T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

REAKTİF BOYA BAĞLI KATYONOMER GRUPLARI İÇEREN POLİÜRETAN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlker AKÇA

DANIŞMAN
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 19.01.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. İsmail BOZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Lisans öğrenimimi tamamlamamdan 16 sene sonra yüksek lisansa cesaretlendiren T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi ve Teknoloji Uzmanı Sayın Fatih Kemal ÖZTÜRK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansımın başlangıcından itibaren bana yol gösteren, kılavuzluk eden ve desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışırken yüksek lisans yapabilmem için gerekli imkânı sunan patronlarım Sayın Mehmet KOCASAKAL'a ve Sayın Koray KOCASAKAL'a ve tüm Teknik Kimya Donatım Makine Enerji San. Ve Tic. A.Ş. ailesine sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın deneysel kısımlarında yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Sayın Ayça AKÇİÇEK ÖZTÜRK'e, Tuğba EROL'a, Murat DÖNMEZ'e ve Burak GÜLEŞ'e ayrıca teşekkür ederim.

Evonik Türkiye'den Sayın Selin BALABAN ÇİNÇE'ye ve Alptekin Boya'dan Sayın Hayati BULACA'ya çalışmalarımda kullanılan kritik hammaddeleri tedarik ettikleri için çok teşekkür ederim.

Zaiput Flow Technologies'den Sayın Trevor MURRAY'e tezimle alakalı sorularımı yanıtladığı için teşekkürlerimi sunarım.

Corning® Advanced-Flow™ Reactors'ten sayın Dr. Guillaume GAURON'a tezimle ilgili verdiği aydınlatıcı bilgilerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili eşim Özlem AKÇA'ya ve canım oğlum Arel Demir AKÇA'ya anlayışları ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Ocak 2022 İlker AKÇA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ iv
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİ xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
SUMMARY xvi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL KISIMLAR 3
2.1.POLİÜRETAN 3
2.1.1.Poliüretanın Keşfi 3
2.1.2. Poliüretanın Yapısı 4
2.1.3. Poliüretanın Kullanımı 5
2.1.4. Başlıca Poliüretanın Çeşitleri 6
2.1.4.1. Rijit, Semi-Rijit Poliüretan 6
2.1.4.2. Entegre ciltli poliüretan: 6
2.1.4.3. Mikroselülar poliüretan 7
2.1.4.5. Esnek Poliüretan 7
2.1.5. Poliüretanın Renklendirilmesi 8
2.1.6. Poliüretanın Renklendirilmesi ile İlgili Literatür Çalışmaları 8
2.2. BOYARMADDELER VE ÖZELLİKLERİ (DİRECT, ASİT, REAKTİF) 9
2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması 10
2.2.2. Reaktif Boyarmaddeler 11
2.2.2.1.Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı 13
2.2.3.Asidik Boyarmaddeler 15
2.2.4. Direkt Boyarmaddeler 16
2.3. KUATERNER AMONYUM TUZLARI VE MODİFİKASYONLARI 16
2.3.1.Kuaterner Amonyum Bileşikleri 16
2.3.2. Kuaterner Amonyum Tuzlarının Organik Sentezi 19

2.3.3. Kuaterner Amonyum Tuzu Sentezi Yöntemleri 27
2.3.3.1. Kuaterner Amonyum Tuzunun Mannich Reaksiyonu Yöntemiyle Elde Edilmesi 27
2.3.3.2. Kuaterner Amonyum Tuzu İçeren Reaktif Boya Çözeltisi Maddeler 28
2.3.3.3. Antimikrobiyal Duyarlılık Testleri 30
2.3.3.4. Kuaterner Amonyum Bileşiklerinin Kullanım Alanları 30
3. MALZEME VE YÖNTEM 34
3.1.KİMYASAL MADDELER 34
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER 35
3.2.1. Birinci Grup Çalışmalar 35
3.2.2. İkinci Grup Çalışmalar 38
3.2.3.Üçüncü Grup Çalışmalar 42
3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR 43
3.3.1. Analizlere Kullanılan Yöntemler 43
3.3.1.1. Ezilme Kontrolü 43
3.3.1.2.Poliüretan Köpük ile Renk Şiddeti Kontrolü 43
3.3.1.3.Migrasyon Testi 45
3.3.2. Analizlere Kullanılan Cihazlar 45
3.3.2.1.Perkin Elmer Marka SPEKTRUM 100 Model FTIR Cihazı 45
3.3.2.2.Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı 46
3.3.2.3.Speedmixer Marka DAC 150.1 FVZ Model Karıştırıcı 46
3.3.2.4.Olympus Marka CX31 Model Mikroskop Cihazı 47
4. BULGULAR 48
4.1.REAKTİF BOYA ÇÖZELTİSİ SENTEZLERİ VE SAFLAŞTIRILMASI 48
4.1.1.XPUR 86 Sentezi ve Saflaştırılması 48
4.1.2.XPUR 71 Sentezi ve Saflaştırılması 49
4.1.3.XPUR 199 Sentezi ve Saflaştırılması 50
4.1.4. XPUR 108 Sentezi ve Saflaştırılması 50
4.1.5. XPUR 221 Sentezi ve Saflaştırılması 51
4.1.6. XPUR 193 Sentezi ve Saflaştırılması 52
4.2.SENTEZLENEN REAKTİF BOYALARIN KARAKTERİZASYONU 53
4.2.1.XPUR 86 Karakterizasyonu 53
4.2.2.XPUR 71 Karakterizasyonu 57
4.2.3.XPUR 199 Karakterizasyonu 61

4.2.4. XPUR 108 Karakterizasyonu 65
4.2.5. XPUR 221 Karakterizasyonu 68
4.2.6.XPUR 193 Karakterizasyonu 72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 76
5.1.REAKTİF BOYA ÇÖZELTİSİ SENTEZLERİ VE SAFLAŞTIRILMASI 76
5.2.REAKTİF BOYA ÇÖZELTİSİLARIN KARAKTERİZASYONLARI 78
5.2.1.Reaktif Boya çözeltilerinin % Katı Değerleri, Ezilmeleri 78
5.2.2.Reaktif Boya FTIR Spektrumları 79
5.2.3.Reaktif Boya Mikroskop Görüntüleri 79
5.2.4.Reaktif Boya Renk Şiddetleri 79
5.2.5.Reaktif Boyalardan Elde Edilen Süngerlerin Migrasyon Testleri 81
SONUÇLAR 82
KAYNAKLAR 84
EKLER 89
ÖZGEÇMİŞ 90

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2-1.Dünya genelinde plastik ve PU üretimi 3

Şekil 2-2. PU pazar payı 4

Şekil 2-3.Yüksek basınçlı poliüretan dozlama makinesi.....5

Şekil 2-4. PU çeşitlerine göre dağılım.....6

Şekil 2-5. Poliüretan ayakkabı tabanı 7

Şekil 2-6.Esnek sünger blok döküm hattı.....7

Şekil 2-7.Reaktif boyarmaddelerin genel gösterimi 12

Şekil 2-8.Reaktif boyarmaddelerin genel kimyasal yapısı 12

Şekil 2-9.Di ve monoklorotriazinil boyarmaddelerin kimyasal yapısı.....14

Şekil 2-10.Ester bağının oluşumu.....14

Şekil 2-11.Asit Oran 7 boyasının kimyasal yapısı 15

Şekil 2-12. Direkt Sarısı 12 boyasının kimyasal yapısı.....16

Şekil 2-13.Primer (**a**), sekonder (**b**) ve tersiyer aminlerden (**c**) kuaterner amonyum tuzlarına doğru genel gösterimi. 17

Şekil 2-14.S_N2 oluşum mekanizması yoluyla kuaterner amonyum tuzunun oluşumu. 18

Şekil 2-15. Kuaterner amonyum tuzunun genel reaktivitesi 18

Şekil 2-16. Stevens yeniden düzenlemesi.....19

Şekil 2-17.Organik sentezlerde tercih edilen KAB'ler. 20

Şekil 2-18.Aminlerin ve KAB'lerin alkenlere dönüşüm mekanizması. 20

Şekil 2-19.Trietil amin ve etil iyodür arasındaki Menschutkin reaksiyonu mekanizması. 21

Şekil 2-20.Kuaterner amonyum bileşiklerinin kimyasal yapısı (**R:**alkil, **X:**halojen).....21

Şekil 2-21. (**a**) Etilamin, (**b**) Dietilamin, (**c**) Trimetilamin ve (**d**) Tetraetilamonyum boyunca optimize edilmiş moleküler yapı ve yük dağılımı (elektrostatik potansiyel). (Negatif potansiyel kırmızı, pozitif mavi ile gösterilmiştir).....22

Şekil 2-22. 3-kloro-2-hidroksipropil trimetilamonyum klorür (CHPTAC).....23

Şekil 2-23.Sekonder amin eldesi. 24

Şekil 2-24.Tersiyer amin eldesi. 24

Şekil 2-25.Mannich bazı eldesi. 24

Şekil 2-26.Mannich reaksiyon mekanizmasının genel gösterimi. 25

Şekil 2-27Mannich reaksiyonun genel akış mekanizması.....25

Şekil 2-28.Kuaterner amonyum tuzlarının elde ediliş yöntemleri.....27

Şekil 2-29.Mikrobiyostatik özelliğe sahip KAT bileşiği.....30

Şekil 2-30.Elektrokimyasal ölçümler ve piller için elektrolitler olarak kullanılabilen KAB'ler.....31

Şekil 2-31. Kiral PTC olarak kullanılan KAT'lerin belirlenen yapısı 32

Şekil 2-32.Supramoleküler yapı için kullanılan KAB iskeleti 32

Şekil 2-33.KAB türevli katyonik yüzey aktif maddenin şematik gösterimi.....33

Şekil 2-34.Esterquatların genel gösterimi 33

Şekil 3-1.Reaktif boya çözeltisi ile ilgili denemeler.....36

Şekil 3-2.Reaktif boya çözeltisi sentez aşamaları 37

Şekil 3-3.Cond 70 taşınabilir iletkenlik ölçüm cihazı 39

Şekil 3-4.Vakumlu süzme düzeneği 39

Şekil 3-5.Ayırma hunisi ile faz oluşumu.....40

Şekil 3-6. Heidolph marka evaparatör.....40

Şekil 3-7.Soxhlet ekstraksiyonu 41

Şekil 3-8. Na_2CO_3 içeren boya çözeltisi.....42

Şekil 3-9.Grindometre 43

Şekil 3-10. Sünger oluşum reaksiyonu.....44

Şekil 3-11.Perkin Elmer marka spektrum 100 Model FTIR cihazı 45
Şekil 3-12.Sartorious marka 17MA model nem cihazı 46
Şekil 3-13.Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcı 46
Şekil 3-14.Olympus marka CX31 model mikroskop cihazı 47
Şekil 4-1. XPUR 86 reaksiyon şeması 48
Şekil 4-2. XPUR 71 reaksiyon şeması 49
Şekil 4-3. XPUR 199 reaksiyon şeması 50
Şekil 4-4. XPUR 108 reaksiyon şeması 51
Şekil 4-5.XPUR 221 reaksiyon şeması 52
Şekil 4-6.XPUR 193 reaksiyon şeması 53
Şekil 4-7.PETOL 48-3MB içinde XPUR 86 mikroskop görüntüsü 54
Şekil 4-8. Ethoquad HT 25, Direct Blue 86 ve XPUR 86'nın FTIR spektrumu 54
Şekil 4-9.XPUR 86 ve Direct Blue 86 kullanılarak basılan poliüretan süngerler 55
Şekil 4-10.XPUR 86 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 56
Şekil 4-11.Direct Blue 86 ile basılan süngerlerim migrasyon testi 56
Şekil 4-12.PETOL 48-3MB içinde XPUR 71 mikroskop görüntüsü 57
Şekil 4-13.Ethoquad HT 25, Direct Blue 71 ve XPUR 71'in FTIR spektrumu 58
Şekil 4-14.XPUR 71 ve Direct Blue 71 kullanılarak basılan poliüretan süngerler 59
Şekil 4-15.XPUR 71 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 60
Şekil 4-16.Direct Blue 71 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 60
Şekil 4-17.PETOL 48 3MB içinde XPUR 199 mikroskop görüntüsü 61
Şekil 4-18.Ethoquad HT 25, Direct Blue 71 ve XPUR 199'un FTIR spektrumu 62
Şekil 4-19.XPUR 199 ve Direct Blue 199 kullanılarak basılan poliüretan süngerler 63
Şekil 4-20.XPUR 199 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 64
Şekil 4-21.Direct Blue 199 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 64
Şekil 4-22.PETOL 48 3MB içinde XPUR 108 mikroskop görüntüsü 65

Şekil 4-23.Ethoquad HT 25, Direct Blue 108 ve XPUR 108'in FTIR spektrumu 66
Şekil 4-24.XPUR 108 ve Direct Blue 108 kullanılarak basılan poliüretan süngerler 67
Şekil 4-25.XPUR 108 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 67
Şekil 4-26.Direct Blue 108 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 68
Şekil 4-27.PETOL 48 3MB içinde XPUR 221 mikroskop görüntüsü 69
Şekil 4-28.Ethoquad HT 25, Reactive Blue 221 ve XPUR 221'in FTIR spektrumu 69
Şekil 4-29.XPUR 201 ve Reactive Blue 201 kullanılarak basılan poliüretan süngerler 70
Şekil 4-30.XPUR 221 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 71
Şekil 4-31.Reactive Blue 221 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 71
Şekil 4-32.PETOL 48 3MB içinde XPUR 193 mikroskop görüntüsü 72
Şekil 4-33.Ethoquad HT 25, Acid Blue 193 ve XPUR 193'in FTIR spektrumu 73
Şekil 4-34.XPUR 193 ve Acid Blue 193 kullanılarak basılan poliüretan süngerler 74
Şekil 4-35. XPUR 193 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 74
Şekil 4-36.Acid Blue 193 ile basılan süngerlerin migrasyon testi 75

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2-1.Kuaterner Amonyum Tuzunun Mannich Reaksiyonu Yöntemiyle Elde Edilmesi ile ilgili reaktifler ve şartlar 28

Tablo 3-1. 22 densite poliüretan sünger formülasyonu 44

Tablo 4-1.XPUR 86 formülasyonu 48

Tablo 4-2. XPUR 71 formülasyonu 49

Tablo 4-3.XPUR 199 formülasyonu 50

Tablo 4-4.XPUR 108 formülasyonu 51

Tablo 4-5.XPUR 221 formülasyonu 51

Tablo 4-6.XPUR 221 formülasyonu 52

Tablo 5-1.Sentezlenen reaktif boya çözeltilerinin formülasyonu 76

Tablo 5-2.Sentezlenen reaktif boya çözeltilerinin saflaştırma aşamasındaki iletkenlik değerleri, saflaştırma metotları ve %verimleri 77

Tablo 5-3.Reaktif boya çözeltilerinin %katı ve ezilme değerleri 78

Tablo 5-4.Reaktif boya çözeltilerinin PEG 1000 içinde mikroskop görüntüsü değerlendirilmesi 79

Tablo 5-5.Reaktif boya çözeltilerinin ve toz boya çözeltilerinin renk şiddetlerinin değerlendirilmesi 80

Tablo 5-6.%3 oranında boya çözeltisi içeren süngerlerin migrasyon testi 81

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

T : Sıcaklık

Kısaltmalar **Açıklama**

EY : Etkilenme yok

M : Migrasyon

KAB : Kuaterner amonyum bileşiği

KAT : Kuaterner amonyum tuzu

PU : Poliüretan

MDI : Metilen diizosiyanat

TDI : Toluen diizosiyanat

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

REAKTİF BOYA BAĞLI KATYONOMER GRUPLARI İÇEREN POLİÜRETAN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlker AKÇA

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Yumuşak, sert, esnek, rijit, yüksek yoğunluklu, düşük yoğunluklu, film, elastomer, sünger gibi birçok poliüretan tipleri yıllar içinde poliol ve izosiyanatların modifikasyonu ile ticarileşti. Poliüretan kullanıldığı yere göre dekoratif amaçla renklendirilirken, natürel, renksiz rengi birbirine oldukça benzeyen farklı yoğunluk, esneklik ve sertlikteki poliüretanlar, bu özelliklerine göre ayırt edilmesi için renklendirilmektedir. En çok kullanılan renkler siyah, gri, sarı, mavi ve pembedir. Bu renklendirme konvansiyonel olarak poliol içinde dispers edilmiş pigmentlerden elde edilirken alternatif olarak reaktif boyalar da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, reaktif sıvı renklendiriciler, "reaktif boya bağlı katyonomerler", (Direct Blue 86, Direct Blue 71, Direct Blue 199. Direct Blue 108, Reactive Blue 221, Acid Blue 193) ve kuaterner amonyum tuzunun diol zinciri (Ethoquad HT25) ile reaksiyonu sonucu sıvı reaktif boyar maddeler elde edildi ve saflaştırıldı. Nem analizi cihazı ile kalan uçucu maddelerin miktarı tespit edildi. Kamera takılmış mikroskop ve Gardner Ezilme kontrol cihazı ile kontrol yapılarak sentezlenen reaktif boyanın katı parçacıklar ve topak içermediği görüldü. Sentezlenen reaktif renklendiricinin saflığı iletkenlik cihazı ile kontrol edilerek yan ürün tuzun ortamda varlığı saptandı. Reaktif boyalar, kuaterner amonyum grubu içeren dioller ve boya bağlanmış katyonomerlerin yapıları FTIR ölçümleri ile karakterize edildi. Sonuç ürünlerin saflaştırılması ve yan ürün olan tuzun (NaCl) varlığı iletkenlik ölçümleri ile saptandı. Poliüretan imalinde kullanılan polioller içinde çözünürlük ve uygunluğu kontrol edildi. Sonuç olarak, poliol olarak kullanılan bu reaktif renklendiriciler, "reaktif boya bağlı katyonomerler" ve tolüen diizosiyanat

renkli poliüretanları elde etmek için kopolimerize edildi. Elde edilen poliüretan süngerlerin görsel olarak incelendi ve rafine ayçiçek yağında ve %3 CH_3COOH, %10 CH_3CH_2OH ve %20 bulaşık deterjanlı sulu çözeltilerinde renk migrasyonu için test edildi ve migrasyon gözlenmedi. Kontrol testlerinde, katyonomere bağlı olmayan reaktif boya içeren poliüretan süngerler rafine ayçiçek yağında ve %3 CH_3COOH, %10 CH_3CH_2OH ve %20 bulaşık deterjanlı sulu çözeltilerinde migrasyon gösterdi.

Ocak 2022, 107. sayfa.

Anahtar kelimeler: Kuaterner amonyum tuzları, reaktif boyalar, boyar madde, blok sünger, poliüretan, esnek PU sünger, sıvı renklendiriciler

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYURETANE CONTAINING REACTIVE DYE-BOUNDED CATIONOMER GROUPS

İlker AKÇA

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Many types of polyurethanes such as soft, hard, flexible, rigid, high density, low density, film and elastomer commercialized in years with the modification of its building blocks; polyols and isocyanates. Polyurethanes are colored for decorative reasons depending on the purpose of application, polyurethane of different densities and hardness, which are very similar in uncolored, natural form, are colored to distinguish them according to these properties. Most widely used colors are black, gray, yellow, blue and pink. These colorants are conventionally pigment dispersions in polyols but alternatively reactive colorants are also used.

In this study, reactive liquid colorants, “reactive dye-bounded cationomers”, were produced by the reaction of reactive dyes (Direct Blue 86, Direct Blue 71, Direct Blue 199, Direct Blue 108, Reactive Blue 221, Acid Blue 193) and quaternary ammonium salt (Ethoquad HT25) with diol chain and were purified. With moisture analysis equipment, the amount of residual volatile was measured. With a camera attached microscope and Gardner grinding control tool, it is proven that there is no solid particles and lumps in the final products. With FTIR measurements, the structures of reactive dyes, diols containing quaternary ammonium group and reactive dye-bounded cationomers were characterized. The purity of final products and absence of side product salt (NaCl) were determined with conductivity meter measurements. The suitability and solubility of final products checked in polyols that are used in the production of polyurethane. Finally, these colorants, “reactive dye-bounded cationomer”, used as polyol and

toluen diisocynate were copolymerized to obtain the colored polyurethanes. These polyurethane foams were analyzed visually and tested for the migration of colors in sunflower oil and in aqueous solutions of 3% CH_3COOH, 10% CH_3CH_2OH and 20% dish soap and no migration were observed. In control tests, polyurethanes containing reactive dyes that are not bonded to cationomer showed the migration in aqueous solutions of 3% CH_3COOH, 10% CH_3CH_2OH and 20% dish soap.

January 2022, .107. pages.

Keywords: Quaterner ammonium salts, reactive dyes, slabstock foam, polyurethane, flexible PU, liquid colorants

1. GİRİŞ

Poliüretan konfor, ısı ve ses izolasyonu amacıyla birçok kullanım amacı bulmuştur. Poliüretanın yaklaşık üçte ikisi köpük olarak üretilir. Bu köpüklerden esnek sünger olarak imal edilenleri özellikle mobilya sektöründe yataklarda, koltuklarda, sandalyelerde dolgu olarak, döşemelik kumaşlarda lamine edilerek hacim vermesi, ısı-ses yalıtımı amaçlı kullanılır. Esnek süngerler ayrıca bulaşık süngeri, oyuncak, ses izolasyon paneli, hassas cihazların ambalajlarında da kullanılabilir. Esnek sünger üretimi iki tipte yapılır. Kutu tipi üretim ve kontinü üretim. Kutu tipi üretimde 3-6 m^3'lük kutular kullanılır. Tercihen makine veya manuel olarak kutunun üzerindeki hazneye poliol, su, şişirme ajanı, katalistler, katkılar ve renklendiriciler girilir ve ön karıştırma sağlanır. Homojenleşmiş bu karışıma son olarak izosiyanat eklenir, 5 saniye kadar daha karıştırdıktan sonra karışım kutuya dökülür ve yaklaşık yarım saat içinde sünger elde edilir. Kontinü tip üretimde ise bu girdiler bilgisayar kontrollü pompalarla dozlanır, karıştırılır ve hat boyunca sünger üretilir. Kontinü tipi üretim ile tonlarca poliüretan üretilirken, kutu tipi üretimle butik üretimler yapılır. Esnek süngerler nihai kullanım amacına göre farklı yoğunluklarda, sertlikte, yumuşaklıkta üretilir. Bu ürünler iki temel amaçla renklendirilirler. Bulaşık süngeri, oyuncak gibi kullanım alanı bulan süngerler dekoratif amaçlı renklenridilirken, mobilyada kullanılan süngerler ise üretim, depolama, satış ve kullanım aşamalarında özelliklerine göre ayırt edilebilmesi amacıyla renklendirilir. Renklendirmede genellikle kullanılan 2 tip sıvı renklendirici vardır. Yaygın olarak kullanılan sıvı renklendiriciler poliol içerisinde dispers edilmiş pigment dispersiyonlarıdır. Siyah, sarı, mavi, kırmızı renkli sıvı renklendiricilerde pigment olarak sıklıkla karbon siyahı için P.B. 7, pigment sarı için P.Y.13, pigment mavi için P.B. 15:3, pigment kırmızı için P.R. 53:1 kullanılmaktadır. Pigment pastalarına alternatif olarak sıvı reaktif boyalar da kullanılmaktadır. Maliyeti pigment dispersiyonlarına kıyasla çok yüksek olan bu sıvı renklendiriciler daha canlı renk verdiği için, kullanım oranları oldukça düşük olduğu için, depolamada çökme, ayrışma yapmadığı için, pompaların iç aksamlarına zarar vermediği için, migrasyon, koku yapmadığı için tercih edilmektedir. Reaktif boyalar, reaktif boyar maddeler ile diol polimerik zincir içeren kuaterner amonyum tuzlarının kompleks oluşturması ile elde edilir. Saflaştırma ile oluşan yan ürün tuzdan arındırılır. Bütün bu işlemler için kullanılan çözücü su da ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra saf, diol uçlar içeren reaktif boyarmadde elde edilir. Bu çalışmada, ilk olarak bu boyarmadde elde

edildi, saflaştırıldı ve analiz edildi. Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen reaktif boyar madde ve aynı renkte pigment dispersiyonları kullanılarak oluşturulan poliüretanlar irdelendi.

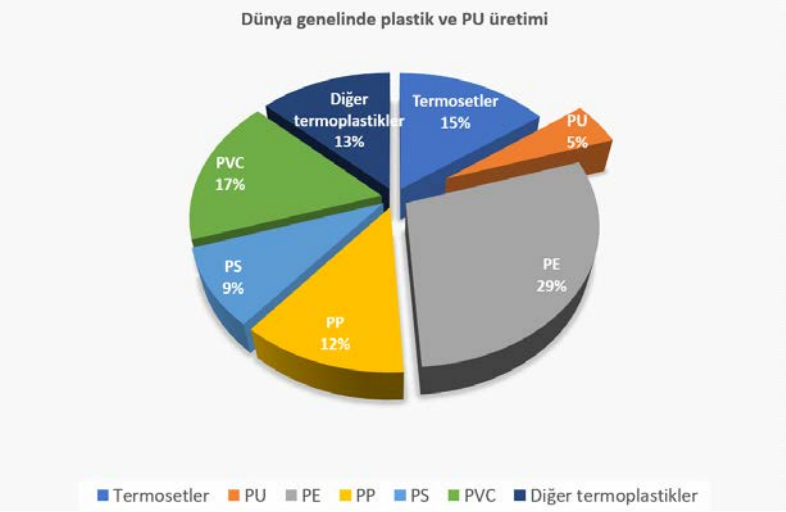
2. GENEL KISIMLAR

2.1.POLİÜRETAN

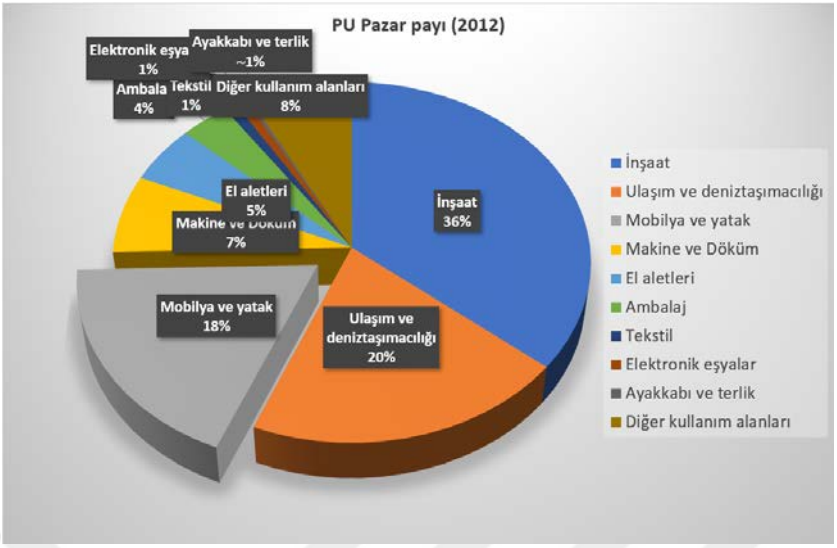
2.1.1.Poliüretanın Keşfi

1900'lü yılların başında sentetik polimerler çok az biliniyordu. Ancak devam eden yıllarda, 1913'te poli(vinil klorür) (PVC), 1933'te polietilen (PE), 1934'te naylon (Nylon 66), 1938'de poli(tetrafloro etilen) (Teflon) üretilmeye başlandı. Bu üretimler günümüze kadar birçok kullanım alanı buldu ve yaygınlaştı.

Nylon 1934 yılında Dupont tarafından keşfedildiği ve patentlerle iyi bir şekilde korunduğu için Otto Bayer farklı hammaddeler ile Nylon'a karşı rekabet edebileceği alternatif bir hammadde üzerinde çalışmıştır. Otto Bayer 1937 yılında iplik haline getirilebilir, film oluşturan poliüretanı keşfetmiş ve patentini almıştır. Üretan grubunu oluşturan reaksiyonlar aslında çoktandır biliniyordu, ancak ticari olarak kullanımı Otto Bayer sayesinde başlamıştır. Savaş sonrası yıllarda Almanya, Amerika Birleşik Devletleri, Japonya başta olmak üzere birçok kuruluş ve bilim adamı, esnek, sert, film, kaplama, tutkal amaçlı poliüretan çeşitleri geliştirmiş ve poliüretan günümüzün yaygın kullanılan endüstri ürünlerinden biri haline gelmiştir. Şekil 2-1 ve 2-2'de Dünya genelinde PU üretimi ve PU Pazar payına yer verilmiştir (Sonnenschein, M.F., 2015).



Şekil 2-1.Dünya genelinde plastik ve PU üretimi



Şekil 2-2. PU Pazar payı

2.1.2. Poliüretanın Yapısı

Poliüretanın yapı taşları başlıca poliol ve izosiyanattır. Poliol birçok girdinin karışımından oluşur ve Komponent A olarak adlandırılır ve genelde mavi varillerde satılır. Poliol içerisinde katalist, zincir uzatıcı, çapraz bağlayıcı, yanmazlık katkısı, UV absorberler, UV stabilizanları, antioksidanlar ve renklendiriciler bulunur. İzosiyanat ise boya ve lak dışındaki uygulamaların çoğunda aromatik izosiyanatların prepolimerlerini içerir ve Komponent B olarak adlandırılır.

Polioller nihai kullanım alanına göre polieter veya polyester yapıda olabilirler. Polieter bazlı ürünler genelde hidroliz direnci olduğu için dayanıklı tüketim mallarında, tropik bölgelerdeki ayakkabı – terlik tabanlarında kullanılır.

Poliester polioller yağ bazlı ürünlere dayanımından dolayı iş güvenlik ayakkabılarında ve yaygın olarak tropik olmayan bölgelerdeki ayakkabı – terlik üretiminde kullanılır.

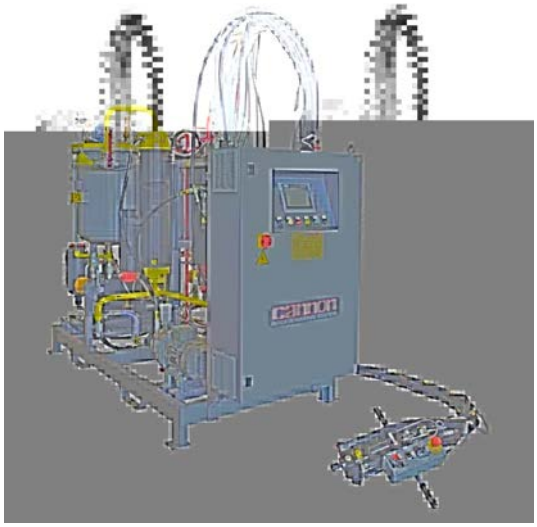
Komponent B olarak adlandırılan prepolimer izosiyanat genel olarak MDI ve TDI'ın dioller ile büyük moleküllü hale getirilmesi ve uçuculuğun azaltılması ile elde edilir. Bu şekilde poliüretan imalatında çalışan işçiler sağlığa zararlı olan bu kimyasalların monomerlerine maruz kalmazlar.

2.1.3. Poliüretanın Kullanımı

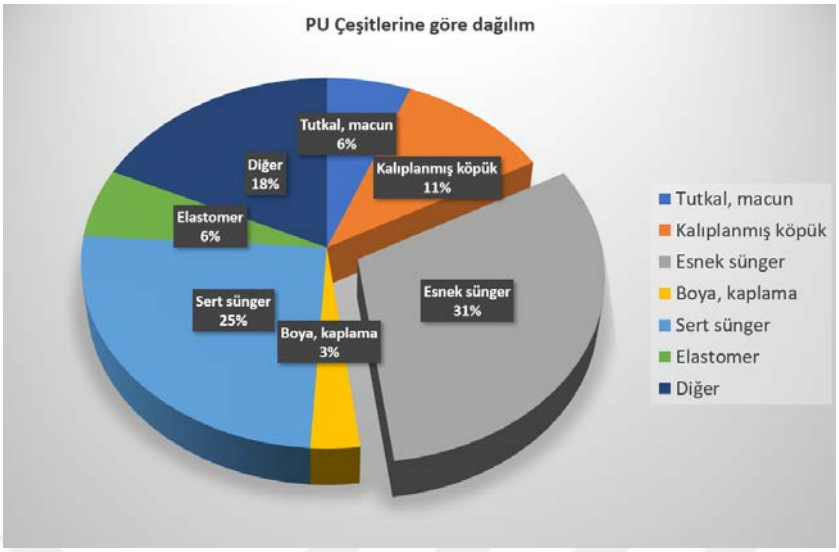
Poliüretan hafiflik, sağlamlık, izolasyon özelliklerinden dolayı imalat sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Otomotiv sanayiinde koltuk, direksiyon, yan trimler, kol dayama, kafa dayama, gürültü ve titreşim önleme amaçlı, NVH (noise, vibration, harshness), muhtemel kazalarda açığa çıkan enerjiyi absorplama amaçlı ve özellikle elektrikli araçlarda ısı ve ses izolasyonu amaçlı kullanılmaktadır.

Poliüretan farklı yöntemlerle üretilebilir, yaygın olarak üretimi iki şekildedir; kalıplanarak ve blok halinde. Kalıplanarak üretimde üretici firmanın belirlediği sıcaklığa ısıtılmış ve kalıp ayırıcı uygulanmış metal veya kompozitten imal kalıplara poliüretan komponentleri karıştırılarak dökülür. Uygun karışımın ve komponentlerin birbirine oranın tam istendiği gibi olması için dozlama makineleri kullanılır. Dozlama makineleri haznelerindeki Komponent A ve B'yi üretici firmanın belirlediği sıcaklıkta sabit tutar ve dozlamayı her bir kalıp için belirlenen miktarlarda, 5 ile 10 saniye içinde karıştırarak döker. Bu karışımlar dozlama makinesinin kafa kısmında, mekanik karıştırma ile veya 150-250 bar arasında yüksek basınçla birbirine karıştırarak yapar. Kalıplanan poliüretan 2-5 dakika içinde oluşur ve kalıptan çıkartılır (Gama ve diğ., 2018). Blok şeklinde üretimin detayları esnek sünger dökümünde detaylı bir şekilde verilmiştir (İnternet Kaynak 1).



Şekil 2-3.Yüksek Basınçlı Poliüretan Dozlama Makinesi



Şekil 2-4. PU çeşitlerine göre dağılım

2.1.4. Başlıca Poliüretanın Çeşitleri

2.1.4.1. Rijit, Semi-Rijit Poliüretan

Rijit poliüretan, esnemeyen köpük formundadır. Genellikle fonksiyonelliği 2'den büyük yüksek moleküllü ftalat, adipat esteri polioller ve çapraz bağlayıcılardan oluşur. İnşaat sektöründe ısı yalıtımı amaçlı, kara taşıtlarında darbe emici, deniz taşıtlarında ağırlık azaltıcı, mobilya sektöründe de tahta alternatifi olarak kullanılır.

2.1.4.2. Entegre ciltli poliüretan:

Daha çok otomotivde direksiyon, vites topuzu, kol dayama, paspas, yan trimler ve mobilya sektöründe muayene koltuğu, sauna başlığı parçalarında kullanılan entegre ciltli poliüretan 1-5 mm'lik yüksek yoğunluklu cilt ile düşük yoğunluklu süngerimsi iç kısımların entegre bir şekilde tek bir ürünle elde edilmesiyle oluşur. Bu cildi elde edebilmek için şişirici gazlar veya su-izosiyanat reaksiyonu sonucu oluşan CO_2 gazı ile polüretanın kalıp duvarlarına basınçla çarpması ile yoğunluk dışta en yüksek, içte en düşük ve süngerimsi olacak şekilde elde edilir.

2.1.4.3. Mikroselülar poliüretan

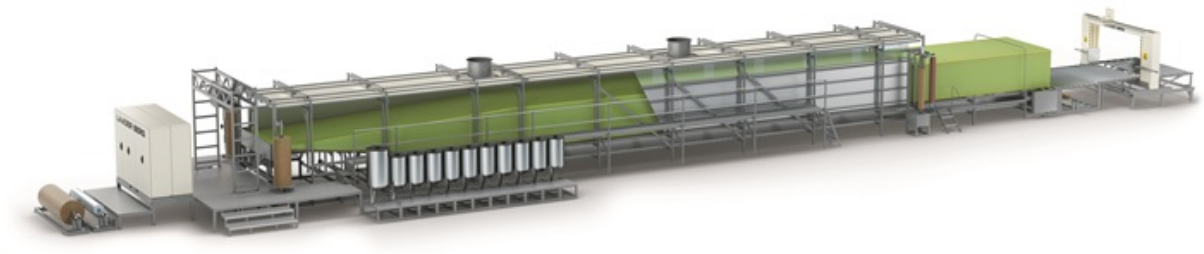
Yastıklama, sızdırmazlık, titreşim absorplama, yalıtkanlık, yüzey kalitesi, mekanik dayanım, açık hücre duvarlarına ve 240-320 kg/m3 arası yoğunluğa sahip bu poliüretanlar, özellikle ayakkabı tabanlarında, elektrikli araçların Li-ion pil paketlerinde kullanılır. Şekil 2-5'ye ayakkabı tabanına yer verilmiştir (İnternet Kaynak 2).



Şekil 2-5. Poliüretan ayakkabı tabanı

2.1.4.5. Esnek Poliüretan

Esnek sünger poliüretanlar, otomotivde oturma gruplarında, ses, titreşim, gıcırtı, ısı izolasyonunda, mobilya sektöründe halı tabanlarında, yastıklarda, koltuklarda, döşemelerde ve yataklarda kullanılır. Otomotiv parçaları ve ofis mobilyaları genelde kalıplanarak kullanılır. Esnek sünger poliüretanın yaygın kullanımı blok döküm şeklindedir. Şekil 2-6'da esnek sünger blok döküm hattına yer verilmiştir (İnternet Kaynak 3).



Şekil 2-6.Esnek sünger blok döküm hattı

2.1.5. Poliüretanın Renklendirilmesi

Poliüretan iki ihtiyaçtan dolayı renklendirilir, bunlardan ilki poliüretanın sararmasının maskelenmesi, albeni kazandırmak ve dekoratif amaçlıdır. Diğer bir neden ise renklendirilmemiş hali görünüm olarak birbirine benzeyen farklı özellikte poliüretanları birbirinden ayırmak içindir. Örneğin, piyasada 14, 16, …, 30, 32, 34, 40 kg/m3 yoğunlukta süngerler vardır ve bu süngerler yoğunluk ve sertliklerine göre farklı renklerde satılmaktadır. Bu renklendirmede genel geçer standart kodlama bulunmamaktadır ve firmalar kendi kataloglarını oluşturmaktadırlar. Renklendirmede pigment dispersiyonları sıklıkla kullanılmaktadır. Kullanılan inorganik pigmentlere örnek; titanyum dioksit, demir oksit iken organik pigmentlere örnek; azo, ftalo, diazo, dioksazinler ve karbon siyahıdır. Bu pigmentler sıklıkla poliol içinde dispers edilir. Polieter yapıda, triol baz poliol en yaygın kullanılan polioldür. Pigment pastalarda zamanla çökme, yüksek viskozite dolayısıyla pompalama, köpük kalitesine etki, migrasyon, renk seçeneğinin azlığı gibi sorunlar yaşanabilmektedir. Yüksek pigment oranına sahip pigment dispersiyonu yapılmak istendiğinde taşıyıcı medya olarak düşük moleküllü, VOC özelliğe sahip plastifiyan veya solvent kullanmak gerekir. Bu medyalar VOC özelliğe sahip olduğu için rahatsız edici koku, zamanla yüzeye migrasyon veya poliüretan özelliklerinde bozulmaya neden olabilir.

Alternatif olarak reaktif boyalar da sünger renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bu reaktif boyalar canlı renkler verir, ana renklere sahip reaktif boyaların karışımıyla sonsuz renk seçeneği sunar. Reaktif boyalar çözünmemiş tanecikler içermediği için hassas dozlama pompalarında aşınma yapmaz ve daha az kullanımla istenen rengi verir. Poliüretanın reaksiyonuna katıldığı için migrasyon, emisyon, koku yapmaz.

2.1.6. Poliüretanın Renklendirilmesi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Poliüretanın renklendirilmesinde sıklıkla sıvı renklendiriciler kullanılır, çünkü poliüretanın komponentleri sıvı formdadır. Renklendiricinin sıvı formda olması komponentlerin dozlanması ve bu esnada karışmasını sağlar. Sıvı renklendiriciler poliüretanın renklendirilmesinde 1960-70'li yıllardan beridir kullanılmaktadır. (Abrams, 2003). Pigment içeren sıvı renklendiriciler, poliüretan ile uyumlu sıvı medya, ıslatıcı ve dağıtıcı ajanlar, reolojik katkılar ve pigmentten oluşurlar. (Oyarzún, 2000). Sıvı pigment dispersiyonların raf ömrü boyunca çökme yapmadan stabil olması, kullanılan pigmentten en yüksek renk şiddeti alınabilmesi için polimerik

ıslatıcılar kullanılmalıdır. Bu katkılar sayesinde daha yüksek pigment oranı yakalanırken akışkanlık korunmuş olur. (Pearce, 2004). Sıvı renklendiriciler poliüretan formüllerine %0,05 ile %3 arasında ilave edilirler. Ana renklerin haricinde ara renkler tercih edilirse her bir pigmentin ayrı ayrı hazırlanmış yarı mamulünden karışımlar yaparak istenilen renk elde edilir. Kullanılacak pigmentlerin ve boyar maddelerin ısı haslığına sahip olması gerekmektedir, çünkü poliüretanın oluşması sırasında sıcaklık kısa süreliğine de olsa 200 °C dereceleri geçebilmektedir. (Sepe, 2012). Sıvı renklendiricilerde pigment yerine reaktif olmayan boyar maddeler de kullanılabilmektedir. Bu sıvı renklendiriciler %10 ile 20 oranında toz olarak poliol ve/veya plastifiyan içerisinde kneader ile 1µm boyutuna kadar öğütülür ve bu karışım daha sonra poliüretanın ekzotermik reaksiyonu sırasında çözülerek poliüretanı renklendirir. (Hugl, Wolfrum, 1979). Reaktif boyar maddeler ise anyonik boyar maddelerin kuaterner amonyum tuzları ile kompleks oluşturması sonrasında saflaştırılarak oluşan yan ürün tuzdan (NaCl) arındırılır, ortamdaki su uzaklaştırılarak yüksek saflıkta reaktif boyar madde elde edilir. Kuaterner amonyumdaki diol reaktivite sayesinde bu kompleks poliol ile çok iyi karışır ve izosiyanat ile reaksiyona girerek ana matrise bağlanır. Bu sayede migrasyon, koku gibi istenmeyen etkilere sebep olmaz. (Zhao ve diğ., 1999).

2.2. BOYARMADDELER VE ÖZELLİKLERİ (DİREKT, ASİT, REAKTİF)

Uygulandığı **SUBSTRATA** kimyasal bağla bağlanabilen, kendisi de renkli olan maddelere **boyar madde** adı verilmektedir. Bu özelliği sayesinde, boyar maddeler renklendirdikleri malzemeye kimyasal olarak bağlanmayan pigmentlerden ayrılmaktadır. Boyar maddeler kullanılmadan önce belli bir konsantrasyona sahip çözelti haline getirilir. Bu haliyle bir çözelti içinde uygulanır ve boyanın lif üzerindeki sabitliğini arttırmak için bir **MORDAN**a ihtiyaç vardır. Reaktif boyar maddelerde renk sabitleyici olarak kullanılan kimyasal maddelere **mordan** adı verilmektedir, örneğin alüminyum sülfat, alizarin için önemli bir mordandır. (Booth ve Gerald, 2000). Bir boyarmaddenin tekstil boyama proseslerinde kullanılabilmesi için en önemli iki özelliği, elyaf üzerine bağlanabilmesi ve renkliliğe sahip olabilmesidir. (Arıcı, 2000).

Hem boyar maddeler ve hem de pigmentler görünür bölgedeki **IŞIĞIN** sadece belli bir dalga boylarını emebildikleri için renklidir. Boyar maddeler suda çözünebilirken **PİGMENTLER** ise suda çözünmez.

Boyar madde özelliğine sahip renkli organik bileşiklerin kimyasal yapısında, rengi oluşturan doymamış kromofor grup bulunmaktadır. Bu gruba sahip olan bileşiklere **kromojen** adı verilmektedir. Bir kromojenin bileşiğinin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka **oksokrom** adı verilen hidroksil (-OH), sülfonik ($-SO_3H$), metoksi ($-OCH_3$), amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino (NHR, $-NR_2$), ve karboksil (-COOH) grupları da bulunmalıdır. Bu gruplar sayesinde molekülün elyafa karşı afiniteye sahip olması ve suda çözünebilir olmasını sağlanmaktadır. Kromofor gruplar; nitro ($R.NO_2$), nitrozo (N_2O), azo (-N=N-), karbonil (-C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşmaktadır (Bayysa, 2015).

2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler; genel olarak boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına ve çözünürlüklerine göre ayrılmaktadır.

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre 7 farklı gruba ayrılmaktadır (Ölmez, 1999);

a) Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
b) Trifenilmetan boyarmaddeler
c) Fitaleyn ve ksanten boyarmaddeler
d) Azo boyarmaddeler
e) Antrakinon boyarmaddeler
f) İndigo boyarmaddeler
g) Ftalosiyanin boyarmaddeler

Boyar maddeler sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı önemli olduğu kadar molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da dikkate alınmaktadır (Özgürses, 2003). Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler 14 farklı gruba ayrılmaktadır;

1) Direkt boyarmaddeler
2) Küpe boyarmaddeleri
3) Kükürt boyarmaddeleri
4) Azoik (Naftol AS) boyarmaddeler
5) Ingrain boyarmaddeler

6) Oksidasyon boyarmaddeleri

7) Asit boyarmaddeler

8) Bazik boyarmaddeler

9) Mordan boyarmaddeler

10) Krom boyarmaddeler

11) Metal-kompleks boyarmaddeler

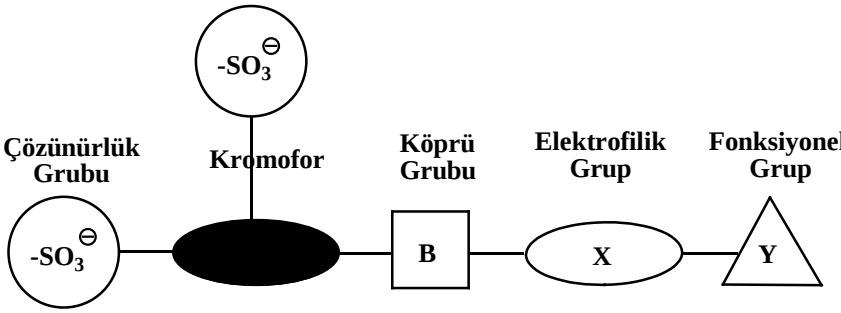
12) Dispers boyarmaddeler

13) Pigment boyarmaddeler

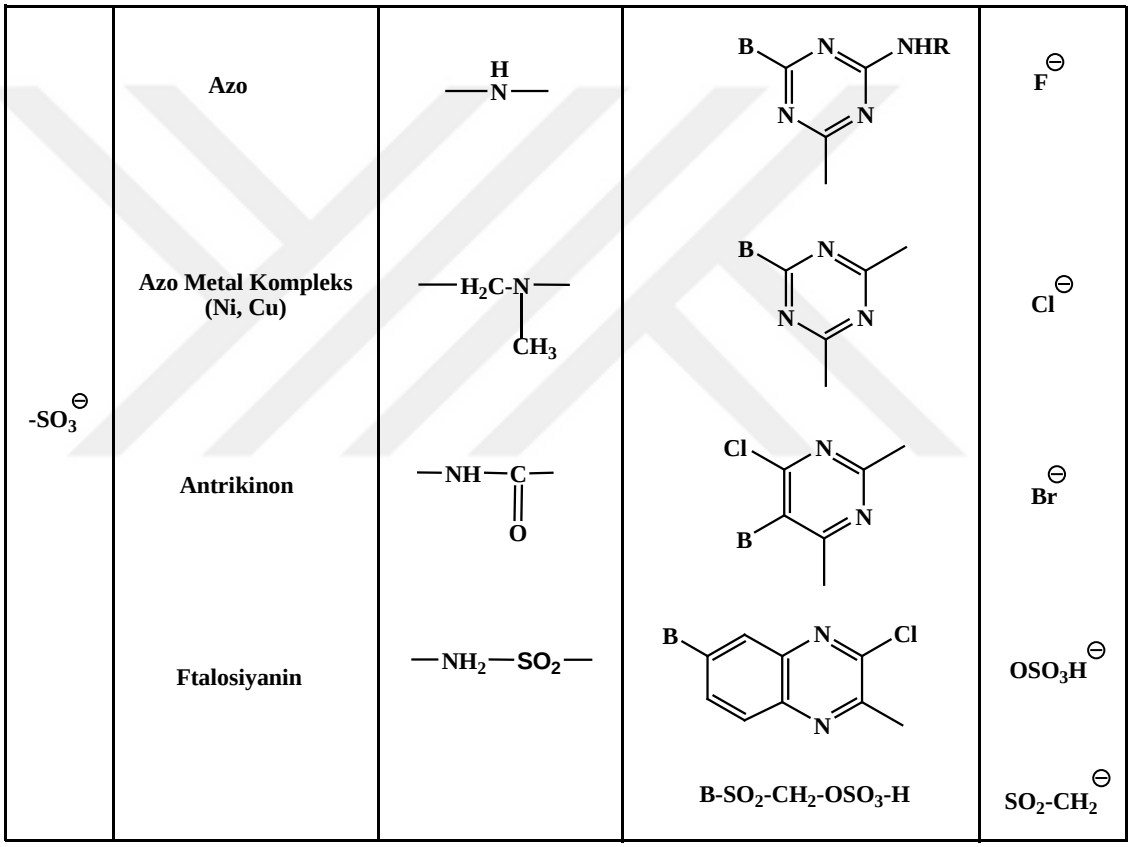
14) Reaktif boyarmaddeler

2.2.2. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyalar uygun koşullar altında, yündeki amino, hidroksil grupları, selülozdaki hidroksil grupları veya poliaminlerdeki amino grupları gibi kumaşın kimyasal yapısındaki aktif kısımlarla kovalent bağ yapabilen fonksiyonel gruplar bulunduran boyarmaddelere **reaktif boyarmadde** adı verilmektedir. Reaktif boyalardaki fonksiyonel gruplar ve bu yapılar arasındaki bağ oluşumu yaş haslıklarının yüksek olması sonucunu ortaya çıkarmaktadır (Vigo, 1994). Reaktif boyarmaddeler ilk defa 1950'li yıllarda sentezlenmesine karşın, farklı alanlardaki tüketimi 1970'li yıllardan sonra başlamıştır (Özgürses, 2003). Yüksek verimde tekrarlanabilirlik, parlak nüans, çok düzgün boyamanın sağlanması, ışık ve yıkama haslıklarının iyi olması bu boyarmaddelerin en önemli avantajıdır. Hızlı ve basit uygulama teknikleri sayesinde ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Pamuk, viskon, keten, rayon ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrum aralığına sahiptir. Klor haslıklarının ve çözeltilere haslıklarının iyi olmaması ise dezavantajı olarak bilinmektedir. Reaktif boyamada sırasında oluşan yan reaksiyon, boyarmaddenin %15-40'a kadar yüksek bir oranda hidroliz olmasıdır (Ölmez, 1999). Selüloz ile kimyasal reaksiyon sırasında kovalent bağ oluşturmaları sayesinde yaş haslıkları çok yüksektir. Soğuk çözeltide boyayabilmeleri sayesinde ısıdan tasarruf sağlar. Kontinü (sürekli) boyama yöntemine uygun olan boyarmaddelerdir (Özcan ve Ulusoy, 1984).



Şekil 2-7.Reaktif boyarmaddelerin genel gösterimi



Şekil 2-8.Reaktif boyarmaddelerin genel kimyasal yapısı

Boyarmaddelerin temel özellikleri aşağıda anlatılmıştır.

a) Çözünürlük Grubu: Molekülün kimyasal yapısındaki **s**ülfonik asit grubu çözünürlük imkan vermektedir (Ölmez, 1999).

b) Kromofor Grubu: Reaktif boyaya asıl rengini veren kromofor grubu ftalosiyanin, antrikinon, azo metal kompleks veya azo yapısında olabilmektedir (Ölmez, 1999).

c) Köprü Grubu: Reaktif grup ile molekülün kimyasal yapısındaki kromofor gruplarını birbirine bağlayan –NH-, -CO-, -SO_2- gibi gruplardır (Ölmez, 1999).

d) Reaktif Grup: Elyafın kimyasal yapısındaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturabilen gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilen fonksiyonel gruplar, yün ve ipek için ise amino, selüloz için hidroksil, hidroksil, karboksil ve tiyoalkol, poliamidler için de karboksil ve amino gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterde olup; bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılmaktadırlar (Ölmez, 1999).

Yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarının azalan aktivitesine göre;

1. Diklorotriazin
2. Diflorkloropirimidin
3. Vinilsülfon
4. Monoklorotriazin
5. Kloropirimidin olarak sıralanmaktadır (Ölmez, 1999).

2.2.2.1.Reaktif Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Reaktif gruplar, reaksiyon mekanizmalarına göre iki gruba ayrılmaktadır.

I. Grup: Kolay ayrılabilen halojen atomu bulunan heterosiklik halka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon (S_N2) mekanizması üzerinden reaksiyona girmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984). Bu mekanizmaya göre elyafın iyonik nükleofilik grubuyla boyanın kolay değişebilen halojen atomu yer değiştirmektedir (Ciba Geigy). Bu gruba dahil olan boyarmaddeler;

a) Di ve monoklorotriazinil grubu içerenler

b) 2, 4, 5-Trihalojen pirimidinil grubu içerenler

c) 2, 3-Dikloro kinoksalin -6-karbonil grubu içerenler

d) 2-Kloro-benziazolil grubu içerenler

e) 1, 4-Dikloro ftalazin-6-karbonil grubu içerenler

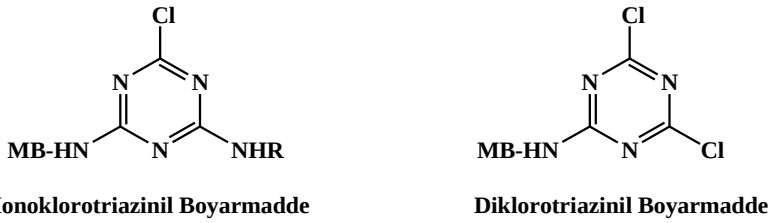
f) 4, 5-Dikloro-6-piridazonil grubu içerenler olarak sınıflandırılmaktadır.

Di ve monoklorotriazinil grubu içeren boyarmaddeler;

i) Diklorotriazinil boyarmaddeleri

ii) Monoklorotriazinil boyarmaddeleri

olarak iki farklı sınıfa ayrılmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).



Şekil 2-9.Di ve monoklorotriazinil boyarmaddelerin kimyasal yapısı

Amino grubu içeren reaktif boyarmaddeler siyanuriltriklorür ile birleştiğinde, reaksiyon girebilme yeteneği çok hızlı olan diklorotriazinil grubu boyarmadde molekülüne substitute edilmiş olur, böylece triazinil halkasında kalan iki klor atomundan biri çok reaktif olduğundan soğukta bile selüloz molekülü ile reaksiyon vererek ester bağı oluşturmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).



Şekil 2-10.Ester bağının oluşumu

Reaksiyon ortamında serbest kalan az miktardaki asit molekülü boya banyosundaki alkali sayesinde nötralize edilmektedir. Aynı reaksiyon alkali koşullarda selüloz molekülü yerine su molekülüyle de oluşabilmekte boyarmadde alkali ortamda hidroliz olmaktadır. (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Reaktif boyarmaddelerin reaksiyona girebilme hızını etkileyen faktörler olarak;

a) Heterosiklik halkanın yapısı

b) Fonksiyonel grubun özellikleri

c) Heterosiklik halkaya bağlanmış olan diğer substitüentlerin özellikleri verilebilir (Arıcı, 2000).

Heterosiklik halkada azot atomu sayısı arttıkça, reaktif boyarmaddelerin reaktifliği artmaktadır. Triazin halkasına sahip grupların reaktifliği primidin halkasına sahip gruplarından fazladır. Yer değiştirme reaksiyonlarında yer değiştiren bileşenin elektron ilgisi arttıkça reaktiflik de artmaktadır. Örneğin klor yerine flor ya da metil sülfon içeren heterosiklik grupların reaktifliği daha fazladır (Arıcı, 2000). Reaktif boyarmaddeler reaktifliklerine göre;

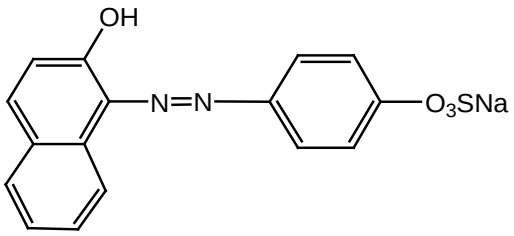
1) Reaktivitesi düşük, soğukta boyanan boyarmaddeler: avantajı hidroliz riskinin az olması ve selüloza daha iyi nüfuz edebilmesi,

2) Reaktivitesi orta derecede, ılık ortamda boyanabilen boyarmaddeler.

3) Reaktivitesi yüksek sahip, soğukta boyanabilen boyarmaddeler: avantajı ise daha hızlı boyama yapmak, daha az kimyasal tüketimi ve tekrarlanabilirliğinin olmasıdır (Ölmez, 1999).

2.2.3.Asidik Boyarmaddeler

Sülfonik asit grupları içeren anyonik boyalara **asidik boyarmadde** adı verilmektedir. Bu tür boyalar protein, yün ve poliamid elyafının boyanmasında kullanılabilen substantif boyalardır. pH değerinin düşük olduğu boyada etkinliği artar ve boyama hızlı bir şekilde gerçekleşir (Glover 1993). Asidik bir boyaya örnek olarak Asit Oranj 7 bileşiği verilebilir (Şekil 2-11).



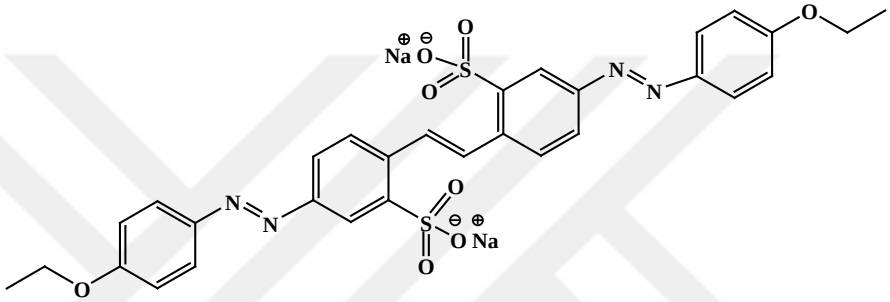
Şekil 2-11.Asit Oranj 7 boyasının kimyasal yapısı

Avantajları; ekonomiktir, kolay ve düzgün boyanır, ışık haslıkları iyidir, canlı ve parlak renk elde edilir.

Dezavantajları; yıkama haslıkları bazı tiplerinde iyi değildir, kuru temizleme haslıkları iyi değildir, ter haslıkları düşüktür.

2.2.4. Direkt Boyarmaddeler

Kimyasal yapısında sülfonik asit grupları içeren ve selülozik elyafa karşı yüksek substantiviteli olmaları nedeniyle **anyonik boyalar** olarak bilinen bu boyalara **direkt boyarmadde** adı verilmektedir. Bu tür boyarmaddeler, kimyasal yapı bakımı sayesinde azo boya grubuna girer ve genel olarak düzlemsel yapıya sahiptirler. Boyama işlemi sırasında, yardımcı maddelere ihtiyaç duyulmadan boya çözeltisinden elyafa doğrudan bağlanabilirler. Asidik şartlar altında bazı direkt boyarmaddeler, poliamidlere ve yünlere uygulanabilirler (Glover 1993). Direkt boyaya örnek olarak Direkt Sarısı 12 verilebilir (Şekil 2-12).



Şekil 2-12. Direkt Sarısı 12 boyasının kimyasal yapısı

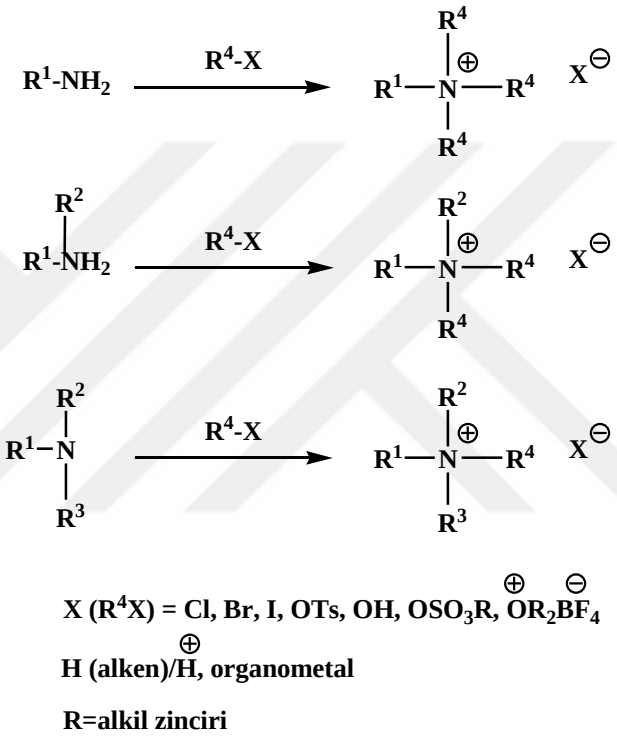
2.3. KUATERNER AMONYUM TUZLARI VE MODİFİKASYONLARI

2.3.1.Kuaterner Amonyum Bileşikleri

Merkez bir azot atomuna kovalent bağ ile bağlanmış dört fonksiyonel grup bulunduran organik bileşiklere **kuaterner amonyum bileşikleri** (R_4N^+) adı verilmektedir. Tersiyer amin bileşiklerinin alkillenmesi sonucunda kuaterner amonyum bileşikleri (KAB) sentezlenir, genel olarak bu işleme **kuaternernizayon** adı verilmektedir.

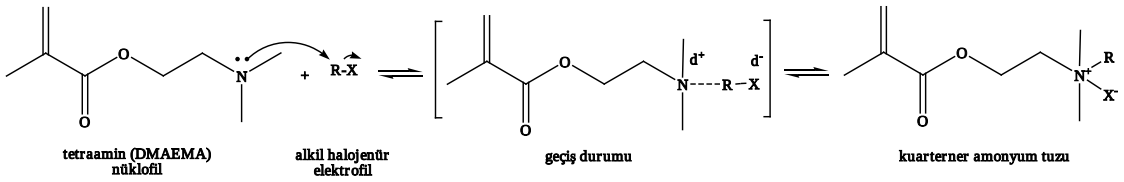
KAB sentezi bir amino bileşiğinden, bir nükleofilden ve çeşitli elektrofilik ajanlarla kapsamlı alkilasyonu yoluyla gerçekleştirilir (Şekil 2-13). Bu tür reaksiyonlarda primer, sekonder ve tersiyer aminler kullanılabilir, genel olarak sekonder amin en uygun ve en yaygın başlangıç malzemesidir. Tersiyer aminlerin kuaternernizayonu, Menschutkin reaksiyonu olarak da adlandırılır. Geçmişten, aminlerin N-alkilasyonu, Hofmann'ın halojen alkanları kullanan reaksiyonunu içerir (kullanılan haloalkana bağlı olarak hem S_N1 hem de S_N2 reaksiyonları üzerinden yürüyebilir). Ortaya çıkan KAB'nin ($R_{1\text{-}4}$ substutientleri) yapısı, uygun başlangıç

amin ve halojen türevi kullanılarak kolaylıkla modüle edilebilir. Primer, sekonder ve tersiyer aminleri hazırlamak için bilinen en iyi yöntemler; azot içeren bileşiklerin indirgenmesi, indirgeyici aminasyon, Gabriel sentezi ve Hofmann bozunmasıdır (Solomon, 1976). Alkilleyici ajan R_4X çoğu durumda haloalkanı temsil eder, ancak tosillenmiş alkoller, dialkil sülfatlar, oksonyum tuzları, asit ortamındaki alkenler ve organometalik reaktifler de kullanılabilir (Chiappe ve Pieraccini, 2003). Alkilleyici ajan ayrıca ortaya çıkan KAB'deki X^- karşıt iyonunu da belirleyebilir (Şekil 2-13).



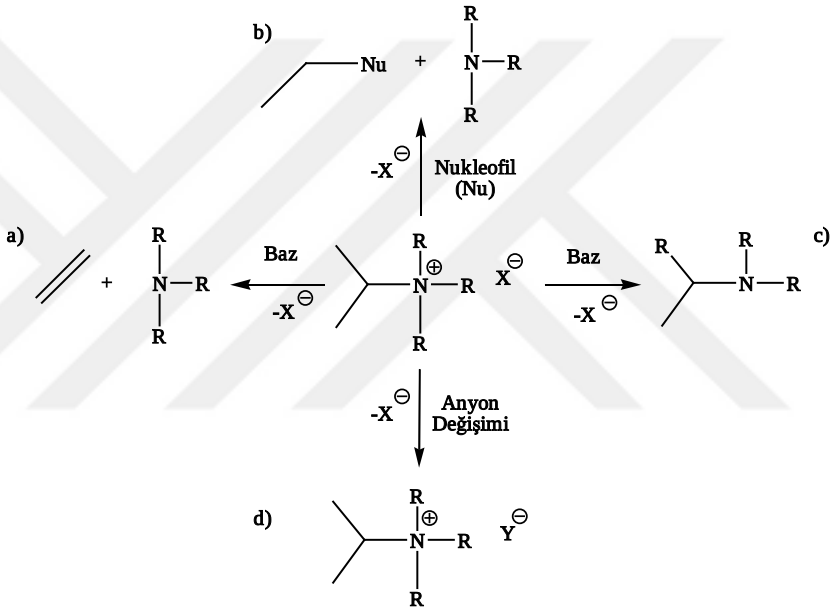
Şekil 2-13.Primer (**a**), sekonder (**b**) ve tersiyer aminlerden (**c**) kuaterner amonyum tuzlarına doğru genel gösterimi.

Simetrik KAB'ler, doğrudan amonyaktan benzer şekilde üretilebilir. Menschutkin 1890 yılında alkil halojenür bileşiğiyle tersiyer aminlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucunda kuaterner amonyum tuzlarını sentezlemiştir. Günümüzde en çok kullanılan yöntem Menschutkin reaksiyonudur (Menschutkin, 1890). Zıt yüklü iki iyon üreten alkil halojenür ve bir nötr amin arasındaki reaksiyon olarak tanımlanan Menschutkin reaksiyonu bimoleküler nükleofilik substitüsyon (S_N2) reaksiyonudur (Şekil 2-14).



Şekil 2-14.S_N2 oluşum mekanizması yoluyla kuaterner amonyum tuzunun oluşumu.

Genel olarak, KAB'ler dört tip reaksiyona girerler (**a**) eliminasyon, (**b**) ikame, (**c**) yeniden düzenleme ve (**d**) iyon değiştirme reaksiyonlarıdır (Şekil 2-15).

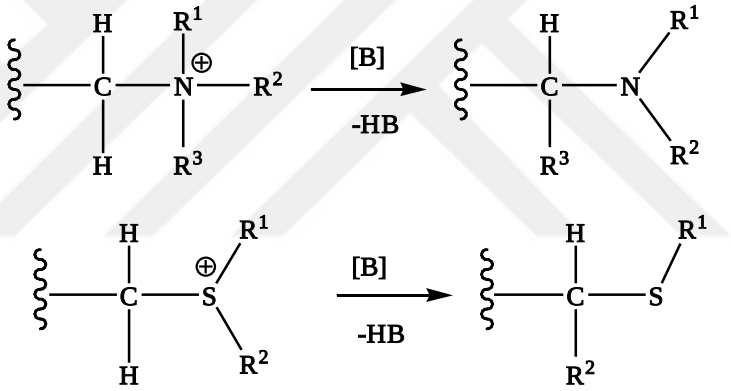


Şekil 2-15. Kuaterner amonyum tuzunun genel reaktivitesi

Amonyum grubun negatif endüktif etkisi, R_3N^+ kalıntısının bitişiğindeki α-karbonunda bulunan hidrojen atomlarının belirgin bir asit oluşumuna neden olmaktadır. Bu özellik genel olarak, bir baz nükleofil ile reaksiyonun Hofmann eliminasyonu veya alkil yer değiştirmesi ile sonuçlandığı KAB reaktivitesini belirler. Aminlerin aksine, R_3N^+ kalıntısı, iyi bir ayrılan grup ve aynı zamanda bir alkil yer değiştirmesi olarak hizmet edebilir. Aminlerin aksine, R_3N^+ kalıntısı iyi bir ayrılan grup ve aynı zamanda bir alkil kaynağı olarak hizmet edebilir. Genel olarak aminlere bağlı bir alkil grubunun hacmi diğerlerinden büyüktür. Amonyak (NH_3) ve amonyum bileşiklerinin (NH_4^+) sırasıyla alınarak, ana inorganik yapılar olarak, organik aminler aşağıda belirtilen kademeli bir hidrojen ikamesi organik kalıntılar aracılığıyla türetilir. R genel

olarak alkil zinciri, benzil, aril veya daha işlevsel hale getirilebilen heteroaril anlamına gelmektedir (Weston ve diğ., 2003). Orijinal hidrojen atomlarının değiştirilmesi amino ve kuaterner amonyum bileşikleri elde edilmektedir.

Stevens 1,2-göçü, rekabet eden bir reaksiyon olarak α-deprotonasyonu üzerine gerçekleşebilmektedir. Bu yeniden düzenlemenin, simetrik olmayan tersiyer aminlerin hazırlanmasında da yararlı bir strateji olduğu kanıtlanmıştır. Benzer Sommelet-Hauser 1,2-göçü, benzil substutiye edilmiş KAB'lerde de gözlenmiştir. Anyon değişimi genel olarak KAB çözeltisinin çeşitli membranlar, reçineler ve ticari olarak temin edilebilen Amberlite veya Dowex (Zagorodni, 2007) gibi polimerik membranlardan (Pham, ve diğ. 2017) geçirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. **Ek bilgi:** Organik kimyadaki Stevens yeniden düzenlemesi; bir 1,2-düzenlemesinde güçlü bir bazın varlığında kuaterner amonyum tuzlarını ve sülfonyum tuzların karşılık gelen aminlere veya sülfitlere dönüştüren organik bir reaksiyondur (Pine, 2011)



Şekil 2-16. Stevens yeniden düzenlemesi

2.3.2. Kuaterner Amonyum Tuzlarının Organik Sentezi

KAB'lerin organik sentezinde dört genel fonksiyonu ayırt edilebilir;

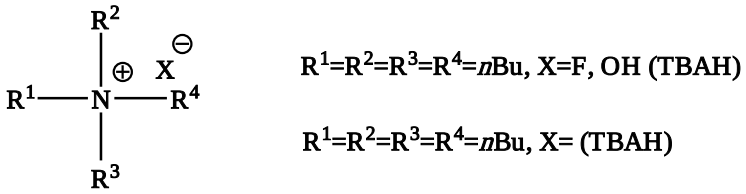
a) Başlangıç materyali,

b) Reaktif,

c) Katalizör

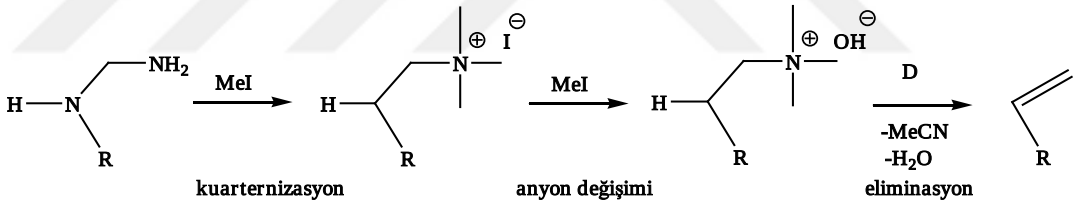
d) Solvent olarak işlev görebilmektedir.

KAB'lerin organik sentezlerde kullanılabilmesi en son Dockx (Dockx, 1973) tarafından gözden geçirilmiştir. Son yıllarda hazır veya ticari olarak temin edilebilen KAB'lerin kullanımına odaklanılmıştır (Şekil 2-17).



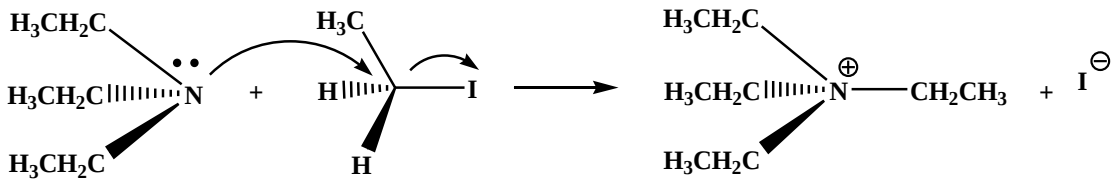
Şekil 2-17.Organik sentezlerde tercih edilen KAB'ler.

Özellikle KAB'ler, alkenler üreten Hofmann eliminasyon reaksiyonlarında uygulama alanı bulmuştur, ancak bu reaksiyon genellikle tetraalkilamonyum hidroksitlerle sınırlıdır. Bu nedenle, amonyum halojenürlerin çoğu, termal eliminasyondan önce gümüş oksit ile reaksiyona sokularak hidroksitlere dönüştürülür. Bu reaksiyonun başka bir yararlı özelliği, reaktif metil iyodür ile kapsamlı alkilasyon yoluyla in situ karşılık gelen KAB'lere dönüştürülebilen aminlere uzantı vermektedir. Metil grubu β-hidrojen içermediğinden bir sonraki eliminasyon reaksiyonunda rekabet edemez. Reaksiyon mekanizması üç basamakta oluşmaktadır. KAB Hofmann eliminasyonu ve ardından oluşan alkenin C–H aktivasyonunda bir alkilleyici reaktif olarak kullanılmaktadır (Şekil 2-18).



Şekil 2-18.Aminlerin ve KAB'lerin alkenlere dönüşüm mekanizması.

Bu reaksiyon yönteminde, kararlı elektronegatif bir ayrılan grup (halojenür) ile bir alifatik karbon arasında gerçekleşir. Karbon-halojenür bağının kırılması ve yeni azot-karbon bağının oluşumu, geçiş durumu sırasında aynı anda gerçekleşir. Çözeltilerde nihai ürünler ortamda ayrı iyon çiftleri, iyonlar veya katı tuzlar olarak bulunabilmektedir. Çözeltiler içindeki Menschutkin reaksiyonlarının tersine çevrilebilirliği iyi bilinmektedir (Şekil 2-19) (Wedekind, 1908; Abboud, 1993).

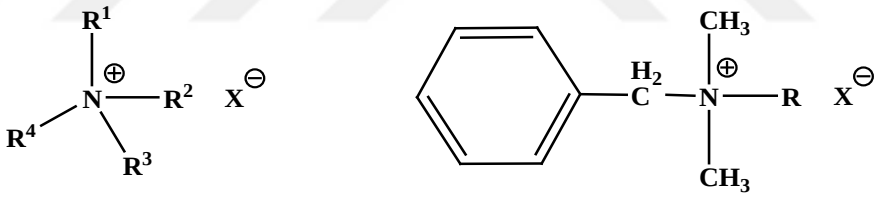


Şekil 2-19.Trietil amin ve etil iyodür arasındaki Menschutkin reaksiyonu mekanizması.

Bu reaksiyonlar, geçiş durumunun stabilize edilmesi ve reaksiyon hızının artırılması amacıyla polar çözücüler içinde gerçekleştirilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları (DFT) (Acevedo, 2010) kullanılan çözücünün dielektrik sabitinin artmasıyla karbon-halojenürün aşamalı olarak uzaması ve geçiş durumunda karbon-azot bağlarının kısalmasını göstermektedir.

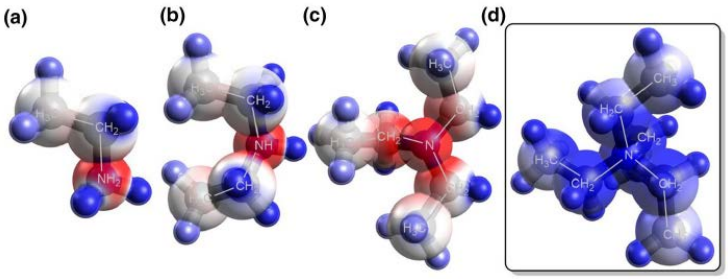
Karboksilik asit protonunun ayrışması, bir tersiyer amin ile istenmeyen asit-baz etkileşimine katılabilen daha polar bir çözücüye göre en aza indirilecektir. Kloroformda oldukça polar katkı maddeleriyle yüklenmiş kuaterner amonyum tuzunun oluşumu reaksiyon karışımının saflaştırılmasında önemli ölçüde çökelmeye yol açabilir.

Kuaterner amonyum bileşikleri (KAB) amonyum katyonu ile karşılaştırıldığında, genel olarak daha büyük hacme sahiptir (örneğin, NH_4^+'ün 34 $Å^3$ iken Et_4N^+ iyonun COSMO hacmi 160 $Å^3$). Kuaterner amonyum bileşiklerinde dört alkil/aril substituenti aynı zamanda çözeltide, R_4N^+'nın karşı anyonun ayrılmasından sorumludur (Şekil 2-20).



Şekil 2-20.Kuaterner amonyum bileşiklerinin kimyasal yapısı (**R:**alkil, **X:**halojen).

Sentetik alkali metal olarak tanımlanan R_4N^+ iyonunun suda tamamen ayrıştığına inanılmaktadır. İyonik yapıdaki kimyasal maddeler, KAB'ler su ve alkol gibi genel olarak polar ve protik ortamda yüksek oranda çözünür. Ancak artan zincir uzunluğuna bağlı olarak suda çözünürlükleri önemli ölçüde azalmaktadır. R olarak tanımlanan kuyruk kısmıyla C_{14}'ü aşan kuaterner amonyum bileşikleri düşük çözünürlüğe sahiptir (Şekil 2-21).



Şekil 2-21. (**a**) Etilamin, (**b**) Dietilamin, (**c**) Trimetilamin ve (**d**) Tetraetilamonyum boyunca optimize edilmiş moleküler yapı ve yük dağılımı (elektrostatik potansiyel). (Negatif potansiyel kırmızı, pozitif mavi ile gösterilmiştir).

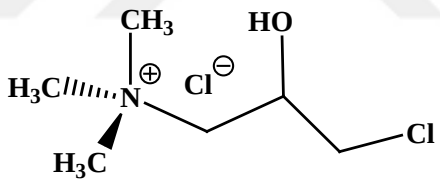
Kuaterner amonyum tuzları (KAT), transfer katalitik fazları (Lygo, Andrews, 2004, Kim, Park, 2002) ve mikrop öldürücü özellikleri (Hoogerheide, 1945, Saurino, 1982) ile tanınan oldukça kararlı bileşiklerdir (Jones, 2000). Kuaterner amonyum bileşikleri yüksek antimikrobiyal özelliğe sahip bileşiklerdir (Pernak et al. 2001) bu özellikleri sayesinde diş hekimliği gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bakterilerin sitoplazma zarına müdahale ederek bakterisidal etki göstermektedir (Jacobs, 1916), aynı zamanda mikobakterilere ve bakteri sporuna durdurucu etki yaptığı da bilinmektedir (Nic, ve diğ., 2006). Minimum inhibitor derişimi ya da disk difüzyon yöntemiyle karakterize edilmektedirler ve özellikle mantarlar ile gram-pozitif bakterilere karşı yüksek aktiviye sahiptirler. Bu özelliklerinin yanı sıra kuaterner amonyum tuzlarına bağlı katyonik türdeki yüzey aktif ajanlar dezenfektan (Rahn, 1947) ve antiseptik özelliği gösteren önemli biyositlerdir (Patrauchan ve Oriel, 2003), bu özellikleri sayesinde hastanelerde yüzey dezenfeksiyonlarının üretiminde kullanılmaktadır (Broughton ve diğ., 2001).

Kuaterner amonyum bileşikleri antimikrobiyal aktivitelerinin yanı sıra farklı endüstriyel alanlarda yaygın kullanıma sahiptirler. Son yıllarda, tıbbi cihazlarda ve insanla kalıcı olarak temas eden malzemelerde enfeksiyon sürecinin önlenmesi için kullanılmaktadır. Kuaterner amonyum türevlerinin yapısı ile biyolojik aktiviteleri arasındaki ilişkiye dair sistematik çalışmalardaki eksiklik, sıcakkanlı organizmalar için hem bakterisidal özelliklere hem de düşük toksisiteye sahip yeni yüksek verimli bileşiklerin amaca yönelik sentezini kısıtlamaktadır. Bu nedenle, bir kuaterner amonyum tuzunun molekülündeki azot atomundaki fonksiyonel ikame edicinin karakterinin ve azot atomunun düzeniyle uzun zincirli alkil ve benzil ikame edicilerinin bakterisidal aktivite üzerindeki etkisini incelemek için, dimetil ve 2-bütil-N-metilaminlerden etilen glikol, dietilen glikol parçaları ile hidroksikarbonilmetil grubu içeren bir dizi kuaterner

amonyum tuzu sentezlendi. Bu bileşiklerin sıcakkanlı organizmalara karşı çok düşük toksisiteye sahip olduğu belirtilmelidir (Marasco, 1990).

Birçok kuarter özelliğe sahip katyonik yüzey aktif maddenin koruyucu yüzey film oluşturması sayesinde bakteriostatik, küf oluşumunu engelleyici, mikrop öldürücü ve algicidal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Atıcı, 1991). Antimikrobiyal aktivite açısından katyonik grubun miktarının önemi büyüktür (Atıcı, 1994). Katyonik grup miktarının az ya da çok olması ya tüm mikropların ölümüne (sterilizasyon) ya da bozulmaya neden olur.

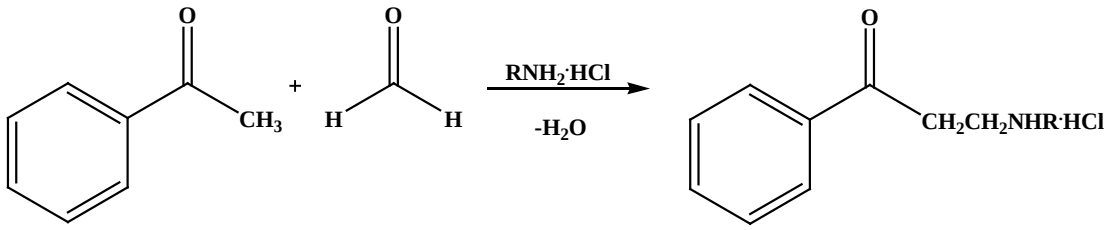
C8'den C16'ya kadar alkil zinciri uzunluğuna sahip suda çözülebilen bileşikler olduğu gibi kuaterner amonyum tuzları genel olarak yüksek antimikrobiyal ve biyoaktivite aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin; *Pseudomonas aeruginosa'*nın alkilbenzildimetilamonyum klorürde etkisiz hale getirilmesi için optimum alkil zinciri uzunluğunun 14 karbon atomu olması gerekmektedir (Tomlison ve diğ. 1977). Antimikrobiyal özelliğe sahip kuaterner amonyum tuzları içerisinde, n-C_8H_{17} ve n-$C_{18}H_{37}$ arasınd a değişen alkil gruplarına sahip alkilbenzildimetilamonyum klorür homologlarının bir karışımı olan benzalkonyum klorür bileşiğidir (Şekil 2-22).



Şekil 2-22. 3-kloro-2-hidroksipropil trimetilamonyum klorür (CHPTAC).

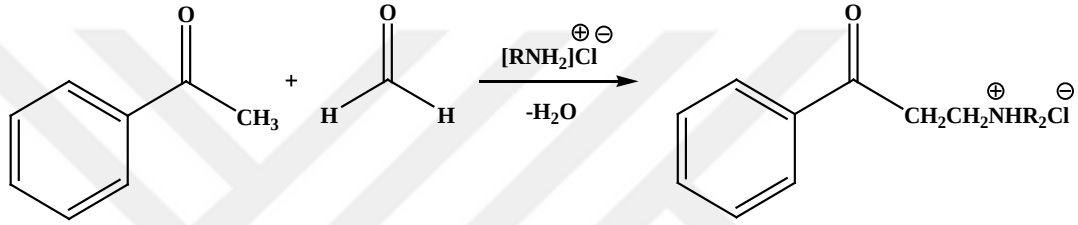
Günümüzde kuaterner amonyum grubu içeren katyonik polimerler, arttırılmış antibakteriyel aktiviteleri, azaltılmış atık zehirlilikleri, verimlilik, seçiciliklerinin yüksekliği ve ömürlerinin uzun olması nedeniyle düşük molekül ağırlıklı kuaterner amonyum bileşiklerine göre daha avantajlıdır (Block, 1991; Gabrielska ve diğ., 1994).

Kondenzasyon ürünü, bir primer amin ya da bir tuz ile yapılırsa sekonder amin ürünü elde edilmektedir (Şekil 2-23).



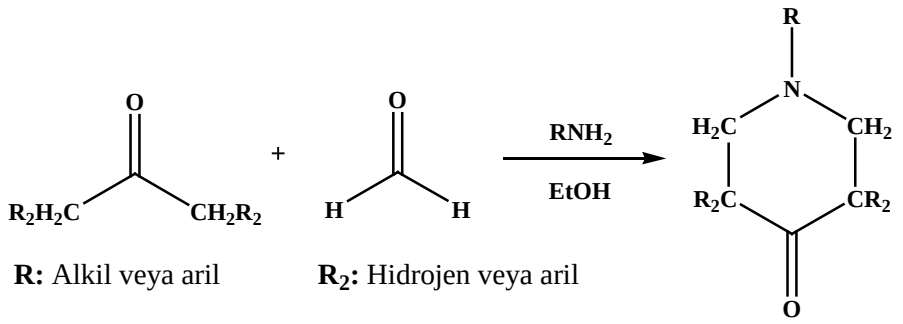
Şekil 2-23.Sekonder amin eldesi.

Sekonder aminler ise tersiyer amin ürünü verebilecek şekilde reaksiyona girmektedirler (Şekil 2-24).



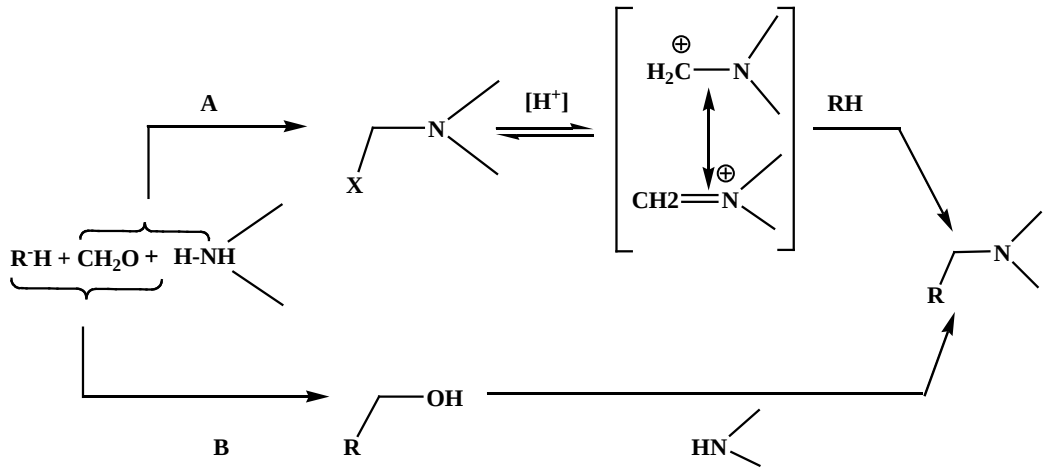
Şekil 2-24.Tersiyer amin eldesi.

Bir molekül içerisinde farklı bölgelerde aktif hidrojenler bulunduran amonyak veya birincil amin ürütülenle devam edilen Mannich tepkimeleri ile halkalaşmış Mannich bazları elde edilmektedir (Şekil 2-26) (İstanbullu, 2006).



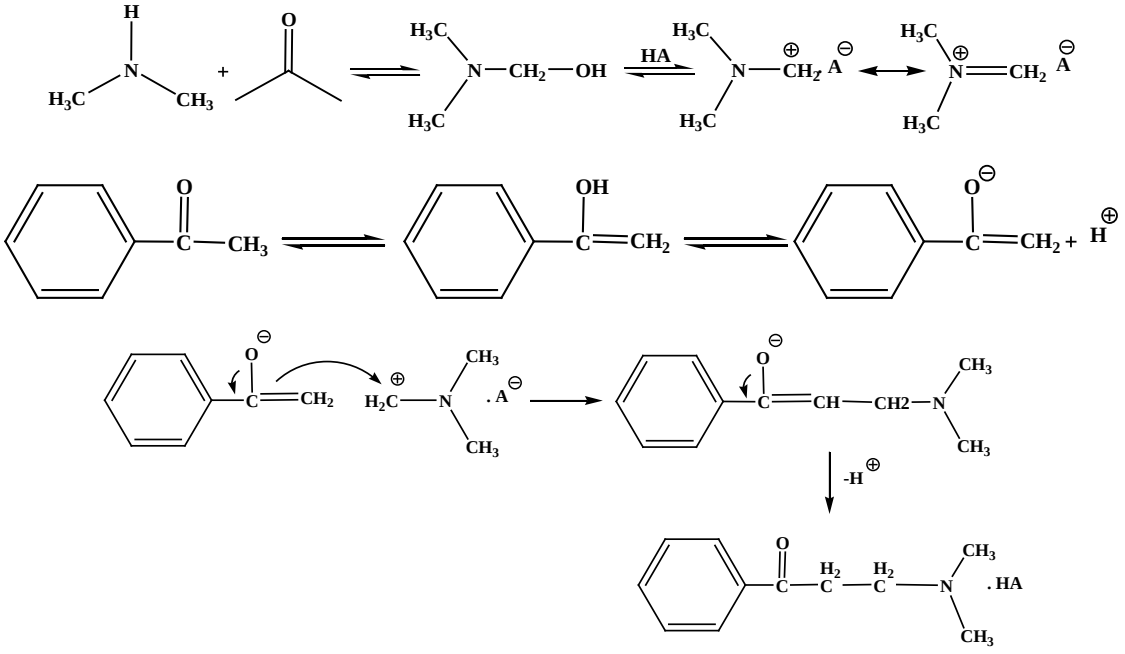
Şekil 2-25.Mannich bazı eldesi.

Mannich reaksiyonunun mekanizması için farklı öneriler bulunmaktadır. Bu reaksiyon mekanizmasında yürüyeceği yönü belirleyen en önemli özellik; reaksiyon koşulları ve reaktanların doğasıdır (Şekil 2-26).



Şekil 2-26.Mannich reaksiyon mekanizmasının genel gösterimi.

Birinci yöntemde; aldehit bileşiğine amonyak ya da alkil amin bileşiğinin katılmasıyla R_2NCH_2OH şeklinde bir metilol katılma ürünün oluşumuyla reaksiyon başlar. Bu katılma ürününün su kaybetmesiyle iminyum tuzu oluşmaktadır. Son aşamada iminyum tuzu, aktif hidrojen atomu içeren karbonil bileşiğinin bazik ortamda enolat iyonu oluşturmasıyla reaksiyon vermektedir. Reaksiyonun genel akış mekanizması daha ayrıntılı olarak Şekil 2-27'de gösterilmiştir.



Şekil 2-27Mannich reaksiyonun genel akış mekanizması.

Son yıllarda, iyonik likit ürünlerde 100 ^{o}C'nin altında eriyen kuaterner amonyum tuzları için yeni çalışmalar yapıldı (Wasserscheid ve W Keim). Küçük hacimli alifatik kuaterner amonyum katyonları $[Me_3NR]^+$ veya $[Et_3NR]^+$ (R=n-C_3H_7, n-C_4H_9 veya $CH_2CH_2OCH_3$) ve perkloroalkiltrikloroborat anyonlarına bağlı hidrofobik ürün sentezlenmiştir (Zhou ve diğ. 2005).

Uzun yıllardır kullanılan yöntem yerine (Sommer, 1970), birincil veya sekonder aromatik aminlerin tek aşamalı bir yöntemle dört alkil grubu bağlanmasıyla yeni bir kuaternernizayon yöntemi geliştirilmiştir. Geleneksel yöntemde; birincil veya sekonder aminlerin kuaterner tuzlarına doğrudan alkilasyonun yönteminde açığa çıkan (Goerdeler, 1958; Krucker, 1951) asidi bağlamak için sodyum hidroksit veya Na2CO3 gibi güçlü inorganik baz kullanılır. Böylece serbest aminler, hidrohalid tuzlarından serbest bırakılır ve denge alkilasyona doğru kaydırılır. Kuvvetli baz ve genel olarak heterojen karışımların uzun süreli ısı alımını gerektiren sert reaksiyon koşulları, istenmeyen yan reaksiyonlara ve dolayısıyla düşük verime sebep olmaktadır. Bu sebeple, bu yöntemler yalnızca hem aminlerin hem de alkilleyici ajanların termal olarak stabil olduğu ve güçlü inorganik bazlara duyarsız olduğu durumlarda değerlidir.

Nükleofilik özellikteki organik baz, birincil ve sekonder aminlerin kuaternernizayon aşamasında alkilasyon reaksiyonlarında proton alıcısı olarak davranmaktadır. Bu yöntemde kullanılan baz; başlangıç aminlerinin ve alkilleyici maddelerle benzer çözünürlüklere sahip olmalıdır. Reaksiyon sırasında salınan asitle birleşebilmesi için, reaksiyona giren aminlerden daha güçlü pK'ya sahip olmalıdır. Kuaternize edilecek aminlerden daha düşük oranda alkilasyona tabi tutulmalıdır. Organik bazın asit tuzu ve kuaterner amonyum ürünü, ortak çözücülerdeki çözünürlükleri temelinde ayrılabilir olmalıdır.

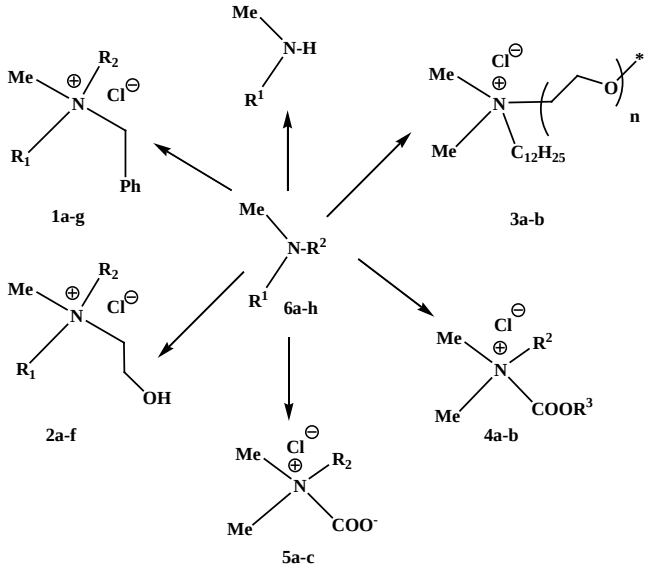
Organik baz daha büyük bir pK_a'ya sahip olmasına rağmen, alkile edici ajan ile alkile edilecek aminlerden daha yavaş bir hızda reaksiyona girmesi gibi problemler; baziklik ve nükleofiliklik (Jaffe, 1953; Clarke, 1960) arasındaki ilişkinin incelenmesine sebep olmuştur. Çoğu çalışmada baziklik ve nükleofilik arasında doğrudan bir ilişki gösterilmiş olmasına rağmen, sterik olarak engellenmiş aminler pK_a değerlerine bağlı olarak alkilleyici ajanlarla reaksiyona girmez (Brown, 1955a).

2.3.3. Kuaterner Amonyum Tuzu Sentezi Yöntemleri

2.3.3.1. Kuaterner Amonyum Tuzunun Mannich Reaksiyonu Yöntemiyle Elde Edilmesi

Son yıllarda, farmakoloji alanında, ilaç üretiminde ve doğal ürünlerin genel sentezinde ara ürün olarak kullanılan β-amino karbonil bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılabilen kuvvetli sentetik bir yöntem olarak Mannich reaksiyonu tercih edilmektedir (Rafiee, 2010; Kumar, 2008). Mannich reaksiyonu amonyak, primer amin veya sekonder aminin hidroklorürü ile formaldehit ve en az bir aktif hidrojen içeren bileşiklerin kondenzasyonuyla meydana gelmektedir. Burada en önemli özellik; bir aktif hidrojen atomuyla aminometil veya substutiye aminometil gruplarının yer değiştirmesidir. Asitler ve bazlar tarafından katalize edilen reaksiyon sonunda, oluşan ürün Mannich bazıdır (Göen, 2001; Ünlü, 2009).

1, 2, **3**, **4**, **5** no'lu bileşikler, fonksiyonel olarak substutiye edilmiş alkil klorürlerle onların reaksiyonun ardından **6** no'lu tersiyer amindeki sekonder aminlerin geleneksel dönüştürülmesi yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 6). Azot atomuna eklenen substitüentler için en verimli sıralama, daha az reaktif alkilleyici ajanlar tarafından sekonder aminlerin -NH-alkilasyonu verilmiştir: Simetrik ve asimetrik yapıların kuaterner amonyum tuzunun sentezi için başlangıç reaktifleri, %38'lik sulu çözelti ve difenilfosforil grubu tarafından N-H bağının korunması yönteminin kullanılmasıyla dimetilaminden elde edilen *N*-butil-*N*-metilamindir (Şekil 2-28) (Bondarenko, 2009).



Şekil 2-28.Kuaterner amonyum tuzlarının elde ediliş yöntemleri

Tablo 2-1.Kuaterner Amonyum Tuzunun Mannich Reaksiyonu Yöntemiyle Elde Edilmesi ile ilgili reaktifler ve şartlar

7	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**g**	**h**	**i**
R	n-$C_{12}H_{25}$	$PhCl_2$	*n*-$C_9H_{19}O(CH_2)_2$	*n*-$C_{12}H_{25}O(CH_2)_2$	*n*-$C_{12}H_{25}$(O CH_2 $CH_2)_2$	-	-	-	-
X	Br	Cl	Cl	Cl	Cl	-	-	-	-
n	-	-	-	-	-	1	2	-	-
R^3	-	-	-	-	-	-	-	*n*-$C_{12}H_{25}$	$PhCH_2$

i. $PhCH_2Cl$ (**7b**), H_2O, 60-80 ˚C, 0.3-0.5 h; *ii.* $ClCH_2CH_2OH$, H_2O, 90-95 ˚C, 4h (**2a-c**); 125-130 ˚C, 3 h (**2d-f**); *iii.* $Cl(CH_2CH_2O)_nCH_2Ph$ (**7f**,**g**), MeCN, 90-95 ˚C, 20-50 h; *iv.* $ClCH_2COOR^3$ (**7h**,**i**), 20-25 ˚C, 1-2 hafta; *v.* $ClCH_2COONa$, H_2O, 90-95 ˚C, 1h; *vi.* R^2X(**7a-e**), NaOH (aq.), 20-115 ˚C

Bir proton ile engellenmiş bir amin arasındaki etkileşimin ve aynı aminin bir alkilleyici madde ile etkileşiminin büyük ölçüde farklı olması gerektiği sonucuna varıldı. Proton, küçük boyutu ve elektron eksikliği sebebiyle, bir aminin azotuna yaklaşabilmekte ve sterik engellemeye rağmen kimyasal bir bağ oluşturabilmektedir. Öte yandan, sterik olarak engellenmiş bir nükleofil, alkilleyici ajana saldırısında engellenir veya bloke edilir. Elektron veren gruplar aminin protonasyonunu desteklerken, bu grupların doğal kütlesi alkilasyonu geciktirir. Bu sebeple, engellenmiş aminler, baziklik ve nükleofiliklik arasında ters bir ilişki sergiler.

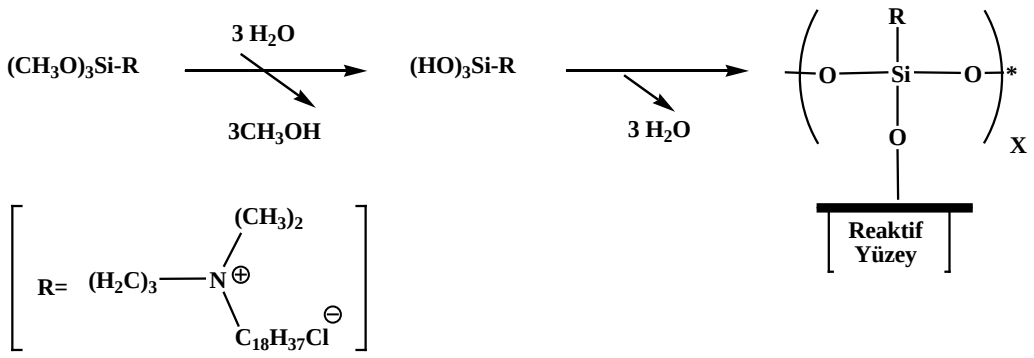
2.3.3.2. Kuaterner Amonyum Tuzu İçeren Reaktif Boya Çözeltisi Maddeler

KAT üzerindeki fonksiyonel gruplar (**R**) en az bir tane uzun alkil zinciri içerir ve diğerleri benzil ya da metil gruplarını ihtiva ederler. Kuaterner amonyum bileşikleri dezenfektan etkisine sahip, yüzey aktivasyon ve antistatik özellik sağlayan katyonik yüzey aktif maddeleridir (Patrauchan ve Oriel, 2003). Mikroplara etki mekanizması fiziksel penatrasyon şeklindedir (Russell ve Russell, 1995). KAB, bakteri (gram-pozitif ve gram-negatif) fungi gibi geniş bir mikroorganizma spektrumuna karşı etkilidirler. Şu ana kadar KAB diş ürünleri, yüzey temizleme spreyleri ve kişisel bakım ürünleri gibi birçok alanda dezenfektan olarak kullanılmıştır (Broughton ve diğ.). Ayrıca KAB apre prosesleri ya da kimyasal aşılama yöntemi ile antimikrobiyal fonksiyon özelliği oluşturmak için tekstil, reçine ve diğer polimerlere uygulanmaktadır (Zhu ve Sun, 2004; Zhu ve Sun, 2007).

a) Son yıllarda KAT içeren reaktif boya çözeltilerinin sentezlenmesi önem kazanmıştır. Tekstil boyamacılığı alanda kullanılan bu tür boyarmaddelerin iki özelliğinden dolayı önemi artmaktadır. Hastane ve halka açık yerlerdeki hastalıkların artması nedeniyle antimikrobiyal özelliğe sahip tekstil materyallerinin her geçen önemi artmaktadır. Bu tür alanlarda, antimikrobiyal materyallerin kullanılması hastalık ve enfeksiyon yayılım oranını düşürmektedir (Li ve Sun, 2006; Sun ve Xu, 1999). Tekstil alanında antibakteriyel fonksiyonlar, bazı yaş bitim işlemleri materyal üzerindeki diğer apre ve boyayı etkileyebilmesi nedeniyle kimyasal bitim işlemleri sırasında kumaşlara aplike edilerek uygulanmaktadır. Antibakteriyel aprelerin uygulanması için ayrı yaş işlemleri gerektirebilir, bundan dolayı renge ve farklı fonksiyonel özelliklere sahip boya çözeltilerinin bir banyo içerisinde aynı anda verilebilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin uzun alkil zincirli kuaterner amonyum tuzları ve antimikrobiyal katyonik boya çözeltisi antrokinon kromoforlarıyla aynı anda verilebilir (Ma ve Sun, 2005). Bu şekilde hazırlanmış olan boya çözeltisi hem mükemmel renge hem de antimikrobiyal fonksiyonlara sahiptir. Genel olarak akrilik liflerde hem renklendirmenin hem de antimikrobiyal etkinin aynı anda uygulanabileceğini göstermiştir.

b) Katyonik gruplarla birleştirilen reaktif boyarmaddeler, poliamid ve selüloz liflerinin boyanmasında önemli avantaj sağlamaktadır. Selüloz elyafının reaktif boyarmaddelerle boyanmasında, NaCl, Na_2SO_4 gibi elektrolitlerin kullanımı anyonik boyarmadde ve hafif anyonik yüke sahip liflerin birbirini itme gücünü azaltır. Boya çözeltisi banyosunda katyonikleştirilmiş reaktif boyarmaddeler ile elektrolit kullanmadan lif boyarmadde arasında, elektrostatik çekim meydana gelebilir. Naylon liflerinin konveksiyonel yollarla boyanması, asidik ortamda (pH=4-5 aralığında) anyonik boyarmaddeler ile yapılmaktadır. Naylonun kimyasal yapısında bulunan karboksilik asidin bazik ortamda (pH=9-11 aralığında) deprotonlanmasından dolayı lif anyonik yapıda olmaktır ve katyonik yapıdaki boyarmadde ile arasında elektrostatik çekim kuvvetleri oluşmaktadır. Bu nedenle bazik ortamda, naylonun boyanması katyonik reaktif boyarmaddelerle yapılmakta ve yüksek boyama haslıklarıyla sonuçlanmaktadır (Soleimani-Gorgani ve Taylor, 2006).

Antibakteriyel bitim işlemi ürünü, kumaş yüzeyinde biyobariyer oluşturan kuaterner amonyum grupları içeren bir organosilikon polimeri bileşiğidir (Vigo, 1983). Mikrobiyostatik bariyerler oluşturan ve böylece bakteriyel çoğalmayı desteklemeyen gelişmiş bitim işlemi ürünlerinin etkinliğinden Radford da bahsetmiştir (Şekil 2-29)(Radford, 1973)



Şekil 2-29.Mikrobiyostatik özelliğe sahip KAT bileşiği

2.3.3.3. Antimikrobiyal Duyarlılık Testleri

Bazı bakteri türlerine karşı bir antimikrobiyal ajanın in-vitro aktivesini saptamak amacıyla uygulanan testlere **antimikrobiyal duyarlılık testleri** adı verilmektedir (Demirpek, 2012). Antimikrobiyal duyarlılığı belirlemek için difüzyon ve dilüsyon testleri uygulanır.

Difüzyon testleri, **"E-test"** ve **"disk difüzyon testi"** olarak ikiye ayrılmaktadır. Disk difüzyon testi, rutin laboratuvarlarda antibiyotik duyarlılık ölçümünde disk difüzyon test yöntemi kullanılmaktadır. Kirby-Bauer tarafından geliştirilmiş olan bu yöntem, ucuz ve uygulaması basittir. Bu test yöntemi, antibiyotiğin kâğıt disklere emdirildikten sonra, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle edildiği besiyerine difüze olması esasına dayanmaktadır. E-test yönteminde minimum inhibitor konsantrasyonu belirlenir. Bir mikroorganizmanın gözle görülebilir üremesinin inhibe edildiği en düşük antimikrobiyal ajan konsantrasyonuna **Minimum inhibitor konsantrasyonu** (**MIC**) adı verilmektedir.

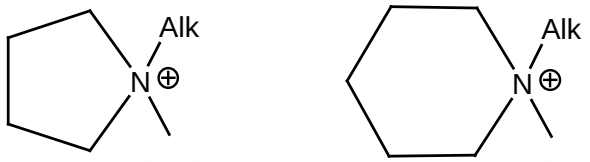
2.3.3.4. Kuaterner Amonyum Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Genel olarak KAB'lar kullanım alanlarına göre farklı özelliklere sahiptirler.

a) KAB Elektrolitleri özelliğine sahip olanlar

KAB'ler hem çözelti içinde hem de iyonik sıvılar olarak iyi elektrolitlerdir. Bu nedenle tetrabutilamonyum heksaflorofosfat (TBAHFP), elektrokimyasal ölçümler, özellikle döngüsel voltametri (CV) için destekleyici elektrolit olarak kullanılmaktadır (Elgrishi, 2018). Tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) genel kullanım için başka bir mükemmel elektrolittir (Elgrishi, 1996). KAB'den türetilen elektrolitler, özellikle oda sıcaklığında iyonik

sıvılar olarak lityum iyon pillerde de uygulanmıştır. İndirgeyici kararlılıkları, kullanılan amonyum katyonundan önemli ölçüde etkilenir ve bu nedenle bugüne kadar çeşitli KAB'ler tasarlanmıştır (Watanabe, 2017). KAB'den türetilen elektrolitler, özellikle oda sıcaklığında iyonik sıvılar olarak lityum iyon pillerde de uygulanmıştır. İndirgeyici kararlılıkları, kullanılan amonyum katyonundan önemli ölçüde etkilenir ve bu özellikleri sayesinde bugüne kadar çeşitli KAB'ler tasarlanmıştır (Şekil 2-30) (Watanabe, ve diğ., 2017).



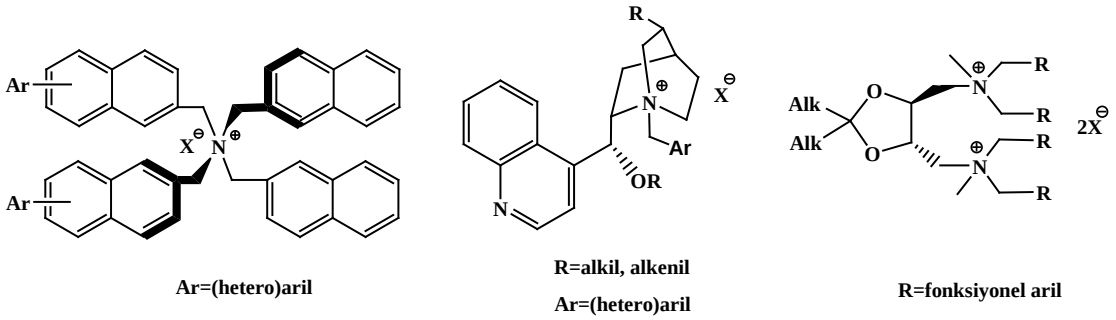
Şekil 2-30.Elektrokimyasal ölçümler ve piller için elektrolitler olarak kullanılabilen KAB'ler

b) Faz Transfer Katalizörü özelliğine sahip olanlar

1971'den beri KAB'ler, bir reaktifi arayüz boyunca diğer faza taşıyabilen **faz transfer katalizörleri** (PTC) olarak da kullanılmaktadırlar (Starks, ve diğ., 1994). Su ve karışmayan bir organik çözücü tipik örneklerdir. Bu strateji, daha az polar organik substratların, genellikle organik çözücülerde çözünmeyen çeşitli inorganik ve organik anyonlarla reaksiyonuna izin verir. PTC'ler olarak kullanılan ticari olarak temin edilebilen KAB'ler arasında metiltrioktilamonyum klorür ve benziltrietilamonyum klorit bulunmaktadır.

c) Reaksiyon şartlarını aktive edebilme özelliğine sahip olanlar

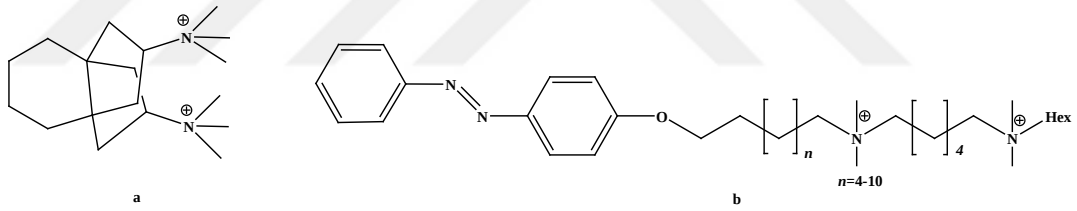
PTC reaksiyonlarının kullanım alanı oldukça geniştir, yer değiştirme reaksiyonlarını, katılma, oksidasyon/indirgenme ve hidrolizi içermektedir. 2007 yılında Maruoka ve Hashimoto (Hashimoto, 2007) stereoselektif alkilasyona (örneğin α-amino asitlerin sentezi), aldol kondenzasyonuna ve epoksidasyonun yanı sıra Michael, Mannich ve Strecker reaksiyonlarına izin veren kiral PTC'lerin uygulama alanlarını tanımlamışlardır. Bifenil/binaftalin dahil olmak üzere yapı iskelelerine dayalı en verimli optik olarak aktif KAB'lerin yapısını göstermektedir (Şekil 2-31).



Şekil 2-31. Kiral PTC olarak kullanılan KAT'lerin belirlenen yapısı

d) Supramoleküler Özelliğe Sahip Olanlar

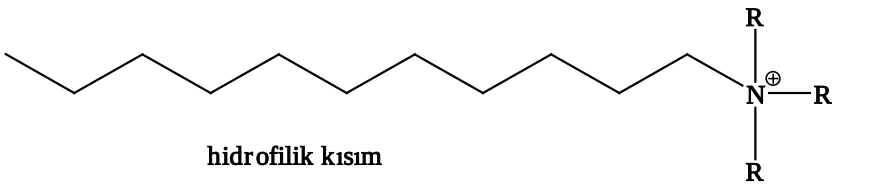
Eşsiz ve pozitif yüklü yapıları sayesinde KAB'ler supramoleküler kimyada yaygın olarak uygulanılmaktadır. Uygun KAB şablonu seçiminin, zeolitler gibi gözenekli malzemelerin özellikle kavite boyutu olmak üzere ortaya çıkan supramoleküler yapıyı önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir (Şekil 2-32).



Şekil 2-32.Supramoleküler yapı için kullanılan KAB iskeleti

e) KAB Yüzey Aktif Madde özelliğine sahip olanlar

KAB'ler, pozitif yüklü, hidrofilik bir kafa (N^+) ve hidrofobik kuyruk (uzun zincir) içeren katyonik yüzey aktif maddelerdir. Baş aminlerin aksine, KAB'ler pH'dan bağımsız olarak kalıcı katyonik yüzey aktif maddelerdir. Amfifilik yapıları, aralarındaki ara yüzey gerilimi azaltarak ilerleyen eylemlerinin temel mekanizmasından sorumludur (Şekil 2-33).

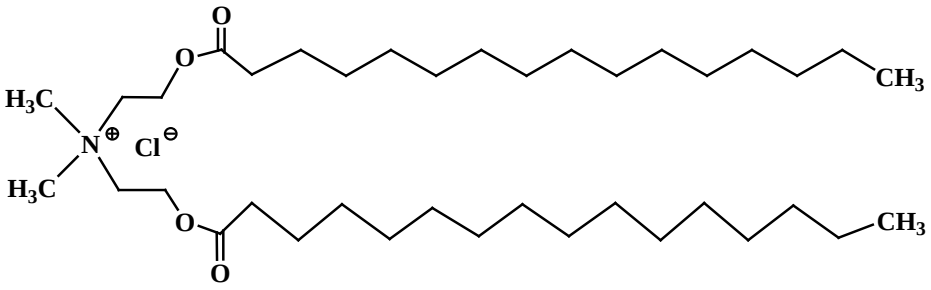


$R^1=C_{16}H_{33}$, $R^2=R^3=R^4$=Me, X=Br veya Cl (CTAB(HTAB)/CTAC

$R^1=C_{12}H_{25}$, $R^2=R^3=R^4$=Me, X=Br (DTAB)

Şekil 2-33.KAB türevli katyonik yüzey aktif maddenin şematik gösterimi

Her yüzey aktif maddenin uygulanmadan önce göz önünde bulundurulması gereken iki temel parametresi, yüzey aktivitesi ve çözelti içinde kendi kendine toplanma ve agregalar, miseller ve veziküller oluşturma eğilimidir (kritik misel konsantrasyonu, CMC) (Ramanathan, ve diğ. 2013). Daha düşük endüstriyel üretimlere rağmen, anyonik (sülfonat) yüzey aktif maddelere kıyasla emülsifikasyon, dispersiyon, ıslatma, köpürme, stabilizasyon, antistatik maddeler, yumuşatıcılar, deterjanlar ve katı hal ekstraksiyonu gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Ticari olarak temin edilebilen ve yaygın olarak kullanılan uzun alkil zincirlerine sahip en belirgin KAB'lere **esterkuat** adı verilmektedir (Şekil 2-34).



Şekil 2-34.Esterquatların genel gösterimi

Adogen'in metallerin korozyonunu önlediği bildirilmiş olsa da (İnternet Kaynak 4) esterkuatlar (Mishra ve Tyagi, 2007) çamaşırlarda yüksek performanslı kokulu kumaş yumuşatıcı olarak hızla büyüyen bir grup modern katyonik yüzey aktif maddedir (Grand, 2018). Verilen yüzey üzerinde yüzey aktif maddelerin etkisi, iletkenliğini arttırmada/direncini azaltmada da görülebilir, bu nedenle KAB'ler antistatik ajanlar olarak kullanılmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.KİMYASAL MADDELER

Reaktif boya madde sentezi için kuaterner amonyum tuzu olarak Akzo Nobel firmasından Ethoquad HT25 (Polyoxyethylene (15)hydrogenated tallow methylammonium chloride); pigment olarak Alptekin Boya'dan alınan Direct Blue 86 (Suprantine Trq. Blue Gl Conc.), Direct Blue 71 (Suprantine Blue Brr), Direct Blue 199 (Suprantine Turq. Blue Fbl Conc.), Direct Blue 108 (Suprantine Brill Blue 108), Reactive Blue 221 (Vinazol Br Blue S-Brf) ve Acid Blue 193 (Turadol Navy Blue T-R), boya çözeltisi sentezi için çöktürücü ajan olarak Merck ürünü Na_2CO_3, saflaştırma işlemi için solvent olarak Teknik Kimya ürünü metilen klorit ve aseton kullanıldı.

Sentezlenen boya çözeltilerinin mikroskop görüntülerini alabilmek için boya çözeltisini seyreltmek amacıyla Oltchim ürünü PETOL 48-3MB(poliol) kullanılmıştır.

Elde edilen boya çözeltilerinden sünger eldesi için Oltchim ürünü PETOL 48-3MB (poliol), Evonik ürünü Dabco T-9 (kalay katalist), DABCO 33-LV (amin), DABCO BL-11 (amin), DABCO DC5906 (silikon yüzey düzenleyici), saf su ve Covestro ürünü Desmodur T100 (TDI 80/20) kullanılmıştır.

Renk şiddeti kontrolü amacıyla basılan süngerlere migrasyon testi yapmak amacıyla Teknik Kimya ürünü asetik asit, ayçiçek yağı, etil alkol ve saf su kullanılmıştır.

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

Tez kapsamında, reaktif boya çözeltisi sentezi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar üç ana grupta toplanmaktadır. Aşağıda, öncelikle, bu çalışma gruplarında izlenen çalışma planı özetlenmiş, daha sonra her bir grup çalışma ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

1. Grup: Reaktif Boya Çözeltisi Sentezi

Kuaterner amonyum tuzu ve pigmentlerin su varlığında iyonik reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 6 adet deneme gerçekleştirilmiştir.

I. Deneme 1: Direct Blue 86 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu gerçekleştirildi.
II. Deneme 2: Direct Blue 71 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu gerçekleştirildi.
III. Deneme 3: Direct Blue 199 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu gerçekleştirildi.
IV. Deneme 4: Direct Blue 108 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu gerçekleştirildi.
V. Deneme 5: Reactive Blue 221 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu gerçekleştirildi.
VI. Deneme 6: Acid Blue 193 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu gerçekleştirildi.

2. Grup: Sentezlenen Reaktif Boya Çözeltilerinin Saflaştırılması

Birinci grup çalışma adı altında sentezlenen boya çözeltilerinin saflaştırılması gerçekleştirildi.

3.Grup: Sentezlenen Reaktif Boya Çözeltilerinin Karakterizasyonu

Bu aşamada saflaştırılması tamamlanan boya çözeltilerinin karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Tez kapsamında gerçekleştirilen ve 3 grup başlık olarak özetlenen çalışmalar, aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmaktadır.

3.2.1. Birinci Grup Çalışmalar

Tez kapsamında; birinci grup çalışmalar başlığı altında gerçekleştirilen, reaktif boya çözeltisi reaksiyonları ile ilgili denemeler, Şekil 3-1'de şematik olarak sunulmuştur.

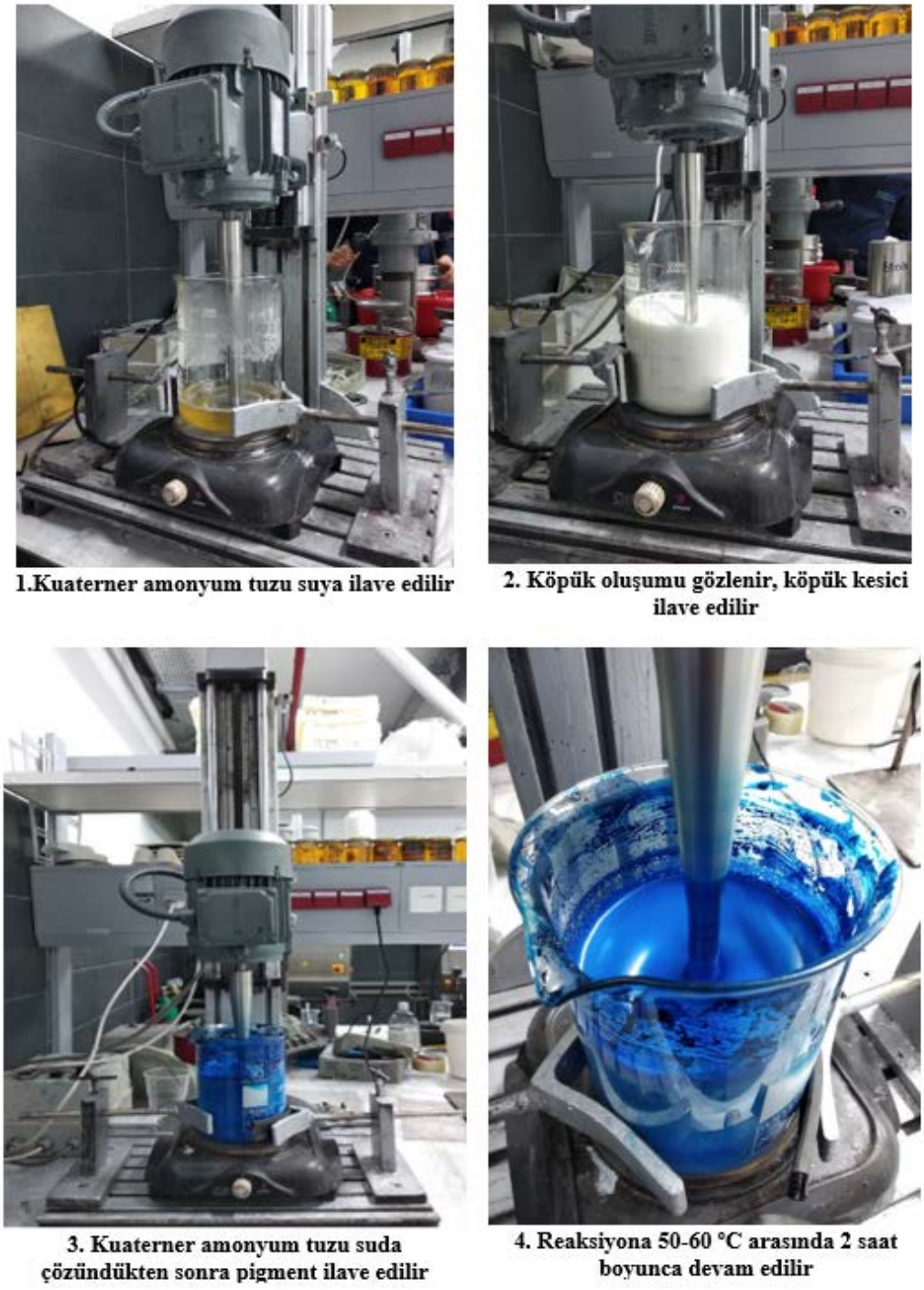


Şekil 3-1.Reaktif boya çözeltisi ile ilgili denemeler

Reaktif boya çözeltisi sentezleri; 1 litrelik cam beherde elektrikli ısıtıcı ve mekanik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. 1 litrelik cam behere 200 ml su alınır ve 50-60 ºC'ye ısıtılır. Isınan suya karıştırma altında kuaterner amonyum tuzu eklenir. Bu sırada köpürme gözlemlendiğinden %0,5 kadar köpük kesici eklenir. Kuaterner amonyum tuzunun suda tam olarak çözündüğünden emin olunduktan sonra pigment eklenir. Reaksiyona 50-60 ºC arasında devam edilir, buharlaşan su miktarı ilave edilir. Bu aşamada gözlemlenen köpük için %0,5 kadar daha köpük kesici girilir. Reaksiyona 2 saat boyunca devam edilir.

Reaksiyon prosesin temeli; anyonik pigment ile kuaterner amonyum katyonunun karşıt iyonu arasında iyonik bağ oluşumuyla kompleks oluşumuna dayanmaktadır, yan ürün olarak tuz oluşmaktadır.

Reaksiyona ait resimlere Şekil 3-2'de yer verilmiştir.



Şekil 3-2.Reaktif boya çözeltisi sentez aşamaları

3.2.2. İkinci Grup Çalışmalar

Başlık 3.2.1.'de anlatılan reaksiyonda oluşan kompleks boya çözeltisinin yanı sıra inorganik tuz oluşumu da gözlenmektedir. Boya çözeltisinin homojen dağılımının sağlanması ve renk şiddetinin daha iyi olması için inorganik tuzun saflaştırılması gerekmektedir.

İnorganik tuzların bu tarz komplekslerden saflaştırılması için;

- Solvent ekstraksiyonu (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_3H_6O vb.)
- Faz ayrımı (%25'lik $(NH_4)_2CO_3$ solüsyonu)
- Ultrafiltrasyon
- Diğer filtrasyon yöntemleri kullanılabilmektedir (Zhao ve diğ., 1999).

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen 6 adet reaktif boya çözeltisinin hangi metot ile saflandırılacağına dair farklı çalışmalar yapılmıştır. Solvent ekstraksiyonuna uygun olan boya çözeltisi CH_2Cl_2 ile faz ayrımına uygun olan boya çözeltisi ise Na_2CO_3 ile çöktürme yöntemiyle ayrıştırılmıştır.

Oda sıcaklığına gelen boya çözeltisi ve su karışımı 125 µm'lik filtrelerden geçirilir. Daha sonra Cond 70 Portable Conductivity Meter ile iletkenliği ölçülür. Suda dağılmış ve tuz içeren reaktif boya çözeltisi tuzlarının kristallenmesi için 24 saat süreyle +4 ºC'de buzdolabında bekletildikten sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülür ve tekrar iletkenliği ölçülür. Bu aşamada iletkenlikteki değişim; anyonik pigment ile kuaterner amonyum tuzunun katyonu arasında iyonik bağ oluşumuna bağlı tuz oluşumunun ve bir miktar tuzun ortamdan alındığının göstergesidir. Bundan sonraki aşamada, solvent ekstraksiyonu ya da Na_2CO_3 yardımıyla çöktürme prosesiyle saflaştırma yapılabilmektedir.

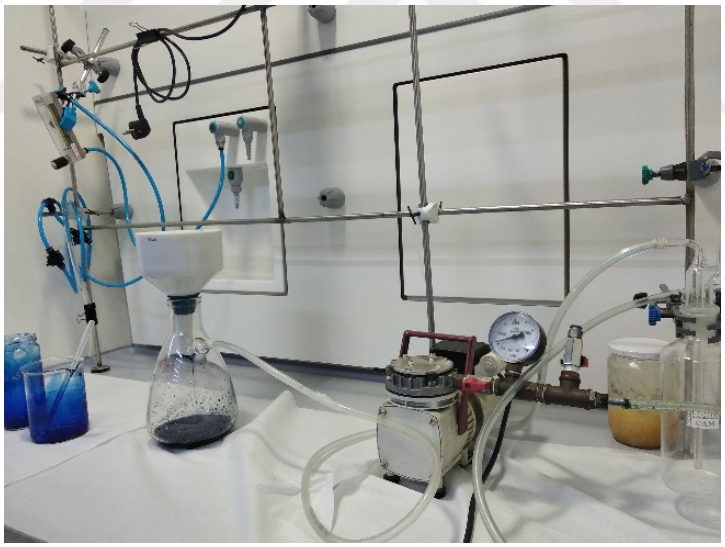
Solvent ekstraksiyonu metodu;

- Oda sıcaklığındaki boya çözeltisi filtrelerden geçirilir ve iletkenliği ölçülür (Şekil 3-3).



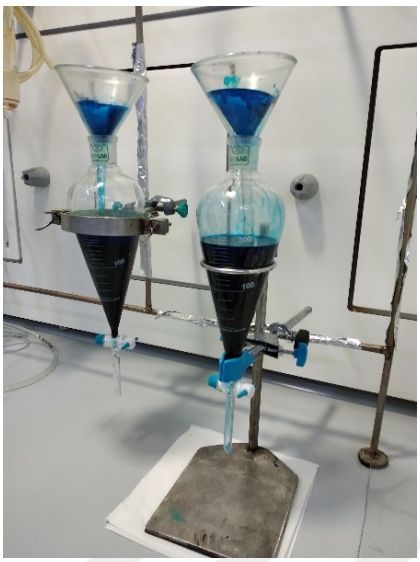
Şekil 3-3.Cond 70 taşınır kondüktometre

- Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletilir ve soğukken mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülür (Şekil 3-4).



Şekil 3-4.Vakumlu süzme düzeneği

- Süzülen boya çözeltisinin iletkenliği, tekrar ölçülerek iletkenlik değişimine bakılmıştır.
- Boya çözeltisi ile CH_2Cl_2 aynı hacimde olacak şekilde karıştırılır ve ayırma hunisine alınır, 24 saat süreyle arada çalkalanarak faz ayrımının oluşması için beklenilir (Şekil 3-5).



Şekil 3-5.Ayırma hunisi ile faz oluşumu

- Boya çözeltisi CH_2Cl_2 ve su karışımında ekstrakte edilerek iki ayrı faza ayrılmış CH_2Cl_2 ile çözünen boya çözeltisi alt faz olarak ayırma hunisinden alınır.
- CH_2Cl_2 evaporatör ile 80 ºC'yi geçmeyecek şekilde boya çözeltisinden uzaklaştırılır (Şekil 3-6).



Şekil 3-6. Heidolph marka evaporatör

- CH_2Cl_2'in fazlası uzaklaştırıldıktan sonra az miktarda CH_2Cl_2 içeren boya çözeltisi Soxhlet ekstraktörüne alınır ve boya çözeltisi CH_2Cl_2 ile yıkandıktan sonra 0,45 µm'lik şırınga filtrelerden geçirilir (Şekil 3-7).

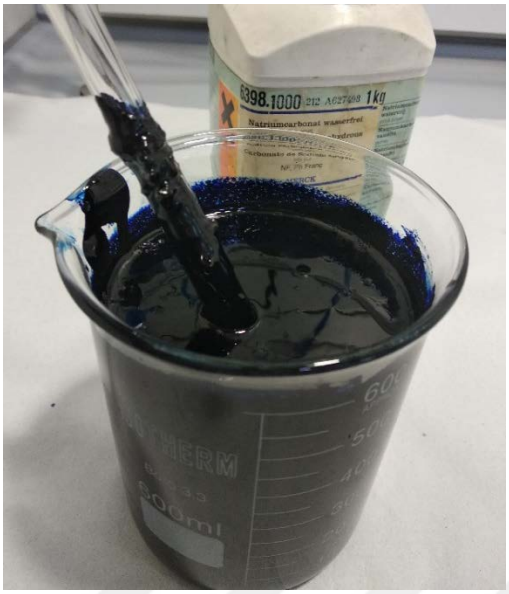


Şekil 3-7.Soxhlet ekstraksiyonu

- CH_2Cl_2 tekrar, evaporatör ile 80 ºC'yi geçmeyecek şekilde boya çözeltisinden uzaklaştırılır.

Na_2CO_3 ile faz ayırma prosesi;

- Oda sıcaklığına getirilen boya çözeltisi filtrelerden geçirilir ve iletkenliği ölçülür (Şekil 3-3).
- Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletilir ve soğukken mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülür (Şekil 3-4).
- Süzülen boya çözeltisinin iletkenliği tekrar ölçülür.
- Boya çözeltisi çözeltisinin doygunluk noktasına kadar Na_2CO_3 ilave edilir.



Şekil 3-8. Na_2CO_3 içeren boya çözeltisi

- Kıvamlaşan boya çözeltisi vakumlu süzme düzeneğinde, asetonla yıkanarak filtreden geçirilir.
- Aseton içeren boya çözeltisi Soxhlet ekstraktörüne alınır ve aseton ile yıkandıktan sonra 0,45 µm'lik şırınga filtrelerden geçirilir.
- Aseton tekrar evaporatör ile 80 ºC'yi geçmeyecek şekilde boya çözeltisinden uzaklaştırılır.

3.2.3.Üçüncü Grup Çalışmalar

Bu bölümde sentezlenen boya çözeltisinin; % konsantrasyonu (% katı), pigment ezilme testleri, mikroskop aracılığıyla yüzey görüntüsü, poliüretan sünger üretiminde kullanılmasıyla renk şiddeti ve reaktif boya kullanılarak basılan süngerlerin migrasyon testleri bu çalışma altında toplandı.

3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR

3.3.1. Analizlere Kullanılan Yöntemler

3.3.1.1. Ezilme Kontrolü

Sentezlenen boya çözeltisinin ezilme kontrolü Teknik Kimya Donatım Makine Enerji San. ve Tic. A.Ş' de kullanılan *5.01-T.54 Öğütme Kontrol Talimatına* uygun olarak, grindometre cihazıyla gerçekleştirildi (Şekil 3-9).



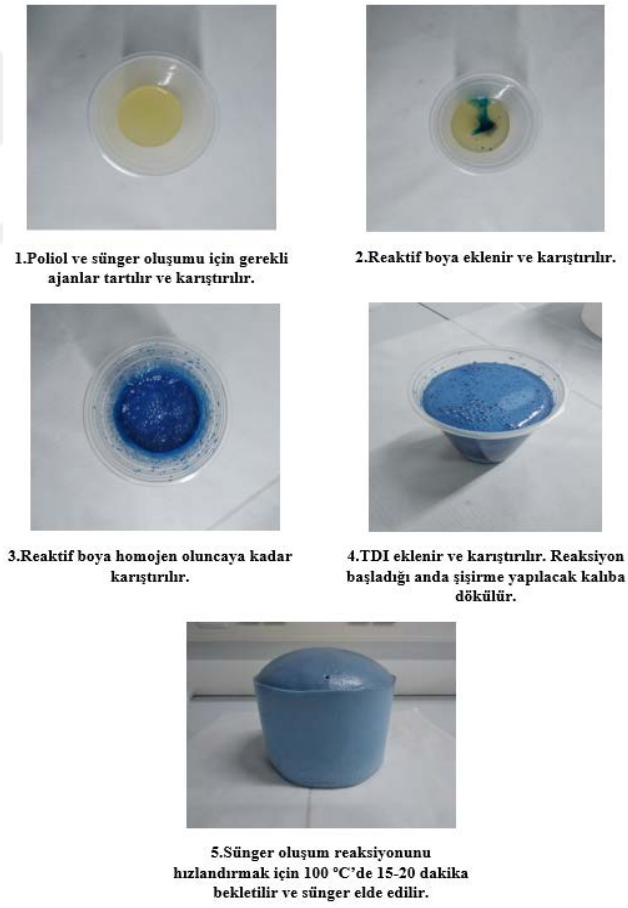
Şekil 3-9.Grindometre

3.3.1.2.Poliüretan Köpük ile Renk Şiddeti Kontrolü

Sentezlenen boya çözeltisinin renk şiddeti 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak reaktif boya çözeltisi içeren poliüretan sünger hamuru hazırlanmıştır. Poliüretan sünger hamurunun formülasyonuna ait genel bilgilere Tablo 3-1'de yer verildi. Komponentler IKA marka RW 20 N model karıştırıcıda karıştırılmış olup kürlenme Nüve marka etüvde 140 ºC'de 15-20 dk boyunca sağlanmıştır. Sentezlenen boya çözeltisinin renk şiddetini karşılaştırabilmek için pigment ve boya çözeltisi köpük içindeki yüzdeleri aynı olan pigmentle de poliüretan sünger üretimi yapıldı.

Tablo 3-1. 22 kg/m3 densite poliüretan sünger formülasyonu

Komponent	Miktar (g)	Miktar (g)
PETOL 48-3MB (poliol)	100,00	100,00
Dabco T-9 (kalay katalist)	0,18	0,18
DABCO 33-LV (amin)	0,11	0,11
DABCO BL-11 (amin)	0,02	0,02
DABCO DC5906 (polieter silikon yüzey gerilimi, hücre düzenleyici)	0,90	0,90
Su	4,00	4,00
Renklendirici	0,50	3,00
Desmodur T100 (TDI 80/20)	51,14	51,14



Şekil 3-10. Sünger oluşum reaksiyonu

3.3.1.3.Migrasyon Testi

Sentezlenen boya çözeltisinin renk şiddeti kontrolü Başlık 3.3.1.2.'de anlatılmıştır. Teknik Kimya Donatım Makine Enerji San. ve Tic. A.Ş.'de kullanılan 4.01.T 38 *Sünger Renklendiriciler İçin Migrasyon Analizi Talimatına* uygun olarak gerçekleştirildi. Başlık 3.3.1.2.'de üretimi gerçekleştirilen poliüretan köpüklere migrasyon testi yapılmıştır. Migrasyon testi;

- %3'lük C_3H_6O çözeltisi
- %10'luk C_2H_5OH çözeltisi
- %100'lük rafine yçiçek yağ içerisinde
- Bulaşık deterjan suyu (Fairy *Saf ve Temiz*) %20'lik çözeltilerinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin oda koşullarında bir hafta boyunca gözlenmesi ile gerçekleştirildi.

3.3.2. Analizlere Kullanılan Cihazlar

3.3.2.1.Perkin Elmer Marka SPEKTRUM 100 Model FTIR Cihazı

Kullanılan hammaddeler ve sentezlenen boya çözeltisinin kimyasal yapılarını aydınlatmak için Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanıldı. Katı numunelerin analizi KBr toz ile 1/200 oranında seyreltilerek pellet üretimiyle, sıvı numunelerin analizi ise KBr cell üzerine film oluşturma suretiyle 4000-450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirildi (Şekil 3-11).



Şekil 3-11.Perkin Elmer marka spektrum 100 Model FTIR cihazı

3.3.2.2.Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı

Bu tez kapsamında sentezlenen boya çözeltisinin %katı analizi, Teknik Kimya Donatım Makine Enerji San. ve Tic. A.Ş.'de kullanılan *5.01-T.42 Katı Cihazı Kullanma Talimatına* uygun olarak, Sartorius marka 17MA model cihazda, 140 ºC'de yaklaşık bakılmış ve 1 gram numune kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3-12).



Şekil 3-12.Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı

3.3.2.3.Speedmixer Marka DAC 150.1 FVZ Model Karıştırıcı

Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskop görüntüsünün alınabilmesi için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB poliolü ile %0,1 oranında seyreltildi. Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda, 3500 RPM'de 1 dakika boyunca karıştırılarak homojen bir karışım elde edildi (Şekil 3-13).



Şekil 3-13.Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcı

3.3.2.4.Olympus Marka CX31 Model Mikroskop Cihazı

Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskop görüntüsü, Teknik Kimya Donatım Makine Enerji San. ve Tic. A.Ş.'de kullanılan *5.01-T.53 Mikroskop Kullanma Talimatına* uygun olarak, 10x ile PETOL 48-3MB poliolü ile %0,1 oranında seyreltilmiş boya çözeltisinin görüntüleri alınarak moleküllerin partikül boyutu ve yüzey şekilleri incelendi (Şekil 3-14).

Ayrıca sünger renklendirici kullanılarak basılan süngerlerin yüzeyleri 40x ile mikroskopta incelendi.



Şekil 3-14.Olympus marka CX31 model mikroskop cihazı

4. BULGULAR

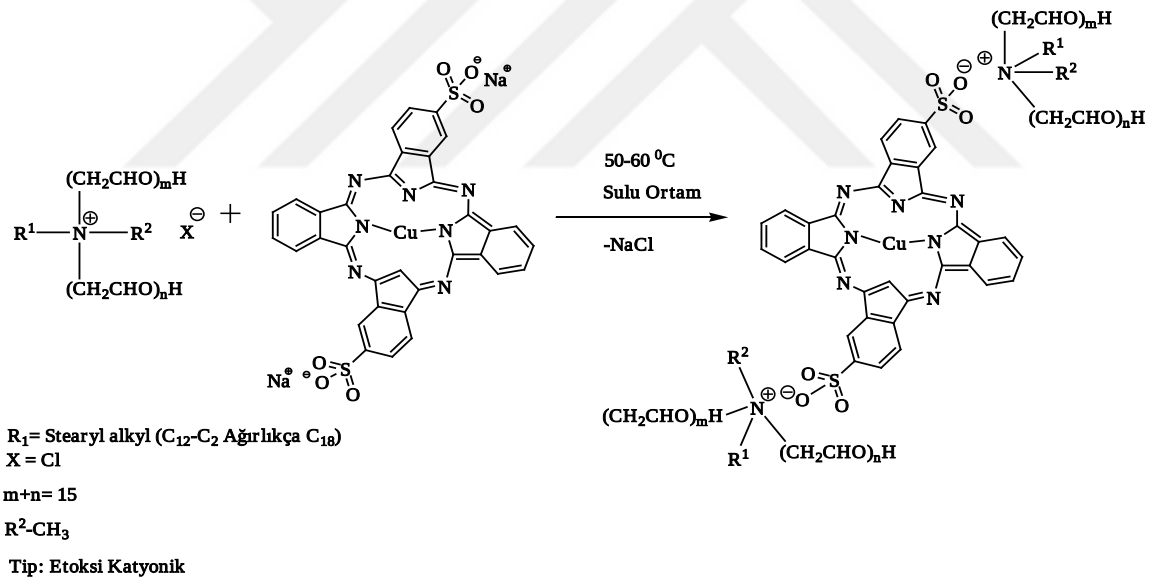
4.1.REAKTİF BOYA ÇÖZELTİSİ SENTEZLERİ VE SAFLAŞTIRILMASI

4.1.1.XPUR 86 Sentezi ve Saflaştırılması

0,06 mol Ethoquad HT 25 ile 0,03 mol Direct Blue 86 kimyasalları 50-60 ºC sıcaklık aralığında 200 ml su içerisinde çözüldükten sonra 1100 rpm hızda karıştırılmasıyla XPUR 86 ürünü elde edildi (Şekil 4-1). Formülasyona ait bilgiler Tablo 4-1'de tanımladı.

Tablo 4-1.XPUR 86 formülasyonu

Direct Blue 86 (%)	Ethoquad HT 25 (%)	Armafoam SP 32 (%)	Su (mL)
70	29	1	200



Şekil 4-1. XPUR 86 reaksiyon şeması

Oda sıcaklığındaki su içeren boya çözeltisi karışımının iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletildikten sonra soğuk ortamda mavi bantlı süzgeç kâğıdıyla süzüldü ve tekrar iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisinin oda sıcaklığındaki ve +4 ºC'de bekletilip süzülmüş halinin iletkenlik değerleri sırasıyla 19,7 ve 13,3 mS'dir. Reaksiyonda yan ürün olarak tuz

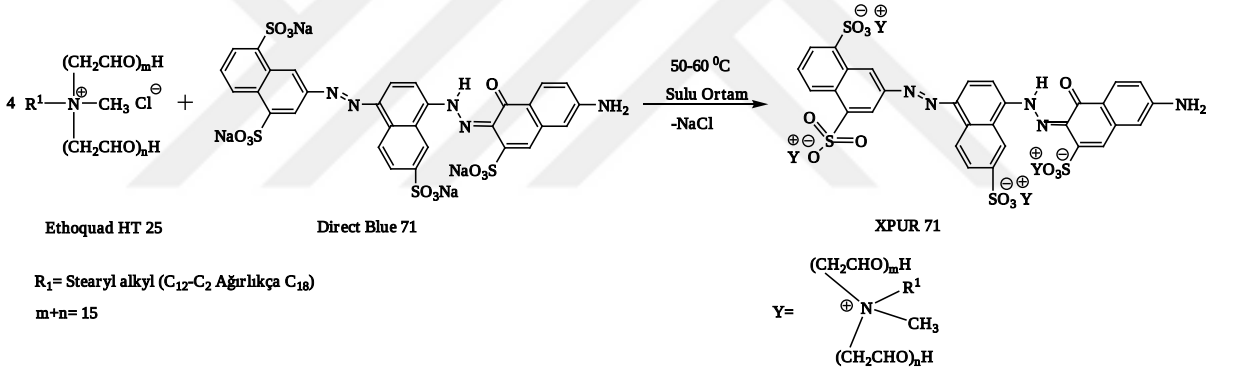
oluştuğundan saflaştırma işlemi yapılmıştır. CH_2Cl_2 bileşiği içerisinde ekstraksiyon yöntemiyle %73 verimle reaktif boya çözeltisi elde edildi.

4.1.2.XPUR 71 Sentezi ve Saflaştırılması

0,04 mol Ethoquad HT 25 ile 0,01 mol Direct BLUE 71 kimyasalları 50-60 ºC sıcaklık aralığında 200 ml su içerisinde çözüldükten sonra 1100 rpm hızda karıştırılmasıyla XPUR 71 ürünü elde edildi (Şekil 4-2). Formülasyona ait bilgilere Tablo 4-2'de tanımlandı.

Tablo 4-2. XPUR 71 formülasyonu

Direct Blue 71 (%)	Ethoquad HT 25 (%)	Armafoam SP 32 (%)	Su (mL)
80	19	1	200



Şekil 4-2.XPUR 71 reaksiyon şeması

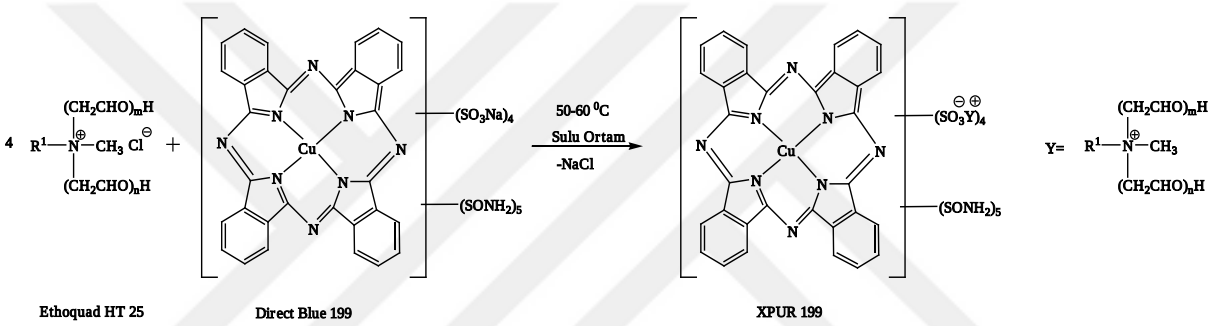
Reaksiyonda yan ürün olarak tuz oluştuğundan saflaştırma işlemi yapıldı. Oda sıcaklığına gelen boya çözeltisi karışımının iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletildikten sonra, soğuk ortamda mavi bantlı süzgeç kâğıdıyla süzülerek tekrar iletkenliği ölçüldü ve iletkenlik değerleri sırasıyla 11,88 ve 2,5 mS'dir. Na_2CO_3 kullanılarak çöktürme yöntemiyle saflaştırma işlemi ile gerçekleştirildi ve %66 verimle reaktif boya çözeltisi elde edildi.

4.1.3.XPUR 199 Sentezi ve Saflaştırılması

0,04 mol Ethoquad HT 25 ile 0,01 mol Direct Blue 199 kimyasalları 50-60 ºC sıcaklık aralığında, 200 ml su içerisinde çözüldükten sonra yaklaşık 1100 rpm hızı ile karıştırılarak XPUR 199 ürünü elde edildi (Şekil 4-3). Formülasyona ait bilgilere Tablo 4-3'te tanımlandı.

Tablo 4-3.XPUR 199 formülasyonu

Direct Blue 199 (%)	Ethoquad HT 25 (%)	Armafoam SP 32 (%)	Su (mL)
78	22	1	200



Şekil 4-3. XPUR 199 reaksiyon şeması

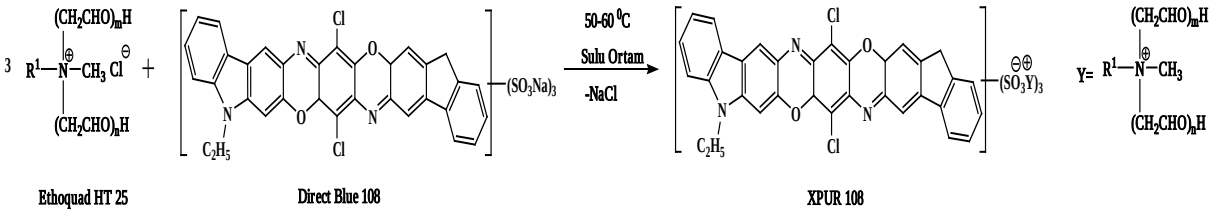
Reaksiyonda yan ürün olarak tuz oluştuğundan saflaştırma işlemi yapıldı. Oda sıcaklığına gelen boya çözeltisi karışımının iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletildikten sonra, soğuk ortamda mavi bantlı kâğıdıyla süzülerek tekrar iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisinin oda sıcaklığındaki ve +4 ºC'de bekletilip süzülmüş halinin iletkenlik değerleri sırasıyla 12,69 ve 2,87 mS'dir. Na_2CO_3 kullanılarak çöktürme yöntemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirildi ve %55 verimle reaktif boya çözeltisi elde edildi.

4.1.4. XPUR 108 Sentezi ve Saflaştırılması

0,045 mol Ethoquad HT 25 ile 0,015 mol Direct Blue 108 bileşikleri 50-60 ºC sıcaklık aralığında 200 ml su içerisinde çözüldükten sonra yaklaşık 1100 rpm hızı ile karıştırılarak XPUR 108 ürünü elde edildi (Şekil 4-4). Formülasyona ait bilgiler Tablo 4-4'te tanımlandı.

Tablo 4-4.XPUR 108 formülasyonu

Direct Blue 108 (%)	Ethoquad HT 25 (%)	Armafoam SP 32 (%)	Su (mL)
77	22	1	200



Şekil 4-4.XPUR 108 reaksiyon şeması

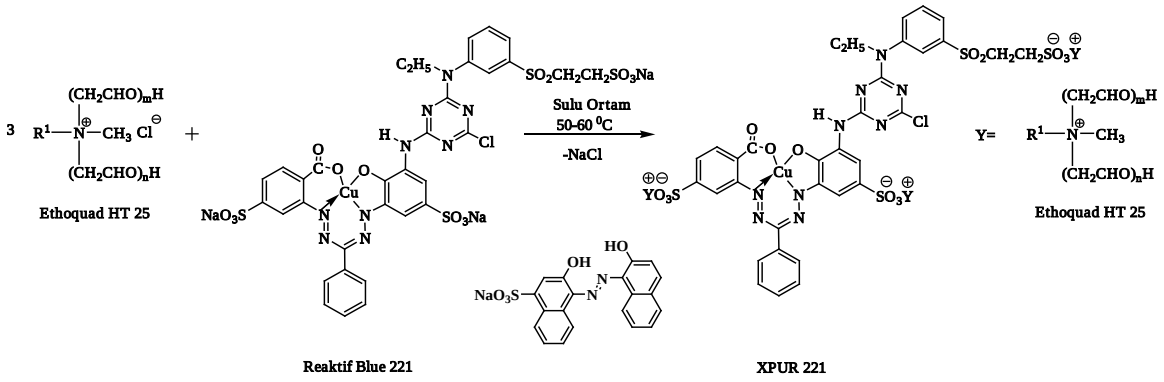
Reaksiyon sonrası boya çözeltinin yanında tuz oluşumu gerçekleştiği için saflaştırma işlemi yapıldı. Oda sıcaklığına gelen su içeren boya çözeltisi karışımının iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletildi ve soğukken mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve iletkenliği tekrar ölçüldü. Boya çözeltisinin oda sıcaklığındaki ve +4 ºC'de bekletilip süzülmüş halinin iletkenlik değerleri sırasıyla 22,2 ve 17,31 mS'dir. Faz ayırma metodu ile saflaştırma işlemi ile gerçekleştirildi. Na_2CO_3 kullanılarak çöktürme yöntemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirildi ve %65 verimle reaktif boya çözeltisi elde edildi.

4.1.5. XPUR 221 Sentezi ve Saflaştırılması

0,045 mol Ethoquad HT 25 ile 0,015 mol Reactive Blue 221'in 50-60 ºC sıcaklık aralığında 200 ml su içerisinde çözüldükten sonra, yaklaşık 1100 rpm hızı ile karıştırılarak XPUR 221 ürünü elde edildi (Şekil 4-5). Formülasyona ait bilgiler Tablo 4-5'te tanımlandı.

Tablo 4-5.XPUR 221 formülasyonu

Reactive Blue 221 (%)	Ethoquad HT 25 (%)	Armafoam SP 32 (%)	Su (mL)
74	25	1	200



Şekil 4-5.XPUR 221 reaksiyon şeması

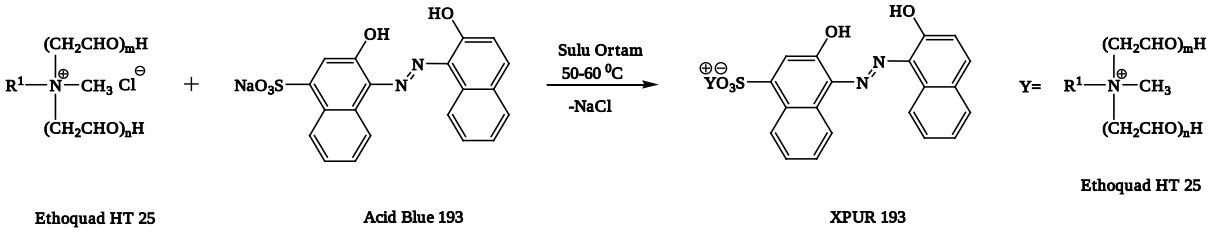
Reaksiyon sonrası boya çözeltisinin yanında tuz oluşumu gerçekleştiği için saflaştırma işlemi yapıldı. Oda sıcaklığına gelen su içeren boya çözeltisi karışımının iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletildi ve soğukken mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve iletkenliği tekrar ölçüldü. Boya çözeltisinin oda sıcaklığındaki ve +4 ºC'de bekletilip süzülmüş halinin iletkenlik değerleri sırasıyla 13,7 ve 7,8 mS'dir. Na_2CO_3 kullanılarak çöktürme yöntemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirildi ve %60 verimle reaktif boya çözeltisi elde edildi.

4.1.6. XPUR 193 Sentezi ve Saflaştırılması

0,06 mol Ethoquad HT 25 ile 0,06 mol Acid Blue 193 bileşikleri 50-60 ºC sıcaklık aralığında 200 ml su içerisinde çözüldükten sonra, yaklaşık 1100 rpm hızı ile karıştırılarak XPUR 193 reaksiyonu ürünü elde edildi (Şekil 4-6). Formülasyona ait bilgiler Tablo 4-6'da tanımlandı.

Tablo 4-6.XPUR 221 formülasyonu

Acid Blue 193 (%)	**Ethoquad HT 25 (%)**	**Armafoam SP 32 (%)**	**Su (mL)**
70	30	1	200



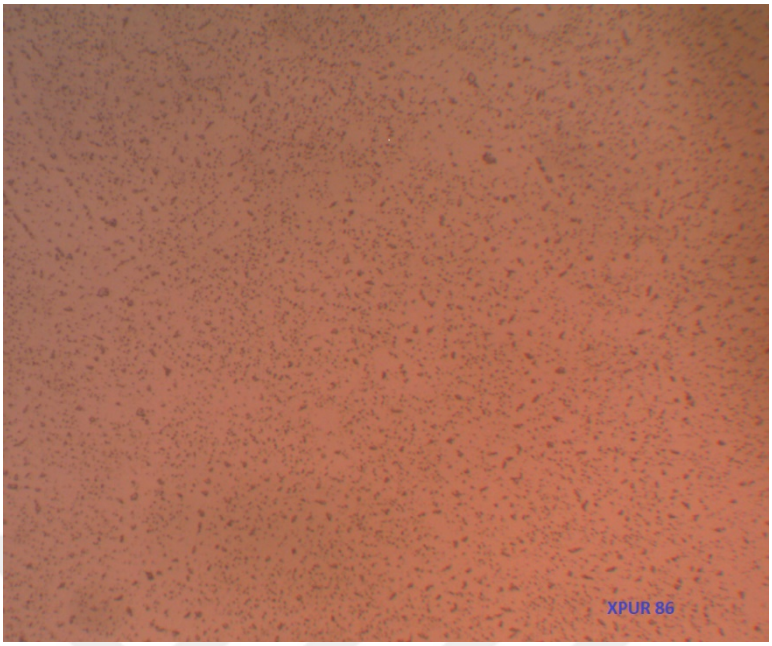
Şekil 4-6.XPUR 193 reaksiyon şeması

Reaksiyon sonrası boya çözeltisinin yanında tuz oluşumu gerçekleştiği için saflaştırma işlemine geçildi. Oda sıcaklığına gelen su içeren boya çözeltisi karışımının iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletildi ve soğukken mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve iletkenliği tekrar ölçüldü. Boya çözeltisinin oda sıcaklığındaki ve +4 ºC'de bekletilip süzülmüş halinin iletkenlik değerleri sırasıyla 14,84 ve 6,7 mS'dir. Daha sonra faz ayırma metodu ile saflaştırma işlemi ile gerçekleştirildi. Na_2CO_3 kullanılarak çöktürme yöntemiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirildi ve %60 verimle reaktif boya çözeltisi elde edildi.

4.2.SENTEZLENEN REAKTİF BOYALARIN KARAKTERİZASYONU

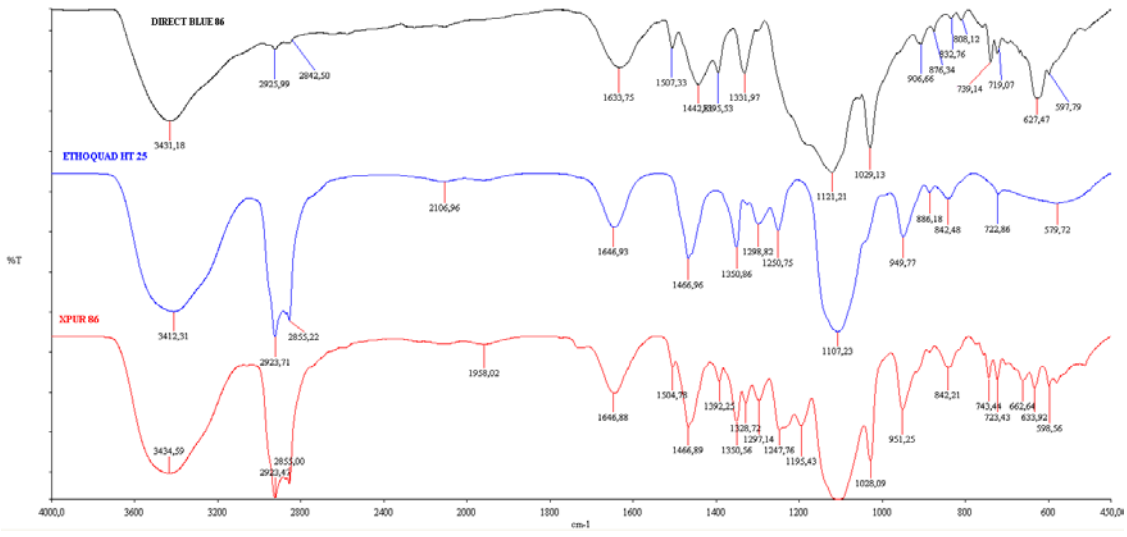
4.2.1.XPUR 86 Karakterizasyonu

Elde edilen reaktif boya çözeltisinin %katı miktarına Sartorious marka 17MA model nem cihazı ile 140 ºC'de bakıldı ve 1 gram numuneye karşılık %katı değerinin %98,83 olduğu görüldü. Ezilme kontrolü BYK marka grindometreyle gerçekleştirilmiş olup 2,5 µm olarak ölçüldü. Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskopta görüntülerini görebilmek için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltilmiş ve Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda 3500 rpm'de 1 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir görüntü sağlanmıştır. Daha sonra Olympus marka CX31 model mikroskop cihazında 10x ile PETOL 48-3MB ile %0,1 boya çözeltisinin yüzey görüntüleri alınmıştır. PETOL 48-3MB içerisinde 1 µm'nin altında reaktif boya çözeltisinin partikül boyutları ve yüzey büyüklükleri gözlemlendi (Şekil 4-7).



Şekil 4-7.PETOL 48-3MB içinde XPUR 86 mikroskop görüntüsü

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, Direct Blue 86 ve XPUR 86'nın moleküler analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4-8).



Şekil 4-8. Ethoquad HT 25, Direct Blue 86 ve XPUR 86'nın FTIR spektrumu

Direct Blue 86 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3431 cm^{-1}'de yayvan primer amin N-H gerilimi piki, 1633 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1121 cm^{-}

$^{1'}$de sülfonamite ait olan S=O piki, 1021 cm$^{-1'}$de aromatik bölgedeki =C-H piki, 906 cm$^{-1'}$de aromatik bölgede trans konumda disubstutie bağlı C=C piki, 627 cm$^{-1'}$de aromatik bölgede cis konumda bağlı C=C pikleri gözlenmektedir.

Ethoquad HT 25 bileşiğinin FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm$^{-1'}$de yayvan bir O-H gerilimi piki, 2923-2855 cm^{-1} aralığında ve 1466 cm$^{-1'}$de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1298 cm^{-1}-1107 cm^{-1} aralığında =C-H piki, 722 cm$^{-1'}$de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

XPUR 86 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3434 cm$^{-1'}$de yayvan primer amin N-H gerilimi piki, 1646 cm$^{-1'}$de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1121 cm$^{-1'}$de sülfonamite ait olan S=O piki, C-O primer alkole ait olan piki, 1028 cm$^{-1'}$de aromatik bölgedeki =C-H piki, 951 cm$^{-1'}$de aromatik bölgede trans konumda disubstutie bağlı C=C piki, 633 cm$^{-1'}$de aromatik bölgede cis konumda bağlı C=C pikleri gözlenmektedir.

Sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti boya çözeltisi içeriği 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanmış olup poliüretan sünger üretimiyle gerçekleştirildi. Aynı zamanda karşılaştırma yapılması adına boya çözeltisindeki pigment yüzdesi kadar pigment kullanılarak toz pigmentten poliüretan sünger üretildi (Şekil 4-9).



Şekil 4-9.XPUR 86 ve Direct Blue 86 kullanılarak basılan poliüretan süngerler

Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri%3'lük asetik asit %10'luk etil alkol, bulaşık deterjan suyu (%20) çözeltilerine ve ayçiçek yağı içerisine 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulması, oda koşullarında bir hafta boyunca gözlemlenmesiyle gerçekleştirildi (Şekil 4-10 ve 4-11).



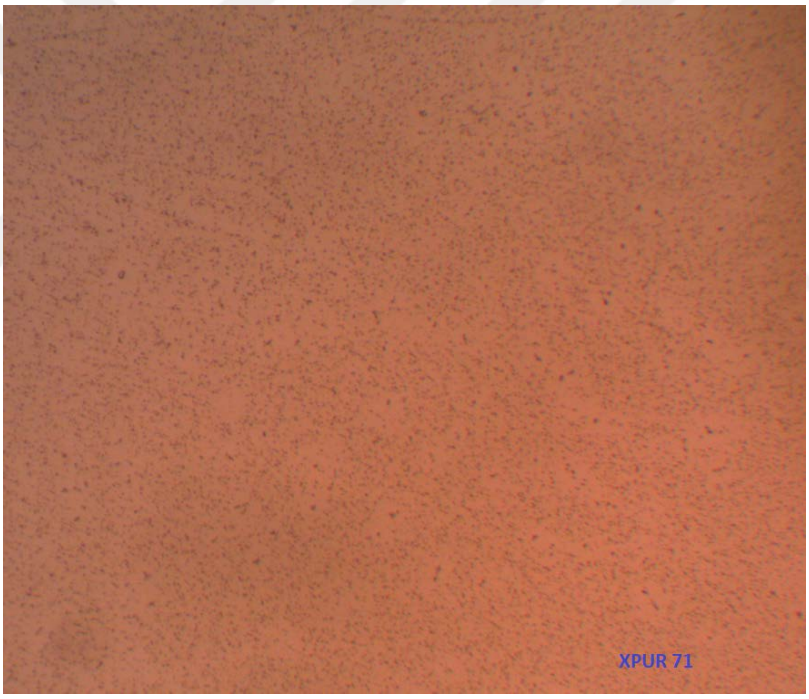
Şekil 4-10.XPUR 86 ile basılan süngerlerin migrasyon testi



Şekil 4-11.Direct Blue 86 ile basılan süngerlerim migrasyon testi

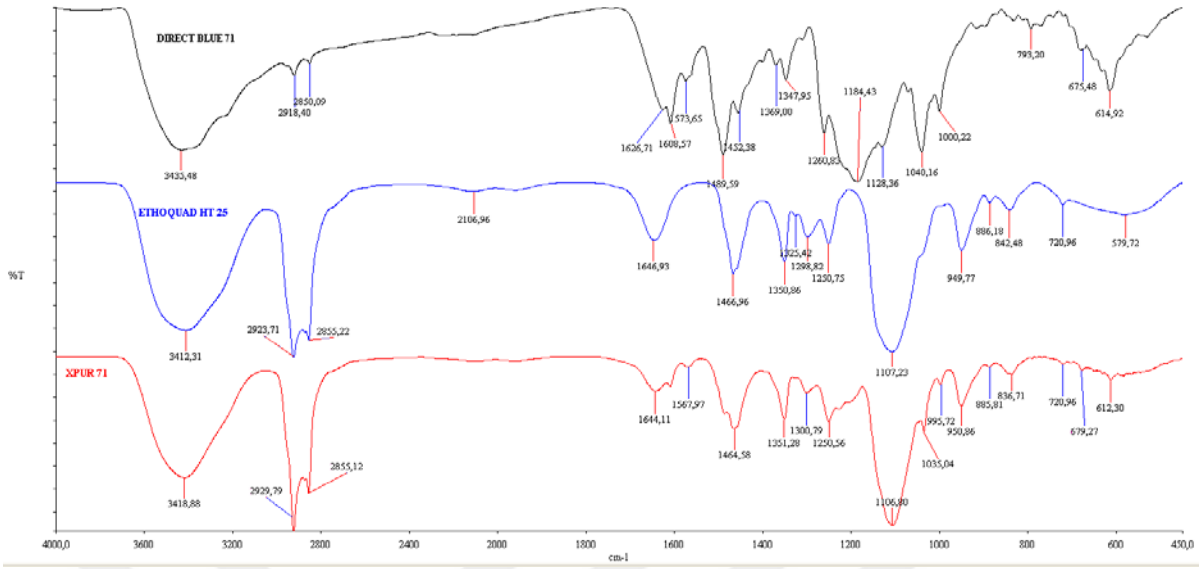
4.2.2.XPUR 71 Karakterizasyonu

Elde edilen reaktif boya çözeltisinin %katı miktarına Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı ile 140 ºC'de bakıldı ve 1 gram numuneye karşılık %katı değeri %98,65 olarak bulundu. Ezilme kontrolü BYK marka grindometre ile gerçekleştirilmiş olup 2,5 µm olarak bulundu. Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskopta görüntülerini görebilmek için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltimiş ve Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda 3500 rpm'de 1 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir görüntü sağlanmıştır. Daha sonra Olympus Marka CX31 Model Mikroskop cihazında 10x ile PETOL 48-3MB ile %0,1 boya çözeltisinin yüzey görüntüleri alındı. PETOL 48-3MB içerisinde 1 µm'nin altında reaktif boya çözeltisinin partikül boyutları ve yüzey büyüklükleri gözlemlendi (Şekil 4-12).



Şekil 4-12.PETOL 48-3MB içinde XPUR 71 mikroskop görüntüsü

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, Direct Blue 71 ve XPUR 71'in moleküler analizi gerçekleştirildi. Analize ait spektruma Şekil 4-13'te yer verildi.



Şekil 4-13.Ethoquad HT 25, Direct Blue 71 ve XPUR 71'in FTIR spektrumu

Direct Blue 71 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3435 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 1626 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1489 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1184 cm^{-1}'de C-O piki, 1040 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O piki, 1000 cm^{-1}'de aromatik bölgede trans konumda disubstutie bağlı C=C piki, 675 cm^{-1}'de aromatik bölgede cis konumda bağlı C=C pikleri gözlenmektedir.

Ethoquad HT 25 bileşiğinin FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan bir O-H gerilimi piki, 2923-2855 cm^{-1} aralığında -CH-CH- piki ve 1646 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1107 cm^{-1} aralığında =C-H piki, 842 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

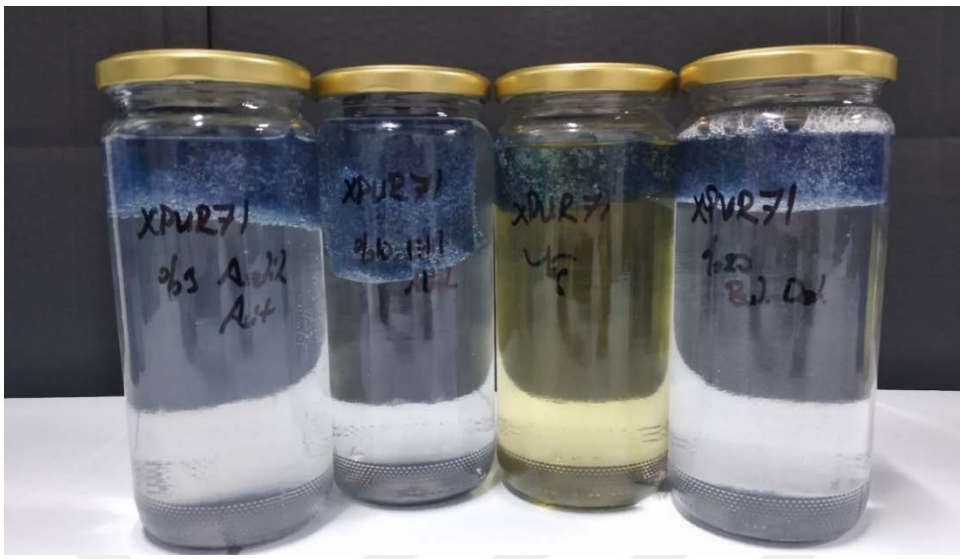
XPUR 71 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3418 cm^{-1}'de yayvan primer amin N-H gerilimi piki, 2929-2855 cm^{-1} aralığında -CH-CH- piki, 1644 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1106 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O piki, C-O primer alkole ait olan piki, 1035 cm^{-1}'de aromatik bölgedeki =C-H piki, 950 cm^{-1}'de aromatik bölgede trans konumda disubstutie bağlı C=C piki, 679 cm^{-1}'de aromatik bölgede cis konumda bağlı C=C pikleri gözlenmektedir.

Sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti boya çözeltisi içeriği 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanmış olup poliüretan sünger üretimiyle gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda karşılaştırma yapılması adına boya çözeltisindeki pigment yüzdesi kadar pigment kullanılarak toz pigmentten poliüretan sünger üretildi (Şekil 4-14).



Şekil 4-14.XPUR 71 ve Direct Blue 71 kullanılarak basılan poliüretan süngerler

Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol, %20'lik bulaşık deterjanı çözeltileri ve ayçiçek yağ içerisinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulduktan sonra, oda koşullarında bir hafta boyunca renk değişimleri gözlemlendi (Şekil 4-15 ve 4-16).



Şekil 4-15.XPUR 71 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

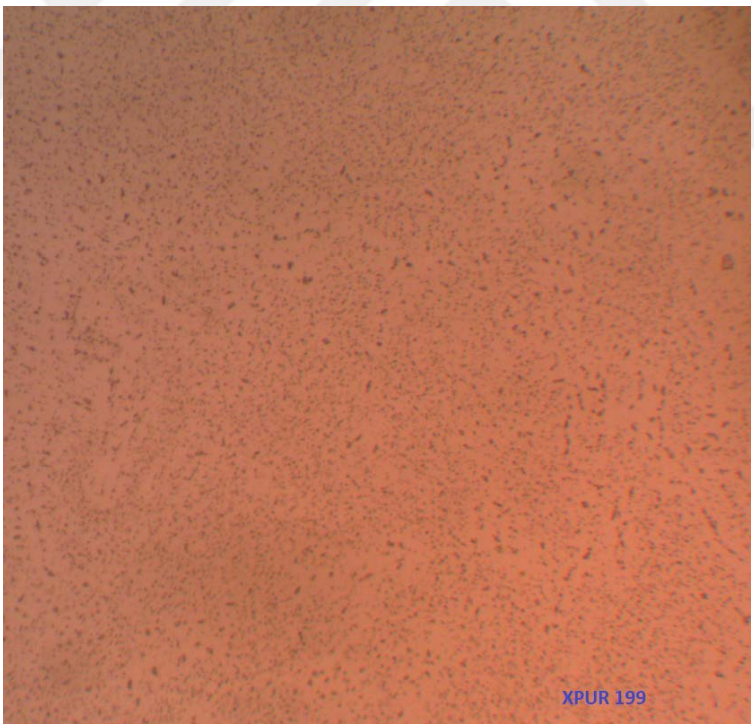


Şekil 4-16.Direct Blue 71 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

4.2.3.XPUR 199 Karakterizasyonu

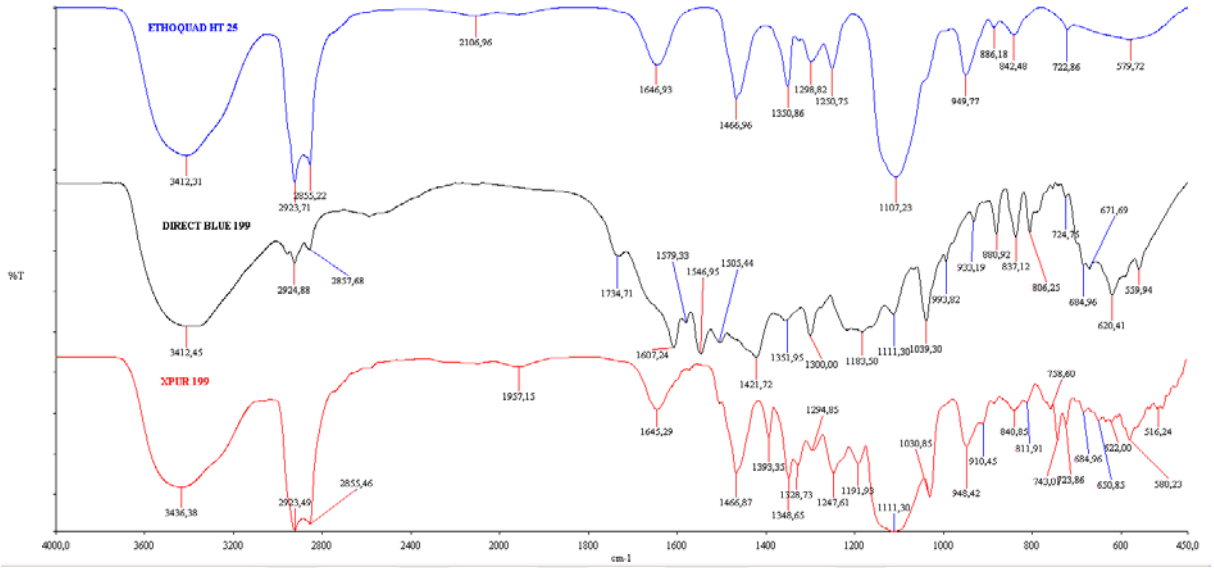
Elde edilen reaktif boya çözeltisinin %katı miktarına Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı ile 140 ºC'de bakıldı ve 1 gram numuneye karşılık %katı değeri %97,21 olarak bulunmuştur. Ezilme kontrolü BYK marka grindometre ile gerçekleştirilmiş olup 2,5 µm olarak bulundu.

Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskopta görüntülerini görebilmek için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltilmiş ve Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda 3500 rpm'de 1 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir görüntü sağlanmıştır. Daha sonra Olympus Marka CX31 Model Mikroskop cihazında 10x ile PETOL 48-3MB ile %0,1 boya çözeltisinin yüzey görüntüleri alınmıştır. PETOL 48-3MB içerisinde 1 µm'nin altında reaktif boya çözeltisinin partikül boyutları ve yüzey büyüklükleri gözlemlendi (Şekil 4-17).



Şekil 4-17.PETOL 48 3MB içinde XPUR 199 mikroskop görüntüsü

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, Direct Blue 109 ve XPUR 109'un moleküler analizi gerçekleştirildi. Analize ait spektruma Şekil 4-18'de yer verildi.



Şekil 4-18.Ethoquad HT 25, Direct Blue 71 ve XPUR 199'un FTIR spektrumu

Ethoquad HT 25 bileşiğinin FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan bir O-H gerilimi piki, 2923-2855 cm^{-1} aralığında ve 1466 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1298 cm^{-1}-1107 cm^{-1} aralığında =C-H piki, 722 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Direct Blue 199 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 2924 ve 2857 cm^{-1} aralığında aromatik bölgedeki -CH-CH- piki, 1607 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1421 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1111 cm^{-1}'de C-O piki, 1030 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri gözlenmektedir.

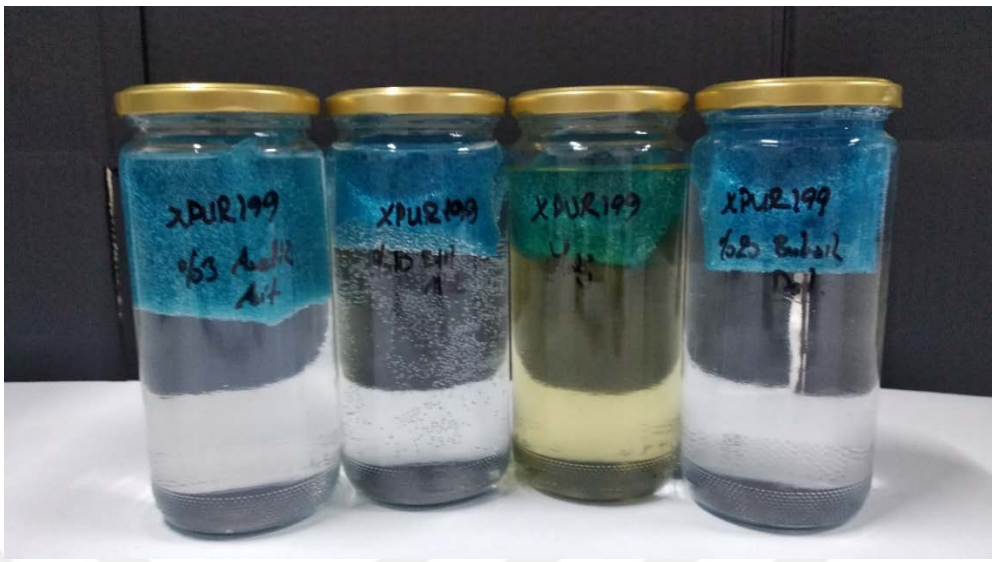
XPUR 199 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3436 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 2923 ve 2855 cm^{-1} aralığında -CH-CH- piki, 1645 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1466 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1111 cm^{-1}'de C-O piki, 1030 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri gözlenmektedir.

Sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti boya çözeltisi içeriği 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanmış olup poliüretan sünger üretimiyle gerçekleştirildi. Aynı zamanda karşılaştırma yapılması adına boya çözeltisindeki pigment yüzdesi kadar pigment kullanılarak toz pigmentten poliüretan sünger üretildi (Şekil 4-19).

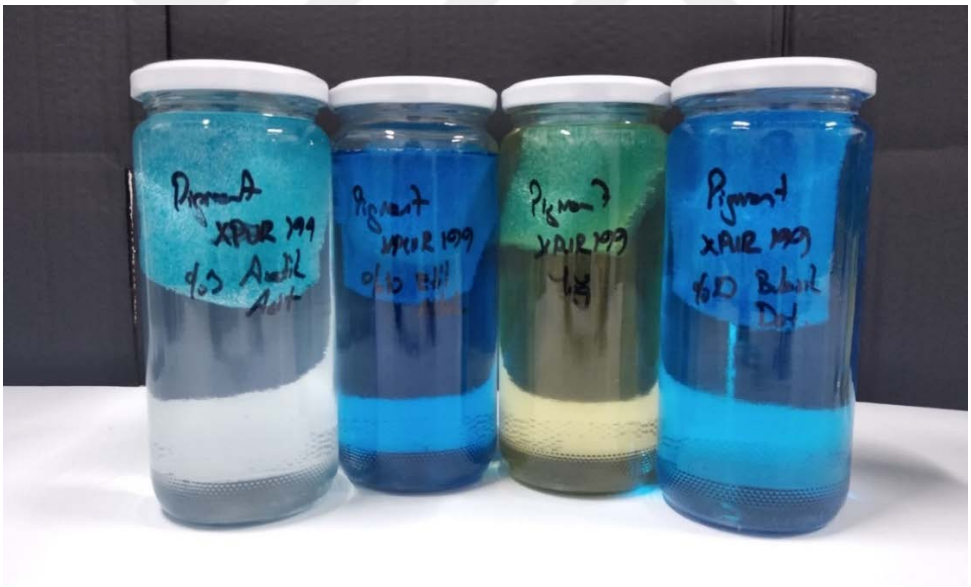


Şekil 4-19.XPUR 199 ve Direct Blue 199 kullanılarak basılan poliüretan süngerler

Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol, %20'lik bulaşık deterjanı çözeltileri ve yağ içerisinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulduktan sonra, oda koşullarında bir hafta boyunca renk değişimleri gözlemlendi (Şekil 4-20 ve 4-21).



Şekil 4-20.XPUR 199 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

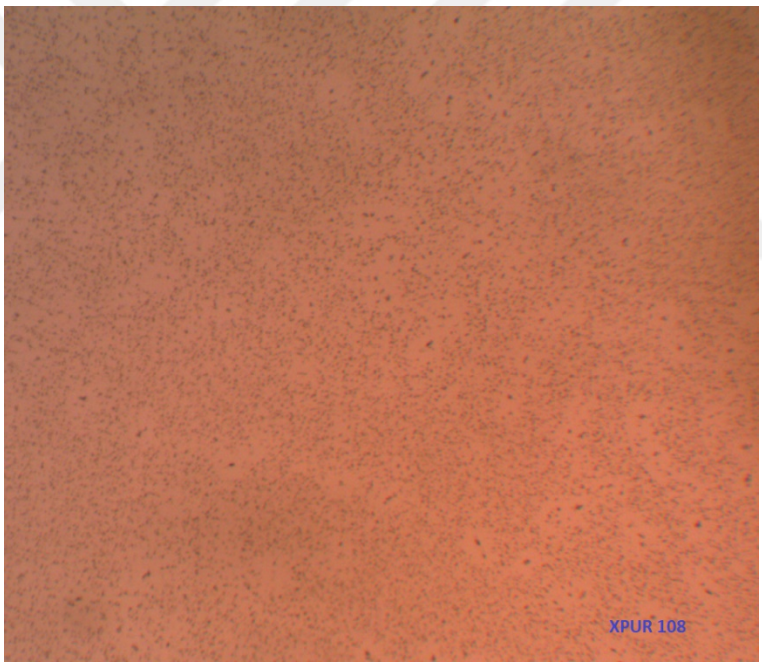


Şekil 4-21.Direct Blue 199 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

4.2.4. XPUR 108 Karakterizasyonu

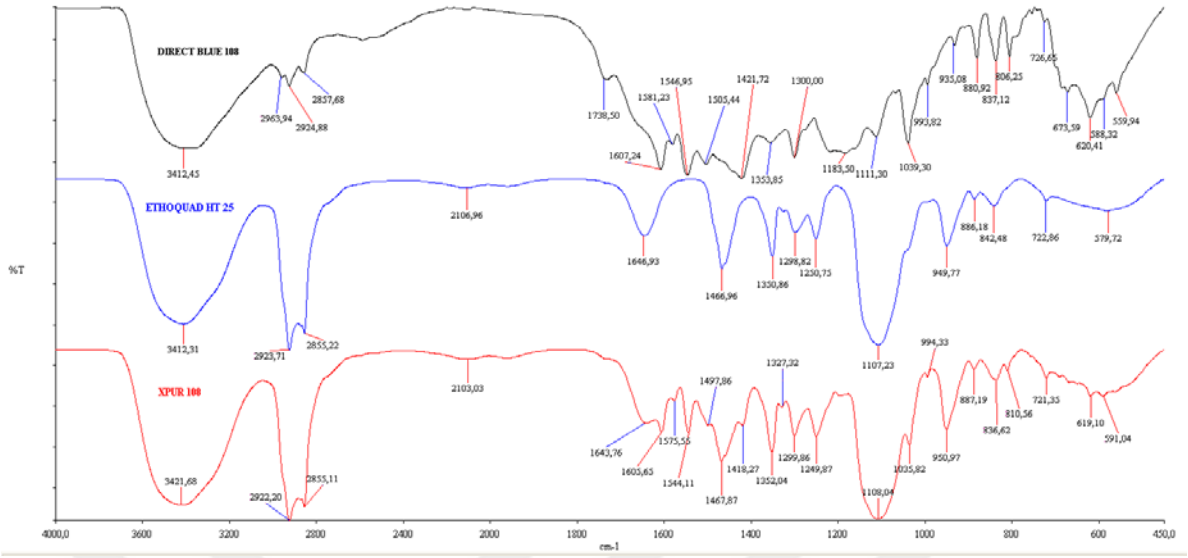
Sentezlenen reaktif boya çözeltisinin %katı miktarına Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı ile 140 ºC'de bakıldı ve 1 gram numuneye karşılık %katı değeri %96,64 olarak bulundu. Ezilme kontrolü BYK marka grindometre ile gerçekleştirilmiş olup 2,5 µm olarak bulundu.

Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskopta görüntülerini görebilmek için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltilmiş ve Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda 3500 rpm'de 1 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir görüntü sağlanmıştır. Daha sonra Olympus Marka CX31 Model Mikroskop cihazında 10x ile PETOL 48-3MB ile %0,1 boya çözeltisinin yüzey görüntüleri alındı. PETOL 48-3MB içerisinde 1 µm'nin altında reaktif boya çözeltisinin partikül boyutları ve yüzey büyüklükleri gözlemlendi (Şekil 4-22).



Şekil 4-22.PETOL 48 3MB içinde XPUR 108 mikroskop görüntüsü

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, Direct Blue 108 ve XPUR 108'in moleküler analizi gerçekleştirildi (Şekil 4-23).



Şekil 4-23.Ethoquad HT 25, Direct Blue 108 ve XPUR 108'in FTIR spektrumu

Ethoquad HT 25 bileşiğinin FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan bir O-H gerilimi piki, 2923-2855 cm^{-1} aralığında ve 1466 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1298 cm^{-1}-1107 cm^{-1} aralığında =C-H piki, 722 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Direct Blue 108 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 2924 ve 2857 cm^{-1} aralığında aromatik bölgedeki -CH-CH- piki, 1607 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1546 cm^{-1}'de alkenlere ait olan -HC=CH- gerilimi piki, 1421 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1111 cm^{-1}'de C-O piki, 1030 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri gözlenmektedir.

XPUR 108 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3421 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 2922 ve 2855 cm^{-1} aralığında -CH-CH- piki, 1643 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1467 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1108 cm^{-1}'de C-O piki, 1035 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri, 721 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti boya çözeltisi içeriği 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanmış olup poliüretan sünger üretimiyle gerçekleştirildi. Aynı zamanda karşılaştırma yapılması adına boya

çözeltisindeki pigment yüzdesi kadar pigment kullanılarak toz pigmentten poliüretan sünger üretildi (Şekil 4-24).



Şekil 4-24.XPUR 108 ve Direct Blue 108 kullanılarak basılan poliüretan süngerler

Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol, %20'lik bulaşık deterjanı çözeltileri ve ayçiçek yağ içerisinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulduktan sonra, oda koşullarında bir hafta boyunca renk değişimleri gözlemlendi (Şekil 4-25 ve 4-26).



Şekil 4-25.XPUR 108 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

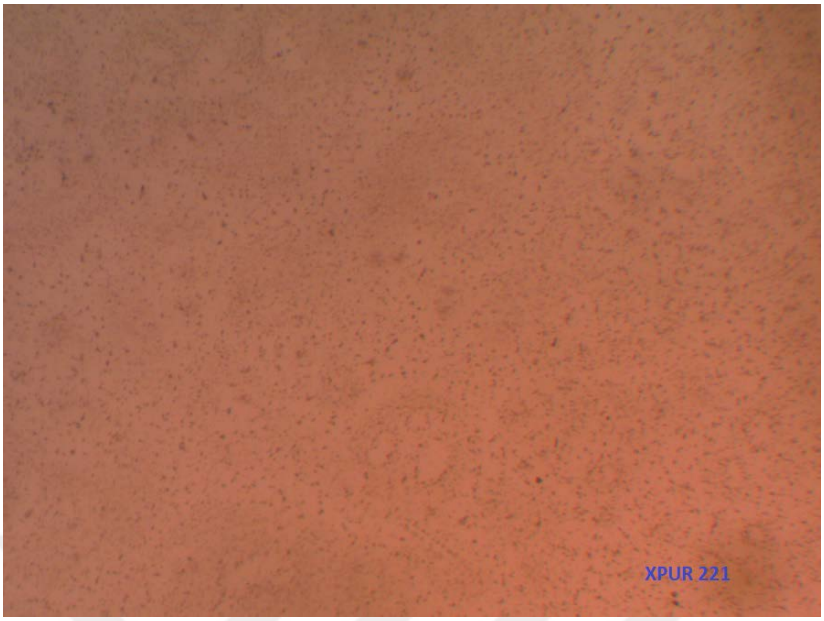


Şekil 4-26.Direct Blue 108 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

4.2.5. XPUR 221 Karakterizasyonu

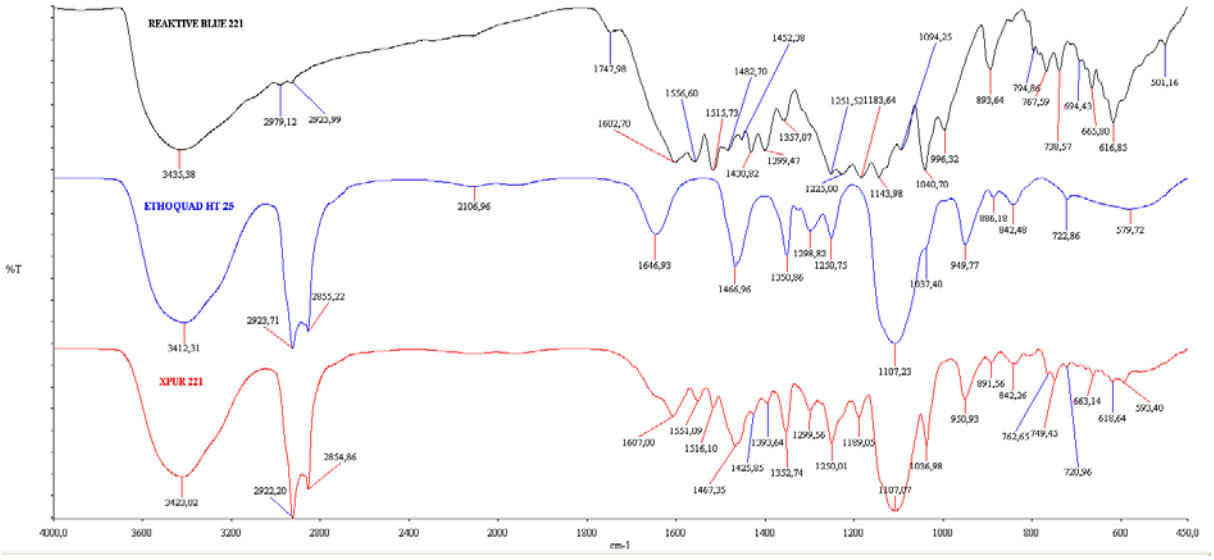
Elde edilen reaktif boya çözeltisinin %katı miktarına Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı ile 140 ºC'de bakılmış ve 1 gram numuneye karşılık %katı değeri %97,3 olarak bulundu. Ezilme kontrolü BYK marka grindometre ile gerçekleştirilmiş olup 2,5 µm olarak bulundu.

Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskopta görüntülerini görebilmek için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltilmiş ve Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda 3500 rpm'de 1 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir görüntü sağlanmıştır. Daha sonra Olympus marka CX31 model mikroskop cihazında 10x ile PETOL 48-3MB ile %0,1 boya çözeltisinin yüzey görüntüleri alınmıştır. PETOL 48-3MB içerisinde 1 µm'nin altında reaktif boya çözeltisinin partikül boyutları ve yüzey büyüklükleri gözlemlendi (Şekil 4-27).



Şekil 4-27.PETOL 48 3MB içinde XPUR 221 mikroskop görüntüsü

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, Reaktive Blue 221 ve XPUR 221'in moleküler analizi gerçekleştirildi. Analize ait spektruma Şekil 4-28'de yer verildi.



Şekil 4-28.Ethoquad HT 25, Reactive Blue 221 ve XPUR 221'in FTIR spektrumu

Ethoquad HT 25 bileşiğinin FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan bir O-H gerilimi piki, 2923-2855 cm^{-1} aralığında ve 1466 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1298 cm^{-1}-1107 cm^{-1} aralığında =C-H piki, 722 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Direct Blue 221 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3435 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 2979 ve 2925 cm^{-1} aralığında aromatik bölgedeki -CH-CH- piki, 1602 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1515 cm^{-1}'de alkenlere ait olan -HC=CH- gerilimi piki, 1421 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1043 cm^{-1}'de C-O piki, 1040 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri gözlenmektedir.

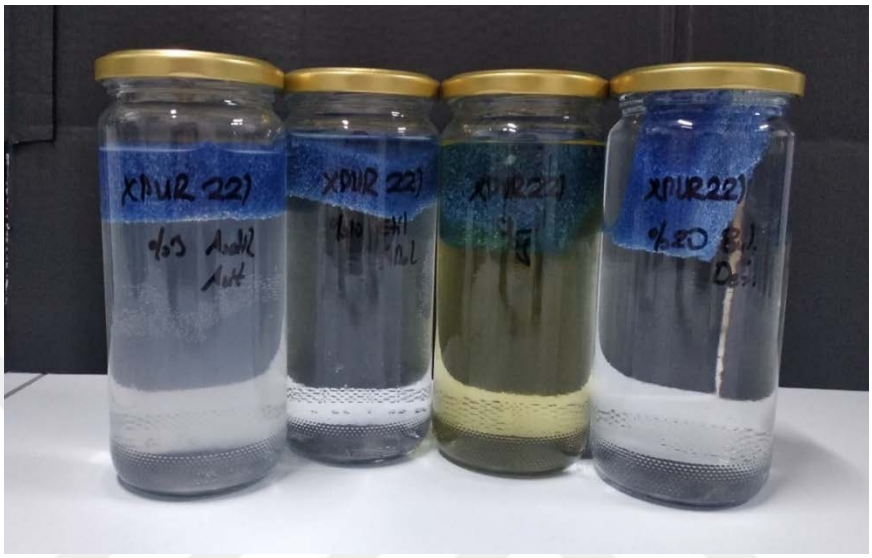
XPUR 221 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3421 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 2922 ve 2855 cm^{-1} aralığında -CH-CH- piki, 1643 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1467 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1108 cm^{-1}'de C-O piki, 1035 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri, 663 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti boya çözeltisi içeriği 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanmış olup poliüretan sünger üretimiyle gerçekleştirildi. Aynı zamanda karşılaştırma yapılması adına boya çözeltisindeki pigment yüzdesi kadar pigment kullanılarak toz pigmentten poliüretan sünger üretildi (Şekil 4-29).

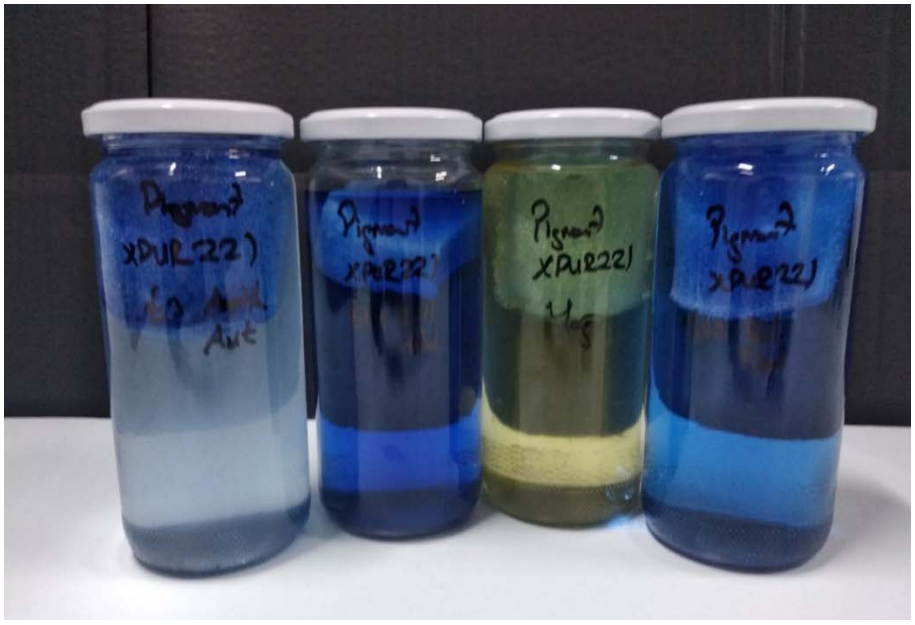


Şekil 4-29.XPUR 201 ve Reactive Blue 201 kullanılarak basılan poliüretan süngerler

Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol, %20'lik bulaşık deterjanı çözeltileri ve ayçiçek yağ içerisinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulduktan sonra, oda koşullarında bir hafta boyunca renk değişimleri gözlemlendi (Şekil 4-30 ve 4-31).



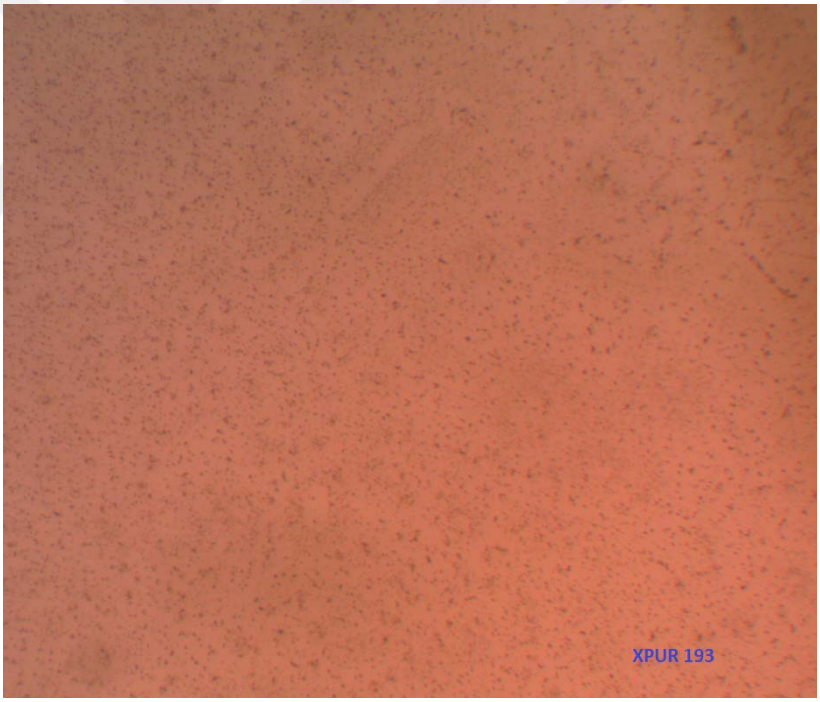
Şekil 4-30.XPUR 221 ile basılan süngerlerin migrasyon testi



Şekil 4-31.Reactive Blue 221 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

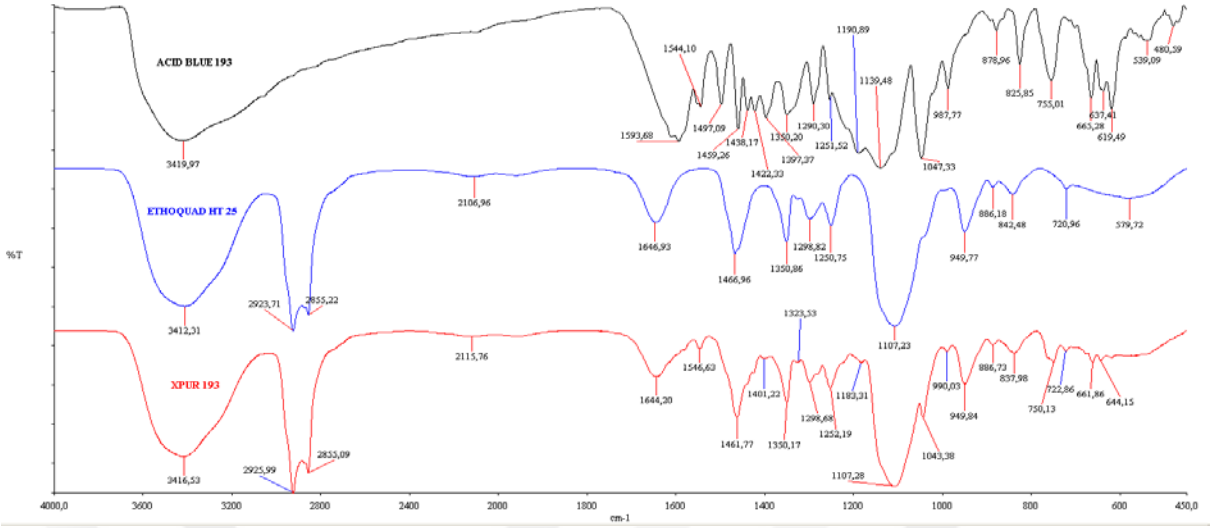
4.2.6.XPUR 193 Karakterizasyonu

Elde edilen reaktif boya çözeltisinin %katı miktarına Sartorious Marka 17MA Model Nem Cihazı ile 140 ºC'de bakılmış ve 1 gram numuneye karşılık %katı değeri 99,42 olarak bulunmuştur. Ezilme kontrolü BYK marka grindometre ile gerçekleştirilmiş olup 2,5 µm olarak bulundu. Sentezlenen boya çözeltisinin mikroskopta görüntülerini görebilmek için boya çözeltisi, PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltilmiş ve Speedmixer marka DAC 150.1 FVZ model karıştırıcıda 3500 RPM'de 1 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir görüntü sağlanmıştır. Daha sonra Olympus marka CX31 model mikroskop cihazında 10x ile PETOL 48-3MB ile %0,1 boya çözeltisinin yüzey görüntüleri alındı. PETOL 48-3MB içerisinde 1 µm'nin altında reaktif boya çözeltisinin partikül boyutları ve yüzey büyüklükleri gözlemlendi (Şekil 4-32).



Şekil 4-32.PETOL 48 3MB içinde XPUR 193 mikroskop görüntüsü

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, Acid Blue 193 ve XPUR 193'ün moleküler analizi gerçekleştirildi (Şekil 4-33).



Şekil 4-33.Ethoquad HT 25, Acid Blue 193 ve XPUR 193'in FTIR spektrumu

Ethoquad HT 25 bileşiğinin FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3412 cm^{-1}'de yayvan bir O-H gerilimi piki, 2923-2855 cm^{-1} aralığında ve 1466 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1298 cm^{-1}-1107 cm^{-1} aralığında =C-H piki, 722 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Acid Blue 193 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3419 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 1593 cm^{-1} aralığında alkenlere ait –CH=CH- piki, 1497 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1047 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri gözlenmektedir.

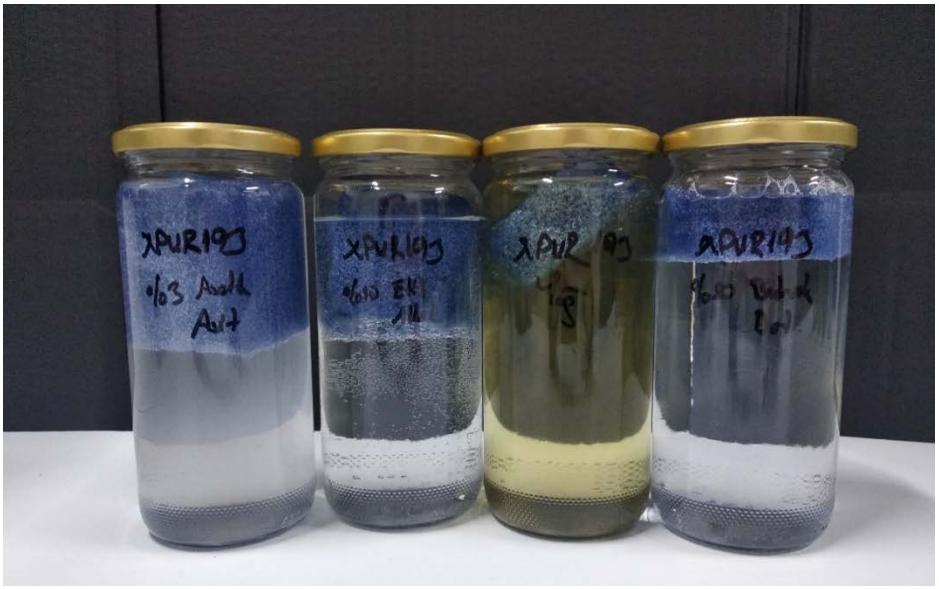
XPUR 193 boyasının FTIR analizinde moleküler yapısı incelendiğinde; 3416 cm^{-1}'de yayvan alkol O-H gerilimi piki, 1644 cm^{-1}'de imine ait olan C=N gerilimi piki, 1461 cm^{-1}'de alkanlara ait olan C-H gerilimi piki, 1107 cm^{-1}'de C-O piki, 1043 cm^{-1}'de sülfonamite ait olan S=O pikleri, 750 cm^{-1}'de C-Cl halojen piki gözlenmektedir.

Sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti boya çözeltisi içeriği 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak farklı formülasyonlar hazırlanmış olup poliüretan sünger üretimiyle gerçekleştirildi. Aynı zamanda karşılaştırma yapılması adına boya çözeltisindeki pigment yüzdesi kadar pigment kullanılarak toz pigmentten poliüretan sünger üretildi (Şekil 4-34).



Şekil 4-34.XPUR 193 ve Acid Blue 193 kullanılarak basılan poliüretan süngerler

Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol, %20'lik bulaşık deterjanı çözeltileri ve yağ içerisinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulduktan sonra, oda koşullarında bir hafta boyunca renk değişimleri gözlemlendi (Şekil 4-35 ve 4-36).



Şekil 4-35. XPUR 193 ile basılan süngerlerin migrasyon testi



Şekil 4-36.Acid Blue 193 ile basılan süngerlerin migrasyon testi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1.REAKTİF BOYA ÇÖZELTİSİ SENTEZLERİ VE SAFLAŞTIRILMASI

Tez kapsamında gerçekleşen reaktif boya çözeltisi reaksiyonları; ETHOQUAD HT 25 ile toz boya çözeltilerinin arasında, 200 mL su varlığında, 50-60 ºC sıcaklık aralığında, yaklaşık 1100 rpm hızı ile karıştırılarak, %1 oranında köpük kesici kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıntılara Başlık 4.1'de yer verilmiştir. Sentezlenen tüm reaktif boya çözeltilerinin formülasyonu Tablo 5-1'de toplu bir şekilde verilmiştir.

Tablo 5-1.Sentezlenen reaktif boya çözeltilerinin formülasyonu

Kimyasallar	**XPUR 86**	**XPUR 71**	**XPUR 199**	**XPUR 108**	**XPUR 221**	**XPUR 193**
Ethoquat Ht 25	0,06	0,04	0,040	0,045	0,045	0,06
Direct Blue 86	0,03	-	-	-	-	-
Direct Blue 71	-	0,01	-	-	-	-
Direct Blue 199	-	-	0,010	-	-	
Direct Blue 108	-	-	-	0,015	-	-
Reactive Blue 221	-	-	-	-	0,015	-
Acid Blue 193	-	-	-	-	-	0,06

XPUR 86 sentezi, Ethoquad HT 25'te bulunan CI^- anyonu ile Direct Blue 86'da bulunan Na^+ SO_3^- grubu arasında Cl^- ve Na^+ iyonları arasında oluşan iyonik kuvvetlerle boya çözeltisi oluşumu sağlandı.

XPUR 71 sentezinde Ethoquad HT 25'te bulunan CI^- anyonu ile Direct Blue 71'de bulunan Na^+ SO_3^- grubu arasında Cl^- ve Na^+ iyonları arasında oluşan iyonik kuvvetlerle boya çözeltisi oluşumu gerçekleştirildi.

XPUR 199 sentezinde Ethoquad HT 25'te bulunan CI^- anyonu ile Direct Blue 199'da bulunan Na^+ SO_3^- grubu arasında Cl^- ve Na^+ iyonları arasında oluşan iyonik kuvvetlerle boya çözeltisi oluşumu sağlandı.

XPUR 108 sentezinde Ethoquad HT 25'te bulunan CI^- anyonu ile Direct Blue 108'de bulunan Na^+ SO_3^- grubu arasında Cl^- ve Na^+ iyonları arasında oluşan iyonik kuvvetlerle boya çözeltisi oluşumu gerçekleştirildi.

XPUR 221 sentezinde Ethoquad HT 25'te bulunan CI^- anyonu ile Reactive Blue 221'de bulunan Na^+ SO_3^- grubu arasında Cl^- ve Na^+ iyonları arasında oluşan iyonik kuvvetlerle boya çözeltisi oluşumu sağlandı.

XPUR 193 sentezinde Ethoquad HT 25'te bulunan CI^- anyonu ile Acid Blue 193'te bulunan Na^+ SO_3^- grubu arasında Cl^- ve Na^+ iyonları arasında oluşan iyonik kuvvetlerle boya çözeltisi oluşumu sağlandı.

Tablo 5-2.Sentezlenen reaktif boya çözeltilerinin saflaştırma aşamasındaki iletkenlik değerleri, saflaştırma metotları ve % verimleri

Reaktif Boya Çözeltisi	**İlk İletkenlik (mS)**	**+4 ºC'de Tuzun kristallendirilip ayrıştırılmasından sonraki iletkenlik (mS)**	**Saflaştırma Metodu**	**Verim (%)**
XPUR 86	19,70	13,30	Solvent ekstraksiyonu	73
XPUR 71	11,88	2,5	Faz ayırma metodu	66
XPUR 199	12,69	2,87	Faz ayırma metodu	55
XPUR 108	22,2	17,31	Faz ayırma metodu	65
XPUR 221	13,7	7,8	Faz ayırma metodu	60
XPUR 193	14,84	6,7	Faz ayırma metodu	60

Daha sonra oda sıcaklığına gelen su içeren boya çözeltisi karışımının iletkenliği Cond 70 taşınır İletkenlik ölçüm cihazı ile ölçümü ile yapıldı. Boya çözeltisi +4 ºC'de bir gün bekletilmiş ve soğukken mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülmüş ve tekrar iletkenliği ölçüldü. Boya çözeltisinin oda sıcaklığındaki ve +4 ºC'de bekletilip süzülmüş halinin iletkenlik değerlerine Tablo 5-2'de yer verilmiştir. Değerler incelendiğinde oluşan +4 ºC'de kristallenen tuzun soğuk süzme yapılarak bir miktar alındığı gözlemlendi.

Daha sonra faz ayırma metodu ile saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Tüm saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen boya çözeltilerinin % verimleri Tablo 5-2'de verilmektedir. Verimlerin düşük olmasının nedeni saflaştırma aşamasından kaynaklı malzeme kaybı olarak görülmektedir.

5.2.REAKTİF BOYA ÇÖZELTİSİLARIN KARAKTERİZASYONLARI

5.2.1.Reaktif Boya çözeltilerinin % Katı Değerleri, Ezilmeleri

Tez kapsamında sentezlenen ve saflaştırılması tamamlanan boya çözeltilerinin % katı miktarına Sartorious marka 17MA model nem cihazı ile 140 ºC'de bakılmış ve 1 gram numuneye karşılık % katı değerine Tablo 5-3'te yer verildi. Saflaştırma aşamasında kullanılan çözücüler boyalardan uzaklaştırıldı.

Tablo 5-3.Reaktif boya çözeltilerinin % katı ve ezilme değerleri

Reaktif Boya Çözeltisi	**Katı Değerleri (%)**	**Ezilme (µm)**
XPUR 86	98,83	2,5
XPUR 71	98,65	2,5
XPUR 199	97,21	2,5
XPUR 108	96,94	2,5
XPUR 221	97,33	2,5
XPUR 193	99,42	2,5

Tez kapsamında sentezlenen ve saflaştırılması tamamlanan boya çözeltilerinin ezilme kontrolü BYK marka grindometre ile gerçekleştirilmiş olup boya çözeltisi 2,5 µm olarak bulundu ve katı boya çözeltilerinin kuaterner amonyum tuzuyla olan etkileşiminin iyi olduğu saptandı.

5.2.2.Reaktif Boya FTIR Spektrumları

Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak Ethoquad HT 25, boyar maddeler ve reaktif boyaların moleküler analizi gerçekleştirilmiştir. Bulgular bölümünde spektrumların detaylarına yer verildi.

Sonuçlar değerlendirildiğinde kuaterner amonyum tuzu, boyar maddeler ile reaktif boyaların karakteristik pikleri benzer bulundu.

5.2.3.Reaktif Boya Mikroskop Görüntüleri

Tez kapsamında sentezlenen ve saflaştırılması tamamlanan boya çözeltisi PETOL 48-3MB ile %0,1 oranında seyreltilmiş olup Olympus marka CX3 model mikroskop cihazında 10x ile boya çözeltilerinin görüntüleri alındı. PETOL 48-3MB içinde dağıtılan reaktif boya çözeltisi tanecikleri homojen görüntü oluşturmuş olup reaktif boya çözeltilerinin oluşturdukları taneciklerin boyut aralıklarına Tablo 5-4'te yer verilmektedir.

Tablo 5-4.Reaktif boya çözeltilerinin PEG 1000 içinde mikroskop görüntüsü değerlendirilmesi

Reaktif Boya Çözeltisi	**Görünüm**	**Reaktif Boyanın Boyut Aralığı (µm)**
XPUR 86	Homojen	<1
XPUR 71	Homojen	<1
XPUR 199	Homojen	<1
XPUR 108	Homojen	<1
XPUR 221	Homojen	<1
XPUR 193	Homojen	<1

5.2.4.Reaktif Boya Renk Şiddetleri

Bu tez kapsamında sentezlenen boya çözeltilerinin renk şiddeti 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak reaktif boya çözeltisi içerecek şekilde poliüretan sünger üretimi ile kontrol edildi. Sentezlenen boya çözeltilerinin yanı sıra karşılaştırma yapmak

amacıyla pigment ve boya çözeltilerinin sünger içindeki yüzdeleri aynı olacak şekilde toz boya çözeltisi ile de poliüretan süngerler üretildi.

Tablo 5-5'te %0,5 ve %3 reaktif boya çözeltisi ve toz boya çözeltisi ile basılan süngerlerin değerlendirilmesine yer verildi.

Tablo 5-5.Reaktif boya çözeltilerinin ve toz boya çözeltilerinin renk şiddetlerinin değerlendirilmesi

Reaktif Boya Çözeltisi	**%0,5 ile Sünger**	**%3 ile Sünger**
XPUR 86	Homojen	Homojen
Direct Blue 86	Homojen değil	Homojen değil
XPUR 71	Homojen	Homojen
Direct Blue 71	Homojen değil	Homojen değil
XPUR 199	Homojen	Homojen
Direct Blue 199	Homojen değil	Homojen değil
XPUR 108	Homojen	Homojen
Direct Blue 108	Homojen değil	Homojen değil
XPUR 221	Homojen	Homojen
Reactive Blue 221	Homojen değil	Homojen değil
XPUR 193	Homojen	Homojen
Acid Blue 193	Homojen değil	Homojen değil

Reaktif boya çözeltisi kullanılarak basılan süngerlerde renk dağılımı homojen olduğunda toz boya çözeltisiyle basılan süngerlerde toz boya çözeltilerinin yüzeye doğru migrasyon yaptığı ve homojen bir renk dağılımının gözlemlenemediği görüldü. Buradan kuaterner amonyum tuzu ile toz boya çözeltisi kullanılarak reaktif boya çözeltisi sentezinin gerçekleştiği bulgusuna ulaşıldı.

5.2.5.Reaktif Boyalardan Elde Edilen Süngerlerin Migrasyon Testleri

Tez kapsamında sentezlenen reaktif boya ve reaktif boya çözeltilerinin içeriğindeki pigmentlerden renk şiddetinin incelenmesi için 100 gram poliole karşılık 0,5 ve 3 gram miktarında boya kullanılarak boya çözeltisi içeren süngerler üretildi. 3 gram basılan süngere migrasyon testi yapıldı. Renk şiddetini gözlemlemek adına basılan süngerlerin migrasyon testleri %3'lük asetik asit, %10'luk etil alkol, %20'lik bulaşık deterjan suyu çözeltileri ve ayçiçek yağı içerisinde 8x4 cm boyutlarında kesilen köpüklerin konulması, oda koşullarında bir hafta boyunca gözlemlenesi ile gerçekleştirildi. Tablo 5-6'da tüm sonuçlara topluca yer verilmektedir.

Tablo 5-6.%3 oranında boya çözeltisi içeren süngerlerin migrasyon testi

Reaktif Boya Çözeltisi	**Asetik Asit (%3)**	**Etil Alkol (%10)**	**Yağ (%100)**	**Bulaşık Deterjan Suyu (%20)**
XPUR 86	EY	EY	EY	EY
DİRECT BLUE 86	M	M	EY	M
XPUR 71	EY	EY	EY	EY
DİRECT BLUE 71	M	M	EY	M
XPUR 199	EY	EY	EY	EY
DİRECT BLUE 199	M	M	EY	M
XPUR 108	EY	EY	EY	EY
DİRECT BLUE 108	M	M	EY	M
XPUR 221	EY	EY	EY	EY
REACTIVE BLUE 221	M	M	EY	M
XPUR 193	EY	EY	EY	EY
ACID BLUE 193	M	M	EY	M

EY: Etkilenme Yok, M: Migrasyon

Reaktif ve toz boyalardan basılan süngerlerin migrasyon testleri incelendiğinde; reaktif boya çözeltisi içeren süngerlerde hiçbir çözelti içinde migrasyon gerçekleşmedi. Fakat toz boya çözeltisi kullanılarak basılan süngerlerde yağ içeren çözelti haricinde hepsinde migrasyon ilk yarım saat içinde gerçekleşti. Buradan kuaterner amonyum tuzu ve toz boya çözeltisi kullanılarak reaktif boya çözeltisi sentezinin gerçekleştiği bulgusuna ulaşılmaktadır.

SONUÇLAR

Kuaterner amonyum tuzu ve toz boya çözeltisi kullanılarak reaktif boya çözeltisi sentezi ve karakterizasyonu hedefiyle tez kapsamında;

(I) Reaktif boya çözeltisi sentezleri;

- **i.** Deneme 1: Direct Blue 86 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu
- **ii.** Deneme 2: Direct Blue 71 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu
- **iii.** Deneme 3 Direct Blue 199 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu
- **iv.** Deneme 4: Direct Blue 108 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu
- **v.** Deneme 5: Reactive Blue 221 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonu
- **vi.** Deneme 6: Acid Blue 193 ile Ethoquad HT25'in reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi

(II) Sentezlenen reaktif boya çözeltilerinin saflaştırılması;

- **i.** Solvent ekstraksiyonu yöntemi
- **ii.** Faz ayırma yöntemi kullanılarak reaktif boya çözeltilerinin saflaştırılması

(III) Elde edilen reaktif boya çözeltilerinin karakterizasyonu;

- **i.** Reaktif boya çözeltilerinin %katı analizleri
- **ii.** Reaktif boya çözeltilerinin ezilme analizleri
- **iii.** Reaktif boya çözeltilerinin mikroskop görüntüleri
- **iv.** Reaktif boya çözeltilerinin FTIR spektrumları
- **v.** Reaktif boya çözeltilerinin renk şiddetinin belirlenmesi amacıyla sünger üretimi
- **vi.** Reaktif boyalardan basılan süngerlere migrasyon testlerinin yapılması

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların değerlendirildiğinde; homojen renk dağılımı olan, renk şiddeti yüksek; asit, çözücü, yağ ve bazik ortamlara dayanıklı reaktif boya çözeltisi elde edilmiştir.

Bu tezde kullanılan kuaterner amonyum tuzları etoksile edilmiş ve -OH fonksiyonel grup ile sonlanan 2 uç, metil grubu ve yağ asidinden gelen zincirden oluşmaktadır. Yağ asidinden gelen zincirin uzunluğu KAT'ın polaritesini etkilemektedir, C12-14 uzunluğundaki zincir, C16-18 uzunluğundaki zincir poliüretanın polaritesi ile daha uygun olacaktır, ayrıca C12-14 uzunluğuna sahip KAT ile daha akışkan reaktif boyar madde elde edilecektir.

Bu tezde kullanılan boyar maddeler genelde tuz (NaCl) ile seyreltilmiş ve ucuzlatılmış olarak satılmakta, tuz oranı her zaman belirtilmemektedir. Tuz girilmemiş boyar madde elde etmek verimi artıracaktır.

Anyonik boyar madde ve kuaterner amonyum tuzundan reaktif boyaların eldesi için uygun olabilecek yöntemlerden kontinü akış reaktörü ve buna seri bağlı saflaştırma ünitesi ile daha yüksek verimli ve saf reaktif boya elde edilebilmesinin araştırılması gereklidir.

Reaktif boyar madde üretiminde saflaştırma aşamasında boyar madde içeren atık oluşmaktadır, bu atıkların bertarafı aşamasında kalan eser boyar maddelerin atık suyundan uzaklaştırılması için yöntem geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

Abboud, J. L. M., Notario, R., Bertrán, J., & Solà, M. (1993). One century of physical organic chemistry: the Menshutkin reaction. *Prog. Phys. Org. Chem*, *19*(1).

Abrams, R. L. (2003). Liquid Color Concentrates. Coloring of Plastics: Fundamentals, 287-300.

Arıcı, Y. (2000). *Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklananan rengin fenton prosesi ile giderilmesi,* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Bayssa, T. (2015). *Removal of Reactive Red dye from aqueous solution using locally available clay soil as low cost adsorbent* (Doctoral dissertation, MSc Thesis, Addis Ababa University, 99p).

Beh, E. S., De Porcellinis, D., Gracia, R. L., Xia, K. T., Gordon, R. G., & Aziz, M. J. (2017). A neutral pH aqueous organic–organometallic redox flow battery with extremely high capacity retention. *ACS Energy Letters*, *2*(3), 639-644.

Booth, G., Zollinger, H., McLaren, K., Sharples, W. G., & Westwell, A. (2000). Dyes, general survey. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. *Wiley-VCH.*, ISBN 3527306730**.**

Bondarenko, N. A., Kharlamov, A. V., Vendilo, A. G., Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.), 2009, 58, 1872 [Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 2009, 1814]. https://doi.org10.1007/s11172-014-0761-x.

Broughton RM Jr, Worley SD, Cho U, Lin J, Sun G, 2001. *International onwovens Technical Conference*;, 737-747.

Chiappe, C., Piccioli, P., & Pieraccini, D. (2006). Selective N-alkylation of anilines in ionic liquids. *Green Chemistry*, *8*(3), 277-281.

Clarke, K., & Rothwell, K. (1960). 377. A kinetic study of the effect of substituents on the rate of formation of alkylpyridinium halides in nitromethane solution. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1885-1895.
Dockx, J. (1973). Quaternary ammonium compounds in organic synthesis. *Synthesis*, *1973*(08), 441-456.

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, *95*(2), 197-206.

Gabrielska, J., Sarapuk, J., & Przestalski, S. (1994). Investigations of new bis-ammonium salts with potential biological application. *Tenside Surfactants Detergents*, *31*(5), 296-298.

Gama, N. V., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2018). Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials*, 11(10), 1841.

Glover, B. (1993). *Dyes application and evaluation in encyclopedia of chemical technology*.. In: M. Howe-Grant (Editor),

Hugl, H., & Wolfrum, G. (1979). U.S. Patent No. 4,132,840. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., pp. 673-752, New York.

Göen, D. (2001). *Dinaftofuranofuran Türü Bileşiklerin Mannıch Reaksiyonları* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Grand View Research Esterquats market analysis by application. https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/esterquats-market. Son Erişim:30.08. 2018.

Hashimoto, T., & Maruoka, K. (2007). Recent development and application of chiral phase-transfer catalysts. *Chemical Reviews*, *107*(12), 5656-5682.

Hoogerheide, J. C. (1945). The Germicidal Properties of Certain Quarternary Ammonium Salts With Special Reference to Cetyl-Trimethyl-Ammonium Bromide. *Journal of bacteriology*, *49*(3), 277-289.

İnternet Kaynak 1: https://www.cannonplastec.com/products/machinery/dosing-machine/a-prima/ Son erişim Tarihi: 05.01.2022

İnternet Kaynak 2: https://www.pu-additives.com/en/applications-solutions/microcellular-foams, Son erişim Tarihi: 05.01.2022

İnternet Kaynak 3: https://www.laaderberg.com/laaderberg/Maxfoam%20The%20Concept/Maxfoam%20the%20Process/Maxfoam%20Basic.aspx, Son erişim Tarihi: 05.01.2022

İnternet Kaynak 4: Evonik Nutrition & Care GmbH Metal protection though corrosion inhibition, https ://www.metal-working-fluids.com/product/mwf/en/products/corrosion-inhibitors, Son Erişim: 30.08.2018

Jacobs, W. A., Heidelberger, M., & Bull, C. G. (1916). The Bacterıcıdal Propertıes Of The Quaternary Salts Of Hexamethylenetetramıne: III. The Relation between Constitution and Bactericidal Action in the Quaternary Salts Obtained from Halogenacetyl Compounds. *The Journal* of experimental medicine, 23(5), 577-599.

Jaffe H. H., (1953). A Reëxamination Of The Hammett Equation, Chemical Reviews, 53(2), 191–261. https://doi.org/10.1021/cr60165a003.

Jones, R. A. (2000). Quaternary ammonium salts: their use in phase-transfer catalysis. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Kim, D. Y., Huh, S. C., & Kim, S. M. (2001). Enantioselective Michael reaction of malonates and chalcones by phase-transfer catalysis using chiral quaternary ammonium salt. *Tetrahedron Letters*, *42*(36), 6299-6301.

Krucker W., (1951). Synthese de Sels d'Ammoniurn quaternaires Derives d'Aminophenols et Etude de leur Action sur la Transmission Neurornusculaire, J. Peyronnet, Paris, pp 11-60.
Kumar, A., & Maurya, R. A. (2008). An unusual Mannich type reaction of tertiary aromatic amines in aqueous micelles. *Tetrahedron Letters*, *49*(38), 5471-5474.

Liu, J., & Sun, G. (2009). The biocidal properties of anthraquininoid dyes. *Dyes and Pigments*, *81*(3), 231-234.

Liu, J., & Sun, G. (2009). The biocidal properties of anthraquininoid dyes. *Dyes and Pigments*, *81*(3), 231-234.

Lygo, B., & Andrews, B. I. (2004). Asymmetric phase-transfer catalysis utilizing chiral quaternary ammonium salts: asymmetric alkylation of glycine imines. *Accounts of chemical research*, *37*(8), 518-525.

Ma, M., & Sun, G. (2005). Antimicrobial cationic dyes. Part 3: Simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics. *Dyes and pigments*, *66*(1), 33-41.

Marasco Jr, C. J., Piantadosi, C., Meyer, K. L., Morris-Natschke, S., Ishaq, K. S., Small, G. W., & Daniel, L. W. (1990). Synthesis and biological activity of novel quaternary ammonium derivatives of alkylglycerols as potent inhibitors of protein kinase C. *Journal of medicinal chemistry*, *33*(3), 985-992.

Menschutkin, N. (1890). Über Die Affinitätskoeffizienten Der Alkylhaloide Und Der Amine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 6, 41–57. 22. (a)

Menschutkin, N. Beiträge Zur Kenntnis, (1890). Der Affinitätskoeffizienten Der Alkylhaloide Und Der Organischen Amine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 5, 589–600. (b)

Mishra, S. (2007). Ester quats: the novel class of cationic fabric softeners. *Journal of oleo science*, *56*(6), 269-276.

Nic, M., Jirat, J., Kosata, B., (2006). Quaternary Ammonium Compounds. IUPAC Compendium of Chemical Terminologyi

Oyarzún, J. M. (2000). Pigment processing: physico-chemical principles. Vincentz Network GmbH & Co KG.

Ölmez, T. (1999). *Tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Özcan, Y. ve Ulusoy, (E., 1984). *Tekstil Elyaf ve Boyama Teknigi*, İ.T.Ü. Mühendislik Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.

Özgürses, M. T., (2003). *Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı,* Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.

Patrauchan, M. A., & Oriel, P. J. (2003). Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by Aeromonas hydrophila sp. K. *Journal of applied microbiology*, *94*(2), 266-272.

Pearce, R. (2004). Dispersing pigment/filler concentrates in plasticizer dispersions. Plastics, Additives and Compounding, 6(4), 36-39.

Pernak, J., Rogoża, J., & Mirska, I. (2001). Synthesis and antimicrobial activities of new pyridinium and benzimidazolium chlorides. *European journal of medicinal chemistry*, *36*(4), 313-320.

Pham, T. H., Olsson, J. S., & Jannasch, P. (2017). N-spirocyclic quaternary ammonium ionenes for anion-exchange membranes. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(8), 2888-2891.

Pine SH, (2011).*The Base-Promoted Rearrangements of Quaternary Ammonium Salts. Organic Reactions* .Organic Reactions. pp.403–464.

Rafiee, E., Eavani, S., Nejad, F. K., & Joshaghani, M. (2010). Cs2. 5H0. 5PW12O40 catalyzed diastereoselective synthesis of β-amino ketones via three component Mannich-type reaction in water. *Tetrahedron*, *66*(34), 6858-6863.

Radford P.J., (1973). Am. Dyest. Rep. **62 x**48.

Rahn, O., Van Eseltine, W. P., *Annual Review Microbiology*, 1947, 1, 173.

Ramanathan, M., Shrestha, L. K., Mori, T., Ji, Q., Hill, J. P., & Ariga, K. (2013). Amphiphile nanoarchitectonics: from basic physical chemistry to advanced applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(26), 10580-10611.

Russell, A. D., & Russell, N. J. (1995, January). Biocides: activity, action and resistance. In *SYMPOSIA-SOCIETY FOR GENERAL MICROBIOLOGY* (pp. 327-327). Cambridge University Press.

Saurino, V. R. (1982). *U.S. Patent No. 4,321,277*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Sepe, M. (2012). Part 2: Working with Color Concentrates. Plastics Technology, 58(3), 20-22.

Stark Starks, C. M., Liotta, C. L., & Halpern, M. E. (1994). Basic Concepts in Phase-Transfer Catalysis. In *Phase-Transfer Catalysis* (pp. 1-22). Springer, Dordrecht.

Soleimani-Gorgani, A., & Taylor, J. A. (2006). Dyeing of nylon with reactive dyes. Part 1. The effect of changes in dye structure on the dyeing of nylon with reactive dyes. *Dyes and pigments*, *68*(2-3), 109-117.

Solomons TWG, (1976). *Organic Chemistry*. Wiley, Oxford.

Sommer, H. Z., Lipp, H. I., & Jackson, L. L. (1971). Alkylation of amines. General exhaustive alkylation method for the synthesis of quaternary ammonium compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, *36*(6), 824-828.

Sonnenschein, M.F., 2015, *Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, ISBN 978-1-118-73783-5.

Tomlinson, E., Brown, M. R. W., & Davis, S. S. (1977). Effect of colloidal association on the measured activity of alkylbenzyldimethylammonium chlorides against Pseudomonas aeruginosa. *Journal of medicinal chemistry*, *20*(10), 1277-1282.

Ünlü, C. H., (2009). *Mısır Koçanı Ksilanından Mikro/Nanokompozit Eldesi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
Vigo, T. L. (1983). Protection of textiles from biological attack. Handbook of Fiber Science and Technology: Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Functional Finishes Part A..

Wedekind, E., Wedekind, O., & Paschke, F. (1908). Abhängigkeit der Racemisationsgeschwindigkeit optischaktiver Ammoniumsalze von der Natur der Anionen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, *41*(1), 1029-1035.

Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, *39*(21), 3772-3789.

Watanabe, M., Thomas, M. L., Zhang, S., Ueno, K., Yasuda, T., & Dokko, K. (2017). Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices. *Chemical reviews*, *117*(10), 7190-7239..

Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, *39*(21), 3772-3789.

Weston CW, Papcun JR, Dery M (2003). Ammonium Compounds. In: Kirk–Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, vol 2. European Chemical Socities Publishing, NY, pp 711–762. .

Zagorodni AA (2007) *Ion Exchange Materials*. Elsevier, Oxford.

Zhao, X. E., Suddeth, K. C., Moore, P. D., & Batlaw, R. (1999). U.S. Patent No. 5,948,152. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Zhou, Z. B., Matsumoto, H., & Tatsumi, K. (2005). Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chemistry–A European Journal*, *11*(2), 752-766

Zhu, P., & Sun, G. (2004). Antimicrobial finishing of wool fabrics using quaternary ammonium salts. *Journal of Applied Polymer Science*, *93*(3), 1037-1041.

EKLER