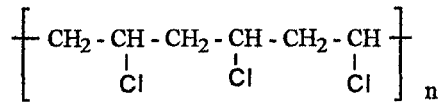
-Liflerin koagülasyon (pıhtılaşma) koşullarının

-Germe ve bağlanma koşullarının

çok önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Bir lifte makromoleküller ne kadar düzgün ve sıkı şekilde yerleşmişlerse ve aralarında ne kadar etkili ve yoğun çekim kuvvetleri varsa, boyarmadde molekül veya iyonlarının liflerin içerisine nüfuzun da o kadar zor olacağı meydandadır.

Bilindiği gibi liflerde makromoleküller arasında bulunabilecek en önemli çekim kuvvetleri :

- Kovalent köprü bağları (yün liflerinde- Şekil 6.1.b.- sistim köprüleri)
- Elektrostatik çekim kuvvetleri (yün liflerinde- Şekil 6.1.b.- tuz köprüleri)
- Hidrojen köprüleri (selüloz- Şekil 6.1.a.-, protein- Şekil 6.1.b.-, poliamid- Şekil 8.1.c.- ve poliakrilnitril- Şekil 8.1.b.- liflerinde olduğu gibi)
- Dipol yönlendirme kuvvetleri (Poliviniklorür-PVC- Şekil 8.2)



Şekil 8.2.(PVC)

e) Endüksiyon kuvvetleri

f) Dispersiyon kuvvetleri (Poliester- Şekil 8.1.a.)

apolar bağlardır. (Yün, polipropilen- Şekil 8.1.g.) liflerinde hidrofob çekim kuvvetleri) Bazı liflerde bunlardan yalnızca biri rol oynar iken, bazılarında birkaçı birden etkili olmaktadır.

Boyarmadde molekül veya iyonlarının liflerin içerisine nüfuz edebilmesini (difüzyonunu) sağlamak için gerekli olan kanalların, boşlukların açılabilmesi, oluşabilmesi boyama koşullarında sistemdeki enerjinin amorf bölgelerindeki makromoleküller arasındaki bu bağların biran için bile olsa etkili bir şekilde koparabilmesine bağlıdır.

Tekstil boyacılığı sırasında hiçbir zaman unutulmaması gereken husus, lifler değişmez bir yapıya sahip maddeler değildirler. Lifler sanki canlı iniş gibi, gerek ön işlemler, gerekse boyama sırasında belirli değişikliklere uğrayabilirler.

8.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler elde edilişlerine, içerdikleri gruplara veya boyama koşullarına göre sınıflandırılırlar. Boyama mekanizması açısından ise, boyarmaddelerin liflerde olduğu gibi boyama koşulları anındaki iyonitelerine göre sınıflandırılmaları önemlidir

8.2.a. İyonojen grup içermeyen boyarmaddeler :

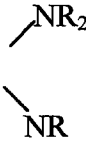
Bu grupta iyonojen veya hidrofil grup içermeyen pigment boyarmaddeleriyle –OH, –NH₂, –SO₂, –SO₂CH₃ grupları gibi gruplar içeren dispersiyon boyarmaddeleriyle bazı 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri sayılabilirler.

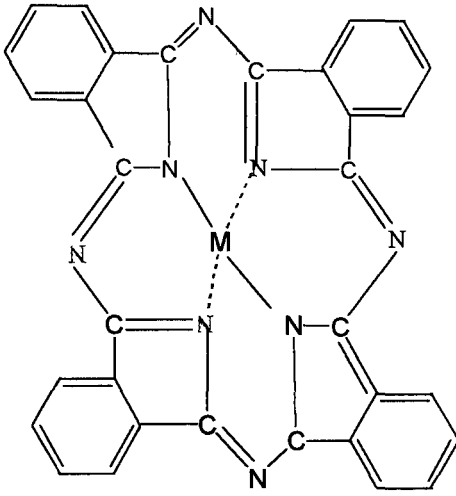
8.2.b. Anyonik grup içeren boyarmaddeler:

Bu grupta –SO₃Na, –COONa gibi dissosiyeye olunan anyon oluşturulan gruplar içeren direkt, asit, krom, reaktif, 1:1 metal kompleks, küp-loyko ester, suda çözülebilen kükürt boyarmaddeleri bulunmaktadır. Esasında suda çözünürlük çözülebilen kazandırıcı grup içermeyen, fakat boyama koşullarında (bazik veya bazik ve indirgen ortamda) –OH grubu oluşturulan naftoller (6.7.) (kenetlenme boyarmaddeleri) ve küp boyarmaddeleri de bu grupta sayılabilir

8.2.c. Katyonik grup içeren boyarmaddeleri :

–NH₃ Cl, –NR₃ Cl gibi amonyum grubu içeren

bazik boyarmaddelerle, $-\text{CH}_2\text{SO}$  bu grubu içeren bazı ftalos



Şekil 8.3. Ftalosiyenin.

boyarmaddeleri de, bu grupta sayılabilirler, Sulu ortamda yapılan bir boyama sırasında eğer hidrofil lifler boyanacaksa, boyarmaddenin de hidrofil olması (hiç olmazsa boyama anında) yani suda çözülmesi gerekmektedir. Hidrofob liflerin boyamasında ise suda çözülmeyen, fakat dispersiyon halinde bulunabilen hidrofob dispersiyon boyarmaddeleriyle de boyama yapılabilmektedir. Suda çözülmeyen pigment boyarmaddeleri ise, tekstil boyacılığında kullanılan diğer bütün boyarmaddelerden farklı olarak, liflerin içerisine nüfuz edemediğinden ve ancak özel yapıştırıcı maddeler (binderler) yardımıyla liflere bağlandıklarından, bu boyarmadde sınıfı da liflerin boyanmasının mekanizması anlatılırken göz önüne alınmayacaktır.

Boyama mekanizması incelenirken boyarmaddeleri iyoniteleri ve dolayısıyla suda çözülme durumlarının yanında, önemli rol oynayan bir nokta da boyarmadde molekül veya iyonlarının assosiyasyonu yani agregat oluşturma

bulunmamaktadırlar. Boyarmadde molekülünün yapısına ve ortamın koşullarına bağlı olarak boyama ortamında tek başına bulunan boyarmadde molekül ve iyonlarının yanında, değişik sayıda moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan agregatlar da bulunabilmektedir. Ve bunlar bir denge halindedir.

Boyarmadde moleküllerinin, dispersiyon çekim kuvvetleri, H-köprüleri ... gibi moleküller arası bağlar oluşturabilme yeteneği arttıkça, aralarında n derecesi de artmaktadır. Diğer taraftan iyonik yapıya sahip boyarmaddelerde, boyarmadde molekülünün dissosiasyonu iyonik grup sayısı arttıkça, aynı yüklü parçacıklar birbirlerini iteceklerinden assosiasyon derecesi düşmektedir. Buna göre küçük molekülü ve iyonik grup içeren asit boyarmaddelerinin assosiasyon derecesi 1,1-2,6 civarında değişirken, uzun konjuge çift bağlı ve H-köprüsü oluşturma yeteneğine sahip bazı süstitüe boyarmaddelerde bu rakam koşullara da bağlı olarak 1000'e kadar çıkabilmektedir. İleride geniş bir şekilde anlatılacağı gibi, küp boyarmaddelerinin de büyük molekülü olanlarının (sıcakta boyayanlar) assosiasyon yeteneği küçük molekül (soğukta boyayanlar) nazaran oldukça daha yüksektir.

Assosiasyan derecesi arttıkça, boyarmaddenin liflerin yüzey de absorpsiyonu artmaktadır. Diğer taraftan ise, daha önce de belirtildiği gibi, liflerin içerisine nüfuz etmiş bir boyama için boyarmadde parçacıklarının liflerin çeperlerinden içeriye doğru uzanan gözeneklerden (kanallardan, boşluklardan) küçük olmaları gerekmektedir. Dolayısıyla liflerin içerisine genellikle büyük agregatlar (assosiatlar) değil, iyon veya küçük agregatlar (assosiatlar) halinde olmalıdır. Ancak boyarmadde flottede büyük agregatlar halinde bulunuyor ve lif yüzeyinde bu şekilde adsorbe oluyorsa, liflerin içerisine difüzyon için önce bu büyük agregatların parçalanması gerekmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, flotteden tek başına bulunan boyarmadde molekülleri, ne de yalnızca büyük agregatlar vardır. Flottede, dolayısıyla liflerin yüzeyinde birbiriyle denge halinde çeşitli büyüklükte agregatlar ve tek başına moleküller (veya iyonlar) bulunmaktadır. Boyama sırasında bunlardan büyüklükleri uygun parçacıklar (özellikle tek başına molekül ve iyonlar ile, yerine göre küçük agregatlar) liflerin içerisine nüfuz etmekte ve bunun sonucu olarak liflerin yüzeyinde kalan parçacıklar arasındaki denge bozulduğundan, etki-zıt tepki (Le Chataller)

parçacıklar arasındaki denge bozulduğundan, etki-zıt tepki (Le Chataller) prensibine göre denge, büyük agregatlar ortamdaki ayrılma yeni oluşan molekül ve küçük agregatlar liflerin içerisine nüfuz edebildiğinden, denge yeniden oluşmakta ve bu olay liflerdeki boyarmaddenin kimyasal enerjisi flottedeki boyarmaddenin kimyasal bir difüzyonun, boyarmaddenin liflere nüfuzunu yani boyama hızını iyice yavaşlatacağı açıktır.

Diğer taraftan boyarmadde molekülleri küçük ise ve büyük agregatlar oluşturamıyor ise, küçük boyarmadde parçacıklarının gözeneklerden liflerin içerisine girmesi çok daha kolay olacaktır. Ancak aynı şekilde dışarı çıkması daha kolay olacaktır. Zira bu boyarmaddelerin liflerin içerisinde büyük agregatlar oluşturularak hapsolmaları imkanı da düşüktür.

Sonuç olarak optimal bir boyama için, flottede bulunan ve dolayısıyla liflerin yüzeyinde adsorbe edilen boyarmadde parçacıklarının boyutlarının, liflerde boyama koşullarında oluşan gözeneklerin (kanalların, boşlukların) büyüklüklerine mümkün derece yakın olması gerekmektedir.

Konuya girerken de belirtildiği gibi boyarmadde moleküllerinin assosiasyon dereceleri çeşitli faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmektedir.

- Molekül ağırlığı arttıkça, hele moleküller arasında çekim kuvvetleri oluşturabilecek gruplar (benzen halkaları, -OH, -NH₂ grupları gibi) da artıyorsa assosiasyon derecesi de artar.

- İyonik grup sayısı arttıkça assosiasyon derecesi azalır. Zira eşit yükler birbirini iteceğinden, iyonojen karakter arttıkça bu itme kuvveti diğer çekme kuvvetlerini bastıracaktır.

- Flottedeki boyarmadde konsantrasyonunun artması, assosiasyon derecesini artırmaktadır.

İyonik boyarmadde parçacıkları arasında iki çeşit ilişki vardır. Bunlardan birincisi H-köprüsü, dipol çekim kuvvetleri, ikincisi dispersiyon çekim kuvvetleri gibi çekim kuvvetleridir ki, bunların etkinliği genellikle 5 Å° bir mesafeye kadar kendini belli edebilmektedir. Diğer ilişki ise, aynı yüklü parçacıkların birbirlerini itmesine dayanan elektrostatik güçlerdir ki, bunların etkinliği 100 Å°luk bir mesafeye kadar uzanabilmektedir.

Flottedeki konsantrasyon arttıkça, birim hacimde bulunan boyarmadde molekül ve iyonu sayısı da artacağından, boyarmadde molekül ve iyonları birbirlerine daha fazla yaklaşmakta ve böylece ancak kısa mesafelerde etkili olabilen ikincil çekim kuvvetlerinin etkinliği de artmış olmaktadır. Böylece moleküller arası çekim kuvvetleri daha fazlalaşmış olacağından, assosiasyon derecesi de artmaktadır.

- Sıcaklığın artırılması, assosiasyon derecesini düşürmektedir.

Sıcaklığın artırılmasıyla boyarmadde parçacıklarının kinetik enerjisinin boyarmadde parçacıkları arasındaki zayıf ikincil çekim kuvvetlerini koparma olasılığı da arttığından assosiasyon derecesi önemli ölçüde düşmektedir ve boyarmaddelerin çoğunluğu kaynar flottelerde monomoleküller durumunda bulunmaktadır.

Özetlenecek olursa, liflerde olduğu gibi boyarmaddeler de değişmez bir yapıya sahip maddeler değildirler. Boyama flottesinin temperatur, pH, konsantrasyon ve içerdiği yardımcı maddelere (elektrolit, egaliz maddesi gibi) bağlı olarak, flottede bulunan boyarmadde parçacıklarının büyüklüğü ve iyonitesi önemli farklılıklar gösterebilmektedir.

Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında bir kolaylık olarak, lifler ve boyarmaddeler arasındaki ilişkileri, dolayısıyla boyama mekanizmalarını ikiye ayırarak incelemekte fayda vardır :

1) İyonojen olmayan (hidrofob) liflerin iyonojen olmayan (hidrofob) boyarmaddelerle boyanmaları

2) İyonojen olan veya olmayan liflerin, iyonojen (hidrofil) boyarmaddelerle boyanmaları.

8.2.1. İyonojen olmayan (Hidrofob) liflerin iyonojen olmayan (hidrofob) boyarmaddelerle boyanmaları.

Bu gruptaki boyamalarda söz konusu olan gerek lifler, gerekse boyarmaddeler hidrofob olduklarından, istenildiğinde boyamalar susuz ortamda da yapılabilmektedir. Örneğin transfer baskı ve boyamada daha önceden bir kağıt

üzerine apliko edilmiş olan boyarmaddenin hiç suya gerek tutulmadan poliester liflerin (Şekil 8.1.a.) veya diğer hidrofob lifleri boyaması sağlanabilmektedir.

Buna göre bu tip boyamalar : İster kuru, ister sulu ortamda; ister emdirme, ister çektirme yöntemine göre yapılırlar basitleştirilmiş olarak şu adımlardan oluşmaktadırlar.

- a) Boyarmadde parçacıklarının liflerin yüzeyinde adsorbsiyonu
- b) Boyarmadde moleküllerinin liflerin içerisine difüzyonu
- c) Boyarmadde moleküllerinin liflerin içerisinde fiksajı

a) Emdirme yöntemine göre çalışıldığında (termosal yöntemi) boyarmadde parçacıklarının liflerin yüzeyine toplanmaları doğrudan fiziksel olarak sağlanmaktadır. Transfer yönteminde poliester (Şekil 8.1.a.) selüloz karışımlarının termosal yöntemine göre boyanmasında ise, boyarmadde moleküllerinin kağıt veya selüloz liflerinin yüzeyinden poliester liflerinin (Şekil 8.1.a.) yüzeyine geçişleri büyük bir olasılıkla gaz üzerinden olmaktadır.

Çektirme yöntemine göre, sulu banyolarda yapılan boyamalarda (poliester liflerinde- Şekil 8.1.a.), HT-boyama veya carrier ile boyama), dispersiyon boyarmaddeleri suda çok az da olsa (~ 10 mg/l) bir çözünürlüğü sahip olduklarından, çözülmüş durumda bulunan boyarmadde molekülleri H-köprüsü ve dispersiyon çekim kuvvetleri etkisiyle liflerin yüzeyinde adsorbe olmaktadır. Yüzeyde adsorbe olmuş boyarmadde moleküllerinin uygun koşullarda liflerin içerisine difüzyonu sağlandığında da, flottedeki boyarmadde agregatları yeniden az miktarda boyarmadde moleküllerine parçalanmakta ve böyle sürüp giden adsorpsiyon, difüzyon, dengenin yeniden oluşması (çözülme) olayları sonucu da, dispersiyon boyarmaddelerin çok kısıtlı olan çözünürlüklerine rağmen, boyarmaddenin liflere difüzyonu suda çözülmüş olarak bulunan boyarmadde molekülleri üzerinden meydana gelmektedir.

Sonuç olarak boyarmadde iki faz (lif ve çözelti) arasında dağılmış olarak bulunmaktadır ve dinamik boyama dengesi meydana geldiğinde Henry Nornat dağılım kuralı geçerlidir.

$$[Bo]_2 = K.[Bo]_ç$$

Formül 8.1 boyarmaddenin iki faz aresında dağılımı

Burada $[Bo]_2$ lifteki boyarmadde konsantrasyonunu, $[Bo]_ç$ çözültideki (flottedeki) boyarmadde konsantrasyonunu, K da dağılım katsayısını göstermektedir. Buna göre bir boyarmaddenin dağılım katsayısı ne kadar büyük olursa, lifler tarafından alınan (liflerde çözülen) boyarmadde miktarı flottede kalan boyarmadde miktarına nazaran o kadar fazla olacaktır.

b) Bu liflerde sulu ortamda, içinden boyarmaddelerin geçebileceği gözenekler (su dolu kanallar) oluşmakta ve boyarmadde difüzyonu bu gözenekler vasıtasıyla sağlanmaktadır. Hidrofob tam yapay liflerde ise, liflerin eldeleri sırasında yapılan germe işlemlerinin bir sonucu olarak oluşan sıkı moleküllerüstü yapı nedeniyle ve suyun kimyasal enerjisi makromoleküllerarası bağları koparmaya yeterli olmadığından ve böyle boyarmadde moleküllerinin liflerin içerisine işleyebileceği kanallar, gözenekler yoktur.

Bu nedenle, bu liflerde boyarmadde moleküllerinin liflerin içerisine difunde edebileceği, ancak lifi oluşturan makromoleküller arasındaki yoğun bağların zayıflatılması ve makromoleküllerin hareketlilik kazanması sonucu sağlanabilmektedir. Bu taktirde kinetik enerjisi yüksek boyarmadde moleküllerinin çarpması sonucu, hareketlilik kazanmış makromoleküller sağa sola kayarak boyarmadde molekülünün geçebileceği bir boşluk oluşturmaktadır ve boyarmadde molekülü geçtikten sonra da tekrar eski durumlarını almaktadırlar.

8.2.2. İyonojen Olan veya Olmayan (fakat hidrofil) Liflerin İyonojen (hidrofil) Boyarmaddelerle Boyanmaları

Yukarıda değinildiği gibi poliamid (Şekil 8.1.a.) ve poliakrilnitril (Şekil 8.1.b.) liflerinin sulu ortamda hidrofil (ve iyonojen) boyarmaddelerle boyanmaları kısmen bu gruba girmektedir de, bu grubun en güzel ve en önemli örnekleri selüloz (Şekil 6.1.a.) ve protein (Şekil 6.1.b.) liflerinin boyanmalarıdır. Ancak selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) zayıf bir (-) yüke sahip olmalarına rağmen genelde

iyonojen grup içermeyen (hidrofil) bir lif olarak kabul edilebilirken, protein lifleri (Şekil 6.1.b.) dolayısıyla yün lifleri iyonik ve kısmen de mekanizmaları kendi aralarında da önemli farklılıklar gösterebilmektedirler. Bu nedenle, bu gurubu da ikiye ayırarak incelemekte fayda vardır.

8.2.3. İyonojen Olmayan Hidrofil Liflerin İyonojen (hidrofil)

Boyarmaddelerle Boyanması

Selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) başta süstitüe boyarmaddeler olmak üzere, küp, kükürt, küp-loykoester, reaktif, bazı ftalosiyanın ve geliştirilmiş boyarmaddeler ile boyanması ve gruba girmektedir. Basitleştirilmiş olarak boyama şu adımlardan oluşmaktadır.

a) Liflerin ıslanması ve suyun etkisiyle çeperlerden içeriye doğru yönelmiş gözeneklerin (suyla şişmiş kanallarına) oluşması,

b) Boyarmadde parçacıklarının liflerin (ve dolayısıyla gözeneklerin) yüzeyinde adsorbsiyonu

c) Boyarmadde molekül veya iyonlarının şişmiş gözeneklerden liflerin içerisine difüzyonu,

d) Liflerin içerisine nüfuz etmiş boyarmaddenin, liflere yerleşmesi.

Bu adımları sırasıyla inceleyecek olursak :

8.2.3.a. Liflerin ıslanması ve gözeneklerin şişmesi

Birincisi gruptan farklı olarak hidrofil liflerde normal olarak değil, aynı zamanda boyarmaddenin çözülmesini sağlayan bir çözgen olarak değil, aynı zamanda liflerin amorf bölgelerindeki makromoleküllerin hidrofil gruplarına dipol çekim kuvvetleriyle ve H-köprüleriyle bağlanarak, liflerin kesitlerini ve dolayısıyla kristalin yapıtaşları arasında kalan gözeneklerin çaplarını büyütebilen bir reaktif olarak da göre görmektedir. Kuru selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) kristalin yapıtaşları arasındaki gözeneklerin çapları genellikle boyarmadde

moleküllerinden küçük olduğundan, liflerin yüzeyinde adsorbe olmuş bulunan boyarmadde molekül veya iyonları liflerin içerisine nüfuz edememektedir. Bunun en güzel şekli, selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) normal olarak dispersiyon boyarmaddeleriyle termosol veya transfer yöntemiyle boyanmamasıdır. Zira liflerin yüzeyinde adsorbe olan dispersiyon boyarmaddeleri kuru liflerdeki gözeneklerden daha büyük olduklarından liflerin içerisine difunde edememektedirler.

8.2.3.b. Boyarmadde parçacıklarının liflerin yüzeyinde adsorpsiyonu

Selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) zayıf da olsa bir (-) yüke sahip olmalarına rağmen, (-) yüklü boyarmadde anyonlarının liflerin yüzeyinde adsorbe olmaları ilk bakışta kolay anlaşılır bir durum değildir.

Boyarmadde parçacıklarının liflerin yüzeylerinde (gözeneklerin yüzeyleri de dahil) adsorbe olmaları, yani flotteden çekilip alınmalarında çeşitli faktörler rol oynayabilmektedirler.

Genel olarak boyarmaddeler suyun yüzey gerilimini düşürdüklerinden, yüzeyde daha fazla toplanmaktadırlar. Diğer taraftan bir çözeltideki çözülmüş olarak bulunan madde enerjinin düşük olduğu bölgelerle bulunmayı tercih eder. Lif ile su arasındaki sınır yüzeyin gerilimi ise, saf suyun yüzey geriliminden daha düşük olduğundan, sulu boyarmadde çözeltilerindeki boyarmadde parçacıkları genel olarak lif yüzeyinde toplanma özelliğine sahiptirler.

Suda çözülmüş olarak bulunan hidrofil boyarmadde parçacıklarıyla selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) arasında Van der Waals çekim kuvvetleri, H-köprüleri gibi çekim kuvvetleri oluşabilmektedir. Bu çekim kuvvetleri ne kadar etkili olursa boyarmadde parçacıklarının lifler tarafından flotteden çekilip alınmasında o kadar fazla olmaktadır. Örneğin küçük moleküllü anyonik asit boyarmaddelerinin selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) olan ilgisi düşük iken, uzun kesiksiz bir zincir yapıya sahip ve konjuge çift bağlar içeren sübtitüe boyarmaddelerin ilgisi çok yüksektir.

Büyük moleküllü boyarmaddelerin liflere olan sübtitüentliğinin(İlgilerinin) , bu boyarmaddeler ile lifler arasında oluşabilen

çekim kuvvetlerinin daha fazla olmasına değil, boyarmadde moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetlerinin (dolayısıyla assosiasyon derecesinin) daha fazla olmasına bağlı olduğu bilinmektedir. Böylece molekülleri tek bir tabaka halinde değil, çok katlı olarak adsorbe olabilmektedirler. Boyarmadde molekül ve iyonlarının liflerin içerisinde de assosiasyon göstermeleri, bu boyarmaddelerin iyice yaş haslıklarının açıklanmasında da önemli bir rol oynamaktadır.

8.2.3.c. Boyarmadde Parçacıklarının Liflerin İçerisine Difüzyonu

Hidrofil liflerle su moleküllerinin hemen liflerin kolay nüfuz edebilen bölgelerine girerek lif enine kesitinin ve gözeneklerinin şişmesini sağladığı bilinmektedir. Bu şişmiş, dolayısıyla boyutları boyarmadde moleküllerinden daha büyük olan, su dolu gözenekler(kanallar) boyarmadde moleküllerinin lifin içerisine difunde etmesini sağlayan yol görevini görmektedirler.

Önce bu gözeneklerin yüzeyine(çeperlerine) adsorbe olan boyarmadde molekülleri, Brown hareketleri ile, boyarmadde molekülünün ve lifin yapısına ve boyama koşullarına bağlı olarak değişen bir hızla lifin içerisine doğru ilerlemektedir. Bu ilerlemenin daha iyi anlaşılabilmesi için, gözeneklerin boyarmadde moleküllerinin boyutlarının ve difüzyon süresinin 30 milyon kere büyütülmüş, artırılmış modeliyle düşünülmesi tavsiye edilmektedir. Bu takdirde gözenekler 6-30 metre eninde ve 20-40 km uzunluğunda kanallar halini alacak ve moleküllerde bir arı büyüklüğünde olacaktır.

8.2.3.d. Boyarmaddenin Liflerin İçerisinde Yerleşmesi

İyonik boyarmaddelerin hidrofil non-iyonik lifler içerisinde fikse olması (yerleşip kalması), birinci grup boyamalarda öğrenilen hidrofob boyarmaddelerin hidrofob lifler içerisinde çözülmesi ve hapsolmesi esasına dayanan mekanizmaya nazaran oldukça farklıdır.

Lif makromolekülleriyle boyarmaddeler arasında oluşabilecek bağlardan iyon bağları (elektrostatik çekim kuvvetleri) de, selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) iyonik gruplar içermediğinden söz konusu değildir. Hatta selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) çok zayıf anyonik karakteri nedeniyle, belki de bir dereceye kadar anyonik boyarmaddelerin itilmesi durumu bile düşünülebilir.

Reaktif boyarmaddeler isminden de anlaşıldığı gibi selüloz makromelüküllerindeki hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek kovalent bağlarla liflere bağlanabilen boyarmaddelerdir. Bu nedenle bunlara liflerde yerleşme şekli bir istisna oluşturmaktadır.

Böylece boyarmaddelerin selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) yerleşmesi için yalnızca zayıf ikinci çekim kuvvetlerinin söz konusu olabileceği ortaya çıkmaktadır. İkincil çekim kuvvetleri içerisinde H-köprülerinin önemli bir rol oynadığı tezi de son yıllarda önemini kaybetmiştir. Dolayısıyla başa süstitüent (direkt) boyarmaddeler olmak üzere selüloz liflerinin (Şekil 6.1.a.) boyanmasında kullanılan boyarmaddelerin liflere bağlanmasında, tutunmasında rol oynayabilecek en etkili çekim kuvveti Van der Waals çekim kuvvetleridir. Bu zayıf çekim kuvvetlerinin boyarmaddelerin bilinen orta düzeydeki yaş haslıklarını sağlayabilmesi oldukça zor açıklanabilen bir durumdur. Ancak son yıllarda ağırlık kazanan tezlere göre, boyarmadde molekül veya iyonlara liflerin içerisine girdikten sonra, burada da assosiat oluşturmaktadırlar. Böylece boyarmadde parçacıkları hem büyüklerinden, hem de sudaki çözünürlükleri kısmen azalacağından, sonradan yapılacak bir yaş işlem sırasında liflere girdikleri (sorbe edildikleri) kolaylıkla dışarı çıkamamaktadırlar (desorbe edilememektedirler)

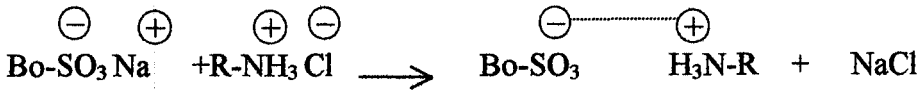
Özetlenecek olursa, uzun kesiksiz bir zincir (planer) yapıya sahip, konjuge çift bağlar içeren büyük molekülü anyonik boyarmaddelerin (örneğin süstitüe boyarmaddelerin) selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) olan süstitüentlikleri (ilgileri) ve gösterdikleri orta derecede yaş haslıklar, bu boyarmaddelerin selüloz makromolekülleriyle zayıf ikincil çekim kuvvetleri (başta Van der Waals çekim kuvvetleri) oluşturabilmeleri kadar, aynı çekim kuvvetleri nedeniyle boyarmadde molekülünün lif içerisinde assosiatlar oluşturulmasının da bir sonucudur.

Su da çözünmeyi sağlayan iyonik gruplar boyarmaddeler liflere kuvvetli bağlarla (reaktif boyarmaddelerde olduğu gibi) bağlanmadıkları takdirde, bunların

lif içerisindeki fiksajı tam tatmin edici olmamaktadır, yani yaş haslıkları orta düzeyi pek aşmamaktadır. Selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) boyarmadde moleküllerini liflere kuvvetli bağlarla bağlama olanağı da bulunmadığına göre (reaktif boyarmaddeler hariç), iyi yerleşme, dolayısıyla iyi yaş haslıkları için geriye bir olanak kalmaktadır, o da boyarmadde parçacıklarının sudaki çözünürlüğünü azaltmak veya ortadan kaldırmaktır.

Hidrofil liflerde boyamaya baştan hidrofob, suda çözülmeyen boyarmaddelerle başlamak mümkün değildir, zira bu şekildeki boyarmadde molekülleri liflere bir süstitüentlik (ilgi) göstermediklerinden, liflerin içerisine işleyememektedirler. Pigment ve mordan boyarmaddeleri bu şekilde suda çözülmeyen hidrofob boyarmaddelerdir ve bunlarla ancak özel yapıştırıcı maddelerin de yardımıyla yüzeysel bir boyama elde edilebilmektedir.

Liflerin içerisine difunde etmiş iyonik grup (örneğin $-SO_3$) içeren boyarmaddelerin sudaki çözünürlüklerini azaltmak için, en kolay yollardan birisi bu iyonik grupların bloke edilmesidir. Örneğin iyonik grup anyonik ise, boyamadan sonra lifler büyüdükçe bir alkil grubu (hidrofob, suda çözülmeyi sevmeyen bir grup) içeren katyonik bir maddeyle işleme sokulurlarsa, boyarmaddedeki anyonlarla bu katyonlar elektrostatik çekim kuvvetleriyle (iyon bağlarıyla) birbirine bağlanacaklarından, boyarmaddenin sudaki çözünürlüğü azalacak, dolayısıyla yaş haslıkları artacaktır



Süstitüe boyarmaddelerle yapılan boyamaların yaş haslıklarını geliştirmek için yapılan bu ard işlem, son yıllarda önemli bir aşamadan geçmiştir. Katyonik ard işlem maddesi olarak piyasaya, selüloz lifleriyle (Şekil 6.1.a.) ve hatta boyarmadde molekülleriyle reaksiyona olan İndosal (Sandoz) boyarmaddelerinde kullanılan katyonik reaktant yerleşme maddesi :

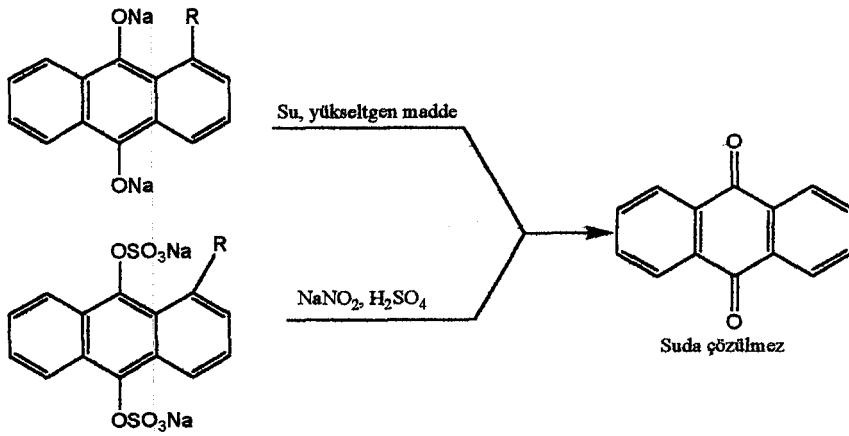
- Boyarmaddedeki suda çözünürlük sağlayıcı anyonik grupları iyon bağları oluşturarak bloke ederek,

- Boyarmadde molekülünü kovalent bağlarla bağlanarak,

- Selüloz makromoleküllerine kovalent bağlarla (dolayısıyla liflerin, gözeneklerin şişmesini azaltarak) etki göstermektedir.

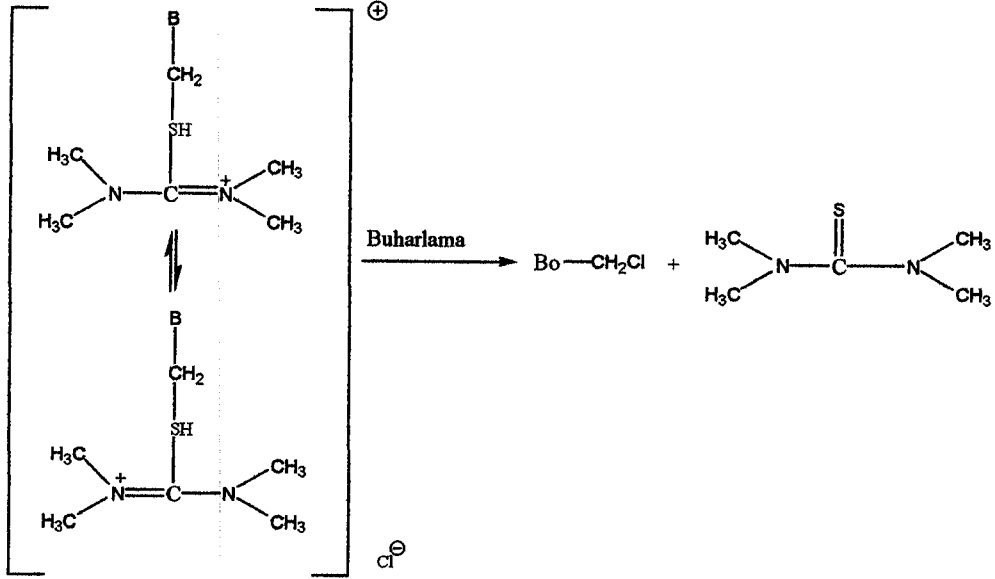
Boyarmaddelerin sudaki çözünürlüğünü azaltmak için bir olanak da, çözünürlük sağlayıcı grupların sayısını artırmadan molekülü büyültmektir. Bu olanaktan diazolama boyarmaddelerinde faydalanılmakta olup, boyama yapıldıktan sonra, lifler tarafından alınmış boyarmadde parçacıklarının diazolanıp naftollerle (Şekil 6.8.) kenetlenmesi sağlanarak boyarmadde molekülleri büyütülmektedir. Özel süstitüe boyarmaddeleriyle boyamadan sonra, krom veya bakır tuzlarıyla yapılan ard işlemden, bir dereceye kadar molekülü büyütürük etkili olmaktadır. Boyarmadde molekülleriyle kompleks oluşturan metal tuzlarının, selüloz liflerine (Şekil 6.1.a.) zayıf adsorbif kuvvetlerle tutunması da yerleşmeyi artırıcı yönde bir ol oynayabilir. Fakat yün liflerinden (Şekil 6.1.b.) farklı olarak selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) metal iyonlarının liflere koordinatif bağlarla bağlanması söz konusu değildir.

Boyama yapıldıktan sonra, liflerin içerisindeki boyarmadde parçacıklarının sudaki çözünürlüklerini tamamen ortadan kaldırmak için en kolay yol, suda çözünürlük sağlayan grupları yok etmektir. Selüloz boyamacılığında çok faydalanılan bu olanak, küp, kükürt, küp-loykoester boyarmaddeleriyle yapılan boyamaların esasını oluşturmaktadır. Boyama, boyarmaddenin suda (veya sud kostikli flottede) çözülebilen şekliyle yapılmakta ve boyarmadde parçacıkları lifler tarafından alındıktan sonra yapılan bir işlem ile liflerin içerisindeki bu boyarmadde parçacıklarının suda çözünebilme özellikleri ortadan kaldırılmaktadır

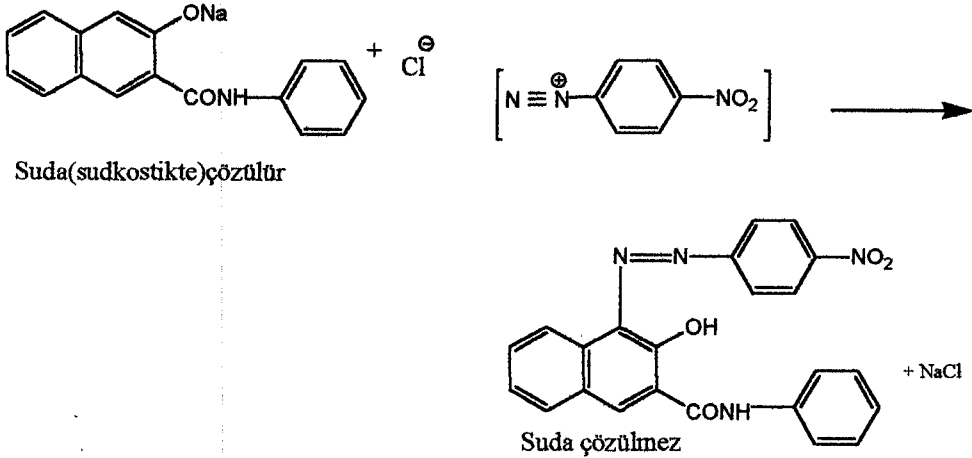


Şekil 8.4.

çözünürlük sağlayıcı gruplar kopacağından, boyarmaddenin suda çözünme özelliği de ortadan kalkmış olmaktadır.



Şekil 8.5.



Şekil 8.6.

Lifler içerisinde suda çözülmeyen boyarmadde molekülleri elde edebilmek için çok faydalanılan bir olanak da, lifi birbiri ardınca, kendileri suda çözülebilen fakat bir araya geldiklerinde suda çözülmeyen boyarmadde molekülleri oluşturan bileşiklerle muamele etmek esasına dayanmaktadır. Böylece lifin içerisinde, fakat ne yazık ki belirli bir miktar da lifin yüzeyinde, suda çözülmeyen boyarmadde molekülleri oluşturulmuş olmaktadır.

Yukarıda bir örneği yazılmış olan geliştirilmiş boyarmaddelerinin yanında, bazı ftalosiyanın ve oksidasyon boyarmaddeleriyle yapılan boyamalarda bu esasa dayanmaktadır.

Özetlenecek olursa, selüloz liflerinde (6.1.a.) diğer birçok liften farklı olarak boyarmadde moleküllerinin lif makro moleküllerine yüksek etkili çekim kuvvetleriyle bağlanması mümkün olmadığından (reaktif boyarmaddeler hariç), liflerin içerisinde iyi bir şekilde fikso olmuş (sabitlenmiş), dolayısıyla yaş haslıkları iyi boyamalar eldesi ancak, liflerin içerisine difunde etmiş suda çözülebilir boyarmadde parçacıklarının, bu suda çözülebilme özelliği ortadan kaldırıldığında sağlanabilmektedir.

8.2.4. İyonik İçeren (Hidrofil) Liflerin İyonik (Hidrofil) Boyarmaddelerle Boyanma Mekanizması

Poliakrilnitril liflerinin (Şekil 8.1.b.) bazik boyarmaddelerle, poliamid liflerinin (Şekil 8.1.c.) asidik ortamda anyonik boyarmaddelerle boyanması kısmen bu gruba girerlerse de, adı geçen liflerin hidrofob karakterleri ve camlaşma noktası gösterecek şekilde bir moleküller üstü yapıya sahip olmaları nedeniyle, grubun tam temsilcileri değildirler. Dolayısıyla bu grupta incelenebilecek en tipik boyama mekanizmaları yün (Şekil 6.1.b.) ve ipek liflerinin, iyonik (genellikle anyonik) boyarmaddelerle yapılan boyamalarına ait olanlardır.

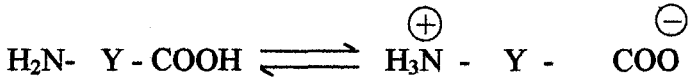
Prensip olarak boyama mekanizması, bu grupta da selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) olduğu gibi :

- a) Liflerin ıslanması ve liflerdeki gözeneklerin şişmesi,
- b) Boyarmadde parçacıklarının liflerin (dolayısıyla gözeneklerin) yüzeyinde adsorbsiyonu,
- c) Boyarmadde parçacıklarının liflerin içerisine difüzyonu,
- d) Liflerin içerisindeki boyarmadde parçacıklarının liflere yerleşmesi adımlarından oluşmaktadır.

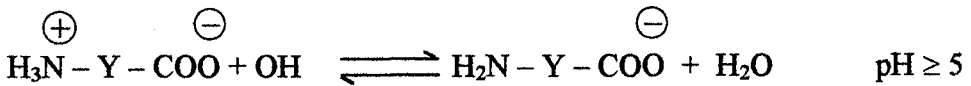
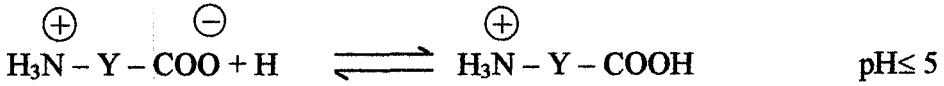
Selüloz (Şekil 6.1.a.) ve protein (Şekil 6.1.b.) liflerinin boyanma mekanizmaları arasındaki en önemli farklılık, protein lifleri (Şekil 6.1.b.) kendileri de iyonik bir

yapıya sahip olduklarından, bunların boyanmasında (boyarmaddenin adsorpsiyonunda, difuzyonunda ve yerleşmesinde) elektrostatik çekim kuvvetlerinin de bir rol oynamasıdır.

Yün lifleri (Şekil 6.1.b.) (ve daha az olmak üzere ipek lifleri) yalnız makromoleküllerin uçlarında değil aynı zamanda makromolekülden çıkan bazı dalların (diamino-monokarboksilli asit ve monoamino-dikarboksilli asit yapıtaşlarında) uçlarında da serbest amino ve karboksil grupları içermektedir. Bilindiği gibi amino asitlerde, karboksil grubundan dissosiyeye olabilen protonun (H^+) amin grubuna bağlanarak bir iç tuz (zwitter-iyon) oluşturma eğilimi vardır.



İsoiyonik bölge olarak nitelendirilen $pH=5$ civarında yün liflerindeki (+) yüklü amonyum ve (-) yüklü karboksilat iyonları sayısı birbirine eşittir, pH küçültülür veya büyütülürse, bu/nötr durum sona ererek liflerdeki (+) veya (-) yüklü iyonların sayısı ağırlık kazanmaya başlar :



Basitleştirilmiş olarak yukarıda ifade edilen denklemlerden de anlaşıldığı gibi yün (Şekil 6.1.b.) ve ipek lifleri (hatta poliamid lifleri- Şekil 8.1.c.) asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik bir yapıya sahiptirler. Yün liflerinin (Şekil 6.1.b.) boyanması genellikle asidik ortamda yapıldığından, aşağıda yalnız bu durum göz önüne alınacaktır.

Asidik ortamda yapılan boyamalarda yün lifleri katyonik (+ yüklü), kullanılan boyarmaddeler de anyonik (-yüklü) bir yapıya sahip olduklarından, boyarmadde anyonlarının lifler tarafından hemen elektrostatik çekim kuvvetleriyle çekilip flotteden alındığı düşünülebilirse de, bu düşünce tamamen yanlıştır. Zira

buradan ayrılarak yerlerini boyarmadde anyonlarına bırakmasını sağlayan kuvvetin hangi kuvvet veya kuvvetler olduğudur

Boyarmadde anyonları molekül yapılarına bağlı olarak, lif makromoleküllerine az veya çok etkili Van der Waals çekim kuvvetleriyle ve H-köprüleriyle de (özellikle moleküllerinde $-OH$, $-NH_2$ gibi gruplar içeren boyarmaddeler) bağlanabilmektedirler. Aynı kuvvetler nedeniyle boyarmadde anyonlarının birbirlerine bağlanması, yani assosiasyonu da bir rol oynamamaktadır. Sonuç olarak, boyarmadde parçacıklarının liflere bağlanması, küçük asit veya tuz anyonlarına nazaran daha çok yönlü ve sağlam olarak meydana gelebildiğinden, zamanla liflere bağlanıp kalan boyarmadde anyonu miktarı artarken, liflerde bağlı kalan asit veya tuz anyonu miktarı azalmaktadır

Buna göre selüloz liflerinde (Şekil 6.1.a.) olduğu gibi, yün liflerinin (Şekil 6.1.b.) boyanmasında da boyarmadde moleküllerinin Van der Waals çekim kuvvetleri, H-köprüleri gibi ikincil çekim kuvvetleri oluşturabilme yeteneğinin de önemli bir rolü vardır. Örneğin ikincil çekim kuvveti oluşturabilme yeteneği de önemli bir rolü vardır. Örneğin ikincil çekim kuvvet oluşturabilme yeteneği düşük olan, dolayısıyla assosiasyon olasılığı az olan, küçük moleüllü asit boyarmaddeleriyle boyamalar düşük sıcaklıkta da yapılabilmektedir, fakat önemli olan boyamanın kuvveti asidik ortamda yapılmasıdır. İkincil çekim kuvveti oluşturabilme yeteneği, dolayısıyla assosiasyon olasılığı yüksek olan boyarmaddelerde ise, boyamalar düşük sıcaklıkta yapılamaz, fakat çok zayıf asidik veya nötr ortamda yapılabilirler. Zira elektrostatik çekim kuvveti bir rol oynamasa, hatta aynı yüklü parçacıkların birbirini itmesi şeklinde etki gösterse bile, boyarmadde moleküllerinin kendi aralarında veya boyarmadde parçacıklarıyla lif makromolekülleri arasında oluşabilen etkili ikincil çekim kuvvetleri nedeniyle, boyarmadde parçacıklarının lifler tarafından alınabilmesi yine de sağlanabilmektedir

Ancak bir yanlış anlamaya neden olmamak için, sonuçta lifler tarafından alınana boyarmadde miktarının, liflerdeki amino grubu miktarıyla yakından ilgili olduğunu bir kere daha hatırlamakta fayda vardır. Bunun en güzel ispatı, nitroz asit (HNO_3) ile muamele ederek veya asitleyerek amin grupları azaltılmış olan yün liflerinin (Şekil 6.1.b.) anyonik boyarmadde alma yeteneğinin de azalmasıdır.

Diğer taraftan hidroksit grupları amino gruplarına dönüştürülen selüloz lifleri (Şekil 6.1.a.) (amin lifi) normal selüloz liflerinden (Şekil 6.1.a.) farklı olarak küçük moleküllü asit boyarmaddeleriyle boyanma yeteneği kazanmaktadırlar.

9. SONUÇ

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, boyama yöntemleri ve istenilen özelliklerde boyanmış kumaş elde etmek için nelere dikkat edilmesi gerektiği hakkında araştırma yapılmıştır.

Araştırma sonucunda selüloz lifleri için şu sonuçlar elde edilmiştir. Eğer maliyeti düşük bir boyama isteniyorsa en uygun boyarmadde sübtitüe boyarmaddeleriyle yarı veya tam kontinü yöntemleri ile yapılan boyamalar en uygun olanıdır. Ancak sübtitüe boyar maddeleri suda çözüldüklerinden yaş haslıkları iyi değildir.

Selüloz liflerine kaliteli bir boyama yapılmak isteniyorsa küp boyarmaddeleri kullanılmalıdır. Küp boyar maddeleri suda çözülmedikleri için yaş haslıkları çok iyidir. Ayrıca ışık haslıkları da fevkaladır. Bu nedenle selüloz liflerine yapılan boyamalardan en kaliteli boyama küp boyarmaddeleri ile yapılan boyamalardır.

Yün liflerinin boyanmasında kullanılan en uygun boyarmaddeler 1:2 metal kompleks boyarmaddeleridir. Bu boyarmaddelerle yüksek haslık elde edilir. Ancak bu boyarmaddelerle yapılan boyamalar çok uzun süre gerektirir ve renk tonunun tutmaması gibi sorunlar çıkarmaktadır. Bu nedenle hazır metal kompleks boyarmadde kompleksleri üretilmektedir.

Bu çalışma sonunda tekstil sektöründe kullanılan boyarmaddelerin ve boyama yöntemlerinin haslık, maliyet, zaman faktörleri göz önüne alınarak en uygunları yukarıda belirtilen boyarmaddelerin oldukları saptanmıştır.

KAYNAKLAR

1. ÇİFTÇİ, A, Çiftçi, f, Pamuk Basmacılığı, Şafak Matbaası, Ankara , (1975)
2. Prof Dr. ÜN Reşat, Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi yayını, İstanbul, (1990)
3. ESBERK, T., Türkiye'de Köylü El Sanatlarının Mahiyeti ve Ehemiyeti, Yüksek Ziraat Enstitüsü, Ankara , (1939)
4. BASER, VE İNANICI, (1990), Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitim Bölümü, (1990)
5. ÖZCAN, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978)
6. EYÜBOĞLU, U., OKAYGÜN, I., YARAS, F., , Doğal Boyalarla Yün Boyama, Özkur Basımevi, İstanbul, (1983)
7. MARTEİL, A., CALVIN, M., Chemistry of the Metal Chebte Compounds, N.J., California, (1956)
8. HALLER, R., CİBA REVLEW, May, 1417-22, Switzerland, (1941)
- 9 ENEZ, N., Doğal Boyacılık, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1987)
10. GEİSMONN, T.A. AND CROUT, D.H.G., Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism, Freeman, Cooper and Company, California, 299P, (1969)
11. GEİSMONN, T.A., The Chemistry of Flovonoid Compounds, Permogon Press., Oxford, (1962)

12. TARAKAOĞLU, İ., Tekstil Boyamacılığı, Tekstil Deniz Yayınları No1, (1981-1982),
- 13 ÇOBAN, S., Pamuk Yün ve Çeşitli Liflerle Karışımlarının Terbiyesi, Sümerbank Holding A.Ş. Bursa Araştırma Geliştirme ve Eğitim İşletmesi, (1993)
14. TARAKÇIOĞLU, I., Tekstil Boyamacılığı, Tekstil Danış Yayınları, (1977-1978),
- 15 TARAKÇIOĞLU, I, Tekstil Boyamacılığı 3, Tekstil Danış Yayınları., (1982)
16. SEVENTEKİN, N, Pamuk, Viskon ve karışımlarının kimyasal bitme işlemleri, Sagem/Eğitim Yayını No:144., (1994)