



ALLİL MODİFİYE 2- NAFTOL BOYAR MADDESİ SENTEZİ VE UV İLE KÜRLENEN FLEKSO MÜREKKEPLERİNDE KULLANIMI

SYNTHESIS OF ALLYL MODIFIED 2-NAPHTHOL DYE AND USED IN UV-CURABLE FLEXO INKS

Ashı BEYLER ÇİĞİL^{1*}
Emine ARMAN KANDIRMAZ²
Hatice BİRTANE³
Memet Vezir KAHRAMAN⁴

ABSTRACT

The colorants used in the inks are divided into dyes and pigments. While the pigments are used in the offset printing system, the dyestuffs are used in the flexo printing system. The dyes are soluble in ink so that a more homogeneously distributed color is formed. Effect inks are often used because of their attractive properties and are more expensive than normal colorants. Effect inks include fluorescent inks, security inks or silver inks.

In this study, pink-colored dyestuff with silver-colored allyl end groups was synthesized by reaction of 2-naphthol with allyl glycidyl ether. Chemical structure was determined with ATR-FTIR. At the same time, in order to determine the percentage modification rate, thermal analyzes were written in nitrogen atmosphere (TGA) and the color absorption characteristic of the synthesized allyl end dye was determined by UV spectrum. The obtained dyestuffs were used to produce UV-curable flexo inks with acrylate resin and methanol solvents. Prints were performed 250 N printing pressure and 1 m/s at printing speed, 40 mm width on polyethylene-transparent film. Color and gloss properties of printed materials were examined. As a result, it has been determined that allyl modified 2-naphthol dyestuff can be used as an effect ink due to its silvery luster.

Key word: Flexo printing, printability, UV curing, modified 2-naphthol

ÖZET

Mürekkeplerde kullanılan renklendiriciler boyar maddeler ve pigmentler olarak ikiye ayrılır. Ofset baskı sistemi vb.'de pigmentler kullanılırken Flekso baskı sisteminde boyar maddeler kullanılır. Boyar maddeler mürekkep içerisinde çözünür böylelikle daha homojen

¹ * Ashı BEYLER ÇİĞİL Dr.Öğr.Üyesi., Amasya Üniversitesi, asli.beyler@amasya.edu.tr

² Dr., Marmara Üniversitesi, earman@marmara.edu.tr

³ Araş.Gör., Marmara Üniversitesi, hatice.ceylan@marmara.edu.tr

⁴ Prof.Dr., Marmara Üniversitesi, mvezir@marmara.edu.tr



dağılımlı renk oluşmaktadır. Effekt mürekkepleri genellikle ilgi çekici özellikleri dolayısıyla kullanılırlar ve normal renklendiricilerden daha pahalıdırlar. Effekt mürekkeplerine floresans mürekkepler, güvenlik mürekkepleri ya da simli mürekkepler örnek olarak verilebilir.

Bu çalışmada 2-Naftol'un allil glisidil eter ile reaksiyonu sonucu allil uç gruplu gümüş parlamaları bulunan pembe renkli boyar madde sentezlenmiştir. Kimyasal sentezin gerçekleştiği ATR-FTIR ile kanıtlanmıştır. Aynı zamanda yüzde modifikasyon oranının belirlenmesi amacıyla azot ortamında termal analizleri yazılmıştır (TGA) ve sentezlenen allil uçlu boyar maddenin renk absorpsiyon karakteristiği UV spektrumu ile belirlenmiştir. Elde edilen boyar madde kullanılarak akrilat bazlı metanol çözücülü UV ile kurlenen flekso mürekkepleri üretilmiş ve IGT F1 flekso test baskı cihazı kullanılarak polietilen transparan film üzerine 250 N baskı basıncı, 1 m/s baskı hızı baskı parametrelerinde 40 mm genişliğinde zemin baskılar yapılmıştır. Basılı materyallerin renk ve parlaklık özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak allil modifiye 2-Naftol boyar maddesinin flekso mürekkeplerinde renklendirici olarak kullanılabilirliği yanında gümüş rengi simli parlaklığı sebebiyle effekt mürekkebi olarakta kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelime: Flekso baskı, basılabilirlik, UV kurlenme, modifiye 2-naftol

1. GİRİŞ

Yüksek baskı sistemleri içinde yer alan flekso baskı sistemi, ambalaj basımında yaygın olarak kullanılır. Flekso baskı daha çok ambalaj baskısı için uyarlanmış bir yüksek baskı teknolojisidir. Flekso baskı; karton, kraft, oluklu mukavva gibi kağıt türevi baskı altı malzemeleri üzerine baskı yapabildiği gibi, özel bir mürekkep kullanılarak bütün fleksibil ambalajları oluşturan plastik filmler ve alüminyum folyo üzerine de uygulanabilir. Kısa, orta ve uzun süreli üretimler için uygundur (Perkowski, 2006). Flekso baskı tekniğinde basılı malzemeye ve üretim tekniğine bağlı olarak, çeşitli baskı altı malzemeleri ve mürekkep formülasyonları kullanılabilir. Su bazlı, solvent bazlı, UV ile kuruyan ve elektron demeti ile kurumalı mürekkepler vardır. UV mürekkepler, polimerleşmeleri ve kurumaları için UV ışığa ihtiyaç duyarlar. Elektron demeti ile kuruyan mürekkeplerde temelde UV mürekkeplerle aynı olmasına rağmen bu mürekkepler foto başlatıcılar içermez ve bu yüzden yüksek derecede elektrona ihtiyaç duyarlar. Basit bir deyişle, solvent ve su bazlı mürekkeplerde çözücü buharlaşır veya baskı altı malzemesi tarafından emilir. Kanunlar daha sık emici yüzeyler, daha çevre dostu mürekkep, daha küçük miktarda uçucu organik bileşikler (VOC) içeren su bazlı mürekkepler kullanılması talep etmektedirler (Sharpio, ve Sagraves; 1997).

Mürekkep, herhangi bir resim, yazı ya da şeklin baskı altı materyaline aktarılmasını sağlayan bir maddedir. Matbaa mürekkepleri genel olarak pigmentler, incelticiler, bağlayıcılar ve kurutuculardan meydana gelen homojen bir karışımdır. Mürekkep, yapı olarak pigmentlerin bağlayıcı içerisinde dağılmasıdır. Pigmentler mürekkebe renk veren maddelerdir. Bunun yanında, basılan mürekkep filminin şeffaf veya örtücü oluşunu, ışık ve kimyasal maddelere dayanıklılık derecesini belirler. Bu nedenle mürekkebin en önemli parçasıdır. Nokta keskinliği ve kaliteli bir sonuç pigmentin kalitesi ile ilgilidir. Mürekkep üretiminde renkli, beyaz ve şeffaf pigmentler kullanılır. Pigmentler ve boyar maddeler çok ince parçalara ayrılmış, mürekkebe



renk veren, opaklık ve şeffaflık sağlayan katı maddelerdir. Mürekkebin görünür olmasını sağlayan pigmentler ve boyar maddeler arasındaki en önemli fark, boyar maddenin uygun bir maddede çözülmesi; pigmentlerin ise çözülmeyp sadece disperse olmasıdır. Boyar maddeler mürekkep içerisinde çözünür böylelikle daha homojen dağılımlı renk oluşmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ofset mürekkeplerinde pigmentler kullanılırken flekso mürekkeplerinde boyar maddeler kullanılır. Boyarmadde, uygulandığı yüzeyde kimyasal bir dönüşmeye neden olarak ve yüzeyce kuvvetle özümленerek onun renk niteliğini kökten değiştiren yani cisimlerin kendilerini renkli yapmak için kullanılan mürekkep içerisinde çözünmüş olarak bulunan maddelerdir. Bir maddenin boyarmadde olarak kullanılması net bir renge sahip olması, sabit olarak baskı altı malzemesi üzerinde kalması, su, kimyasal madde ve değişik dalga boylarındaki ışığa karşı dayanıklı olmasına bağlıdır. Bilinen bütün boyarmaddeler organik yapıldır. Kullanılan boyarmaddeler baskı altı yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek bağlanmaktadır (Leach, ve Pierce; 1999), (Thompson, 2004), (Christe vd, 2000), (Karabalcılar, 2007), (Arman Kandırmaz, 2012).

Matbaacılıkta baskılar genellikle Cyan, Magenta, Sarı ve Siyah ile basılır. Ancak bu renklerin karışımı ile hedef renge ulaşmak bazen oldukça zordur. Böyle durumlarda spot ve pantone renkler devreye girer. Bu renkler üretimine geçilmiş özel birkaç renklendiricinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Renk üretmede karıştırılan mürekkep sayısı, karıştırma süresi, beceriklilik, hassaslık gibi karşılaşılan birçok sorun yüzünden hedef renge ulaşılabilmesi veya hedef renkten sapmalar görülmektedir. Bu sapmaları azaltmak için pantonedeki karışım renklerin tek bir renklendirici ile üretilmesi gerekmektedir. Üretilen mürekkeplere belirli kalite kontrol testlerinin uygulanması gerekmektedir. Ayrıca mürekkebin kağıtlardan meydana gelen bazlık ve diğer etkenlerden meydana gelen asitlikten etkilenmemesi gerekmektedir. Işık haslığı bir mürekkepte dikkat edilmesi gereken diğer bir özelliktir. Dış mekanda kullanılacak baskılı bir ürünün güneş ışığındaki UV dalga boyundaki ışıklardan etkilenecek renk değiştirmesi istenilen bir özellik değildir (Arman Kandırmaz, 2012).

Effekt mürekkepleri genellikle ilgi çekici özellikleri dolayısıyla kullanılırlar ve normal renklendiricilerden daha pahalıdır. Effekt mürekkeplerine floresans mürekkepler, güvenlik mürekkepleri ya da simli mürekkepler örnek olarak verilebilir. Bizim bu çalışmamızda 2-Naftol'un allil glisidil eter ile reaksiyonu sonucu allil uç gruplu gümüş parlamaları bulunan pembe renkli boyar madde sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen boyar madde kullanılarak akrilat bazlı metanol çözücülü UV ile kürlenmiş flekso mürekkepleri üretilmiş ve baskıları yapılmıştır. Basılı materyallerin renk, parlaklık, temas açısı, ıslanabilirliği ve ışık haslığı özellikleri incelenmiş ve sentezlenen boyar maddenin flekso mürekkeplerinde renklendirici olarak kullanılabilirliği yanında gümüş rengi simli parlaklığı sebebiyle effect mürekkebi olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

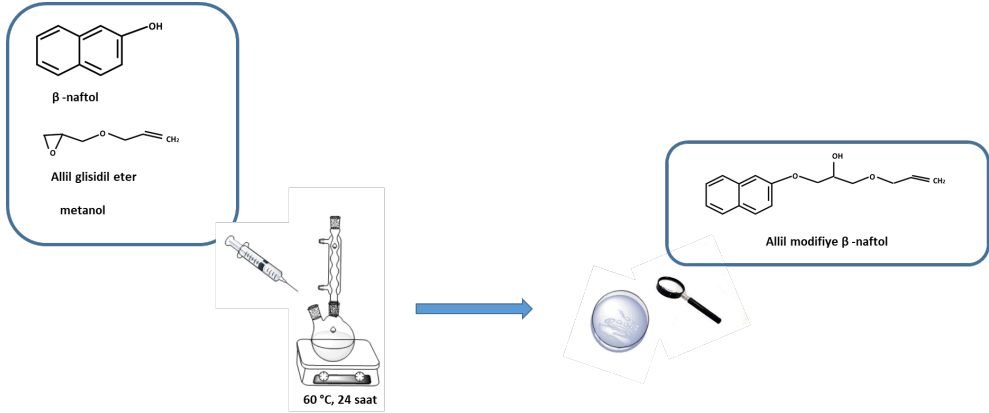
2. METARYAL VE YÖNTEM

2.1. Metaryaller

2-Naftol, allil glisidil eter ve metanol Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Flekso mürekkebi hazırlamak için ticari akrilat, fotobaşlatıcı (ITX), yardımcı fotobaşlatıcı (trietilamin), çözücü ve oligomerler ÇBS mürekkeplerinden temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

5 gram 2-naftol üç boyunlu balona alındı ve 50 ml metanol içerisinde çözüldü, daha sonra üzerine 1 ml allil glisidil eter eklendi ve 60 °C’de 24 saat azot atmosferi altında geri soğutucu varlığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra soğumaya bırakıldı ve oda sıcaklığına geldiğinde distile suda çöktürüldü. Ardından vakum etüvünde 60 °C’de 24 saat kurutuldu. (Şekil 1)



Şekil 1. 2-Naftol’ün modifikasyonu

Elde edilen boyar madde kullanılarak akrilat bazlı metanol çözücülü UV ile kürlenlen flekso mürekkepleri Tablo 1’deki formülasyonda üretilmiştir. Üretimde önce vernik karışımı reçine, diğer katkı maddeleri ve oligomerlerle hazırlanmış, üzerine boyar madde eklenmiş ve kelebek tipli yüksek hızlı karıştırıcı ile 2 dakika 600 rpm’de karıştırılmış son olarak başlatıcılar eklenerek yarım dakika daha karıştırılmış ve direk baskıya geçilmiştir.

Tablo 1. Flekso mürekkep Formülasyonu

İçerik	Amaç	Miktar
Boyar Madde	Renklendirici	30.0
Akrilat Reçine	Renklendirici için dağıtıcı fazı oluşturmak ve fizikokimyasal özeclik kazandırmak	65.0
Fotobaşlatıcı	Kurumayı sağlamak	3.0
Yardımcı Fotobaşlatıcı	Başlatıcıyı aktive etmek	0.2
Diğer	Diğer özellikleri kazandırmak	1.8
Toplam		100



2.3. Karakterizasyon

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR)

2-Naftol'un allil glisidil eter ile reaksiyonu sonrasında fonksiyonel grup analizleri Perkin-Elmer firmasına ait Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirildi. Spektrumlar $380-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

2-Naftol ve hazırlanan modifiye 2-naftol taneciklerinin kül miktarları üzerinden yüzde modifikasyon hesabının yapılabilmesi amacıyla, Perkin Elmer Pyris 1 model TGA cihazı kullanıldı. Ölçümler azot atmosferlerinde 20 °C/dak ısıtma hızıyla, $30\text{ °C}-750\text{ °C}$ sıcaklıkları arasında yapıldı.

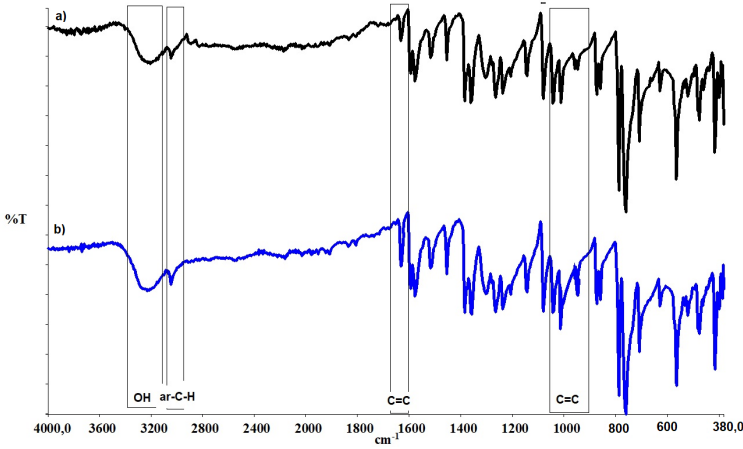
UV Spektrumu

Allil uçlu 2-naftolün absorbands spektrumları, Shimadzu 3100 UV-vis-NIR spektrometresi kullanılarak $250-900\text{ nm}$ dalga boyu aralığında kaydedildi.

IGT F1 flekso test baskı cihazı kullanılarak polietilen transparan film üzerine 250 N baskı basıncı, 1 m/s baskı hızı baskı parametrelerinde 40 mm genişliğinde zemin baskılar yapıldı. Elde edilen baskıların renkleri Gretag machbet spektrofotometre, parlaklıkları Byk Glossmetre ile ölçüldü.

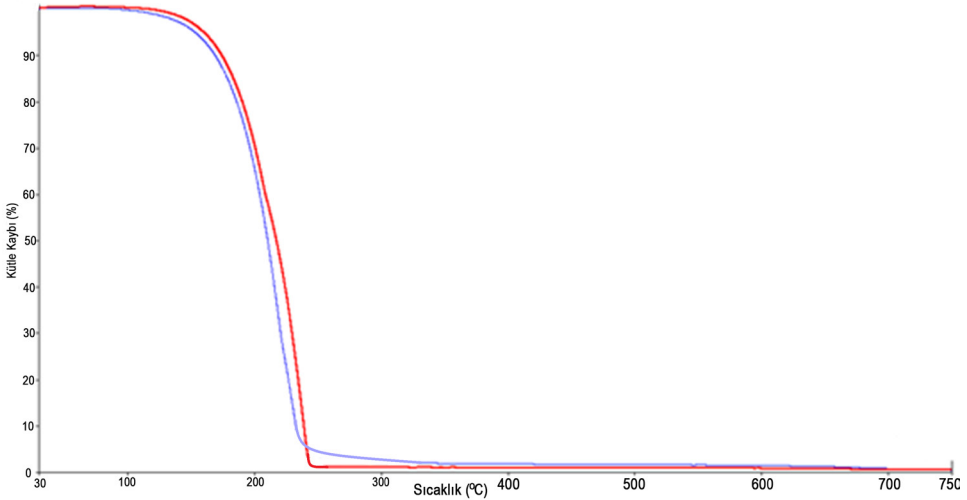
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

2-Naftol ve allil glisidil eter reaksiyonundan elde edilen allil uçlu boyarmaddenin karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumunun literatür ile karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Şekil 2'de verilen spektrum incelendiğinde; 2-naftol'a ait ATR-FTIR spektrumunda $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bandın fenolik hidroksi gruplarından ve 1628 cm^{-1} 'de civarındaki piklerin aromatik ($\text{C}=\text{C}$) gruplarından ve 3020 cm^{-1} civarında zayıf piklerin aromatik C-H bağ gerilmelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir, sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur. (Zhang vd, 2015). Sentezlenen allil uçlu boyar maddenin spektrumunda ise $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi, $1675-1600\text{ cm}^{-1}$ aromatik halkanın pik aralığındadır. $2855-2925\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H gruplarından 1100 cm^{-1} 'deki pikler C-O, eterik gruplarından 990 cm^{-1} ve 910 cm^{-1} pikleri ise $\text{C}=\text{C}$ allil grubunun gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.



Şekil 2. ATR-FTIR spektrumu a) 2-naftol b) allil uçlu 2-naftol

Yüzeyi modifiye edilen 2-naftol tozlarının termal özellikleri, modifiye edilen allil glisidil eter miktarını belirlemek için 2-naftol ve allil uçlu 2-naftol'ün TGA ölçümleri azot atmosferinde yapılmıştır. 2-naftol ve allil uçlu 2-naftol'ün TGA eğrileri Şekil 3'te gösterilmiştir.

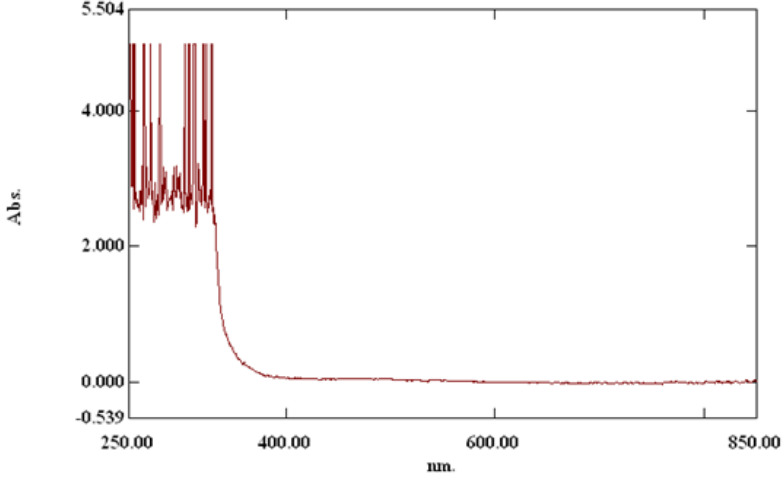


Şekil 3. 2-Naftol ve allil uçlu 2-naftol'ün TGA eğrileri

Modifikasyon sonrası, allil uçlu 2-naftol için yaklaşık 250 °C'de ağırlıkça % 92'lik bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. TGA spektrumu verilerine göre, 2-naftol ağırlıkça yaklaşık % 8'lik allil glisidil eter ile başarıyla modifiye edilmiştir.

Elde edilen boyarmaddenin renk absorpsiyon karakteristiği UV spektrumu ile belirlenmiştir. Şekil 4 incelendiğinde allil uçlu 2-naftol boyar maddesi 356 nm de yayvan pik vermiştir. Absorpsiyon karakteristiği incelendiğinde pembe renge duyarlı alan olan 390-315 nm

aralığında olması, renk karakteristiğini doğrulamaktadır. Allil uçlu 2-naftol boyar maddesinin simli yapısı rengin koyu olmasına rağmen daha açık pembe renk absorpsiyonu vermesini sağlamıştır.



Şekil 4. Allil uçlu 2-naftol boyar maddesinin UV spektrumu

Elde edilen boyar maddeler ile UV ile kürlenlen flekso mürekkepleri üretilmiş. Elde edilen mürekkeplerle polietilen film üzerine baskılar yapılmıştır. Baskıların renk değerleri spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür. Elde edilen boyarmadde ile nötral koşullarda flekso mürekkebi üretilip bununla baskılar yapılmıştır. Baskıda elde edilen renk Şekil 5'te verilmiştir. Rengin tristimülüs renk değeri incelendiğinde L: 59.34, b:14.71, a:3.35 olarak ölçülmüştür. Buda rengin doymun bir pembe olduğunu kanıtlamaktadır. Elde edilen renk pantone ile karşılaştırıldığında rengin pantone 500 C ile çok benzeştiği ve renk farkının $\Delta E:2,15$ olduğu ve elde edilen boyar maddenin bu karışım renk yerine kullanabieceği belirlenmiştir.



Şekil 5. Allil uçlu 2-naftol boyar maddesinin rengi

Elde edilen baskıların parlaklık değerleri glossmetre ile ölçülmüş ve Tablo 2'deki sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen baskıların parlaklığının etkili bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu artışın başlıca nedeni boyar madde içerisindeki simli parlamalardır. Ayrıca parlaklık artışına boyarmaddenin mürekkep içinde allil grupları vasıtasıyla reçineye bağlanması,



hızlı kuruması katkı sağlamıştır. Parlaklık artışı çekicilik kazandırmasından dolayı baskıda istenilen bir sonuçtur.

Tablo 2. Baskıların parlaklık değeri

Baskıaltı malzemesi	Parlaklık
PE Film	52.00
Flekso Baskı	78.00

4. SONUÇLAR

Bizim bu çalışmamızda 2-naftol'ün allil glisidil eter ile reaksiyonu sonucu allil uç gruplu gümüş parlamaları bulunan pembe renkli boyar madde sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezin gerçekleştirildiği ATR-FTIR ile kanıtlanmıştır. Termal analiz sonucunda %8 oranında allil glisidil eter ile modifiye olduğu görülmüştür. Elde edilen boyar madde kullanılarak akrilat bazlı metanol çözücülü UV ile kürlenlen flekso mürekkepleri üretilmiş ve baskıları yapılmıştır. Basılı materyallerin renk, parlaklık özellikleri incelenmiş ve sentezlenen boyar maddenin flekso mürekkeplerinde renklendirici olarak kullanılabilirliği yanında gümüş rengi simli parlaklığı sebebiyle efekt mürekkebi olarakta kullanılabileceği belirlenmiştir.

5. Kaynaklar

- ARMANKANDIRMAZ, E. (2012), “**Bazı Geçiş Metallerinin 4(2-Piridilazo) Rezorsinol Ve 1,10-Fenantrolin Komplekslerinin Flekso Mürekkeplerinde Kullanımlarının Araştırılması**”, Marmara Üniversitesi FBE, Yüksek Lisans Tezi.
- CHRISTE, R.M., Mather, R.R., ve Wardman, R.H. (2000), “**The Chemistry of Colour Application Science**”, Blackwell Science Ltd., Oxford, UK, 5-30.
- KARABALCILAR, E. (2007) “**Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Şelatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik Ve Termal Çalışmaları**”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- LEACH, R.H., ve Pierce, E.P. (1999), “**The Printing Ink Manual**”, Kluwer Academic, Press, London, 573.
- PERKOWSKI, P. (2006), “**The Graphic Corrugated Market Growth Opportunities for Flexographic Printing**”, Flexo, 31-1.
- SHARPIO, F., ve Sagraves, D. (1997), “**Chemistry and Technology of water- based inks**”, Laden, P. Ed., Blackie Academic & Professional, London, UK, 1-9.
- THOMPSON, B. (2004), “**Printing Materials: Science and Technology**”, Pira International Ltd., New York, USA, 321-351.
- ZHANG, G., Ke, Y., Qin, M., Shen, H. ve Xu, J. (2015), “**Preparations and tribological properties of COPNA copolymer materials**”, Procedia Engineering, 102, 615 – 624.