



**MODİFİYELİ ALKİD REÇİNESİNİN MOLEKÜL AĞIRLIĞININ REÇİNE
VE BOYANIN KARAKTERİZASYONUNA ETKİSİ VE İNCELENMESİ**

Nur BALKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALINDA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nur BALKAN

02/02/2021

MODİFİYELİ ALKİD REÇİNESİNİN MOLEKÜL AĞIRLIĞININ REÇİNE VE BOYANIN
KARAKTERİZASYONUNA ETKİSİ VE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Nur BALKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2021

ÖZET

İlk alkid reçinesi 1847 yılında üretilmiş ve günümüzde hala devam etmektedir. Alkid reçineleri çeşitli yönlerde performansını arttırmak amacıyla yağ veya yağ asitleri ile modifiye edilerek kullanılan en yaygın çözgen bazlı bağlayıcılardır. Poliol, dibazik asit ve yağ asitlerinin esterleşme reaksiyonundan oluşan yüksek moleküler ağırlığa sahip modifiye alkid reçineleri çok esnek ve çok yönlü (diğer polimerler ile uyumluluk oranı yüksek) olduğu görülmüştür. Susuz hint yağı (DCO) biyolojik açıdan parçalanabilir ve yenilenebilir olması açısından alkid reçinesi üretiminde kullanılan sürdürülebilir bir hammaddedir. Kısa sürede kuruma, kimyasallara karşı yüksek direnç, sararma direncinin yüksek olması, dayanıklı olmasının yanı sıra ekolojik olarak da gerekli standartları karşılamaktadır. Moleküler ağırlık ve viskozite reçine üretimi için oldukça önemli parametrelerdir. Hem üretimin standart hale gelmesi ve güvenliği açısından hem de boyaya etkiyen performansından dolayı kontrol edilebilirliği önemlidir. Bu çalışmada 3 farklı üretim prosesi ile alkid reçinesi sentezlendi. Alkid reçinesinin moleküler ağırlığına ve viskozitesine en çok etkiyen parametrelerden biri üretim sıcaklığı olduğu için farklı sıcaklık artışlarında reçine sentezlenmiştir. Modifiyeli alkid reçinesinin genel testleri TSE standartlarına göre yapıldı. Moleküler ağırlık ölçümü ise GPC cihazı ile yapıldı. Modifiyeli alkid reçinesi ile boya üretildi. Boyanın genel testleri TSE standardına göre yapıldı. Farklı üretim prosesleri ile sentezlenen modifiyeli alkid reçinesinin boya performansı üzerindeki etkisi incelendi.

Bilim Kodu : 91218
Anahtar Kelimeler : Alkid reçinesi, DCO modifiyeli reçine, GPC, moleküler ağırlık, viskozite
Sayfa Adedi : 80
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ceren HAKTANIR

THE EFFECT OF MODIFIED ALKYD RESIN MOLECULAR WEIGHT ON THE
CHARACTERIZATION OF RESIN AND COAT AND INVESTIGATION

(M. Sc. Thesis)

Nur BALKAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2021

ABSTRACT

The first alkyd resin was produced in 1847 and still continues today. Alkyd resins are the most common solvent-based binders used in various directions to be modified with oil or fatty acids. High molecular weight modified alkyd resins consisting of polyol, dibasic acid and fatty acid esterification reaction are found to be very flexible and versatile (high compatibility rate with other polymers). Dehydrated castor oil (DCO) is a sustainable raw material used in alkyd resin production in terms of being biodegradable and renewable. In a short time, high resistance to drying, chemicals, high yellowing resistance, durability, as well as meeting ecologically necessary standards. Molecular weight and viscosity are very important parameters for resin production. Controllability is important, both in terms of standardization and safety of production and performance affecting paint. In this study, alkyd resin was synthesized with 3 different production processes. As one of the parameters that most affect the molecular weight and viscosity of alkyd resin, resin was synthesized at different temperature increases. General tests of modified alkyd resin were made according to TSE standards. Molecular weight measurement was done with GPC equipment. Paint was produced with modified alkyd resin. General tests of the paint were done according to TSE standard. The effect of modified alkyd resin synthesized by different production processes on paint performance was examined.

Science Code : 91218
Key Words : Alkyd resin, DCO modified alkyd resin, GPC, molecular weight, viscosity
Page Number : 80
Supervisor : Dr. Lecturer Ceren HAKTANIR

TEŞEKKÜR

Tez süreci boyunca yardım ve desteğini özverili, anlayışlı bir Şekilde veren ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Ceren HAKTANIR'a değerli katkıları için teşekkür ederim. Tez çalışmam süreci boyunca beni hiç yalnız bırakmayan, desteğini ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli İba.valresa Boya ve Kimya A.Ş. Fabrika Müdürü Berat YÜKSEL'e, Alkid Reçine Üretim Yöneticisi Abdullah GÖZÜM'e, laboratuvar çalışmalarındaki destek ve yardımlarından dolayı Selahattin ÜST'e ve Cem USLU'ya ve diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında büyük bir özveriyle bana destek olan ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Hasan Oğuzhan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL KAVRAMLAR	3
2.1. Boya Nedir?	3
2.1.1. Çözgen bazlı boyalar	4
2.1.2. Çözgen içermeyen sıvı boyalar	4
2.1.3. Sulu boyalar	5
2.1.4. Toz boyalar	5
2.2. Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	6
2.2.1. Bağlayıcılar	6
2.2.2. Pigmentler ve boyar maddeler	7
2.2.3. Dolgular	7
2.2.4. Katkılar	8
2.2.5. Çözgenler	8
2.3. Mamül / Boya Test Standartları Gerekliklikleri	9
2.3.1. Ambalaj içi görünüş tayini	11

	Sayfa
2.3.2. İncelik (ezilme) tayini	11
2.3.3. Viskozite tayini	12
2.3.4. Uçucu olmayan madde tayini	12
2.3.5. Kuruma / Sertlik ölçüm tayini	13
2.3.6. Parlaklık tayini	13
2.3.7. Örtme gücü tayini	14
2.3.8. Çapraz kesme metodu ile yapışma tayini	15
2.3.9. Yoğunluk tayini	16
2.3.10. Kimyasallara karşı direnç	17
2.4. Alkid Reçinesi Nedir?	17
2.5. Modifiye Edilmiş Alkid Reçineleri	19
2.5.1. Susuz hint yağı ile modifiye edilmiş alkid reçinesi	20
2.6. Alkid Reçinesi Hammaddeleri	21
2.6.1. Yağ veya yağ asitleri	21
2.6.2. Polioller	22
2.6.3. Polibazik asitler	23
2.7. Alkid Reçinesi Üretim Prosesleri	24
2.7.1. Yağ asidi yöntemi	24
2.7.2. Alkolleme (monogliserit) yöntemi	25
2.7.3. Yağ-yağ asidi yöntemi	26
2.7.4. Esterleme yöntemi	26
2.8. Alkid Reçinesinin Üretimini Etkileyen Faktörler	28
2.9. Reçine Molekül Ağırlığı	30
2.10. Yarı Mamül Test Standartları Gereklikleri	31

	Sayfa
2.10.1. Alkid reçinesi viskozite tayini	31
2.10.2. Asit miktarı tayini	31
2.10.3. Uçucu olmayan madde tayini	33
2.10.4. Kuruma/sertlik ölçüm tayini	33
2.10.5. Gardner tüpleri ile renk tayini	33
2.11. Standart Üretimin Önemi	33
2.12. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	34
2.13. Alkid Reçinesinin Formülasyonunun Oluşturulması ve Üretilmesi	36
2.14. Boya Reçetesinin Oluşturulması ve Üretilmesi	39
3. KULLANILAN EKİPMANLAR VE KİMYASAL MADDELER	41
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	45
4.1. Alkid Reçinesinin Üretilmesi	45
4.2. Boyanın Üretilmesi	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	49
5.1. DCO Modifiyeli Alkid Reçinesi Sentezi ve Deneysel Sonuçları	49
5.1.1. Viskozite	56
5.1.2. Asit sayısı	57
5.1.3. Katı madde oranı	57
5.1.4. Renk	57
5.1.5. Persoz sertlik testi	58
5.2. GPC Ölçüm Sonuçları	58
5.2.1. 1. Üretim metodu sonuçları	59
5.2.2. 2. Üretim metodu sonuçları	59
5.2.3. 3. Üretim metodu sonuçları	60

	Sayfa
5.3. Boya Üretimi	60
5.4. Boyanın Ölçüm Sonuçları	61
5.5. Değerlendirme	62
KAYNAKLAR	65
EKLER	69
Ek-1. A Görseller	70
EK-2. B GPC Test Sonuçları	74
ÖZGEÇMİŞ	80

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Boyaların diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
Çizelge 2.2. Kuru film kalınlığına göre uygulanması gereken kesik aralığı	16
Çizelge 2.3. Yağ asidi miktarına göre alkid reçinesi adlandırılması	17
Çizelge 2.4. Çeşidine göre molekül ağırlığı belirleme yöntemleri	30
Çizelge 2.5. Asit miktarına göre alınması gereken katı numune miktarı	32
Çizelge 2.6. Hammaddelere göre toplam grup sayısının hesaplanması - 1	37
Çizelge 2.7. Hammaddelere göre toplam grup sayısının hesaplanması – 2	37
Çizelge 4.1. DCO modifiyeli alkid reçinesinin reçetesi	45
Çizelge 4.2. Boya reçetesi	47
Çizelge 5.1. Saatte 9 °C sıcaklık artışı ile üretim verileri	50
Çizelge 5.2. Saatte 15 °C sıcaklık artışı ile üretim verileri	53
Çizelge 5.3. Saatte 21°C sıcaklık artışı ile üretim verileri	55
Çizelge 5.4. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin viskozite değerleri	57
Çizelge 5.5. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin asit sayısı değerleri	57
Çizelge 5.6. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin katı madde oranı değerleri	57
Çizelge 5.7. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin renk numaraları	58
Çizelge 5.8. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin sertlik değerleri	58
Çizelge 5.9. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları	58
Çizelge 5.10. Saatte 9°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları	59
Çizelge 5.11. Saatte 15°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları	60
Çizelge 5.12. Saatte 21°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları	60
Çizelge 5.13. DCO modifiyeli alkid reçineleri ile üretilen boyaların test sonuçları.....	61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Uzun ve kısa yağlı alkid reçinesinin yapısı	18
Şekil 2.2. Dehidre hint yağı sentezi	20
Şekil 2.3. Trigliserit oluşumu	21
Şekil 2.4. Sektörde yaygın olarak kullanılan polioller	23
Şekil 2.5. Sektörde yaygın olarak kullanılan polibazik asitler	24
Şekil 2.6. Alkolleme yöntemi ile alkid reçinesi sentezi	25
Şekil 2.7. Yağ – yağ asidi yöntemi ile alkid reçinesi sentezi	26
Şekil 2.8. Esterleme yöntemi ile alkid reçinesi sentezi	26
Şekil 2.9. Alkid reçinesi üretim reaktörü	28
Şekil 2.10. Alkid reçinesinin sıcaklık-viskozite-zaman bağıntısı	29
Şekil 2.11. Grafik analiz örneği	36
Şekil 5.1. Saatte 9°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesinin viskozite - asit sayısı bağıntısı	52
Şekil 5.2. Saatte 15°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesinin viskozite - asit sayısı bağıntısı	54
Şekil 5.3. Saatte 21°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesinin viskozite - asit sayısı bağıntısı	56

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Gardner sıvı renk standardı	33
Resim 2.2. GPC cihazının çalışma prensibi	35
Resim 3.1. Pilot alkid reçinesi üretim reaktörü	41



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

g/cm³

Yoğunluk birimi

poise

Viskozite birimi

Kısaltmalar

Açıklamalar

DCO

Gel Permeation Chromatography

GPC

Dehydrated Castor Oil

TSE

Türk Standartları Enstitüsü

1. GİRİŞ

Alkid, alkol ve asid kelimelerinin birleşmesinden türetilmiş bir kelimedir. Alkid reçinesi ilk defa 1847 yılında üretilmiştir fakat yaygın olarak kullanımı ise İkinci Dünya Savaşı sonrası olmuştur. Günümüze kadar süren süreçte alkid reçinesi boya sanayisinin en çok kullanılan reçinesi olmuştur [1].

Alkid reçinesi sentezinde ana hammaddeler olarak polioller, polibazik asitler ve yağ/yağ asitleri kullanılır. Alkid reçinelerinin çeşitli yönlerde performansını arttırmak amacıyla alkid reçinesi sentezinde kullanılan yağ ve yağ asitleri ile çeşitli modifikasyonlar yapılabilir. Poliöl, dibazik asit ve yağ/ yağ asitlerinin esterleşme reaksiyonundan oluşan ve yüksek molekül ağırlığına sahip alkid reçineleri diğer polimerler ile sağladıkları yüksek uyumdan dolayı daha esnek ve çok yönlü olduğu görülmüştür [2].

Susuz hint yağı(DCO) biyolojik açıdan parçalanabilir ve yenilenebilir olması açısından alkid reçinesi sentezinde kullanılan sürdürülebilir bir hammaddedir. Ayrıca DCO modifikasyonu, alkid reçinesinin hızlı kuruma, kimyasallara karşı yüksek direnç ve sararma direncinin yüksek olması gibi olumlu yönde performansını arttırmaktadır. Bu üstün performansına ek olarak ekolojik olarak da standartları karşılamaktadır [2].

Alkid reçinesi sentezinde en önemli kontrol parametresi moleküler ağırlık ve viskozitedir. Alkid reçinesi sentezinde numune alma aşamasından sonra da reaksiyon devam ettiği için moleküler ağırlık ölçümü yerine sentezlenen reçinenin viskozitesine ve asit sayısına bakılarak reaksiyon sonlandırılır. Alkid reçinesi sentezinde reaksiyon süresi arttıkça reçinenin viskozitesi de artmaktadır. Eğer reaksiyon zamanında sonlandırılmazsa sentezlenen reçine jelleşme noktasına doğru gidecek ve reaktör içerisinde katılaşacaktır. Üretim aşamasındaki zorluğunun yanı sıra molekül ağırlığı, reçinenin performansına direkt olarak etkileyen bir parametre olduğu için sentez aşamasında viskozitenin tespit edilmesi önemlidir.

Alkid reçineleri yaklaşık 200°C – 250°C sıcaklıklarda sentezlenir. Bu sıcaklıklara ise belirli periyotlarda sıcaklık artırılarak ulaşılır ve son sıcaklıkta viskozite ve asit sayısı takibi

yaparak reaksiyon sonlandırılır. Belirlenen periyottaki süreler veya sıcaklık artışı değiştirilirse farklı moleküler ağırlık ve asit sayısına sahip reçine üretmek mümkündür.

Tez kapsamı doğrultusunda DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezlenecektir. DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezlenirken molekül ağırlığının reçinenin performansı üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla belirlenen periyotlarda farklı sıcaklık artışı ile reçine sentezlenecektir. Reaksiyon başladıktan sonra her 20 dakikada bir 3°C, 5°C ve 7°C olacak şekilde sıcaklık artışına sahip üç farklı DCO modifiyeli reçine sentezlenecektir.

Pilot reaktörde 3 farklı üretim prosesi ile sentezlenen reçinelerin ilk olarak TSE standardına göre genel performansları test edilecektir. GPC cihazı ile moleküler ağırlık ölçümleri yapılarak sonuçlar ile kıyaslanacaktır. Son olarak ise sentezlenen reçineler ile boya üretilen boya boyanın performansı TSE standardına göre test edilecektir.

2. KURAMSAL KAVRAMLAR

2.1. Boya Nedir?

Boya, çeşitli yüzeylere koruma, dekoratif, aydınlatma vb. amaçlarla uygulanan ve uygulandığı yüzeyde fiziksel bir değişime sebep olan sıvı bir karışımdır. Organik kaplama olarak adlandırılan boya uygulandığı yüzeyde belli bir kalınlığa sahip sert bir film tabakası bırakır.

Boya daha öncelerde estetik güzellik katmak amacıyla çeşitli eserlerde kullanılmıştır. Fakat günümüzde ise genelde uygulanan yüzeyi kimyasal ve fiziksel etkilere karşı korumak, hijyen veya süsleme amaçlı kullanılmaktadır. Boyanın çok çeşitli uygulama sebepleri olduğu için talep edilen özelliğe uygun boya seçmek mümkündür. Bir boya sadece bir talebi karşılayabilirken başka bir boya tüm taleplerden oluşacak özelliklerin ortalama performansını karşılayabilmektedir.

Boyanın koruyucu özelliği uygulandığı yüzeye dışarıdan gelen nem, atmosfer kirliliği, su, aşındırıcı kimyasallar ve diğer tahrip edici unsurlara karşı dayanımını arttırmasına yardımcı olmaktadır. Boya, uygulanan yüzey üzerinde film kalınlığı bıraktığı için yüzeyden oksijeni keserek nem, su ve diğer kimyasalların yüzeye ulaşmasını ve yüzeyi tahrip etmesini önler. Fakat bu özelliklerin yanı sıra genelde boyadan beklenen temel özellik dekoratif olması, göze hoş görünmesidir. İstenen renge uygun karışım hazırlanması mümkündür. İsteğe göre parlak, mat, yarı parlak veya dokulu bir yüzey olacak şekilde hazırlanabilir.

Boyanın üretim ve uygulanması sırasında kolaylığı açısından sürekli olarak boyanın akışkanlık kontrolü yapılır. Boyanın akışkan olabilmesi için yaygın olarak organik çözücüler kullanılır. Fakat sanayileşmenin ve boya tüketiminin artmasıyla oluşan hava kirliliği ve kullanılan organik çözücülerin insan sağlığını olumsuz etkilemesiyle birlikte organik çözücüler yerine başka alternatiflerde aranmaktadır. Boyayı çevreyle etkileşim türleri açısından dörde ayırmak mümkündür [3].

- 1- Çözgen(Solvent) Bazlı Boyalar
- 2- Çözgen İçermeyen Sıvı Boyalar

3- Sulu Boyalar

4- Toz Boyalar

2.1.1. Çözgen bazlı boyalar

Boyanın akışkanlığının organik çözücüler ile sağlandığı boya türüdür. Çözgen bazlı boyalar yüzeye uygulandıktan sonra yüzeyde film bırakma aşamasına geçerken boyanın çözgeni buharlaşmaktadır. Boyalarda organik çözgen olarak genelde aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller, alifatik hidrokarbonlar, ketonlar gibi organik çözgenler kullanılır. Bu çözgenlerin atmosfere salınan buharlarının sebep olduğu atmosferik kirlilik yer altı sularını, tarımı, insan hayatını tehdit etme boyutuna gelmiştir [3].

Çözgen bazlı boyalar genelde %40 civarı uçucu olmayan maddeye sahipken günümüzde bu oran daha yüksek değerlere çıkmıştır. Bunun sebebi ise uçucu olan organik çözgenin daha az miktarda ortamda bulunmasıdır. Fakat bu önlem çözgen bazlı boyanın zararını tam olarak önleyememiştir. Ancak yine de yüksek uçucu olmayan madde oranına sahip boyalar daha çevre dostu boyalar olarak bilinmektedir [3].

2.1.2. Çözgen içermeyen sıvı boyalar

Organik çözücülerin zararlı etkilerinden dolayı araştırmacılar 2 alternatif üretmişlerdir [3].

Bu alternatiflerden ilki olarak boya üretiminde ortam koşullarında akışkan olan ve organik çözgen içermeyen bağlayıcıların kullanılması üzerinde durulmuştur. Boya yüzeye uygulandıktan sonra ışıma(radyasyon) ile sertleşerek yüzeyde film bırakmaktadır. Kaplamanın uygulanan yüzeyde sertleşmesi için genelde mor ötesi(ultraviyole) ışınları kullanıldığı için bu boyalara UV ile sertleşen kaplamalar adı verilmektedir.

İkinci alternatif ise, organik çözgen içermeyen iki veya daha fazla bileşen halinde ambalajlanarak uygulama öncesinde karıştırılan boyalardır. Bileşenler uygulamadan hemen önce karıştırılır ve uygulanan yüzeyde karışımdan dolayı sert bir film tabakası oluştururlar. Bu tür boyalara çok bileşenli çözensiz boyalar denir. Bu tür boyalarda akışkanlığı ayarlamak amacıyla reaktif seyrelticiler kullanılır fakat bu seyrelticiler boya yüzeyde sert bir film oluştururken buharlaşmaz ve filmin içerisinde kalır.

2.1.3. Sulu boyalar

Çevre üzerindeki etkileri azaltmak için en yaygın olarak kullanılan bir boya türü de sulu boyalardır. Sulu boyalarda akışkanlığı arttırabilmek için çözen değil de su kullanılır. Sulu boyalar da kendi içerisinde lateks boya, suyla inceltilecek boya ve sulu emülsiyon boya olarak üçe ayrılır [3].

Lateks boyalar, su içerisinde katı polimer taneciklerinin asılı olduğu lateks bağlayıcılar ile üretilir. Lateks boyalar genelde inşaat boyalarıdır. Uygulanan yüzeyde suyun buharlaşmasıyla birlikte polimer tanecikleri yaklaşarak yüzeyde kesintisiz bir film bırakırlar.

Suyla inceltilecek boyalar, çözenli boyaların üretiminde kullanılan bağlayıcıların çeşitli modifikasyonlar yapılarak boyanın akışkanlığının su ile ayarlanabilmesine olanak sağlayan boyalardır. Genelde sanayi boyalarında kullanılır. Bu tür boyaların içerisinde yaklaşık %10 - %20 arasında organik çözen bulunur. Suyla inceltilecek boyalar hava kurumalı veya fırın kurumalı olabilirler. Aynı zamanda iki bileşenli poliüretan sistemler gibi de uygulanabilirler. Suyla inceltilecek boyalar otomotiv, genel sanayi gibi sistemlerde kullanılır.

Sulu emülsiyon boyalarının lateks boyalardan farkı katı polimer tanecikleri değil de sıvı polimer kürecikleri suyun içerisinde asılı durmaktadır. Sulu boyalar içerisinde en az yaygın kullanılan boya türüdür.

2.1.4. Toz boyalar

Toz boyalar içeriğinde çözen bulundurmaz. Boya üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan polimerler yüksek sıcaklıkta eriyerek akışkanlık elde eder ve üretim prosesi gerçekleştirilir. Üretim sonrası soğutulan boya öğütülerek toz haline getirilir [3].

Toz boyalar yağ boyalarla ile kıyaslandığında yağ boyalar kadar renk, koruyucu özellikler vb. gibi geniş bir yelpazeye sahip değildir. Çözen bulundurmaması ve çözen buharlarından dolayı çıkabilecek yangının emniyeti açısından gittikçe artan bir kullanımı vardır. Toz boya genel sanayi veya otomotiv yan sanayi amaçlı kullanılır.

2.2. Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Organik kaplamalar uygulandıkları yüzeyde kalıcı, sert ve yüzeye yapışan bir film oluştururlar. Boyaya film yapıcı özelliğini veren hammadde bağlayıcı olarak adlandırılır. Boyanın en temel hammaddesi bağlayıcılardır. Üretilmek istenen boya türüne göre hammaddeler değişiklik gösterse de genel olarak çözgen bazlı boyaların hammaddeleri arasında bağlayıcılar dışında pigmentler, dolgular, çözgenler ve katkıları da sayılabilir. Tez süreci boyunca çözgenli boyalardan bahsedileceği için çözgenli boyaların hammaddelerinden detaylı bahsedilmiştir.

2.2.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar organik kaplamanın içerisindeki hammaddelerin hem birbirine hem de uygulanan yüzeye bağlanmasını sağlarlar. Birçok kaynakta reçine olarak da adlandırılır. Bağlayıcılar yapısına göre sıvı veya katı halde olabilir. Polimerleştirilmiş moleküller bağlayıcı olarak kullanılır. Moleküllerin uzun veya kısa olmasına göre bağlayıcılarının özellikleri değişmektedir [3].

Bağlayıcıların yüzeyde sert ve dayanıklı bir film bırakma süreçleri farklılık gösterebilir. Bağlayıcılar havanın oksijeni ile temasa geçtiğinde, fırında sıcaklıkla veya başka bir bileşenle karıştırılarak kimyasal tepkimeye girerek kuruyabilir.

Bağlayıcılar organik kaplamaların en temel hammaddesidir. Bağlayıcının sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler boyaya etki eder. Boyanın filminin sertliği, dayanıklılığı, yumuşaklığı, parlaklığı, nem direnci gibi temel özellikleri bağlayıcı sayesinde boyaya kazandırılır.

Organik kaplamalarda kullanılan bağlayıcılar;

- Alkid Reçineleri
- Polyester Reçineleri
- Selülozik Reçineler
- Üretan Reçineler
- Vinil Reçineleri

- Akrilik Reçineler
- Amino Reçineler
- Epoksi Reçineler

Yukarıdaki reçineler gibi birçok reçine boya üretiminde bir girdidir. Boyaya kazandırdıkları temel özellik aynı olmakla birlikte boyadan beklenen özelliklere göre tercih edilir veya birlikte kullanılabilirler.

2.2.2. Pigmentler ve boyar maddeler

Pigmentler örtücü olan organik kaplamalara renk veren ve pas direncini arttıran hammadde grubudur. Katı halde bulunan ve belirli bir partikül büyüklüğüne sahip pigmentler organik kaplama içeriğinde bulunan çözgenlerde çözünmezler. Çözgen ve bağlayıcılardan oluşan sıvı karışım içerisinde kararlı bir şekilde mikron boyutlarında yayılarak askıda kalırlar [4].

Pigmentler boyaya örtücülük özelliği katar. Hatta sanayide pigment bulunduran örtücü organik kaplamalara boya, pigment bulundurmeyen şeffaf yapıdaki organik kaplamalara ise cila adı verilmektedir. Uygulanan yüzeyin görsel olarak rengini, efektini değiştirebilirler. Görsel etkilerinin yanı sıra yüzeye dış dayanım direnci de sağlarlar.

Pigmentlerin tanecik boyutu boya üzerinde etkisi büyüktür. Pigmentin tanecik büyüklüğü azaldıkça renk verme özelliği ve şiddeti artar, saydamlığı artar. Boyar maddeler ise boya çözgenleri içerisinde çözünür. Genelde renklendirme amaçlı şeffaf yapılarda kullanılır [3].

2.2.3. Dolgular

Dolgular, organik kaplama içerisindeki diğer hammaddelerin içerisinde çözünmezler. Pigmentler gibi sıvı karışım içerisinde kararlı bir şekilde asılı dururlar. Dolguların boya üretiminde girdi olarak kullanılmasının asıl amacı boya maliyetini azaltmak ve boyaya dolduruculuk özelliği katmaktır [3].

Dolgular her ne kadar belirli bir partikül büyüklüğüne sahip beyaz katı maddeler olsalar da boya karışımı içerisinde boyaya renk vermezler. Renksiz bir hammadde özelliği gösterirler fakat miktarına göre şeffaf yapıdaki boyayı bulanıklaştırabilirler.

Boya içerisinde dolgu maddesi olarak barit, sentetik baryum sülfat, doğal ve sentetik kalsit, tebeşir tozu, dolomit, mika, kaolin ve talk gibi katı maddeler kullanılır. Boyaya katmak istediği performansa göre çeşitli dolgu maddeleri seçilebilir.

2.2.4. Katkılar

Boya içerisinde çok az miktarlarda kullanılmasına rağmen boyanın teknik özelliklerinde oldukça önemli değişikliklere sebep olan hammaddelerdir. Boya içerisinde genelde %0,1-1 arasında kullanılır. Katkı olarak kullanılan hammaddeler çeşidine göre renkli, renksiz, katı veya sıvı olabilirler [3].

Katkılar ile boyanın tüm parametreleri değiştirilebileceği için katkılar oldukça kapsamlı hammaddelerdir. Katkı olarak boyanın içerisine giren başlıca hammaddeler genel olarak ıslatıcı ve dispersiyon katkıları, yüzey düzenleyici katkıları, reoloji düzenleyici katkıları, köpük giderici, köpük kesici katkıları, katalizör ve inhibitörler, biyositler ve matlaştırıcılar olarak gruplandırılabilir. Islatıcı ve dispersiyon katkıları pigment taneciklerine hapsolan hava ve nemi pigment taneciklerinden uzaklaştırmak, pigment taneciklerini dağıtmak ve tekrar birleşmesini önlemek amacıyla kullanılır.

2.2.5. Çözgenler

Çözgenler sıvı organik kaplamaların üretimi ve uygulama esnasında akışkanlık ayarını yapabilmek amacıyla kullanılırlar. Bundan dolayı organik kaplama içerisinde bulunan bağlayıcıyı inceltebilecek çözgenler tercih edilir.

Organik kaplama içerisinde kullanılan çözgenler gruplara ayrılmıştır. Boya içerisinde en çok kullanılan gruplara örnek verecek olursak;

1. Aromatik Çözgenler: Toluen, ksilen, solvent nafta vb. çözgenleri içerir.
2. Alifatik Çözgenler: Benzin, white spirit, vb. gibi benzin damıtılmasından elde edilen çözgenleri içerir.
3. Alkoller: Metanol, etanol, izopropil alkol, n-bütanol vb. gibi doğal ürünlerden damıtılma yoluyla veya sentetik yollarla elde edilen çözgenleri içerir.

4. Esterler: Metil asetat, n-bütül asetat, etil asetat, propil asetat vb. gibi bazı alkollerin asetik asit ile tepkimesi sonucunda üretilen çözümleri içerir.
5. Ketonlar: Aseton, metil etik keton, asetil aseton vb. çözümleri içerir.
6. Glikol Eterler: Metil glikol, etil glikol, bütül glikol vb. çözümleri içerir.

Boya içerisinde kullanılacak çözümleri seçerken ekonomi, buharlaşma hızı, kaynama noktası, çözme gücü, koku, insan sağlığına etkisi, parlama noktası ve patlama sınırı gibi parametreler göz önüne alınarak seçilmelidir [1].

2.3. Mamül / Boya Test Standartları Gereklilikleri

Mamül ürünün test parametreleri “TS 39 / Boyalar – Organik Çözümleri Esaslı – Son Kat” standardına uygun bir şekilde test edilmiştir. TS 39 standardı organik çözümleri esaslı son kat boyaları, içeriğinde alkid reçinesi, renklendirme amaçlı kullanılan pigment, kurutucu ve çeşitli katkı malzemeleri ile dekorasyon ve/veya koruyucu özelliği açısından kullanılan ve normal şartlarda kuruma sağlayarak dayanıklı film tabakası oluşturan sıvı bir malzeme olarak piyasaya sunulan boyalar olarak tanımlamaktadır [5].

TS 39 standardında yer alan boyalar 3 tip altında toplanmıştır.

Tip 1 – Parlak

Tip 2 – Yarı mat

Tip 3 – Mat

TS 39 standardında yer alan testlerin yapılması ile ilgili genel bir kural vardır. Bu kural test sonuçlarının birbiriyle tutarlı sonuçlar vermesi açısından aynı parti numaralı üretime ait iki farklı numunenin paralel olarak tayinin aritmetik ortalamasının alınması ve sonucunun o şekilde verilmesidir.

Çizelge 2.1. Boyaların diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri [5]

Özellik	Değer		
	Tip 1	Tip 2	Tip 3
Parlaklık, 60°C ölçme açısında	≥ 80	11-79	≤ 10
Viskozite, KU, en az	70		
İncelik derecesi, µm, en çok	25		
Çözücülerle seyreltmeye dayanıklılık	Deneye uygun		
Kuruma süresi, saat, en çok	5 8 24		
-Dokunma süresi			
-Toz tutmama süresi			
-Sert kuruma süresi			
Uygulanabilirlik	Deneye uygun		
Film tabakasının görünüş	Deneye uygun		
Esneklik	Deneye uygun		
Örtme gücü	Siyah ve beyaz kareler fark edilmemelidir.		
Yapışma derecesi, en az	2B		
Özellik	Değer		
	Tip 1	Tip 2	Tip 3
Uçucu olmayan madde, %(m/m), en az	55 50 45		
-Beyaz ve açık renklerde			
-Koyu renklerde			
-Siyah renkte			

Test parametreleri, TSE standardında yer alan gereklilikler ve uygulanan testler aşağıda yer almaktadır;

1. Ambalaj İçi Görünüş Tayini
2. İncelik (Ezilme) Tayini
3. Viskozite Tayini
4. Uçucu Olmayan Madde Tayini
5. Kuruma/Sertlik Ölçüm Tayini
6. Parlaklık Tayini
7. Örtme Gücü Tayini
8. Çapraz Kesme Metodu ile Yapışma Tayini
9. Yoğunluk Tayini
10. Kimyasallara Karşı Direnç

2.3.1. Ambalaj içi görünüş tayini

Boya ambalajı açıldığında ambalaj içi görüntüsünde kesilme, kabuklaşma, iri tanecikler, yabancı cisim vb. maddeler görülmemelidir. Oda sıcaklığında bulunan boya, kendi ambalajı içerisinde bir spatula yardımıyla yaklaşık 2 dakika, dakikada 50 devir olacak şekilde karıştırıldığında homojen bir görünüm sağlamalı, ambalaj dibinde sert çökme olmamalıdır [5].

2.3.2. İncelik (ezilme) tayini

Ezilme tayini “TS 2620 / Boyalar, Vernikler ve Matbaa Mürekkepleri – İncelik Derecesinin Tayini” standardı baz alınarak yapılır [6].

Bu test boyanın içerisinde bulunan ve çözgen içerisinde çözünmeyen katı maddelerin (dolgu maddeleri, pigmentler, katkıları vb. gibi) boya üretim prosesinden sonra hem kaç mikron boyutuna parçalandığının tespiti için hem de taneciklerin mikron boyutundaki dağılımını görebilmek amacıyla yapılır.

Bu standart kapsamına göre boya, vernik, mürekkeplerin ezilme derecesini mikrometre taksimatlı ölçü aleti kullanılarak tayin edilir. Bu ölçü aleti yaklaşık 175 mm uzunluğa, 66 mm genişliğe ve 13 mm kalınlığa sahiptir. Bu alet 140 mm uzunluğa ve 12,5 mm genişliğe sahip bir ya da iki tane kanal bulundurmalıdır. Kanallar, ölçü aletinin uzunluğu boyunca, uygun ezilmeye (mesela 100 μm , 50 μm ya da 25 μm) göre gittikçe derinleşmektedir. Ölçü aletine numune konulduğunda raspa adında yaklaşık 90 mm uzunluğuna, 40 mm genişliğine ve 6 mm kalınlığına sahip tek ya da çift kenarlı çelik bir bıçak yardımıyla numune kanallardan akıtılır.

Temizlenen ve kurulan olan ölçü aleti yatay ve düz bir yüzeye konulur. Numune kanala derin uca sahip kanaldan taşacak miktarda konulur. Raspanın uzun kenarı kanalın derin olduğu kısma yerleştirilir. Raspa dik tutularak kanalın derin kısmından sıfır kısmına doğru sabit bir hızda (yaklaşık 1sn – 2sn) çekilir. Bu işlemi yaparken ölçü aleti ile raspanın temasının yeterli düzeyde olması gerekmektedir. Çekme işleminden oldukça kısa bir süre sonra ölçü aletine yatay bir şekilde bakılır. Bant üzerinde yaklaşık 5 – 10 tanecik görülen ilk nokta tespit edilir ve ezilme tayini yapılır.

İncelik(ezme) tayinine ait grindometre ekipmanı Ek – A.1’de verilmiştir [7].

2.3.3. Viskozite tayini

Viskozite tayini “TS EN ISO 2431: Boya ve Vernikler-Akış Kapları Kullanılarak Akış Süresi Tayini” standardı baz alınarak yapılmıştır [8].

Viskozitesi ölçülecek numune iyice karıştırılarak, numune sıcaklığının 25°C 'de ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$) sabit kalması sağlanır. Numune, viskozitenin tayin edilecek akış kabı (DIN CUP) içine, alttaki deliği parmak ile kapatılarak, etrafındaki halkaya az miktarda taşacak şekilde doldurulur. Parmak delikten çekildiği anda kronometre çalıştırılır. Devamlı akış kesildiğinde kronometre durdurulur (akış sırasında sıcaklık takip edilir.). Numunenin akış kabından akması için geçen süre viskozite değerini saniye olarak verir. Akış kabı ile viskozite ölçümü için çeşitli delik büyüklüklerine sahip akış kapları mevcuttur. Numunenin akışkanlık seviyesine göre uygun akış kabı seçilmelidir.

Viskozite tayinine ait akış kabı ekipmanı Ek – A.2’de verilmiştir [9].

2.3.4. Uçucu olmayan madde tayini

Uçucu olmayan madde tayini “TS EN ISO 3251 / Boyalar, Vernikler ve Plastikler – Uçucu Olmayan Madde Tayini” standardı baz alınarak yapılır [10].

Standart kapsamına göre bu tayin metodu bağlayıcılar, vernikler, boyalar vb. malzemelerde katı madde miktarının ağırlık yüzdesi olarak belirlenmesinde kullanılır. Bu test yönteminin doğruluğu için en az iki paralel çalışma yapılmalıdır. Yaklaşık 2 g numune, darası alınmış kroze (m_0) hassas terazide tartılır. Kroze içerisine alınan numune miktarları kaydedilir ve ölçüm yapılır (m_1). Eğer analiz numunesinin viskozitesi yüksek ise gerektiğinde içerisine uygun çözücünden 2 ml eklenerek seyreltilir. Kroze içerisine, numune eşit miktarda yayılır. Kroze içerisindeki numuneler etüve konulur. Daha sonra yeterli sıcaklıktaki etüve, yeterli süre bekletilir (önerilen sıcaklıklar $120^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$). Eğer, numune içerisinde daha yüksek sıcaklıklarda kaynayan çözümler var ise, test sıcaklık değeri ve süresi ona göre ayarlanmalıdır. Belirlenen süre sonrasında etüvden çıkarılan krozelerin içerisinde kalan numunenin kroze ile birlikte tartımı yapılır (m_2). Hesaplama yöntemi ise,

$$Uçucu olmayan madde tayini, \% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

m_0 = Krozenin ağırlığı, gram

m_1 = Alınan numune ile krozenin toplam ağırlığı, gram

m_2 = Kalan numune ile krozenin toplam ağırlığı, gram

2.3.5. Kuruma / Sertlik ölçüm tayini

Kuruma tayini “TS EN ISO 9117-1 / Boyalar ve Vernikler - Kuruma Deneyleri - Tam Kuruma Durumu ve Tam Kuruma Süresinin Tayini” standardı tayini baz alınarak yapılır [11].

Boya ve verniklerin, kuruma sürelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılır. Numune 90 µm yaş film kalınlığında 150 mm uzunluğunda ve 100 mm genişliğinde cam panel üzerine aplikatör yardımıyla uygulanır. Hazırlanan cam panellerin kuruma / sertlik değerleri için pendulum sertlik cihazında ölçüm yapılır. Cihaz, numune uygulanmış cam üzerinde salınım yaparak salınım sayısını sinyale dönüştürür. Belirlenen ölçüm sürelerinde cihaza yerleştirilerek ölçüm yapılır. Dijital salınım göstergesindeki salınım sayısı sabitlendiği zaman test sonlandırılır.

Kuruma / sertlik tayinine ait pendulum sarkaç ekipmanı Ek – A.3’de verilmiştir [12].

2.3.6. Parlaklık tayini

Parlaklık tayini “TS 4318 EN ISO 2813 / Boyalar ve Vernikler – Metalik Olmayan Boya Filmlerinin 20, 60 ve 85 Açılarda Parlaklık Tayini” standardı baz alınarak yapılmıştır [13]. Standardın kapsamı, 20°, 60° ve 85°’lik reflektometre geometrileri kullanılarak açısal olarak boya filminin parlaklığının tayin edildiği bir standarttır. Parlaklığı ölçüm açıları ile eşleyecek olursak,

-60°’lik geometri ile tüm boya filmlerinin parlaklığı ölçülebilir. Fakat 60°’lik ölçüm ile parlak ve mat parlaklık sınıfındaki boyalarda kullanmak pek de doğru değildir. Genelde yarı mat parlaklığa sahip boyalar bu açı ile ölçülür.

-20°'lik geometri ile daha yüksek parlaklığa sahip yani Tip 1 sınıfına giren boya filmleri ölçülür.

-85°'lik geometri ile daha düşük parlaklığa sahip yani Tip 3 sınıfına giren boya filmleri ölçülür.

Açısal parlaklık ölçeği tanımlanırken kırma indisi 1,567 olan parlatılmış siyah camın parlaklık ölçüm değeri, 20°, 60° ve 85°'lik geometrilerde 100 olarak kabul edilir.

Sıvı boya numunesi, 200 mm X 100 mm ölçülerindeki pürüzsüz bir cama en az 3 mm kalınlıkta olacak Şekilde aplikatör ile uygulanır. Parlaklık ölçer (glossmetre) ile yüzeyin parlaklığı ölçülür. Parlaklık ölçer cihazı dik olan yüzeyin düzlemle 20°, 60° ve 85°'lik açılar ile $\pm 0,1^\circ$ hata payı olacak Şekilde ölçüm yapar. Parlaklık ölçer cihazının kalibrasyonu yapılır. Cam üzerine uygulanmış yaş boyanın tam kuruması gerçekleştiikten sonra ölçüm yapılabilir.

Parlaklık tayinine ait glossmetre ekipmanı Ek – A.4’de verilmiştir [14].

2.3.7. Örtme gücü tayini

Örtme gücü tayini “TS EN ISO 28199 – 3: Boyalar ve Vernikler – Uygulama Süreci İle İlgili Kaplama Sistemlerinin Özelliklerinin Değerlendirilmesi – Bölüm 3: Torbalanma, Kabarcık Oluşumu, İğne Deliği ve Örtme Gücünün Görsel Olarak Değerlendirilmesi” standardı baz alınarak yapılır [15].

Bu standartta 3 farklı metot ile örtme gücü tayin edilebilir.

Metot 1: Örtme gücü tayin edilecek olan numune 40-50 mikron kuru film kalınlığı verecek Şekilde cam panele aplikatör ile uygulanır. Boyanın tam kuruması gerçekleştiikten sonra siyah-beyaz kareli kartlardan birisi cam panelin arka yüzeyine yapıştırılır ve siyah-beyaz karelerin fark edilip edilmediği incelenir.

Metot 2: Hazırlanan boya numunesi, ortasına kareli kağıt yapıştırılan sac plakaya kağıdı tamamen kapatıncaya kadar atım tabancası ile uygulanır ve kuruması için beklenir. Yüzeyin

örtülmesi için gerekli film kalınlığı, kareli kağıt üzerinden farklı noktalardan mikrometre ile ölçülerek belirlenir.

Metot 3: A4 plaka üzerine zebra kağıdı yapıştırılır. Panelin tamamına bir kat boya uygulandıktan sonra (daha önce uygulanmış olan kısımlar kapatılarak) her seferinde belirli aralıklar bırakılıp 2., 3., 4., ... katlar uygulanır. Boya filmi tamamen kuruduktan sonra panel incelenerek zebra kağıdının siyah ve beyaz şeritlerinin fark edilmediği nokta işaretlenir ve bu noktanın her iki yanındaki film kalınlığı ölçülür. Ölçülen değerin ortalaması mikron cinsinden kuru film örtücülüğü olarak verilir.

Örtme gücü tayininin yapılması için kullanılan siyah beyaz zebra kağıdı görseli Ek – A.5’de verilmiştir [16].

2.3.8. Çapraz kesme metodu ile yapışma tayini

Çapraz kesme metodu ile yapışma tayini “TS EN ISO 2409 / Boyalar ve Vernikler – Çapraz Kesme Deneyi” standardı baz alınarak yapılır [17].

Bu standart boyaların, verniklerin ve reçinelerin metal veya ahşap yüzeylere yapışma derecesinin tayin edilmesinde kullanılır. Test yapılacak yüzey iyice temizlenir. Numune, atım tabancası ile kuru film kalınlığı tabloda belirtildiği gibi olacak Şekilde uygulanır. Uygulanan yüzeyin tam kuruması gerçekleştikten sonra kesme bıçağı ile 45°C açılı olacak Şekilde boya filmi üzerinde birbirini dik olarak kesen 6 yatay 6 düşey çizgi çizilir. Yüzey fırça ile temizlenir. Özel yapışkan bant kesik yüzeye hava kabarcığı bırakmadan sıkıca yapıştırılır ve yaklaşık 5 dakika beklenir. Bandın serbest ucu yüzeye 60°C açılı yapacak Şekilde ani ve düzgün bir hareket ile hızla çekilir. Yüzeydeki karelerin kalkıp kalkmadığı gözlenir. Sonuçlar banda yapışarak boşalan karelerin toplam alanı % olarak ifade edilir.

Çizelge 2.2. Kuru film kalınlığına göre uygulanması gereken kesik aralığı [17]

Kuru Film Kalınlığı	Uygulanacak Kesik Aralığı
60 µm'ye kadar (sert yüzeyler için örneğin metal)	Kesikler arası aralık, 1 mm
60 µm'ye kadar (yumuşak yüzeyler için örneğin ahşap)	Kesikler arası aralık, 2 mm
61 – 120 µm (sert – yumuşak yüzeyler için)	Kesikler arası aralık, 2 mm
121 – 250 µm (sert – yumuşak yüzeyler için)	Kesikler arası aralık, 3 mm

Çapraz kesme metodu ile yapışma tayinine ait ekipman Ek – A.6'da verilmiştir [18].

2.3.9. Yoğunluk tayini

Yoğunluk tayini “TS EN ISO 2811-1:2011 / Boyalar ve Vernikler-Yoğunluk Tayini – Bölüm 1:Piknometre Metodu” standardı baz alınarak yapılır [19].

Piknometre kabı ve analizi yapılacak numunenin sıcaklığı $23 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'ye (aksi belirtilmedikçe) ayarlanır. Fakat tercih edilen herhangi bir sıcaklık aralığında da bu işlem gerçekleştirilebilir. Numune iyice karıştırılarak içerisinde hava kabarcığı, kaymak, parçacık olmamasına özen gösterilir. Kapağı ile birlikte metal piknometrenin darası alınır (m_1). Piknometre kabı çok az taşıyacak şekilde numune ile doldurulur ve kapağı kapatılıp, kapağın ortasındaki delikten taşan numune temizlenir. Numune ile dolu piknometre tartılır(m_2). Numunenin yoğunluğunun hesaplanma yöntemi;

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_t}$$

m_1 = İçi boş piknometrenin ağırlığı, gram

m_2 = Numune ile piknometrenin toplam ağırlığı, gram

V_t = Piknometrenin hacmi, cm^3

Yoğunluk tayinine ait piknometre ekipmanı Ek – A.7'de verilmiştir [20].

2.3.10. Kimyasallara karşı direnç

Boyanın hangi alanlarda kullanılacağını mümkün olduğunu test etmek için uygulama sonrası tam kurumasını gerçekleştirdikten sonra çeşitli kimyasallar ile dayanım testi yapılır.

Yüzeydeki filmin kimyasallara karşı direnci, yüzey filminin polimerik yapısına, kullanılan pigment, dolgu ve katkılarına bağlıdır.

Kullanım alanına göre testlerde başlıca kostik soda, benzin, boya çözümleri, deterjan, çeşitli ev kimyasalları, ketçap, meyve ve sebze suları, çeşitli asitler kimyasalları kullanılır.

2.4. Alkid Reçinesi Nedir?

Boyanın üretilmesinde bağlayıcı olarak görev alan alkid reçineleri boya sektöründe oldukça önemli bir hammaddedir. Alkid reçinelerinin bu kadar çok tercih edilmesinin sebebi hem solvent hem de su bazlı sistemlere uyum sağlayabilmesidir. Alkid reçineleri monoglisitler ile asitlerin polimerleşme tepkimesi sonucunda elde edilirler [1].

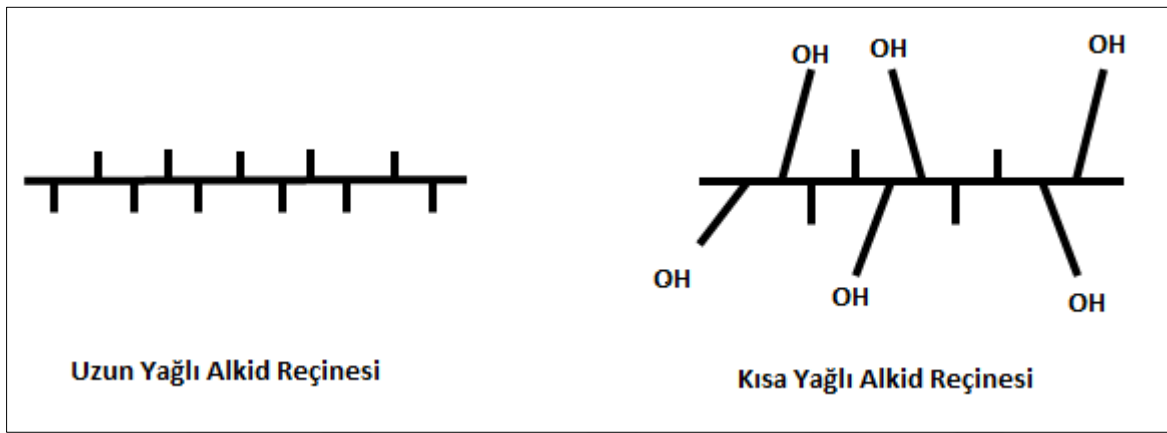
Alkid reçinesinin yapısındaki polimer, reçinenin sertliğini sağlarken yağ veya yağ asitleri de elastikiyeti, yüzeye yapışmasını, pigment ıslatma performansını geliştirir. Bundan dolayı yağ ve yağ asitlerinin kimyasal yapısı oldukça önem kazanmaktadır. Yağ ve yağ asidi miktarına göre alkid reçineleri üçe ayrılır.

Çizelge 2.3. Yağ asidi miktarına göre alkid reçinesi adlandırılması [1]

Adlandırma	Yağ asidi miktarı, %
Kısa (Az) yağlı alkid	< 45
Orta yağlı alkid	45 – 55
Uzun (Çok) yağlı alkid	> 55

Alkid reçinesindeki polimer gruplar, reçine üretiminde kullanılan yağ ve yağ asidi miktarına göre alkid reçinesine sertlik, sararma, kuruma vb. gibi özellikleri etkiler. Bu doğrultuda yağ ve yağ asidi çeşidi ve miktarı ile talep edilen parametrelere uygun reçine üretmek mümkündür. Örnek verecek olursak uzun yağlı alkid reçineleri daha çok yağ veya yağ asitlerine sahiptir. Bundan dolayı yağ asidi molekülleri birbirine daha yakın durmakta ve

bağlarının açılmasından sonra havanın oksijeniyle karşılıklı olarak bağlanmaları kolay bir şekilde olmaktadır. Bu da uzun yağlı alkid reçinelerinin daha kolay kurumasını sağlar. Uzun yağlı alkidlerde yağ asidi olan çok fazla yan dallanma vardır. Bu durumda zincirler birbirinin üzerinde daha kolay kayabildikleri için fırça ile uygulamalarda bile yüzey daha homojen ve pürüzsüz olarak elde edilir. Kısa yağlı alkid reçinelerini yapısını inceleyecek olursak daha az yağ asidine sahiptir. Yapısı gereği uzun olan yan dalların teması yağ asitlerinin birbiriyle temasına göre daha kolaydır. Bu durum alkid reçinesinin viskozitesini arttırmaktadır [1].



Şekil 2.1. Uzun ve kısa yağlı alkid reçinesinin yapısı [1]

Alkid modifikasyonunda kullanılan yağ miktarı ürünün özelliklerine etki eden bir faktördür. Yağ miktarının azalmasıyla viskozite artar ve buna ilave olarak film sertliği parlaklığı ile renk dayanıklılığı artar. Yağ miktarının artmasıyla boya akısında üstünlük, fırça ile uygulama da üstünlük ve pigment öğütmede kolaylık sağlanır.

Özet olarak, genellikle alkid reçinesinin içeriğindeki yağ veya yağ asidi miktarı arttıkça havada kuruma, elastikiyet, fırça ile uygulanma kolaylığı, çözünürlüğü ve renklendirilme performansını artırırken fırında kuruma performansı düşürür. Alkid reçinesinin genel kullanımı, hava veya fırın kurumalı sistemlerde tek veya başka bir bağlayıcı ile kullanılabilirler.

Alkid reçinelerinin üstün özellikleri: Alkid reçineleri çok çeşitli özelliklere hizmet verebilecek şekilde üretilebilirler. Ekonomiktirler. Pigmentli kaplamalar için iyi ıslatma ve dispersiyon sağlarlar. Diğer hammaddelerle yüksek uyumluluk sağlarlar. Geniş uygulama seçenekleri vardır. Çeşitli modifikasyonlarla talep edilen performansa uygun şekilde

üretilebilirler. İnşaat boyası, ahşap boyası, metal boyası vb. sistemlerde kullanılabilirler. Çok geniş bir uygulama sistemine sahiptirler. Fırça yöntemi, püskürtme yöntemi veya fırınlama yöntemi ile uygulanabilir [3].

Alkid reçinelerinin zayıf özellikleri: Kimyasallara, suya ve uv ışınlarına direnci yüksek değildir [3].

2.5. Modifiye Edilmiş Alkid Reçineleri

Alkid reçineleri çeşitli yönlerde performansını arttırmak amacıyla yağ veya yağ asitleri ile modifiye edilerek kullanılan en yaygın çözen bazlı bağlayıcılardır. Poliöl, dibazik asit ve yağ asitlerinin esterleşme reaksiyonundan oluşan yüksek moleküler ağırlığa sahip modifiye alkid reçineleri çok esnek ve çok yönlü (diğer polimerler ile uyumluluk oranı yüksek) olduğu görülmüştür [2].

Alkid reçineleri, kuruma, dış koşullara karşı direnç, korozyona karşı direnç ve uygulama farklılıkları gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli modifikasyonlar yapılmaktadır. Bu modifikasyonlar iki farklı yolla yapılabilmektedir [21].

- Birbirine uyumlu diğer reçinelerle belirli oranlarda karıştırarak yapılabilir.
- Kimyasal modifikasyonlarla yapılabilir.

Akintayo ve Adebawale tarafından, alkid reçinesinin yüzey örtü özelliklerini geliştirmek amacıyla, akrillendirilmiş Albizia Benth yağı esaslı alkid reçine sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada, N-bütöl metakrilat, maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve pentaeritritol kullanılmıştır. Monoglisericid yöntemi ile hazırlanan orta yağlı alkid reçinelerin daha iyi kuruma, esneklik, kalem sertliği, darbe dayanımı ve kimyasal dayanım (su, ksilen, %2 NaOH, %2 HCl) özellikleri gösterdiği belirlenmiştir [22].

Issam ve Cheun tarafından yapılan, hurma yağı esaslı alkid reçineler ile ilgili çalışmada, hurma yağı, ftalik anhidrit ve gliserin kullanılmıştır. Çalışmada, hurma yağının alkid reçinenin özellikleri üzerine etkisi, yaygın olarak kullanılan soya yağı esaslı alkid reçine ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Sentezlenen hurma yağı esaslı alkid reçinelerinin sahip

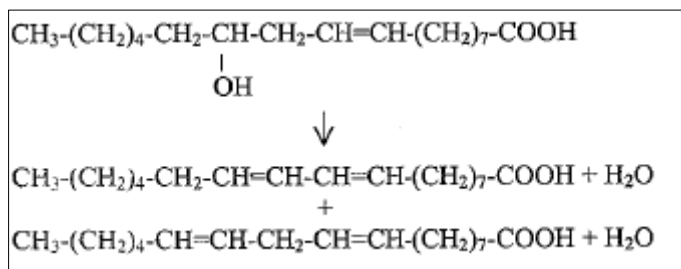
oldukları mükemmel adhezyon ile alüminyum substrat üzerine çok iyi bir koruma sağladıkları rapor edilmiştir [22].

Ayrıca, *Jatropha Curcas* Linnaeus tohumu yağı, *Jatropha* ve Rapeseed yağları, Yellow Oleander (*Thevetia Peruviana*) tohumu yağı, kauçuk tohumu yağı, *Hura Crepitans* tohumu yağı, ve kanola yağı esaslı alkid reçineleri de sentezlenmiş ve yüzey örtü özellikleri incelenmiştir [22].

2.5.1. Susuz hint yağı ile modifiye edilmiş alkid reçinesi

Susuz hint yağı(DCO) biyolojik açıdan parçalanabilir ve yenilenebilir olması açısından alkid reçinesi üretiminde kullanılan sürdürülebilir bir hammaddedir. Susuz hint yağı ile yapılan modifiye alkid reçinelerinin en belirgin özellikleri; kısa sürede kuruma, kimyasallara karşı yüksek direnç, sararma direncinin yüksek olması, dayanıklı olmasının yanı sıra ekolojik olarak da gerekli standartları karşılamasıdır [2].

Hint yağı hidroksil gruplarına sahiptir. Alkid reçinesi sentezinde hidroksil gruplar ftalik anhidrit gibi polibazik asitler ile birleşme ihtimali olduğu için üretim esnasında bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Bu problemleri gidermek için hint yağı polibazik asitlerle yaklaşık 260°C - 270°C’de dehidre edilir [1].



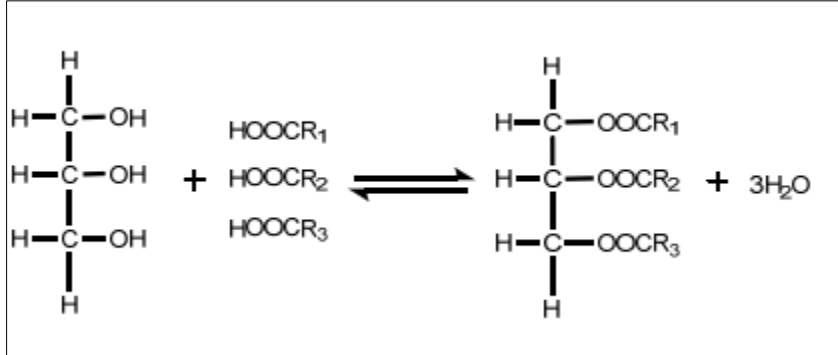
Şekil 2.2. Dehidre hint yağı sentezi [1]

Dehidre edilmiş hint yağı kısa sürede kuruma sağlayabilecek bir yağa dönüşür. Ayrıca hint yağı ile modifiye edilen alkid reçineleri yüksek molekül ağırlığına ve viskoziteye sahiptir. Yüksek molekül ağırlığına sahip reçinelerin kullanımı daha çok tercih edilmektedir [1].

2.6. Alkid Reçinesi Hammaddeleri

2.6.1. Yağ veya yağ asitleri

Yağlar trigliserit adı verilen esterlerdir. Çeşitli yağ asitlerinin gliserin ile tepkimesinden trigliserit molekülleri oluşur.



Şekil 2.3. Trigliserit oluşumu

Trigliserit, bir gliserol molekülünün üç yağ asidi molekülüyle oluşturduğu esterlerdir. Oluşan reaksiyon sonucunda ise bir molekül trigliserid ve üç molekül su oluşmaktadır [22].

Boya teknolojisinde yağ asitleri yağlardan elde edilir yani yukarıda verilen esterleşme tepkimesinin tersi olacak şekilde yağ asitleri ve monogliseritler elde edilir. Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini yağ asitleri belirler. Yağları bileşimindeki yağ asitlerine göre 1. grup yağlar ve 2. grup yağlar olarak iki gruba ayırmamız mümkündür. 1. grup yağlar içeriğinde aynı türden yağ asitleri bulundurulur. 2. grup yağlar ise içeriğinde farklı türden yağ asitleri bulundurulur. Yağın içerisinde bulunan farklı oranlardaki yağ asitleri yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki eder [1].

Yağ asitlerinde bulunan çifte bağların birbiri içerisindeki konumları yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Fazla çifte bağa sahip olan yağ asitleri havanın oksijeni ile daha fazla temasta bulunacağı için bu yağlara “kuruyan yağlar” denir. Orta seviyede çifte bağa sahip olan yağ asitlerinin oluşturduğu yağlara “yarı kuruyan yağlar” denir. Çok az miktarda çifte bağa sahip olan yağ asitlerinin oluşturduğu yağlara ise “kurumayan yağlar” denir [1].

Boya yapımında kullanılan temel yağın doymamış yapıda olması tercih edilir. İkincil performans katmak için kullandığımız yağlar ise doymuş yapıda tercih edilebilir. Doymamış yağlarda moleküller birbirine doymuş yağa göre daha uzaktır. Bu da doymamış yağların daha fazla hacim kaplamasına neden olur. Doymuş yağlarda ise moleküller birbirine daha yakın olduğu için bağlanma kuvveti daha yüksektir. Yağ içerisindeki doymuş yağ oranı arttıkça yağın erime noktası da artacaktır. Alkid reçinesi sentezinde en yaygın olarak kullanılan yağlar [23],

Keten tohumu yağı: Organik kaplamalarda çok yaygın olarak kullanılır. Kuruma hızı yüksektir fakat sararma direnci düşüktür.

Soya yağı: Kuruma hızı orta seviyededir. Renk tutma performansı olarak oldukça iyidir.

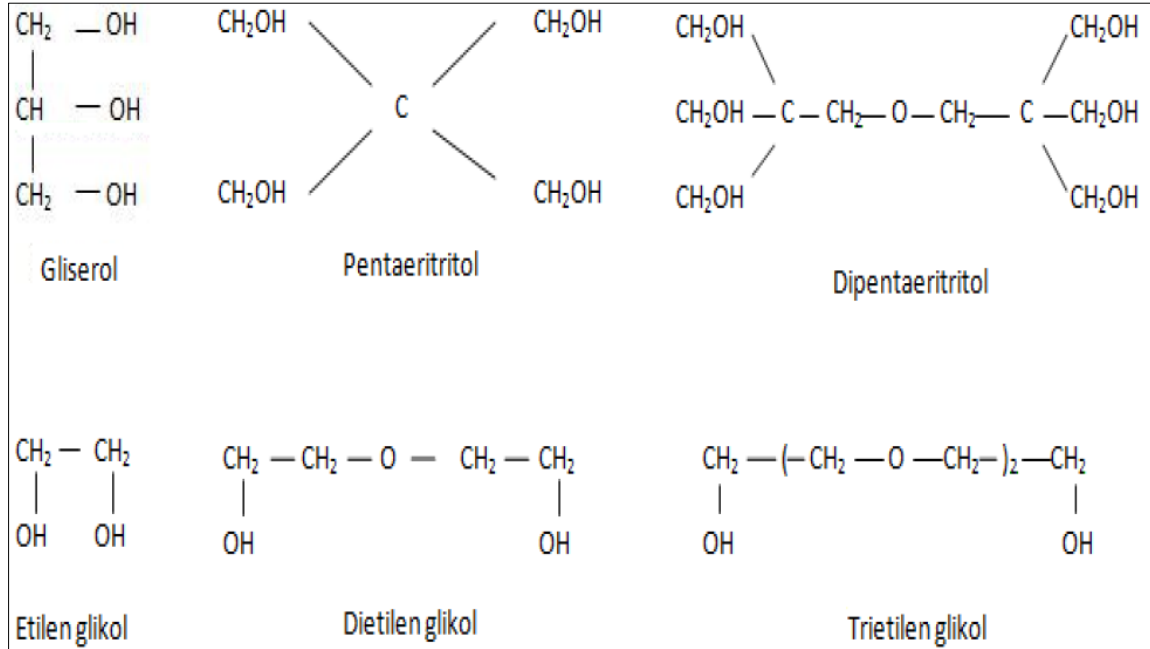
Tung yağı: Doğal kuruma ile hızlı bir şekilde kuruyan bir yağdır. Kimyasallara ve neme karşı direnci yüksektir fakat sararmaya karşı direnci düşüktür.

Susuz hint yağı: Hint yağı hidroksil gruplar içeren ve kuruma performansının artırılması için dehidre edilebilen bir yağdır. Hızlı kuruma, kimyasallara ve neme direnci olarak tung yağı ile eş performans sergiler.

2.6.2. Polioller

Poliol, içeriğinde birden fazla hidroksil grubu içeren alkollere denir. Alkid reçinesi üretiminde ilk zamanlarda ve günümüzde de en çok kullanılan polioller gliserindir. Kullanılan polioller çeşidine göre yağ asidi ile birleşmesi (monoglisericit oluşturması) farklılık gösterir. Mesela gliserinin üç hidroksil grubunun yağ asidi ile birleşmesi gerekirken pentanın ise iki hidroksil grubunun yağ asidi ile birleşmesi gerekmektedir. Bu birleşmelere göre alkid reçinesi farklı performanslar kazanmaktadır. Gliserinin yaygın olmasının temel sebepleri yüksek kaynama noktasına sahip olması, sıvı formda olduğu için üretimde daha kolay işlenebilmesi, fiyat olarak düşük olması ve sistem ile yüksek uyum sağlamasıdır. Uzun yağlı alkid reçinelerinde, yüksek fonksiyonel gruba sahip olduğu için pentaeritritol tercih edilir. Pentaeritritol ise uzun yağlı alkid sentezinde hızlı kuruma süresi, sertlik, yüksek sararma direnci ve yüksek dayanıklılık sağlaması amacıyla kullanılır. Kısa yağlı ve orta yağlı alkid

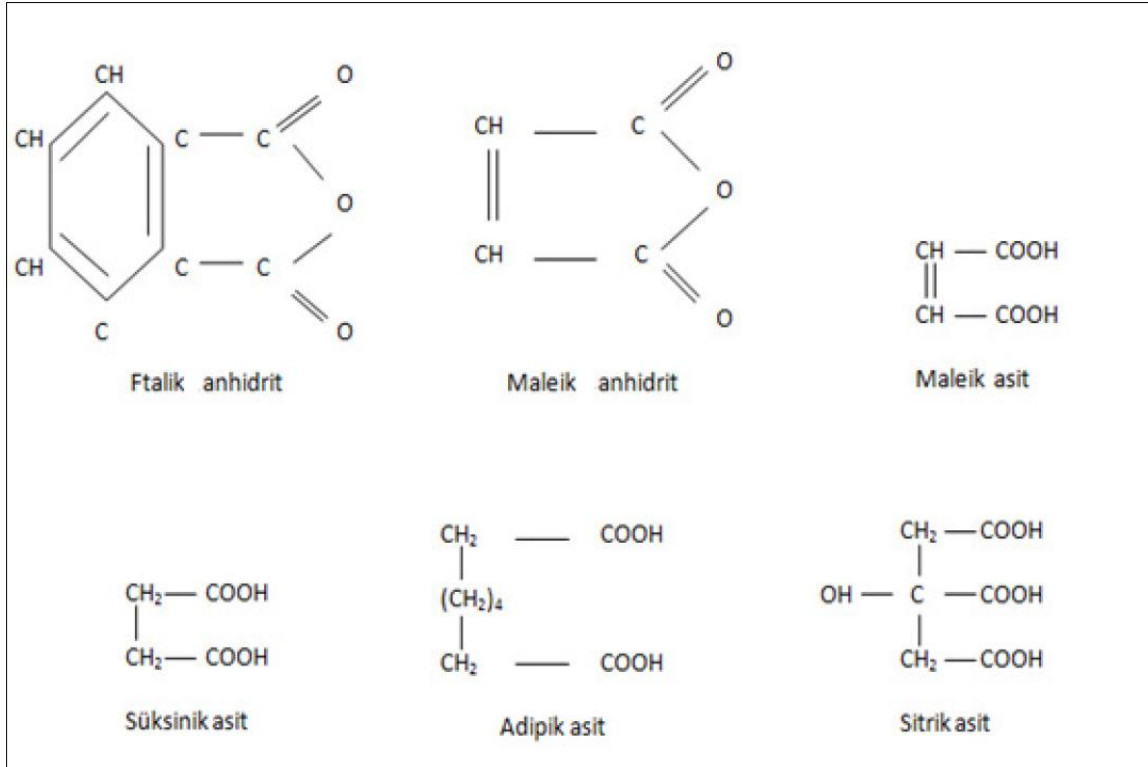
reçinelerinde ise su ile temasta direnç, parlaklık kaybını önlemek ve sertlik performansını arttırdığı için glikol – pentaeritritol birlikte kullanımı tercih edilir [1].



Şekil 2.4. Sektörde yaygın olarak kullanılan polioller [24]

2.6.3. Polibazik asitler

Poliesterleşme tepkimesinde kullanılan anhidritlerin ve asitlerin kimyasal yapısı da alkid reçinesinin niteliğini etkiler. Alkid reçinesinde en sık kullanılan polibazik asit ftalik anhidrittir. Ftalik anhidrit naftalinin katalitik oksidasyonu ile üretilmektedir. Ftalik anhidrit poliesterleşme sırasında standart bir asidin çıkardığı suyun yarısını çıkarmaktadır. Bu durum ise poliesterleşmeyi oldukça kolaylaştırır. Ftalik anhidritin ucuz olmasının yanında alkid reçinesine sertlik ve dayanım da katarlar. Maleik asit ve anhidrit ise doymamış asitlerdir. Bu asitler genel alkid reçinesinin viskozitesinin artırılması amacıyla kullanılmaktadır. Adiptik asit sikloheksanın oksidasyonu ile elde edilmektedir. Alkid reçinesinin daha esnek ve yumuşak olması amacıyla kullanılmaktadır. Benzoik asit ise alkid reçinesi sentezlerken tek başına kullanılan asit değildir fakat ftalik asit ilavesiyle, zincir büyümesini kontrollü bir şekilde durdurarak alkid reçinesinin jelleşmesini önler. Ayrıca jelleşmeden daha düşük asit değerlerinde reçine sentezlenebilir [23].



Şekil 2.5. Sektörde yaygın olarak kullanılan polibazik asitler [24]

2.7. Alkid Reçinesi Üretim Prosesleri

Alkid reçinesi aşağıda verilen 4 farklı yöntem ile üretilebilir fakat teze konu olan alkid reçinesi üretim prosesi esterleme yöntemi olduğu için esterleme yöntemi ile üretim prosesi üzerinde daha detaylı durulacaktır. Diğer üretim prosesleri ile sadece genel bir bilgi verilecektir.

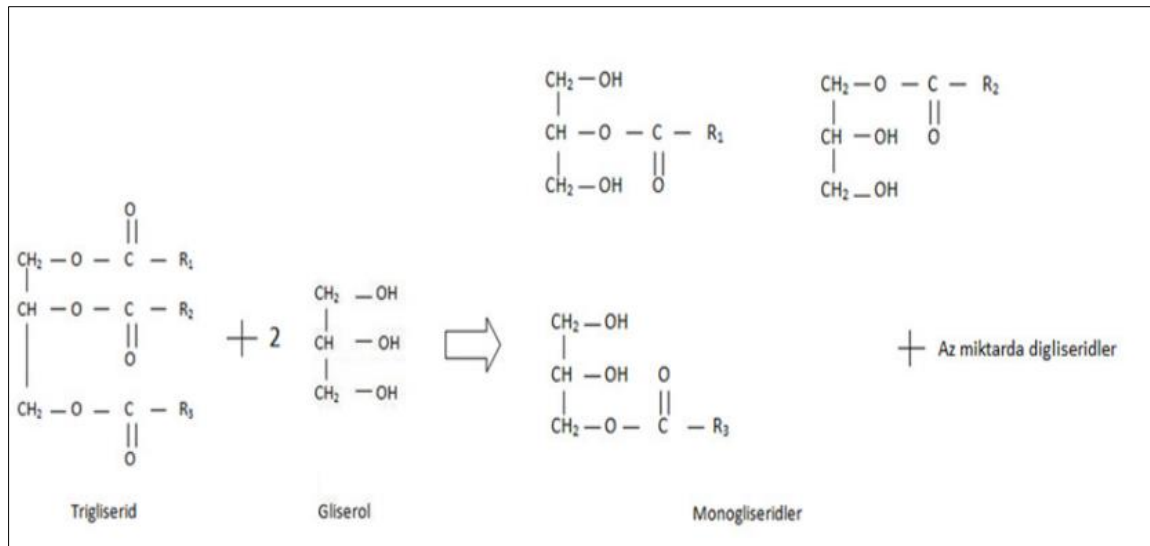
2.7.1. Yağ asidi yöntemi

Yağ asidi üretim prosesinde poliol, yağ asitleri ve dibazik asitler tepkimenin gerçekleşeceği reaktöre konularak sıcaklık 220°C – 250°C civarına ısıtılır. Poliol, yağ asitleri ve dibazik asitler istenen miktarlarda karıştırılarak çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip alkid reçinesi üretilmesi mümkündür. Tepkime başlangıcında yağ ile başlayıp yağ asidi üretmek maliyet olarak daha yüksek olacağı için direk yağ asitleri ile tepkime başlatılabilir. Kazana öncelikle poliol ve dibazik asitler alınıp yavaş bir şekilde yağ asitleri eklenmesi zincir sonlanmasının süresini uzattığı için daha yüksek molekül ağırlığına sahip bir alkid reçinesini üretilebilir. Bu reçine aynı zamanda daha hızlı kurur ve kimyasallara daha dirençlidir. Fakat

aynı yağ asitlerini ekleme süresi tam olarak ayarlanamayabilirse alkid reçinesi içerisinde pelteleşmeye de yol açabilir [1].

2.7.2. Alkolleme (monogliserit) yöntemi

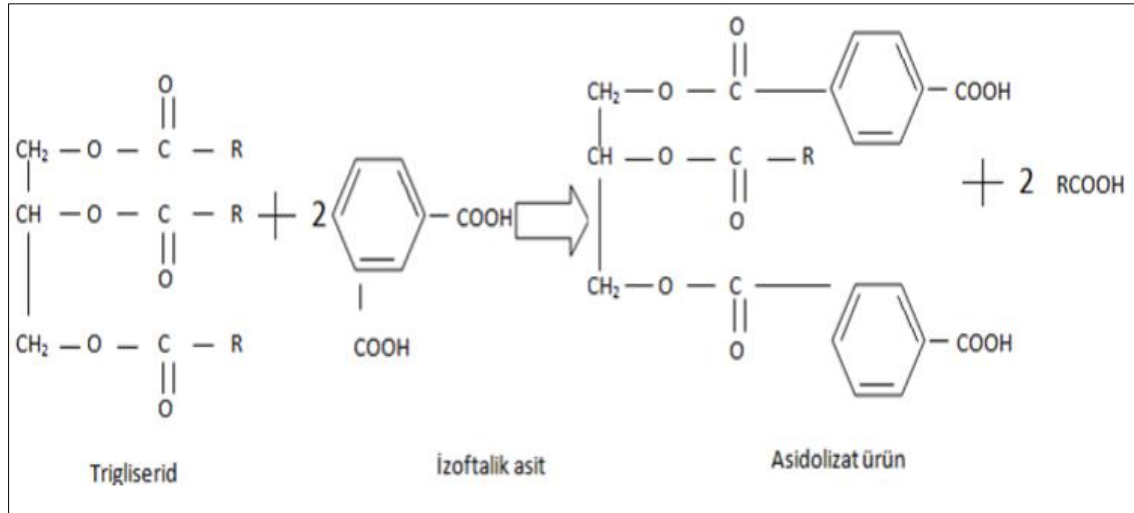
Alkid reçinesi üretimi için en çok alkolleme prosesi kullanılır. Tepkimenin gerçekleşeceği reaktöre öncelikle yağ ve gliserin koyularak 200 °C – 250°C’ sıcaklıkta monogliserit elde edilir. Tepkimede katalizör olarak lityum hidroksit veya litarç (PbO) tercih edilir fakat prosese uygun daha farklı katalizörler de kullanılabilir. Monogliseritin oluşup oluşmadığı metanol testi ile bulunur. Çünkü yağlar metanolde çözünmezken monogliserit çözünür. Bir miktar ürün metanol içerisine koyulur ve bir süre bekledikten sonra bulanıklılık gözlemlenmiyorsa monogliserit oluşumu tamamlanmış demektir. Metanol yöntemi yağ asidi prosesi ile üretilen alkid reçinelerine de yapılır. Monogliserit eldesi tamamlandıktan sonra reaktördeki sıcaklık reaktör ceketinin içerisinden soğuk yağ geçirilerek yaklaşık 180°C sıcaklıklara hızlıca düşürülür. Sistemdeki gliserin varlığı reçinenin oluşumu sırasında dallanmaları sağlayacaktır. Monogliserit soğutulduktan sonra diğer hammaddeler yüklenir. Reaktör içerisi karıştırıldıktan sonra tekrar 200°C – 250°C sıcaklığa yükseltilir. Yaklaşık 5 – 6 saat sonra alkid reçinesi üretimi tamamlanmış olur [1].



Şekil 2.6. Alkolleme yöntemi ile alkid reçinesi sentezi [25]

2.7.3. Yağ-yağ asidi yöntemi

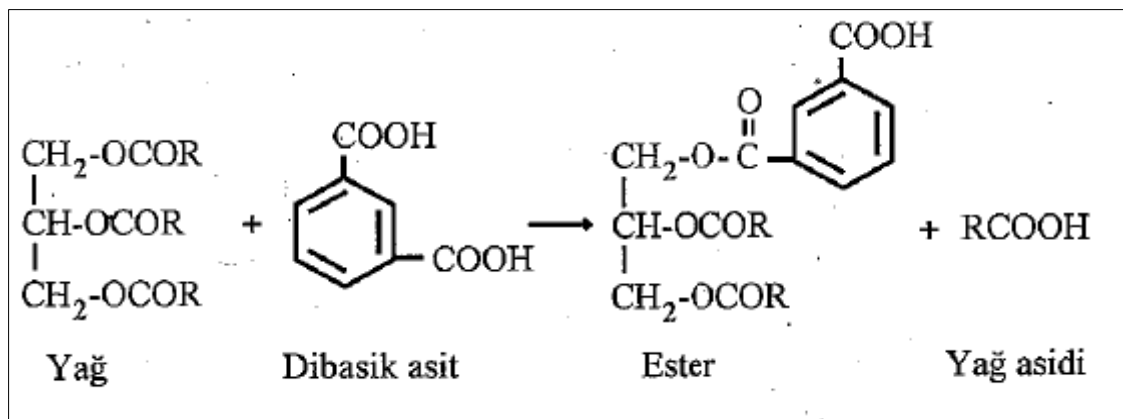
Yağ – yağ asidi prosesinde tüm hammaddeler (yağ asidi, yağ, poliol, dibazik asitler) aynı anda reaktöre alınır. Bu yöntemle üretilen alkid reçinesinin üretim masrafları oldukça düşüktür [1].



Şekil 2.7. Yağ – yağ asidi yöntemi ile alkid reçinesi sentezi [25]

2.7.4. Esterleme yöntemi

Esterleme yönteminde dibasik asit ile yağ tepkimeye girer. Gerçekleşen tepkimede katalizöre ihtiyaç duyulmadan yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Dibasik asitlerin bu sıcaklıkta süblimleşmemesi önemlidir [1].



Şekil 2.8. Esterleme yöntemi ile alkid reçinesi sentezi [1]

Tepkime kazanının materyali paslanmaz çelikten yapılmıştır. Ayrıca ısıtma amacıyla kullanılmak üzere çevresi ceket ile çevrilidir. Geçmiş çalışmalarda reaktörler elektrikli ısıtıcılarla ısıtılarak alkid reçinesi üretimi yapılmaktaydı fakat bu hem maliyet olarak oldukça yüksek olmakla birlikte homojen bir ısı yayılımı sağlayamamaktaydı. Isıtma amacıyla yağ kullanımı duvar sıcaklığının homojenliğinin sağlanması amacıyla oldukça önemlidir. Duvar sıcaklığının homojen olarak sağlanamaması durumunda ise reçinede kararlamalar yaşanabilir. Duvar sıcaklığının kontrol edilebilmesi ve oluşan polimer zincirlerinin düzgün olması açısından reaktör içerisindeki ürünün sürekli karıştırılmasını sağlayacak karıştırıcılar vardır. Aynı zamanda ürünün sürekli karıştırılmasından dolayı tepkime süresince oluşan suyun yüzeye atılmasını kolaylaştırmaktadır [1].

Üretilen reçinenin havadaki oksijen ile buluşması da reçinenin kararmasına yol açar. Bu durum azot, karbondioksit vb. gazların kazana beslenmesiyle çözülebilir bir durumdur. Gazlar kazana alttan beslenir. Gazlar yüzeye çıkarken esterleşme tepkimesi ile oluşan suyu da yüzeye taşıyarak atılmasına yardımcı olur [1].

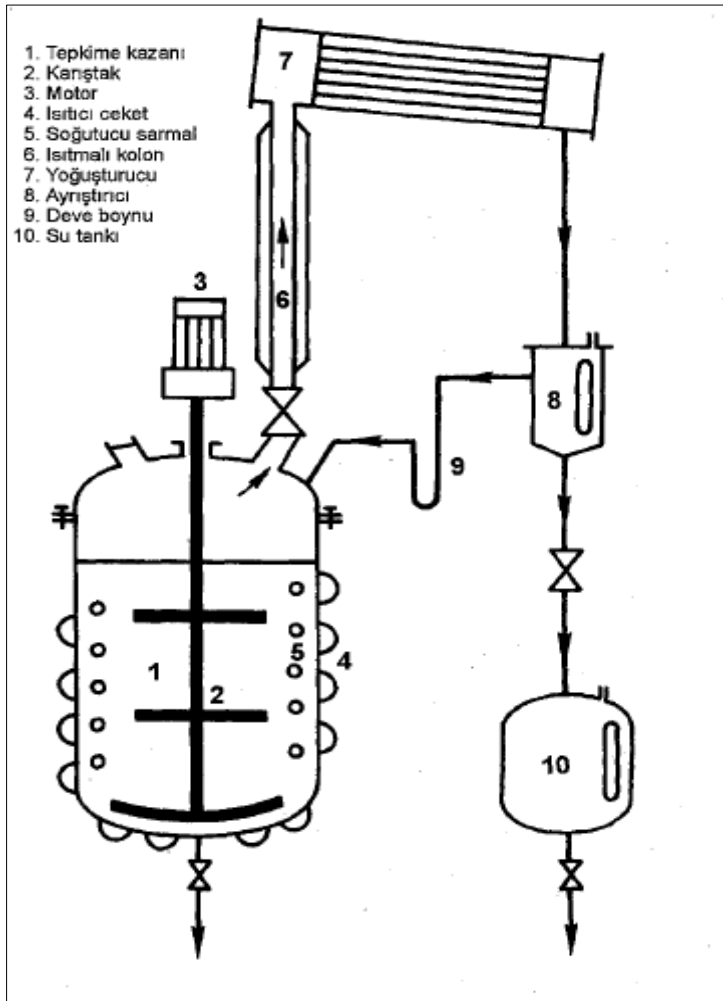
Poliesterleşme reaksiyonu sonucu ortamdaki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi takdirde oluşan su reaktör içerisine geri döner. Suyu uzaklaştırmanın çeşitli yöntemlerinden bahsedilmişti fakat asıl yöntem sistemde ksilen ya da toluen kullanmaktır. Çünkü bu çözücüler su ile belirli sıcaklıklarda azeotrop oluştururlar ve çözücüler ortamı terk ederken suyu da uzaklaştırmış olurlar. Su ksilen ile 64 °C’de, toluen ile ise 84,1°C’de azeotrop oluşturur. Daha sonra su ile çözücü de ayrılıp çözücü sisteme geri kazandırılır [1].

Reaktörden ayrılan polioller ve asitlerin yoğunlaşarak reaktöre geri dönmesi amacıyla soğutma kolonu buhar ile ısıtılır. Bu ısıtmanın diğer bir amacı da hammaddelerin sıcak ortamda çıktıktan sonra katılaşmamasıdır. Reaktörden ayrılan su ve çözücü ise eğik bir şekilde bulunan yoğunlaştırıcı kolondan geçerek yoğunlaşır ve ayrıştırıcı adı verilen tanka gelir. Burada su ve çözücü fazları birbirinden ayrılarak üst kısımda biriken toluen sisteme geri beslenirken kirli su ise dışarı atılır [1].

Esterleşme tepkimesinin sonlandırılması için ise üretilen reçinenin moleküler ağırlığının tespit edilmesi gerekmektedir. Moleküler ağırlığının tespiti için ise çeşitli yöntemler vardır fakat en işletilebilir olan reçinenin asit sayısının ölçülmesidir. Reçinenin moleküler ağırlığı arttıkça asit sayısı azalmaktadır.

Yeterli moleküler ağırlığa ulaşmış olan reçinenin üretiminin sonlandırılması için sıcaklık hızlı bir şekilde $150^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülür. Reaktörü soğutmak için ceket sisteminden soğuk yağ geçirilir. Oda sıcaklığına indirilen reçinenin viskozitesi oldukça artar.

Reaktör içerisinde soğumaya bırakılan reçine filtreden geçirildikten sonra inceltme tankına alınır ve çözücü ile inceltir. Bu işlem sonrasında alkid reçinesi üretimi sonlandırılmış olur.

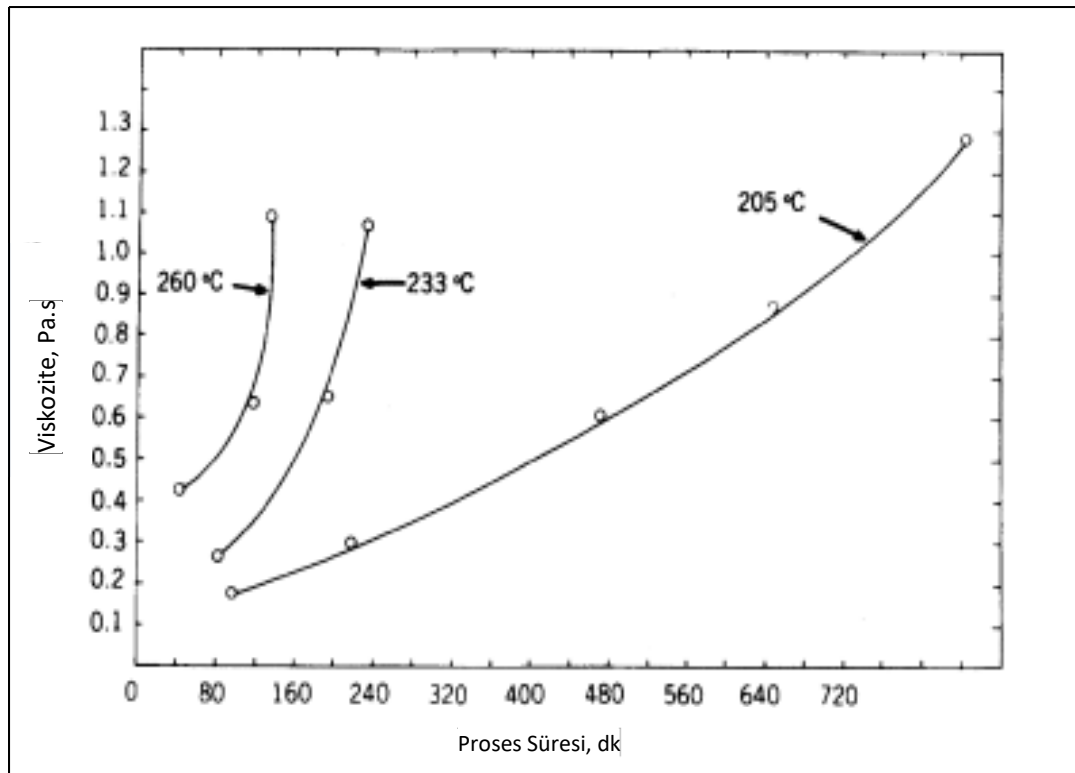


Şekil 2.9. Alkid reçinesi üretim reaktörü [1]

2.8. Alkid Reçinesinin Üretimini Etkileyen Faktörler

Alkid reçinesi üretimi esnasında dikkat edilmesi gereken faktörler vardır. Bunlardan en önemlisi reaktör içerisindeki ürünün viskozitesidir. Alkid reçinesi reaksiyonunun sonlanmasına yakın sentezlenen reçinenin viskozitesi ve moleküler ağırlığı artmaktadır. Reaksiyon sonlanması esnasında sürekli viskozite ölçümü yapılır. Şekil 2.9'da verilen reçine

sıcaklık-viskozite-üretim süresi ilişkisinden de görüleceği üzere bir süre sonra sentezlenen reçinenin viskozitesi sürekli artmaktadır ve bu durum da sentezlenen reçinenin jelleşme noktasına doğru gidebileceği tehlikesini yaratmaktadır. Çeşitli çalışmalara konu olan bu durumun engellenebilmesi için sürekli reaktör içerisinde numune alıp laboratuvar testlerinin yapılması gerekmektedir. Fakat numune alındıktan sonra da reaktörde reçine sentezi devam ettiği için bu yöntem ile takip numunenin alındığı süreyi yani geçmişteki reaktör hareketinin durumunu yansıtmaktadır. Bu ölçümler gecikmeli ölçümlerdir bundan dolayı reçine yapısının ve davranışının iyi bilinmesi ve reaksiyonu sonlandırma süresinin iyi belirlenmesi gerekmektedir [26].



Şekil 2.10. Alkid reçinesinin sıcaklık-viskozite-zaman bağıntısı [26]

Alkid reçinesi sentezini etkileyen bir diğer önemli faktör ise sıcaklıktır. Sıcaklığın reaktör içerisinde kontrol edilmesi gerekmektedir. Ani ısıtma olmamalıdır. Reaktörün soğutma ceketi ve karıştırıcısı sayesinde reaktör içerisindeki ürünün sıcaklığının kararlı olması gerekmektedir. Sıcaklıktan kaynaklanan bir durum reçinenin kararmasına yol açmaktadır. Aynı zamanda da sentezlenen reçinenin moleküler ağırlığı tutarsız olacak bundan dolayı da reçinenin viskozite yönetimi zorlaşacaktır.

Esterleme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan su çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılmalıdır. Aksi takdirde yaklaşık 250°C – 260°C’de reaksiyona giren yağ üzerine su reaktöre tekrar giriş yaparsa reaktörün infilak etmesine neden olacaktır.

Son olarak ise alkid reçine sentezinde kullanılacak hammaddelerin reaktöre beslenme sıralaması çok önemlidir. Alkid reçine üretim metoduna uygun bir besleme yapılmalıdır. Sonuçların tekrar edilebilirliği açısından ise sıralamasına ve zamanlamasına dikkat edilmelidir.

2.9. Reçine Molekül Ağırlığı

Polimerin molekül ağırlığı, polimerin karakterizasyonunu belirlemek için önemli bir parametredir. Polimerin molekül ağırlığı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Bu yöntemlerde çeşitli terimlerden bahsedilir. Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca-ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve z-ortalama molekül ağırlığı (M_z) gibi farklı terimler vardır.

Bu terimler aracılığıyla molekül ağırlığı belirlenmesi için yapılması gereken yöntemler Çizelge 2.4 de verilmiştir. Fakat molekül ağırlığı büyüklüğü ve küçüklüğüne göre uygulanma kriterleri değişkenlik gösterebilir. Bundan dolayı polimerlerin molekül büyüklüklerine göre belirtilen yöntemler aynı polimer numunesi için farklı sonuçlar da verebilmektedir [27].

Çizelge 2.4. Çeşidine göre molekül ağırlığı belirleme yöntemleri [27]

Molekül ağırlığı çeşidi	Belirleme yöntemi
Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı, M_w	- Işık saçılması
Sayıca-ortalama molekül ağırlığı, M_n	- Kaynama noktası yükselmesi - Donma noktası alçalması - Buhar basıncı düşmesi - Osmotik basınç
z-ortalama molekül ağırlığı, M_z	- Ultrasantrifüj

Büyük molekül ağırlığına sahip polimerler için belirtilen yöntemler ile molekül ağırlığını ölçmek pek mümkün olmayabilir. Ölçüm için polimeri uygun çözücü içerisinde çözerek çözelti halinde test edilmesi gerekmektedir [27].

2.10. Yarı Mamül Test Standartları Gereklilikleri

2.10.1. Alkid reçinesi viskozite tayini

Üretilen reçinenin viskozitesi gardner tüpleri ile ölçülür. Viskozitesi ölçülecek numune iyice karıştırılarak gardner tüpüne, alt çizgi seviyesine kadar doldurulur ve mantar tıpa ile tüp kapatılır. Tüp, gardner standart viskozite tüpleri ile birlikte su banyosuna konur. Su banyosu istenilen sıcaklığa ayarlanır ve numunenin bu sıcaklığa gelmesi için bir süre (yaklaşık 15 – 20 dk) beklenir. Numunenin akışkanlığına göre, yakın iki standart tüp seçilir. Standart tüplerle birlikte numune tüpü yan yana tutulur ve ters çevrilir. Tüpler içerisinde oluşan baloncuğun hareketi göz ile takip edilir. Numune tüpünün içindeki baloncuğun hareketi standart tüplerdekine yakın değilse başka iki standart tüp alınarak işlem tekrarlanır. Baloncuğun akışı standartla uyumlu olduğu gözlemlendiğinde, numunenin viskozitesi o standart tüpün viskozitesi (ya da viskozite aralığı) ile aynı olarak kaydedilir.

Gardner tüpleri ile viskozite ölçümünün yanı sıra düşen bilye ile de viskozite ölçümü yapılabilir. Dikey tüpün içerisinde numune doldurulur ve su banyosu ile yaklaşık 25°C olacak şekilde sıcaklık sabitlenir. Alkid reçinesi uçucu bileşenler bulundurduğu için tüpün tepesini kapatmak gerekir. Akışkan maddenin viskozitesine uygun çapta bilye seçilir. Bilye akışkanın içerisinde bırakıldıktan sonra 3 farklı kuvvet ile denge oluşturur [28].

Net Kuvvet = Yerçekimi kuvveti – Yüzdürme kuvveti – Sürüklemeye kuvveti

Akışkan sıvı bulunana tüpe bilye bırakıldıktan sonra bilyenin düşme hızı süresine göre viskozite ölçümü yapılır [28].

2.10.2. Asit miktarı tayini

Reçinenin asit miktarı tayini “TS 2366 EN ISO 2114: Plastikler (Poliester Reçineler) – Boyalar ve Vernikler (Bağlayıcılar) – Kısmi Asit Değeri ve Toplam Asit Değerinin Tayini” standardı baz alınarak yapılır [29].

Tabloda belirtilen miktarda numune erlene alınır ve tartılır. 50 ml toluen:etanol karışımında üzerine ilave edilir. İyice karıştırıldıktan sonra bir kaç damla indikatör (fenolftalein) damlatılır. Daha önceden faktörü belirlenmiş KOH çözeltisinden 25 ml'lik bürete alınır; renk dönüşümü (şeffaftan pembeye) olana kadar ve çözelti karıştırılmaya devam edilirken en az 10 s süreyle rengin sabit kaldığı ana kadar titre edilir. Aynı deney, içerisinde katı numune olmayan çözelti karışımı ile tekrarlanır (tanık deney). Çözücü karışımının nötrleştirilmesi işlemi tam doğru olarak yapılmışsa, tanık deneyde sarf edilen hacim sıfır olacaktır.

Çizelge 2.5. Asit miktarına göre alınması gereken katı numune miktarı [29]

Tahmini asit değeri (AD), mg KOH / g	Deney numunesinin yaklaşık kütlesi, g
0 < AD < 5	≥16
5 < AD < 10	8
10 < AD < 25	4
25 < AD < 50	2
50 < AD < 100	1
100 < AD	0,7

Asit sayısı 1 gram reçinedeki asidi nötrleştirmek için gereken mg KOH cinsindendir. Asit sayısı poliesterleşme derecesinin bir ölçüsüdür. Alkid reçinesinde bulunan OH grupları ile birleşen asit grupları titre edilen KOH ile reaksiyona girmemektedir. Asit sayısı değeri alkid reçinesi zincirinin molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Yani, asit sayısı değeri azalırken alkid reçinesinin molekül ağırlığı artmaktadır. Asit sayısı değeri reçinenin sentezi sırasında ölçülen ve ekseriya kullanılan bir sabittir. Formülasyon doğrultusunda verilen asit sayısı değerine ulaşılnca poliesterleşme reaksiyonu sonlandırılır.

Reçinenin asit değerinin hesaplanması;

$$Kısmi Asit Değeri = \frac{ma_{\text{çözelti}} \times (V_1 - V_2) \times C}{m_1 \times katı} \times 100$$

$ma_{\text{çözelti}}$ = KOH'ın molekül ağırlığı, g/mol

V_1 = Reçine çözeltisinin nötrleştirilmesi için kullanılan KOH çözeltisinin hacmi, ml

V_2 = Tanık deneyde kullanılan KOH çözeltisinin hacmi, ml

C = KOH çözeltisinin miktarı, g

m_1 = Deney numunesi miktarı, g

$Katı$ = Analiz numunesinin yüzde katı değeri

2.10.3. Uçucu olmayan madde tayini

Başlık 2.3.4 Uçucu olmayan madde tayini yönteminde anlatılan yöntem ile tayin edilir.

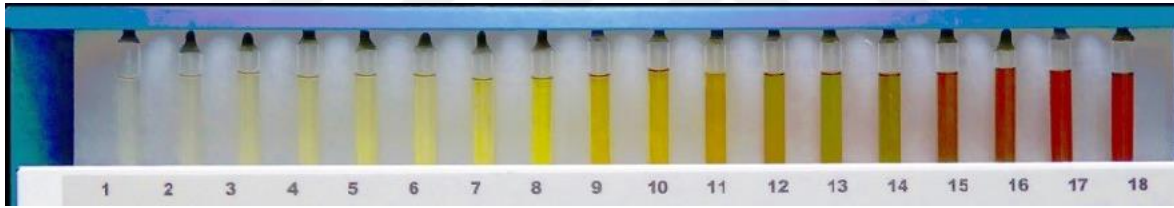
2.10.4. Kuruma/sertlik ölçüm tayini

Başlık 2.3.5 Kuruma/sertlik ölçüm yönteminde anlatılan yöntem ile tayin edilir.

2.10.5. Gardner tüpleri ile renk tayini

Alkid reçinesinin renk tayini “ASTM D1544 – 04:Standart Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)” standardı baz alınarak yapılır [30].

Numune, cam tüp içerisine konulur ve standart renk tüpleri ile kıyaslanır. Numunenin parlaklığı ve renginin canlılığı ile örtüşen en yakın tüpün rengi, numunenin rengini belirler.



Resim 2.1. Gardner sıvı renk standardı [31]

2.11. Standart Üretimin Önemi

Standardizasyon net bir sınırlama ile ifade edilebilen bir kavram değildir. Fakat bu kavran için Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO) tarafından yapılan tanım baz alınmaktadır. Standardizasyon, belirli bir faaliyetle ilgili olarak ekonomik fayda sağlamak üzere bütün ilgili tarafların yardım ve işbirliği ile belirli kurallar koyma ve bu kuralları uygulama işlemidir. Kısaca standardizasyon toplumun ekonomikliğı ve kaliteyi arama çalışmaları sonucu ortaya çıkan bir kavramdır [32].

Standardizasyon kavramı içerisinde standart ile ilgili birçok kavram bulunmaktadır. Bu kavramlar aşağıda verilmiştir;

- Sadeleştirme
- Spesifikasyon

- Basitleştirme
- Değişebilirlik
- Şartname
- Birleştirme
- Kalite/Kalite Kontrolü

Standardizasyon üreticiye, ekonomiye ve tüketiciye önemli avantajlar sağlamaktadır [33].

Üreticiye faydaları: standardizasyon üretimin belirli bir program ve plan dahilinde yapılmasını gerektirmektedir. İşletmede çalışanların verimliliğini arttırmaktadır. Kayıp, atık ve artıklar minimum seviyede tutulmuş olur. Ürünlerin üretilmesi için gerekli olan hammaddelerin daha verimli tüketilmesini sağlar. Üretim süresini kısaltır. Ürün kalitesini artırır. Ekonomik olarak işletmeye fayda sağlar. Ürünlerin satış fiyatı değişmese bile işletme karını artırır. İşletmede tamamıyla kalite bilinci hakim olur.

Tüketiciye faydaları: standardizasyon tüketiciye güven vermektedir. Tüketici daha kaliteli ürüne aynı fiyata ve hatta daha düşük fiyata alabilecektir. Tüketicinin bilinçlenmesine fayda sağlar.

Ekonomiye faydaları: standardizasyon kavramının benimsenmesi ile verimlilik ve kalite artacak, ürünün maliyeti ise düşecektir. Zaman israfını önlemektedir. İşletmeleri ürün ve üretim kalitesinin geliştirilmesine teşvik etmektedir. Yan sanayi dallarının kurulmasını ve geliştirmesine yardımcı olmaktadır.

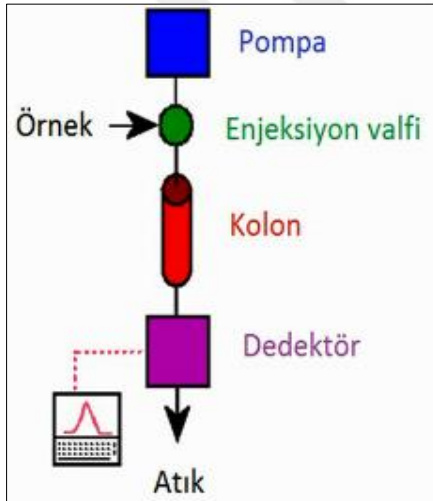
Tüm bu sebeplerden dolayı herhangi bir ürünün üretimi veya hizmeti konusunda zaman, maliyet ve kalite gibi standardizasyon kavramlarının göz önünde bulundurularak piyasa sürülmesi gerekmektedir.

2.12. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Karışımın içerisindeki moleküllerin, molekül büyüklüklerine göre ayrılması için kullanılan bir cihazdır. Özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip karışımlar için uygulanan bir kromatografi tekniğidir. Farklı moleküllerin gözenekli bir ortam içerisinde geçerken farklı difüzyon ve permeasyon hızlarına dayanmaktadır [34].

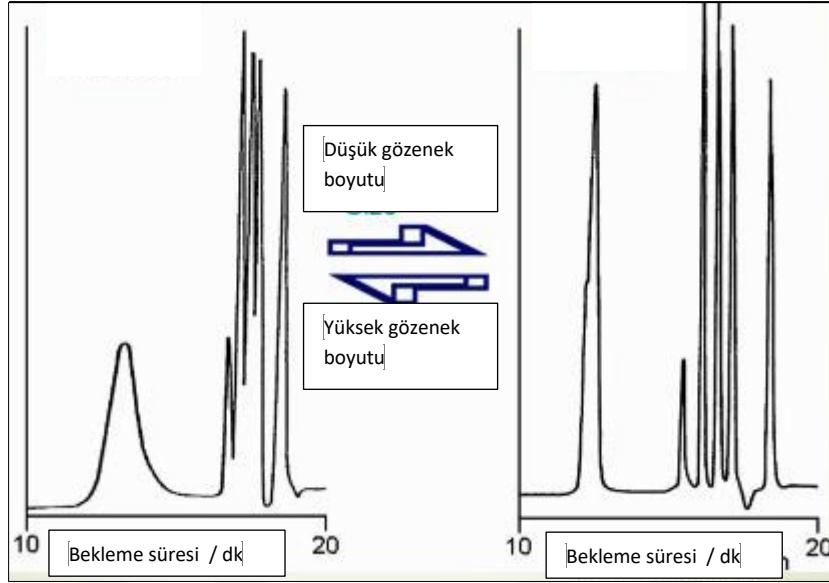
Polimerik yapılarıdaki bileşenler gözenekli jel yapılı sabit bir faza sahip kolondan geçirilirler. Buradaki dolgu maddeleri, çözücü moleküllerin ve çözünen maddenin içine difüzlenebileceği bir gözenek içeren bileşiklerden oluşmuştur. Dolgu maddesinin gözeneklerinin içinde moleküller etkin bir şekilde tutulmakta ve hareketli olan faz ile uzaklaştırılmaktadır.

Gözenekler içerisinde geçen süre maddenin molekül büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler kolonda daha az süre kalırken düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler ise kolonda daha fazla süre kalmaktadır. Bundan dolayı düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler kolonu en son terk etmektedir.



Resim 2.2. GPC cihazının çalışma prensibi [34]

Kromatografi cihazı dört ana kısımdan oluşmaktadır. Pompa çözücünün sabit akış hızında ve basınçta sisteme basılmasını sağlar. Enjeksiyon vanası ise numuneyi hareketli faza karıştırmadan sisteme verir. Kolon ayrımı molekül büyüklüğüne göre yapar. Yüksek verimli bir ayırım için numunenin birden fazla kolondan art arda olacak şekilde geçirilmesi gerekmektedir. Kolon, çözücü ile zarar görmeyecek bir yapıya sahip kopolimerlerden oluşur.



Şekil 2.11. Grafik analiz örneği [34]

Jel geçirgenlik kromatografisinde veri analizi grafikte görülen pikler üzerinden yapılır. Yakın moleküler ağırlığa sahip polimerler için bir pik görülür. Yani farklı zincir uzunluklarına ait polimerlerde farklı pikler şeklinde görülmektedir. Ayrıca ölçüm için gerekli olan çözücü hacminden numunenin moleküler ağırlığı büyüklüğü tespit edilebilir. Eğer pik keskin bir şekilde ise numunenin molekül büyüklüğü dağılımının dar bir aralıkta olduğunu gösterir. Tam tersi daha oval bir pik görülüyorsa numunenin molekül büyüklüğü dağılımı daha geniş bir aralıktadır.

2.13. Alkid Reçinesinin Formülasyonunun Oluşturulması ve Üretilmesi

Alkid reçinesi üretiminde değişik hammaddeler kullanılarak farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip ürünler üretilebilir fakat hammaddeler arasındaki mol uyumunu sağlamak gerekmektedir. Hammaddelerin birbiri arasındaki dengeyi sağlayabilmek için hammaddelerin fonksiyonel grup sayılarını göz önünde bulundurmak gerekir. Toplam fonksiyonel grup sayısı hammaddelerin mol sayıları ile fonksiyonel gruplarının çarpımından bulunur. Polimerleşme reaksiyonlarında zincir sayısının yeterince uzayabilmesi için asitlerin ve alkollerin fonksiyonel grup sayılarının birbirine eşit olması gerekmektedir. Ortalama fonksiyonel grup sayısı ise toplam grup sayısının poliollerin toplam mol sayısına oranıdır [1].

Asitlerin ve poliollerin fonksiyonel grup sayılarının eşitsizliği durumunda zincir uçlarının aynı fonksiyonel grup ile sonlanmasına neden olur. Bu durum da zincir uzamasını durdurur. Örneğin ağırlıkça %40 olacak şekilde yağ içeren kısa yağlı bir alkid reçinesinin toplam fonksiyonel grup sayısı şu şekilde hesaplanır.

Çizelge 2.6. Hammaddelere göre toplam grup sayısının hesaplanması - 1

Hammaddeler	Mol	Fonksiyonel grup sayısı	Toplam grup
Gliserin	1,05	3	3,15
Ftalik Anhidrit	1,00	2	2,0
Yağ asitleri	0,50	1	0,5

Asitlerin toplam grup sayısı $2,0 + 0,5 = 2,5$ dir. Poliölün toplam grup sayısı ise 3,15 dir. Asitlerin ve poliollerin fonksiyonel grup sayılarının birbirine eşit olması gerektiğini eğer bu eşitlik sağlanamazsa zincir uzamasının duracağı belirtilmişti. Bu bağıntıdan dolayı poliölün $3,15 - 2,5 = 0,65$ lik kısmı tepkimeye girmeyecektir. Poliölün mol fazlalığı $(3,15 - 2,5)/2,5 = 0,26$ olarak hesaplanır. Bundan dolayı poliölün hidroksil gruplarından tepkimeye girmeyecek olan vardır. Poliölün etkin fonksiyonel grup sayısı ise $3/(1+0,26)=2,38$ olacaktır. Yukarıdaki tabloyu güncelleyecek olursak;

Çizelge 2.7. Hammaddelere göre toplam grup sayısının hesaplanması - 2

Hammaddeler	Mol	Fonksiyonel grup sayısı	Toplam grup
Gliserin	1,05	2,38	2,5
Ftalik Anhidrit	1,00	2	2,0
Yağ asitleri	0,50	1	0,5

$$\text{Ortalama fonksiyonel grup sayısı} = \frac{\text{Toplam grup sayısı}}{\text{Poliol grup sayısı}} = \frac{5,00}{2,38} = 2,1$$

Eğer tepkimede hiç yağ kullanılmazaydı ortalama fonksiyonel grup sayısı daha düşük bir değer olacaktı.

Ortalama fonksiyonel grup sayısının değeri 2,0 değerinin üstünde olması istenen bir durum değildir. Çünkü bu durum ürünün pelteleşmesine neden olur. Bu durumda hammaddeler termoset yapı oluşturmaya meyilli olurlar. Ortalama fonksiyonel grup sayısının yüksek olması durumunda ya poliöl miktarı azaltılmalı ya da yağ asidi miktarı artırılmalıdır.

Fakat genelde ortalama fonksiyonel grup sayısının 2,0 değeri olması kuralına uyulmaz. Pelteleşmeyi önlemek adına poliöl miktarı artırılır. Polioller tepkime sırasında su ile taşınıp gidebileceği için gereken miktardan biraz daha fazla alınabilir. Uzun yağlı alkid reçinelerinde % 1 – 2 oranında, kısa yağlı alkid reçinelerinde ise % 15 oranında fazla koyulabilir.

Daha önce bahsettiğimiz gibi alkid reçinesinde bulunan monogliseritteki yağ veya yağ asidinin boyanın ana parametrelerine (özellikle sararma, kuruma ve sertlik performansı) etkisi oldukça yüksektir. Alkid reçinesinin sararma şiddeti(S) aşağıdaki bağıntı ile açıklanabilir.

$$S = a - b \times \log(V)$$

$$S = a - (L_1 + 5L_2) + b$$

Bağıntılarda verilen a ve b sabitleri göstermekte, V ise alkid reçinesinin viskozite değerini göstermektedir. Bağıntıdan anlaşıldığı gibi reçinenin viskozitesi arttıkça sararma şiddeti de artacaktır. L_1 değeri linoleik L_2 değeri ise linolenik asit cinsinden tanımlanmıştır. Sararma şiddetine linolenik asitlerin etkisi daha yüksektir. Alkid reçinesi hammaddesi olan ve linolenik asit değeri yüksek olan bir yağ çeşidine örnek olarak keten yağı verilebilir. Günümüzde sıkça kullanılan ve en düşük linolenik asit değerlerine sahip olan yağlardan biri ise güne bakan yağdır. Keten ve tung yağı alkid reçinesine yüksek parlaklık sağlar. Hint yağı ve hindistan cevizi yağı ise alkid reçinesine elastikiyet özelliği sağlar.

J. H. Greaves havanın oksijeni ile kurumaya sahip yağlar için kuruma endeksi diye adlandırılan bir eşitlik öne sürmüştür [35].

$$\text{Kuruma Endeksi} = (\% \text{ Linoleik asit} + 2 \times \% \text{ Linolenik asit})$$

Tüm bu parametreler göz önüne alınarak talep edilen doğrultuda alkid reçinesi üretmek mümkündür.

Alkid reçinesi reçetesi poliöl ve asitlerin dengesi, yukarıda bahsedilen grup sayılarını göz önüne alınarak hazırlanır. Yağların özelliklerinde belirtildiği gibi isteğe, uygun performansla

uygun yağ veya yağ asidi seçimi yapılır. Çözücü olarak ise genelde toluen, ksilen veya white spirit kullanılır.

A.Vikkasit ve arkadaşları(2006) tarafından yapılan çalışmaya göre farklı yağ çeşitlerinin kısa yağlı alkid reçinesine ve dolaylı olarak da boya üzerindeki etkileri incelenmiştir. Öncelikle alkolleme daha sonra da esterleşme yöntemi ile üretilen alkid reçineleri arasında viskozite olarak en yüksek performansı susuz hint yağı ile sentezlenen alkid reçinesi sergilemiştir [36].

H.Nway Nay ve arkadaşları(2008) tarafından yapılan çalışmaya göre susuz hint yağı modifikasyonu ile sentezlenen alkid reçinesinin karakteristik özelliği incelenmiştir. Modifiye alkid reçinesi önce alkolleme daha sonra da esterleşme yöntemi ile sentezlenmiştir [37].

2.14. Boya Reçetesinin Oluşturulması ve Üretilmesi

Son kat beyaz boyalarda talep edilen genel özellikler boyanın yayılmasının iyi olması, sararmaya karşı direncinin yüksek olması, alt tabakayı örtmesi ve ekonomik olmasıdır.

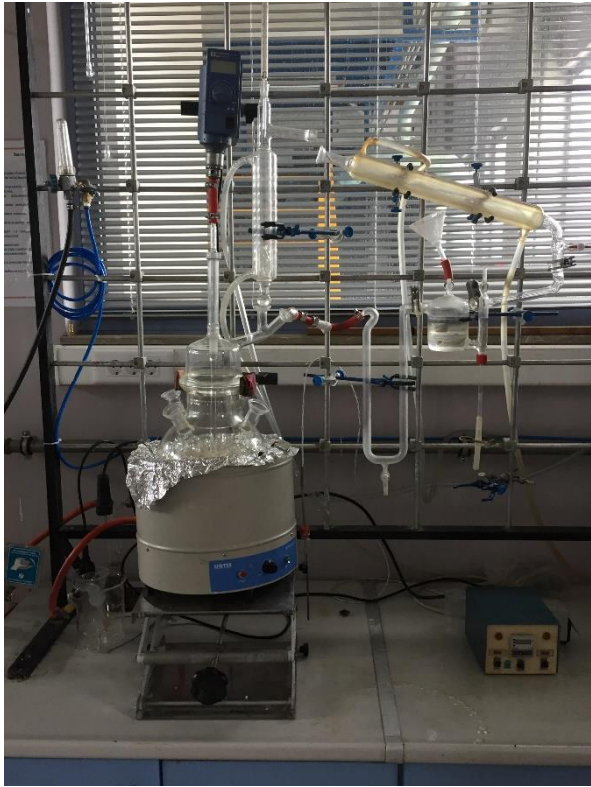
Sentezlenen alkid reçinesinden üretilecek olan boya dissolver adı verilen yüksek hızlı mikserde üretilir. Dissolver boyanın üretimi için kullanılan toz ve sıvı hammaddelerin homojen karıştırılması ve disperse edilmesi için kullanılmaktadır. Boyanın viskozitesine göre efektif motor gücüne sahiptir.



3. KULLANILAN EKİPMANLAR VE KİMYASAL MADDELER

Tez kapsamı boyunca kullanılan kimyasal maddeler ve ekipmanlar bu bölümde verilmiştir.

Pilot reaktör, susuz hint yağı ile modifiye edilmiş alkid reçinesi Resim 3.1’de verilen pilot reaktör ile sentezlenmiştir. Pilot reaktör İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.



Resim 3.1. Pilot alkid reçinesi üretim reaktörü

Grindometre: boyanın ezilme(incelik) testi yapılırken kullanılan bir ekipmandır. Grindometre TQC marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Viskozite akış kabı(Dın 4 akış kabı): boyanın viskozite tayini yapılırken kullanılan bir ekipmandır. Ekipman TQC marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Pendulum sarkaç sertlik ölçme cihazı, boyanın ve alkid reçinesinin kuruma ve sertlik ölçümlerinin yapıldığı bir ekipmandır. Pendulum sarkaç Sheen marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Parlaklık ölçme cihazı: boyanın ve alkid reçinesinin parlaklık ölçümlerinin yapıldığı bir ekipmandır. Parlaklık ölçme cihazı Sheen marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Çapraz kesme ile yapışma cihazı: boyanın yüzeye yapışması performansını ölçen bir ekipmandır. Ekipman BYK marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Piknometre: boyanın yoğunluğunu ölçen bir ekipmandır. Ekipman BYK marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Dissolver: boyanın üretiminde kullanılan hammaddelerin karışmasını ve katı hammaddelerin incelmesini sağlayan bir ekipmandır. Ekipman GAMA marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Su banyosu: alkid reçinesinin viskozite ölçümünde sıcaklığı ayarlamak için kullanılan bir ekipmandır. Ekipman Nüve BM15 marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Etüv: alkid reçinesi ve boyanın katı madde oranı tayini için kullanılan bir ekipmandır. Ekipman Nüve marka olup İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Jel geçirgenlik kromatografisi: reçinenin moleküler ağırlığının ölçümünde kullanılır. Ekipman Kocaeli Üniversitesi tarafından temin edilmiştir.

Susuz hint yağı, ftalik anhidrit: gliserin ve ksilen, modifiyeli alkid reçinesi üretiminde kullanılmıştır. Kimyasal madde İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Islatıcı, beyaz pigment, talk ve n-Butil asetat: boya üretiminde kullanılmıştır. Kimyasal madde İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.

Potasyum hidroksit(KOH): fenolftalein, toluen ve etanol, alkid reçinesinin asit sayısı tayini için kullanılmıştır. Kimyasal madde İbaValresa Boya ve Kimya San. Tic. AŞ. tarafından temin edilmiştir.





4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında susuz hint yağı modifiyeli alkid reçinesi çeşitli üretim parametreleri ile sentezlenecek ve TSE standartlarına göre performans testleri yapılacaktır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise üç farklı metotla sentezlenmiş modifiyeli alkid reçinesi ile boya üretilmiş ve TSE standartlarına göre performans testleri yapılmıştır.

4.1. Alkid Reçinesinin Üretilmesi

Alkid reçinesi esterleme metoduyla üç farklı üretim sıcaklığı ile sentezlendi.

Modifiyeli alkid reçinesi sentezlerken reaktör içerisindeki sıcaklık kademeli olarak değiştirilmiştir. Farklı sıcaklık artışlarında sentezlenen reçinelerin viskozite ve asit sayısı sürekli olarak takip edilmiş ve daha sonra da tepkime sonlandırılmıştır. Sıcaklık artışını değiştirerek üç farklı üretim yapılmasının amacı ise moleküler ağırlıkları farklı üç reçine elde edilebilmesidir.

Balon reaktöre öncelikle Çizelge 4.1’de verilen miktar kadar susuz hint yağı alınmış karıştırıcı 215 devir olacak şekilde çalıştırılmıştır. Balon reaktör içerisine inert gaz olarak ise azot verilmiş balon reaktör ısıtıcısı 100°C’ye ayarlanmıştır. Reaktör içerisindeki yağın sıcaklığı yaklaşık 100°C’ye geldiğinde ise sırasıyla ftalik anhidrit, pentaeritritol hammaddeleri reaktöre verilmiştir.

Çizelge 4.1. DCO modifiyeli alkid reçinesinin reçetesi

Hammadde Adı	Miktar, %
Susuz Hint Yağı	25
Ftalik Anhidrit	15
Pentaeritritol	10
Ksilen	50

Tüm hammaddeler reaktöre yüklendikten sonra ise %2 oranında ksilen reflux olarak sisteme verilmiştir. Sisteme ksilen verilmesinin ana sebebi ksilen ile suyun oluşturmuş olduğu azeotrop karışımdır. Oluşan azeotrop karışımın ve ksilenin yüksek uçuculuğu sayesinde

balon reaktör içerisinde ksilen su ile birlikte uzaklaşır. Buharlaşan su ve ksilen karışımı tepe sıcaklığını (yaklaşık 96°C) geçince dik kolondan yukarıya doğru yükselir. Buharlaşan hammaddeler yoğunlaştırıcı kolondan geçerek seperatöre doğru ilerler. Yaklaşık yarısı ksilen ile dolu olan seperatöre gelen hammaddelerde faz ayrımı olur ve su alt kısımda ksilen ise üst kısımda olacak şekilde ayrılır. Seperatörde ayrılan ksilen deveboynu ile balon reaktöre tekrar verilir. Ksilen ve su dengesinin bozulmaması amacıyla su seperatörden sürekli olarak alınmıştır.

Ana yöntem verilmekle birlikte modifiye alkid reçinesi 3 farklı üretim prosesi ile sentezlenmiştir. Esterleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi ile birlikte su elde edileceği için su ve ksilen çıkışından sonra kontrollü bir şekilde sıcaklığı arttırarak reçine sentezleme işlemine devam edilmiştir. Yapılan reçete ve kurulan pilot üretim sistemine göre dik kolonun tepe sıcaklığı yaklaşık 75 °C, balon reaktör içerisinde ise 179 °C olduğu zaman ilk ksilen ve su azeotrop oluşumu yatay kolondan geçtiği gözlemlenmiştir. Bu süreç ise yağın balon reaktöre alındıktan 95 dakika sonra olmuştur.

Her yarım saatte bir balon reaktör içerisinde numune alarak viskozite ve asit sayısı kontrol edilmiştir. Hedeflenen asit sayısına ulaşıldığında ise sentezleme işlemi durdurulmuştur. Aynı zamanda da oluşturulan alkid reçinesi reçetesine göre reaksiyon sonucu çıkması gereken su miktarına göre sentezi sonlandırma takip edilmiştir. Reçine sentezi sonucunda yaklaşık 22,6 g su çıkması beklendiği için çıkan su miktarı sürekli takip edilmiştir.

İlk üretim prosesine göre her 20 dakikada bir 3 °C sıcaklık artışı ile modifiye alkid reçinesi sentezlenmiştir. Su ve ksilen oluşumunun reaktörden çıkış sıcaklığının (reaksiyonun başladığının kabul edildiği an) 179°C’de olduğu görüldüğü için 179°C’den sonra her 20 dakikada bir 3°C sıcaklık artışı ile modifiye alkid reçinesi sentezlenmiştir.

İkinci üretim prosesine göre her 20 dakikada bir 5°C sıcaklık artışı ile modifiye alkid reçinesi sentezlenmiş, su ve ksilen oluşumunun reaktörden çıkış sıcaklığının (reaksiyonun başladığının kabul edildiği an) 179°C’de olduğu görüldüğü için 179°C’den sonra her 20 dakikada bir 5°C sıcaklık artışı ile modifiye alkid reçinesi sentezlenmiştir.

Üçüncü üretim prosesine göre her 20 dakikada bir 7 °C sıcaklık artışı ile modifiye alkid reçinesi sentezlenmiş, su ve ksilen oluşumunun reaktörden çıkışının (reaksiyonun

başladığının kabul edildiği an) 179 °C’de olduğu görüldüğü için 179 °C’den sonra her 20 dakikada bir 7°C sıcaklık artışı ile modifiye alkid reçinesi sentezlenmiştir.

4.2. Boyanın Üretilmesi

Hazırlanan modifiye alkid reçinesi ile örtücü beyaz parlak son kat boya üretilmesi hedeflenmiş ve bu veriler ışığında boya reçetesi oluşturulmuştur.

Çizelge 4.2. Boya reçetesi

Hammaddeler	Miktar, ağırlıkça %
Susuz hint yağlı modifiye alkid reçinesi	40
Islatıcı	0,5
Beyaz pigment	20
N-Butil Asetat	24,5
Talk	15

Boya üretilirken dissolver cihazına öncelikle susuz hint yağı ile modifiye edilmiş alkid reçinesi daha sonra ise ıslatıcı ve bir miktar da n-butil asetat alınmıştır. Dissolver cihazına beyaz pigment ve talk eklenmiş ve cihazın devri 2500 rpm’ e alınmıştır. Yarım saat boyunca hammaddeler yüksek devirde karıştırılmıştır. Dissolver cihazının bıçaklı karıştırıcısı sayesinde beyaz pigment ve talk hammaddelerinin partikül boyutları küçülmüştür. Bu işlem için dissolver cihazı içerisindeki boyanın viskozitesinin düşük olmaması gerekmektedir. Beyaz pigment ve talk hammaddelerinin tanecik boyutu küçültme işleminden sonra n-butil asetat çözgeni alınarak boya üretim işlemi tamamlanmıştır.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında DCO modifiyeli alkid reçinesinin sentezlenme aşamasında üç farklı sıcaklık artışı ile sentezlenen reçinenin asit sayısı ve viskozitesi arasında bağıntı kontrol edilmiştir. Farklı moleküler ağırlıklara ve viskozitelere sahip DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC cihazında moleküler ağırlık ölçümü yapılmıştır. Farklı moleküler ağırlıklara sahip DCO modifiyeli alkid reçinesi ve sentezlenen reçine ile üretilmiş boyanın testleri TSE standardına göre yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda reçinenin moleküler ağırlığının reçine ve boya üzerindeki performansı incelenmiştir.

Bu amaçla öncelikle DCO modifiyeli alkid reçinesini pilot reaktörde Çizelge 4.1’de verilen reçete ile üretilmiştir. Sentezlenen reçinenin detaylı testleri TSE standardına göre yapılmıştır. Daha sonra sentezlenen reçine ile Çizelge 4.6.’da verilen reçete ile boya üretilmiştir. Üretilen boyanın detaylı testleri TSE standardına göre yapılmıştır. Son olarak ise reçine ve boya performansı incelenerek literatür ile kıyaslanmıştır.

5.1. DCO Modifiyeli Alkid Reçinesi Sentezi ve Deneysel Sonuçları

DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezi pilot balon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün içerisine sentezlenen reçinenin kararmaması ve tepkime sonucunda oluşan suyu dışarıya atabilmesi amacıyla inert gaz olarak azot beslemesi yapılmıştır.

Pilot balon reaktörden su buharlaşması aslında tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli ortam koşuluna geldiğini göstermektedir. Bu doğrultuda su çıkışını gözlemledikten sonra 3 farklı moleküler ağırlığına sahip reçine sentezi için farklı sıcaklık artışıyla reçine sentezlenmiştir. Asit sayısı ise yaklaşık olarak 11 – 12 mgK/g olduğunda ise sentez durdurulmuştur.

Reçine sentez aşamasında asit sayısı ve viskozite sürekli kontrol edilmiştir. Reaktör içerisinde tepkime devam ettiği sürece viskozite artmaktadır. Bu durum reaktör içerisindeki reçinenin jel olmasına sebep olmaktadır. Kontrolsüz sentezleme durumunda ise ani olarak reçine jelleşmesi ile karşılaşılabılır ve reaktör ve içerisindeki reçine kullanılamaz duruma gelebilir.

Sentezlenen reçinelerde balon reaktör içerisinde sıcaklığı 179°C olduğunda su oluşumunun yatay kolondan ilerlediği kaydedilmiştir. Bu süreç ise yağın balon reaktöre alındıktan 95 dakika sonra gerçekleşmiştir.

Reçine sentezinde 3 saat 30 dakika sonra sıcaklık 194°C’de numune alınarak viskozite ve asit sayısı ölçümü yapılmıştır. Numunenin tepkimenin ilerleyen zamanlarında alınmasının sebebi ise reçine toz hammaddelerinin balon reaktörde bulanıklığının yavaşça yok olmasından dolayıdır.

Birinci üretim metoduna göre 95 dakika sonra balon reaktörün içerisi 179°C olduktan sonra her 20 dakikada bir 3°C sıcaklık arttırılmıştır. Birinci üretim metoduyla DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezi 7 saat 30 dakika sürmüştür. Asit sayısı ise 11,4 mgK/g olarak ölçülmüştür. Asit sayısı ölçümü her 20 dakikada bir yapılmış ve reçine sentez tepkimesi bu veriye göre sonlandırılmış. Pilot balon reaktöre hammadde yüklemesinden 3 saat 30 dakika sonra ilk numune alınmış ve viskozitesi 18 poise gelmiştir. Sentez tepkimesi sonlandırıldıktan sonra ise reçine 170 poise viskozite değerine ulaşılmıştır. İlk numunenin asit sayısı ise 110 mgK/g gelirken sentez tepkimesi sonlandırıldıktan sonra ise 11,4 mgK/g gelmiştir. Sonuçlara ait detaylı veri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

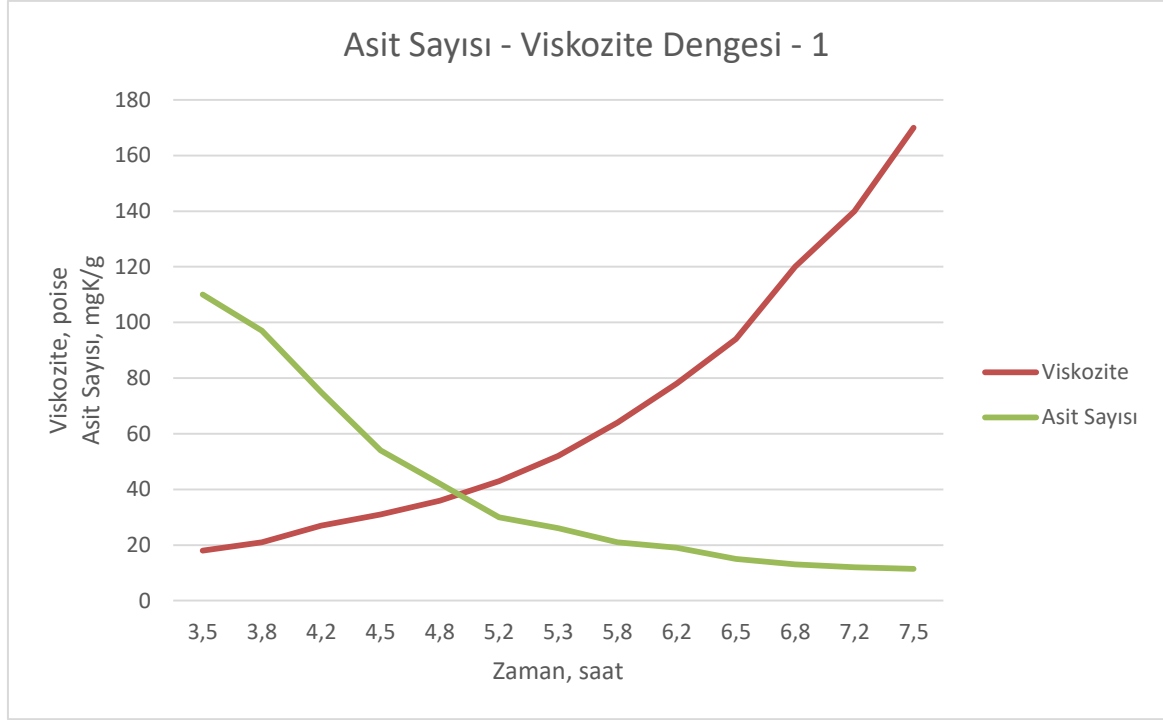
Çizelge 5.1. Saatte 9 °C sıcaklık artışı ile üretim verileri

N o	Zaman	Tepe Sıcaklığı, °C	T _{set} / T _{gerçekleşen}	Viskozite, poise	Asit Sayısı, mgK/g
1	T ₀	8	150 / 9	-	-
2	30 dk	13	150 / 110	-	-
3	50 dk	13	170 / 99	-	-
4	1 saat 30 dk	75	180 / 179	-	-
5	1 saat 50 dk	70	183 / 179	-	-
6	2 saat 10 dk	73	186 / 183	-	-
7	2 saat 30 dk	75	189 / 187	-	-
8	2 saat 50 dk	85	192 / 190	-	-
9	3 saat 10 dk	110	195 / 192	-	-

Çizelge 5.1. (devam) Saatte 9 °C sıcaklık artışı ile üretim verileri

10	3 saat 30 dk	112	198 / 194	18	110
----	--------------	-----	-----------	----	-----

1 1	3 saat 50 dk	115	201 / 199	21	97
1 2	4 saat 10 dk	120	204 / 201	27	75
1 3	4 saat 30 dk	100	207 / 203	31	54
1 4	4 saat 50 dk	83	210 / 206	36	42
1 5	5 saat 10 dk	75	210 / 209	43	30
1 6	5 saat 30 dk	75	210 / 210	52	26
1 7	5 saat 50 dk	66	210 / 211	64	21
1 8	6 saat 10 dk	64	210 / 209	78	19
1 9	6 saat 30 dk	80	210 / 208	94	15
2 0	6 saat 50 dk	75	210 / 209	120	13
2 1	7 saat 10 dk	79	210 / 210	140	12
2 2	7 saat 30 dk	82	210 / 212	170	11,4

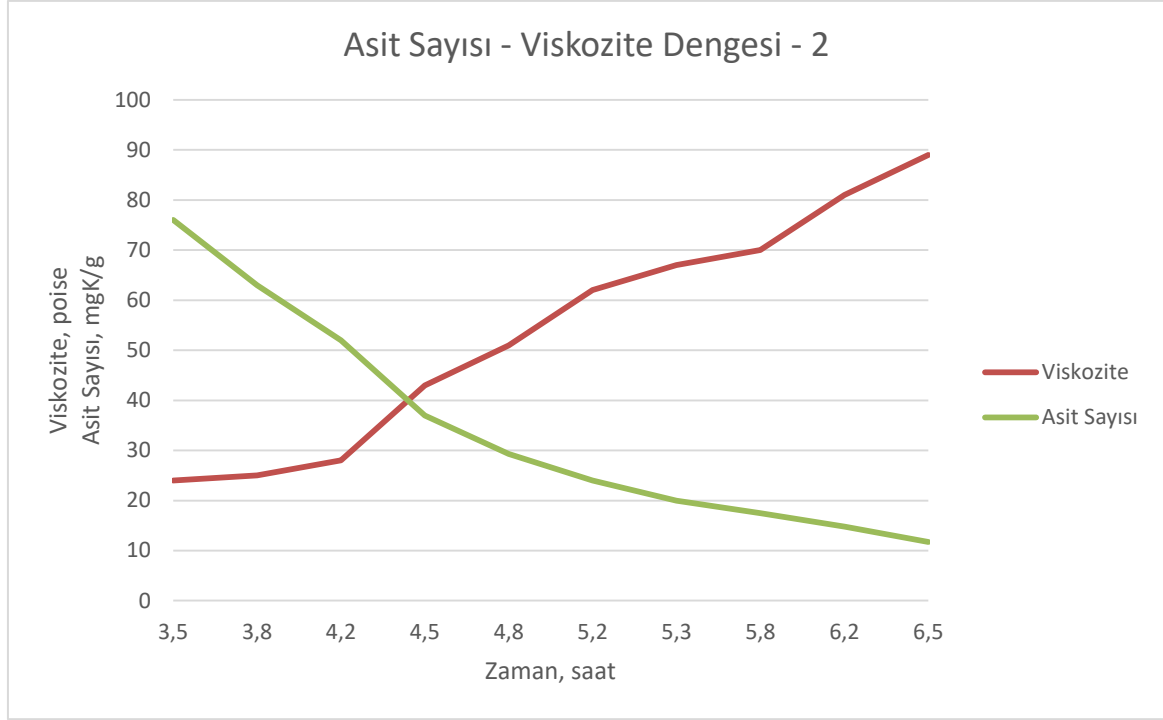


Şekil 5.1. Saatte 9°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesinin viskozite - asit sayısı bağıntısı

İkinci üretim metodunda ise 95 dakika sonra balon reaktörün içerisi 179°C olduktan sonra her 20 dakikada bir 5°C sıcaklık arttırılmıştır. Birinci üretim metoduyla DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezi 6 saat 30 dakika sürmüştür. Asit sayısı ise 11,7 mgK/g olarak ölçülmüştür. Asit sayısı ölçümü her 20 dakikada bir yapılmış ve reçine sentez tepkimesi bu veriye göre sonlandırılmıştır. Pilot balon reaktöre hammadde yüklemesinden 3 saat 30 dakika sonra ilk numune alınmış ve viskozitesi 24 poise gelmiştir. Sentez tepkimesi sonlandırıldıktan sonra ise reçine 89 poise viskozite değerine ulaşmıştır. İlk numunenin asit sayısı ise 76 mgK/g gelirken sentez tepkimesi sonlandırıldıktan sonra ise 11,7 mgK/g gelmiştir. Sonuçlara ait detaylı veri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Saatte 15 °C sıcaklık artışı ile üretim verileri

N o	Zaman	Tepe Sıcaklığı, °C	T _{set} / T _{gerçekleşen}	Viskozite, poise	Asit Sayısı, mgK/g
1	T ₀	8	150 / 9	-	-
2	30 dk	13	150 / 110	-	-
3	50 dk	13	170 / 99	-	-
4	1 saat 30 dk	75	180 / 179	-	-
5	1 saat 50 dk	70	185 / 179	-	-
6	2 saat 10 dk	73	190 / 183	-	-
7	2 saat 30 dk	75	195 / 181	-	-
8	2 saat 50 dk	85	200 / 195	-	-
9	3 saat 10 dk	110	205 / 200	-	-
10	3 saat 30 dk	112	215 / 204	24	76
11	3 saat 50 dk	115	210 / 207	25	63
12	4 saat 10 dk	120	210 / 212	28	52
13	4 saat 30 dk	100	210 / 210	43	37
14	4 saat 50 dk	83	210 / 208	51	29,3
15	5 saat 10 dk	75	210 / 208	62	24
16	5 saat 30 dk	75	210 / 208	67	20
17	5 saat 50 dk	66	210 / 212	70	17,5
18	6 saat 10 dk	64	210 / 210	81	14,8
19	6 saat 30 dk	80	210 / 212	89	11,7

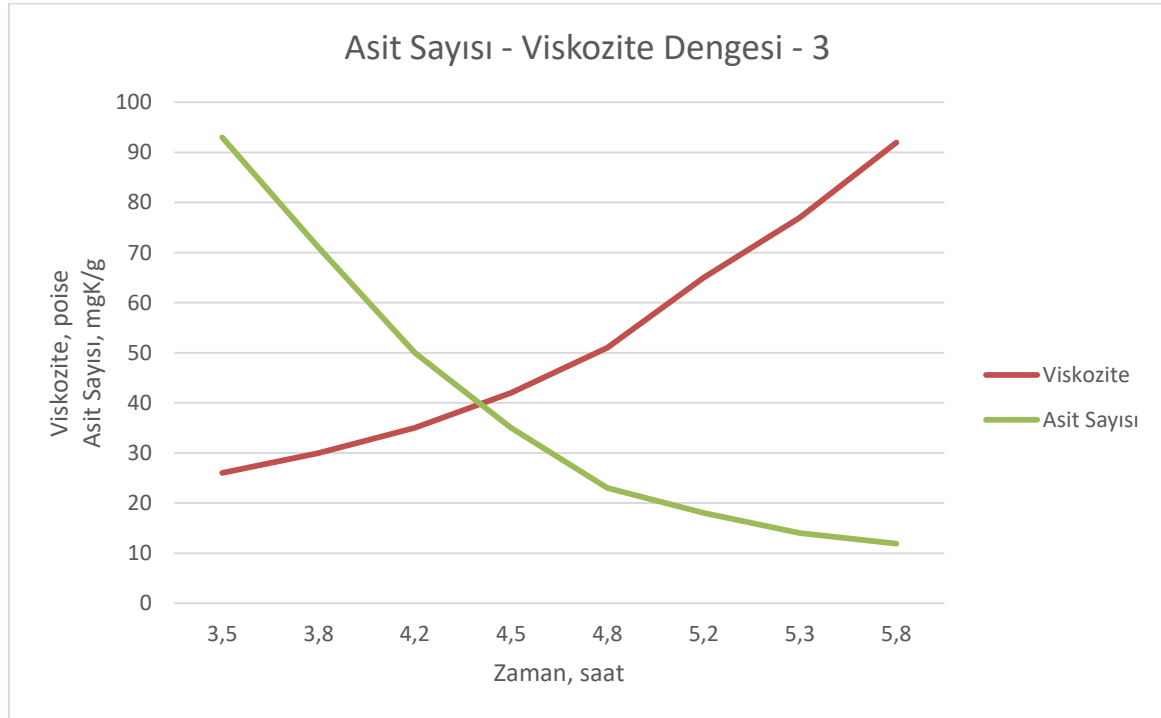


Şekil 5.2. Saatte 15°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesinin viskozite - asit sayısı bağıntısı

Üçüncü üretim metodunda ise 95 dakika sonra balon reaktörün içerisi 179°C olduktan sonra her 20 dakikada bir 7°C sıcaklık arttırılmıştır. Birinci üretim metoduyla DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezi 5 saat 50 dakika sürmüştür. Asit sayısı ise 11,9 mgK/g olarak ölçülmüştür. Asit sayısı ölçümü her 20 dakikada bir yapılmış ve reçine sentez tepkimesi bu veriye göre sonlandırılmıştır. Pilot balon reaktöre hammadde yüklemesinden 3 saat 30 dakika sonra ilk numune alınmış ve viskozitesi 26 poise gelmiştir. Sentez tepkimesi sonlandırıldıktan sonra ise reçine 92 poise viskozite değerine ulaşmıştır. İlk numunenin asit sayısı ise 93 mgK/g gelirken sentez tepkimesi sonlandırıldıktan sonra ise 11,9 mgK/g gelmiştir. Sonuçlara ait detaylı veri Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Saatte 21°C sıcaklık artışı ile üretim verileri

No	Zaman	Tepe Sıcaklığı, °C	T _{set} / T _{gerçekleşen}	Viskozite, poise	Asit Sayısı, mgK/g
1	T ₀	8	150 / 9	-	-
2	30 dk	13	150 / 110	-	-
3	50 dk	13	170 / 99	-	-
4	1 saat 30 dk	75	180 / 179	-	-
5	1 saat 50 dk	70	187 / 179	-	-
6	2 saat 10 dk	73	194 / 186	-	-
7	2 saat 30 dk	75	201 / 195	-	-
8	2 saat 50 dk	85	208 / 200	-	-
9	3 saat 10 dk	110	210 / 207	-	-
10	3 saat 30 dk	112	210 / 209	26	93
11	3 saat 50 dk	115	210 / 210	30	71
12	4 saat 10 dk	120	210 / 208	35	50
13	4 saat 30 dk	100	210 / 211	42	35
14	4 saat 50 dk	83	210 / 209	51	23
15	5 saat 10 dk	75	210 / 212	65	18
16	5 saat 30 dk	75	210 / 209	77	14
17	5 saat 50 dk	66	210 / 211	92	11,9



Şekil 5.3. Saatte 21°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesinin viskozite - asit sayısı bağıntısı

Sentezlenen reçinelerin asit sayısı – viskozite grafiğine bakıldığında ise literatüre uygun (Şekil 2.11) sonuçlar çıkmıştır. Sıcaklık ile viskozite artarken asit sayısı da azalmaktadır.

Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3’ verilen sıcaklık artışına göre üretim verileri tablosunda pilot reaktör içerisindeki reçinenin bulanık olmasından dolayı ölçüm yapılamamış ve “-” konulmuştur.

Üç üretim metodunu kıyasladığımızda ise 20 dakikada bir arttırılan sıcaklık değeri arttıkça asit sayısı daha hızlı düşmektedir. Viskozite değeri ise asit sayısına ters orantılı olarak artmaktadır.

Sentezlenen DCO modifiyeli alkid reçinesinin deneysel sonuçları ise aşağıda verilmiştir.

5.1.1. Viskozite

Sentezlenen reçinelerin viskoziteleri ölçülmüştür.

Çizelge 5.4. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin viskozite değerleri

	Metot 1	Metot 2	Metot 3
Viskozite 25 °C, poise	170	89	92

5.1.2. Asit sayısı

Her üç üretim metoduna göre DCO modifiyeli alkid reçinesi sentezini sonlandırmak için asit sayısı aralığı 11 – 12 mgK/g olarak belirlenmişti. Belirlenen değer aralığında ölçüm yapıldığında ise tepkime sonlandırılmıştır.

Çizelge 5.5. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin asit sayısı değerleri

	Metot 1	Metot 2	Metot 3
Asit Sayısı, mgK/g	11,4	11,7	11,9

5.1.3. Katı madde oranı

DCO modifiyeli alkid reçinesinin üretim metotlarının değiştirilmesi katı madde oranını etkilememiştir. Sentezlenen alkid reçinesinin reçeteleri aynı olduğu için katı madde oranları aynıdır.

Çizelge 5.6. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin katı madde oranı değerleri

	Metot 1	Metot 2	Metot 3
Katı Madde Oranı, %	50	50	50

5.1.4. Renk

Gardner skalasına göre sentezlenen reçineler arasında renk farkı bulunmaktadır. Metot 1'e göre reçine sentezlenirken 20 dakikada bir 3 °C sıcaklık artışı yapıldığı için reçine rengi daha berrak ve şeffaftır. Bunun sebebi ise pilot balon reaktörde karıştırma yapılırken ani sıcaklık artışının olmamasıdır. Metot 3'e göre sentezlenen reçinede ise 20 dakikada bir 7 °C sıcaklık artışı yapılmış ve daha kırmızı bir reçine elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile karışmanın yetersiz kalması durumunda ve pilot balon reaktör çeperi daha çok ısındığı için kararmaya/kızarmaya yol açmaktadır.

Çizelge 5.7. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin renk numaraları

	Metot 1	Metot 2	Metot 3
Renk, gardner	1	3	5

5.1.5. Persoz sertlik testi

Metot 3'e göre sentezlenen alkid reçinesi hızlı sıcaklık artışı yapılarak sentezlendiği için daha hızlı kurumaya sahip bir alkid reçinesidir. Fakat bununla birlikte hızlı kuruma sağladığı için daha kırılgandır. Uygulandığı yüzeyde tam kuruma sağladıktan sonra darbe alması durumunda yüzeyden sıyrılacaktır.

Çizelge 5.8. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin sertlik değerleri

	Metot 1	Metot 2	Metot 3
Sertlik 1 saat, Persoz	35	52	75
Sertlik 24 saat, Persoz	213	248	312

5.2. GPC Ölçüm Sonuçları

Asit sayısı ve viskozitesi takip edilerek sonlandırılan modifiyeli alkid reçinesinin moleküler ağırlık ölçümleri GPC cihazında yapılmıştır. Reçineler aynı metot ile 2 kez üretilip moleküler ağırlık ölçümü yapılmıştır. Test sonuçları detaylı olarak Ek –B’de verilmiştir.

Çizelge 5.9. DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları

		Peak RV, ml	Mn, Daltons	Mw, Daltons	Mz, Daltons	Mp, Daltons	Mw/Mn
1.Üretim metodu	Reçine numunesi 1	16.12	2,539	16,648	65,537	3,875	6.557
	Reçine numunesi 2	16.32	2,089	11,946	45,922	3,254	5.716
2.Üretim metodu	Reçine numunesi 1	16.32	2,089	11,946	45,922	3,254	5.716
	Reçine numunesi 2	16.30	2,127	12,262	46,538	3,286	5.764
3.Üretim metodu	Reçine numunesi 1	16.12	2,38	11,316	36,166	3,893	4.754
	Reçine numunesi 2	16.10	2,397	12,216	42,597	3,952	5.096

5.2.1. 1. Üretim metodu sonuçları

Birinci üretim metoduna göre sentezlenen modifiye alkid reçinesinin sonuçları verilmiştir. Sonuçların güvenilirliği amacıyla reçine aynı metotla iki kez sentezlenmiştir. Sıcaklık artışı 20 dakikada bir 3 °C olduğu için çok hassas olarak sıcaklık artışı yapılamamıştır. Bundan dolayı iki üretimde M_w / M_n değeri farklı çıkmıştır.

Çizelge 5.10. Saatte 9°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları

	Peak RV, ml	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mp (Daltons)	Mw/Mn
Reçine numunesi 1	16.12	2,539	16,648	65,537	3,875	6.557
Reçine numunesi 2	16.32	2,089	11,946	45,922	3,254	5.716

5.2.2. 2. Üretim metodu sonuçları

İkinci üretim metoduna göre sentezlenen modifiye alkid reçinesinin sonuçları verilmiştir. Sonuçların güvenilirliği amacıyla reçine aynı metotla iki kez sentezlenmiştir. Metot 1 ve metot 2'ye göre daha güvenilir sonuçlar çıktığı görülmüştür. Çalışan pilot balon reaktöre göre en uygun üretim metodu saatte 15 °C sıcaklık artışı ile reçine sentezidir.

Çizelge 5.11. Saatte 15°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları

	Peak RV, ml	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mp (Daltons)	Mw/Mn
Reçine numunesi 1	16.32	2,089	11,946	45,922	3,254	5.716
Reçine numunesi 2	16.30	2,127	12,262	46,538	3,286	5.764

5.2.3. 3. Üretim metodu sonuçları

Üçüncü üretim metoduna göre sentezlenen modifiye alkid reçinesinin sonuçları verilmiştir. Sonuçların güvenilirliği amacıyla reçine aynı metotla iki kez sentezlenmiştir. Metot 3'e göre sentezlenen alkid reçinesi 20 dakikada bir 7 °C sıcaklık artışı ile sentezlenmiştir. Bu sıcaklık artışı reçine üretim metoduna ve sistemine göre hızlı bir sıcaklık artışı olduğu için sıcaklık artışı düzenli olarak takip edilememiştir. Bundan dolayı iki üretimde M_w / M_n değeri farklı çıkmıştır.

Çizelge 5.12. Saatte 21°C sıcaklık artışı ile üretilen DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC sonuçları

	Peak RV, ml	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mp (Daltons)	Mw/Mn
Reçine numunesi 1	16.12	2,38	11,316	36,166	3,893	4.754
Reçine numunesi 2	16.10	2,397	12,216	42,597	3,952	5.096

Üç üretim metoduna ait DCO modifiyeli alkid reçinelerinin molekül ağırlık ölçüm sonuçları kıyaslandığında ise birinci üretim metoduna ait iki üretimin M_w / M_n değeri arasında sapma olduğu görülmüştür. Bunun sebebi 20 dakikada bir arttırılan 3 °C sıcaklık değeri üretim koşulları nedeniyle çok hassas bir şekilde yapılamaması olabilir.

5.3. Boya Üretimi

Boya reçetesi dissolver cihazında üretilmiştir. Üç farklı üretim metoduyla üretilen DCO modifiyeli alkid reçinesi için aynı işlemler yapılarak boyalar üretilmiştir.

5.4. Boyanın Ölçüm Sonuçları

Üretilen boyanın performans test sonuçları yapılmıştır. Test sonuçları TSE standardında yer alan test kriterlerine göre gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.13. DCO modifiyeli alkid reçineleri ile üretilen boyaların test sonuçları

	Metot 1	Metot 2	Metot 3
Viskozite 25 °C, DIN4	76"	52"	47"
Yoğunluk °C, g/cm ³	1,23	1,23	1,23
Katı Madde Oranı, %	53	53	53
Sertlik 1 saat, Persoz	46	62	83
Sertlik 24 saat, Persoz	192	203	289
Uygulama Par. (60°)	90	88	83
Yapışma, %	99	95	80

Viskozite: 3 farklı üretim metodu ile sentezlenen alkid reçineleri boyanın viskozitesini değiştirmiştir. Sentezlenen reçinelerin viskozitelerinin farklı olmasından dolayı üretilen boyaların viskoziteleri de farklı değerlerde ölçülmüştür.

Yoğunluk: 3 farklı üretim metodu ile sentezlenen alkid reçinelerinin boyanın yoğunluğuna etkisi olmamıştır.

Katı madde oranı: 3 farklı metot ile sentezlenen alkid reçinelerinin katı madde oranının aynı olduğu görülmüştü. Sentezlenen reçineler ile boya üretildiğinde de benzer sonuçlar görülmüştür.

Persoz sertlik testi: 3 farklı metot ile sentezlenen alkid reçinesinin testlerinde de görüldüğü gibi metot 3'e ait reçine ile boya üretildiğinde de daha hızlı kuruma performansına sahip bir ürün olmuştur.

Parlaklık: Sentezlenen reçinelerin gardner skalasında farklı şeffaflık ve berraklığa sahip oluşu boya üretildiğinde de etkisini göstermiştir. Metot 3 ile sentezlenen reçine diğer üretim metotlarına göre daha bulanık olduğu için boyanın parlaklık performansına da etki etmiştir. Aynı zamanda metot 3 ile sentezlenen reçine ile üretilen boyanın daha hızlı kuruma performansına sahip oluşu da parlaklık değerinin düşük olmasına neden olmuştur.

Yapışma testi: Çapraz kesme metodu ile yapışma tayini yapılmıştır. Standartta yer alan ölçüm metoduna göre test edilmiştir. Metot 3 ile sentezlenen reçine ve üretilen boya daha hızlı kuruma performansı gösterdiği için uygulandığı yüzeye yapışma performansı daha düşük olduğu görülmüştür.

Boya ve reçine hızlı kuruma sağladığı için kırılabilirliği artar gibi bir söylemi doğrudan söylemek pek doğru olamayabilir. Metot 3 ile sentezlenen reçine normal reçine kuruma performansına göre oldukça hızlı olduğu için böyle bir bağlam kurulmuştur.

5.5. Değerlendirme

Bu tez çalışması kapsamında DCO modifiyeli alkid reçinesinin sentezlenme aşamasında üç farklı sıcaklık artışı ile sentezlenen reçinenin asit sayısı ve viskozitesi arasındaki bağıntı kontrol edilmiştir. Farklı moleküler ağırlıklarına ve viskozitelere sahip DCO modifiyeli alkid reçinelerinin GPC cihazında moleküler ağırlık ölçümü yapılmıştır. Farklı moleküler ağırlıklara sahip DCO modifiyeli alkid reçinesi ve sentezlenen reçine ile üretilen boyanın testleri TSE standardına göre gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler sonucunda reçinenin moleküler ağırlığının reçine ve boya üzerindeki performansı incelenmiştir.

Üç farklı sıcaklık artışı ile sentezlenen DCO modifiyeli alkid reçinesinin farklı moleküler ağırlığına sahip olduğu görülmüştür.

Üç farklı üretim metodu ile sentezlenen DCO modifiyeli alkid reçinesinin ve sentezlenen reçine ile üretilen boyanın detaylı performans testleri ve sonuçları verilmiştir. Talep edilen yüksek performansa veya üretim süresine göre istenen metotla üretim yapılabilir. Fakat üretimler arası en tekrar edilebilir metodun ikinci metot olduğu görülmüştür. 20 dakikada bir 5 °C sıcaklık artışı üretimin tekrarlanabilirliği açısından en idealidir.

DCO modifiyeli alkid reçinesini sentezlenmesi ve sentezlenen reçine ile boya üretilmesi durumunda boyanın performansı incelenmiştir. Birinci metot ile sentezlenen reçinede uygulandığı yüzeyde daha yavaş kuruyan, elastikiyeti daha iyi, yüzeye yapışması daha iyi ve daha opak bir boya elde edilmiştir. Üçüncü metot ile sentezlenen reçinede uygulandığı yüzeyde hızlı kuruyan, darbeye karşı direnci zayıf, yüzeye yapışma performansı kötü, daha bulanık bir boya elde edilmiştir. İkinci metot ile sentezlenen reçinede ise birinci ve üçüncü metotların ortalama performansı olarak elde edilmiştir.

Tez kapsamında asit sayısı 11 – 12 mgK/g değeri arasında reçine sentezi sonlandırılmıştır. Asit sayısının aralık değerleri değiştirilerek çalışma yapılabilir. Asit sayısı daha düşük ve daha yüksek olması durumunda hem moleküler ağırlığı hem de reçinenin ve boyanın performansına etkisi incelenebilir.

A.Vikkasit ve arkadaşları(2006) tarafından yapılan çalışma ile kıyaslandığında moleküler ağırlık arttıkça asit sayısının düştüğü görülmüştür. Aynı zamanda Wicks, Z.W. ve

arkadaşları tarafından yazılan kitapta ise sıcaklık-moleküler ağırlık-asit sayısı dengesi verilmiş ve tez kapsamında yapılan çalışmalarla sonuçların benzer olduğu görülmüştür.

Tez kapsamında çalışılan balon reaktörün, sıcaklık dedektörünün ve ısıtıcı haznenin hassaslığına göre farklı sonuçlar elde edilebilir.





KAYNAKLAR

1. Gündüz, G. (2005). *Boya Bilgisi* (Birinci Baskı). Ankara: Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, 49–113.
2. CF U., OD O., Emeka M. (2015). Kinetics of Castor Oil Alkyd Resin Polycondensation Reaction. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*
3. Tunçgenç, M. (2003). *Boya Teknolojisine Giriş* (Birinci Baskı). İzmir: Akzo Nobel Kemipol, 1-150.
4. İnternet: Boya Sanayicileri Derneği Boya Hammaddeleri URL : http://bosad.org.tr/faydali_bilgiler/boya_hammaddeleri/TR/p2,5-21, Son Erişim Tarihi: 10.03.2020.
5. Türk Standartları Enstitüsü. (1996). *TS 39 / Boyalar – Organik Çözücü Esaslı – Son Kat*. Ankara: Kimya İhtisas Grubu.
6. Türk Standartları Enstitüsü. (1996). *TS 2620 / Boyalar, Vernikler ve Matbaa Mürekkepleri – İncelik Derecesinin Tayini*. Ankara: Kimya İhtisas Grubu.
7. İnternet: Milli Eğitim Bakanlığı Kimya Teknolojisi URL : http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Pigmentler.pdf, Son Erişim Tarihi: 01.04.2020, 14-15.
8. Türk Standartları Enstitüsü. (2012). *TS EN ISO 2431: Boya ve Vernikler-Akış Kapları Kullanılarak Akış Süresi Tayini*. Ankara: Teknik Kurul.
9. İnternet: Viskozite Kapları URL: <https://www.aliexpress.com/i/32856819678.html>, Son Erişim Tarihi: 01.04.2020.
10. Türk Standartları Enstitüsü. (2012). *TS EN ISO 3251 / Boyalar, Vernikler ve Plastikler – Uçucu Olmayan Madde Tayini*. Ankara: Kimya İhtisas Kurulu.
11. Türk Standartları Enstitüsü. (2010). *TS EN ISO 9117-1 / Boyalar ve Vernikler - Kuruma Deneyleri - Tam Kuruma Durumu ve Tam Kuruma Süresinin Tayini*. Ankara: Teknik Kurul.
12. İnternet: Pendulum Kuruma Cihazı, URL: <https://prideinstrument.en.made-in-china.com/product/wCZJrlUorEVd/China-Pendulum-Hardness-Tester.html>, Son Erişim Tarihi: 01.04.2020.
13. Türk Standartları Enstitüsü. (2002). *TS 4318 EN ISO 2813 / Boyalar ve Vernikler – Metalik Olmayan Boya Filmlerinin 20, 60 ve 85 Açılarda Parlaklık Tayini*. Ankara: Kimya İhtisas Kurulu.
14. İnternet: Glossmetre Cihazı URL: http://tebosan.com/laboratuvar/img_0858/, Son Erişim Tarihi: 01.04.2020.

15. Türk Standartları Enstitüsü. (2009). *TS EN ISO 28199 – 3: Boyalar ve Vernikler – Uygulama Süreci İle İlgili Kaplama Sistemlerinin Özelliklerinin Değerlendirilmesi – Bölüm 3: Torbalanma, Kabarcık Oluşumu, İğne Deliği ve Örtme Gücünün Görsel Olarak Değerlendirilmesi*. Ankara: Kimya İhtisas Kurulu.
16. İnternet: Örtücülük Kağıtları URL: <https://gardnerlaboratories.files.wordpress.com/2014/07/uncoateddrawdowncards.png>, Son Erişim Tarihi: 01.04.2020.
17. Türk Standartları Enstitüsü. (2012). *TS EN ISO 2409 / Boyalar ve Vernikler – Çapraz Kesme Deneyi*. Ankara: Kimya İhtisas Kurulu.
18. İnternet: Yapışma Cihazı URL: <https://www.karkimya.com.tr/tr/urunler/yapisma/cross-cut-capraz-kesme-testi-cc2000>, Son Erişim Tarihi: 01.04.2020.
19. Türk Standartları Enstitüsü. (2002). *TS EN ISO 2811-1:2011 / Boyalar ve Vernikler-Yoğunluk Tayini – Bölüm 1:Piknometre Metodu*. Ankara: Kimya İhtisas Kurulu.
20. İnternet: Piknometre URL: <https://nl.aliexpress.com/item/1000001368491.html>, Son Erişim Tarihi 01.04.2020.
21. Deligny, P. and Tuck, N. (2000). *Resins For Surface Coatings Volume 2 Alkyds & Polyesters* (İkinci Baskı). New York: John Wiley&Sons, 10-20.
22. İnternet: Acar, I., ve Güçlü, G. (2006). *Yağ Modifiye Alkid Reçineleri*. Turkchem, <http://www.turkchem.net/yag-modifiye-alkid-recineleri.html>, Son Erişim Tarihi 10.05.2020.
23. Martens, C.R. (1961). *Alkyd Resins* (Birinci Baskı). New York: Reinhold Publishing Corpotaion/Chapman & Hall, 9-63.
24. Çakır, D., (2009). *Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Profili ve Arıtılabilirliği* (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1990). 5-40.
25. Alemdar, N., (2009). *Kontrollü Yaşayan Serbest Radikal Polimerizasyonu ile Stirenlenmiş Yağ Üretimi* (Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009). 3-19.
26. Wicks, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P. ve Wicks, D.A (2007). *Organic Coatings Science and Technology* (Üçüncü Baskı). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 300-320.
27. Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*. A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:50. 28-45.
28. İnternet: (Anonim). Viskozite Ölçüm Yöntemleri URL: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/15130/mod_resource/content/0/DERS-5.pdf, Son Erişim Tarihi: 01.05.2020.

29. Türk Standartları Enstitüsü. (2002). *TS 2366 EN ISO 2114: Plastikler (Poliester Reçineler) – Boyalar ve Vernikler (Bağlayıcılar) – Kısmi Asit Değeri ve Toplam Asit Değerinin Tayini*. Ankara: Petrokimya İhtisas Grubu.
30. ASTM. (2018). *ASTM D1544 – 04:Standart Test Method for Color of Transparent Liquid(s (Gardner Color Scale)*. ASTM International.
31. İnternet: Gardner Renk Skalası URL: <https://www.byk-instruments.com/il/en/Color/Gardner-Color-Liquids/c/2340>, Son Erişim Tarihi: 01.05.2020.
32. İnternet: Makascioğlu, F.Y., Kalite Güvence Kontrol ve Standartlar URL: <http://myo.metu.edu.tr/sites/myo.metu.edu.tr/files/DERS%20NOTLARI%20I.pdf>, Son Erişim Tarihi: 01.05.2020.
33. İnternet: İntegral Kalite Danışmanlık Standardizasyonun Faydaları URL: <http://integralkalite.com.tr/?pages,1649/standardizasyonun-faydaları>, Son Erişim Tarihi: 01.05.2020.
34. İnternet: Merey, G., Aletli Analiz Yöntemleri Jel Geçirgenlik Kromatografisi URL: http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_1F8Q.pdf, Son Erişim Tarihi: 01.05.2020.
35. Kurt, İ., (2012) *Nanopartikül Katkılı Su ile Seyreltilebilen Alkid Reçinelerinin Üretimi ve Film Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012). 1-15.
36. Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S. Ve Tanthapanichakoon, W. (2006). Effects of Oil Type on the Properties of Short Oil Alkyd Coating Materials. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(4):672-677.
37. Hlaing, N.N. ve Oo, M.M. (2008). Manufacture of Alkyd Resin from Castor Oil. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 48.





EKLER

Ek-1. A Görseller

Ek A.1 Grindometre

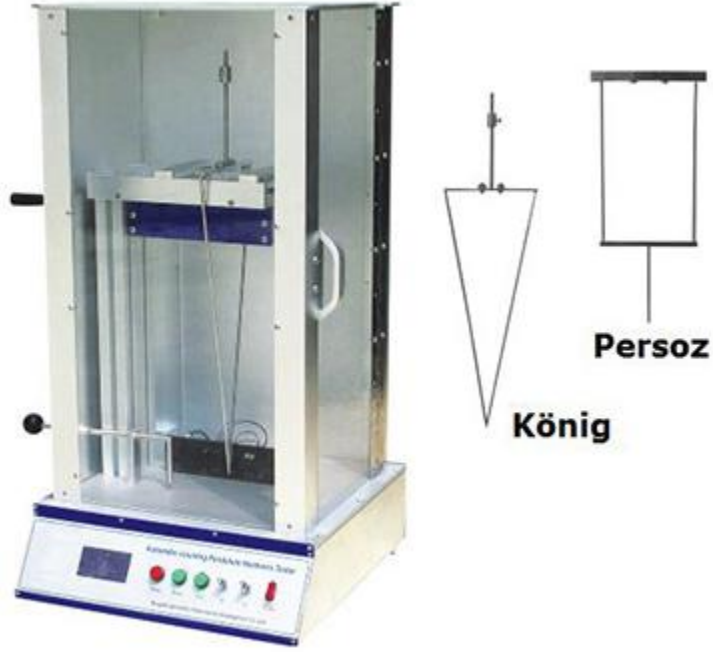


Ek A.2 Viskozite Ölçüm Kabı



Ek-1. (devam) A Görseller

Ek A.3 Sertlik Cihazı

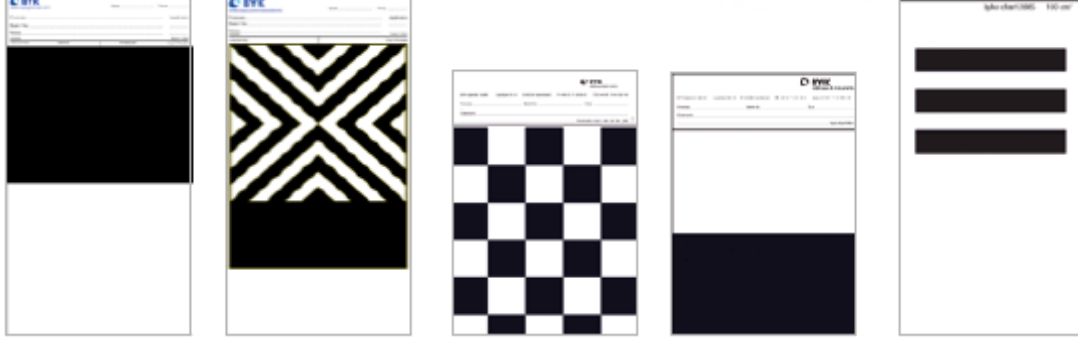


Ek A.4 Parlaklık Ölçme Cihazı



Ek-1. (devam) A Görseller

Ek A.5 Örtücülük Kartları



Ek A.6 Çapraz Kesme Metodu



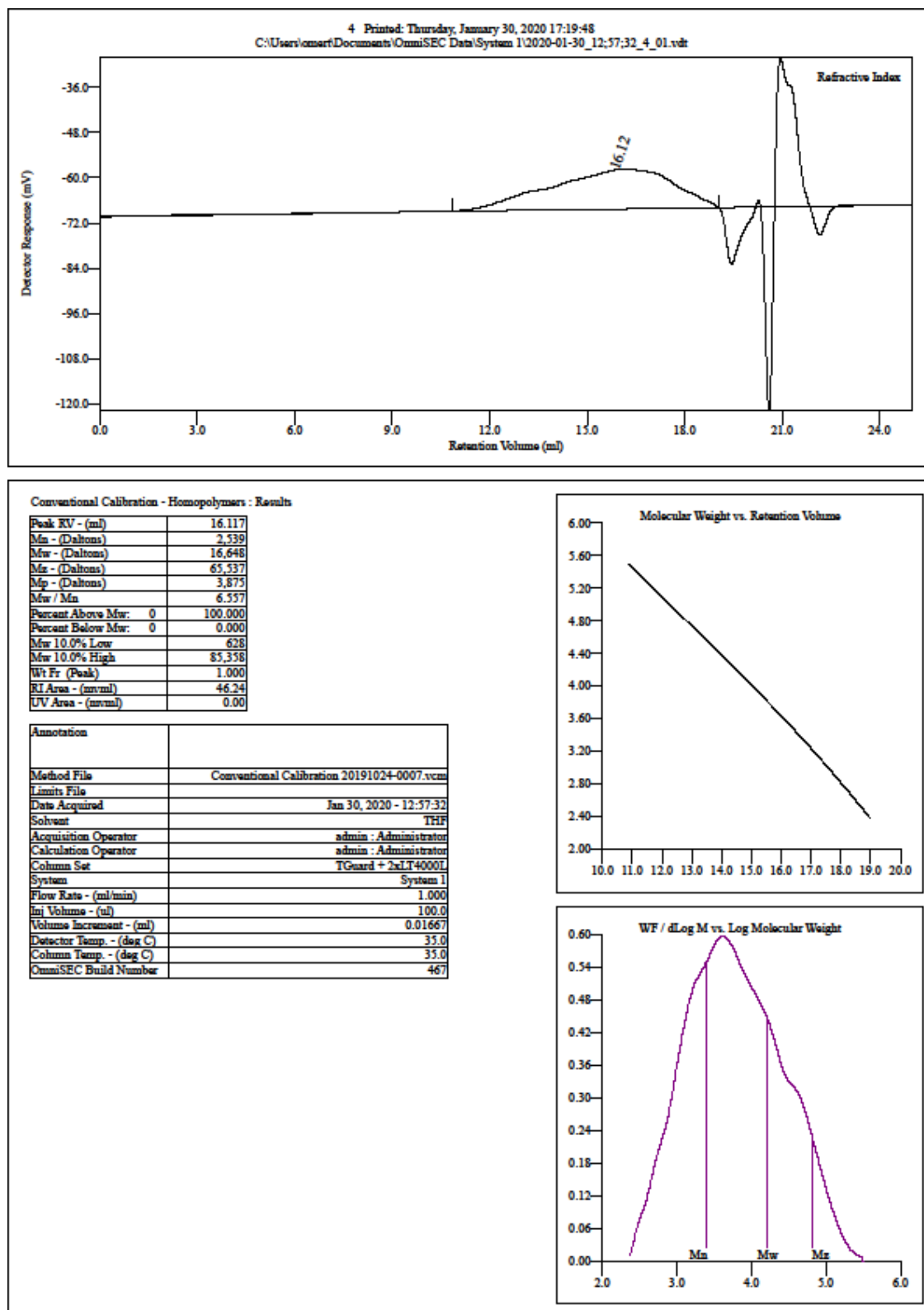
Ek-1. (devam) A Görseller

Ek A.7 Piknometre



EK-2. B GPC Test Sonuçları

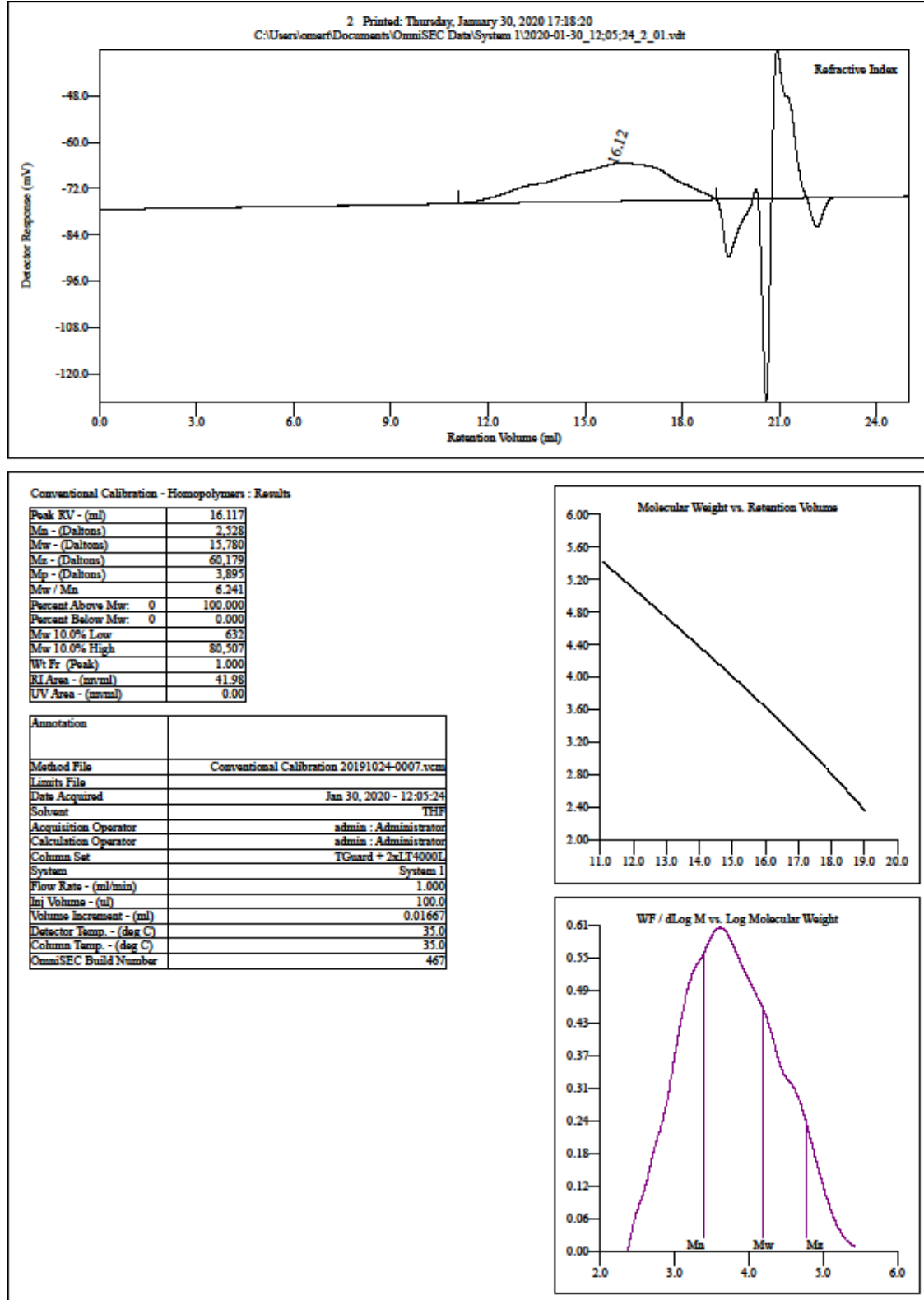
Ek B.1 Metot 1 – Reçine Numunesi 1



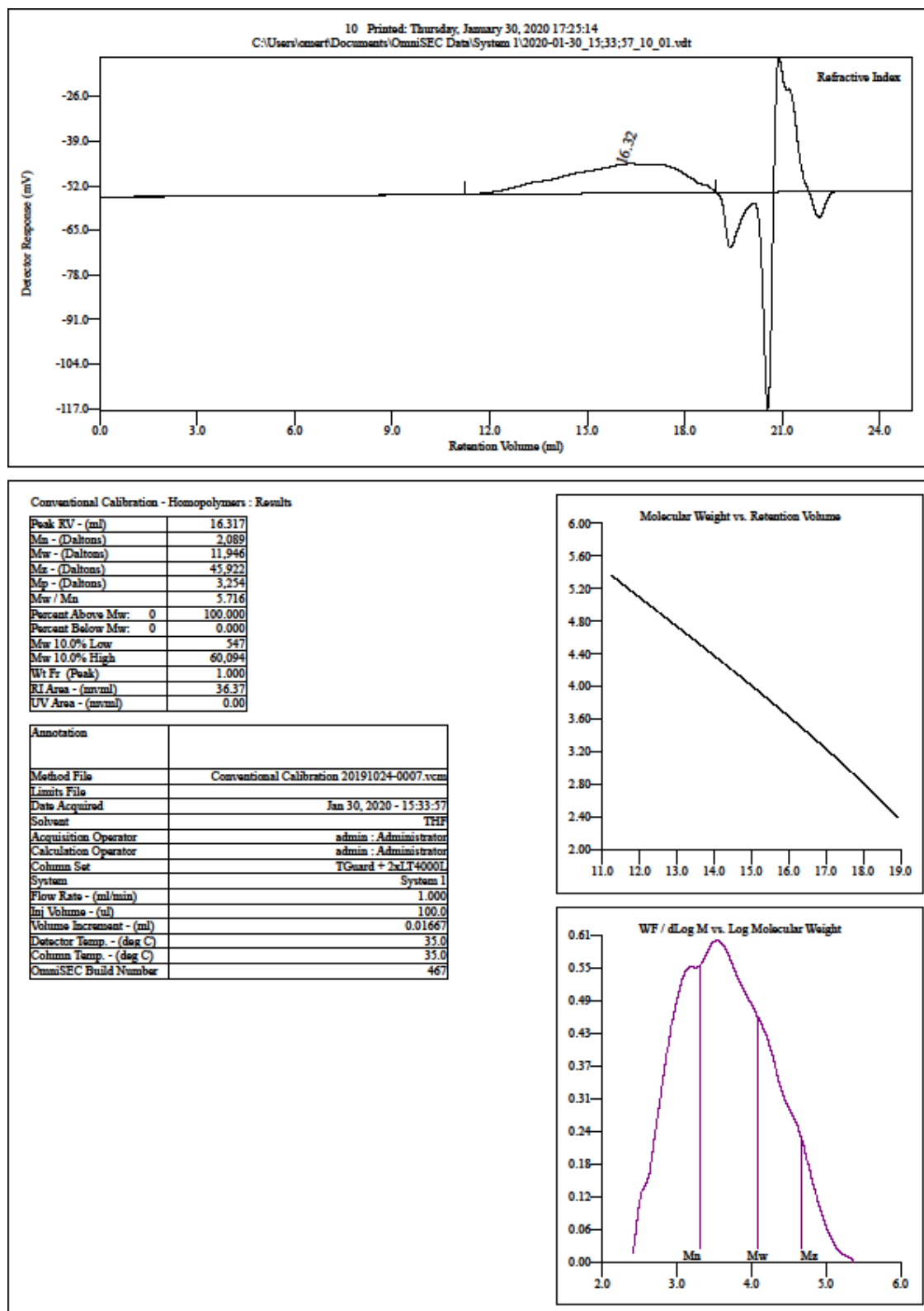
EK-2. (devam) B GPC test sonuçları

Ek B.2 Metot 1 –Reçine Numunesi 2

EK-2. (devam) B GPC test sonuçları

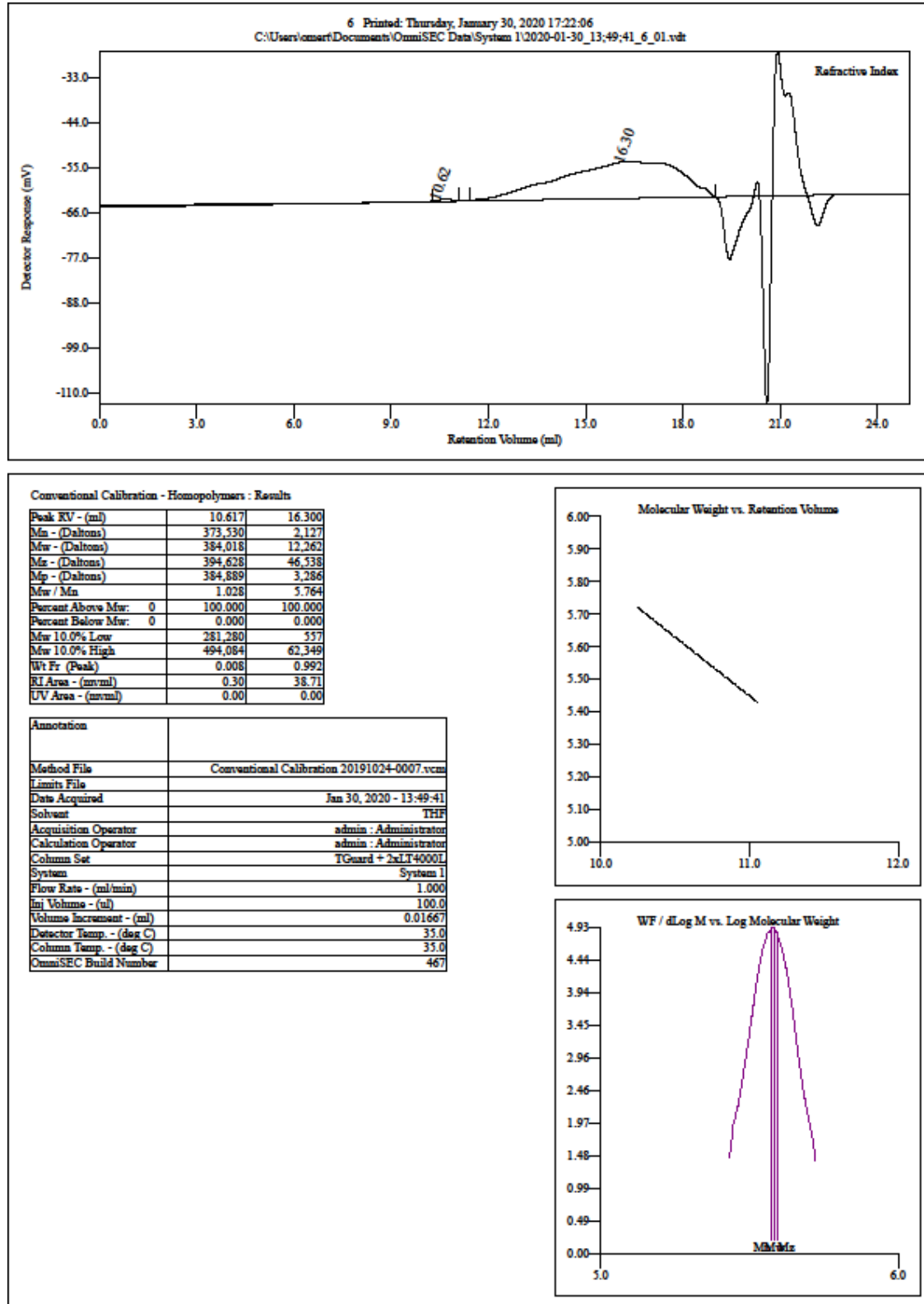


Ek B.3 Metot 2 – Reçine Numunesi 1



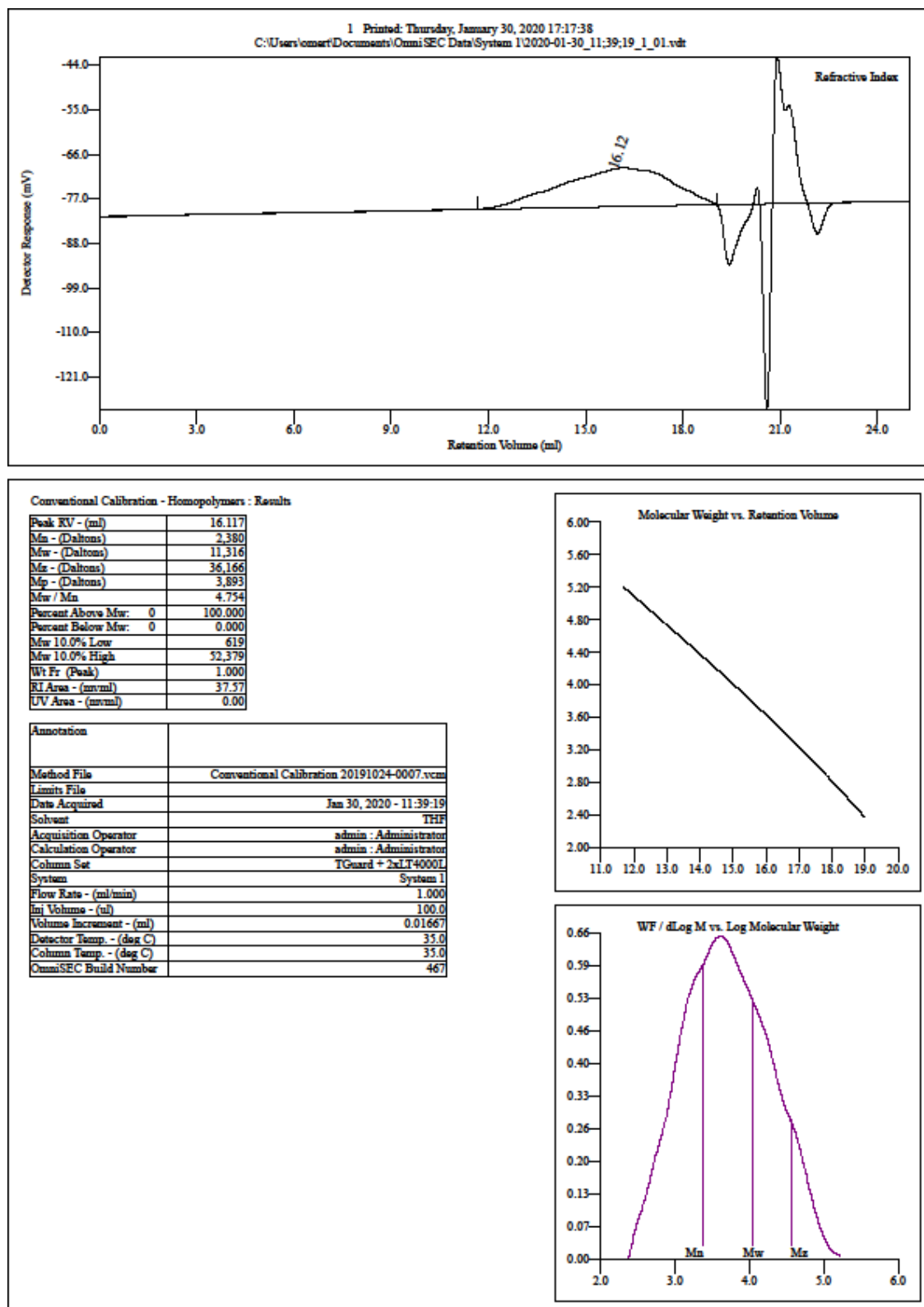
EK-2. (devam) B GPC test sonuçları

Ek B.4 Metot 2 – Reçine Numunesi 2



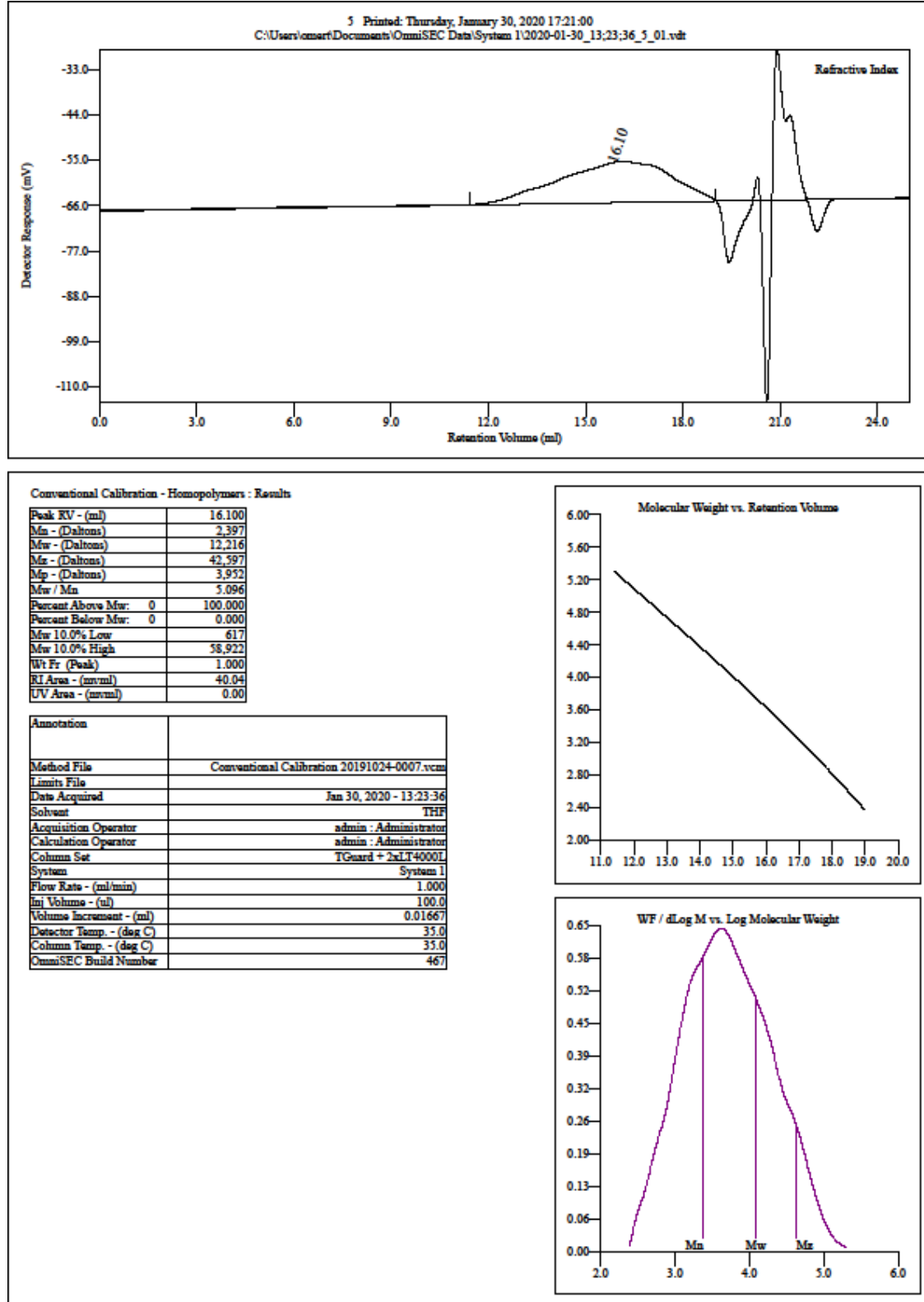
EK-2. (devam) B GPC test sonuçları

Ek B.5 Metot 3 – Reçine Numunesi 1



EK-2. (devam) B GPC test sonuçları

Ek B.6 Metot 3 – Reçine Numunesi 2



ÖZGEÇMİŞ



GAZİ GELECEKTİR..