

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**BAZI FARKLI SUBSTİTUE GRUPLAR İÇEREN
ÇİNKO FTALOSİYANİN BOYARMADDELERİNİN
SENTEZİ VE TEKSTİL MATERYALLERİNİN
RENKLENDİRİLMESİ**

Pınar SARAL ÖZDEMİR

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Arif Taner ÖZGÜNEY

İkinci Danışmanı : Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 621.01.00

Sunuş Tarihi : 10.07.2015

Bornova-İZMİR

2015

Pınar SARAL ÖZDEMİR tarafından doktora tezi olarak sunulan “ Bazı farklı substitue gruplar içeren çinko ftalosiyanın boyarmaddelerinin sentezi ve tekstil materyallerinin renklendirilmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10.07.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :

Raportör Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Bazı farklı substitue gruplar içeren çinko ftalosiyanın boyarmaddelerinin sentezi ve tekstil materyallerinin renklendirilmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

10/07/2015

Pınar SARAL ÖZDEMİR

ÖZET**BAZI FARKLI SUBSTİTUE GRUPLAR İÇEREN ÇİNKO FTALOSİYANİN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ VE TEKSTİL MATERYALLERİNİN RENKLENDİRİLMESİ**

SARAL ÖZDEMİR, Pınar

Doktora Tezi, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arif Taner ÖZGÜNEY

İkinci Danışmanı: Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Temmuz 2015, 180 sayfa

Bu tezin temel amacı, eugenol içeren metalloftalosiyanınların (M: Zn, Co, Ni, Cu) tekstilde renklendirme için ilk kez kullanılması ve renklenmiş kumaşların renk ölçüm analizlerinin, haslık özelliklerinin, antibakteriyel özelliklerinin incelenmesidir. Eugenol ve metal iyonunun antibakteriyel özelliklerinin bir ftalosiyanın yapısında kombine olabileceği düşünülmüştür. Bu yüzden, tetra ve okta periferale eugenol substituentli metalloftalosiyanınlar (M: Zn, Co, Ni, Cu), sırasıyla (Şaşmaz ve ark., 1999a; 1999b)'a göre sentezlenmiştir. Antibakteriyel test sonuçları üzerinde substituentin etkisini kavrayabilmek için, (Harikumar, 1990)'a göre substituentsiz metalloftalosiyanınlar (M: Zn, Co, Ni, Cu) de sentezlenmiştir. Pigmentlerin süspansiyonları, uygun bir dispersantın yardımıyla, zirkonyum bilyeli öğütme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra pigmentlerin partikül boyut dağılımları, lazer difraksiyon partikül boyutu analizleyicisi tarafından karakterize edilmiştir. Pamuklu kumaşlar, pigment baskı ile renklendirilmiş ve daha sonra sırasıyla ISO105×12 ve ISO105-B02 test metodlarına göre kumaşların sürtme ve ışık haslıkları test edilmiştir. Renk verimi (K/S değerleri), L*, a*, b*, C*, h değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kumaşların antibakteriyel özellikleri ASTM E2149-01 test metoduna göre incelenmiştir. Sentezlenen tüm ftalosiyanın pigmentleri *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella pneumoniae* bakterilerine karşı çeşitli seviyelerde antibakteriyel aktivite göstermiştir. Herhangi ek antibakteriyel bitim işlemi uygulanmaksızın, bu pigmentler ile sadece renklendirmeye antibakteriyel koruma sağlanmıştır. Potansiyel renklendirilmiş antibakteriyel kumaş, gelecekte; askeriye, sağlık, iş üniformaları, ev ürünleri ve spor hazır giyimlerinde, özellikle medikal tekstillerde kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Metalloftalosiyanın, pigment, tekstil, antibakteriyel, eugenol

ABSTRACT**SYNTHESIS OF ZINC PHTHALOCYANINE DYESTUFFS
CONTAINING SOME DIFFERENT SUBSTITUENTS AND
COLOURATION OF TEXTILE MATERIALS**

SARAL ÖZDEMİR, Pınar

PhD in Textile Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Arif Taner ÖZGÜNEY

Second Supervisor: Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

July 2015, 180 page

Main objective of this thesis is to use metallophthalocyanines (M: Zn, Co, Ni, Cu) containing eugenol firstly for colouration in textile and to investigate color measurement analyses, fastness and antibacterial properties of the colored fabrics. It is expected that antibacterial properties of eugenol and metal ion can be combined in one phthalocyanine structure. Therefore, metallophthalocyanines (M: Zn, Co, Ni, Cu) with tetra and okta peripheral eugenol substituents were synthesized respectively in according to (Şaşmaz et al., 1999a; 1999b). Metallophthalocyanines (M: Zn, Co, Ni, Cu) without substituent were also synthesized in according to (Harikumar, 1990) for comprehending substituent's effect on antibacterial test results. Suspensions of the pigments were prepared with assistance of a convenient dispersant using zirconia ball milling method. Then their particle size distributions were characterized by a laser diffraction particle size analyzer. Cotton fabrics were coloured with pigment printing and then rubbing fastness and light fastness of fabrics were tested according to ISO 105×12 and ISO 105 B02 test methods respectively. Colour strength (K/S values), L*, a*, b*, C*, h values measurements were performed. Antibacterial properties of the fabrics were investigated according to ASTM E2149-01 test method. All synthesized phthalocyanine pigments showed various levels of antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae* bacteria on cotton. Antibacterial protection was achieved only via colouration with these pigments without any additional antibacterial finishing process. In future, potential the coloured antibacterial fabrics may be used in military, healthcare, work/uniforms, domestic products and sports apparel, especially in medical textiles.

Keywords: Metallophthalocyanine, pigment, textile, antibacterial, eugenol

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince; bana yol gösteren danışmanım Doç. Dr. Arif Taner Özgüney'e ve Prof. Dr. Selami Şaşmaz'a; boyarmadde sentezinde kıymetli görüşlerinden yararlandığım Doç. Dr. Cihan Kantar'a (Recep Tayyip Erdoğan Üni., Kimya Bölümü) ve Prof. Dr. Necdet Seventekin'e (Ege Üni., Tekstil Mühendisliği Bölümü) tezin biçimlenmesinde sağladıkları teknik destek ve rehberlikleri açısından Setaş Kimya Sanayi A.Ş. Ar-ge Bölümüne (Çerkezköy, Tekirdağ) ve eğitim hayatım boyunca benden maddi, manevi desteğini esirgemeyen aileme, mutluluk kaynağım eşime teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi tarafından 2014.102.02.04 numaralı bilimsel araştırma projesi kapsamında desteklenmektedir.

İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xviii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxix
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1 Eugenol'ün Antibakteriyel Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	5
2.2 Metal ve Bazı Metal Komplekslerin Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	6
2.3 Ftalosiyaninlerin Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	8
2.4 Ftalosiyaninlerin Tekstil Boyacılığında Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar	9
3. BOYARMADDELER VE RENK KAVRAMI.....	13
3.1 Boyarmadde Tarihçesi	13

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2 Boyarmadde ve Renklilik.....	14
3.3 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	18
3.3.1 Çözünürlüklerine göre boyarmaddelerin sınıflandırılması	19
3.3.2 Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	21
3.3.3 Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	22
4. PİGMENT BOYARMADDELER.....	23
4.1 Pigment Öğütme İşlemi	26
4.1.1 Zirkonyum bilyeli öğütücü (Zirconia ball mill).....	28
4.2 Pigment Baskı	32
5. FTALOSİYANİN BOYARMADDELERİ.....	37
5.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi	37
5.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	44
5.3 Ftalosiyaninlerin Sentez Metodları	46
5.3.1 Metallsiz fталosiyaninlerin sentezi.....	48
5.3.2 Metalli fталosiyaninlerin sentezi.....	49
5.3.3 Süstitüe fталosiyaninlerin sentezi	50

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.4 Ftalosiyenin Genel Özellikleri.....	52
5.5 Ftalosiyenin Spektral Özellikleri.....	55
5.6 Ftalosiyenin Bileşiklerinde Agregasyon.....	57
5.7 Ftalosiyenin Kullanım Alanları.....	60
5.7.1 Tekstil sektöründe ftalosiyenin boyarmaddelerinin kullanımı	61
6. ANTİMİKROBİYAL TEKSTİLLER	70
6.1 Mikroorganizmalar	72
6.2 Tekstil Ürünlerinde Kullanılan Antimikrobiyal Etken Maddeler.....	76
6.3 Tekstil Materyallerine Antimikrobiyal Etkinliğin Kazandırılması.....	80
6.4 Tekstil Ürünlerinde Antimikrobiyal Etkinlik Belirleme Testleri	80
6.4.1 ASTM E2149-01 Standartı.....	82
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	84
7.1 Materyal.....	84
7.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	84
7.1.2 Kullanılan cihazlar.....	85
7.1.3 Kumaş özellikleri.....	87
7.2 Metod.....	89

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.2.1 Ftalosiyanın pigmentlerinin sentezlenmesi.....	89
7.2.2 Pigmentlerin öğütülmesi	96
7.2.3 Pigment baskı yöntemiyle pamuklu kumaşın renklendirilmesi	97
7.2.4 Haslık ve antibakteriyel aktivite test metodları.....	98
7.2.5 Renk ölçüm analizleri	98
8. TARTIŞMA	100
8.1 Sentez Sonuçları.....	100
8.2 Öğütme Sonuçları	103
8.3 Pigment Baskı ve Renk Ölçüm Analizi	109
8.4 Haslık Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	127
8.5 Antibakteriyel Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi	133
9. SONUÇ	136
10. ÖNERİLER.....	139
KAYNAKLAR DİZİNİ	141
ÖZGEÇMİŞ	152

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Eugenol'ün ($C_{10}H_{12}O_2$) kimyasal yapısı	2
2.1 Tetra simetrik feniliminofthalosiyenin yapısı, M Co, Zn, Cu, Ni	9
2.2 Ftalosiyenin türevlerinin sentezlenmesi.....	10
2.3 Katyonik pamuklu kumaşa ftalosiyenin türevlerinin bağlanma mekanizması.....	11
2.4 Pigment yapısı.....	12
4.1 Pigment dispersiyonu.....	25
4.2 Bilyeli öğütücülerin çalışma mekanizması	30
4.3 Yatay bilyeli öğütücü yapısı	30
4.4 Gezegen hareketli bilyeli öğütücünün teknik açıdan çalışma mekanizması.....	32
4.5 Gezegen hareketli bilyeli öğütücü ve hazne tipleri.....	32
4.6 Baskıda boyarmadde kullanım oranları	33
5.1 a) Metalsiz ftalosiyeninler (H_2Pc), b) Metalli ftalosiyenin (MPc).....	37
5.2 Porfirin esaslı moleküller arasındaki yapı ilişkisi.....	39
5.3 Ftalosiyenin kimyasının ilk reaksiyonu	39
5.4 Çeşitli o-dinitril türevlerinden bakır ftalosiyeninlerin sentezi	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.5 PbPc'nin üstten (a) ve yandan (b) görünüşü.....	42
5.6 a) Sandviç yapılı komplekslerin (ScPc ₂ , EuPc ₂) görünüşü, b) (HO) ₂ SiPc'de ligandların bağlanma şekli	42
5.7 Subftalosiyeninler (SubPc), b) Süper ftalosiyeninler (SuperPc)	43
5.8 Naftalen sistemleri	43
5.9 Ftalosiyenin halkasındaki numaralandırma sistemi.....	44
5.10 Ftalosiyeninlerin şematik olarak adlandırılması.....	45
5.11 Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri.....	48
5.12 Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri	50
5.13 Tetrasübstitüsyonlu ftalosiyeninlerin dört izomerinin yapısı	51
5.14 Ftalosiyenin sentezinde kullanılan bazı sübtitüe benzen türevleri.....	52
5.15 Pc molekülünün geometrik yapısı	54
5.16 MPc (kırmızı) ve H ₂ Pc (mavi) UV/vis spektrumu	56
5.17 H ve J tipi agregasyon	58
5.18 J tipi agregasyonda yığılma tipleri.....	58
5.19 Konsantrasyon değişiminin agregasyona etkisi.....	59
5.20 H ve J tipi agregatların UV/vis spektrumu	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.21 Farklı CuPc kristalin yapılarının (α , β , ϵ) ve halojen içeren CuPc'nin renk tonu	62
5.22 Çeşitli CuPc kristalin yapılarının iç dönüşümü için geliştirilmiş metodlar	63
5.23 Nanopartiküllerin oluşumu ve stabilizasyonu.....	63
5.24 CuPc'nin polimorfik yapılarındaki kristal paketlenme şekilleri.....	64
5.25 β paketlenmede oktahedral yapı	65
5.26 C. I. Pigment Blue 15 yapısı.....	67
5.27 C.I Direct Blue 86 yapısı	67
5.28 Direct Turquoise Blue 199 yapısı	68
5.29 C. I. Reactive Turquoise Blue 140 yapısı	68
5.30 C.I Reactive Blue 3 yapısı	68
5.31 C.I Reactive Blue 15 yapısı	69
5.32 C.I Reactive Blue 63 yapısı	69
5.33 C.I Reactive Blue 7 yapısı	69
6.1 <i>K. Pneumoniae</i> ve <i>S. Aureus</i> bakterisinin mikroskopik görünüşleri	76
6.2 Bakteriostatik ve bakteriocidal antimikrobiyal etkinlik.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.3 Shake flask yöntemi ile yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlar için organizma çoğalmasının değişimi	82
7.1 Sentez aşamasında kullanılan geri soğutmalı düzenek.....	87
7.2 Ftalimid'ten ftalonitril eldesi (Basamak 1 ve 2).....	91
7.3 4-(4-allil-2-metoksifenil)-1,2-disiyanobenzen ($C_{18}H_{14}N_2O_2$) sentezi: (i) DMF, K_2CO_3 , $60^\circ C$	92
7.4 4,5- (4-allil- 2- metoksifenol) - 1,2 disiyanobenzen ($C_{28}N_2O_4H_{24}$) sentezi: (i) DMF, K_2CO_3 , $60^\circ C$	92
7.5 Substituentsiz metalloftalosiyenin pigmentleri (M: Cu, Ni, Co, Zn)	93
7.6 Tetra periferall eugenol metalloftalosiyenin pigmentlerinin (MPc – t – eugenol) sentezlenmesi (M: Zn, Cu, Ni, Co).....	95
7.7 Okta periferall eugenol metalloftalosiyenin pigmentlerinin (MPc – op – eugenol) sentezlenmesi (M: Zn, Cu, Ni, Co).....	96
7.8 Çalışmadaki genel işlem sırası	97
8.1 ZnPc partikül boyut dağılımı.....	105
8.2 ZnPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı	106
8.3 ZnPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı	106

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.4 CoPc partikül boyut dağılımı.....	106
8.5 CoPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı.	107
8.6 CoPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı.....	107
8.7 CuPc partikül boyut dağılımı.....	107
8.8 CuPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı	108
8.9 CuPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı.....	108
8.10 NiPc partikül boyut dağılımı.....	108
8.11 NiPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı	109
8.12 NiPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı	109
8.13 Substitüentsiz metalloftalosiyanınların kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri.	119
8.14 Bakır merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri.	119
8.15 Nikel merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri.	120
8.16 Çinko merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri.	120

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

8.17	Kobalt merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri	121
8.18	CIElab üç boyutlu renk uzayı.	122
8.19	Ftalosiyanınların singlet oksijen açığa çıkarması ve enerji dönüşümleri (PS: Fotosensitizör, Pc)	130

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Dalga boyuna göre absorbe olan veya yansıyan renkler	16
3.2 Boyarmaddede renklilik sağlayan gruplar	17
3.3 Çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar	18
4.1 Organik ve anorganik pigmentler arasındaki farklar	25
4.2 Öğütücü kürelerin özellikleri.....	29
5.1 Ticari olarak kullanılan bakır ftalosiyanın pigmentler	66
6.1 Patojenik ve patojen olmayan bazı mikroorganizmalar	74
6.2 Antimikrobiyal etkinlik test yöntemleri	81
7.1 Öğütme ve baskı aşamasında kullanılan kimyasal maddeler	85
7.2 Kullanılan cihazlar.....	86
7.3 Kullanılan kumaşın özellikleri.....	88
8.1 Tetra ve okta periferale eugenol içeren metalftalosiyanın bileşiklerinin UV/Vis değerleri	102
8.2 Substituentleriz ftalosiyanın bileşiklerinin UV/Vis değerleri	103
8.3 Çinko içeren metalftalosiyanın pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.	115

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge

Sayfa

8.4	Kobalt içerikli metalloftalosiyenin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.	116
8.5	Nikel içerikli metalloftalosiyenin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.	117
8.6	Bakır içerikli metalloftalosiyenin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.	118
8.7	Kumaşların ön yüzlerinin L^* , a^* , b^* , C^* ve h değerleri.	125
8.8	Kumaşların arka yüzlerinin L^* , a^* , b^* , C^* ve h değerleri.	126
8.9	Işık ve sürtme haslığı değerleri	132
8.10	Antibakteriyel aktivite belirleme test sonuçları	135

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
DBU	1,8-diazobisiklo[5.4.0]undec.-7-en
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
FTIR	Infrared spektrometresi
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
MPc	Metalli ftalosiyanin (Metalloftalosiyanin)
MPc – t – eugenol	Tetra periferale eugenol substituentli metalloftalosiyanin
MPc - op - eugenol	Okta periferale eugenol substituentli metalloftalosiyanin
Pc	Ftalosiyanin
UV-vis	Ultraviole-Görünür

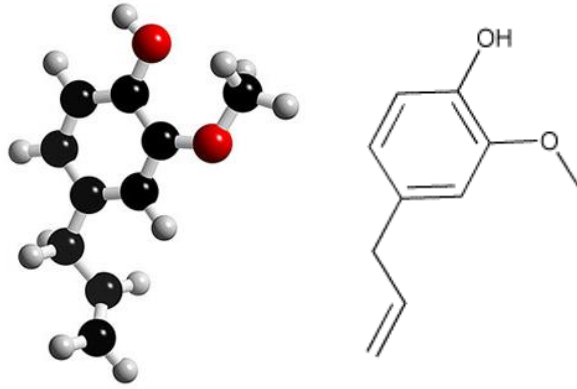
1. GİRİŞ

Bu projenin amacı, eugenol substituent grup ve metal merkez atom (Cu, Ni, Co, Zn) içeren ftalosiyaninlerin sentezlenmesi, tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanılabilirliğin incelenmesi ve renklendirilen materyallerin haslık ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesidir.

Ftalosiyaninler Türkiye’de ve dünyada pek çok bilimsel araştırma grubu tarafından çalışılan, araştırma yapılan, çeşitli uygulamaları gerçekleştirilen bir bileşik türüdür. Şüphesiz bu ilginin sebebi ftalosiyaninlerin çeşitli uygulamalarda kullanılma potansiyelinin tespit edilmiş olmasıdır.

Ftalosiyanin, tetrapirrol bileşikler arasında, farklı fonksiyonel gruplarla substitue olabilen, $18-\pi$ elektron yapısına sahip makrosiklik bileşiktir. Yirminci yüzyılın başlarında bir dizi rastlantı sonucu elde edilen ftalosiyanin bileşiklerinin merkezinde yetmişten fazla farklı metal atomunun koordine kovalent bağlarla değişik şekillerde bağlanabiliyor olması, aromatik karakterinin olması, asit, alkali, sıcaklık, ışık ve nem gibi dış etkenlere karşı oldukça kararlı olması; bir çok kimyasal ve fiziksel özelliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Günümüzde kimyasal sensörler, elektrokromizm, yarı iletken materyal, non-lineer optik, sıvı kristal, fotodinamik kanser terapisi, fotovoltaiik ve güneş pilleri, katalizatör, boyarmadde ve daha birçok teknolojik ve bilimsel uygulama alanlarının olması ftalosiyaninlerin, kimya ve diğer temel bilimler için vazgeçilmez bir madde sınıfı olmasını sağlamıştır. Yeşil ve mavi renk tonlarına sahip ftalosiyaninlerin, boya olarak kullanımları diğer kullanım alanlarına nazaran oldukça geniştir. Tekstil dışında inkjet, dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde, duvar ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde de kullanılmaktadır. Özellikle ticari olarak, bakır kompleksli ftalosiyanin pigmentinin kullanımı yaygındır. Beş farklı polimorfik yapıda (alfa, beta, gamma, delta, epsilon) elde edilebilmekte ve yapıya eklenen farklı halojenlerle mavi ve yeşilin değişik tonları elde edilebilmektedir. Tekstil boyama endüstrisinde; suda çözünür (sülfo grubu) grup ve reaktif grupların yapıya eklenmesiyle elde edilen ftalosiyaninler; direkt ve reaktif boyarmadde grubunda yer alarak, renklendirmede kullanılmaktadır (Bamfield and Hutchings, 2010; Christie, 2001; Gül et al., 2011; Hunger, 2003).

Eugenol; karanfil (*Eugenia caryophyllata*) ağacının çiçek tomurcuklarından su buharı damıtması ile elde edilen hoş kokulu uçucu bir kimyasal bileşik olup, karanfil ağacının esas bileşenidir (Şekil 1.1). Molekül yapısı itibarıyla bir fenol ya da aromatik hidroksi bileşiğinden türetilen ve guayakol türevi olarak da adlandırılabilen bir bileşiktir. Antibakteriyel, antiseptik, lokal anestezik ve ağrı giderici etkileri vardır. İnsan sağlığı üzerinde olumsuz etki göstermediğinden dişçilikte, gıda katkı maddesi olarak da yaygın biçimde kullanılmaktadır (Ali et al., 2005; Dixit et al., 2008; Şaşmaz et al., 1999a).



Şekil 1.1 Eugenol'ün ($C_{10}H_{12}O_2$) kimyasal yapısı (Wikipedia, 2014a).

Bu çalışmada; kendisi antibakteriyel özellik taşıyan eugenol maddesi, çeşitli metal atomu içeren ftalosiyanimlere substitue grup olarak bağlanmıştır. Çeşitli metallerin de tekstilde antibakteriyel madde olarak kullanımları mevcuttur. Bu nedenle, bu çalışmada; hem merkez atom olarak kullanılan metalin hem de eugenol grubunun antibakteriyel etkisi birleştirilerek, antibakteriyel boyarmadde üretimi sağlanabileceği düşünülmüştür. Tekstilde boyarmadde olarak kullanımı olmayan eugenol substituentli metalli ftalosiyanın pigmentlerinin, boyanabilme ve haslık özellikleri de incelenmiş olacaktır.

Geçtiğimiz yüzyılda gerçekleşen gelişmelerle insanların yaşam tarzlarındaki kalite standartları önemli ölçüde ilerleme göstererek, konfor ve temizlik konusundaki hassasiyetler büyük oranda artmıştır. İnsanların beklentileri; halka açık alanlarda çok daha temiz, evlerinde ise daha hijyenik ortamlar arama yönünde gelişmiştir. Bu sebeple, tekstillerin antimikrobiyal bitim işlemi görmesi;

koruyucu, dekoratif ve teknik tekstil ürünlerinin üretiminde oldukça önemli olmaya başlamıştır. Antimikrobiyal işlem, tekstil materyallerinin; tekstilde, eczacılıkta, medikal, tıbbi, mühendislik, tarım ve gıda endüstrilerinde farklı uygulamalarda kullanımının genişletilmesine fırsat sağlamaktadır (Simoncic and Tomsic, 2010) .

Tekstil materyallerine antibakteriyel özellik; antimikrobiyal maddenin ya bitim işlemi ile mamüle aktarılmasıyla ya da lif üretimi sırasında polimer içerisine eklenmesiyle verilebilmektedir. Bu çalışmada, antibakteriyel özellik; ard işlem gerektirmeden, boyanın doğal yapısından kaynaklı olarak, sadece renklendirme işlemiyle kumaşa kazandırılabilir. Bu şekilde işlem adımları azaltılarak, ekonomik çalışma olanağı sağlanmış olacaktır.

Normalde yeryüzünde var olan mikro organizmalar, insan vücudu ve yaşam alanlarımız olan çevreyle doğal bir uyum içerisinde yaşamaktadır. Bu uyum zaman zaman mikro organizmaların kontrolsüz ve hızlı bir şekilde çoğalmalarıyla ciddi sorunlar yaratabilecek konuma gelebilmektedir. Buna bir de patojenik bakterilerin yarattığı tehlike de eklenince; hijyen konusu oldukça hassaslaşmaktadır.

Tekstil materyalleri ve giysiler; mikrobiyal büyüme için gerekli nemi absorblayıp, mikroorganizmaların üreyebilecekleri büyük gözenekli yüzey alanını sağladıklarından mikrobiyal saldırılara hassastır. Protein (keratin) ve selüloz içeren doğal lifler, bakteriyel büyüme ve çoğalma için gerekli başta besin olmakla beraber nem, oksijen ve sıcaklık temel gereksinimlerini çok iyi sağlar. Bu da; kötü koku, çeşitli dermal enfeksiyonlara, kullanılan üründe zarara, alerjik sonuçlara ve diğer alakalı hastalıklara sebep olabilmektedir (Khare et al., 2005).

Özellikle insan derisiyle direkt temasta bulunan iç giyim gibi tekstillere antimikrobiyal ve enfeksiyon dirençli özelliklerin eklenmesine olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır (Yi and Yoo, 2010).

Tıbbi tekstiller ve bununla ilgili olan bakım ve hijyen sektörü, tekstil endüstrisinin önemli ve büyüyen bir alanıdır. Söz konusu büyüme ise hem tekstil

teknolojisindeki, hem de tıbbi yöntemlerdeki sürekli devam eden ilerleme ve yenilikler sayesinde olmaktadır. Tıbbi uygulamalarda kullanılan tüm lifler; zehirli, alerjik ve kanserojen olmamalı ve aynı zamanda da sterilize edildiklerinde fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinde herhangi bir değişiklik gerçekleşmemelidir. Bu sebeple, doğal bir lif olan pamuk lifi özellikle bakım ve hijyen ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rigby et al., 1997). Bu sebeple, çalışmada sentezlenen pigmentler, pamuklu kumaş üzerine uygulanmıştır.

Pamuk, tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan doğal liftir. Yumuşak tutumu, iyi absorbans yeteneği, rahat ve nefes alabilir yapıya sahip olması tekstil alanında kullanımını yaygınlaştıran özellikleridir. Doğal pamuk lifleri; kimyasal olarak, poli (1,4- β -D-anhidroglukopiranoz) yapıda, selülozik esaslı liflerdir. Selüloz içindeki hidrofilik karakterli hidroksil grupları, hidrofilik karakterli kimyasallarla etkileşimini sağlamaktadır. Pamuk liflerinden elde edilen tekstil materyalleri, hidrofilik ve gözenekli yapıları ile mikroorganizmaların gelişmesi için gerekli besin ve nemi sağlamaktadır, bu sebeple sentetik esaslı ürünlere göre mikroorganizma kökenli problemlere daha hassastır (Hao et al., 2012).

Yapılan çalışmada sentezlenen dört ve sekiz periferale eugenol substitue gruplu metalloftalosiyanın (M: Co, Ni, Cu, Zn) pigmentler, uygun öğütme işleminden sonra pigment baskı yöntemiyle pamuklu kumaşa uygulanmış, haslık ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Eugenolün, kumaşın haslık ve antibakteriyel özelliklerine etkisini incelemek amacıyla da; eugenol içermeyen substitüentsiz metalloftalosiyanınlar de (M: Co, Ni, Cu, Zn) sentezlenip, bu pigmentler içinde aynı işlemler sırasıyla uygulanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Eugenol'ün Antibakteriyel Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Oyedemi et al. (2009), çalışmasında; esansiyel yağ komponentleri olan α - terpineol, γ - terpinene ve eugenol'ün antibakteriyel aktivite mekanizmaları üzerine çalışılmıştır. Bu maddelerin, *Listeria monocytogenes*, *Streptococcus pyogenes*, *Proteus vulgaris* ve *Escherichia coli* bakterilerinin bakteriyel membranlarına etkisi değerlendirilmiştir. Bu komponentlerin; yağ ve protein içeriklerini kopartabildiklerinden, hücre parçalama yeteneğine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Komponentlere maruz bırakılan Gram negatif ve pozitif bakterilerin tümünün hücre duvarı ve membranlarında önemli derecede hasar meydana geldiği gözlemlenmiştir.

TÜBİTAK BİDEB (2010), çalışmasında karanfil yağının *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel özelliği, agar disk difüzyon metoduna göre incelenmiştir ve sonuç olarak karanfil yağının antibakteriyel etkisi olduğu kanıtlanmıştır. DMSO içindeki karanfil yağının antibakteriyel özelliğini kaybettiği ya da aktivitesini yitirdiği de gözlemlenmiştir.

Özpolat vd. (2010), çalışmasında eugenolün esansiyel yağ olup karanfilden ekstrakte edildiği; insan sağlığı üzerinde olumsuz etki göstermediği ve Avrupa Birliği tarafından gıda katkı maddesi olarak kullanımına müsaade edildiği vurgulanmıştır. Araştırmada; farklı oranlarda asetik asit ve eugenol ile hazırlanan gökkuşağı alabalığı marinatları; renk, koku, görünüş, gevreklik, lezzet ve genel beğeni düzeyi açısından duyuşal olarak incelenmiş ve bu maddelerin üründe en uygun kullanım oranlarının saptanması amaçlanmıştır.

Çetinkaya (2011), çalışmasında; timol, karvakrol, eugenol ve alfa terpineol'un soğukta depolanan ($3\pm1^\circ\text{C}$) vakumla paketlenmiş hamsi (*Engraulis Encrasicolus*) filetoları üzerindeki antioksidan ve antibakteriyel etkilerini incelemiştir. Araştırma sonucunda; numuneler içerisinde timol ve eugenolün en güçlü antioksidan ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu bulunmuştur.

2.2 Metal ve Bazı Metal Komplekslerin Antibakteriyel Özellikleri

Üzerine Yapılan Çalışmalar

Matyjas-Zgondek et al. (2008) çalışmasında; nano boyutlu gümüş, mikroaltı boyutlu gümüş ve gümüş klorür partiküllerinin bakteristatik etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Reçine matris içindeki gümüş bileşiklerin, emdirme - sıkma tekniği kullanılarak kumaşa aktarılmasıyla, tekstil kumaşlarına kolayca antibakteriyellik kazandırılabilindiği yapılan deneylerle kanıtlanmıştır. Partiküller arası kıyaslamalı yapılan çalışmada; bitim işlemiyle pamuklu kumaşa aktarılan gümüş nanopartiküllerinin; uzun süreli, iyi düzeyde bakteristatik etki gösterdiği elde edilen sonuçlarla kanıtlanmıştır. Nanopartiküllerin, yüzey alanlarının hacimlerine oranı oldukça yüksektir.

Chang et al. (2010) çalışmasında; antimikrobiyallerin geliştirilmesinde metal iyon komplekslerinin giderek artan bir role sahip olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada, polidentat donör ligand içeren kobalt (III) koordinasyon komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri detaylı incelenmiş ve homoleptik $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ iyonunun antimikrobiyal aktivitesi üzerine odaklanılmıştır. İncelenen farklı yapılardaki kobaltlı bileşiklerin, değişen aktivitelere, çeşitli bakterilere karşı antibakteriyel olduğu çalışmada vurgulanmıştır.

Rajendran et al. (2010) çalışmasında; nanoboyutlu ZnO partikülleri emdirme-kurutma-kondensasyon (pad-dry-cure) prosesleriyle %100 pamuklu kumaşa uygulanmış ve kumaşın antibakteriyel aktivitesi nicel ve nitel yöntemlerle tayin edilmiştir. Her iki yöntemde de bitim işlemi uygulanmış kumaşın, *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesi oldukça yüksek çıkmıştır.

Yasuyuki et al. (2010) çalışmasında; dokuz farklı saf metalin (titanyum, kobalt, nikel, bakır, çinko, zirkonyum, molibden, kalay ve kurşun) Gram pozitif *Staphylococcus aureus* ve Gram-negatif *Escherichia coli* bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Sonuçlardan; metal çeşidine bağlı olarak antibakteriyel özelliklerin önemli derecede değişkenlik gösterdiği ve metallerin etkinliklerinin bakteriyel suşa bağlı olarak da önemli derecede değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Test edilen metallerden titanyum ve kalayın

antibakteriyel özelliğe sahip olmadığı; Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo ve Pb'nin film kontakt metoduna göre *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Metal toksisitesi ve bakteriyel ölümlülük; TEM çalışmalarıyla kanıtlanmıştır. Çalışmaya göre; antibakteriyel özellik gösteren metallerin, farklı materyallerin içine katılmasıyla (paslanmaz çelik veya plastikler...vs) elde edilebilecek antibakteriyel maddelerin; yaygın olarak kullanılan biyosidlerden veya toksik yüzey kaplamalarına göre çevreye daha duyarlı olacağı düşünülmektedir. Hastaneler veya gıda prosesleri gibi, bakterilerin yoğun biyofilm oluşturup bakteriyel enfeksiyonlara ve gıda bozulmalarına neden olduğu alanlarda, antibakteriyel metallerin geliştirilmesinin önemli olacağı düşünülmektedir.

Rizzotto (2012) çalışmasında; antimikrobiyal madde olarak kullanılan çeşitli metal kompleksler incelenmiştir. İlaç olarak kullanılan biyolojik olarak aktif birçok bileşiğin, metal bazlı bileşik formunda uygulandıklarında daha değişik farmakolojik ve toksikolojik potansiyele sahip olduğu çalışmada vurgulanmıştır. Çeşitli metal iyonları antimikrobiyal amaçlı kullanılmaktadır fakat; kobalt, nikel, bakır ve çinko düşük moleküler ağırlıklı kompleksler oluşturduklarından daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırmada; bazı bileşiklerin, metal kompleks oluşturduklarında, antibakteriyel etkilerinin artmasından dolayı pek çok hastalığa karşı daha faydalı oldukları, farklı bileşiklerle yapılan çeşitli çalışmalardan örnekler verilerek kanıtlanmıştır.

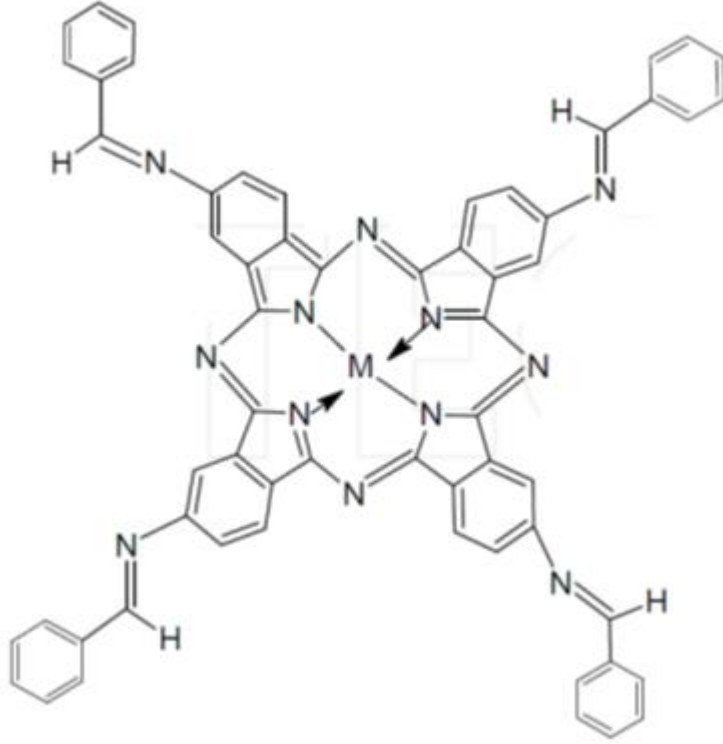
Landage et al. (2012) gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesi ve çeşitli sentez yaklaşımları (fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar...) üzerine detaylı araştırmalar yapmıştır. Çalışmada tekstilde kullanılan antimikrobiyal maddeler, sınıflandırılması, tekstil materyallerine uygulanma metodları hakkında bilgi verilmiştir. Antik çağlardan beri metalik gümüş, gümüş nitrat, gümüş sülfodiazin formlarının bakteriyel enfeksiyonların, yara ve yanıkların iyileştirilmesinde kullanıldığı; nanopartikül formunda metalik gümüşün kullanımıyla potansiyel antimikrobiyal madde olarak gümüşün günümüzde tekrardan önem kazandığı belirtilmiştir. Antibiyotiklere karşı direnç kazanan çeşitli patojenik bakterilere karşı gümüş nanopartiküllerinin kullanımının, çeşitli medikal uygulamalar açısından önem kazanacağı çalışmada vurgulanmaktadır.

2.3 Ftalosiyaninlerin Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ftalosiyaninlerin sahip olduğu antimikrobiyal özellikler içerdiği metal iyonun cinsine ve sahip olduğu substitue grupların çeşitlerine göre farklılık göstermektedir.

Şaşmaz et al. (2003) çalışmasında; bazı ftalosiyanin ve polimerik ftalosiyanin komplekslerinin yedi farklı bakteri (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Morexella catarrhalis*, *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae* ve *Pseudomonas aeruginosa*) ve iki maya (*Candida Albicans* ve *Candida tropicalis*) türüne karşı antimikrobiyal etkinlikleri incelenmiştir. Onbeş farklı ftalosiyanin kompleksinin değişik seviyelerde bir veya daha fazla bakteriye karşı antimikrobiyal etki gösterdiği gözlenmiştir. İki ftalosiyanin tipinin *S. aureus* bakterisine karşı, onbeş ftalosiyanin kompleksinin *M. catarrhalis*'e karşı ve bir ftalosiyanin kompleksinin ise *P. aeruginosa* bakterisine karşı etkili olduğu gözlenmiştir. Genellikle en yüksek antibakteriyel aktivite çinko metal iyonu içeren ftalosiyanin komplekslerinde saptanmıştır.

Moinuddin Khan et al. (2012) çalışmasında; simetrik substituentli 2, 9, 16, 23-tetra-feniliminofthalosiyanin metal bakır (II), kobalt (II), nikel (II) ve çinko (II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1 Tetra simetrik substitue feniliminoftalosiyenin yapısı, M: Co, Zn, Cu, Ni (Moinuddin Khan et al., 2012)

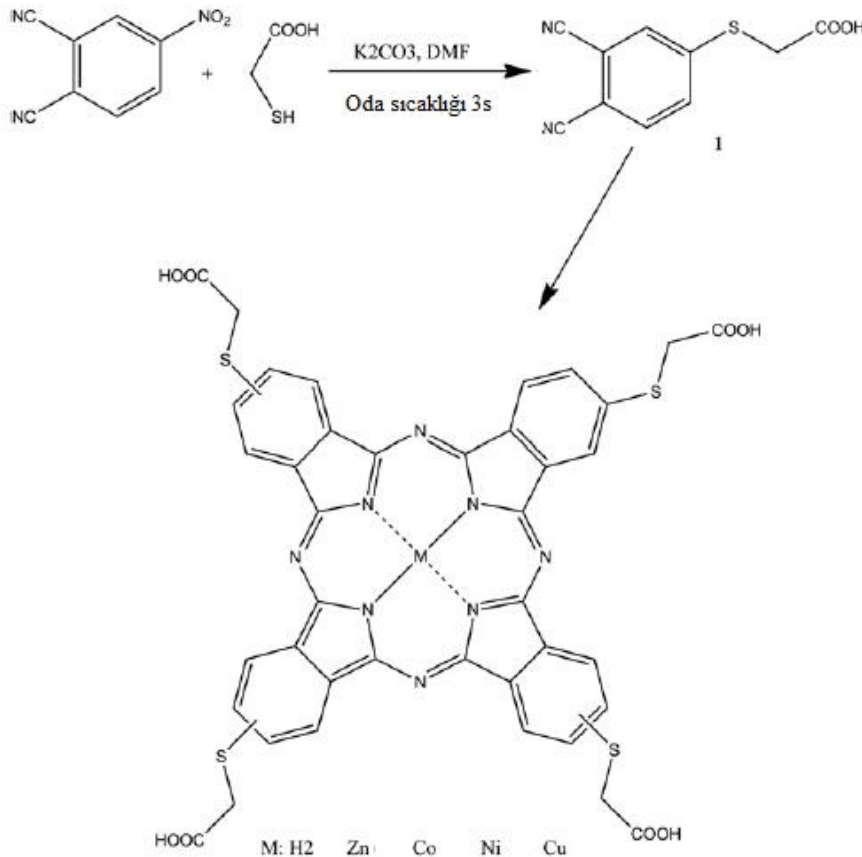
Xanthomonas citri ve *Xanthomonas compstris* patojenik bakterilerine karşı imino ftalosiyenin türevlerinin antibakteriyelliği; agar disk cup/plate metoduna göre incelenmiş ve standart antibakteriyel ilaç (Ciprofloxacin) ile kıyaslanmıştır. Sentezlenen tüm metalli iminoftalosiyenlerin inhibisyon alanı, standart ilaca göre yüksektir ve en yüksek inhibisyon alanı çinko metalli imino ftalosiyeninde gözlenmiştir.

2.4 Ftalosiyenlerin Tekstil Boyacılığında Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar

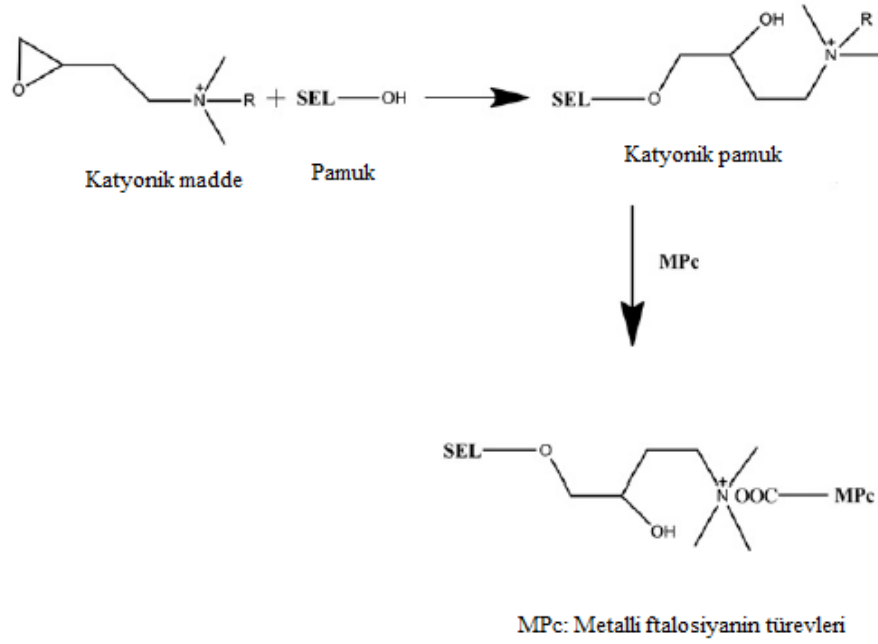
Yano et al. (2006), çalışmasında; $\text{FePc}(\text{COOH})_4$ ile boyanmış kumaşların, çeşitli protein esaslı allerjenleri (sedir, hamam böceği, uyuz böceği, tahıl tozları, kedi kaynaklı) üzerine adsorbe ettiğini kanıtlamıştır. Allerjen proteinlerdeki disülfid bağının allerjik etki yarattığı düşünülmektedir. Tekstil lifi üzerindeki ftalosiyenler bu bağları bozmamakta fakat adsorbe ederek allerjeni yakalayabilmektedir. Allerjik hassasiyeti olan atopik hastaların iç çamaşırlarında,

yatak çarşaf ve yastık kılıfları...gibi, bu ftalosiyanin ile boyanmış tekstil ürünlerinin kullanılmasının hastaların şikayetlerini hafifleteceği düşünülmüştür. Yıkamayla allerjenler tekstilden uzaklaştırılıp, tekrar kullanıldıklarında aynı adsorbsiyon etkisinin sağlandığı çalışmada gözlemlenmiştir.

Gül et al. (2011), çalışmasında; iki değerlikli metal tuzlarının Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) varlığında, 4-(karboksimetilsülfonil)ftalonitril başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu ile dört periferel tioglikolik asid grupları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Hazırlanan yeni bileşikler IR, UV-Vis, kütle spektrumları ve ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan suda çözünür metalloftalosiyanin türevleri ile katyonik pamuklu kumaş çektirme yöntemine göre boyanmıştır. Boyanan kumaşın su ve yıkama haslıkları incelenmiştir.

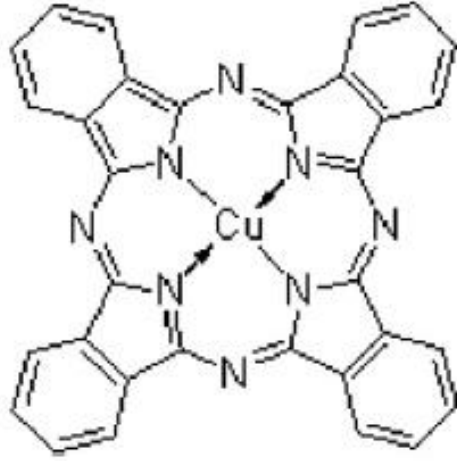


Şekil 2.2 Ftalosiyanin türevlerinin sentezlenmesi (Gül et al., 2011).



Şekil 2.3 Katyonik pamuklu kumaşa ftalosiyanın türevlerinin bağlanma mekanizması (Gül et al., 2011).

Hao et al. (2012), çalışmasında; polimerik dispergır madde ile ham substituentsiz mavi bakır ftalosiyanini mikro-jet öğütme metoduna (mikrofluidizer ile) göre öğüterek, partikül boyut dağılımı 80 nm olacak şekilde nanoskala pigment süspansiyonu hazırlamıştır. Tekstil boyama endüstrisinde pigmentin kullanılabilmesi için ortalama partikül boyutunun 100 – 500 nm arasında olması gerektiği vurgulanmıştır. Hazırlanan süspansiyonun zeta potansiyeli, viskozitesi, stabilitesi gibi fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. Nanoboyutlu hazırlanan pigmentlerin katyonize edilmiş pamuklu kumaş üzerine adsorbsiyon özellikleri incelenmiştir. Katyonize kumaş çektirme yöntemine göre pigment çözeltisiyle işleme sokulup, daha sonra binder çözeltisi içine sokulmuştur. Banyonun pH değeri, sıcaklığı, eklenen tuz miktarının adsorbsiyona etkisi gözlemlenmiştir. Sürtme ve yıkama haslık değerleri ile renk verimi (K / S) değerleri incelenmiştir.



Şekil 2.4 Pigment yapısı (Hao et al., 2012).

3. BOYARMADDELER VE RENK KAVRAMI

3.1 Boyarmadde Tarihçesi

Boyarmaddelere ihtiyaç, insanın çevresinden faydalanması, cisimlere ve kendisine güzel bir görünüm kazandırmak istemesinden dolayı doğmuştur. Çok eski çağlardan beri insanlar, daima canlı ve cansız doğanın renkleri karşısında hayranlık duymuşlar ve bu duygularını çeşitli şekillerde ifade etmişlerdir.

Doğada gözümüze çarpan o kadar çok güzel ve muhteşem renkler vardır ki insanın bunlar karşısında hayranlık duymaması imkansızdır. Çiçeklerin, böceklerin, kuşların renkleri, doğa ananın her iklimde sergilediği rengarenk tablo, ışığın su üzerine düştüğünde oluşan renk oyunları bunlara örnek verilebilir. Bu sihirli renklere hayranlık duyanlar, bunlara sahip olmak isteyenler, bu renkleri şiirlerinde, şarkılarında kullanmışlar, yapmış oldukları çeşitli sanat değerlerini süslemek, hatta başkalarından farklı ve üstün görünmek için kullanmışlardır. Bu nedenle, boya ve boyarmaddeler ilk olarak doğadan elde edilmiştir. İnsanların renklendirme amaçlı kullandıkları ilk boyarmaddeler: metal oksit karışımı, renkli killer, renkli topraklar (Ocre), kömürün toz edilmiş şekilleri ve bazı bitki özsuvarıdır.

Kimya temel kavramlarının ortaya konması ile birlikte mineral esaslı boyarmaddelerin yapısı incelenmiştir. Anorganik boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS (zencefre), PbS (sülyen), PbO (mürdensek), grafit... gibi malzemeler verilebilir.

1856 yılında ilk sentetik organik boyarmadde bulunmuştur. Sonrasında yapılan çalışmalarla yeni çeşitli boyarmaddeler sentezlenip, yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Organik boyarmaddelerin kolaylıkla elde edilmesi, uygulanabilirliğinin kolay olması, canlı nüanslar vermesi ve haslıklarının yüksek olması nedeniyle doğal boyarmaddelerin yerlerini, sentetikler almaya başlamış ve 1856 yılından sonra doğal boyarmadde kullanımı hızla azalmaya başlamıştır (Seventekin, 1988).

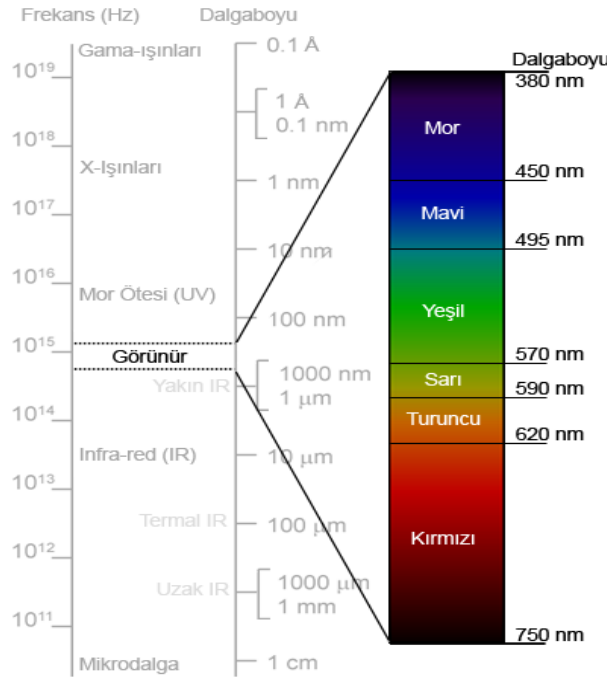
Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin çoğu kimyasal sentez sonucu elde edilmektedir.

3.2 Boyarmadde ve Renklilik

Cisimlerin (kumaş, elyaf...) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere “boyarmadde” denir.

Renk, subjektif bir kavramdır. Bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu etki olarak tanımlanabilir.

Gözümüzün fark edebildiği ışık (görünen ışık), elektromanyetik dalgaların çok az bir kısmını kapsamaktadır. Görünen ışığın dalga boyu 380 – 740 nm arasında frekansı ise $8 \cdot 10^{14}$ /s ile $4 \cdot 10^{14}$ /s arasında değişmektedir (Seventekin, 1988).



Şekil 3.1 Görünür bölge (Aydın, 2009).

Cisim üzerine beyaz ışık düştüğünde üç durum ortaya çıkabilir:

- i) Işık, üzerine düştüğü cismin içinden hiçbir değişikliğe uğramadan geçebilir, bu cisimler “saydam renksiz cisimler” olarak adlandırılır.
- ii) Cisim, ışığın bir kısmını absorbe ediyorsa ve gerisini geçiriyorsa böyle cisimlere “renkli saydam cisimler” adı verilmektedir.
- iii) Cisim, ışığın tamamını veya bir kısmını absorbe edip, bir kısmını veya tamamını yansıtıyorsa bu cisimlere “saydam olmayan cisimler” adı verilmektedir.

Cisim, üzerine düşen ışığın tamamını absorbe ediyorsa, siyah renkte, tamamını yansıtıyorsa beyaz renkte görülür. Cisimlerin renkli görünebilmeleri için, görünen ışık spektrumu içerisinde üzerine düşen ışığın bir kısmını absorbe etmesi ve bir kısmını geçirmesi veya yansıtması gerekir. Cisimlerin üzerine düşen ışığın bir kısmını absorbe etmesi olayına “Seçimli Işık Absorbsiyonu” adı verilir. Cisimler kimyasal yapılarına ve kısmen de fiziksel özelliklerine bağlı olarak belli dalga boylarındaki ışığı absorbe eder. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışınları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansıtır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere “komplementer (tamamlayıcı) renk” (sarı – mavi, yeşil - kırmızı) adı verilir (Başer ve İnanıcı, 1989; Seventekin, 1998).

Cisimlerin güneş ışığından absorpladıkları ışığın dalga boyuna göre, ne renkte görüleceği Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Dalga boyuna göre absorbe olan veya yansıyan renkler (Altınışık, 2008).

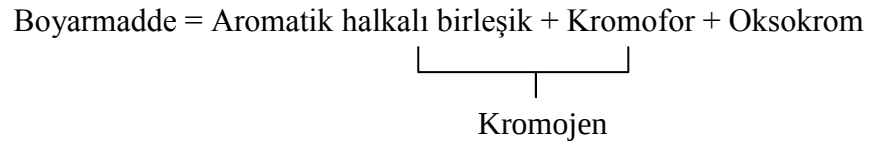
Işık λ (nm)	Absorbe Edilen Renk	Görünen Renk
220 -380	-----	-----
380 - 440	Menekşe	Sarı - yeşil
440 - 475	Mavi	Sarı
475 -495	Yeşil- mavi	Portakal
495 -505	Mavi - yeşil	Kırmızı
505 - 555	Yeşil	Mor
555 -575	Sarı - yeşil	Menekşe
575 – 600	Sarı	Mavi
600 – 620	Portakal	Yeşil mavi
620 - 700	Kırmızı	Mavi- yeşil

Boyanmış bir tekstil mamülüne ışık geldiğinde çeşitli dalga boylarındaki ışınlar farklı oranlarda absorbe edilirler. Bu durum, boyarmaddenin ışık absorpsiyon karakterine ve yapısına bağlıdır. Her bir boyarmaddenin kimyasal yapısından ileri gelen bir absorpsiyon modelini göstermek için absorpsiyon eğrileri çizilir. Tekstil mamülü üzerindeki renk, boyarmadde tarafından absorbe edilen rengin komplementer rengidir. Yani eğer yüzey, kırmızı renk absorbe ediyorsa o madde mavi-yeşil arası (Bkz. Çizelge 3.1) bir renkte görünür (Çanakçı, 2010).

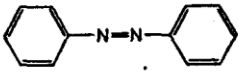
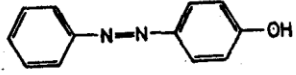
Cisimleri renkli görmemizi sağlayan ana yapı taşı çift bağ taşıyan halkalı bileşiklerdir. Bu bileşiklere ışık absorpsiyonunu görünür bölgeye kaydıran grupların bağlanması (kromofor) ile renk meydana gelmektedir. Kromofor gruplar doymamış karakterdeki renk verici gruplardır. Kromofor grupların yanı sıra molekülde oksokrom adı verilen renk arttırıcı gruplar da yer almaktadır. Kromofor bağlanmış hidrokarbonlara kromojen adı verilmektedir. Kromojenler tek başlarına boyarmadde özelliği göstermemektedir. Boyarmadde özelliği

gösterebilmesi için oksokrom adı verilen ikinci seri grup moleküllerin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar sadece renk oluşumunda kromoforu tamamlamakla kalmayıp, molekülün suda çözünmesini ve life karşı belirli bir afiniteye sahip olmasını sağlamaktadır. Moleküllerde bulunan π elektron sisteminin delokalizasyonunu (bir molekülde bağ kuran elektronların belli bir atomun yörüngesinde durmayıp diğer atomların etrafına dağılması) kuvvetlendirerek, molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boylu bölgeye kaymasını sağlarlar.

Oksokrom grupların kromojene bağlanması hem renk şiddetini hem de renk derinliğini (ışık absorpsiyonu ne kadar uzun dalga boyunda oluyorsa, renk derinliği o kadar fazla olur) artırır (Seventekin, 1998).



Çizelge 3.2 Boyarmaddede renklilik sağlayan gruplar (Atav ve Yurdakul, 2006).

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 Azobenzen	- OH	 p-hidroksi-azobenzen

Çizelge 3.3 Çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar (Başer ve İnancı, 1989).

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-\bar{N} = \bar{N}-$	Azo	$-\text{NH}_2$	Amino
>C=O	Karbonil	$-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$	Süstitüe amino
$-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \bar{\text{O}} \\ \searrow \bar{\text{O}} \end{array}$	Nitro	$-\text{OH}$	Hidroksil
>C=C<	Etilen	$-\text{SH}$	Tiyoalkol
>C=NH	Karbamino	$-\text{OCH}_3$	Metoksi
>C=S	Tiyokarbonil	$-\text{SO}_3\text{H}$	Sülfonik asid
$-\text{N} = \text{O}$	Nitrozo	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Fenolik

Boyarmaddeler, renkli doymamış organik moleküller olarak etkili bir şekilde applike edilebilmesi için, liflere afiniteye sahiptir. Lif üzerine boyarmaddeler, bir veya birkaç fiziksel bağla bağlanır. Bu fiziksel bağlar; hidrojen bağları, Van der Waals bağları, elektrostatik çekim veya koordinatif bağlardır. Belirli durumlarda (reaktif boyarmaddeler) kovalent bağlarla kimyasal olarak da bağlanırlar (İçoğlu, 2006).

Boyarmaddeler pasta, toz, granül ve sıvı şeklinde, organik pigmentler ise daha çok yoğunlaştırılmış dispersiyonlar ve pastalar şeklinde satılırlar.

3.3 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, doğal ve sentetik boyarmaddeler olarak temel iki gruba ayrılırlar. Renk, kullanım yeri, ticari ismi, kimyasal yapı, çözünürlük ve aplikasyon şekline göre olmak üzere çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Kimyasal yapı ve aplikasyon esasları ile sınıflandırma en yaygın olanıdır.

3.3.1 Çözünürlüklerine göre boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler; sudaki çözünürlüklerine göre, suda çözünen boyarmaddeler ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (İçoğlu, 2006) :

Suda çözünen boyarmaddeler: Direkt, Reaktif, Asit, Krom...vs

Suda çözünmeyen boyarmaddeler: Pigment, Dispersiyon...vs

3.3.1.1 Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüldürücü grup içermiyorsa bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih, sentezin başında başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesindedir.

Suda çözünen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır:

(1) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Boyarmaddelerde renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Asit, direkt, reaktif... boyarmaddeler bu gruba girerler. [Boyarmadde – SO_3^-Na^+]

(2) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler HCl veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır. Bazik boyarmaddeler bu gruptadır. [Boyarmadde – $\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$]

(3) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bu boyarmaddelerin moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluşturur. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmaddeler gibi davranış gösterirler.

3.3.1.2 Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstil endüstrisinde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeler, çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır. Bunlar; substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler gibi sınıflardır:

(1) Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer. Bu tip boyarmaddeler substratta çözünen boyarmaddeler diye adlandırılabilir.

(2) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprej veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

(3) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küp ve kükürt boyarmaddeleri bu gruba girerler.

(4) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

(5) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girerler. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanınlar bu sınıfa girer.

(6) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonlar halinde kuruyan yağ ve reçineler içinde uygulanırlar. Non-iyonik yapıdadırlar.

3.3.2 Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas olarak alınabilir. İçermiş olduğu karakteristik özellikli, kromofor grubun cinsine (örneğin: azo boyarmaddeler) veya molekül iskeletinin belirli bir bileşik sınıfına ait oluşuna göre (örneğin: antrakınon, trifenilmetan, indigoid boyarmaddeleri... vb.) boyarmaddeler ayrı ayrı gruplara ayrılır. Bu sınıflandırma, sentetik boya kimyacıları ve teknolojistleri tarafından yaygın biçimde kullanılmaktadır. Örneğin; azo sarısı, antrakınon kırmızısı, ftalosiyanın mavisi... şeklinde tanımlamalar yapılmaktadır (Hunger, 2003). Boyarmadde kimyasına dayanarak sınıflandırma şu şekilde yapılmaktadır (Koçak, 2011):

Azo boyarmaddeleri (asidik, bazik azo boya maddeleri), nitrozo boyarmaddeler, arilmetan boyarmaddeler (ksanten ve türevleri, di- ve triaminotriaril metan, di- ve trioksitriaril metan...), kinakridonlar (akridin türevleri), kinonimin boyarmaddeler (indamin, indoanilin ve indofenoller;

oksazin, tiazinler, azinler...), antrakinon boyarmaddeler (alizarin, kinizarin boyarmaddeler...), polisiklik küpe boyarmaddeler, indigo boyarmaddeler, kükürtlü boyarmaddeler, polimetin boyarmaddeler, siyanin, ftalosiyanin boyarmaddeleri, nitro boyarmaddeleri.

3.3.3 Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Tekstil boyamacılığında; boyarmaddelerin hangi yöntemle elyafı boyayabileceği önemlidir. Aplikasyon yöntemine göre boyarmaddeleri şu şekilde sınıflandırmak mümkündür: Reaktif boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler, küp boyarmaddeler, inkişaf boyarmaddeler, kükürt boyarmaddeler, asit boyarmaddeler, metal kompleks boyarmaddeler, krom mordant boyarmaddeler, dispers boyarmaddeler, bazik boyarmaddeler, pigment boyarmaddeler.

Boyarmaddelerin çeşitli liflere olan affiniteleri farklı olduğu için bu gruplardan bazıları yalnız selüloz liflerini, bazıları da yalnız protein liflerini boyarsa da her ikisini, hatta sentetik lifleri de boyayan gruplar da bulunmaktadır.

Selüloz liflerini boyayan boyarmaddeler: bazik (katyonik), substantif, diazolama, kükürt, oksidasyon, mordan, inkişaf, küp, indigosol, reaktif, pigment boyarmaddelerdir.

Protein liflerini boyayan boyarmaddeler: Bazik, substantif, asit, krom kompleks, indigosol, seçilmiş reaktif, küp, kromlama boyarmaddeleridir.

Sentetik liflerin boyanmasına bakıldığında, asetat ve poliester lifleri dispersiyon boyarmaddelerle, poliakrilonitril lifleri katyonik bazik boyarmaddeler ile, poliamid lifleri kimyasal yapısı yüne benzediği için yünü boyayan boyarmaddeler ve dispersiyon boyarmaddeleri ile boyanır (Atav ve Yurdakul, 2006).

4. PİGMENT BOYARMADDELER

Pigmentler, küçük partikül büyüklüğüne sahip, organik veya inorganik yapıda olan kimyasallardır. Boyaya; renk, örtme, koruyuculuk (antikorozyon) ve dayanıklılık (örneğin; korozyona, alkalilere vb.) gibi özellikler verirler.

Pigmentler, kimyasal yapı, fiziksel şekil ve optik özellikler bakımından büyük değişiklikler gösterirler. Pigmentler herhangi bir çözeltide çözünmeyen maddeler olup, tane boyutları genel olarak 1 mikronun altındadır. Özellikle renklerinden dolayı önem kazanan ve bu yüzden daha çok yüzey örtme işlemlerinde kullanılan, suda çözünmeyen maddelerdir.

Pigmentler ana olarak organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır (MEB, 2008) :

Anorganik pigmentler:

Ağır metal elementlerinin oksitleri, sülfatları, karbonatları, silikatları ve kromatları kapsar. Söz edilen metaller; titanyum, çinko, baryum, kurşun, antimon, zirkonyum, alüminyum, magnezyum, demir, molibden ve kromdur. Ferri, ferro siyanür pigmentler (Prusya mavisi), kadmiyum bileşikleri bu gruptadır. En bilinen örnekleri: Titanyum dioksit, karbon siyahı, ultramarine (çivit)'dir.

Organik pigmentler:

19. Yüzyılın sonlarında ortaya çıkmışlardır. Kromofor grupları göz önüne alınarak sınıflandırılma yapılır:

- Azo pigmentler (yaygın kullanıma sahiptir):

- Monoazo sarı ve turuncu pigmentler
- Disazo pigmentler
- Beta-Naftol pigmentler
- Naftol AS pigmentler (naftol kırmızılar)
- Azo pigment lakeler

- Benzimidazolon pigmentler
- Disazo kondenzasyon pigmentler
- Metal kompleks pigmentler
- İsoindolinone ve isoindoline pigmentler

- Polisiklik organik pigmentler:

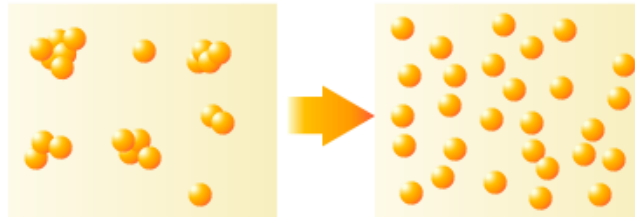
- Ftalosiyanin pigmentler
- Quinakridon pigmentler
- Perilen ve perinon pigmentler
- Thioindigo pigmentler
- Antrapirimidin pigmentler
- Ftavanthrone pigmentler
- Pyranthrone pigmentler
- Anthanthrone pigmentler
- Dioksazin pigmentler
- Triaril karbonyum pigmentler
- Quinoftalon pigmentler
- Diketopirrolo pirrole pigmentler

Organik ve inorganik pigment özellikleri arasında farklılıklar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Organik ve anorganik pigmentler arasındaki farklar (Saral, 2010).

	ANORGANİK PİGMENTLER	ORGANİK PİGMENTLER
Eldesi	Mineraller	Yağlar
Renk	Donuk	Parlak
Opaklık	Opak	Transparan
Işık haslığı	Çok iyi	Düşük - çok iyi
Çözünürlük	Solventlerde çözünmez	Az da olsa çözünürlükleri var.
Kimyasal stabilite	Hassas	İyi

Kuru hâldeki bir pigment, primer partiküller, agregat, aglomerat içerir. Primer partiküller tek olan, (en küçük birimler) kristallerdir. Primer parçacık, uygun bir prosesle, örneğin elektronik veya ışık mikroskopuyla görülen tanınabilen parçacıklardır. Bu partiküllerin yapısı ve şekli pigmentin kristalinitesine bağlıdır. Primer partiküllerin bir grup içinde yüz yüze temasta olmalarına agregat (agregat oluşturma) adı verilir. Bu grubun yüzeyi, kendini meydana getiren parçacıkların toplam yüzeyinden küçüktür. En iri pigment tanesiyle agregatın zayıf kuvvetlerle birbirine bağlanmasına aglomerat denir. Primer parçacıklar çok daha kolay disperse edilir. Aglomerasyon tüm pigment tozlarında oluşur, fakat formüle edilen boyada istenilmez. Üretim sırasında var olan aglomeratlar dispersiyon sırasında kırılır.

**Şekil 4.1** Pigment dispersiyonu (Agregat → Dispersiyon).

Pigmentler, çözücülerde çözünmeye dayanıklı olmalıdır, yoksa çeşitli uygulamalarda akma veya migrasyona sebep olabilir. Bunun dışında, kullanıldığı uygulamaya bağlı olarak, pigmentlerin ışık, ısı, kimyasallara (asit ve alkalilere) ve havalandırma dayanımı önemli olabilmektedir. Kimyasal yapısı, kristal yapısı (kristalinite oranı), partikül boyutu ve şekli, dispersiyonu; pigment özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir.

0,5 - 0,05 mikron büyüklüğünde pigmentlerin bulunduğu formülasyonla optimum renk gücü, parlaklık ve havalandırma dayanımına ulaştığı tespit edilmiştir (MEB, 2008). Zaten çoğu pigment üreticisi de bu boyutlarda üretim yapmaktadır. Sentezlenen pigmentin tekstil boyama endüstrisinde kullanılabilmesi için boyutunun ortalama 100 – 500 nm arasında olması gerekmektedir (Hao et al., 2012). Pigmentler şekil olarak beş kısımda incelenir: küresel, kübik, düğümlü, iğne ve fleyk. Organik pigmentlerinin çoğunun şekli küre şeklindedir.

Pigmentlerin dispersiyon işleminden sonra partikül boyutu azalır. Partikül boyutu azaldığında; renginin parlaklığı, renk gücü, viskozite artar. Renk, pigmentin kimyasal yapısıyla alakalıdır, kimyasal yapı pigment yüzeyine vuran ışığın çeşitli dalga boylarının seçimli absorpsiyonu ve reflektasını belirlemektedir. Standart bir renk tonunu yakalamak için ne kadar az konsantrasyonda madde kullanılıyorsa, pigmentin renk gücü o kadar yüksek anlamına gelir. Renk gücü, organik pigmentlerde belirli dalga boyunu absorblayabilme yeteneğine bağlıdır. Yüksek konjuge bağlı yapılarda ve daha aromatik bileşiklerde renk gücü daha yüksektir. Koyu, doymuş renkler (mavi, siyah gibi) üzerlerine düşen ışığı absorbe ederler, sarı açık renk olanlar ise böyle değildir. Birçok organik mavi pigment oldukça transparandır, çünkü üzerlerine düşen ışığı saçmazlar. Yansıtma indeksi yüksek olan pigmentler opaktır. Çünkü alttaki rengi göstermez, ışığı saklama gücü düşüktür. Partikül büyüklüğü arttıkça belirli miktarda opaklık artar, daha sonra azalır.

4.1 Pigment Öğütme İşlemi

Pigment partiküllerinin bağlayıcı içerisinde homojen olarak dağılmasıdır. Pigment partiküllerinin bağlayıcılar tarafından ıslanması pigment dispersiyonunda

büyük önem taşır. Pigmentlerin bağlayıcı tarafından ıslanması hem pigment partikül yüzeyinin yapısına hem de ıslatıcı sıvının yapısına bağlıdır. Islatıcı özelliği düşük olan bağlayıcıların kullanıldığı durumlarda pigment partiküllerinin bağlayıcı tarafından ıslatılması, organik sıvılarla (katkı malzemesi, ıslatıcı) sağlanır.

Tane iriliklerine göre dispersiyonlar şu şekilde sınıflandırılabilir:

Kaba dispersiyon: Tane iriliği 1-3 mikron

Orta dispersiyon: Tane iriliği 0,3-1 mikron

İnce dispersiyon: Tane iriliği 0,2 mikron ve altı

Karışık dispersiyon: İnce tane iriliğinden, kaba tane iriliğine kadar olan farklı tanecikleri içerir.

Pigment dispersiyonu, birbirini izleyen üç ayrı aşamada incelenebilir:

-Pigment parçacıklarını sarmış olan hava tabakasıyla bağlayıcının yer değiştirmesi ve taneciklerin ıslanması,

-Aglomeratların, agregat ve primer parçacıklara kadar parçalanması ve bunların bağlayıcı ile sarılması,

-Dispersiyonun stabilizasyonu.

Genelde dispersiyonda primer parçacıklara kadar ezilme istenir. Ancak bazen eldeki şartlar buna olanak vermez ve dispersiyonda agregatlardan öteye gidilemez. Bu durumda dispersiyon istenilen şartları yerine getiriyorsa agregatla yetinilir. Aksi hâlde uygun dispersiyon makinesi ve viskozite seçimi, uygun katkı maddelerinin (ıslatıcılar) ilavesi gerekir.

Bazen de pigment dispersiyonu o kadar şiddetli olur ki pigment primer parçacıkları da öğütülür. Dispersiyonda böyle bir şey kesinlikle istenmez. Zira

pigmentin örtücülük, renk şiddeti, ışık haslığı vb. gibi tüm optik özellikleri ve kimyasal dayanıklılığı değişir. Genelde bir pigment dispersiyonunda primer tanecikler (agregatlar) bir arada bulunur. Pigment primer parçacıklarının ıslanmasını o pigmentle, verilen bağlayıcı çözeltisi arasında oluşan yüzey gerilim belirler ve çoğunlukla bu yüzey gerilimi düşürmek için ıslatıcı ajanlar kullanılır.

Agregat ve aglomeratların parçalanarak primer parçacıklara kadar bölünmeleri, ıslanmanın yanında öğütücü cihazların etkinliğine, dispersiyon süresinin uzunluğuna ve uygulanan dispers formülasyonuna bağlıdır.

İlk iki aşamanın iyi bir performansla yerine getirilmesi, dispersiyona iyi bir stabilizasyon kazandırır. Ayrıca gereken aditif ilaveleriyle mükemmel bir stabilizasyon sağlanır.

İyi bir boya imalatı, uygun bir ham madde seçimi, iyi bir ezme (dispersiyon) ve iyi bir formülasyonu gerektirir. Bu üç parametrenin optimumu oluşturduğu zaman, iyi bir pigment dispersiyonundan söz edilebilir.

İyi bir dispersiyon, uygun makine ve ona uygun reçete ile yapılır.

Bu aparatlar: Mikserler (ön karıştırıcılar), yüksek devirli karıştırıcılar (ön karıştırıcılar), boncuk değirmenleri, üçlü silindirler, bilyalı değirmenlerdir.

4.1.1 Zirkonyum bilyeli öğütücü (Zirconia ball mill)

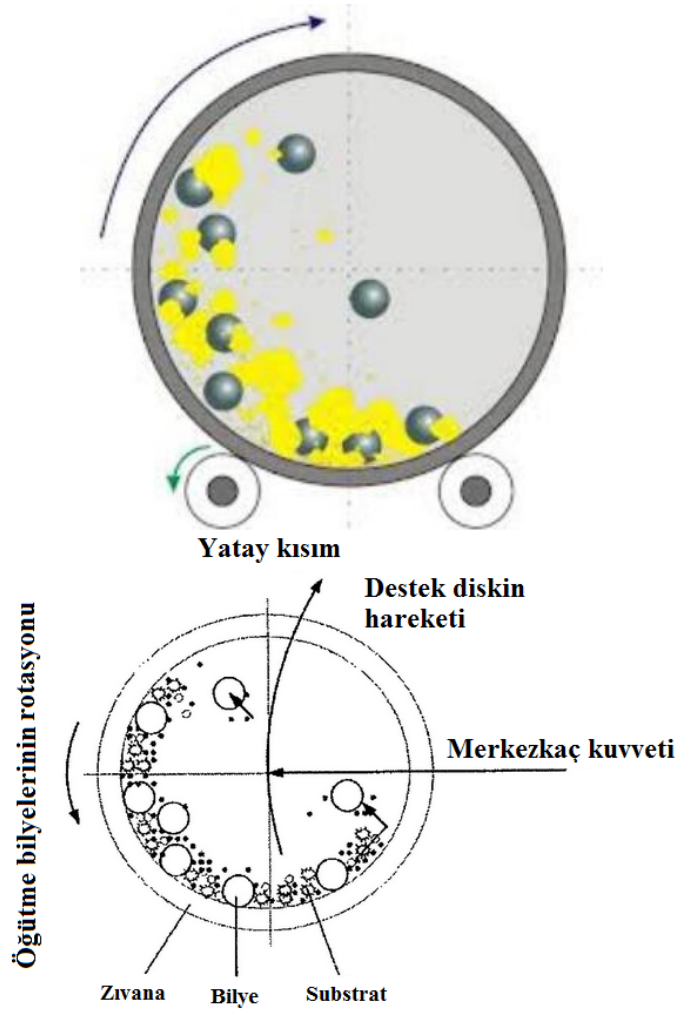
Bilyeli değirmenler, diskontinü öğütücülerdir. Yeni geliştirilen tipler kontinü biçimde de çalışabilmektedir (Şekil 4.3). Boyada kullanılan tipleri, iç yüzeyi tercihen porselen kaplı ve içinde seramik öğütme küreleri bulunan yatay konumda silindirik bir kazan görünümündedir. Ezilecek boya karışımı, küreli değirmene konur ve kazanın dönmesiyle, seramik küreler bir dönüm esnasında kazan çeperinde eriştikleri en üst noktadan hem kendi ağırlıkları, hem de ulaştıkları çevresel hızla aşağıya düşer. Bu düşüş esnasında hem birbirlerine hem çepere (yatak tabakası) çarparken, boya karışımı içindeki pigment partiküllerine de çarparak onları ezer (Şekil 4.2).

Kürelı değirmen kazanının dönme hızı, küreleri belirli bir yüksekliğe çıkarıp, oradan hızla düşmelerine ve kütleye bir hareket verecek kadar olmalıdır. Burada kritik devir sayısı veya kritik hız tanımları karşımıza çıkar. Kritik hız değeri aşılrısa, küreler çıktıkları yükseklikten aşağıya düşmek yerine, kazanın iç çeperine oturarak beraber dönmeye başlar.

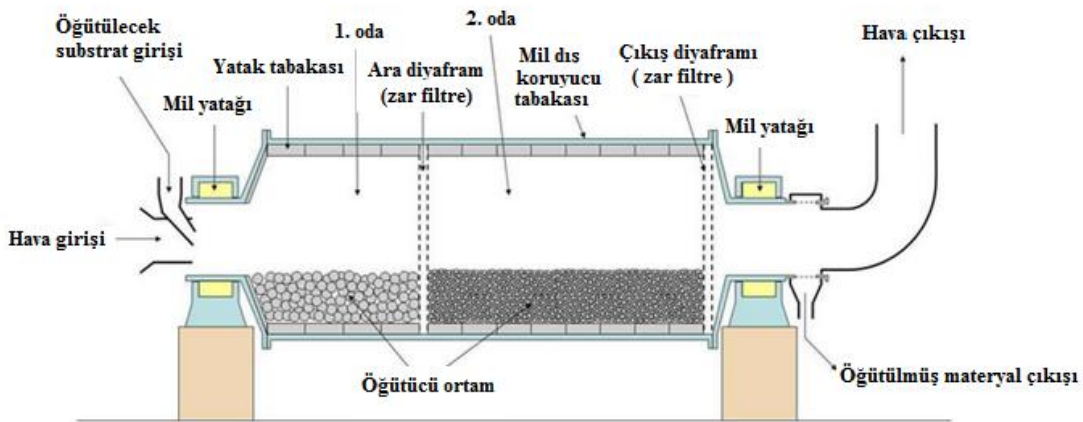
Öğütme gücü, kürelerin yarıçap büyüklüklerinin bir fonksiyonudur. Kürelerin çaplarının küçük olması (artan aktif öğütme hacmi) oranında öğütücünün gücü artar. Ancak öğütme gücünü arttırmak amacıyla kürelerin çaplarını küçültmek belli bir sınırdan sonra bulur. Küçülen küreler bir yandan aktif öğütme hacmini artırırken, diğer yandan da üçüncü derece kuvvetinde ağırlıklarından kaybederler. Ağırlık kaybı vurma gücünün düşmesine sebep olduğu gibi, öğütülen maddenin artan viskozitesiyle, öğütmek yerine onun içinde yüzmeleri tehlikesini ortaya çıkarır. Bu sebeple kürelerin büyüklüğünün seçiminde, öğütülecek maddenin viskozitesini göz önüne alarak, mümkün derecede küçük çaplı, buna karşılık yoğunluğu büyük olan küre seçimine gidilmelidir. Burada başka bir noktayı da gözden kaçırmamak gerekir. Yoğunluğu yüksek olan çelik küreler (Çizelge 4.2), dispersiyon şiddetini artırırken, diğer yandan metal aşınması dolayısıyla açık tondaki pigment dispersiyonlarında renk tonu koyulaşmasına sebep olur. Kürelerin sertliği, boyutu, aşınma dayanımı ve yoğunluğu dispersiyon performansı açısından oldukça önemlidir (Deveci, 2014).

Çizelge 4.2 Öğütücü kürelerin özellikleri (Deveci, 2014).

Öğütücü küreler	Tane iriliği	Yoğunluğu (g/cm ³)
Ottowa kumu	0.8 mm	2.62
Cam boncuk	1.6-2.8 mm	2.62
Zirkon boncuk	1.6-2.2 mm	3.76
Çelik boncuk	2.0-2.5 mm	7.8



Şekil 4.2 Bilyeli öğütücülerin çalışma mekanizması (Cao, 2014).



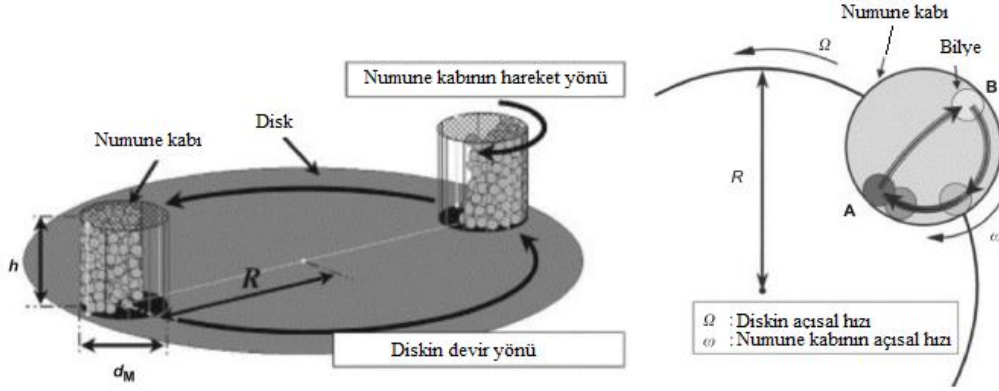
Şekil 4.3 Yatay bilyeli öğütücü yapısı (Henan Kefan Mining Machinery Co. Ltd., 2014).

Farklı özellikte bilyeli değirmen türleri mevcuttur. Genel olarak bilyeli değirmenler; besleme bölümü, öğütülmüş materyalin çıkış bölümü, dönen aşınma dayanımlı yatağa sahip silindir bölüm, transmisyon bölümünden (motor, elektrik kontrol, transmisyon dişlisi, alçaltıcı, mil yatağı...vd.) oluşur. Öğütmenin gerçekleştiği silindir bölümünün yatağı değiştirilebilir (Şekil 4.3).

Öğütmenin gerçekleştiği silindir bölüm, iki farklı odadan oluşabilmektedir. İlk oda da substrat daha iri parçalı biçimde öğütülür, ön öğütmenin yapıldığı substrat ara diyaframda filtrelenerek ikinci odaya geçer. İkinci oda da daha ince öğütme gerçekleşmektedir.

Gezegen hareketli bilyalı değirmenler (Planetary ball mill), son yıllarda laboratuvarlarda iyi bilinen ve uygulama alanları gelişen partikül boyut küçültücü cihazlardır (Burmeister and Kwade, 2013).

Gezegen hareketli bilyalı değirmen, tabla üzerinde konumlanmıştır. Tabla hareket yönünde bir birim döndüğünde, kavanoz ters yönde bir birim döner (Şekil 4.4). Kavanoz içinde öğütme bilyeleri dönme hareketlerini, Coriolis kuvvetine maruz kalarak gerçekleştirir. Bilyalar ve kavanoz hızları arasındaki yüksek enerji, sürtünme ve darbe kuvvetleri üretir. Bu kuvvetler arasındaki etkileşim, gezegen hareketli bilyalı değirmenin, numuneleri çok küçük hale getirmesini sağlar (Retsch, 2014). Hazne (numune kabı) sayısı (tek hazneli, dört hazneli...) cihaz tipine göre değişebilmektedir. Haznelerin hazırlanacak numunenin miktarına bağlı olarak boyutları değiştirilebilmektedir. Hazırlanan numune miktarına ve numunede olması istenen öğütme derecesine bağlı olarak hazne içine eklenecek bilya sayısı ve rotasyon sayısı ayarlanmaktadır. Hazne hammaddesi (zirkonyum, çelik...) ile bilyanın hammaddesi birbirleriyle uyumludur (Şekil 4.5).



Şekil 4.4 Gezegen hareketli bilyalı öğütücünün teknik açıdan çalışma mekanizması.

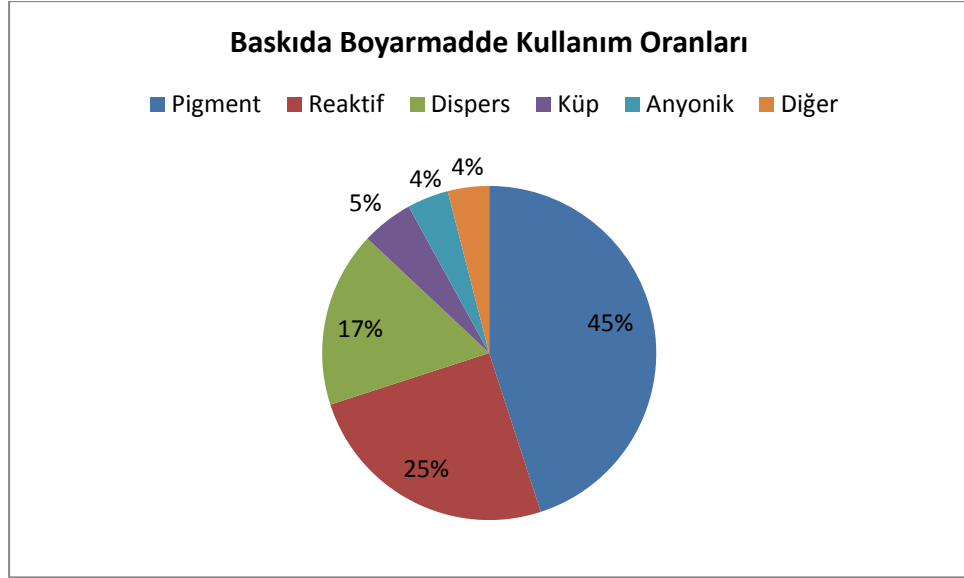


Şekil 4.5 Gezegen hareketli bilyalı öğütücü ve hazne tipleri (Retsch, 2014).

4.2 Pigment Baskı

Tekstil boyacılığındaki boyarmadde sınıfları prensip olarak basmacılıkta da kullanılmakla beraber baskıda daha çok pigment, reaktif, küp, asit, metal kompleks ve dispers boyarmaddeler tercih edilmektedir.

Baskıda kullanılan boyarmaddeler içerisinde pigment boyarmaddesi her life uygun olduğu için özel bir öneme sahiptir ve dolayısıyla universal bir boya olarak adlandırılabilir. Şekil 4.6'da baskıda kullanılan boyarmaddelerin kullanım oranları görülmektedir.



Şekil 4.6 Baskıda boyarmadde kullanım oranları.

Bir boyarmaddenin baskı işlemine uygunluğu, adındaki P (printing) veya D (druck) harflerinden anlaşılmaktadır. Baskı işleminde kullanılabilecek boyarmaddenin seçiminde; suda çözünbilme yeteneği, substantifliği, diffüzyon yeteneği, haslık özellikleri gibi unsurlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Baskıda sulu boya çözeltisi yerine, kıvamlı baskı patı ile çalışılmaktadır. Yeterli kıvamı sağlayabilmek için, sınırlı miktarda su kullanılır. Bu sebeple suda çözünen boyarmaddenin kullanılması durumunda, boyarmaddenin suda iyi bir çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Suda çözünmeyen boyarmaddenin (küp, pigment..vd) kullanılması durumunda ise, boyarmadde baskı patında çok ince ve homojen biçimde dağılması gerekmektedir. Baskı işlemi sonucunda life fıkse olmayan boyarmadde kısmının yıkamayla kolay uzaklaşabilmesi için substantifliği düşük boyarmaddeler tercih edilir. Boyarmaddenin kısa sürede baskı patından lif içine girmesi istenildiğinden diffüzyon yeteneğinin de yüksek olması gerekmektedir. Yaş haslıklar kullanımda oldukça önemlidir.

Dünyada üretilen her metre kumaşın yarısının pigment baskı ile yapıldığını söylersek bu boyarmaddenin tekstil baskıcılığı açısından önemi daha iyi vurgulanmış olur. Pigment baskı bugün dünyadaki pazarının % 50'sinden çoğunu oluşturan ve farklı materyallere uygulanabilen en önemli baskı sistemidir. Suda çözünmeyen ve life affinitesi olan diğer boyarmadde sınıflarına göre;

- Uygulama tekniğinin basit ve ucuz olması, baskıdan sonra herhangi bir ard işleme gerek duyulmaması,
- Tüm elyaf cinsleri ve karışımlar için kullanılabilir olması,
- Geniş renk paleti ve yüksek ışık haslıklarına sahip olması,
- Özel baskı yöntemlerine (matweiss, flok, bronz gibi) olanak vermesi gibi bazı avantajları içermektedir.

Life affinitesi olan ve pigment baskıdan sonra en çok tercih edilen baskı çeşidi olan reaktif baskı ile pigment baskı karşılaştırıldığında, reaktif baskıda parlaklık, yaş haslıklar ve sürtme haslıkları öne çıkarken, pigment baskıda ise ışık haslıkları daha iyi olmaktadır. Reaktif baskıda elde edilen kumaş tutumuna, pigment baskı ile ulaşılamamaktadır. Buna karşın, pigment baskıda işletme emniyeti ile uygulama basitliği, özel baskıya imkan vermesi, daha düşük çevre kirliliği ve daha ekonomik olma gibi avantajlar içermektedir. Bu sebeple selüloz baskıcılığında yaygın olarak kullanılan reaktif ve pigment baskıların kuvvetli yanları dikkate alınarak kumaş cinsi ve kullanım yerine göre hangi tekstil ürününün hangi boyarmadde sınıfı ile basılacağına karar verilmelidir. Açık renkli ve küçük motifli desenlerin basılmasında pigment, koyu ton ve büyük yüzeylerde reaktif baskı; dekorasyon ürünlerinde yüksek ışık haslığı istendiği için pigment baskı, havlu ürünlerinde parlak renkler ve yumuşak tutum istendiğinden reaktif baskı, karışımlarda ise (PES/Co) daha ekonomik olduğu için pigment baskı tercih edilir.

Pigment baskının esası, suda çözünmeyen boyarmadde pigmentinin binder yardımı ile elyaf üzerine yapıştırılmasıdır. Elyaf üzerinde binder film tabakasının oluşması, hafif asidik ortamda, yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

Genel olarak pigment baskı patı; boyarmadde, binder, kıvamlaştırıcı, katalizatör ve sudan oluşmaktadır. Bu maddelerin dışında istenilirse, köpük kesici, yumuşatıcı, çalışma kolaylığı sağlayıcı maddeler (üre...vd.), özellikle sentetik lifler ve karışımlarının baskısında sürtme ve yıkama haslıklarını arttırmak amacıyla çapraz bağ oluşturuvcu özel fiksaj maddeleri de baskı patına ilave edilebilmektedir.

Pigment boyarmaddeler % 35 - 45 renkli pigment içeren macun veya sulu dispersiyonlar halinde bulunur. Pigment baskının en önemli unsuru boyarmaddeyi liflere bağlayan binderlerdir. Liflere daha ziyade fiziksel adsorbsiyon kuvvetleri ve hidrojen köprüleri ile bağlanan binderler, yüksek ısı ve uygun katalizatör varlığında suda çözülmeyen polimer maddelere dönüşerek boyarmaddeyi liflere bağlarlar. Bu yüksek moleküllü maddelerde monomer olarak genellikle akrilat, bütadien, stiren, üretan, vinilasetat gibi binder yapı taşları kullanılmaktadır. Tek bir binder tipi ile istenilen baskı sonucunun elde edilemediği durumlarda, kumaşın haslık ve tutum özellikleri dikkate alınarak uygun karışım binder tipleri kullanılma yoluna gidilmelidir. Binder seçimi, tuşe ve renk verimi üzerinde rol oynar. Pigment baskıda, haslıkları etkileyen en önemli kimyasal binderdir. Yıkama haslığı, sürtme haslığı, kuru temizleme haslığı değerlerini önemli biçimde etkiler.

Baskı patındaki binder miktarı, rengin koyuluğuna bağlı olarak (koyu tonlarda daha fazla miktarda), boyarmaddenin iki üç katı kadar kullanılmaktadır. Gereğinden fazla binder kullanılması haslıklarda gelişme sağlamaz, tutumun sertleşmesine sebep olur.

Binderlerin film oluşturmaları için yüksek sıcaklık ve asidik ortam gereklidir. Fiksaj sırasında asidik ortam oluşmasını, pata eklenen katalizatörler sağlamaktadır. Katalizatör olarak yüksek sıcaklıkta asit açığa çıkartan tuzlar (amonyum nitrat, amonyum sülfat, diamonyumfosfat...) kullanılmaktadır. Pigment baskıda son yıllarda sentetik kıvamlaştırıcılar oldukça önem kazanmıştır. Çok az kuru madde içeren bu kıvamlaştırıcılar; maleik asit, metakrilik asit, akrilik asit gibi monomerlerin polimerizasyonu sonucu oluşan yüksek moleküllü bileşiklerdir. Polielektrolit yapıdaki bu maddeler, kıvamlaştırıcı özelliklerinin yanında, emülsiye etme, fiksaj katalizatörü, koruyucu kolloid ve yapıştırıcı etkilerinde sahiptir. Bu ürünlerin en kötü özellikleri elektrolitlere karşı çok hassas olmalarıdır. Bu sebeple baskı yapılacak kumaşın üzerinde alkali, elektrolit ve yıkama maddesi atıklarının bulunup bulunmadığına, işletme suyuna ve baskı patındaki elektrolit içeriğine dikkat edilmelidir.

Baskı patındaki binderin zamanından önce film oluşturmaması ve dolayısıyla baskı şablonlarının tıkanmaması için baskı patının başlangıç pH değerinin 7 - 8 olması (gerekğinde amonyak ilavesiyle) gerekmektedir. Baskı işleminden sonra yapılan kurutma ve fiksaj sırasında sistemden amonyağın uzaklaştırılması ile binder filminin oluşumu için gerekli zayıf asidik ortam (pH 4 -5) sağlanmış olur. Basılıp kurutulan kumaşlar 140 – 150 °C’da 4-5 dakika kondanse işlemine tabi tutularak fikse edilmektedir. Pigment baskı işlem adımları kısaca aşağıdaki gibidir:

Baskı → Kurutma → Fiksaj

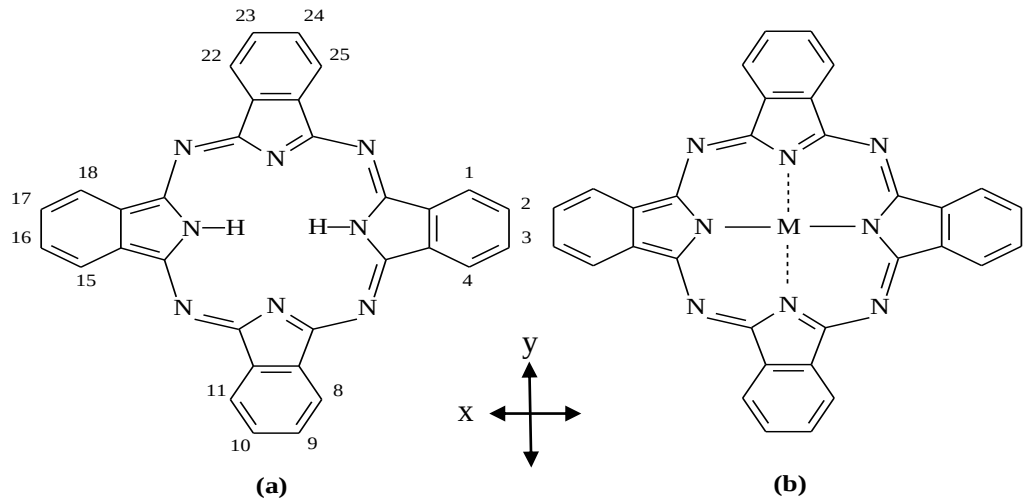
Pigment baskıda yıkama işlemi yapılmaması ve gaz içeren baskı patının kullanımının iyice azalması sayesinde ekolojik açıdan iyi bir düzeye gelinmiş olmasına rağmen atık su, atık hava ve formaldehit ile ilgili tüm sorunlar tam olarak çözülebilmemiş değildir.

5. FTALOSİYANİN BOYARMADDELERİ

5.1 Ftalosiyanın Tanımı ve Tarihçesi

Tetrapirolik makro halka sistemine sahip tetrabenzotetrazaporfirinler olarak adlandırılan ftalosiyanınlar, bir çok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelen, 18 π -elektron sistemine sahip (Shigehara et al., 1999) düzlemsel makro halkalardır (Şekil 5.1).

Yunanca kaya yağı anlamına gelen *naphtha* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.



Şekil 5.1.a) Metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc), b) Metalli ftalosiyanın (MPc) (Kantar, 2004).

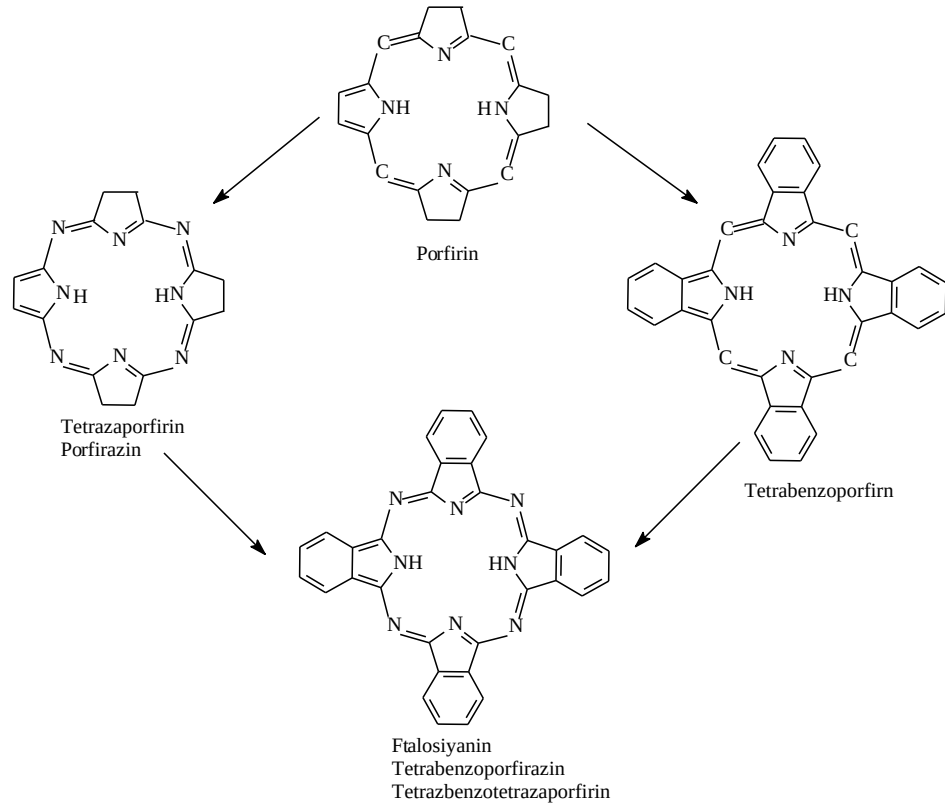
Ftalosiyanınlar düzlemsel makro moleküller olmakla beraber, konjuge π elektronlarının yapıda simetrik olarak dağılmasından dolayı aromatik özellik gösteriyor kabul edilirler (McKeown, 1998). Merkezde iki hidrojen atomu olduğu zaman metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc), merkezdeki hidrojenlerin yerine metal atomu geçince metalli ftalosiyanın (MPc) adı verilmektedir. Metalli ftalosiyanınlar (Şekil 5.1 (b)) ortadaki metal, porfirin halkasının iki nitrojeni ile kovalent bağlıdır, aynı halkanın diğer iki nitrojeni ile de koordine kovalent bağlıdır.

Ftalosiyenin molekülünün yapısında merkez atomun koordine kovalent bağlarla bağlı olması, ayrıca molekülün yüksek derecede aromatiklik göstermesi pek fazla rastlanılmayan kararlılığının açıklanabilmesinde önemli yer tutmuştur. Ftalosiyenlerin stabilitesini etkileyen diğer faktörler; molekülün simetrisi ve herhangi bir dipol moment eksikliğidir.

Ftalosiyenler asitlere, alkalilere, neme, ısıya, ışığa ve çözücü türlerinin hepsine karşı oldukça karardır. Genellikle 500 °C üzerinde sıcaklık etkisiyle eriyerek bozunurlar (Leznoff and Lever, 1996). Günümüzde çok çeşitli özelliklere sahip substitue gruplu ftalosiyenler sentezlenebilmektedir.

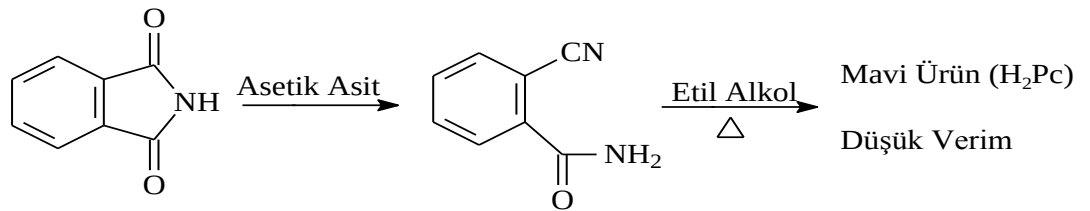
Yapısal olarak porfirinlere benzedikleri halde klorofil A ya da hemoglobin gibi doğal olarak bulunmadıklarından doğada kendiliğinden oluşmayan büyük halkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar (Sleven et. al., 2001). Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur (Şekil 5.2). Ftalosiyenin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyenin de 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyeninde halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açısındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olmaktadır.

Şekil 5.1'deki metalli metalsiz ftalosiyenin yapılarında x eksenindeki boşluk 4.72 °A, y eksenindeki boşluğun 3.38°A olduğu belirlenmiştir (Kantar, 2004).



Şekil 5.2 Porfirin esaslı moleküller arasındaki yapı ilişkisi (Akal, 2013).

Ftalosiyeninler (Pc) ilk kez 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından South Metropolitan Gaz Company’de çalışırken asetik asit ve ftalimitten ortosiyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir (Braun and Therniac, 1907).

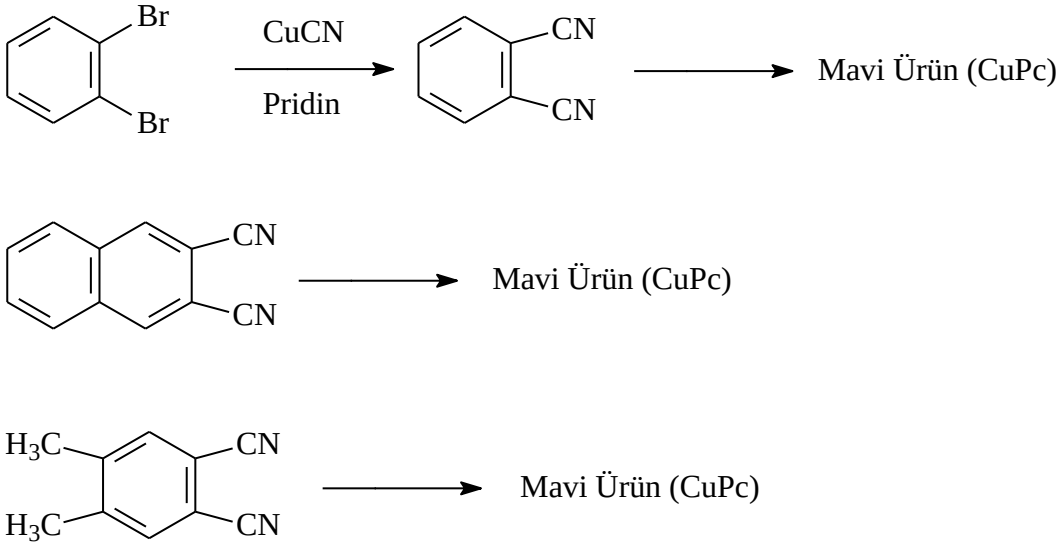


Şekil 5. 3. Ftalosiyenin kimyasının ilk reaksiyonu (Baki, 2013).

Metalsiz olarak elde edilen bu ftalosiyeninler ilk başlarda pek ilgi çekmemişlerdir. Benzer şekilde, 1927 yılında, De Diesbach ve Von Der Weid; Fribourg (Almanya) Üniversitesinde, dibromobenzen’in bakır siyanür ile piridin

içerisinde 200 °C de ısıtılması esnasında % 23 verimle mavi renkli yan ürün - bakırlı ftalosiyanin - elde etmişlerdir (Moser and Thomas, 1963) (Şekil 5.4).

Fakat bu elde edilen maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, spesifik özellikleri anlaşılamamıştır.



Şekil 5. 4 Çeşitli o-dinitril türevlerinden bakır ftalosiyaninlerin sentezi (Baki, 2013).

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili başka bir çalışmada; 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan yan ürünün pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında (Scottish Dyes Ltd.'deki Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından) bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır (Moser and Thomas, 1963).

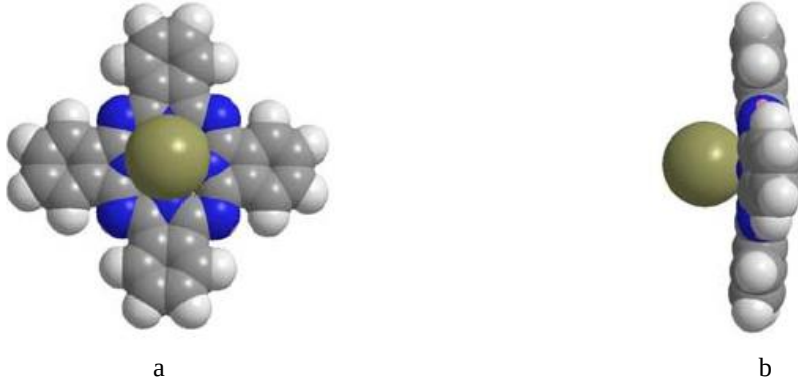
Bilimsel anlamda bir organik bileşiği ifade etmek için “ftalosiyanin” terimi ilk kez 1933’de Prof. Reginald P. Linstead tarafından kullanılmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin ilk sentezlenmesinden yaklaşık 25 yıl sonra Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan ve 1933 yılına kadar devam eden uzun süreli çalışmaları ve Robertson’un X-ışını kırınım analizleri sonucunda, yapıları aydınlatılabilmiş ve çeşitli metal ftalosiyaninlerin sentez metotları geliştirilebilmiştir (Robertson, 1935). Ftalosiyaninlerin dört tane simetrik

iminoisindol ünitesinden oluştuğunu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit etmişlerdir. Üç boyutlu yapıdan çok ftalosiyaninlerin düzlemsel bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

1935 yılında New York Times’da ftalosiyaninler hakkında şunlar yazılmaktaydı. *“Yüzyılın ilk mavi pigmenti keşfedildi. Londra Kasım 25. Pigmentin kalitesi ve üretiminin temeli bugün Imperial Chemical Industries tarafından açıklandı. Monastral Fast Blue diye adlandırılan bu bileşik yüzyılın ilk keşfedilen boyarmaddesidir.”* Monastral Fast Blue bakırftalosiyaninin ticari ismidir (Moser ve Thomas, 1983).

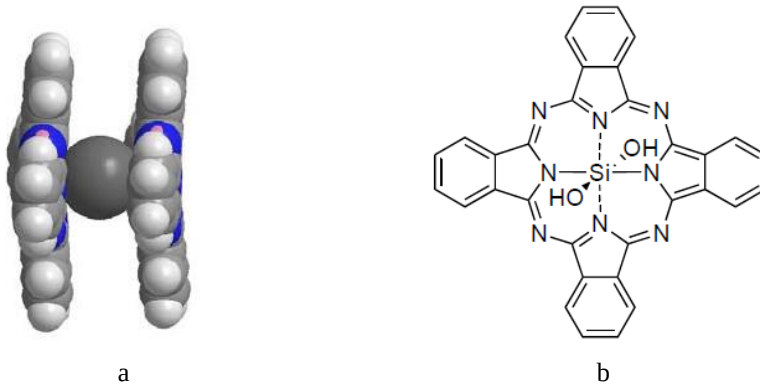
Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar (Taşçı, 2010). Bugüne kadar 70’ ten fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir (Schultz et al., 1991).

Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ... v.s. içeren ftalosiyaninler düzlemsel yapılardır ve ftalosiyanin merkezine sıkıca tutunduklarından uzaklaştırılmaları zordur, uzaklaştırıldıklarında ftalosiyanin halkası bozulabilir. Siklotetramerizasyon oluşmasında metal iyonları kullanmak yönlendirici (template) etkiye sebep olacağından metal varlığı verimin yüksek olmasına ve kararlı ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Kurşun... gibi (Pb^{+2}) bazı metal iyonları merkeze bağlanamayacak kadar geniş çapa sahiptir. Bu durumda metal, ftalosiyanin halkasının altında veya üstünde bulunmaktadır (Şekil 5.5) (Özil, 2005).

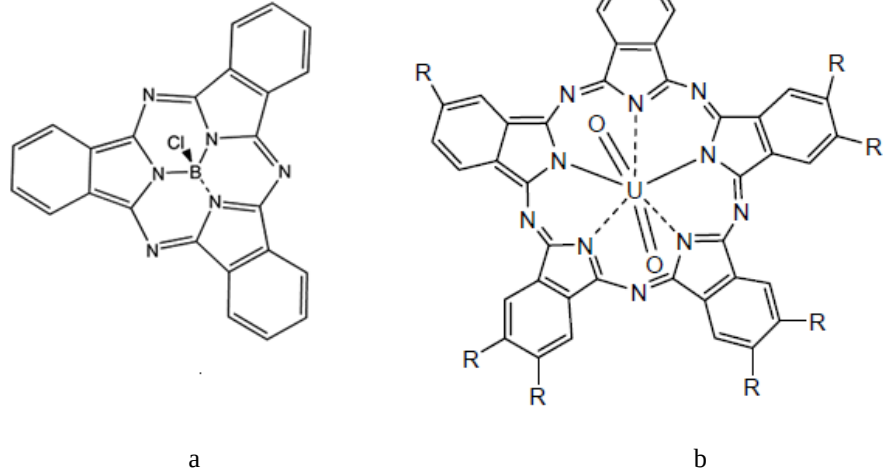


Şekil 5.5 PbPc'nin üstten (a) ve yandan (b) görünüşü (Hart, 2009).

Ftalosiyanın yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. +3, +4 ve +5 değerlikli metal katyonlar, makroçiklik düzleminin üst veya altına kendilerine bir veya iki ligand bağlarlar ((HO)₂SiPc...gibi) (Şekil 5.6b) veya sandviç kompleksler oluştururlar. Lantanit ve aktanitler ile beraber, sandviç yapıli kompleksler (ScPc₂, EuPc₂, SmPc₂...vs); iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur (Şekil 5.6a). Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor (B⁺³) ve buna bağlı üç izoindolin ünitesinden oluşan, 14- π -elektron sistemine sahip aromatik halka olan subftalosiyanın (SubPc) ve UO₂⁺² Sn⁺⁴...gibi büyük iyonlarla elde edilen ve beş izoindolin ünitesinden oluşan 22- π -elektron sistemine sahip superftalosiyanın (SuperPc) yapılarıdır (Şekil 5.7).

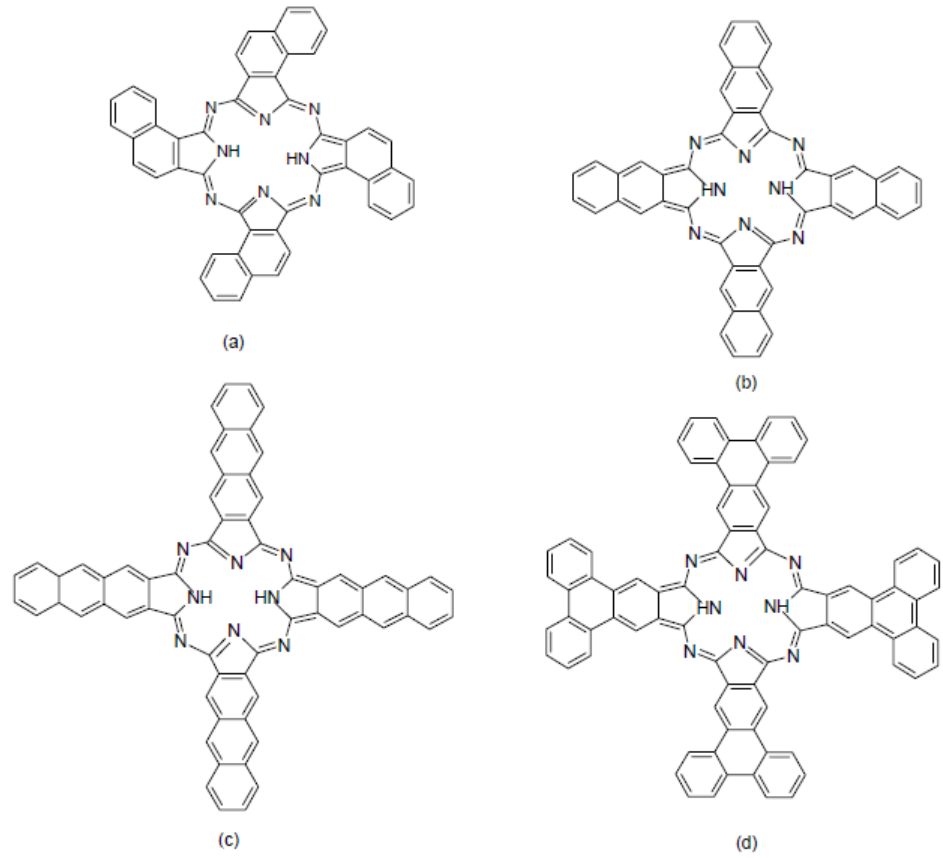


Şekil 5.6 a) Sandviç yapıli komplekslerin (ScPc₂, EuPc₂...) görünüşü, b) (HO)₂SiPc' de ligandların bağlanma şekli (Hart, 2009).



Şekil 5.7 a) Subftalosiyeninler (SubPc) , b) Süper ftalosiyeninler (SuperPc) (Akai, 2013).

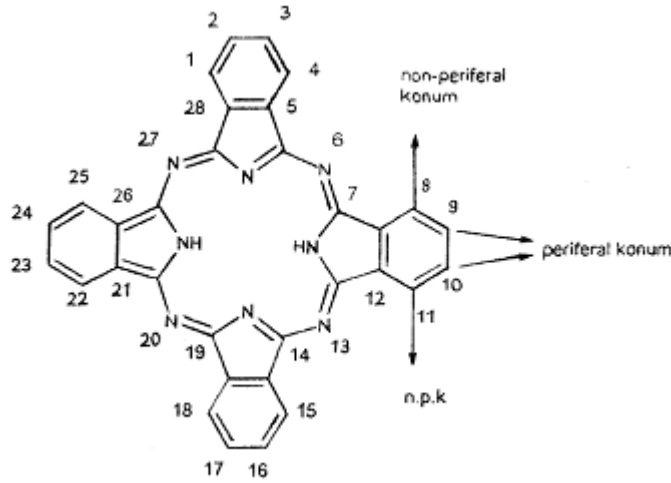
Benzen çekirdeğinin yerine naftalen, antrasen ve fenantrasen gibi bileşiklerin ilavesi ile π -elektron sisteminin uzaması sağlanabilir (Şekil 5.8). Bunlarda ftalosiyenin ailesine bağlıdır (Leznoff and Lever, 1996).



Şekil 5.8 Naftalen sistemleri (Akai, 2013).

5.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyaninler”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da yalnızca “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılır. Klasik sistemlerdeki adlandırmalarda, ftalosiyanin merkezindeki metal katyondan sonra, organik iskeletteki mevcut substituentin adı ilave edilerek adlandırma yapılır ($NiPc...vs$).

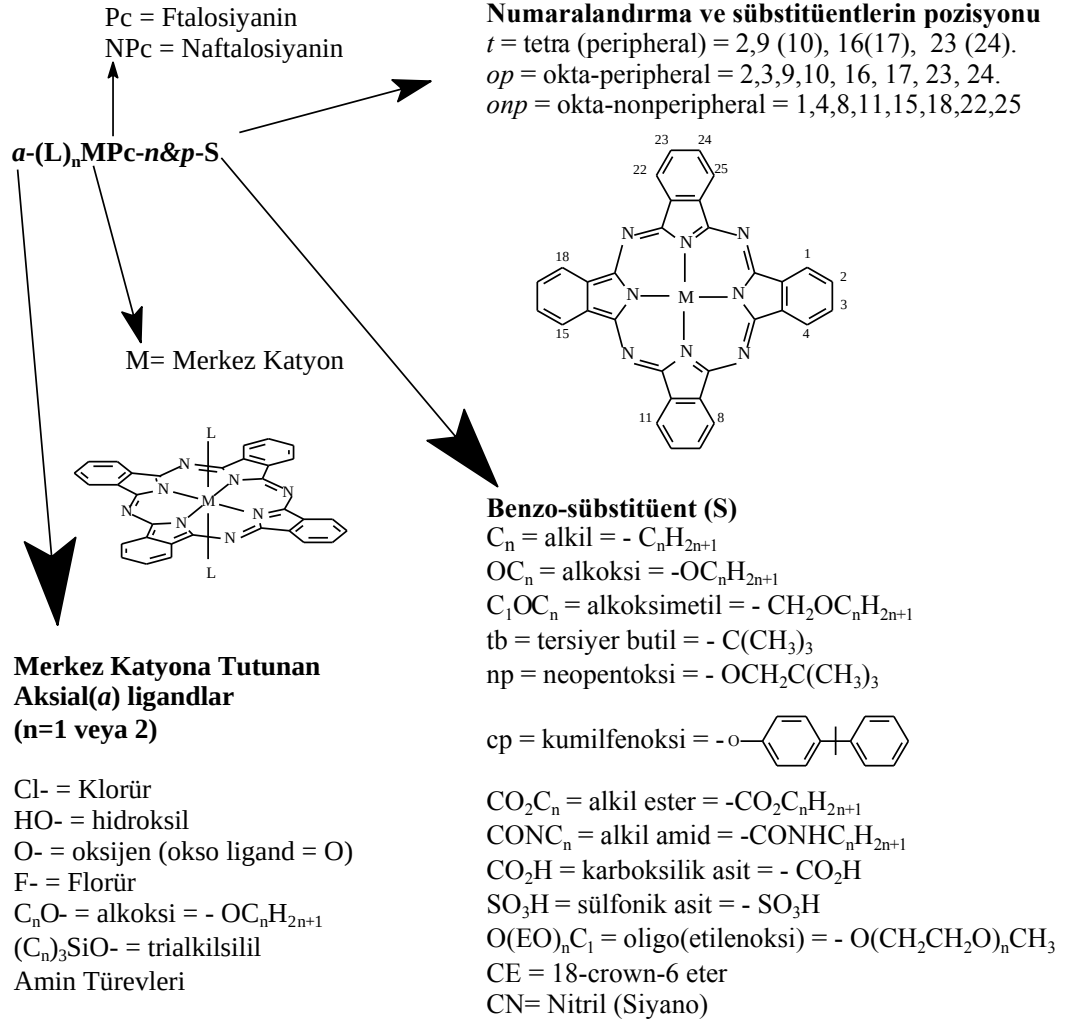


Şekil 5.9 Ftalosiyanin halkasındaki numaralandırma sistemi (Gökçe, 2013).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) adlandırma sisteminin çok fazla uzatılmasını istememektedir. Şekil 5.9’ da ftalosiyanin (Pc) halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) konumlar (non-periferal) olarak adlandırılır (McKeown, 1998).

t - kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe bir Pc ’yi ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil Pc , H_2Pc -t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferal olmayan tetra-süstitüe Pc ’lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan

okta (o) - süstitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla op ve onp kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktahekzilftalosiyaninato Nikel (II), NiPc-onp-C6 olarak kısaltılır ve C6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferol olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin hekzil, -C₆H₁₃). Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligand “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyaninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂] (McKeown, 1998).



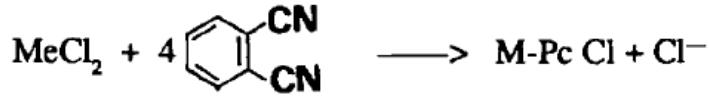
Şekil 5.10 Ftalosiyaninlerin şematik olarak adlandırılması (Akal, 2013).

5.3 Ftalosiyeninlerin Sentez Metodları

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninler temelde benzer şekilde, başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon ve metalin yönlendirici etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir.

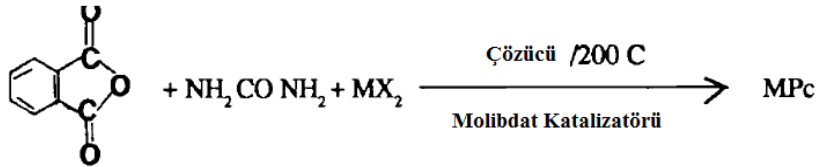
Sentez metodları genel olarak dört gruba ayrılmaktadır (Harikumar, 1990):

- 1) Ftalonitrilin, metal veya metal tuzu varlığında, nitrobenzen veya quinolin...vs gibi yüksek sıcaklıkta kaynayan çözücü varlığında reaksiyona sokulmasıyla;



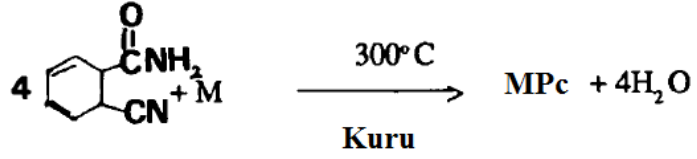
Bu yöntemde ftalonitril ve metal klorit, 4:1 oranında olacak şekilde, 180-190°C'de 2 saat, quinolin veya triklorobenzen ve quinolin içerisinde ısıtılır. Kobalt, nikel, demir, vanadil, kloroalüminyum, kurşun ve titanyum, krom metal iyonu içeren ftalosiyeninler bu yöntemle elde edilebilmektedir.

- 2) Ftalik asit veya ftalik anhidrit'in katalizatör varlığında üre ve metal tuzlarıyla; veya ftalimidin katalizatör varlığında metal tuzu ile reaksiyona sokulmasıyla;



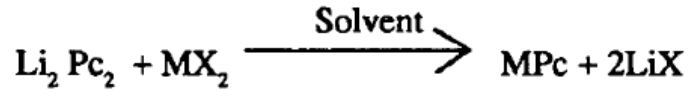
Bu yöntemde sitokiyometrik oranda ftalik anhidrit, metal tuzu, üre ve katalizatör, 170-180°C'de 4 saat nitrobenzen veya klorobenzen gibi çözücü ortamında reaksiyona sokulur. Bakır, kobalt, nikel, demir, kalay ftalosiyeninleri bu yöntemle elde edilebilmektedir.

- 3) o-siyanobenzamit'in, metal ile kuru ortamda reaksiyonu;



Bu yöntemde; o-siyanobenzamit ve metal veya metal tuzu 250°C 'de 4-6 saat reaksiyona sokulur. NaOH ile saflaştırılma yapıp daha sonra da filtrasyon, yıkama, kurutma ve öğütme uygulanmaktadır. Demir, nikel, kobalt, magnezyum ve bakır ftalosiyaninler bu yöntemle elde edilmiştir.

- 4) Metalsiz ftalosiyanin veya değişken metal ftalosiyaninin ile metalin reaksiyona sokulmasıyla, daha kararlı ftalosiyanin yapısı elde edilmesiyle;

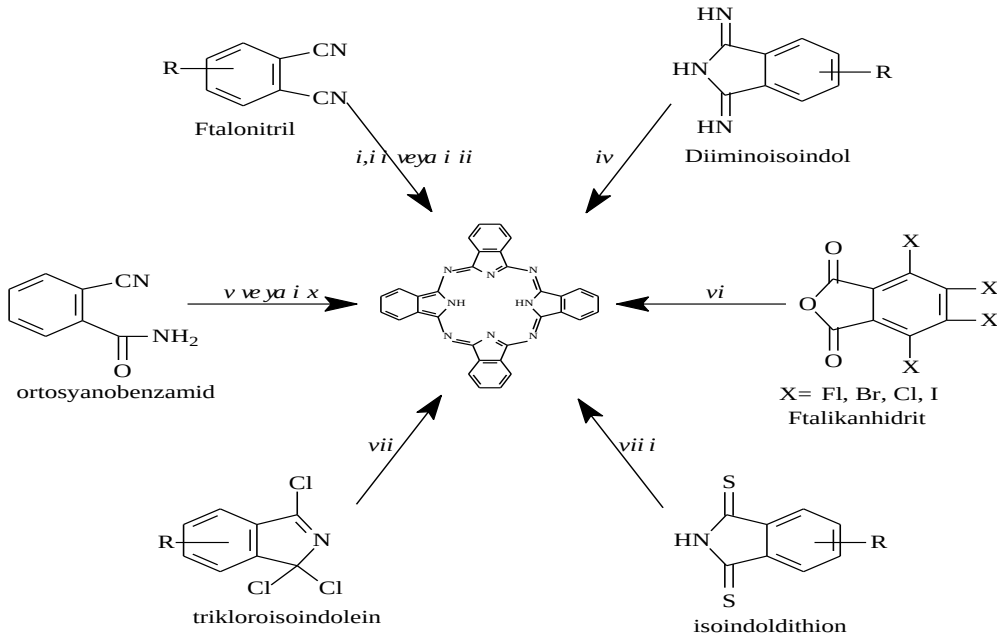


Bu yöntemde; metal ve ftalosiyanin, quinolin veya benzofenon içinde kaynatılır ve dilyumftalosiyaninden daha kararlı metal türevleri üretilir. Dilyumftalosiyanin alkol içerisinde çözünebilmektedir. Bu özelliği sayesinde, susuz bakır klorid ile dilyumftalosiyanin ile alkolik çözeltilerde karıştırıldığında, bakır ftalosiyanin çözeltide çöker, yani lityum iyonları ile bakır iyonları ftalosiyanin halkasında yer değiştirir. Gümüş, kalsiyum, çinko, kurşun, mangan, kobalt ve civa ftalosiyaninleri bu yöntemle sentezlenebilmiştir. Birçok metalin ftalosiyanini bu yöntemle; DMF ve DMSO gibi organik çözücüler kullanılarak üretilenmektedir. Dilyumftalosiyanin yapılar yerine; sodyum, potasyum, magnezyum ve berilyum ftalosiyaninlerde kullanılabilir.

5.3.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Moser, 1963). Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) ftalonitril, diiminoisoindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir (Şekil 5.11). Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentanol ve 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen donörlü çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) gibi bazik katalizörler kullanılabilir.

Eğer lityum ya da sodyum alkoloidler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyaninin alkali metal kompleksleri (metalliftalosiyanin) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde edilir (Leznoff et al., 1996).



Şekil 5.11 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri (i- $Li_{(k)}$ ve pentanol 135-140°C’de

kaynatma, daha sonra sulu asidik hidroliz, ii-Hidrokinon beraberinde ısıtma, iii- 1,8-Diazobisiklo(4,3,0)on-5-en (DBN)’de ısıtma veya pentanolle ısıtma, iv- Pentanol veya 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) içinde kaynatma, v- Etil alkol de kaynatma, vi- 1-Klor naftalin, üre, Co, 263°C veya Nitrobenzen, üre, $ZnCl_2$ karışımında ısı , vii- Aynı miktarda diiminoisoindol ile DMF, Hidrokinon ve TEA (trietanolamin) ısı, viii- Aynı miktarda diiminoisoindol ile DMAE 80-90°C, ix- Mg, Sb, MgO ve ya $MgCO_3$ beraberinde 240°C de ısıtma sonra asidik hidroliz.) (Namlı, 2013).

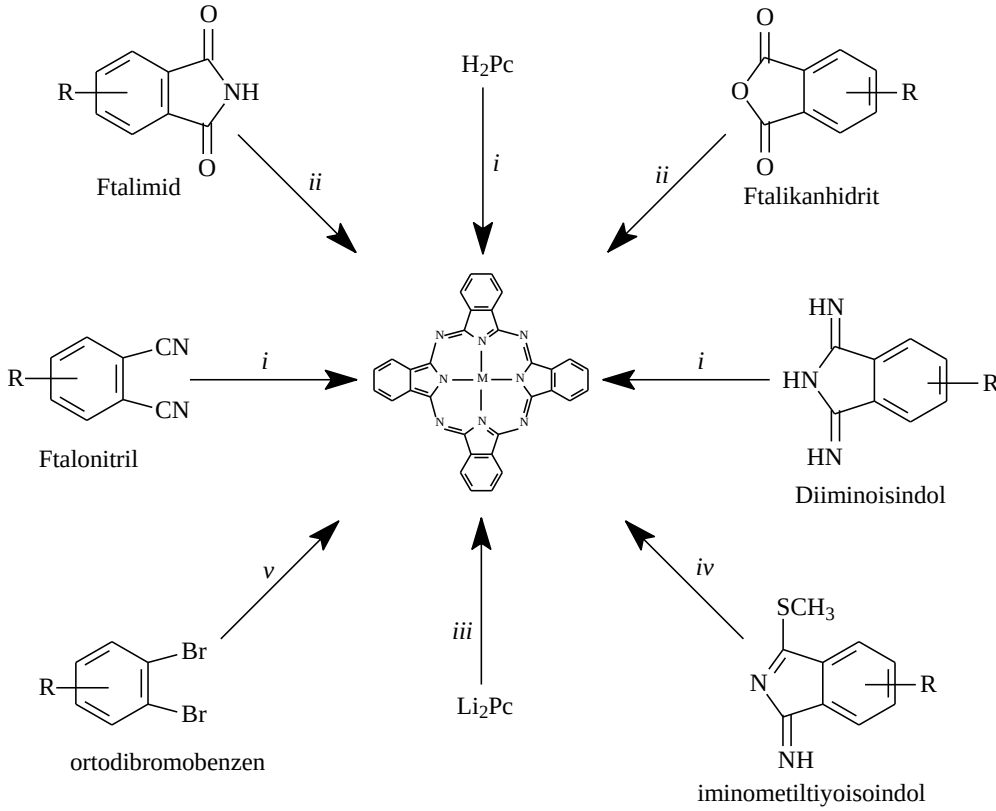
Substituentli ftalosiyanin sentezinde substituent çoğunlukla ftalonitril basamağında eklendiği için siklotetramerizasyon sonucunda her dört benzen üzerinde aynı substituentleri bulunduran simetrik yapılar ortaya çıkmaktadır.

5.3.2 Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

Metalli ftalosiyaninler Şekil 5.12'deki gibi ftalonitril veya diiminoisindol türevleriyle siklotetramerizasyon yoluyla yönlendirici etki olarak susuz metal tuzlarının kullanılmasıyla elde edilebilirler (Leznoff and Lever, 1996).

Son zamanlarda ftalosiyaninlerin sentez reaksiyonlarıyla ilgili olarak daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalar başarıya ulaşmıştır. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynatma sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.

Metalli ftalosiyaninlerin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır (Hanack et al., 1991). Linstead metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metal ftalosiyanin türleri içerisine kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanin intermediat oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metalsiz ftalosiyanin (PcH_2) oluşmaktadır (Kim et al., 2000).



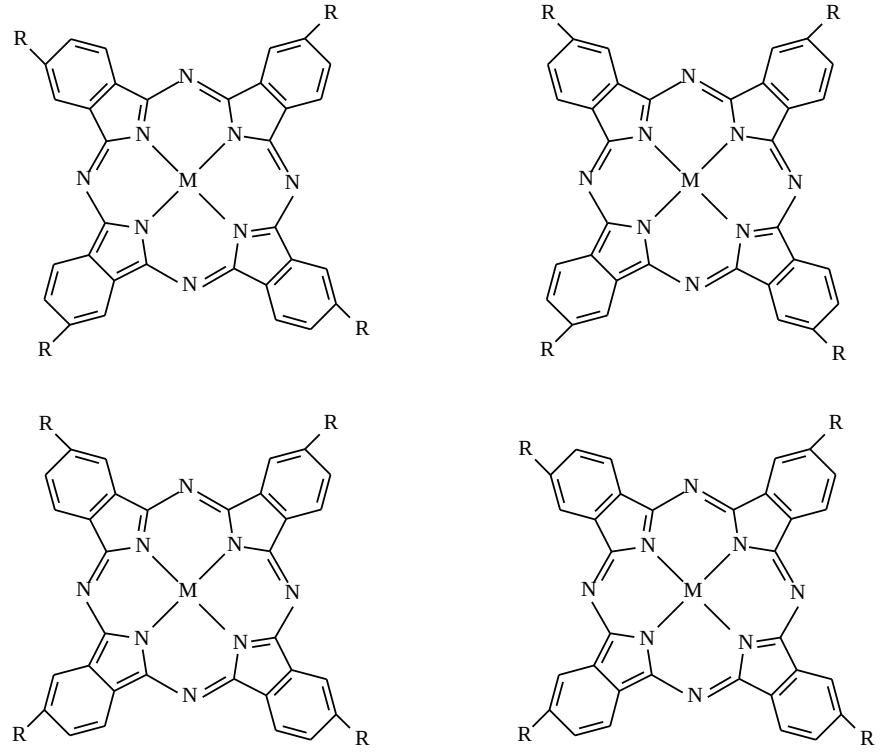
Şekil 5.12 Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri (i-Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları, ii- Üre, metal tuzları, nitrobenzen veya triklorbenzen, iii- Metal tuzu, Etanol, iv- DMF, (-15,-20°C), Zn(Ac)₂, v- CuCN, pridin veya DMF (sadece CuPc oluşur)) (Namlı, 2013).

5.3.3 Sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

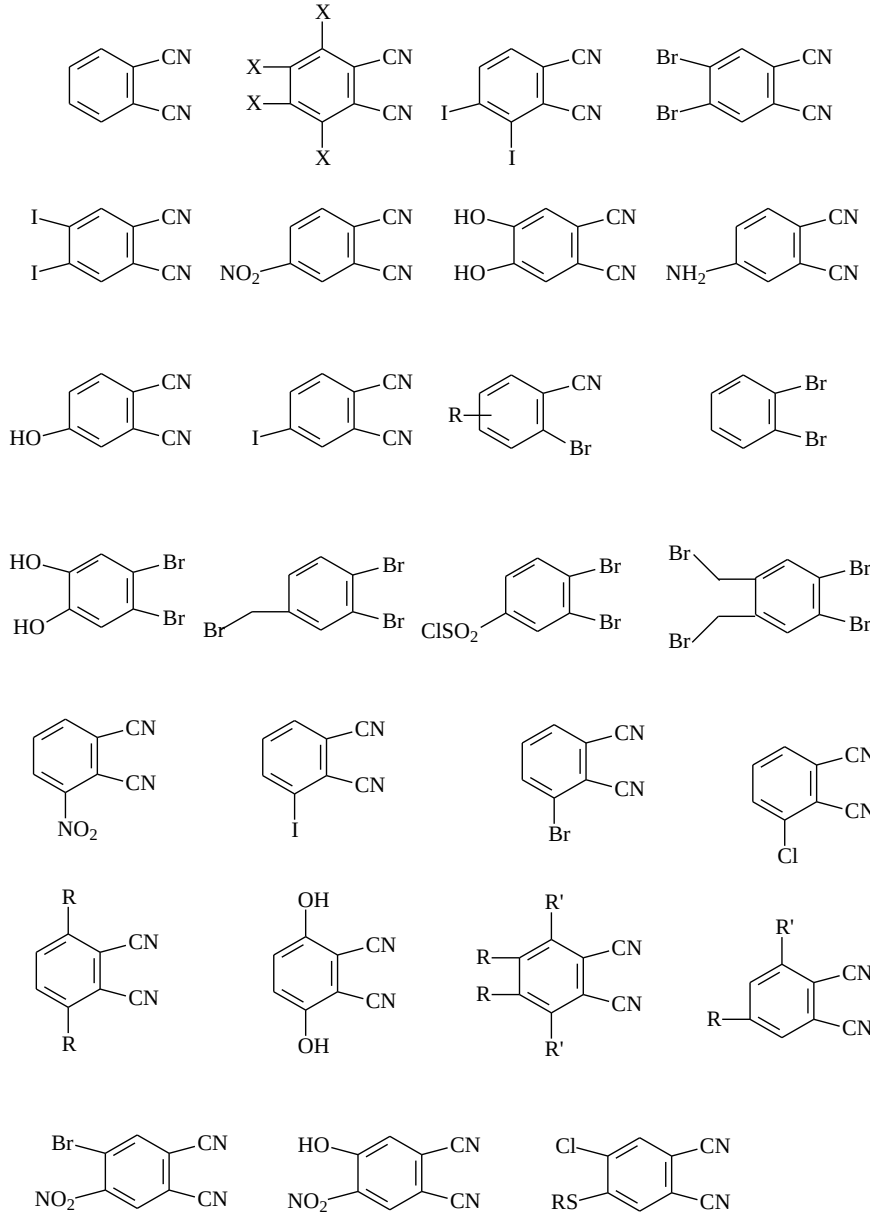
Sübstitüsyona uğramamış ftalosiyeninler derişik H₂SO₄ hariç hemen hemen diğer çözücülerin hiçbirinde çözünmezler. Çözünürlüğü artırmak ve dolayısıyla da fiziksel, kimyasal ve diğer özelliklerini inceleyebilmek için değişik sübstitüentli ftalosiyeninler sentezlemek gerekir. Bunun için en iyi yöntem başlangıç maddesi olan o-disübstitüebenzen türevlerinin 3,4,5,6 pozisyonlarına mono, di, tri, tetra sübstitüe gruplar eklenerek sentezlenmesidir (Şekil 5.14).

4,5-diklorftalonitril ve 4-nitroftalonitril nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile sübstitüe gruplar kazandırılarak ftalosiyenin sentezinde en fazla kullanılan iki başlangıç bileşimidir (Kantar, 2004).

Peripheral pozisyonda bağlanmış olan tetra sübstitüsyonlu ftalosiyeninler son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Özellikle uzun zincirli olanları ve eklenen farklı sübstitüe gruplar ftalosiyeninlerin çözünürlüklerini artırmıştır. Ftalosiyeninlerde gerek periferel gerekse non-periferel pozisyonlara bağlanmış olan tetra sübstitüentli gruplar, ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında en önemli sorundur. Bu tür ftalosiyenin bileşiklerinde genellikle dört farklı izomer meydana gelmektedir (Şekil 5.13). Oluşan ürünleri birbirinden ayırıp izole etmek oldukça zordur. (Özil, 2005).



Şekil 5.13 Tetrasübstitüsyonlu ftalosiyeninlerin dört izomerinin yapısı (Özil, 2005).



Şekil 5.14 Ftalosiyanın sentezinde kullanılan bazı süstitüe benzen türevleri (Kantar, 2004).

5.4 Ftalosiyanın Genel Özellikleri

Ftalosiyanın molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, yönlendirici etki yaptığından metalli ftalosiyanın elde etmek için yürütülen tepkimelerde ürün verimi, metallsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksektir.

Periyodik cetvelin hemen hemen bütün metal iyonlarıyla, ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomu yer değiştirmekte ve bunun sonucu birçok metalli ftalosiyanin elde edilebilmektedir.

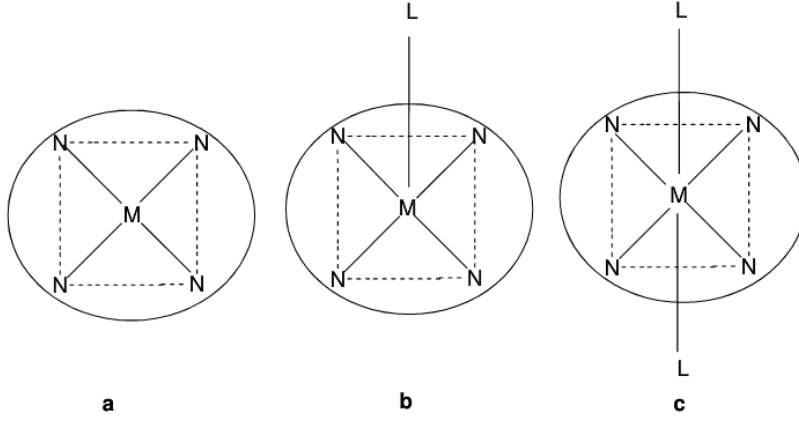
Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül karardır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrokovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir:

Elektrokovalent (Na, K metalleri gibi) ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında tuzun katyonu ile lityum yer değiştirerek yeni bir ftalosiyanin eldesi sağlanabilir.

Kovalent (Cu, Zn metalleri gibi) ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Bazıları asal ortamda ve vakumda $400 - 500 \text{ °C}$ sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması sebebiyle; nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle işleme sokulduklarında yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değeriği ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Metal (+3) değeriği ise metale bir klor veya (-1) değeriği bir anyon ftalosiyaninin bir yüzeyinden, (+4) değeriği ise metale ftalosiyaninin her iki yüzeyinden birer tane (-1) değeriği anyonlar bağlanırlar. Örneğin; Fe (III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.



Şekil 5.15 Pc molekülünün geometrik yapısı **a)** Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu (M^{+2}), **b)** Kare piramit, beş koordinasyonlu (M^{+3}), **c)** Oktahedral, altı koordinasyonlu (M^{+4}), L'ler merkez atoma (metale) bağlanan (-1) değerlikli anyonları temsil etmektedir (Taşçı, 2010).

Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler özellikle periferik pozisyonundaki substitue gruplar sayesinde (sülfonik asit veya karbonik asit...vs) suda çözünür hale getirilir. Elektrovalent ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünürlükleri olmamasına rağmen, kovalent ftalosiyanimler; 1- kloronaftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler.

Ftalosiyanim molekülündeki benzen halkalarına hacimli substituentler takılması kristal haldeki moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventlerde) çözünürlüklerini belirgin şekilde arttırmaktadır.

Ftalosiyanimler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400–500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların (potasyumpermanganat, dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle yükseltgenme ürünü olan ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Bütün ftalosiyanimler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Ftalosiyanimler kolaylıkla sülfolanırlar ama nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle molekül D_{4h} simetresindedir.

Makrosiklik halkadaki 18 π elektron sistemi, morötesi (UV) spektrumda 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.

Ftalosiyanin molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makro halkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar. Metal iyonu değişikçe ve eklenen substitue gruplar ile metal atomunun rengi değişmektedir.

70'den fazla değişik metal ile metalo ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Metal iyonun metalloftalosiyaninlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

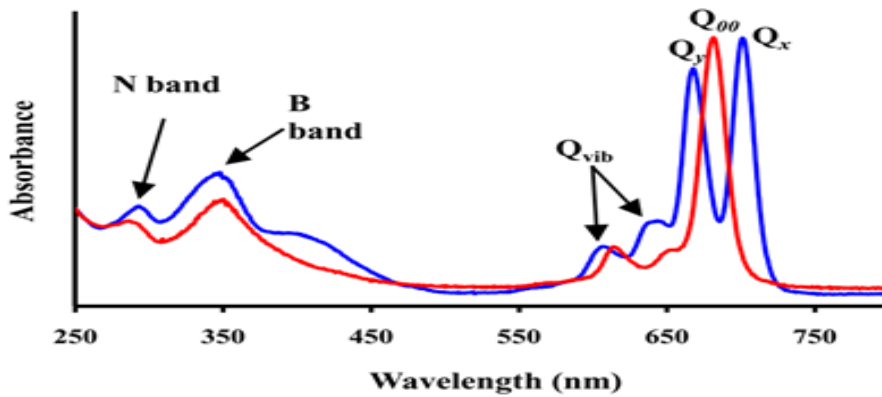
5.5 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninler π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/VIS spektrumda farklı absorpsiyon pikleri verirler. 10^{-4} , 10^{-5} M değişik çözücülerde ölçümler yapılmaktadır.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyaninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli band verirler (Şekil 5.16). Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyaninler 670–720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddeti metal iyonuna ve değerliğine göre değişir.

Q bantından başka, 300 nm civarında karakteristik Soret bandları (B-bantı) $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, polaritesi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV/VIS spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm’de şiddetli bir band, 640 nm’de bir omuz ve 610 nm’de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm’deki Q-bantının şiddeti oldukça azalır, 630 nm’de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun, diklormetan<piridin<1-bütanol<etanol<metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C < 10^{-5}M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır (Yıldız, 2013).



Şekil 5.16 MPc (kırmızı) ve H₂Pc (mavi) UV/vis spektrumu (Namlı, 2013).

Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanınin iç

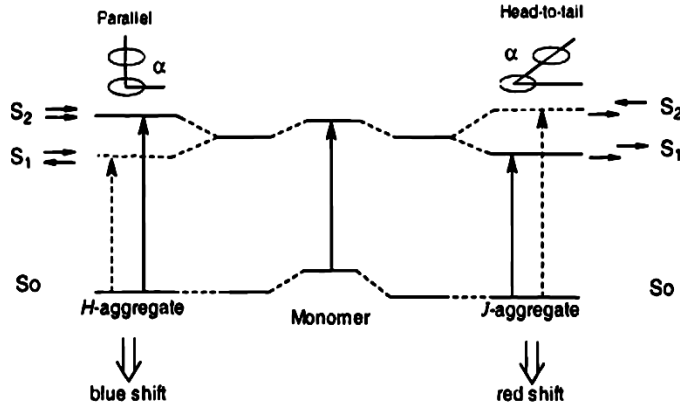
kısımındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır. Metalsiz ftalosiyanimlerde 3280 cm^{-1} 'de zayıf bir (–NH) bandı görülür.

Ftalosiyanim sentezinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril türevlerinin kullanılmasındaki avantaj IR spektrumlarında nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$)'e ait 2230 cm^{-1} 'de görülen pikin ftalosiyanim halkası oluştuktan sonra kaybolmasıdır (Leznoff and Lever, 1996).

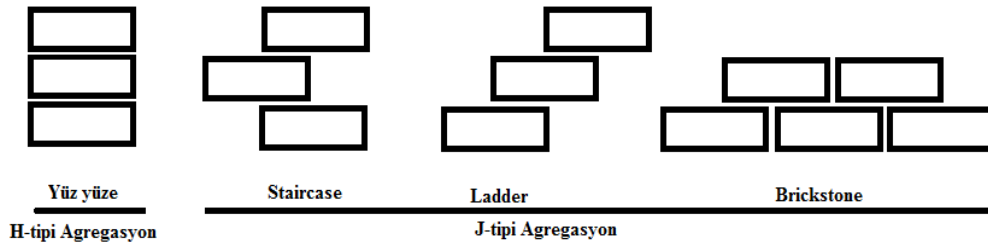
5.6 Ftalosiyanim Bileşiklerinde Agregasyon

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı (nonkovalent bağlarla veya kimyasal bağlarla) kümelenmeleridir. Moleküllerin veya atomların bu etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu bu kümelere agregat denir.

Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bantlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir. Agregatların kovalent ve nonkovalent kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeleri meydana gelir. Agregasyon, agregatların fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. *H tipi* agregasyon moleküllerin birbiri üzerine yığılması ile meydana gelir. *J tipi* agregasyonda ise moleküller kenar-kenar etkileşimi ile yığılır (Şekil 5.17). H tipi agregasyonda yüz yüze yığılma gerçekleşirken J tipi agregasyonda birkaç yığılma modeli mevcuttur. Bu modellerden üçü “ladder” , “staircase” ve “brickstone” dur (Şekil 5.18).



Şekil 5.17 H ve J tipi agregasyon (Namlı, 2013).



Şekil 5.18 J tipi agregasyonda yığılma tipleri (Namlı, 2013).

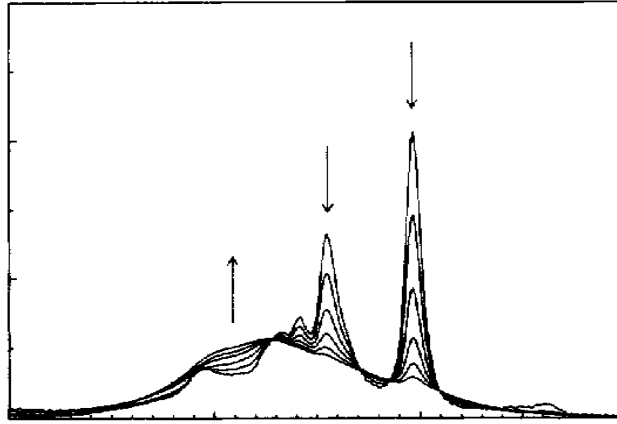
Ftalosiyaninler kendi yapısal özelliklerine, çözündükleri çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler.

Ftalosiyaninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder: çözücü etkisi, derişim etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonunun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonunun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyaninin metalsiz ya da metalloftalosiyanin oluşu ve makrosiklik birim (taç eter halkası gibi) ihtiva eden ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisidir.

Ftalosiyaninlerin agregasyonuna çözücünün etkisi oldukça fazladır (Sielcken et al., 1987). Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) ya

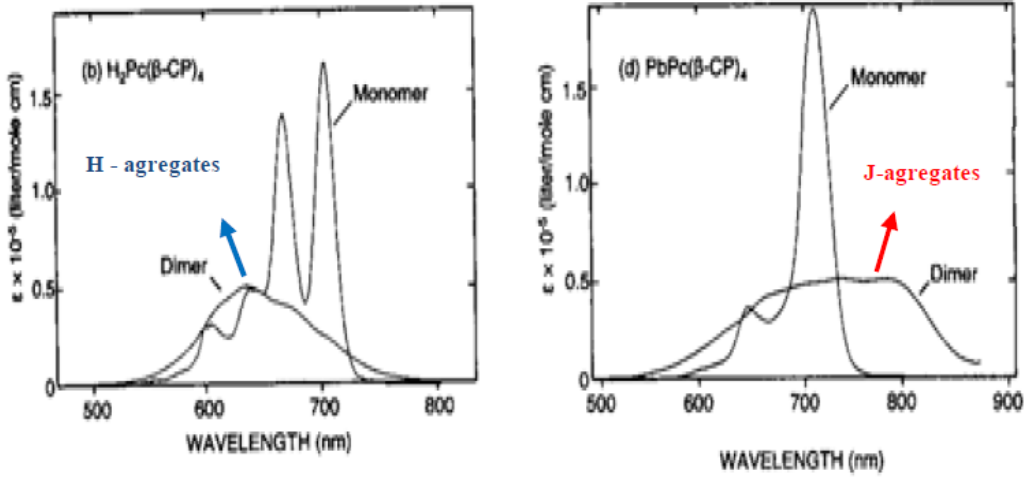
da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Apolar ya da dielektrik sabiti küçük olan çözücüler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir.

Yapılan deneysel çalışmalar derişim artışının agregasyona neden olduğunu ortaya koymuştur. Ftalosiyanin çözeltisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bantlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 600 - 625 nm'deki pikin 60 şiddetinde arttığı ve yayvanlaştığı gözlenir (Schutte et al., 1993). Bunun nedeni derişim arttığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.



Şekil 5.19 Konsantrasyon değişiminin agregasyona etkisi (Schutte et al., 1993).

Periferal substituent grup olarak makrosiklik birim (örneğin taç eter halkası) ihtiva eden bazı ftalosiyanin türevleri için çözelti ortamına ilave edilen alkali, toprak alkali metal tuzları ftalosiyaninlerin agregasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler. İlave edilen tuzdaki metal katyonunun iyon çapının makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonları, iki ftalosiyanin molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik kavitelere yerleşir. Bu şekilde dimer ya da oligomer formlar oluşturarak agregasyona sebebiyet verirler (Sielcken et al., 1987; Bekaroğlu, 1998).



Şekil 5.20 H ve J tipi agregatların UV/vis spektrumu (Namlı, 2013).

5.7 Ftalosiyanın Kullanım Alanları

Ftalosiyanınlar, mavi ve yeşil renklendiriciler olarak birçok alanda yıllardır kullanılmaktadırlar. Dünyada üretimi yaklaşık 80.000 tondur, değeri bir milyar U.S dolarının üzerindedir. Üretimin %95'i renklendirici olarak kullanılmaktadır. Renklendirici olarak kullanımının; %40 baskı mürekkebi olarak, %30'u vernik veya boya olarak, %20'si plastik renklendiricisi ve yaklaşık %10'u da diğer bitim işlemleri için kullanılmaktadır. Sentetik organik pigmentlerin yaklaşık %25'i, ftalosiyanınlar ve türevlerinden oluşmaktadır (Wöhrle et al., 2012).

Ftalosiyanınların ticari anlamda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır.

Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz: Mürekkeplerde, tekstil boyalarında, Langmuir-Blodgett filmlerde, fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda, kimyasal sensörlerde, gaz sensörlerinde, elektrokromik görüntüleme aletlerinde, kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT), optik disklerde ve bilgi depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak, fotovoltaiik hücrelerde, benzinin oktan sayısının artırılmasında, petrol ürünlerinde istenmeyen kükürtlü

bileşiklerin giderilmesinde, katalizör olarak, iletken ve yarı iletken polimerlerde, infrared absorplayıcı olarak kullanılmaktadırlar.

5.7.1 Tekstil sektöründe ftalosiyanın boyarmaddelerinin kullanımı

Boyarmadde olarak kullanım alanı yaygın olan ftalosiyanınler; bakır ftalosiyanın ve türevleridir. Bunun dışında daha yeşilimsi tondaki nikel ftalosiyanınlerde ticari olarak kullanılmaktadır. Substituentsiz CuPc'ler dünya pigment pazarının % 21 oluşturan, en önemli mavi pigmenttir. C.I Pigment Blue 15; plastik, boya ve mürekkeplerde ilk tercih edilen CuPc pigmenttidir (Bamfield and Hutchings, 2010).

CuPc'ler monomoleküler çözünür halde veya agregat oluşturmuş halde bulunurlar. Cu^{+2} iyonu ligandaki boşlukla uyumlu olduğundan kimyasal açıdan kararlı yapıdadır.

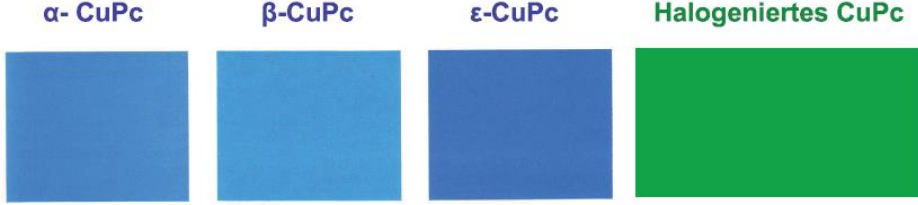
Renk haslığı, renk düzgünsüzlüğü, renk şiddeti, renk tonu, renk stabilitesi ve kolay diffüzyon, büyük aromatik π sistemli ftalosiyanınlerin boyarmadde olarak kullanılmasını etkileyen önemli parametrelerdir.

Bakır ftalosiyanınin moleküler yapısı rengi belirler. Yapının yanı sıra elde edilen partikülün şekli, boyutu ve kristal yapısı da renk tonunu önemli derecede değiştirir. Bakır ftalosiyanınin farklı polimorfları, belirgin biçimde farklı renkler gösterir (PCI, 2005).

Pigmentlerin farklı modifikasyonları çeşitli formlarda (pasta, toz, süspansiyon halde) kaplama, boyamalarda, baskı mürekkeplerinde, plastiklerde ve tekstillerde kullanılmaktadır.

Bakır ftalosiyanınin bilinen beş farklı (alfa, beta, gama, delta, epsilon) kristal modifikasyonu vardır. Genel olarak α ve β formu ticarileşmiştir, ϵ yapıdakiler parlak kırmızımtırak mavi renkli CuPc'lerde önem kazanmıştır. α formu daha kızılımtırak, β formu daha yeşilimtırak mavi renktedir.

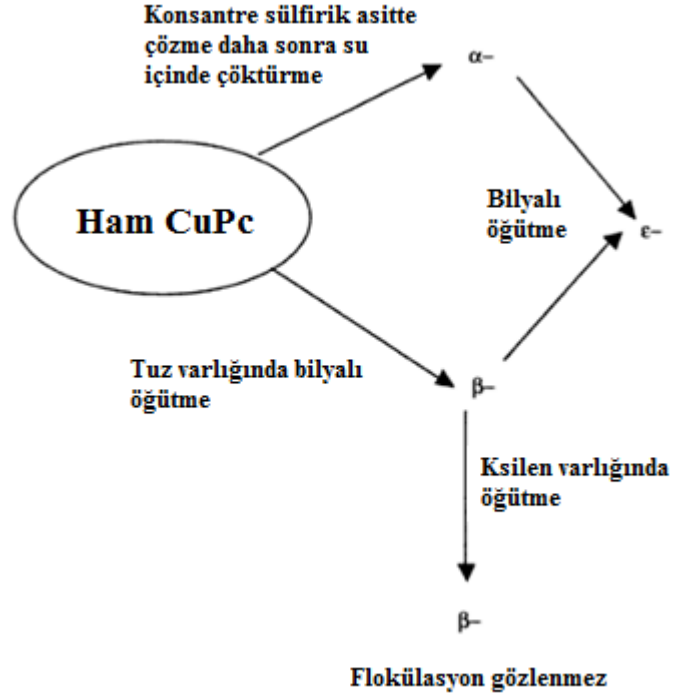
CuPc'lerin halojenlendirilmesi rengin yeşile dönmesine neden olmaktadır. CuPc'nin yapısına klor substitue edilmesi renge yeşilimsilik; brom substitue edilmesi ise renge sarımsı yeşillik kazandırmaktadır (Şekil 5.21).



Şekil 5.21 Farklı CuPc modifikasyonların (α , β , ϵ) ve halojen içeren CuPc'nin renk tonu (Wöhrle et al., 2012).

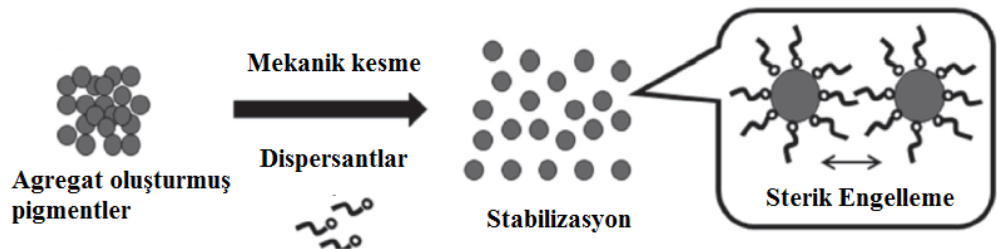
Sentez sonrası elde edilen ftalosiyanimler genellikle β formundadır, partikül boyutu $1\mu\text{m}$ 'den büyüktür. İstenilen renk tonunu, dayanıklılığını, parlaklığını, reoloji ve flokülasyon stabilitesini uygulamalarda sağlayabilmek için sentezlenen boyarmaddeye uygun bitim işlemlerinin uygulanması gereklidir. Sentez sonrası uygulanan bitim işlemleriyle (öğütme...vs) daha küçük partiküllere ve yapı diğer kristal modifikasyonlarına dönüştürülebilir. Çeşitli CuPc kristalin yapılarının iç dönüşümü için geliştirilmiş metodlar Şekil 5.22'de verilmiştir (Bamfield and Hutchings, 2010).

Termokararlılık kristal yapıya bağlı olarak değişmektedir: $\beta > \epsilon > \alpha$ Ftalosiyanimlerin yüksek sıcaklıklarda sentezi sonucunda; $5 - 100\mu\text{m}$ partikül boyutlarında, diğer modifikasyonlara göre en termo-kararlı, β yapısı oluşur. β yapısının sülfirik asit çözeltisinde çözündürülmesi ve suda çöktürülmesi sonucunda veya bilyalı değirmende NaCl gibi tuz varlığında öğütülmesi sonucunda partikül boyutu $30 - 50\text{ nm}$ arasında değişen α modifikasyonu oluşturulabilir. α yapısının inorganik tuz ve organik çözelti içersinde öğütülmesiyle elde edilen $20 - 30\text{ nm}$ aralığındaki partikül boyutuna sahip yapı ise CuPc'nin ϵ formudur. Bu formun partikül boyutu küçük olduğundan renk şiddeti yüksektir (Wöhrle et al., 2012).



Şekil 5.22 Çeşitli CuPc kristalin yapılarının iç dönüşümü için geliştirilmiş metodlar (Bamfield and Hutchings, 2010).

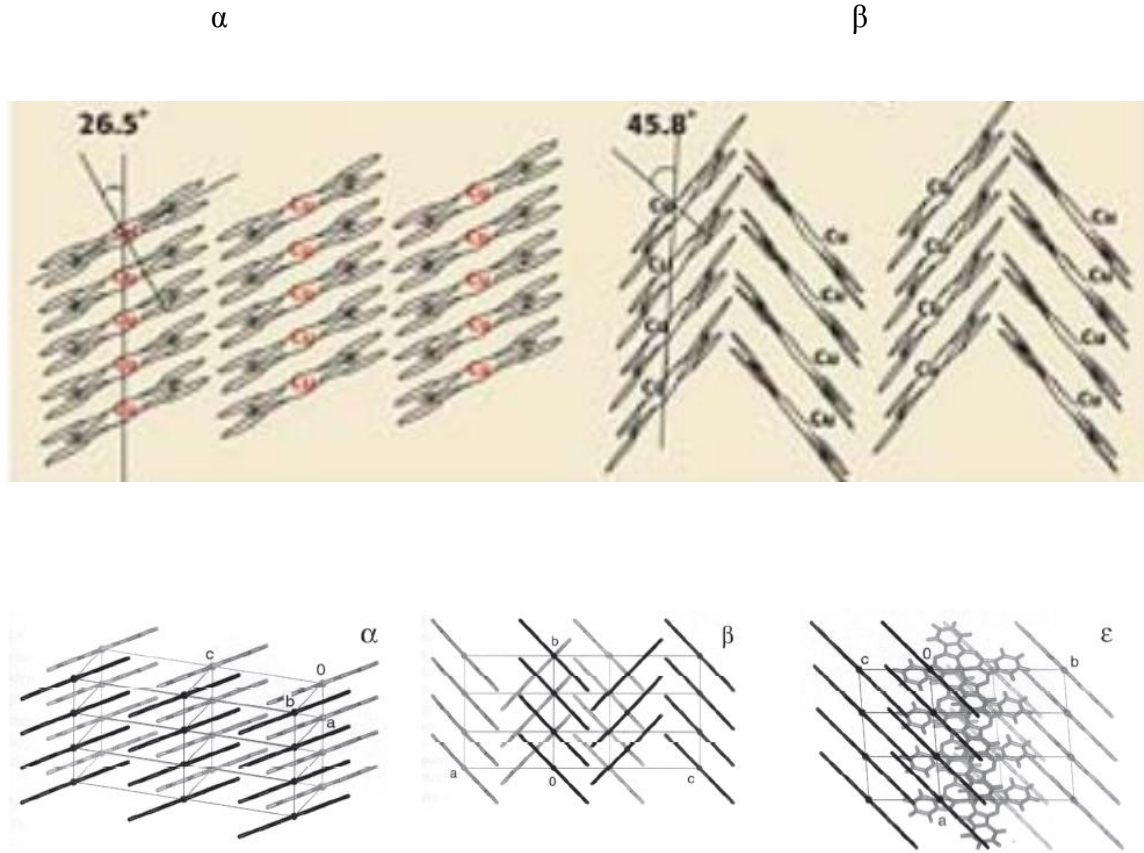
α formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya polar çözücülerde muamele edilirse kolayca β formuna dönüşür. Kırmızımsı mavi α - yapısı yarı kararlı yapıdadır ve kararlı hal olan daha yeşilimsi tondaki β formuna geçmeye hazırdır. ϵ kristal yapıyı stabilize edebilmek için yapının uygun dispersantlarla (polialkanolaminler...vs) işleme sokulması gerekir (Şekil 5.23), bu şekilde flokülasyon önlenir. β formu ksilen varlığında öğütülürse flokülasyona uğramayan β formu oluşur (Wöhrle et al., 2012).



Şekil 5.23 Nanopartiküllerin oluşumu ve stabilizasyonu (Wöhrle et al., 2012).

Bakır ftalosiyaninin polimorfların moleküler dizilimleri kesin olarak, üç boyutlu X ışığı difraksiyon (kırınım) teknolojisiyle açıklanmıştır. Şuan biliniyor

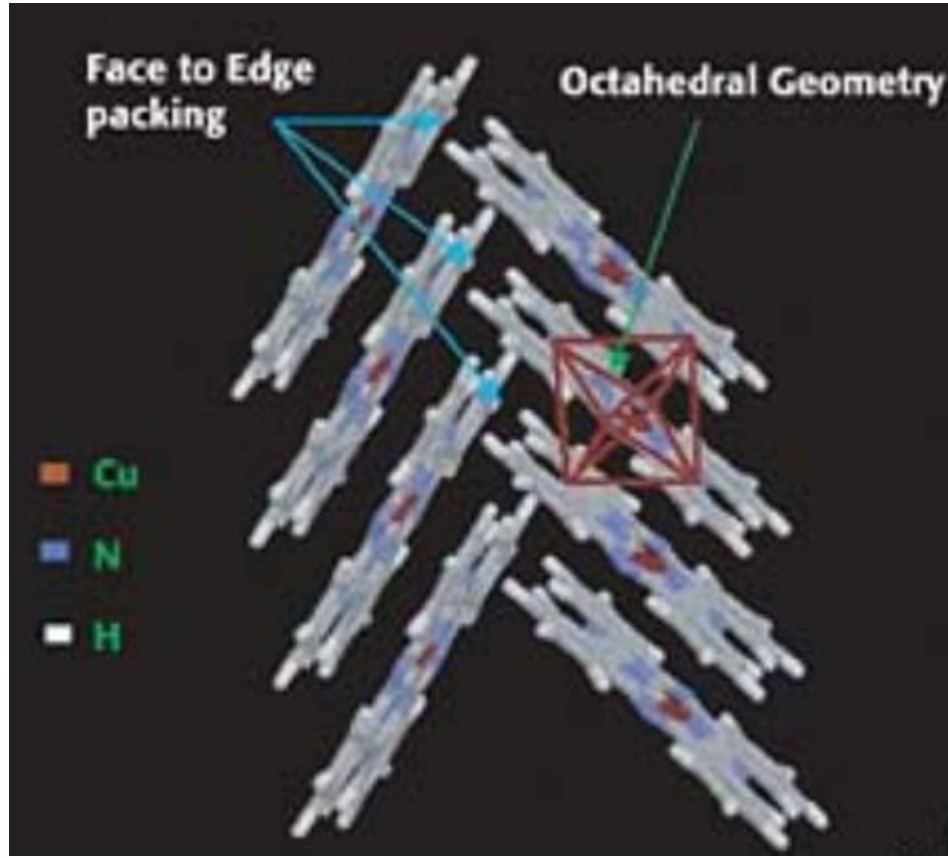
ki, neredeyse tüm modifikasyonlarda, planar (düzlemsel) bakır ftalosiyanın molekülleri, tek boyutlu istiflenerek (yığılma) dizilmiştir. Farklı modifikasyonlarda, bu yığınların göreceli dizilimleri ve komşu moleküllerin yığılma örtüşme şekli birbirinden farklıdır. Moleküler düzleme dik eksen ile yığınların zımbalanma eksenleri arasındaki açıdaki farklılık da dikkat çekicidir (β ve ϵ formlarında $\approx 45^\circ$, α formunda $\approx 27^\circ$) (Wöhrle et al., 2012). Farklı CuPc polimorflarının (Şekil 5.24) renk tonu ve dayanıklılığı arasındaki farklılığın arkasında yatan ana sebep budur.



Şekil 5.24 CuPc'nin polimorfik yapılarındaki kristal paketlenme şekilleri (PCI, 2005; Wöhrle et al., 2012).

β modifikasyonun moleküler yığılmasında, her bir molekülün merkezinde bulunan bakır atomunun, komşu moleküllerin nitrojen (azot) atomları ile koordine olduğu düşünülmektedir. Bu da, bakır komplekslerinde oldukça genel ve yaygın olan oktahedral geometri oluşturmaktadır. α tipi kristallerde bu tarz koordinasyon mümkün değildir. Farklı moleküler yığınların birbirine yakın toplanması, beta modifikasyonun pozitif tarafıdır. Bu durumda, bir yığındaki moleküller, komşu

yığınlardaki moleküller ile yüz-kenar (face to edge) stilinde dizilim gösterir (Şekil 5.25).



Şekil 5.25 β paketlenmede oktahedral yapı (PCI, 2005).

β kristal dizilimin sonucu olarak, bir moleküldeki π elektronları ve komşu yığınlardaki moleküllerin periferel hidrojen atomları birbirlerine oldukça yakındır. Bu yakınlık, bir kristal yapı içinde çeşitli moleküler yığınlar arasında güçlü ilişkilere (birleşmelere) katkıda bulunur. Böylece, beta modifikasyonunun tüm kristal kafesi, bu iki yolla stabilize olmaktadır. Bu dayanıklı, kararlı dizilimleri etkileyen herhangi faktör, beta formda kristal oluşumunu da etkiler. Periferel hidrojenin, hacimli atomlar veya gruplarla substitüasyonu, betadaki yüz kenar paketlenmesini engeller. Bu sebeple, mono ve poli halo ftalosiyeninler, β yerine α formunda bulunurlar (PCI, 2005).

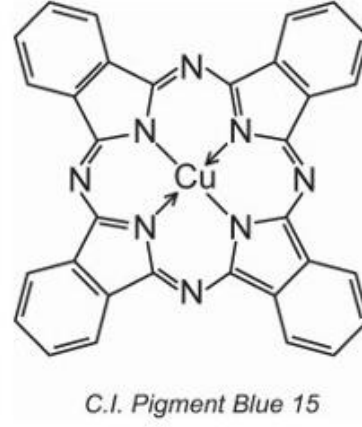
CuPc molekülü, moleküler düzlemin heriki tarafında da elektronik bulutlar oluşturan 18 konjuge π elektronlarına sahiptir. CuPc'nin benzen halkalarının hidrojen atomları oldukça non-polar iken, porfirin halkasında nitrojen atomlarının bulunması, molekülün polarlığına katkıda bulunur. Bu sebeple, tüm, bakır

ftalosiyanin molekülleri hidrofilik ve hidrofobik alanlardan oluşur. Kristalin alanda, her molekül üstün, dayanıklı π - π interaksyonuna (etkileşimi) sahip olmak için biri diğerinin üzerinde olacak şekilde dizilir. Bu oryantasyonun sonucu olarak, polar yüzlerin büyük miktarı, kristal içine gömülmüştür ve yüzeyde sergilenen bölümler, apolar hidrojen atomları ve benzen halkasının substituentleridir. Buna göre kısaca, ftalosiyanin kristalinin büyük miktarda yüzeyi apolardır ve bu sebeple bakır ftalosiyanin pigmenti, yüksek miktarda hidrofobik karakterdedir. Şeklini değiştirerek, kristalinin hidrofilitesini arttırmak mümkündür (PCI, 2005).

Suda çözünabilir olanların substratlara (tekstil lifi, deri, kâğıt...) afinitesi vardır. Suda çözünür olanlar genellikle iki veya dört adet sülfonik asit grubu içerirler. Suda çözünmeyen ftalosiyaninler pigment boyarmadde olarak basmacılıkta, sentetik liflerin çekimleri sırasında boyamacılıkta kullanılırlar. Sülfon grubu ihtiva eden suda çözünür ftalosiyaninler, tekstilde genellikle direkt (substantif) boyarmadde olarak ve uygun reaktif grupların yapıya eklenmesiyle reaktif boyarmadde olarak kullanılmaktadırlar. Ticari olarak kullanılan bakır ftalosiyanin pigmentleri çizelge 5.1’de verilmiştir.

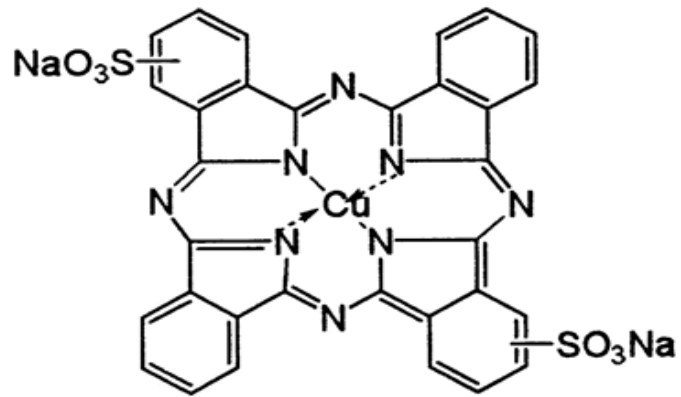
Çizelge 5.1 Ticari olarak kullanılan bakır ftalosiyanin pigmentler (Bamfield and Hutchings, 2010).

C.I Numarası	Kristal Modifikasyonu		Renk Tonu	Halojen Atomu
Pigment Blue 15	α	Hayır	Kırmızımsı-mavi	-
Pigment Blue 15:1	α	Evet	Blue 15’ten daha yeşil	Cl (0.5 -1)
Pigment Blue 15:2	α	Evet Flokülasyon olmaz	Kırmızımsı mavi	Cl (0.5 -1)
Pigment Blue 15:3	β		Yeşilimsi mavi	-
Pigment Blue 15:4	β	Flokülasyon olmaz	Yeşilimsi mavi	-
Pigment Blue 15:6	ϵ	Evet	Çok kırmızımsı mavi	-
Pigment Green 7	-	-	Mavimsi yeşil	Cl (14-16)
Pigment Green 36	-	-	Sarımsı yeşil	Br (4-9) ve Cl (8-2)

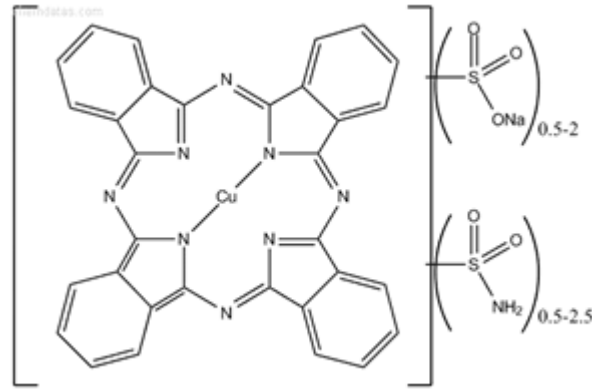


Şekil 5.26 C.I Pigment Blue 15 yapısı.

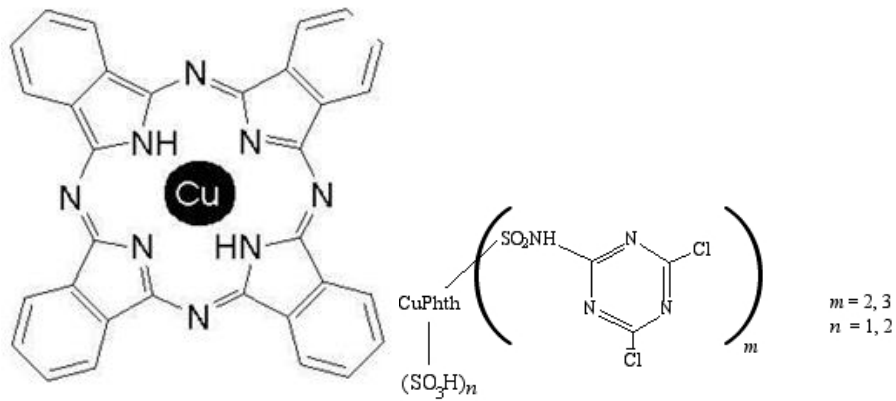
C.I Direct Blue 199, C.I Direct Blue 86, C.I Reactive Blue 3, C. I Reactive Blue 7, C.I Reactive Blue 14, C.I Reactive Blue 15, C.I Reactive Blue 21, C.I Reactive Blue 25, C.I Reactive Blue 63, C.I Reactive Blue 71, C.I Reactive Blue 77, C.I Reactive Blue 140, C.I Reactive Blue 231 ticari olarak üretilen suda çözünür ftalosiyanin içerikli boyalardır (Narayan Group of Industries, 2014; dye-World dye variety, 2014):



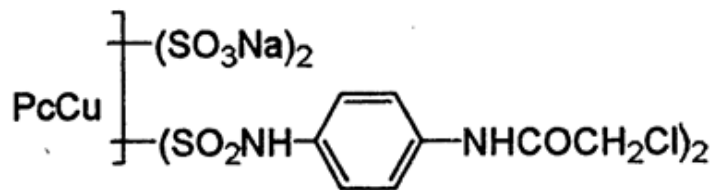
Şekil 5.27 C. I Direct Blue 86 yapısı.



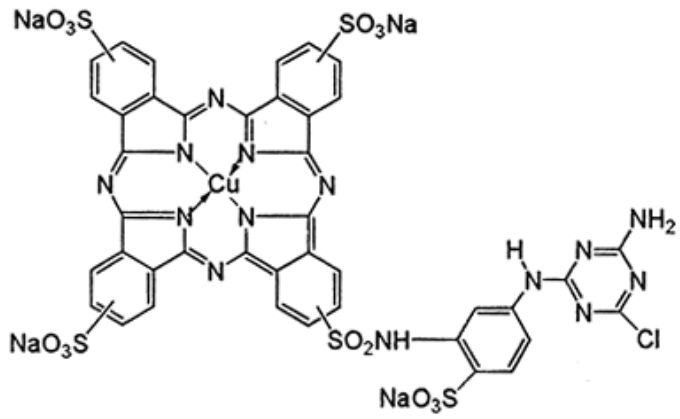
Şekil 5.28 Direct Turquoise Blue 199 yapısı.



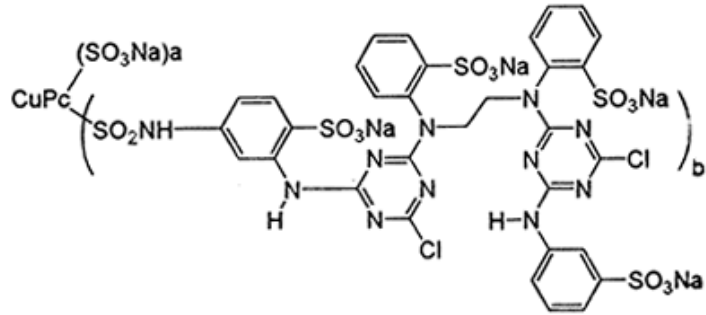
Şekil 5.29 C. I. Reactive Turquoise Blue 140 yapısı.



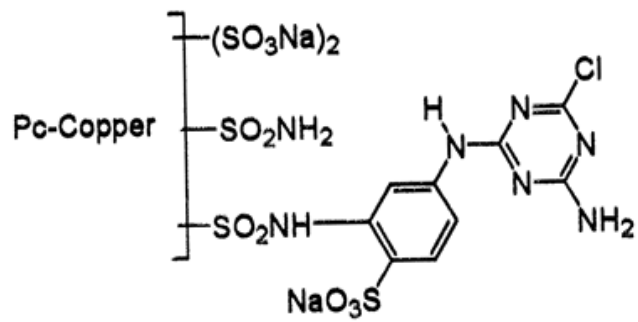
Şekil 5.30 C.I Reactive Blue 3 yapısı.



Şekil 5.31 C.I Reactive Blue 15 yapısı.



Şekil 5.32 C. I Reactive Blue 63 yapısı.



Şekil 5. 33 C. I Reactive Blue 7 yapısı.

6. ANTİMİKROBİYAL TEKSTİLLER

Tekstil ve konfeksiyon sektörünün ürün yelpazesi sürekli olarak genişlemektedir. Tekstil ürünlerindeki geleneksel model, renk, tuşe, malzeme farklılaşması gibi parametrelere bağlı çeşitliliğin yanında işlevsel özelliklerdeki yeniliklere bağlı olarak tüketiciye sunulan ürünlere her geçen gün yenileri eklenmektedir.

Son yıllarda; insanların konfor ve hijyene hassasiyeti oldukça artmıştır ve tekstillerin antimikrobiyal bitim işlemi görmesi; koruyucu, dekoratif ve teknik tekstil ürünlerinin üretiminde oldukça önemli olmaya başlamıştır. Antimikrobiyal işlem, bu gibi tekstillerin; tekstilde, ezacılıkta, medikal, tıbbi, mühendislik, tarım ve gıda endüstrilerinde farklı uygulamalarda kullanımının genişletilmesine fırsat sağlamaktadır (Simoncic and Tomsic, 2010).

Antimikrobiyal özellik kazandırılan tekstil ürünleri mikro organizmaların neden olduğu olumsuzlukları azaltmaya ve ortadan kaldırmaya yardımcı olmaktadır. Bu ürün grupları; mikro organizmaların enfekte olmalarının önüne geçilmesi, enfeksiyonların kontrol altında tutulması, mikro organizmalardan kaynaklanan koku, lekelenme ve renk değişiminin önüne geçilmesi ve kalite kaybının engellenmesi amacı ile kullanılmaktadır.

Tekstil materyalleri ve giysiler mikrobiyal saldırılara hassastır, çünkü bunlar mikrobiyal büyüme için gerekli nemi absorblar ve mikroorganizmaların üreyebildiği büyük yüzey alanı sağlarlar. Protein (keratin) ve selüloz içeren doğal lifler, bakteriyel büyüme ve çoğalma için gerekli nem, oksijen, besin ve sıcaklık temel gereksinimlerini sağlar (Jain et al, 2005). Bu sebeple mikroorganizmalar doğal lifleri, sentetik liflere nazaran çok daha kolay etkiler. Doğal liflerin polimer zinciri, mikrobiyal enzimler ile kolayca parçalanıp, hidrolize uğramaktadır ve üreyebilmeleri için gerekli olan suyu da doğal liflerin hidrofil yapıları sağlamaktadır. Sentetik lifler ise hidrofob yapıya sahip olduklarından, mikrobiyal etkilerden çok çabuk etkilenmezler. Mikrobiyal saldırılardan en fazla etkilenen doğal lifler; pamuk, yün, ipek, jüt ve ketendir (Landage and Wasif, 2012).

Sentetik liflerde bazı şartlarda mikrobiyal degradasyona maruz kalabilir. Polietilen ve polisikloksan emülsiyonları ile bitim işlemi görmüş lifler, bazı mikro organizmaların metabolizma ürünü olan asit ve bazlar ile parçalanıp hidrolize uğramaktadır. Polipropilen, poliester, naylon lifleri; iletken şartlar altında mikrobiyal etkilere maruz kalır (Landage and Wasif, 2012).

Üreyen mikroorganizmalar tekstil materyallerine zarar verip esneklik ve dayanıklılıklarında düşmeye, lekelenmelere, kötü koku oluşumuna; maruz kalan kişilerde de dermal enfeksiyon oluşumu, alerjik sonuçlar ve diğer mikroorganizmanın tipine bağlı hastalıklara sebep olabilmektedir (Khare et al., 2005). Mikroorganizmalar giysi tarafından ortamdan ortama da taşınabilmekte (giysi üzerine adhezyonla tutunurlar) bulaşıcı hastalıkların yayılmasına neden olabilmektedir. Bu sebeplerle insan derisiyle direkt temasta bulunan iç giyim gibi tekstillere antimikrobiyal ve enfeksiyon dirençli özelliklerin eklenmesine olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır (Yi and Yoo, 2010).

Tekstil endüstrisinin önemli ve büyüyen bölümü, medikal ve bununla alakalı sağlık sektörü ve hijyen sektöründen oluşur. Büyümedeki artışın nedeni; tekstil teknolojisi ve medikal prosedürlerin her ikisinde de gerçekleşen sürekli inovasyon ve gelişmelerdir. Medikal uygulamalarda kullanılan tüm lifler, toksik olmamalı, alerjik olmamalı ve kansorejenik olmamalıdır, fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinde hiçbir değişme olmadan sterilize edilebilinmelidir. Pamuk, yaygın olarak kullanılan doğal liflerden birisidir (Rigby et al., 1997).

Pamuk, tıbbi tekstillere ve hijyen sektörüne hitap eden, tekstil endüstrisinde kullanılan en yaygın doğal liftir, çünkü toksik olmama, yumuşak tutum, iyi emicilik, hava geçirgenliği, komfor ve makinada yıkanabilme özellikleri gibi belli başlı karakteristiklere sahiptir. Doğal pamuk kimyasal bakımdan, life hidrofilik karakter sağlayan –OH grupları taşıyan poli (1,4-β-D-anhidroglukopiranoz) olarak tanımlanabilir. Bu kimyasal yapısı sebebiyle de sentetik liflere kıyasla mikrobiyal etkilere oldukça hassastır.

Antimikrobiyal tekstil ürünleri özellikle gelişmiş ülkeler başta olmak üzere hastane/tıbbi ve hijyen amaçlı kullanım alanları dışında; günlük hayatta da yaygın

olarak kullanılmaktadır. Örneğin otel tekstilleri, bebek giysi ve eşyaları, döşemelikler, mutfak silme bezleri, havlular, peçeteler, sporcu giysileri, avcı giysileri ve çorap gibi çeşitli alanlarda kullanılan tekstil ürünlerinin antimikrobiyal özellikte olması istenmektedir.

Günümüzde de yapılan çeşitli bilimsel çalışmalarla tekstil materyaline antimikrobiyal etkiyi, istenilen özelliklerle birlikte verebilmek için çalışılmaktadır. Tekstil ürünlerinde kullanılacak antimikrobiyal maddelerin sağlık üzerinde risk yaratmaması, yıkamaya, kuru temizlemeye ve ütüye karşı dayanımlı olması istenmektedir. Antimikrobiyal yardımcı kimyasallar tüketiciler ve çevre üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak toksik etki yaratmamalı, ayrıca kumaş kalitesini olumsuz yönde etkilemeksizin kumaşa kolayca uygulanabilmeli, vücut sıvılarına karşı haslığı yüksek olmalı, dezenfeksiyon ve sterilizasyon işlemlerinden etkilenmemelidir (Palamutçu vd., 2009).

6.1 Mikroorganizmalar

Mikroorganizmalar çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük olup ancak mikroskop ile görülebilen organizmaların genel adıdır. Mikroorganizmalar, biyosferin akarsu olan her yerinde, aynı zamanda okyanus tabanındaki sıcak su kaynaklarında, atmosferin üst tabakalarında ve yer kabuğunun iç kısımlarındaki kayaların derinliklerinde yaşamaktadır.

Buzullardan kaynar sulara kadar çok farklı ortamlarda yaşayabilen farklı özelliklerde çok çeşitli mikroorganizmalar vardır. Mikroorganizma tanımlaması: bakterileri, mantarları, arkeaları, protistleri, mikroskobik bitkileri (yeşil algler denen); ve plankton, planarya ve Amoeba gibi mikro hayvanları da içine almaktadır. Bazıları virüsleri mikroorganizmaların içine dahil etse de, bunlar canlı olmayan olarak da kabul edilmektedir.

Mikroorganizmalar, saprotrof olarak iş gördükleri için ekosistemlerin besin çemberinde çok önemlidirler. Bazı mikroorganizmalar azot tutabildikleri için, azot döngüsünün en değerli parçalarıdır ve son çalışmalar havadaki mikroorganizmaların yağış ve havanın oluşumunda etkili olabileceğini

göstermektedir. Mikroplardan biyoteknoloji ile hem geleneksel besin ve yiyecek hazırlama yöntemlerinde hem de genetik mühendisliğine dayalı modern teknolojilerde yararlanılmaktadır. Ancak patojenik mikroorganizmalar zararlıdır. Milyonlarca insan, hayvan ve bitkinin ölümüne neden olacak şekilde organizmaların içersine girip çoğalabilmektedirler (Wikipedia, 2014b).

Tekstil endüstrisi, mikroorganizmalardan özellikle bakteri ve mantarlarla ilgilenmektedir (Çizelge 6.1). Genel olarak bakteriler tekstil ürünlerinde, kötü kokuya; mantarlar biyolojik olarak parçalanmaya ve lekelenmeye sebep olurlar. Birçok bakteri 30 - 37°C arasında optimal gelişime sahip olurken, birçok mantar için optimal sıcaklık 25 - 30°C dir. Aktif faaliyet halinde iken ise, vücutta bölgesel sıcaklık değişimleri söz konusu olmakta ve bu da bakterilerin çoğalmasını tetikleyici bir unsur oluşturmaktadır. Üzerinde besin kaynağı (çeşitli gıda kirlilikleri, yağ, protein, şeker ve deri kalıntıları) mevcut olan tekstil materyalleri mikrobiyal üremeyi hızlandıran bir başka etkidir (Tarakçıoğlu vd., 2006).

Vücutta bakteri ve mantar üremesinde; vücut sıcaklığının yanı sıra ter bezlerinden salgılanan terin miktarı ve kimyasal içeriği de büyük önem taşımaktadır. Vücuttaki ter oluşumu, bakteriye mantar üremesi ve gelişmesi için ideal koşulları sağlamaktadır. Salgılanan terin %99'unu su oluştururken, terde sodyumklorür, potasyum, üre ve protein gibi maddeler de bulunmaktadır. Vücuttan çıkan sıvı ilk anda yağlı ve kokusuzdur. Ancak cilt yüzeyindeki bakteri florasında yerleşik bulunan bakteriler ter kokusunu ortaya çıkarmaktadır. Bu kokunun asıl kaynağı bakteriler tarafından oluşturulan, karboksilliasitler, aldehitler ve aminler... gibi bileşiklerdir.

Tekstil materyallerinde oluşan kötü kokuyu engellemek için kullanılan birçok ürün mevcuttur. Kötü kokuyu önlemek için kullanılan ürünlerde iki farklı yaklaşım söz konusudur: Birinci yaklaşım da: parfümler gibi ürünlerin kullanılmasıyla kötü kokunun bastırılması, maskelenmesi veya kötü koku oluşumuna sebebiyet veren maddeyi adsoblayan, adsorbent maddelerin (siklodekstrinler...vb) tekstil materyallerine entegre edilmesidir. İkinci yaklaşım

ise kötü koku oluşumuna sebebiyet veren bakterilerin üremesini inhibite edecek antimikrobiyal maddelerin tekstil mamulüne entegre edilmesidir.

Birçok bakteri kolonisi, metabolizmasında kendilerini ışığa ve UV radyasyonuna karşı koruyan renkli pigmentleri üretmektedir ve bu pigmentlerin yüzeye adhezyonu ile tekstillerde kirlenme, lekelenme söz konusu olmaktadır. Life bağlanan bu pigmentler, normal yıkama ile yeterli olarak uzaklaştırılamamaktadırlar (Tarakçıoğlu vd., 2006).

Çizelge 6.1 Patojenik ve patojen olmayan bazı mikroorganizmalar (Tarakçıoğlu vd., 2006).

Mikroorganizma	Patojenlik	Etkileri
<i>Bacillus subtilis</i>	Genel olarak patojen değildir.	Gıdaların bozulması, bazen conjunktivitis
<i>Escheria coli</i>	Düşük patojen	Gıdaların bozulması, bazen idrar enfeksiyonu
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Patojen	Zatürre, idrar torbası enfeksiyonu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Düşük patojen	Çeşitli enfeksiyonlar
<i>Protus vulgaris</i>	Düşük patojen	İltihaplanmalar
<i>Staphylococcus epidermis</i>	Düşük patojen	Cerrahi yara enfeksiyonları
<i>Staphylococcus aureus</i>	Patojen	Toksik şok, cerahat toplama, apse, fibrin pıhtılaşması, endocarditis

S. aureus ve *K. pneumoniae* ciddi hastalıklara neden olan patojenik bakterilerdir (Çizelge 6.1).

S. aureus bakterisi, gram pozitif, patojenik bir kok (coccus) bakteri türüdür. Mikroskop altında yuvarlak üzüm taneleri gibi görünürler (Şekil 6.1). 37°C sıcaklık ve şeker bulunan ortam üremesi için ideal şartlardır. Aerob üremeyi tercih ederler fakat gerektiğinde anaerob olurlar. Sporsuz, hareketsiz ve kapsülsüzdürler. Hücre çeperleri özellikle peptidoglikan ve teikoik asit tabakasından oluşur. Bu bakteri kuru yüzeylerde yaşar. Özellikle metisiline dirençli (antibiyotiğe dirençli) *S. aureus* (MRSA) suşları hastaneden kazanılan enfeksiyonların ana sebebidir. Toplumdan kazanılan enfeksiyonlarda ortaya çıkışı ve sıklığındaki artış patojenik özelliğinin anlaşılmasını sağlamıştır. İnsanda etki alanı çok geniştir: yumuşak doku, solunum, kemik, eklemler, endovasküler, yara enfeksiyonları... Genellikle açık yaralarda çeşitli enfeksiyonlara sebebiyet verebilmektedir. Çok çeşitli deri hastalıklarından (kızarıklıklar, iltihaplar... gibi), insan sağlığını tehdit edici birçok hastalığa (toksik şok sendromu, menenjit, sepsis, zatürre, kemik iliği iltihabı, endokardit, bakteriyemi...vs) sebep olabilmektedir (Wikipedia, 2014c; Mempel, 2008).

S. aureus gram pozitif bakterileri, tekstil ürünlerinin üzerinde ürediklerinde kötü koku oluşumuna neden olmaktadır. Materyalin üzerinde, besin maddelerini metabolize ederek, 3-metil-2 heksanoik asit üretirler. Tekstil materyaline verilen hasarın dışında, bu üretilen asitin vücut kokusuna sebep olduğu düşünülmektedir.

K. pneumoniae bakteri türü, hareketsiz, sporsuz, kısa ve uçları yuvarlak, 1-2 µm boy ve 0.5 – 0.8 µm ende basillerdir (Şekil 6.1). Gram negatif, polisakkarid yapısında kapsüllü, aerop ve fakültatif anaerop özellik gösterebilen, 37 °C ve pH 7’de iyi üreyen bakterilerdir. Doğada yaygın olarak bulunabilen bakteri; kuru havaya dirençli, sıcaklığa dayanıksız, ancak oda sıcaklığında haftalarca ve 4 °C’de aylarca canlı kalabilmektedir. İnsanlarda üst solunum yolu ve dışkı florasında bulunan bir bakteri olduğu için patojenliği uygunsuz koşullar karşısında fırsatçı patojen olarak açığa çıkar. Bu nedenle hastane enfeksiyonlarından sorumlu bir bakteridir. Kemoterapotiklere dirençlidir. Bu bakteri türü öncelikle pnömoni yapar ve bakteriyel pnömonilerin %2’sinden sorumludur. Daha çok 2 yaş altı ve 40 yaş üstü kişilerde vücut direncinin kırılması, virütik üst solunum yolu enfeksiyonları sonrasında bu tip pnömoniler görülür. Ayrıca; piyelit, piyelonefrit ve sistit gibi

idrar yolu enfeksiyonları, prostatit, otitis media, sinüzit, peritonit, menenjit, kolesistit, anjin ve çeşitli organ hastalıklarından sorumlu olabilir (www.mikrobiyoloji.org, 2006).



Şekil 6.1 *K. pneumoniae* ve *S. aureus* bakterisinin mikroskopik görünüşleri (Wikipedia, 2014c; Bioquell, 2014).

6.2 Tekstil Ürünlerinde Kullanılan Antimikrobiyal Etken Maddeler

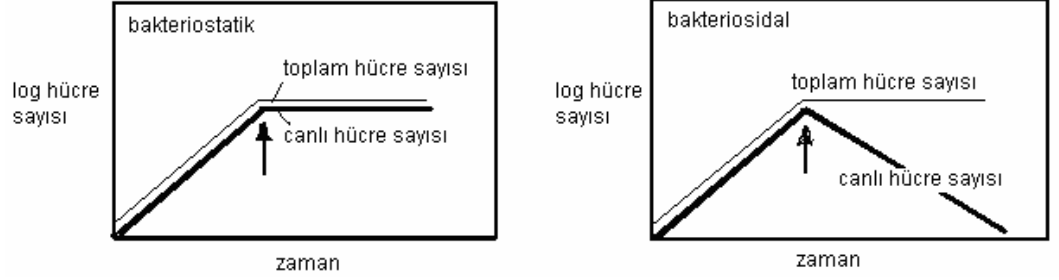
Mikro organizmalar genel olarak polisakkarid içerikli dış duvar, hemen altında bulunan bir zar katmanı ve en iç kısımda organeller ile enzim ve nükleik asit bulunan hücresel yapıları canlılardır. Hücre içindeki enzimler hücre yaşamı için gerekli olan kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinden, nükleik asitler ise genetik bilginin depolanmasından sorumlu bileşenlerdir. Hücresinin yaşamını sürdürebilmesi için hücre bileşenlerinin birbiri ile uyumlu ve eksiksiz olarak fonksiyonların sürdürmeleri gereklidir (Palamutçu vd., 2009).

Antimikrobiyal maddeler, bakteri ve/veya mantar gelişimini engellemekte ve/veya sınırlandırmaktadırlar. Antimikrobiyal maddelerin birçoğu hem bakteri, hem de mantarlara karşı güçlü aktivite göstermektedirler. Ancak bütün mikroorganizmalara karşı aynı derecede etkin maddelerin sayısı oldukça azdır.

Bakterilerin üremesini ve gelişmesini engelleyen maddelere antibakteriyel maddeler denilmektedir. Bakterilere zarar veren maddelere baktericidal (bakteriyosid), sadece çoğalmalarını engelleyen maddelere ise bakteriyostatik adı verilmektedir (Şekil 6.2). İstenen antibakteriyel etkiyi elde etmek için,

antibakteriyel maddeler gereksinime ve uygulamaya bağılı olarak tek tek veya kombine edilerek kullanılabilirler (Üreyen vd., 2008).

Tekstil ürünlerinde kullanılmakta olan ticari antimikrobiyal etken kimyasalların çoğu (triklosan, gümüş, polyhekzametilen biguanid-PHMB, kuarter amonyum bileşenleri) bakteriosidal özelliktedir.



Şekil 6.2 Bakteriostatik ve bakteriosidal antimikrobiyal etkinlik (Palamutçu vd., 2009).

Antimikrobiyal maddelerin mikro organizmaları öldürmek veya çoğalmalarını engelleme mekanizmaları çeşitlidir. Bu mekanizmalar (Palamutçu vd., 2009):

- mikro organizmaların hücre duvarlarına zarar vermek,
- hücre duvarı sentezine engel olmak,
- hücre duvarının kalıcı olarak tahrip edilmesi,
- protein ve nükleik asit sentezlerinin engellenmesi,
- enzim hareketlerinin engellenmesi yöntemleri ile çalışmaktadır.

Antimikrobiyal maddeler iki tiptir (Landage and Wasif, 2012; Balcı, 2006):

1- Yüzey ile bağ yapmayan (leaching) antimikrobiyal maddeler:

Bu tür antimikrobiyal apreler tekstil materyali üzerine kimyasal olarak bağlanamazlar. Giysiden yayılıp, mikropla temas eder. Giysiden migrasyona

uğrayan (göç eden) antimikrobiyal ürünler, kendisine aktif olduğu aktivite alanı oluşturur ve bu alana giren her bir mikrobı yok eder. Uygulamadan sonra yüzeyden yayılarak uzaklaştıklarından dolayı, tekstil yüzeyi üzerindeki aktif madde miktarı zamanla azalır ve etkin olamayacakları seviyeye iner. Zaman içerisinde etki güçleri azalır, mikrobı yok etmek yerine mikroba sadece zarar verebilirler. Bu sebeple mikroorganizmalar bu maddelere bağışıklık kazanarak, mutasyona uğrayabilmektedir. Mikroplarla savaşırken, antimikrobiyal maddeler tükenirler. Madde, bakteri tarafından eninde sonunda yok edilip, tüketilir ve etkisini zamanla yitirir.

Yüzeyden yayılarak etki ettiklerinden cilt ile temasa geçebilir ve potansiyel olarak normal cilt bakterilerini etkileyebilir; cilt bariyerini aşar ve/veya cilt tahrişlerine neden olabilirler.

Konvensiyonel (bağ yapamayan) antimikrobiyal maddeler genellikle spesifik organizmalara karşı etkilidir ve geniş bir spektruma sahip değildirler. Diğer bir deyişle, sadece birkaç bakteri türüne karşı etkilidirler; veya tüm bakterilere etki gösterebilirler bile, küf, maya ve mantarlara karşı etkili değildirler.

Güvenlik ve toksiklik açısından bağ yapmayan antimikrobiyal uygulamaların kimyasal yapısı önemlidir.

2 –Yüzeye bağ yapan (non-leaching) antimikrobiyal maddeler:

Tekstil materyaline kimyasal bağ yaparak bağlanırlar, bu da mikroorganizmaların kontrol edilmesini sağlar. Antimikrobiyal maddeler, giysilerde migrasyona uğramaz, giysi yüzeyiyle bakteri temas ettiğinde parçalanır. Mikroplar, antimikrobiyal maddeyi tüketmez. Maddeler, mikropların hücre zarına etki ederek, hücre zarını delerek yıkımı gerçekleştirirler. Uygulamadan sonra yüzeye tutundukları yani migrasyona uğramadıklarından dolayı, tekstil yüzeyi üzerindeki aktif madde miktarı zamanla azalmaz. Böylece mikroorganizmaların bağışıklık yapması söz konusu olmaz. Kimyasal bağ yaptıklarından dolayı, yıkamalardan sonra dahi etkilerini korurlar. Bu ürünler, etkilerini kaybetmezler,

bitim etkisi sürekli ve kumaşın yaşam ömrü boyunca fonksiyonunu gerçekleştirir. 40 yıkamadan fazla bitim etkisi dayanıklıdır.

Bağ yapan antimikrobiyaller gösterdikleri özel etki mekanizmaları sayesinde geniş bir spektruma sahiptir. Pek çok bakteri, küf, maya, mantar ve yosun çeşidi bu tür antimikrobiyaller ile kontrol altına alınabilir.

Güvenlik ve toksikolojik açıdan bakıldığında günümüzde piyasada bulunan bağ yapan antimikrobiyal maddelerin toksikolojik ve güvenlik profilleri oldukça uygundur. Çevre açısından ise piyasada en çok kullanılan kuarterner amonyum bileşikler ticari kullanım için kabul görmüştür.

Antimikrobiyal maddeler kökenlerine göre ikiye ayrılır (Landage and Wasif, 2012):

1- Doğal antimikrobiyal maddeler:

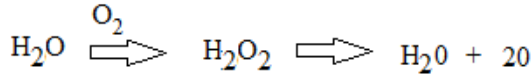
Bitki veya hayvan aleminden elde edilen çeşitli materyaller tekstil bitim işleminde kullanılabilir. Biyomedikal, farmakolojik ve tekstil alanlarında kullanılabilen biyopolimerlere son yıllarda oldukça önem verilmektedir. İri karides ve balıklar... gibi bazı deniz hayvanları, antimikrobiyal aktivite gösteren bazı bileşeklere sahiptir. Kitosan (Chitosan), chitin'den türetilen doğal antimikrobiyal maddedir. Nim ağacı yaprakları (Neem), nar, aloe vera, zerdeçal, karanfil, kaba saman çiçeği (Prickly chaff flower) doğal bitkisel ürünler antimikrobiyal aktivite gösterir.

Anorganik yapıları zeolitler, NaAl silikatlarında antibakteriyel madde olarak kullanılmaktadır.

2- Sentetik antimikrobiyal maddeler:

Antimikrobiyal boyalar, kuaterner amonyum bileşikler, poliheksametilen biguanidler (PHMB), Triklosan (2,4,4'-trikloro-2'-hidroksidifenil eter), rejenere N-halamin ve peroksiasidler ve gümüş, çinko, bakır... gibi metal ve metal tuzları sentetik antimikrobiyal maddelerdir.

Metal iyonları mikroorganizmaların çoğalmasını iki farklı mekanizmaya göre engellemektedirler. Birincisi, metal iyonlarının hücre zarına zarar vermesi veya hücre zarından geçerek enzimlerin –SH gruplarına bağlanmasıdır. Enzimatik aktivitenin devamlı azalması ise, mikroorganizma metabolizmasının değişmesine yol açmaktadır. İkincisi ise, metal iyonlarının bakterilerin molekül yapısına zarar veren oksijen radikallerinin üretimini katalizlemeleridir. Bu mekanizma, antimikrobiyal madde ve bakteri arasında doğrudan bir temas gerektirmemektedir. Çünkü aktif oksijen liften çevreye yayılmaktadır (Tarakçıoğlu vd., 2006).



Metal iyonları içinde en çok kullanılan gümüş iyonlarıdır. Bunun yanı sıra çinko ve bakırda kullanılmaktadır.

6.3 Tekstil Materyallerine Antimikrobiyal Etkinliğin Kazandırılması

Antimikrobiyal tekstil ürünleri; antimikrobiyal maddenin lif çekimi esnasında eklenerek lif polimer yapısı içerisine hapsedilmesi veya bitim işlemleriyle tekstil mamulüne aktarılması ile elde edilmektedir.

Antimikrobiyal maddelerin lif çekimi adımıyla eklenmesiyle üretilen mamuller, kullanıma uzun süre dayanıklı olmaktadır. Bitim işlemleri ile antimikrobiyal etki sağlanması için uygulanan en yaygın yöntemler püskürtme, emdirme ve kaplamadır. Uygulanan diğer terbiye teknikleri; mikrokapsülasyon ve polimer modifikasyonudur. Bitim işlemleri ile sağlanan özelliklerin yıkama dayanımları düşük olduğundan kalıcılıkları sınırlıdır (Tarakçıoğlu vd., 2006).

6.4 Tekstil Ürünlerinde Antimikrobiyal Etkinlik Belirleme Testleri

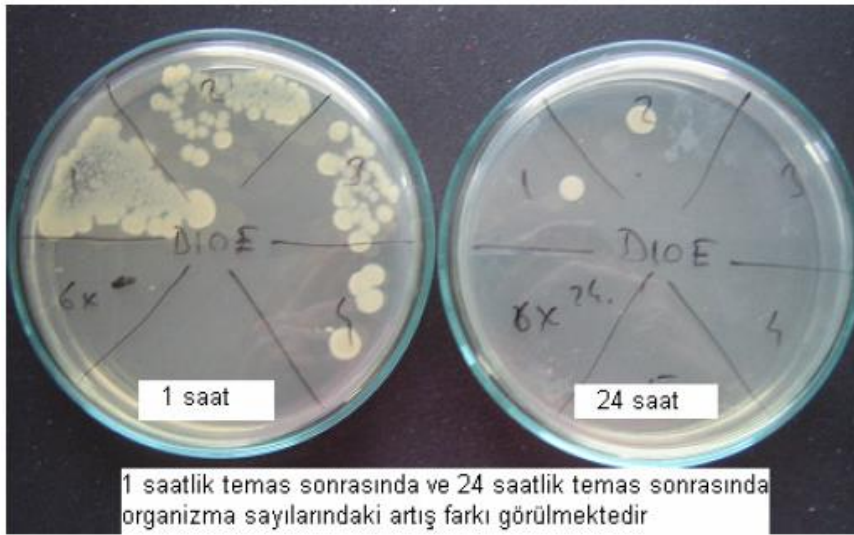
Tekstil ürünlerinin antimikrobiyal etkinliğinin belirlenmesi için çok çeşitli test standartları kullanılmaktadır. Çizelge 6.2’de çeşitli ülkelerin tekstil ürünlerinde antimikrobiyal etkinlik özelliğini belirlemek için kullandıkları standartlar listelenmektedir.

Çizelge 6.2 Antimikrobiyal etkinlik test yöntemleri (Palamutçu vd.,2009).

Standart No	Standartın Adı (Orijinal İngilizce)	Yöntem
SN 195920-1992	Textile fabrics: Determination of the antibacterial activity: Agar diffusion plate test	Difüzyon Agar Metodu (Yarı kantitatif yöntem)
SN 195921-1992	Textile fabrics: Determination of the antimycotic activity: Agar diffusion plate test	
AATCC 30-1993	Antifungal activity, assessment of textile materials: Mildew and rot resistance of textile materials	
AATCC 147-1993	Antibacterial assessment of textile materials: Paralel streak methods	
AATCC 90-1982	Antibacterial activity of fabrics, detection of: Agar plate method	
AATCC 174-1993	Antimicrobial activity assessment of carpets	
JIS L 1902-1998	Antibacterial finishes on textile materials: assessment of textile materials: parallel streak method	
AATCC 100-1993	Antibacterial finishes on textile materials: assessment of textile materials: parallel streak method	Kuantitatif yöntem (Challenge test)
SN 195924-1983	Textile fabrics: Determination of the antibacterial activity: Germ count method	
XP G39-010-2000	Properties of textiles-Textiles and polymeric surfaces having antibacterial properties. Characterization and measurement of antibacterial activity	
JIS Z 2911-1992	Methods of test for fungus resistance	Bozulma testi (Toprağa gömme testi)
ISO 846-1997	Plastics –Evaluation of the action of microorganisms	
ISO 11721-1-2001	Textiles –Determination of resistance of cellulose containing	
ASTM E2149-01	Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions	
ISO 20743	“Textiles –Determination of the antibacterial activity of Antibacterial Finished products	

6.4.1 ASTM E2149-01 Standartı

ASTM E2149-01 standardına göre yapılan shake flask metodu (dinamik çalkalama şişesi) nitel sonuç veren bir test yöntemidir. Bu test yöntemi, migrasyona uğramayan antimikrobiyal ürünlerle işlem görmüş kumaşın, dinamik koşullar altında mikropların büyümesine karşı gösterdikleri dirençleri ölçmek için dizayn edilmiştir. Bu testte içinde numune kumaş bulunan solüsyonda başlangıç anındaki bakteri sayısı ile bir saatlik çalkalama sonucundaki bakteri sayıları oranlanmaktadır. Elde edilen oranın azalma yönünde olması numune kumaş ile yapılan çalkalama işleminin solüsyon içindeki ortalama bakteri sayısında azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Şekil 6.3' de shake flask yöntemi ile yapılmış olan ölçümlerden bir örnek resim yer almaktadır. Çalkalama sonucu elde edilen dilüsyonun farklı konsantrasyonlar için ortamda çoğalan organizma kolonilerinin sayısını belirlemek için yapılmış olan ekimler görülmektedir. Ekim yapıldıktan sonraki 1 saat ve 24 saat sonunda ortamdaki canlı organizma sayılarındaki değişimin azalma yönünde olduğu, yani antimikrobiyal tekstil ürünü sayesinde ortamdaki organizma sayısında azalma olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.3 Shake flask yöntemi ile yapılan çalışmada farklı konsantrasyonlar için organizma çoğalmasının değişimi (Palamutçu vd., 2009).

Materyal üzerinde sabit duran antimikrobiyal maddelerin temas yolu ile bakteriler ile karşılaşabileceği durumlar için bu test önemlidir. Test örneği konsantre bakteri ortamında çalkalama şartlarında bir saat ya da araştırmacının

belirleyeceği bir zaman diliminde işleme alınır. Tekstil ürünü ile işlem yapılan çözeltilerden alınan örnek seri seyreltme işlemi ile nutriyet agar besisi ortamına ekilerek 24 saat süre ile inkübasyon yapılır. Gerekli süre tamamlandıktan sonra bakterilerin oluşturdukları koloniler sayılarak gerekli hesaplamalar yapılır. Antibakteriyel uygulama yapılmış numune ile kontrol (standart) numunedeki bakteri sayıları karşılaştırılarak bakteri düşüş yüzdesi hesaplanır.

Test sisteminde kullanılacak bakterilerin kirlilik içermeyen standart bakteriler olması gereklidir. Araştırmacı tarafından tercih edilen çeşitli organizmalar kullanılabilir.

Nutrient broth besisi yerinde seçilen bakteri aşılansak 18 saat boyunca yeni kültür hazırlanır. Elde edilen kültür steril tampon çözeltisi içinde seyreltilerek UV-vis spektrofotometresinde 475nm’de 0.28 ± 0.01 absorbans verecek şekilde hazırlanır. Bu şartlarda hazırlanan bakteri kültürü için konsatrasyon $1,5-3 \times 10^5$ CFU/ml’ dir (CFU: Koloni oluşturan birim).

Test örneği ağırlığı 0.5-2.0 g arasında olabilir ancak test ortamına tamamen batmış olmalıdır. Belirlenen ağırlık ve sürede işlem gören numunelerin antibakteriyel etkinlik yüzdeleri belirlenir.

Belirlenen şartlarda her bir numune için yapılması gereken test için başlangıç zamanında ve belirlenen süre sonunda alınan 0.5 ml çözelti örneklerinden seri seyreltme yöntemine göre 4.5 ml steril çözeltiye aktararak 10 kat seyreltilir. Bu işlem gereken duruma göre 5 ya da 6 kez tekrar edilerek seyreltme işlemi tekrar edilir. En son seyreltilmiş numunelerden nutriyet agar besisi ortamı üzerine ekim yapılarak 24-48 saat süre ile 37°C’ de koloni oluşturmaya bırakılır. Hesaplama aşağıdaki formüle göre yapılır (Bilget, 2013):

$$\text{Başlangıca göre düşüş (\%)} = [(B - A) / B] * 100$$

A: İşlemli kumaş için adet bakteri/ ml belirlenen süre sonunda bulunan bakteri sayısı.

B: İşlemli kumaş için adet bakteri/ml başlangıç zamanında bulunan bakteri sayısı.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Materyal

7.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Sentez bölümünde kullanılan materyaller:

CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, N,N-dimetilformamid, dimetil sülfoksit, etanol, metanol, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 , Merck firmasından; amonyum hidroksit, ftalimid, 1,8-diazobisiklo [5.4.0] undec-7-en ve hidroklorik asit Sigma Aldrich firmasından; tiyonil klorür ve eugenol Fluka firmasından temin edilmiştir.

Çalışmanın başlangıcında; literatürde kayıtlı olan 4-nitroftalonitril (Young, 1990) ve 4,5-dikloroftalonitril (Wöhrle, 1993) bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin spektroskopik verilerinin literatürle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Öğütme ve baskı aşamasında kullanılan materyaller çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Öğütme ve baskı aşamasında kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Maddeler	Kimyasal Maddelerin Özellikleri
Setaprint Carrier (Setaş Kimya Industry Co. Ltd.,Türkiye)	Dispers boyarmaddelerle yapılan baskı için geliştirilmiş fiksaj hızlandırıcısı (Poliester ve triasetatın basılmasında fiksajı hızlandırmaktadır.)
Soprophor FL (Solvay Rhodia Novecare Co.)	Poli aril fenol eter fosfat amin tuzu
Setabinder PTL (Setaş Kimya Industry Co. Ltd.,Türkiye)	Yüksek moleküllü anyonik akrilik asit polimeri (Doğal ve sentetik kumaşlar için baskı kıvamlaştırıcısıdır.)
Setabinder ET (Setaş Kimya Industry Co. Ltd.,Türkiye)	Su bazlı anyonik-noniyonik akrilik kopolimer emülsiyonu (Pigment baskı binderidir.)
Amonyak (Fluka)	Baz

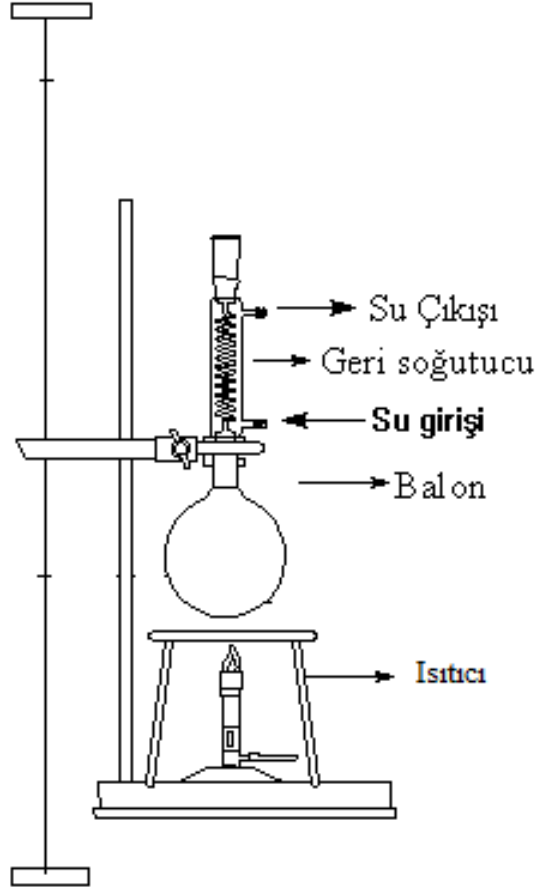
7.1.2 Kullanılan cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Kullanılan cihazlar.

Erime Noktası Tayini	Barnstead/Electrothermal 9100
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100
UV/Vis Spektrofotometresi	Perkin Elmer Lambda 35
Gezegen hareketli bilyalı değirmen	Retsch PM 100 (Planetary ball mill pm 100)
Lazer difraksiyon partikül boyut analizleyicisi	Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.)
Numune baskı makinası	Zimmer MDK tipi numune baskı makinası
Ramöz	Ataç GK 40
Sürtme haslığı test cihazı	ATCC Crockmeter, Atlas Electric. Devices Co.
Işık haslığı test cihazı	Xenotest Alpha (Atlas) Marka Işık Haslığı Test Kabini
Renk ölçümü test cihazı	HunterLab UltraScan Pro Spectrophotometer

Ftalosiyanınların sentez aşamalarında kullanılan düzenek şekil 7.1'deki gibidir.



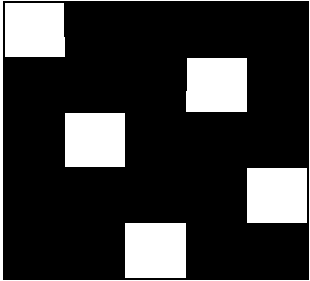
Şekil 7.1 Sentez aşamasında kullanılan geri soğutmalı düzenek.

Boyarmadde sentez çalışmalarının tümü Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında; pigment öğütme ve baskı çalışmaları Setaş Kimya San. AŞ. Arge Departmanında (Çerkezköy, Tekirdağ); baskı, haslık testleri ve renk ölçüm analizleri Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında; antibakteriyellik testleri Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Mikrobiyolojik Analiz Laboratuvarında (EGEMİKAL) gerçekleştirilmiştir.

7.1.3 Kumaş özellikleri

Çalışmada kullanılan % 100 pamuklu dokuma kumaşın özellikleri çizelge 7.3’de verilmiştir.

Çizelge 7.3 Kullanılan kumaşın özellikleri.

Atkı sıklığı (tel/cm)	30
Çözü sıklığı (tel/cm)	56
Atkı ipliği numarası (N_{e_c})	30
Çözü ipliği numarası (N_{e_c})	60
Gramaj (g/m^2)	120
Doku tipi	Saten (5'li çözü sateni adım 3) 

7.2 Metod

Bu çalışmanın işlem basamakları aşağıdaki şekildedir:

1. Okta ve tetra periferale eugenol substituentli metal merkez atomlu (M : Cu, Ni, Co, Zn) ftalosiyenin pigmentlerinin ve substituentless metalloftalosiyenin (M : Cu, Ni, Co, Zn) pigmentlerinin sentezlenmesi.
2. Pigmentlerin öğütülerek süspansiyonlarının hazırlanması (partikül boyutunun küçültülmesi) ve partikül boyut analizlerinin yapılması.
3. Pigment baskı yöntemiyle pamuklu kumaşların renklendirilmesi.
4. Renklendirilen (baskı yapılan) kumaşların haslık özelliklerinin incelenmesi.
5. Kumaşların renk ölçümlerinin (K/S değeri, L*, a*, b*, C*, h değerleri) analizi.
6. Baskılı kumaşların antibakteriyellik özelliklerinin incelenmesi.

7.2.1 Ftalosiyenin pigmentlerinin sentezlenmesi

Tetra ve okta eugenol substituentli metal merkez atomlu (M : Cu, Ni, Co, Zn) ftalosiyenin pigmentlerinin sentezlenmesi, sırasıyla (Şaşmaz vd. 1999a; 1999b) literatürlerine göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin spektroskopik verilerinin ilgili literatürlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

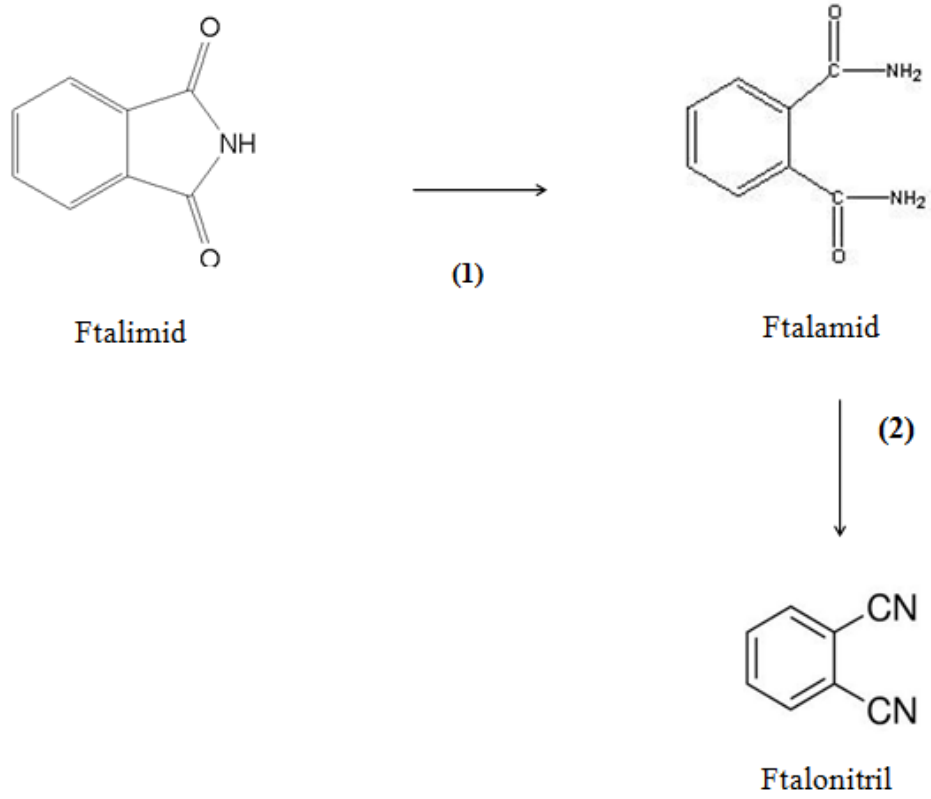
Substituentless metalloftalosiyeninlerin sentezleri (Harikumar, 1990)'a göre gerçekleştirilmiştir. Ftalonitrilin, metal tuzu varlığında, yüksek sıcaklıkta kaynayan çözücüde reaksiyona sokulmasıyla sentez gerçekleşmiştir.

Ftalimid'ten ftalonitril (Birleşik I) sentezlenmesi

Ftalonitril eldesi (Wöhrle, 1993)'e göre gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamaları şekil 7.2'de gösterilmektedir. Başlangıç maddesi olarak ftalimid ($C_8H_5NO_2$; 147,13g/mol, EN: 238°C lit.) kullanılmıştır. İlk basamakta **(1)**; ftalimid yapısı ftalamid ($C_8H_8N_2O_2$; 164.16 g/mol, EN: 223°C lit.) yapısına dönüştürülmüştür. İkinci basamakta **(2)** ise ftalamid yapısı, ftalonitril ($C_8H_4N_2$; 128.13g/mol, E.N: 137-139°C lit.) yapısına dönüştürülmüştür.

Basamak (1): 50g ftalimid, 300mL NH_4OH (%25) içinde, oda sıcaklığında, 1 gün karıştırıldı. 100mL NH_4OH (%32) karışımın üzerine eklenip, 1 gün daha oda sıcaklığında, ağzı kapalı biçimde, çeker ocak altında karıştırıldı. Karışım suyla yıkanarak süzüldü. Süzüntü nötrlenene kadar (pH 6-7) suyla madde yıkandı. Oluşan madde (ftalamid) oda sıcaklığında bekletilerek iyice kurutuldu. Kuruyan madde ezilerek toz haline getirildi. Erime noktası literatürle kıyaslandı (EN: 221 – 224°C, 223°C lit.).

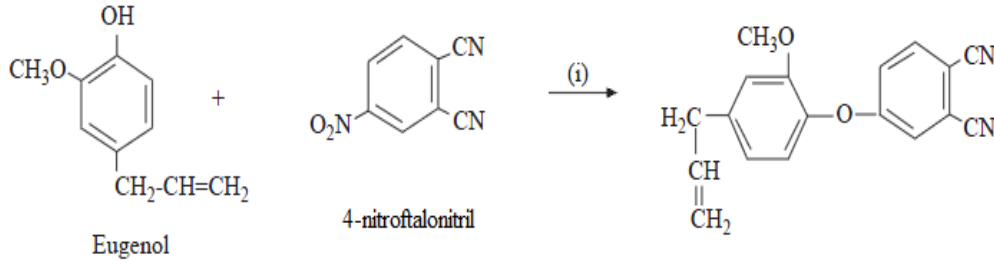
Basamak (2): Toz haline getirilen ftalamid 43,52g gelmiştir. 1 L balona 200mL DMF eklendi. Balon tuzlu-buz karışımının içine oturtuldu. DMF balonda ağzı kapalı biçimde 20 dk karıştırıldı. $SOCl_2$ (140mL), kısım kısım (≈ 10 mL) DMF içerisine eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Karışımın içine elde edilen toz halindeki madde (ftalamid) kısım kısım, yavaş biçimde eklendi. Karışım 5 saat buz içinde karıştırıldı. Karışım balondan içinde buz bulunan beherlere boşaltıldı ve maddenin çökmesi için 1 gün bekletildi. Çöken madde krozede süzüldü, pH 6-7 olana kadar yıkandı, kurutmaya bırakıldı. Oluşan maddenin (ftalonitril) IR spektrum değerleri ve erime noktası literatür ile kıyaslandı. IR spektrumunda CN pikleri gözlenmiştir. EN: 126-130°C arasında çıkmıştır. Oluşan madde 29,45g gelmiştir. Ftalonitril aseton, nitrobenzen, benzonitrilde çözünebilmektedir.



Şekil 7.2 Ftalimid'ten ftalonitril eldesi (Basamak 1 ve 2).

4-(4-allil-2-metoksifenil)-1,2-disiyanobenzen ara ürününün sentezlenmesi (Birleşik II)

Eugenol (164.20 g/mol), yeterli miktarda dimetilformamid (DMF, KN: 153°C) içinde çözündürülüp, daha sonra 4-nitroftalonitril ($O_2NC_6H_3-1,2-(CN)_2$, 173.13 g/mol, E.N: 142-144°C lit.) ve K_2CO_3 (138,21 g/mol) eklenip, iyice karıştırılmıştır. Bir mol eugenol'e bir mol 4-nitroftalonitril olacak şekilde reaksiyona sokulmuştur (Şekil 7.3). Karışım, 2 gün 60 °C'de geri soğutuculu düzenek (Bkz. şekil 7.1) üzerinde sürekli karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra suya dökülüp, HCl ile nötrleştirilmiştir. Maddenin süzülmesiyle oluşan viskoz madde iyice kurutulduktan sonra metanolde (K.N: 64.7°C lit.) kristallendirilmiştir. Daha sonra tekrar iyice kurutulup, ezilerek, toz haline getirilmiştir.

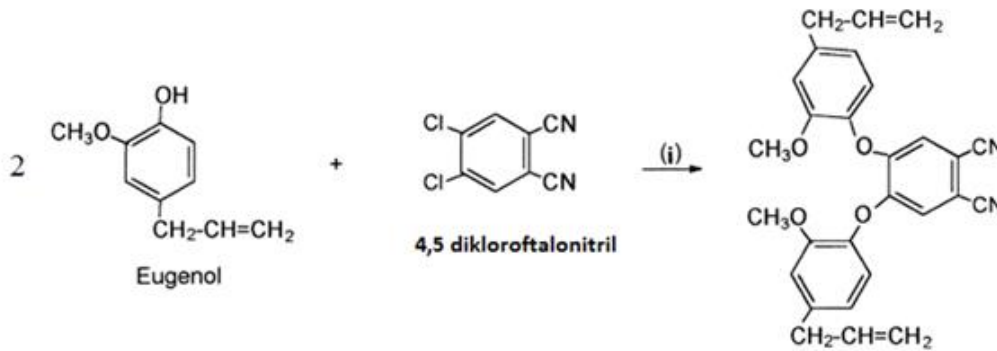


Şekil 7.3 4-(4-allyl-2-metoksifenil)-1,2-disiyanobenzen ($C_{18}H_{14}N_2O_2$) sentezi: (i) DMF, K_2CO_3 , $60^\circ C$.

Elde edilen ara ürün 4-(4-allyl-2-metoksifenil)-1,2-disiyanobenzen (290 g/mol, E.N: $67-69^\circ C$), etil asetat, kloroform, diklorometan, DMF ve DMSO’te çözünür.

4,5-(4-allyl-2-metoksifenil)-1,2-disiyanobenzen ara ürününün sentezlenmesi (Birleşik III)

2 mol eugenol (164.20 g/mol) ile 1 mol 4,5-dikloroftalonitril ($Cl_2C_6H_2-1,2-(CN)_2$, 197.02 g/mol, E.N: $180-184^\circ C$ lit.) maddesinin reaksiyona girmesiyle, 1 mol 4,5- (4-allyl- 2- metoksifenol)-1,2 disiyanobenzen (452 g/mol) ara ürünü oluşmaktadır (Şekil 7.4).



Şekil 7.4 4,5- (4-allyl- 2- metoksifenol) - 1,2 disiyanobenzen ($C_{28}N_2O_4H_{24}$) sentezi: (i) DMF, K_2CO_3 , $60^\circ C$.

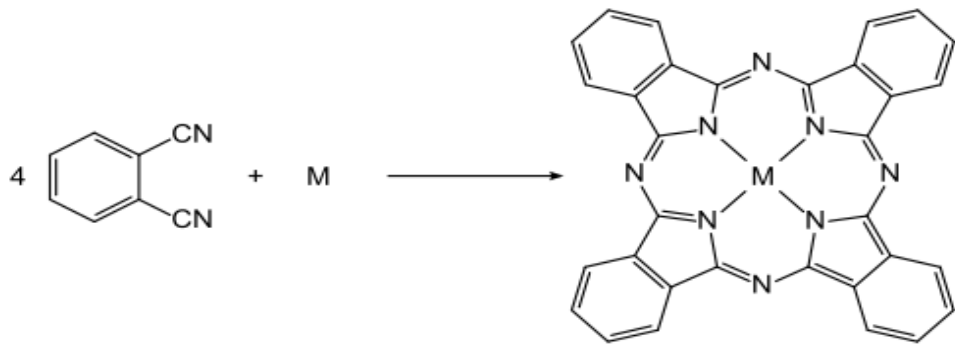
Eugenol yeterli miktarda dimetilformamid (DMF) içinde çözündürülerek, daha sonra 4,5-dikloroftalonitril ve K_2CO_3 eklenip iyice karıştırılmıştır. Sentez

için hazırlanan karışım, 2 gün 60° C’de geri soğutuculu düzenek (Bkz. şekil 7.1) üzerinde karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra suya dökülüp, HCl ile nötrleştirilip, süzölmüştür. Oluşan madde iyice kurutulup, metanolde kristallendirilmiştir. Daha sonra tekrar iyice kurutulup, ezilerek, toz haline getirilmiştir.

Elde edilen ara ürün, 4,5- (4-allil- 2- metoksifenol) - 1,2 disiyanobenzen, sıcak etanol, DMF, DMSO, etil asetat, kloroform, diklorometan’da çözünür, E.N: 150 °C’dir.

Substituentsiz metalloftalosiyenin (M : Cu, Ni, Co, Zn) pigmentlerinin sentezlenmesi

1 mol metal tuzuna, 4 mol ftalonitril ($C_6H_4(CN)_2$; 128,13 g/mol) (birleşik I) olacak şekilde, tetramerizasyon çözelti ortamında gerçekleştirildi (Şekil 7.5). Balon içerisine konulan metal tuzu ve ftalonitril, DMF içerisinde, 2-3 damla DBU (1,8–diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en) bazı eklenerek; 1 gün 300°C’de geri soğutuculu ısıtıcı üzerinde (Bkz şekil 7.1) sürekli karıştırılıp kaynatılarak reaksiyona sokulmuştur. Metal tuzu olarak; $CoCl_2$ (129,8392 g/mol), $Zn(CH_3COO)_2$ (183,468 g/mol), $NiCl_2$ (129,5994 g/mol), $CuCl_2$ (134,4520 g/mol) kullanılmıştır. Karışım suya dökölüp, HCl ile nötralize edilmiştir. Ftalosiyenin suda iyice çöktükten sonra süzölüp, kurutulmuştur. Kurutulan materyal metanolde saflaştırılıp süzölmüş, tekrardan kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları literatür değerleriyle uyumludur.

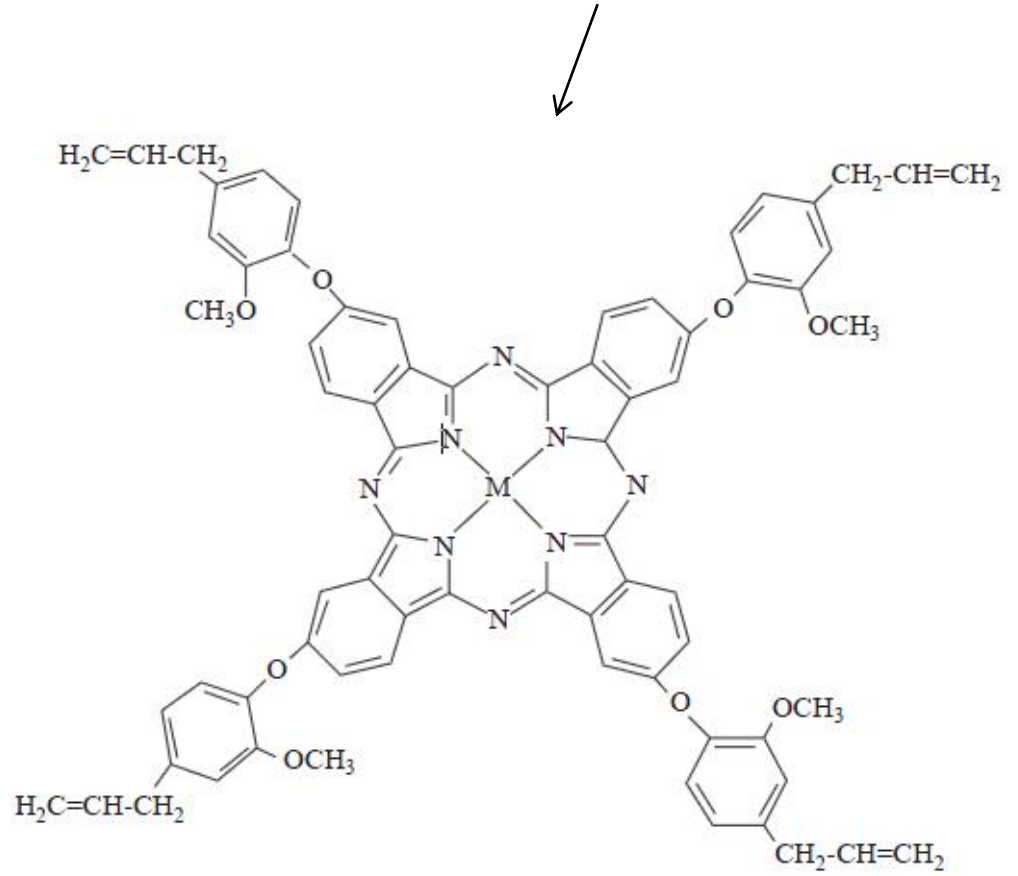
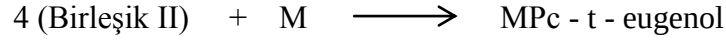


Şekil 7.5 Substituentsiz metalloftalosiyenin pigmentleri (M: Cu, Ni, Co, Zn).

ZnPc ($C_{32}H_{16}N_8Zn$, 577,91 g/mol), CuPc ($C_{32}H_{16}N_8Cu$, 576,07g/mol), CoPc ($C_{32}H_{16}N_8Co$, 571,46 g/mol), NiPc ($C_{32}H_{16}N_8Ni$, 571.22 g/mol) elde edilmiştir.

Tetra periferale eugenol substituentli metalloftalosiyeninlerin (M: Cu, Ni, Zn, Co) sentezlenmesi (MPc – t – eugenol)

Ftalosiyeninlerin eldesinde; metal tuzu varlığında ara ürünün (4-(4-allil-2-metoksifenil)-1,2disiyanobenzen) (birleşik II) tetramerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.6). 4 mol ara ürüne (birleşik II), 1 mol metal tuzu olacak şekilde, DMF çözücüsü içinde, 2-3 damla DBU bazı eklenerek reaksiyon karışımı hazırlanmıştır. Metal tuzu olarak: $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$ kullanılmıştır. Karışım geri soğutuculu ısıtıcı üzerinde (Bkz. şekil 7.1) sürekli karıştırılıp kaynatılarak $300^{\circ}C$ 'de 1 gün reaksiyona sokulmuştur. Oluşan madde, suya dökülüp, HCl ile nötralize edilmiştir. Ftalosiyenin suda iyice çöktürüldükten sonra krozede süzülüp kurutulmuştur. Kurutulan materyal metanolde saflaştırılıp süzülüp, tekrardan kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları literatür değerleriyle uyumludur.

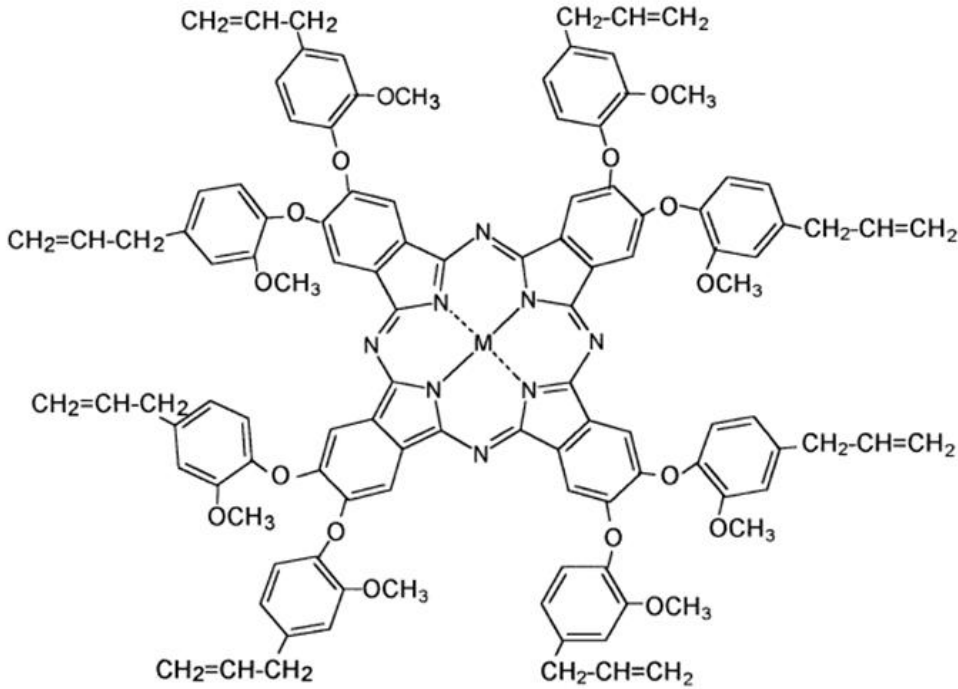
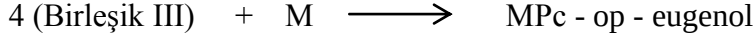


Şekil 7.6 Tetra periferale eugenol metalloftalosiyenin pigmentlerinin (MPc – t – eugenol) sentezlenmesi (M: Zn, Cu, Ni, Co).

Okta periferale eugenol substituentli metalloftalosiyeninlerin (M: Cu, Ni, Zn, Co) sentezlenmesi (MPc – op – eugenol)

Ftalosiyeninlerin eldesinde; metal tuzu varlığında ara ürünün (4,5 - (4-allyl-2-methoxyphenyl) - 1,2 diyanobenzen) (birleşik III) tetramerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.7). 4 mol ara ürüne (birleşik III), 1 mol metal tuzu olacak şekilde, DMF çözücüsü içinde, 2-3 damla DBU bazı eklenerek reaksiyon karışımı hazırlanmıştır. Metal tuzu olarak: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 kullanılacaktır. Karışım geri soğutuculu ısıtıcı üzerinde (Bkz. şekil 7.1) sürekli karıştırılıp kaynatılarak 300°C 'de 1 gün reaksiyona sokulmuştur. Oluşan madde, suya dökülüp, HCl ile nötralize edilmiştir. Ftalosiyenin suda iyice çöktürüldükten sonra krozede süzülüp kurutulmuştur. Kurutulan materyal metanolde saflaştırılıp

süzülmüş, tekrardan kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ftalosiyanın UV-vis spektraları literatür değerleriyle uyumludur.



Şekil 7.7 Okta periferel eugenol metalloftalosiyanın pigmentlerinin (MPc – op – eugenol) sentezlenmesi (M: Zn, Cu, Ni, Co).

7.2.2 Pigmentlerin öğütülmesi

%30.46 su, %13 dispers boyarmaddelerle yapılan baskı için geliştirilmiş fiksaj hızlandırıcısı (Setaprint carrier, Setaş Kimya A.Ş), %2.17 poliaril fenil eter fosfat amin tuzu (Soprophor FL), %43.48 pigment boya karıştırılmıştır. Üzerine zirkonyum bilye eklenerek, gezegen hareketli bilyeli öğütücüye girilmiştir (Bkz şekil 4.5). 5 saat sonrasında öğünme miktarı (tanecik boyutu), Mastersizer 2000

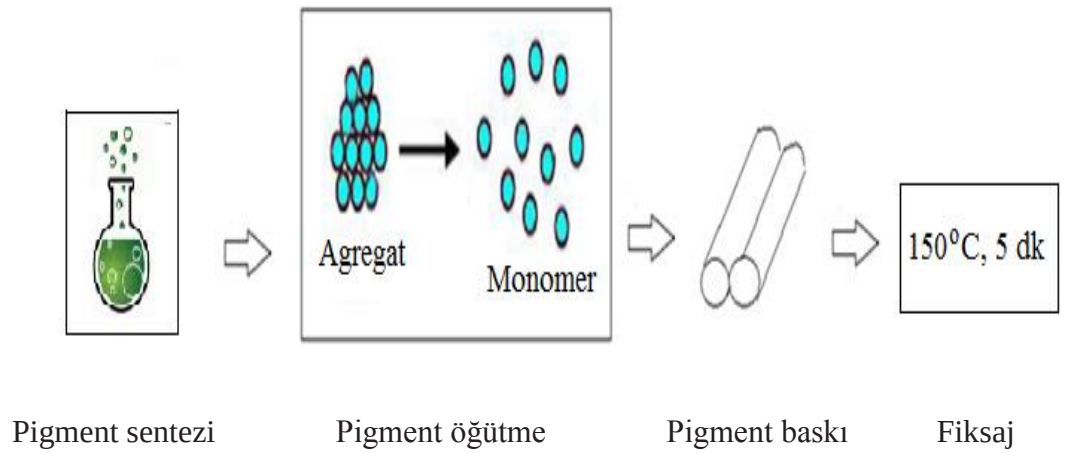
cihazında kontrol edilmiştir. Öğünen pigment, öğütücüden alınarak üzerine %10.89 su ilavesi yapılmıştır.

Öğütme reçetesi

Pigment	%43.48
Setaprint Carrier	%13
Su	%30,46
Soprophor FL	%2,17
Su	%10,89

7.2.3 Pigment baskı yöntemiyle pamuklu kumaşın renklendirilmesi

Baskı işleminde kullanılan reçeteye göre baskı patı hazırlanmıştır. 100 g/kg'lık pigment baskı patı, %100 pamuklu, dokuma saten kumaş üzerine şerit şeklinde basılmış, daha sonra 5 dakika 150°C'de fiksaj edilmiştir (Şekil 7.8).



Şekil 7.8 Çalışmadaki genel işlem sırası.

Pigment baskı reçetesi

	(g/kg)
Binder (Setabinder ET)	150
Kıvamlaştırıcı (Setabinder PTL)	17
Amonyak (pH 8)	8
Su	825
	Baskı patı (g/kg)
Kıvamlaştırıcı pat	900
Pigment süspansiyonu	100

7.2.4 Haslık ve antibakteriyel aktivite test metodları

Kumaşların sürtme haslığı, ISO 105 – X12 standartına göre ve ışık haslığı, ISO 105 – B02 standartına göre test edilmiştir.

Kumaşın antibakteriyel özelliği ASTM E2149-01 test metoduna göre belirlenmiştir. *Staphylococcus aureus* (Gram pozitif) ve *Klebsiella pneumoniae* (Gram negatif) bakterilerine karşı etkinliği incelenmiştir.

7.2.5 Renk ölçüm analizleri

Renk ölçümü spektrofotometrik ölçüm yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Kişisel bilgisayara bağlı, EasyMatch QC yazılımına sahip Hunterlab Ultrascan Pro Spektrofotometresi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Kumaş üzerindeki renkleri tanımlamak için CIELab renk sisteminin koordinatları olan L^* (açıklık-koyuluk), a^* (kırmızı-yeşillik), b^* (sarı-mavilik), C^* (parlaklık), h (açı cinsinden renk değeri) değerleri belirlenmiştir.

Baskı işlemi tamamlanan kumaşların renk verimleri, maksimum dalga boyundaki K/S değerleri (Kubelka-Munk fonksiyonu) ölçülerek tayin edilmiştir. K/S değerleri spektrofotometrede, D65 gün ışığı altında, 10° standart gözlemci açısı ile spekular komponent ve UV komponenti dahil edilerek ölçülmüştür. Ölçüm işlemi, numuneleri 4'e katlayarak baskılı (ön) yüzden ve arka yüzden 3'er farklı noktadan yapılmıştır. Sonuçlarda bu ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır.

8. TARTIŞMA

8.1 Sentez Sonuçları

Birleşik I'nin oluşumunda basamak (1)'de ilk olarak ftalimid'ten ftalamid elde edilmiştir (Bkz. şekil 7.2). Ftalamidin FT-IR spektrumundaki 3301- 3141 cm^{-1} titreşim pikleri yapıda amid gruplarının ($-\text{NH}_2$) oluşumunu göstermektedir. Basamak (2)'de ftalamid yapısından ftalonitril elde edilmektedir. Ftalonitril FT-IR spektrumundaki 2232 cm^{-1} titreşim piki, yapıdaki nitril (CN) gruplarının varlığını göstermektedir. Ftalamid'in IR $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3301- 3141 (NH_2), 2791, 1657 (C=O), 1616, 1588, 1573, 1495, 1443, 1401, 1148, 1133, 1077, 958, 803, 783, 703. Ftalonitril'in IR $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3108, 3081, 3044, 2766, 2600, 2232 (CN), 2007, 1968, 1931, 1889, 1772, 1737, 1657, 1590, 1573, 1484, 1447, 1385, 1297, 1228, 1206, 965, 806, 769, 706.

Birleşik II'nin ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$) FT-IR spektrumu ile karakterizasyonda: eugenol'ün yapısındaki hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarının 3500 cm^{-1} 'de oluşturduğu titreşim piki ve 4 – nitroftalonitril yapısındaki nitro ($-\text{NO}_2$) grubunun 1355 cm^{-1} 'de oluşturduğu titreşim piki gözlenmez. Yapıda; 2227 cm^{-1} 'deki (CN) nitril titreşimi, 1314 cm^{-1} 'deki metoksi ($-\text{CH}_3\text{O}$) titreşim bantı ve allil ($\text{C}=\text{C}$) grubuna ait 1636 cm^{-1} titreşim piki sonuçlarda gözlenir. Birleşik II'nin IR $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3038-2943 (ArH ve CH_2), 2227 (CN), 1636 ($\text{C}=\text{C}$, allil), 1606, 1591, 1505, 1486, 1467, 1446, 1419, 1314 ($-\text{CH}_3\text{O}$), 1281, 1260, 1243, 1202, 1188, 1161, 1146, 1124, 1085, 1039, 998, 950, 912, 902, 857, 832, 806, 757, 738, 658.

Birleşik III'ün ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$) FT-IR spektrumu ile karakterizasyonda: eugenol'ün yapısındaki hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarının 3500 cm^{-1} 'de oluşturduğu titreşim piki ve 4,5-dikloroftalonitril'in yapısındaki C-Cl bağlarının 640 cm^{-1} oluşturduğu titreşim pikleri elde edilen sonuçta gözlenmez. Yapıda; 2232 cm^{-1} 'deki (CN) nitril titreşimi, 1638 cm^{-1} 'deki ($\text{C}=\text{C}$) allil titreşimi gözlenir. Birleşik III'ün IR $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3041-2835 (Ar-H ve CH), 2232 (CN), 1733, 1638 ($\text{C}=\text{C}$, allil), 1606, 1584, 1501, 1466, 1419, 1402, 1386, 1347, 1283, 1258, 1218, 1205, 1188, 1145, 1120, 1075, 1032, 1012, 1001, 963, 914, 879, 849, 819, 746, 672.

Birleşik I, birleşik II ve birleşik III'deki dinitril gruplarının siklotetramerizasyonu sonucu oluşan metalloftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında (CN) titreşim pikleri gözlenmez. Metalloftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında görülen diğer titreşim pikleri (aromatik gruplar, allil grupları...) başlangıç maddeleri (birleşik I, birleşik II, birleşik III) ile benzerdir, bu sebeple oluşumu karakterize eden nitril titreşimlerinin yapıda yok olmasıdır.

Ftalosiyeninleri karakterize eden en iyi yöntem UV-vis spektrumlarıdır. UV-vis absorpsiyon spektrumları; karakteristik Q (500-720 nm, görünür bölgede) ve B bantları (320-420 nm, UV bölgesinde) içerirler.

Elde edilen tüm ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumlarında; Q bantının yanında, daha yüksek enerji bölgesinde fakat daha düşük şiddetli omuz pikleri oluşmuştur. Buda çözeltide agregasyon varlığını göstermektedir. Agregasyon arttığında Q bantının şiddeti azalmakta; sol tarafta, daha yüksek enerjili bölgede oluşan omuz pikinin şiddeti artmaktadır (Çizelge 8.1).

Tetra ve okta periferale eugenol içeren metalloftalosiyeninlerin kloroformda çekilen UV-vis spektrumları literatür (Çizelge 8.1) verileriyle uyumlu çıkmıştır.

Çizelge 8.1 Tetra ve okta periferale eugenol içerekl metalloftalosiyenin birleşiklerinin UV/Vis değeri (Şaşmaz vd. 1999a; 1999b).

Birleşik	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (10^{-4} \epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ Kloroform
CuPc-t-eugenol	683(19.98), 617(5.32) _{sh} , 389(3.94), 341(9.71), 281(9.04)
NiPc-t-eugenol	677(24.39), 608(5.73) _{sh} , 383(4.34), 332(7.62), 284(1.18)
CoPc-t-eugenol	674(12.23), 608(3.50) _{sh} , 326(8.14), 281(9.36)
ZnPc-t-eugenol	683(2.45), 614(0.96) _{sh} , 338(2.29), 278(3.30)
CuPc-op-eugenol	684(0.48), 648(0.10) _{sh} , 339(1.20), 264(3.10).
NiPc-op-eugenol	675(3.20), 642(0.97) _{sh} , 369(1.57), 306(3.80), 282(3.91), 255(3.84).
CoPc-op-eugenol	672(2.94), 640(0.93) _{sh} , 363(0.52), 338(1.49), 309(1.98), 252(1.94).
ZnPc-op-eugenol	680(1.50), 630(0.60) _{sh} , 378(1.88), 282(3.03), 250(3.37).

Sh : omuz piki

Substituentless ftalosiyeninlerin dimetilsülfoksitte çekilen UV-vis spektrumları (Çizelge 8.2) literatür verileriyle uyumludur.

Çizelge 8.2 Substituentless ftalosiyenin birleşiklerinin UV/Vis değerleri.

Birleşik	$\lambda_{\max} / \text{nm} (10^{-4} \epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) (\text{DMSO})$
CuPc	674 (0.787), 651 _{sh} (0.657), 621(0.573), 374(0.911), 352 (0.9)
NiPc	670 (0.762), 619 (0.683), 361 (0.803)
CoPc	672 (0,349), 606 (0.202), 336 (0,257)
ZnPc	672 (1,542), 606 _{sh} (0.373), 344 (0.673)

Sh : omuz piki

Substituentless, okta ve tetra eugenollü metalloftalosiyeninlerin termal bozunma sıcaklıkları 200°C'nin üstündedir.

Okta periferik ve tetra eugenol içeren metalloftalosiyeninler; kloroform, diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit gibi organik çözücülerde çözünebilmektedir. Substituentless metalloftalosiyeninlerin yapısına eugenol substituenti eklendiğinde; yapının apolarlığı arttığından ötürü çözünürlüğü artmaktadır. Bu sebeple, okta ve tetra eugenol içeren metalloftalosiyeninler kloroformda çözünürken, substituentless metalloftalosiyeninler kloroformda çözünmemektedir.

8.2 Öğütme Sonuçları

Sentez sonrası elde edilen ftalosiyeninler (ham hali) genellikle β formundadır, partikül boyutu 1 μm 'den büyüktür. İstenilen renk tonunu, dayanıklılığını, parlaklığını, reoloji ve flokülasyon stabilitesini uygulamalarda sağlayabilmek için sentezlenen boyarmaddeye uygun bitim işlemlerinin uygulanması gereklidir. Sentez sonrası uygulanan bitim işlemleriyle (öğütme, dispersiyon...vs) daha küçük partiküllere ve yapı diğer kristal modifikasyonlarına dönüştürülebilir.

Termokararlılık kristal yapıya bağlı olarak değişmektedir: $\beta > \varepsilon > \alpha$. Ftalosiyanın yüksek sıcaklıklarda sentezi sonucunda; 5 – 100 μm partikül boyutlarında, diğer modifikasyonlara göre en termo-kararlı, β yapısı oluşur. β yapısının sülfirik asit çözeltisinde çözündürülmesi ve suda çöktürülmesi sonucunda veya bilyalı değirmende NaCl gibi tuz varlığında öğütülmesi sonucunda partikül boyutu 30 – 50 nm arasında değişen α modifikasyonu oluşturulabilir. α yapısının inorganik tuz ve organik çözelti içersinde öğütülmesiyle elde edilen 20 – 30 nm aralığındaki partikül boyutuna sahip yapı ise ε formudur. Bu formun partikül boyutu küçük olduğundan renk şiddeti yüksektir.

Sentezlenen ftalosiyanın halkalı moleküler yapısı büyük olduğundan agregasyon çok yüksektir. Bu partikül formunun renk şiddeti çok düşüktür, mattır bu sebeple direkt olarak tekstil materyalinin renklendirilmesinde kullanılamaz. Kullanım için ham ftalosiyanın öğütülmesi, dispersiyon hale getirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada yapılan öğütme işlemiyle; agregat ve aglomerat oluşumlarından oluşan ham pigmentlerin partikül boyutları; uygun dispergir madde (Setaprint Carrier) ve tuz varlığında (Soprophor FL), bilyaların oluşturduğu mekanik kuvvet etkisi altında parçalanarak, yeterli ölçüde primer parçacık dağılımı sağlayacak şekilde küçültülmüştür.

Her bir ftalosiyanın çeşidine aynı öğütme reçetesi uygulanmış ve beş saatlik öğütme sonucunda Mastersizer 2000 cihazında partikül boyut dağılım analizleri yapılmıştır (Şekil 8.1 – 8.12). Bu şekilde belirlenen öğütme süresinde yeterli partikül boyut dağılımının sağlanıp sağlanamadığı kontrol edilmiştir.

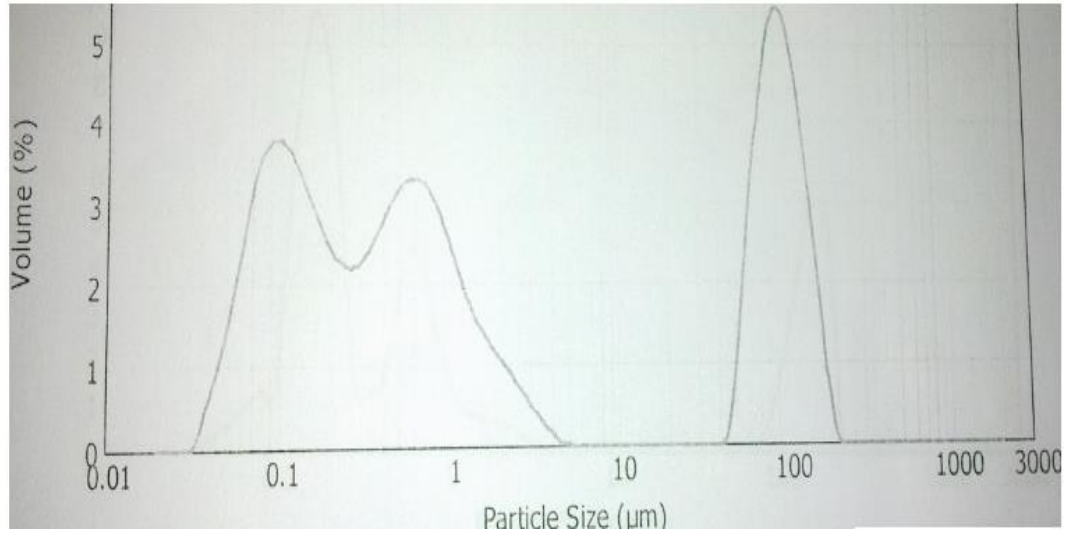
Pigmentin tekstil endüstrisinde boyarmadde olarak kullanılabilmesi için ortalama partikül boyutunun 100-500nm arasında olması gerekmektedir. Mastersizer 2000 partikül boyut dağılım sonuç analiz raporlarını incelediğimizde; beş saatlik mekanik öğütme süresinin, sentezlenen her bir metalloftalosiyanın çeşidi için yeterli ortalama partikül boyut dağılımını ($<1 \mu\text{m}$) sağladığı

gözlenmiştir. Bu şekilde öğütme işlemi sonucunda partikül boyutu azalan pigmentlerin, renginin parlaklığının ve renk gücünün arttığı gözlemlenmiştir.

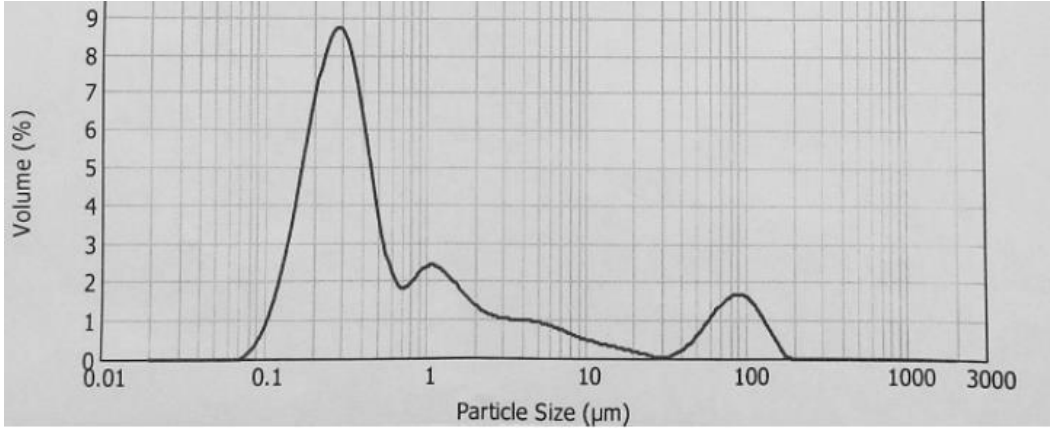
Partikül boyut dağılım analiz raporları incelendiğinde, en homojen boyut dağılımının CoPc-t-eugenol pigment süspansiyonunda gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 8.5). Süspansiyondaki partikül boyutu 0.1 - 1 μm arasında değişmektedir. Bunu takiben NiPc-op-eugenol pigment süspansiyonu gelmektedir (Şekil 8.12). Diğer süspansiyonların partikül boyut analiz raporları incelendiğinde; süspansiyonlarında 1 μm 'den büyük, 10-100 μm aralığında değişiklik gösteren büyük partiküllerin de çeşitli oranlarda bulunduğu görülmektedir. Bu sebeple en düşük agregasyonun, CoPc-t-eugenol pigment süspansiyonunda, bunu takiben NiPc-op-eugenol pigment süspansiyonunda gerçekleştiği söylenebilir.

Öğütme yapılmadan denenen baskı çalışmalarında, homojen renk dağılımı sağlanamamış, kumaş üzerinde topaklanma gözlenmiştir.

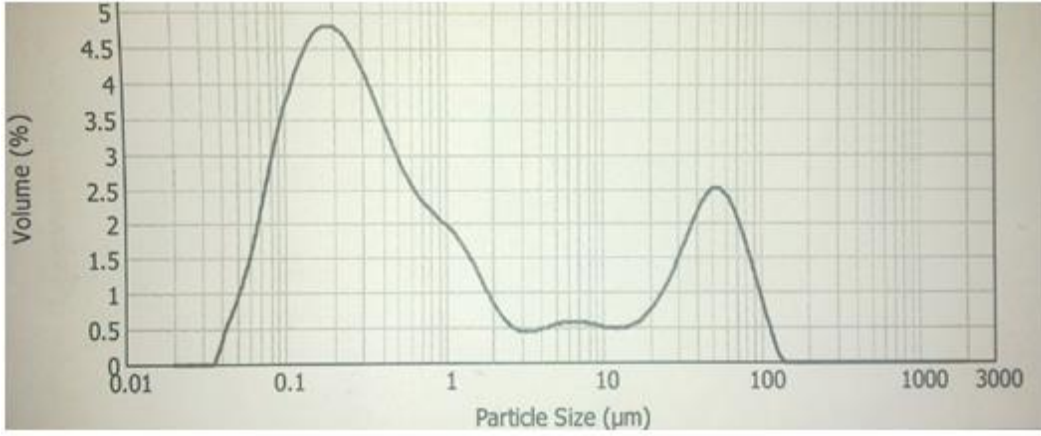
Mastersizer 2000 partikül boyut dağılımı sonuç analiz raporları:



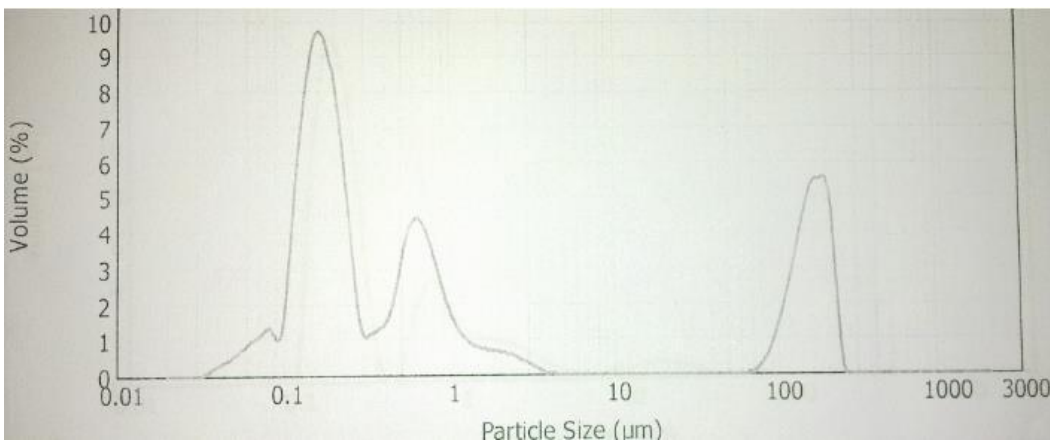
Şekil 8.1 ZnPc partikül boyut dağılımı.



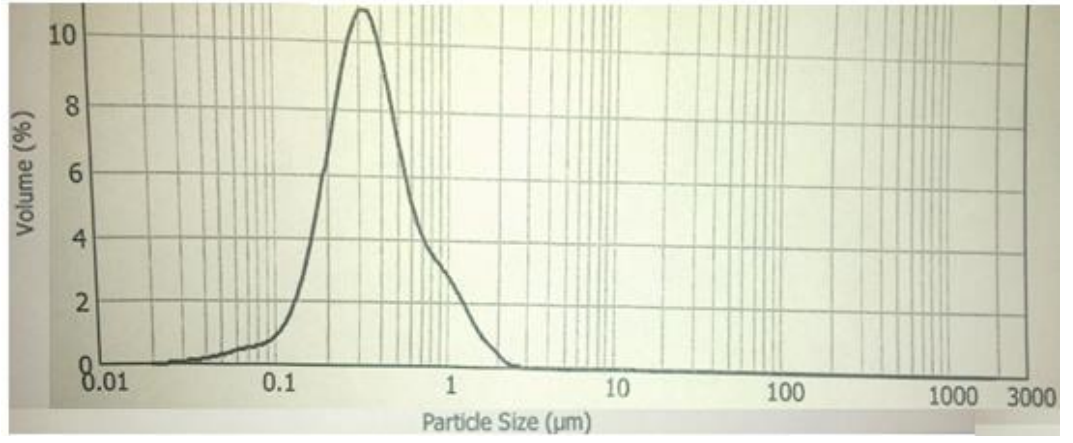
Şekil 8.2 ZnPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı.



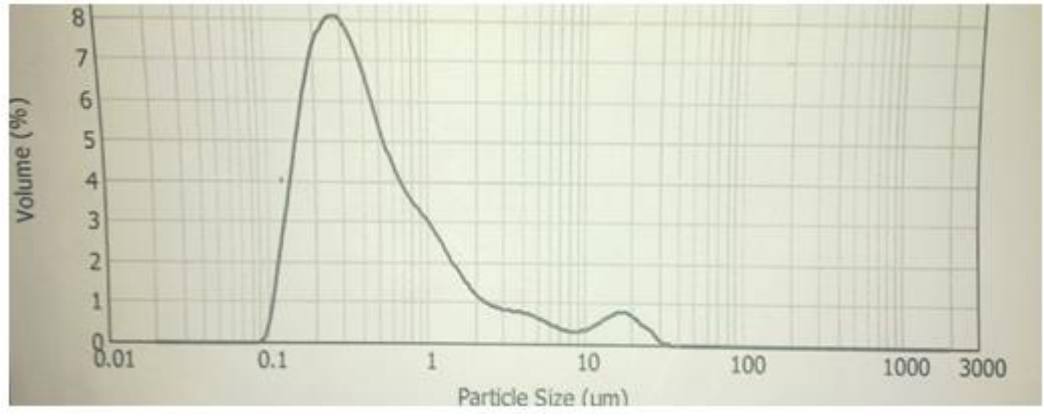
Şekil 8.3 ZnPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı.



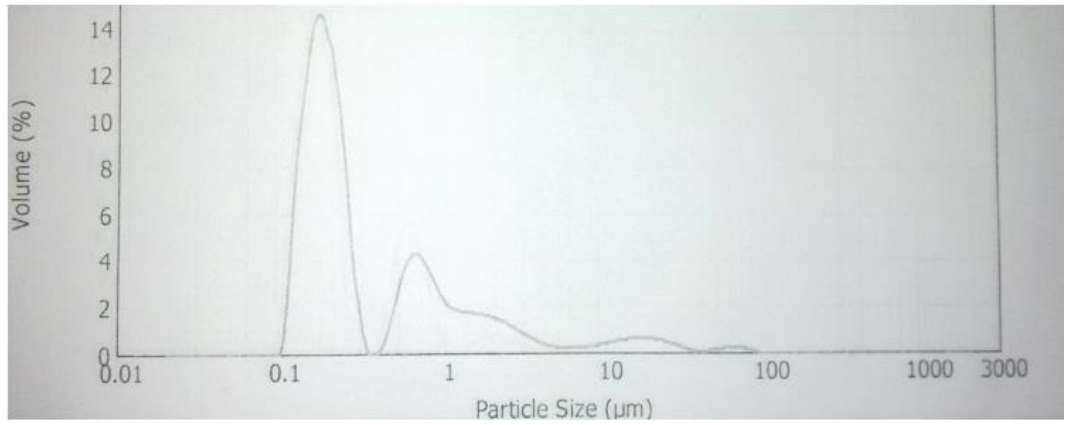
Şekil 8.4 CoPc partikül boyut dağılımı.



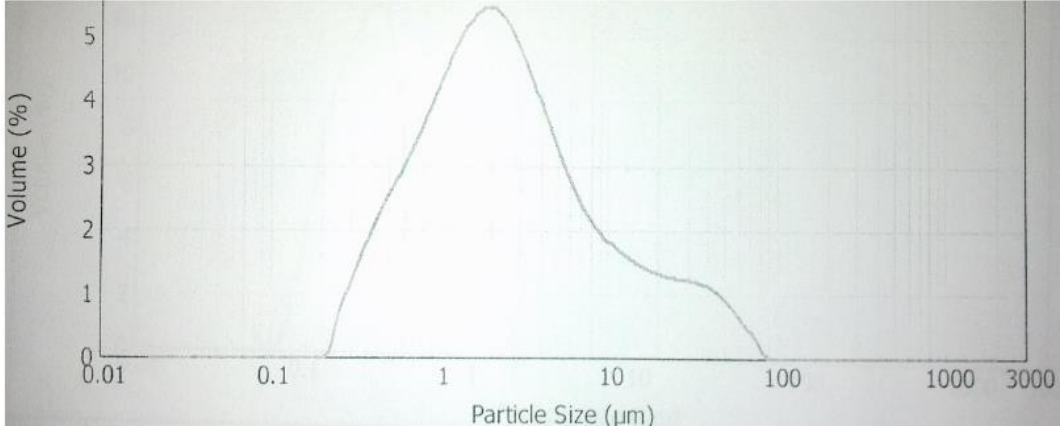
Şekil 8.5 CoPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı.



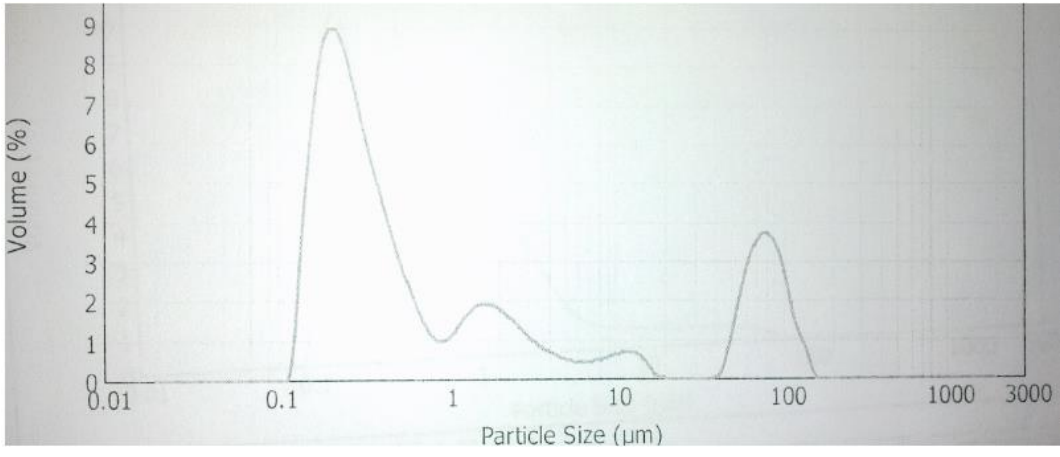
Şekil 8.6 CoPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı.



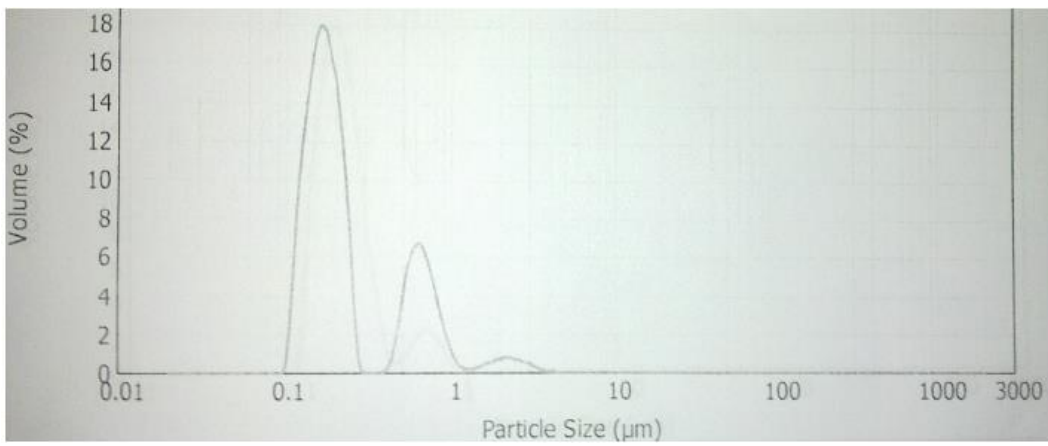
Şekil 8.7 CuPc partikül boyut dağılımı.



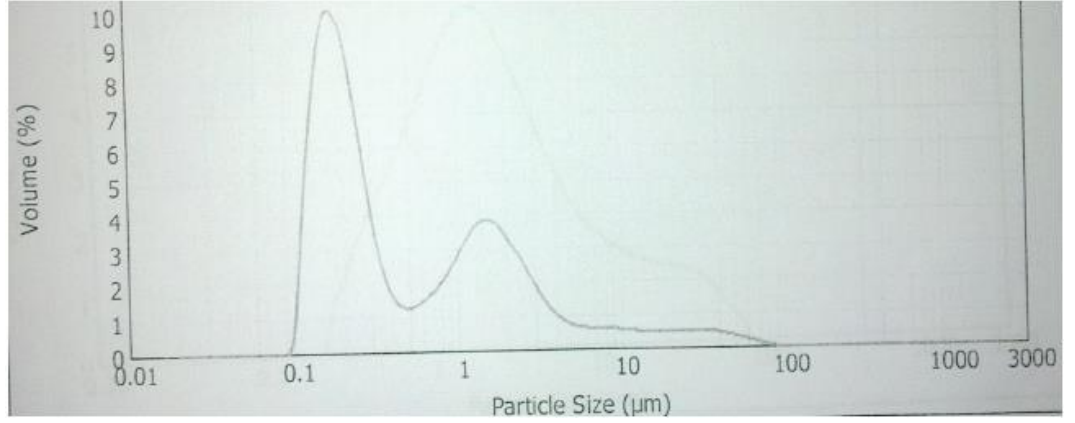
Şekil 8.8 CuPc-t-eugenol partikül boyut dağılımı.



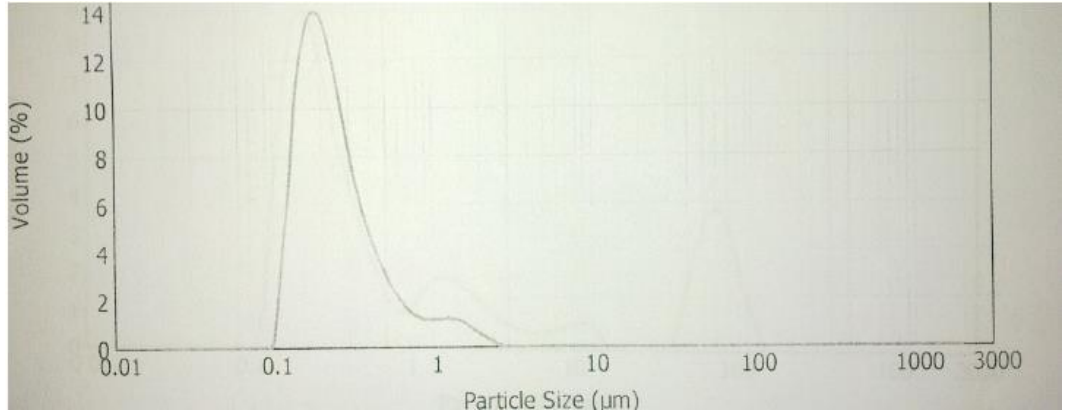
Şekil 8.9 CuPc-op-eugenol partikül boyut dağılımı.



Şekil 8.10 NiPc partikül boyut dağılımı.



Şekil 8.11 NiPc-t-eugenol patikül boyut dağılımı.



Şekil 8.12 NiPc-op-eugenol patikül boyut dağılımı.

8.3 Pigment Baskı ve Renk Ölçüm Analizi

Sentezlenen substituentsiz, tetra periferale eugenol içerikli ve okta periferale eugenol içerikli metalloftalosiyeninler (Zn, Cu, Ni, Co) hiçbirinde suda çözünmemektedir. Bu nedenle pigment baskı tekniği tercih edilmiştir.

%100 pamuklu, dokuma saten kumaş üzerine şerit şeklinde basılan 100 g/kg'lık pigment baskı patı, 5 dakika 150°C'de fikse edilmiş, homojen yapıda mavi-yeşil tonlarda baskılar elde edilmiştir.

Farklı metalloftalosiyeninlerin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu; renk verimleri (K/S değerleri) ve arkaya geçiş dereceleri Çizelge 8.3 - 8.6'da verilmiştir.

Metalin çeşidine ve içerdiği eugenol sayısına göre renk, mavi – yeşil tonları arasında değişiklik göstermiştir.

Cisim, üzerine düşen ışığın tamamını absorbe ediyorsa, siyah renkte, tamamını yansıtıyorsa beyaz renkte görülür. Cisimlerin renkli görünebilmeleri için, görünen ışık spektrumu içerisinde üzerine düşen ışığın bir kısmını absorbe etmesi ve bir kısmını geçirmesi veya yansıtması gerekir. Cisimlerin üzerine düşen ışığın bir kısmını absorbe etmesi olayına ‘Seçimli Işık Absorbsiyonu’ adı verilir. Cisimler kimyasal yapılarına ve kısmen de fiziksel özelliklerine bağlı olarak belli dalga boylarındaki ışığı absorbe eder. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışınları absorbluyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere komplementer (tamamlayıcı) renk (sarı – mavi, yeşil - kırmızı) adı verilir.

Çizelge 3.1 baktığımızda, 620 - 700nm arasında seçimli ışık absorbsiyonu yapan cisimlerin, kırmızı rengi absorbladığı için mavimsi-yeşil renkte görüldükleri gösterilmiştir. Absorblanan dalga boyu 600 - 620nm arasına düştüğünde rengin maviye doğru kaydığı ve portakal rengini absorbe ettiği için yeşilimsi mavi renk aldığı gözlenmektedir. 575 - 600nm arasında absorbsiyon gerçekleştiğinde ise sarı rengi absorblandığı için, cisim mavi renk görülmektedir.

Bu açıklamalara göre; Çizelge 8.3 - 8.6’daki kumaş üzerinden yapılan spektrofotometrik ölçümden elde edilen maksimum absorbsiyon yaptıkları (λ_{max}) dalga boyları incelendiğinde, değerlerin 615 - 690nm arasında değişiklik gösterdiği görülmektedirler. Bu sebeple kumaş yüzeyleri mavimsi yeşil renk tonlarında görülmektedir (Çizelge 8.3 – 8.6). Dalga boyu uzunluğu arttıkça, renk yeşilimsi maviden, mavimsi yeşile doğru kaymıştır.

Doymamış hidrokarbon bileşiklerinde, C=C bağları arasında δ ve π bağları bulunmaktadır. δ bağlarının aksine, π bağları daha kolaylıkla uyarılabilmektedir. Yani bu bağların uyarılabilmesi için gerekli olan enerji daha küçük olduğundan absorbe edilen ışığın dalga boyu daha uzundur. Seçimli ışık absorbsiyonunda

absorbe edilen ışığın dalga boyu azaldıkça, yapıya verdiği enerji artar. Planck-Einstein denklemine göre foton başına enerji;

$$E = h \cdot f \quad (8.1)$$

Denklemlerle hesaplanmaktadır. Burada “E” enerjiyi, “h” Planck sabitini ($h: 6.65 \cdot 10^{-27}$ ergs), “f” ise frekansı temsil eder. Işık hızı denklemine göre ışık frekansı dalga boyuyla ters orantılıdır:

$$v = f \cdot \lambda \quad (8.2)$$

Denkleme göre, “v” dalga hızı (vakum ortamda hız “c: $2,99792458 \times 10^8$ m/s” olur), “f” frekans, “λ” ise dalga boyudur. İki denklemden (8.1 ve 8.2) elde edilen sonuca göre, absorbe edilen ışığın dalga boyu arttıkça; frekansı azalır, sahip olduğu enerji de azalır.

Yapıdaki çift bağ sayısı arttıkça, elektronların uyarılabilmesi için gerekli olan enerji azalacağından ışık absorpsiyonu gittikçe daha uzun dalga boylarına (kırmızıya) kayar. Konjuge zincirin uzaması, mezomeri imkanını arttırarak, orbitalleri arasındaki enerji aralıklarının azalmasına neden olur, renk derinliğini arttırır. Bu etkiye batokrom etki adı verilir (Seventekin, 1988).

Bu açıklamaya göre; substituentsiz metalloftalosiyanın yapısına eugenol eklenerek sentezlenen pigmentlerin (MP-t-eugenol ve MPc-op-eugenol yapıları) maksimum absorpsiyon gerçekleştiği dalga boyunun substituentsiz metalloftalosiyaninlere göre daha yüksek olması, kırmızı bölgeye kayması gerekmektedir. İçerdikleri çift bağ sayıları eugenol sayısı arttıkça artmakta, yapı genişlemekte, moleküler ağırlıkları artmaktadır.

Sonuçlara bakıldığında substituentsiz metalloftalosiyanınların kumaş üzerindeki maksimum absorpsiyon yaptıkları (λ_{max}) dalga boyları incelendiğinde neredeyse farklılık olmadığı gözlenmektedir: ZnPc: 615nm, CoPc: 620nm, NiPc: 615nm, CuPc: 620nm. Fakat, Çizelge 8.3 - 8.6'daki substituentsiz metalloftalosiyanın pigmentleriyle basılmış kumaş yüzeylerine bakıldığında renk tonlarında farklılıklar olduğu gözlenmektedir. Bunun sebebi birden fazladır:

pigmentlerin kumaş üzerindeki Q ve B bantlarında yaptıkları absorbsiyon miktarındaki farklılıklara dolayısıyla ekstinksiyon katsayılarındaki farklılıklara (Şekil 8.13), absorbsiyon eğriliklerinde görülen piklerin genişliklerine, omuz piklerinin genişliklerine dolayısıyla süspansiyondaki agregasyon oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Ftalosiyanin süspansiyonlarındaki agregasyon miktarı arttıkça Q bantı şiddeti azalır, yanındaki omuz piki şiddeti artar. Substituentsiz MPC'lerin kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri şekil 8.13'de kıyaslamalı olarak verilmiştir. Aynı metal iyonuna sahip farklı pigment yapılarının (MPC, MPC-t-eugenol, MPC-op-eugenol) kendi aralarında absorbsiyon eğrilerinin kıyaslanması da şekil 8.14 - 8.17'de verilmiştir. Yapıya eugenolün eklenmesi, ftalosiyaninlere ait karakteristik Q ve B bantlarındaki absorbsiyon katsayılarını değiştirmiştir. Özellikle kobalt hariç, nikel, çinko, bakır iyon merkezli okta periferale eugenol yapıları ile substituentsiz metalloftalosiyanin (MPC) yapıları kıyaslandığında maksimum absorbsiyon gerçekleştirilen dalga boyu uzunluğunun artmış olduğu gözlenmektedir. Buna bağlı olarak renk tonunda maviden yeşile doğru değişmiştir, batokromik etki gözlenmiştir (Şekil 8.14 - 8.16). Kobalt merkezli yapılarda; yapıdaki eugenol sayısı dörde çıktığında dalga boyu 620nm'den 680nm'e çıkmış renk tonu daha yeşil bir hal almış, yapıdaki eugenol sayısı sekize çıktığında dalga boyu değişmeyip (620nm) absorbsiyon eğrisindeki Q ve B bantlarındaki ϵ katsayısı değişmiş, Q bantındaki absorbsiyon miktarı artmıştır ve yine renk substituentsiz yapıya göre daha yeşil bir hal almıştır (Şekil 8.17).

Pigmentlerin ham, toz hallerinde yapıyı tayin etmek için çözeltilerden çekilen UV-vis spektrumları (Çizelge 8.1 – 8.2) renkleri hakkında bilgi vermektedir. Lambert - Beer kanununa göre; bir çözeltilerden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır. Lambert - Beer yasasının matematiksel ifadesi şu şekildedir (8.3) :

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (8.3)$$

Denklemden seyreltik çözeltinin absorbansı (A), çözeltinin konsantrasyonu (c), absorpsiyon katsayısı (ekstinksiyon katsayısı) (ϵ), ışık yolu veya kuvvet çapı (l) olarak gösterilmiştir.

Maddenin ekstinksiyon kat sayısı ne kadar fazla ise yani düşük konsantrasyonlarda ne kadar fazla absorbsiyon yapabiliyorsa, renk şiddeti o kadar yüksektir. Konsantrasyon miktarı absorbsiyon miktarıyla doğru orantılıdır. Parlak renklerde, keskin pikli ve dar absorbsiyon bantları oluşur (Seventekin, 1998).

Bu açıklamaya bağlı olarak; çizelge 8.1'deki 10^{-4} M kloroform çözeltisinden çekilen MPc-t-eugenol ve MPc-op-eugenol pigmentlerinin UV-vis spektrumları incelendiğinde, tüm pigmentlerin maksimum absorbsiyon yaptıkları Q bantı dalga boyu uzunluklarının 672 - 684nm arasında olduğu yani mavimsi yeşil renkte oldukları görülmektedir. Tüm metal cinslerinin tetra ve okta yapıların Q bantı maksimum dalga boyları neredeyse aynıdır. Tüm metal tiplerinin tetra ve okta yapıları kıyaslandığında; ekstinksiyon katsayısı (ϵ) değerlerinin önemli derecede azaldığı görülmektedir. Yani renk şiddeti azalmıştır. Bunun ana nedeninin yapı büyüdüğünde artan agregasyon olduğu düşünülmektedir. Tüm metal tiplerinin tetra yapısıyla okta yapısı kıyaslandığında, Q bantının yanında görülen agregasyon varlığını gösteren omuz piklerinin kırmızıya doğru kayma gösterdiği görülmüştür. Substituentsiz metalloftalosiyanın pigmentlerinin 10^{-4} M DMSO çözeltisinde çekilen UV-vis spektrumları çizelge 8.2'den incelendiğinde, yapıdaki metal değiştiğinde maksimum absorbsiyon yapılan dalga boyu (Q bantı, 670 - 674nm), kumaş üzerinden elde edilen maksimum dalga boyu değerlerindeki (615-620nm arası) gibi çok farklılık göstermemiştir. Fakat absorbsiyon katsayıları ve B bantları farklılık göstermektedir. Bu sebeple pigmentlerin toz halindeki renk tonları metal iyonu değiştikçe değişmektedir.

Kumaş üzerinden yansıtılan ışın miktarı spektrofotometrik renk ölçümünde remisyon (R) eğrileriyle ifade edilmektedir. Üzerine gelen ışınların hepsini yansıtan ideal beyazda R değeri %100 iken, ideal siyahta bu değer %0'dır. Ölçümlerde elde edilen remisyon değerlerinden yararlanılarak, renk verimi Kubelka – Munk formülüne (8.4) göre aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (8.4)$$

Burada, R maksimum absorbsiyon dalga boyundaki reflektans (remisyon) değeri, K absorbsiyon kat sayısı, S transmisyon katsayısıdır. Formülden de

anlaşıldığı üzere remisyon değerleri arttıkça, renk verimi düşmekte, boyarmadde konsantrasyonu arttıkça, absorbsiyon miktarı artacağından renk verimi değeride artmaktadır. Dolayısıyla substrat tarafından alınmış olan boyarmadde ışık absorbsiyon özelliğini koruduğundan boyanmış materyalin uygun bir renk almasını sağlamaktadır. Çalışmada toz halindeki pigment rengiyle, kumaşa basılmış son yüzey rengi birbirleriyle uyum göstermekte, her iki ölçümde de değerler 620 - 700nm arasında, mavimsi yeşil renk tonlarındadır. Renklendirilmiş materyalin reflektans eğrisi, genellikle boya çözeltisinininkine kıyasla daha az keskin hatlara sahiptir ve renklendirilmiş materyalle çözeltiden elde edilen maksimum absorbsiyon dalga boyunda değişiklikler olabilmektedir. Çalışma verilerine bakıldığında, çözeltiden elde edilen maksimum absorbsiyon dalga boyları (Çizelge 8.1 - 8.2) ile renklendirilmiş materyal üzerinden elde edilen maksimum absorbsiyon dalga boyları (Çizelge 8.3 – 8.6) kıyaslandığında hafif kayma olduğu gözlenmektedir ve kumaş üzerinden elde edilen Q bantındaki pikler çok daha yayvan şekildedir (Şekil 8.13- 8.17).

Tüm basılmış kumaşların arka ve ön yüzlerine ait renk verimi değerleri ölçülmüş ve bu değerlere bağlı olarak arkaya geçiş dereceleri (penetrasyon derecesi) hesaplanmıştır (8.5). Değerler Çizelge 8.3 – 8.6’da verilmektedir:

$$\text{Penetrasyon derecesi: } [100 \times (K/S)_b] / [0.5 \times ((K/S)_d + (K/S)_b)] \quad (8.5)$$

Tüm metallerin substituentsiz yapıları, tetra ve okta yapıları kıyaslandığında; substituentsiz yapılarla yapılan baskılarda arkaya geçiş derecesinin çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Substituentsiz farklı metal yapılarıyla yapılan baskılardaki arkaya geçiş dereceleri (ZnPc, CoPc, CuPc, NiPc) kıyaslandığında; en düşük geçiş derecesi ZnPc’de %73.16 değerinde gözlenmiştir. Diğer metallerde Co, Ni, Cu için durum sırasıyla %96.64, %97.99, %96.97 değerinde oldukça yüksektir. Tüm farklı metal yapıları kendi içinde kıyaslandığında; yapısında eugenol bulunan pigmentlerle yapılan baskılardaki arkaya geçiş derecesi, substituentsiz metalloftalosiyaniyle yapılan baskılardakine nazaran önemli derecede düşüktür. Moleküler yapının küçülmesinin arkaya geçiş derecesini arttırdığı düşünülmektedir.

Çizelge 8.3 Çinko içerikli metalloftalosiyenin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.

NUMUNELER		$\lambda_{\max}$ (nm)	K/S _{ön}	K/S _{arka}	Penetrasyon Derecesi (%)
ZnPc		615	9.95	5.74	73.16
ZnPc-t-eugenol		620	11,5	0.76	12.39
ZnPc-op-eugenol		680	15,82	1.97	22.14

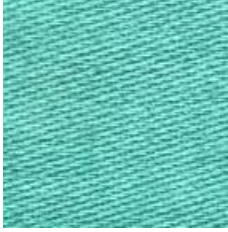
Çizelge 8.4 Kobalt içerikli metalloftalosiyanin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.

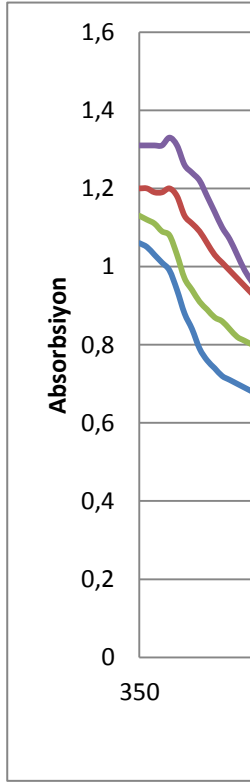
NUMUNELER		$\lambda_{\max}$ (nm)	K/S _{ön}	K/S _{arka}	Penetrasyon Derecesi (%)
CoPc		620	6,17	5.77	96.64
CoPc-t-eugenol		680	1.77	0.63	52.5
CoPc-op-eugenol		620	9.86	0.48	9.28

Çizelge 8.5 Nikel içerikli metalloftalosiyenin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.

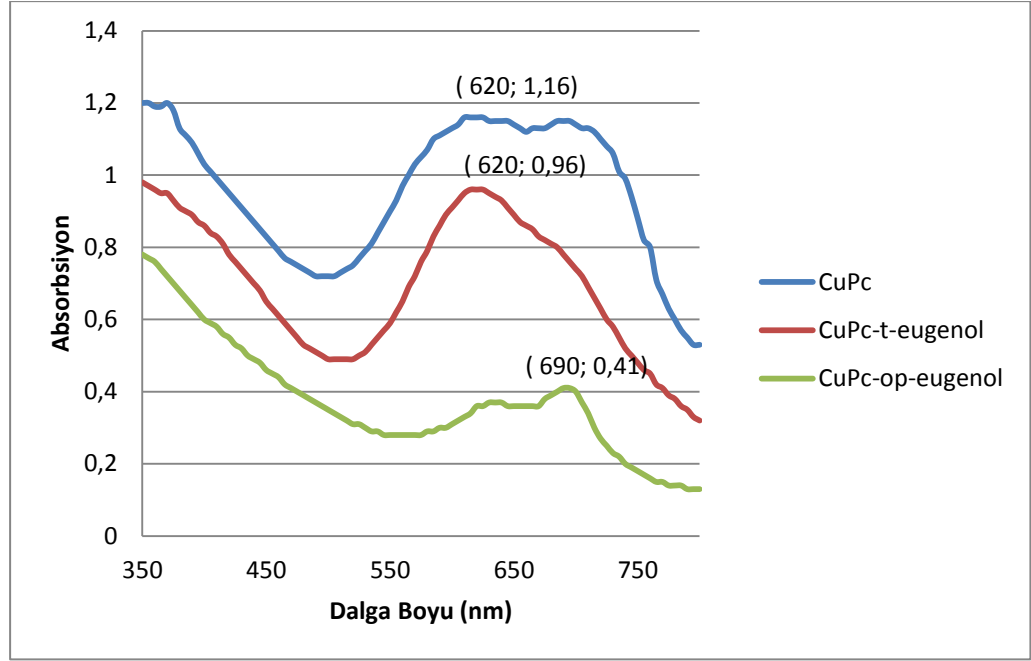
NUMUNELER		$\lambda_{\max}$	K/S _{ön}	K/S _{arka}	Penetrasyon Derecesi (%)
NiPc		615	7.39	7.1	97.99
NiPc-t-eugenol		620	2.93	0.5	29.15
NiPc-op-eugenol		680	2.8	0.54	32.33

Çizelge 8.6 Bakır içerikli metalloftalosiyenin pigmentleriyle basılmış kumaşların renk tonu, renk verimleri ve arkaya geçiş dereceleri.

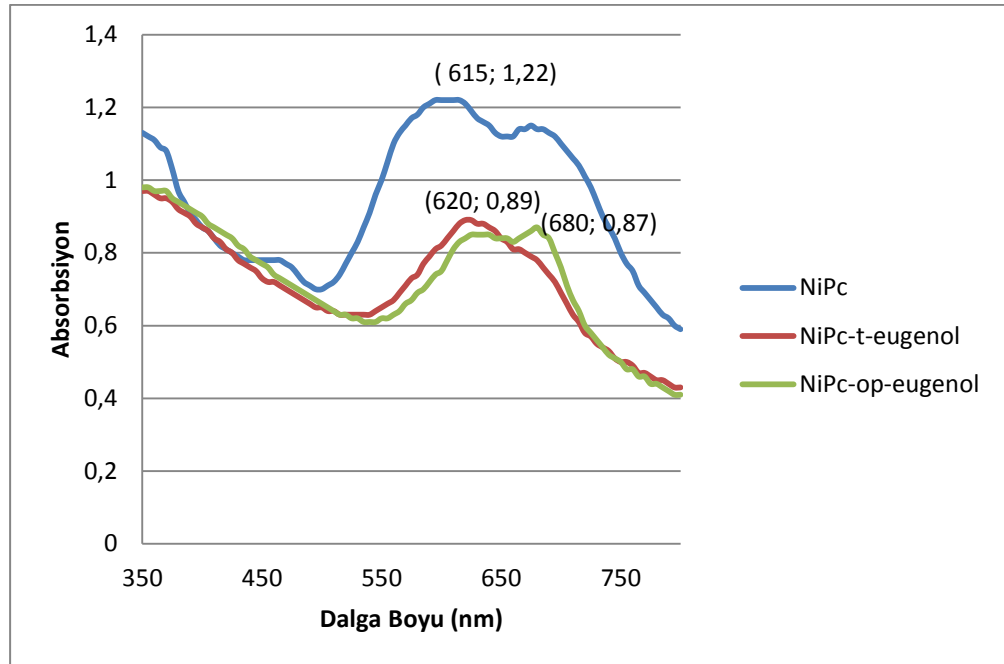
NUMUNELER		$\lambda_{\max}$	K/S _{ön}	K/S _{arka}	Penetrasyon Derecesi (%)
CuPc		620	6,31	5,94	96.97
CuPc-t-eugenol		620	3.64	0.68	31.48
CuPc-op-eugenol		690	0.48	0.24	66.66



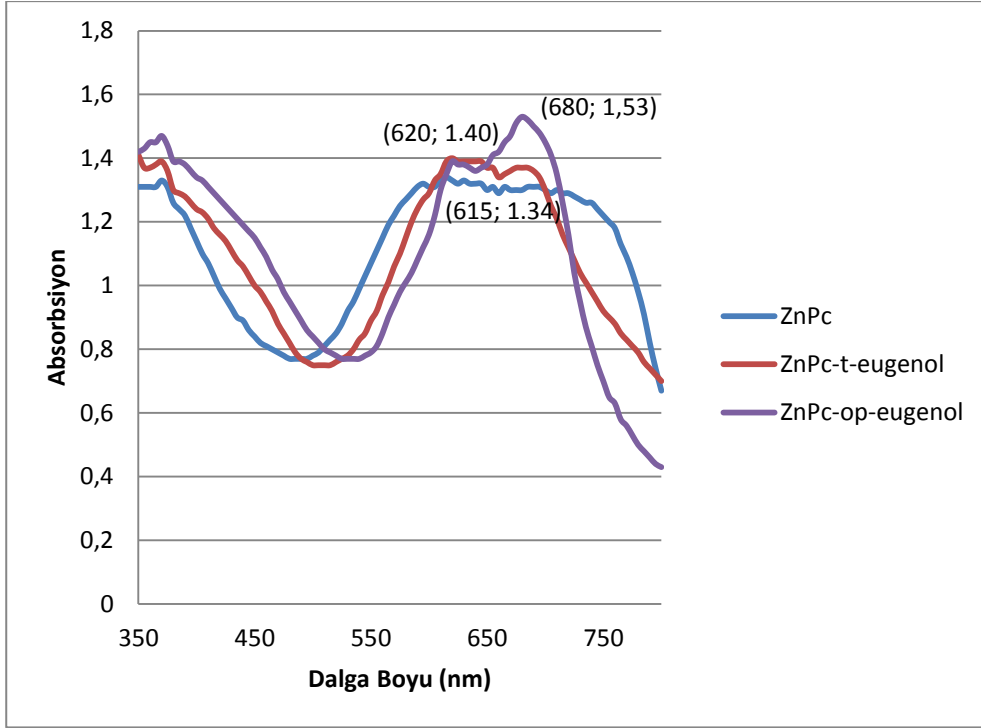
Şekil 8.13
Substitüentsiz metalloftalosiyeninle rin kumaş üzerindeki absorbsiyon eğrileri.



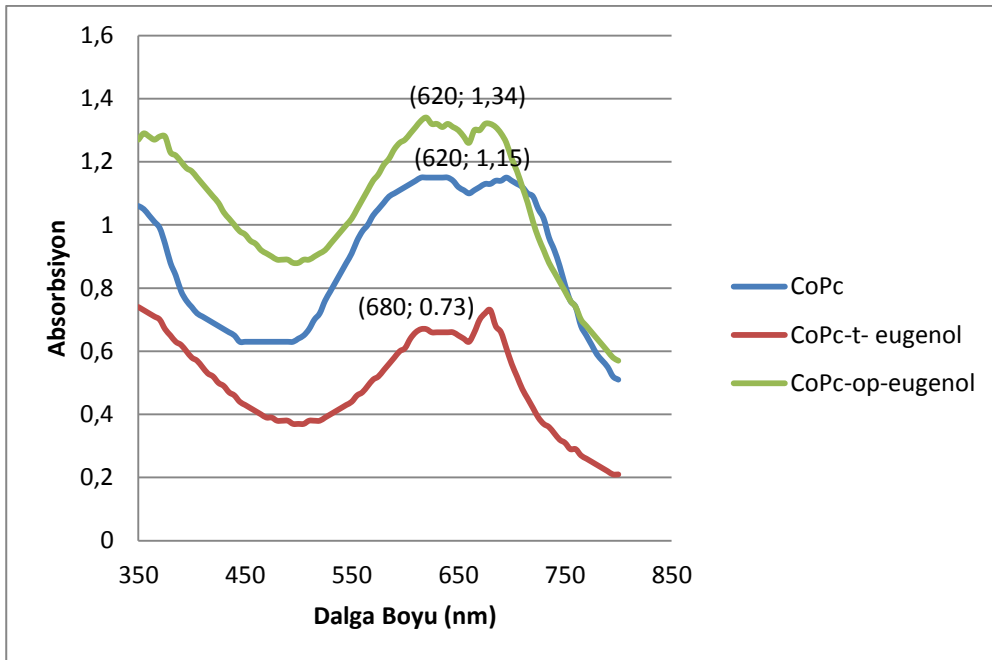
Şekil 8.14 Bakır merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorpsiyon eğrileri.



Şekil 8.15 Nikel merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorpsiyon eğrileri.



Şekil 8.16 Çinko merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorpsiyon eğrileri.



Şekil 8.17 Kobalt merkez iyonlu pigment yapılarının kumaş üzerindeki absorpsiyon eğrileri.

Renk, sayısal olarak Tristimulus değerleri ile ifade edilir. Bu değerler ışık kaynağı, cisim (örnek) ve göz gibi üç unsurun özellikleri tarafından belirlenir. Işık kaynağının ışık yoğunluğu (S) ile cismin sahip olduğu refleksiye faktörü (R)'nin

spektral çarpımı ile her dalga boyu için ışık yoğunluğunu elde ederek ve elde edilen bu ışık yoğunluğu, bulunan dalga boyunda gözün sahip olduğu üç uyarı merkezi x, y, z'nin uyarılma oranları ile birleştirilerek gözün ağ tabakası üzerindeki sinirlerin algılaması sonucu spektral sayı değerleri x, y, z elde edilir. Sonuçta üç ayrı tipteki uyarı merkezinden 400-700 nm arasındaki dalga boyları için elde edilen sayı değerlerinin toplanması ile Standart Renk (Tristimulus) Değerleri diye bilinen X; Y; Z ile sembolize edilen Renk Ölçüm Değerleri elde edilir. CIELab (CIE: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) renk ölçüm sisteminde L^* , a^* , b^* , C^* , h değerleri renklerin tanımlanmasında kullanılan ana parametrelerdir. Bu parametreler, X, Y ve Z değerlerinden hesaplanmaktadır. Aşağıda bu formüller verilmektedir:

$$L^* = 116(Y / Y_n)^{1/3} - 16 \quad (8.6)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (8.7)$$

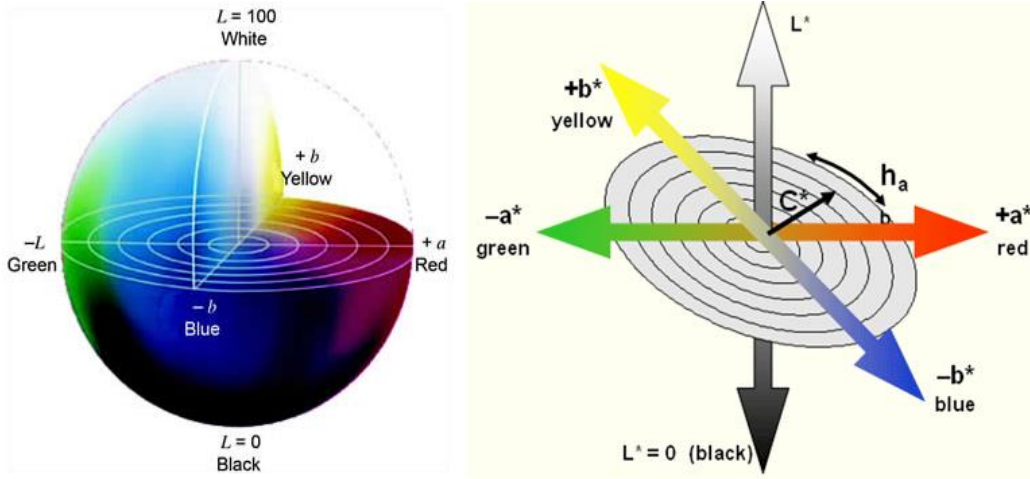
$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (8.8)$$

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (8.9)$$

$$h = \text{Arctan}(b^* / a^*) \quad (8.10)$$

Denklemlerde, X_n , Y_n ve Z_n ölçümde kullanılan ışık kaynağının tristimulus değerleridir (Balcı, 2008).

Şekil 8.18'de CIELab renk uzayı gösterilmektedir. Bu renk sisteminde düzlem üzerinde bulunan ve birbirlerini merkezde kesen a^* (kırmızı – yeşil), b^* (sarı – mavi) eksenleri bulunmaktadır. Bu eksenlerin kesiştiği nokta ise beyaz nokta adını almaktadır. Üçüncü eksen ise a^* ve b^* eksenlerinin oluşturduğu düzleme dik gelen L^* (lightness) ekseni olup, rengin açıklık koyuluğunu göstermektedir.



Şekil 8.18 CIElab üç boyutlu renk uzayı.

CIElab üç boyutlu renk uzayında her rengin bulunduğu bir nokta vardır. Düzlem üzerinde rengin bulunduğu noktadan renksiz (beyaz noktaya) çizilen doğrunun a^* ile yaptığı açı h (hue) ile gösterilmekte olup, renk tonu (cinsi) için derece cinsinden bir ölçektir. Örneğin $h = 0^\circ$ kırmızı bir renk tonuna, $h = 90^\circ$ sarı bir renk tonuna, $h = 270^\circ$ mavi renk tonuna tekabül etmektedir.

Rengin bulunduğu noktanın, renksiz noktaya olan uzaklığı, rengin C^* (chroma) ile ifade edilen doygunluk değerini gösterir. Bu değer rengin belirli bir açıklıktaki parlaklığı ve duruluğu için de bir ölçektir. Bir renk griden uzaklaştıkça doygunluğu artar, griye yaklaştıkça doygunluğu azalır. Tam grinin doymuşluğu sıfırdır.

Kumaşların ön yüz ve arka yüzüne ait renk ölçüm değerleri (L^* , a^* , b^* , C^* , h) sırasıyla çizelge 8.7 ve 8.8’de verilmiştir:

h değeri yapılan baskıların renk tonu değişimleri hakkında sayısal bilgi verir. Açı değeri 90° ’den 180° ’ye doğru arttıkça kumaş üzerindeki renk, sarıdan yeşil renge doğru kayar; 180° ’den 270° ’ye doğru arttıkça da, basılmış kumaşın renk tonu yeşilden maviye doğru kayar. h açı değeri, 270° ’ye ne kadar yakınsa renk o kadar daha mavi tonda olmaktadır. Kumaşların ön yüzünden ölçülen h değerleri $113,14^\circ - 234,94^\circ$ aralığındadır. Çinko içerikli pigmentlerle yapılmış baskıların renkleri incelendiğinde; ZnPc, $h: 216,61^\circ > 180^\circ$ olduğundan mavimsi

yeşil tonda; ZnPc-t-eugenol, $h: 175,37^\circ < 180^\circ$ olduğundan sarımsı yeşil tonda; ZnPc-op-eugenol, $h: 153,98^\circ < 175,37^\circ$ olduğundan, ZnPc-t-eugenol yapısından daha da sarımtırak yeşil tondadır. CoPc, CoPc-t-eugenol ve CoPc-op-eugenol pigmentleriyle yapılmış baskıların hepsinin h değeri (sırasıyla $234,94^\circ$; $192,88^\circ$; $198,24^\circ$) 180° 'den büyüktür. Bu sebeple baskılar mavimsi yeşil tondadır, kıyaslandıklarında CoPc ile yapılmış baskı diğerlerinden daha mavi tondadır. NiPc ile yapılmış baskının ($h: 219,51 > 180^\circ$) renk tonu mavimsi yeşil; NiPc-t-eugenol ve NiPc-op-eugenol (sırasıyla $h: 167,18^\circ$; $148,41^\circ < 180^\circ$) ile yapılmış baskılar sarımsı yeşil tondadır. CuPc ile yapılmış baskının ($h: 198,07 > 180^\circ$) renk tonu mavimsi yeşil; CuPc-t-eugenol ve CuPc-op-eugenol (sırasıyla $h: 179,53^\circ$; $113,14^\circ < 180^\circ$) ile yapılmış baskılar sarımsı yeşil tondadır.

Çinko, nikel, bakır içerikli metalloftalosiyenin yapıları kendi içlerinde kıyaslandığında (Örn: ZnPc, $h: 216,61^\circ$; ZnPc-t-eugenol, $h: 175,37^\circ$; ZnPc-op-eugenol, $h: 153,98^\circ$); yapıdaki eugenol sayısı azaldıkça, h değeri 270° 'ye doğru yaklaşmakta yani renk daha mavi tonda olmaktadır.

Substituentsiz çinko, nikel, bakır, kobalt içerikli metalloftalosiyenin yapıları ile basılmış kumaşların h değerleri; aynı metal iyonuna sahip eugenol içerikli yapılarla kıyaslandığında (Örn: CoPc değerinin; CoPc-t-eugenol veya CoPc-op-eugenol ile kıyaslanması) değerler 270° 'ye daha yakın ve daha yüksek çıkmıştır. Bu sebeple renk tonları daha mavimsidir. Başka bir deyişle, substituent olarak eugenolün yapıya katılması kumaş üzerindeki rengi daha yeşile doğru kaydırmıştır. Kumaş üzerinden elde edilen maksimum absorpsiyon yapılan dalga boylarının ($\lambda_{\max}$) kıyaslanmasıyla gözlenen kırmızıya doğru kayma (batokromik etki) da aynı sonucu göstermektedir.

a^* eksenini (kırmızı - yeşil) değerlerinin; negatif (-) olması rengin daha yeşil, pozitif (+) olması rengin daha kırmızı olduğunu göstermektedir. Baskı ön yüzlerinden elde edilen tüm a ölçüm değerleri (-) çıkmıştır. Bu baskıların yeşil tonda olduklarını göstermektedir. ($-a^*$) değerinin artması, baskının renk tonunun daha da yeşil olduğunu göstermektedir. Substituentsiz metalloftalosiyenler kıyaslandığında a^* değerleri metale bağlı olarak değişmiştir: CuPc ($-18,53$) >

ZnPc (-17,45) > NiPc (-16,32) > CoPc (-13,39). h değeri daha yüksek olan ve rengi daha mavi tonda yeşil olan CoPc'nin a* değeri daha düşük çıkmıştır.

b* eksenini (sarı - mavi) değerlerinin; negatif (-) olması rengin daha mavi, pozitif (+) olması rengin daha sarı olduğunu göstermektedir. Baskı ön yüzlerinden elde edilen tüm substituentsiz metalloftalosiyanın baskılarının b* ölçüm değerleri (-) çıkmıştır: CoPc (-19,09) > NiPc (-13,46) > ZnPc (-12,96) > CuPc (-6,05). Bu baskılara ait h değerleri de 180°'nin üstündedir, bu sebeple substituentsiz metalloftalosiyanınler eugenollü yapılara göre daha mavidir. Substituentsiz yapılara göre (MPc), eugenol eklenmiş yapıların (MPc-t-eugenol veya MPc-op-eugenol) b* değerleri daha yüksek çıkmıştır. Bakır, nikel, çinko, kobalt metal iyon içerikli ftalosiyaninlere eugenol grubunun eklenmesi b* değerini arttırmıştır. Bakır, nikel, çinko iyon merkezli eugenol içerikli ftalosiyanın pigmentleri pozitif (+b*) değerler almış ve daha sarı bir tona sahip olmuştur (Örn; NiPc: -13,46, NiPc-t-eugenol: 3,16, NiPc-op-eugenol: 7,85). Kobalt iyonlu ftalosiyanınlerde eugenolün yapıya eklenmesi, b* değerini artmış fakat yine de daha mavi (-b*) kalmıştır (CoPc: -19,09; CoPc-t-eugenol: -3,86; CoPc-op-eugenol: -5,22).

Çizelge 8.7 Kumaşların ön yüzlerinin L*, a*, b*, C* ve h değerleri.

ÖN YÜZ					
	L*	a*	b*	C*	h
ZnPc	36,91	-17,45	-12,96	21,73	216,61
ZnPc-t-eugenol	40,38	-29,16	2,36	29,26	175,37
ZnPc-op-eugenol	41,62	-27,04	13,2	30,09	153,98
CoPc	43,68	-13,39	-19,09	23,32	234,94

CoPc-t-eugenol	64,92	-16,89	-3,86	17,33	192,88
CoPc-op-eugenol	36,13	-15,83	-5,22	16,67	198,24
NiPc	40,18	-16,32	-13,46	21,16	219,51
NiPc-t-eugenol	51,9	-13,9	3,16	14,25	167,18
NiPc-op-eugenol	53,15	-12,76	7,85	14,98	148,41
CuPc	42,1	-18,53	-6,05	19,5	198,07
CuPc-t-eugenol	55,07	-26,77	0,22	26,78	179,53
CuPc-op-eugenol	75,12	-6,92	16,2	17,62	113,14

Çizelge 8.8 Kumaşların arka yüzlerinin L*, a*, b*, C* ve h değerleri.

ARKA YÜZ					
	L*	a*	b*	C*	h
ZnPc	44,63	-18,11	-12,16	21,81	213,87
ZnPc-t-eugenol	66,97	-7,3	0,28	7,3	177,77
ZnPc-op-eugenol	60,88	-15,1	7,42	16,83	153,82

CoPc	44,43	-13,33	-18,43	22,75	234,14
CoPc-t-eugenol	72,61	-9,17	-2,12	9,41	193
CoPc-op-eugenol	70,79	-3,05	-0,93	3,19	196,88
NiPc	41,26	-17,07	-13,73	21,91	218,82
NiPc-t-eugenol	70,86	-4,33	1,2	4,5	164,49
NiPc-op-eugenol	70,44	-4,5	2,6	5,19	150
CuPc	42,56	-18,51	-5,97	19,45	197,89
CuPc-t-eugenol	69,4	-10,02	0,16	10,03	179,08
CuPc-op-eugenol	79,86	-3,88	8,72	9,54	113,98

Rengin açıklık - koyuluğu hakkında bilgi veren L^* değeri, 0'da siyah, 100'de beyaza tekabül etmekte yani L^* değeri 0'dan 100'e doğru arttıkça renk tonu açılmaktadır. Baskıların ön yüzlerinden ölçülmüş L^* değerleri incelendiğinde; bakır, nikel, çinko metal iyonlu substituentsiz metalloftalosiyeninler, eugenol içerikli yapılarına göre daha koyu renk tonlarına sahip olduğu görülmüştür. Ölçümler içerisinde CuPc-op-eugenol (L^* : 75,12) pigment baskı en açık renk tonuna sahiptir.

8.4 Haslık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

ISO standartlarına göre ölçülen sürtme (kuru ve yaş) haslığı ve ışık haslığı sonuçları Çizelge 8.9'ta verilmiştir.

TS 932’de: “Işık haslığı, herhangi bir renk ve koyulukta bulunan boyalı ve baskılı bir tekstil ürününün bütün üretim safhalarında, kullanılması sırasında, renginin ışığa karşı gösterdiği dayanıklılık derecesidir.” şeklinde ifade edilmektedir.

Tekstil materyallerinin ışığa karşı dayanımını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar spektral kaynaklar, nem, atmosfer, sıcaklık, materyal cinsi ve kimyasal faktörlerdir.

Boyarmaddelerin ışık haslıklarını belirlemek için çeşitli ışık kaynakları bulunmaktadır. Ancak ışık haslığında standart bir değerlendirme için mavi yün skalının, xenon ark lamba ile yapılan gün ışığındaki testlerde korelasyonlu oldukları bulunmuştur. Bu nedenledir ki günümüzde farklı boyarmaddelerin ışık haslıkları, en iyi sonuçları verdiği bulunmuş Xenotest aydınlatma kaynakları kullanılarak yapılmaktadır. Çalışmada da yapay ışık kaynağı olarak xenon ark lamba kullanılmıştır.

Atmosferik koşulların etkisi singlet oksijen ile yakından ilgili olmaktadır. Ortamda bulunan singlet oksijen, boyarmaddelerin fotooksidatif solmasını desteklemekte ve anahtar rolü üstlenmekte ve polimerin bu şekilde fotooksidasyon reaksiyonuna uğraması sonucu molekülde parçalanmalar oluşmakta, solma başlamaktadır. Nem ve sıcaklık artışı da solmayı desteklemektedir.

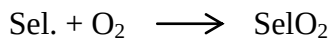
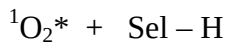
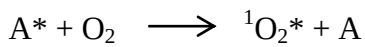
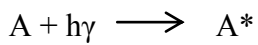
Bazı durumlarda materyal cinsi boyarmaddeden önce fotooksidasyona uğrayarak parçalamakta, bu durumlarda da solma gerçekleşmektedir.

Fotodegradasyon, tekstil materyalinin polimer moleküllerinde kimyasal değişikliklere yol açmaktadır. Bu şekilde bir değişiklik için tekstil materyali üzerine gelen radyasyon enerjisinin, polimer molekülünün bazı kısımlarını uyarması gerekmektedir. Uyarma, serbest radikaller veya ara adımlar ile molekül yapısında meydana gelen büyük değişiklikler sonucunda oluşmaktadır. Böylece molekül yapısında (bütünlüğünde) büyük kayıplar oluşmaktadır. 340 nm altındaki dalga boylarında selüloz direk fotoliz yoluyla parçalanabilmekte ve zincir

bölünmesi gerçekleşmektedir. Selülozdaki bozuşmayı lifte bulunan safsızlıklar da artırmaktadır. Bu nedenle 340 nm üzerindeki dalga boyunda ışık etkisi ile zaman zaman parçalanmalar görülmektedir. Bu dalga boyundaki ışığı absorplama yeteneğine sahip boyarmaddeler, lignin veya metal iyonları gibi birtakım bileşikler, uyarılma sonucunda selülozun parçalanmasını başlatıcı etkiye sahiptir. Ayrıca bir diğer neden de daha önceden selülozun oksidatif veya hidrolitik olarak parçalanması sonucunda aldehit ve karboksil gruplarının oluşmasıdır. Aldehit ve karboksil grupları, daha uzun dalga boyundaki ışığı absorplama kabiliyetine sahiptir. Lifte bulunabilecek safsızlıklar ve bazı boyarmadeler, UV veya görünür bölgedeki ışığı absorblamaktadır. Bunlar selüloz ile birleşerek H₂O₂, ozon (O₃) veya peroksit radikallerini oluşturmakta ve boyarmaddenin bozuşmasına neden olmaktadır (Seventekin et al., 2008).

Boyarmaddelerin ışıktan etkilenme derecesi ana olarak kimyasal yapısına bağlıdır. Boyarmaddenin bozulmasında iki mekanizma öne sürülmektedir: Biricisi boyarmaddenin uyarılması ile redüktif yolla bozunması (selülozik materyalden H koparılması, materyalin oksidasyonu ve boyarmaddenin redüksiyonu), ikincisi ise boyarmadde veya selülozun uyarılmasıyla oluşan singlet oksijen ile meydana gelen oksidatif fotosolma olayıdır.

Singlet oksijen mekanizması:



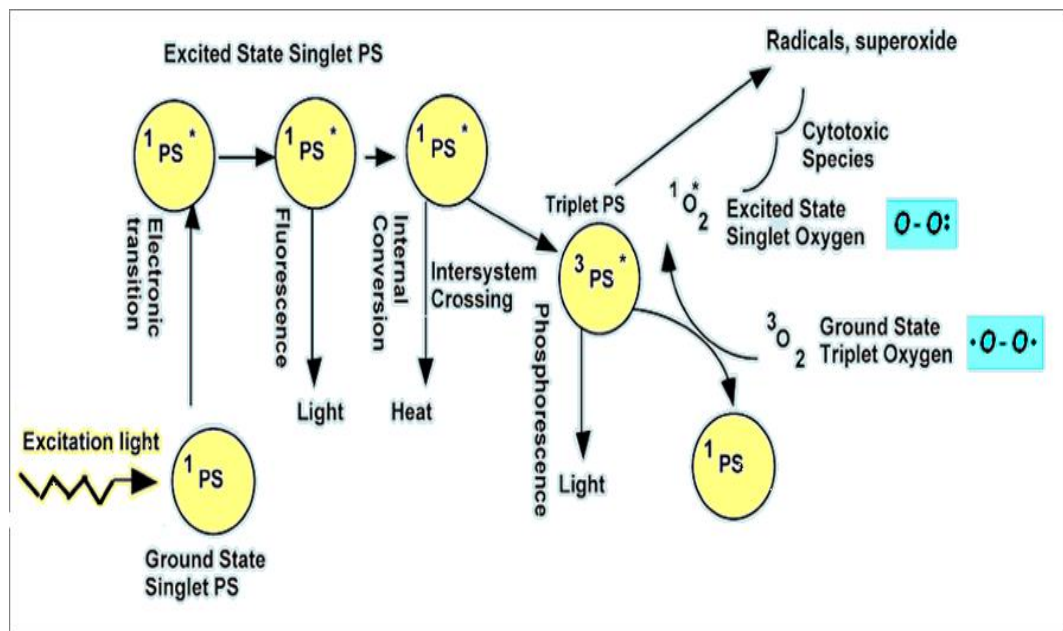
Selüloz peroksit oluşumu ile sekonder reaksiyonlar devam eder.

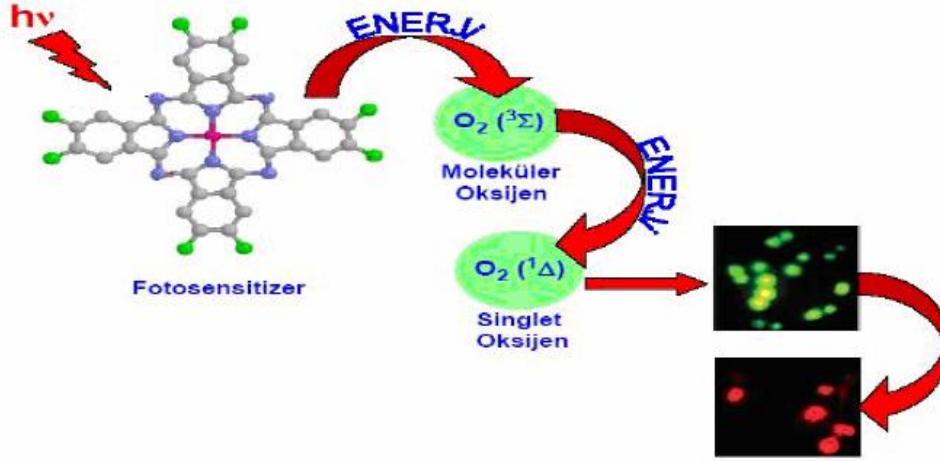
Moleküler oksijen normal olarak triplet temel haldedir. Uyarılmış hale geçmesiyle tüm elektronlar çiftleşmiş hale geçerler. Temel haldeki moleküler oksijenin uyarılmış haldeki boyarmadde (triplet halde) tarafından yakalanması ile

gerçekleşen enerji transferi sonucu singlet oksijen $^1\text{O}_2^*$ oluşmaktadır. Singlet oksijen ile polimerin fotooksidasyon reaksiyonuna uğraması sonucu molekülde parçalanmalar oluşmakta ve solma başlamaktadır (Seventekin et al., 2008).

Oksidatif veya redüktif yolla solma mekanizmasının kromofora bağlı süstitüentlerin etkisine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Elektron veren süstitüentler (metil, metoksi gibi) için oksidatif, elektron çeken süstitüentler (halojenler gibi) için ise redüktif yolla solmanın gerçekleştiği bulunmuştur (Korkmaz, 2001). Çalışmada MPc-t-eugenol ve MPc-op-eugenol yapıları substituent olarak dört ve sekiz eugenol grubu içermektedir, eugenol gruplarının yapısında ise metoksi grupları bulunmaktadır, bu sebeple fotooksidatif solma gerçekleştirdiği düşünülmektedir.

Ftalosiyenin bileşikler UV bölgesinde (B bantı) ve özellikle görünür bölgede (Q bantı) ışığı absorbe edebilen fotosensitizör (ışığa duyarlı) maddelerdir (Crutchley and DeRosa, 2002). Işığa maruz kalan ftalosiyenlerde oluşan enerji dönüşümleri ve singlet oksijen oluşumu şekil 8.19'da verilmiştir. Ftalosiyenler uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet haline geçerken sahip olduğu fazlalık enerjisini; ya etrafa ışık yayarak (fosforesans) dışarı verir ya da etrafında bulunan temel haldeki oksijen moleküllerine vererek onların kararsız yapılı singlet oksijene dönüşmesini sağlar.





Şekil 8.19 Ftalosiyenin singlet oksijen açığa çıkarması ve enerji dönüşümleri (PS: Fotosensitizör, Pc).

Ftalosiyenlerin singlet oksijen verimleri yapısında bulunan metal iyonuna göre değişiklik göstermektedir. Diamanyetik metal iyonları (Zn^{+2} , Al^{+3} ...) içeren ftalosiyenlerin triplet halde kalma süreleri daha uzundur ve daha yüksek triplet kuantum verimine sahiptirler. Bu sebeple ürettikleri singlet oksijen miktarı da daha fazla olmaktadır (Crutchley and DeRosa, 2002). Işık haslığı sonuçlarına bakıldığında, çinko içerikli ftalosiyenlerle basılmış kumaşların haslık değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin; kobalt, nikel ve bakır içerikli ftalosiyenlere nazaran atmosfer ortamında daha yüksek singlet oksijen verimliliğine sahip çinko ftalosiyenlerin fotooksidasyonla selüloza daha fazla zarar vermesi olduğu düşünülmektedir.

Mavi yün skalaya göre ışık haslığı sonuçları değerlendirilmiş ve özellikle kobalt ve nikel içerikli ftalosiyenlerin ışık haslıklarının iyi olduğu gözlenmiştir. CoPc, CoPc-op-eugenol, NiPc, NiPc-t-eugenol yapılarının ışık haslıkları >4 derece çıkmıştır. En düşük ışık haslıkları eugenol substituentli çinko metal içerikli yapılarda gözlenmiştir. ZnPc-t-eugenol, ZnPc-op-eugenol yapılarının ışık haslıkları kötü (2 skala değeri) çıkmıştır.

Sürtme haslığı, bir kumaşın temas halinde olduğu bir kumaşa sürtünme sonucunda rengini transfer etmeye karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilmektedir.

Çalışmada gri skalaya göre değerlendirilerek elde edilen sürtme haslık değerleri genel olarak iyidir ve ticari kullanım açısından uygundur. Elde edilen yaş haslık değerleri (3/4 - 5 skala değerleri), kuru haslık değerleriyle (4/5 – 5 skala değerleri) kıyaslandığında genellikle biraz daha düşük çıkmıştır. Aynı metal iyonuna sahip metalloftalosiyenin yapıları (MPc, MPc-t-eugenol, MPc-op-eugenol) kendi içlerinde kıyaslandığında; yapıdaki eugenol sayısı arttıkça kuru sürtme haslığı sonuçları bir miktar artmıştır: ZnPc: 4-5, ZnPc-t-eugenol:5, ZnPc-op-eugenol: 5; CoPc: 4-5, CoPc-t-eugenol: 5, CoPc-op-eugenol: 5; NiPc: 4-5, NiPc-t-eugenol: 4-5, NiPc-op-eugenol: 5; CuPc: 4-5, CuPc-t-eugenol: 4-5, CuPc-op-eugenol: 5.

Tüm metal tiplerinde kuru sürtme haslığı değerlerinde aynı artış gözlenmektedir. Bu artış nedeninin; eugenol substituentinin yapısında bulunan allil gruplarının selüloza bağlanma olasılığı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 8.9 Işık ve sürtme haslığı değerleri.

Numuneler	Sürtme Haslığı		Işık Haslığı
	Kuru Sürtme Haslığı	Yaş Sürtme Haslığı	
ZnPc	4-5	3-4	3
ZnPc-t-eugenol	5	4-5	2
ZnPc-op-eugenol	5	4	2

CoPc	4-5	4	>4
CoPc-t-eugenol	5	5	3-4
CoPc-op-eugenol	5	4	>4
NiPc	4-5	4	>4
NiPc-t-eugenol	4-5	4-5	>4
NiPc-op-eugenol	5	4-5	3-4
CuPc	4-5	4	3-4
CuPc-t-eugenol	4-5	4	3-4
CuPc-op-eugenol	5	5	3-4

8.5 Antibakteriyel Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Pamuk lifleri %100'e yakın oranda selüloz içerdiğinden, selülozun tüm kimyasal özelliklerini gösterir. Selüloz, genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisakkarittir. Selüloz makromolekülleri birçok sayıda (n tane) β -D-Glikopiranoz yapı taşının 1. ve 4. karbon atomları üzerinden, oksijen köprüleri ile bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Doğal bitkisel bir lif olan pamuğun yapısında bulunan -OH grupları pamuğa hidrofil yapı kazandırmaktadır. Bu şekilde bakterilerin büyüme ve çoğalması için gerekli olan nem, oksijen, besin ve sıcaklık temel gereksinimlerini sağlamaktadır. Dolayısıyla pamuk liflerinden elde edilen kumaşlar gözenekli yapısıyla bakteriler için uygun yaşama koşullarını en iyi şekilde sağlamaktadır. Pamuklu kumaşlar yumuşak tutumu, hidrofil yapısı ve

doğal olması sebebiyle antibakteriyelliğin önemli olduğu birçok alanda tercih edilmektedirler; iç çamaşırları, yatak çarşafı, medikal tekstiller...vs. Bu sebeplerden dolayı çalışmada da %100 pamuklu kumaş tercih edilmiştir.

ASTM E2149-01 standardına göre yapılan shake flask metodu (dinamik çalkalama şişesi) nitel sonuç veren bir test yöntemidir. Bu test yöntemi, migrasyona uğramayan antimikrobiyal ürünlerle işlem görmüş kumaşın, dinamik koşullar altında mikropların büyümesine karşı gösterdikleri dirençleri ölçmektedir. Bu testte içinde numune kumaş bulunan solüsyonda başlangıç anındaki bakteri sayısı ile bir saatlik çalkalama sonucundaki bakteri sayıları oranlanmaktadır. Elde edilen oranın azalma yönünde olması, numune kumaş ile yapılan çalkalama işleminin solüsyon içindeki ortalama bakteri sayısında azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Yapılan testte *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella pneumoniae* bakterileri kullanılmıştır.

Metalloftalosiyenin pigmentleriyle renklendirilmiş kumaşların *S. aureus* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlikleri Çizelge 8.10'da verilmiştir. Boyarmaddenin kumaş üzerindeki antibakteriyel etkinliğinin metal çeşidine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Bakteri çeşidine göre de metalin etki derecesinin değişiklik gösterdiği görülmüştür.

Elde edilen pigmentlerden, *S. aureus* bakterisine karşı en etkili olanlarının CuPc ve CoPc (sırasıyla %99,87; %96,00) olduğu gözlenmiştir, bu ftalosiyeninlerin (CuPc, CoPc) yapısına katılan eugenolün (CuPc-t-eugenol: %44,29; CuPc-op-eugenol: %54,29; CoPc-t-eugenol: %21,05; CoPc-op-eugenol: %7,89) yapının antibakteriyel etkinliğini önemli derecede düşürdüğü görülmüştür. Çinko, bakır, kobalt metal iyonuna sahip substituentsiz yapılar (MPc), eugenol içerikli yapılarıyla (MPc-t-eugenol veya MPc-op-eugenol) kıyaslandığında, substituentsiz yapıların antibakteriyel etkinliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

K. pneumoniae bakterilerine karşı elde edilen en etkili ftalosiyeninlerin NiPc, NiPc-op-eugenol ve CuPc (sırasıyla, %98,43; %95,38; %95,23) olduğu görülmüştür. *K. pneumoniae* bakteri türüne karşı bakır ve nikel içerikli tüm

yapıların antibakteriyel etkinlikleri, çinko ve kobalt içerikli yapılara göre oldukça yüksektir. Aynı metal iyonuna sahip substituentsiz yapılar (MPc), eugenol içerikli yapılarıyla kıyaslandığında (MPc-t-eugenol veya MPc-op-eugenol) substituentsiz yapıların antibakteriyel etkinliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin; yapıya katılan eugenolle birlikte, molekül boyutunun büyümesi ve bu sebeple agregasyon miktarının artması olduğu düşünülmektedir. Agregasyon miktarındaki artış ile birlikte yapının ortasında bulunan metalin etki derecesinin azaldığı düşünülmektedir.

Substituentsiz bakır metalloftalosiyenin yapısının pamuklu kumaş üzerinde her iki bakteri türüne karşı iyi derecede etkili olduğu (*S. Aureus*: %99,87; *K. pneumoniae*: %95,23) görülmüştür.

Çizelge. 8.10 Antibakteriyel aktivite belirleme test sonuçları.

Numuneler	S. aureus % Azalma 24. saat	K. pneumoniae % Azalma 24. saat
ZnPc	85,71	49,23
ZnPc-t-eugenol	5,26	3,23
ZnPc-op-eugenol	18,42	25,81

CoPc	96,00	52,31
CoPc-t-eugenol	21,05	12,90
CoPc-op-eugenol	7,89	6,45
NiPc	41,43	98,43
NiPc-t-eugenol	51,43	95,08
NiPc-op-eugenol	48,57	95,38
CuPc	99,87	95,23
CuPc-t-eugenol	44,29	88,31
CuPc-op-eugenol	54,29	80,92

9. SONUÇ

Bu çalışmada substituentsiz, tetra eugenol içerikli ve okta eugenol içerikli metalloftalosiyeninler (M: Zn, Cu, Ni, Co) sentezlenip, öğütölüp, pamuklu kumaşa pigment baskı yöntemiyle aktarılmıştır.

Kumaş üzerinden yapılan spektrofotometrik ölçümlerle elde edilen maksimum absorpsiyon yapılan (λ_{max}) dalga boyları incelendiğinde, değerlerin 615 - 690nm arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bu sebeple kumaş yüzeyleri mavimsi yeşil renk tonlarında görülmektedir. Dalga boyu uzunluğu arttıkça, kumaşın rengi yeşilimsi maviden, mavimsi yeşile doğru kaymıştır. Metalin çeşidine ve içerdiği eugenol sayısına göre renk, mavi - yeşil tonları

arasında değişiklik göstermektedir. Substituentsiz yapılara göre, eugenol içerikli yapılar daha yeşilimsi tondadır. CIElab sisteminden elde edilen renk ölçümleri (C^* , a^* , b^* , L^* , h) de bu sonuçları desteklemektedir.

Yapılan baskıların arkaya geçiş dereceleri hesaplanmıştır. Tüm metallerin substituentsiz yapıları, tetra ve okta yapılarıyla kıyaslandığında; substituentsiz yapılarla yapılan baskılarda arkaya geçiş derecesinin çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Moleküler yapının küçölmesinin arkaya geçiş derecesini arttırdığı düşünölmektedir.

Sentezlenen eugenol içerikli metalloftalosiyeninler ilk kez bu çalışmada tekstil endüstrisinde renklendirmede kullanılmış ve kumaş üzerindeki antibakteriyel özellikleri (*S. aureus* ve *K. pneumoniae* karşı) ve haslıkları (sürtme ve ışık haslıkları) incelenmiştir.

Çalışmada sentezlenen tüm pigmentlerin ASTM E2149-01 standartına göre, çeşitli derecelerde *S. aureus* ve *K. pneumoniae* bakteri türlerine karşı antibakteriyel olduğu gözlenmiştir.

Boyarmaddenin kumaş üzerindeki antibakteriyel etkinliği metal çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen pigmentlerden, *S. aureus* bakterisine karşı en etkili olanlarının CuPc ve CoPc olduğu; *K. pneumoniae* bakterilerine karşı elde edilen en etkili ftalosiyeninlerin ise NiPc, NiPc-op-eugenol ve CuPc olduğu gözlenmiştir. *K. pneumoniae* bakteri türüne karşı bakır ve nikel içerikli tüm yapıların antibakteriyel etkinlikleri, çinko ve kobalt içerikli yapılara göre oldukça yüksektir. Aynı metal iyonuna sahip substituentsiz yapılar (MPc), eugenol içerikli yapılarıyla kıyaslandığında (MPc-t-eugenol veya MPc-op-eugenol); substituentsiz yapıların antibakteriyel etkinliklerinin daha yüksek olduğu görölmüştür. Moleküler yapıdaki artışa bağlı olarak artan agregasyonun metalin etkinliğini düşürerek, yapının antibakteriyel etkinliğini azalttığı düşünölmektedir. Her iki bakteri türüne karşı substituentsiz bakır ftalosiyenin pigmentinin oldukça etkili olduğu gözlenmiştir.

Çalışmada gri skalaya göre değerlendirilerek elde edilen sürtme haslık değerleri genel olarak iyidir ve ticari kullanım açısından uygundur.

Aynı metal iyonuna sahip metalloftalosiyenin yapıları (MPc, MPc-t-eugenol, MPc-op-eugenol) kendi içlerinde kıyaslandığında; yapıdaki eugenol sayısı arttıkça kuru sürtme haslığı sonuçları bir miktar artmıştır. Bu artış nedeninin; eugenol substituentinin yapısında bulunan allil gruplarının selüloza bağlanma olasılığı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen yaş haslık değerleri (3/4 - 5 skala değerleri), kuru haslık değerleriyle (4/5 – 5 skala değerleri) kıyaslandığında genellikle biraz daha düşük çıkmıştır.

Mavi yün skalaya göre değerlendirilen ışık haslığı sonuçlarına bakıldığında; özellikle kobalt ve nikel içerikli ftalosiyeninlerin ışık haslıklarının iyi olduğu (>4) gözlenmiştir.

En düşük ışık haslığı sonuçları, çinko içerikli ftalosiyeninlerle basılmış kumaşlarda görülmüştür: ZnPc (3 skala değeri), ZnPc-t-eugenol ve ZnPc-op-eugenol (2 skala değeri). Bunun sebebinin; kobalt, nikel ve bakır içerikli ftalosiyeninlere nazaran atmosfer ortamında daha yüksek singlet oksijen verimliliğine sahip çinko ftalosiyeninlerin fotooksidasyonla selüloza daha fazla zarar vermesi olduğu düşünülmektedir.

Yapılan bu çalışmada, herhangi ekstra antibakteriyel bitim işlemine gerek duyulmadan, sadece uygulanan pigment baskı prosesiyle antibakteriyel kumaş elde edilmiştir. Her türlü life uygulanabilen, ekstra yıkama işlemi gerektirmeyen, uygulaması basit bir yöntem olan pigment baskı yöntemi, boyarmaddenin özelliğine bağlı olarak ekstra antibakteriyellik özelliği de sunarak ekonomik bir çalışma olanağı sunmuştur.

Gelecekte, eugenol içerikli ftalosiyeninlerle mavi – yeşil tonlarında renklendirilmiş antibakteriyel kumaşların; askeriye, sağlık, iş uniformaları, ev

ürünleri ve spor hazır giyimlerinde, özellikle medikal tekstillerde kullanılabileceği düşünülmektedir.

10. ÖNERİLER

Ftalosiyaninler, bir çok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelen, 18 π -elektron sistemine sahip (Shigehara et al., 1999) düzlemsel makro halkalardır.

Ftalosiyanin molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle yapıya

farklı özellikler kazandırmak mümkündür. Bugüne kadar 70'den fazla farklı element kullanılarak metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. Neredeyse her metal ve bor, silisyum, germanyum, arsenik gibi bazı yarı metaller ve metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanın ligandı ile koordine olabilmektedir (Schultz et al., 1991). Yani çok çeşitli yapılarda metalloftalosiyanınlar elde edilmektedir:

Örneğin Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ... v.s. içeren ftalosiyanınlar düzlemsel yapılardır ve ftalosiyanın merkezine sıkıca tutunurlar. Kurşun... gibi (Pb^{+2}) bazı metal iyonları merkeze bağlanamayacak kadar geniş çapa sahiptir ve bu durumda metal, ftalosiyanın halkasının altında veya üstünde bulunmaktadır.

Ftalosiyanınların yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır. +3, +4 ve +5 değerlikli metal katyonlar, makroçiklik düzleminin üst veya altına kendilerine bir veya iki ligand bağlarlar ($(\text{HO})_2\text{SiPc}$...gibi) veya sandviç kompleksler oluştururlar.

Lantanit ve aktanidler ile beraber, sandviç yapılı kompleksler (ScPc_2 , EuPc_2 , SmPc_2 ...vs); iki ftalosiyanın ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur.

Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor (B^{+3}) ve buna bağlı üç izoindolin ünitesinden oluşan, 14- π -elektron sistemine sahip aromatik halka olan subftalosiyanın (SubPc) ve UO_2^{+2} Sn^{+4} ...gibi büyük iyonlarla elde edilen ve beş izoindolin ünitesinden oluşan 22- π -elektron sistemine sahip superftalosiyanın (SuperPc) yapılarıdır.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde birçok farklı metal iyonu içeren metalloftalosiyanınların tekstil materyallerinin renklendirilmesinde (boya-baskı) kullanımı ve antibakteriyelliklerinin incelenmesi de amaçlanmaktadır. Özellikle antibakteriyellik özelliği çok eski yıllardan beri bilinen gümüş metal iyonu içerikli metalloftalosiyanınların kristal yapıları, boyanabilirliği, kumaş üzerindeki antibakteriyel özellikleri, kumaşların renk ölçümleri ve haslık özellikleri incelenebilir. Ayrıca bor içerikli subftalosiyanınlar üretilerek kumaş üzerindeki

boyanabilirlikleri, renk değişimleri ve antibakteriyel özelliklerinin de incelenmesi, güç tutuşurluk özelliklerinin artırılması düşünülmektedir.

Kendisinin antibakteriyel özelliğe sahip olduğu bilinen azo bileşikleri, fenolik bileşikler, kateşin, rezorsinol, guayakol grupları ftalosiyanin yapısında substituent olarak kullanılabilir. Bu bileşikleri içeren, çeşitli metalli ve metalsiz yapıların kumaş üzerindeki antibakteriyellik özellikleri ve renk değişimleri incelenerek kıyaslanabilir ve aynı yapılara substitue grup olarak suda çözünür gruplarında eklenmesiyle farklı tekstil materyallerinin çeşitli yöntemlerle boyanabilirliği ve singlet oksijen üretimine dayalı olarak kumaşların antibakteriyel özellikleri ve haslıkları incelenebilir. Bu bileşiklerin substitue oldukları konumlar (periferal, non-periferal, simetrik, asimetrik yapılar) değiştirilerek sentezlenip, elde edilen pigmentlerin süspansiyondaki agregasyon eğilimleri saptanabilir. Agregasyon değişimine bağlı olarak; süspansiyondaki renk değişimleri, boyarmaddenin antibakteriyel özellikleri, daha sonra kumaşın antibakteriyel özellikleri ve haslıkları üzerine etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ağar, E., Şaşmaz, S. and Ağar, A.,** 1999a, Synthesis and properties of phthalocyanines containing eugenol (4-allyl-2-methoxyphenol), *Turk J. Chem.*, 1999: 23:131-137pp.
- Ağar, A., Ağar, E. and Şaşmaz, S.,** 1999b, Synthesis and characterization of phthalocyanines containing 4-allyl-2-methoxyphenyl moieties, *Dyes and Pigments*, 1999:42:117 – 122pp.
- Akal, H.,** 2013, Yapısında Hidroksil ve Azo Grubu İçeren Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans

Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üni., Fen Bilimleri Ens., Kimya Anabilim Dalı, Rize, 134s.

Ali, S. M., Khan, A. A. and Ahmed, I., 2005, Antimicrobial activities of eugenol and cinnamaldehyde against the human gastric pathogen helicobacter pylori, *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials*, 2005: 4(20):1- 7pp.

Altınışik, M., 2008, “Standart Analitik Teknikler”, ADÜTF Biyokimya AD, <http://www.slideshare.net/burakerdem/spektroskopik-analiz-yntemleri-12024675> , (Erişim tarihi: 15 Kasım 2014).

Aydın, Y., 2009, “Işık ve Renk Nedir?” , <http://www.bascek.com/177/isik-ve-renk-nedir/> , (Erişim tarihi : 15 Kasım 2014).

Baki, E., 2013, Yapısında Azo Grubu İçeren İyotlu ve İyotsuz Bazı Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üni., Fen Bilimleri Ens., Kimya Anabilim Dalı, Rize, 101s.

Balcı, H., 2006, Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre ve Performans Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni. Fen Bilimleri Ens., Tekstil Müh. Anabilim Dalı, Adana, 251s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Balcı, O., 2008, “Farklı Bitim (Apre) İşlemlerinin Kumaş Rengine Olan Etkisinin İncelenmesi ve Uygun Tahmin Modellerinin Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üni. Fen Bilimleri Ens., Tekstil Müh. Anabilim Dalı, Adana, 268s.

Bamfield, P. and Hutchings, M. G., 2010, Chromic Phenomena: Technological Applications Of Colour Chemistry, The Royal Society Of Chemistry, 2nd Edition, UK, 548p.

- Başer, İ. ve İnanıcı, Y.**, 1989, Boyarmadde Kimyası, Marmara Üni. Teknik Eğitim Fakültesi, Döner Sermaye İşletmesi Matbaa Birimi, İstanbul, ISBN 975-400-024-7, 216s.
- Bekaroğlu, Ö., Ahsen, V. and Yilmazer, E.**, 1988, Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of novel soluble crown ether containing phthalocyanine, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 1988: 401–406pp.
- Bilget, Ö.**, 2013, Nano Boyutta Gümüş/Çinko Katkılı Pigment Baskı Uygulanmış Kumaşların Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Fak., Tekstil Müh. Anabilim Dalı, Kayseri, 97s.
- Bioquell**, “Klebsiella Pneumoniae”, <http://www.bioquell.com/en-uk/resources-and-support/microbiology/klebsiella-pneumoniae/> , (Erişim Tarihi : 30 Kasım 2014).
- Braun, A. and Tcherniac, T.**, 1907, Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid, *Ber ichte der Deustchen Chemischen Gesullschaft*, 1907:40: 2709-2714pp.
- Burmeister, C. F. and Kwade, A.**, 2013, “Process Engineering with Planetary Ball Mills”, <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c3cs35455e/unauth#!divAbstract> , (Erişim tarihi : 17.11.2014).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cao, W.**, “Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling”, <http://www.understandingnano.com/nanomaterial-synthesis-ball-milling.html>, (Erişim tarihi : 17.11.2014).
- Chang, E. L., Simmers, C. and Knight, D. A.**, 2010, Cobalt complexes as antiviral and antibacterial agents”, *Pharmaceuticals*, 2010:3:1711-1728pp, DOI: 10.3390/ph3061711.

- Christie, R. M.**, 2001, Colour Chemistry, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, UK, ISBN 0-85404-573-2, 205p.
- Crutchley R. J. and DeRosa M. C.**, 2002, Photosensitized singlet oxygen and its applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2002: 233-234: 351-371pp.
- Çanakçı, D.**, 2010, Azo Boyarmadde Polimerlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üni., Fen Bil. Enst., Kimya Anabilim Dalı, Adana, 145s.
- Çetinkaya, A.**, 2011, Timol, Karvakrol, Eugenol ve Alfa Terpineol'un Soğukta Depolanan Vakum Paketlenmiş Hamsi Filetoları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üni., Fen Bilimleri Ens., Su Ürünleri Avlanma ve İşletme Teknolojisi ABD, 2011, Adana.
- Deveci, S.**, “Boya Teknolojisi”,
http://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCcQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.armatmuhendislik.com%2Fmantolama_boya%2Fboya%2FBoya_Teknolojisi.pdf&ei=yVdqVOTRJC7kaomPgfgL&usg=AFQjCNFaMh3gCEF8TqZAiBOhSqRcYhngfw&bvm=bv.79142246,d.d2s (Erişim tarihi: 17.11.2014).
- Dixit, S. C., Awasthi, P. K. and Dixit, N.**, 2008, Eugenol derivatives as future potential drugs, *Journal of Pharmacy Research*, 2008:1(2):215-220pp.
- Dye -Wold Dye Variety**, <http://www.worlddyevariety.com/> , (Erişim tarihi : 28 Kasım 2014).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gökçe, S.**, 2013, Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyanınin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üni. Fen Bil. Ens. Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 91s.

- Gül, A., Sevim, A. M. and İlğün, C.,** 2011, Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing, *Dyes and Pigments*, 2011: 89:162-168pp.
- Hanack, M., Renz, G. and Ströhle, J.,** 1991, Synthesis and characterization of substituted (1,2- naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially, coordinated isocyanide complexes”, *The Journal of Organic Chemistry*, 1991:56: 3501-3509pp.
- Harikumar, P. S.,** 1990, Electrochemical Studies on Metal Phthalocyanines, PhD Thesis, Department of Applied Chemistry Cochin University of Science and Technology, Cochin, 84p.
- Hart, M. M.,** 2009, Cationic exchange reactions involving dilithium phthalocyanine, PhD Thesis, Wright State University, Dayton, 60p.
- Hao, L., Wang, R. and Liu, J.,** 2012, Investigating the adsorption performance of nanoscale pigment on cationized cotton substrate, *Powder Technology*, 2012: 222:176-181pp.
- Henan Kefan Mining Machinery Co. Ltd.,** <http://www.ballmill-kf.com/product/ball-mill-1.html> , (Erişim tarihi: 17.11.2014).
- <http://www.biyolojiegitim.yyu.edu.tr/fenkav/k/groac/index.htm> , (Erişim tarihi: 11 Kasım 2014).
- Hunger, K.,** 2003, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 660p.
- İçoğlu, H. İ.,** 2006, Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni. Fen Bilimleri Ens. Tekstil Müh. Anabilim dalı, Adana, 2006, 187s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kantar, C.,** 2004, Fenol ve Türevlerini İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bil. Ens., Kimya Anabilim Dalı, Samsun, 63s.

- Karaoğlu, Ş. A., Şaşmaz, S. and Ağar, E.,** 2003, Antimicrobial activities of some phthalocyanine derivatives, *J.Fac. Pharm. Gazi*, 2003:20(2):79-86pp.
- Khare, S. K., Singh, R. and Jain, A.,** 2005, Antimicrobial activity of some natural dyes, *Dyes and Pigments*, 2005:66:99-102pp.
- Kim, S. J., Matsumoto, M. and Shigehara, K.,** 1999, Synthesis and electrical properties of poly (μ -1,4-diisocyanobenzene) octacyanophthalocyaninato iron(II), *Synthetic Metals*, 1999:107: 27-33pp.
- Kim, S. J., Matsumoto, M. and Shigehara, K.,** 2000, Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M: Fe, Co) polymers, *Journal Of Porphyrins Phthalocyanines*, 2000: 4 (1): 136-144pp.
- Koçak, G.,** 2011, Bacillus Subtilis ile Reaktif Black 5 Boyarmaddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üni., Fen Bilimleri Ens., Kimya Anabilim Dalı, Adana, 75s.
- Korkmaz, A.,** 2001, Boyalı Tekstil Mamüllerine Işık Etkisinin Azaltılması Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üni., Fen Bilimleri Fak., Tekstil Müh. Anabilim Dalı, İzmir, 120s.
- Landage, S. M. and Wasif, A. I.,** 2012, Nanosilver-an efective antimicrobial agent for finishing of textiles, *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies*, 2012:4(1):66-78pp, ISSN: 2231 -6604.
- Leznoff, C.C. and Lever, A. B. P.,** 1996, Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH. Publishers, New York, 1996: Vol. 4: 536p.
- Leznoff, C. C., Terekhov, D. S. and Nolan, K. J. M.,** 1996, 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ^1H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 1996:61:3034-3040pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matyjas-Zgondek, E., Bacciarelli, A. and Rybicki, E.,** 2008, Antibacterial properties of silver-finished textiles, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2008: 6: 5(70): 101-107pp.

- McKeown, N. B.**, 1998, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, ISBN: 0 521 49623 3, 197p.
- MEB**, 2008, Pigmentler, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Kimya Teknolojisi, 2008, Ankara.
- Mempel, M.**, 2008, ‘‘Skin Diseases Induced By Staphylococcus Aureus’’, *CME Dermatol*, 2008: 3(1): 20-30pp., <http://akademos-derma.schaffrath-digital.de/pdfdown/akademos-cme-111-bef2e0f3.pdf>
- Moser, F. H. and Thomas, A. L.**, 1963, Phthalocyanine Compounds (A.C.S Monographs), Reinhold Publishing Corporation, New York, Catalog Card Num.: 63-13446, 365p.
- Moinuddin Khan, M. H., Venugopala Reddy, K. R. and Keshavayya, J.**, 2012, Chapter 15 : Synthesis, Spectral, Magnetic, Thermal and Antimicrobial Studies on Symmetrically Substituted 2, 9, 16, 23-tetraphenyliminophthalocyanine complexes, A Search For Antibacterial Agents, Bobbarala V. (Ed.), InTech, ISBN: 978-953-51-0724-8, DOI: 10.5772/46046, 305-318pp.
- Namlı, M.**, 2013, Bazı İzokinolin İçeren Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotosensitizer Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üni., Fen Bilimleri Ens., Kimya Anabilim Dalı, Rize, 135s.
- Narayan Group of Industries**,
http://www.narayan-pigments.com/pigment_blue_153.html , (Erişim tarihi: 28 Kasım 2014).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Oyedemi, S. O., Okoh, A. I. and Mabinya, L. V**, 2009, The proposed mechanism of bactericidal action of eugenol, α -terpineol, γ - terpinene against listeria monocytogenes, streptococcus pyogenes, proteus vulgaris

and escherichia coli, *African Journal of Biotechnology*, 2009: 8(7): 1280-1286pp.

Özil, M., 2005, Naftalin-Amid Türevi İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üni., Fen Bil. Ens., Kimya Anabilim Dalı, Samsun, 60s.

Özpolat, E., Çoban, E. Ö. ve Patır, B., 2010, Farklı oranlarda asetik asit ve eugenol ile hazırlanan gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) marinatlarının duyuusal özellikleri”, *Journal of Fisheries Sciences.com*, 2010: 4(4): 329-336s, DOI: 10.3153/jfsc.com.2010036

Palamutçu, S., Keskin, R. ve Devrent, N., 2009, Fonksiyonel tekstiller II : antimikrobiyal tekstiller, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2009: 3(3): 95-108s.

PCI, 2005, “Copper Phthalocyanines”, <http://www.pcimag.com/articles/83452-copper-phthalocyanines> , (Erişim tarihi: 22.11.2014).

Rajendran, R., Balakumar, C. and Ahammed, H. A. M., 2010, Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles, *International Journal Of Engineering, Science and Technology*, 2010: 2(1):202 -208pp.

Retsch, “Planetary Ball Mill PM 100 CM ”, <http://www.retsch.com.tr/tr/ueruenler/oeguetme/bilyali-oeguetuecue/planetary-ball-mill-pm-100-cm/> , (Erişim tarihi: 17.11.2014)

Rigby, A. J., Anand, S. C. and Horrocks, A. R., 1997, Textile materials for medical and healthcare applications, *Journal of Textile Institute*, 1997: 88 (Part 3): 83-93pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rizzotto, M., 2012, Chapter 5: Metal Complexes As Antimicrobial Agents, A Search For Antibacterial Agents, Bobbarala V. (Ed.), InTech, p: 1-355, ISBN : 978-953-51-0724-8, DOI: 10.5772/45651,

<http://www.intechopen.com/books/a-search-for-antibacterial-agents/metal-complexes-as-antimicrobial-agents> , (Access date: 02 September 2014).

- Robertson, J. M.**, 1935, “An x-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal free, nickel, copper, and platinum compounds”, *J. Chem Soc.*, 1935: 615-1195 pp.
- Saral, P.**, 2010, Buruşmazlık İşlemi ile Kombine Edilebilen Ekonomik Çalışma Olanakları Üzerine Bir Araştırma, Ege Üni. Fen Bil. Ens. Tekstil Müh. Anabilim Dalı, 2010, 128s
- Schutte W. J., Sluyters-Rehbach M. and Sluyters, J. H.**, 1993, Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *J. Phys. Chem.*, 1993: 97: 6069-6073pp.
- Schultz, H., Lehmann, H. and Rein, M.**, 1991, Phthalocyaninatometal and related complexes with special electrical and optical properties, *Struct. and Bonding*, 1991: 74: 41-146pp.
- Seventekin, N.**, 1988, Boyarmadde Kimyasına Giriş, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Tekstil Müh. Yayını, 1988: 78.Cilt, Bornova/İzmir, 125s.
- Seventekin, N., Demir, A. ve Öktem, T.**, 2008, Reaktif boyalı pamuklu materyallerinin ışık haslığına UV absorblayıcıların etkisi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2008: 2: 211-220s.
- Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., and Roks, M. F. M.**, 1987, Synthesis and aggregation behavior of hots containing phthalocyanine and crown ether subunits”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987: 109: 4261- 4265pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Simoncic, B. and Tomsic, B.**, 2010, Structures of novel antimicrobial agents for textiles – a review, *Textile Research Journal*, 2010: 80(16): 1721 – 1737pp. , DOI: 10.1177/0040517510363193

- Sleven, J., Walrand, G. C. and Binnemans, K.,** 2001, Synthesis , spectral and mesomorphic, properties of octa-alkoxy substituted phthalocyanine ligands and lanthanide complexes, *Materials Science and Engineering C*, 2001: 18: 229-238pp.
- Tarakçıoğlu, I., Çay, A. ve Süpüren, G.,** 2006, Antimikrobiyal lifler, *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 2006:2: 80-89s.
- Taşçı, Ç.,** 2010, Boyarmaddeler, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2010, 63s.
- TÜBİTAK-BİDEB,** 2010, Karanfil Yağının Anti-Bakteriyel ve Serbest Radikal Tutucu Anti-Oksidan Özelliklerinin İncelenmesi, TÜBİTAK-BİDEB Kimya Lisans Öğrencileri (Kimyagerlik, Kimya Öğretmenliği, Kimya Mühendisliği) Araştırma Projesi Eğitimi Çalıştayı, KİMYA-1 ÇALIŞTAY 2010 (3-11 Temmuz) C Grubu, Kepez/Çanakkale.
- Üreyen, M. E., Çavdar, A. ve Koparalı , A. S.,** 2008, Yeni geliştirilen gümüş katkılı antimikrobiyal tekstil kimyasalı ve bu kimyasal ile işlem görmüş kumaşların antibakteriyel performansları, *Tekstil ve Mühendis (Journal of Textiles and Engineer)*, 2008: 15 (69):25-31s.,
<http://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CBsQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.tekstilvemuhendis.org.tr%2Fshowpublish.php%3Fpubid%3D72%26type%3Dfull&ei=01t7VMbWKsKtygO57oDYCg&usg=AFQjCNGfmg1OZRA6-piBYQ0EfUZYkNatg&bvm=bv.80642063,d.bGQ> , (Erişim tarihi: 30 Kasım 2014).
- Wikipedia,** 2014a, “Eugenol”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Eugenol> (Access date: 07 November 2014).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wikipedia,** 2014b, “Mikroorganizma”,
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Mikroorganizma> (Erişim tarihi : 30 Kasım 2014).

Wikipedia, 2014c, “Staphylococcus aureus”,

http://tr.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus , (Erişim tarihi: 30.11.2014).

Wöhrle, D., Eskes M. and Yamada, A., 1993, A simple synthesis of 4,5 disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octa substituted phthalocyanines”, *Synthesis* , 1993:194-196pp.

Wöhrle, D., Schnurpfeil, G. and Makarov, S. G., 2012, Practical applications of phthalocyanines – from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo – electronic devices, *Macroheterocycles*, 2012: 5(3): 191 – 202pp., DOI: 10.6060/mhc2012.120990w

www.mikrobiyoloji.org, “Klebsiella”, 2006,

<http://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CDMQFjAD&url=http%3A%2F%2Fwww.mikrobiyoloji.org%2FTR%2Fyonlendir.aspx%3FF6E10F8892433CFFAAAF6AA849816B2EFCE63E3F350D54BF9&ei=SFJ7VIalKqHIyAPmr4K4Aw&usg=AFQjCNETvT9in6yD7TdZY6b40-8-fOWvg&bvm=bv.80642063,d.bGQ&cad=rja> , (Erişim tarihi 30.11.2014).

Yano, H., Sugihara, Y. and Shirai, H., 2006, Phthalocyanine-dyed fibers adsorb allergenic proteins, *Amino Acids* ,2006: 30: 303-305pp, DOI 10.1007/s00726-006-0294-1

Yasuyuki, M., Kunihiro, K. and Kurissery S., 2010, Antibacterial properties of nine pure metals: A laboratory study using Staphylococcus aureus and Escherichia coli, *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2010: 26(7): 851-858pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yıldız, Z. S., Karaca, H. ve Altıntığ, E., 2013, “Bölüm 8: Ftalosiyaninler”,

<https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0CEEQFjAH&url=https%3A%2F%2Fdosya.sakar>

ya.edu.tr%2FDokumanlar%2F2013%2F310%2F640665254_bolum_8_ftalo_siyaninler.pdf&ei=QvhxVI60L4LmyQOr5YGgBQ&usg=AFQjCNFPZU2rN37ZMTBRpRABPRhOBFR7iQ , (Erişim tarihi: 23 Kasım 2014).

- Yi, E. and Yoo, E. S.,** 2010, A novel bioactive fabric dyed with unripe citrus grandis osbeck extract part I: Dyeing properties and antimicrobial activity on cotton knit fabrics'', *Textile Research Journal*, 2010: 80(20): 2117-2123pp.
- Young, J. G. and Onyebuagu, W.,** 1990, Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines'', *Journal of Organometallic Chemistry*, 1990: 55: 2155-2159pp.
- Yurdakul, A. ve Atav, R.,** 2006, Boya Baskı Esasları, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, 2006, Bornova/İzmir, 148s.

ÖZGEÇMİŞ

Araştırmacı, 1987 yılında Lüleburgaz'da (Tekirdağ) doğmuş, Türkiye Cumhuriyeti vatandaşıdır. İlkokulu Torbalı/İzmir'de bulunan Pancar Muzaffer

Hanım İlköğretim Okulu'nda; orta ve lise öğretimini Torbalı Anadolu Lisesi'nde tamamlamıştır.

2004 yılında Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü'nü kazanmış ve bölümden 2008 yılında birincilikte mezun olmuştur. Lisans eğitimi boyunca İzmir'de çeşitli firmalarda staj yapmıştır.

2008-2010 yılları arasında Ege Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Teknolojileri Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamlayıp, aynı yıl aynı bölümde doktora eğitimine başlamıştır.

2011 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Tekstil Teknolojisi programına öğretim görevlisi olarak atanmıştır. Üç yıldır aynı görevine devam etmektedir.