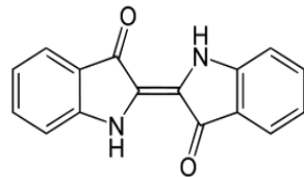


BÖLÜM 8

SİKLİK ARA ÜRÜNLER VE BOYALAR

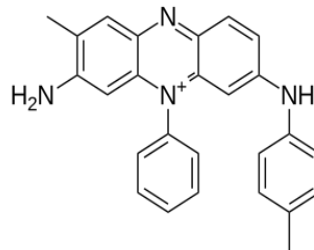


A.



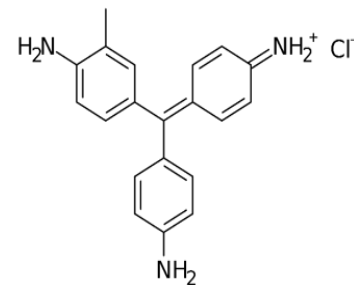
Indigo

B.



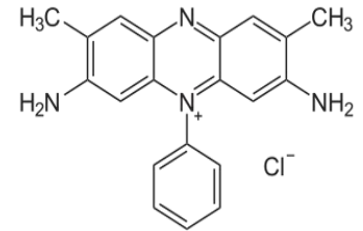
Mauveine

C.



Fuchsine

D.



Safranin

evini boyadığını öne süren ortaklarından destek görmedi. Edward Williams'la yeni bir ortaklık oluşturularak, uzun denemelerden sonra piyasaya ancak 1880'de hazır boya sürülebildi.

Türkiye boya endüstrisi ise 1954'te DYO'nun üretime geçmesiyle başladı. Ardından Marshall, 1956'da Polisan, 1969'da da ÇBS faaliyete geçti. Nereden bakarsanız bakın, boya ve kaplamalar mağara duvarlarındaki basit ilk insan renkleriye, evrim geçirerek, eşyalarımız ve çevremiz arasındaki öncelikli koruma duvarı haline geldi.

BOYAMA TEKNİKLERİ

→ Uygulamada en önemli kural hep aynı markaya ait ürünler kullanmaktır.

→ Seçimine karar verilen malzemenin uygulama talimatlarına uyun.

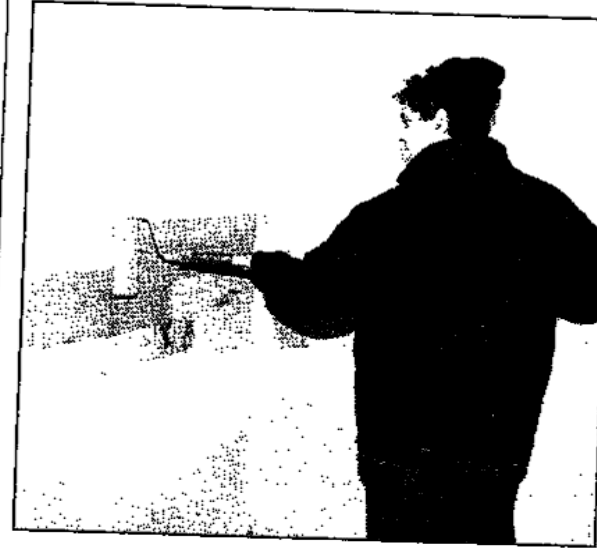
→ Hiçbir boyayı, kirli ve nemli yüzeylere uygulamayın. Uygulamadan önce mimari hataları giderin.

→ Badana yapmaya başlamadan önce, boyaları iyice karıştırın.

→ Badana işlemini çok sıcak ve çok soğuk ortamlarda yapmayın.

→ Boyama işlemini ince katlar halinde yapın.

→ Boyaya toz veya sıvı katkı yapmayın. Ambalaj üzerinde belirtilen



inceltme oranından daha fazla da inceltmeyin.

→ İyi yapışma sağlamak için parlak yüzeyleri mutlaka matlaştırın.

→ Artan boyayı tekrar kullanabilmek için boyaya yüzeyini örtecek kadar kendi incelticisinden ekleyin ve karıştırmadan ağzını kapatarak serin bir yerde saklayın.

Kireç sözcüğünün kökünün, Girit Adası'nın Latince Creta'dan gelen 'creteus' veya Farsça 'giraç' olduğu ileri sürülmektedir. Badana da söndürmüş kireç, şap, terebentin veya içyağıyla hazırlanır ve Fransızca'da 1676'dan beri kullanıldığı saptanmış olan badigeon sözcüğünden gelir. Ancak kökeni bilinmemektedir.

Hangi amaçla olursa olsun boya, insan hayatını renklendirmenin başlıca malzemesi olmuştur. Bunun sonucu olarak da ilkçağ uygarlıklarında, yani bundan 30 bin yıl önce, çeşitli bitkilerden karmen kırmızısı boyası, hayvanlardan da sur moru adlı erguvan renkli hayvansal boyalar elde edilmişti. Mağara adamlarının, günümüzde halen kaya duvarlarını süsleyen, ham boya kullanarak yaşamlarını anlatan tasvirleri bulunmaktadır.

Buna rağmen boya ve kaplama endüstrisi, Amerikan ulusal ekonomisinin bir üyesi olarak tanınabilmek için endüstri devrimini beklemek zorunda kaldı. Kayıtlara geçen ilk boya tesisi, 1700 yılında Thomas Child tarafından Boston'da kuruldu. 1870'te Henry Alden Sherwin, ortaklarına hazır boya üretimine geçmelerini önerdiğinde, herkesin istediği karışımla

8.1. TARİHÇE

Kimyacılar tarafından ilk elde edilen boyalar; pahalı ve düşük kaliteli boyalar olmuştur. O günlerde, kullanılan aromatikler, genellikle kömür katranından elde edilmekteydi. Bu bileşikler, saf olmadığı gibi reaksiyonları ve yapıları da tam olarak anlaşılamamıştır.

İlk sentetik boya, anilinden kinon sentezi sırasında toluidinle safsızlık olarak ortamda bulunan ve "mauve" adı verilen boyadır ve perkin tarafından keşfedilmiştir.

Bu çalışmadan sonra, boyalar kömür katranı ve anilinden sentezlenmeye başlanmıştır. Bu sebeple, bu boyalar; "anilin boyaları" veya "kömür katranı boyaları" olarak bilinir. Bu alanda, Almanlar ve İsveçliler liderliği ele geçirmiştir. Özellikle Almanlar, Dünya boya üretiminin %87'sini gerçekleştirmiştir.

Günümüzde, boya endüstrisinde İsveç, A.B.D, Japonya, Almanya ve İtalya rekabet halindedir.

8.2. Ekonomi ve Kullanım

Boya lar, genellikle oldukça karmaşık yapıda olan bileşimlerdir. Ara ürün (intermediate) adı verilen yapı blok larını içeren reaksiyonlarla elde edilir. Ara ürünlerin çoğu; $-NH_2$, $-OH$, $-NO_2$ ve $-SO_3H$ gibi sıklıkla bileşiklerin reaktivitesini azaltan ve boyaya rengini veren aromatik bileşiklerdir. Ara ürünler, yalnızca boya elde edilmesinde değil, kompleks yapıli organik bileşiklerin sentezinde de kullanılmaktadır.

Bu bileşikler (yaklaşık 2000 bileşik), yılda $0,5 - 1,5 \times 10^6$ kg (çoğu) civarında üretilmektedir.

Bu substitüe aril bileşikler; benzen, toluen ve naf talinden çıkılarak sentezlenmektedir. Çoğu, kesikli (batch) prosesle yapılır.

8.3. HAM MADDELER

Ara ürünler ve boyaların sentezinde, hem anorganik hem de organik maddeler kullanılır, ancak ham maddelerin esasını aşağıdaki sıra oluşturur:

petrol $\rightarrow$ aromatik hidrokarbonlar $\rightarrow$ ara ürünler $\rightarrow$ boyalar

8.4. Endüstriyel Kimyasalların Kullanım Alanlarına göre Sınıflandırılması

1) Bulk kimyasallar (hacimsel, yığın, kütle)

Büyük miktarda üretilen, fiyatları ucuz olan kimyasallardır (benzen, toluen, ksilen, etan, metan, heksan, H_2SO_4 , $NaOH$, etanol gibi). Bu kimyasallardan çıkılarak diğer maddeler sentezlenebilir. Kilo fiyatları 0,1 Dolar civarındadır.

2) Ara ürünler (intermediates)

Bulk kimyasallardan çıkılarak; nitrolama, sülfolama ve halojenlenme vb. gibi reaksiyonlarla üretilir. Miktarları azdır ve pahalıdır. Asetonil, nitrobenzen, anilin, salisilaldehit, benzoik asit, ksilenler, fenol, stiren, kumen, krezoller, etilbenzen ve ftolik anhidrit bu bileşiklere örnektir.

3) Son ürünler (speciality, Fine chemicals - özel kimyasallar)

Ara ürünlerden; nitrolama, sülfolama vb. gibi reaksiyonlarla elde edilir. Son üründür, miktarları az ve fiyatları pahalıdır. Özel alanlarda kullanılır ve tüketiciye doğrudan sunulur. Örnek olarak, antitoksinler, boyalar, ilaç ve yapıştırıcılar.

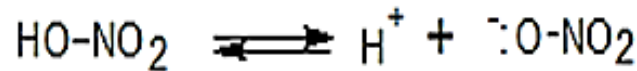
8.5. ARA ÜRÜNLERİN ELDE EDİLME REAKSİYONLARI

1. Nitrolama
2. Sülfolama
3. Aminasyon
4. Halojenleme
5. Hidroliz
6. Aminlerin Alkillenmesi
7. Kondenzasyon ve Katılma
8. Yükseltgenme

8.5.1 Nitrolama Prosesleri

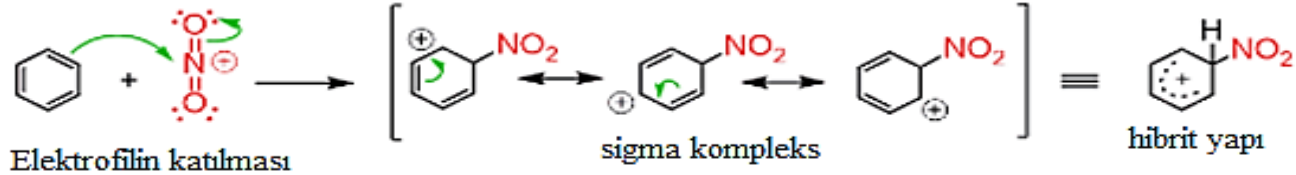
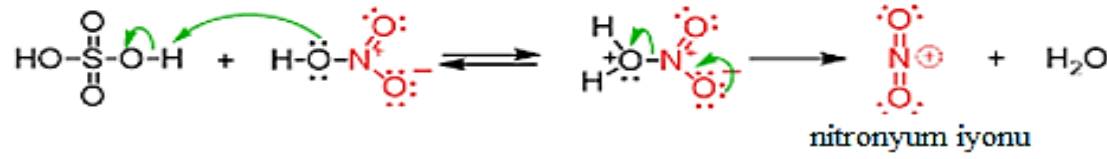
Benzenden çıkarak boya ürünleri elde etmek için, nitrolanmış benzen basınç altında, amonyoliz veya indirgenme ile amino benzen (anilin) elde edilir. Anilin daha sonra sodyum nitritin (NaNO_2) asitli ortamda ve soğuktaki çözeltisiyle etkileştirilmesi ile (diazolama reaksi.) diazonyum tuzu elde edilir. Bu tuzun, diğer aromatik bileşiklerle kentelenmesiyle «azoboyarmaddeler» elde edilir.

Nitrolama reaksiyonlarında, H_2SO_4 derişimi önemlidir, çünkü HNO_3 ' in iyonlaşmasını önler:

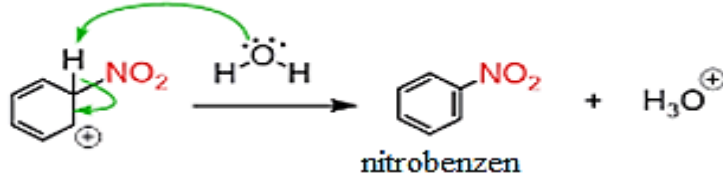


Bu reaksiyon su üreten bir reaksiyondur, reaksiyon karışımını seyreltir, ayrıca yükseltgen nitrat iyonları oluşumuna sebep olur.

Nitrolama reaksiyonu mekanizması



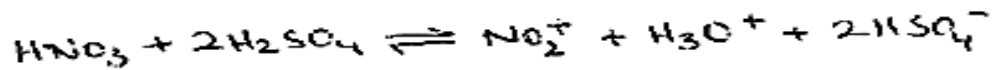
Proton kaybı - aromatikliğin oluşması



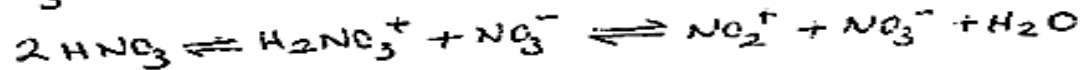
organik reaktiflerin ve ürünlerin bozunmasına sebep olur. 2) Hidrokarbonların çözünürlüğünü artırarak, reaksiyonu hızlandırır. 3) HNO_3 'ün, nitrolama türü olan NO_2^+ larına iyonlaşmasını sağlar.

• Nitronyum iyonları, aşağıdaki reaksiyonlarla elde edilir

- $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı (Karışık asit olarak bilinir)



- HNO_3 içinde



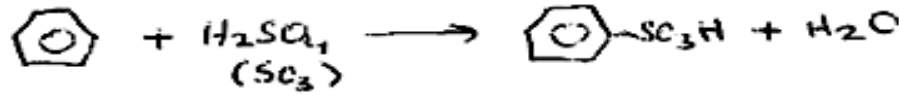
Suğun H_2SO_4 tarafından absorplanması reaksiyonu sağa kaydırır. Bir hızlı ekzotermik olan nitrolama reaksiyonda ısıya çıkan ısı, yükseltgenme ile dinitro ürünlerinin oluşmasına sebep olur. Bundan dolayı, reaksiyonun soğutma yapılarak kontrol altında tutulması gerekir. Bu işlem, "nitratör" denilen; soğutma cekeci, soğutma cubukları ve iyi bir karıştırma malzemeleri içeren bir sistemde yapılır.

Son yıllarda, nitrolama reaktifleri olarak; $AgNO_3 / BF_3$, $Cu(NO_3)_2 / KI$, $Fe(NO_3)_2 / KI$, $V(NO_3)_3$, $Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4$ (bizmut subnitrat), $BiONO_3$ (bizmut oksit nitrat), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (fenci, anisi ve poliziklik bileşiklerin nitrolamasında) kullanılmaktadır.

Nitrolama aracı olarak bunların dışında; anorganik nitratlar, azotoksitleri, nitrik asit - asetonhidrat ve $HNO_3 - H_3PO_4$ karışımları da kullanılmaktadır.

8.52. Sülfolama reaksiyonları

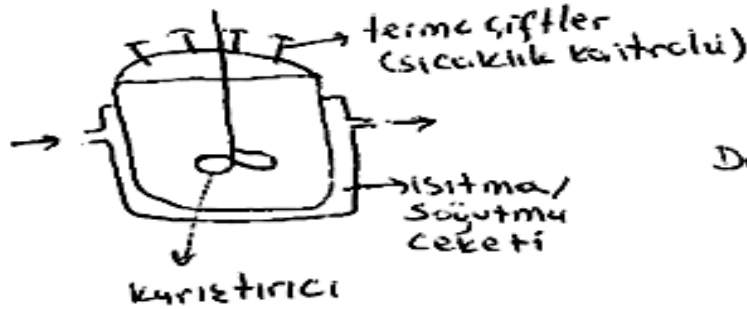
H₂SO₄ kısmen ucuz olduğu için, nükleofilik Sübstitüsyon reaksiyonlarının mümkün olduğu koşullarda tercih edilmektedir. Sülfolama reaksiyonu:



Genellikle Sülfolama aracı olarak Derişik H₂SO₄ kullanılır. Ancak, SO₃, klor Sülfonik asit, Sülfamik asit, metalik Sülfatlar da sıklıkla kullanılmaktadır.

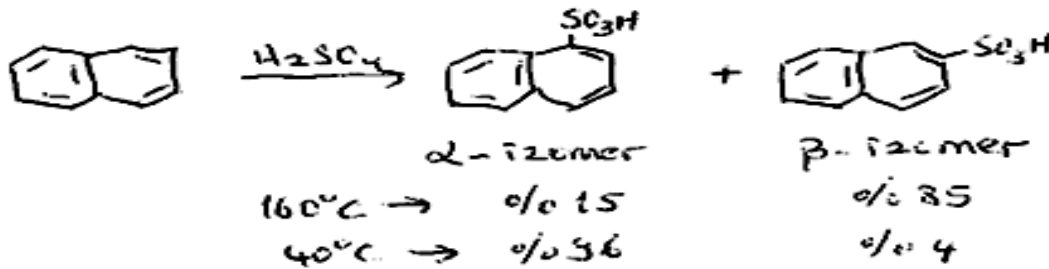
Reaksiyonda, H₂SO₄ derişimi ve oluşan suyun uzaklaştırılması önemlidir. Asırın azırısının kullanılması, hem maliyeti artırır hem de asitin içindeki suyun uzaklaştırılmasını güçleştirir. Sülfolama reaksiyonu ekzotermiktir.

Reaksiyon "Downtherm" türü bir reaktörde gerçekleştirilir. Bu reaktör, ısıtma ceketi içerir. Isıtma ceketi ımandan geçen yağ veya buhar ile ısıtılarak Sülfonasyon belirtilir. Açığa çıkan ısı, sistemde bulunan karıştırma, Soğutma Çubukları ve duman kontrol cihazlarıyla giderilir.



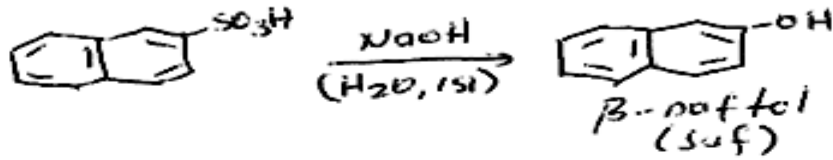
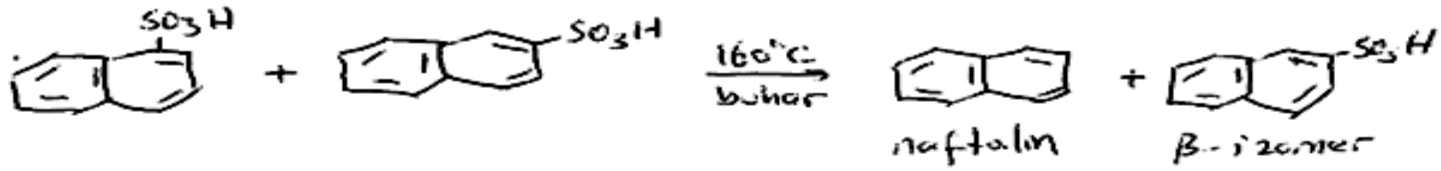
Downtherm türü reaktör

Naftalinin sülfolanmasında, 1 ve 2-naftalin sülfonik asitler aynı anda oluşur. Eğer bu izomerlerden saf α - ve β -naftoller hazırlanacaksa, birbirinden ayrılması gerekir ve bu da çok kolay değildir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak (Zaman, sıcaklık, H_2SO_4 derişimi ve asit/hidrokarbon oranı) ürün oluşumu (verimi) bir izomer lehine artar ancak asla tek bir izomer oluşmaz.



α -izomer, $160^\circ C$ 'de buhar geçirilerek (sulfonasyon karışımı iğinden) naftaline hidrolizlenerek β -izomerden ayrılır. Geride kalan β -izomer kostik soda ile hidrolizlenerek çok saf β -naftol elde edilir.

izomerlerin ayrılması



izomerleri ayırmak için kullanılan diğer yöntemler için aşağıdaki yaklaşımlar düşünülebilir:

1. iki izomerin hidroliz hızlarının farklı olmasından (yukarıda bahsedilen izomerlerde olduğu gibi).
2. çeşitli tuzlarının sudaki çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanılarak.
3. su dışındaki diğer çözücülerdeki çözünürlük farkından.
4. ortama tuz ilave edilerek (ortak-iyon etkisi) çözünürlük farkından.
5. Türeutlerinin farklı özelliklerinden.
6. Molekül boyutlarının farklı olmasından yararlanılarak, moleküler elek veya absorpsiyon yöntemleri ile.

8.5.3. Aminasyon Reaksiyonları

A. İndirgeme yöntemi ile :

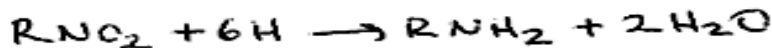
Boyadaki renk oluşumu genellikle, amino gruplarından oluşan azot konjugasyonunu içeren sistemler sonucu gerçekleşir. Yıllardır, aromatik halkaya bir amino (NH_2) grubu yerleştirme çalışmalarını için tek bir yöntem uygulanır : önce $-\text{NO}_2$ grubu bağlanır, sonra amine indirgenir.

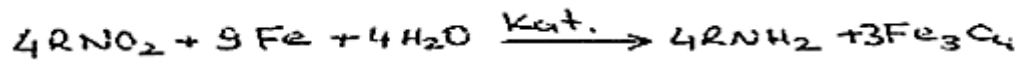
Bu yöntem; yüksek basınç ve modern katalizörler kullanılmadan, daha ucuz ve bilinen reaktiflerle atmosfer basıncında kolaylıkla yapılabilir.

• İndirgeme için kullanılan genel reaktifler :

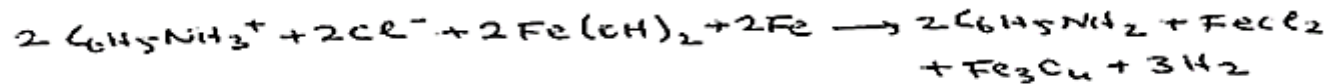
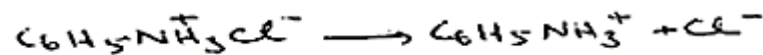
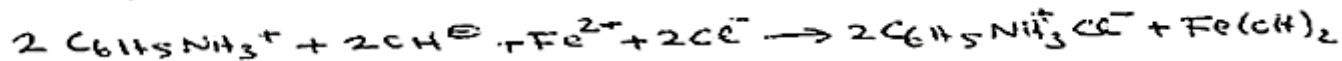
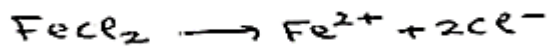
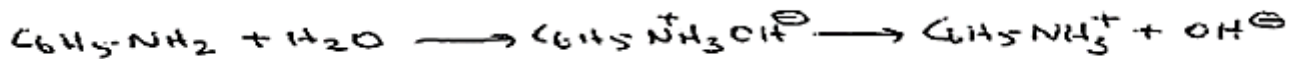
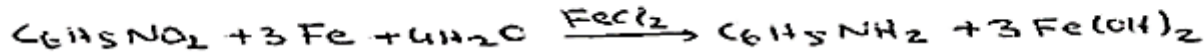
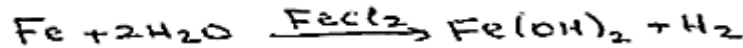
1. Fe / H^+
2. Zn / OH^-
3. $\text{Na}_2\text{S} / (\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
4. NaHS
5. Elektrolitik olarak üretilen H_2 gazı
6. NaH , CaH_2 gibi metal hidroürleri
7. Sıvı ve gaz faz hidrojenasyonları

Genel indirgeme reaksiyonu;

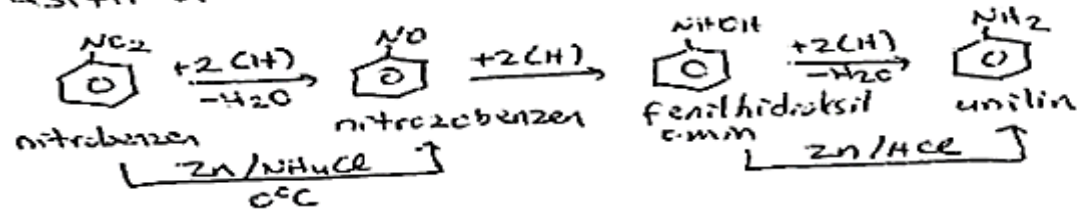




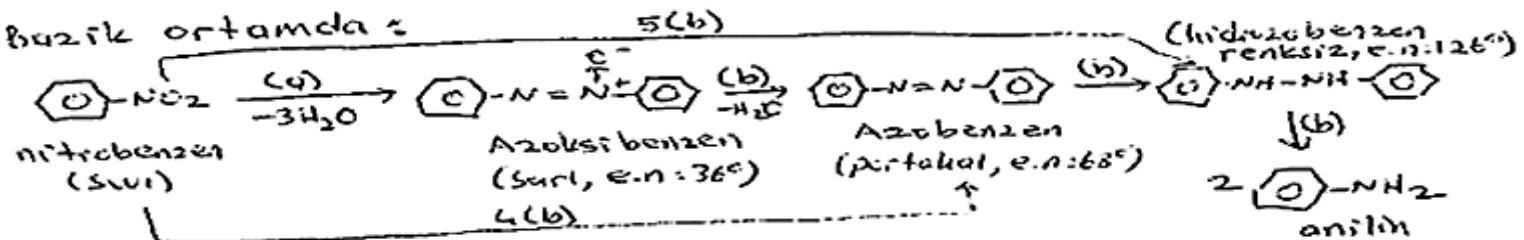
örnekler;



Asitli ortamda:

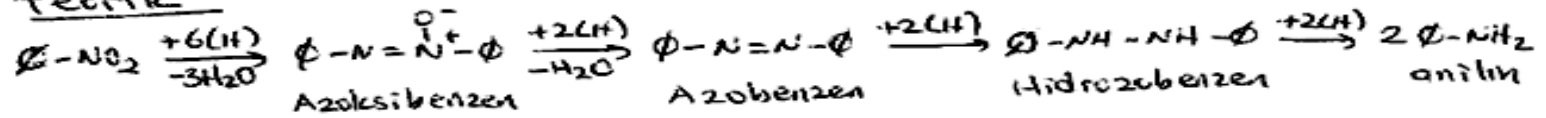


Bazik ortamda:



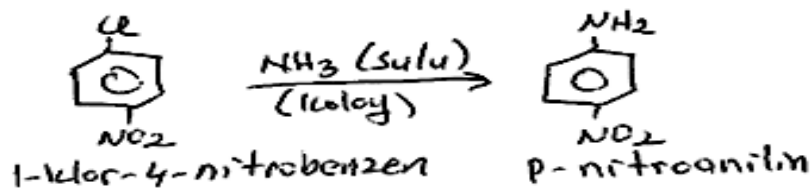
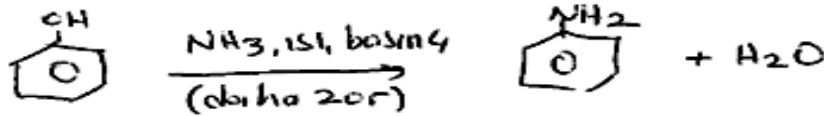
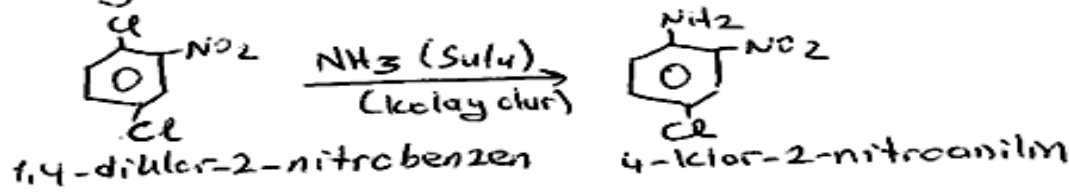
(a) = Glikol (sulu), NaOH, 100°
(b) = Zn + NaOH (metanol), 151

Tecrük



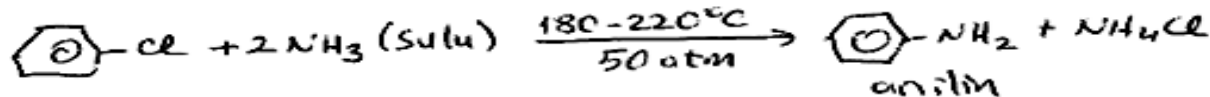
B. Amoniyaz ile aminasyon

Amonyazın düşük fiyatı sebebiyle aminasyon yöntemi sıklıkla uygulanmaktadır. -OH, -SO₃H ve -Cl gibi süstituentler, amonyak kullanılarak -NH₂ grubuyla değiştirilir. özellikle, korarsız (kolay ayrılan grup) gruplar içeren bileşiklerde bu dönüşüm (yer değiştirme) çok daha kolay olur.



Teknik Örnek;

Klorbenzenden anilin eldesi;

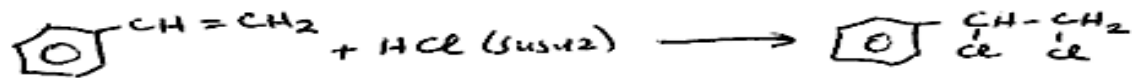


8.5.4. Halojenleme Reaksiyonları

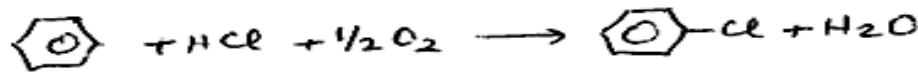
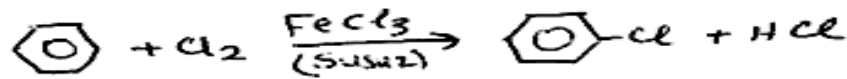
Halojenleme reaksiyonları, çoğunlukla "klormasyon" şeklinde uygulanır. Bunun sebebi, klorün diğer halojenlere göre daha ucuz olmasıdır. Bazı durumlarda, az miktarlarda üretimlerde Br, I veya F kullanılmaktadır.

Klormasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gelişir:-

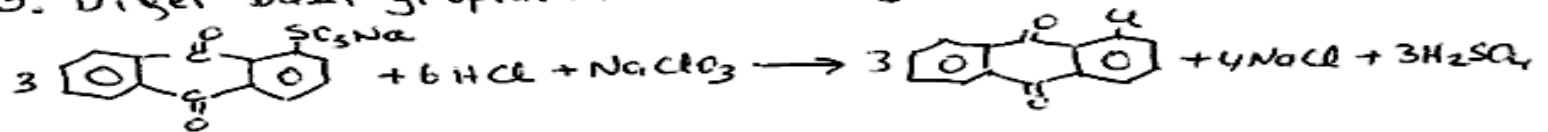
1. Doymamış bağa katılma ile



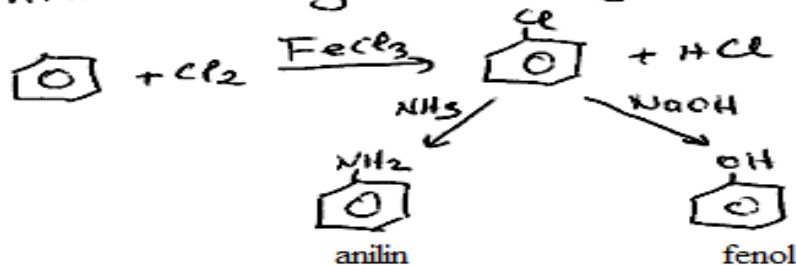
2. Hidrojen substitüsyonu ile;



3. Diğer bazı gruplarla substitüsyon



Teknik klormasyon reaksiyonuna örnek;



Klorbenzen, Güzücü ve nitroklorbenzenlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, fenol, anilin ve daha pek çok maddenin çıkış maddesidir.

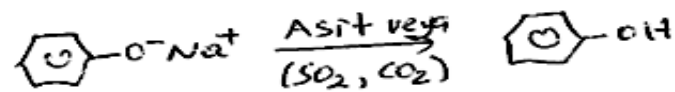
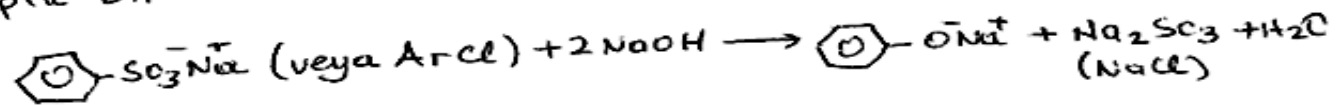
Klorbenzen, $FeCl_3$ katalizörü beraberinde benzen içinden kuru klor gazı geçirilerek elde edilmektedir. Reaksiyonda, monoklor benzen, diklorbenzene göre daha çok oluşur, (8,5 : 1) reaksiyon sıcaklığı $600^\circ C$ 'nin altında tutulur. Monoklorbenzen, diklorbenzenden destilasyon ile ayrılır.

8.5.5. Hidroliz reaksiyonları

- SO_3H veya $-Cl$ gruplarının $-OH$ ile değiştirilmesi, baz ile eritiş yapılarak gerçekleştirilir. Birden fazla substitüent içeren moleküller, daha ılıman koşullarda hidroliz edilebilir.

Hidroliz reaksiyonları; bazik reaktifler yanında, enzimler, asitler veya bazen sadece su kullanılarak yapılabilir.

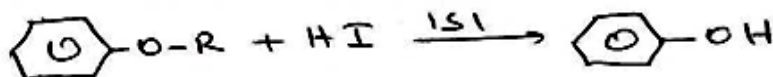
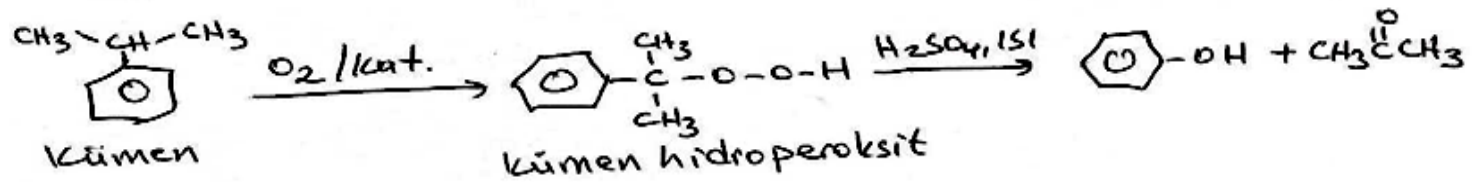
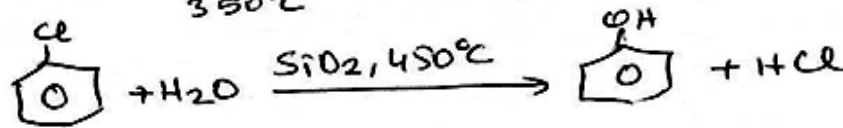
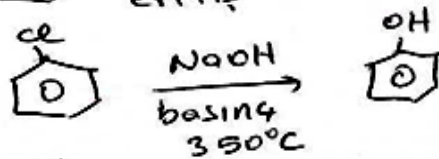
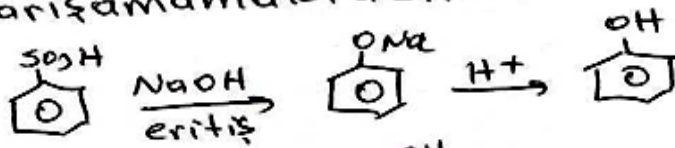
Tipik bir hidroliz reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir;



Hidroliz reaksiyonlarının çoğu orta derecede ekzotermiktir.

Teknik hidrolize örnek;

Fenol, daha önceleri benzen-sülfonik asidin NaOH ile eritilmesi ile elde edilmekteydi günümüzde ise, daha ucuz bir yöntem olan kümenden elde edilmektedir. Klorbenzenden hidroliz ile elde etme yöntemi, çok daha fazla zor koşullar içerdiğinden bu yöntemlerle yarışamamaktadır.



Hidroлиз reaksiyonları yoluyla üretilen önemli kimyasallara örnek;

Selüloz $\rightarrow$ glikoz
pentozanlar $\rightarrow$ furfural
Etilhidrojen sülfat $\rightarrow$ etil alkol
Nişasta $\rightarrow$ glikoz
Propan $\rightarrow$ gliserin
Yağlar $\rightarrow$ yağ asitleri + gliserin
Aril ve alkil halojenürler $\rightarrow$ alkoller
olefinler $\rightarrow$ alkoller

8.5.6. Aminlerin alkillenmesi

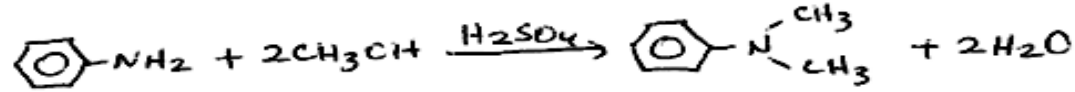
Genellikle, boyaların asit ve bazlara maruz kaldığında ortaya çıkan solmaları önlemek için alkilleme kullanılmaktadır. Örneğin, dihidroksibenzotron DMS (dimetil sülfat) ile alkillenerek vat boyası elde edilir (vat green 1).

Aminler için genel olarak kullanılan alkilleme araçları; alkoller, alkil halojenürleri, dialkil sülfatları, p-toluen-sülfonik asitlerin metil esterleri içerir.

Alkilleme reaksiyonları, çekitli otoklevlar içinde (dahili soğutma arabukları ve karıştırıcılar içeren) yapılır. uacucu olan bazı reaktifler için basınç uygulamak gerekir.

• Teknik örnek, dimetilanilin;

Dimetilanilin, triarilmetan boyaalarının üretiminde kullanılır. Aşağıdaki reaksiyona göre hazırlanır:

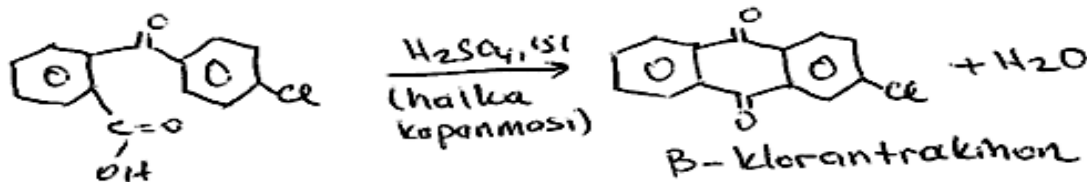
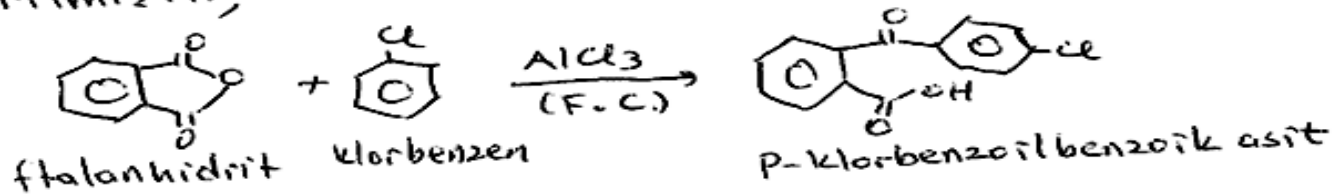


Anilin, azırı miktarda metanol ve az miktardaki H_2SO_4 ile bir otoklavda, 200°C 'de 5-6 saat ısıtılarak dimetilaniline dönüştürülür.

8.5.7. Kondenzasyon ve katılma reaksi. (Friedel-Crafts)

Bu tür reaksiyonlar ile, az sayıdaki ürünler büyük miktarlarda elde edilir. Ancak, bunların bazıları kaliteli ara ürünlerde ve özellikle yüksek kaliteli vat boyaaları yapımında kullanım alanı bulur.

Bu reaksiyonlar için tipik örnekler aşağıda gösterilmiştir;



Antrakınon, petrol ve kömür katranından elde edilen (oldukça az miktarda) pahalı bir maddedir. Bundan dolayı, pamuklu boyamalarda kullanılan antrakınon, pahalı olmayan bu tür sentetik kimyasal reaksiyonlarla üretilmektedir.

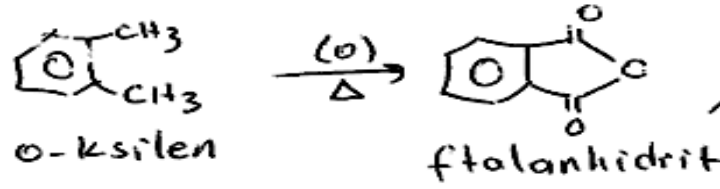
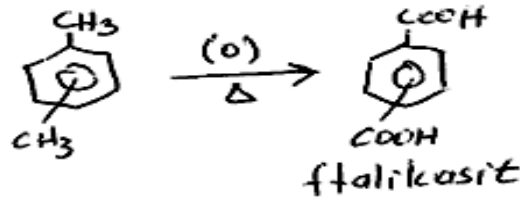
Friedel-Craft reaksiyonları, oldukça koroziftir ayrıca alüminyum içeren artıkların ayrılması da oldukça güçtür.

7.5.8. Yükseltgenme reaksiyonları

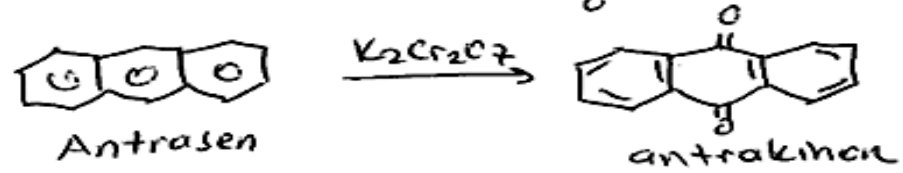
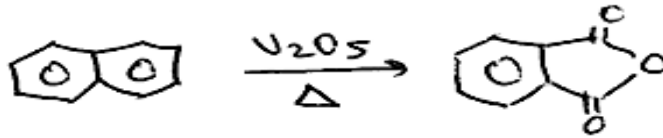
Uygulamalarda, yükseltgenme reaksiyonlarında kontrol edilen en büyük güçlük reaksiyonun istenilen ürün lehine kontrol edilmesinin zor olmasıdır.

En genel reaktifler; hava ve O_2 'dir. Kimyasal yükseltgeme araçları olarak; HNO_3 , $K_2Cr_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$), $KMnO_4$, CrO_3 , kloratlar, peroksitler, perboratlar vb. gibi kullanılmaktadır. Ancak, endüstride yükseltgen kimyasallar gazlara göre daha pahalı olduğu için gazların kullanılamayacağı durumlarda kullanılır.

Teknik örnekler;
Gezinti plastik ve boya üretiminde kullanılan ftalik asitler ve anhidrit, öncelikle ksilenlerden elde edilir.



4ezitli boyalar, plastikler
 ve plastifiyanlarda
 kullanilir.



8.6. BOYALAR

Boyalar, bir urunun fiyatina etki eder, bazan bu urunun
 rengi onun alınma sebebi olabilir. Bazı boyalar çok özel
 alanlarda kullanilir; radyasyon detektörlerinde, işığa duyar-
 1. boyalar kağıt ve posterlerde. Dünya toplam boya satışı,
 800-900 milyon dolar civarındadır.

Boya moleküllerinin yapısı karmaşık olmasına rağmen,
 yaklaşık 1000 civarında ara ürünler kullanılarak sıradan
 ve bilinen sentez yöntemleri kullanılarak elde edilir.