

T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BERBERİN VE GEÇİŞ METALLERİYLE
BAZI RENKLİ KOMPLEKSLER ELDESİ VE
BUNLARIN YÜN BOYACILIĞINDA KULLANILABİLİRLİĞİ**

DOKTORA TEZİ

AHMET AKBAŞ

SİVAS
TEMMUZ - 1988

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Erfüz EDGÜER

E. Edgüer

Oye : Doç.Dr. Refik ÜZKAN

Refik Üzkan

Oye : Doç.Dr. Raif GÜLER

Raif Güler


ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../1988

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MÜDÜRÜ
J. Gümüşsuyu
Doç. Dr. İbrahim GÜMÜŞSUYU





Sevgili Anneme, Ağabeyime ve
Babamın değerli anısına ...

TEŞEKKÜR

Bu tezin her aşamasında ilgisini, desteğini, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bizi her konuda yetiştirmeyi bir görev bilerek, örnek olan hocam Sayın Doç.Dr. Raif GÜLER'e en içten minnet ve şükranlarımı sunarım.

Şekillerin çiziminde yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Dursun Saraydın'a, tezin daktilo edilmesindeki katkılarından dolayı Sayın Güldane Yalçınkaya'ya ve çalışmalarımda yardımcı olan C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi ile Fen Bilimleri Enstitüsü'nün tüm yönetici ve elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman olduğu gibi, bana doktora çalışmalarım sırasında da destek olan eşim Nermin Akbaş'a ayrıca teşekkür ederim.

A.A.

ÖZET

Bu çalışmanın amacı mordanlı ve mordansız bitkisel boya olarak kullanılan berberinin Mo, Ni, Co, V ve Ag ile yeni boya komplekslerinin eldesi ve bunların endüstriyel ölçekte yün boyamacılığında uygulanabilirliklerinin araştırılmasıdır.

Farklı derişim, sıcaklık ve pH değerlerinde yapılan deneyler sonucunda berberin ile Mo ve Ni' in, sulu çözeltiden izole edilebilen, kararlı ve renkli kompleksleri elde edildi. Berberinin V ve Ag ile sulu çözeltide kararlı kompleksleri oluşturuldu, ancak izole edilemedi. Co kompleksi önceden biliniyordu⁽³³⁾. Tüm komplekslerin oluşumları, UV-Vis. ve bunlardan izole edilenlerinki ise IR spektrumları ile de belirlendi. IR spektrumları, elementel analizleri ile diğer stokiyometrik ve spektrometrik ölçümlerden izole edilenlerin formüllerinin saptanmasına çalışıldı. Mo-Berberin kompleksinin formülünün $Mo_3O_9Ber.$ şeklinde olduğu saptandı.

Bu metallerin sulu çözeltileriyle çeşitli derişim ve pH değerlerinde, ön-mordanlı son-mordanlı ve birlikte mordanlı olarak yaklaşık 250 halı yünü örneği boyandı. Bunların %40' ının ışık haslığının en az 5; %55' inin 4-5; %5' inin ise 2-3 olduğu; %70' inin yıkama ve sürtme haslıklarının ise 5 ve 4-5 olduğu saptandı. Berberinin Mo, Co, ve Ag ile "kompleks veya mordan boya" oluşturduğu; Ni ve V ile birer "reaktif boya" oluşturduğu anlaşıldı.

Sonuç olarak berberinle yukarıdaki geçiş metallere çok yüksek haslıklı, tekrarlanabilir ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir yün boyaları elde edildi. Boyanmış ve boyanmamış yünlerin TG ve DTA eğrileri ile kopma gerilimlerinden boyaların yünün mekanik dayanıklılığını da azaltmadığı, hatta Ni ve V komplekslerinin artırdıkları saptandı.

SUMMARY

The aim of this study is to obtain new dye complexes of Mo, Ni, Co, V and Ag with berberine, which is used as a vegetable dye with or without mordants, and to search the applicability of these dyes on wool dyeing in industrial scale.

The stable and coloured complexes of berberine with Mo and Ni, which could be isolated from aqueous solutions, were obtained at the end of the experiments were done at different concentrations, temperatures and pH values. The stable complexes of berberine with V and Ag in aqueous solutions were formed but could not be isolated. The Co complex of berberine was known⁽³³⁾. The formation of all complexes were observed by UV-Visible and of isolated complexes by IR spectra also.

It was tried to determine the formulas of isolated complexes by IR spectra, elementary analyses and the other stoichiometric and spectrometric measurements. The formula of Mo-Berberine complex was determined as $\text{Mo}_3\text{O}_9\text{Ber}$.

Approximately 250 carpet wool samples were dyed with the aqueous solutions of these metals at different concentrations and pH values as with premordant, endmordant and comordant methods. The light fastness of these dyes found as the following; 40% of them is minimum 5; 55% of them is 4-5; 5% of them is 2-3. Washing and friction fastness of 70% of them were found as 5 and 4-5. It was understood that berberine was formed a "complex or mordant dye" with Mo, Co and Ag but "reactive dyes" with Ni. and V.

As a result, wool dyes with very high fastness, repeatable and applicable in industrial scale were obtained from berberine complexes with the transition metals mentioned above. It was determined that the dyes did not decrease the mechanical stability of wool and also increase in Ni and V complexes, from the TG and DTA curves and fracture tensions of dyed and undyed wools.



İ Ç İ N D E K İ L E R

TEŞEKKÜR	II
ÖZET	III
SUMMARY	IV
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	
I. GİRİŞ, TARİHÇE ve AMAÇ	1
II. KURAMSAL TEMELLER	6
II.1. Renkliliğin Fizikokimyasal Temelleri	6
II.2. Renk Kuramlarının Tarihsel Gelişimi	11
II.3. Boyar Maddeler	19
II.3.1. Boyaların Sınıflandırılması	20
II.3.1.1. Boyaların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	20
II.3.1.2. Boyaların Boyama Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması	23
II.3.1.3. Boyaların Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması	30
II.3.2. Doğal Bitkisel Boyalar	30
II.3.3. Berberin ve Özellikleri	35
II.4. Yünün Kimyasal ve Fiziksel Yapısı	37
II.4.1. Yünün Kimyasal Yapısı	37
II.4.2. Yünün Fiziksel Yapısı	44
II.4.3. Yünün Asidik ve Bazik Özellikleri ile Bunların Asit ve Baz Soğurulmasına Etkileri	46
II.4.4. Yünde Boya Soğurulması	51
II.4.5. Boyanın Yün Lifleri İçerisinde Dağılımı	53
III. DENEYSEL TEKNİK	54
III.1. Berberin Üzütlenmesi ve Saflaştırılması	54
III.2. Geçiş Metalleriyle Kompleks Oluşturma Çalışmaları	55

III.3. Metal-Berberin Komplekslerinin Yapılarını Saptama Çalışmaları	56
III.4. Yünde Ün İşlemler ve Boyama Çalışmaları	57
III.5. Haslık Saptama Çalışmaları	58
III.5.1. Işık Haslıkları	60
III.5.2. Sürtme Haslıklarının Saptanması	61
III.5.3. Yıkama Haslığı Tayini	62
III.6. Kopma Gerilimlerinin Saptanması	63
IV. BULGULAR ve TARTIŞMA	64
IV.1. Berberinin Üzütleme ve Saflaştırma Çalışmaları	64
IV.2. Boya Kompleksi Oluşturma ve Bunların Yapılarının Saptanması Çalışmaları	74
IV.2.1. Mo-Berberin Kompleksi	75
IV.2.2. Nikel-Berberin Kompleks Oluşumu	84
IV.2.3. V, Ag ve Co İle Berberinin Kompleks Oluşturma Çalışmaları	87
IV.3. Boyama Çalışmaları	88
IV.3.1. Ün İşlemsiz Boyamalar	89
IV.3.1.1. Berberinle Doğrudan Boyamalar	89
IV.3.1.2. Molibden ve Berberinle Boyamalar	89
IV.3.1.3. Nikel ve Berberinle Boyamalar	93
IV.3.1.4. Kobalt İle Mordanlı Boyamalar	98
IV.3.1.4*. Vanadyumla Mordanlı Boyamalar	101
IV.3.1.5. Gümüşle Mordanlı Boyamalar	102
IV.3.1.6. Piyasadan Sağlanan BerHCl İle Birlikte Mordanlı Boyamalar	103
IV.3.2. Yünde Ün İşlemlili Boyamalar	104
IV.3.2.1. HCl İle Ün İşlemlili Boyamalar	104
IV.3.2.2. NaOH İle Ün İşlemlili Boyamalar	105
IV.3.2.3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ İle Ün İşlemlili Boyamalar	106
IV.3.2.4. NaClO İle Ün İşlemlili Boyamalar	107
IV.3.2.5. Sabun İle Ün İşlemlili Boyamalar	109
IV.3.2.6. Çamaşır Deterjanı İle Ün İşlemlili Boyamalar	110

IV.4. Haslık Dereceleri	112
IV.5. Boyamaların Yünün Mekanik ve Isıl Dayanıklılığına Etkileri	114
V. SONUÇ	124
KAYNAKLAR	125
EK-1 . Çalışmada Boyanan Bazı Yünlerin Resimleri	129



I. GİRİŞ, TARİHÇE ve AMAÇ

Tüm endüstri dallarında ve özellikle tekstil endüstrisinde boya ve boyacılığın önemi, herkesçe bilinmektedir. Sentetik boyalar keşfedilinceye kadar insanlar, çevrelerinde bulunan inorganik ya da organik doğal pigment ve boya ları kullanmışlardır. Bu tür boyacılığın tarihinin insanlık tarihi kadar eski olduğu söylenebilir. Arkeolojik kazılardan elde edilen buluntulardan inorganik pigmentlerin çanak-çömlek yapımında binlerce yıl önce kullanıldığı, gene bu kazılardan çıkan kumaş parçalarından bitkisel boya ların da, en az bunlar kadar eski tarihlerde kullanıldığı anlaşılmıştır. Özellikle Hindistan'da bitkisel boyacılık, çok çok eski tarihlere kadar gitmekte ve örneğin M.Ö. 2000 yıllarında metal tuzlarının mordan olarak kullanıldığı bilinmektedir. Aynı çağlarda indigofera bitkileri yaygın olarak boyacılıkta kullanılmıştır⁽¹⁾.

Gerek ana yurdumuz olan Orta Asya'da, gerekse Anadolu'da tarih boyunca bitkisel boya ların yaygın olarak Türkler tarafından kullanıldığı çok iyi bilinmektedir. Türklerin Anadolu'ya gelişinden başlayarak, buradaki birçok boya bitkisinin kültürü de yapılarak, uzun yıllar Avrupa'ya boya ihraç edilmiştir. Ayrıca, boyacılıkta çok önemli olan şapı da orta çağ boyunca, Türkler satmakta idi. "Avrupa'da şap ancak 1462 yılında Gioranida Castro adında Paduza'lı bir İtalyan tarafından Tolfa'da bulunmuştur. İstanbul'da çalışmış olan bu boyacı, o zamanki papa Plus II.'ye bir mektup yazarak, Avrupa'nın Türklerden yıllık 30.000 dükalık şap almaya zorunlu olduğunu ve Tolfa'da şapın bulunmasıyla bu zorunluluğun kalktığını bildirdi "(2).

Osmanlı Türklerinin boyacılıkta çok önemli ilerlemeler kaydettikleri bilinmekte, örneğin; tekstil kimyacısı

Sabri Atayolu'nun Bursa'da mahkeme sicilleri üzerin de yaptığı bir araştırmadan 1641 yılına kadar boyacılıkta çoğunlukla Türklerin çalıştığı, boyama işlerinin belirli yöntem ve düzen içerisinde çalışan geniş bir örgütle yürütüldüğü, kökboya (rubia tinctorum) ile al (türk kırmızısı) pamuk boyamacılığının 1519 yılında Bursa'dan Edirne ye geçtiği anlaşılmaktadır⁽³⁾. Sonraları Edirne kırmızısı olarak anılan bu rengin boyama yöntemi Fransa'ya ancak 1715 yılında girmiş ve orada kökboya tarımının gelişmesine neden olmuştur. Bundan sonra Türk kırmızısı boyacılığı, Avrupanın diğer ülkelerine yayılmıştır. Türkler tarafından daha eski tarihlerde de çok çeşitli bitkisel boyaların da kullanıldığını bildiren bir çok yayın vardır⁽⁴⁾. Osmanlılar zamanında Bursa, İstanbul, Edirne, Tokat, Kayseri, Konya ve Teselya gibi yerler, boyacılık sanatının geliştiği en önemli merkezlerdendi. Sayılan bu merkezlerin dışında Anadolu'nun hemen hemen her yanında bitkisel boyacılık yapılmakta ve birçok boyalık ve cehriliklerde geniş ölçekte boya bitkileri yetiştirildi⁽²⁾. Bu bitkilerden başlıcaları; ceviz, derici sumacı, boyacı sumacı, palamut meşesi, mazi meşesi, nar, havaciva kızılağaç, sütleğen, ayva, yarpuz, labada, sergil, soğan, karamuk (kadın tuzluğu) tur. Bunların ve diğerlerinin latince isim ve ana boyar maddeleri bölüm II'de verilecektir. Tüm bu bitkilerden üretilen boyaların, büyük bir kısmı yurt içinde tüketilirken önemli bir kısmı da Avrupa'ya ihraç edilmekteydi. Örneğin; 1700 yıllarında Anadolu tek başına kök boya üretiminin üçte ikisini karşılamakta ve 1875 yılına kadar yalnız İzmir limanından sevk edilen kök boyadan elde edilen gelirin 500.000 altın lirayı aştığı bilinmektedir⁽⁵⁾. 19. yüzyılın ortalarına kadar, dünyada kullanılan tüm organik boyalar, bitkisel ve hayvansal kökenli olduğundan, Anadolu boyacılıktaki yerini bu yüzyılın sonlarına kadar korumuştur.

İlk sentetik inorganik boya olan prusya mavisi, 1704 yılında yapılmış⁽⁶⁾ ve 1740 yılında Barth indigoyu H_2SO_4 içerisinde çözümlenerek indigo karmenini elde etmiştir⁽⁷⁾. Bu iki buluş, sentetik boya araştırmalarını başlatmış ve ilk sentetik boya, 1856 yılında William Henry Perkin tarafından İngiltere'de kininin sentezini yapmaya uğraşırken raslantı sonucu keşfedilmiştir⁽⁸⁾. Bu nedenle sentetik boyacılığın kurucusunun Perkin olduğu kabul edilir. Aynı yıllarda Perkin'in hocası olan A.W. Hoffmann anilin kırmızısını geliştirdi⁽⁹⁾. 1868' de bir Alman kimyacılar grubu Türk kırmızısı veren kök boyanın ana boyar maddesi olan alizarinin bir antrakinon türevidir olduğunu kanıtladılar. Bunların antrakinondan sentetik olarak yaptıkları alizarin, doğal bir boyar maddenin tümü ile kimyasal yollardan elde edilmesinin ilk örneğidir⁽¹⁰⁾. İlk sentetik indigo, 1880 yılında Alman kimyacı Adolf Baeyer tarafından yapılmış ve 1883'te gene aynı kişi tarafından kimyasal yapısı aydınlatılmıştır⁽¹⁾. Bu ilk sentetik boyalardan sonra 19.yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başlarında yüzlerce çeşit sentetik boya bol ve ucuz olarak elde edildi.

Tüm bu gelişmelerin sonunda bitkisel boyacılık giderek önemini yitirmiştir. Bunun başlıca nedenleri; bitkisel boyaların, sentetik boyalarla fiyat ve miktar olarak yarışamaması, birçoğunun elde edilme ve uygulamalarının zahmetli olması ve gene bazılarının o yıllarda kullanılan sınırlı sayıda mordanlarla düşük haslıklı boyalar vermesi olarak sayılabilir. Ancak bilindiği gibi yüzlerce yıldır haslığından hiçbir şey kaybetmeden günümüze kadar gelen bitkisel boyalarla boyanmış, birçok halı ve kilimin varlığı da bir gerçektir. Yani bitkisel boyaların birçoğu çok yüksek haslıklı ve çok dayanıklıdır. Bazı müzelerimizde 400-500 yıllık hatta daha eski halılar, boyalarında hiçbir bozulma olamadan bulunmaktadır⁽²⁾. Ancak Avrupa'da

bol ve ucuz olarak sentetik boyaların üretilmesi sonunda boya ticaretinin tersine dönmesi, yurdumuzda bitkisel boyacılığın büyük ölçüde gerilemesine neden olmuş, pek çok doğal ve kültürü yapılan boya bitkisi kesilmiş ve yerlerine başka bitkiler ekilmiş veya dikilmiştir. Cumhuriyet'in kurulmasıyla birlikte yerli üretimi teşvik etmek ve öz kaynaklarımızı değerlendirmek amacıyla bazı çok değerli derleme ve araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmıştır^(2,11). Bu çalışmaların çoğunu o yıllarda yurdumuzda bulunan Alman kimyacılar yönetmiş ve Anadolu'da kullanılan boya bitkilerinin birçoğunun boyar maddelerini izole ederek, bilinmeyenlerin yapılarını aydınlatmaya çalışmışlardır. Fakat 1950'lerden sonra birkaç araştırma yapılmakla birlikte^(10,12,13,15) bitkisel boyacılık giderek kaybolmaktadır. Bu çalışmaların bir çoğu da kimyasal yapı tayini ya da yeni boyalar geliştirilmesi değil; folklorik derleme çalışmaları olup, mevcut durumu değerlendiren araştırmalardır.

Sınırlı sayıdaki bilimsel çalışmanın dışında yurdumuzdaki bitkisel boyacılık, geleneksel yöntemlerle yapılmakta, hemen hemen hiçbir kişinin yaptığı boya diğerini tutmamakta, hatta aynı kişinin farklı zaman ve yerlerde yaptığı boyalar da aynı olmamaktadır. Geçmişte gerek Devlet atölyelerinde ve gerekse aile işletmelerinde boyama yöntemleri meslek sırrı olarak saklanmış ve çok az kayıt tutulmuştur. Halen Anadolu'da sınırlı sayıdaki boyacılar da aynı geleneği sürdürmektedirler.

Türkiye'de son yıllarda dokuma endüstrisi çok gelişmiş olmakla birlikte, bu alanda kullanılan boyaların yaklaşık %80' i ithal edilmektedir. Öte yandan doğal boyalarla boyanmış halı ve kilimler sentetik boyalarla boyanarlardan birkaç kat fazla fiyatla yurtiçi ve dışında alıcı bulmaktadır. Bu bakımdan özellikle yurdumuzda son yıllarda Devletin de teşvik ve desteği ile yaygınlaşmış

olan el halıcılığında bitkisel boyalar yeniden önem kazanmıştır.

Bu çalışmanın amacı, Anadolu'da yaygın olarak bulunan⁽¹⁴⁾, geleneksel olarak ve bazı bilimsel çalışmalarda^(2,11) mordanlı veya mordansız boyamada kullanılan berberis (kadın tuzluğu-karamuk) bitkisinin ana boyar maddesi olan berberinden, bazı geçiş metalleriyle, tekranlanabilir, yüksek haslıklı, uygulama yöntemleri belirli yeni bazı yün boyalarının eldesi ve bunların endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.



II. KURAMSAL TEMELLER

II.1. Renkliliğin Fizikokimyasal Temelleri

Elektromagnetik spektrumun, insan gözünün görebildiği aralığına "ışık" diyoruz. Elektromagnetik spektrum γ -ışınlarından radyo dalgalarına kadar uzanan çok geniş bir aralığı kapsar. Çizelge-II.1' de elektromagnetik spektrumun dalga boyu aralıklarına göre sınıflandırılması verilmiştir⁽¹⁶⁾. Çizelgeden görüldüğü gibi elektromagnetik spektrum, $\sim 10^{-19}$ m dalga boylu γ -ışınları ile 10^3 m dalga boylu radyo dalgaları arasında 10^{22} m' lik bir dalga boyu aralığını kapsamakta ve insan gözü bu spektrumun yalnızca 4×10^{-7} - $7,5 \times 10^{-7}$ m' lik bir dalga boyu aralığını algılayabilmektedir.

Çizelge-II.1. Elektromagnetik Spektrumun Bölgeleri⁽¹⁶⁾.

Adı	Dalga Boyu(m)	Frekans(Hz)	Enerji(eV)
γ -ışınları	$< 10^{-12}$	$> 10^{20}$	10^7-10^6
X-ışınları	$10^{-12}-10^{-8}$	$10^{20}-10^{16}$	10^6-10^2
Uzak UV	$10^{-8}-2 \times 10^{-7}$	$10^{16}-10^{15}$	10^2-10
Yakın UV	$2 \times 10^{-7}-4 \times 10^{-7}$	$10^{15}-7,5 \times 10^{14}$	$10-1$
Görünür	$4 \times 10^{-7}-7,5 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{14}-4 \times 10^{14}$	$10-1$
Yakın IR	$7,5 \times 10^{-7}-2,5 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{14}-1,2 \times 10^{14}$	
Orta IR	$2,5 \times 10^{-6}-5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{14}-6 \times 10^{12}$	$1-10^{-3}$
Uzak IR	$5 \times 10^{-5}-10^{-3}$	$6 \times 10^{12}-10^{11}$	
Mikrodalgalar	$10^{-3}-1$	$10^{11}-10^8$	
Radyodalgalar	$1-10^3$	10^8-10^5	$< 10^{-3}$

Tüm bu ışınlar, maddenin çekirdekten büyük moleküllere ve kristal katılar gibi süreklilik gösteren yığınsal yapılara kadar değişik birimlerinin enerji düzeylerinin değişmesinden ortaya çıkar⁽¹⁷⁾. Aynı zamanda parçacık (foton) özelliği de gösteren elektromagnetik dalgalar, maddeyle çok değişik şekillerde etkileşirler. Bizim maddeyi görmemizi sağlayan görünür bölgedeki ışınının, yani ışığın oluşması da çoğu zaman bu etkileşime dayanır. İnsanın herhangi bir maddeyi veya cisimi görebilmesi için, o varlığın ya görünür bölgede bir ışık yayması ya da üzerine düşen görünür bölgedeki ışığı kısmen veya tamamen yansıtması ya da soğurması gerekir. Aslında mutlak sıfırdan daha büyük sıcaklığa sahip her madde, sürekli olarak elektromagnetik spektrumun değişik bölgelerinde ışımaya yapar. Bu olay "kara cisim ışınması" olarak bilinir⁽¹⁸⁾. Cismin sıcaklığı arttıkça, bu ışımaya şiddeti ve frekansı (enerjisi) artar⁽¹⁷⁾. Cismin sıcaklığı, görünür bölgede ışın yayacak dereceye ulaştığında madde/cisim, herhangi bir dış ışık kaynağı olmaksızın görülür. Örneğin, karanlık bir odada herhangi bir metal parçası normal oda sıcaklığında görülemez, ancak bu metal birkaç yüz derece sıcaklığa kadar ısıtıldığında önce kırmızı, sonra sarı ve çok yüksek sıcaklıklarda da mavi olarak görülür.

Kendisi görünür bölgede ışın yaymayan maddeler, dış bir ışık kaynağı olmaksızın görülemez. Bunların görülebilmesi için, üzerine bir ışık düşmesi gerekir. Elektromagnetik spektrumun diğer bölgelerindeki ışınlarda olduğu gibi ışık ışını, madde üzerine düştüğünde iki ana olay olabilir:(1) Işık maddeyle hiç etkileşmez, dolayısı ile gelen ışının dalga boyu değişmeksizin maddeden geçer. Bu durumda bu madde bu dalga boyundaki ışına karşı "saydamdır" denir. (2) Işın maddeyle etkileşir bu durumda iki olay olabilir:

a) Madde ışığı tamamen soğurabilir, daha doğrusu soğurduğu enerjiyi görünür bölgede yaymaz ve biz maddeyi/ cismi siyah görürüz.

b) Madde ışığı kısmen, yani ışığın belirli dalga boylarındaki kesimini soğurabilir. Bu durumda da maddeyle etkileşen değişik dalga boylarındaki ışınların madde tarafından soğurulmayan ve görünür bölgeye düşen ışının dalga boyuna karşın olan "rengi" görürüz. Zaten renk dediğimiz görüntü, insan gözünün algıladığı belirli dalga boylarındaki ışından başka bir şey değildir.

Görünür bölgede ışın yayamayan maddeleri beyaz, siyah ya da renkli görmemizi sağlayan olay; beyaz gördüğümüz güneş ışığını oluşturan, farklı dalga boylarındaki ışınlardan belirli bir kesiminin soğurularak kalan kesiminin soğurulmaması olayıdır. Yani; güneş ışığı (beyaz ışık) maddeyle etkileştiğinde ışık, gelen dalga boylarında yayınlanırsa, o maddeyi "beyaz", tamamen soğurulursa "siyah" ve kısmen soğurulduğunda da kırmızıdan mora kadar değişen renklerde görürüz.

Aslında beyaz olarak gördüğümüz güneş ışığı, farklı dalga boylarındaki birçok ışının bileşiminden oluşmuştur. Çizelge-II.2a'da beyaz ışığın bileşimi ve hangi renkteki (dalga boylarındaki) ışığın soğurulduğunda maddenin hangi renkte görüldüğü verilmiştir⁽¹⁾. Beyaz ışığın soğurulmayan ve insanlar tarafından "görülen" dalga boylarına (rengine) "tamamlayıcı renk" denir.

Çizelgeden görüldüğü gibi, görünür bölgede bütün renklerin tamamlayıcıları olduğu halde, yeşil ışığın tamamlayıcı rengi yoktur. Yeşil ışık soğurulduğunda, optik uyarım eflatun rengi gibi görülsede bu, görünür bölgenin uç noktalarındaki, kırmızı ve morun karışımının sonucudur.

Çizelge-II.2a .Beyaz Işığın, Soğurulan ve Görülen
Renk ve Dalga Boyları.

Soğurulan ışık		
Dalga boyu(nm)	Renk	Tamamlayıcı (Görülen) renk
400-435	mor	yeşil-sarı
435-480	mavi	sarı
480-490	yeşil-mavi	turuncu
490-500	mavi-yeşil	kırmızı
500-560	yeşil	eflatun
560-580	sarı-yeşil	mor
580-595	sarı	mavi
595-605	turuncu	yeşil-mavi
605-750	kırmızı	mavi-yeşil

Beyaz ışık, görünür bölge spektrumundaki birçok ikili karışımlardan elde edilebilir. Çizelge-II.2b'de karışımları, beyaz ışık oluşturan bazı renk çiftleri verilmiştir⁽¹⁾.

Çizelge-II.2b. Beyaz Işık Oluşturan Bazı Renk Çiftleri.

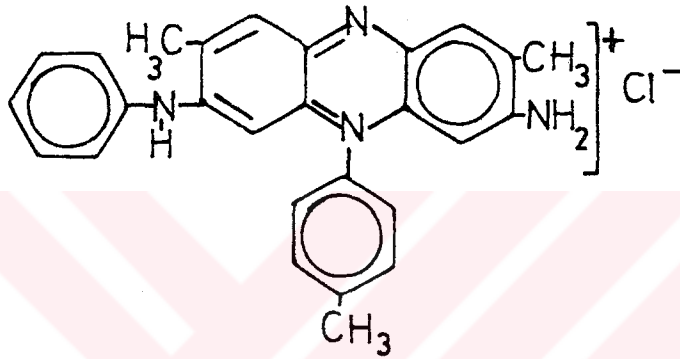
Dalga boyu (nm)	Renk Çiftleri	Görülen Renk
656	kırmızı	beyaz
492	yeşil-mavi	
608	turuncu	beyaz
490	mavi	
585	turuncu	beyaz
485	mavi	
567	sarı	beyaz
564,5	mavi	
564	yeşil-sarı	beyaz
433	mor	

Günlük dilde renkli maddeler, yaklaşık terimlerle tanımlanır. Bu bakımdan boya kimyacılarının daha belirgin terimler kullanması gerekmiştir. Renkli yüzeylerin karakteristikleri, onların renk tonları (hue), parlaklıkları ve şiddetleri ile tanımlanabilir. Renk tonları esas olarak, yansıtılan ışığın dalga boyu ya da boylarına bağlıdır ve sarı, kırmızı, mavi v.b. gibi ifade edilir. Her renk bandında iki yönde komşu banda doğru gidildikçe tonun dalga boyu değişir. Örneğin; yansıyan veya geçen ışığın dalga boyu uzadıkça mavi-yeşile ve kısaldıkça kırmızıya döner. Görünür bölge spektrumunda 150 farklı tonun ayırt edilebildiği söylenmektedir⁽¹⁾.

Parlaklık, belirli dalga boyunda yansıtılan ışığın miktarına, koyuluk-açıklık (strength) ise, yüzeyden yansıtılan beyaz ışık miktarına bağlıdır ve beyaz ışığın fazla yansıtılması rengin seyrelmesine yani açılmasına neden olur. Spektral tonların (renk) dalga boylarının 400 nm' lik menekşeden (mor) 750 nm' lik kırmızıya kadar değişmesine rağmen, uygulamada renk kimyası, yansıtılan ya da geçirilen ışıkla ve dolayısıyla sarı ile başlayıp yeşil ile biten tamamlayıcı renklerle ilgilenir. Renklerin sarıdan yeşile doğru derinliğinin(depth) arttığı söylenir. Yani mavi kırmızıdan; kırmızı turuncudan; turuncu da sarıdan daha "derin" renklerdir. Boya molekülündeki, görünen rengin maviye kaymasına neden olan herhangi bir değişikliğe "batokromik etki" ve bunun tersine de "hipso-kromik etki" denir. Yani soğurulan ışığın dalga boyunu uzatarak, rengin derinleşmesine yol açan etkiler bier batokromik etkilerdir. Öte yandan soğurma katsayısını (extinction coefficient) artıran etkilere "hiperkromik etki"; bunun tersine de "hipokromik etki" denir^(1,19,20).

II.2. Renk Kuramlarının Tarihsel Gelişimi

İlk sentetik boya olan "Mauveine", 1856'da W.H. Perkin tarafından elde edilmişti. Bu yıllarda renkliliğin kimyasal yapıya bağlılığı bilinmiyordu. Hatta Perkin, sentezlediği bileşiğin kimyasal yapısını da bilmiyordu. Bundan çok daha sonra Mauveine'nin aşağıdaki kimyasal yapıda bir bileşik olduğu anlaşıldı^(1,19).



Mauveine

1876'da O.N. Witt, organik maddelerin ancak "kromofor" denilen bazı grupları içermeleri halinde renkli olabileceklerini öne sürdü^(1,19,20,21). Renkliliği sağlayan bu kromofor grupların başlıcaları; nitro($O^-N=O$), nitrozo($-N=O$), azo($-N=N-$), karbonil($>C=O$), etilenik çift bağ($>C=C<$) ve tiyokarbonil($>C=S$) gibi doymamış gruplardır. Kromofor gruplar aslında, belirli dalga boylarındaki ışınları soğuran gruplardır. Çizelge-II.3'te bazı kromofor gruplar ve bunların soğurdukları ışınların dalga boyları verilmiştir^(1,17,19). Bu grupları içeren bileşiklere de "kromojen" denmektedir.

Ayrıca Witt, kromojenlerin doğal liflere bağlanabilmeleri için zayıf asidik veya zayıf bazik gruplar içermesi gerektiğini ileri sürmüştür. Bu gruplara ise "oksokrom" denilmektedir. Oksokrom gruplara örnek olarak; amino ($-NH_2, -NHCH_3, -N(CH_3)_2$), hidroksil(OH^-), metoksi($-OCH_3$),

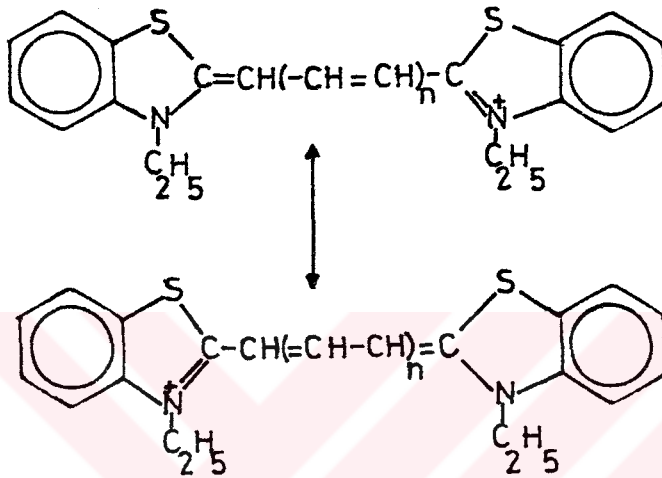
sülfo(-SO₃H) ve karboksil(-COOH) grupları verilebilir. Oksokrom gruplar yalnızca kromojenlerin boyanacak lifli yapılara bağlanmasını sağlamakla kalmaz; aynı zamanda onlara batokromik etki de yaparlar. Yani soğurdukları ışınları daha uzun dalga boylarına kaydırırlar. Böylece görülen rengin derinliği artar.

Çizelge-II.3. Bazı Organik Bileşiklerde Bulunan Kromofor Grupların Maksimum Absorbans Verdikleri Dalga Boyları.

Organik madde	Kromofor grup	Soğurulan ışının dalga boyu (nm)
Etilen	C=C	193
Asetilen	-C≡C-	173
Asetoksim	>C=N-	190
Asetonitril	-C≡N	160
Aseton	>C=O	270,6
Asetaldehit	-CHO	293,4
Diazometan	-N≡N	410
Nitrozobütan	-N=O	665
Nitrometan	-NO ₂	271
Oktilnitrit	-ONO	370
Etilnitrat	-ONO ₂	270

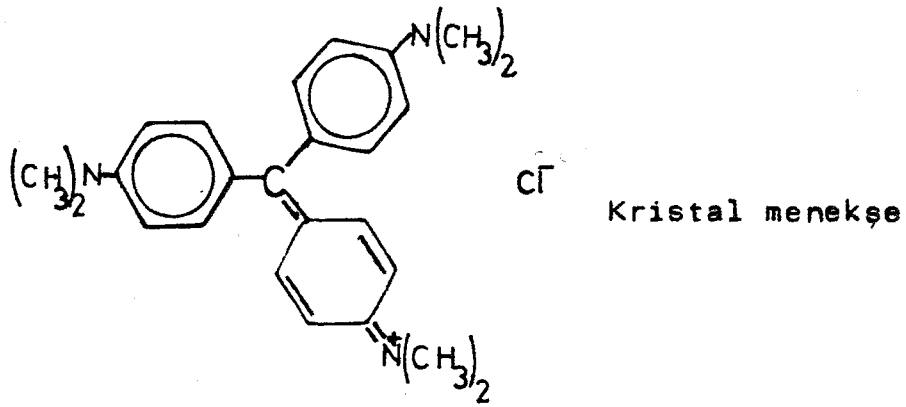
1879'da Nietzki, boyaların renklerinin, boyar maddeye sübsitüenteklenmesi ve molekül kütlelerinin artmasıyla derinleştiğini ortaya çıkarmıştır⁽¹⁾. Fakat bazı gruplar bu kurala uymayarak hipsokromik etkiye neden olurlar. Daha sonra 1888'de H.E. Armstrong "quinonoid kuramını" önermiştir. Armstrong boyaların quinonoid formunda renkli olabileceklerini söylemiş, fakat bunun nedenini açıklayamamıştır. Aynı yıllarda Hewit ve Mitchell azo boyalarda renk derinliğinin konjuge zincir uzunluğu ile arttığını

gözlemiştirler⁽¹⁾. Watson ve Meek, kantitatif deneylerle Hewit ve Mitchell'in gözlemlerini kanıtlamışlardır^(1,22). Çok daha sonraları Brooker ve arkadaşları, genel yapıları methine boyaları serisine uyan aşağıdaki moleküller üzerinde de bu özelliği kanıtladılar⁽¹⁾.

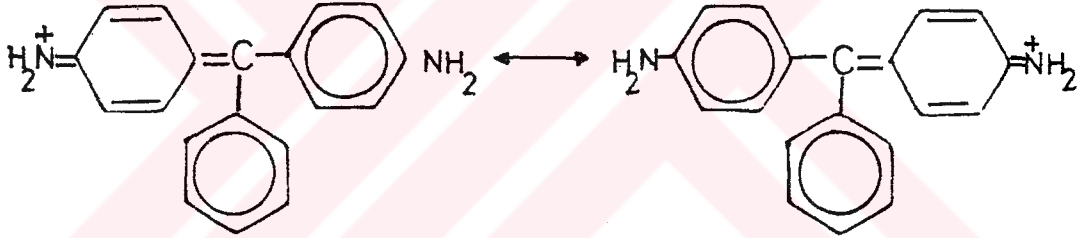


Bu formüllerde n'in 0,1,2 ve 3 değerini almasıyla bu maddelerin metanoldeki çözeltilerinde maksimum soğurmanın olduğu dalga boyları sırasıyla 423, 557,5, 650 ve 758 nm olarak ölçülmüştür⁽¹⁾.

Watson ise, konjuge zincir uzunluğundan başka etkelerinde renk derinliğini etkilediğini belirtmiştir. Örneğin; konjuge zincir uzunluğu değişmeksizin, boya molekülünün kütlesi arttığında titreşimler yavaşlar, soğurulan ışığın dalga boyu uzar ve görülen renk maviye doğru kayar. Böylece örneğin; fluoresein ve eosin bromlandığında renk derinliği artmaktadır. Baeyer, Döbner menekşesinde, renk oluşumunu bir atomun titreşimiyle açıklamaya çalışırken, Adams ve Rosenstein, formülü aşağıda görülen Kristal menekşesinin renkliliğinin yalnızca bir elektronun titreşiminden ortaya çıkması gerektiğini belirtmişlerdir.



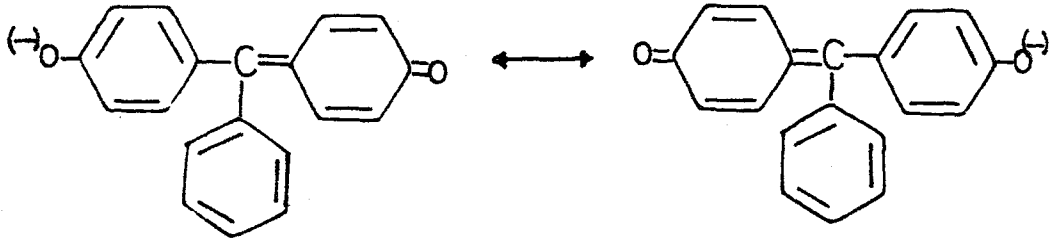
1935'de Bury, Döbner menekşesindeki elektron salınımının (ossilation), kovalent moleküldeki rezonans durumu olarak alınabileceğini belirtmiştir.



Döbner menekşesi

Bury, Baeyer'in elektrovalent ve kovalent bağlarla ifade etmeye çalıştığı hipotezi daha çağdaş bir şekilde yorumlayarak; "boyayı karakterize eden şiddetli ışık soğurulmasının nedeninin kromofor grubun moleküle sıkı asosiyasyonu ve moleküldeki rezonans" olduğunu söyledi⁽¹⁾.

Döbner menekşesinde yapılar simetriktir. Fakat metil viyole gibi boyalar simetrik olmayan yapıdadırlar ve bunlarda salınım olanakları daha karmaşıktır. Bazik boyalarda bu türden rezonanslara katyon eşlik eder. Fakat formülü aşağıda görülen benzaurine gibi bazı boyalarda bu salınıma anyon eşlik eder.



Benzaurine

Her iki durumda da yukarıdaki, postulatlarda öngörülen rezonansın olabilmesi için bir oksokrom gerekmektedir. Hatta oksokrom, ana soğurma bandını ultraviyole bölgeden, görünür bölgeye de kaydırarak, böylece renksiz bir maddenin de renkli görülmesini sağlar. Ayrıca doğal liflerin, boyaya olan ilgileri de (affinity) oksokrom grubun varlığı ile artar. Ancak, boyama özellikleri ve renk bununla doğrudan ilişkili değildir. Boyaların pek çoğu oksokrom grup içermelerine rağmen, böyle bir grup, boyada temel öge değildir. Ürneğin, çoğunlukla kromofor olarak iki ya da daha fazla keto grubu içeren Vat boyalarının oksokromları yoktur.

Şimdi ise, bir boya molekülünün, bir kromoforik sistemden oluştuğu ve klasik kromoforun bu sistemin çift ve tek bağlı konjuge zincirlerini oluşturduğu, zincirlerin çoğunlukla polar atom ya da gruplarla sonlandığı şeklindeki düşünce yaygınlık kazanmıştır. Kompleks boyalarda iki ya da daha fazla polar uç bulunabilir. Böyle sistemlerde iki ya da daha çok sınır yapı vardır. Bu yapıların, birinden diğerine konjuge zincir boyunca elektron hareketi (bağların yer değiştirmesi) ile geçiş olur. Pauling, elektron geçişinin aşamalı biçimde olabileceğini belirtti^(1,34). Bu durumda bir dizi ara yapı oluşacaktır. Her adımda bir karbon atomu pozitif yüklenir ve sınır yapı ile ilişkili olarak bir ya da iki çift bağ sisteminde anlık eksiklikler (deficiency) oluşur.

Ara basamaklar sınır yapıdan daha yüksek enerjilidirler. Bu düşünceyle molekülün, ışık enerjisini soğurarak, elektronik enerjisinin yükselmesiyle "uyarılmış" hale geldiği ve ara yapılara geçtiği varsayılır. Soğurulan ışığın dalga boyu, enerji düzeyleri arasındaki farkla belirlenir ve boyanın gözlenen rengi, bunun tamamlayıcısına karşındır.

Polymethine ve diğer boyalarda iyonik yapılar dizisinin üyeleri arasındaki rezonansın matematiksel analizi, "valans bağ" yöntemi ile yapılmıştır^(1,35). Bu çalışmanın sonucu ile incelenen boyaların soğurma karakteristikleri uyusmaktadır. Bu işlemin karmaşıklığı, soğurma maksimumlarının öngörülmesinde bu yöntemi pratik olmaktan çıkarmaktadır. "Moleküler orbital" yöntemiyle de probleme daha başarılı bir yaklaşım yapılmıştır ve bunun prensipleri aşağıda kısaca verilmiştir :

Bir molekülün enerjisi; a) çekirdek çevresinde elektronların hareketinden, b) molekül içinde atomların titreşiminden, c) molekülün dönmesinden, d) atom çekirdeği içindeki enerji geçişlerinden oluşan bileşenleri içerir. Bir molekül bir dizi enerji seviyesine sahiptir ve çeşitli seviyeler arasındaki farka karşın olan enerjileri soğurur ya da yayar. Elektronik enerji düzeyleri, elektromagnetik spektrumun geniş bir aralığını kapsar. Bu düzeyler ultraviyole ve görünür ışığın soğurulması ile değişir. Titreşim enerji düzeyleri birbirine daha yakındır ve bunlar arasındaki geçişler IR ışınlarının soğurumu ile olur. Dönme seviyeleri, titreşim seviyelerinin alt bölümlerini oluşturur ve bunlardaki küçük farklılaşmalar, uzak IR ya da mikro dalga bölgesinde ışın soğurulmasına karşındır.

Bilindiği gibi kuantum mekaniği ilkelerine göre elektronlar, parçacık gibi davranmakla birlikte, dalga özellikleri de gösterirler. Böylece elektronlar zaman ve konum koordinatlarını içeren, birer dalga fonksiyonu ile temsil edilebilirler. Elektronların davranışları (uzayın belirli

bir bölümünde bulunma olasılıkları) ve enerjileri, ilgili Schrödinger denkleminin çözümü ile bulunabilir. Bunun sonucunda, elektronların yalnızca belirli enerji düzeylerinde bulunabileceği anlaşılmıştır. Elektronun enerjisi, onun bulunduğu orbitali belirlemektedir. Pauli dışarım ilkesi, her orbitalin en çok zıt spinli iki elektron tarafından doldurulmasına izin verir. Bir moleküler orbital (MO), iki veya daha fazla atomun tek elektron içeren en dış orbitallerinin örtüşmesinden oluşur. Farklı karakteristik biçim, boyut ve enerjiye sahip moleküler orbitaller vardır. Bunlar σ , σ^* , π ve π^* sembolleriyle gösterilirler. İç kabuk elektronları ve yalnız elektron çiftlerini (lone pair-bağa katılmayan elektron çiftleri) içeren orbitaller, moleküler orbital oluşturmazlar ve bunlara bağ yapmayan (non-bonding, n) orbitaller denir.

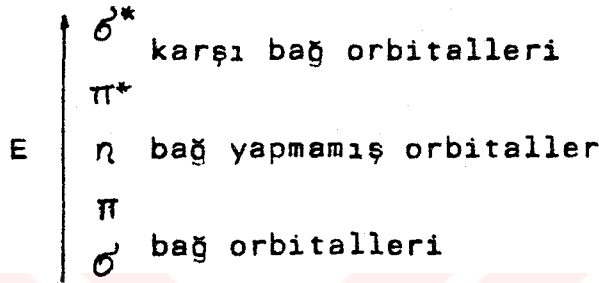
Bir homo-veya hetero-nükleer AB diatomik molekülünde atomik orbitallerin, matematiksel lineer bileşimi, moleküler orbitalleri oluşturur.

$$MO_{AB} = a\psi_A + b\psi_B$$

Burada a ve b katkı katsayılarıdır. Homo-nükleer moleküllerde $A=B$ ve $a/b=+1$ dir. Fakat hetero-nükleer moleküllerde bu oran, büyüklük ve işaret olarak farklıdır. Her iki durumda da moleküler orbitalin (MO_{AB}) iki olası değeri vardır. Dalga fonksiyonu genliğin bir ölçüsüdür ve bu iki değer, atomik orbitalleri aynı fazda (düşük enerjili MO) ya da farklı fazda (yüksek enerjili MO) olması durumlarına karşındır. $a/b=$ pozitif olduğunda, elektron yoğunluğu iki çekirdek arasında maksimumdur ve moleküler orbital, bağ yapan tiptedir. $a/b=$ negatif olduğunda elektron yoğunluğu çekirdekler arasında düşüktür, itmeye neden olacağından moleküler orbital, antibağ tipindedir.

Organik moleküllerin pek çoğunda, en düşük ya da temel elektronik durumda, tüm bağ yapmış ve bağ yapmamış orbitaller dolu; antibağ orbitalleri ise boştur. Görünür

bölgede bir ışık kuantınının soğurulması ile bir kovalent bağdaki elektron veya bağ yapmayan (n) elektronun eşlik ettiği σ veya π -bağı elektronu boş bir karşı-bağ orbita-line geçer. Böylece molekül elektronik olarak uyarılmış duruma gelir. Basit moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri, aşağıdaki şemadaki gibi gösterilebilir:



Şemada görüldüğü gibi, bağ düzeylerinde π -elektronların enerjileri σ -elektronlarından daha yüksektir. Halbuki karşı bağ orbitallerinde durum bunun tersidir. Normal olarak $n \rightarrow \pi^*$ tipindeki geçişlere karşın olan spektral bandların dalga boyları $\pi \rightarrow \pi^*$ ya da $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tipindeki geçişlerin dalga boylarından daha uzundur. ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri genellikle uzak UV bölgeye düşmektedir.) Molekülün soğurduğu enerji ise

$$\Delta E = E_{\psi_D} - E_{\psi_A} = \frac{hc}{\lambda}$$

ifadesi ile verilir. Burada ψ_A ve ψ_D alıcı (acceptor) ve verici (donnor) orbitallerin dalga fonksiyonlarıdır.

Renkli maddelerin ışıksoğurumu yolu ile enerji depolama kapasiteleri sınırlı olduğuna göre; bunların soğurdukları enerjiyi ya ısıya dönüştürerek, ya ışıma (luminescence) yaparak, ya da molekülün bozunması yoluyla zamanla kaybedeceklerini düşünmek gerekir. Işığa karşı solmanın derecesi, bu tür kayıpların şiddetine bağlıdır. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu yöntemi (LCAO), pek çok boya molekülündeki soğurma bandlarının şiddeti ve konumu-

nun kalitatif olarak saptanmasına büyük ölçüde uygulanabilmektedir.

Renkliliğin, moleküler yapıyla ilişkisine ait basit bir yaklaşım da "serbest elektron yöntemi" dir. Bu modelde, boyanın rengini açığa çıkaran temel etkenin konjuge elektron sistemi olduğu varsayılır. Kuhn, konjuge sistemi içerisinde elektronların serbestçe hareket ettiklerini varsayarak, ilk soğurma bandının maksimumunun dalga boyunun, tek boyutlu kutudaki tanecik modeline benzer olarak; $\lambda_1 = 8m_e c L^2 / h(n+1)$ formülü ile verileceğini göstermiştir^(1,36). Burada, m_e : elektronun kütlesi, c : ışık hızı, L : konjuge zincir uzunluğu, h : Planck sabiti, n : π -elektronları sayısıdır. Bu yöntemle hesaplanan λ değerleri, birçok cya-nine ve triphenylmethane boyalarının gözlenen değerleri ile iyi bir uyum göstermiştir. Bu yöntem diğer sınıftan boyalarla ilgili çalışmalarda da giderek pratik bir yol sağlamaktadır. Bu konuyla ilgili kapsamlı bilgiler, yeni kaynaklardan elde edilebilir^(23,24).

II.3. Boyar Maddeler

Genel olarak, diğer maddeleri renklendirmekte kullanılan maddelere "boyar maddeler" denir^(4,19,20,21). Bir maddenin renkli olabilmesi için, gerekli özellikler ve fizikokimyasal temeller kesim-II.2'de verilmişti. Bu kesimde daha çok boyar madde sınıf ve türleri incelenecektir. Boyar maddeler esas olarak; (A) Boyalar ve (B) Pigmentler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Boyalar, suda veya diğer çözücülerde çözünen, boyanacak malzemeye fiziksel ya da kimyasal olarak tutunan, pek çoğu renkli, bazıları da tutunduğu ortam sonucunda renklenen maddelerdir, Pigmentler ise, kristal yapısı bozunmadan öğütülerek, boyanacak ortama karıştırılan ve boyanacak malzemeyle herhangi bir kimyasal etkileşime girmeyen renkli maddelerdir.

Bu çalışmanın konusu, boya olduğu için, burada pigmentler üzerinde durulmayacak; yalnızca boyaların sınıflandırılması ve özellikleri tartışılacaktır.

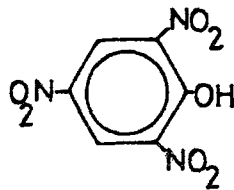
II.3.1. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar kimyasal yapılarına, boyama yöntemlerine ve kaynaklarına göre (yapay-doğal gibi) çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

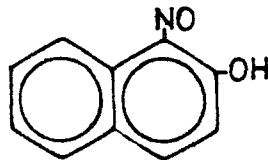
II.3.1.1. Boyaların Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyalar kimyasal yapılarına göre, önce inorganik ve organik olarak sınıflandırılabilir. Ancak inorganik boyalar çok sınırlı olup, inorganik boyar maddelerin çoğu pigmentlerden oluştuğundan, aşağıda organik boyaların kimyasal sınıflandırılması verilmiştir. Organik boyalar başlıca 12 gruba ayrılabilir⁽²⁵⁾. Aşağıda bu grupların adları ile herbirine birer örnek verilmiştir.

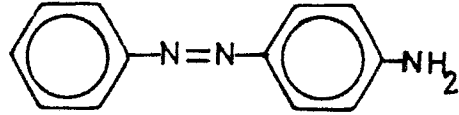
1- Nitro boyalar :Pikrik asit



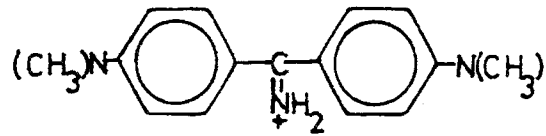
2- Nitrozo boyalar : α -Nitrozo, β -naftol



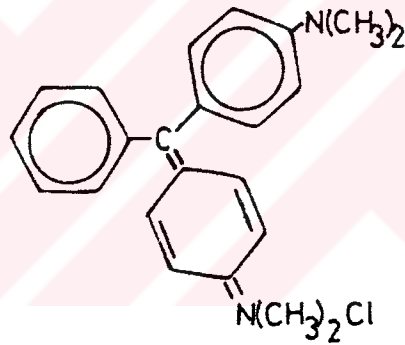
3- Azo boyaları : Anilin (p-amino azo benzen)



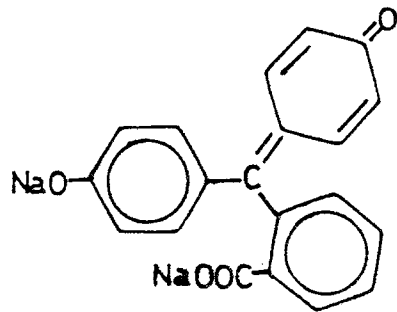
4- Difenilmetan boyaları : Auramin-O



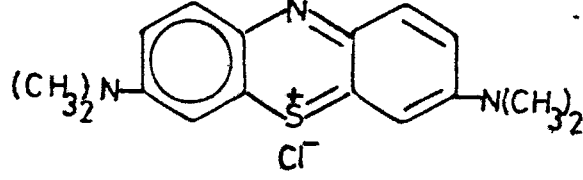
5- Trifenilmetan boyalar : Malahit yeşili



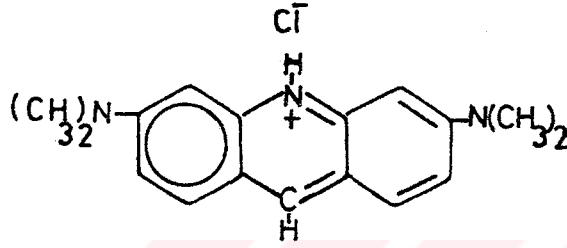
6- Ksanten boyaları: Fenolftalein (disodyum tuzu)



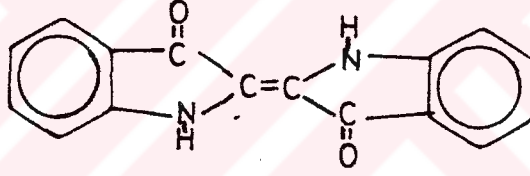
7- Kinon-imin boyaları : Metilen mavisi



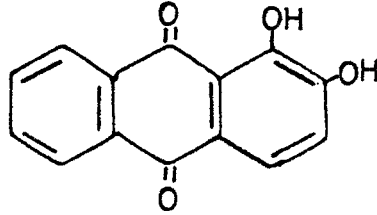
8- Hetero-siklik boyalar : Akridin boyalar



9- Vat boyalar : İndigo

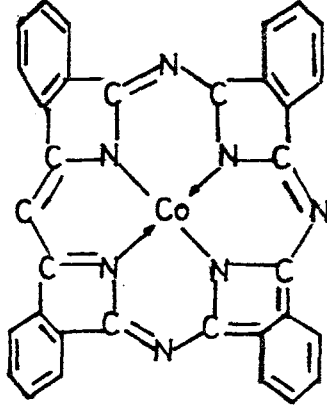


10- Antrakinoid boyalar : Alizarin



11- Sülfür boyaları : Kükürt siyahı,
 CI sülfür siyahı 2,
 CI sülfür yeşili 3,
 CI sülfür siyahı 1.

12- Ftalosiyanin boyalar : Co-ftalosiyanin



II.3.1.2. Boyaların Boyama Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması

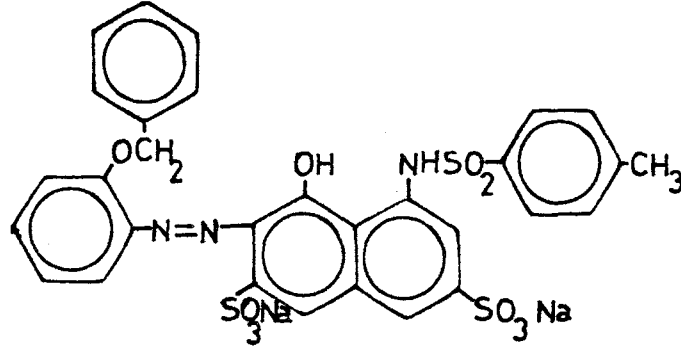
Boyama yöntemlerinin aslında, boyanın cinsi ve kimyasal yapısı ile boyanacak malzemenin kimyasal ve fiziksel yapısına doğrudan doğruya bağlı olacağı açıktır. Bu nedenle boyama yöntemlerine göre sınıflandırma ile kimyasal yapılarına göre sınıflandırmayı birbirinden ayırmak oldukça zordur. Burada özellikle yün boyamada kullanılan boyalar üzerinde durulacaktır. Bu bakımdan boyaları 7 ana gruba ayırabiliriz⁽²⁰⁾.

- 1- Asidik boyalar
 - 2- Bazik boyalar
 - 3- Mordanlı boyalar
 - 4- Kompleks boyalar
 - 5- Reaktif (kenetlenme-istihraç) boyalar
 - 6- Vat (indigoid-küpe) boyalar
 - 7- Doğrudan (direct) boyalar
- Şimdi bunları ayrı ayrı inceleyelim.

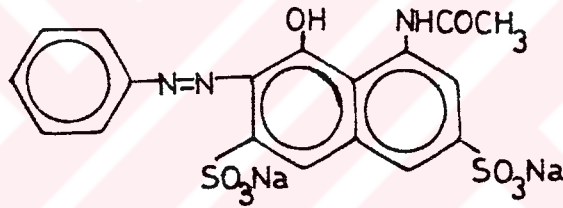
1- Asidik Boyalar

Asidik boyaların, çoğunluğu sülfonik asit tuzları olmakla birlikte, karboksil grubu içeren asidik boyalar

da vardır. Asidik boyalar çözeltilerinde renkli birer anyon halinde bulunurlar. Asidik boyalara örnek olarak, "polar Brilliant Red 3B(Gy)" ve "Azogeranine 2G" verilebilir.



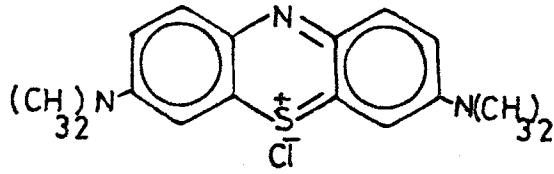
Polar Brilliant Red 3B(Gy)



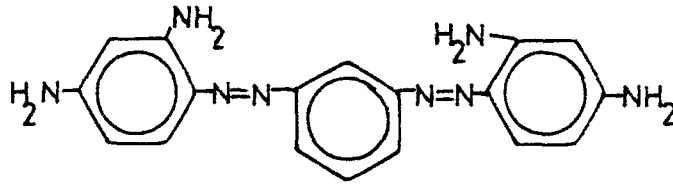
Azogeranine 2G

2- Bazik Boyalar

Bazik boyalar da çözeltilerinde renkli birer katyon içerirler. Bazik boyalar, çoğunluğu suda çözünür suda çözünmeyenleri de vardır. Boya olarak kullanılanları, hidroklorür tuzları şeklinde olup, sulu çözeltilerinde boyarmadde katyonu yünün anyonik gruplarıyla yün-boyarmadde tuzunu oluşturarak boyama sağlarlar. Bunların en karakteristik özellikleri, parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Bazik boyalara örnek olarak, metilen mavisi ve bismark kahverengisi verilebilir.



Metilen mavisi



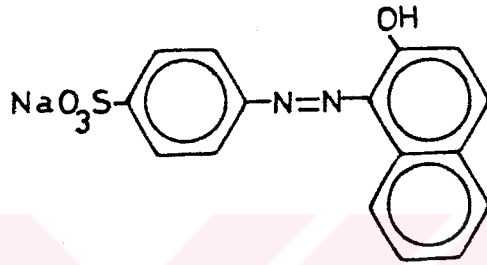
Bismarck kahverengisi

3- Mordanlı Boyalar

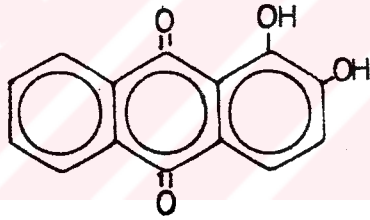
Bazı organik boyar maddeler, yüne iyi tutunmamakta ve dolayısıyla, boya haslıkları düşük olmaktadır. Bu tür maddeler, çoğu geçiş metalleri olmak üzere birçok metal ile birlikte kullanıldığında yünün amino ya da karboksil gruplarına çok daha kuvvetli bir şekilde fiziksel ya da kimyasal olarak tutunmakta ve böylece boyanın kalıcılığı ve dayanıklılığı sağlanmakta, yani haslık derecesi yükselmektedir. Bu tür boyalara "mordan boyalar" denir ve bu amaçla kullanılan metal tuz ve oksitlerine de "mordan" denir. Bunun için, boyar maddelerin ve boyanacak liflerin yapılarının bilinmediği çağlarda bile, demir oksitleri (paslı çivi), şap ($\text{KAlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{KFeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), göztaşı ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) v.b. gibi birçok madde kullanılmıştır. Boya kimyasının gelişmesinden sonra, ilk ve en çok kullanılan maddelerden birisi krom bileşikleri, örneğin, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ olduğundan mordanlı boyalara "krom boyaları" da denilmektedir.

Mordan maddelerinden gelen metal atom ve/veya iyonları yalnızca boyar madde molekülünün yüne sağlam bir

şekilde bağlanmasını sağlamakla kalmaz, çoğu zaman, boyar madde-metal-lif kompleksi oluşturarak soğurulan ışığın dalga boyunu, dolayısıyla boyanın rengini de değiştirir. Örneğin, alizarin CuSO_4 ' la koyu sarı rengi, FeSO_4 ' la açık kahverengi vermektedir. Çok değişik kimyasal yapıda mordanla kullanılan boyar maddeler vardır. Aşağıda bunlara iki örnek verilmiştir.



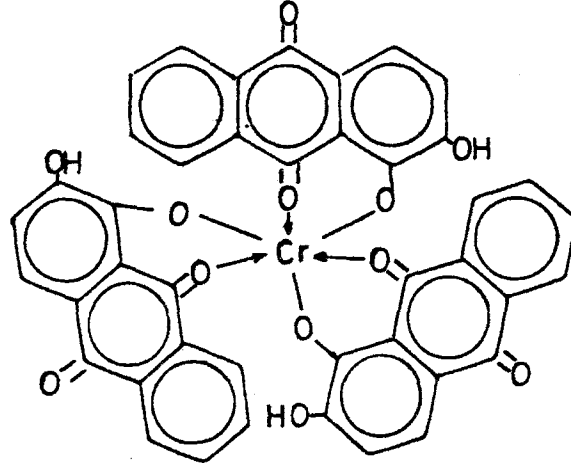
Naphthalene Orange G



Alizarin

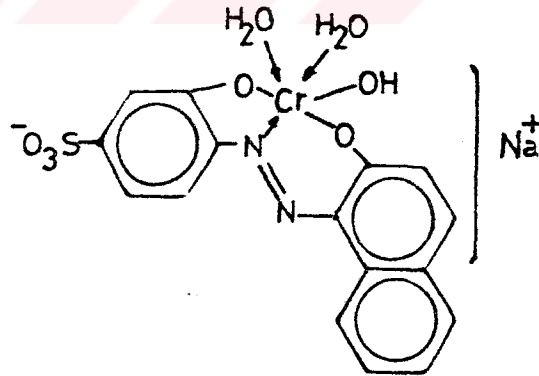
4- Kompleks Boyalar

Bunlar kimyasal açıdan mordanlı boyalara çok benzerler, burada boyamadan önce, boyar madde ile metaller kompleks oluşturur. Yani bunlar boyar maddelerin organometalik kompleksleridir. Örneğin, alizarin Cr-VI ile aşağıdaki kompleksi oluşturmaktadır.



Cr-VI-Alizarin Kompleksi

Azo boyar maddelerin çoğu da Cr-III ile aşağıdaki gibi kompleksler oluşturmaktadır. Aslında organik boyar maddelerin hemen hemen tümü kompleks boya oluşturabilirler.

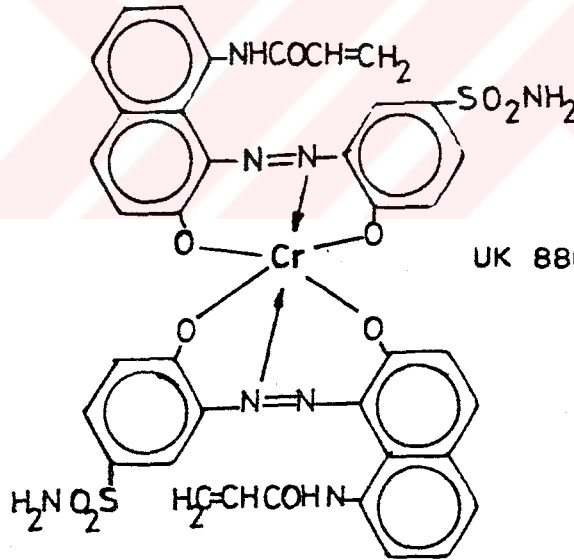
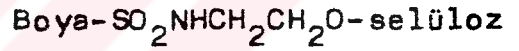
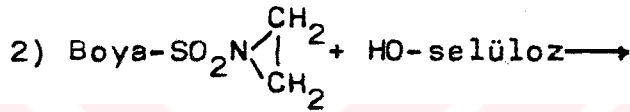
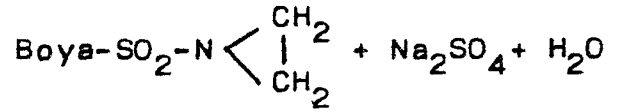
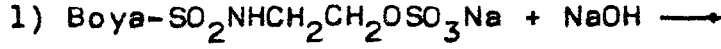


Cr - III-Alizarin kompleksi

5- Reaktif Boyalar

Bu tip boyalar, boyanacak malzemeye fiziksel olarak tutunma yerine doğrudan doğruya onlarla kimyasal bağ yapan maddelerdir. Bunlar selülozik liflerin hidroksil grupları, protein liflerin (yün) amino ve karboksilik

grupları ile kovalent bağlar oluşturabilirler. Fakat bu sınıftan boyalar daha çok selülozik lifler için uygundur. Aşağıda, bir selülozik ve bir de protein lif için örnek verilmiştir.



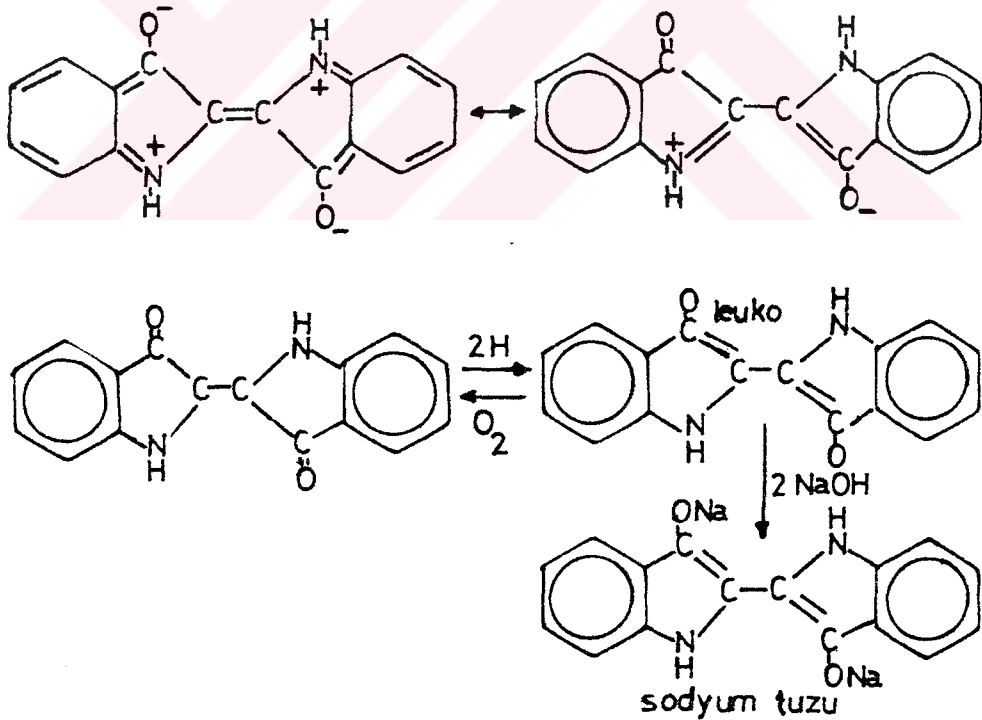
6- Vat (indigoid-küpe) Boyalar

Bunlar suda çözünmezler ve doğrudan boyamada kullanılamazlar. Fakat baz varlığında leuko biçimine indirgenip çözünürler. Leuko bileşiğinin çözeltisi boyamada kullanılabilir ve genellikle hava ile temas sonucu lif içinde yeniden yükseltgenerek orijinal çözünmez boya biçimine dönüşür.

Vat boyaların ilk örneği, çok eskiden beri Hindistan'da kullanılan indigo, bir diğeri ise Akdeniz ülkelerinde bazı deniz kabuklarından elde edilen ve Musa Peygamber zamanından beri bilen Tyrian morudur.

Bütün vat boyaları karbonil gruplarına dayalı quinoind sistemleri içerirler ve ıslatma (Vat) işleminde bu karboniller $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{C}}}-\text{OH}$ grubuna indirgenirler. Bazik ortamda kullanıldığında bu yapı $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{C}}}-\text{ONa}$ şekline dönüşür.

Vat boyalar selülozik lifler yanında yün, ipek, naylon ve asetat liflerinin boyanmasında da kullanılır. Ancak bazik ortam gerektirmesi yün için uygulanmasını sınırlar. Yünün zarar görmesini engellemek için, tutkal gibi koruyucu maddeler kullanılmaktadır. Aşağıda bir vat boya olan indigonun değişik yapıları verilmiştir.



7- Direkt Boyalar

Bunlar lifleri asidik veya nötral ortamda mordansız boyamaya yarayan anyonik karakterde boyalardır. Asidik boyalar gibi, boyar madde asitlerinin sodyum tuzu şeklinde bulunurlar. Bu boyaların asidik veya bazik boyalardan farkları, elyafa asit veya bazik gruplarıyla değil, H-bağlarıyla tutunmasıdır⁽²⁰⁾. Direkt boyalara örnek olarak, Direct Blue-6, Direct Braun-1 verilebilir.

II.3.1.3. Boyaların Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması

Elde edildikleri kaynaklara göre boyalar, (1)doğal (2) yapay (sentetik) boyalar olarak iki büyük gruba ayrılır. Dünyada kullanılan ilk boyalar, inorganik ve organik (bitkiler ve hayvanlardan elde edilen) boyalar idi. Daha sonra indigo türevlerinin sentezlenmesinden itibaren binlerce çeşit inorganik ve organik yapay boyalar elde edilmiştir. Bu çalışmanın konusu, bitkisel doğal boyar maddeye dayandığı için, bu bölümde daha çok doğal bitkisel boyar maddeler anlatılacaktır.

II.3.2. Doğal Bitkisel Boyalar

I. Bölümde bitkisel boyaların tarihçesi ve genel bilgiler verilmiştir. Bu kesimde yaygın olarak boyacılıkta kullanılan bitkiler, verdikleri renklere göre çizelgeler halinde verilecektir. (Çizelge-II.4, II.5, II.6, II.7, II.8) Bu çizelgelerde verilen renkler, bu bitkilerden en çok elde edilen renklerdir. Bu çalışmada olduğu gibi aslında, bu bitkilerin ana boyar maddelerinden farklı mordanlar ile, çok farklı renkler elde etmek mümkündür.

Çizelge -II.4. Sarı Renk Veren, Boya Bitkileri⁽²⁶⁾.

Bitkinin Adı	Boya İçin Kullanılan Kısımları
Eğrelti otu (<i>Pteris aquilina</i>)	Kök
Elma ağacı (<i>Pyrus molus</i>)	İç kabuk
Kibrit otu (<i>Lycopodium alpinum</i> , <i>L. complanatum</i> , <i>L. clavatum</i>)	Bitkinin tümü
Liken (<i>Usnea barbata</i>)	-
Karamuk, (<i>Berberis vulgaris</i>)	Kök, genç filiz ve yaşlı gövde
Beyaz huş (<i>Betula alba</i>)	Yaprak
Böğürtlen (<i>Rukus fruticosus</i>)	Genç filiz, yaprak ve kök
Armut ağacı	Yaprak
Kaltha (<i>Caltha palustris</i>)	-
Meşe (<i>Quercus robur</i>)	Kabuk
Kızılağaç (<i>Alnus glutinosa</i> <i>A. incana</i>)	Yaprak ve kabuk
Dişbudak (<i>Fraxinus excelsior</i>)	Taze iç kabuk
Titrek kavak (<i>Populus tremula</i>)	Yaprak
Boyacı papatyası (<i>Anthemis tinctoria</i>)	Taze ve kurumuş çiçek başı
Akdiken (<i>Rhamnus frangula</i>)	Kabuk
Soğan (<i>Allium sativum</i>)	Kabuk
Kanarya otu (<i>Senecio jacobaea</i>)	Bitki kısmı
Binbirdelik otu (<i>Hypericum perforatum</i>)	Bitki kısmı
Çoban değneği (<i>Polyconum persicaria</i> , <i>P. Lapathifolium</i>)	Taze yaprak
Melez çam (<i>Pinus larix</i>)	İğne yaprak ve kabuk
Kurt bağı (<i>Ligustrum vulgare</i>)	Yaprak
Söğüt (<i>Salix pentandra</i>)	Yaprak

Solucan otu (<i>Tanacetum vulgare</i>)	Taze ve kurumuş çiçek başı
Saz, karnış (<i>Phragmites communis</i>)	Yaç çiçeği
Çiğdem (<i>Crous sativus</i>)	Çiçek
At kuyruğu (<i>Equisetum sylvaticum</i> , <i>E. pratense</i> <i>E. aruvense</i>)	Yaprak
Ladin (<i>Picea abies</i>)	Kozalak
Sevgi (muhabbet) çiçeği (<i>Ruseda luteola</i>)	Bitkinin tümü
Yoğurt otu (<i>Galium verum</i>)	Çiçek
Çayır sedefi (<i>Thalictrum flavum</i>)	Yaprak

Çizelge-II.5. Kırmızı Renk Veren Boya Bitkileri⁽²⁶⁾.

Bitkinin Adı	Boya için kullanılan kısımları
Cüce mürver (<i>Sambucus Ebulus</i>)	Meyve
Beş parmak otu (<i>Potentilla tormentilla</i>)	Kök
Isırgan (<i>Urtica dioica</i>)	Sap
Boyacı yapışkan otu (<i>Asperula tinctoric</i>)	Kök
Akdiken, Barut ağacı (<i>Rhamnus Frangula</i>)	Kök
Kuş üzümü, yabani mersin (<i>Vaccinium myrtillus</i>)	Meyve
Kök boya, boyacı kökü (<i>Rubia tinctorum</i>)	Kök
Yoğurt otları (<i>Galium boreale</i> , <i>G. molluga</i>)	Kök

Boyacı engerek otu, Boyacı havaciva otu (<i>Anchusa tinctoria</i>)	Kök, kabuk
Aspir, Boyacı aspiri, yalancı safran (<i>Corthamus tinctoria</i>)	Çiçek uçları
Şeytan şalgamı (<i>Bryonia dioica</i>)	Meyve

Çizelge-II.6. Mavi Renk Veren Boya Bitkileri⁽⁸⁾.

Bitkinin Adı	Boya için kullanılan kısımları
Cüce mürver (<i>Sambucus ebulus</i>)	Meyve
Kuş üzümü, yabani mersin (<i>Vaccinium myrtillus</i>)	Meyve
Mürver (<i>Sambucus nigra</i>)	Meyve
Kurtbağrı (<i>Ligustrum vulgose</i>)	Meyve
Çakal eriği (<i>Prunus spinosa</i>)	Olgunlaşmış meyve
Uyuz otu (<i>Scabiosa succisa</i>)	-
Çivit otu (<i>Isatis tinctoria</i>)	-

Çizelge-II.7. Kahverengi Veren Boya Bitkileri⁽²⁶⁾.

Bitkinin Adı	Boya için kullanılan kısımları
Beyaz huş (<i>Betula alba</i>)	Kabuk
Kuş üvezi (<i>Sorbus aucuparia</i>)	Kabuk
Saplı meşe (<i>Qwercus robur</i>)	Kabuk
Kızılağaç (<i>Alnus incana, A. glutinose</i>)	Kabuk
Titrek kavak (<i>Populus tremula</i>)	Kabuk
Akdiken, barutağacı (<i>Rhamnus frangula</i>)	Kabuk

Kuş üzümü (<i>Vaccinium myrtillus</i>)	Meyve
Şerbetçi otu (<i>Humulus lupulus</i>)	Sap
Palamut (<i>Valonea</i>)	-
Melez çam (<i>Pinus larix</i>)	Kozalak
Söğüt (<i>Salix pentandra</i>)	Kabuk
Çakal eriği (<i>Prunus spinosa</i>)	Kabuk
Cüce ardiç (<i>Juniperus communis</i>)	Meyve
Ceviz (<i>Juglans regia</i>)	Meyve, yaprak taze kök

Çizelge-II.8. Gri ve Siyah Renk Veren Boya Bitkileri⁽²⁶⁾.

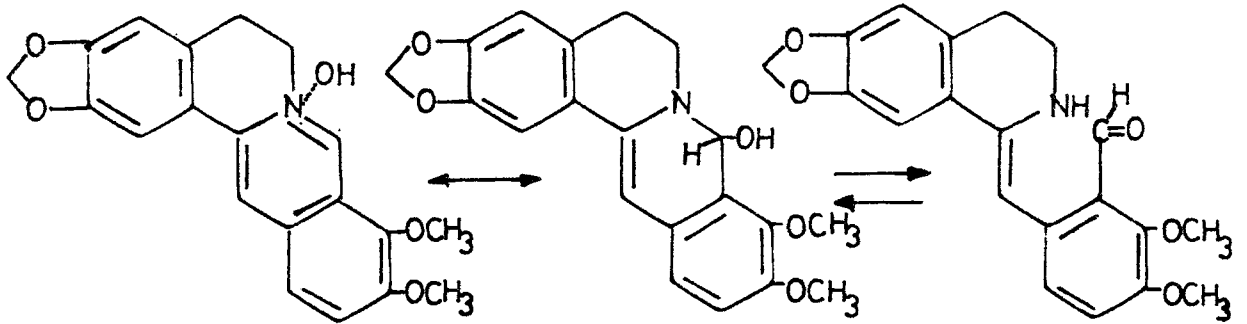
Bitkinin Adı	Boya için kullanılan kısımları
Cüce mürver (<i>Sambucus ebulus</i>)	Meyve
Beyaz huş (<i>Betula alba</i>)	Kabuk
Böğürtlen (<i>Rubus fruticosus</i>)	Meyve ve kök
Kuş üvezi (<i>Sorbus aucuparia</i>)	Kabuk
Saplı meşe (<i>Quercus robur</i>)	Kabuk
Kızılağaç (<i>Alnus incana</i> , A. glutinosa)	Kabuk, dal ve tohum
Aslan pençesi (<i>Alchemilla</i> vulgaris)	Taze ve kuru yaprak
Yabani mersin, ayı üzümü (<i>Vaccinium myrtillus</i>)	Meyve ve yaprak
Mürver (<i>Sambucus nigra</i>)	Meyve ve kabuk
Palamut (<i>Valonea</i>)	Meyve ve yaprak
Labada (<i>Rumex acetosa</i>)	Taze yaprak
Sumak (<i>Rhus coriarric</i>)	Taze ve kurutulmuş meyve
Ladin (<i>Picea abies</i>)	Dal, kabuk
Erik (<i>Prunus padus</i>)	Kabuk
Süsen (<i>Iris pseudacorus</i>)	Kök
Beyaz nilüfer (<i>Nymphaea</i>)	Kök

II.3.3. Berberin ve Özellikleri

Berberin, $C_{20}H_{19}NO_5$ molekül formülüne sahip, kimyasal olarak; 5,6 dihidro-9,10 dimetoksi benzo-[9]-1,3 benzodioksolo (5,6- α) kinolizin-8-ol olan, susuz halde $145^{\circ}C$ 'ta eriyen, suda çözünmeyen (kristal sulu ise suda çözünür), alkol ve eterde çözünen sarı renkli bir boyar maddedir. Berberin tuzlarından berberin hidroklorür, $C_{20}H_{22}ClNO_6$ ($C_{20}H_{18}NO_4Cl \cdot 2H_2O$) molekül formülüne sahip suda çözünen alkol ve eterde çözünmeyen sarı renkli bir boyar maddedir⁽²⁷⁾.

Berberin, 1824 yılında Brandes tarafından Karamuk (Berberis Vulgaris L.) bitkisinin köklerinden izole edildi ve 1835'te Buchner tarafından Berberin adı verildi^(28,29). Berberinin bugünkü bilinen yapısı, Perkin'in çalışmalarıyla açıklandı ve 1925'de Perkin, Rây, Robinson tarafından ilk kez kimyasal yöntemlerle sentezlendi⁽³⁰⁾.

Berberin üç tautomeric biçimde bulunur⁽³⁷⁾. Bunlar : (1)Amonyaksı; (2) siklik amino aldehit veya karbinolik; (3) açık amino aldehit biçimleridir. İlgili yapılar aşağıda verilmiştir.

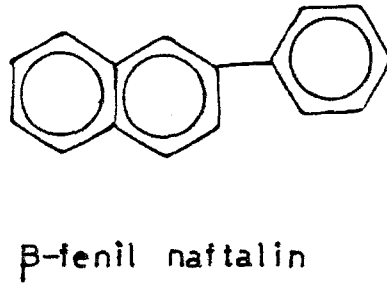
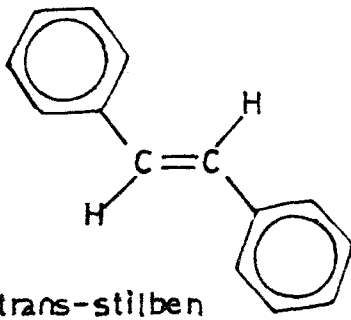


(1)Amonyaksı yapı (2)Siklik amino aldehit (karbinolik) yapı (3)Açık amino aldehit yapı

Berberinin amino aldehit biçimleri, bazik çözeltilerinde görülürler (2) ve (3) biçimlerinin eş zamanlı olarak dengede oldukları ileri sürülmektedir⁽³¹⁾. Berberin kolayca aldehit formundan quaterner amonyum biçimine geçebilir. Bu da siklik formda onun yalancı bazlığını (pseudo base) sağlar. Bununla birlikte berberin, aldehit grubunun bazik ortamda kolayca oluşturduğu karakteristik tepkimeleri verdiği için, açık amino-aldehit biçiminin oluşma olasılığı da aynı mertebededir.

Berberinin suda ve etil alkoldeki çözeltisinin soğurma spektrumlarının üç maksimum gösterdiği Skinner tarafından bulunmuştur⁽³²⁾. Bunlar $\lambda = 265, 342$ ve 420 nm dalga boylarındadır. Skinner etanoldeki berberin klorüre KOH' in batokromik etki yaptığını, yukarıdaki ilk iki soğurma pikinin $\lambda = 282$ ve 362 nm'ye kaydığını 420 nm'deki de kaybolduğunu gözlemiştir. Bazik ortamda aldehit biçiminin soğurma piki $\lambda = 270$ nm dalga boyundadır.

Ayrıca berberindeki konjugasyonun $\lambda = 285$ nm'de soğurma piki veren β -fenil naftalindeki benzeri olduğu da söylenebilir. Yine berberinin karbinolik biçimi $\lambda = 307$ nm'de soğurma piki veren trans-stilbenin çok benzeridir^(17,31).



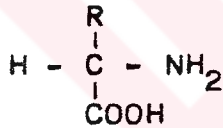
Berberinin bazik ortamda bazı yapı farklılıklarından başka; Ca, Cu, Zn, Co, Sn, Mn, Sb, Fe tuzları ile de bazı kompleksler oluşturduğu bilinmektedir⁽³³⁾.

II.4. Yünün Kimyasal ve Fiziksel Yapısı

Yünün yapısı, doğal olarak boyama mekanizması ve işlemleriyle çok yakından ilişkilidir. Bu kesimde çalışmamız açısından önemli olan yün özellikleri kısaca incelenecektir.

II.4.1. Yünün Kimyasal Yapısı

Yün kimyasal yapısı bakımından, bir proteinler karışımı olan keratindir^(37,39,40). Bilindiği gibi proteinler, amino asitlerin değişik bileşim ve zincir uzunluğundaki polimerleridir. Bu polimerleri oluşturan amino asitlerin genel formülleri;



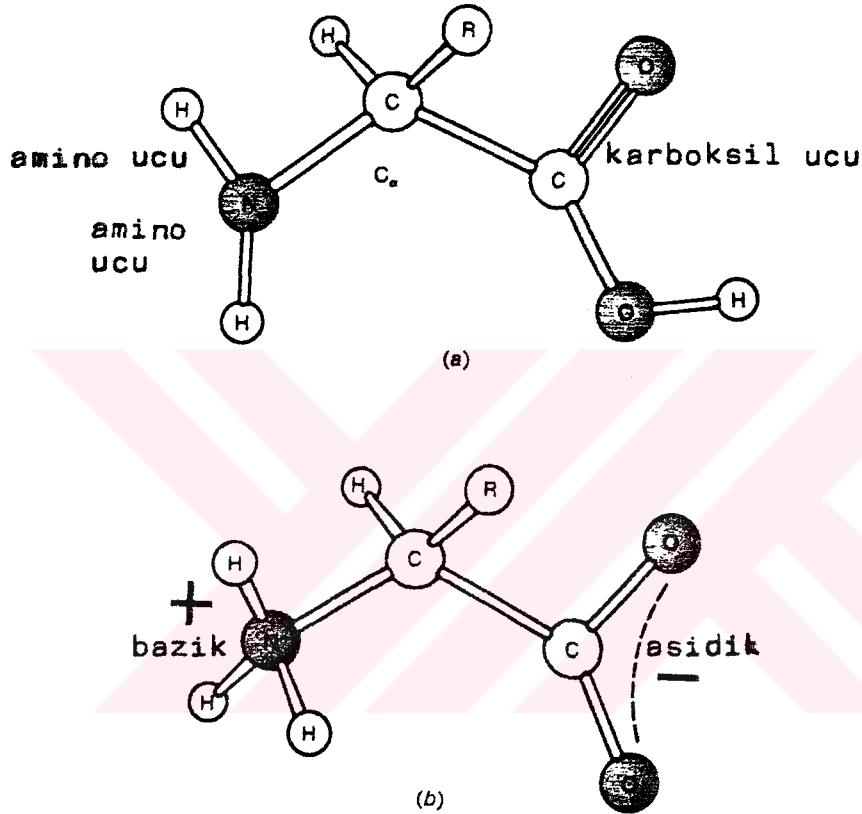
şeklinde dir. Amino asitlerin genel formülündeki R köküne "rezidü (kalıntı)" denir. Yünün yapısında en çok bulunan amino-asitlerin formül ve oranları Çizelge-II.9'da verilmiştir^(37,39).

Çizelge-II.9. Yünün Yapısında Bulunan Amino Asitler

Amino asit	Formülü	mol/ g yün
Glisin(Gly)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2 \end{array}$	770
Alanin(Ala)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	492
Valin(Val)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	510
Lösin(Leu)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	686

Izolösín(Ile)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	288
Fenil alanin(Phe)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	250
Lisin(Lys)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HOOC}-\text{CH}- (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 \end{array}$	241
Tirozin(Tyr)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	362
Triptofan(Trp)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \end{array}$	37
Histidin(His)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=CH} \\ \text{N} \\ \text{=CH} \end{array} \end{array}$	65
Arginin(Arg)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \text{HN}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{HOOC}-\text{CH}- (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} \end{array}$	622
Serin(Ser)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	1030
Treonin(Thr)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \text{ OH} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	612
Aspartikasit(Asp)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	566
Glutamikasit(Glu)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}- (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH} \end{array}$	1058
Sistin(Cys)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	1048
Metiyonin(Met)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}- (\text{CH}_2)_2 - \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	46
Sistein(CySH)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH} \end{array}$	-
Prolin(Pro)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	622

Bir amino asit molekülü içerdiği amino grubundan ($-\text{NH}_2$) dolayı bazik karakter; karboksil grubundan ($-\text{COOH}$) dolayı da asidik karakter gösterir. Yani amfoter yapıdadır. Şekil-II.1'de bir amino asidin açık yapısı ile asidik ve bazik uçları gösterilmiştir.



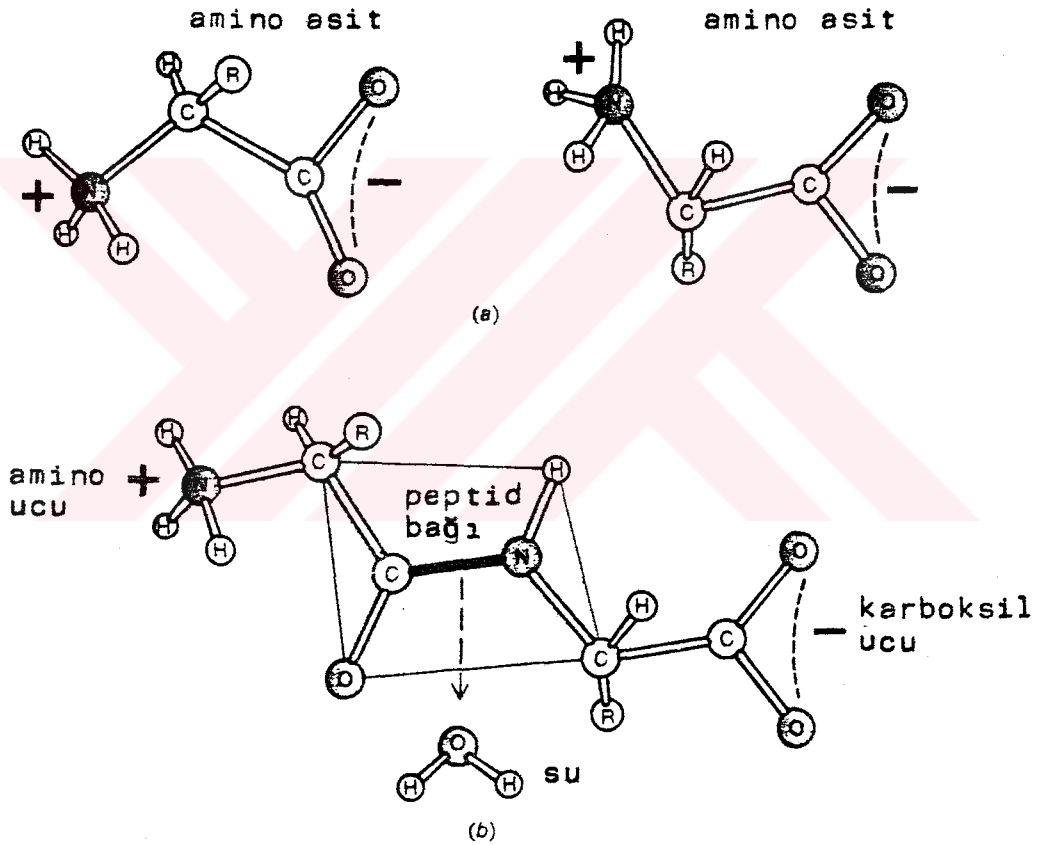
Şekil-II.1.(a) Amino asidin açık yapısı⁽³⁸⁾,
(b) Amino asidin çift yüklü(iç tuz) yapısı.

Her amino asidin asidik ve bazik karakterlerinin birbirlerini nötralize ettiği pH değerleri vardır. Bu pH değerlerine "izoiyonik nokta" denir. Amino asitlerin sulu çözeltilerinde, çözücü ile amino asidin kimyasal potansiyellerinin eşit olduğu noktaya "izoelektrik nokta" denir. Amino asitlerde izoiyonik nokta ile izoelektrik noktanın pH'ları aynıdır. Bu pH'da amino asidin pozitif ve negatif kısımlarının derişimleri eşittir. Bu noktadaki pH;

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

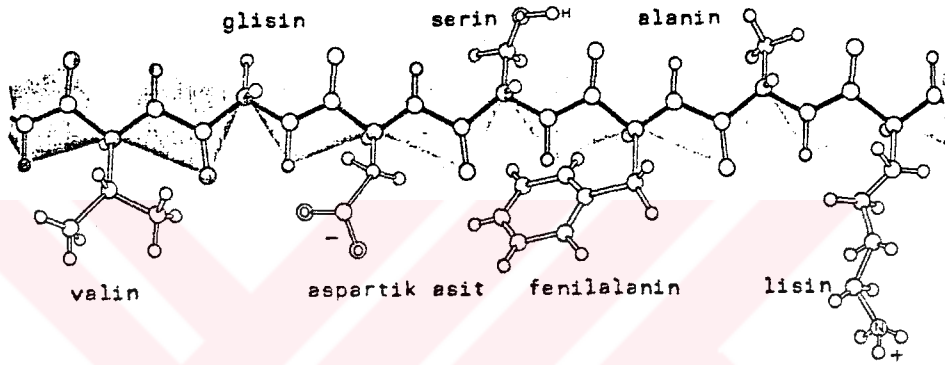
formülü ile verilir. Burada K_1 ve K_2 amino asidin asidik ve bazik sabitleridir.

İki amino-asit molekülünden birinin hidroksil grubu ile ötekının amino grubunun kondenzasyonu ile oluşan polimerlere "peptid" denir^(37,38). Şekil-II.2'de iki amino asit molekülünün kondenzasyonu görülmektedir.



Şekil-II.2. İki amino asit molekülünden bir dipeptidin oluşumu. (a) iki amino asit molekülü, (b) iki amino asitten birinin hidroksil ucu ile diğerinin amino ucunun bir peptid bağı (-C(=O)-NH-) oluşturması⁽³⁸⁾.

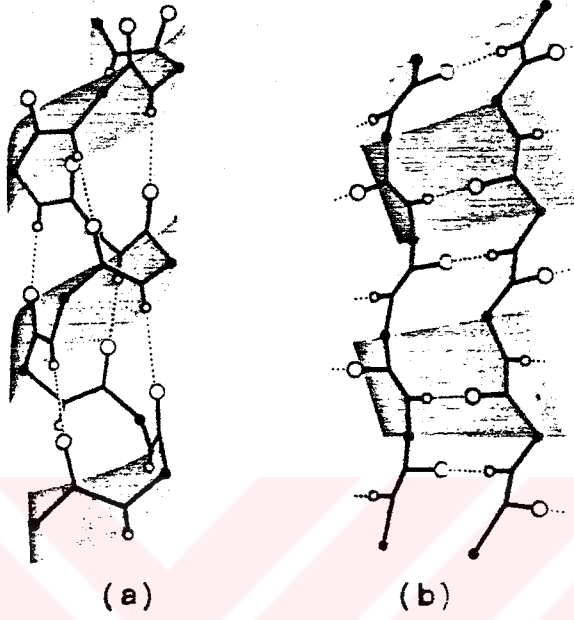
Çok sayıda amino asidin kondenzasyonu ile oluşan bileşiklere "polipeptid" ve molekül ağırlığı 10.000g/mol-den daha büyük olan, selofan zarından dializ olmayan polipeptidlere de "protein" denir^(37,38). Bir polipeptid zincirinin yapısı Şekil-II.3'te görülmektedir.



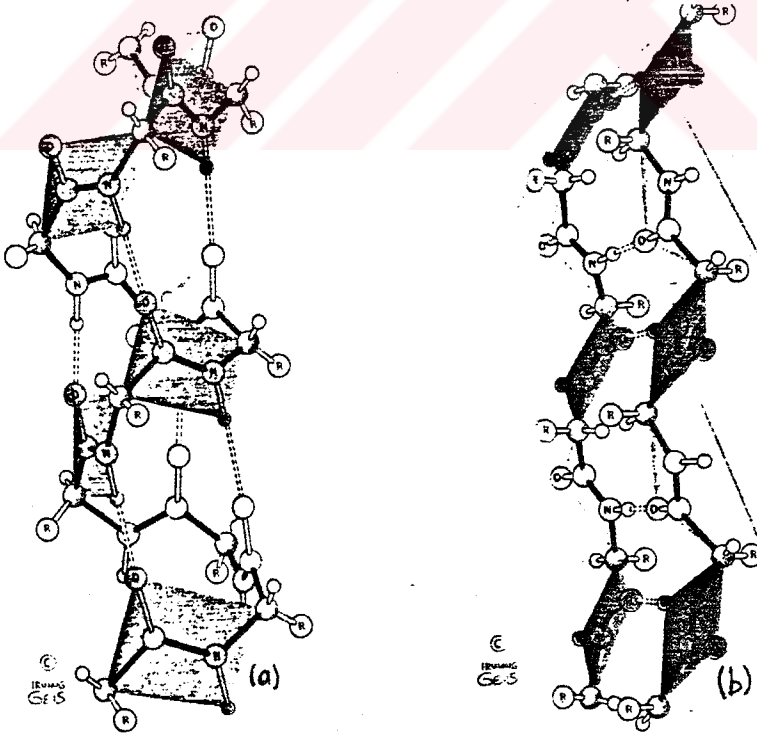
Şekil-II.3. Bir polipeptid zincirinin temel yapısı. (Siyah çubuk ana zinciri, açık çubuklar ona bağlı yan zincirleri göstermektedir)⁽³⁸⁾.

Yünün ana yapısını oluşturan keratin oluşumunda, Çizelge-II.9'da görülen amino-asitlerin oluşturduğu protein zincirleri, sarmal (helis) oluşturarak uzadıkları, X-ışını kırınımından anlaşılmıştır. Bu sarmallara α -helis yapı denir. Sarmallardan oluşan keratine α -keratin adı verilir. Yün gerildiğinde sarmallar, kademeli olarak kırık düzlemsel bir yapıya dönüşürler ki, buna da β -keratin adı verilir. Bu iki yapı tersinir olarak birbirine dönüşürler (Şekil-II.4. ve Şekil-II.5.). Şekil-II.6'da görüldüğü gibi sarmalların üçü birbirlerine dolanarak bir protofibrili (ön lif); bunların birkaç tanesi bir araya gelerek mikrofibrili, birçok mikrofibril de bir araya gelerek makrofibrili oluştururlar. Pek çok sayıda makro-

fibrilin de biraraya gelmesiyle bir yün (saç-kıl) lifi oluşur (39,40).

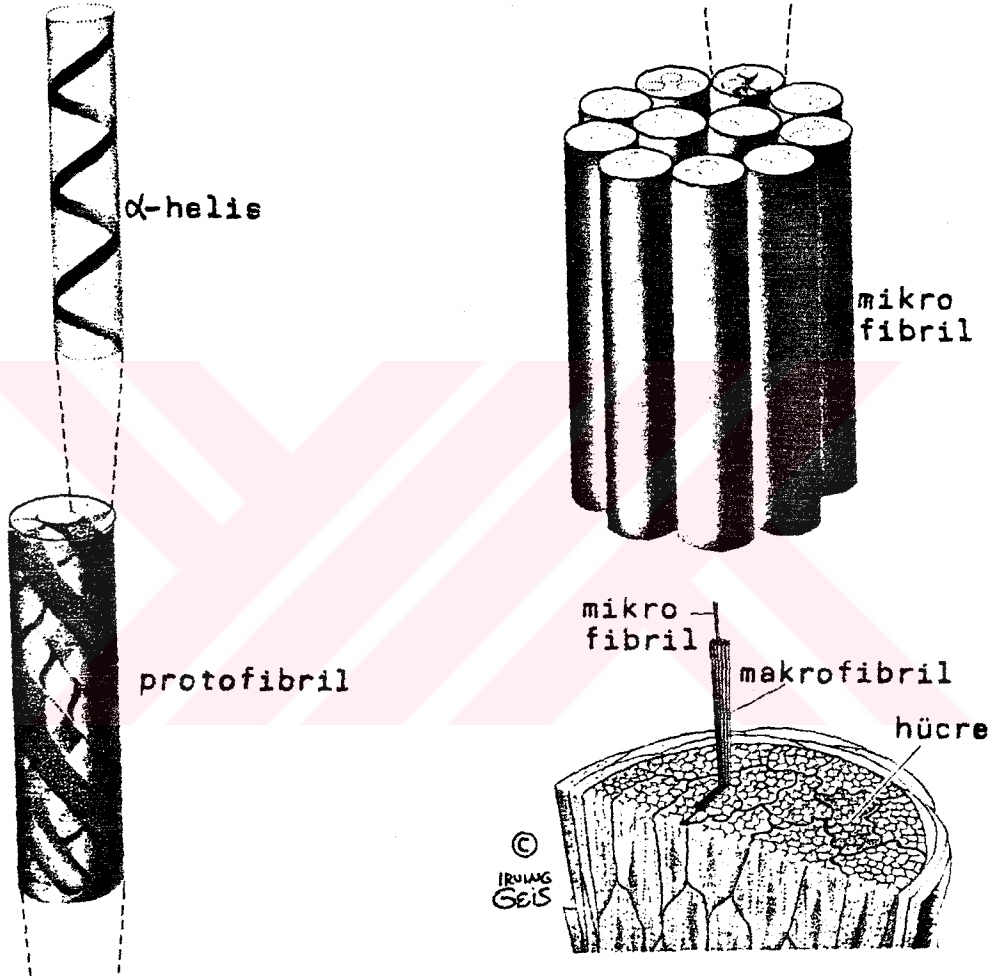


Şekil-II.4. (a) α -sarmalı, (b) β -tabakaları (38).



Şekil-II.5. (a) α -keratin yapısı (H bağları kesik çizgilerle gösterilmiştir) (b) β -keratin yapısı (38).

Sarmalı oluşturan polipeptid zincirleri düz bir zincir olmayıp, çoğunlukla dallanmış durumdadırlar. Bu "yan zincir" lerin aktif uçları ana zincirden oluşan lifciklerin birbirlerine tutunmalarını da sağlar.



Şekil-II.6. α -keratin yapısında saç lifinin, bir α -helisten, protofibril, mikrofibril, makrofibril ve sonuçta bir tek yün (saç kılı) lifine kadar olan yapısı (38).

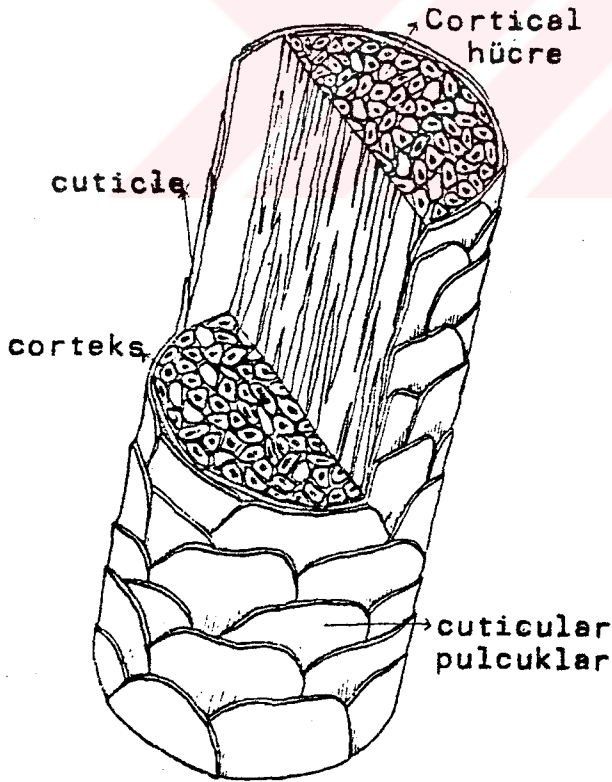
II.4.2. Yünün Fiziksel Yapısı

Yün ve saç liflerinin ince kesitlerinin elektron mikrografları, bunların 7nm çapında ve çok uzun mikrofibrillerin 10 nm aralıklarla hegzagonal düzende dizilmelerinden oluştuğunu göstermiştir. Mikrolifler kristal, sarmal şeklinde ve düşük kükürtlü proteinlerden; aralarındaki matriks ise çapraz bağlı amorf ve yüksek kükürtlü proteinlerden oluşmuştur^(39,40).

Lastiksi bir matriks içerisindeki bu kristal lifcik modeli, yünün deformasyon özelliklerini açıklamaktadır. Mikrofibrillerin ince yapılarının incelenmesinden, bunların yaklaşık 20 nm aralıklarla tekrarlanan protofibril takımlarından oluştuğunu gösteren bulgular elde edilmiştir. X-ışını kırınım diyagramlarının daha ayrıntılı incelenmesinden ise, 20nm'den çok daha uzun kristal yapılar görülmüş ve bu yapılardaki kesik kısımların ise, uygun köprülerle birbirine tutunduğu düşünülmektedir⁽⁴⁰⁾.

Yün lifleri, karmaşık yapısı Şekil-II.7'de gösterilen, kabaca kökten uca doğru incelen silindirik bir yapıdadır. Normal olarak spiral kıvrımlanmış biçimdedir. İnce yapısı yukarıda anlatılan lifin, yığmsal yapısı cortical hücre kütesinden oluşmuştur. Lifler, kabuklu hücrelerden oluşmuştur. Kaba yünde merkezde farklı tip hücrelerden yapılmış bir öz olabilir, fakat ince yünde bu bulunmaz. Lif yüzeyinde uca doğru yönelmiş pulcuklar vardır. Bunlar lifin sürtünme davranışında önemlidir. Bu pulcukların yüzeyinde ve muhtemelen bunların çevresinde sürekli bir tabaka halinde epicutical denilen bir zar vardır. Bu tabaka lif içerisine doğru madde diffüzyonuna bir engel oluşturur. Corteksle pulcuklar arasında alt-pulcuk zarı denilen bir diğer ince tabaka daha vardır. Ayrıca hücreler arası malzeme de bulunmaktadır. Yün, Şekil-II.8'de gösterildiği gibi, iki taraflı bir yapı da gösterir.

Bunun bir tarafına para-corteks (taralı kısım), diğer tarafına orto-corteks denir. İki taraftaki hücrelerin kimyasal bileşiklerinin farklı olduğu düşünülmektedir. Para-corteksin daha çok sistin grupları ve molekül zincirlerinin arasında çapraz bağlanmalar yaptığı, çok kararlı olduğu ve dolayısıyla orto-corteksten daha az boya soğurduğu bilinmektedir. Para-corteks, her zaman Şekil-II.8 de gösterildiği gibi kıvrımın iç kısmında bulunur. Böylece lifin sarmal biçimi, orto ve para-corteksin tüm yün lifi boyunca birbirleri çevresinde kıvrılmalarından ortaya çıkar. Bazı ortamda bu sarmallanma tersine döner. Liflerin bu iki kısmı çevresel değişimlere farklı tepkiler gösterdiğinden, yün sürekli olarak kıvrılır ve bükülür. Bazı saç liflerinde bu iki yapı, biri diğerini çevreleyecek biçimde radyal olarak düzenlenirler. Bu saçlar kıvrılmaz⁽⁴⁰⁾.



Şekil-II.7. Yün lifinin
ince yapısı

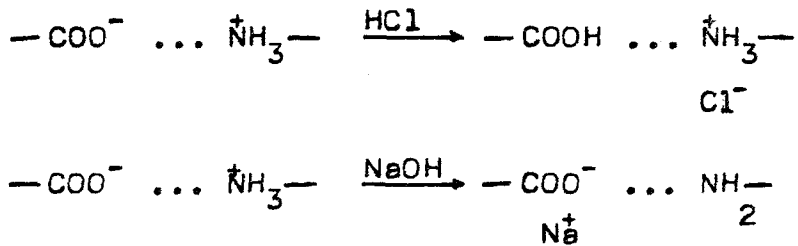


Şekil-II.8. Yün yapısının
ince kesiti

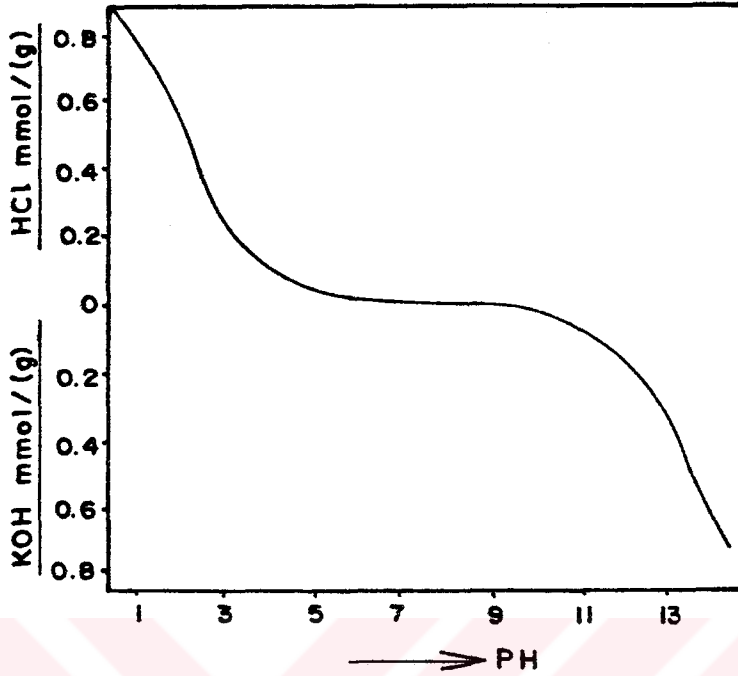
II.4.3. Yünün Asidik ve Bazik Özellikleri İle Bunların Asit ve Baz Soğurulmasına Etkileri

Yünün asidik ve/veya bazik özellikleri gerek lif sağlamlığı ve gerekse boya soğurulması açısından çok önemlidir. Yünün polipeptid zincirinde amino ve dikarboksilik asit oranları yüksek olduğundan, protein yapısı amfoter niteliklidir. Serbest asidik ve bazik grupların sayılarının yaklaşık olarak eşit olduğu düşünülür. Bu nedenle her iki grup tümüyle iyonlaştığında sistem, (yün-COO⁻N⁺H₃-yün) şeklindeki iyonik yapı modelinde görüldüğü gibi elektriksel olarak nötraldir⁽³⁹⁾.

pH ile yünün mekanik özelliklerinin değişiminin incelenmesi çalışmalarından bu çaprazların birbirlerini elektriksel olarak çekerek, lifin kuvvetine katkıda bulunduğu sonucu çıkarılmıştır. Genel olarak asit ve bazlarla titre edildiğinde yünün iç tuz (zwitter ion) mekanizmasına göre aşağıdaki tepkimelerde görüldüğü şekilde hareket ettiği kabul edilir⁽⁴¹⁾.

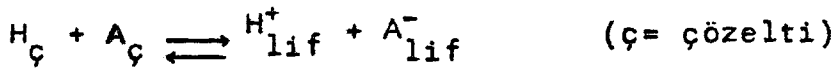


Şekil-II.9'da yünün hidrojen klorür (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile titrasyonunda, 1 gram kuru yün başına eklenen asit veya bazla yünün, pH'ının değişimi görülmektedir^(39,40,41).



Şekil-II.9. Yünün asit ve bazla titrasyonu⁽³⁹⁾.

Şekil-II.9'dan da görüldüğü gibi yün lifinin asit ve baz absorpsiyonu pH-4'de hiç yoktur. İzoiyonik nokta olan bu pH'ta yünün asidik ve bazik uçlarının yük yoğunluğu birbirini nötrleştirecek biçimde eşittir. Daha düşük pH'larda asit soğurulması olur. Bu durumda H^+ iyonu yanında, çözeltideki anyonlar da yün tarafından soğurulacaktır. Bu durum çözelti ile yün lifleri arasında bir asit dengesi oluşturduğundan lif içine proton ve anyonun eş zamanlı girişi ile yönetilen basit bir dağılım olarak incelenebilir⁽³⁹⁾.



dengesinin dağılım katsayısı, K,

$$K = \frac{(a_{H^+} \cdot a_{A^-})_{lif}}{(a_{H^+} \cdot a_{A^-})_{\varphi\ddot{z}.}} \quad (a = \text{aktiflik})$$

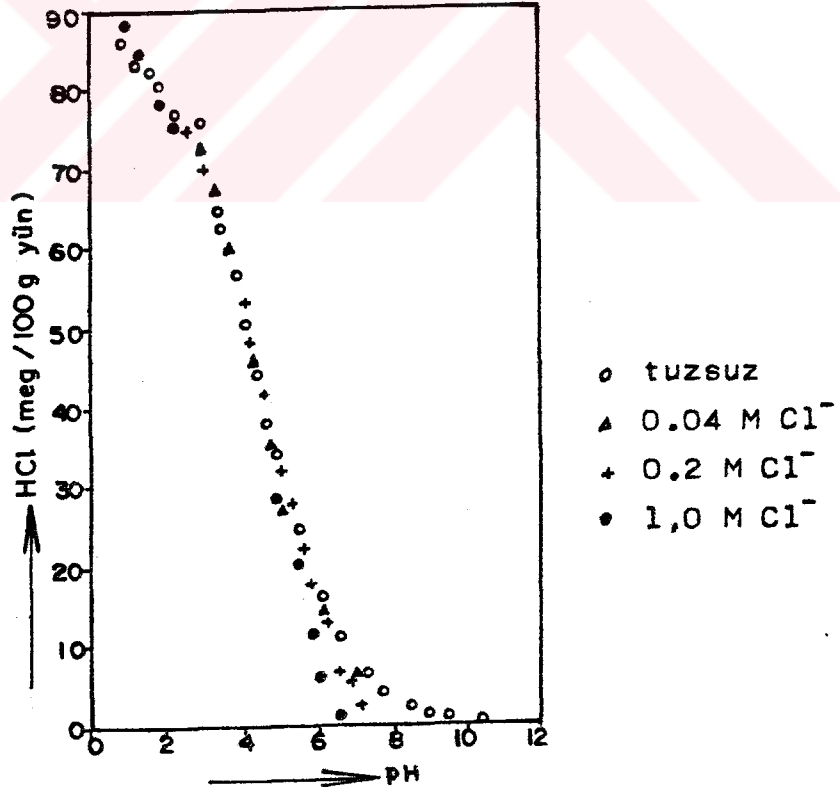
formülü ile verilir. Bu da, asit grubunun kuvveti ile ilişkilidir. Soğurma aktifliği $\theta_i/(1-\theta_i)$ ile verilir. Burada θ_i , lifte soğurulan i türünün sayısının toplam kapasiteye oranıdır. Lif-çözelti dengesi için genel olarak;

$$\left(\frac{\theta_{H^+}}{1-\theta_{H^+}}\right) \frac{\theta_{A^-}}{1-\theta_{A^-}} = \left(\frac{\theta_{H^+}}{1-\theta_{H^+}}\right)^2 = K[H^+]_G \cdot [A^-]_G$$

veya

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{1}{2} \log K - \frac{1}{2} \text{pH} + \frac{1}{2} \log [A^-]$$

ifadeleri yazılabilir. Bu bağıntı, izoelektrik noktaya yakın bölgeler dışında eklenen tuz çözeltilerinin anyonlarının etkisini açıkça göstermektedir^(39,42). (Şekil-II.10).



Şekil-II.10. Yünün HCl ile titrasyonunda anyon etkisi⁽³⁹⁾.

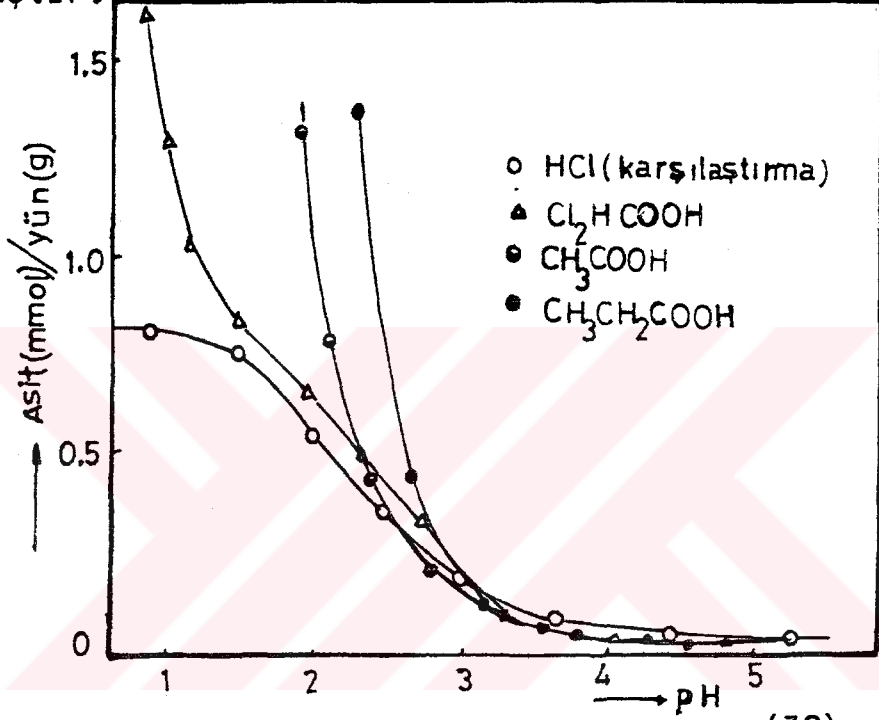
Ayonların lif içinde yerleşimini öngören farklı kuramlar vardır; Termodinamiğe göre, anyonlar negatif merkezlerde itilirler, pozitif merkezler çevresinde tutunurlar. Bu nedenle anyonlar, sınırlı sayıda merkezde soğurulurlar. Bunun tersi bir görüş Donnan kuramıdır; anyonların lif içindeki suda, çözünmeleri sulu çözeltilerdeki gibi asitler tarafından kolaylaştırılır. Böylece anyonların ortamda yün içinde soğurulmaları mümkün olur. Yünde asit ve anyon soğurulması ile ilgili birçok kuram geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları; (1) Harris ve Steinhart kuramı, (2) Gilbert-Riedel kuramı ve (3) Donnan kuramıdır. Burada bu kuramların matematiksel ayrıntılarına girilmeyecek, yalnızca dayandıkları temeller ve çıkış noktaları verilecektir.

(1) Harris ve Steinhart, $R\dot{N}H_3$ grupları ile asidin anyonları arasında kısmen dissosiyasyon olmuş ve kütle etkisi tarafından yönetilen bağlar oluştuğunu önererek, yün arasında asit ve anyon dağılımı için ifadeler türetmişlerdir (39,40,41,43).

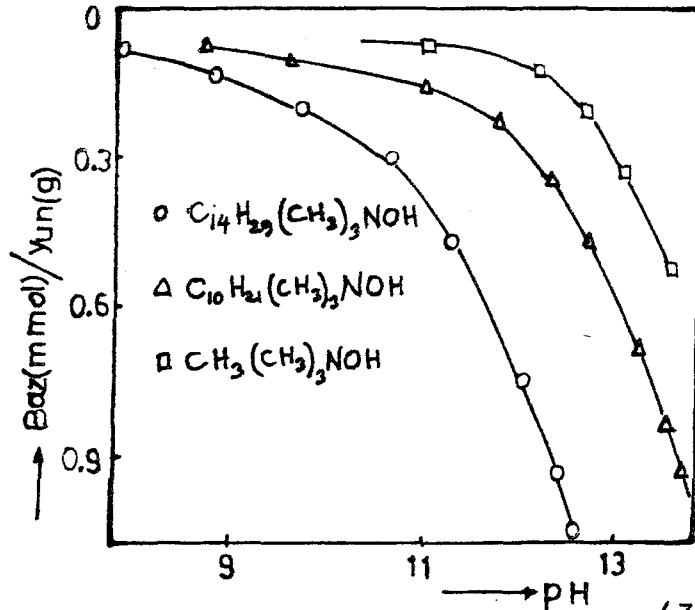
(2) Gilbert ve Riedel ise, kuramlarını yün lifinin yüzeye yakın bölgesi ile yünle temas eden çözelti sınır tabakasındaki kimyasal potansiyel farkına dayandırmışlardır (39,40,41,43).

3) Donnan ise, yünün titrasyon eğrilerini inceleyerek asit soğurulmasının başlıca sınır tabakasının koşullarına bağlı olduğunu gördü. Life giren hidrojen iyonları (H^+) büyük oranda yünün karboksil grupları ile birleşerek yünü tümüyle pozitif yüklemektedir. Buna eşlik eden anyonun yüksek hareketliliğe sahip olduğu da bilinmektedir. Bu koşullar altında yün proteini yüksek derecede iyonlaşmış bir tuz gibi düşünülebilir. Donnan, iki fazdaki serbest asit derişimlerinin eşit olmadığını ve denge kurulduğunda, bunların eşitleneceği düşüncesinden hareket ederek kuramını geliştirmiş ve gene kimyasal potansiyellerle matematiksel ifadeler türetmiştir (39,40,41,43).

Boyaların pek çoğunun zayıf asit ve baz nitelikli olmalarından dolayı, birçoklarının soğurulması en azından nitel olarak, yukarıdaki kuramların birine yada ikisine uyan bazı zayıf asitlerin ve bazların yün tarafından soğurulma eğrileri Şekil-II.11 ve Şekil-II.12'de verilmiştir.



Şekil-II.11. Yünün zayıf asit soğurması (39).



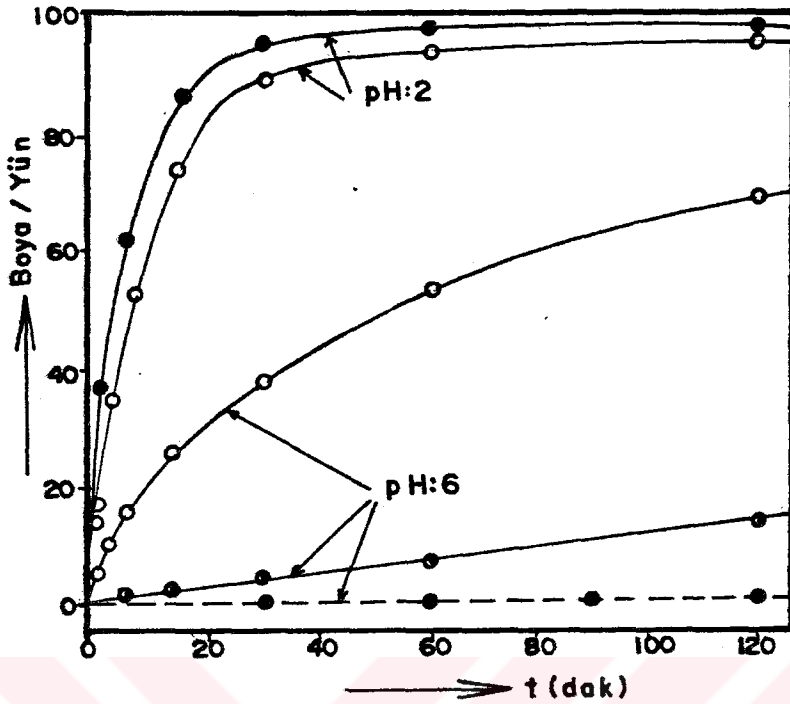
Şekil-II.12. Yünün zayıf baz soğurması (39).

II.4.4. Yünde Boya Soğurulması

Boyama genel olarak, boyanacak elyafın yapısını bozmayacak, bir çözücü-boya ortamında yapılır. Burada iki önemli olay söz konusudur. Bunlardan birincisi boya moleküllerinin boyanacak malzemeye fiziksel ya da kimyasal olarak ilgi (affinity) göstermesidir. Çünkü, boya molekülleri boyanacak doğal yada yapay liflere ya fiziksel ya da kimyasal olarak tutunmalıdır. İkincisi ise, boya moleküllerinin elyafa tutunabilmesi için boya çözeltisi (banyosu)- lif yüzeyi sınırından lif içerisine difüzyonu olayıdır. Her iki olay için bir önceki kesimde başlıcaları verilen kuramlar geliştirilmiştir. Aslında uygulamada ister doğal ister yapay olsun, tüm boyanacak malzemenin homojensizliği göz önüne alındığında bu alandaki kuramların uygulamayla yüzde yüz oranında uyuşmayacağını belirtmek yerinde olur. Buna rağmen yukarıda anılan kuramlar, genel anlamda olsa bile, herbiri değişik açılardan uygulamayla oldukça iyi bir uyuşum sağlamaktadırlar⁽³⁹⁾.

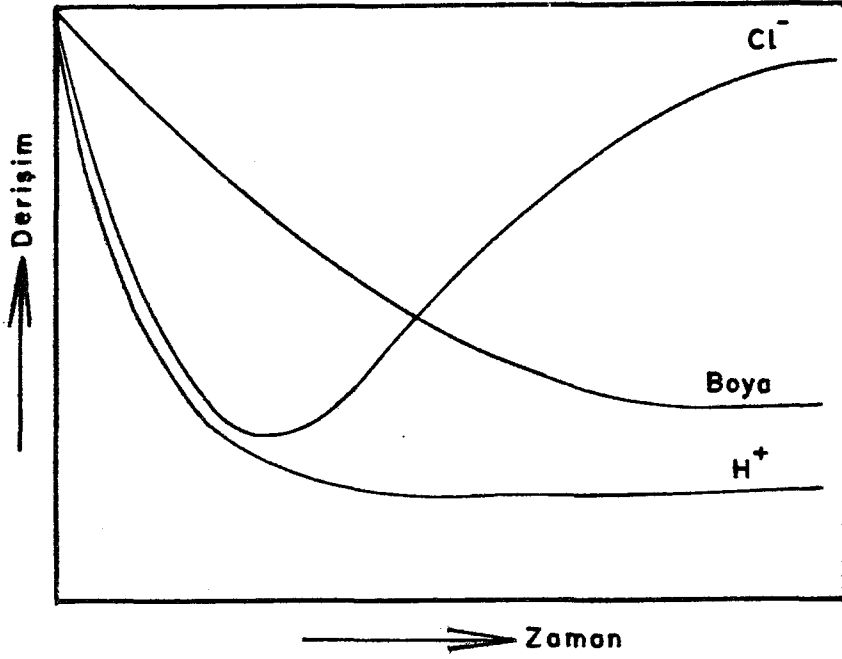
Boya işlemlerinin pek çoğunda mutlaka asit kullanılır, çünkü en uygun boya soğurulması asidik ortamda olmaktadır. Ayrıca belirli derecenin üzerinde baziklik, başta yün gibi protein lifler olmak üzere, birçok elyafın kimyasal ve fiziksel yapısını bozmaktadır. Bu nedenle aşağıda asidik ortamda boyamalar anlatılacaktır.

Yünde asidik boyama olayı kimyasal olarak çok yüksek ve çok düşük ilgili (affinity) iki iyonu kapsayan basit bir iyon değiştirme olayı olarak görülebilir. Basit boyalar kullanıldığında her zaman kuvvetli bir asit (örn. %23 H_2SO_4) boya banyosunda yüksek derişimli bir tuzla (örn. %10 Na_2SO_4) birlikte kullanılır. Burada kullanılan tuzun kationunun yün lifine kimyasal ilgisi yoktur ancak boya banyosunun iyon şiddetini artırarak, boya iyonlarının yüne ilgisini artırır^(39,44). Eklenen tuzun boyanın yünde soğurulmasının dengedeki miktarına ve hızına etkileri Şekil-II.13'te görülmektedir.



Şekil-II.13. Yünde boya soğurulmasına tuz etkisi.
(• tuzsuz, ○ 0,1 M Na_2SO_4 , ◐ 0,01 M Na_2SO_4)

Boyama işlemlerinde, özellikle endüstriyel uygulamalarda, yüne tutunan boya miktarı kadar tutunma hızı da ekonomik ve teknolojik açıdan çok önemlidir. Şekil-II.14 de HCl ile asidlendirilmiş bir boya banyosunda zamanla boya iyonlarının değişimi nitel olarak görülmektedir. Burada boya iyonlarının yüne karşı çok büyük bir ilgiye sahip olmalarına rağmen, lif içerisinde çok yavaş hareket etmektedirler. İzoelektrik koşullarda asit çözeltisine yün daldırıldığında H^+ iyonları hızla soğurulur. Cl^- iyonları ise, denge kuruluncaya kadar, bunlara paralel hareket eder. Ancak yüksek ilgili boya molekülleri yüne geçtikçe bunların yerini aldıkları Cl^- iyonları, yeniden çözeltiye geçerler. Çözeltideki Cl^- ve boyanın kimyasal ilgileri ve bağıl derişimleriyle belirlenen bir denge kuruluncaya kadar bu olay devam eder^(39,41). Tüm bu olaylar Şekil-II.14'ün incelenmesinden açıkça görülmektedir.



Şekil-II.14. Yünün asidik ortamda boya soğurması⁽⁴¹⁾.

II.4.5. Boyanın Yün Lifleri İçerisinde Dağılımı

Boya moleküllerinin yün lifleri içerisinde dağılımı, yünün fiziko-biyokimyasal ve boyanın kimyasal yapısı tarafından belirlenir. Lif-boya çözeltisi sınır tabakasından içeriye giren boya molekülü, doğal olarak ilk kimyasal ilgisi olan nokta veya bölgede tutunacaktır. Ancak büyüklükleri kesim II-4.2'de verilen boyutlarda lif içi ve lif dışı boya derişimi, cinsi ve lif yapısı tarafından belirlenen bir hızla bu moleküller yüzeyden içeriye doğru diffüzlenirler. Lif içi, lif yüzeyi ve boya banyosundaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar bu olay devam eder. Reaktif boyalar yünün amino veya karboksilik grubuyla kimyasal bağ yaparak yün lifi içerisinde yerleşirler. Diğerleri ise ya metal köprüleriyle organometalik nitelikli (mordan boyalar) bağlar yaparak, ya da hidrojen bağlarıyla yünün amino veya karboksilik gruplarına tutunurlar.

III. DENEYSEL TEKNİK

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan %3-5 berberin içeren^(2,11) berberis kökleri Sivas-Zara yöresinden alındı. Kökler uygun şekilde temizlendikten sonra, parçalanıp, berberin özütlendi. Daha sonra farklı geçiş metalleriyle boya kompleksleri oluşturularak Sümerbank Sivas Halıcılık Bölge Müdürlüğünden sağlanan boyanmaya hazır halı yünleri farklı işlemlerden geçirilerek değişik koşullarda boyandı. Aşağıda bu işlemler, ayrıntıları ile anlatılmıştır.

III.1. Berberin Özütlenmesi ve Saflaştırılması

Karamuk (Berberis) bitkisinin kökleri, taş, toprak ve dış kabuğundan temizlenerek, talaş haline getirildi. Karamuk talaşı soksalette, damıtık su, su-alkol ve alkol (%96'lık etil alkol) çözücüleri ile özütlendi. Özütte berberin derişimleri, Perkin-Elmer 295 ve Hitachi-220 Model UV-Görünür Spektrofotometrelerle zamana karşı absorpsiyon ölçümleriyle saptandı. Ayrıca uygulamada büyük ölçekte boyar madde eldesi çalışmalarına uygunluğu sağlamak amacıyla karıştırmalı kaplarda farklı sıcaklıklarda açık ve geri soğutucu altında berberin özütlendi. Bu çalışmalarda da özütteki berberin derişimleri gene spektrofotometrik olarak zamana karşı saptandı.

Karamuğun alkollü özütleri, derişik HCl ile asitlendirilerek berberin (Ber) BerHCl halinde pH=2-3 arasında çöktürüldü⁽⁴⁵⁾. Çökelek çözeltiden ayrıldıktan sonra, süzütünün derişiminde HCl içeren alkolle yıkandı. Böylece çökelekte absorpsiyonu olası polar organik maddeler giderildikten sonra, eterle de yıkanarak, diğer organik maddelerden temizlenmesi sağlandı. Kurutma işlemleri

çözücü kaybını önlemek amacıyla rotari evaporatörde yapıldı.

Ayrıca rotari evaporatörde çözücü miktarı iyice azaltılarak berberin kaybının da minimuma inmesi sağlandı. Böylece spektral saflıkta $\text{BerHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri elde edildi. Şekil-IV.1 ve IV.2' de verilen IR ve UV-VIS spektrumlarından ve TÜBİTAK-MAE'de yapılan elementel analizlerinden, elde edilen bileşiğin en az %59,99 saflıkta, öngörülen bileşik olduğu belirlenmiştir.

III.2. Geçiş Metalleriyle Kompleks Oluşturma Çalışmaları

Önceki kesimde anlatıldığı şekilde, spektral saflıkta elde edilen $\text{BerHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile literatürde çalışılmadığı saptanan ve çalışmanın başlangıcında renkli kompleksler verecekleri öngörülen V, Mo, Ni, Co, Ag gibi geçiş metalleri kompleksleştirilmeye çalışıldı. Yapılan ön denemeler sonunda gerçekten bu metallerden Ni ve Mo'nin sulu çözelti de uygun ortamlarda, bağımsız izole edilebilen renkli kompleksler oluşturduğu; Co, V ve Ag'ün ise ancak yün üzerinde renkli kompleksler halinde tutundukları anlaşıldı.

Bu ön denemelerden sonra metal derişimi, berberin derişimi, pH ve sıcaklığın kompleks oluşumuna etkilerinin incelenmesi amacıyla, her seferinde bu değişkenlerden biri değiştirilirken, diğerleri sabit tutularak optimum kompleks oluşum koşulları saptandı. Sıcaklıklar, oda sıcaklığından (20°C), kaynama noktasına (96°C) kadar 20°C 'lik aralıklarla değiştirilerek, 1°C duyarlıktaki termostatik su banyosunda sıcaklığın etkileri zamana karşı incelendi. Zamanla kompleks oluşumu, çözeltideki berberinin $\lambda = 420 \text{ nm}$ 'deki absorbanı ile oluşan komplekslerin uygun dalga boylarındaki (örneğin MoBer kompleksi için $\lambda = 690 \text{ nm}$) saptanan absorban piklerinin spektrofotometrik olarak ölçümleriyle izlendi. Herbir IGeçiş metaliI/IBerberinI oranı,

pH, sıcaklık değeri için, 30'ar dakikalık aralıklarla en az üç saatlik ölçümler yapıldı. [Metal]/[Berberin] oranları ön denemelerin ışığında değiştirilerek, her sıcaklıkta ve pH'ta kompleks oluşumunun sona erdiği zamana kadar, absorbans ölçümleri alınıp, bu oranın kompleksleşme verim ve hızına etkileri, gene spektrofotometrik olarak incelendi.

Böylece yaklaşık olarak en az, (5 sıcaklık)x (5 derişim oranı)x (5 metal)x(5 pH)= $5^4 = 625$ değişik koşulda, zamana karşı ölçümler alınarak, kompleks oluşumu için optimum koşullar araştırıldı.

Bunlarla ilgili diğer ayrıntılar, bulgular ve tartışma bölümünde verileceğinden burada konu daha fazla uzatılmayacaktır.

III.3. Metal-Berberin Komplekslerinin Yapılarını Saptama Çalışmaları

Bir önceki bölümde anlatılan çalışmalarla, berberin ile Mo ve Ni tuzlarının sulu çözeltilerinden izole edilebilen çökelekler ile diğerlerinin sulu çözeltide oluşan, fakat izole edilemeyen komplekslerinin yapılarının aydınlatılması amacıyla, bunların UV-Görünür, IR Spektrumları alındı ve çökelek halinde elde edilenlerin elementel analizleri yapıldı. IR spektrumları ve elementel analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsünde Perkin-Elmer marka IR ve gene Perkin-Elmer marka elementel analizör ile yapıldı. Ayrıca izole edilebilen kompleksler ve berberinin, Shimadzu DT-40 model termal analizör ile termogramları ve DTA eğrileri alınarak komplekslerin ısıl davranışları incelendi.

Tüm bunlar ve stokiyometrik ölçüm ve hesaplamalarla, bağımsız ve yün üzerinde oluşan komplekslerin yapıları araştırıldı.

III.4. Yünde Ön İşlemler ve Boyama Çalışmaları

Çalışmada kullanılan yünlerin bir kısmı, önceki kesimlerde anlatılan boya kompleks ve banyolarıyla doğrudan boyanırken, bazı işlemlerin boyanın tutunması, rengi, boyama haslıkları ve boyanmış yünün kalitesine etkilerini incelemek amacıyla; bir kısmı da değişik ön-işlemlerden geçirilerek boyandı. Ön işlem olarak yünler saf suyla, %1'lik NaClO (çamaşır suyu), %1'lik sabun, %1'lik deterjan, 10^{-2} M HCl, 10^{-3} M NaOH ve 10^{-2} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 'in 1 lt'lik çözeltisinde 96°C 'ta geri soğutucu altında 3'er saat kaynatılıp, kurutuldu. Tüm ön işlemlerde, işlem öncesi ve sonrasında çözeltilerin pH'ları ölçülerek yünlerde asit ve baz soğurulması izlendi.

Bu yünler kesim-III.2'de anlatıldığı şekilde elde edilen boya kompleksleri ve/veya banyoları ile değişik pH, sıcaklık, [MetalI]/[Berberin], boya/yün (flote) değerlerinde boyandı. Bu parametrelerin tüm bileşimlerinde (kombinezon) boya çözeltisi-yün dengesi kuruluncaya kadar (en az 3 saat) mordan, berberin ve/veya kompleks derişimleri 30'ar dakikalık aralıklarla, spektrofotometrik olarak ölçüldü. Kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda boya soğurulmasının çok yavaş ve boya haslıklarının çok düşük bulunması nedeniyle, Bölüm-IV'te verilecek olan sonuçların büyük çoğunluğu 96°C 'ta alınmıştır.

Genel teknik olarak, boya çalışmaları üç şekilde uygulandığından burada da boyamalar aşağıda verilen üç farklı yöntemle yapılmıştır:

a) Ön mordanlama yöntemiyle boyamalar : Bu yöntemde kullanılan metal tuzlarının farklı derişimlerdeki çözeltileriyle, yukarıdaki ön işlemlerden geçirilen yünler 96°C 'ta 3 saat kaynatılarak mordanlandı. Yünde mordan soğurulmasının izlenmesi amacıyla Ag için $\lambda = 220$ nm, Mo için $\lambda = 240$ nm, Ni için $\lambda = 700$ nm, Co için $\lambda = 510$ nm ve V için $\lambda = 320$ nm dalga boylarında zamana karşı absorban-

lar ölçüldü. Daha sonra damıtık suyla yıkanan mordanlanmış yünler, 10^{-4} M'lik berberin çözeltisiyle kaynama noktasında doygunluğa ulaşınca kadar (3 saat) boyandı. Berberin soğurulması gene berberinin $\lambda=420$ nm'deki absorban-sının ölçümüyle zamana karşı izlendi.

b) Son mordanlama yöntemiyle boyamalar : Bu boyama yönteminde ise önce 10^{-4} M berberin çözeltisi ile yünler, geri soğutucu altında 96°C 'da 3'er saat kaynatıldı. Sonra Ag, Mo, Ni, Co ve V tuzları ile (a) şıkında belirtildiği şekilde, geri soğutucu altında mordanlandı.

c) Birlikte mordanlama yöntemiyle boyamalar : Bu yöntemde yünler, (berberin+mordan) çözeltisiyle doğrudan doğruya (a) ve (b) koşullarında karıştırılarak kaynatıldı. Burada, birçok karmaşık birbirine bağlı veya bağımsız fizikokimyasal olay, aynı anda yürüdüğünden, kantitatif spektrofotometrik ölçümler alınamadı. Ancak pH değişimleri ölçüldü ve boyama kalitatif olarak izlendi. Bu konuyla ilgili ayrıntılar Bölüm-IV'de verilecektir.

d) İzole edilmiş boya kompleksi ile doğrudan boyamalar : Bağımsız ve izole edilmiş boya olarak elde edilen, MoBer kompleksinin sulu çözeltisiyle yünler (a), (b) ve (c)'de olduğu gibi boyandı. Farklı [MoBer]/yün oranlarında başlatılan boyamalarda kompleksin soğurulması $\lambda=690$ nm dalga boyundaki absorban-sının ölçümüyle izlendi.

III.5. Haslık Saptama Çalışmaları

Boyanmış liflerin boyama kalitelerinin belirlenmesinde kullanılan ölçü haslık (fastness) tır. Haslık, boyanmış liflerin ışık, ısı, yıkama, sürtme ve benzeri gibi dış etkilere karşı dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Bu amaçla, uluslararası standartlar hazırlanmıştır. Bunlar, sayılan bu etkilere karşı farklı dirençler gösteren iki önemli skaladan (mavi ve gri skala) ibarettir. Bunlardan mavi skala ışık haslığı için; gri skala diğer etkenlere karşı haslıkları için kullanılır.

Mavi skala; artan haslık derecesine göre 1'den 8'e kadar numaralanmış ve uluslararası renk indeksinde (Colour Index) tanımlanmış mavi boya larla boyanmış bezlerden oluşmuştur. (Çizelge-III.1)

Gri skala ise, gene artan haslık derecelerine göre 1'den 5'e kadar sayılar ve bunların araları (1-2, 3-4... gibi) ölçülerle ayrılmış, grinin 5 veya 9 ayrı tonundan oluşan plaka veya kumaş parçasıdır.

Çizelge-III.1. Mavi Skala İçin Standart Skala⁽⁴⁶⁾.

Işık Haslığı	Boyar Madde	
1	Colour Indeks, 2.baskı, Asit mavi	104
2	Colour Indeks, 2.baskı, Asit mavi	109
3	Colour Indeks, 2.baskı, Asit mavi	83
4	Colour Indeks, 2.baskı, Asit mavi	121
5	Colour Indeks, 2.baskı, Asit mavi	47
6	Colour Indeks, 2.baskı, Asit mavi	23
7	Colour Indeks, 2.baskı, Küp mavisi	5
8	Colour Indeks, 2.baskı, Küp mavisi	8

Boyanmış bir yünün ışık haslığı, onun mavi skaladaki bezlerle aynı ölçüde ışığa maruz kaldığı durumdaki renginin solma veya koyulaşma derecesiyle saptanır. Sürtme haslıkları, nümuneye uygulanan standart sürtme işlemi sonunda boyasız beyaz beze renk akmasının (renklenme) gri skalayla karşılaştırılması yoluyla; yıkanma haslığı ise standart yıkama işlemleri sonunda, nümunenin birlikte sarılarak yıkandığı, pamuk ve yüne boya akması ve nümunedeki solmanın gri skalayla karşılaştırılması yoluyla yapılır. (Çizelge-III.2)

Çizelge-III.2. Renk Solmasının ve Lekelenmenin Değerlendirilmesine Ait Gri Skala Çiftleri Arasındaki Renk Farkı⁽⁴⁷⁾.

Haslık Derecesi	<u>Renk Solması</u>		<u>Lekelenme</u>	
	CIELAB Farkı	Tolerans	CIELAB Farkı	Tolerans
5	0	$\bar{\pm}$ 0,2	0	$\bar{\pm}$ 0,2
(4-5)	0,8	$\bar{\pm}$ 0,2	2,3	$\bar{\pm}$ 0,3
4	1,7	$\bar{\pm}$ 0,3	4,5	$\bar{\pm}$ 0,3
(3-4)	2,5	$\bar{\pm}$ 0,35	6,8	$\bar{\pm}$ 0,4
3	3,4	$\bar{\pm}$ 0,40	9,0	$\bar{\pm}$ 0,5
(2-3)	4,8	$\bar{\pm}$ 0,50	12,8	$\bar{\pm}$ 0,7
2	6,8	$\bar{\pm}$ 0,6	18,1	$\bar{\pm}$ 1,0
(1-2)	9,6	$\bar{\pm}$ 0,7	25,6	$\bar{\pm}$ 1,5
1	13,6	$\bar{\pm}$ 1,0	36,2	$\bar{\pm}$ 2,0

CIELAB renk farkı değerleri, kısaca CIE olarak gösterilen Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (Commission Internationale d'Eclairage) 1964 yılında kabul ettiği CIE U.V.W. sistemi olarak bilinen, standard kolorimetrik sisteme göre D_{65} aydınlatıcısı kullanılarak 10^0 standart gözlemci verilerine göre hesaplanmıştır⁽⁴⁷⁾

Bu çalışmada boyanan yünlerin haslıkları, Sümerbank Araştırma-Geliştirme ve Eğitim Müessesesi'nde (Bursa-SAGEM), aşağıda ayrı ayrı anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

III.5.1. Işık Haslıkları

Boylanmış yünlerin ışık haslıkları, TS1008 standardında tanımlanan yöntemle göre yapıldı. Bu yöntemde, her cins ve şekildeki tekstil ürünlerinin bir yapay ışık etkisine dayanıklılığı saptanır⁽⁴⁶⁾.

Boyanmış yünler, "Original Hanau Quarzlampen GMBH" tipi ksenon lambada, ışık kaynağı 5500-6500 K arasında renk sıcaklığına sahip, 310-320 nm dalga boyundaki UV ışınlarla; 8 tane mavi skala standartı ile birlikte, numunelerin ve standartların yarı kısmı metal plakalarla kapalı olduğu halde, 40 saat maruz bırakıldı. Renk haslığı, numunedeki solma ile mavi skala standartındaki solmanın karşılaştırılmasıyla saptandı.

III.5.2. Sürtme Haslıklarının Saptanması

Boyanmış yün numunelerinin sürtmeye karşı renk haslıkları TS 717 standartında tanımlanan yöntemle yapıldı. Bu yöntemde kuru ve yaş boyasız bez numuneye sürtülür ve renk akması (lekelenme) gri skala ile değerlendirilir⁽⁴⁸⁾. Renk akmasının oluşumu için "James H. Heal and CO.LTD. Richmond Works lake View, Halifax" marka sürtme cihazı kullanıldı.

Sürtme cihazı (chrockmeter), çapı 1,59 cm (5/8 inç) olan silindirik biçimli bir deney parmağı içeren ve bu parmağı 900 g'lık yün altında, düzgün gerilmiş numune üzerinde 10 cm'lik bir aralık boyunca düz bir şekilde 10 saniye de 10 defa götürüp, getirebilecek bir alettir.

Renk akması (lekelenme) nin sağlanacağı boyasız pamuklu bez, 5 cm x 5 cm boyutlarında, bez ayağı dokulu, orta ağırlıkta, haşıl ve lif olmayan, diğer maddelerinden arındırılmış, lifi kimyasal olarak bozulmamış, beyazlatılmış olmalıdır.

Sürtme haslığı saptanacak boyanmış yün iplikleri örülerek, boyutları 14 cm x 5 cm' den küçük olmayan bir kumaş oluşturulur ya da aynı boyutlarda bir diktörgen karton üzerine yanyana ve paralel olarak sarılır.

Kuru sürtme deneyi için, deney cihazının (parmağının) ucuna kuru, boyasız pamuklu bez yerleştirilir ve 900 g'lık yük altında kuru numunenin 10 cm'lik kısmı bo-

yunca düz bir hat üzerinde 10 sn'de 10 defa ileri geri sürtülür.

Yaş sürtme deneyi, kendi ağırlığı kadar su içerecek biçimde ıslatılmış, beyaz pamuklu tkumaş, kullanılarak, yeni kuru numunelerle, kuru sürtme deneyindeki işlem tekrarlanarak yapılır ve boyasız bez oda sıcaklığında kurutulur.

Boyasız pamuklu beze renk akması (lekelenme) gri skala TS 423 (Ekim 1983)'a göre değerlendirilir⁽⁴⁷⁾.

III.5.3. Yıkama Haslığı Tayini

Boyanmış yün numunelerinin yıkamaya karşı renk haslıkları, TS 716 standartında tanımlanan, yönteme göre aşağıdaki şekilde yapıldı⁽⁴⁹⁾.

1 g boyanmış yün numunesi, 1 g yün, 1g pamuk, saç örgü tipinde örülerek, bileşik deney numunesi hazırlandı. 5 g sabun, 2 g Na_2CO_3 içeren 1 lt çözeltiden, 100 ml alınarak, 1 tane bileşik deney numunesi ile birlikte "Atlas laundry-Ometer" marka yıkama aygıtı içindeki çelik kaplara konuldu. 10 tane paslanmaz çelik bilye, çelik kaplara konularak, yıkama aygıtı banyo sıcaklığı 40°C olmak koşulu ile 30 dakika bileşik deney numuneleri, yıkama aygıtında bilyeli kaplar içinde sabun+soda çözeltisinde yıkandı. Sonra bileşik deney numunesi alındı. Musluk suyu ve damıtık su ile 10 dakika durulandı ve sıkıldı. Bileşik deney numuneleri birbirleriyle temas etmeksizin 60°C 'den sıcak olmayan ortamda kurutuldu.

Deney numunesindeki renk değişmesi, refakat yün ve pamuğundaki renk akması TS 423'e göre gri skala ile değerlendirildi⁽⁴⁷⁾.

Yıkama aygıtı; bir su banyosu içerisinde dönebilen bir şaft ve bu şafta radyal olarak tutturulmuş, tabanı şaft ekseninden 45 ± 10 mm uzaklıkta olan, yaklaşık 550 ± 50 ml kapasiteli cam ya da paslanmaz çelik kaplardan

(75±5 mm çapında ve 125± 10 mm yüksekliğinde) oluşmuş şaft/kap sistemi dakikada 40± 2 devirle dönebilen, su banyosunun sıcaklığı, deney çözeltisinin belirlenmiş sıcaklığını ±2°C sınırları içinde bulunduracak biçimde termostatla kontrol edilebilen bir sistemdir.

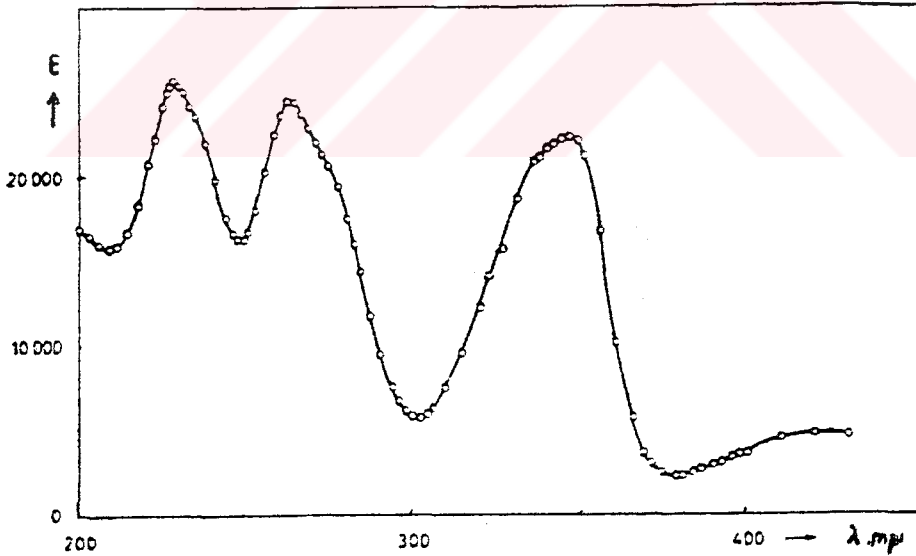
III.6. Kopma Gerilimlerinin Saptanması

Tekstil kimyası ve endüstrisi açısından boyama işlemlerinin, ipliklerin mekanik dayanıklılığı ile fiziksel ve estetik özelliklerine etkileri çok önemlidir. Mekanik dayanıklılığın en önemli ölçüsü, ipliklerin kopma gerilimi ve beliryi bir kuvvet etkisinde uzama katsırlarıdır. Bu çalışmada kullanılan boyanmamış ve boyanmış yün ipliklerinin kopma ve uzama katsayıları, gene SAGEM'de "Zweigle Kg Reutlungen Type Fl40 Nr. 215" model alette saptandı. Bu işlem birim uzunlukta belirli sayıda kıvrıma sahip ipliklerin, standart uzunluktaki (50 cm) bölümünün, yukarıdaki aletle belirli yük altında uzama derecelirinin ve koptuğu andaki uygulanan kuvvetin ölçülmesinden ibarettir.

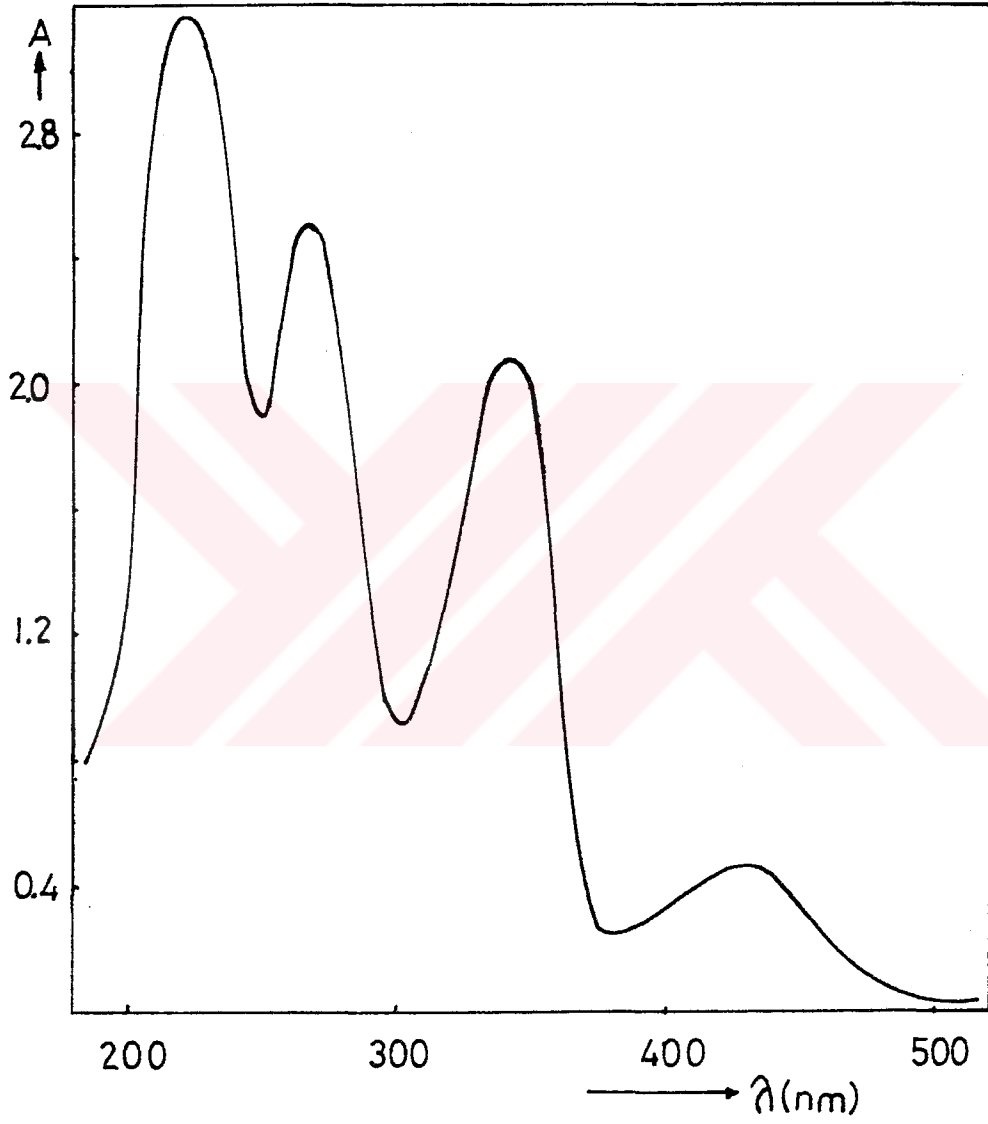
IV. BULGULAR ve TARTIŞMA

IV.1. Berberinin Üzütme ve Saflaştırma Çalışmaları

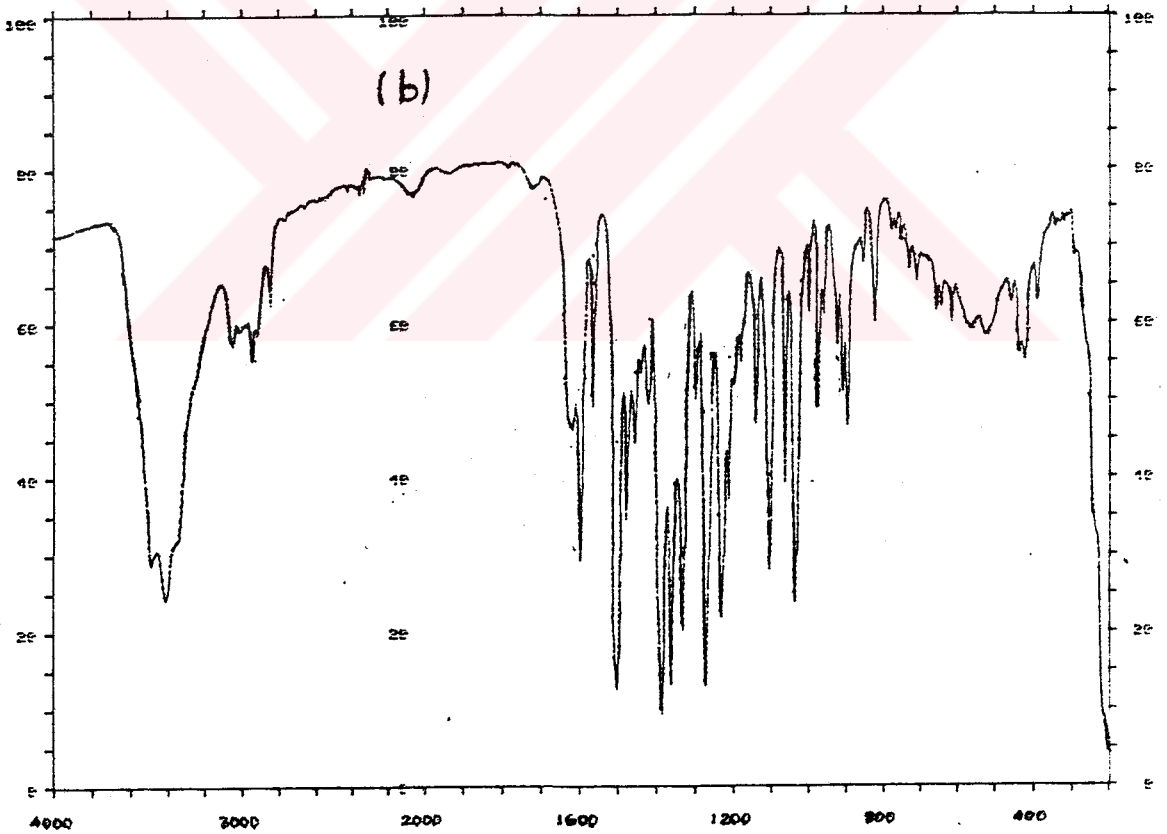
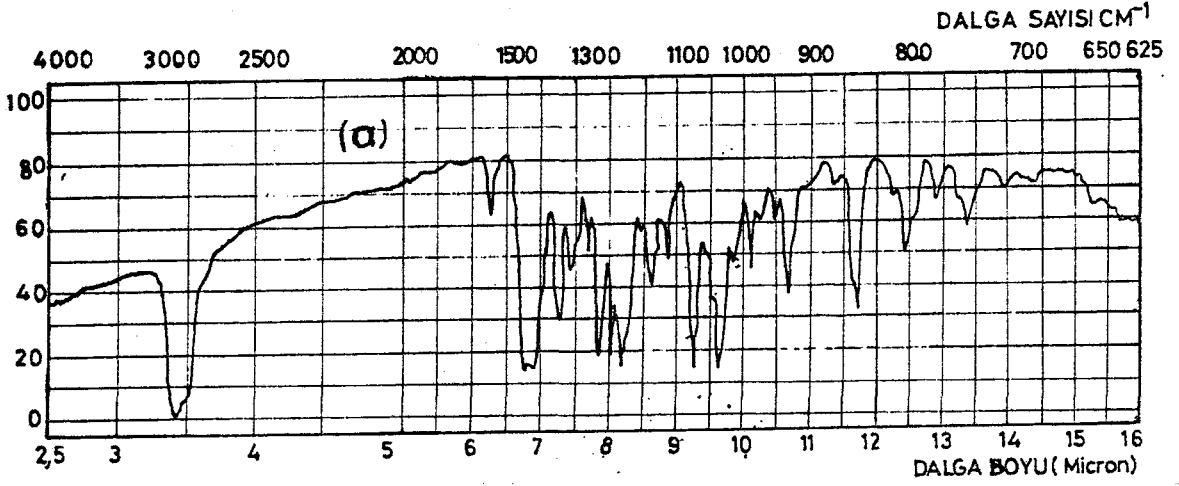
Kesim-III.1' de anlatılan yöntemle spektral saflıkta, berberinin klorür tuzu elde edildi. Berberinin saflığı, Şekil-IV.1 ve Şekil-IV.2' de literatürle karşılaştırmalı olarak verilen UV-Vis. ve IR spektrumlarından anlaşılmaktadır^(31,50). Ayrıca yapılan elementel analiz sonucunda elde edilen bileşiğin %5,62 H, %4,03 N, %59,71 C, %22,36 O, %8,28 Cl içerdiği ve gerçekten molekül formülü, $C_{20}H_{18}NO_4Cl \cdot 2H_2O$ olan berberin hidroklorür olduğu kesinlikle anlaşılmıştır.



Şekil-IV.1a. Berberinin UV-Vis. spektrumu⁽³¹⁾.
(literatür)



Şekil-IV.lb.Berberinin UV-Vis. spektrumu.
(Bu çalışmada saflaştırılan)

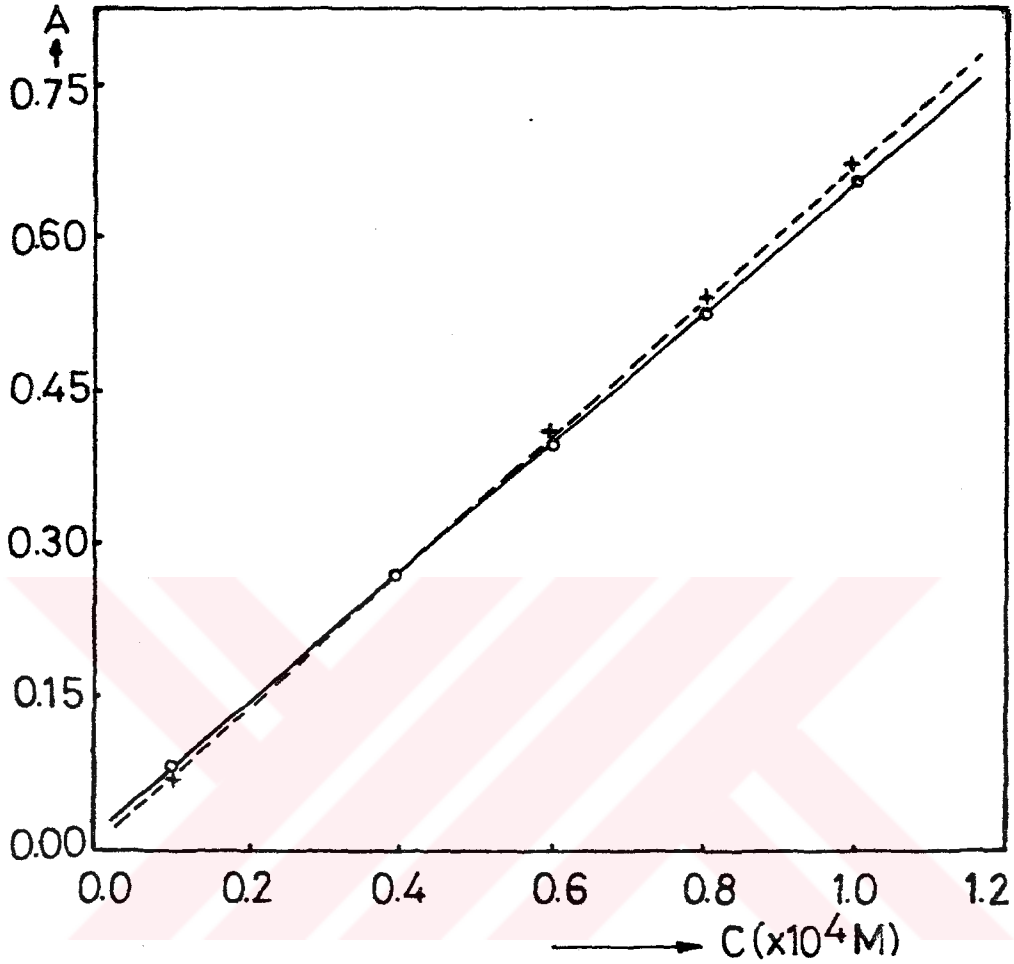


Şekil-IV.2. Berberin IR spektrumları, (a) literatürden alınan⁽⁵⁰⁾, (b) bu çalışmada elde edilen.

Tüm özütleme, kompleks oluşturma ve boyama çalışmalarında, berberinin görünür bölgede $\lambda=420$ nm dalga boyundaki soğurma pikinde ölçümler alındı. Absorbansların doğru derişim değerleri vermesinin sağlanması amacıyla, Lambert-beer yasasının geçerli olduğu derişim aralıkları (doğrusal bölge) saptandı. Çizelge-IV.1' de bu çalışmada elde edilen berberinle, Sigma firmasından sağlanan 1988 B-3251 katalog no'lu berberinin derişim-absorbans ve transmittans verileri; Şekil-IV.3' te de bu verilerle çizilen derişim-absorbans grafiği görülmektedir. Hem çizelge hem de şekilden görüldüğü gibi 10^{-6} - 10^{-3} M'lık derişim aralığında doğrusallığın sağlandığı anlaşılmıştır. Tüm ölçümler bu doğrusal bölgede yapılmıştır.

Çizelge-IV.1. Berberinin Derişime Karşı Absorbans Değerleri

Berberin Derişimi ($\times 10^4$ M)	Sigma (B.3251)		Bitkiden Elde Edilen	
	%T	ABS	%T	ABS.
10	2,0	1,70	2,0	1,70
5,0	3,0	1,52	3,0	1,52
1,0	21,2	0,67	21,9	0,66
0,8	28,8	0,54	29,5	0,53
0,6	39,2	0,41	39,7	0,40
0,4	53,4	0,27	53,5	0,27
0,2	72,7	0,14	72	0,14
0,1	85	0,07	83,6	0,08
0,05	91,6	0,04	90	0,04



Şekil-IV.3. Berberin hidroklorürün sulu çözeltisinin derişime karşı absorbands değışimi. (— bitki, sigma B. 3251)

Çizelge ve şekildeki değerler alkol özütlemesiyle elde edilip, klorür halinde saflaştırılan berberine aittir. Halbuki gerek labaratuvar düzeyinde gerekse daha büyük ölçekli boyama çalışmalarında berberin ve mordanlar çok saf olsalar bile en azından yünden gelen safsızlıklar nedeniyle doğrusallıktan sapmalar olmaktadır.

Uygulamada ekonomik açıdan önemli olan, berberin yüzdelerinin ve kökten çözücüye geçme hızının saptanması amacıyla karıştırmalı kaplarda ve soksalette değişik sıcaklıklarda özütlemeler yapıldı. Bu çalışmaların sonuçları Çizelge-IV.2, IV.3 ve Şekil-IV.4-IV.5'te verilmiştir.

Çizelge-IV.2. Değişik Sıcaklıklarda Karıştırmalı Kap ve Soksalette Özütlenen Berberin Miktarları.

Süre (Saat)	Karıştırmalı Kap		Soksalet
	50°C Değişim(x10 ⁴ M)	96°C Değişim(x10 ⁴ M)	Hazne 70°C Değişim(x10 ⁴ M)
1,0	0,68	0,64	-
1,5	-	1,22	0,85
2,0	-	1,43	-
3,0	0,80	1,60	1,12
4,0	-	1,63	-
4,5	-	-	1,27
5,0	0,83	1,63	-
6,0	-	-	1,41
7,0	0,95	1,63	-
7,5	-	-	1,67
9,0	0,98	-	1,73
10,5	-	-	1,78
12	-	-	1,82

Nümune miktarları : 10 g berberis

Toplam çözücü hacmi: 1000 ml damıtık su

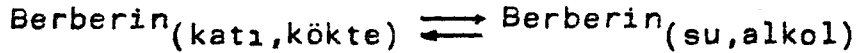
Çizelge-IV.3. Berberis Köklerinden Soksalette Su-Alkol Çözeltileriyle Özütleme Sonuçları.

Süre(Saat)	Berberin Derişimi ($\times 10^4 M$)		
	%40 alkol	%60 alkol	%80 alkol
1,5	1,96	0,72	1,03
3,0	3,04	2,42	1,96
4,5	4,43	3,04	3,04
6,0	4,43	3,35	3,20
7,5	4,74	3,82	3,51
9,0	4,89	3,82	3,51

Numune miktarı : 10 g berberis

Toplam çözücü hacmi : 1000 ml Su+alkol

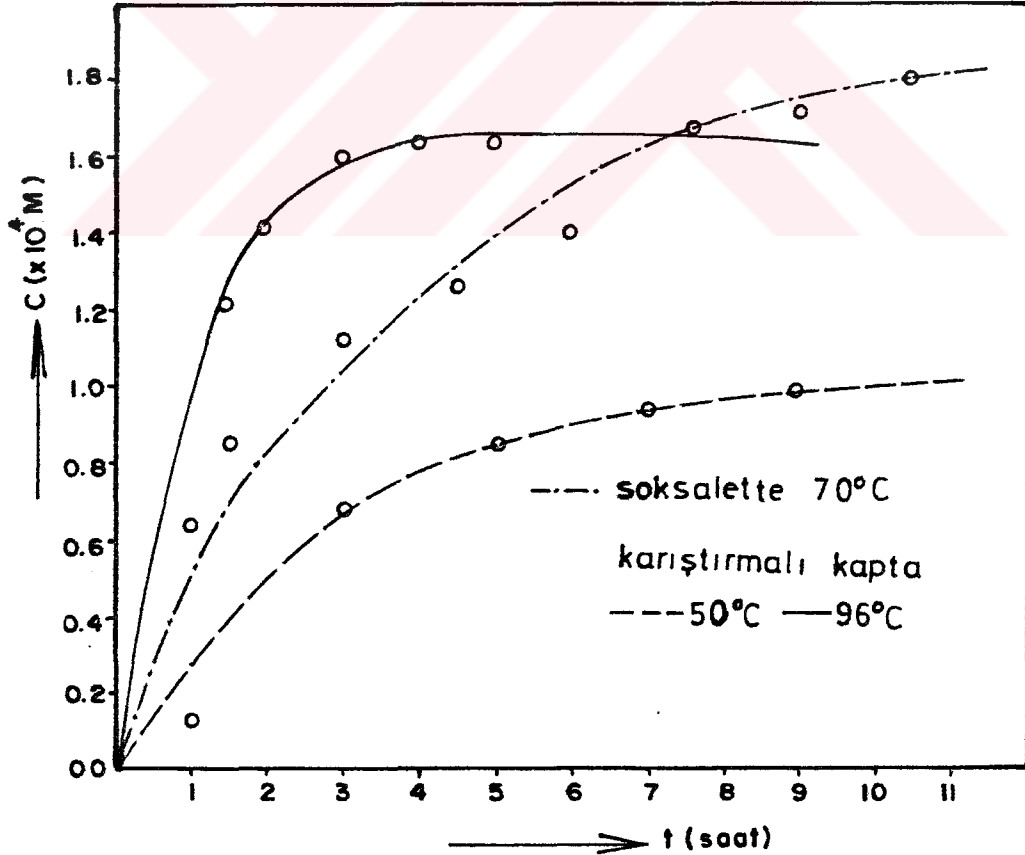
Çizelge ve şekillerden görüldüğü gibi hem damıtık su, hem de su-alkol çözücüleriyle özütleme hızları zamanla üstel olarak azalmakta ve soksalette yaklaşık 6. saatin sonunda, karıştırmalı kapta ise yaklaşık 9. saatin sonunda özütlenebilen berberinin %90'ı çözeltiliye geçmektedir. Ayrıca gene grafiklerden görüldüğü gibi belirli bir süre sonunda çözücüye geçen berberin miktarı, her sıcaklık ve çözücü için, daima soksalette karıştırmalı kaptakinden daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni karıştırmalı kapta,



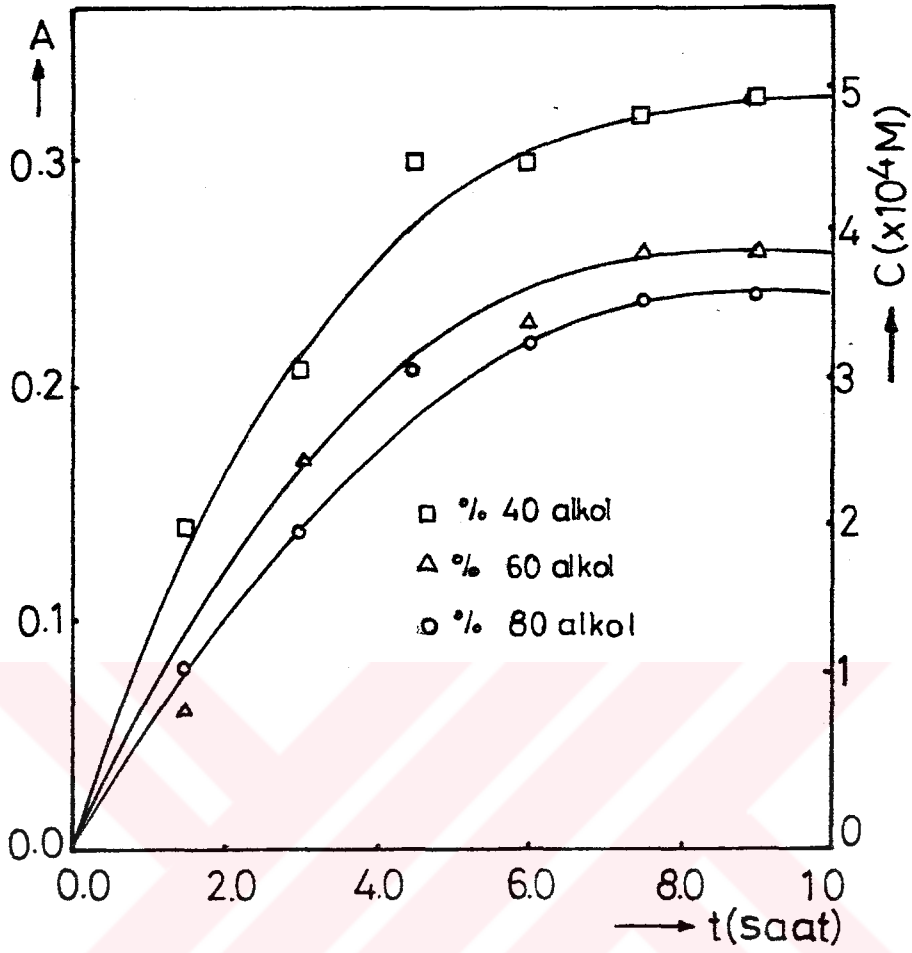
dengesi kurulurken; soksalette köteki berberinin sürekli taze damıtılmış çözücüyle temas etmesidir. Büyük ölçekli çalışmalarda, ekonomik ve teknolojik nedenlerle, doğal olarak soksalet değil, karıştırmalı kapların kullanılması gerekmektedir. Bu kaplarda özellikle su ile özütlemelerde berberinle birlikte spektrometrik ölçümleri zorlaştıran bazı safsızlıklar çözücüye geçtiğinden, bu çalış-

mada kullanılan berberinin özütlerinin çoğu soksalette elde edildi. Ancak uygulamaya uygunluğu sağlamak açısından karıştırmalı kaplarda gözütlenen berberin çözeltisiyle de boya kompleksi oluşturma ve boyama çalışmaları yapıldı. Bunların sonucunda, bu yöntemle berberin özütlenmesinin boya kalitesine ya da boyanın rengine herhangi olumsuz bir etkisi görülmedi. Yani ekonomikliği sağlamak amacıyla endüstriyel uygulamalarda büyük ölçekli karıştırmalı kaplar rahatlıkla kullanılabilir. Ancak elde edilen çözeltinin, boyama çalışmalarından önce çok iyi süzülerek katı maddelerden ayrılması gerekir.

Şekildeki eğrilerden görüldüğü gibi, su-alkol çözücülerıyla özütleme hem suileözütlemeden daha hızlı olmakta, hem de su-alkol sistemindeki denge derişimi daha yüksek bulunmaktadır.



Şekil-IV.4. Soksalette ve farklı sıcaklıklarda karıştırmalı kapta zamanla özütlenen berberin derişiminin (absorbans)değişimi.



Şekil-IV.5. Soksalette su-alkol çözücülerıyla zamana karşı özütlenen berberin derişiminin (absorbans) değişimi.

Özütleme hızına ve verimine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla oda sıcaklığından kaynama noktasına ($96^{\circ}C$) kadar farklı sıcaklıklarda karıştırmalı kaplarda özütleme çalışmaları yapıldı. Berberinin özütleme hızı sıcaklıkla önemli ölçüde artmaktadır. Bir örnek olmak üzere $50^{\circ}C$ ve $96^{\circ}C$ 'ta su ile özütleme sonuçları Çizelge IV.2 ve Şekil-IV.4'te görülmektedir. Ancak bu değerlerin kesin nicel sonuçlar olduğunu söylemek güçtür. Çünkü, karıştırmalı kapta bazen kolloidal büyüklükte olan parçacıkların yarattığı bulanıklıktan dolayı, spektrometrik

ölçümler, Şekil-IV.3'teki gibi nicel sonuçlar vermemektedir. Ancak gene de sıcaklığın özütleme hızını ve verimini büyük ölçüde artırdığı şekillerden görülmektedir.

Özellikle geleneksel kök boyacılıkta ve küçük ölçekli atölyelerde bu tür boyarmadde özütlemeleri parçalanmış boya bitkilerinin soğuk suya atılıp, belirsiz ısıtma hızlarıyla kaynatılması şeklinde yapıldığından bu tür çalışmalar için, hiç değilse yarı nicel değerler elde etmek amacıyla da oda sıcaklığından başlanarak belirli hızda ısıtılan karıştırmalı kaplarda da özütlemeler yapıldı, Bunlarla ilgili sonuçlar da Çizelge-IV.4 ve Şekil-IV.6'da görülmektedir.

Çizelge-IV.4. Karıştırmalı Kaptaki Zaman ve Sıcaklık Artışı ile Özütlenen Berberin Miktarları.

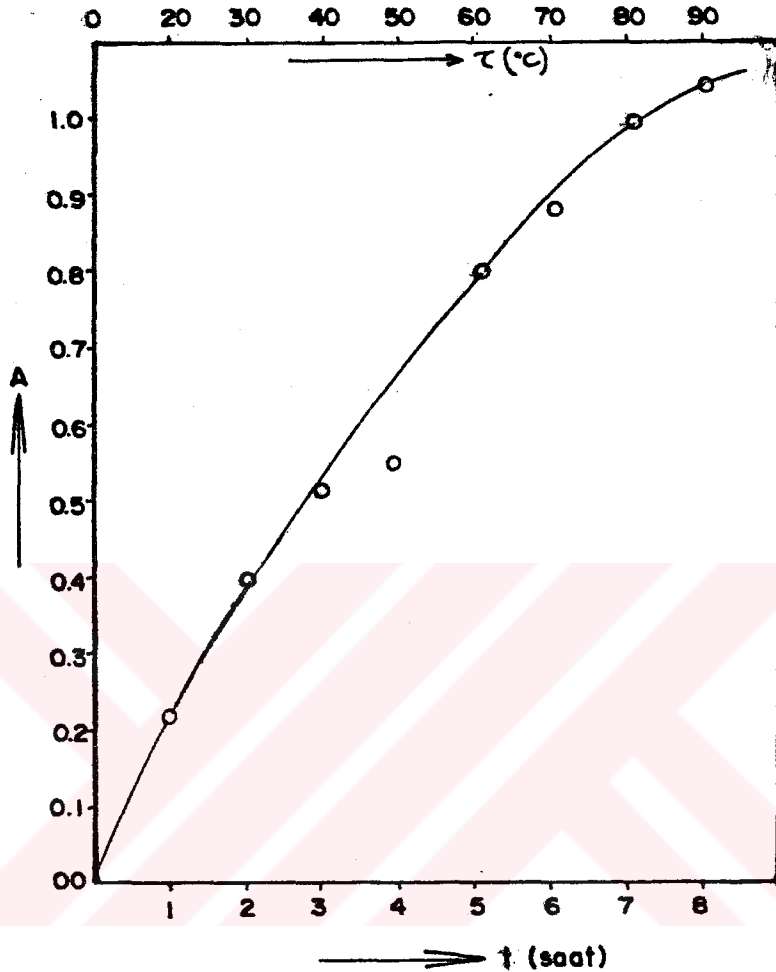
Süre (Saat)	Sıcaklık(°C)	Değişim($\times 10^4 M$)
1	20	0,32
2	30	0,59
3	40	0,76
4	50	0,82
5	60	1,19
6	70	1,31
7	80	1,49
8	90	1,55

Numune miktarları : 10 g berberis

Balondaki çözücü hacmi: 1000 ml damıtık su

Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, 6-8 saat sonunda ve kaynama noktasına gelmeden, soksalet ve kaynayan karıştırmalı kaptaki hız ve verimle berberin elde edilebilmektedir. Bu nedenle ekonomik açıdan büyük ölçekli uygulamalarda da bu yöntemin kullanılması yerinde olacaktır.

Hatta parçalanmış bitkinin önceden soğuk suda ıslatılması da önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlayacaktır.



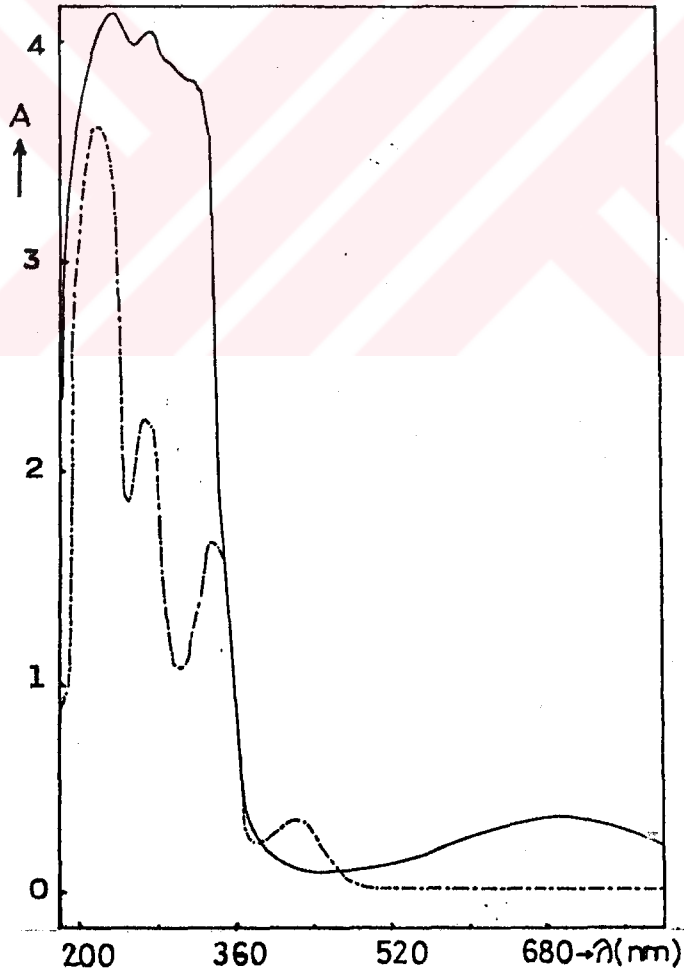
Şekil-IV.6. Karıştırmalı kaptaki zamanla sıcaklık artışı ile özütlenen berberinin derişimi (absorbans) değişimi.

IV.2. Boya Kompleksi Oluşturma ve Bunların Yapılarının Saptanması Çalışmaları

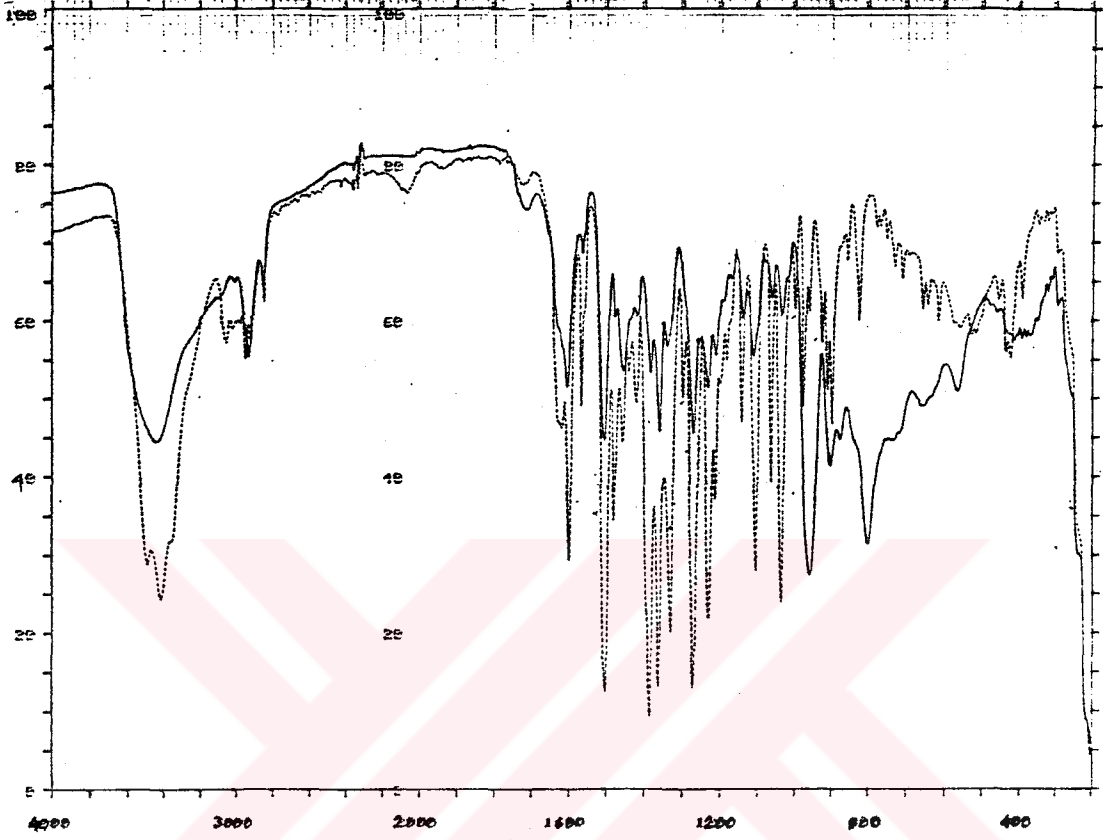
Kesim-III.2'de anlatılan yöntemlerle, Ag, Mo, Ni, Co ve V metalleriyle berberinin kompleks oluşturma koşulları spektrofotometrik olarak incelendi. Bunlardan Ni ve Mo'nin sulu çözeltiden katı olarak ayrılabilen, kararlı kompleksler oluşturduğu; diğer üç metalin ise gene sulu çözeltide kararlı renkli kompleksler oluşturduğu anlaşıldı. Şimdi bunları ayrı ayrı önceleyelim.

IV.2.1. Mo-Berberin Kompleksi

Spektral saflıktaki Ber. $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun farklı derişim ve pH'larda çözeltileri hazırlandı. Gene Na_2MoO_4 ve $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 'ın farklı pH ve derişimlerde çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler, farklı sıcaklık ve farklı $[\text{Mo}]/[\text{Ber}]$ oranlarında karıştırılarak kompleks oluşturulup-oluşturmadıkları araştırıldı. Uygun koşullarda berberinin mavi renkli bir kompleks oluşturduğu saptandı. Kompleks oluşumu sadece renklenmeden değil, Mo, berberin ve kompleksin çözeltilerinin UV-Vis ve IR spektrumlarından da görülmektedir (Şekil-IV.7, IV.8).



Şekil-IV.7. Mo-Ber kompleksi (—) ile berberinin (---) UV-Vis spektrumları.



Şekil-IV.8. Mo-Berberin kompleksi(—) ile berberinin(....) IR spektrumları.

UV-Vis. spektrumlarından görüldüğü gibi, berberinin 420 nm'deki pikinin kaybolmasından ve 690-700 nm'de Mo ve berberin çözeltilerinde görülmeyen yeni bir pik oluşumundan kompleksleşmenin olduğu kesin olarak anlaşılmaktadır. Şimdi sıcaklık, derişim ve pH'ın etkilerini ayrı ayrı inceleyelim.

i) Sıcaklığın kompleks oluşumuna etkisi : Oda sıcaklığında ve hatta 60°C'nin altında kompleks oluşumu çok yavaş olmaktadır. Genel kimyasal kinetik kavramlarından da bilindiği gibi, burada da kompleks oluşum hızı sıcaklıkla üstel bir şekilde artmaktadır. Burada asıl amaç kompleks oluşturup, yün boyamak olduğundan kompleks oluş-

turma çalışmaları ile ilgili verilerin çoğu 80°C ve 96°C de alınmıştır. Sıcaklığın kompleksleşme hızına etkisi Çizelge-IV.5 ve Şekil-IV.9'da görülmektedir.

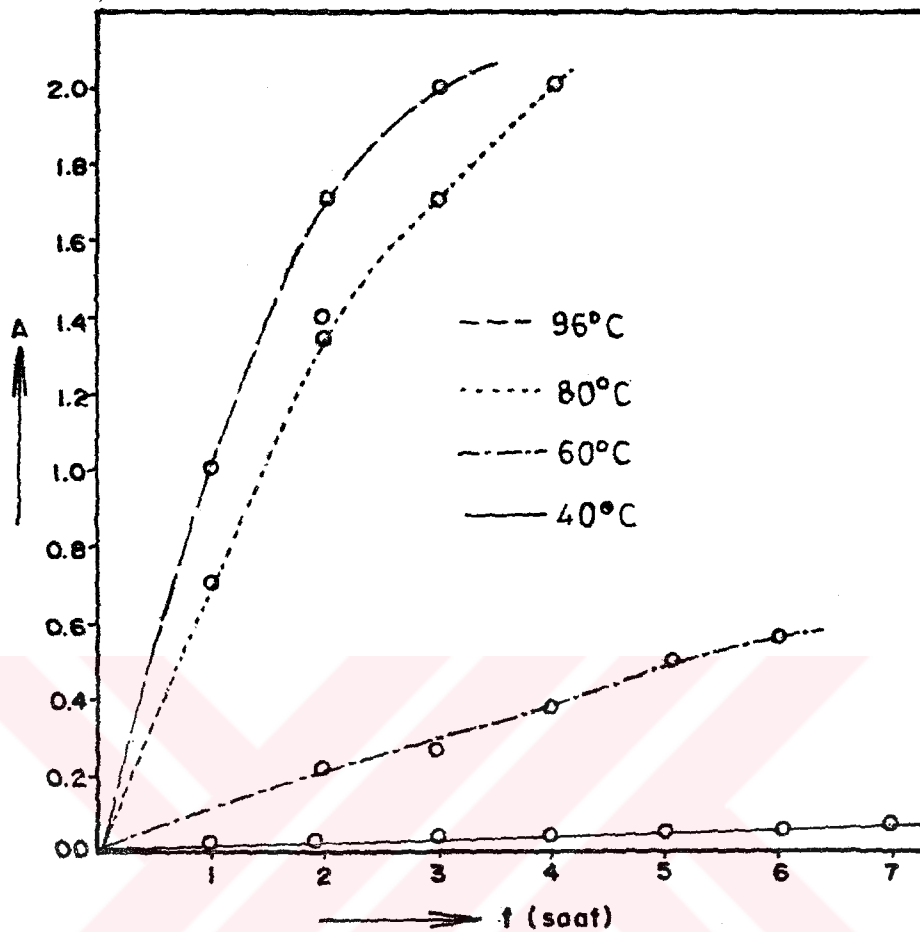
Çizelge-IV.5. Mo-Ber Kompleksi Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi.

Süre (saat)	Absorbanslar				
	20°C	40°C	60°C	80°C	96°C
00	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
1	0,018	0,032	0,031	0,700	1,000
2	0,027	0,041	0,229	1,347	1,700
3	0,029	0,058	0,260	1,700	2,000
4	0,027	0,063	0,387	2,000	-
5	0,027	0,076	0,400	-	-
6	0,032	0,086	0,450	-	-
7	0,032	0,097	-	-	-

(4×10^{-4} M BerCl + 4×10^{-2} M Mo, pH=1,00)

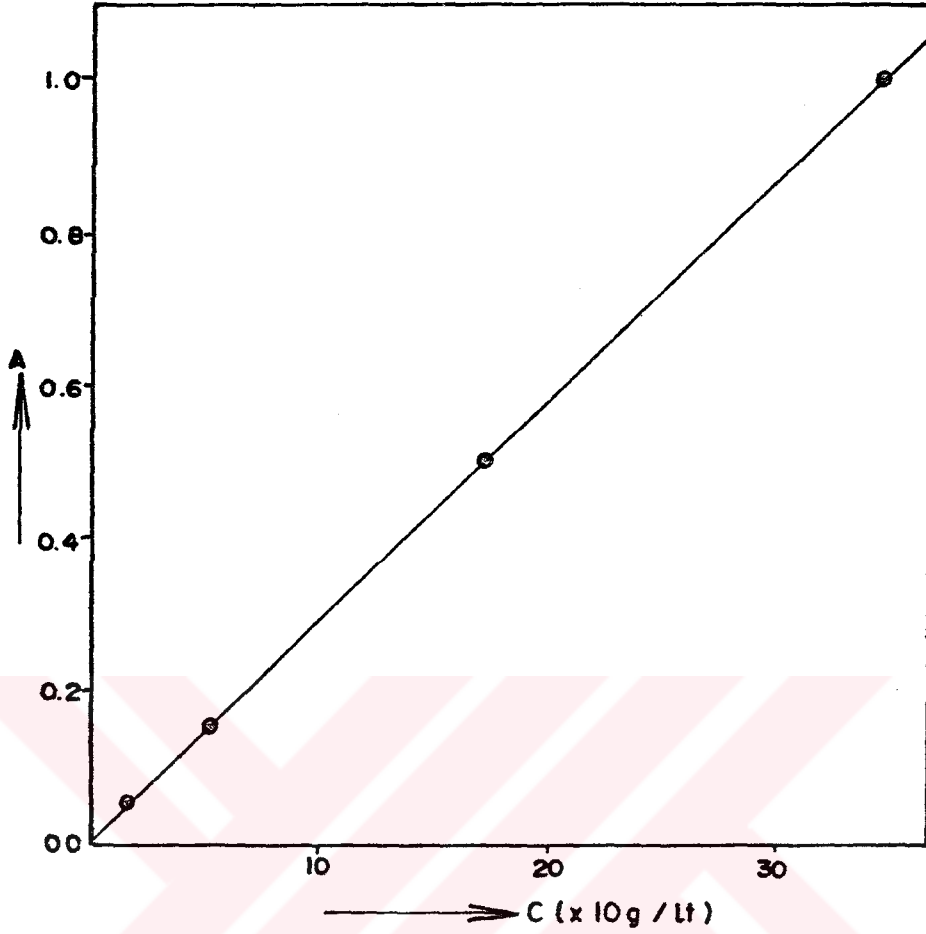
Çizelge ve şekillerden görüldüğü gibi 20°C'ta 7 saatte bile çok çok az kompleks oluşurken, 80°C ve 96°C'ta, oluşum çok hızlanmakta ve daha sonra verilecek çizelgelerden görüleceği üzere 3.saatin sonunda kompleksleşme tamamlanmakta ve 15. dakikanın sonunda ortamda oluşabilecek kompleksin yarısı oluşmaktadır. Kompleks derişimi ile 690 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin doğrusallığı Şekil-IV.10 'da görülmektedir.

ii) Kompleksin yapısı : Yukarıda sözü edilen kompleks 690 nm dalga boyunda maksimum soğurma veren asidik sulu çözeltideki kararlı mavi komplekstir. Aslında oda sıcaklığında uygun derişimlerde berberin kendi renginden biraz daha parlak sarı bir kompleks oluşturarak çökmektedir.



Şekil-IV.9. Farklı sıcaklıklarda Mo-Ber kompleksinin oluşumu.

Bu çökelek ısıtıldığında veya güneş ışığına maruz kaldığında zamanla mavi-laciverte dönmektedir. Ayrıca asidik sulu ortamda ısıtıldığında, sulu çözeltide yukarıdaki paragraflarda anlatılan mavi kompleks halinde çözünmektedir. Spektrometrik ve gravimetrik ölçümler ile TÜBİTAK MAE'nde ve ODTÜ Kimya Bölümünde yapılan elementel analizleri sonucunda kompleks %30,24 C, %1,72 N, %3,29 H içerdiği anlaşılmıştır. Bu değerlere göre analizi yapılan mavi kompleksin %45 berberin, %36,7 Mo ve %18,3 de (berberinin içerdiği oksijen dışında) O içerdiği hesaplanmıştır.

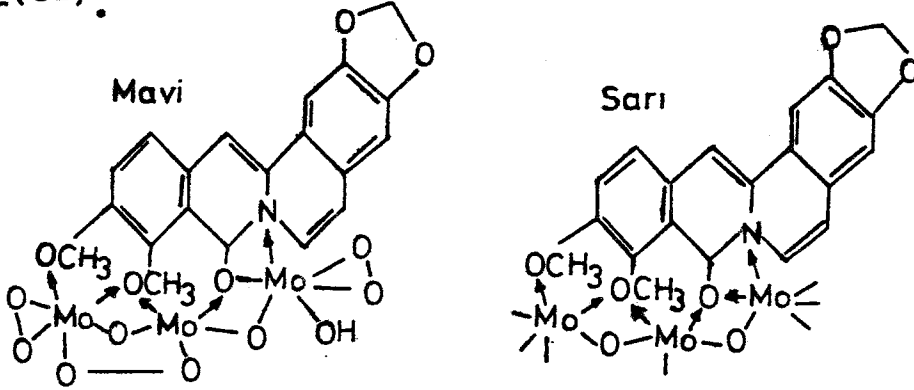


Şekil-IV.10. Mo-Berberinin sulu çözeltisinin derişime karşı absorbands değışimi.

Bu bulgulara göre, mavi boya kompleksinin kapalı formülünün ($\text{Mo}_3\text{O}_9\text{Ber}$) olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca oda sıcaklığında elde edilen sarı çökeleğin; gene spektrometrik ve gravimetrik analizleri sonucunda çökeleğin $[\text{Mo}] / [\text{Ber}] = 3/1$ olduğu bulunmuş ve asidik ortamda ısıtılmadıkça ya da UV-Vis. bölgede ışınlanmadıkça mavileşmediği gibi bulguların sonucunda bu bileşiğin de bir Mo-Ber kompleksi olduğu ve yapısındaki Mo'lerin henüz oksijenlerle koordine edilmediği için mavi yerine sarı renkli olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Ayrıca mavi kompleksin ŞekilIV.8'de görülen IR spektrumunun değerlendirilmesinden Mo atomlarının, berberinin $-\text{OCH}_3$ gruplarının ve $-\text{OH}$ grubunun oksijenlerine

yöneldiği ve aşağıdaki yapı formül veya formüllerinin önerilebileceği sonucuna varıldı. Çünkü; berberinin eterik grubunun bandlarının değişmediği $-OCH_3$ bandlarında kaymalar olduğu literatürle karşılaştırmadan anlaşılmıştır⁽⁵¹⁾.

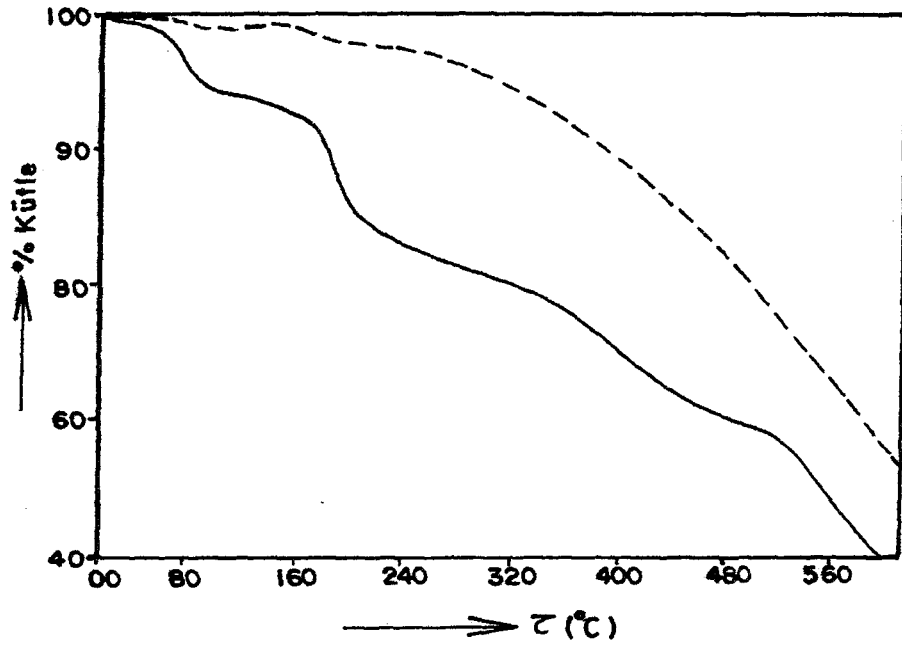


Termal analiz eğrilerinin incelenmesinden $72^{\circ}C$ ve $190^{\circ}C$ 'ta berberinin kütle kaybettiği, fakat Mo-Ber kompleksinin kaybetmediği görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin olduğunu gösteren bir kanıttır. (Şekil-IV.11,22,23)

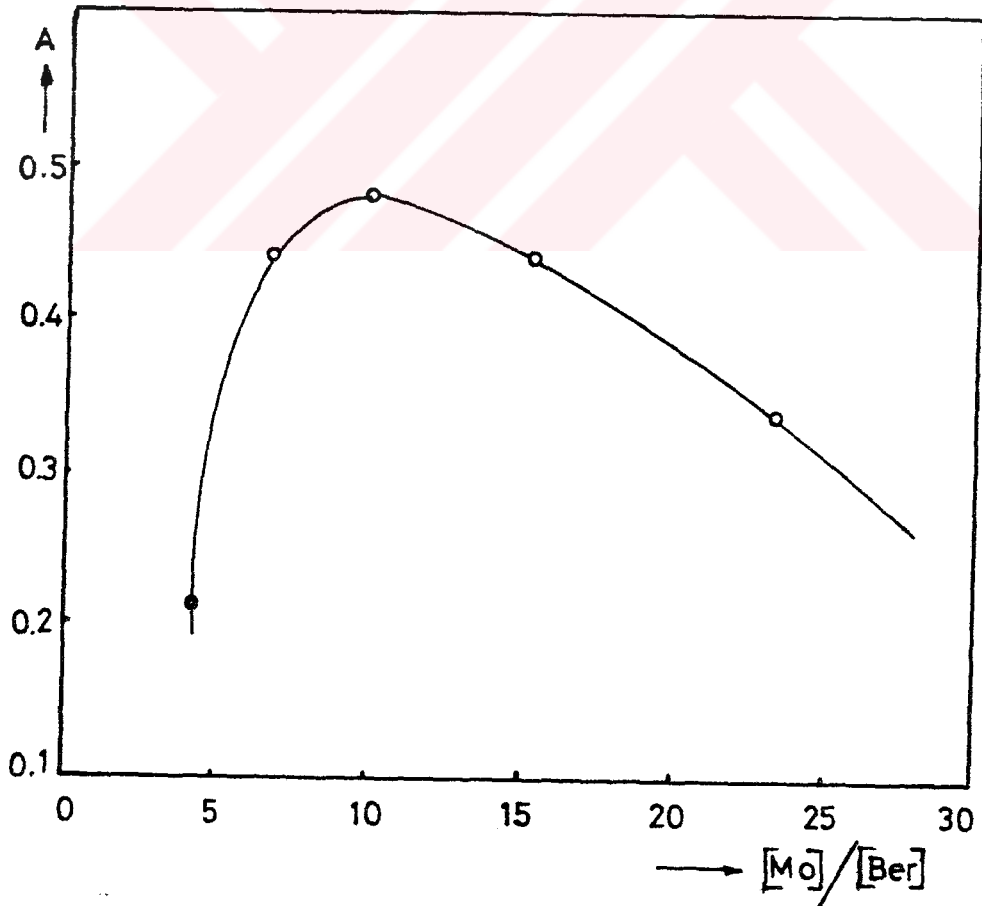
iii) Mo ve berberinin derişimleri ile oranlarının kompleks oluşumuna etkileri : Kompleks oluşumu için optimum derişim değerlerinin saptanması amacıyla sabit sıcaklık ($96^{\circ}C$) ve pH değerlerinde Mo ve berberin derişimlerinden biri sabit tutulup, diğeri değiştirilerek belirli süreler sonunda kompleksin derişimleri (absorbansları) ölçüldü. Bunlarla ilgili bulgular Çizelge-IV-6, IV.7 ve Şekil-IV.12, IV.13 'te gösterilmiştir.

Çizelge-IV.6. Mo-Ber Kompleks Oluşumunun $[Mo]/[Ber]$ Oranı ile Değişimi Sonuçları.

$Mo(x10^2M)$	$[Ber](x10^3M)$	$[Mo] / [Ber]$	ABS
0,58	0,25	23,2	0,34
0,50	0,33	15,2	0,44
0,42	0,42	10,0	0,48
0,33	0,50	6,7	0,44
0,25	0,58	4,3	0,215



Şekil-IV.11. BerHCl ve Mo-Ber'in termogramları.

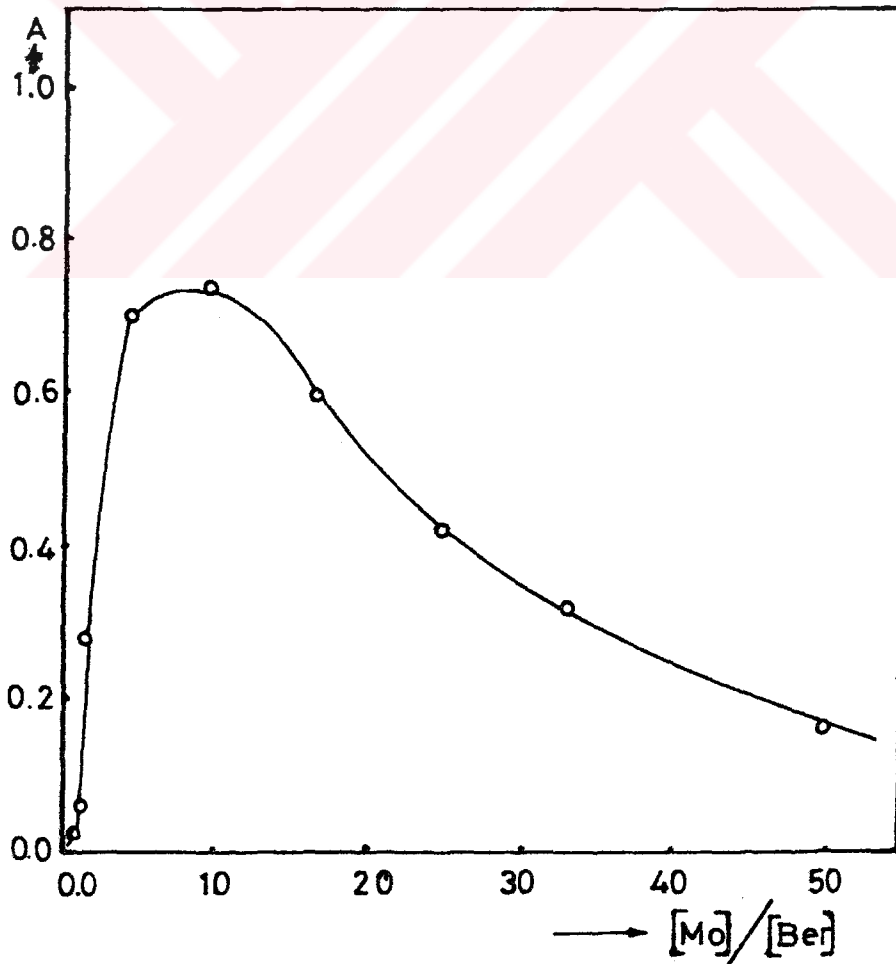


Şekil-IV.12. Mo-Ber kompleks oluşumunun $[Mo]/[Ber]$ oranı ile değişimi.

Çizelge-IV.7. Mo-Ber Kompleks Oluşumunun $[Mo]/[Ber]$ Oranı ile Değişimi Sonuçları.

Ber($\times 10^3 M$)	$[Mo]/[Ber]$	ABS
0,2	100	0,14
0,4	50	0,17
0,8	25	0,42
1,2	16,7	0,60
2,2	9,1	0,74
4,4	4,5	0,70
8,8	2,8	0,06
11,0	1,8	0,02

$([Mo] = 2 \times 10^{-2} M, pH = 1,40)$



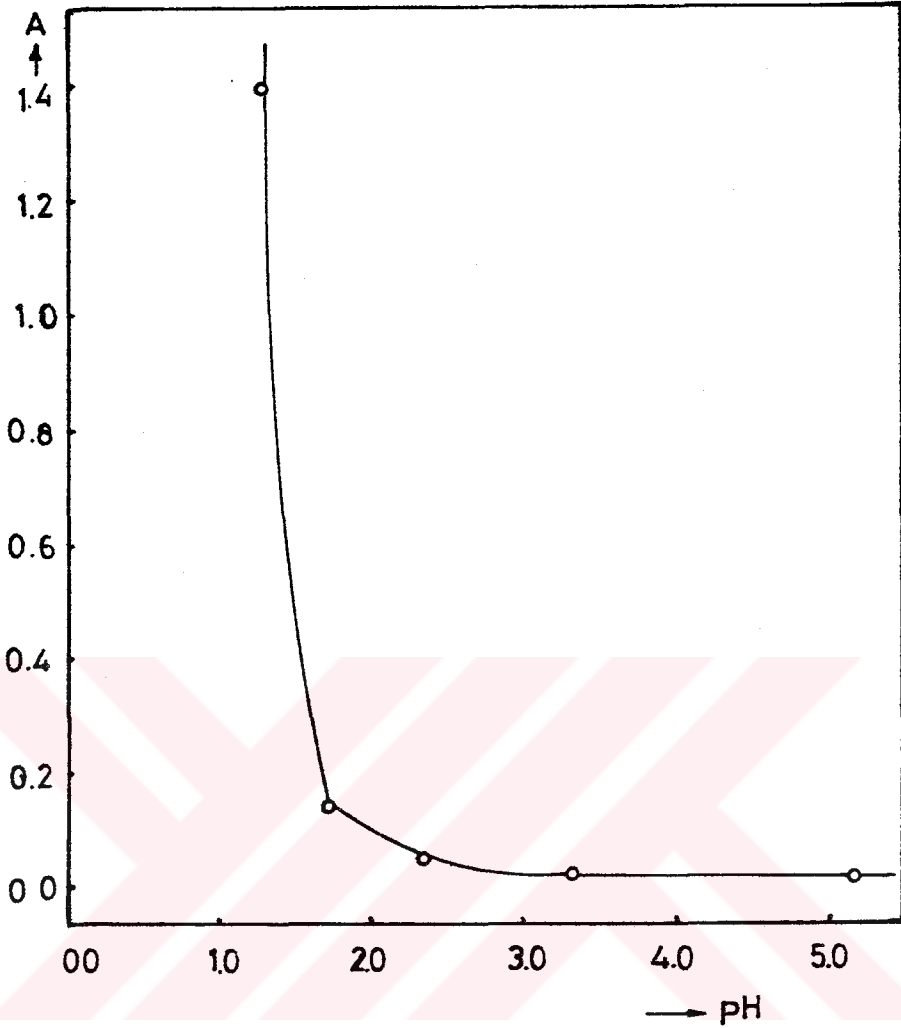
Şekil-IV.13. Mo-Ber kompleks oluşumunun $[Mo]/[Ber]$ oranı ile değişimi.

Şekillerden görüleceği üzere $[Mo] / [Ber]$ oranı $10/1'$ den küçük olduğunda kompleksleşme çok az ve çok yavaş olmakta ve yaklaşık bu oran civarında bir maksimum görülmektedir.

iv) Kompleks oluşumuna pH'in etkisi : Kompleks oluşumuna pH'in etkisini incelemek amacıyla, farklı $[Mo] / [Ber]$ oranlarındaki karışımların pH'ları değiştirilerek $0^{\circ}C$ ile $100^{\circ}C$ arasında gene 690 nm dalga boyundaki absorbansları 3. saat sonunda ölçüldü. Tüm ölçümlerin sonunda $pH=3'$ ün üstünde hiçbir sıcaklık ve derişimde kompleks oluşmadığı görüldü. En uygun kompleks oluşum aralığının $pH = 1-3$ olduğu saptandı. pH'in kompleksleşmeye etkisi Çizelge-IV.8 ve Şekil-IV.14' te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, asidiklik arttıkça kompleks oluşumu hızlanmaktadır. Ancak 1'den küçük pH'larda boyanacak yün zarar gördüğünden daha asidik ortamlarda çalışılmaktan kaçınılmıştır. Kompleks oluşumunda tepkime öncesi ve tepkime sonrası pH değerlerinin aynı olması, asidikliğin tepkimeyi sadece katalizlediği sonucunu vermektedir.

Çizelge-IV.8. Mo-Ber Kompleks Oluşumunun pH ile Değişimi Sonuçları .

$[Ber]$ (M)	$[Mo]$ (M)	pH	ABS
10^{-3}	10^{-1}	1,30	1,40
10^{-3}	10^{-1}	1,72	0,14
10^{-3}	10^{-1}	2,38	0,05
10^{-3}	10^{-1}	3,36	0,01
10^{-3}	10^{-1}	5,18	0,001

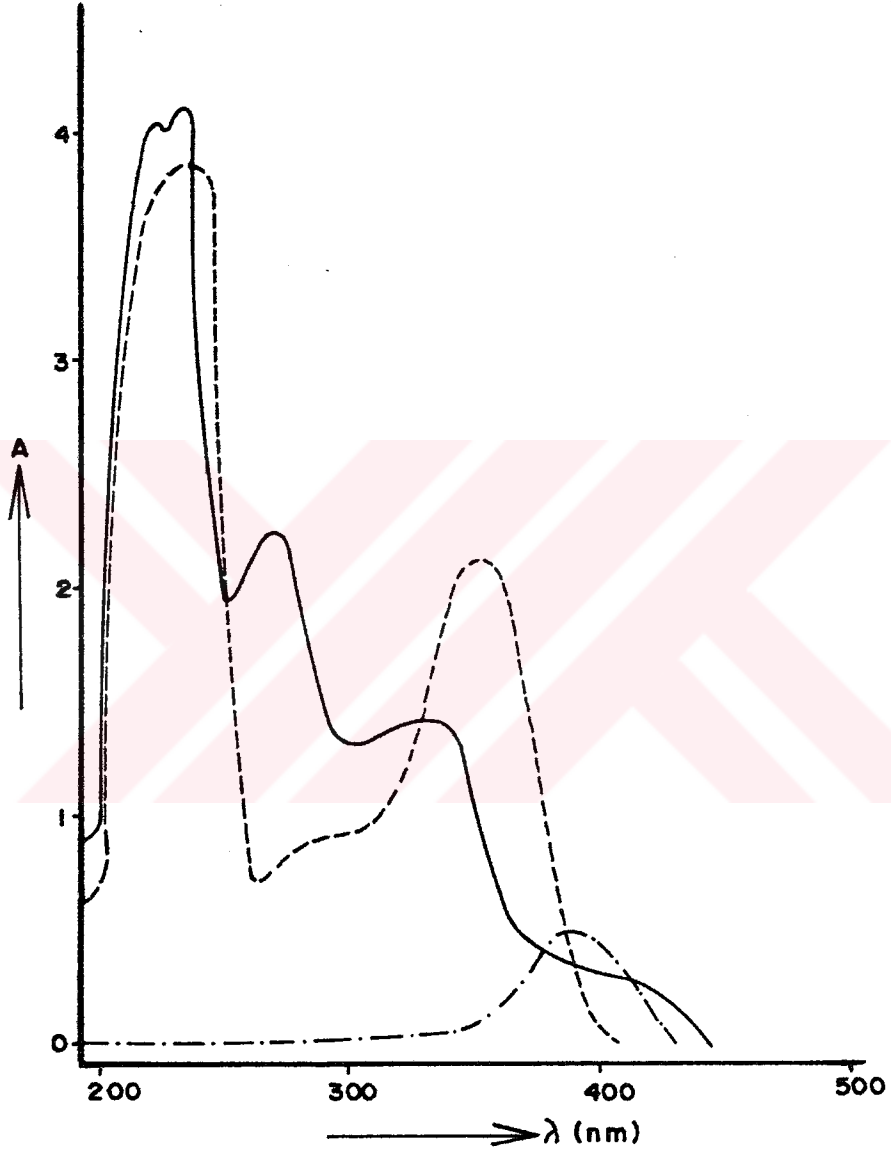


Şekil-IV.14. Mo-Ber kompleks oluşumunun pH ile değişimi.

IV.2.2. Nikel-Berberin Kompleks Oluşumu

Ni'in berberinle boya kompleksi oluşturup oluşturmayacağını araştırılması amacıyla farklı derişim ve PH' larda $NiCl_2$ çözümlere değişik sıcaklıklarda berberinle karıştırıldı. Bu denemelerin sonunda Ni'in bu koşullarda berberinle kompleks oluşturmadığı anlaşıldığından farklı anyon ve katyonların çözeltilere eklenerek kompleksleşmenin sağlanmasına çalışıldı. OH^- , $SO_4^{=}$, CO_3^- ve NH_4^+ iyonlarının kompleksleşmeye bir etkisinin olmadığı ancak, NO_2^- iyonlarının sulu çözeltilerde belirli oranda çözünen sarı-yeşil

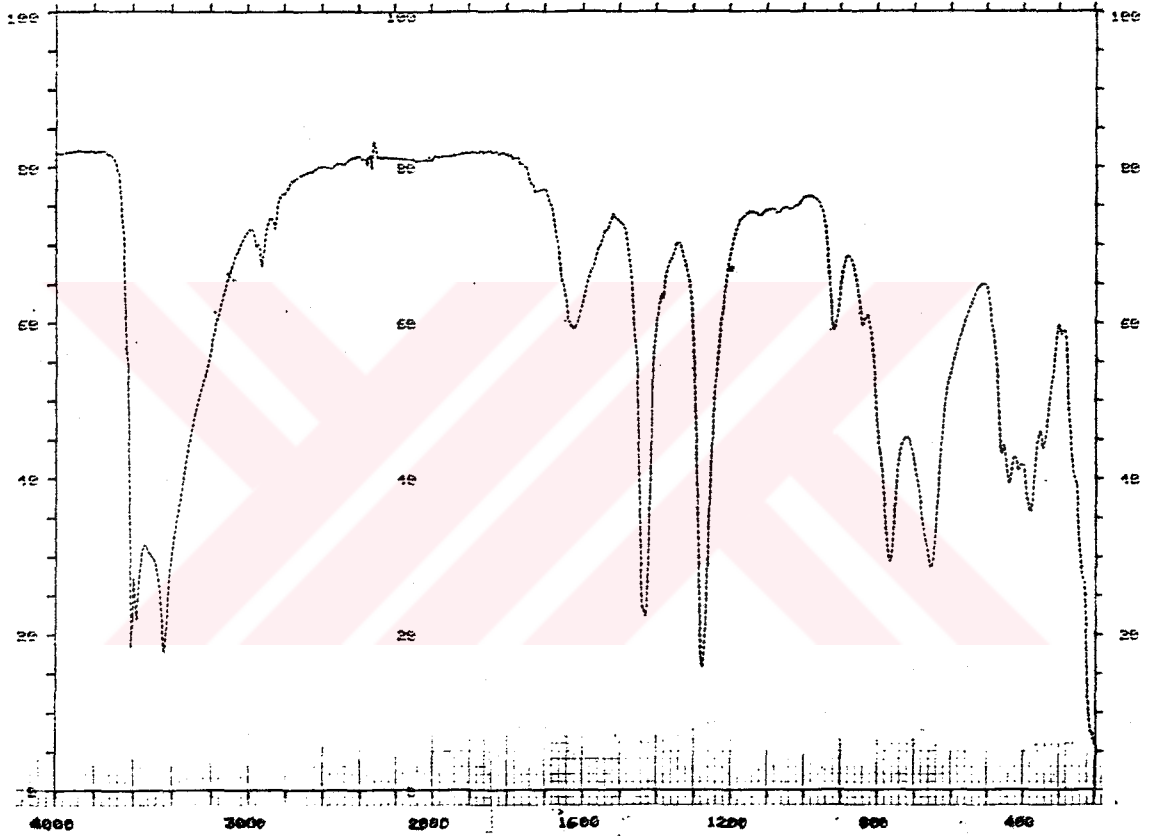
bir çökelek oluşturduğu görüldü. Bu çökelekle dengede olan sulu çözelti ile NiCl_2 , berberin, NaNO_2 'in UV-Vis. spektrumları Şekil IV.15'te görülmektedir.



Şekil-IV.15. Nikel-Berberin kompleksinin UV-Vis. spektrumu. (— kompleks, --- NaNO_2 , NiCl_2)

Şekilden görüldüğü gibi Ni'in 390 ve 700 nm'deki piklerinin kaybolması, berberinin 420 nm'deki pik şiddetinin azalması, ayrıca NO_2^- 'in 350 nm dalga boyundaki pikinin

kaybolmasından, Ni, berberin ve NO_2^- 'in yeni bir kompleks oluşturduğu açıkça anlaşılmaktadır. Sulu çözeltiden izole edilip kurutulmuş sarı-yeşil çökeleğin Şekil-IV.16'da görülen IR spektrumunun berberininkine karşılaştırılmasında da kompleks olduğu yine görülmektedir.



Şekil-IV.16. Nikel-berberin kompleksinin IR spektrumu.

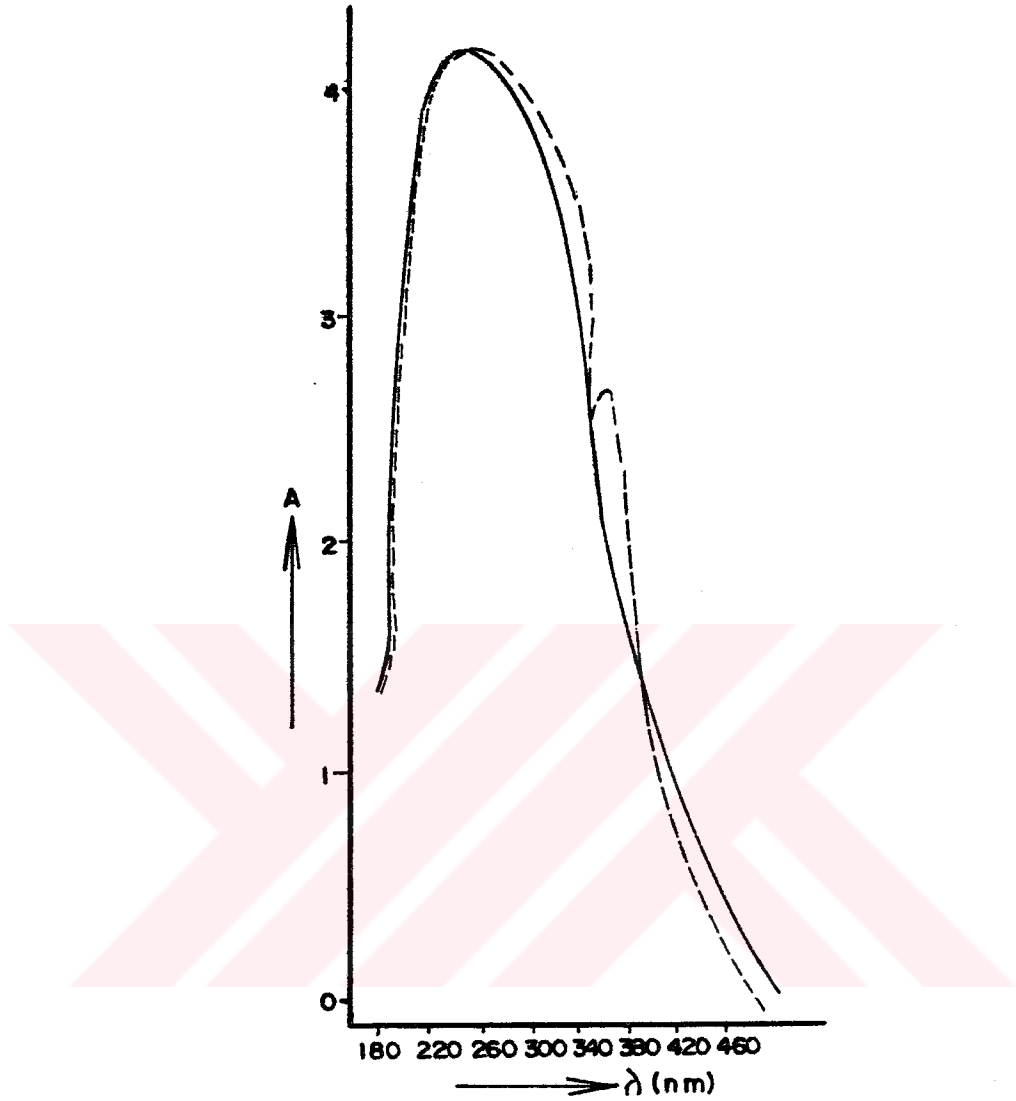
Bu komplekslerin elementel analizi; %2,45 C, %1,78 H ve %6,17 N içerdiğini göstermiştir. Ancak bu sonuçların tutarsızlığı açıktır. Burada deneysel hatalar olabileceği de düşünülebilir ama, boya banyosu olarak hazırlanan çözeltilerin derişim ve pH değerlerinde hazırlanan karışımların spektrometrik ve gravimetrik ölçümlerinin değerlendirilmesi sonucunda oda sıcaklığı ile kaynama noktası arasında NaNO_2 ile berberin çözeltilerinin gerçekten

NO_2^- iyonlarının da harcanmasıyla bir çökelek oluşturduğu görüldü. Bu çökeleğin formülü henüz saptanamadı. Bu çalışmada asıl amaç yeni ve dayanıklı yün boyaları eldesi olduğundan bu konuyla ilgili ayrıntılar, " boyama çalışmaları" kesiminde verilecektir. Ancak burada Ni ile berberinin sulu çözeltide izole edilebilen bağımsız kompleks vermemekle birlikte NO_2^- iyonları varlığında yünün amino veya karboksil grupları ile literatürde bulunmayan kırmızı renkli bir kompleks oluşturduğunu belirtelim.

IV.2.3. V, Ag ve Co ile Berberinin Kompleks Oluşturma Çalışmaları

Bu üç elementin suda çözünebilen çeşitli tuz ve oksitleriyle yapılan çalışmalar sonunda; V_2O_5 'in HNO_3 li çözeltilerinde pH = 2-6,5 arasında uygun derişimlerde berberinle sarı-yeşil çökelek oluşturduğu görüldü. Ancak oluşan bu kompleksin formülünün saptanması için stokiyometrik ve spektrometrik veriler elde edilemedi. Ag ile berberin herhangi bir katı bileşik vermedi. Ag berberin çözeltisinin UV-Vis. spektrumunda da bağımsız kompleks oluşturduğunu gösteren bir pikin oluştuğu ya da kaybolduğu görülmedi. Co-berberin kompleksi daha önce, Sovyet araştırmacılarca incelenmiş olduğundan bununla yalnızca boyama çalışması yapılmıştır⁽³³⁾.

Vanadyum-berberin kompleksi ile berberin ve HNO_3 'teki V_2O_5 çözeltilerinin UV-Vis. spektrumları Şekil-IV. 17' de verilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi vanadyum da berberinle sulu çözeltide kararlı kompleks oluşturmaktadır.



Şekil-IV.17. V-Ber kompleksinin UV-Vis. spektrumu.
(—, kompleks --- vanadyum tuzu)

IV.3. Boyama Çalışmaları

Kesim III.3'te anlatıldığı gibi boyamalar mordansız, ön mordanlamalı, son mordanlamalı, birlikte mordanlamalı, ön işlemlili, ön işlemsiz olarak değişik yöntemlerle yapıldı. Ön mordanlama ve son mordanlama ile yapılan boyamalar deneysel hata sınırları içerisinde birbirine çok yakın sonuçlar verdiğinden, yalnızca ön mordanlı boyama sonuçları verilecektir. Bu işlemler farklı pH, derişim ve

sıcaklıklarda yürütülerek en uygun boyama koşulları saptandı. Tüm boya banyoları için en uygun sıcaklığın kaynama noktası (96°C) olduğu anlaşıldı. pH ve derişimin etkileri her boyama için yeri geldikçe anlatılacaktır. Bu çalışmaların sonuçları aşağıda boyama yöntemlerine göre ayrı ayrı anlatılmıştır. Tüm bu sonuçlar Sümerbank'ın boyanmaya hazır halı yünleri ile alınmıştır.

IV.3.1. Ön İşlemsiz Boyamalar

IV.3.1.1. Berberinle Doğrudan Boyamalar : Önceki bölümlerde sözedildiği gibi, tekbaşına berberin yünü soluk sarıya boyamakta ve boyama haslıkları düşük olmaktadır. Daha önce başka araştırmacılarca^(2,11) bu çalışmalar yeterince yapıldığından bunlarla ilgili sonuçlar burada verilmeyecektir. Öte yandan farklı ön işlemlerden geçirilmiş yünlerde berberin soğurulması izleyen kesimlerde verilecektir.

IV.3.1.2. Molibden ve Berberinle Boyamalar :

a) Mo-Ber Kompleksi ile Boyamalar: Önceki kesimlerde anlatıldığı şekilde elde edilen Mo-Ber kompleksi içeren boya banyosunda 96°C'de sabit sıcaklıkta geri soğutucu altında yapılan boyamalarda yünlere tutunan boya kompleksinin bağıl miktarları Çizelge-IV.9'da verilmiştir.

Çizelge-IV.9. Mo-Ber Kompleksi ile Ön İşlemsiz Boyama Sonuçları.

Boyama Kodu*	BM-1Y-01	BM-1Y-02	BM-1Y-03	BM-1Y-04
Tutunan Boya/Yün (mg/g)	6,9	23,6	62	15,3

Boyama Kodu*	BM-1Y-05	BM-1Y-06	BM-1Y-06	BM-1Y-06	BM-1Y-06
Tutunan Boya/Yün (mg/g)	67,7	148,7	156,1	152,7	198,8

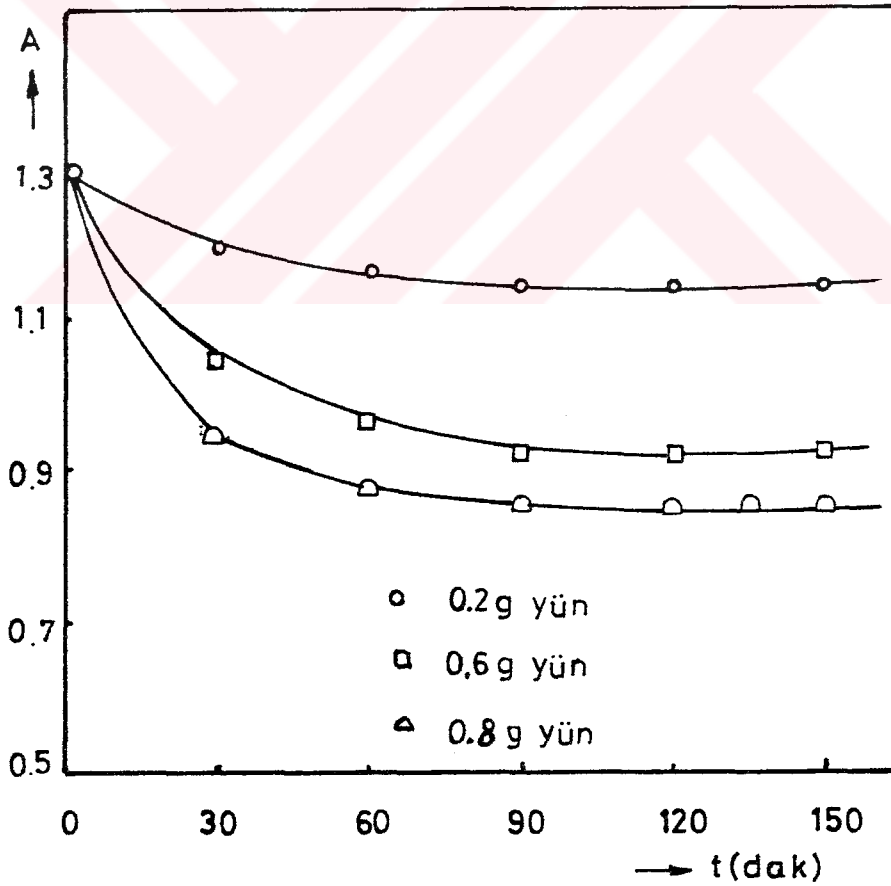
Çizelgedeki son dört boyamada Mo-Ber kompleksinin aşırısı kullanıldı. Diğerlerinde boyamanın sonunda kompleksin tümü harcandı. Son örneklerdeki tutunan boya miktarının yüksekliği, elde edilen kompleksin yüne ilgisini (afficinty) yansıtmaktadır. Çözelti derişim ve miktarları değiştirilerek renk koyulukları duyar bir şekilde ayarlanabilmektedir. Bu konu tüm diğer boyamalar için de geçerlidir.

Sıcaklığın boya kompleksinin soğurulmasına etkisini incelemek amacıyla, oda sıcaklığı ile kaynama noktası arasında farklı sıcaklıklarda değişik boya derişimi ve yün miktarlarıyla yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklıkla boyanın soğurulma hızının 60°C 'nin altında çok düşük olduğu 96°C 'ta ise 90. dakika sonunda boyanın yaklaşık %95'inin soğurulduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara bir örnek olmak üzere 50°C ve 96°C 'taki zamanla boya soğurulması Çizelge-IV.10 ile Şekil-IV.18 ve IV.19 'da verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, Mo-Ber kompleksinin soğurulma kinetiği Şekil-II.14'te verilen boya ve asit soğurulmasıyla nitel olarak uyuşmaktadır.

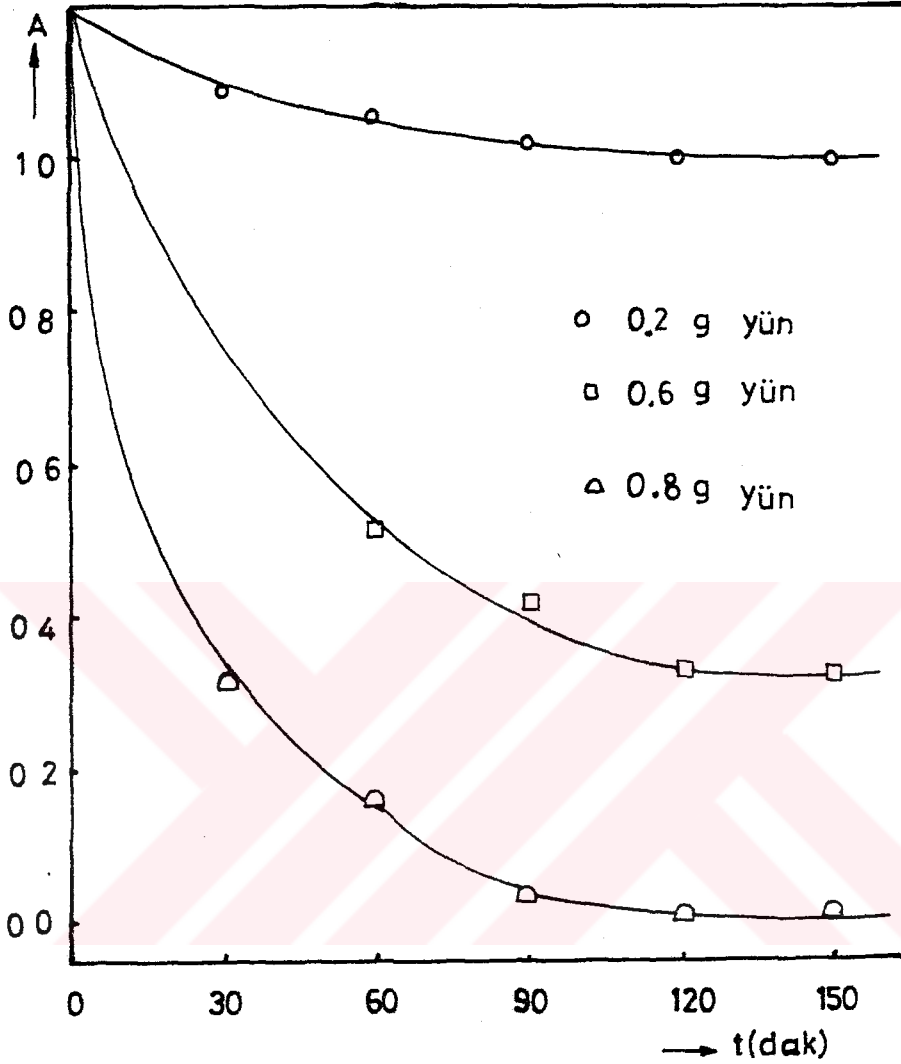
* Bu ve bundan sonraki yöntemlerle boyanan yünlerin kodlarıyla renkli resimleri EK-1'de verilmiştir.

Çizelge-IV.10. 50°C ve 96°C'de Mo-Ber Kompleksinin Zamanla Yünde Soğurulması.

t(dak)	Absorbanslar ($\lambda = 690 \text{ nm}$)						
	50°C			$\leftarrow t(^{\circ}\text{C}) \rightarrow$	96°C		
	0,2	0,6	0,8	$\leftarrow \text{Yün mik(g)} \rightarrow$	0,2	0,6	0,8
00	1,30	1,30	1,30		1,30	1,30	1,30
30	1,19	1,04	0,94		1,19	0,49	0,32
60	1,16	0,96	0,87		1,19	0,51	0,16
90	1,14	0,92	0,85		1,19	0,42	0,03
120	1,14	0,92	0,85		1,19	0,33	0,01
150	1,14	0,92	0,85		1,19	0,33	0,01



Şekil-IV.18. 50°C'de yünde Mo-Ber kompleksinin zamana karşı soğurulması.



Şekil-IV.19. 96°C'de yünde Mo-Ber kompleksinin zamana karşı soğurulması.

b) Mo ile Ün Mordanlı Boyamalar : 10^{-3} M 250 ml'lik MoO_4^{-2} çözeltisi ile 6,5 g yün 3 saat kaynatılarak zamana karşı Mo'nun $\lambda=240$ nm dalga boyundaki absorpsanları ölçüldü. Ancak kısmen çözeltiye geçen yün amino-asitlerindeki $\lambda=220$ nm'de soğurma piki vermelerinden dolayı Mo soğurulması nicel olarak izlenemedi. Mordanlanmış yün 10^{-4} M 250 ml'lik berberin çözeltisiyle kaynatılırken berberin soğurulması; zamana karşı absorpsan ölçümleriyle saptandı.

Çizelge-IV.11. Mo ile Ön Mordanlı Yünde Berberin Soğurulması (Kod: BM-IIY-01)

Süre(dak)	00	15	45	75	105	135
ABS	0,66	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26

Çizelgeden görüldüğü gibi Mo ile ön mordanlı yünde berberin çok hızlı soğurulmakta ve 15. dakikanın sonunda boyama işlemi tamamlanmaktadır.

c) Mo ile Birlikte Mordanlı Boyamalar : 10^{-2} M Mo ve 10^{-3} M berberin çözeltisinden pH = 1-3 arasında yün kaynatılarak boyandı. Burada bir yandan çözeltide oluşan sarı-yeşil çökelek mavi kompleks halinde çözünürken, öte yandan hızlı bir şekilde yün tarafından soğurulmaktadır. Bu nedenle soğurulma kinetiği ile ilgili nicel ölçüm yapmak mümkün olmamaktadır. Boyama sonuçları, Mo-Ber kompleksi ile boyama sonuçlarının aynısıdır.

IV.3.1.3. Nikel ve Berberinle Boyamalar

a) Ön Mordanlamayla Boyamalar : 10^{-1} M, 250 ml Ni^{++} çözeltisi ile 6,5 g yün kaynatılarak nikel soğurulması $\lambda = 700$ nm'deki absorbansın ölçümüyle izlendi. Mordanlanmış yün 10^{-4} M 250 ml berberin çözeltisi ile aynı sıcaklıkta boyandı. Nikel ile berberinin zamanla yünde soğurulması Çizelge-IV.12'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi nikel ile ön mordanlı yünde berberin çok hızlı soğurulmaktadır.

Çizelge-IV.12. Ni İle Ön Mordanlı Boyama Sonuçları.
(Kod: BN-IIY-01)

Absorbanslar		
t(dak)	Nikel	Berberin
00	0,28	0,66
15	0,26	0,55
45	0,25	0,56
75	0,25	0,55
105	0,25	0,55
135	0,25	0,55

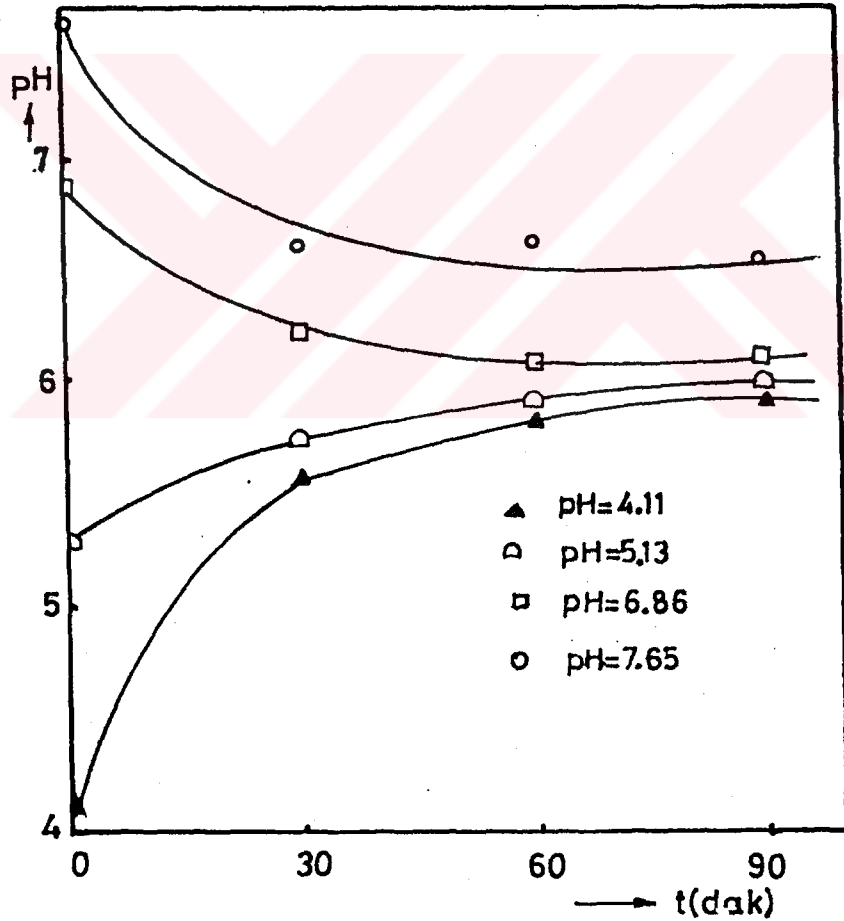
b) Ni İle Birlikte Mordanlı Boyamalar : Kesim IV.2.2' de belirtildiği gibi Ni^{+2} ile NO_2^- dışındaki anyonlar berberinle pek farklı renkler vermediğinden ve NO_2^- varlığında literatürde rastlanmayan yüksek haslıklı boyamalar yapıldığından Ni ile birlikte mordanlamaların tümü nitrit varlığında yapıldı. Boyamaya pH ile NO_2^- , Ni^{++} ve berberin derişimlerinin etkilerinin incelenmesi amacıyla bu değişkenlerden üçü sabit tutulurken diğeri değiştirilerek boyamalar yapıldı. Farklı başlangıç pH'larında $10^{-2}M Ni^{++}$, $10^{-2}M NO_2^-$ ve $10^{-4}M$ berberin içeren 250 ml'lik boya banyosunda 4,0'er gram yünün boyanmasında zamanla pH değişimi ve berberin soğurulması Çizelge IV-13, IV-14 ve Şekil-IV.20, IV.21'de verilmiştir.

Çizelge-IV.13. Nikel İle Birlikte Mordanlı Boyamalarda pH Değişimi.

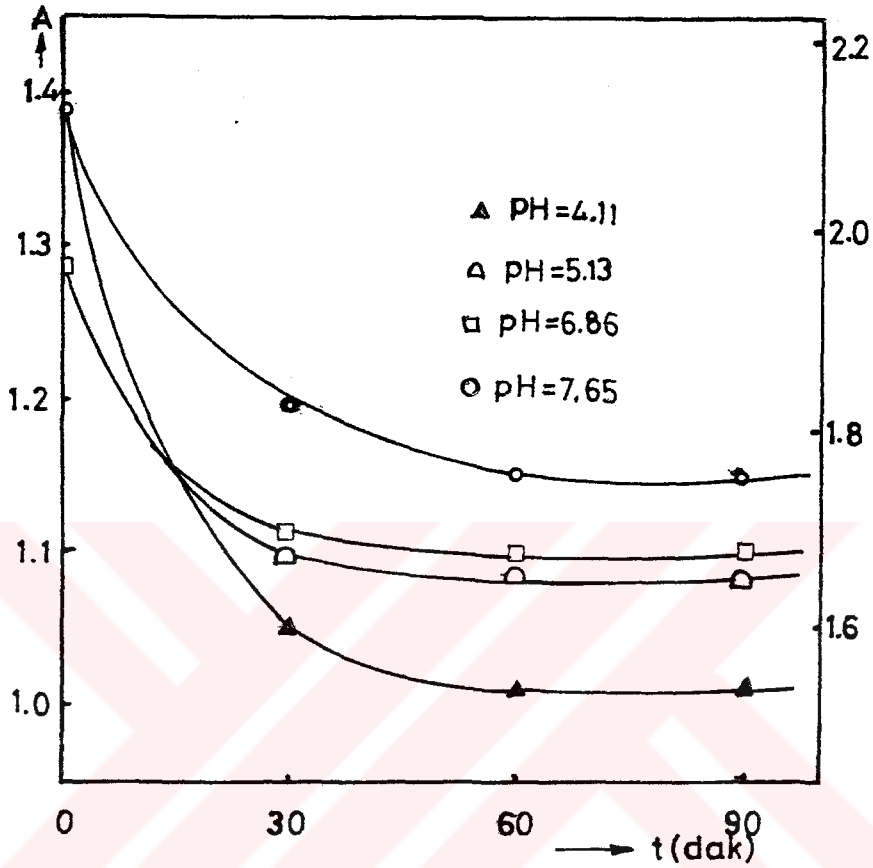
t(dak) ↓	pH'ler				
	Kod. →	BN-1Y-01	BN-1Y-02	BN-1Y-03	BN-1Y-04
00		4,11	5,13	6,86	7,65
30		5,57	5,74	6,23	6,60
60		5,84	5,90	6,07	6,64
90		5,96	5,97	6,16	6,56
120		5,96	5,97	6,16	6,56

Çizelge-IV.14. Nikel ile Birlikte Mordanlı Boyamalarda Berberin Soğurulması

t (dak)	Absorbanslar			
	Kod: BN-1Y-01	BN-1Y-02	BN-1Y-03	BN-1Y-04
00	1,38	1,28	1,28	1,38
30	1,19	1,12	1,10	1,05
60	1,15	1,12	1,07	1,02
90	1,15	1,10	1,07	1,02
120	1,15	1,10	1,07	1,02



Şekil-IV.20. Nikel ile birlikte mordanlı boyamalarda yünde farklı başlangıç pH'larında asit ve baz soğurulması.



Şekil-IV.21. Farklı başlangıç pH'larında nikel ile birlikte mordanlanmış yünlerde berberin soğurulması.

Berberin, Ni^{++} , NO_2^- derişimleri ile başlangıç pH'larının değiştirilerek 250 ml'lik boya çözeltisinde 4,0'er gram yün boyanması ile ilgili sonuçlar Çizelge-IV.15'te verilmiştir.

Çizelge-IV.15. Ni^{++} , NO_2^- ve Berberin Derişimleri
ile pH'ın Boyamaya Etkileri.

Yün Kodu	Ni^{++} (M)	NO_2^- (M)	Ber ($\times 10^4$ M)	pH _i	pH _s
BN-1Y-05	0,01	0,2	1,0	5,18	6,49
BN-1Y-06	0,02	0,2	1,0	5,13	6,10
BN-1Y-07	0,03	0,2	1,0	5,13	6,42
BN-1Y-08	0,04	0,2	1,0	5,10	6,60
BN-1Y-09	0,01	0,4	0,001	6,44	6,22
BN-1Y-10	0,01	0,4	1,0	5,32	5,76
BN-1Y-11	0,01	-	1,0	2,90	5,08
BN-1Y-12	-	0,4	1,0	5,37	6,26
BN-1Y-13	0,02	0,6	1,0	5,58	7,41
BN-1Y-14	0,02	0,8	1,0	5,68	6,95
BN-1Y-15	0,02	1,0	1,0	5,76	7,25
BN-1Y-16	0,02	1,2	1,0	5,80	7,00
BN-1Y-17	0,01	1,0	10	5,04	7,55
BN-1Y-18	0,1	1,0	10	5,02	6,88
BN-1Y-19	0,3	1,0	10	4,91	5,90
BN-1Y-20	0,5	1,0	10	4,80	5,70
BN-1Y-21	0,1	0,04	10	3,51	5,55
BN-1Y-22	0,1	0,1	10	4,26	6,23
BN-1Y-23	0,1	0,5	10	4,75	6,78
BN-1Y-24	0,1	1,0	10	5,03	7,05
BN-1Y-25	0,1	1,0	2,0	5,68	4,27
BN-1Y-26	0,1	1,0	10	5,15	4,84
BN-1Y-27	0,1	1,0	20	5,03	5,73
BN-1Y-28	0,1	1,0	30	4,97	5,72
BN-1Y-29	0,1	1,0	10	3,75	6,40
BN-1Y-30	0,1	1,0	10	6,23	6,29
BN-1Y-31	0,1	1,0	10	7,51	6,24
BN-1Y-32	0,1	1,0	10	8,82	8,10

Bu çizelgeyle ek-1'in karşılaştırılmasından ancak, Ni^{++} ve NO_2^- derişimlerinin 10^{-2} mol/lt' den yüksek ve başlangıç pH'ınının 7'den düşük olması halinde yünün kırmızıya boyandığı görülmektedir.

Diğer mordanlarla ve mordansız olarak boyanan yünler hipoklorit, NaOH vb. gibi ağartıcı maddelerle etkileştiğinde boyalar solmasına rağmen Ni^{++} , NO_2^- ve berberinle elde edilen kırmızı renkler, yün kimyasal olarak parçalanmadığı sürece bozulmamaktadır. Bu özellik ve boyama süresince proton harcanması gaz çıkışı olması vb. gibi olaylar birlikte değerlendirildiğinde Berberinin nikel nitritle birlikte bir "reaktif boya" oluşturduğu söylenebilir. Ayrıca kırmızı rengin çözeltide oluşmaması ve yalnızca nikel nitrit ile birlikte yün üzerinde oluşması da bu görüşü desteklemekte ve bu üç bileşenin yünün amino asit yapısıyla tepkimeye girdiğini, ispatlamamakla birlikte, bu yönde bir ipucu vermektedir. Öte yandan bu boya banyosunda boyanan yün liflerinin kopma gerilimlerinin hafifçe artması ve DTA eğrilerinden de bu görüşü destekleyici bulgular elde edilmiştir. Ancak yün yapısının karmaşıklığı ve enstrümental olanakların yetersizliği nedeniyle buradaki kimyasal olaylar bu aşamada tam olarak analiz edilememiştir. Bu konunun ileride daha ayrıntılı biçimde incelenmesi gerekmektedir. (TDA ve TG'lar Şekil-IV. 22,23,24 ve 25'te verilmiştir.)

IV.3.1.4. Kobalt İle Mordanlı Boyamalar

a) Kobaltla Ün Mordanlı Boyamalar : 250 ml 0,1 M $CoCl_2$ çözeltisinde 6,59 g yünün kobalt soğurması $\lambda = 510$ nm dalga boyundaki absorbands ölçüleriyle izlendi. Daha sonra mordanlanmış yün 10^{-4} M 250 ml Ber.HCl çözeltisinde boyandı. Co ve berberin soğurulmasınının zamanla değişimi Çizelge-IV. 16' da verilmiştir.

Çizelge-IV.16. Kobaltla Ün Mordanlı Boyama Sonuçları (Kod:BC-IIY-01).

t(dak)	Absorbanslar	
	Co ⁺⁺	Berberin
00	0,67	0,66
15	0,62	0,52
45	0,63	0,53
75	0,62	0,52
105	0,62	0,52
130	0,62	0,52

b) Kobalt ile Birlikte Mordanlı Boyamalar : 10^{-2} M Co⁺⁺ ve 10^{-4} M berberin içeren boya banyolarında Cl⁻, NH₄⁺, NO₂⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının varlığında farklı pH değerlerinde yaklaşık 4'er gramlık yünler boyandı. Çizelge-IV.17'de farklı başlangıç pH'larında boyanan yünlerle berberin soğurulması verilmiştir.

Çizelge-IV.17. Farklı Çözelti pH'larında Co ile Birlikte Boyama Sonuçları.

Yün Kodu	Co ⁺⁺ (M)	Berberin($\times 10^4$ M)	pH _i	pH _s
BC-1Y-11	0,01	1,0	2,83	5,50
BC-1Y-12	0,01	1,0	7,92	6,68
BC-1Y-13	0,01	1,0	8,32	7,84
BC-1Y-14	0,01	1,0	11,50	9,98
BC-1Y-15	0,01	1,0	1,45	1,41
BC-1Y-16	0,01	1,0	11,67	10,40
BC-1Y-01	0,01	1,0	1,80	2,36
BC-1Y-02	0,01	1,0	2,40	3,17
BC-1Y-03	0,01	1,0	3,60	5,89

$10^{-3}M NH_4NO_3 + 10^{-2}M CoCl_2 + 10^{-4}M$ berberin içeren boya banyolarında farklı başlangıç pH'larında boyanan yünlerle ilgili sonuçlar Çizelge-IV.18'de verilmiştir.

Çizelge-IV.18. NH_4NO_3 Varlığında Kobaltla Birlikte Mordanlı Boyama Sonuçları.

Yün Kodu	$Co^{++}(M)$	Berberin($\times 10^4M$)	$NH_4NO_3(M)$	pH_i	pH_s
BC-1Y-07	0,01	1,0	0,01	2,87	5,60
BC-1Y-08	0,01	1,0	0,01	7,76	7,01
BC-1Y-09	0,01	1,0	0,01	8,58	8,35
BC-1Y-10	0,01	1,0	0,01	9,67	9,39

Nikelle mordanlamalarda olduğu gibi NO_2^- 'nin boyamaya ya da kompleks oluşumuna bir etkisinin olup olmadığını araştırmak için 0,1 M nitrit içeren boya banyosunda yapılan boyama sonuçları da Çizelge-IV.19'da verilmiştir.

Çizelge-IV.19. $NaNO_2$ Varlığında Kobaltla Birlikte Mordanlı Boyama Sonuçları .

Yün Kodu	$Co^{++}(M)$	Ber ($\times 10^4M$)	$NO_2^-(M)$	pH_i	pH_s
BC-1Y-04	0,01	1,0	0,1	4,20	5,89
BC-1Y-05	0,01	1,0	0,1	8,00	6,99
BC-1Y-06	0,01	1,0	0,1	10,67	8,97

Tüm bu çalışmaların sonunda NO_2^- , NO_3^- ve NH_4^+ iyonlarının kobalt mordanlı boyamaları etkilemediği ve pH'a bağlı olarak yünlerin açık sarıdan kahverengine kadar değişen renklerde boyandıkları saptandı.

IV.3.1.4. Vanadyumla Mordanlı Boyamalar

V_2O_5 10^{-3} M derişimdeki sulu NHO_3 çözeltilisinde çözü-
lerek ön mordanlı ve birlikte mordanlı boyamalar yapıldı.

a) Vanadyumla Ön Mordanlı Boyamalar : 10^{-3} M vanadyum
çözeltilisinde yünün V soğurması $\lambda=320$ nm dalga boyundaki
absorbans ölçümleriyle izlendi. Daha sonra 10^{-4} M berberin
ile bu yün boyandı. Sonuçlar Çizelge-IV.20'de verilmiştir.

Çizelge-IV.20. Vanadyumla Ön Mordanlı Boyama Sonuç-
ları (Kod:BV-IIY-01).

t(dak)	Absorbanslar	
	V	Berberin
00	0,42	0,68
15	0,22	0,68
45	0,12	0,68
75	0,12	0,68
105	0,12	0,68
135	0,12	0,68

Çizelgeden görüldüğü gibi vanadyum mordanlı yünde berberin
soğurulması nicel olarak gözlenememiştir. Ancak boyanan
yünlerin renklerinden berberinin soğurulduğu açıkça görül-
müştür.

b) Vanadyumla Birlikte Mordanlı Boyamalar : Farklı
vanadyum ve berberin derişimleri ile başlangıç pH'larında
yaklaşık 4g'lık yünlerin boyanma sonuçları Çizelge-IV.21'
de görülmektedir.

Çizelge-IV.21. Vanadyumla Birlikte Mordanlama Sonuçları.

Yün Kodu	[V]($\times 10^3$ M)	[Ber]($\times 10^4$ M)	pH ₁	pH _s
BV-1Y-01	1,0	1,0	2,08	2,46
BV-1Y-02	4,0	1,0	2,00	2,33
BV-1Y-03	6,0	1,0	1,97	2,35
BV-1Y-04	10,0	1,0	1,91	2,33
BV-1Y-05	1,0	10	2,29	4,00
BV-1Y-06	10	10	4,24	6,50
BV-1Y-07	20	10	7,00	7,85
BV-1Y-08	40	10	8,80	8,97
BV-1Y-09	10	10	1,30	1,46
BV-1Y-10	10	10	3,22	5,72
BV-1Y-11	10	10	6,90	7,10
BV-1Y-12	10	10	2,08	3,34
BV-1Y-13	10	10	3,43	5,32
BV-1Y-14	10	10	4,56	6,20
BV-1Y-15	10	10	6,03	6,60
BV-1Y-16	10	0,001	2,65	5,83
BV-1Y-17	10	1,0	2,76	6,02

IV.3.1.5. Gümüşle Mordanlı Boyamalar

Gümüşle ön mordanlı ve birlikte mordanlı boyamalar aynı sonuçları verdiği için aşağıdaki Çizelge-IV.22 'de yalnızca ön mordanlı boyama sonuçları verilmiştir. Çizelge-deki sonuçlar 10^{-3} M AgNO_3 çözeltisinde mordanlanan yünlerin 10^{-4} M berberinle boyanmasından elde edilmiştir. Bu mordanla kahverengi elde edildiğinden ve bu renk çok daha ucuz olan (Fe gibi) birçok mordanla elde edildiğinden diğerlerinde olduğu gibi başka parametreler değiştirilmedi.

Çizelge-IV.22. Gümüşle Ün Mordanlı Boyama Sonuçları (Kod:BG-IIY-01).

t(dak)	Absorbanslar	
	Ag	Berberin
00	0,53	0,66
15	0,44	0,25
45	0,45	0,26
75	0,44	0,25
105	0,44	0,25
135	0,44	0,25

IV.3.1.6. Piyasadan Sağlanan BerHCl ile Birlikte Mordanlı Boyamalar

Buraya kadar yapılan bütün çalışmalarda kullanılan BerHCl, Karamuk köklerinden Bölüm-III.1'de verilen yöntemle elde edilmişti . Karşılaştırma amacıyla Sigma firmasının ürünü BerHCl ile seçilen belirli koşullarda mordanlı ve mordansız boyamalar da yapıldı. Bu çalışmalardan da öncekilere benzer sonuçlar elde edildi (Çizelge-IV.23.).

Çizelge-IV.23. Sigma Ürünü BerHCl ile Yapılan Boyamalar.

Yün Kodu	Mordan ve Derişimi		[BerHCl](M)	pH ₁	pH _s	Yün rengi
SM-1Y-01	[Mo] = 5x10 ⁻²	M	5x10 ⁻⁴	1,00	1,03	Mavi
SV-1Y-01	[V] = 5x10 ⁻³	M	5x10 ⁻⁴	1,22	1,35	Sarı
SC-1Y-01	[Co] = 5x10 ⁻²	M	5x10 ⁻⁴	4,52	6,37	K.Sarı
SN-1Y-01	[Ni] = 5x10 ⁻²	M	5x10 ⁻⁴	6,73	6,65	Kırmızı
SO-1Y-01	[NO ₂] = 5x10 ⁻¹		5x10 ⁻⁴	6,64	7,17	Sarı

Çizelgede görülen SV-1Y-01 ve SC-1Y-01 kodlu yünlerin yeşil ve kahverengi olmamasının nedeni çözelti pH'ının uygun olmamasındadır.

IV.3.2. Yünde Ön İşlemler Boyamalar

Bölüm III'te belirtildiği gibi farklı ön işlemlerin boyamaya ve yünlerin bazı özelliklerine etkilerinin saptanması amacıyla yünler boyanmadan önce belirli derişimlerde HCl, NaOH, Na₂S₂O₅, NaClO çözeltileri, sabun ve çamaşır deterjanı ile yıkandıktan sonra ön mordanlı boyamalar yapıldı.

IV.3.2.1. HCl ile Ön İşlemler Boyamalar : 10⁻² M 1 lt HCl çözeltisinde 30 g yün 96°C'de geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Başlangıçta pH =2,00 olduğu halde, işlem sonunda pH 4,32 olarak ölçüldü. Bu yünler 10⁻³ M Mo, 0,1 M Ni, 0,1 M Co, 10⁻³ M V ve 10⁻³ M Ag 'le mordanlanarak bunların soğurulmaları daha önce verilen dalga boylarında zamanla absorban ölçümleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.24'te verilmiştir.

Çizelge-IV.24. HCl ile Ön İşlemden Geçirilmiş Yünlerde Mordanların Soğurulması.

t(dak)	Mordan Absorbanları				
	Mo	Ni	Co	V	Ag
00	0,35	-	-	0,74	-
15	0,10	-	-	0,46	-
45	0,11	-	-	0,45	-
75	0,10	-	-	0,43	-
105	0,10	-	-	0,43	-
135	0,10	-	-	0,42	-

Yün Kodu: BM-IIA-01 BN-IIA-01 BC-IIA-01 BV-IIA-01 BA-IIA-01

Çizelgeden görüldüğü gibi; Co, Ni ve Ag'ün soğurulmaları nicel olarak ölçülememiştir.

Bu şekilde mordanlanan yünler 10^{-4} M berberinle boyandı. Berberin soğurulması da spektrofotometrik olarak izlenememekle birlikte boyanan yünlerin renklerinden ve haslıklarından berberinin, kuvvetli bir şekilde soğurulduğu anlaşılmıştır.

IV.3.2.2. NaOH İle Ön İşlemlili Boyamalar: 10^{-3} M 1 lt NaOH çözeltisinde 30g yün 96°C 'ta geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Başlangıçta pH= 11 olduğu halde işlem sonunda pH= 9,00 olarak ölçüldü. Bu yünler 10^{-3} M Mo, 0,1 M Ni, 0,1 M Co, 2×10^{-3} M V ve 10^{-3} M Ag' le mordanlanarak bunların soğurulmaları daha önce verilen dalga boylarında zamanla absorbands ölçümleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.25'te verilmiştir.

Çizelge-IV.25. NaOH İle Ön İşlemlili Yünlerde Mordanların Soğurulması.

t(dak)	Mordan Absorbansları				
	Mo	Ni	Co	V	Ag
00	0,35	0,30	0,68	0,74	-
15	0,19	0,29	0,57	0,54	-
45	0,18	0,28	0,57	0,54	-
75	0,17	0,28	0,57	0,54	-
105	0,17	0,28	0,57	0,54	-
135	0,17	0,28	0,57	0,54	-

Yün Kodu: BM-IIB-01 BN-IIB-01 BC-IIB-01 BV-IIB-01 BA-IIB-01

Çizelgeden görüldüğü gibi, Ag'ün soğurulmaları nicel olarak ölçülememiştir. Bu şekilde mordanlanan yünler 10^{-4} M berberinle boyandı. Berberin soğurulmaları $\lambda = 420$ nm'de zamanla absorbands ölçümleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.26'da verilmiştir.

Çizelge-IV.26. NaOH ile Ün İşlemlerden Geçirilmiş,
Mordanlı Yünlerde, Berberin Soğur-
rulması.

t(dak)	Berberin Absorbansları			
	BM-IIB-01	BN-IIB-01	BC-IIB-01	BA-IIB-01
00	0,68	0,68	0,68	0,68
15	0,57	0,55	0,47	0,20
45	0,57	0,53	0,46	0,20
75	0,57	0,53	0,46	0,20
105	0,57	0,53	0,45	0,20
135	0,57	0,53	0,45	0,20

Çizelgeden görüldüğü gibi, en iyi boya soğurulması, Ag mordanlı yünlerde; en az boya soğurulması ise, Mo mordanlı yünlerde olmuştur.

IV.3.2.3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile Ün İşlemleri Boyamalar : 1 lt %1' lik NaOH çözeltisinde 30 g yün 96°C 'ta geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Bu yünler 10^{-3}M Mo, 0,1 M Ni, 0,1 M Co, $2 \times 10^{-3}\text{M}$ V ve 10^{-3}M Ag'le mordanlanarak, bunların soğurulmaları daha önce verilen dalga boylarında zamanla absorbans ölçümleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.24'te verilmiştir.

Çizelge-IV.27. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile Ün İşlemleri Yünlerde
Mordanların Soğurulmaları.

t(dak)	Mordan Absorbansları				
	Mo	Ni	Co	V	Ag
00	0,35	-	-	0,74	0,32
15	0,32	-	-	0,20	0,27
45	0,32	-	-	0,20	0,26
75	0,32	-	-	0,20	0,27
105	0,32	-	-	0,20	0,27
135	0,32	-	-	0,20	0,27

Yün Kodu: BM-IIP-01 BN-IIP-01 BC-IIP-01 BV-IIP-01 BA-IIP-01

Çizelge-IV.27'den görüldüğü gibi, V oldukça fazla, Mo, Ag çok az soğurulmuş, diğerleri ölçülememiştir. Bu mordanlanmış yünler 10^{-4} M berberinle boyandı. Boya soğurulmaları zamana karşı spektrofotometrik ölçümlerle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.28'de verilmiştir.

Çizelge-IV.28. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ile Ön İşlemden Geçirilmiş, Mordanlı Yünlerde, Berberin Soğurulması.

t(dak)	Berberin Absorbansları				
	BM-IIP-01	BN-IIP-01	BC-IIP-01	BV-IIP-01	BA-IIP-01
00	0,68	0,68	0,68	-	0,68
15	0,59	0,64	0,60	-	0,64
45	0,59	0,62	0,60	-	0,64
75	0,59	0,62	0,60	-	0,64
105	0,59	0,62	0,60	-	0,64
135	0,59	0,62	0,60	-	0,64

Çizelgeden görüldüğü gibi, V mordanlı yünlerde boya soğurulması nicel olarak izlenemedi, Ancak yünün renklenmesinden boyama olayı gözlemlendi.

IV.3.2.4. NaClO ile Ön İşlemlenmiş Boyamalar : 1 lt %1'lik NaClO çözeltisinde 30 g yün 96°C 'de geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Başlangıçta $\text{pH} = 8,86$ olduğu halde, işlem sonunda $\text{pH} = 7,33$ olarak ölçüldü. Bu yünler 10^{-3} M Mo; 0,1 M Ni; 0,1 M Co; 2×10^{-3} M V ve 10^{-3} M Ag'le mordanlanarak, bunların soğurulmaları önceki kesimlerde anılan dalga boylarında zamana karşı absorbans ölçümleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.29'da verilmiştir.

Çizelge-IV.29. NaClO İle Ön İşlemlili Yünlerde Mordanların Soğurulmaları.

t(dak)	Mordan Absorbansları				
	Mo	Ni	Co	V	Ag
00	-	0,30	0,61	0,74	0,32
15	-	0,28	0,57	0,27	0,27
45	-	0,28	0,57	0,26	0,27
75	-	0,28	0,57	0,25	0,27
105	-	0,28	0,57	0,25	0,27
135	-	0,28	0,57	0,25	0,27

Yün Kodu:BM-IIH-01 BN-IIH-01 BC-IIH-01 BV-IIH-01 BA-IIH-01

Çizelgeden görüldüğü gibi, Mo soğurulması dışında, diğer mordanların yün tarafından soğurulmaları nicel olarak izlenmiştir. Bu mordanlı yünler, 10^{-4} M berberinle boyandı. Boyama sonuçları zamana karşı absorbans ölçümleriyle Çizelge-IV.30'da verilmiştir.

Çizelge-IV.30. NaClO İle Ön İşlemden geçirilmiş Yünlerde Berberin Soğurulması.

t(dak)	Berberin Absorbansları				
	BM-IIH-01	BN-IIH-01	BC-IIH-01	BV-IIH-01	BA-IIH-01
00	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
15	0,20	0,49	0,46	0,67	0,27
45	0,22	0,50	0,45	0,67	0,26
75	0,19	0,49	0,45	0,67	0,26
105	0,19	0,49	0,45	0,67	0,26
135	0,19	0,49	0,45	0,67	0,26

Çizelgeden görüldüğü gibi, Mo ve Ag mordanlı yünlerde, berberin soğurulması çok yüksek olmakta iken, mordanlı yünde boya soğurulması nicel olarak izlenemedi.

IV.3.2.5. Sabun İle Ün İşlemleri Boyamalar : 1 lt sabunlu su çözeltisinde 30 g yün 96°C'de geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Başlangıçta pH= 10,33 olduğu halde, işlem sonunda pH= 8,84 olarak ölçüldü. Bu yünler bir önceki kesimlerde anılan derişimlerdeki metal tuzları ile mordanlandı, Mordan soğurulmaları spektrofotometrik olarak, zamanla absorbands ölçümleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.31'de verilmiştir.

Çizelge-IV.31. Sabun İle Ün İşlemleri Yünlerde Mordanların Soğurulması.

t(dak)	Mordan Absorbansları				
	Mo	Ni	Co	V	Ag
00	-	0,30	0,61	0,74	0,32
15	-	0,27	0,55	0,19	0,30
45	-	0,27	0,55	0,20	0,30
75	-	0,27	0,55	0,19	0,30
105	-	0,27	0,55	0,19	0,30
135	-	0,27	0,55	0,19	0,30

Yün Kodu: BM-IIS-01 BN-IIS-01 BC-IIS-01 BV-IIS-01 BA-IIS-01

Çizelgeden görüldüğü gibi Mo soğurulması dışında diğer mordanların soğurulmaları nicel olarak izlenmiştir. Aynı şekilde bu mordanlı yünler 10^{-4} M berberinle boyandı Boyama sonuçları, zamana karşı absorbands ölçümleriyle Çizelge-IV.32'de verilmiştir.

Çizelge-IV.32. Sabun İle Ün İşlemden Geçirilmiş
Yünlerde, Berberin Soğurulması.

t(dak)	Berberin Absorbansları				
	BM-IIS-01	BN-IIS-01	BC-IIS-01	BV-IIS-01	BA-IIS-01
00	0,68	0,68	0,68	-	0,68
15	0,21	0,55	0,53	-	0,26
45	0,20	0,56	0,52	-	0,24
75	0,20	0,56	0,52	-	0,24
105	0,20	0,56	0,52	-	0,24
135	0,20	0,56	0,52	-	0,24

Çizelgeden görüldüğü gibi, Mo mordanlı ve Ag mordanlı yünlerin boya soğurma miktarları yüksek olmakta iken vanadyumlu yünün boya soğurması ise, nicel olarak izlenemedi. Ancak berberin soğurulduğu nitel olarak tesbit edildi.

IV.3.2.6. Çamaşır Deterjanı İle Ün İşlemi Boyamalar : 1 lt deterjanlı su çözeltisinde 30 gram yün 96°C'ta geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Başlangıçta pH =9,56 olduğu halde, işlem sonunda pH =9,48 olarak ölçüldü. Bu yünler önceki kesimlerde anılan derişimli metal tuzları ile mordanlandı. Bunların soğurulmaları, zamanla spektrofotometrik olarak absorbans ölçüleriyle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.33' te verilmiştir.

Çizelge-IV.33. Çamaşır Deterjanı İle Ün İşlemden
Geçirilmiş Yünlerde Mordanların
Soğurulması.

t(dak)	Mordan Absorbansları				
	Mo	Ni	Co	V	Ag
00	-	-	-	0,74	-
15	-	-	-	0,20	-
45	-	-	-	0,15	-
75	-	-	-	0,14	-

Yün Kodu: BM-IID-01 BN-IID-01 BC-IID-01 BV-IID-01 BA-IID-01

Çizelge-IV-33' ten görüldüğü gibi V dışında mordanların soğurulmaları nicel olarak izlenemedi. Bu şekilde mordanlanan yünler gene 10^{-4} M berberinle boyandı. Boya soğurulmaları spektrometrik ölçümlerle izlendi. Sonuçlar Çizelge-IV.34 'te verilmiştir.

Çizelge-IV.34. Çamaşır Deterjanı ile Ün İşlemden Geçirilmiş, Mordanlı Yünlerde Berberin Soğurulması.

t(dak)	Berberin Absorbansları				
	BM-IID-01	BN-IID-01	BC-IID-01	BV-IID-01	BA-IID-01
00	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
15	0,83	0,49	0,49	0,67	0,47
45	0,54	0,49	0,49	0,67	0,47
75	0,53	0,49	0,49	0,67	0,47
105	0,53	0,49	0,49	0,67	0,47
135	0,53	0,49	0,49	0,67	0,47

Çizelgeden görüldüğü gibi V mordanlı yün dışında, diğerlerinde boya soğurulmaları nicel olarak izlenebilmiştir.

Buraya kadar anlatılan farklı mordan ve yöntemlerle, kırmızıdan maviye kadar değişik renk ve/veya tonlarda yaklaşık 250 yün örneği boyandı. Bunlardan seçilen 111 tanesinin renkli resimleri Ek-1'de verilmiştir. Ekte resimleri görülen boyanmış yünlerin ışık, yıkama ve sürtme haslıkları ile kopma gerilimleri ölçülmüş ve ayrıca bunların ısı davranışlarının saptanması amacıyla termogramları ve DTA eğrileri alınmıştır. Şimdi sırasıyla bunları görelim.

IV-4. Haslık Dereceleri

Boyanmış yünlerin Bölüm-III.5.1'de yöntemi verilen ışık haslığı, Bölüm-III.5.2'de yöntemi verilen sürtme haslığı ve Bölüm-III.5.3'te yöntemi verilen yıkama haslığı sonuçları şöyledir :

Çizelge-IV.35.a.Boyanan yünlerin Işık, Yıkama ve Sürtme Haslıkları.

Yün Kodu	Işık Haslığı	Sürtme Haslığı		Yıkama Haslığı		
		Kuru	Yaş	yüne akma	pamuğa akma	solma
BM-IY-04	3	2-3	3-4	5	5	2-3
BM-IY-05	2-3	1	3	5	5	2-3
BG-IIY-01	5	3-4	4	4-5	4-5	5
BM-IIY-01	3	4	4	4-5	4-5	2
BN-IIY-01	4-5	4	4	5	4-5	4
BC-IIY-01	5	2-3	4	4-5	4-5	5
BV-IIY-01	4-5	3	3-4	4	3-4	2k*
BA-IIH-01	3-4	4	4	2-3	2-3	3k
BM-IIH-01	3	4-5	3-4	2-3	2-3	3k
BN-IIH-01	4-5	4	4	4-5	4-5	4k
BC-IIH-01	4-5	4	4	4	4	4-5k
BV-IIH-01	5	4-5	4-5	5	5	4-5k
BA-IIS-01	4	3-4	4	5	4-5	4k
BM-IIS-01	4	4	4-5	4-5	4-5	4k
BN-IIS-01	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
BC-IIS-01	5	4	4-5	5	5	5
BV-IIS-01	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
BA-IID-01	4-5	4-5	4	5	5	4-5k
BM-IID-01	3-4	4-5	4	5	5	4-5k
BN-IID-01	4-5	4-5	4	5	5	4
BC-IID-01	5	4	3-4	4-5	4-5	5
BV-IID-01	4	4-5	4	4-5	4	2-3k
BA-IIA-01	5	4	4-5	5	4-5	5

* k yazılı olan haslık derecelerinde solma değil; renk koyulaşması olmaktadır.

(Çizelge-IV.35.a'nın devamı)

BA-IIA-01	5	4	4-5	5	4-5	5
BM-IIA-01	5	4	4-5	5	5	5
BN-IIA-01	5	4-5	4-5	5	5	5
BC-IIA-01	5	4-5	4-5	5	5	4-5
BV-IIA-01	5	4	4-5	5	5	5
BA-IIB-01	3-4	3	3-4	4-5	4	4
BM-IIB-01	3-4	4	4-5	5	5	4
BN-IIB-01	4	4	4	4-5	5	5
BC-IIB-01	5	4	4	5	5	5
BV-IIB-01	3-4	3	3	4	3-4	2k
BA-IIP-01	(enaz)5	3-4	4	5	5	4k
BM-IIP-01	3	4	4	5	5	3-4k
BN-IIP-01	3	4	4	4	4	3k
BC-IIP-01	2-3	4-5	4	4	4	3k
BN-IY-09	5	3	4-5	5	4-5	5
BN-IY-10	5	2-3	4	4-5	4-5	5
BN-IY-11	4-5	3-4	4-5	5	5	4
BN-IY-12	4	3-4	4	5	5	3-4
BN-IY-29	(enaz)5	2	2-3	5	4-5	4k
BN-IY-30	(enaz)5	2-3	2-3	4-5	4	4k
BN-IY-31	(enaz)5	2	3-4	4-5	4	4-5k
BN-IY-32	(enaz)5	3	4	5	4-5	4
BC-IY-11	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	5
BC-IY-12	4-5	3-4	4-5	5	5	5
BC-IY-13	5	2	4-5	5	5	5
BC-IY-14	5	2	4-5	5	5	5
BV-IY-12	4	1-2	4	5	4-5	4
BV-IY-13	4-5	1	3-4	5	4-5	2-3
BV-IY-14	3-4	1	3-4	5	4-5	2
BV-IY-15	3-4	1	4	4-5	4	1
SM-IY-01	2	1	4	5	5	2
SV-IY-01	2	3	4	5	5	3
SC-IY-01	3-4	2	4-5	4-5	4	4
SN-IY-01	5	1-2	4	4-5	4	5
SO-IY-01	2	3	3-4	5	4	2

Çizelge-IV.35.b) Boyanan Yünlerin Işık Haslıkları.

Yün Kodu	Işık Haslığı	Yün Kodu	Işık Haslığı	Yün Kodu	Işık Haslığı
BM-IY-01	3	BM-IY-02	3	BM-IY-03	2-3
BN-IY-01	4-5	BN-IY-02	4-5	BN-IY-03	4-5
BN-IY-04	4-5	BN-IY-05	5	BN-IY-06	5
BN-IY-07	5	BN-IY-08	5	BN-IY-13	5
BN-IY-14	5	BN-IY-15	5	BN-IY-16	5
BN-IY-17	5	BN-IY-18	5	BN-IY-19	5
BN-IY-20	(enaz)5	BN-IY-21	(enaz)5	BN-IY-22	(enaz)5
BN-IY-23	(enaz)5	BN-IY-24	(enaz)5	BN-IY-25	(enaz)5
BN-IY-26	(enaz)5	BN-IY-27	(enaz)5	BN-IY-28	(enaz)5
BC-IY-01	5	BC-IY-02	5	BC-IY-03	5
BC-IY-04	5	BC-IY-05	5	BC-IY-06	5
BC-IY-07	5	BC-IY-08	5	BC-IY-09	5
BC-IY-10	5	BC-IY-15	5	BC-IY-16	5
BV-IY-01	4-5	BV-IY-02	4-5	BV-IY-03	4-5
BV-IY-04	4-5	BV-IY-05	(enaz)5	BV-IY-06	4-5
BV-IY-07	4-5	BV-IY-08	4-5	BV-IY-09	5
BV-IY-10	4-5	BV-IY-16	3-4	BV-IY-17	3-4

IV.5. Boyamaların Yünün Mekanik ve Isıl Dayanıklılığına Etkileri

Kesim IV.3'te anlatılan, boyanmış yünlerin ile boyanmamış yünlerin kopma gerilimlerinin karşılaştırılmasından, elde edilen boya komplekslerinin yünün mekanik dayanıklılıklarına hiç bir zarar vermediği hatta Ni ve NO_2^- ve berberinle boyanan yünlerin kopma gerilimlerinin hafifçe arttığı anlaşı ıtır. Boyanmamış ve boyanmış yünlerin kopma gerilimleri Çizelge IV-36'da verilmiştir. Çizelgedeki tüm değerler 4-5 ölçümün ortalamasıdır.

Boyamanın yünlerin ısı davranış ve dayanıklılıklarına etkisini araştırmak amacıyla boyanmamış ve boyanmış

yünlerin termogramları ve DTA'ları çekildi. Bunların sonucunda ise bu boyaların yünün ısı davranışını çok çok az etkilediği ve ısı dayanıklılığını kesinlikle azaltmadığı saptandı. Şekil-IV.22, IV.23, IV.24 ve IV.25 'de bu sonuçlar açıkça görülmektedir.

Çizelge-IV.36. Boyanmış ve Boyanmamış Yünlerin Mekanik Dayanıklılığı(kopma gerilimi) ve % Uzama Sonuçları.

Yün Kodu	Kopma Gerilimi(Gram)	% Uzama
işl.Gör.yün	756	20,5
yıkanmış yün	797	17,5
BA-IIY-01	785	17
BM-IIY-01	650	17,7
BN-IIY-01	645	14,3
BC-IIY-01	788	12
BV-IIY-01	255	8,3
NaClO ile ön işl.yün	498	11,2
BA-IIH-01	333	10
BM-IIH-01	358	9
BN-IIH-01	276	9
BC-IIH-01	264	12
BV-IIH-01	253	-
Sabun ile ön işl.yün	538	13
BA-IIS-01	689	11
BM-IIS-01	645	12
BN-IIS-01	495	13,3
BC-IIS-01	668	13,5
BV-IIS-01	638	13
Deterjan ile ön işl.yün	350	10
BA-IID-01	255	-
BM-IID-01	144	-

(Çizelge-IV.36'nın devamı)

BN-IID-01	278	-
BC-IID-01	275	7
BV-IID-01	216	-
HCl ile ön işl.yün	668	13
BA-IIA-01	636	12
BM-IIA-01	570	9
BN-IIA-01	573	10,5
BC-IIA-01	598	12
BV-IIA-01	445	-
NaOH ile ön işl.yün	793	13,5
BA-IIB-01	501	11
BM-IIB-01	716	12,8
BN-IIB-01	623	12,3
BC-IIB-01	759	12
BV-IIB-01	275	-
Na ₂ S ₂ O ₅ ile ön işl.yün	215	-
BA-IIP-01	239	12,3
BM-IIP-01	278	13
BN-IIP-01	308	13
BC-IIP-01	366	13
BN-IY-01	785	14,3
BN-IY-02	643	18
BN-IY-03	643	14,3
BN-IY-04	825	12,8
BN-IY-05	890	15,8
BN-IY-06	830	19
BN-IY-07	774	15,7
BN-IY-08	733	16
BN-IY-09	763	15,3
BN-IY-10	773	15
BN-IY-11	755	15,5
BN-IY-12	833	15

(Çizelge-IV.36'nın devamı)

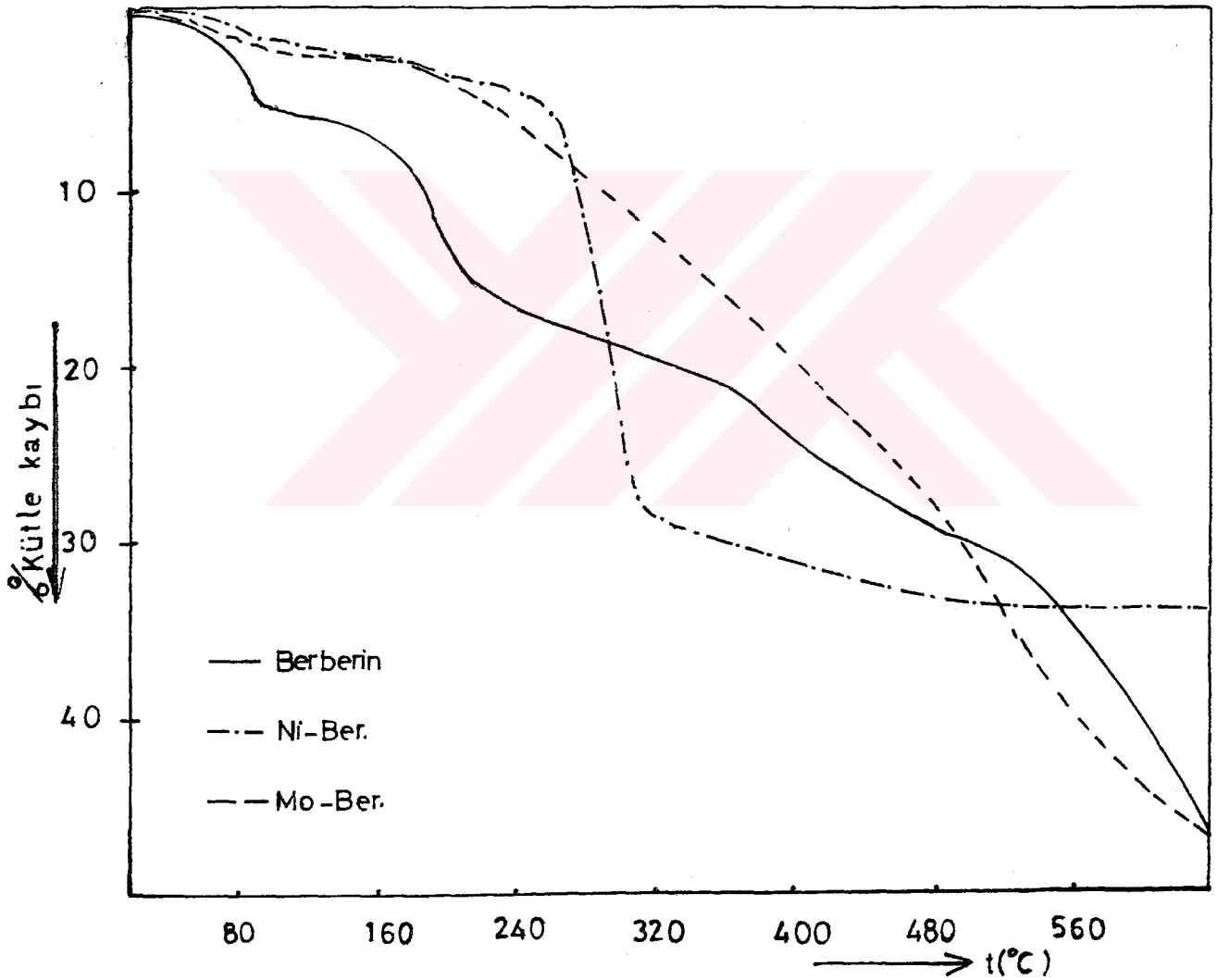
BN-IY-13	765	13,7
BN-IY-14	690	13,3
BN-IY-15	800	19
BN-IY-16	913	13,5
BN-IY-17	805	14,8
BN-IY-18	990	13
BN-IY-19	985	13
BN-IY-20	1163	12,5
BN-IY-21	1005	15,3
BN-IY-21	838	12,7
BN-IY-22	1218	16,8
BN-IY-23	935	14
BN-IY-24	910	14,3
BN-IY-25	1020	15,3
BN-IY-26	933	16
BN-IY-27	868	16,3
BN-IY-29	1138	16,5
BN-IY-30	1290	13,5
BN-IY-31	1270	14,8
BN-IY-32	938	11,2
BC-IY-01	650	19,3
BC-IY-02	765	11
BC-IY-03	718	14
BC-IY-04	638	17
BC-IY-05	778	15,5
BC-IY-06	625	11,7
BC-IY-07	650	11,3
BC-IY-08	658	15
BC-IY-09	608	13,5
BC-IY-10	658	11
BC-IY-11	825	15,8
BC-IY-12	860	15,8
BC-IY-13	765	16,3

(Çizelge-IV.36'nın devamı)

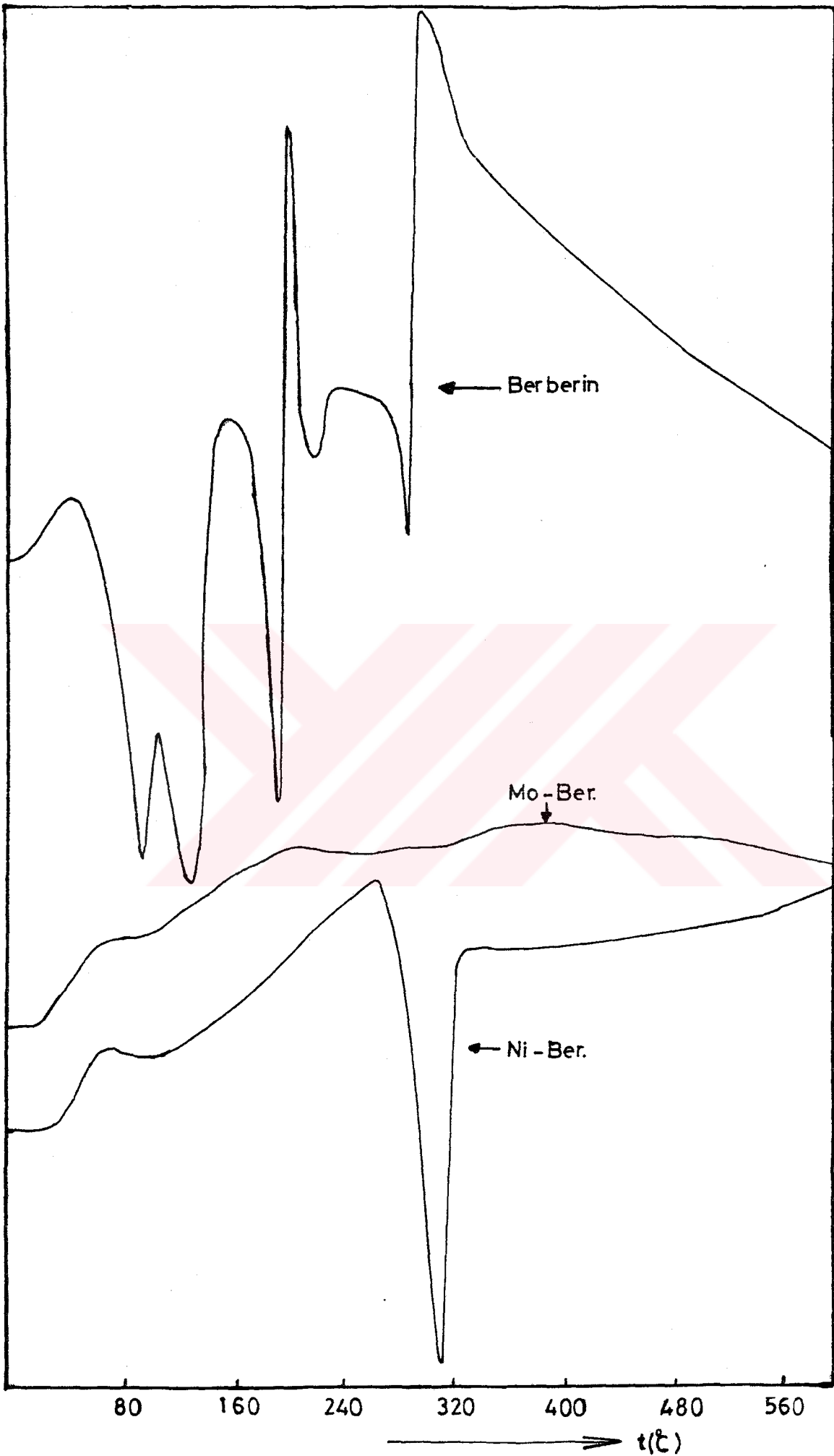
BC-IY-14	628	11,2
BC-IY-15	770	20,7
BC-IY-16	625	10
BV-IY-01	1040	15
BV-IY-02	1073	14
BV-IY-03	1360	20,2
BV-IY-04	1255	20
BV-IY-05	1140	15
BV-IY-06	1290	15
BV-IY-07	858	13
BV-IY-08	1038	12
BV-IY-09	1302	18
BV-IY-10	1370	18,7
BV-IY-11	915	15
BV-IY-12	1463	21
BV-IY-13	1105	16,5
BV-IY-14	1190	16
BV-IY-15	1265	18
BV-IY-16	1088	18
BV-IY-17	1260	15
SM-IY-01	738	13,5
SV-IY-01	748	18,5
SC-IY-01	703	11,5
SN-IY-01	758	15,3
SO-IY-01	663	13,5

Haslık ve kopma gerilimi çizelgelerinden, boyanan yünlerin bir kaçı dışında tümünün ışık, yıkama ve sürtme haslıklarının çok iyi olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle nikel ve nitritle elde edilen kırmızı renklerin ışık haslıklarının çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu boyanın kimyasal etkilere karşı dayanıklılığının da çok yüksek olduğu ve yün bozunmadıkça rengin değişmediği ayrıca saptanmıştır.

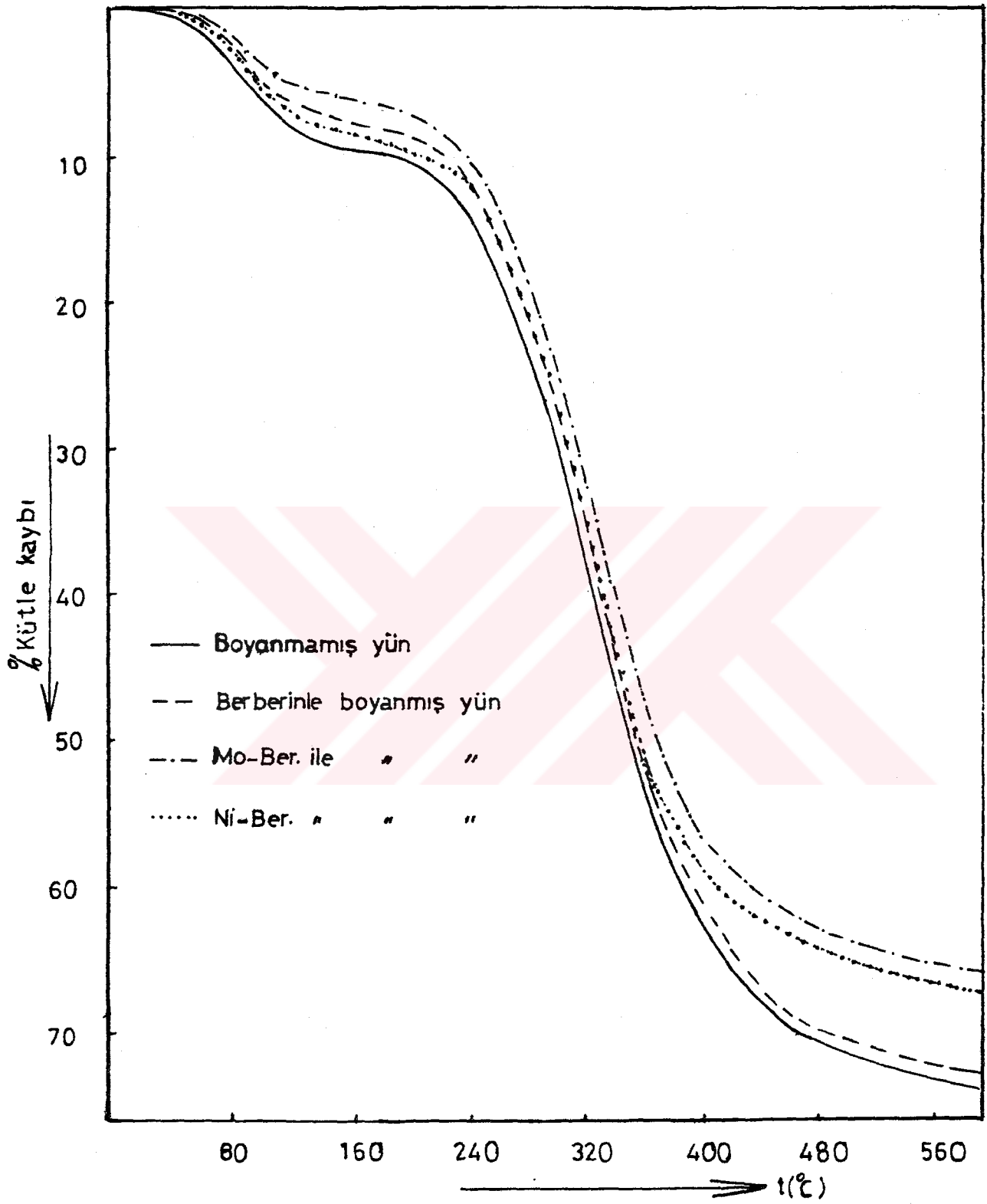
Tüm bunlar ile Şekil-IV.22 ve IV.23'ün değerlendirilmesinden nikelin NO_2^- ile birlikte Mo'in de doğrudan berberinle çok kararlı birer kompleks oluşturdukları ve bunların yünde çok iyi tutundukları anlaşılmaktadır. Mo kompleksinde görülen düşük haslıklar solma değil, koyulaşmadan ileri gelmekte olup, aslında boyanmış yünün bir süre güneşte bırakılmasıyla renk sabitleşmektedir.



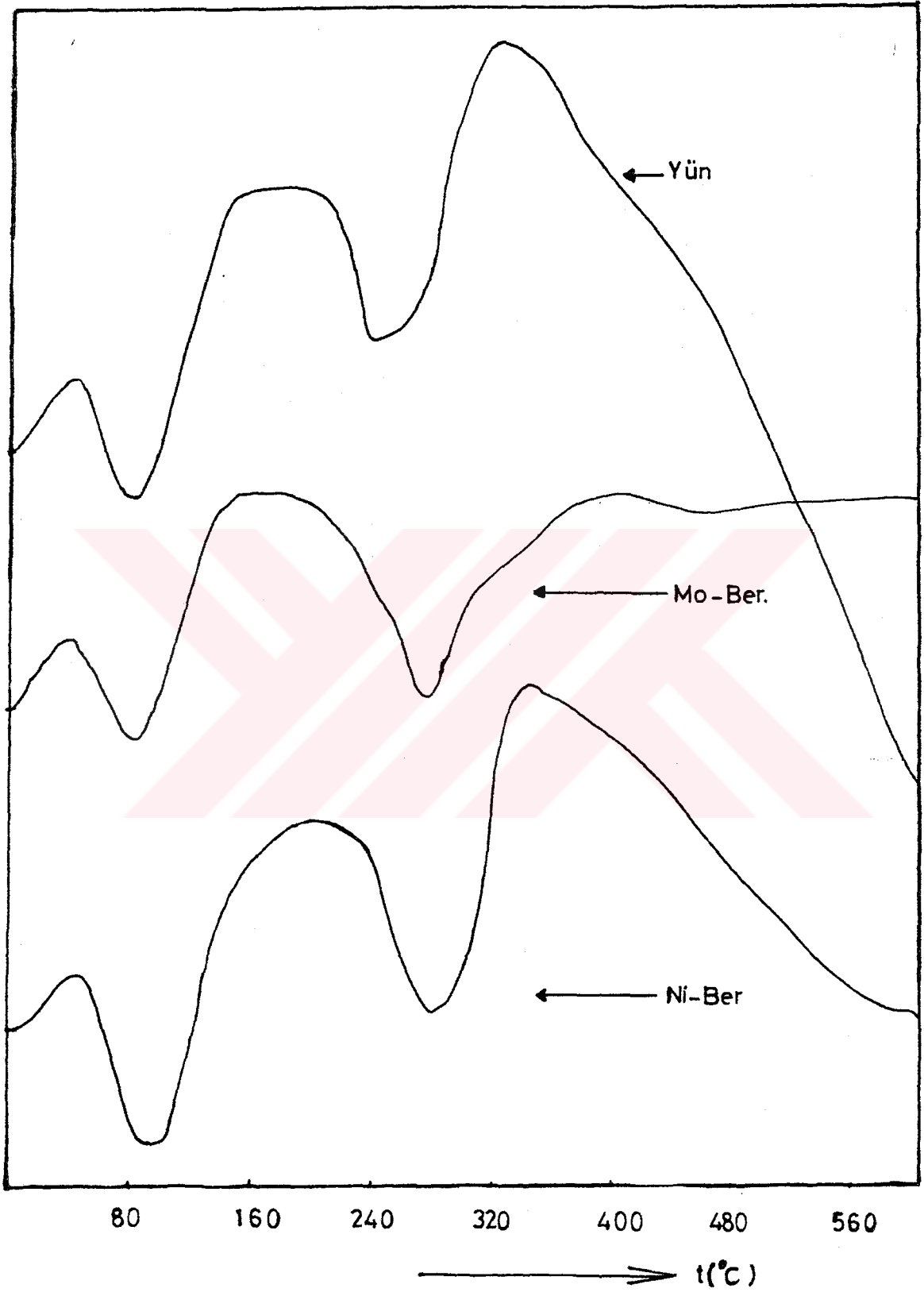
Şekil-IV.22. Berberin ile Ni-Ber ve Mo-Ber komplekslerinin termogramları.



Şekil-IV.23 Berberin ile Mo-Ber ve Ni-Ber komplekslerinin DTA eğrileri.



Şekil-IV.24. Boyanmamış ve boyanmış yünlerin termogramları.



Şekil-IV.25. Mo-Ber ve Ni-Ber kompleksleriyle boyanmamış ve boyanmış yünlerin DTA eğrileri.

Öte yandan bu olay aslında önceki kesimlerdeki tartışmaların doğruluğunu desteklemektedir. Sarı Mo-Ber kompleksinde olduğu gibi açık mavi kompleks ışın soğurdukça, fotokimyasal olarak tepkime devam ettiğinden, yün içerisinde koyulaşmaktadır. Mavi boyaların pek çoğunun kolay solduğu düşünülürse bunun bir dezavantaj değil, avantaj olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Kopma gerilimleri ile termogramlar ve DTA eğrilerinin değerlendirilmesinden de oluşturulan komplekslerin yünün mekanik ve ısı dayanıklılığını azaltmadığı, çizelgede görülen bazı azalmaların aslında boyamadan değil; uygulanan ön işlemlerden kaynaklandığı açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca Ni ve V kompleksleriyle boyanan bazı yünlerin kopma gerilimlerinde görülen sistematik ve anormal artış diğer bulgularla birlikte değerlendirildiğinde Ni ve V komplekslerinin birer reaktif boya oluşturmalarını göstermektedir.

V. SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir :

1. Başlangıçta öngörülen ve amaçlanan yeni renkli kompleksler elde edilmiştir. Bunlardan Mo ve Ni ile berberinin oluşturduğu kompleksler sulu çözeltiden izole edile ek formülleri saptanmaya çalışıldı. Spektrometrik ve stokiyometrik inceleme ve ölçümlerden Mo kompleksinin kapalı formülünün Mo_3O_9 berberinin şeklinde olduğu anlaşıldı. Ni-Ber kompleksinin formülü tam olarak saptanamadı.

2. Elde edilen komplekslerle HCl, NaOH, NaOCl, $Na_2S_2O_5$, sabun ve deterjanla ön-işlemden geçirilmiş ve yalnızca yıkanmış yünler boyandı. Boyamalar doğrudan komplekslerle, ön-mordanlı, son-mordanlı ve birlikte mordanlı olarak yapıldı. Bu işlemlerin sonunda kırmızıdan mavilaciverte kadar tüm görünür bölge spektrumunu kapsayan yaklaşık 250 farklı renk ve/veya tonda boyanmış yün elde edildi. Bunların yalnızca 111 tanesinin renkli fotoğrafları ek-1'de verildi.

3. Boyanan yünlerin ışık, yıkama ve sürtme haslıklarının çok yüksek olduğu, (%80'inin 4, 4-5, 5 ve üstünde) saptandı.

4. Mo, Co ve Ag ile berberinin "kompleks boya" oluşturduğu; V ve Ni'in ise bağımsız kompleks yapmakla birlikte "reaktif boya" oluşturdukları anlaşıldı. Bunların boyanan yünlerin ısıl ve mekanik özelliklerine hiç bir olumsuz etki yapmadığı saptandı.

Sonuç olarak berberinin ve anılan geçiş metalleriyle yeni, dayanıklı, tekrarlanabilir, uygulama formülü belirli ve endüstriyel ölçekte üretilebilir, özellikle el halıcılığında kullanılması uygun boyalar elde edildi.

K A Y N A K L A R

1. ALLEN,R.L.M., " Colour Chemistry " Thomas Nelson and Sons Ltd. G.B. London, 1971.
2. HARMANCIOĞLU,M., " Türkiye'de Bulunan Önemli Bitki Boyalarından Elde Olunan Renklerin Çeşitli Müessirlere Karşı Yün Üzerinde Haslık Dereceleri" A.O. Z.F. ya.77,Ça.41, Ankara, 1955.
3. ATAYOLU,S.H., " Boyacılık Tarihinde Türkler", 8. Başvekâlet Mat., no.56, 1933.
4. YALIN,N., " Pratikte Mensucat Boyacılığı", Endüstri Dergisi Yayınları, İzmir, 1946.
5. EŞBERK,T. ve KÖŞKER,Ö., " Kökboya", Yük.Zir.Ens.Der. C.4., Sayı 1(7), Ankara, 1945.
6. VENKATARAMAN,K., " The Chemistry of Synthetic Dyes", Acad.Press. New York, 1952.
7. HARMANCIOĞLU,M., a.g.e.,s.6.
8. PAVLOV,B., " Organic Chemistry", Mır Publishers,Moscow,1976.
9. HARMANCIOĞLU,M., a.g.e.,s.7
10. TAPAN,N., " Doğal Boyalarla Yün Boyama", İstanbul, 1983.
11. KORUR,R.N., " Türkiye'de Nebati Boyalar", Yük.Zir.Ens. Sayı 41, Ankara, 1937.
12. TUNAMAN,N., " Bitki Boyaları İle Yünlerin Boyanması", T.B.S.A.53, Ankara, 1962.
13. PAKSOY,G., " Bazı Doğal Bitkilerin Tekstil Boyar Maddesi Kaynağı Olarak Kullanılma Olanakları Üzerine Bir Araştırma", Doktora Tezi, Ç.Ü., Adana, 1983.
14. DAVIS,P.H., " Flora of Turkey", V.1, Edinburg Univ. Press, Edinburg, 1965.

15. ALTINBAŞ,E., GÖRTANIN,N., KAYA,F., ARLI,M., " Köy Sanatları", A.Ü. no.20, Ankara, 1979.
16. EWING,G.W., " Instrumental Methods of Chemical Analysis International Student Edition", London,1985.
17. PAPERNO,T.Y., " Physico-Chemical Laboratory Techniques in Organic and Biological Chemistry", Moscow, 1979.
18. EISBERG,R., RESNICK,R., " Quantum Physics", John Wiley, New York, 1974.
19. ÖZKAN,R., "Boyar Maddeler ", Atatürk Üniv. Erzurum
20. ÖZCAN,Y., " Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği", İ.Ü. Y., Sayı 2557, İstanbul, 1978.
21. YILDIRIR,S., " Organik Boyar Maddeler", H.Ü., Ankara.
22. WATSON,E.R., MEEK,D., J.C.S., 107, 1567, (1915)
23. ORCHIN,M., JAFFE,H.H., " Symetry, Orbitals and Spectra (S.O.S.)", John Wiley, London, 1971.
24. PURCELL,K.F., KOTZ,J.C., "Inorganic Chemistry", W.B. Saunders Company, London, 1977.
25. ERDİK,E., " Denel Organik Kimye", A.Ü.F.F., Yay.no.145, Ankara, 1987.
26. SPRANGER,E., " Farbbuch Grundlagen der Pflanzenfarberei auf Wolle", Eugen Rentsch Verlag, Zurich,1981.
27. " Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press.,1975.
28. " Beilstein's Handbuch ", 27.Ed.,497.
29. BUCHNER,S., J.F.Chem.u .Phys.,60,255.
30. SKINNER,B., J.Chem.Soc., 832, 1950.
31. GASPAREC,Z., WEBER,K., Croatica Chemica Acta 38,143, 1966.
32. SKINNER,B., J.Chem.Soc., 832, 1950.

33. İKRAMI, B.O., Dokl. Akad. Nauk Tadzh., 20-3, 1966.
34. PAULING, L., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 25, 577, 1939.
35. FORSTER, T., Z. Phys. Chem., 47B, 245, 1940.
36. KUHN, H., Helv. Chim. Acta, 31, 1441, 1948.
37. TRUTER, E.V., "Introduction to Natural Protein Fibres: Basic Chemistry" Barnes and Noble Books, London, 1973.
38. ZUBAY, G., "Biochemistry", Addison-Wesley Publishing Company, California, 1983.
39. ALEKSANDER, P., HUDSON, R.F., "Wool its Chemistry and Physics", Chapman and Hall Ltd., London, 1963.
40. MORTON, W.E., "Physical Properties of Textile Fibres", Acad. Press. Inc., London, 1974.
41. PETERS, R.H., "Textile Chemistry", Univ. of Manchester Ins. of Sci. and Tec., London, 1967.
42. ALEKSANDER, P., J. Soc. Dy. Col, 65, 284, 1949.
43. RATTE, I.D., BREUER, M.M., "The Physical Chemistry of Dye Adsorption", Acad. Press. Inc., London, 1974.
44. STEINHART, J. Res. N.B.S., 29, 417, 1942.
45. MIZUNO, Y., Chem. Abs., 28, 2468, 1934.
46. "TS 1008 Tekstil Mamüllerinin Renk Haslığı, Ksenon Ark Lambası Deneyi", Türk Standartları Ens., Ankara, 1978.
47. "TS 423 Tekstil Mamüllerinin Renk Haslığı Tayinlerinde Lekelenmenin (boya akması) ve Solmanın (renk değişmesi) Değerlendirilmesi İçin Gri Skalaların Kullanılma Metotları", Türk Standartları Ens., Ankara, 1983.
48. "TS 717 Boyalı yada Tekstil Mamülleri İçin Renk Haslığı Deney Metodları-sürtmeye Karşı Renk Haslığı Tayini", Türk Standartları Ens., Ankara, 1978.

49. " TS 716 Boyalı ve Baskılı Tekstil Mamüleri İçin Renk Haslığı Deney Yöntemleri-Yıkamaya Karşı Renk Haslığı Tayini", Türk Standartları Ens., Ankara, 1979.
50. POUCHERT,G.J., "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chem. Com.Inc., U.S.A., 1970.
51. LINDSAY,H.B., LAWRENCE,D.C., " Analitical Chemistry", 29, 6, 904, 1957.



Çalışmada Boyanan Bazı Yünlerin Resimleri



BN-IID-01



BV-IIH-01



BM-IY-01



BM-IID-01



BC-IIH-01



BM-IY-02



BA-IID-01



BN-IIH-01



BM-IY-03



BV-IIS-01



BM-IIH-01



BM-IY-04



BC-IIS-01



BA-IIH-01



BM-IY-05



BN-IIS-01



BV-IY-01



BM-IY-06



BM-IIS-01



BC-IY-01



BG-IY-01



BA-IIS-01



BN-IY-01



BM-IY-01



BV-1Y-08



BV-1Y-16



BV-1Y-09



BV-1Y-17



BV-1Y-10



SM-1Y-01



BV-1Y-11



SV-1Y-01



BV-1Y-12



SC-1Y-01



BV-1Y-13



SN-1Y-01



BV-1Y-14



SO-1Y-01



BV-1Y-15



00-00-00

BV-1Y-07



BV-1Y-06



BV-1Y-05



BV-1Y-04



BV-1Y-03



BV-1Y-02



BV-1Y-01



BC-1Y-16



BC-1Y-15



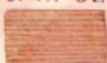
BC-1Y-14



BC-1Y-13



BC-1Y-12



BC-1Y-11



BC-1Y-10



BC-1Y-09



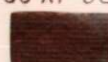
BC-1Y-08



BC-1Y-07



BC-1Y-06



BC-1Y-05



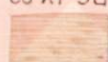
BC-1Y-04



BC-1Y-03



BC-1Y-02




BC-1Y-01




BN-1Y-32







BN-IY-08




BN-IY-16




BN-IY-24




BN-IY-09




BN-IY-17




BN-IY-25




BN-IY-10




BN-IY-18




BN-IY-26




BN-IY-11




BN-IY-19




BN-IY-27




BN-IY-12




BN-IY-20




BN-IY-28




BN-IY-13




BN-IY-21




BN-IY-29




BN-IY-14




BN-IY-22




BN-IY-30



BN-IY-15



BN-IY-23



BN-IY-31



BC-11D-01



BM-11B-01



BV-11P-01



BV-11D-01



BN-11B-01



BN-1Y-01



BA-11A-01



BC-11B-01



BN-1Y-02



BM-11A-01



BV-11B-01



BN-1Y-03



BN-11A-01



BA-11P-01



BN-1Y-04



BC-11A-01



BM-11P-01



BN-1Y-05



BV-11A-01



BN-11P-01



BN-1Y-06



BA-11B-01



BC-11P-01



BN-1Y-07