



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**ATIK PET ŞİŞELERDEN ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ ve FARKLI
REÇİNELERLE HARMANLARI**

Demet Hayriye ÖZALTUN

DANIŞMAN

Prof. Dr. Işıl ACAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Haziran, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

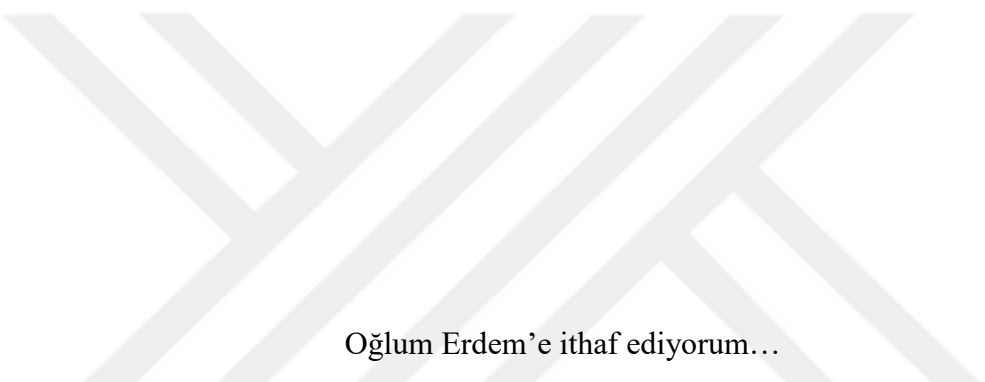
Demet Hayriye ÖZALTUN tarafından, **Prof. Dr. Işıl ACAR** danışmanlığında hazırlanan "**Atık PET şişelerden alkid reçinesi üretimi ve farklı reçinelerle harmanları**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **20/06/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Işıl ACAR		☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐
ÜYE	Prof. Dr. Tülin Banu İYİM		☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐
ÜYE	Prof. Dr. Serkan EMİK		☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐
ÜYE	Prof. Dr. Emek DERUN		☒
	Yıldız Teknik Üniversitesi		Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐
ÜYE	Doç. Dr. Ayça BAL ÖZTÜRK		☒
	İstinye Üniversitesi		Kabul
	Analitik Kimya Anabilim Dalı		☐

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Demet Hayriye ÖZALTUN



Oğlum Erdem'e ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

ATIK PET ŞİŞELERDEN ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ ve FARKLI REÇİNELERLE HARMANLARI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamı, dünyanın önde gelen çevresel problemlerinden birini ele alarak gerçekleştirme fırsatı sunan, akademik anlamda gelişmeye katkı sağlayan, deprem ve pandemi gibi dönemlerde motive eden ve tez yazım sürecinde de desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Işıl Acar'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Emekliliğine dek doktora tez izleme komitemde yer alarak bana sahip olduğu bilgiler, laboratuvar tecrübesi ve karakteriyle her daim ılık tutan çok değerli hocam Prof. Dr. Gamze Güçlü'ye, doktora sürecimde Arş. Gör. olarak çalıştığım Kimyasal Tekn. Anabilim Dalı'nda adaleti, anlayışı ve nezaketi ile bizlere her zaman örnek olan çok değerli hocam Prof. Dr. Gülten Gürdağ'a, tez izleme komitemde yer alarak sahip oldukları pozitif enerji ile beni motive eden hocalarım Prof. Dr. Tülin Banu İyim ve Prof. Dr. Emek Derun'a teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerinin yanı sıra, DSC ve XRD analizlerimi gerçekleştirme ve düzenleme aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Nevra Tamer Ercan, Prof. Dr. Ali Durmuş, Kimya Yük. Mühendisi Begüm Alanalp ve Arş. Gör. Nurcan Sivri'ye, Dr. Kimya Mühendisi Büşra Kaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

229 no'lu laboratuvardaki çalışma arkadaşlarımdan can dostum Sema Şentürk, Öğr. Gör. Kevser Bal, Arş. Gör. Sibel Çelik, Kimya Yük. Mühendisi Büşra Eker ve Kimya Yük. Mühendisi Tuğba Erol'a tüm yardımları ve dostlukları için teşekkür ederim. Tez çalışmamda kullandığım kimyasal ve reçinelerin temininde katkı sağlayan Serkim Reçine ve Kimya Yük. Mühendisi Şenol Demir'e, Kimya Mühendisi Fevzi Gül ile Reaksiyon Kimya, Kayalar Kimya ve ÇKS Kimya firmalarına teşekkürlerimi sunarım.

2018 yılında hayatımıza dâhil olan oğlumuzun doktora tez çalışmam sırasında yoğun çalışma tempomdan en az şekilde etkilenmesi için her zaman desteğini hissettiğim değerli eşim Ünal Özaltun'a, çok değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. Selen Çelik'e ve canım annem Meral Öz'e her daim yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim sırasında BİDEB-2211A programı ile beni maddi açıdan destekleyen TÜBİTAK'a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Haziran 2023

Demet Hayriye ÖZALTUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xxiv
ÖZET	xxvi
ABSTRACT	xxviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	3
2.1. PLASTİKLER, TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ DURUMU, ÇEVRESEL ETKİLERİ ..	3
2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)	10
2.2.1. PET'in Sentezi.....	12
2.2.2. PET'in Geri Kazanımı.....	15
2.3. ALKİD REÇİNELER	23
2.3.1. Alkid Reçinelerin Tanımı ve Sınıflandırılması	23
2.3.2. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları ve Üstünlükleri	26
2.3.3. Alkid Reçinelerin Sentezinde Kullanılan Kimyasallar	27
2.3.4. Alkid Reçinelerin Kuruma Mekanizması.....	34
2.3.5. Alkid Reçinelerin Sentez Yöntemleri	37
2.4. ALKİD REÇİNE MODİFİKASYONLARI VE KULLANILAN REÇİNELER	41
2.4.1. Melamin Formaldehit Reçineler.....	42
2.4.2. Epoksi Reçineler	45
2.4.3. Ketonik (Siklohekzanon Formaldehit) Reçineler.....	50
2.5. NANO KATKILI POLİMERLER VE POLİMER NANOKOMPOZİTLER	53
2.5.1. Tanımı, Yapısı ve Özellikleri	53

2.5.2. Nano Katkılar/Nanopartiküller.....	53
2.5.3. Nano Katkılarının Avantajları	54
2.5.4. Nano Katkılı Polimerlerin/Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	55
2.6. LİTERATÜR ÖZETİ.....	56
3. YÖNTEM	63
3.1. KİMYASAL MADDELER	63
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER	64
3.2.1. Atık PET'in Atmosferik Basıncıta Depolimerizasyonu.....	64
3.2.2. Alkid Reçine Formülasyon Hesaplamaları	65
3.2.3. Referans ve BHET İçeren Alkid Reçinelerin Sentezi	67
3.2.4. Alkid Reçine Harmanlarının Hazırlanması	69
3.2.5. Nano Katkılı Üçlü Harmanların Hazırlanması.....	71
3.3. ANALİZLER VE TESTLER.....	72
3.3.1. Analizler ve Hesaplamalar	72
3.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Yüzey Örtü Testleri	74
3.4. CİHAZLAR	83
3.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	84
3.4.2. Döner Viskozimetre	84
3.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	84
3.4.4. X-Işını Difraktometresi (XRD)	84
3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	85
3.4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	85
4. BULGULAR	86
4.1. ATIK PET DEPOLİMERİZASYON REAKSİYONU İLE İLGİLİ BULGULAR.....	86
4.2. ALKİD REÇİNELERİN SENTEZİ İLE İLGİLİ HESAPLAMALAR	87
4.2.1. Kısa Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi	88
4.2.2. Orta Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi.....	90
4.2.3. Uzun Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi	93
4.3. ALKİD REÇİNELERE AİT BULGULAR	95
4.3.1. Kısa Yağlı Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri	95
4.3.2. Orta Yağlı Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri	98
4.3.3. Uzun Yağlı Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri.....	101
4.3.4. Alkid Reçinelerin Viskozite Ölçümleri.....	105
4.3.5. Alkid Reçinelerin FTIR Analizleri ve Termal Analizleri (TGA)	105

4.4. ALKİD REÇİNE HARMANLARINA AİT BULGULAR	109
4.4.1. Kısa Yağlı AR/MFR/ER Harmanları Yüzey Örtü Özellikleri	109
4.4.2. Uzun Yağlı AR/KR/ER Harmanları Yüzey Örtü Özellikleri.....	115
4.4.3. Alkid Reçine Harmanlarının FTIR Analizleri ve Termal Analizleri (TGA)	124
4.5. NANO KATKILI ÜÇLÜ HARMANLARA AİT BULGULAR.....	130
4.5.1. Nano Katkılı Harmanların XRD, SEM, EDS, Termal (TGA) ve DSC Analizleri	130
4.5.2. Nano Katkılı Harmanların Yüzey Örtü Özellikleri	144
5. TARTIŞMA.....	146
5.1. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYON SONUÇLARI	146
5.2. ALKİD REÇİNELER İLE İLGİLİ SONUÇLAR	147
5.2.1. Asit İndisi-Süre İlişkisi.....	147
5.2.2. Alkid Reçinelerin FTIR Analizleri.....	149
5.2.3. Alkid Reçinelerin Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri.....	150
5.2.4. Alkid Reçinelerin Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri	156
5.2.5. Alkid Reçinelerin Viskozite Sonuçları.....	160
5.2.6. Alkid Reçinelerin Termal Analizleri (TGA).....	160
5.3. HARMANLAR İLE İLGİLİ SONUÇLAR	164
5.3.1. Harmanların FTIR Analizleri	164
5.3.2. Harmanların Yüzey Örtü Özellikleri.....	171
5.3.3. Harmanların Termal Analizleri (TGA)	202
5.4. NANO KATKILI HARMANLAR İLE İLGİLİ SONUÇLAR	208
5.4.1. Nano Katkılı Harmanların XRD Analizleri	208
5.4.2. Nano Katkılı Harmanların SEM Analizleri.....	215
5.4.3. Nano Katkılı Harmanların EDS Analizleri	218
5.4.4. Nano Katkılı Harmanların Termal Analizleri (TGA)	218
5.4.5. Nano Katkılı Harmanların DSC Analizleri	220
5.4.6. Nano Katkılı Harmanların Yüzey Örtü Özellikleri	221
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	227
KAYNAKLAR.....	231
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	245
ETİK KURUL İZİN YAZISI	246
KURUM İZNİ YAZILARI.....	247
ÖZGEÇMİŞ	248

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Plastik hammadde üretimi (2020).....	4
Şekil 2.2: 2021 yılında Türkiye’de toplam plastik üretimi ve cirosu.....	4
Şekil 2.3: Plastik atık yönetiminde 3R döngüsü.	8
Şekil 2.4: PET’in tekrarlanan birimi.	10
Şekil 2.5: DMT ve EG’den iki aşamalı PET sentezi.....	13
Şekil 2.6: TFA ve EG’den tek aşamalı PET sentezi.	15
Şekil 2.7: Atık PET’in geri kazanımında kullanılan yöntemler.	16
Şekil 2.8: PET’in kimyasal geri kazanım yöntemleri ve elde edilen ürünler.....	18
Şekil 2.9: PET’in metanoliz (alkoliz) reaksiyonu.	19
Şekil 2.10: PET’in nötral şartlarda hidroliz reaksiyonu.....	20
Şekil 2.11: PET’in alkali ortamda hidroliz reaksiyonu.	20
Şekil 2.12: PET’in asidik ortamda hidroliz reaksiyonu.	21
Şekil 2.13: PET’in glükoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu.....	22
Şekil 2.14: Alkid reçinesi sentez reaksiyonu.	24
Şekil 2.15: Alkid reçine sentezinde kullanılan bazı polioller.	27
Şekil 2.16: Alkid reçine sentezinde kullanılan bazı dikarboksilik asitler.	29
Şekil 2.17: Diels Alder katılma reaksiyonu.	30
Şekil 2.18: Yağ asidi ve gliserin kondenzasyon reaksiyonu ile yağ oluşumu reaksiyonu.	31
Şekil 2.19: Doymuş yağ asitleri.	32
Şekil 2.20: Doymamış yağ asitleri.	32
Şekil 2.21: Alkid reçinelerin peroksit teorisine göre kuruma mekanizması.	34
Şekil 2.22: Alkid reçinelerin hidroperoksit teorisine göre kuruma mekanizması.....	35

Şekil 2.23: Primer ve sekonder kurutucuların kuruma hızına etkisi.	36
Şekil 2.24: Farklı yağlarla sentezlenen alkid reçinelerin kurutucusuz ve kurutuculu oksijen alım hızı.	36
Şekil 2.25: Alkid reçinelerinin otooksidasyonu ve kimyasal kuruması.	37
Şekil 2.26: Monoglisericid yöntemi, alkoliz aşaması (monoglisericid elde edilmesi).	39
Şekil 2.27: Monoglisericid yöntemi, esterifikasyon aşaması.	39
Şekil 2.28: Yağ asidi yöntemi ile alkid reçinesi sentezi.	40
Şekil 2.29: Melamin ve formaldehitin molekül yapısı.	42
Şekil 2.30: Alkid reçinenin MFR ile çapraz bağlanması.	45
Şekil 2.31: Epoksit fonksiyonel grubu.	45
Şekil 2.32: Epoksi reçinenin aminler ile sertleşme mekanizması.	47
Şekil 2.33: Alkid/ER harmanının çapraz bağlanması sırasında meydana gelen reaksiyonlar.	49
Şekil 2.34: Alkid ve ER arasında gerçekleşen muhtemel kürlenme reaksiyonu.	49
Şekil 2.35: Sikloheksanon formadehit reçine yapısı.	50
Şekil 2.36: Alkid reçine ve ketonik reçine arasında gerçekleşen muhtemel reaksiyon, (Michael–Russell reaksiyonları ile) muhtemel çapraz bağ oluşumu.	52
Şekil 2.37: Çözelti harmanlama (solution blending) yöntemi için şematik gösterim.	56
Şekil 3.1: Atık PET atmosferik basınç depolimerizasyon reaktör sistemi.	64
Şekil 3.2: Atık PET ham ürününün fraksiyonlarına ayrılması.	65
Şekil 3.3: Metanol testi.	68
Şekil 3.4: Alkid reçine sentezi reaktör sistemi.	69
Şekil 3.5: Kısa yağlı alkid reçineler ile hazırlanan AR/MFR/ER harmanları.	70
Şekil 3.6: Ultrasonik karıştırıcı ile harmanlara nanopartikül katkılarının ilavesi.	72
Şekil 3.7: Atık PET ara ürünlerinin hidroksil indisi analizi.	73
Şekil 3.8: Reçine ve harmanlardan farklı yöntemler ile filmler hazırlanması.	74
Şekil 3.9: Reçine ve harman filmlerine uygulanan yüzey örtü testleri ve standartlar.	75
Şekil 3.10: Kuruma derecesi test cihazı.	76

Şekil 3.11: Sertlik testi (König sarkacı).	77
Şekil 3.12: Adhezyon testi aparatı (cross-cut).	78
Şekil 3.13: Düşen kum aşınma test cihazı.....	78
Şekil 3.14: Darbe dayanımı test cihazı.....	79
Şekil 3.15: Parlaklık ölçer (glossmetre).	80
Şekil 3.16: Su dayanımı testi (destile sudan çıkarılan teneke plakaların görüntüleri).	81
Şekil 3.17: Asit dayanımı testi.	81
Şekil 3.18: Tuz dayanımı testi.....	82
Şekil 3.19: Alkali dayanımı testi.....	82
Şekil 3.20: Çözücü dayanımı testi.....	83
Şekil 4.1: Glikoliz ürünleri DSC grafikleri.	86
Şekil 4.2: Kısa yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları.	106
Şekil 4.3: Orta yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları.	106
Şekil 4.4: Uzun yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları.....	107
Şekil 4.5: Kısa yağlı alkid reçinelerin TGA grafikleri.....	107
Şekil 4.6: Orta yağlı alkid reçinelerin TGA grafikleri.	108
Şekil 4.7: Uzun yağlı alkid reçinelerin TGA grafikleri.....	108
Şekil 4.8: Melamin formaldehit reçine FTIR spektrumu.	124
Şekil 4.9: Epoksi reçine FTIR spektrumu.	125
Şekil 4.10: Ketonik reçine FTIR spektrumu.	125
Şekil 4.11: Kısa yağlı alkid harmanı ve harmanı oluşturan reçinelerin FTIR spektrumları. .	126
Şekil 4.12: Uzun yağlı alkid harmanı ve harmanı oluşturan reçinelerin FTIR spektrumları.	126
Şekil 4.13: Kısa yağlı referans alkid reçine harmanları TGA grafikleri.	127
Şekil 4.14: Kısa yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanları TGA grafikleri.	127
Şekil 4.15: Kısa yağlı ticari alkid reçine harmanları TGA grafikleri.....	128
Şekil 4.16: Uzun yağlı referans alkid reçine harmanlarıTGA grafikleri.....	128
Şekil 4.17: Uzun yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanlarıTGA grafikleri.	129

Şekil 4.18: Uzun yağlı ticari alkid reçine harmanları TGA grafikleri.	129
Şekil 4.19: ZnO nanopartikül ve NiO nanopartikül XRD grafikleri.....	131
Şekil 4.20: MBKA-REF-katkısız referans ve MBUA-REF-katkısız referans harmanı XRD grafikleri.	131
Şekil 4.21: MBKA-%3 NiO nano katkılı ve MBKA-%5 NiO nano katkılı harmanı XRD grafikleri.	131
Şekil 4.22: MBKA-%3 ZnO nano katkılı ve MBKA-%5 ZnO nano katkılı harmanı XRD grafikleri.	132
Şekil 4.23: MBUA-%3 NiO nano katkılı ve MBUA-%5 NiO nano katkılı harmanı XRD grafikleri.	132
Şekil 4.24: MBUA-%3 ZnO nano katkılı ve MBUA-%5 ZnO nano katkılı harmanı XRD grafikleri.	132
Şekil 4.25: ZnO nanopartikül ve NiO nanopartikül SEM görüntüleri.	133
Şekil 4.26: MBKA-REF-katkısız ve MBUA-REF-katkısız referans harmanları SEM görüntüleri.	133
Şekil 4.27: MBKA-%3 ZnO ve MBKA-%5 ZnO nano katkılı harmanları SEM görüntüleri.	133
Şekil 4.28: MBUA-%3 ZnO ve MBUA-%5 ZnO nano katkılı harmanlar SEM görüntüleri.	134
Şekil 4.29: MBKA-%3 NiO ve MBKA-%5 NiO nano katkılı harmanları SEM görüntüleri.	134
Şekil 4.30: MBUA-%3 NiO ve MBUA-%5 NiO nano katkılı harmanları SEM görüntüleri.	134
Şekil 4.31: ZnO nanopartikül EDS spektrumu.	135
Şekil 4.32: NiO nanopartikül EDS spektrumu.....	135
Şekil 4.33: MBKA-%3 NiO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu	136
Şekil 4.34: MBKA-%5 NiO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.	136
Şekil 4.35: MBKA-%3 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.	137
Şekil 4.36: MBKA-%5 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.	137
Şekil 4.37: MBUA-REF-katkısız referans üçlü harmanı EDS spektrumu.	138
Şekil 4.38: MBUA-%3 NiO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.	138
Şekil 4.39: MBUA-%3 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.	139
Şekil 4.40: MBUA-%5 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.	139

Şekil 4.41: ZnO nano katkılı MBKA-MFR-ER harmanları TGA grafikleri.	140
Şekil 4.42: NiO nano katkılı MBKA-MFR-ER harmanları TGA grafikleri.	140
Şekil 4.43: ZnO nano katkılı MBUA-KR-ER harmanları TGA grafikleri.	141
Şekil 4.44: NiO nano katkılı MBUA-KR-ER harmanları TGA grafikleri.	141
Şekil 4.45: ZnO ve NiO nano katkılı MBKA-MFR-ER harmanları DSC ve DDSC grafikleri.	142
Şekil 4.46: ZnO ve NiO nano katkılı MBUA-KR-ER harmanları DSC ve DDSC grafikleri.	143
Şekil 5.1: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelere ait toplu asit indisi-süre grafikleri.	147
Şekil 5.2: Harmanlarda kullanılan kısa ve uzun yağlı alkid reçinelere ait toplu FTIR spektrumları.	149
Şekil 5.3: Melamin formaldehit reçine FTIR spektrumu ve kimyasal yapısı.	164
Şekil 5.4: Epoksi reçine FTIR spektrumu ve kimyasal yapısı.	165
Şekil 5.5: Ketonik reçine (siklohekzanon formaldehit) FTIR spektrumu ve kimyasal yapısı.	166
Şekil 5.6: Alkid, MFR ve ER arasındaki muhtemel reaksiyon mekanizması.	167
Şekil 5.7: MBKA/MFR/ER-703015 harmanı ile MBKA, MFR ve ER reçineleri FTIR spektrumu.	168
Şekil 5.8: MBUA/KR/ER-703015 harmanı ile, MBUA, KR ve ER reçineleri FTIR spektrumu.	170
Şekil 5.9: Farklı polimer fazları için karakteristik pikler.	208
Şekil 5.10: Nano katkısız ve ZnO nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının XRD grafikleri.	210
Şekil 5.11: Nano katkısız ve ZnO nano katkılı MBUA/KR/ER harmanlarının XRD grafikleri.	211
Şekil 5.12: Nano katkısız ve NiO nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının XRD grafikleri.	213
Şekil 5.13: Nano katkısız ve NiO nano katkılı MBUA/KR/ER harmanlarının XRD grafikleri.	214

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Uluslararası plastik reçine tanımlama kod sistemi/plastiklerin sınıflandırılması. ...	6
Tablo 2.2: Plastik geri kazanım/geri dönüşüm yöntemleri.	8
Tablo 2.3: Depolimerizasyon metodlarının avantaj ve dezavantajları.	9
Tablo 2.4: Geri kazanılmış plastik atıkların kullanım alanları.	10
Tablo 2.5: PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.	11
Tablo 2.6: PET'in ticari isimleri ve üreticileri.	11
Tablo 2.7: Yağların yağ asidi içerikleri.	33
Tablo 2.8: Alkid reçinelerin farklı reçineler ile modifikasyonunun avantaj ve dezavantajları.	42
Tablo 2.9: Melamin formaldehit reçine (MK 81-S) özellikleri.	44
Tablo 2.10: Epoksi reçine (KER 828) özellikleri.	48
Tablo 2.11: Sikloheksanon formadehit reçine (Polytone K-96) özellikleri.	51
Tablo 3.1: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu simgesel gösterimi.	66
Tablo 3.2: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu hesabı.	66
Tablo 3.3: Alkid reçine formülasyonunda kullanılan nihai formüller.	67
Tablo 3.4: Çevre dayanımı testinde gerçekleştirilen çevrim aşamalarının koşulları.	83
Tablo 4.1: Atık PET depolimerizasyon reaksiyonu koşulları ve ara ürün dağılımı.	86
Tablo 4.2: Glikoliz ara ürünlerinin AI, HI ve M_n değerleri.	86
Tablo 4.3: Kısa yağlı alkid reçineler.	88
Tablo 4.4: YRK reçinesi formülasyonu.	88
Tablo 4.5: YBK reçinesi formülasyonu.	89
Tablo 4.6: MRK reçinesi formülasyonu.	89

Tablo 4.7: MBK reçinesi formülasyonu.	90
Tablo 4.8: Orta yağlı alkid reçineler.	90
Tablo 4.9: YRO reçinesi formülasyonu.	91
Tablo 4.10: YBO reçinesi formülasyonu.	91
Tablo 4.11: MRO reçinesi formülasyonu.	92
Tablo 4.12: MBO reçinesi formülasyonu.	92
Tablo 4.13: Uzun yağlı alkid reçineler.	93
Tablo 4.14: YRU reçinesi formülasyonu.	93
Tablo 4.15: YBU reçinesi formülasyonu.	94
Tablo 4.16: MRU reçinesi formülasyonu.	94
Tablo 4.17: MBU reçinesi formülasyonu.	95
Tablo 4.18: YRK ve YBK alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.	95
Tablo 4.19: YRK ve YBK alkid reçinelerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.	96
Tablo 4.20: YRK ve YBK alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	96
Tablo 4.21: YRK ve YBK alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	96
Tablo 4.22: YRK ve YBK alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.	96
Tablo 4.23: YRK ve YBK alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.	96
Tablo 4.24: YRK ve YBK alkid reçinelerinin su dayanımı.	96
Tablo 4.25: YRK ve YBK alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.	96
Tablo 4.26: YRK ve YBK alkid reçinelerinin çevre dayanımı.	96
Tablo 4.27: MRK ve MBK alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.	97
Tablo 4.28: MRK ve MBK alkid reçinelerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.	97
Tablo 4.29: MRK ve MBK alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	97
Tablo 4.30: MRK ve MBK alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	97
Tablo 4.31: MRK ve MBK alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.	97
Tablo 4.32: MRK ve MBK alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.	98
Tablo 4.33: MRK ve MBK alkid reçinelerinin su dayanımı.	98

Tablo 4.34: MRK ve MBK alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.....	98
Tablo 4.35: MRK ve MBK alkid reçinelerinin çevre dayanımı.	98
Tablo 4.36: YRO ve YBO alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.....	98
Tablo 4.37: YRO ve YBO alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.	99
Tablo 4.38: YRO ve YBO alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.	99
Tablo 4.39: YRO ve YBO alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	99
Tablo 4.40: YRO ve YBO alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.....	99
Tablo 4.41: YRO ve YBO reçinelerinin asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.	99
Tablo 4.42: YRO ve YBO alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.....	99
Tablo 4.43: YRO ve YBO alkid reçinelerinin su dayanımı.....	99
Tablo 4.44: YRO ve YBO alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.	100
Tablo 4.45: YRO ve YBO alkid reçinelerinin çevre dayanımı.	100
Tablo 4.46: MRO ve MBO alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.	100
Tablo 4.47: MRO ve MBO alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.	100
Tablo 4.48: MRO ve MBO alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.	100
Tablo 4.49: MRO ve MBO alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	101
Tablo 4.50: MRO ve MBO alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.....	101
Tablo 4.51: MRO ve MBO alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.....	101
Tablo 4.52: MRO ve MBO alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.	101
Tablo 4.53: MRO ve MBO alkid reçinelerinin su dayanımı.	101
Tablo 4.54: MRO ve MBO alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.....	101
Tablo 4.55: MRO ve MBO alkid reçinelerinin çevre dayanımı.	101
Tablo 4.56: YRU ve YBU alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.....	102
Tablo 4.57: YRU ve YBU alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.	102

Tablo 4.58: YRU ve YBU alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.	102
Tablo 4.59: YRU ve YBU alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	102
Tablo 4.60: YRU ve YBU alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	102
Tablo 4.61: YRU ve YBU alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.	102
Tablo 4.62: YRU ve YBU alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.	103
Tablo 4.63: YRU ve YBU alkid reçinelerinin su dayanımı.	103
Tablo 4.64: YRU ve YBU alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.	103
Tablo 4.65: YRU ve YBU alkid reçinelerinin çevre dayanımı.	103
Tablo 4.66: MRU ve MBU alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.	103
Tablo 4.67: MRU ve MBU alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.	103
Tablo 4.68: MRU ve MBU alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.	104
Tablo 4.69: MRU ve MBU alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	104
Tablo 4.70: MRU ve MBU alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	104
Tablo 4.71: MRU ve MBU alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.	104
Tablo 4.72: MRU ve MBU alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.	104
Tablo 4.73: MRU ve MBU alkid reçinelerinin su dayanımı.	104
Tablo 4.74: MRU ve MBU alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.	104
Tablo 4.75: MRU ve MBU alkid reçinelerinin çevre dayanımı.	104
Tablo 4.76: Alkid reçinelerin viskozite ölçüm sonuçları.	105
Tablo 4.77: Kısa yağlı referans alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.	109
Tablo 4.78: Kısa yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.	109
Tablo 4.79: Kısa yağlı ticari alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.	109
Tablo 4.80: %5 ER içeren MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	110
Tablo 4.81: %10 ER içeren MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	110

Tablo 4.82: %15 ER içeren MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.....	110
Tablo 4.83: MRKA/MFR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.....	110
Tablo 4.84: MRKA/MFR/ER harmanları asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.....	110
Tablo 4.85: MRKA/MFR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.....	110
Tablo 4.86: MRKA/MFR/ER harmanları çevre dayanımı.	111
Tablo 4.87: MRKA/MFR/ER harmanları su dayanımı.	111
Tablo 4.88: MRKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı.	111
Tablo 4.89: %5 ER içeren MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.....	111
Tablo 4.90: %10 ER içeren MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.....	112
Tablo 4.91: %15 ER içeren MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.....	112
Tablo 4.92: MBKA/MFR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	112
Tablo 4.93: MBKA/MFR/ER harmanları asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.....	112
Tablo 4.94: MBKA/MFR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.....	112
Tablo 4.95: MBKA/MFR/ER harmanları çevre dayanımı.	112
Tablo 4.96: MBKA/MFR/ER harmanları su dayanımı.	112
Tablo 4.97: MBKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı.	113
Tablo 4.98: %5 ER içeren TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	113
Tablo 4.99: %10 ER içeren TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	113
Tablo 4.100: %15 ER içeren TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	113
Tablo 4.101: TKA/MFR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	114
Tablo 4.102: TKA/MFR/ER harmanları asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.....	114
Tablo 4.103: TKA/MFR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.	114
Tablo 4.104: TKA/MFR/ER harmanları çevre dayanımı.	114
Tablo 4.105: TKA/MFR/ER harmanları su dayanımı.	114
Tablo 4.106: TKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı.	114
Tablo 4.107: YBKA/MFR/ER harmanı fiziksel yüzey örtü özellikleri.....	115
Tablo 4.108: YBKA/MFR/ER harmanı alkali, asit ve tuz dayanımı.....	115

Tablo 4.109: YBKA/MFR/ER harmanı çözücü dayanımı.	115
Tablo 4.110: YBKA/MFR/ER harmanı su ve çevre dayanımı.	115
Tablo 4.111: Uzun yağlı referans alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.	116
Tablo 4.112: Uzun yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri	116
Tablo 4.113: Uzun yağlı ticari alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.	116
Tablo 4.114: %5 ER içeren MRUA/KR/ER harmanlarının fiziksel yüzey örtü özellikleri.	117
Tablo 4.115: %10 ER içeren MRUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	117
Tablo 4.116: %15 ER içeren MRUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	117
Tablo 4.117: MRUA/KR/ER harmanları alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	117
Tablo 4.118: MRUA/KR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.....	118
Tablo 4.119: MRUA/KR/ER harmanları asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.....	118
Tablo 4.120: MRUA/KR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.....	118
Tablo 4.121: MRUA/KR/ER harmanları çevre dayanımı.	118
Tablo 4.122: MRUA/KR/ER harmanları su dayanımı.	118
Tablo 4.123: MRUA/KR/ER harmanları çözücü dayanımı.	118
Tablo 4.124: %5 ER içeren MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	119
Tablo 4.125: %10 ER içeren MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	119
Tablo 4.126: %15 ER içeren MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	119
Tablo 4.127: MBUA/KR/ER harmanları alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	119
Tablo 4.128: MBUA/KR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.....	120
Tablo 4.129: MBUA/KR/ER harmanları asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.....	120
Tablo 4.130: MBUA/KR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.....	120
Tablo 4.131: MBUA/KR/ER harmanları çevre dayanımı.	120
Tablo 4.132: MBUA/KR/ER harmanları su dayanımı.	120
Tablo 4.133: MBUA/KR/ER harmanları çözücü dayanımı.	120

Tablo 4.134: %5 ER içeren TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	121
Tablo 4.135: %10 ER içeren TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	121
Tablo 4.136: %15 ER içeren TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.	121
Tablo 4.137: TUA/KR/ER harmanları alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	121
Tablo 4.138: TUA/KR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	122
Tablo 4.139: TUA/KR/ER harmanları asit (ağ. %3 H ₂ SO ₄) dayanımı.	122
Tablo 4.140: TUA/KR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.	122
Tablo 4.141: TUA/KR/ER harmanları çevre dayanımı.	122
Tablo 4.142: TUA/KR/ER harmanları su dayanımı.	122
Tablo 4.143: TUA/KR/ER harmanları çözücü dayanımı.	122
Tablo 4.144: YBUA/KR/ER harmanı fiziksel yüzey örtü özellikleri.	123
Tablo 4.145: YBUA/KR/ER harmanı alkali dayanımı.	123
Tablo 4.146: YBUA/KR/ER harmanı asit, tuz ve çevre dayanımı.	123
Tablo 4.147: YBUA/KR/ER harmanı çözücü dayanımı.	123
Tablo 4.148: YBUA/KR/ER harmanı su dayanımı.	123
Tablo 4.149: Kısa ve uzun yağlı alkid reçineler ile hazırlanan nano katkılı üçlü harmanların içerikleri, kısaltılmış adları ve sembolleri.	130
Tablo 4.150: Kısa yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının fiziksel yüzey örtü özellikleri.	144
Tablo 4.151: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının fiziksel yüzey örtü özellikleri.	144
Tablo 4.152: Kısa yağlı alkid nano katkılı üçlü harmanlarının alkali, asit, tuz ve çözücü dayanımları.	144
Tablo 4.153: Kısa yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının çözücü dayanımı.	144
Tablo 4.154: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının çözücü dayanımı.	145
Tablo 4.155: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.	145
Tablo 4.156: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.	145

Tablo 5.1: Kısa, orta ve uzun yağlı alkidlerin havada nihai kuruma dereceleri.	150
Tablo 5.2: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin sertlik değerleri.	153
Tablo 5.3: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin parlaklık değerleri.	154
Tablo 5.4: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin aşınma dayanımı değerleri.	155
Tablo 5.5: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin alkali dayanımı değerleri.....	157
Tablo 5.6: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin sıcaklık-%ağırlık kayıpları.....	161
Tablo 5.7: Seçilen MRKA/MFR/ER harman filmlerinin havada kuruma davranış profilleri ve nihai kuruma dereceleri.	172
Tablo 5.8: MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.	174
Tablo 5.9: MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.	175
Tablo 5.10: TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.	175
Tablo 5.11: YBKA/MFR/ER-70/30/10 harmanı fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.....	179
Tablo 5.12: MRKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı testleri sonuçları.....	183
Tablo 5.13: MBKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı testleri sonuçları.....	184
Tablo 5.14: TKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı testleri sonuçları.....	184
Tablo 5.15: Uzun yağlı AR/KR/ER harman filmlerinin havada kuruma davranış profilleri ve nihai kuruma dereceleri.	187
Tablo 5.16: MRUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.	188
Tablo 5.17: MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.	189
Tablo 5.18: TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.	189
Tablo 5.19: YBUA/KR/ER-70/30/10 harmanı fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.....	193
Tablo 5.20: MRUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testleri sonuçları...	195
Tablo 5.21: MRUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (%3 NaOH) testleri sonuçları.	195
Tablo 5.22: MBUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testleri sonuçları...	196
Tablo 5.23: MBUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (%3 NaOH) testleri sonuçları.	196
Tablo 5.24: TUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testleri sonuçları.	197
Tablo 5.25: TUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (%3 NaOH) testleri sonuçları.....	197

Tablo 5.26: YBUA/KR/ER-70/30/10 harmanı kimyasal yüzey örtü testleri sonuçları.	201
Tablo 5.27: MRKA, MBKA ve TKA ile hazırlanan harmanların sıcaklık-%ağırlık kayıpları.	203
Tablo 5.28: MRUA, MBUA ve TUA ile hazırlanan harmanların sıcaklık-%ağırlık kayıpları.	206
Tablo 5.29: Nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının sıcaklık-%ağırlık kayıpları.	218
Tablo 5.30: Nano katkılı MBUA/KR/ER harmanlarının sıcaklık-%ağırlık kayıpları.	219
Tablo 5.31: Uzun yağlı alkid (MBUA) nano katkılı harmanlarının alkali dayanımı.	224



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
e_A	: Asit ekivaleni toplamı
e_B	: Baz ekivaleni toplamı
E	: Ekivalen
f	: Çözelti faktörü
F	: Fonksiyonel grup sayısı
K	: K alkid sabiti
m_o	: Komponentlerin mol miktarı toplamı
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
N	: Çözeltinin normalitesi
R	: Baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı
S	: Çözelti sarfıyatı
S_o	: Örnek için çözelti sarfıyatı
S_s	: Şahit için çözelti sarfıyatı
$S\check{C}^+$	: Suda çözünen ara ürün
$S\check{C}^-$	: Suda çözünmeyen ara ürün
t	: Triol ekivaleni
T	: Numune miktarı
u	: Monoasit ekivaleni
w	: Tartım

Kısaltmalar	Açıklama
AI	: Asit indisi
AR	: Alkid reçine
BHET	: Bis(2-hidroksietil) tereftalat
1,4 BDO	: 1,4 bütandiol
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter)
EDS	: Enerji Dağıtıcı Spektrometre (Energy Dispersive Spectrometer)
EG	: Etilen glikol
ER	: Epoksi reçine
FA	: Ftalik anhidrit
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GLS	: Gliserin
HI	: Hidroksil indisi
II	: İyot indisi
KR	: Ketonik reçine
MFR	: Melamin formaldehit reçine
PET	: Poli(etilen tereftalat)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SHF	: Sikloheksanon formaldehit reçine
TGA	: Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric analysis)
XRD	: X-ışını Difraktometresi (X-Ray Diffraction)

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ATIK PET ŞİŞELERDEN ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ VE FARKLI REÇİNELERLE HARMANLARI

Demet Hayriye ÖZALTUN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman : Prof. Dr. Işıl ACAR

Bu çalışmada, yüksek performanslı kaplama malzemesi olarak kullanılmak üzere, atık PET esaslı alkid reçinelerin, farklı reçineler kullanılarak iki farklı kombinasyonda üçlü harmanlarının ve farklı tür/oranlarda nanopartikül içeren nano katkılı üçlü harmanlarının hazırlanması ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla dört aşamalı bir çalışma yapılmıştır.

Birinci aşamada, atık PET şişe kırıntıları (8-10 mesh), atmosferik basınçta, beş boyunlu cam reaktörde etilen glikol kullanılarak, glikoliz reaksiyonu ile depolimerize edilmiştir. Elde edilen ham depolimerizasyon ürünü, sıcak su ile ekstrakte edilerek saflaştırılmıştır. Böylece suda çözünmeyen fraksiyon (SC-) ve suda çözünen kristallenebilir fraksiyon (SC+) birbirinden ayrılmıştır. Bu saflaştırılmış ara ürünler, fonksiyonel grup analizleri ve DSC ile karakterize edilmiştir.

İkinci aşamada, saflaştırılmış atık PET ara ürününü (BHET) içeren kısa, orta ve uzun yağlı, dört bileşenli BHET esaslı alkid reçineler, hem yağ asidi hem de monogliseric yöntemleriyle sentezlenmiştir. Ek olarak, karşılaştırma amacıyla BHET içermeyen kısa, orta ve uzun yağlı referans alkid reçineleri de sentezlenmiştir. Referans alkid reçinelerinin sentezinde ayçiçek yağı veya ayçiçek yağ asidi, 1,4 bütandiol, ftalik anhidrit ve gliserin kullanılmıştır. Atık PET esaslı alkid reçinelerinin sentezinde, alkid reçinenin diol bileşeni yerine %100 oranında BHET formülasyona ilave edilmiştir.

Üçüncü aşamada fiziksel yüzey örtü testleri (kuruma, sertlik, yapışma, aşınma dayanımı, darbe dayanımı, parlaklık), kimyasal yüzey örtü testleri (alkali, asit, su, tuz, çözücü ve çevre dayanımları), TGA ve FTIR analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, diğer reçineler ile üçlü harmanlar hazırlamak için en iyi özelliklere sahip referans ve BHET esaslı alkid reçineler seçilmiştir.

Dördüncü aşamada, seçilen monogliserid yöntemiyle sentezlenmiş kısa yağlı ve uzun yağlı alkid reçinelerin üçlü harmanları hazırlanmıştır. Kısa yağlı alkid reçineler kullanılarak; referans ve BHET esaslı alkid reçine-melamin formaldehit reçine-epoksi reçine üçlü harmanları hazırlanmıştır. Uzun yağlı alkid reçineler kullanılarak; referans ve BHET esaslı alkid reçine-ketonik reçine-epoksi reçine üçlü harmanları hazırlanmıştır. Daha sonra, üçlü harmanlardan filmler hazırlanmış ve bu filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ile TGA ve FTIR analizleri yapılmıştır. Böylece üçlü harmanların hazırlanması için optimum reçine oranları belirlenmiştir. Optimum oranlarda hazırlanan harmanlara, farklı türde (ZnO ve NiO) ve oranlarda (%3 ve %5) nanopartiküller ilave edilerek, nano katkılı BHET içeren alkid esaslı üçlü harmanlar elde edilmiş ve bu harmanlar FTIR, XRD, SEM, EDS, TGA ve DSC analizleri ile karakterize edilmiştir. Ardından yüzey örtü özellikleri de belirlenmiştir. |

Haziran 2023, [278] sayfa.

Anahtar kelimeler: | Atık PET, BHET, Alkid Reçine, Harman, Melamin-formaldehit Reçine, Epoksi Reçine, Ketonik Reçine, Yüzey Kaplama |

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

ALKYD RESIN PRODUCTION FROM WASTE PET BOTTLES AND THEIR BLENDS WITH DIFFERENT RESINS

Demet Hayriye ÖZALTUN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies Programme

Supervisor : Prof. Dr. Işıl ACAR

In this study, it was aimed to prepare and characterize triple blends in two different combinations of waste PET-based alkyd resins containing nanoparticles in different types and proportions, using different resins to be used as a high performance coating material. For this purpose, a four-stage study was carried out.

In the first stage, waste PET bottle flakes (8-10 mesh) were depolymerized by glycolysis reaction using ethylene glycol at atmospheric pressure in the five-necked glass reactor. The raw depolymerization product were purified by extraction with hot water. Thus, the water-insoluble fraction (WIF) and the water-soluble crystallizable fraction (WSCF) were separated from each other. These purified intermediates were characterized by functional group analyses and DSC analysis.

In the second stage, short, medium, and long oil, four-component waste PET-based alkyd resins containing selected purified waste PET intermediate (BHET) were synthesized by both fatty acid and monoglyceride methods. In addition, short, medium, and long oil reference alkyd resins without BHET were also synthesized for comparison. In the synthesis of reference alkyd resins, sunflower oil or sunflower fatty acid, 1,4 butanediol, phthalic anhydride, and glycerin were used. In the synthesis of waste PET-based alkyd resins, BHET were added in ratio of 100% to the formulation instead of the diol component of the alkyd resin.

In the third stage, physical surface coating tests (drying, hardness, adhesion, abrasion resistance, impact resistance, gloss), chemical surface coating tests (alkali, acid, water, salt, solvent, and

environmental resistance), TGA and FTIR analyses were performed. According to the results, reference and BHET-based alkyd resins having the best properties were selected for preparing triple blends with other resins.

In the fourth stage, triple blends of selected short oil and long oil alkyd resins, which were synthesized by the monoglyceride method, were prepared. Using short oil alkyd resins; reference and BHET based alkyd resin-melamine formaldehyde resin-epoxy resin triple blends were prepared. By using long oil alkyd resins; reference and BHET based alkyd resin-ketonic resin-epoxy resin triple blends were prepared. Then, the films were prepared from these triple blends, and physical and chemical surface coating tests, TGA, and FTIR analyses of the films were performed. Thus, optimum resin ratios were determined for the preparation of triple blends. BHET containing alkyd-based triple blends with nanoparticle were prepared by adding nanoparticles in different types (ZnO and NiO) and proportions (3% and 5%) to the blends prepared at optimum ratios and these blends characterized by FTIR, XRD, SEM, EDS, TGA and DSC analyses. Then, the surface coating properties were also determined. |

June 2023, |278| pages.

Keywords: | Waste PET, BHET, Alkyd Resin, Blend, Melamine-Formaldehyde Resin, Epoxy Resin, Ketonic Resin, Surface Coating, |

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve sanayileşmeye bağlı olarak tüketim alışkanlıklarının değişmesi, plastik malzemelerin kullanımında önemli miktarda artışa sebep olmuştur. Günlük hayatımızda plastik ürünlerin varlığı; gıda koruma, hijyen, modern sağlık hizmetleri, elektrik elektronik uygulamaları, inşaat sektörü gibi birçok alanda topluma büyük faydalar sağlamaktadır. Plastiklerin ambalaj malzemesi olarak kullanımı günümüzde daha da önem kazanan gıda kayıplarında kayda değer düşüşler sağlamıştır. Bu ve benzeri nedenlerle plastiklerin en büyük ve önemli kullanım alanı ambalaj sektörü haline gelmiştir ve bu sektörde en fazla kullanılan plastik türü, poli(etilen tereftalat) (PET)'dir. PET'in kullanımının bu denli artması atık problemlerini de beraberinde getirmiştir. PET tamamen geri dönüştürülebilir bir plastiktir ve bu nedenle geri kazanımı alanında çok fazla çalışma yapılmaktadır. PET'in en verimli geri kazanım yöntemi olan kimyasal geri kazanım ile elde edilen hammaddeler, yeniden PET sentezinde ya da alkid, poliüretan, epoksi vb. gibi başka polimerlerin sentezinde kullanılabilir. PET'in geri kazanım yöntemi olan kimyasal geri kazanım ile elde edilen hammaddeler, yeniden PET sentezinde ya da alkid, poliüretan, epoksi vb. gibi başka polimerlerin sentezinde kullanılabilir.

Bu doğrultuda, tez kapsamında, hem atık PET plastiklerin değerlendirilmesi, hem de alkid reçinelerin özelliklerini iyileştirerek kullanım sahasını geliştirmek amacıyla, alkid reçinelerin sahip olduğu üstün özelliklerinden taviz vermeden, atık PET esaslı alkid reçinelerin sentezi ve atık PET esaslı alkid reçinelerin diğer reçineler ile harmanlarının / nano katkılı harmanlarının hazırlanması amaçlanmıştır.

Bu amaçla öncelikle, atık PET şişe kırıntıları glikoliz yöntemiyle depolimerize edilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonu; etilen glikol (EG) kullanılarak atmosferik basınçta 185°C'de gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ham ürün sıcak su ile ekstrakte edilerek saflaştırılmış, böylece suda çözünmeyen (SÇ-) ve suda çözünerek kristallenebilen (SÇ+) fraksiyonlarına ayrılmıştır. Depolimerizasyon reaksiyonunda; PET monomeri (BHET) ve PET dimerinden oluşan ara ürünler elde edilmiştir.

Daha sonra, atık PET depolimerizasyon ara ürünü BHET'in alkid reçine sentezinde kullanılan hammaddeler yerine ikame edilmesi ile BHET içeren alkid reçineler sentezlenmiştir. Kısa, orta ve uzun yağlı, dört komponentli referans ve BHET esaslı alkid reçineler hem monogliserid ve

hem de yağ asidi metodu kullanılarak hazırlanmıştır. BHET içermeyen referans reçineler, karşılaştırma amacıyla aynı koşullarda sentezlenmiştir. Referans alkid reçinelerinin sentezinde, ayçiçek yağı veya ayçiçek yağ asidi, 1,4 bütandiol, ftalik anhidrit ve gliserin kullanılmıştır. BHET esaslı alkid reçinelerinin sentezinde, alkid reçinenin diol bileşeni yerine BHET formülasyona %100 oranında ilave edilmiştir. Takiben, tüm alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ile termal dayanımları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en iyi özellikleri veren monogliserid yöntemi ile sentezlenmiş olan kısa ve uzun yağlı referans ve BHET esaslı reçineler seçilmiştir. Takiben, farklı oranlarda “kısa yağlı alkid reçine / melamin formaldehit reçine / epoksi reçine” ve “uzun yağlı alkid reçine / ketonik reçine / epoksi reçine” üçlü reçine harmanları fiziksel harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Tüm harmanların yüzey örtü testleri ve termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Böylece üçlü harmanların hazırlanması için optimum reçine oranları belirlenmiştir. Optimum oranlarda hazırlanan harmanlara, farklı türde (ZnO ve NiO) ve oranlarda (%3 ve %5) nanopartiküller ilave edilerek, nano katkılı BHET esaslı üçlü harmanlar elde edilmiştir. Hazırlanan nano katkılı harmanların karakterizasyonu, FTIR, XRD, SEM-EDS, TGA ve DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ardından, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri de belirlenmiştir.

Sonuç olarak; atık PET depolimerizasyon ara ürünü olan BHET, alkid reçine formülasyonlarına başarı ile dâhil edilmiş; BHET esaslı alkid reçineler kullanılarak hazırlanan alkid/melamin formaldehit/epoksi ve alkid/ketonik/epoksi üçlü harmanlarının ve nano katkılı üçlü harmanlarının yüzey örtü ve termal özellikleri, bu harmanların kaplama materyali olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. PLASTİKLER, TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ DURUMU, ÇEVRESEL ETKİLERİ

Plastik kelimesi, Yunanca döküm ve büyüme anlamlarına gelen “plastikos” kelimesinden türemiştir. 1907 yılında ilk sentetik plastik sentezine, Belçikalı kimyacı Leo Baekeland öncülük etmiştir. Büyük ölçekli üretimi 1950’lere dayanmasına rağmen, günümüzde plastik veya sentetik polimerlerin olmadığı bir dünya mümkün görünmemektedir. Dünyada plastik tüketim miktarı, 1950’li yıllarda 5 milyon ton seviyesinde iken, bu rakam 2001 yılında 100 milyon tona ulaşmıştır [Siddique ve diğ., 2008; Geyer ve diğ., 2017].

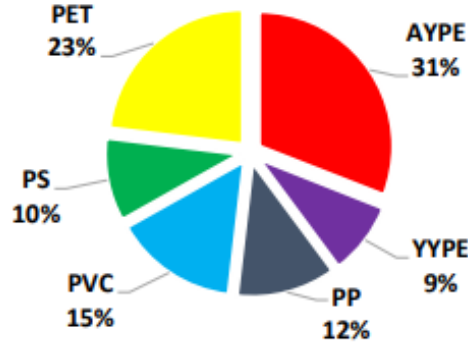
En fazla kullanılan plastikler; polietilen tereftalat (PET), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polivinilklorür (PVC), polipropilen (PP) ve polistiren (PS)’dir. Polikarbonat (PC), akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve poliüretan (PUR) ise mühendislik plastikleri olarak adlandırılır. PET gıdaya uygunluğu, yüksek mekanik mukavemeti, kimyasal direnci-inertliği, düşük oksijen geçirgenliği, şeffaflığı ve hafifliği nedeniyle ambalaj sektöründe geniş kullanım alanı bularak, küresel plastik talebinin %30’unu oluşturmaktadır [Tramis ve diğ., 2021; Wang ve diğ., 2021].

Plastik ambalajların hafiflik ve dayanıklılık özelliklerinin yanı sıra, yaşam döngüsündeki karbon emisyonu değerlerine bakıldığında alternatif olan kağıt, cam ve metal ambalajlara göre 2,7 kat daha az sera gazı salımı yaptığı bilinmektedir [Pilz ve diğ., 2010].

Plastik ambalaj malzemelerine alternatif olarak üretilecek aynı miktarda kâğıt ambalaj malzemesinin üretiminde 4,5 kat daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Üretiminde kullanılan fazla enerjinin yanı sıra geri dönüşüm aşamasında plastikler 120-200°C’de geri dönüştürülebilirken, alüminyum 650°C, cam ise 1400°C’de geri dönüştürülebilmektedir. Geri dönüşüm sırasında plastikler en az enerjiyi harcayan, en çevreci malzemelerdir [WEB 1].

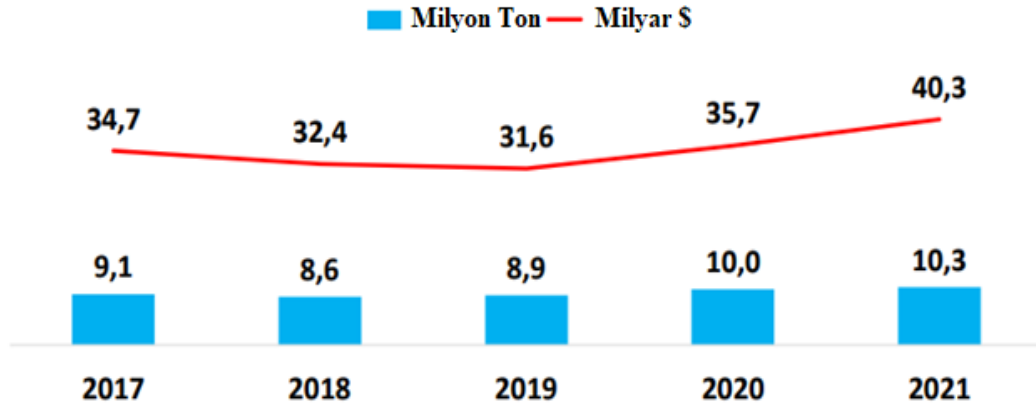
Türkiye’de 2020 yılında toplam plastik hammadde üretiminin 1 milyon ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir. 2020 yılında üretilen toplam plastik hammaddenin %31’ini AYPE, %9’unu YYPE, %15’ini PVC, %12’sini PP, %10’unu PS, %23’ünü de PET

oluşturmuştur. 2020 yılında Türkiye’de üretilen plastik hammaddelerin, türlerine göre miktarları Şekil 2.1’de verilmiştir [WEB 1].



Şekil 2.1: Plastik hammadde üretimi (2020).

Ülkemizdeki tek entegre petrokimya tesis olan PETKİM’de, AYPE başta olmak üzere YYPE, PVC, PP gibi plastik hammadde üretilmektedir. PET ve PS üreten tesislerle birlikte 2021 yılında Türkiye’de plastik hammadde toplam üretimi yaklaşık 1 milyon ton seviyesinde iken, plastik endüstrisinin toplam üretimi, 10 milyon ton, cirosu ise 40,3 milyar dolar seviyesindedir (Şekil 2.2) [WEB 1].



Şekil 2.2: 2021 yılında Türkiye’de toplam plastik üretimi ve cirosu.

Ülkemizde plastik sektörünü besleyecek petrokimya endüstrisinin, plastik endüstrisi ile aynı büyüklükte olmaması nedeniyle, plastik üretiminde kullanılan hammaddelerin büyük çoğunluğunun ithal hammaddelerden karşılanması gerekmektedir. Bu noktada plastiklerin geri dönüştürülmesi büyük önem kazanmaktadır.

PET üretimine yönelik gerçekleştirilen ve nihai kullanımda işlenmemiş veya geri dönüştürülmüş polimerin herhangi bir fark olmaksızın kullanılabileceği varsayımıyla yapılan bir çalışmada, 1 kg saf PET hammaddesi üretimi için 77 MJ enerji gerekirken, 1 kg geri

dönüştürülmüş PET üretiminin ise ayırma ve yeniden işleme faaliyetlerinden gelen proses atıklarının enerji geri kazanımı için kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak 42 ila 55 MJ aralığında enerji gerektirdiği gösterilmektedir [Arena ve diğ., 2003].

2021 yılında gerçekleşen 10,3 milyon tonluk plastik ürün üretiminin 4,33 milyon tonu plastik ambalaj malzemelerinden oluşmaktadır [WEB 1]. Artan hazır ve paketlenmiş gıda üretimine paralel olarak, ülkemizde 2030 yılına kadar kişi başı plastik tüketiminin yılda 70 kilograma ulaşacağı öngörülmekte ve Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2030 yılında nüfusun 100 milyona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu durum neticesinde, yılda ortalama 7 milyon ton plastik atığın bertaraf ve geri kazanım problemi ile karşı karşıya kalınacaktır.

Plastiklerin günlük hayatta sağladığı kolaylıkların vazgeçilmez boyutlarda olması nedeniyle oluşturdukları atık problemlerinin de geç kalınmadan etkin şekilde yönetilmesi gerekmektedir. Plastik atıklar doğaya atıldıklarında hem görüntü kirliliğine sebep olmakta hem de çevredeki canlılara ve toprağa zarar vermektedir. Denize atılan plastiklerin deniz ekosistemine verdiği zararların yanı sıra zamanla güneş ışığının etkisiyle bozularak mikroplastiklere dönüştüğü ve deniz canlılarının vücudunda biriktiği belirtilmektedir. Dünya sağlık örgütüne göre içme sularında insan sağlığını olumsuz yönde etkileyecek mikroplastikler bulunmaktadır [Tramis ve diğ., 2021; Awaja ve Pavel, 2005; Guo ve Wang, 2019].

Plastik geri dönüşüm teknolojileri, plastiklerin en genç malzeme olması nedeniyle henüz gelişim aşamasındadır [Torlakoğlu, 2008]. Birçok ülke hala sürdürülebilir geri dönüşüm uygulamalarına sahip değildir. Atıkların büyük çoğunluğu gömülerek bertaraf edilmektedir. Atık gömme işleminin yasaklandığı ülkelerde ise, geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı oranlarında artış yaşanmıştır. Ayrıca atık gömme işleminin son bulmasıyla sektörde ayırma, geri dönüşüm ve enerji geri kazanım tesisleriyle birçok kişiye istihdam sağlanması mümkün olmaktadır [WEB 1].

Plastik malzemelerin geri dönüşümünde; ayırmanın kolaylaştırılması ve tüketicinin bilinçlendirilmesi için 1980’li yıllarda Society of the Plastics Industry (SPI) tarafından plastik reçinelerin kodlandırılması sistemi geliştirilerek plastiklerin sınıflandırılmasına başlanmıştır [Erol, 2021; Tayyar ve Üstün, 2010]. Plastik atıklar, Tablo 2.1’de görüldüğü şekilde sınıflandırılmaktadır [WEB 2].

Tablo 2.1: Uluslararası plastik reçine tanımlama kod sistemi/plastiklerin sınıflandırılması.

 Kullanım Alanları	 • İçecek şişeleri • İlaç şişeleri • Halatlar • Kıyafetler • Halı elyafları	 • Süt şişeleri • Şampuan şişeleri • Sabun şişeleri • Çamaşır suyu şişeleri • Deterjan şişeleri	 • Gıda dışı şişeler • Borular • Pencereleler	 • Sterç filmler • Sandviç kutuları • Plastik torbalar • Sıkılabilir ürün şişeleri	 • Yoğurt kapları • Margarin Kutuları • Plastik şişe kapakları	 • Kağıt ardaklar • Plastik çatal-bıçaklar • Paketleme köpüğü	 • Biberonlar • Kompakt diskler • Damacanalılar
 Plastik Türü	 PET Polietilen Tereftalat	 HDPE High Density Polietilen	 PVC Poli Vinil Clorür	 LDPE Low Density Polietilen	 PP Polipropilen	 PS Polistiren	 DİĞER Çeşitli Plastikler
 Özellikler	• Şeffaf ve sert bir plastik türüdür	• Sıradan beyaz veya renkli	• Sert ve katı bir plastik türüdür	• Yumuşak ve esneyebilen bir plastik türüdür	• Sert fakat esneyebilen bir plastik türüdür	• Yumuşak ve esneyebilen bir plastik türüdür	• Akrilik ve naylon dahil diğer tüm plastik türleridir
 Geri Dönüşüm Oranları	 Çoğunlukla Dönüştürülür Kaldırım kenarı geri dönüşüm programlarının çoğu tarafından toplanır fakat bazen yalnızca boyutlu şişeler geri dönüştürülür.	 Çoğunlukla Dönüştürülür Kaldırım kenarı geri dönüşüm programlarının çoğu tarafından toplanır fakat bazen yalnızca boyutlu şişeler geri dönüştürülür.	 Genellikle Dönüştürülür Kaldırım kenarı programlarında sıklıkla geri dönüştürülmez ama Avrupa PVC endüstrisinde VinylPlus gibi programlar yoluyla yaygın olarak geri dönüştürülür.	 Genellikle Dönüştürülür Kaldırım kenarı programlarında sıklıkla geri dönüştürülmez fakat bazı ülkeler tarafından kabul edilir. Plastik alışveriş torbaları, geri dönüşüm için bir çok markete geri götürülebilir.	 Nadiren Dönüştürülür Bazı kaldırım kenarı programlarında geri dönüştürülür.	 Nadiren Dönüştürülür Bazı kaldırım kenarı programlarında geri dönüştürülür.	 Nadiren Dönüştürülür Önceden geri dönüştürülmezdi fakat kaldırım kenarı programları tarafından kabul edilmeye başlandı.

Plastik atıkların yönetimi, çeşitli yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın kullanılan yöntem; atıkların vahşi depolama yapılarak çöp sahalarında biriktirilmesidir. Ancak bu yöntem ciddi çevresel tehlikeler meydana getirmektedir. Geniş depolama alanlarına duyulan ihtiyaç ve bu atıkların değerlendirilmemesinin meydana getirdiği ciddi ekonomik kayıplar düşünüldüğünde bu yöntemin toplum, çevre ve ekonomik açıdan sürdürülebilir olması imkânsızdır. En çok kullanılan ikinci yöntem ise; atıkların yakılarak bertarafıdır. Bu yöntem ile atıkların ortadan kaldırılması ve enerji kazanımı mümkün olsa da, yakma esnasında açığa çıkan

gazların atmosfere verdiği zararlar nedeniyle tercih edilmemektedir [Hopewell ve diğ., 2009; Tayyar ve Üstün, 2010].

Atıkların kaynak olarak kullanımı, kaynakların daha verimli tüketilmesini sağlayacak önemli bir koşuldur. Atıkların gömülmesini yasaklayan düzenlemelere ek olarak, çevresel fayda bakımından değerlendirildiğinde, etkin geri kazanım yöntemlerine dair yeni teknolojilerin desteklenmesi de atık yönetiminde önemlidir. Geri dönüşüm yöntemleri arasında, mekanik geri dönüşüm dünyada ve ülkemizde artış göstermiştir. Geri dönüşüm girdisi olan plastik atıkların ülkeler arası ticaretine de başlanmıştır [WEB 1].

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2020 yılı verilerine göre, Türkiye’de toplam 104,8 milyon ton atık oluşmuştur. Toplam atığın %56,3’ü atık işleme tesislerine ve %24,2’si düzenli depolama tesislerine gönderilmiştir. %7,1’i işyeri sahasında depolanmış; %7’si tesis bünyesinde geri kazanılmıştır. %3,2’si belediye veya Organize Sanayi Bölgesi yönetimleri tarafından toplanmıştır. %1,7’si beraber yakma (ko-insinerasyon) veya yakma tesislerine gönderilmiştir. %0,4’ü dolgu malzemesi olarak kullanılmış ve doğaya yeniden kazandırılmıştır. %0,1’i ise diğer yöntemlerle bertaraf edilmiştir [WEB 3].

Atık hizmeti verilen belediyelerde toplanan 32,3 milyon ton atığın, %13,2’si geri kazanım tesislerine gönderilirken, %0,4’ü ise açıkta yakılarak, gömülerek, dereye veya araziye dökülerek bertaraf edilmiştir. Atık bertarafı ve geri kazanımı tesislerinde işlenen 12,4 milyon ton atığın 78,3 milyon tonu bertaraf edilmiş; 49,1 milyon tonu ise geri kazanılmıştır. Atık geri kazanım lisansı olan beraber yakma (ko-insinerasyon) tesislerinde, 1,3 milyon ton atık yakılarak enerji geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Kompost ve beraber yakma tesisleri hariç lisansı olan diğer atık geri kazanım tesislerinde ise, toplam 47,6 milyon ton metal, plastik, kâğıt, mineral vb. atık geri kazanılmıştır [WEB 3].

Plastik atıkların çevreye zararının en az seviyede olabilmesi için, dünyada atık yönetiminde 3R (Reduce-Reuse-Recycle) prensibi benimsenmektedir (Şekil 2.3). Bu prensibe göre, plastik atıkların, dolayısıyla plastik tüketiminin ve üretiminin azaltılması, sonrasında açığa çıkan plastik atıkların yeniden kullanımı ve ardından geri dönüşümü şeklinde bir hiyerarşi izlenmelidir. Plastik atıkların çöp sahalarına depolanması-gömülmesi, yakılması asla tercih edilmemeli, bu atıklardan enerji kazanımı en son tercih olarak değerlendirilmelidir.



Şekil 2.3: Plastik atık yönetiminde 3R döngüsü.

Günümüzde, çevreci, ekonomik ve sürdürülebilir yaklaşımlar doğrultusunda atıkların geri dönüşümü yukarıda bahsedilen yöntemlere güçlü bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Tablo 2.2’de plastik geri dönüşümünün, ASTM ve ISO standartlarına göre sınıflandırılması yer almaktadır [Erol, 2021].

Tablo 2.2: Plastik geri kazanım/geri dönüşüm yöntemleri.

ASTM D5033	ISO 15270	AÇIKLAMA
Primer Geri Kazanım	Mekaniksel Geri Kazanım	Plastiklerin boyutlarının küçültülmesi ve orijinal plastik üretiminde tekrar kullanılması
Sekonder Geri Kazanım	Mekaniksel Geri Kazanım	Plastiklerin boyutlarının küçültülmesi ve ikincil kalitede ürün üretiminde kullanılması
Tersiyer Geri Kazanım	Kimyasal Geri Kazanım	Kimyasal yöntemler kullanılarak plastiğin monomerine, oligomerlerine dönüştürülmesi
Kuaterner Geri Kazanım	Enerjisel Geri Kazanım	Yakma işlemi uygulanarak ısı ve elektrik enerjisi üretiminin sağlanması

Her yıl üretim süreçlerinden veya belediye katı atıklarından çok sayıda atık malzeme üretilir. Katı atık yönetiminin dünya için büyük bir sorun teşkil etmesi nedeniyle, atıkların yeniden kullanımı, çekici bir alternatif haline gelmiştir. Avrupa Plastik Geri Dönüşüm ve Geri Kazanım Derneği (EPRO) verilerine göre, 2012 yılında, tüm plastik ambalaj atıklarının %34,7’si olan 5,4 milyon ton plastik geri dönüştürülmüştür [Grigore, M., 2017].

Plastiklerin mekanik geri kazanımı sonunda, malzemenin özelliklerinde meydana gelen kayıplar nedeniyle, tüm geri dönüşüm yöntemleri içerisinde, plastik atıkların kimyasal bileşenlerine geri dönüştürülmesini sağlayan kimyasal geri kazanım yöntemi en umut verici teknolojidir. Bu teknoloji ile edilen ürünler, sentez sırasında yeniden kullanılabilir ve bu sayede malzemelerde atık ürün kullanımından kaynaklı kalite düşüşü ortadan kalkmış olacaktır.

Üstelik mekanik geri dönüşüm yöntemi ile plastik atıklar en çok yedi kez geri dönüştürülebilirken, kimyasal geri kazanım yöntemi ile sonsuz kez geri dönüştürülmesi mümkündür. Geri dönüşüm tekniklerinin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.3'te sunulmuştur [Torlakoğlu, A., 2008; Grigore, M., 2017].

Tablo 2.3: Depolimerizasyon metodlarının avantaj ve dezavantajları.

GERİ DÖNÜŞÜM TEKNİĞİ	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Mekanik Geri Dönüşüm	Düşük maliyetli, verimli, tekniği iyi bilinen	Ürün saflığının bozulması, ön işlem gerektirmesi
Kimyasal Geri Dönüşüm	PET için işlevsel, kolay teknoloji	Kondenzasyon polimerleri ile sınırlı olması
Enerji Geri Kazanımı	Polimerlerden yüksek miktarda enerji elde edilmesi	Ekolojik olarak kabul edilebilir olmaması

Günümüzde uygun şekilde sınıflandırılan plastikler mekanik olarak dönüştürülmektedir. Fakat kirlenmiş veya karıştırılmış durumdaki plastikler halen yakılmakta, çöp sahalarında depolanmakta ya da ihraç edilmektedir.

Kimyasal geri dönüşüm yöntemi ise, mekanik geri dönüşüm yoluyla dönüştürülemeyen kontamine ve/veya karışık plastiklerin geri dönüşümünü mümkün kılmaktadır. Bu yöntemin, diğer bir faydası da uzun yıllar kullanım sonrasında ömrünü tamamlamış plastiklerdeki önem arz eden maddeleri ayırma ve elde edebilme potansiyelidir. Kimyasal geri dönüşüm yoluyla ömrünü tamamlamış plastiklerden elde edilen kimyasallar kullanılarak, saf hammaddeden üretilen plastiklere eşdeğer kalitede ürünler elde edilebilmektedir. Bu nedenle kimyasal geri dönüşüm yoluyla elde edilen hammaddeler kullanılarak sentezlenen plastiklerin yüksek kaliteli uygulamalarda kullanımı mümkündür. Bu şekilde elde edilen hammaddeler yeni plastiklerin üretimi için kullanılabileceğinden fosil hammadde kullanımını da azaltacaktır. Kimyasal geri kazanım sayesinde, plastik atıkların yakma ve enerji geri kazanımı amacıyla değerlendirilmesi sırasında açığa çıkan CO₂ emisyonunun da azaltılması sağlanmaktadır [WEB 4].

Başarılı bir geri dönüşüm programı; yalnızca tüketici sonrası atıkların toplanmasına değil, toplanan ve geri kazanılan atıklar kullanılarak elde edilen ürünlerin satın alınıp alınmadığına da bağlıdır. PET endüstrisi bu nedenle geri kazanılmış malzemelerin kullanımına yönelik yeni uygulama alanları bulabilme amacıyla sürekli araştırma yapmaktadır. Son zamanlarda, PET atıklarının doymamış poliester, poliüretan köpükler ve polimer beton gibi özel ürünlerin üretimi için kullanımında artan bir ilgi gözlenmiştir.

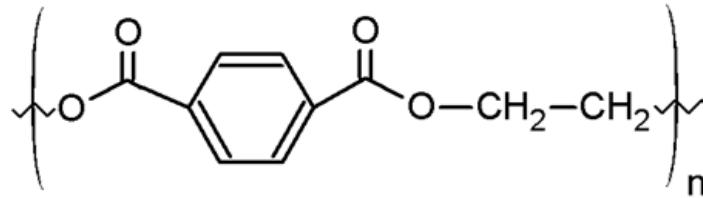
Farklı plastiklerin geri dönüşümü ile elde edilen ürünlerin kullanım alanları Tablo 2.4'te sunulmuştur [Karayannidis ve diğ., 2005; Grigore, 2017].

Tablo 2.4: Geri kazanılmış plastik atıkların kullanım alanları.

GERİ DÖNÜŞÜM NO	PLASTİK	KULLANIM ALANLARI
1	PET	İçecek Şişeleri, Deterjan Şişeleri, Şeffaf Ambalajlar, Tekstil Elyafı
2	PVC	Gıda Ambalajı, Tekstil, Medikal Malzeme, İçecek Şişeleri
3	YYPE	Deterjan Şişeleri, Tarım Amaçlı Sulama Boruları, Kompost Kutuları
4	AYPE	Şişe, Plastik Boru, Gıda Paketleri
5	PP	Kompost Kutuları, Çöp Kutuları
6	PS	Tek Kullanımlık Çatal, Kaşıklar
7	Diğer	Konteyner

2.2. POLİETİLEN TEREF TALAT (PET)

Poli etilen tereftalat (PET) kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen termoplastik lineer bir poliesterdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: PET'in tekrarlanan birimi.

PET eriyik halden katı faza geçişte gerçekleştirilen soğutma işlemine göre amorf ya da yarı kristalin olarak elde edilebilmektedir. PET'in erime sıcaklığı, 250 ile 265°C arasındadır. PET'in kristalinitesi arttıkça erime noktası 265°C'ye yükselmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), 67 ile 140°C arasındadır. Eriyik PET'in hızlı bir şekilde soğutulmasıyla camsı geçiş sıcaklığı düşük, amorf, şeffaf PET ürünler elde edilirken, yavaş bir şekilde soğutulmasıyla opak, erime noktası daha yüksek yarı kristalin PET elde edilmektedir.

Tablo 2.5'te PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri yer almaktadır [Awaja ve Pavel, 2005; Tayyar ve Üstün, 2010].

Tablo 2.5: PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

ÖZELLİK	DEĞER
Molekül Ağırlığı (tekrarlanan birim)	192 g/mol
Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı	30.000–80.000 g/mol
Yoğunluk	1,41 g/cm ³
Camsı Geçiş Sıcaklığı	69–115°C
Erime Sıcaklığı	255-265°C
Kopma Mukavemeti	50 MPa
Gerilme Mukavemeti (Young Modülü)	1700 MPa
Akma Dayanımı	4 %
Darbe Dayanımı	90 J/m
Su Absorpsiyonu (24 saat sonra)	0.5 %

Dünyada pek çok şirket farklı ticari isimlerle saf PET üretimi yapmaktadır. Tablo 2.6'da PET'in farklı ticari isimleri ve üretimi yapan firmalar verilmiştir [Elamri ve diğ., 2017].

Tablo 2.6: PET'in ticari isimleri ve üreticileri.

TİCARİ UNVAN	ÜRETİCİ FİRMA
Arnit	DSM Mühendislik Plastikleri
Diolen	ENKA-Glazstoff
Eastapac	Eastman Kimya Şirketi
Hostadur	Farbwerke HoechstAg
Mylar	EI Du Pont De Nemours&Co., Inc.
Melineks	Imperial Chemical Industries Ltd.
Rinit	Du Pont De Nemours&Co., Inc.

PET, en önemli poliester polimer olarak kabul edilmektedir. Şişelerde, otomotiv endüstrisinin farklı sektörlerinde, ev eşyaları, aydınlatma ürünleri, elektrikli ev aletleri ve malzeme taşıma ekipmanları gibi ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. PET filmler ve elyaflar, PET'in en eski uygulamalarıdır. Filmler, ısı ve çekme yoluyla çift eksenli yönlendirme ile üretilir. PET filmler fotoğraf uygulamalarında, röntgen filmlerinde ve gıda ambalajlarında kullanılmaktadır [Elamri ve diğ., 2017].

Düşük vizkoziteli PET; iplik, şişe, fotoğraf filmi gibi uygulamalarda kullanılırken, yüksek vizkoziteli PET (endüstriyel PET) ise kablo, emniyet kemeri vb. ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [Tayyar ve Üstün, 2010]. Tekstil uygulamalarında kullanılan PET'in,

polyester adıyla kullanımı yayginken, PET kısaltması genellikle ambalaj sektöründe kullanılır. PET dünya polimer üretiminin yaklaşık %18'ini oluşturur ve polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC)'den sonra en çok üretilen dördüncü polimerdir. Bununla birlikte, özellikle ambalaj sektöründe kullanılan çok yüksek miktarda PET, potansiyel bir atık problemi oluşturmaktadır [Dutt ve Soni, 2013]. Ancak, PET'in kullanımında en büyük avantaj tamamen geri dönüştürülebilir olmasıdır.

20.yüzyıldan bu yana, sahip olduğu üstün özellikleri sebebiyle, özellikle ambalaj sektöründe PET kullanımı artmıştır. PET'in tamamen geri dönüştürülebilir olması, sürekli büyüme halinde olan çok sayıda yeni pazarda kullanılmasını sağlamıştır. Kimyasal geri dönüşüm süreçlerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar artarak, hem PET'in yeniden sentezi için monomerlerin elde edilmesini, hem de doymamış poliester reçineleri, poliüretanlar, epoksi reçineler, vinil esterler, alkid reçineler gibi farklı sınıf polimerlerin sentezi için hammaddelerin eldesini içeren uygulamaların ilgi odağı olmasını sağlamıştır. PET'in fiziksel, termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde genellikle organokil, karbon nanotüpler ve karbon siyahı gibi çeşitli nano dolgu maddeleri kullanılır. Nano dolgu maddelerinin dâhil edilmesi, PET uygulamaları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin tekstil endüstrisinde kullanılan PET'in alev direncini iyileştirebilir, gıda ambalajında oksijen geçirgenliğini azaltabilir, takviye ve paketlenme ürünlerinde modülü (mekanik dayanımı) artırabilir. PET bazlı malzemelerin geliştirilmesinde gelecekteki eğilim, bunların organokiller, nanopartiküller ve nanolifler gibi farklı nanomalzemelerle güçlendirilmesi olacaktır. PET'in birçok alanda geniş uygulamaları nedeniyle, üretim hacminin gelecekte daha da artması beklenebilir [Awaja ve Pavel, 2005].

2.2.1. PET'in Sentezi

PET'in iki farklı yöntem ile sentezi mümkündür. PET; etilen glikol (EG)'ün ya bir aromatik diester (dimetil tereftalat-DMT) ya da diasit (tereftalik asit-TFA) ile poliestерifikasyon katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonu ile sentezlenir. Polikondenzasyon reaksiyonlarında yüksek dönüşümleri elde etmek için reaksiyona giren grupların stokiyometrik dengesi gerekse de, PET gibi poliesterleri üretmeye yönelik endüstriyel yöntemlerde, EG'ün stokiyometrik olarak fazlası kullanılmakta ve reaksiyon sonrasında sistemden uzaklaştırılarak geri kazanılmaktadır.

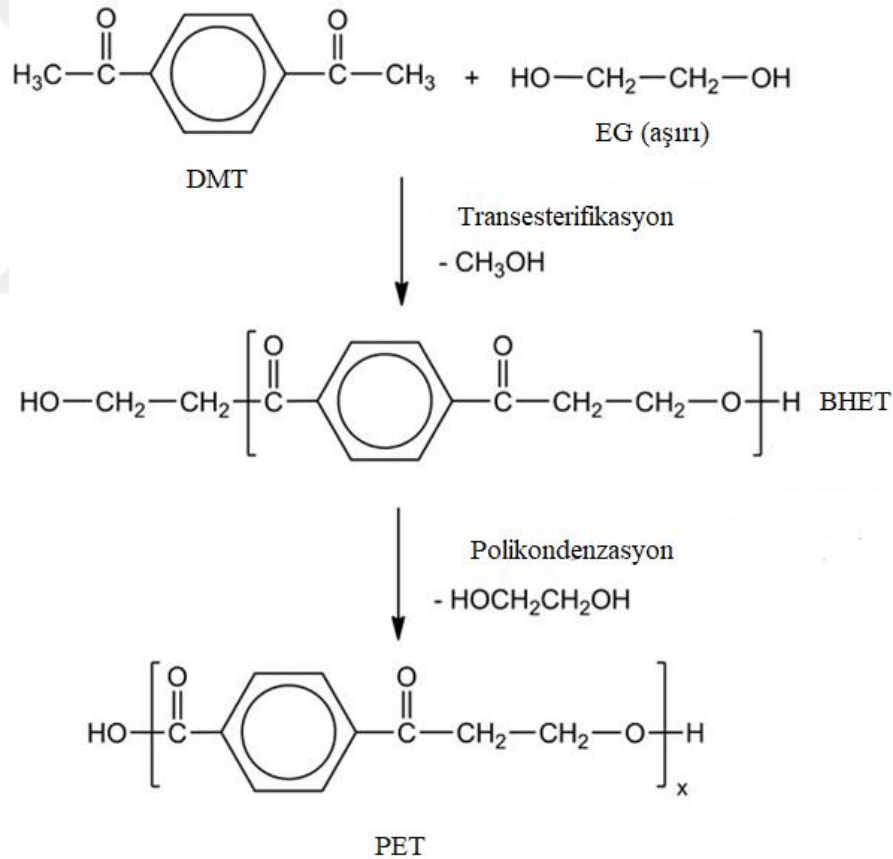
İlk yöntemde; PET sentezi, DMT ile EG arasındaki transesterifikasyon (ester değişimi) reaksiyonu ile kesikli olarak iki aşamada gerçekleşir. İkinci yöntemde ise, TFA ve EG

arasındaki doğrudan esterifikasyon reaksiyonu ile PET tek aşamada sentezlenir. Bu reaksiyon, asit ve alkol arasında gerçekleşen tipik bir Fisher esterifikasyon reaksiyonudur [Awaja ve Pavel, 2005; Elamri ve diğ., 2017].

- **Dimetil Tereftalat'tan PET Sentezi**

PET'in ilk endüstriyel sentezi, TFA'nın yeterince saf elde edilememesi nedeniyle, katalizör varlığında DMT ile EG (stokiyometrik olarak yaklaşık %30-50 fazla) arasındaki iki aşamalı eriyik polimerizasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. DMT ve EG polimerizasyonu ile PET üretimi, transesterifikasyon ve polikondenzasyon olmak üzere iki aşamada ilerler.

Şekil 2.5'te DMT ve EG'den yola çıkılarak PET sentezine ait reaksiyon adımları görülmektedir [Pergal ve Balaban, 2017].



Şekil 2.5: DMT ve EG'den iki aşamalı PET sentezi.

Birinci adım, transesterifikasyon aşamasıdır. Bu aşamada DMT'nin metil ester grupları bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET)'e dönüşmektedir ve reaksiyonun bu aşamasında az miktarda oligomer de oluşmaktadır. Bu reaksiyon, atmosfer basıncında, oksidatif yan reaksiyonları

önlemek için inert bir atmosferde ve 150-210°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. İlk adım sırasında açığa çıkan metanol destillenir ve hidroksietil sonlu tereftalat oligomerleri üretilir.

Molekül başına yalnızca bir tereftalat içeriyorsa, diester bis(2-hidroksietil) tereftalat olarak adlandırılır. Metanolün destillenme işlemi sona erdiğinde ilk adım tamamlanmış olur. İkinci adım, yani polikondenzasyon aşamasında, sıcaklık 270-280°C'ye yükseltilir (PET'in erime sıcaklığının üzerine) ve vakum uygulanarak, azot atmosferinde BHET ve transesterifikasyon aşamasında oluşan diğer düşük moleküler ağırlıklı oligomerlerin polikondenzasyon reaksiyonu ile PET üretilir. Polimerizasyon reaksiyonunun kontrolü, erimiş durumdaki polimerin viskozitesini gösteren viskozimetreler ile yapılmakta ve reaksiyon, istenilen viskozite değerine ulaştığında sonlandırılmaktadır [Torlakoğlu, 2008; Pergal ve Balaban, 2017].

Polikondenzasyon sırasında reaksiyon karışımının viskozitesi, polimerin molekül ağırlığındaki artışla birlikte artmakta ve uçucu maddelerin reaksiyon karışımından uzaklaşmasıyla, kütle aktarımı, hız sınırlayıcı bir süreç haline gelmektedir. Ayrıca, 300°C'nin üzerinde PET'in termal kararlılığı sınırlı olduğundan, polimerin bozunması gerçekleşmektedir. Polikondenzasyonun gerçekleştirilmesinde sıcaklık kontrolü ve katalizör seçimi çok önemlidir. İki adımda gerçekleşen PET sentez yönteminde reaksiyon süresi uzundur (5 ile 10 saat arasında) ve bu süre metal katalizör ilavesi ile azaltılabilmektedir [Thomas ve Visakh, 2011].

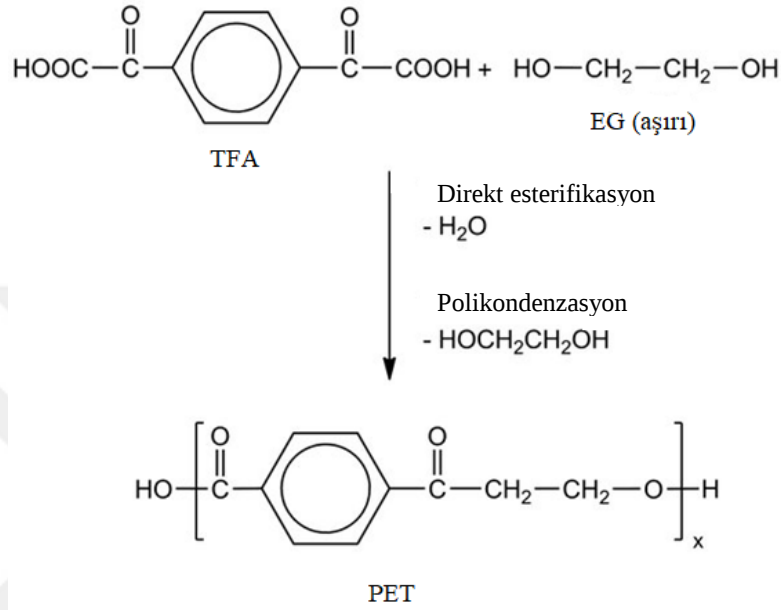
PET üretiminde, iki polimerizasyon kademesinin her birinde iki farklı katalizörün kombinasyonu kullanılır. Reaksiyonun ilk aşamasında; manganez, çinko, kalsiyum ve magnezyum asetatları gibi katalizörler kullanılırken, ikinci aşama için antimon trioksit en sık kullanılan katalizördür [Scheirs ve Long, 2003; Fakirov, 2002].

- ***Tereftalik Asitten PET Sentezi***

PET'in sentezinde kullanılan ikinci yöntem ilk yöntemle benzemekte birlikte, 1960'larda TFA'nın saf olarak üretilmesiyle yaygınlaşmıştır. Bu yöntemde PET sentezi; TFA ve EG'ün esterifikasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. TFA'nın EG içindeki düşük çözünürlüğünden dolayı, reaksiyon sıcaklığı 220-260°C aralığında tutulmaktadır. TFA ve EG'ün esterifikasyonu sonucu ara ürün BHET oluşurken, su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon dönüşümünü arttırmak için açığa çıkan suyun destillenerek uzaklaştırılması gerekmektedir. Takiben, ara ürün BHET'in 270-280°C aralığında polikondenzasyonu ile PET elde edilir. EG'ün fazlası destillenerek reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaktadır [Torlakoğlu, 2008; Awaja ve Pavel, 2005]. TFA'nın asit grubu, reaksiyonu katalizlediğinden ayrıca katalizör

ilavesi gerekli değildir. Bununla birlikte, asit gruplarının konsantrasyonu azaldığında, reaksiyon hızını korumak için metal katalizörler kullanılmaktadır.

Tereftalik asitten tek aşamalı PET sentezine ilişkin reaksiyon Şekil 2.6’da gösterilmektedir [Pergal ve Balaban, 2017].



Şekil 2.6: TFA ve EG’den tek aşamalı PET sentezi.

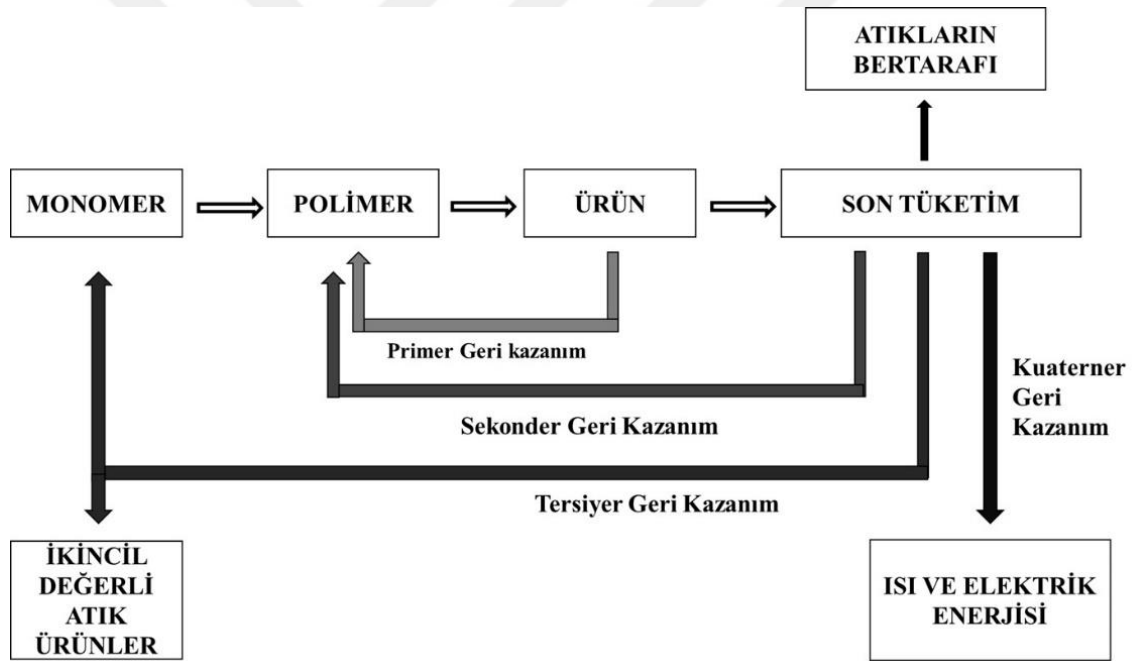
DMT’den PET üretimi, TFA’dan PET üretimi ile karşılaştırıldığında; DMT kullanılan iki aşamalı üretim yönteminin ana avantajlarından biri, pahalı ve korozyona dirençli reaktörlere ihtiyacı ortadan kaldırması, ayrıca çevreye zararlı kimyasalların (bromürler veya asetik asit gibi) üretim sırasında kullanılmamasıdır. İlk yıllarda DMT, TFA’ya göre daha kolay saflaştırıldığı için, tereftalat bazlı poliesterlerin üretiminde ağırlıklı olarak DMT kullanıldı. Ancak 1960’lı yıllardan itibaren saflaştırılmış TFA’nın üretimi, yeni teknolojilerin gelişmesini ve poliester sentezinde monomer olarak kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bununla birlikte, PET üretimi için her iki yöntemde de polikondenzasyon sırasında meydana gelen ikincil reaksiyonlar stokiyometrik oranı değiştirebilmektedir. Bu da, polikondenzasyonu sonlandırabilmekte veya son üründe istenmeyen özelliklere sebep olabilmektedir [Torlakoğlu, 2008; Awaja ve Pavel, 2005].

2.2.2. PET’in Geri Kazanımı

Kimyasal direnci ve mükemmel işlenebilme özellikleri sayesinde PET, günümüzde pek çok alanda vazgeçilemez bir malzemedir. Öte yandan sürekli artan tüketim ile meydana gelen atık

birikimi ve biyolojik olarak bozunmama özelliği sebebiyle PET atıkları küresel bir sorun haline gelmiştir. PET atıkların çevresel olarak zararlarını azaltmak ve ekonomik olarak topluma yararlı hale getirilmesi için en iyi yol geri dönüşüm süreçleridir. PET'in geri dönüşümü, günümüzde polimer geri dönüşümünün en verimli ve başarılı örneklerinden biridir. PET atıkların geri dönüşümü ilk kez St. Jude Polymer isimli şirket tarafından 1976 yılında gerçekleştirilmiş ve PET şişeler, plastik kemer ve boya fırçalarına dönüştürülmüştür. Ayrıca 1,246 kg PET şişeden mekanik geri kazanımla 1 kg PET talaşı, 1,133 kg PET şişeden kimyasal geri kazanımla 1 kg PET polimer elde edilebilmektedir [Tayyar ve Üstün, 2010].

PET atıkların geri dönüşümü çeşitli yöntemler ile yapılabilmekte olup bunlar primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner geri kazanım yöntemleridir [Güçlü 1995, Acar 1996]. Şekil 2.7'de geri kazanım yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir [Erol, 2021; Karayannidis ve Achilias, 2007].



Şekil 2.7: Atık PET'in geri kazanımında kullanılan yöntemler.

- **Primer Geri Kazanım**

PET ürünlerin üretimi esnasında meydana gelen artıkların ya da hatalı üretim sebebi ile kullanılamayan ürünlerin fabrika içerisinde geri dönüştürülerek tekrar üretim hattında kullanılmasıdır [Tayyar ve Üstün, 2010]. Kullanılan atıkların kirlenmemiş ve başka hiçbir atıkla karışmamış olması sayesinde bu yöntemin kullanılması kolay, düşük maliyetli ve son derece verimlidir [Karayannidis ve Achilias, 2007].

- **Sekonder Geri Kazanım**

PET atıkların geri dönüşümünün dünya çapındaki en yaygın türü olup bu yöntem ile atıklar kesme ve parçalama gibi fiziksel işlemlerle tekrar kullanılabilir hale getirilmektedir. PET atıkların üzerindeki etiketler, etiketlerin yapıştırıcıları ve PET ile birlikte kullanılan PVC gibi katkı malzemeleri, geri dönüşüm sonucu elde edilen ürünün matlaşmasına sebep olduğundan, bu yöntemin uygulanmasında atıkların benzer özellikte ve temiz olması son derece önemlidir. Ancak PET ve PVC'nin birlikte kullanılmış olduğu atıkların birbirinden ayrılmasının zor olması ve PET-PVC karışımının işlenmesi sırasında meydana gelen hidroklorik asit sebebi ile geri dönüştürülmüş ürünün rengi grileşmekte ve ticari değeri düşmektedir [Grigore, 2017; Karayannidis ve diğ., 2005].

Sekonder geri kazanım aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- ✓ Toplama ve ayırıştırma,
- ✓ Temizleme ve kurutma,
- ✓ Ufalama ve boyutlandırma,
- ✓ Renklendirme ve aglomerasyon,
- ✓ Peletleme ve ekstrüzyon,
- ✓ Son ürünün imalatı.

Sekonder geri kazanım ile elde edilen ürünler, her çevrim sonucu meydana gelen bozunma sebebi ile fiziksel özelliklerindeki saflık azaldığından gıda maddeleri ile kullanıma uygun değildir. Bu yöntem ile elde edilen ürünler daha çok tekstil, otomotiv, inşaat gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu şekilde geri kazanılmış ürünler saf PET ile karıştırılarak kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Her ne kadar düşük kalitede ürün elde edilse de sekonder geri kazanım çöp alanlarında atık PET birikmesinin azaltılmasında ucuz bir yol olarak tercih edilmektedir [Pergal ve Balaban, 2017].

- **Tersiyer Geri Kazanım**

PET atıkların hammadde olarak geri kazanılması yöntemidir. Tersiyer geri kazanım; piroliz ve kimyasal geri kazanım olmak üzere iki ayrı şekilde uygulanmaktadır [Ahrabi, 2009]. Piroliz yöntemi ile oksijensiz ya da az oksijenli ortamda ısı etkisiyle monomerler ve yakıt gazları üretilmektedir [Bednas ve diğ., 1981]. Kimyasal geri kazanım yönteminde ise monomerler, ara ürünler ya da diğer polimerlerin üretiminde kullanılabilecek hammaddeler elde edilmektedir. Bu yöntemler alkoliz, glikoliz, hidroliz, aminoliz ve amonolizdir [Koo ve diğ., 2014].

❖ *PET'in Pirolizi*

Yunanca ısı anlamına gelen “pyro” ve parçalanma anlamına gelen “lyse” kelimelerinden oluşan piroliz, yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda büyük moleküllerin daha küçük katı, sıvı ve gaz moleküllerine dönüştürmesiyle sağlanan bir parçalanma sürecidir. PET atıkların geri dönüşümünde, 700°C sıcaklıkta polimer zincirindeki ester bağlarının rastgele bölünerek, vinil esterleri ve karboksilli asitleri oluşturması ile dekarboksilasyon ve çeşitli yan reaksiyonlar sonucu; karbondioksit, karbonmonoksit, etilen, benzen, asetaldehit ve benzoik asit gibi yan ürünler meydana gelmektedir. Polimerlerin ısı iletkenliğinin düşük olması sebebi ile ısıtma süresinin uzun olması, yarı yarıya karbon bakiyesi oluşturması, bu bakiyenin proses ekipmanlarına yapışarak süreci zorlaştırması ve elde edilen ürünün rafinasyonunun zor olması gibi olumsuzluklar bu yöntemin dezavantajlarıdır [Bednas ve diğ., 1981; Sanchez, 1987].

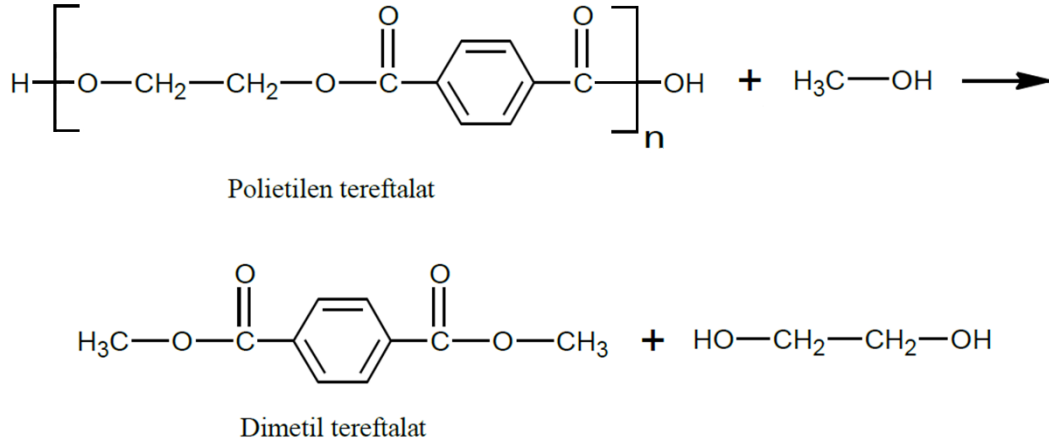
❖ *PET'in Kimyasal Geri Kazanımı*

Atık PET'in çeşitli depolimerizasyon yöntemleri ile monomer ve oligomerlerine ayrıştırıldığı süreçtir. Kimyasal geri kazanımın avantajı saf PET kalitesinde ürün elde edilebilmesidir. PET atıkların kimyasal geri kazanımında; metanoliz, hidroliz, glikoliz, aminoliz ve amonoliz gibi depolimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. PET'in depolimerizasyonunda kullanılan yönteme göre elde edilen ürünler değişiklik göstermektedir [Mudgal ve diğ., 2013; Blanpied, 1985; Öztürk, 2003]. Şekil 2.8'de PET'in kimyasal geri kazanımında kullanılan yöntemler, reaktanlar ve elde edilen ürünler özetlenmiştir [Dutt ve Soni, 2013].



Şekil 2.8: PET'in kimyasal geri kazanım yöntemleri ve elde edilen ürünler.

Metanoliz (Alkoliz); PET atıkların metanol ile alkoliz reaksiyonu sonucu depolimerize edildiği yöntemdir. Metanoliz reaksiyonu sonucunda DMT ve EG geri kazanımı sağlanmaktadır. Metanoliz reaksiyonu 2-4 MPa arasında değişen basınç altında ve 185°C sıcaklıkta, çinko asetat katalizörü kullanılarak 3 saatte gerçekleşmektedir (Şekil 2.9).

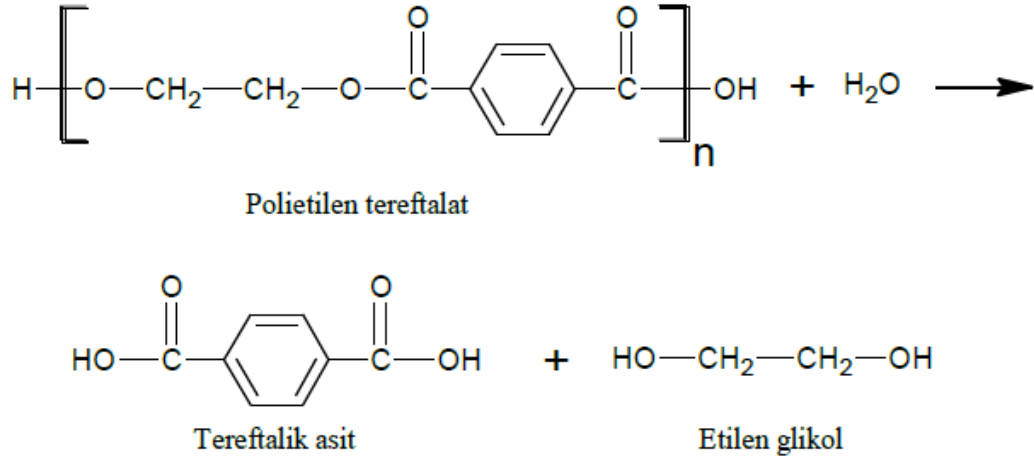


Şekil 2.9: PET'in metanoliz (alkoliz) reaksiyonu.

Geri kazanım sonucu elde edilen DMT'in yüksek miktarda karboksil grubu içermesi sebebi ile ürünün kalitesi düşmektedir [Paszun ve Spychaj, 1997]. Daha iyi kalitede ürün elde edebilmek için DMT destilasyon yöntemiyle saflaştırılarak PET üretiminde kullanılmaktadır [Karayannidis ve Achilias, 2007].

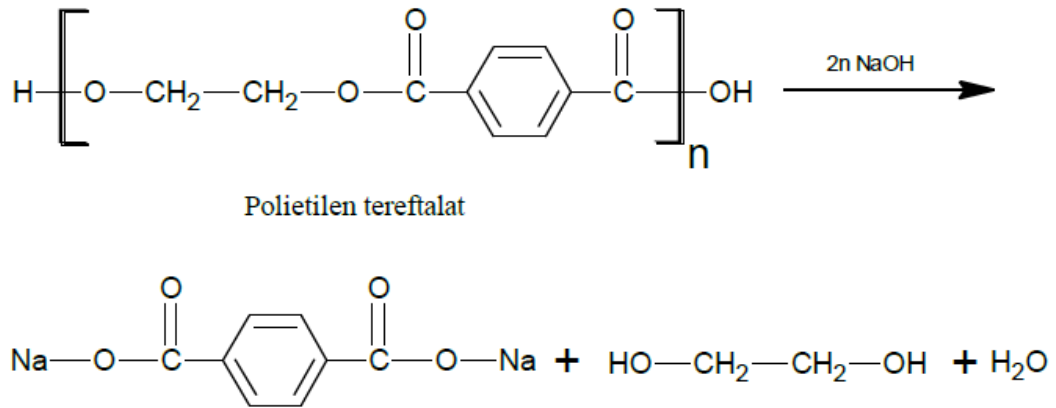
Hidroliz; Atık PET'in su ile kimyasal reaksiyonları sonucunda TFA ve EG elde edilmesi yöntemidir. PET hidrolize karşı dirençli bir polimer olması sebebi ile reaksiyonlar aşırı şartlar altında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyonların 200-250°C ve 1,4-2 MPa gibi yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmesinin yanı sıra reaksiyon süresinin uzun olması bu yöntemin dezavantajıdır. Ancak kuvvetli asidik ya da bazik şartlar altındaki PET atıkların hidrolizi, 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir [Pergal ve Balaban, 2017].

PET'in hidroliz reaksiyonunda ortama ksilen eklenmesi durumunda reaksiyonların, daha az su, daha düşük sıcaklık ve basınç gerektirdiği yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur [Güçlü ve diğ., 2003a]. Hidroliz yöntemi, kondenzasyon reaksiyonunun tersi olduğundan, kondenzasyon ile üretilen bütün polimerlerin hidroliz yöntemi ile geri kazanımı sağlanabilmektedir. PET atıkların hidroliz yöntemi ile geri kazanımı aşağıdaki reaksiyonda (Şekil 2.10) görüldüğü gibi gerçekleşmektedir [Karayannidis ve Achilias, 2007].



Şekil 2.10: PET'in nötral şartlarda hidroliz reaksiyonu.

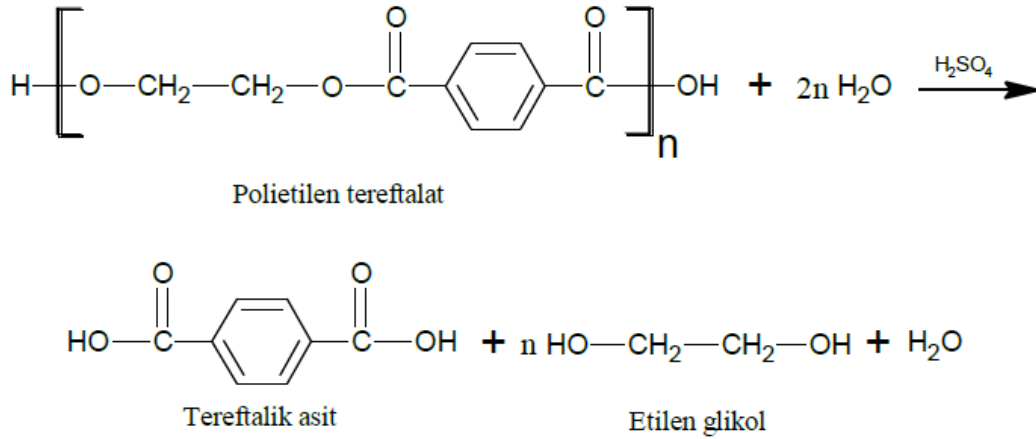
PET atıkların hidrolizinde, nötral ya da asidik ortamlara kıyasla, konsantrasyonları ağırlıkça %4-20 olan potasyum hidroksit ya da sodyum hidroksit çözeltileri kullanılan alkali ortamlar daha çok tercih edilmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: PET'in alkali ortamda hidroliz reaksiyonu.

Ayrıca PET'in hidroliz reaksiyonunda 200°C sıcaklıkta amonyak çözeltisi kullanılarak da çok iyi sonuçlar elde edilmiştir [Karayannidis ve Achilias, 2007].

Asidik ortamda yapılan hidroliz reaksiyonlarında (Şekil 2.12), fosforik asit ve nitrik asit haricinde derişik sülfat asidi de kullanılmaktadır. Fakat sülfat asidinin korozif bir kimyasal olması, etilen glikolün tereftalik asitten ayrılmasının zorluğu ve yüksek miktarda inorganik tuz çözeltilerinin meydana gelmesi, asidik ortamda yapılan hidroliz reaksiyonlarının dezavantajlarından [Pergal ve Balaban, 2017].



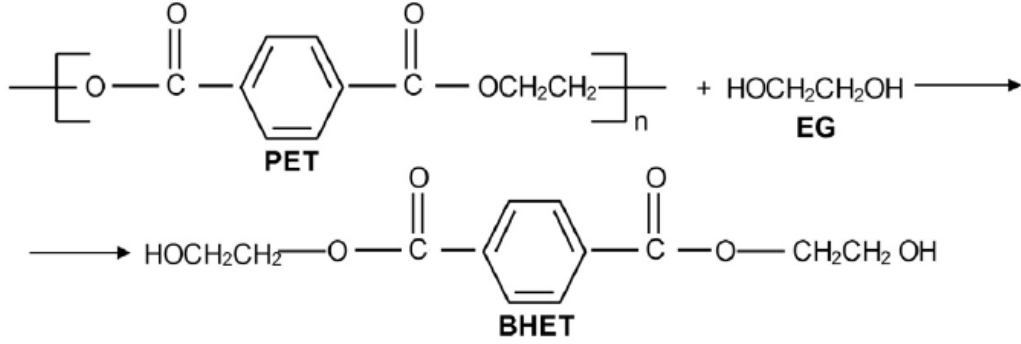
Şekil 2.12: PET'in asidik ortamda hidroliz reaksiyonu.

Nötral ortamlarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarında, yüksek sıcaklık ve basınç altında suyun fazlası kullanılarak atık PET'in geri kazanımı sağlanmaktadır [Campanelli ve diğ., 1993; Campanelli ve diğ., 1994]. Alkali ya da asidik ortamlarda gerçekleştirilen hidrolizlerde meydana gelen korozyon ve kirliliğe sebep olan tuzların uzaklaştırılması gibi dezavantajlı durumlar nötral hidrolizde yoktur. Bu durum nötral hidrolizin en önemli avantajı olsa da atık PET içerisindeki kirliliklerin tereftatik aside geçmesi sebebi ile geri kazanım sonucu daha düşük saflıkta ürün elde edilmektedir. Ayrıca elde edilen etilen glikolün de seyreltik olması sebebi ile daha ileri saflaştırma yöntemlerine gerek duyulmaktadır. Destilasyon ya da ekstraksiyon işlemleri ile etilen glikolün karışım içerisinde ayrılması sağlanabilmektedir [Karayannidis ve Achilias, 2007; Pergal ve Balaban, 2017].

Glikoliz; PET atıkların etilen glikol (EG) ile reaksiyonu sonucu bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET) yanı sıra EG ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin elde edildiği bir geri kazanım yöntemidir. Glikoliz ile geri kazanımda, EG dışında en çok propilen glikol (PG) ve dietilen glikol (DEG) kullanılmaktadır [Mansour ve Ikladiou, 2002]. Glikoliz reaksiyonu, 180-250°C ve 0,5-8 saat gibi değişen sıcaklık ve sürelerde, PET'in ağırlıkça %0,5'i oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilmektedir [Paszun ve Spsychai, 1997]. Katalizör olarak Na, Cu, Co, Mn ve Zn asetatlar tercih edilse de en iyi sonucu Zn asetat vermektedir [Kao ve diğ., 1997].

Glikoliz, endüstriyel atıkların geri dönüşümü için uygun olup, geri dönüşümden elde edilen PET'in tekrar üretimde kullanılabilmesi için yüksek kalitede olması gerekmektedir. Glikoliz ile elde edilen ürünün, metanoliz sonucu elde edilen ürünlere göre daha zor saflaştırılması bu yöntemin dezavantajıdır [Scheirs, 1998].

Şekil 2.13'te PET'in glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonuna ilişkin reaksiyon mekanizması gösterilmiştir [Erol, 2021].



Şekil 2.13: PET'in glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu.

Aminoliz; primer ve sekonder aminlerin, aminlendirme ajanı olarak kullanılarak PET atıkların geri kazanılması yöntemidir. Bu yöntem, diğer geri kazanım yöntemlerine kıyasla daha az kullanılmaktadır. Aminoliz reaksiyonu, metilamin, etilamin ve etanolamin gibi ajanlar varlığında 20-100°C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [Karayannidis ve Achilias, 2007; Michalski, 1987]. Ayrıca aminlendirme ajanı olarak alil amin, hidrazin, morfolin ve poliamin gibi aminler de kullanılabilir [Shukla ve Harad, 2006].

Amonoliz; PET atıklardan, amonyak kullanılarak tereftalamid'in ve etilen glikol'ün elde edildiği bir geri kazanım yöntemidir [Lorenzetti ve diğ., 2006]. 2 MPa basınç altında, 120-180°C ve 1-7 saat gibi değişen sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde reaksiyon verimi %90'ın, elde edilen ürün saflığı ise %99'un üzerindedir [Paszun ve Spychaj, 1997]. Tereftalamid'in etilen glikol içerisinde çözünmemesi sebebi ile filtreleme sonucu toz halinde tereftalamid elde edilmektedir. Elde edilen bu ürün destile su ile yıkanıp, tekrar filtrelenerek saf tereftalamid elde edilebilmektedir [Lorenzetti ve diğ., 2006].

- **Kuaterner Geri Kazanım**

Bu yöntem PET atıkların geri kazanımından ziyade, ısı enerjisi elde edilmesi için atıkların yakılması şeklindedir. PET atıklar yakılarak yüksek kalori değerleri elde edilmesine karşın çevre açısından oldukça zararlıdır. Bu işlem sırasında çok fazla zararlı kimyasal madde açığa çıktığından, yanma gazlarının filtreleme yapılmadan atmosfere salınmaması gerekmektedir [Pergal ve Balaban, 2017].

2.3. ALKİD REÇİNELER

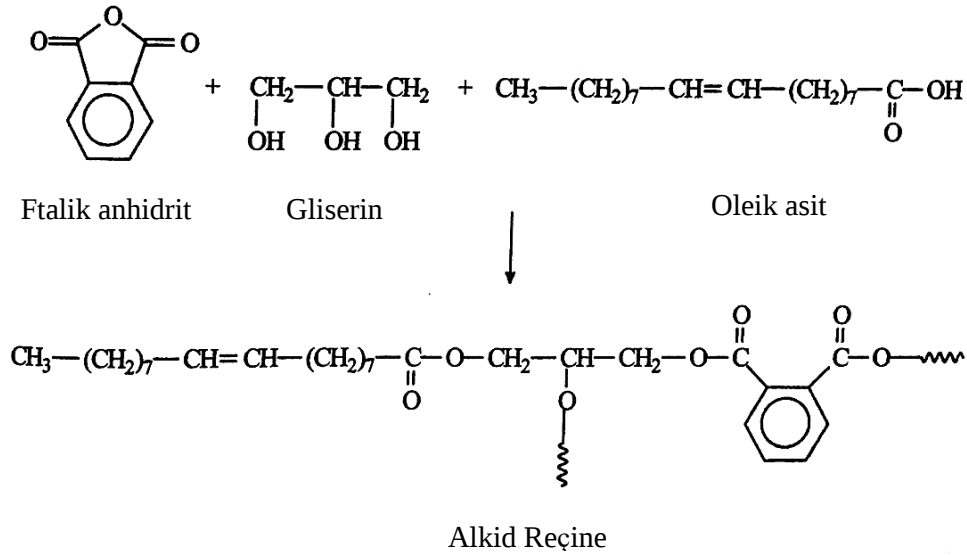
2.3.1. Alkid Reçinelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Alkid reçineler yağ veya yağ asitleri ile polialkoller ve dikarboksilli asitlerin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen poliestерlerdir. Ayrıca, yağ ile modifiye edilmiş poliestерler olarak da adlandırılırlar. Alkid terimi ilk olarak 1927’de Kienle ve Ferguson tarafından polihidrik alkollerin polibazik asitler ile reaksiyon ürünlerini tarif etmek için kullanılmıştır. Bu terim “alcohol” kelimesinin “al” ve “acid” kelimesinin “cid” hecesinin birleşmesi sonucu oluşmuştur [Azimi ve diğ., 2013].

1847 yılında Berzelius tarafından, gliserin ile tartarik asitten kırılğan bir reçine elde edilmiştir. Yıllar içinde farklı çıkış maddeleriyle sentez çalışmaları devam etmiş ve Watson Smith 1901 yılında ftalik asit ve gliserin kullanarak yine kırılğan bir reçine sentezi gerçekleştirmiştir. 1912 yılında General Electric araştırmacıları, elektrik endüstrisinin talebi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmış ve ftalik anhidrit ve gliserin ile gerçekleştirilen reaksiyonda, bir kısım ftalik anhidritin monokarboksilik asitle yer değiştirerek daha elastik ve daha iyi çözünebilen polikondenzasyon ürünü reçineyi sentezlemişlerdir. Kienle’nin polialkol ve dikarboksilik asit ile elde edilen poliestер molekülüne doymamış yağ asidinin dâhil edilmesiyle, çok değerli özelliklere sahip boya bağlayıcısı elde edilmiştir. Alkid reçineler 1931 yılında boya üretiminde kullanılmaya başlanmıştır [Tuna, 2011; Paksoy, 1999; Büyükyonga, 2016].

Alkid reçinelerinin ana zincirlerinde yinelenen ester bağları bulunur. Alkid reçineler, doymamış poliestер reçinelerden çift bağların bulunduğu yer açısından ayrılır. Doymamış poliestерlerde çift bağlar ana zincir üzerinde, alkid reçinelerinde ise yan gruplardadır [Saçak, 2015]. Alkid reçinelerinin molekül yapılarında, poliestер ana zincirleri ve sentezde kullanılan hammaddeye göre dallanmış yapılar bulunmaktadır. Dallanmış yapıların kaynağı yağ asitlerinden oluşan gruplardır. Ayrıca serbest hidroksil grupları ve reaksiyon sonucunda kalan karboksil grupları bulunmaktadır. Alkid reçinelerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 2000 ile 5000 g/mol arasındadır [Erol, 2021]. Alkid reçinesinin içerdiği poliestер kısım, ürünün sertlik ve sağlamlığı, yağ ve yağ asidi kısmı ise yapışma, esneklik, pigment ıslatma ve çözücülerde çözünürlüğünden sorumludur [Yürekli, 1995]. Alkid reçine sentezinde kullanılan yağın kimyasal yapısı çok önemlidir. Yağ ya da yağ asidinin miktarı ve içerdiği doymamış grupların sayısı, elde edilecek olan filmin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir [Torlakoğlu, 2008].

Trifonksiyonel bir poliol olan gliserin ve aromatik dikarboksilik asit bileşiği olan ftalik anhidritin bulunduğu ortama, oleik asit gibi doymamış bir yağ asidi katılarak yapılan polimerizasyonda, oleik asitten gelen çift bağlar yan gruplarda kalır. Aşağıda (Şekil 2.14), bu şekilde elde edilen alkid reçinesinin yapısı görülmektedir. Çapraz bağlanma yan gruplardaki çift bağlar üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 2.14: Alkid reçinesi sentez reaksiyonu.

Alkid reçineler, sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle yüzey kaplamalarında en çok tercih edilen reçinelerdir ve boya-kaplama sektöründe kullanılan bağlayıcıların %70'i alkid reçinelerinden oluşmaktadır. Alkid reçinelerinin kaplama sektöründe bu denli kullanımı, büyük ölçüde film sertliği, dayanıklılık, parlaklık, aşınmaya karşı direnç gibi özelliklerinden ve depolama stabilitelerinin yüksek olması, maliyet/performans dengesi açısından ucuz olmaları ve modifikasyonlar yoluyla özelliklerinin geliştirilebilir olmasından kaynaklanmaktadır [Hlaing ve Oo, 2008; Büyükyonga, 2016].

Alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri, çeşitli modifikasyonlar ile büyük oranda geliştirilebilmektedir. Alkid reçineler, kimyasal yapısı uygun olduğundan birçok reçine ya da radikal grupta “cold blend” olarak karıştırılarak ya da “hot blend” modifiye edilerek kullanılabilir. Bu modifikasyonlar alkid reçinelerin nihai film özelliklerini etkilemekte ve polimerin özelliklerinin daha da ileri taşınmasını sağlamaktadır. Literatürde çeşitli modifikasyon reaksiyonları ile sentezlenmiş epoksi, vinil, akrilat, üretil, stiren, fenolik, silikon modifiye alkidler ve alkid reçinelerin fenolik, amino, ketonik, epoksi reçinelerle fiziksel harmanlarının hazırlanması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Yeni tasarımlarla farklı modifiye

alkid reçineler yapılabileceği gibi günümüzde yüksek solidli sistemler ve özellikle emülsiyelik alkidlere eğilim giderek artmaktadır [Akgün, 2016; Poyne, 1954; Yürekli, 1995; Kumar ve diğ., 2010; Mecit, 2001].

- ***Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması***

Alkid reçineler; yağ uzunluğuna (% yağ miktarı) göre ve kullanılan yağın yapısına (türüne) göre sınıflandırılmaktadır.

Yağ uzunluğu; alkid reçinesi içerisindeki % yağ miktarıdır. Alkid reçineleri yağ uzunluklarına göre üç gruba ayrılır [Paksoy, 1999].

- ✓ **Uzun yağlı alkid reçineler;** %60 ve üzeri yağ yüzdesine sahiptir. Çok iyi yayılma, elastikiyet, kolay sürülebilirlik üstün özellikleridir. Buna karşın yüksek yağ içeriğinden dolayı filmin sertleşmesi uzun zaman alır. Sararma ve parlaklık gibi özellikler kullanılan yağın cinsine göre değişmektedir. Uzun yağlı alkid reçineler çoğunlukla dekoratif boyalarda kullanılırlar.
- ✓ **Orta yağlı alkid reçineler;** %45-60 arası yağ yüzdesine sahiptir. Diğer bağlayıcılarla kombine edilebilirler, çoğu bazik pigmentlerle uyumludurlar. Genel olarak sanayi boyalarında, hava ve fırın kurumalı boyalarda, radyatör, oto tamir, korozyon boyalarında kullanılırlar.
- ✓ **Kısa yağlı alkid reçineler;** %45'in altında yağ yüzdesine sahiptir. Fırın kurumalı, asit kurumalı boyalarda ve selülozik reçine kombinasyonlarında kullanılır. Kurumayan yağlarla sentezlenen kısa yağlı alkid reçineler yüksek sararma direnci gösterir ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Mobilya sektöründe, metal boyalarında ve kâğıt laklarında kullanılırlar.

Kullanılan yağ asidinin türü ve molekül büyüklüğü alkid reçinelerinin özelliklerini önemli oranda etkiler. Alkid reçineler içerdikleri yağın yapısına göre iki gruba ayrılır [Güçlü, 2014; Ertaş, 2004].

- ✓ **Okside olan alkid reçineler;** kuruyan-yarı kuruyan yağ ve yağ asitleri kullanılarak sentezlenmektedir. Yağ ya da yağ asidinin yapısında bulunan doymamış gruplar (çifte bağlar), havadaki oksijen ile reaksiyon vererek film oluşumunu sağlarlar. Bu reçineler %45 ve üzeri yağ uzunluğuna sahiptir.

- ✓ **Okside olmayan alkid reçineler;** doymamış gruplar içermeyen yani kurumayan yağ ve yağ asitlerini içermektedirler. Oksidasyon yoluyla film oluşturmamışlarından, yağ uzunluğu %45'in altında olanların kürlenmeleri fenol formaldehit, amino, epoksi reçineler gibi farklı reçineler ile harmanlanarak gerçekleştirilir. Yağ uzunluğu %45'in üzerinde olanlar plastifiyan olarak kullanılmaktadır.

2.3.2. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları ve Üstünlükleri

Alkid reçineleri sentezinde kullanılan hammaddelere ve katkılara göre birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu alanlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Alkid reçinelerin kullanım alanları;

- ✓ Çelik konstrüksiyon yapılar,
- ✓ Otomotiv yedek parçaları ve tarım ekipmanları,
- ✓ Matbaa mürekkepleri ve vernikleri,
- ✓ Ahşap malzemeler için dekoratif boya ve vernikler,
- ✓ Hava kurumalı ve fırın kurumalı endüstriyel boya ve vernikler,
- ✓ Metal dekoratif boyaları,
- ✓ Mobilya boya ve vernikleri.

Alkid reçinelerin avantajları;

- ✓ Maliyet/performans bazında ekonomik olmaları,
- ✓ Kimyasal yapılarının ve buna bağlı olarak fiziksel özelliklerinin, uygulama alanına göre, seçilecek hammaddelerle geliştirilebilmesi,
- ✓ Sentezinde kullanılan yağlar ve bazı poliollerin yenilenebilir kaynaklardan seçilebilmesi,
- ✓ Oda koşullarında kendi kendine kürlenmesi,
- ✓ Mükemmel pigment ıslatma özellikleri,
- ✓ Alkid reçinelerle kullanıma yönelik yeni pigmentler ve kaplama katkı maddelerinin mevcudiyeti,
- ✓ Saklama koşullarında uzun süre stabil kalan tek bileşenli sistem olması,
- ✓ Hızlı kuruyan, sert ürünlerden yavaş kuruyan, yumuşak, esnek filmlere kadar değişen özellikler kazandırmak için doğal ve sentetik reçineler ve katkı maddeleri ile modifiye edilebilmeleridir [Azimi ve diğ., 2013].

Alkid reçinelerin sahip olduğu avantajları yanı sıra zayıf yönleri ve dezavantajları da bulunmaktadır.

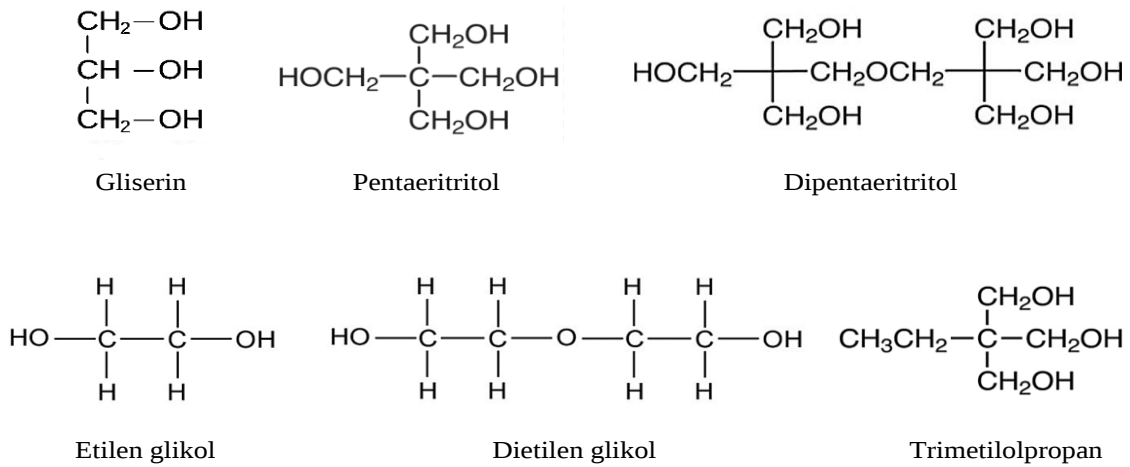
Alkid reçinelerin dezavantajları;

- ✓ Zayıf alkali dayanımı,
- ✓ Sararma eğiliminin yüksek olması,
- ✓ Parlaklığını hızlı bir şekilde kaybetmesi,
- ✓ Kuruma özelliğinin düşük olması şeklinde sıralanabilir [Brock ve diğ., 2000].

2.3.3. Alkid Reçinelerin Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

• Polioller (Polihidrik Alkoller)

Yapısında iki veya daha fazla hidroksil grubu içeren bileşiklere polioller denir. Üç hidroksil grubu içerenler trioller, dört hidroksil grubu içeren bileşikler ise tetrol olarak adlandırılır. Alkid reçine sentezinde çeşitli polioller kullanılmaktadır. En sık tercih edilenleri; gliserin (GLS), pentaeritritol (PE), trimetilol propan (TMP), etilen glikol (EG), propilen glikol (PG) ve dietilen glikol (DEG)'dür. Poliollerin seçimi, alkidin dallanma derecesini etkilemektedir. Poliollerin içerdiği hidroksil grupları arasındaki mesafe ise alkidin esnekliğini etkilemektedir. Örneğin; dietilen glikol, etilen glikolden daha esnek ürünler elde edilmesini sağlar. Genellikle, bir alkidin sentezinde 2 ila 4 fonksiyonel grup içeren polioller karışımı kullanılır [Azimi ve diğ., 2013; Güçlü, 2014; Gündüz, 2016]. Şekil 2.15'te alkid reçinelerin sentezinde sık kullanılan poliollere ait molekül yapıları gösterilmiştir [Çakır, 2009].



Şekil 2.15: Alkid reçine sentezinde kullanılan bazı polioller.

Dioller: Yapısında iki hidroksil grubu içeren alkollerdir. Etilen glikol (EG), dietilen glikol (DEG), propilen glikol (PG), 1,4-bütandiol (1,4 BDO) ve neopentil glikol (NPG) en sık tercih edilen glikollerdir. İki adet hidroksil grubu içerdiklerinden sentezlenen alkid reçinenin yapısında dallanma gözlenmez. Kullanılan glikolün hidroksil grupları arasındaki zincirin uzunluğu arttıkça, daha yumuşak ve esnek ürünler elde edilirken, kuruma süresi uzamaktadır [Güçlü, 2014; Gündüz, 2016].

Neopentil glikol (NPG): Daha çok poliester endüstrisinde kullanılmaktadır. Merkezindeki karbon atomunun etrafındaki iki metil grubu, sentezlenen alkid reçinenin hidrolize karşı dayanımını arttırmaktadır. Su ile seyreltilebilen alkid reçinelerin hidroliz dayanımı düşük olduğundan, genellikle bu tip alkid reçinelerde izoftalik asit ile birlikte kullanımı tercih edilmektedir [Çiftçi, 1996].

Gliserin: Alkid reçinesi üretiminde kullanılan ilk poliollerdendir. Trihidrik bir alkol olup, iki adet primer ve bir adet sekonder hidroksil grubu içerir. Primer hidroksil grupları daha aktiftir [Öztürk, 2003]. Gliserinin yapısında bulunan hidroksil gruplarından birisi yağ asidi ile diğer iki hidroksil grubu ise dibazik asit ile ester bağı yaparak alkid reçinenin yapısını oluşturur. Gliserin polimer içerisinde lineer yapıyı oluşturmaktadır. Gliserin kullanımı daha düşük vizkoziteli alkid reçineler ve daha esnek filmler elde edilmesini sağlar [Erol, 2021; Gündüz, 2016].

Pentaeritritol (PE): Dört adet primer hidroksil grubu içeren bir polialkoldür. İçerdiği dört hidroksil grubu da aynı aktifliktedir. Hidroksil gruplarından biri yağ asidi bileşeni ile diğer ikisi dibazik asit ile reaksiyon vermektedir. Dördüncü hidroksil grubu reaksiyon ortamına yağ asidi ilavesi ile istenilen düzeyde tutulur veya dallanmayı kontrol altında tutmak ve viskozite artışını engellemek için benzoik asit gibi bir monoasit ilavesi yapılır [Erol, 2021; Gündüz, 2016]. PE kullanılarak sentezlenen alkid reçineleri; renk, parlaklık, yapışma, su dayanımı, kimyasal dayanım ve hava şartlarına dayanım gibi özelliklerinde mükemmel performans gösterirler [Öztürk, 2003]. Uzun yağlı alkid reçinelerin sentezinde yüksek fonksiyonel grup içeriğinden dolayı PE tercih edilirken, kısa yağlı alkid reçinelerde tek başına belli bir oranın üzerinde kullanımı jelleşmeye neden olmaktadır. Bu nedenle, kısa yağlı alkid reçine formülasyonlarında glikoller ile karıştırılarak kullanılır [Güçlü, 2014].

Trimetilolpropan (TMP): Üç adet primer hidroksil grubuna sahip bir alkoldür. Sahip olduğu hidroksil gruplarının reaktivitesi çok yüksektir. Gliserin yerine TMP ile hazırlanan alkid reçineleri, daha düşük vizkoziteli, daha parlak ve dayanıklı olurlar. TMP içeren alkid reçinelerin

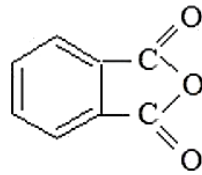
çevre şartlarına dayanımı, su ve alkali direnci yüksektir. UV ışınlarına ve ısıya maruz kaldıklarında renk kalıcıklarını ve parlaklıklarını korurlar [Yürekli, 1995; Kurt, 2012].

- **Dikarboksilik Asitler**

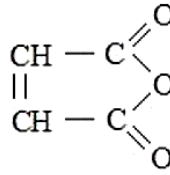
Bir alkid reçinesinin temel özellikleri, polibazik asit seçiminden çok belirgin şekilde etkilenir. Ftalik asit ve maleik asidin gliserin esterleri sert, kırılğan reçinelerdir. Öte yandan, sebasik ve adipik asitlerin esterleri yumuşaktır [Karakaya, 2005].

Alkid reçine ve poliester sentezinde sıklıkla kullanılan dibazik asitler; ftalik asit izomerleri (ftalik anhidrit, isoftalik asit, tereftalik asit, trimellitik anhidrit), doymamış grup içeren maleik asit, maleik anhidrit, fumarik asit ve benzoik asittir. Ayrıca süksinik asit, sebazik asit, azeleik asit ve adipik asitler gibi doymuş alifatik asitler de kullanılır [Yürekli, 1995].

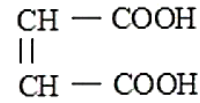
Şekil 2.16’da alkid reçinelerin sentezinde sık kullanılan dikarboksilik asitlere ait molekül yapıları gösterilmiştir [Akgün, 2016].



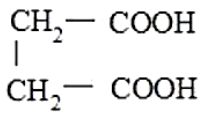
Ftalik anhidrit



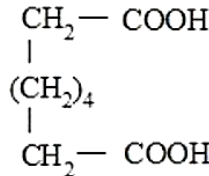
Maleik anhidrit



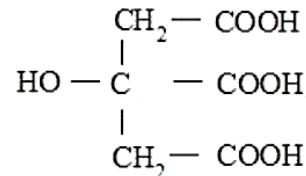
Maleik asit



Süksinik asit



Adipik asit



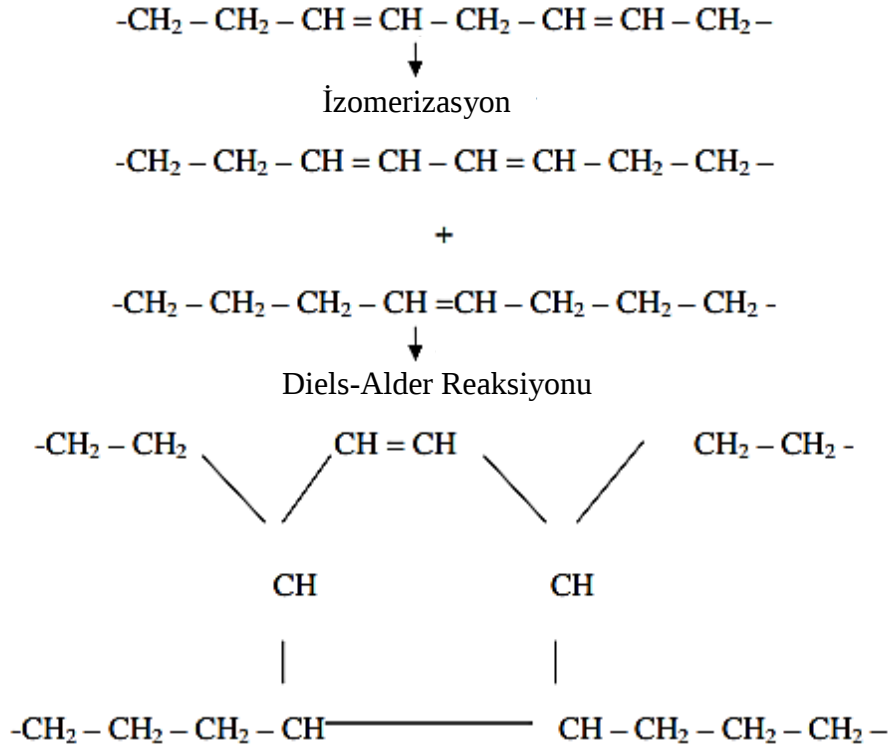
Sitrik asit

Şekil 2.16: Alkid reçine sentezinde kullanılan bazı dikarboksilik asitler.

Ftalik anhidrit: Anhidrit yapısı nedeniyle reaksiyon süresince daha az su çıkışına neden olur. Bu durum proses kolaylığı sağlamak ve toplam maliyeti düşürmektedir. Ayrıca, bu özelliğinden dolayı alkid ve poliester sentezinde en çok tercih edilen dibazik asit türüdür. Bir diğer avantajı, erime noktasının (131°C) esterifikasyon sıcaklığından (180°C) daha düşük olmasıdır. Bununla birlikte, yarı ester oluşumundan sonra, sterik engelleme nedeniyle, reaktivitesi azalmaktadır [Yürekli, 1995; Gündüz, 2016; Güçlü, 1995].

İzoftalik asit: Doymamış poliester ve alkid reçine formülasyonlarında, ftalik anhidrit yerine kullanıldığında, reçine filmlerinin korozyon, hidroliz, sararmaya karşı direncini artırır. Kimyasal ve termal dayanımı ile sertliği daha yüksek reçineler elde edilir. Erime noktasının yüksek, çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle reaksiyon süresinin uzamasına neden olur. Genellikle yüksek performanslı dış cephe boyalarında bağlayıcı olarak kullanılan alkid reçinelerin sentezinde tercih edilir [Kurt, 2012].

Doymamış dibazikasitler: Alkid reçinelerin sentezinde maleik asit, maleik anhidrit ve fumarik asit gibi doymamış yapıdaki dibazik asitler kullanılmaktadır. Alkid reçine sentezinde en yaygın kullanılan doymamış dibazik asit maleik anhidrittir. Fakat reçinede renklenmeye sebep olduğu için çok fazla tercih edilmemektedir [Gündüz, 2016; Güçlü, 2014]. Alkid reçinesi sentezinde, reçine sentez sıcaklığında, yapısında iki izole çift bağ taşıyan yağ asitleri, izomerizasyona uğrayarak konjuge forma geçerler. Sentez sırasında doymamış yapıdaki dikarboksilik asitlerin kullanılması durumunda, bu doymamış grup içeren dikarboksilik asitler, yağların içerdiği çift bağlar ile Diels Alder katılma reaksiyonu verirler. Söz konusu reaksiyon temsili olarak Şekil 2.17’de gösterilmiştir [Çakır, 2009].



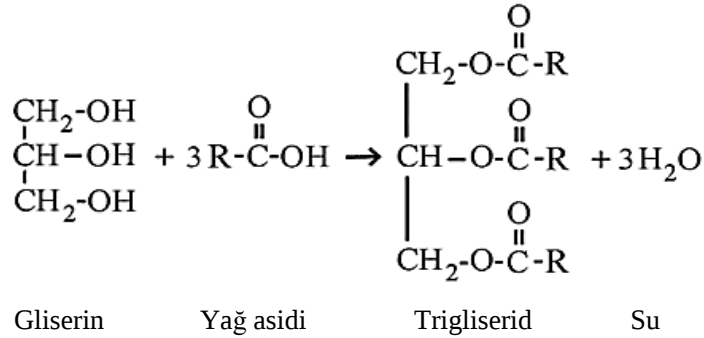
Şekil 2.17: Diels Alder katılma reaksiyonu.

Benzoik asit: Alkid reçinelerin sentezi aşamasında zincir durdurucu etki göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı molekül ağırlığı kontrolünde kullanılır. Benzoik asit ile sentezlenen alkid reçinelerin ilk kuruması hızlı ve parlaklık kalıcılığı yüksektir [Kurt, 2012].

Alifatik asitler: Alkid reçinelerin sentezinde süksinik asit, adipik asit ve sebazik asit gibi doymuş yapıdaki alifatik asitler kullanılmaktadır. Alifatik asitlerin karboksil grupları arasındaki zincir uzunluğu arttıkça, gliserinle reaksiyonlarından daha yumuşak alkid reçineler sentezlenebilmektedir [Gündüz, 2016; Güçlü, 2014].

- **Yağ ve Yağ Asitleri**

Yağlar, yağ asitlerinin gliserin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen trigliseridlerdir yapılarıdır. Trigliserid, bir mol gliserin ve üç mol yağ asidi arasında gerçekleşen reaksiyon ile oluşmaktadır. Gliserin molekülündeki hidroksil grupları, yağ asidinde bulunan karboksil grupları ile ester bağları yaparak yağ molekülünü meydana getirmektedir [Gündüz, 2016]. Şekil 2.18’de yağ asidi ve gliserin’in kondenzasyon reaksiyonu sonucu yağ oluşumu reaksiyonu sunulmuştur [Karaca ve Aytaç, 2007].



Şekil 2.18: Yağ asidi ve gliserin kondenzasyon reaksiyonu ile yağ oluşumu reaksiyonu.

Yağ asitleri, yağ molekülünün yaklaşık %94-96’sını oluşturmaktadır. Dolayısıyla yağların fiziksel ve kuruma özellikleri içerdikleri yağ asitlerinin türüne ve miktarına göre değişmektedir. Seçilen yağ ya da yağ asidinin türü ise alkid reçinelerin esneklik, yapışma, pigment ıslatma ve çözünürlük gibi özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [Paksoy, 1999].

Yağ asitleri, doymuş yapıda (çift bağ içermeyen) olabildiği gibi, doymamış (bir veya birden fazla çift bağ içeren) yapıda da olabilmektedir. Karbon-karbon atomları arasında tek bir kovalent bağdan (-C-C-) oluşan ve oda sıcaklığında genelde katı olan yağ asitleri doymuş yağ asitleri olarak adlandırılır. Bu yağ asitlerince zengin olan yağlara da doymuş yağlar denir. Şekil 2.19’da doymuş yağ asitlerinin molekül yapısı gösterilmektedir.

Yağ asidinin karbon zincirinde yer alan çift bağlar arasında bir ya da birden fazla metil grubu bulunuyorsa izole çift bağ, eğer çift bağlar arasında metil grubu yoksa konjuge bağ pozisyonu söz konusudur.

Çift bağların büyük bir bölümü konjuge yapılı ise kuruma hızı artar [Büyükyonga, 2016; Güçlü, 2014]. Yağ ve yağ asitlerinin kuruma hızını belirlemede J.H.Graves tarafından tanımlanan, linoleik ve linolenik yağ asidi miktarından faydalanılan kuruma indeksi kullanılmaktadır.

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

Kuruma indeksi değeri 70'den büyükse kuruyan yağlar sınıfına girmektedir. Tablo 2.7'de yağların yağ asidi kompozisyonuna ait değerler sunulmuştur [Mecit, 2001; Yürekli, 1995].

Tablo 2.7: Yağların yağ asidi içerikleri.

Yağ Asidi %	Hindistan Cevizi Yağı	Hint Yağı	Üzüm Çekirdeği Yağı	Keten Tohumu Yağı	Palm Yağı	Aspir Yağı	Ayçiçek Yağı	Soya Yağı	Tung Yağı
Kaprilik	6								
Kaprik	6								
Laurik	44								
Miristik	18				1				
Palmitik	11	2	9	6	48	8	11	11	4
Stearik	6	1	4	4	4	3	6	4	1
Oleik	7	7	20	22	38	13	29	25	8
Risinoleik		87							
Linoleik	2	3	67	16	9	75	52	51	4
Linolenik				52					3
A-Eleostearik									80
İyot İndisi	7.5-10.5	81-91	130-140	155-195	44-54	140-150	125-136	120-141	160-175

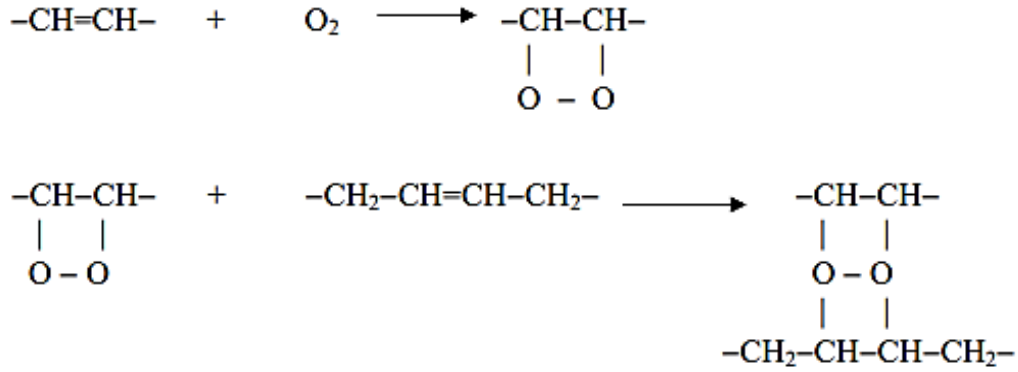
Linolenik asit üç, linoleik asit iki adet çift bağa sahiptir. Kuruma indeksi eşitliğine ve Tablo 2.7'de verilen yağ asidi bileşimlerine göre; keten tohumu yağı, ayçiçek yağından daha hızlı kurur ve daha fazla çapraz bağ oluşturur [Goldschmidt ve Streitberger, 2003; Gündüz, 2016].

2.3.4. Alkid Reçinelerin Kuruma Mekanizması

Alkid reçinelerinin kuruma özelliğini, kullanılan yağ veya yağ asidinin kimyasal yapısı belirler. Doymamış grupların miktarı, yapısı ve kullanılan yağ ve yağ asitlerinin miktarı oluşan filmin özelliklerini, özellikle de kuruma özelliğini önemli ölçüde etkiler. Alkid reçinelerin kuruması, yağ ve yağ asitlerindeki çift bağların, havanın oksijeni ile birleşerek peroksitleri oluşturması ve sonrasında polimerizasyon ve çapraz bağlanma ile ağ yapının oluşması şeklinde gerçekleşmektedir. Reçinenin yapısında bulunan çözücünün buharlaşmasını takiben, havada bulunan oksijen, alkid reçinenin yapısındaki çift bağa veya çift bağa komşu aktif metilen grubuna katılarak reçinenin kurumasını sağlar [Güçlü, 2014; Demir, 2019; Klaasen ve Van der Leeuw, 2006]. Alkid reçinelerin kuruma mekanizması için literatürde peroksit ve hidroperoksit olmak üzere iki farklı teori bulunmaktadır [Güçlü, 2014].

- **Peroksit Teorisi**

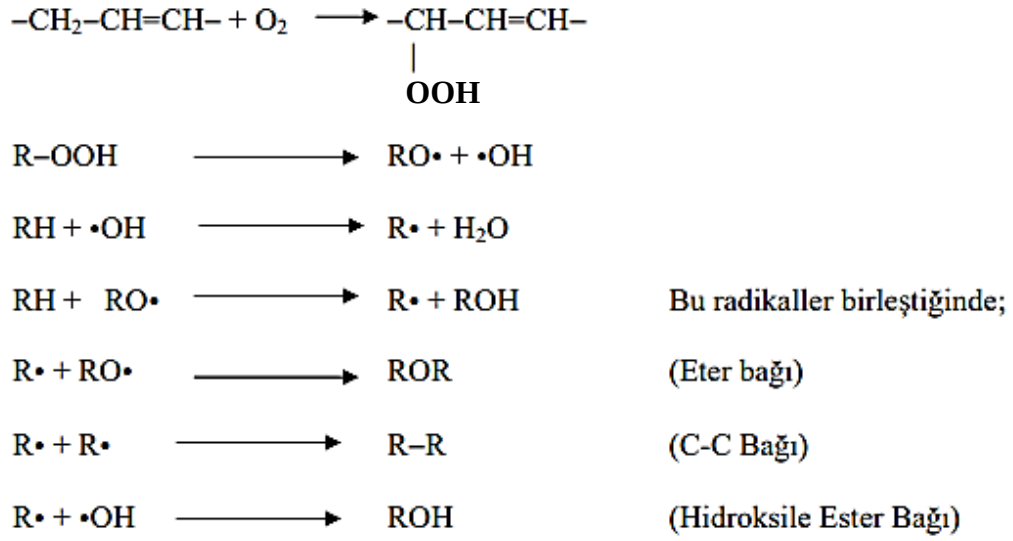
Havadaki oksijen, alkid reçine yapısındaki (yağ-yağ asidi) çift bağa katılarak peroksit oluşumuna neden olur. Oluşan peroksit başka bir yağ asidine bağlanarak çapraz bağlı yapıyı oluşturur ve kuruma gerçekleşir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21: Alkid reçinelerin peroksit teorisine göre kuruma mekanizması.

- **Hidroperoksit Teorisi**

Havadaki oksijen, alkid reçine yapısındaki çift bağa değil, çift bağa komşu metilen gruplarına katılarak hidroperoksit oluşumuna neden olur. Oluşan hidroperoksitler, kararsız yapılarından dolayı bozularak peroksi, alkoksi ve hidroksi radikalleri meydana getirirler. Takiben, bu radikallerin diğer zincirler ile reaksiyona girerek çapraz bağlanması sonucunda film oluşumu gerçekleşir. Çapraz bağlanma, iki zincirin bir eter bağı ile oksijen köprüsü oluşturarak bağlanması ile meydana gelir (Şekil 2.22) [Demir, 2019; Torlakoğlu, 2008].



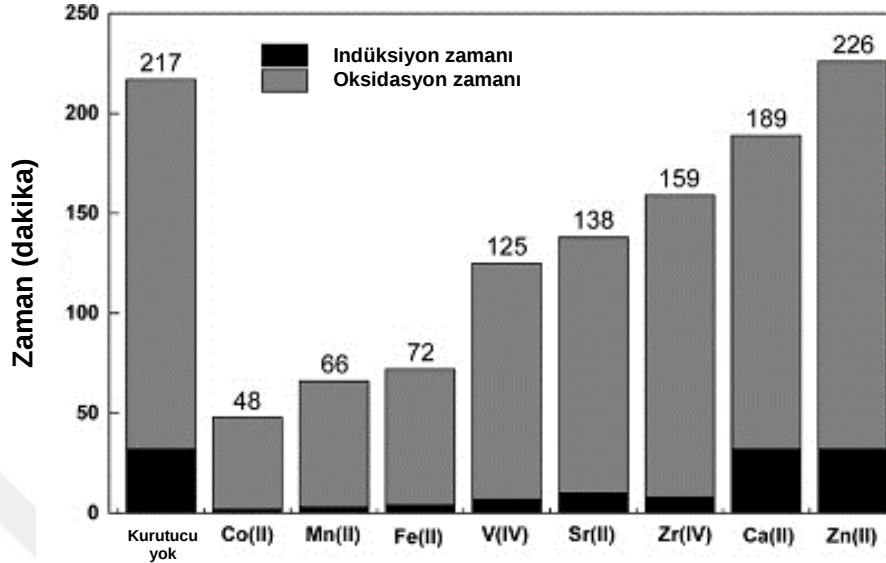
Şekil 2.22: Alkid reçinelerin hidroperoksit teorisine göre kuruma mekanizması.

Yağ asidinin havadaki oksijen ile peroksit oluşturması için kurutucu olarak tanımlanan katalizörlere ihtiyaç vardır. Kurutucu kullanımı; hem alkid reçinenin kurumasını kolaylaştırmakta hem de yalnızca kuruyan yağlardan değil, yarı kuruyan yağlardan da alkid reçine sentezini mümkün kılmaktadır [Güçlü, 2014; Demir, 2019; Klaasen ve Van der Leeuw, 2006]. Kurutucular; metallerin organik asitler ile (naftanik asit, hekzanoik asit, oktanoik asit, dekanik asit vb.) oluşturduğu 7-18 arası karbon içeren bileşiklerdir (okteatlar, naftenatlar vb.). Aktif kurumayı sağlamak için primer kurutucular kullanılır. Primer kurutucular ile birlikte kullanılan yardımcı kurutucular ise sekonder kurutuculardır [Acar, 2022].

Primer kurutucular gerçek katalizörlerdir. Hem filmin oksijen almasını (hidroperoksit ve peroksit oluşumunu) hem de meydana gelen hidroperoksitlerin serbest radikallere bozunmasını (radikal oluşumunu) katalizlerler. Yaygın olarak kullanılan primer kurutucular; kobalt (Co), mangan (Mn) ve vanadyum (V) bileşikleridir. Primer kurutucular tek başına kullanıldığında, filmin üst tabakası alt tabakaya göre daha hızlı kurur ve filmde kırışma gözlenir. Bu nedenle primer ve sekonder kurutucular birlikte kullanılırlar [Güçlü, 2014].

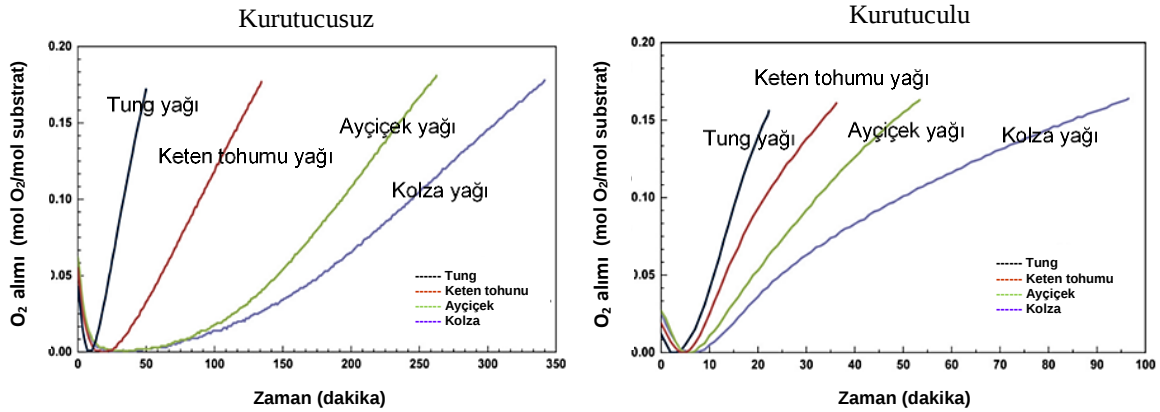
Sekonder kurutucular, sadece filmin oksijen almasını katalizlerler. Tek başına kullanıldıklarında etkin değildirler ve film oluşumunu gerçekleştiremezler. Primer kurutucularla kullanıldıklarında ise, filmin oksijen alma hızını arttırırlar. Radikal oluşumu aşamasında etkin değildirler. Yaygın olarak kullanılan sekonder kurutucular; kurşun (Pb), çinko (Zn), kalsiyum (Ca) ve zirkonyum (Zr) gibi metallerin okteat ve naftenat tuzlarıdır [Güçlü, 2014; Gündüz, 2016; Acar, 2022].

Şekil 2.23'te yer alan grafikte, primer ve sekonder kurutucuların, kuruma hızına katalitik etkisi görülmektedir [Dubrulle ve diğ., 2017].



Şekil 2.23: Primer ve sekonder kurutucuların kuruma hızına etkisi.

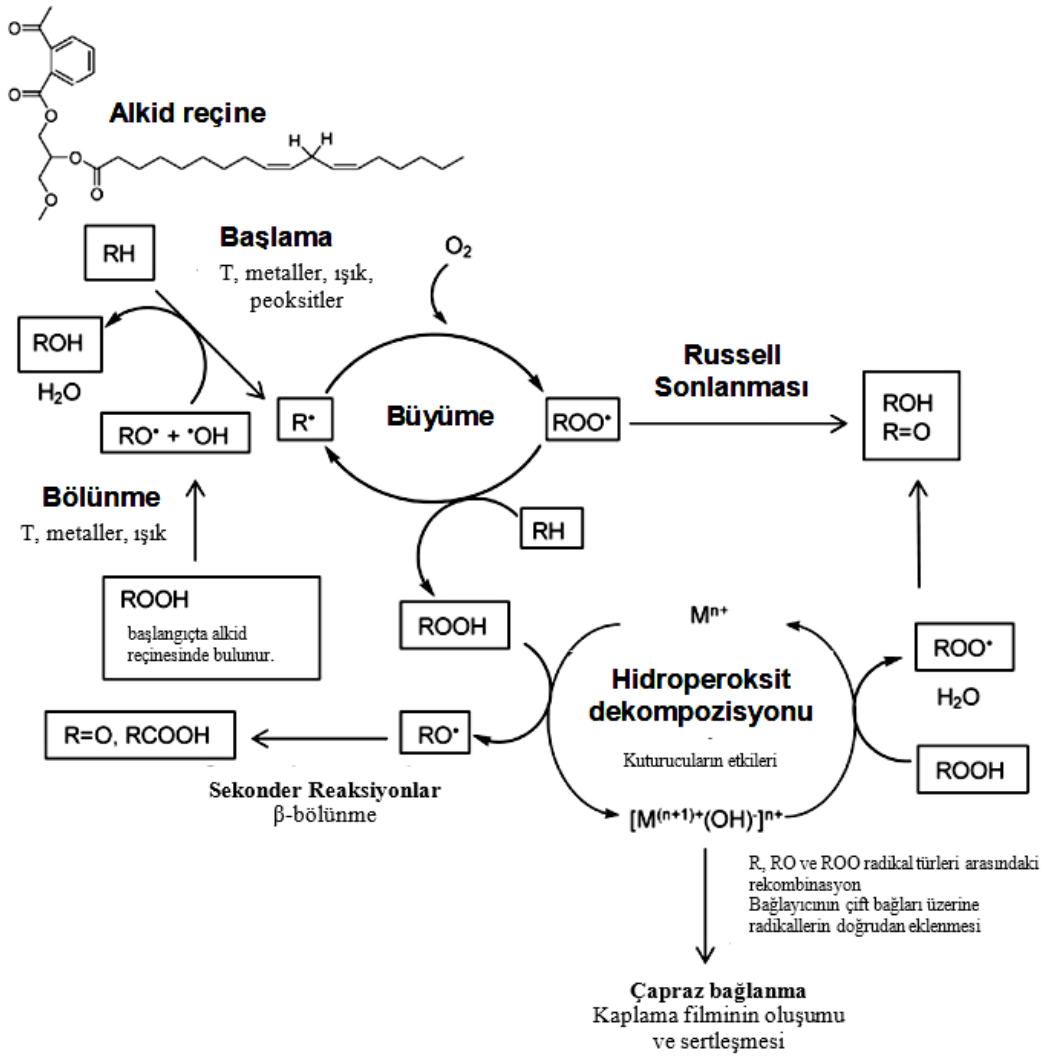
Şekil 2.24'te ise, kurutucu kullanılmadan ve Co(II) esaslı bir kurutucu kullanılması durumunda tung yağı, keten tohumu yağı, ayçiçek yağı, kolza yağı ile sentezlenen reçinelerin oksijen alım hızı görülmektedir [Dubrulle ve diğ., 2017].



Şekil 2.24: Farklı yağlarla sentezlenen alkid reçinelerin kurutucusuz ve kurutuculu oksijen alım hızı.

Görüldüğü gibi, katalizör kullanımı ile farklı yağların kuruma süreleri arasındaki sıralama değişmemekte ancak kuruma süresi belirgin ölçüde azalmaktadır. Ayrıca oksijen alım hızı da kurutucu kullanımı ile artmaktadır [Dubrulle ve diğ., 2017].

Alkid reçinelerinin otooksidasyonu ve kimyasal kuruması sırasında yer alan radikal reaksiyonları da Şekil 2.25'te görülmektedir [Dubrulle ve diğ., 2017].



Şekil 2.25: Alkid reçinelerinin otooksidasyonu ve kimyasal kuruması.

2.3.5. Alkid Reçinelerin Sentez Yöntemleri

Alkid reçineleri polikondenzasyon tepkimeleriyle sentezlenmektedir. Asit ve alkolün reaksiyonunda istenilen asit indisi ve vizkozite değerine ulaşınca kadar reaksiyon sürdürülmektedir. Reaksiyonun ilk aşamalarında asit indisi düşüşü hızlı, vizkozite artışı yavaştır. Reaksiyonun ilerleyiş ile durum tam tersine dönmektedir.

Alkid reçineleri; başlangıç maddesi olarak yağ veya yağ asidinin kullanılmasına göre iki farklı yöntemle sentezlenebilmektedir. Başlangıç maddesi olarak yağın kullanıldığı yöntem “monoglisericid” yöntemi olarak adlandırılmakta ve alkoliz ve esterleşme olmak üzere iki adımda alkid reçine sentezi gerçekleştirilmektedir. Başlangıç maddesi olarak yağ asidinin kullanıldığı yöntem “yağ asidi” yöntemi olarak adlandırılmakta ve yalnız esterleşmeden oluşan tek adımda alkid reçine sentezi gerçekleştirilmektedir [Paksoy, 1999; Tracton, 2006; Güçlü, 2016].

Alkid reçineler; çözücülü (azeotropik) ve çözücüsüz olarak sentezlenebilmektedir. Çözücülü sistemde reaksiyon ortamına reaktanların %3-10'u oranında, genellikle aromatik çözücü ilavesi gerçekleştirilir. Çözücü, hem akışkanlığı sağlamakta hem de açığa çıkan su ile azeotrop oluşturarak ortamdan uzaklaşıp tekrar reaktöre dönmektedir. Çözücüsüz sistemde (eritme yöntemi) ise, ortamın akışkanlığı yalnızca sıcaklığın artışı ile sağlanmaktadır. Vizkozite çözücülü sisteme göre daha yüksektir [Güçlü, 1995].

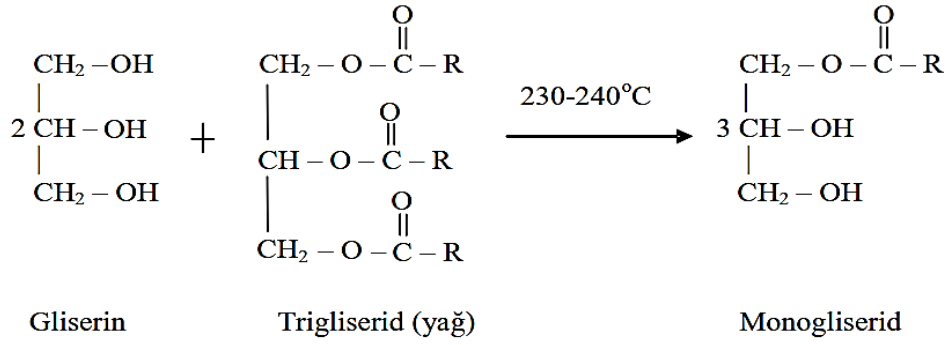
- ***Monogliseric Yöntemi ile Alkid Reçine Sentezi***

Monogliseric yönteminde alkid reçine sentezi, “alkoliz” ve “esterleşme” olmak üzere iki adımda gerçekleştirilmektedir.

Yağlar, polioller ve polibazik asitler ile reaksiyon verebilecek aktif gruplar içermediklerinden; tüm bu komponentlerin reaktöre doğrudan eklenmesi durumunda; eklenen polialkol ve polibazik asitin esterifikasyonu ile oluşan poliester ve yağ heterojen bir reaksiyon ortamı oluşturacaktır. Dolayısıyla yağ kullanılarak gerçekleştirilecek alkid reçine sentezinde, yağların (trigliserid) ilk adımda uygun miktarda polihidrik alkol ile katalizör varlığında, 230-250°C aralığında aktif gruplar içeren monoglisericide (kısmi ester) dönüştürülmesi işlemi gerçekleştirilmelidir. Bu aşamada, uygun yağ/glisericin mol oranının elde edilmesi ve trigliserid-monogliseric dönüşümünün tamamlanması için formülasyon önemlidir. Dibazik asit/poliol mol oranının hesaplanmasında, yağda mevcut esterlenmiş gliserinin de hesaba katılması gereklidir [Wicks, 2007; Güçlü, 2016].

Birinci aşamada (alkoliz) (monogliseric elde edilmesi); katalizör olarak, yağ içeriğine göre %0,1-0,01 oranında bazik karakterli katalizörler ya da metal tuzları (tetraizopropil titanat, lityum hidroksit, lityum risinoleat, kalsiyum naftenat, kalsiyum hidroksit, kurşun oksit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit) kullanılmakta ve reaksiyon inert ortamda gerçekleştirilmektedir [Wicks, 2007; Güçlü, 2016]. Alkoliz kademesinin tamamlandığı metanol testi ile anlaşılmaktadır. Yağ metanolde çözünmezken, oluşan monogliseric hacminin iki katı kadar metanol içinde çözünmekte ve berrak bir çözelti oluşturmaktadır [Yürekli, 1995].

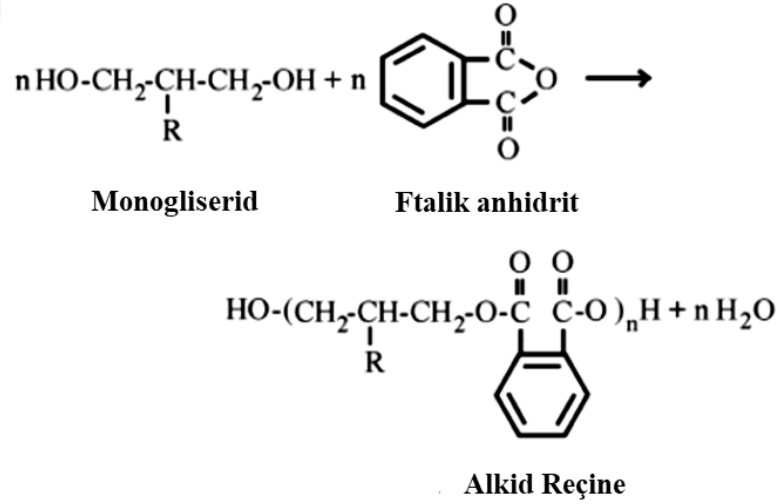
Yağlardan monogliseric elde edilmesine ait reaksiyon (alkoliz aşaması), Şekil 2.26'da sunulmuştur [Büyükyonga, 2016].



Şekil 2.26: Monogliserid yöntemi, alkoliz aşaması (monogliserid elde edilmesi).

İkinci aşamada (esterifikasyon), sıcaklık 170-180°C'ye düşürülerek öncelikle diol komponenti ve takiben polibazik asit ilave edilir. Sıcaklık tekrar 230-250°C'ye yükseltilir ve monogliserid'in serbest OH gruplarının, polibazik asit ile esterifikasyonu sonucu polikondenzasyon ürünü alkid reçine elde edilir. Reaksiyona istenen asit indisi değerine ulaşıncaya kadar devam edilir [Wicks, 2007; Güçlü, 1995].

Monogliserid yöntemine göre alkid reçine sentezinde ikinci adımda gerçekleşen reaksiyon (esterifikasyon aşaması) ise Şekil 2.27'de gösterilmiştir [Gündüz, 2016].

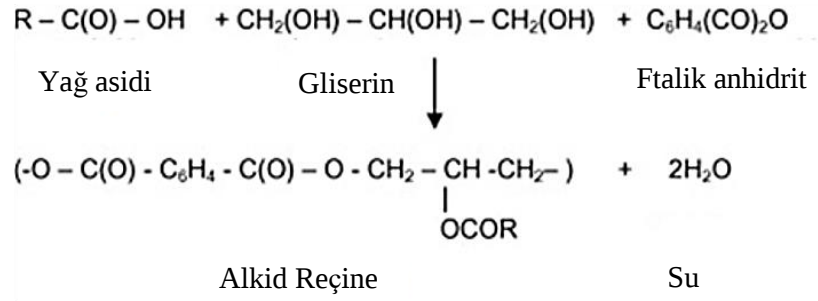


Şekil 2.27: Monogliserid yöntemi, esterifikasyon aşaması.

- **Yağ Asidi Yöntemi ile Alkid Reçine Sentezi**

Yağ asidi yönteminde; monogliserid yönteminden farklı olarak, yağ komponenti yerine, monofonksiyonel aktif karboksil grubu içeren yağ asitleri kullanılmaktadır. Sentez tek aşamada gerçekleşmektedir. Yağ asidi, polihidrik alkol ve dibazik asit reaktöre yüklenmekte, böylece, alifatik ve aromatik asitlerin esterleşme reaksiyonu eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyon 210-250°C'de, inert atmosferde istenilen özelliklere ulaşıncaya kadar

sürdürülmektedir [Çavuşoğlu, 2019; Wicks, 2007]. Şekil 2.28’de yağ asidi yöntemine göre alkid reçine sentez reaksiyonu sunulmuştur.



Şekil 2.28: Yağ asidi yöntemi ile alkid reçinesi sentezi.

Alkid reçine sentezinde kullanılan monogliserid ve yağ asidi metodlarının birbirinden farkları, çeşitli avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir [Büyükyonga, 2016; Yürekli, 1995; Çavuşoğlu, 2019].

- ✓ Yağ asidi yönteminde proses zamanı, monogliserid yöntemine göre daha kısadır.
- ✓ Yağ asidi yönteminde, ortamda yağ olmadığı için formülasyonda poliol dengesi değişmemektedir.
- ✓ Yağ asidi metodunda, kullanılan yağ asidi ürüne istenilen özelliği verecek şekilde seçilebilir.
- ✓ Yağ asidi yönteminde daha düşük asit indisi değerlerine ulaşılabilir.
- ✓ Yağ asidi yönteminde, monogliserid yöntemine göre daha açık renkte ürünler elde edilmektedir.
- ✓ Yağ asitleri yağlara göre daha pahalıdır.
- ✓ Yağ asitlerinin depolanması sırasında renkleri bozulabilir ve korozyona sebep olabilirler bu nedenle paslanmaz çelik vb. aside dayanıklı malzemelerden yapılmış tanklar kullanılmalıdır.
- ✓ Yağ asitlerinin bileşimindeki doymuş grupların oranı arttığı için kuruma esnasında ısıya ihtiyaç duyulmaktadır.
- ✓ Yağ asidi yönteminde, reaksiyonda daha fazla su açığa çıktığı için verim düşmektedir.
- ✓ Monogliserid metoduna kıyasla; daha sert, yapışma özelliği daha kötü ve alifatik çözücülerde daha az çözünen alkid reçineleri elde edilir.

2.4. ALKİD REÇİNE MODİFİKASYONLARI VE KULLANILAN REÇİNELER

Alkid reçineler mimari ve endüstriyel çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Kaplama sistemlerinde bağlayıcı olarak önemli rol oynamaktadırlar. Bu denli yaygın kullanımın nedeni; yapıları ve özellikleri nedeniyle çok yönlü kullanım imkânı sağlamaları ve maliyeti nispeten daha düşük olan çok çeşitli hammaddelerden sentezlenebilmeleridir. Fakat düşük alkali direnci, uzun kuruma süreleri (özellikle kurumayan yağlardan sentezlenenleri), düşük sertlik ve orta derece adhezyon özellikleri alkid reçinelerin geliştirilmesi gereken özelliklerindendir [Cakic ve diğ., 2012].

Alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerini geliştirmek, özelliklerini farklı uygulamalara göre ayarlayabilmek için, çeşitli kimyasal ve polimerik yapılar ile reçine yapısı modifiye edilmektedir. Alkid reçinenin modifikasyonu, fiziksel ya da kimyasal yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir [Patel ve diğ., 2009; Azimi ve diğ., 2013; Balkan, 2021].

Alkid reçinelerin fiziksel modifikasyonu; birbirine uyumlu diğer reçinelerle ya da katkılarla, reçinenin belirli oranlarda harmanlanmasıyla gerçekleştirilirken, kimyasal modifikasyonu; modifikasyonda kullanılacak olan bileşenin alkid reçinenin sentez aşamasında reaksiyon ortamına ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Alkid reçine yapısında serbest halde bulunan fonksiyonel grupların (-OH; -COOH) ve yağ asidinde bulunan çift bağların ilave edilen modifiye edici bileşenin fonksiyonel grupları ile reaksiyonları sonucunda reçine modifiye edilmektedir.

Literatürde kimyasal modifikasyon yöntemiyle hazırlanan; vinil, epoksi, üretan, fenolik, akrilat, stiren ve silikon modifiye alkid reçineleri içeren çok sayıda çalışma mevcuttur. Alkidin fiziksel modifikasyonunda ise; alkid-amino, alkid-epoksi, alkid-üretan, alkid-ketonik, alkid-amino-epoksi gibi alkid reçinelerin ikili ve üçlü harmanlarını içeren çalışmalar bulunmaktadır. Alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal modifikasyonuna yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 2.8’de sunulmuştur [Yürekli, 1995; Tracton, 2006; Paksoy, 1999; Deligny ve Tuck, 2001].

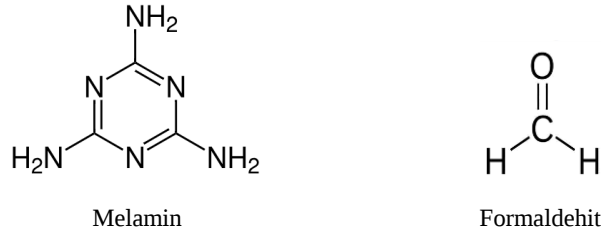
Tablo 2.8: Alkid reçinelerin farklı reçineler ile modifikasyonunun avantaj ve dezavantajları.

MODİFİKASYON BİLEŞENİ	GELİŞTİRDİĞİ ÖZELLİK	DEZAVANTAJI
Amino (Melamin Formaldehit ve Üre Formaldehit)	Yüksek film sertliği Üstün parlaklık ve parlaklık kalıcılığı Yüksek kimyasal dayanım Renk kalıcılığı	Kırılgenlik
Epoksi	Yüksek kimyasal dayanımı Yüksek aşınma dayanımı Üstün yapışma özelliği Yüksek parlaklık ve elastikiyet	Alifatik, aromatik çözücülerde sınırlı çözünme
Fenolik (Fenol Formaldehit)	Yüksek su ve kimyasal dayanımı Yüksek çözücü dayanımı Yüksek film sertliği Daha iyi yapışma ve parlaklık	Düşük korozyon dayanımı Sararmaya yatkınlık Kırılgenlik
Üretan (Toluen diizosiyanat)	Hızlı kuruma Yüksek su ve kimyasal dayanım Daha iyi yapışma, esneklik ve parlaklık	Sararmaya karşı yatkınlık Düşük akışkanlık Düşük renk stabilitesi
Vinil (Stiren, Vinil vb.)	Hızlı kuruma Daha iyi yapışma, sertlik ve parlaklık Yüksek su dayanımı Renk kalıcılığı	Düşük çizilme direnci Düşük çözücü dayanımı
Silikon	Hızlı kuruma, sararmaya karşı yüksek direnç Yüksek korozyon direnci Yüksek aşınma dayanımı, sertlik ve parlaklık UV ışınlarına dayanım	Yüksek fırınlama sıcaklığı Yüksek fiyat Düşük çözücü dayanımı

Tez kapsamında alkid modifikasyonunda kullanılan reçineler ve özellikleri, aşağıda başlıklar halinde sunulmuştur.

2.4.1. Melamin Formaldehit Reçineler

Amino reçine sınıfından olan melamin formaldehit reçine (MFR); amin (-NH₂) fonksiyonel grubuna sahip melamin ile formaldehitin reaksiyonundan elde edilen ve yüksek sıcaklık fırınlarında kullanılan kaplamalarda, çapraz bağlayıcı ajan olarak yaygın şekilde kullanılan bir termoset reçinedir. Melamin ve formaldehitin molekül formülleri Şekil 2.29’da gösterilmiştir [Türkay, 2019].

**Şekil 2.29:** Melamin ve formaldehitin molekül yapısı.

MFR’ler yüksek aşınma dayanımına, yüksek çizilme dayanımına, yüksek nem dayanımına ve şeffaf bir yapıya sahiptir ve bu özellikleri nedeniyle çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

MFR'ler boya hammaddesi olmakla birlikte, bu reçinelerin ahşap sanayiinde yapıştırma, kağıt endüstrisinde suya dayanımın artırılması, zemin kaplama ve deriye dolgu kazandırılması gibi farklı alanlarda da kullanımı mevcuttur [Merline ve diğ., 2013; Paksoy, 1999].

MFR'ler, boyalarda tek başına kullanılmaz ancak alkid reçine ile birlikte kullanımı mevcuttur. İçerdikleri amin grubu çok reaktif olduğu için diğer reçineler ile harmanları sıkça kullanım alanı bulmaktadır. Fırın boya sistemlerinde, genellikle amino reçineleri ile modifiye edilmiş alkid reçinelerinin kullanımı tercih edilir [Torlakoğlu, 2008]. Genel olarak, boyada kullanılan amino reçine miktarı arttığında; filmin sertliği, kimyasal dayanımı ve renk kalıcılığı artar. Alkid reçine, MFR ile harmanında bir plastifiyan gibi davranmakta, alkid reçine miktarı arttırıldığında filmin esnekliği ve adhezyonu da artmaktadır.

Diğer bir amino reçine olan, üre formaldehit reçine (ÜFR)'nin ve MFR'nin, alkid reçine ile vermiş oldukları çapraz bağ oluşturma reaksiyonları aynı olmasına rağmen, elde edilen film özellikleri farklıdır. ÜFR'ler dört çapraz bağ yapabilirken, MFR'ler altı çapraz bağlanma yapabilir ve dolayısıyla filmleri daha kırılğan olur [Tracton, 2006; Paksoy, 1999].

Alkid reçine-MFR sisteminin özellikleri; daha hızlı sertleşmeleri, mükemmel parlaklık ve parlaklık kalıcılığı sağlamaları, normal fırınlama sıcaklıklarının üzerinde fırınlansalar da renk kalıcılığı özelliklerini kaybetmemeleri, kimyasal dayanımlarının yüksek olması, atmosfer şartlarına dayanımlarının yüksek olması ve daha sert filmler oluşturmaları olarak sıralanabilir [Yürekli, 1995; Türkay, 2019; Ertürk, 2015].

MFR'ler, hem iç ortam kaplamalarında hem de dayanım özelliklerinin iyi olması nedeniyle konteyner ve otomotiv kaplamalarında kullanılmaktadır [Tracton, 2006]. MFR, yüzey örtü sanayiinde kullanılacaksa organik çözücülerde çözünür olması ve alkid reçineler gibi reçineler ile uyumlu olması gerekmektedir. Bu amaçla, MFR'de bulunan serbest metilol grupları asit katalizör varlığında, alkol fazlası ile reaksiyona sokulur (eterifikasyon). Bu amaç için, genellikle bütanol kullanılır ve bütillendirilmiş MFR elde edilir.

Tez kapsamında, ÇKS Kimya ürünü olan, izobütil alkolle bütillenmiş MK 81-S kodlu ticari MFR kullanılmıştır. Bu reçineye ait özelliklerden bazıları Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.9: Melamin formaldehit reçine (MK 81-S) özellikleri.

MELAMİN FORMALDEHİT REÇİNE ÖZELLİKLERİ ÇKS Kimya, (MK 81-S)	DEĞER
Uçucu olmayan içerik (Non-volatile) (1 saat / 100°C'de fırınlandıktan sonra)	60 ± 62 (%)
Çözücü ve eterleştirme alkolü	İzobutanol
Özgül Ağırlık	0.99-1.01 g/cm ³
Viskozite (DIN CUP No:4, 20 °C)	350 – 850 s.
Renk	Su beyazı
Asit değeri	1.2 - 1.5 mg KOH/g
İnceltilebilirlik	Alkoller, ketonlar, esterler ve aromatik hidrokarbonlar
Uyumluluk	Kuruyan ve kurumayan kısa ve orta yağlı alkidler, kısa yağlı epoksi esterler, çoğu hidroksil ve metilol akrilamid fonksiyonel akrilik reçineler

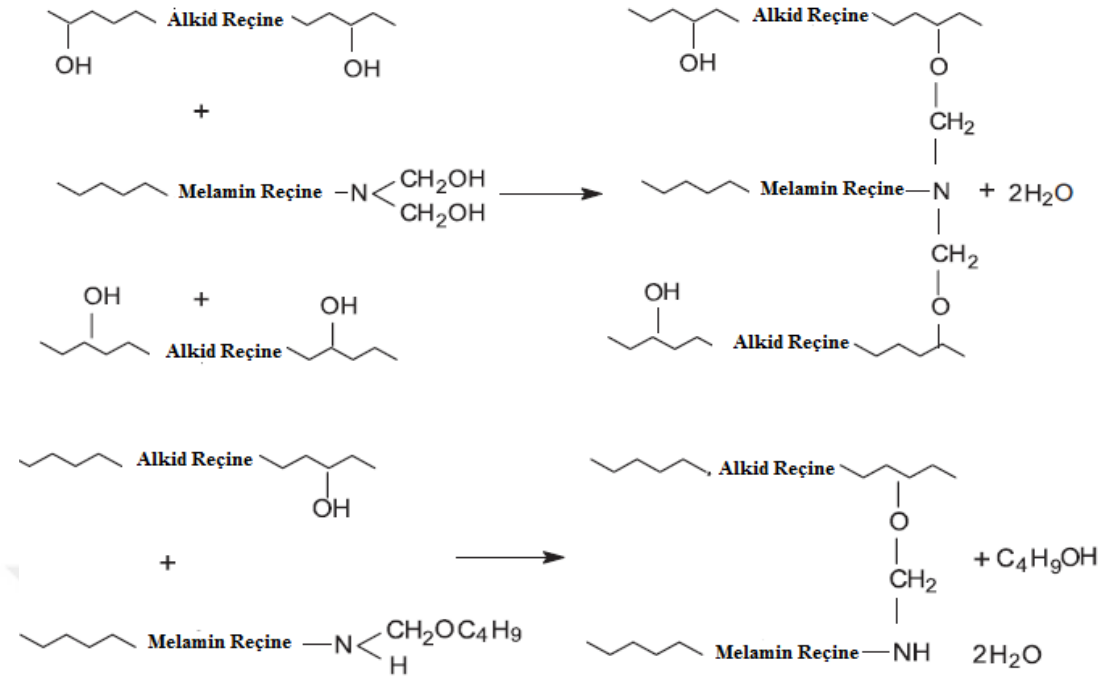
- **Alkid Reçinenin Melamin Formaldehit Reçine ile Modifikasyonu**

Amino reçinelerden üretilen filmler, çoğu yüzey kaplama uygulaması için yeterince esnek değildir ve özellikle metal yüzeyler üzerinde adhezyonları zayıftır. Bu nedenle amino reçineler, epoksi reçineler, alkidler ve hidroksil fonksiyonel grubu içeren akrilik reçineler gibi diğer reçinelerle kombinasyon halinde kullanılır [Karakaya, 2005].

Alkid reçinelerin melamin-formaldehit reçineleri ile olan harmanları, hızlı kürlenene ve sert filmler veren fırınlama yüzeylerinde kullanıma uygundur. Alkid reçinelerin sahip olduğu hidroksil grubu çapraz bağlanmayı sağlayan ajan olarak davranırken, asit grupları da çapraz bağlanmayı katalizlemektedir [Kalenda ve Kalendova, 2002]. Çapraz bağlanma sırasında alkid reçine ve MFR'nin hidroksil grubu arasında eter bağları kurulur [Gündüz, 2016]. MFR'nin kürlenme davranışı ve çapraz bağlanma derecesi, nihai ürünün özelliklerini belirlemektedir [Ertürk, 2015].

MFR'lerin alkid reçineler ile olan harmanları 80-180°C'de fırınlanarak çapraz bağlı yapı ve film oluşumu sağlanır. MFR'ler, alkid reçineler ile kombine edilerek, onlara daha fazla sertlik, daha iyi yapışma, parlaklık, atmosferik korozyon dayanıklılığı, kimyasallara karşı direnç gibi özellikler kazandırır. Alkid/MFR kombinasyonları, ahşap, oto, beyaz eşya boyalarında kullanım alanı bulur [Torlakoğlu, 2008].

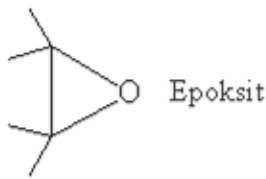
Şekil 2.30'da alkid reçinenin, bütillenmemiş ve bütillenmiş MFR ile çapraz bağlanmasına ait reaksiyonlar gösterilmektedir [Kalenda ve Kalendova, 2002].



Şekil 2.30: Alkid reçinenin MFR ile çapraz bağlanması.

2.4.2. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler; her bir molekülünde, bir veya daha fazla epoksit grubu içeren oligomerlerdir. Ticari anlamda önemi ilk olarak 1947 yılında kavranmış ve ilk üretim Amerika Birleşik Devletlerin'deki Devoe-Raynolds adlı şirket tarafından gerçekleştirilmiştir [Bal, 2015]. Epoksi reçineler, üç üyeli bir oksit halkası olan epoksi veya oksiran grubu olarak da adlandırılan epoksit grubunu içerir (Şekil 2.31).



Şekil 2.31: Epoksit fonksiyonel grubu.

Epoksi reçineler; (I) di- ve polifenol bazlı epoksi reçineler (bisfenollerin ve polifenollerin glisidil eterleri), (II) alifatik bis- ve polialkol bazlı epoksi reçineler ve (III) doymamış alifatik ve siklo alifatik epoksi reçineler olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir [Şahmetlioğlu, 2000]. Epoksi reçinelerin sertlik ve termal dayanımı *bisfenol-A bileşeni ile*; kimyasal dayanımı, yapısında bulunan *eter bağları ile*; yapışma özellikleri ve çok çeşitli kimyasallarla sertleştirilebilmeleri ise yapısındaki *hidroksil ve epoksi grupları ile* sağlanmaktadır [Lee ve Neville, 1967].

Epoksi reçineler; olağanüstü su direnci, özellikle alkali ortamlara karşı iyi kimyasal direnci, kürlenmiş epoksi reçinelerin iyi mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olması, her türlü yüzeye iyi adhezyonu, kürleşme süresince uçuculuklarının düşük olması gibi üstün özelliklerinden dolayı çok sayıda uygulama alanı bulmaktadır [Patel ve diğ., 2009].

Epoksi reçineler, 1940'lı yılların sonlarında boya endüstrisine girdiklerinden beri, boya sektöründe kullanılan malzeme yelpazesinde önemli bir yer tutmuştur. Bunun nedeni, bu reçinelerin çok yönlü doğasının çok çeşitli kaplama sistemlerinin formülasyonuna izin vermesidir. Epoksi reçinelerin yüzey kaplama sanayinde kullanımları, solvent ve kimyasal dirençte yüksek performans sağlayan endüstriyel fırın cilalarından, aşındırıcı ortamlar için bakım sistemlerine kadar çeşitlilik gösterir. Kaplama dışında ise; beton yüzey kaplamalarında yapıştırıcı olarak, uçaklardaki yüksek performanslı yapıştırıcılarda ve uçakların çeşitli imalat aşamalarında, uydu ve uzay alanlarında, kimyasallara dayanıklı zemin kaplamalarında, elektrik elektronik aletlerde, dolgu bileşiği olarak gemi, otomobil ve plastik tamirinde, dişçilik, ameliyat ve protez uygulamalarında, inşaat sektörü, yüksek performanslı kompozitlerde ve dekoratif döşeme amaçlı uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar [Gündüz, 2007; Potter, 1970; Lee ve Neville, 1967; Baydemir, 2020].

Epoksi reçineler, NaOH varlığında, fenoller ile epiklorohidrinin reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Kullanılan fenollerden bazıları, bisfenol-A, tetrafenol, bisfenol-F, novolak reçinedir. En çok tercih edileni ise, ticari ismi bisfenol-A olan 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan'dır. Ticari olarak en yaygın epoksi reçinesi üretimi, bisfenol-A ile epiklorhidrinin NaOH ortamında reaksiyonu ile gerçekleştirilir [Gündüz, 2007; Şen, 2003].

- ***Epoksi Reçinelerin Sertleştirilmesi***

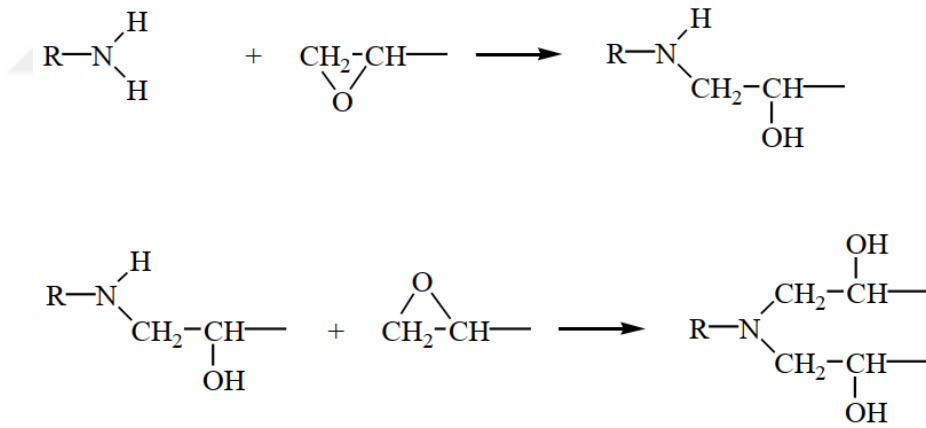
Epoksi reçineler, çift komponentli sistemlerdir. Sertleştirilme/çapraz bağlanma reaksiyonları ikinci bir komponent kullanılarak, epoksi reçinenin yapısında bulunan epoksi ve hidroksil grubu üzerinden gerçekleşir ve böylece üç boyutlu ağ yapı elde edilir. Çapraz bağlanmayı sağlayan madde, sertleştirici olarak adlandırılır [Gündüz, 2007; Şen, 2003].

Epoksi reçine; iki uç noktada epoksi grubu, molekül içinde de hidroksil gruplarını içermektedir. Güçlü reaksiyon verme özelliği, birinci derecede epoksi gruplarına, belli bir ölçüde de moleküldeki sekonder hidroksil gruplarına bağlıdır. Epoksi reçineler; (I) Epoksi halkalarının açılması ve epoksi gruplarının polimerizasyonu ile (aminlerle); (II) Epoksi ve hidroksil gruplarının polikondenzasyonu ile (alkid ve epoksi arasında) ve (III) Bir başka reaktif grubun

epoksi grubuna katılması, dolayısıyla poliadisyonu ile (sertleştiriciler ile) sertleştirilebilirler [Paksoy, 1999].

Epoksi reçineler; alifatik aminler, aromatik aminler, fenoller, tiyoller, poliamidler, poliamidoaminler, asit anhidritler, tiyoller, asitler ve diğer uygun halka açıcı bileşikler gibi farklı sertleştirme ajanları ile reaksiyona girerek sert termoset ürünler oluşturur. Yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler; fenoller veya üreler ile hidroksil grupları aracılığıyla kürlenir [Bal, 2015; Şen, 2003]. Alifatik aminler, aromatik aminlerden daha yüksek reaktiviteye sahip olduğundan, sertleştirici olarak daha çok tercih edilirler. Primer ve sekonder alifatik aminler, (poliamin bileşikleri ve poliamidler oda sıcaklığında); aromatik aminler ise yüksek sıcaklıklarda epoksi reçinelerin sertleşmesini sağlarlar. Alifatik poliaminlerden; dietilen triamin, trietilen tetramin, tetraetilen pentamin, sikloalifatik poliamin, aromatik aminlerden ise; metilen dianilin, yaygın olarak kullanılan aminlerden bazılarıdır [Licari ve Hughes, 1990].

Epoksi reçinenin aminler ile sertleşme mekanizması (kürlenme reaksiyonu) Şekil 2.32’de sunulmuştur [Şen, 2003, Kothe ve diğ., 2014].



Şekil 2.32: Epoksi reçinenin aminler ile sertleşme mekanizması.

Epoksi reçineler, normalde en az iki epoksit grubu içeren yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerdir. Epoksi-amin kürlenme reaksiyonu sırasında primer amin, epoksit gruplarından biriyle reaksiyona girerek sekonder aminlerin oluşmasına yol açar. Primer aminden daha fazla sterik olarak engellenmiş olan sekonder amin, başka bir epoksit grubuyla reaksiyona girer ve tersiyer aminler meydana gelir. Bu arada, sekonder amin ve epoksit grubu arasındaki reaksiyonla üretilen tersiyer amine ait hidroksil grupları ile epoksit grubu arasındaki reaksiyon eter bağının oluşmasına neden olur. Eterleştirme olarak adlandırılan bu reaksiyon, epoksi-amin

kürleme reaksiyonu ile rekabet halindedir. Epoksit grupları fazla ise, amin hidrojenlerinin tükenmesinden sonra eterleşme reaksiyonu gerçekleşir [Singh ve diğ., 2017].

Tez kapsamında, Reaksiyon Kimya ürünü bisfenol-A ve epiklorohidrin reaksiyonu ile sentezlenmiş, solventsiz, şeffaf görünümlü KER 828 kodlu ticari epoksi reçine kullanılmıştır. Epoksi reçine sertleştiricisi olarak da, Reaksiyon Kimya ürünü RECURE 503 kodlu sikloalifatik amin modifiyeli epoksi sertleştiricisi epoksi reçine miktarına göre ağı. 2/1 oranında kullanılmıştır. Kullanılan epoksi reçineye ait bazı özellikler Tablo 2.10'da gösterilmektedir.

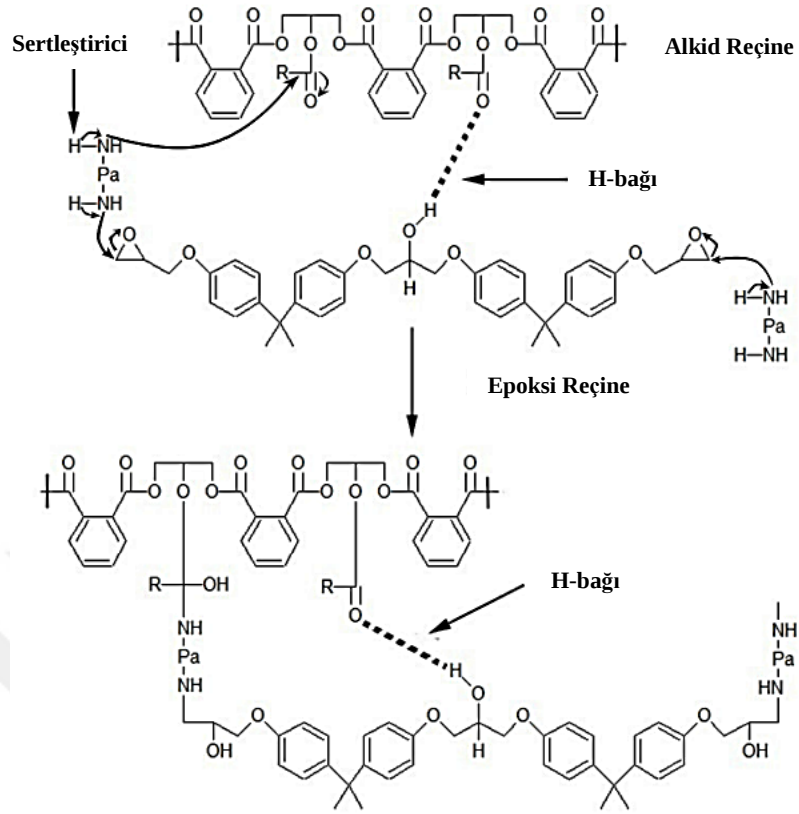
Tablo 2.10: Epoksi reçine (KER 828) özellikleri.

EPOKSİ REÇİNE ÖZELLİKLERİ (Reaksiyon Kimya) (KER 828)	DEĞER
Epoksi grup içeriği	5260 - 5420 mmol/kg
Vizkozite	12.000-14.000 mPa.s (25°C)
Epoksi molar kütle	184-190 g/ekv.
Görünüş	Şeffaf sıvı

- **Alkid Reçinenin Epoksi Reçine ile Modifikasyonu**

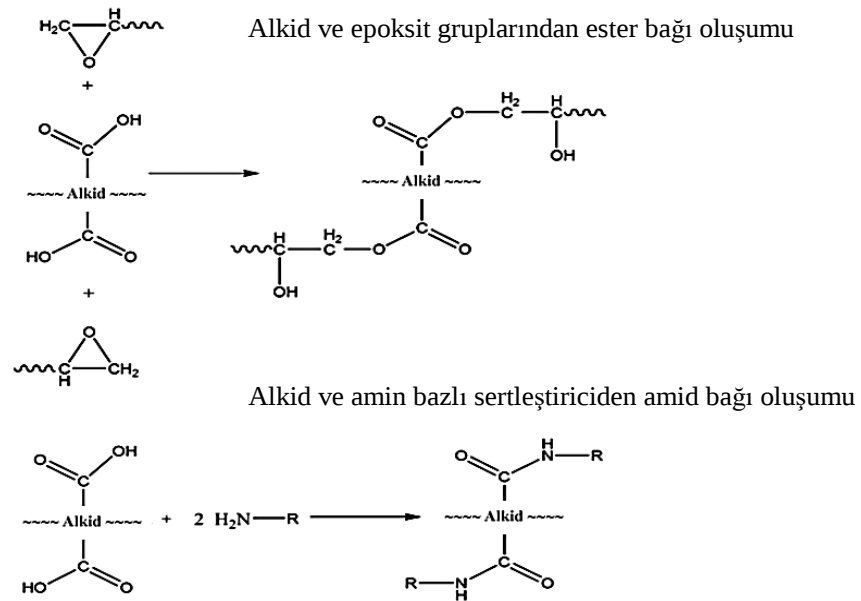
Alkid ve epoksi reçineler, kendi uygulama alanlarında farklı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte her iki reçinenin de zayıf yönleri bulunmaktadır. Epoksi reçineler, mükemmel kimyasal/korozyon direncine ve yüksek sertliğe sahiptir. Alkid reçineler ise, düşük alkali direnci ve düşük sertlik göstermektedir. Alkid reçinelerin zayıf yönlerini geliştirebilmek için epoksi reçineler ile modifikasyonuna dair araştırmalar mevcuttur. Reçinelerin kendi içinde sahip oldukları üstünlükleri taşıyan, geliştirilmiş özelliklere sahip karışımlar üretebilme imkânı, reçinelerin uyumluluk derecesine bağlıdır. Alkid reçineler, genel olarak epoksi reçineler ile iyi uyumluluk göstermektedir. Reçinelerde, epoksit miktarı ve hidroksil grup sayısının artması daha etkili çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamakta, epoksi reçine miktarı arttıkça, daha iyi özellikte kaplamaların elde edilmesi mümkün olmaktadır. Epoksi reçineler için kullanılan sertleştiriciler, reçinedeki epoksit halkasının açılarak alkid reçinedeki hidroksil gruplarıyla reaksiyon vermesini sağlamaktadır [Issam ve diğ., 2011].

Şekil 2.33'te alkid-epoksi reçine harmanının çapraz bağlanması sırasında meydana gelen reaksiyonların şematik diyagramı sunulmuştur [Ong ve diğ., 2015].



Şekil 2.33: Alkid/ER harmanının çapraz bağlanması sırasında meydana gelen reaksiyonlar.

Alkid-epoksi reçine sisteminin muhtemel kurlenme mekanizmasına dair bir başka gösterim Şekil 2.34'te sunulmuştur [Shahabudin ve diğ., 2018].

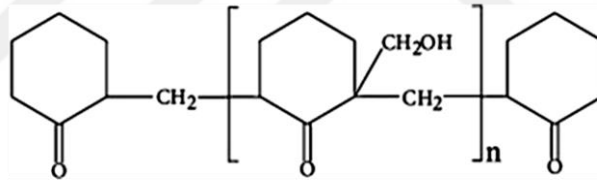


Şekil 2.34: Alkid ve ER arasında gerçekleşen muhtemel kurlenme reaksiyonu.

2.4.3. Ketonik (Sikloheksanon Formaldehit) Reçineler

Ketonik reçineler, siklik ketonların kondenzasyon reaksiyonu ürünü olup, bu reçineler üzerine yapılan çalışmalar 1920'li yıllarda başlamıştır. Sikloheksanon-formaldehit (SHF) reçinesine ait çalışmalar ise 1950'li yıllardan itibaren artmıştır. SHF reçinesi, 1952 yılında M.N. Tilichenko, L.V. Zykova tarafından sentezlenmiştir. 1953 yılında G.A. Levkovich ve grubu, SHF reçinesini boya ve cila gibi yüzey kaplama maddelerinde sertlik ve parlaklığı artırmanın yanı sıra, hızla kurumalarını sağlamak için kullanmışlardır [Tamküpeli, 2004].

SHF reçine, sikloheksanon ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmektedir. SHF reçine sentezinin ilk aşamasında aldol benzeri bir reaksiyon gerçekleşir. Bu aşamada NaOH gibi bazik katalizör varlığında, sikloheksanon ve formaldehit monomerlerinden, sikloheksanon metilol türevleri oluşur. Oluşan sikloheksanon metilol türevlerinin, reaksiyon ortamındaki monomerler ile polimerizasyonundan karbonil (C=O) ve hidroksil grubu içeren SHF reçine elde edilir [Mermutlu, 2013; Polyols & Polymers, 2016]. Bu reçinenin kimyasal yapısı Şekil 2.35'te sunulmuştur [Azimi ve diğ., 2013].



Şekil 2.35: Sikloheksanon formadehit reçine yapısı.

SHF reçineler; mükemmel ışık direnci, yüksek uyumluluk ve çözünürlükleri nedeniyle organik kaplama uygulamalarında önemli bir rol oynamakta, çok çeşitli reçinelerle karıştırılmakta ve kullanılmaktadır. SHF bazlı ketonik reçineler, pigmentlerin ve yüzeylerin daha iyi ıslanmasını sağlamak ve bu amaçla çeşitli uygulamalarda kullanılabilir [Azimi ve diğ., 2013]. Ayrıca, bu reçineler fleksografik baskı mürekkepleri, gravür baskı mürekkepleri, laminasyon mürekkepleri, tükenmez kalem mürekkepleri, offset baskı mürekkepleri, lak, poliüretan sistemler, vernikler, ısı yalıtım kaplamaları, yakıta dayanıklı kaplamalar gibi pek çok alanda kullanım alanı bulunmaktadır [Polyols & Polymers, 2016; Worlée, 2019].

SHF reçineler; düşük moleküler ağırlığa sahiptir ve çok sayıda polimer ile benzersiz uyumluluk gösterir. Yüksek polaritesi ve pigment ıslatma özelliğinin iyi olması açısından pek çok alanda kullanılmaktadır. Su, metanol, alifatik hidrokarbon çözücüler hariç, aromatik hidrokarbonlar,

ketonlar, esterler, alkoller vb. çoğu organik çözücünde çözünür. Uyumluluğu iyi olduğundan genellikle kaplama katkı maddesi olarak kullanılır [Dinçer, 2012; Azimi ve diğ., 2013].

Tez kapsamında, Polyols&Polymers ürünü, sikloheksanon ve formaldehitin reaksiyonu ile sentezlenmiş Worlée, Polytone K-96 kodlu SHF reçine kullanılmıştır. Kullanılan SHF reçineye ait bazı özellikler Tablo 2.11’de gösterilmektedir [Polyols & Polymers, 2016; Worlée, 2019].

Tablo 2.11: Sikloheksanon formadehit reçine (Polytone K-96) özellikleri.

KETONİK REÇİNE ÖZELLİKLERİ (Sikloheksanon formaldehit) (Polyols&Polymers) (Worlée, Polytone K-96)	DEĞER
Asit değeri	≤ 0,5 mg KOH/g
Hidroksil değeri	230 - 250 mg KOH/g
İyot sayısı (%50 alkol çözeltisinde)	≤ 1,0
Erime Sıcaklığı	105 – 110°C
Akış zamanı (B4 Ford-Cup – (%50 alkol çözeltisi)	20-23 s.

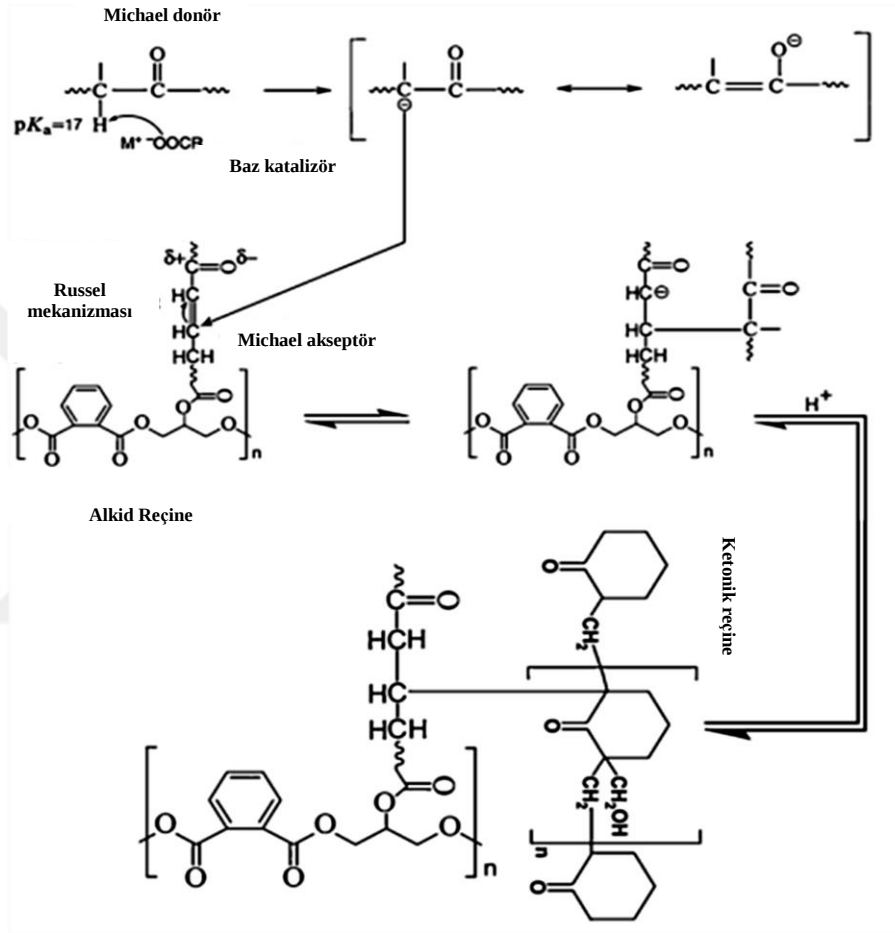
- ***Alkid Reçinenin Sikloheksanon Formaldehit Reçine ile Modifikasyonu***

Ketonik reçinelerin uyumluluğunun ve çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle kaplama sektöründe mükemmel bir katkı maddesi olarak görülmektedir. Ketonik reçineler, kaplama alanında hazırlanan harmanlarda, diğer polimerlerin modifiye edilmesi ya da özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılabilir [Patel ve diğ., 2009]. Ketonik (SHF) reçineler; kaplamaların kuruma, sertlik, adhezyon, parlaklık ve katı içeriğini geliştirmek amacıyla, nitro selüloz, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak kullanılır. Geleneksel baskı mürekkepleri, UV-kürleme baskı mürekkepleri, yüzey kaplama, vernik, tekstil, kâğıt sektörleri en önemli kullanım alanları içerisinde yer alır. Ayrıca yapıştırıcı yapımı ve özel amaçlı olarak sayısız kullanım alanları vardır [Tamküpeli, 2004; Dinçer, 2012; Kızılcın ve Dinçer, 2013].

Polimer zincirinde karbonil grupları içeren termoplastik yapıdaki ketonik (SHF) reçine, oksidatif kürlenme gösteren ve çapraz bağların oluşumu sırasında atmosferdeki oksijeni alarak film oluşturan ve kuruyan alkid reçine ile birlikte kullanıldığında; kuruma sırasında ketonik (SHF) reçinedeki karbonil grupları, alkid reçinedeki metilen gruplarını aktive eder. Uygun kurutucuların varlığında, alkid-ketonik reçine harmanının hem oksijen aktivasyonu hem de çözücü buharlaşması aynı anda gerçekleşir. Böylece kuruma hızlanır [Azimi ve diğ., 2013; Athawale ve Chamankar, 1998]. Bir başka ifadeyle, ketonik (SHF) reçinelerin alkid reçineler ile hazırlanan harmanlarında; ketonik (SHF) reçinenin oranı arttıkça kuruma süresi azalır. Bu

durum, ketonik (SHF) reçinedeki metilen gruplarını aktive eden karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır.

Alkid reçine ve ketonik reçine arasında gerçekleşen muhtemel reaksiyon Şekil 2.36'da gösterilmektedir [Azimi ve diğ., 2013].



Şekil 2.36: Alkid reçine ve ketonik reçine arasında gerçekleşen muhtemel reaksiyon, (Michael–Russell reaksiyonları ile) muhtemel çapraz bağ oluşumu.

Karbonil gruplarındaki karbon atomuna bağlı hidrojen atomları, sıradan alkil hidrojen atomlarına kıyasla daha aktiftir. Bu hidrojen atomları, baz tarafından deprotone edilerek bir enolat anyonu (Michael donör) oluşumu sağlar. Enolat anyonu, alkid reçinesinin oksidatif çapraz bağlanması sırasında ortaya çıkan yağ asitlerinin parçası olan olefine, Russell mekanizmasıyla bağlanır. Tüm bu olasılıklar ağ oluşumunu hızlandırır ve daha düşük kuruma süreleri sağlar [Azimi ve diğ., 2013].

2.5. NANO KATKILI POLİMERLER VE POLİMER NANOKOMPOZİTLER

2.5.1. Tanımı, Yapısı ve Özellikleri

Polimer nanokompozitler, nanokompozit malzeme sınıfının en yeni üyelerindendir. Temel yapı/matris malzemesi polimer olan ve bu polimer faz içinde nanoboyutlu ikinci fazın veya dolgu maddesinin homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanan malzemelerdir. Polimer nanokompozitler temel olarak iki fazdan oluşmaktadır ancak bu iki fazın etkileşimi, malzemenin şekillendirme ve fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilediğinden, fazlar arasındaki yüzey etkileşimini artırabilmek için uyumlaştırıcı olarak adlandırılan üçüncü bir faz, polimer nanokompozit yapılarda kullanılabilmektedir [Gacitua ve diğ., 2006].

Nanokompozitlerde matris malzemesi olarak; polimerler, seramikler ya da metaller kullanılmaktadır. Polimerler bu alanda en sık kullanılanlardır. Polimerik malzemeler içinde en çok kullanılanlar ise; epoksi, alkid, akrilik, doymamış poliester, poliamid ve polipropilendir. Özellikle ana ya da yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır [Güler, 2016].

2.5.2. Nano Katkılar/Nanopartiküller

Nanopartiküller farklı organik-inorganik malzemelerden elde edilebilen çapı 100 nm'den az olan partiküllerdir. Günümüzde nanoteknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak, nanopartiküllerin farklı uygulama alanları bulunmaktadır. Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir [Hussain, 2006; Kurt, 2012].

En çok kullanılan nanopartiküller;

- ✓ Doğal ve sentetik killer,
- ✓ Karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek ya da çok cidarlı karbon nanotüpler, grafit tabakaları vs.),
- ✓ Nano boyutlu çeşitli metaller,
- ✓ Metal tuzları ve metal oksitler,
- ✓ Amorf silika,
- ✓ Polihedral silisyum bileşikler (silsesquioxane vs.)
- ✓ Selüloz lifleri olarak sıralanabilir.

Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanları (örneğin; kil için 750-800 m²/g), en karakteristik özellikleridir. Bu özellikleri sayesinde nanopartiküllerin kompozit malzemelerde kullanımı, polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimini arttırmaktadır. Böylece konvansiyonel dolgularla yüksek miktarlarda katkı ile (ağırlıkça %20-40) elde edilebilecek üstün fiziksel özellikler, nanokompozit katkıların az miktarda (ağırlıkça %3-5) kullanımı ile mümkün olmaktadır [Durmuş, 2006; Kurt, 2012].

2.5.3. Nano Katkıların Avantajları

Polimer malzemelerin termal, mekanik ve alev geciktirici özellikleri, nano boyutlu dolgu maddelerinin kullanımıyla önemli ölçüde iyileştirilir [Bal ve diğ., 2013]. Nanopartiküllerin son ürünlere yeni ve gelişmiş özellikler kazandırması sebebi ile boya endüstrisinde kullanımı giderek artış göstermektedir. Alkid reçinelerin nanopartikül katkısıyla modifiye edilerek yüzey örtü maddelerinin sentezinde kullanımına ilişkin çalışmalar da önem kazanmıştır. Nanopartiküllerin kullanımı ile, çizilmeyen ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler elde edilebildiği gibi, mukavemet gelişimi, akış özelliklerinde iyileşme, pigment kararlılığı ve son ürünün görünümü gibi özel boya karakteristiklerinin geliştirilmesi sağlanabilmektedir [Güler, 2016; Kurt, 2012]. Polimer matrise çok az miktarda nanoparçacıkların eklenmesi, nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde, termal kararlılıkta, alev geciktirmede ve bariyer direncinde önemli bir artışa neden olmaktadır [Xu ve Lee, 2005]. Bu doğrultuda nanopartikülün seçimi önem kazanmaktadır. Geliştirilmesi istenen termal, mekanik, elektriksel özelliklere göre nanopartikül seçimi yapılmalıdır. Örneğin; alüminyum partiküller genel olarak yüksek iletkenlik özelliklerinden dolayı tercih edilirken, kalsiyum karbonat partiküller göreceli olarak düşük maliyetli malzemeler grubunda yer almaları sebebiyle tercih edilmektedirler. Bununla birlikte; silisyum carbür (SiC) nanopartiküller, yüksek sertlik, korozyon direnci ve mukavemet özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler [Hussain, 2006].

Nanometaloksitler; termal dayanıma etkileri, fotokatalitik özellikleri, uzun ömürleri, su iticilikleri, aşınma dirençleri, antibakteriyel, antikorozyif etkilerinden dolayı kaplama endüstrisinde umut verici hammadde alternatiflerindendir. Boya endüstrisinde en çok kullanılan titanyum dioksit (TiO₂), boyaların reolojik, mekanik, fotokatalitik, kendi kendini temizleyebilme ve antibakteriyel etkilerini geliştirmektedir. Titanyum dioksit, 380 nm dalgaboyundaki UV ışınını absorplayarak hidroksil radikalleri oluşturmakta ve bu radikaller mikroorganizmaların DNA'larına saldırarak ölümcül etki yaratmaktadırlar. Nano gümüş (Ag⁰) ve nano bakır oksit (CuO) antimikrobiyal özelliklerinden dolayı tercih edilen diğer

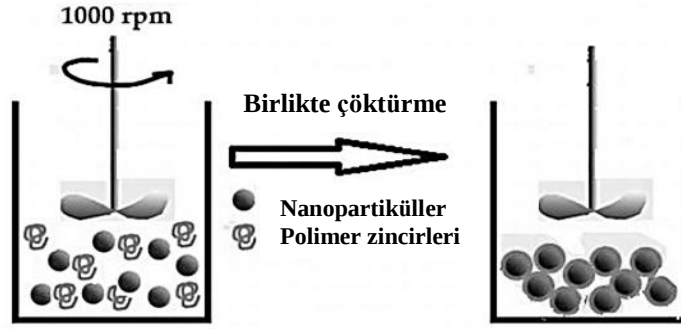
nanopartiküllerdir. Nano gümüşün fiyatının yüksek olması nedeniyle nano bakır oksit'in kullanımı artmıştır. Nano bakır oksit'in epoksi reçine ile hazırlanmış boyaya ilavesiyle boyanın termal dayanımı gelişmektedir. Nanometal oksitlerin boyaya kazandırdığı özelliklerin yanında, maliyeti dengelemek için karışım halinde birlikte kullanımı da oldukça yaygındır. Literatürde, titanyum oksit/demir oksit/çinko oksit/nikel oksit ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{NiO}$) nano metal oksit karışımı içeren alkid bazlı boyanın çok yüksek antikorozyon özellik gösterdiği rapor edilmiştir. UV radyasyon altındaki ZnO nano parçacıklar, organik kirlilikleri fotokatalitik etki ile CO_2 ve H_2O gibi moleküller dönüştürebilmektedir. Ayrıca, ZnO nanopartiküller, kiri ve tozu “*Lotus Etkisi*” olarak bilinen etki ile yüzeyden uzaklaştırma özelliğine de sahiptirler. ZnO nanopartiküller boyada renk kararlılığı sağlamakta, nano silisyum dioksit (SiO_2) boyanın aşınma/ korozyon direncini ve zirkonyum oksit (ZrO_2) ise termal dayanımı arttırmaktadır [El-Feky ve diğ., 2014; Kızılkonca-Duran, 2000].

2.5.4. Nano Katkılı Polimerlerin/Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nano katkı polimerlerin ve polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan; (I) *çözelti harmanlama (solution blending) yöntemi* basitliği sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Bununla birlikte, bu yöntem ile nano dolgunun polimer matrisinde uygun bir şekilde dağılması, diğer hazırlama yöntemleri olan; (II) *yerinde polimerizasyon (in situ polymerization)* ve (III) *eriyik harmanlama (melt blending)* ile karşılaştırıldığında daha zor olmaktadır [Oliveira ve Beatrice, 2018].

Çözelti (veya çözeltide) harmanlama (solution blending), uygun bir çözücü içinde kolayca dağılan polimer ve nano dolguyu birlikte içeren bir sistemdir. Öncelikle polimerin uygun bir çözeltisi veya dispersiyonu hazırlanır. Takiben nano katkı ilave edilerek karıştırılır ve çözücü uzaklaştırıldığında nanokompozit yapı elde edilir. Bu sistemde, nano dolguyu polimer içinde dağıtmak için; *ultrasonication* (ultrasonic irradiation, ultrasonik ışınlama), *magnetic stirring* (manyetik karıştırma) ve *shear mixing* (kesmeli/parçalayıcı karıştırma) kullanılabilir. Çözelti harmanlama yönteminde; çözücü buharlaştığında, nanopartikül polimer zincirleri içinde dağılmış halde kalır (Şekil 2.37) ve üretilen nanokompozit ince bir film olarak elde edilebilir. [Oliveira ve Beatrice, 2018].

Bu yöntemdeki etkin parametreler; konsantrasyon, viskozite, karıştırma şartları ile nano katkı çözücü ve polimer etkileşimidir. Tüm bu parametreler, nano katkının hazırlanan sistem içinde dağılımını etkilemekte ve dolayısıyla nanokompozitin özellikleri için belirleyici olmaktadır.



Şekil 2.37: Çözelti harmanlama (solution blending) yöntemi için şematik gösterim.

2.6. LİTERATÜR ÖZETİ

Atık PET'in kimyasal geri kazanımı; hidroliz, glikoliz, eş zamanlı hidroliz-glikoliz, aminoliz, eş zamanlı aminoliz-hidroliz, eş zamanlı aminoliz-glikoliz vb. yöntemler ile yapılmaktadır. Literatürde, bu yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen atık PET'in geri kazanımı ile ilgili çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar kapsamında, kullanılan reaktanların türü ve oranları, sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, katalizör türü ve miktarı gibi parametreler incelenmiş, bu parametrelerin depolimerizasyon verimine ve ürün bileşimine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda aynı zamanda, atık PET'in depolimerizasyonu sonucu elde edilen ham depolimerizasyon ürünleri (veya saflaştırılmış ara ürünleri) sentetik ve su bazlı alkid reçine, epoksi reçine, poliüretan reçine ve doymamış poliestere reçine gibi diğer polimerlerin sentezinde ham madde olarak kullanılmıştır [Mansour ve Ikladiou, 2002; Karayannidis ve diğ., 2005; Yue ve diğ., 2013; İyim, 1996; Öztürk ve Güçlü, 2005; Ertaş ve Güçlü, 2005; Torlakoğlu ve Güçlü, 2009; Güçlü ve Orbay, 2009; Tuna ve diğ., 2013; Çam ve diğ., 2015; Bal ve diğ., 2017; Acar ve Orbay, 2011; Bulak ve Acar, 2014; Acar ve diğ., 2013; Güçlü, 2010; Akgün, 2016; Büyükyonga ve diğ., 2020].

Alkid reçineler, üstün özelliklerinin yanı sıra sahip oldukları zayıf özelliklerinin iyileştirilmesi ve diğer özelliklerinin de kullanım alanına göre geliştirilmesi amacıyla fiziksel harmanlama veya kimyasal reaksiyonlar yoluyla modifiye edilebilmektedir. Alkid reçinelerin birçok reçine ile uyumluluk göstermesi de, bu modifikasyonların gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır.

Alkid reçinelerin farklı reçineler ile harmanları ve nanopartikül katkılı alkid reçine ve harmanları ile ilgili çalışmaların bir kısmı da aşağıda özetlenmiştir.

Yun ve diğerleri gerçekleştirdikleri çalışmada, atık PET'in depolimerizasyon ürününü su bazlı alkid reçine sentezinde kullanmışlardır. Atık PET'in depolimerizasyonu, glikoliz reaksiyonu ile, atmosferik şartlarda, neopentil glikol kullanılarak ve çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ara ürün saflaştırılmadan, orta yağlı (%43) su bazlı alkid reçine sentezinde kullanılmıştır. Sentezlenen alkid reçine ile melamin formaldehit reçine, %40 alkid reçine ve %6,25 melamin formaldehit reçine olacak şekilde harmanlanarak fırın kurumalı alkid-amino kaplaması elde edilmiştir. Atık PET esaslı ve ticari alkid reçine kullanarak aynı oranlarda hazırlanan alkid-amino kaplamalarından elde edilen filmlerin sertlik, esneklik, adhezyon, parlaklık, darbe dayanımı gibi fiziksel yüzey örtü ve su, asit, alkali, çözücü ve tuz dayanımı gibi kimyasal yüzey örtü özellikleri incelenmiştir. Atık PET esaslı alkid reçinelerle hazırlanan alkid-amino harmanlarının, ticari alkid reçinelere göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir [Yun ve diğ., 2020].

Cakic ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada; epoksi reçine oranının, alkid-melamin formaldehit reçine harmanının kurumasına etkisi incelenmiştir. Çalışmada, ağ. %70-30 ve 80-20 oranlarında hazırlanmış olan alkid-melamin formaldehit reçine harmanları, ağ. %3 ve 5 oranlarında epoksi reçine ile karıştırılmıştır. Epoksi reçine içermeyen referans alkid-melamin formaldehit reçine harmanları da hazırlanmıştır. Harmanların film özelliklerinin incelenmesi için, plakalara hazırlanan harman filmleri kürlenmiş ve yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Kürlenme sıcaklığı ve melamin formaldehit reçine oranı arttıkça harmanların sertliğinin arttığı, epoksi reçine oranındaki artışın da sertliği arttırdığı ve alkid reçine oranı yüksek olan harman filmlerinin daha parlak olduğunu gözlenmiştir. Tüm reçine harmanlarının çok iyi adhezyona sahip olduğu belirtilmiştir [Cakic ve diğ., 2012].

Patel ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada; hint yağı ile epoksi reçine kullanılarak farklı mol oranlarında gerçekleştirilen reaksiyon ürünlerinin, alkid reçine ve sikloheksanon formaldehit reçine (SHF) ile harmanları hazırlanmıştır. Harman filmlerinin; kuruma süresi, adhezyon, esneklik, sertlik, darbe dayanımı ve kimyasal dayanım gibi yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Epoksi miktarı arttıkça vizkozitenin arttığı, epoksi reçine ve SHF reçine oranındaki artışın kuruma süresi, adhezyon, sertlik ve darbe dayanımı özelliklerini olumlu etkilediğini gözlenmiştir. Epoksi reçine ve SHF reçine oranındaki artış ile asit, alkali ve çözücü dayanımının olumlu etkilendiği belirlenmiştir. Ayrıca, su dayanımının SHF reçine miktarı arttıkça genellikle azaldığı, epoksi reçine miktarı arttıkça da dayanımın iyileştiği rapor edilmiştir [Patel ve diğ., 2009].

Athawale ve diğerkleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada, alkid/sikloheksanon formaldehit reçine (SHF) harmanları hazırlanmıştır. Öncelikle, monogliserid yöntemiyle uzun yağlı alkid reçine sentezlenmiş, takiben seyreltilmiş alkid ve SHF reçineler farklı oranlarda karıştırılarak harmanları hazırlanmış ve harmanlardan hazırlanan filmlerin yüzey örtü özellikleri incelenmiştir. Böylece, alkid/ketonik reçine oranının, yüzey örtü özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Ketonik reçine oranı %10'un altında olan harman filmlerinde bir değişiklik gözlenmezken, en iyi sonuçların alkid/ketonik reçine oranı 50/50 olan harmanlarda gözleendiği rapor edilmiştir. Bu harmanın kuruma, sertlik, parlaklık ve adhezyon özelliklerinin daha iyi sonuçlar verdiği, %20 ketonik reçine içeren harmanın da depolama stabilitesinin arttığı gözlenmiştir [Athawale ve Chamankar, 2000].

Azimi ve diğerkleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada da, alkid/ sikloheksanon formaldehit (SHF) reçine harmanları hazırlanmıştır. Öncelikle, palm yağı-hint yağı ve palm yağı-bezir yağı karışımı kullanarak monogliserid yöntemiyle iki farklı alkid reçine sentezlenmiştir. Takiben, seyreltilmiş SHF ve alkid reçineler, alkid reçine oranı %50'nin altında olmayacak şekilde harmanlanmış ve hazırlanan harmanların yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, yüzey örtü test sonuçlarına göre, 70/30 oranında hazırlanan alkid/SHF reçine harmanının en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Alkid/SHF harmanlarında kullanılan ketonik reçinenin (SHF) oranı arttıkça, kuruma süresinde azalma, sertlik ve parlaklıkta ise artma gözlenmiştir. Kimyasal yüzey örtü testleri sonuçlarına göre, ketonik reçine oranının artması ile kimyasal dayanım artmış fakat su dayanımı azalmıştır. SHF reçinenin sahip olduğu yüksek OH değerinin, su dayanımının azalmasında etkin olduğu belirtilmiştir. Ketonik reçine oranının artmasıyla sararmaya karşı direncin de arttığı gözlenmiştir [Azimi ve diğ., 2013].

Issam ve diğerklerinin gerçekleştirdikleri çalışmada: alkid/epoksi reçine harmanları hazırlanmıştır. Çalışmada ilk olarak, palm yağı esaslı uzun yağlı alkid reçine monogliserid yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra, alkid reçine ile harmanlamak amacıyla bisfenol-A ve epiklorohidrinin reaksiyonundan epoksi reçine sentezlenmiştir. Sentezlenen epoksi reçine ve alkid reçineler kullanılarak; alkid/epoksi reçine oranı 50/50, 40/60, 30/70 ve 20/80 olacak şekilde mekanik karıştırma yoluyla, farklı karıştırma sıcaklıklarında harmanlar hazırlanmış ve trietilen amin kullanılarak kürlenmiştir. Kürlenmiş harmanların SEM analizlerinden elde edilen görüntüler, alkid-epoksi reçine sisteminde reçinelerin birbirleriyle uyumluluğunun çok iyi olduğunu göstermiştir. Hazırlanan harmanların tüm oranlarda, su dayanımlarının mükemmel olduğu, alkali dayanımlarının önemli ölçüde geliştiği, asit dayanımlarının ise mükemmel

seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Etanol ve aseton dayanımlarının epoksi reçine oranındaki artışla geliştiği, darbe dayanımlarının alkid reçine ilavesi ile arttığı belirtilmiştir. Sertlik değerinin epoksi reçine oranındaki artışla arttığı, harman filmlerinde tüm oranlarda %100 adhezyon değerine ulaşıldığı rapor edilmiştir. Sertlik ve yüzey morfolojisine göre, en iyi harman oranının 30/70 (alkid/epoksi) olduğu ifade edilmiştir [Issam ve diğ., 2011].

Dhoke ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada, silikon modifiye alkid reçine içeren su bazlı kaplamalara nano ZnO ilavesinin, reçinenin mekanik ve ısı özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak heksametilmetoksimelamin (HMMM), katalizör olarak p-toluen sülfonik asit kullanılmıştır. Reçine/(HMMM) oranları %50-50, 60-40, 70-30 ve 80-20 olacak şekilde farklı denemeler gerçekleştirilmiştir. Seçilen 70/30 oranındaki reçine/HMMM karışımına, %0,05, 0,1, 0,2, 0,3 oranlarında ZnO ilavesi gerçekleştirilmiş ve nanopartikül katkısının, reçinenin termal ve mekanik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. %0,3 (ağ.) oranında ZnO nanopartikül ilavesi ile reçinenin aşınma ve çizilme direnci ve termal dayanımının arttığı gözlenmiştir [Dhoke ve diğ., 2009].

Gogoi ve diğerlerinin gerçekleştirdikleri çalışmada; monogliseric yöntemiyle sentezlenen alkid reçine ile epoksi reçinenin %50-50 oranında fiziksel harmanları hazırlanmıştır. Daha sonra sentezlenen NiO nanopartikül, alkid-epoksi reçine harmanlarına %1-3 (ağ.) oranlarında ilave edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit yapıya, poliamidoamin sertleştiricisi ve metiletilketon peroksit ile Co esaslı kurutucu ilave edilmiş ve hazırlanan filmler 80°C'de kürlenmiştir. Alkid/epoksi/NiO nanokompozitlerinde artan NiO içeriği ile termal kararlılıkta kademeli bir artış gözlenmiştir. %3 NiO içeren nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının 20°C arttığı belirlenmiştir. LOI (limit oksijen indeksi) değerinin %3 NiO içeren nanokompozitte %42'ye kadar arttığı, ve alev geciktirici özelliğinin geliştiği ifade edilmiştir. Çalışmada, su ve çözücü dayanımının mükemmel olduğu, asit ve alkali testlerinde ise nanokompozitlerde artan NiO konsantrasyonu ile ağırlık kaybının azaldığı gözlenmiştir [Gogoi ve diğ., 2015a].

Güler tarafından gerçekleştirilen çalışmada, alkid reçineye %0,1 - 3 arasında değişen oranlarda organokil, hidrofilik nano silika ve hidrofobik nano silika katkılarının ilavesi ile nanokompozit alkidler hazırlanmış ve bu nanokompozitlerin fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. Benzoik asit esaslı alkid reçine pilot reaktörde sentezlenmiş ve seyreltme işlemini takiben nanopartikül ilavesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozit alkid reçineler hızlı kuruyan boyaların eldesinde kullanılmıştır. %0,5 organokil ilavesi ile hazırlanan boya

filmlerinde kuruma süresi ve parlaklığın değişmediği, adhezyon ve aşınma dayanımının arttığı, daha yüksek organokil değerlerinde hem bu özelliklerin gerilediği hem de çökme problemine yol açtığı belirlenmiştir. Hidrofobik nano silika ilavesi durumunda ise, elde edilen boya filmlerinin kuruma süresinde bir değişiklik olmadığı, ancak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin gerilediği gözlenmiştir. %0,1 oranında hidrofilik nano silika katkısının boya filminin adhezyon, parlaklık, parlaklık kalıcılığı, aşınma dayanımı ve antikorozyf özelliklerini arttırdığı, kuruma süresinde değişiklik olmadığı ve optimum nano silika oranının %0,1 olduğu gözlenmiştir. Hidrofilik nano silika katkının endüstriyel boyalarda kullanılan alkid reçineler ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir [Güler, 2016].

Dhoke ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, su bazlı kısa yağlı (%30) alkid reçineye, partikül boyutu 10 ila 30 nm arasında değişen Fe_2O_3 nanopartikülleri, %0,05, %0,1, %0,2, %0,3 (ağ.) olacak şekilde ilave edilmiş ve hazırlanan nanokompozitlerin çelik paneller üzerine hazırlanan filmleri, 130°C'de 30 dakika süreyle fırınlanarak kürlenmiştir. Yüzey örtü özellikleri incelenen alkid reçine nanokompozitlerinde, nanopartikül ilavesinin sertlik, aşınma, korozyon ve UV dayanımını iyileştirdiği ve en iyi sonuçların %0,3 oranında Fe_2O_3 nanopartikül ilavesi durumunda elde edildiği gözlenmiştir [Dhoke ve Khanna, 2009].

Tahmaz ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada; organokil katkılı nanokompozit yapıda uzun yağlı alkid reçinelerinin sentezi *in situ* yöntemle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada organokil olarak, yüzeyi ağırlıkça %15-35 oranında oktadesilamin ve %0,5-5 oranında aminopropiltrietoksilamin ile modifiye edilmiş montmorillonit kullanılmıştır. Bu amaçla, ağaç yağı asidi, ftalik anhidrit, gliserin ve dipropilen glikol kullanılarak yağ asidi metoduna göre sentezlenen uzun yağlı (%60) alkid reçineler, 220-240°C aralığında ve azot atmosferinde sentezlenmiş ve modifiye organokil reaksiyon ortamına başlangıçta ilave edilmiştir. Takiben, nanokompozit reçineden hazırlanan filmlerin fiziksel, kimyasal ve termal dayanımları incelenmiş ve organokil katkısının etkisi incelenmiştir. %0,5-2 aralığında değişen oranlarda organokil içeren alkid reçinelerin ve organokil içermeyen referans alkid reçinenin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ile termal dayanımları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. %1,5-2 oranında organokil ilavesi ile hazırlanan alkid reçine nanokompozitlerinin kimyasal ve termal dayanımlarının referans reçineye göre iyileştiği, fiziksel yüzey örtü özelliklerinin ise stabil kaldığı gözlenmiştir [Tahmaz ve diğ., 2015].

Bal ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada; koko yağ asidi, gliserin, ftalik anhidrit ve dipropilen glikol kullanılarak, yağ asidi metoduna göre sentezlenen kısa yağlı (%40) alkid reçine, organokil varlığında *in situ* polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Alkid reçineye organokil ilavesi ağırlıkça %0-4 arasında değişen oranlarda gerçekleştirilmiştir. Takiben, hazırlanan alkid nanokompozitler, melamin formaldehit reçine (MFR) ile alkid reçine/MFR oranı ağırlıkça 70/30 ve 60/40 olacak şekilde harmanlanmıştır. Yüzey örtü özelliklerini test edebilmek için farklı yüzeylere hazırlanan alkid/MFR nanokompozit filmleri fırınlama ile kürlenmiştir. MFR miktarındaki artış, nanokompozitlerin sertlik değerlerinde belirgin bir artış sağlarken, aynı zamanda filmlerin bir miktar kırılma dayanımına ve buna bağlı olarak adhezyon, aşınma ve darbe dayanımı değerlerinin de düşmesine sebep olmuştur. Bununla birlikte, organokil miktarındaki artışın fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerinde iyileşme sağladığı gözlenmiştir. %4 oranında organokil ilavesi ile hazırlanan nanokompozitlerde, organokilin nanokompozit yapısına homojen dağıtılamaması sebebiyle filmlerin aşınma ve darbe dayanımının düştüğü gözlenmiştir. Alkid/MFR/organokil kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerinin, organokil içermeyen alkid/MFR harmanlarına göre daha üstün olduğu rapor edilmiştir [Bal ve diğ., 2013].

Bal ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, alkid-melamin formaldehit reçine harmanına yüzey modifiye silika ilave edilerek nanokompozit yapıda harmanlar hazırlanmıştır. Modifikasyonda kullanılan silika nanopartiküllerin yüzeyi, glisidoksi propil trimetoksisilan (GPTMS) ile modifiye edilmiştir. %40 yağ uzunluğunda hazırlanan alkid reçineler yağ asidi yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen alkid reçineler, melamin formaldehit reçine ile 70/30 oranında harmanlanmıştır. GPTMS-modifiye silika nanopartiküller, %0,5-3 aralığında değişen oranlarda hem kimyasal olarak (*in situ*) hem de fiziksel harmanlama yöntemiyle ilave edilmiştir. Ksilen ile %60'a seyreltilen nanopartikül ilaveli harmanlardan hazırlanan filmler 170°C'de 3 saat süreyle fırınlanarak kürlenmeleri sağlanmış ve fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ile termal dayanımları incelenmiştir. Testler sonucunda, tüm filmlerin mükemmel adhezyon gösterdiği ve çevre dayanımının arttığı, *in situ* modifiye harmanların sertlik değerinin daha yüksek olduğu ve alkali dayanımının geliştiği gözlenmiştir. Yüzey modifiye silika ilavesinin, özellikle *in situ* modifiye harmanlarda termal dayanımı arttırdığı saptanmıştır [Bal ve diğ., 2012].

Kurt ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada, su ile seyreltilebilen alkid reçine/kolloidal silika nanokompozit kaplamaları hazırlanmış ve silika nanopartikül ilavesinin

su ile seyreltilebilir alkid reçinelerinin yüzey kaplama özellikleri, termal davranışları ve yüzey morfolojileri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Farklı miktarlarda koloidal silika içeren su ile seyreltilebilir alkid reçinelerinin hazırlanması için öncelikle, %35 yağ içeriğine sahip alkid reçinesi, ağaç yağı asidi, izoftalik asit, trimellitik anhidrit ve trimetilopropan kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra, alkid reçinesi trietilamin ile nötralize edilmiş ve izobütil alkol-izopropil alkol-bütil glikol karışımı ile %75 katı madde oranına seyreltilerek stok alkid reçinesi hazırlanmıştır. Alkid reçinesinin pH'ı %25'lik amonyak çözeltisi ile 8,3'e ayarlandıktan sonra; reçine, %0, %5, %10, %15 ve %20 koloidal silika içerecek şekilde, su-koloidal silika karışımı seyreltilmiştir. Çalışmanın sounda, koloidal silika ilavesinin, nanokompozit su ile seyreltilebilir alkid reçinelerin yüzey kaplama özelliklerini ve termal davranışlarını geliştirdiği gözlenmiştir [Kurt ve diğ., 2014].

Literatür özetinde görüldüğü gibi, alkid reçinelerin amino, fenolik, epoksi, ketonik reçineler ile harmanlarına dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, genellikle alkid reçinenin farklı bir reçine ile ikili harmanları hazırlanmıştır. Üçlü harmanlar ile ilgili ise çok az sayıda çalışma vardır. Örneğin, alkid-melamin-epoksi üçlü harman sisteminin incelendiği literatürdeki tek çalışmada, ticari olarak temin edilmiş reçineler kullanılmıştır. Alkid-ketonik-epoksi üçlü harman sistemini içeren çalışma ise, epoksi reçine yağ kondensatı-ticari alkid-ketonik reçine üçlü harmanı ile ilgilidir. Alkid reçine kullanılarak hazırlanan literatürdeki bu iki çalışmada da atık PET ara ürünü kullanımı söz konusu değildir. Ayrıca, nano katkı ilavesi ile hazırlanmış atık PET esaslı alkid-melamin-epoksi ve atık PET esaslı alkid-ketonik-epoksi üçlü nanokompozit yapılara ait literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Sonuç olarak, bu yönüyle tez çalışması literatürden farklı ve özgündür.

3. YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Depolimerizasyon denemesinde, tek kullanımlık su şişelerinden öğütülmüş, elek aralığı 8-10 mesh olan beyaz atık PET kırpıntıları kullanılmıştır. Vizkozite ortalama molekül ağırlığı (Mv) 37.000'dir. Etilen glikol (EG) ve çinko asetat (ZnAc) Merck ürünüdür. Depolimerizasyon ürünlerinin analizlerinde, toluen (Sigma Aldrich), sodyum hidroksit (Tekkim), metanol (Tekkim), potasyum hidroksit (Riedel-de Haën), piridin (Merck), asetik anhidrit (Merck) ve fenolftalein (Merck) ve teknik saflıkta etanol kullanılmıştır.

Alkid reçine sentezlerinde, ayçiçek yağı (AY) (Trakya Birlik) ve iyot indisi 123 olan ayçiçek yağı asidi (AYA) (Cargill) kullanılmıştır. AY marketten alınmış, AYA ise Serkim firmasından temin edilmiştir. 1,4 bütandiol (1,4 BDO) Merck, Ftalik anhidrit (FA) ve gliserin (GLS) ise, Sigma Aldrich ürünüdür. Sentezlenen alkid reçineler ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla, Serkim firmasından ayçiçek yağ asidi esaslı; kısa, orta ve uzun yağlı ticari alkid reçineler temin edilmiştir.

Harmanlama aşamasında kullanılan; ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit reçine) Polyols&Polymers firmasının Worlée, Polytone K-96 kodlu ürünüdür. Melamin-formaldehit reçine, ÇKS Kimya firmasının izobütıl alkolle bütillenmiş MK 81-S kodlu ürünüdür. Epoksi reçine ve sikloalifatik amin modifiyeli epoksi sertleştirici ise Reaksiyon Kimya firmasının KER 828 ve RECURE 503 kodlu ürünlerdir.

Harmanların seyreltilmesi aşamasında, Sigma Aldrich ürünü ksilen ve toluen, Tekkim ürünü sikloheksanon ve Merck ürünü 1-bütanol çözücüleri kullanılmıştır. Reçine ve harman filmlerinin kurutulması aşamasında kullanılmak üzere, %6'lık kobalt okteat (primer kurutucu) ve %6'lık zirkonyum okteat (sekonder kurutucu) Akpa Kimya ve Kayalar Kimya'dan temin edilmiştir. Kimyasal yüzey örtü testlerinde, Tekkim ürünü sodyum hidroksit ve metanol, Sigma Aldrich ürünü toluen ve sülfürik asit, Merck ürünü etil asetat, teknik saflıkta aseton ve piyasadan temin edilen iyotlu sofrı tuzu kullanılmıştır.

FTIR analizlerinde numune hazırlama aşamasında, sentez saflıkta Sigma Aldrich ürünü potasyum bromür (KBr) kullanılmıştır. Nano katkılı harmanların hazırlanmasında kullanılan nano tozlar; çinko oksit (ZnO) ve nikel oksit (NiO) Nanografi firmasından temin edilmiştir.

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Atık PET'in Atmosferik Basıncıta Depolimerizasyonu

Atık PET'in atmosferik basınçta glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu, mantolu ısıtıcı içine yerleştirilmiş 5 boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Cam reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı ve diğer boyunlarına ise termometre, geri soğutucu ve gaz geçirme borusu monte edilmiştir. Denemelerde kullanılan cam reaktör sistemi Şekil 3.1'de sunulmuştur.

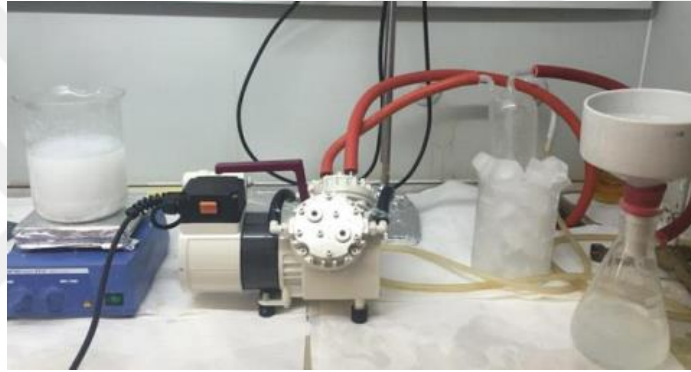


Şekil 3.1: Atık PET atmosferik basınç depolimerizasyon reaktör sistemi.

Atık PET'in atmosferik basınçta gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonunda; diol olarak EG kullanılmış ve PET/EG molar oranı 1/6 olacak şekilde 1 adet depolimerizasyon yapılmıştır. Cam reaktör sistemine, atık PET ve EG yüklendikten sonra, katalizör olarak PET'in ağırlık %1'i oranında ZnAc ilave edilmiştir. Daha sonra karıştırıcı sistemi ve ısıtıcı açılarak, 250 rpm karıştırma hızında, azot atmosferinde ve 180-190°C sıcaklık aralığında 6 saat süre ile depolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi bitiminde ısıtıcı kapatılmış, sistem oda sıcaklığına soğutulmuş, ham depolimerizasyon ürünü fraksiyonlarına ayrılmak üzere ayrılmıştır.

- ***Depolimerizasyon Ürününün Fraksiyonlanması ve Ara Ürünlerin Elde Edilmesi***

Atık PET'in, depolimerizasyon denemesi sonunda, reaktörden alınan ham ürün, sıcak destile su (100°C) ile ekstrakte edilerek saflaştırılmış ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu amaçla, ham ürün yaklaşık 6 L kaynar haldeki destile su ile yıkanmış ve süzme sistemi (vakum pompası, tuzak, nuçe erleni ve başlığı) ile süzülerek, “sıcak suda çözünmeyen faz, SÇ-” ayrılmıştır. Nuçe erleninde kalan süzöntü ise beherlere alınmış ve 48 saat boyunca buzdolabında bekletilmiştir. Böylece sıcak suda çözünen fazın, +4°C’de kristallenmesi sağlanmış ve soğuk süzme ile “suda çözünen faz, SÇ+” elde edilmiştir. Takiben, SÇ- ve SÇ+ ara ürünleri, 40°C sıcaklıktaki vakum etüvünde kurutulmuştur. Atık PET'in ham depolimerizasyon ürününün, laboratuvarda fraksiyonlarına ayrılması işlemi Şekil 3.2’de sunulmuştur.



Şekil 3.2: Atık PET ham ürününün fraksiyonlarına ayrılması.

Atık PET'in depolimerizasyon ham ürününün saflaştırılması sonunda elde SÇ+ ve SÇ- ara ürünleri, vakum etüvünde kurutulduktan sonra, öğütülmüş ve karakterize edilmiştir. Öncelikle, kurutulup öğütülen ara ürünlerin tartımları alınmış ve ağırlıkça % dağılımları belirlenmiştir. Daha sonra, ara ürünlerin karboksil ve hidroksil fonksiyonel grup içerikleri ASTM standartlarına göre, asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) tayini ile belirlenmiştir. AI ve HI değerleri kullanılarak ara ürünlerin teorik molekül ağırlığı değerleri hesaplanmıştır. Erime sıcaklıkları DSC cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.2. Alkid Reçine Formülasyon Hesaplamaları

Alkid reçinelerin kompozisyonlarını belirlemek için değişik sistemler mevcuttur. Tez çalışmasında, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanan “K Alkid sabiti sistemi” kullanılmıştır. Bu sistemde, K alkid sabiti; toplam mol miktarının asit ekivalenine oranı ($K: m_o/e_A$) olarak ve R değeri ise; baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı ($R: e_B/e_A$) olarak tanımlanmaktadır. “K alkid sabiti” sistemine göre, dört komponentli alkid reçine sentezinde

kullanılan komponentler, asit ve baz ekivalenleri, fonksiyonel grup sayıları ve mol miktarları Tablo 3.1’de simgesel olarak gösterilmiştir [Patton, 1962]. Yağ asidi yöntemine göre, dört komponentli alkid reçinesi formülasyonu hesabı da Tablo 3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu simgesel gösterimi.

Komponentler	Asit ekivaleni toplamı (e_A)	Baz ekivaleni toplamı (e_B)	Fonksiyonel grup sayısı (F)	Komponentlerin mol miktarı (m_o)
Monobazik asit	A1	-	1	A1
Dibazik Asit	A2	-	2	A2/2
Poliol (Triol veya tetrol)	-	B3 ya da B4	3 ya da 4	B3/3 ya da B4/4
Diol	-	B2	2	B2/2

Tablo 3.2: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu hesabı.

Komponentler	e_A	e_B	F	m_o
Monobazik asit (A1)	u	-	1	u
Dibazik asit (A2)	$\frac{1}{1+R} - u$	-	2	$\frac{1}{2(1+R)} - \frac{u}{2}$
Triol (B3)	-	t	3	$\frac{t}{3}$
Diol (B2)	-	$\frac{R}{1+R} - t$	2	$\frac{R}{2(1+R)} - \frac{t}{2}$
TOPLAM	$\frac{1}{1+R}$	$\frac{R}{1+R}$		$m_o = \frac{u}{2} - \frac{t}{6} + \frac{1}{2}$

Alkid formülasyonunda kullanılan kısaltmaların açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

e_A : Asit ekivaleni toplamı

A1: Monobazik asit ekivaleni (u)

e_B : Baz ekivaleni toplamı

A2: Dibazik asit ekivaleni

F: Fonksiyonel grup sayısı

B3 veya B4: Poliöl ekivaleni (t)

m_o : Mol miktarı

B2: Diöl ekivaleni

K: Alkid sabiti (m_o/e_A)

R: Baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı (e_B/e_A)

Tablo 3.2’de görüldüğü gibi, ekivalenler üzerinden yapılan hesaplamalarda, $A1 = u$ ve

$A2 = \frac{1}{1+R} - u$ olarak ifade edilirken, $B3 = t$ ve $B4 = \frac{R}{1+R} - t$ olarak ifade edilmektedir.

Formülasyon hesaplamaları, K, R ve u değerleri belirlenerek yapıldığı için, tüm komponentlerin bu değerler ile ifade edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan matematiksel işlemler sonucunda t parametresi içeren B2 ve B3 komponentleri için de aşağıdaki düzenlemeler yapılır ve tüm komponentler K, R ve u cinsinden düzenlenir.

$$K = \frac{m_o}{e_A} = K = \frac{[u/2 - t/6 + 1/2]}{1/(1+R)}$$

$$B3 = t = 3u + 3 - \left[\frac{6K}{(1+R)} \right]$$

$$B2 = \frac{R}{1+R} - \left[3u + 3 - \left(\frac{6K}{1+R} \right) \right] = \left[\frac{(R+6K)}{(1+R)} \right] - 3 - 3u$$

Yukarıda özetlenen düzenlemeler sonunda elde edilen eşitliklerin ilgili formülasyonlarda yerine konulması ile yağ asidi yöntemi için düzenlenen nihai formüller Tablo 3.3'te sunulmuştur.

Tablo 3.3: Alkid reçine formülasyonunda kullanılan nihai formüller.

KOMPONENT	EKİVALEN (E)	FORMÜL
Monobazik asit	A1	u
Dibazik asit	A2	$\frac{1}{1+R} - u$
Triol	B3	$t = 3u + 3 - \left[\frac{6K}{(1+R)} \right]$
Diol	B2	$\left[\frac{(R+6K)}{(1+R)} \right] - 3 - 3u$

Monogliserid yönteminde ise, Tablo 3.2'de, triol (B3 komponenti) için $e_B = t + u$ yazılır. Bu durumda, B3 komponenti için $m_o = t/3 + u/3$ olur. Bu durumda, toplam e_B ve toplam m_o değişir ve formülasyon buna göre yeniden düzenlenir.

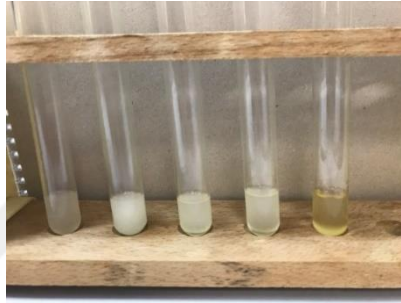
3.2.3. Referans ve BHET İçeren Alkid Reçinelerin Sentezi

Kısa, orta ve uzun yağlı, dört komponentli alkid reçinelerin sentezi, hem monogliserid yöntemi ve hem de yağ asidi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm alkid reçinelerin sentezinde, beş boyunlu cam reaktör sistemi kullanılmıştır. Cam reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı; diğer boyunlarına ise, termometre, gaz geçirme borusu ile Dean-Stark parçası ve geri soğutucu monte edilmiştir. Reaksiyonlar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

- **Monogliserid Yöntemi ile Kısa, Orta ve Uzun Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi**

Monogliserid yöntemi ile alkid reçine sentezi iki aşamalı bir yöntem olup, alkoliz ve esterleşme aşamalarından meydana gelmektedir. Sentezin ilk aşaması (alkoliz reaksiyonu) için; formülasyona göre hesaplanan miktarlarda monobazik asit (AY), diol (1,4 BDO), triol (GLS) ve katalizör (metanol içinde çözölmüş KOH, toplam şarjın ağı. %0,1'i) reaktöre yüklenmiştir.

Sistemden azot gazı geçirilerek, sürekli ve sabit karıştırma (250 rpm) altında ısıtıcı açılmıştır. Sıcaklık kademeli olarak 230°C'ye yükseltilmiş ve böylece alkoliz reaksiyonu ile monogliseric oluşumu gerçekleşmiştir. Monogliseric oluşumunu kontrol etmek amacıyla reaktörden belirli zamanlarda numune alınarak metanol testi yapılmıştır. Bilindiği gibi, trigliseric ve digliseric metanolde çözünmezken, monogliseric metanolde çözünür. Bu nedenle, 2/1'lik metanol/numune hacim oranı berrak bir çözelti verdiğiğinde, alkoliz reaksiyonunun tamamlandığı kabul edilmiştir. Alkoliz reaksiyonu süresince alınan numunelerin metanol testi görüntüleri Şekil 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3.3: Metanol testi.

Sentezin ikinci aşaması için (esterleşme reaksiyonu); reaktör sistemi 160-170°C'ye soğutulmuştur ve reaktöre dibazik asit bileşeni eklenmiştir. Referans alkid reçine sentezlerinde dibazik asit komponenti olarak FA kullanılmıştır. Atık PET esaslı alkid reçinelerin sentezlerinde ise, bu aşamada reaktöre öncelikle BHET ilavesi yapılmış takiben FA ilave edilmiştir. Tüm ilaveler tamamlandıktan sonra, toplam şarjın ağırlık %8-10'u oranında ksilen reaktöre yüklenmiştir. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak 210-220°C sıcaklık aralığına yükseltilmiş ve reaksiyon boyunca bu sıcaklık aralığında sabit tutulmuştur. Alkid sentez reaksiyonlarının ilerleyişi asit indisi (AI) tayini ile takip edilmiştir. Bu amaçla, 180-190°C civarında ilk su çıkışının gözlemlendiği andan itibaren belirli zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınmış ve asit indisi istenilen değere (15-20 mg KOH/g) ulaşana kadar reaksiyonlara devam edilmiştir. Asit indisi istenilen değere ulaştığında ısıtıcı kapatılmış ve alkid reçineler reaktörden alınarak cam kavanozlara boşaltılmıştır.

- ***Yağ Asidi Yöntemi ile Kısa, Orta ve Uzun Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi***

Yağ asidi yöntemi ile alkid reçine sentezi tek aşamada gerçekleştirilmektedir ve monobazik asit komponenti olarak monofonksiyonel aktif karboksil grubu içeren yağ asitleri kullanılmaktadır. Tek aşamalı yağ asidi yöntemi ile gerçekleştirilen alkid reçine sentez reaksiyonu için, formülasyona göre hesaplanan miktarlarda monobazik asit (AYA), diol (1,4 BDO), triol (GLS)

ve katalizör (metanol içinde çözülmüş KOH, toplam şarjın ağırlık %0,1'i) reaktöre yüklenmiştir. Atık PET esaslı alkid reçinelerin sentezlerinde ise, başlangıçta diğer komponentlerin yanı sıra reaktöre hesaplanan miktarda BHET ilavesi de yapılmıştır. Tüm ilaveler tamamlandıktan sonra, toplam şarjın ağırlık %8-10'u oranında ksilen reaktöre yüklenmiştir.

Sistemden azot gazı geçirilerek, sürekli ve sabit karıştırma (250 rpm) altında ısıtıcı açılmıştır. Sıcaklık kademeli olarak 210-200°C sıcaklık aralığına yükseltilmiş ve reaksiyon boyunca bu sıcaklık aralığında sabit tutulmuştur. Alkid sentez reaksiyonlarının ilerleyişi asit indisi (AI) tayini ile takip edilmiştir. Bu amaçla, 180-190°C civarında ilk su çıkışının gözlemlendiği andan itibaren belirli zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınmış ve asit indisi istenilen değere (15-20 mg KOH/g) ulaşana kadar reaksiyonlara devam edilmiştir.

Laboratuvarda kullanılan alkid reçine sentezi reaktör sistemi Şekil 3.4'te sunulmuştur.



Şekil 3.4: Alkid reçine sentezi reaktör sistemi.

3.2.4. Alkid Reçine Harmanlarının Hazırlanması

Bu aşamada öncelikle, yağ asidi ve monoglisericid yöntemine göre sentezlenen tüm kısa, orta ve uzun yağlı referans ve BHET esaslı alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ile termal özellikleri birlikte değerlendirilerek, üçlü harmanlarda kullanılacak alkid reçineler belirlenmiştir. Daha sonra, referans ve BHET esaslı kısa ve uzun yağlı alkid reçinelerin, aşağıda görülen iki ayrı modifikasyonda farklı reçineler ile farklı oranlarda üçlü harmanları hazırlanmıştır.

- I. Kısa yağlı alkid reçine (AR), melamin formaldehit reçine (MFR) ve epoksi reçine (ER) ile AR-MFR-ER üçlü harmanları
- II. Uzun yağlı alkid reçine (AR), ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit reçine) (KR) ve epoksi reçine (ER) ile AR-KR-ER üçlü harmanları

• ***Kısa Yağlı Alkid Reçineler ile AR-MFR-ER Üçlü Harmanlarının Hazırlanması***

Bu aşamada, kısa yağlı referans alkid reçine, kısa yağlı BHET esaslı alkid reçine ve kısa yağlı ticari alkid reçine ile melamin formaldehit ve epoksi reçineler kullanılarak, farklı karışım oranlarında AR-MFR-ER harmanları hazırlanmıştır.

Harmanlama işleminden önce, hem kısa yağlı alkid reçineler (AR) ve hem de epoksi reçine (ER) ksilen ile seyreltilmiştir. Alkid reçineler %70'e (ağ.), epoksi reçine ise, %75'e (ağ.) seyreltilmiştir. Melamin formaldehit reçinesi (MFR) ise, izobütanol ile %60'a (ağ.) seyreltilmiş olarak temin edildiğinden, ayrıca bir seyreltme işlemi uygulanmamıştır. Takiben, hazırlanan reçineler, belirlenen oranlara (% ağ.) göre tartılmış, sabit karıştırma hızında manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen hale gelinceye kadar karıştırılarak fiziksel harmanları hazırlanmıştır.

Harmanlama işleminde, cam kavanozlara öncelikle AR tartımı alınmış ardından belirlenen oranlara göre MFR ilavesi yapılmıştır. AR/MFR fiziksel karışımı manyetik karıştırıcı ile 250 rpm hızda 10 dakika karıştırılmıştır. Homojenizasyon sağlandıktan sonra, kavanozlara belirlenen oranlara göre ER ilavesi yapılmış ve 250 rpm hızda 10 dakika daha karıştırılmıştır. Böylece, kısa yağlı alkid reçineler ile AR/MFR/ER üçlü harmanları hazırlanmıştır. Laboratuvarda hazırlanan AR/MFR/ER üçlü harmanları Şekil 3.5'te sunulmuştur.



Şekil 3.5: Kısa yağlı alkid reçineler ile hazırlanan AR/MFR/ER harmanları.

- ***Uzun Yağlı Alkid Reçineler ile AR-KR-ER Üçlü Harmanlarının Hazırlanması***

Bu aşamada, uzun yağlı referans alkid reçine, uzun yağlı BHET esaslı alkid reçine ve uzun yağlı ticari alkid reçine ile ketonik ve epoksi reçineler kullanılarak farklı karışım oranlarında AR-KR-ER harmanları hazırlanmıştır.

Harmanlama işleminden önce, hem uzun yağlı alkid reçineler (AR) ve hem de ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit) (KR), çözücü karışımı ile seyreltilmiştir. Çözücü karışımı, ağırlıkta 60/20/20 oranında toluen / sikloheksanon / n-bütanol içerecek şekilde hazırlanmıştır. Alkid reçineler %70'e (ağırlıkta), ketonik reçine ise, %50'ye (ağırlıkta) seyreltilmiştir. Epoksi reçine (ER) ise seyreltilmeden kullanılmıştır. Takiben, hazırlanan reçineler, belirlenen oranlara (% ağırlıkta) göre tartılmış, sabit karıştırma hızında manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen hale gelinceye kadar karıştırılarak fiziksel harmanları hazırlanmıştır.

Harmanlama işleminde, cam kavanozlara öncelikle AR tartımı alınmış ardından belirlenen oranlara göre KR ilavesi yapılmıştır. AR/KR fiziksel karışımı manyetik karıştırıcı ile 250 rpm hızda 10 dakika karıştırılmıştır. Homojenizasyon sağlandıktan sonra, kavanozlara belirlenen oranlara göre ER ilavesi yapılmış ve 250 rpm hızda 10 dakika daha karıştırılmıştır. Böylece, uzun yağlı alkid reçineler ile AR/KR/ER üçlü harmanları hazırlanmıştır.

3.2.5. Nano Katkılı Üçlü Harmanların Hazırlanması

Bu aşamada, sentezlenen alkid reçinelerden hazırlanan üçlü harmanların yüzey örtü ve termal özelliklerine göre, en iyi özelliklere sahip olan harmanlar belirlenmiş ve belirlenen bu harmanların özelliklerini daha da iyileştirmek amacıyla, nanopartikül (18 nm boyutunda NiO ve ZnO) ilavesi yapılarak nano katkılı üçlü harmanlar hazırlanmıştır. Bu amaçla, daha önceden hazırlanan üçlü harmanlara, ağırlıkta %3 ve %5 oranlarında nanopartikül (NiO ve ZnO) ilavesi yapılmıştır. Nanopartikül ilavesinin ardından, önce manyetik karıştırıcı, daha sonra ultrasonik karıştırıcı kullanılarak, nanopartiküllerin üçlü reçine harmanına homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Homojenizasyon sağlanması aşamasında, ısınmaya bağlı çözücü buharlaşmasının önüne geçmek amacıyla, karıştırma işlemleri, buz banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Nano katkılı AR-MFR-ER ve AR-KR-ER üçlü harmanlarının hazırlanması için, nanopartikül (NiO ve ZnO) ilave edilen harman, ilk önce manyetik karıştırıcıda, 250 rpm sabit hızda 10 dk. karıştırılmış, ardından ultrasonik karıştırıcıda, TT 13 prob ile 6 ve 15 dk. karıştırılarak homojenizasyon sağlanmıştır. Karıştırma hızları/süreleri ön denemeler sonunda belirlenmiştir.

Nano katkılı harmanların hazırlanmasında kullanılan Bandelin marka (Sonopuls, HD2200) ultrasonik homojenizatör (Sonikatör) Şekil 3.6’da sunulmuştur.



Şekil 3.6: Ultrasonik karıştırıcı ile harmanlara nanopartikül katkılarının ilavesi.

3.3. ANALİZLER VE TESTLER

3.3.1. Analizler ve Hesaplamalar

- *Asit İndisi Analizi*

Atık PET depolimerizasyon ara ürünlerinin asit indisi, ASTM D-1639 standart test metoduna göre volumetrik yöntemle belirlenmiştir. Bu test yöntemi, aynı zamanda alkid reçinelerin sentezi sırasında reaksiyon takibi için de kullanılmıştır.

Asit indisi analizi için, 0,25 gram numune 20 mL etanol/toluen (v/v) çözeltisi ile çözülmüş ve 0,1 N metanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında titre edilmiştir.

Asit indisi (AI), eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Asit indisi (mg KOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times S}{T} \quad (3.1)$$

N = Çözeltinin Normalitesi; F = Çözeltinin Faktörü; S = Çözeltinin Sarfiyatı (mL); T = Numune Miktarı (g)

- *Hidroksil İndisi Analizi*

Atık PET depolimerizasyon ara ürünlerinin hidroksil indisi, ASTM E-222 standart test metoduna göre volumetrik yöntemle belirlenmiştir. Laboratuvarında gerçekleştirilen hidroksil indisi analizi deney sistemine ait fotoğraflar Şekil 3.7’de sunulmuştur.



Şekil 3.7: Atık PET ara ürünlerinin hidroksil indisi analizi

Hidroksil indisi analizi için, ilgili standarda göre, öncelikle, 1000 mL piridin - 127 mL asetik anhidrit karışımı (asetillendirme reaktifi) hazırlanmıştır. Daha sonra, 0,25 g'lık numuneler, kapaklı şişeler içerisine alınmıştır. Asetillendirme reaktifinden 25'er mL alınarak, şişelere ilave edilmiş ve kapakları sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Her bir numune için, çift örnek çalışılmıştır. Numune içeren şişeler yanı sıra, şahit deneme (kör deneme) için de, numune içermeyen sadece reaktif içeren şişeler aynı şekilde ve çift örnek olarak hazırlanmıştır. Tüm şişeler kaynar durumdaki su banyosuna eş zamanlı konularak, 3 saat bekletilmiştir. Su banyosundan çıkarılan şişeler hızlı bir şekilde soğutulmuş, erlenlere alınmış ve her bir erlene destile su ile hazırlanmış buz küplerinden ilave edilmiştir. Takiben, 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında yapılan geri titrasyon (back/indirect titration) ile hidroksil indisi belirlenmiştir.

Hidroksil indisi (HI), eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroksil indisi (mg KOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times (S_s - S_o)}{T} \quad (3.2)$$

N: Çözeltinin normalitesi, F: Çözeltinin faktörü, S_s : Şahit için çözelti sarfıyatı (mL), S_o : Örnek için çözelti sarfıyatı (mL), T: Örnek miktarı (g).

- **Teorik Molekül Ağırlığı Hesaplanması**

Atık PET ara ürünlerinin, teorik molekül ağırlıkları (M_n), asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) değerleri kullanılarak eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

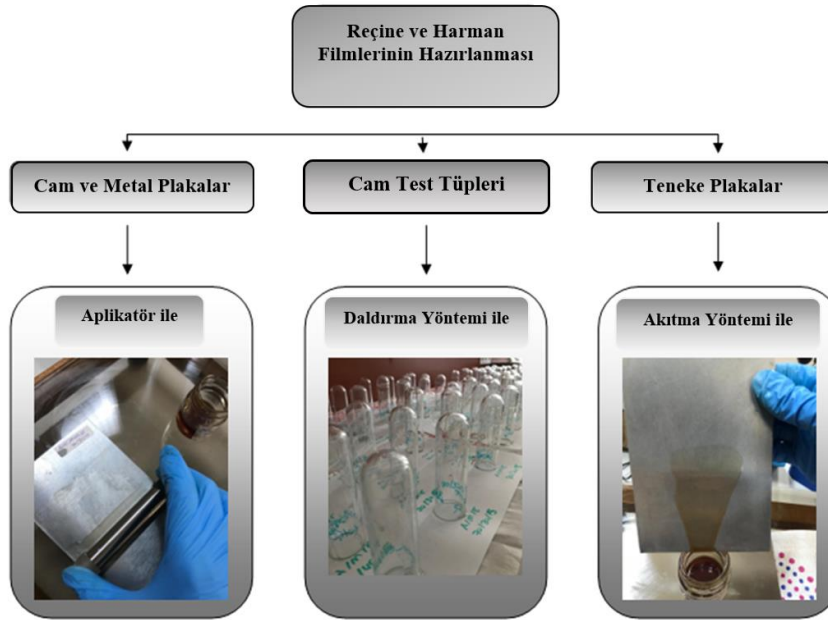
$$\text{Teorik molekül ağırlığı (M}_n\text{)} = \frac{56100}{(AI + HI)/2} \quad (3.3)$$

3.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Yüzey Örtü Testleri

- **Reçine ve Harman Filmlerinin Hazırlanması**

Sentezlenen ve ticari olarak temin edilen tüm alkid reçinelerin ve hazırlanan üçlü harmanların yüzey örtü testleri için, standartlara göre; cam plaka, teneke plaka, metal plaka ve cam test tüpleri üzerine filmler hazırlanmıştır.

10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plakalara *aplikatör* ile 3 x 12 cm (çap x yükseklik) boyutlarındaki cam test tüplerine *daldırma yöntemi* ile ve 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki teneke plakalara ise *akıtma yöntemi* ile film hazırlanmıştır. Alkidler ve harmanlar için 50 μ , nano katkılı harmanlar için 100 μ 'luk aplikatör kullanılmıştır. Film hazırlama yöntemleri Şekil 3.8'da şematik olarak sunulmuştur



Şekil 3.8: Reçine ve harmanlardan farklı yöntemler ile filmler hazırlanması.

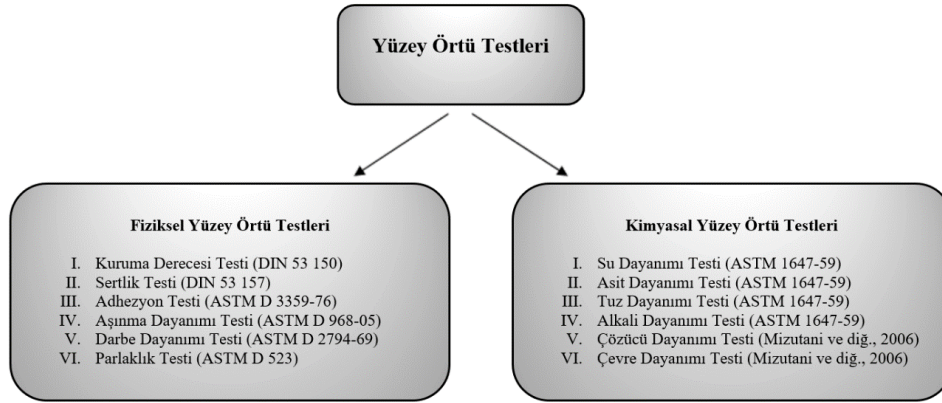
Alkid reçine filmlerinin hazırlanmasından önce, tüm reçineler ksilen ile %70'e (ağ.) seyreltilmiş, daha sonra seyreltilen reçinelere, içerdiği reçine miktarına göre, ağ. %1 Zr ve %0,1 Co içerecek şekilde kurutucular (%6'lık Zr okteat ve %6'lık Co okteat) ilave edilmiştir.

Üçlü harmanlar hazırlanırken tüm reçineler ayrı ayrı seyreltilmiş olduğundan, üçlü harman filmlerinin hazırlanmasından önce tekrar bir seyreltme işlemi yapılmamıştır. Kısa yağlı alkid reçineler ile hazırlanan AR-MFR-ER harmanlarına herhangi bir kurutucu ilavesi yapılmamıştır.

Uzun yağlı alkid reçineler ile hazırlanan AR-KR-ER harmanlarına ise, alkid reçine miktarına göre ağ. %1 Zr ve %0,1 Co içerecek şekilde kurutucu (%6'lık Zr okteat ve %6'lık Co okteat) ilavesi yanı sıra, epoksi reçine miktarının ağ. %50'si oranında sikloalifatik amin modifiyeli epoksi sertleştirici ilavesi yapılmıştır.

Gerekli ilavelerden sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen hale getirilen alkid reçinelerden ve üçlü harmanlardan, yukarıda anlatıldığı şekilde, cam, metal, teneke plakalara ve cam test tüplerine filmler hazırlanmıştır.

Filmler hazırlandıktan ve oda koşullarında 24 saat bekletildikten sonra fırınlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kısa ve orta yağlı alkid reçine filmleri 110°C'de ve bu reçineler ile hazırlanan harman filmleri 120°C'de 1 saat fırınlanmıştır. Uzun yağlı alkid reçine filmleri ve bu reçineler ile hazırlanan harman filmleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmıştır. Ticari alkid reçineler fırınlanmadan kullanılmıştır. Ticari kısa yağlı alkid reçine içeren harman filmleri ve ticari uzun yağlı alkid reçine içeren harman filmleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmıştır. Fırınlama işlemi takiben filmler oda koşullarında 72 saat bekletildikten sonra yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Reçine ve harman filmlerine uygulanan fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ile bu testlere ait standartlar, Şekil 3.9'da sunulmuştur.



Şekil 3.9: Reçine ve harman filmlerine uygulanan yüzey örtü testleri ve standartlar.

- **Kuruma Derecesi Testi**

Kuruma derecesi testi; DIN 53150 standardına (Modified Bandow-Wolff metodu) göre Erichsen marka, 415/E model kuruma derecesi test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda kullanılan kuruma derecesi test cihazı Şekil 3.10'da sunulmuştur.



Şekil 3.10: Kuruma derecesi test cihazı.

Test, 50 μ 'luk aplikatör ile cam plaka üzerine hazırlanmış filmler dokunma kuruması (dry to touch) aşamasına ulaştıktan sonra uygulanmıştır. Dokunma kuruması, film üzerine parmak ile dokunulduğunda, parmakta yapışkanlık hissi oluşmaması şeklinde ifade edilmektedir. Bu test standardında, “7 kuruma derecesi” tanımlanmaktadır. Kuruma dereceleri, küreciklerin veya Kraft kâğıdının, film yüzeyine yapışıp yapışmadığına göre belirlenmektedir.

1.Kuruma Derecesi: Film üzerine, 0.2 mm çapında polistiren kürecikler dökülerek, 10 saniye beklenir. Kürecikler yumuşak bir fırça yardımıyla film yüzeyinden süpürülür. Eğer kürecikler film yüzeyine yapışmadan yüzeyden kolayca ayrılıyorsa film 1. kuruma derecesine ulaşmıştır.

2. Kuruma Derecesi: Film yüzeyine yerleştirilen Kraft kâğıdı üzerine 2 g'lık ağırlık konularak 60 saniye boyunca 5 g/cm² basınç uygulanır. Bu süre sonunda, Kraft kâğıdı, filme yapışmadan yüzeyden ayrılıyorsa, film 2. kuruma derecesine ulaşmıştır.

3. Kuruma Derecesi: Film yüzeyine yerleştirilen Kraft kâğıdı üzerine 20 g'lık ağırlık konularak 60 saniye boyunca 50 g/cm² basınç uygulanır. Bu süre sonunda Kraft kâğıdı, filme yapışmadan yüzeyden ayrılıyorsa, film 3. kuruma derecesine ulaşmıştır.

4. ve 5. Kuruma Derecesi: Film yüzeyine Kraft kâğıdı ve kauçuk yerleştirildikten sonra, cam plaka kuruma test cihazına yerleştirilir. Cihazın manivela kolu göstergedeki 20'ye çevrilerek film yüzeyine 60 saniye boyunca 500 g/cm² basınç uygulanır. Bu süre sonunda, Kraft kâğıdı filme yapışmadan yüzeyden ayrılıyor fakat iz bırakıyorsa 4. kuruma derecesine, filme yapışmadan yüzeyden ayrılıyor ve iz de bırakmıyor ise, film 5. kuruma derecesine ulaşmıştır.

6. ve 7. Kuruma Derecesi: Film yüzeyine Kraft kâğıdı ve kauçuk yerleştirildikten sonra, cam plaka kuruma test cihazına yerleştirilir. Cihazın manivela kolu göstergedeki 200'e çevrilerek

film yüzeyine 60 saniye boyunca 5000 g/cm^2 basınç uygulanır. Bu süre sonunda, Kraft kâğıdı filme yapışmadan yüzeyden ayrılıyor fakat iz bırakıyorsa 6. kuruma derecesine, filme yapışmadan yüzeyden ayrılıyor ve iz de bırakmıyor ise, film 7. kuruma derecesine ulaşmıştır.

- **Sertlik Testi**

Sertlik testi; DIN 53137 standardına göre, Sheen marka König Sarkacı kullanılarak, gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda kullanılan König sarkacı Şekil 3.11’de sunulmuştur.



Şekil 3.11: Sertlik testi (König sarkacı).

Test, 50 μ ’luk (alkid ve harmanlar) ve 100 μ ’luk (nano katkılı harmanlar) aplikatör ile cam plakaya hazırlanmış filmlere uygulanmıştır. Ölçümden önce, sertliği 250 könig saniyesi olan standart cam [Balcı ve İyim, 2014] ile cihazın ile kalibrasyonu sağlanmıştır. König sarkacı, iki tungsten karbür bilyesi olan bir sarkaç, cam plakanın yerleştirildiği bir tabla ve dijital bir sayaç/gösterge içermektedir. Ölçüm almak için, cihaz tablasına konulan film kaplı cam plaka üzerine sarkaç yerleştirilir ve tungsten karbür bilyelerin film ile temas etmesi sağlanır. Takiben, sarkaç film üzerinde 6° açı ile salınma bırakılıp, 3° ’lik açyı aşmadığı ana kadar geçen süre belirlenir. Sonuçlar, “König saniyesi” olarak verilir. Sertlik ölçümleri, her bir örnek üzerinde testin tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için, plakanın 3 farklı noktasından ölçümler alınarak 3 kez tekrarlanmış ve ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır.

- **Adhezyon (Yapışma) Testi**

Adhezyon testi, ASTM D 3359-76 standardına göre, Erichsen marka GS 10 model kesici (cross-cut) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda kullanılan cross-cut Şekil 3.12’de sunulmuştur.



Şekil 3.12: Adhezyon testi aparatı (cross-cut).

Test, 50 μ 'luk aplikatör ile cam plakaya hazırlanmış filmlere uygulanmıştır. Bu test yönteminde, cam plaka üzerindeki film, 6 bıçaklı cross-cut kesici ile enine ve boyuna çizilerek bir kafes deseni ($6 \times 6 = 36$) oluşturulur. Ardından, film yüzeyinde oluşturulan bu desen yumuşak bir fırça ile süpürülür. Kafes desenin görüntüsü, bozulmadan kalan karelerin miktarına göre sınıflandırılan standart ile karşılaştırılır. Sonuçlar “% adhezyon” olarak verilir.

- ***Aşınma Dayanımı Testi***

Aşınma dayanımı testi, ASTM D 968-05 standardına göre, Erichsen marka 2511-11 model düşen kum aşınma test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında kullanılan düşen kum aşınma test cihazı Şekil 3.13'te sunulmuştur.



Şekil 3.13: Düşen kum aşınma test cihazı.

Test, 50 μ 'luk aplikatör kullanılarak cam plakaya hazırlanmış filmlere uygulanmıştır. Düşen kum aşınma test cihazı; bir huni, bir boru (91,5 cm boy, 29 mm iç çap) ve testin uygulanacağı

plakanın yerleştirildiği bir bölümden oluşmaktadır. Borunun bitim noktası ile plakanın yerleştirildiği bölüm arasındaki mesafe 3,5 cm'dir. Filmde meydana gelen aşınmanın gözlenmesi için, plakanın yerleştirildiği bölüm bir lamba ile aydınlatılmaktadır. Ölçümler için, cam plaka cihazın alt kısmında bulunan ve boruya 45° açı ile yerleştirilmiş bölüm üzerine yerleştirilir. Cihazın hunisine, 25 no'lu elekten geçip 30 no'lu elekte kalan sert kum doldurulur ve kumun borudan yer çekimi etkisiyle film yüzeyine serbest düşmesi sağlanır. Film yüzeyinde yaklaşık 4 mm çapında bir boşluk oluşması için gerekli kum hacmine ulaşana kadar teste devam edilir. Sonuçlar “mL kum” olarak verilir. .

- ***Darbe Dayanımı Testi***

Darbe dayanımı testi, ASTM D 2794-69 standardına göre, BYK Gardner marka Impact Tester kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında kullanılan darbe dayanımı test cihazı Şekil 3.14'te sunulmuştur.



Şekil 3.14: Darbe dayanımı test cihazı.

Test, 50 μ 'luk aplikatör ile metal plakaya hazırlanmış filmlere uygulanmıştır. Darbe dayanımı test cihazı, film kaplı metal plakanın yerleştirildiği platform, üzerinde yükseklik değerleri işaretlenmiş kılavuz tüp ve 2 adet silindirik çelik ağırlıktan (1 kg ve 2 kg) oluşmaktadır. Darbe testi, film kaplı metal plaka üzerine, standart silindirik çelik ağırlığın, bir kılavuz tüp içerisinden, serbest düşmeye bırakılması sonucunda, film yüzeyinde oluşan deformasyonun gözlenmesi prensibine dayanır.

Bu test yönteminde; film kaplı metal plaka, cihazın tabanında yer alan platforma ters olarak yerleştirilir ve seçilen ağırlık, cihazın kılavuz tüpü vasıtasıyla gittikçe artan farklı yüksekliklerden, plaka üzerine serbest düşmeye bırakılır. Bu işleme film yüzeyinde bir deformasyon meydana gelinceye kadar devam edilir. Seçilmiş ağırlık ile deformasyon

gözlenmediği takdirde daha ağır olan ikinci standart ağırlığa geçilir ve bu ağırlık da gittikçe artan yüksekliklerden film yüzeyine sırayla düşürülür. Deformasyonun gözlemlendiği anda test sonlandırılır. Sonuçlar, kullanılan standart ağırlığa ve düşürülme yüksekliğine göre, aşağıda verilen eşitlik ile “kg.cm” olarak belirlenir.

$$\text{Ağırlık (kg)} \times \text{Düşme yüksekliği (cm)} = \text{Darbe kuvveti (kg.cm)}$$

- **Parlaklık Testi**

Parlaklık testi, ASTM D 523 standardına göre, Sheen marka mini glosmetre (parlaklık cihazı) kullanılarak 60° açıda gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda kullanılan, tek açılı parlaklık test cihazı (glossmetre) Şekil 3.15’te sunulmuştur.



Şekil 3.15: Parlaklık ölçer (glossmetre).

Test, 50 µ’luk aplikatör ile cam plakaya hazırlanmış filmlere uygulanmıştır. Bu test yöntemi, cihazın haznesine yerleştirilen plaka üzerindeki film yüzeyine istenilen açıda ve belirli bir şiddette ışık gönderilmesi ve yüzeye çarpıp geri gelen (yansıyan) ışığın şiddetinin ölçülmesi prensibine dayanır. Ölçümler alınmadan önce, standart siyah kalibrasyon camı ile cihazın kalibrasyonu sağlanmıştır. Ardından, film kaplı cam plaka üzerine, 60° açı ile ışık gönderilmiş ve ışığın yansıma miktarı cihazın göstergesinden okunmuştur. Sonuçlar, “gloss unit (GU)” olarak verilmiştir. Laboratuvarda kullanılan, tek açılı parlaklık test cihazı (glossmetre) Şekil 3.15’te sunulmuştur.

- **Su Dayanımı Testi**

Su dayanımı testi, teneke plakalar üzerine akıtma yöntemi ile hazırlanan filmler kullanılarak, ASTM 1647-89 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu test yönteminde, film kaplı teneke plakalar destile su dolu beherlere daldırılmış ve 18 saat bekletilmiştir. 18 saat sonunda sudan çıkarılan plakalar; sudan çıkarılıp kurulandıktan sonra, sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra, sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra ve sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra gözlenerek, filmde

beyazlaşma veya bulanıklaşma gibi değişiklikler olup olmadığı incelenmiştir. Laboratuvarında gerçekleştirilen su dayanımı testinde, 18 saat sonunda destile sudan çıkarılan teneke plakaların ilk andaki görüntüleri Şekil 3.16’da sunulmuştur.



Şekil 3.16: Su dayanımı testi (destile sudan çıkarılan teneke plakaların görüntüleri).

- **Asit Dayanımı Testi**

Asit dayanım testi, daldırma metoduyla cam test tüplerine hazırlanan filmler kullanılarak ASTM D 1647-89 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Cam test tüpleri, ilgili ASTM standardına göre özel olarak hazırlanmış ahşap kapaklar üzerine dikey olarak yerleştirilmiş ve ardından %3'lük (ağ.) sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içeren beherlere daldırılmıştır. Böylece, tüplerin beher dibine veya yanlarına değmemesi ve tabandan yaklaşık 50 mm bir mesafeye daldırılması sağlanmıştır. Filmler, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile gözlenmiş ve film yüzeylerindeki değişiklikler incelenmiştir. Laboratuvarında gerçekleştirilen asit dayanımı testi Şekil 3.17’de sunulmuştur.



Şekil 3.17: Asit dayanımı testi.

- **Tuz Dayanımı Testi**

Tuz dayanım testi, cam plakalar üzerine 50 μ 'luk aplikatör ile hazırlanan filmler kullanılarak ASTM 1647-89 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Cam plakalar, %5'lik (ağ.) NaCl çözeltisi içeren beherlere daldırılmıştır. Filmler, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile gözlenmiş ve film yüzeylerindeki değişiklikler incelenmiştir. Laboratuvarında gerçekleştirilen tuz dayanımı testi Şekil 3.18’de sunulmuştur.



Şekil 3.18: Tuz dayanımı testi.

- **Alkali Dayanımı Testi**

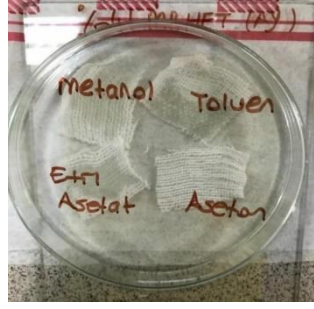
Alkali dayanım testi, daldırma metoduyla cam test tüplerine hazırlanan filmler kullanılarak ASTM D 1647-89 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Cam test tüpleri, ilgili ASTM standardına göre özel olarak hazırlanmış ahşap kapaklar üzerine dikey olarak yerleştirilmiş ve ardından 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içeren beherlere daldırılmıştır. Böylece, tüplerin beher dibine veya yanlarına değmemesi ve tabandan yaklaşık 50 mm bir mesafeye daldırılması sağlanmıştır. Filmler, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile gözlenmiş ve film yüzeylerindeki değişiklikler incelenmiştir. 0,1 M NaOH çözeltisine dayanım gösteren filmler, %3'lük (ağ.) NaOH çözeltisi içeren beherlere daldırılarak alkali dayanımı testi tekrarlanmıştır. Laboratuvarda gerçekleştirilen alkali dayanımı testi Şekil 3.19'da sunulmuştur.



Şekil 3.19: Alkali dayanımı testi.

- **Çözücü Dayanımı Testi**

Çözücü dayanımı testi, cam plakalar üzerine 50 μ 'luk aplikatör ile hazırlanan filmler kullanılarak, literatürde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir [Mizutani ve diğ., 2006]. Bu test yönteminde, 1x1 cm boyutlarında kesilen gazlı bez parçaları; metanol, toluen, etil asetat ve aseton çözücülerinin içine daldırılır. Çözücü emdirilmiş gazlı bez parçaları, üzerlerindeki fazla çözücü süzgeç kâğıdı ile alındıktan sonra film yüzeylerine yerleştirilir ve üzerleri petri kabı ile kapatılır. 30 dakika sonra petri kapları kaldırılarak film yüzeylerindeki değişiklikler gözlenir. Laboratuvarda gerçekleştirilen çözücü dayanımı testi Şekil 3.20'de sunulmuştur.



Şekil 3.20: Çözücü dayanımı testi.

- **Çevre Dayanımı Testi**

Çevre dayanımı testi, cam plakalar üzerine 50 µ'luk aplikatör ile hazırlanan filmler kullanılarak, literatürde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir [Mizutani ve diğ., 2006]. Bu test (*wet-dry-heat cycle*), değişen çevresel koşulların film üzerinde meydana getirdiği etkilerin gözlenmesini sağlar. Bu amaçla, değişen ve tekrarlanan çevresel koşulların laboratuvar ortamında hızlandırılmış basit bir simülasyonu gerçekleştirilir. Test kapsamında, Tablo 3.4'te görüldüğü gibi, ilk önce cam plakalar 18 saat boyunca oda sıcaklığında destile su içeren beherlerde bekletilir. Ardından $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de derin dondurucuda 3 saat bekletilir. Daha sonra da, $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 3 saat bekletilir. Tüm bu aşamaların sonunda 1 çevrim tamamlanmış olur. Her çevrim sonunda filmler göz ile incelenir. Film yüzeylerinde bir değişiklik gözlenene kadar teste devam edilir. Herhangi bir değişiklik gözlenmediği durumda, 10 çevrim sonunda test sonlandırılır.

Tablo 3.4: Çevre dayanımı testinde gerçekleştirilen çevrim aşamalarının koşulları.

SICAKLIK	SÜRE	ORTAM
Oda sıcaklığı	18 saat	Destile su
$-20\pm 2^{\circ}\text{C}$	3 saat	Derin dondurucu
$50\pm 2^{\circ}\text{C}$	3 saat	Etüv

3.4. CİHAZLAR

Alkid reçinelerin, harmanların ve nano katkılı üçlü harmanların karakterizasyonlarında, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi), Döner Viskozimetre (Rotational Viscometer), XRD (X-ray Diffractometer, X-Işını Difraktometresi), SEM (Scanning Electron Microscope, Taramalı Elektron Mikroskobu), DSC (Differential Scanning Calorimeter, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve TGA (Thermogravimetric Analysis, Termogravimetrik Analiz) cihazı ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ayrıntılar aşağıda sunulmuştur.

3.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Atık PET ara ürünlerinin ve nano katkılı üçlü harmanların DSC analizlerinde; sırasıyla, Seiko (SII) marka EXSTAR6000 DSC 6200 model ve Hitachi marka Nexta DSC200 model DSC cihazları kullanılmıştır. Ara ürünlerin analizleri, ~ 5-10 mg örneklerin, azot atmosferinde, oda sıcaklığından 300°C'ye, 10°C/dak hızda ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Kürlenmiş nano katkılı üçlü harman filmlerinden kazınarak hazırlanan numunelerin analizleri de, ~ 5-10 mg örneklerin, azot atmosferinde, -50°C'den 150°C'ye 20°C/dak hızda ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Döner Viskozimetre

Sentezlenen alkid reçinelerin viskozite ölçümlerinde, Brookfield marka DV2T RV model dokunmatik ekran dijital Döner Viskozimetre ve RV çubukları (spindle, mil) kullanılmıştır. Viskozite ölçümlerinde; alkid reçineye uygun mil cihaza takılmış ve mil, ölçümü alınacak ksilen ile %60-70'e seyreltilmiş alkid ile dolu numune kabı içine, üzerinde bulunan çizgiye kadar daldırılmıştır. Oda koşullarında, farklı hız ve tork değerlerinde cihaz çalıştırılmış ve %50 tork değerinde (bazı numunelerde %30 ve 45) ölçüm tamamlanmıştır. Cihazın 100% tork değeri 7187 dyne-cm'dir. Ekranda okunan ölçüm değeri, alkid reçinenin cP (mPa·s) cinsinden viskozite değeri olarak kaydedilmiştir.

3.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Alkid reçine ve harmanların FTIR analizlerinde, sırasıyla, Agilent marka Cary 630 model ve Thermo Scientific marka Nicolet 6700 model FTIR cihazları kullanılmıştır. Agilent Cary 630 FTIR cihazında yapılan ölçümlerde, sıvı formdaki alkid reçine ve sıvı formdaki harman örnekleri potasyum bromür (KBr) ile 1/200 oranında seyreltildikten sonra Graseby Specac marka manuel hidrolik press ile 1 cm çapında tabletler olarak basılmıştır. Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR cihazında yapılan ölçümlerde ise, kürlenmiş harman filmlerinden kazınarak hazırlanan numunelerin ATR tekniği ile doğrudan ölçümü yapılmıştır.

3.4.4. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Nano katkılı üçlü harmanların XRD analizlerinde, PANalytical marka X'Pert PRO model XRD cihazı kullanılmıştır. Kürlenmiş nano katkılı harman filmlerden kazınarak hazırlanan numunelerin XRD analizleri; CuK α tüpü (CuK α radyasyonu dalga boyu, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak; 45kV ve 40 mA değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Nano katkılı üçlü harmanların SEM ve EDS (EDX) analizlerinde, SmartEDX (Energy Dispersive Spectrometer, Enerji Dağıtıcı Spektrometre) içeren Zeiss marka EVO® LS 10 model SEM cihazı kullanılmıştır. Numuneler, teflon yüzeyde hazırlanmış ve kürlenmiş nano katkılı harman filmlerinin yüzeyden kaldırılarak sıvı azot ile kırılması ve altın kaplanması ile hazırlanmıştır.

3.4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Alkid reçine ve harmanların termal analizlerinde, Linseis marka STA PT 1750 model TGA/DTA kombine cihazı; nano katkılı üçlü harmanların analizlerinde ise, Seiko (SII) marka EXSTAR6000 TGA/DTA-6300 model TG/DTA sistemi kullanılmıştır. Kürlenmiş filmlerden kazınarak hazırlanan numunelerin ölçümleri, ~10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde 10°C/dakika hızda oda sıcaklığından 700-800°C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. ATIK PET DEPOLİMERİZASYON REAKSİYONU İLE İLGİLİ BULGULAR

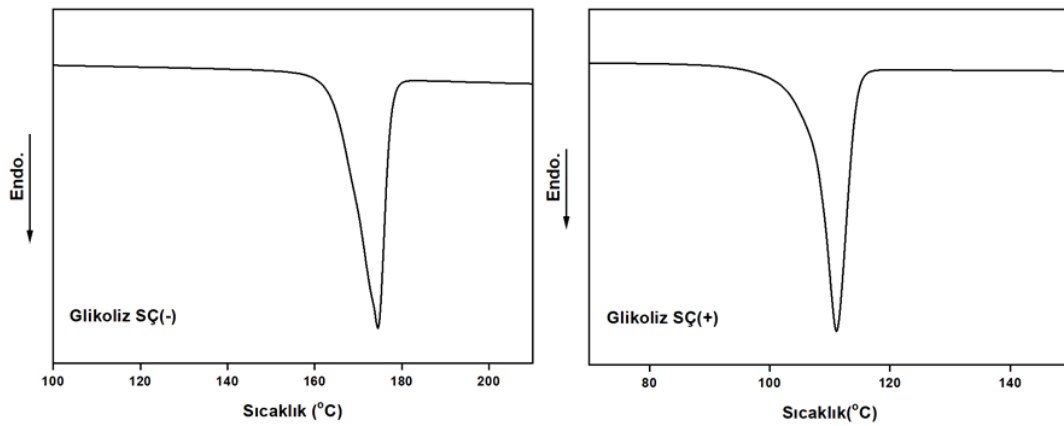
Atık PET'in depolimerizasyonu atmosferik basınçta glikoliz reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Glikoliz reaksiyonuna ait koşullar ve ara ürün dağılımı Tablo 4.1'de, ara ürünlerin AI, HI değerleri ve hesaplanan teorik ortalama molekül ağırlıkları (M_n) Tablo 4.2'de, DSC eğrileri ise Şekil 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Atık PET depolimerizasyon reaksiyonu koşulları ve ara ürün dağılımı.

	PET/EG molar oranı	Sıcaklık (°C)	Basınç	Süre (saat)	SÇ- oranı (ağ.%)	SÇ+ oranı (ağ.%)
Glikoliz	1/6	180-190	Atmosferik Basınç	6	11	89

Tablo 4.2: Glikoliz ara ürünlerinin AI, HI ve M_n değerleri.

Ara Ürün	Asit İndisi (AI) (mg KOH/g)	Hidroksil İndisi (HI) (mg KOH/g)	Teorik M_n
Glikoliz SÇ+	5	445	251
Glikoliz SÇ-	4	250	445



Şekil 4.1: Glikoliz ürünleri DSC grafikleri.

4.2. ALKİD REÇİNELERİN SENTEZİ İLE İLGİLİ HESAPLAMALAR

K Alkid Sabiti yöntemi ile formülasyonları belirlenen, referans ve BHET esaslı alkid reçineler, hem yağ asidi yöntemi ile hem de monoglisericid yöntemi ile kısa, orta ve uzun yağlı olarak sentezlenmiştir. Önceki bölümde ayrıntılı olarak sunulan bu sentez yöntemlerine göre hazırlanan alkid reçine reaksiyonları aşağıda özetlendiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tek aşamalı yağ asidi yöntemi ile gerçekleştirilen referans alkid reçine sentez reaksiyonlarında, formülasyona göre hesaplanan miktarlarda monobazik asit (AYA), diol (1,4 BDO), triol (GLS), dibazik asit (FA) ve katalizör (KOH) reaktöre yüklenmiştir. BHET esaslı alkid reçinelerin sentezlerinde ise, ilk aşamada diğer komponentlerin yanı sıra reaktöre hesaplanan miktarda (diol komponentinin tamamının yerine) BHET de yüklenmiştir. Tüm başlangıç maddeleri reaktöre yüklendikten sonra ksilen de ilave edilmiştir. Azot ortamında, sıcaklık kademeli olarak 210-220°C sıcaklık aralığına yükseltilmiş ve reaksiyon boyunca bu sıcaklık aralığında sabit tutulmuştur. Reaksiyonların ilerleyişi asit indisi (AI) tayini ile takip edilmiştir. Bu amaçla, 180-190°C civarında ilk su çıkışının gözlemlendiği andan itibaren belirli zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınmış ve AI istenilen değere (15-20 mg KOH/g) ulaşana kadar reaksiyonlara devam edilmiştir.

İki aşamalı monoglisericid yöntemi ile gerçekleştirilen referans alkid reçine sentez reaksiyonlarında, öncelikle sentezin ilk aşaması (alkoliz reaksiyonu) için; formülasyona göre hesaplanan miktarlarda monobazik asit (AY), diol (1,4 BDO), triol (GLS) ve katalizör (KOH) reaktöre yüklenmiştir. Azot ortamında, sıcaklık kademeli olarak 230°C'ye yükseltilmiş ve böylece alkoliz reaksiyonu ile monoglisericid oluşumu gerçekleşmiştir. Sentezin ikinci aşaması için (esterleşme reaksiyonu); sistem 160-170°C'ye soğutulmuş ve reaktöre dibazik asit bileşeni (FA) küçük porsiyonlar halinde eklenmiştir. BHET esaslı alkid reçinelerin sentezlerinde ise, monoglisericid oluşumunu takiben, sistem 160-170°C'ye soğutulmuş, reaktöre hesaplanan miktarda (diol komponentinin tamamının yerine) BHET ilavesi yapılmış takiben FA küçük porsiyonlar halinde ilave edilmiştir. Tüm ilaveler tamamlandıktan sonra, ksilen reaktöre yüklenmiştir. Sıcaklık kademeli olarak 210-220°C aralığına yükseltilmiş ve reaksiyon boyunca bu sıcaklık aralığında sabit tutulmuştur. Reaksiyonların ilerleyişi asit indisi (AI) tayini ile takip edilmiştir. Bu amaçla, 180-190°C civarında ilk su çıkışının gözlemlendiği andan itibaren belirli zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınmış ve AI istenilen değere (15-20 mg KOH/g)

ulaşana kadar reaksiyonlara devam edilmiştir. Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelere ait formülasyonlar aşağıda ayrı başlıklar halinde detaylı bir şekilde sunulmuştur.

4.2.1. Kısa Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi

Referans (BHET içermeyen) ve BHET esaslı kısa yağlı (%41) alkid reçineler Tablo 4.3'te topluca sunulmuştur.

Tablo 4.3: Kısa yağlı alkid reçineler.

Alkid	Alkid reçine komponentleri			
	Monobazik asit	Dibazik asit	Diol	Poliol
YRK	Ayçiçek yağ asidi	Ftalik Anhidrit	1,4 Bütandiol	Gliserin
YBK	Ayçiçek yağ asidi	Ftalik Anhidrit	Diol yerine %100 oranında BHET	Gliserin
MRK	Ayçiçek yağı	Ftalik Anhidrit	1,4 Bütandiol	Gliserin
MBK	Ayçiçek yağı	Ftalik Anhidrit	Diol yerine %100 oranında BHET	Gliserin

Tablolarda, E: ekivalen ağırlığı, W: tartım, e_A : asit ekivaleni, e_B : baz ekivaleni; F:fonksiyonel grup sayısı, m_o : mol miktarı'dır.

- **YRK Reçinesi Sentezi**

Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli kısa yağlı (%41), BHET içermeyen referans alkid reçine (YRK); ayçiçek yağ asidi (AYA), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve 1,4 bütandiol (1, 4 BDO) kullanılarak sentezlenmiştir. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1010 olarak belirlenmiştir. YRK reçinesi formülasyonu Tablo 4.4'te sunulmuştur.

Tablo 4.4: YRK reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e_A	e_B	F	m_o
AYA	38,18	28,28	280	0,1010	-	1	0,1010
FA	36,37	26,94	74	0,3641	-	2	0,1821
GLS	15,60	11,56	31	-	0,3728	3	0,1243
1,4 BDO	9,85	7,30	45	-	0,1621	2	0,0811

Komponentlerin miktarları; 28,28 g AYA, 26,94 g FA, 11,56 g GLS ve 7,30 g 1,4 BDO'dür. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlığı %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlığı %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 19 mg KOH/g'dır.

- **YBK Reçinesi Sentezi**

Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli kısa yağlı (%41), BHET esaslı alkid reçine (YBK); ayçiçek yağı asidi (AYA), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve diol komponentinin yerine tamamen BHET kullanılarak sentezlenmiştir. BHET'in AI değeri 5 mg KOH/g, HI değeri 445 mg KOH/g'dır. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,118 olarak belirlenmiştir. YBK reçinesi formülasyonu Tablo 4.5'te sunulmuştur.

Tablo 4.5: YBK reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AYA	38,48	33,04	280	0,1180	-	1	0,1180
FA	29,91	25,69	74	0,3471	-	2	0,1736
GLS	15,30	13,14	31	-	0,4238	3	0,1413
BHET	16,31	14,01	126,07	-	0,1111	2	0,0556

Komponentlerin miktarları; 33,04 g AYA, 25,69 g FA, 13,14 g GLS ve 14,01 g (diol komponenti yerine %100) BHET'dir. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 18 mg KOH/g'dır.

- **MRK Reçinesi Sentezi**

Monogliserid yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli kısa yağlı (%42), BHET içermeyen referans alkid reçine (MRK); ayçiçek yağı (AY), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve 1,4 bütandiol (1,4 BDO) kullanılarak sentezlenmiştir. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,0955 olarak belirlenmiştir. MRK reçinesi formülasyonu Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.6: MRK reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AY	39,16	27,98	293	0,0955	-	1	0,0955
FA	38,28	27,35	74	0,3696	-	2	0,1848
GLS	11,31	8,08	31	-	0,2608	3	0,0869
1,4 BDO	11,25	8,04	45	-	0,1786	2	0,0893

Komponentlerin miktarları; 27,98 g AY, 27,35 g FA, 8,08 g GLS ve 8,04 g 1,4 BDO'dür. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 15 mg KOH/g'dır.

- **MBK Reçinesi Sentezi**

Monoglisericid yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli kısa yağlı (%42), BHET esaslı alkid reçine (MBK); ayçiçek yağı (AY), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve diol komponentinin yerine tamamen BHET kullanılarak sentezlenmiştir. BHET'in AI değeri 5 mg KOH/g, HI değeri 442 mg KOH/g'dır. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1137 olarak belirlenmiştir. MBK reçinesi formülasyonu Tablo 4.7'de sunulmuştur.

Tablo 4.7: MBK reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AY	39,53	33,31	293	0,1137	-	1	0,1137
FA	30,86	26,00	74	0,3514	-	2	0,1757
GLS	10,93	9,21	31	-	0,2972	3	0,0991
BHET	18,68	15,74	126,92	-	0,1240	2	0,0620

Komponentlerin miktarları; 33,31 g AY, 26,00 g FA, 9,21 g GLS ve 15,74 g (diol komponenti yerine %100) BHET'dir. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 20 mg KOH/g'dır.

4.2.2. Orta Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi

Referans (BHET içermeyen) ve BHET esaslı orta (%51) yağlı alkid reçineler Tablo 4.8'de topluca sunulmuştur.

Tablo 4.8: Orta yağlı alkid reçineler.

Alkid	Alkid reçine komponentleri			
	Monobazik asit	Dibazik asit	Diol	Poliol
YRO	Ayçiçek yağ asidi	Ftalik Anhidrit	1,4 Bütandiol	Gliserin
YBO	Ayçiçek yağ asidi	Ftalik Anhidrit	Diol yerine %100 oranında BHET	Gliserin
MRO	Ayçiçek yağı	Ftalik Anhidrit	1,4 Bütandiol	Gliserin
MBO	Ayçiçek yağı	Ftalik Anhidrit	Diol yerine %100 oranında BHET	Gliserin

YRO, YBO, MRO ve MBO reçinelerinin sentezleri ile ilgili ayrıntılar (formülasyonlar, hammadde miktarları ve zamana bağlı asit indisi değişimi grafikleri) her bir reçine için aşağıda ayrı ayrı sunulmuştur. Tablolarda, E: ekivalen ağırlık, W: tartım, e_A: asit ekivaleni, e_B: baz ekivaleni; F:fonksiyonel grup sayısı, m_o: mol miktarı'dır.

- **YRO Reçinesi Sentezi**

Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli orta yağlı (%51), BHET içermeyen referans alkid reçine (YRO); ayçiçek yağı asidi (AYA), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve 1,4 bütandiol (1, 4 BDO) kullanılarak sentezlenmiştir. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1350 olarak belirlenmiştir. YRO reçinesi formülasyonu Tablo 4.9’da sunulmuştur.

Tablo 4.9: YRO reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AYA	47,46	37,80	280	0,1350	-	1	0,1350
FA	30,67	24,43	74	0,3301	-	2	0,1651
GLS	18,48	14,72	31	-	0,4748	3	0,1583
1,4 BDO	3,40	2,71	45	-	0,0601	2	0,0301

Komponentlerin miktarları; 37,80 g AYA, 24,43 g FA, 14,72 g GLS ve 2,71 g 1,4 BDO’dür. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1’i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8’i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 17 mg KOH/g’dır.

- **YBO Reçinesi Sentezi**

Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli orta yağlı (%51), BHET esaslı alkid reçine (YBO); ayçiçek yağı asidi (AYA), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve diol komponentinin yerine tamamen BHET kullanılarak sentezlenmiştir. BHET’in AI değeri 5 mg KOH/g, HI değeri 445 mg KOH/g’dır. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1430 olarak belirlenmiştir. YBO reçinesi formülasyonu Tablo 4.10’da sunulmuştur.

Tablo 4.10: YBO reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AYA	47,73	40,04	280	0,1430	-	1	0,1430
FA	28,41	23,84	74	0,3221	-	2	0,1611
GLS	18,43	15,46	31	-	0,4988	3	0,1663
BHET	5,43	4,55	126,07	-	0,0361	2	0,0181

Komponentlerin miktarları; 40,04 g AYA, 23,84 g FA, 15,46 g GLS ve 4,55 g (diol komponenti yerine %100) BHET’dir. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1’i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8’i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 18 mg KOH/g’dır.

- **MRO Reçinesi Sentezi**

Monogliserid yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli orta yağlı (%53), BHET içermeyen referans alkid reçine (MRO); ayçiçek yağı (AY), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve 1,4 bütandiol (1,4 BDO) kullanılarak sentezlenmiştir. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1271 olarak belirlenmiştir. MRO reçinesi formülasyonu Tablo 4.11’de sunulmuştur.

Tablo 4.11: MRO reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AY	48,96	37,24	293	0,1271	-	1	0,1271
FA	32,88	25,01	74	0,3380	-	2	0,1690
GLS	13,20	10,04	31	-	0,3240	3	0,1080
1,4 BDO	4,96	3,77	45	-	0,0838	2	0,0419

Komponentlerin miktarları; 37,24 g AY, 25,01 g FA, 10,04 g GLS ve 3,77 g 1,4 BDO’dür. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1’i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8’i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 18 mg KOH/g’dır.

- **MBO Reçinesi Sentezi**

Monogliserid yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli orta yağlı (%53), BHET esaslı alkid reçine (MBO); ayçiçek yağı (AY), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve diol komponentinin yerine tamamen BHET kullanılarak sentezlenmiştir. BHET’in AI değeri 5 mg KOH/g, HI değeri 442 mg KOH/g’dır. K sabiti 1,05 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1375 olarak belirlenmiştir. MBO reçinesi formülasyonu Tablo 4.12’de sunulmuştur.

Tablo 4.12: MBO reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AY	49,19	40,29	293	0,1375	-	1	0,1375
FA	29,60	24,24	74	0,3276	-	2	0,1638
GLS	13,05	10,69	31	-	0,3448	3	0,1149
BHET	8,15	6,68	126,92	-	0,0526	2	0,0263

Komponentlerin miktarları; 40,29 g AY, 24,24 g FA, 10,69 g GLS ve 6,68 g (diol komponenti yerine %100) BHET’dir. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1’i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8’i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 20 mg KOH/g’dır.

4.2.3. Uzun Yağlı Alkid Reçinelerin Sentezi

Referans (BHET içermeyen) ve BHET esaslı uzun yağlı (%65) alkid reçineler Tablo 4.13'te topluca sunulmuştur.

Tablo 4.13: Uzun yağlı alkid reçineler.

Alkid	Alkid reçine komponentleri			
	Monobazik asit	Dibazik asit	Diol	Poliol
YRU	Ayçiçek yağ asidi	Ftalik Anhidrit	1,4 Bütandiol	Gliserin
YBU	Ayçiçek yağ asidi	Ftalik Anhidrit	Diol yerine %100 oranında BHET	Gliserin
MRU	Ayçiçek yağı	Ftalik Anhidrit	1,4 Bütandiol	Gliserin
MBU	Ayçiçek yağı	Ftalik Anhidrit	Diol yerine %100 oranında BHET	Gliserin

YRU, YBU, MRU ve MBU reçinelerinin sentezleri ile ilgili ayrıntılar (formülasyon, hammadde miktarları ve zamana bağlı asit indisi değişimi grafikleri) her bir reçine için aşağıda ayrı ayrı sunulmuştur. Tablolarda, E: ekivalen ağırlığı, W: tartım, e_A : asit ekivaleni, e_B : baz ekivaleni; F:fonksiyonel grup sayısı, m_o : mol miktarı'dır.

- **YRU Reçinesi Sentezi**

Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli uzun yağlı (%65), BHET içermeyen referans alkid reçine (YRU); ayçiçek yağı asidi (AYA), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve 1,4 bütandiol (1, 4 BDO) kullanılarak sentezlenmiştir. K sabiti 1,13 ve R değeri 1,18 alınmıştır. U: 0,200 olarak belirlenmiştir. YRK reçinesi formülasyonu Tablo 4.14'te sunulmuştur.

Tablo 4.14: YRU reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e_A	e_B	F	m_o
AYA	60,45	56,00	280	0,2000	-	1	0,2000
FA	20,67	19,14	74	0,2587	-	2	0,1294
GLS	16,39	15,19	31	-	0,4899	3	0,1633
1,4 BDO	2,50	2,31	45	-	0,0514	2	0,0257

Komponentlerin miktarları; 56,00 g AYA, 19,14 g FA, 15,19 g GLS ve 2,31 g 1,4 BDO'dür. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlığının %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlığının %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 16 mg KOH/g'dır.

- **YBU Reçinesi Sentezi**

Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli uzun yağlı (%65), BHET esaslı alkid reçine (YBU); ayçiçek yağı asidi (AYA), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve diol komponentinin yerine tamamen BHET kullanılarak sentezlenmiştir. BHET'in AI değeri 5 mg KOH/g, HI değeri 445 mg KOH/g'dır. K sabiti 1,13 ve R değeri 1,18 alınmıştır. U: 0,2090 olarak belirlenmiştir. YBU reçinesi formülasyonu Tablo 4.15'te sunulmuştur.

Tablo 4.15: YBU reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AYA	60,90	58,52	280	0,2090	-	1	0,2090
FA	19,23	18,48	74	0,2497	-	2	0,1249
GLS	16,68	16,02	31	-	0,5169	3	0,1723
BHET	3,20	3,07	126,07	-	0,0244	2	0,0122

Komponentlerin miktarları; 58,52 g AYA, 18,48 g FA, 16,02 g GLS ve 3,07 g (diol komponenti yerine %100) BHET'dir. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 15 mg KOH/g'dır.

- **MRU Reçinesi Sentezi**

Monogliserid yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli uzun yağlı (%68), BHET içermeyen referans alkid reçine (MRU); ayçiçek yağı (AY), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve 1,4 bütandiol (1,4 BDO) kullanılarak sentezlenmiştir. K sabiti 1,12 ve R değeri 1,15 alınmıştır. U: 0,1900 olarak belirlenmiştir. MRU reçinesi formülasyonu Tablo 4.16'da sunulmuştur.

Tablo 4.16: MRU reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AYA	63,27	55,67	293	0,1900	-	1	0,1900
FA	23,14	20,36	74	0,2751	-	2	0,1376
GLS	8,96	7,89	31	-	0,2544	3	0,0848
1,4 BDO	4,63	4,07	45	-	0,0905	2	0,0452

Komponentlerin miktarları; 55,67 g AY, 20,36 g FA, 7,89 g GLS ve 4,07 g 1,4BDO'dür. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 17 mg KOH/g'dır.

- **MBU Reçinesi Sentezi**

Monoglisericid yöntemi ile sentezlenen, dört komponentli uzun yağlı (%68), BHET esaslı alkid reçine (MBU); ayçiçek yağı (AY), ftalik anhidrit (FA), gliserin (GLS) ve diol komponentinin yerine tamamen BHET kullanılarak sentezlenmiştir. BHET'in AI değeri 5 mg KOH/g, HI değeri 442 mg KOH/g'dır. K sabiti 1,13 ve R değeri 1,18 alınmıştır. U: 0,2015 olarak belirlenmiştir. MBU reçinesi formülasyonu Tablo 4.17'de sunulmuştur.

Tablo 4.17: MBU reçinesi formülasyonu.

Komponentler	%	W	E	e _A	e _B	F	m _o
AY	63,41	59,04	293	0,2015	-	1	0,2015
FA	20,44	19,03	74	0,2572	-	2	0,1286
GLS	9,75	9,08	31	-	0,2929	3	0,0976
BHET	6,39	5,95	126,92	-	0,0469	2	0,0234

Komponentlerin miktarları; 59,04 g AY, 19,03 g FA, 9,08 g GLS ve 5,95 g (diol komponenti yerine %100) BHET'dir. Katalizör olarak, toplam şarjın ağırlık %0,1'i oranında metanolde çözünmüş KOH ve çözücü olarak, toplam şarjın ağırlık %8'i oranında ksilen kullanılmıştır. Son AI değeri, 19 mg KOH/g'dır.

4.3. ALKİD REÇİNELERE AİT BULGULAR

4.3.1. Kısa Yağlı Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri

- **YRK ve YBK Alkid Reçineleri**

Bu bölümde, yağ asidi yöntemi (Y) ile sentezlenen kısa yağlı (K), referans (R) ve BHET (B) esaslı alkid reçinelerin (YRK ve YBK) yüzey örtü test sonuçları Tablo 4.18-4.26'da sunulmuştur. Havada kuruma takibi dışında tüm yüzey örtü testleri, 110°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.18: YRK ve YBK alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
1 saat	-	Dokunma kuruması
2 saat	2	2
3 saat	2	3
6 saat	2	3
24 saat	3	4
48 saat	3	5
72 saat	5	6
Fırınlamadan sonra (110°C, 1 saat)	7	7

Tablo 4.19: YRK ve YBK alkid reçinelerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	32	140
Parlaklık (Gloss Unit)	125	147
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	3800	2600

Tablo 4.20: YRK ve YBK alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
30 dk	Filmde kabarma	Etkilenme yok
1.5 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Filmde kabarma
2.5 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
24 saat	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.21: YRK ve YBK alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
15 dk	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
30 dk	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.22: YRK ve YBK alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.23: YRK ve YBK alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	YRK (Referans) (30 dk sonra)	YBK (BHET esaslı) (30 dk sonra)
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.24: YRK ve YBK alkid reçinelerinin su dayanımı.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
Sudan çıkarıldığı anda ve 20 dk sonra	Az matlaşma	Az matlaşma
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.25: YRK ve YBK alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok

Tablo 4.26: YRK ve YBK alkid reçinelerinin çevre dayanımı.

Süre	YRK (Referans)	YBK (BHET esaslı)
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **MRK ve MBK Alkid Reçineleri**

Bu bölümde, monogliserid yöntemi (M) ile sentezlenen kısa yağlı (K), referans (R) ve BHET (B) esaslı alkid reçinelerin (MRK ve MBK) yüzey örtü test sonuçları Tablo 4.27-4.35'te sunulmuştur. Havada kuruma takibi dışında, tüm yüzey örtü testleri, 110°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.27: MRK ve MBK alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
25 dk	-	Dokunma kuruması
1 saat	Dokunma kuruması	4
1.5 saat	2	6
2 saat	3	6
3 saat	4	6
24 saat	5	7
48 saat	7	7
Fırınlamadan sonra (110°C, 1 saat)	7	7

Tablo 4.28: MRK ve MBK alkid reçinelerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	102	174
Parlaklık (Gloss Unit)	136	145
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	200	200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1000	4100

Tablo 4.29: MRK ve MBK alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat	Kabarma	Etkilenme yok
48 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
72 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Matlaşma
96 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Matlaşma

Tablo 4.30: MRK ve MBK alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
1 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
4 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
24 saat	Tamamen yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
48 saat	-	Kısmi yüzeyden ayrılma

Tablo 4.31: MRK ve MBK alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.32: MRK ve MBK alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	MRK (Referans) (30 dk sonra)	MBK (BHET esaslı) (30 dk sonra)
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.33: MRK ve MBK alkid reçinelerinin su dayanımı.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
Sudan çıkarıldığı anda	Şeffaf	Şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Şeffaf	Şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.34: MRK ve MBK alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.35: MRK ve MBK alkid reçinelerinin çevre dayanımı.

Süre	MRK (Referans)	MBK (BHET esaslı)
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.3.2. Orta Yağlı Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri

- **YRO ve YBO Alkid Reçineleri**

Bu bölümde, yağ asidi yöntemi (Y) ile sentezlenen orta yağlı (O), referans (R) ve BHET (B) esaslı alkid reçinelerin (YRO ve YBO) yüzey örtü test sonuçları Tablo 4.36-4.45'te sunulmuştur. Fiziksel yüzey örtü testleri, hem havada kuruyan hem de 110°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır. Kimyasal yüzey örtü testleri ise, sadece fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.36: YRO ve YBO alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.

Süre	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
1 saat	Dokunma kuruması	Dokunma kuruması
2 saat	1	Dokunma kuruması
2.5 saat	2	1
3 saat	3	3
6 saat	4	3
24 saat	5	4
48 saat	5	4
72 saat	6	6
Fırınlamadan sonra (110°C, 1 saat)	7	7

Tablo 4.37: YRO ve YBO alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama öncesi)	6	6
Sertlik (König saniyesi)	31	39
Parlaklık (Gloss Unit)	144	148
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	100
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1800	1600

Tablo 4.38: YRO ve YBO alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	87	65
Parlaklık (Gloss Unit)	150	149
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1400	1800

Tablo 4.39: YRO ve YBO alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
30 dk	Buruşma	Buruşma
3 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
4 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
24 saat	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.40: YRO ve YBO alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
15 dk	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.41: YRO ve YBO reçinelerinin asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.42: YRO ve YBO alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	YRO (Referans) (30 dk sonra)	YBO (BHET esaslı) (30 dk sonra)
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.43: YRO ve YBO alkid reçinelerinin su dayanımı.

Süre	YRO (Referans)	YBO (BHET esaslı)
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Beyazlama
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Mat ve beyaz	Mat ve beyaz
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Mat ve beyaz	Mat ve beyaz
Sudan çıkarıldıktan 6 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.44: YRO ve YBO alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre (saat)	YRO (Referans)	YBO (BHET esası)
72 saat	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok

Tablo 4.45: YRO ve YBO alkid reçinelerinin çevre dayanımı.

Süre	YRO (Referans)	YBO (BHET esası)
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **MRO ve MBO Alkid Reçineleri**

Bu bölümde, monogliserid yöntemi (M) ile sentezlenen orta yağlı (O), referans (R) ve BHET (B) esaslı alkid reçinelerin (MRO ve MBO) yüzey örtü test sonuçları Tablo 4.46-4.55'te sunulmuştur. Fiziksel yüzey örtü testleri, hem havada kuruyan hem de 110°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır. Kimyasal yüzey örtü testleri ise, sadece fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.46: MRO ve MBO alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esası)
50 dk	-	Dokunma kuruması
1 saat	Dokunma kuruması	2
2 saat	3	4
2.5 saat	4	4
4 saat	6	6
24 saat	6	6
48 saat	7	7
Fırınlamadan sonra (110°C, 1 saat)	7	7

Tablo 4.47: MRO ve MBO alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRO (Referans)	MBO (BHET esası)
Kuruma Derecesi (fırınlama öncesi)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	32	81
Parlaklık (Gloss Unit)	147	155
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	300	600

Tablo 4.48: MRO ve MBO alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRO (Referans)	MBO (BHET esası)
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	93	96
Parlaklık (Gloss Unit)	144	143
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	800	2600

Tablo 4.49: MRO ve MBO alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esaslı)
30 dk	Kabarma	Etkilenme yok
1 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kabarma
4 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
24 saat	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.50: MRO ve MBO alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esaslı)
15 dk	Tamamen yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
30 dk	-	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.51: MRO ve MBO alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.52: MRO ve MBO alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	MRO (Referans) (30 dk sonra)	MBO (BHET esaslı) (30 dk sonra)
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.53: MRO ve MBO alkid reçinelerinin su dayanımı.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esaslı)
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Beyazlama
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Mat/beyaz	Mat/beyaz
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.54: MRO ve MBO alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.55: MRO ve MBO alkid reçinelerinin çevre dayanımı.

Süre	MRO (Referans)	MBO (BHET esaslı)
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.3.3. Uzun Yağlı Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri

- **YRU ve YBU Alkid Reçineleri**

Bu bölümde, yağ asidi yöntemi (Y) ile sentezlenen uzun yağlı (U), referans (R) ve BHET (B) esaslı alkid reçinelerin (YRU ve YBU) yüzey örtü test sonuçları Tablo 4.56-4.65'te sunulmuştur. Fiziksel yüzey örtü testleri, hem havada kuruyan hem de 120°C'de 1 saat

fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır. Kimyasal yüzey örtü testleri ise, sadece fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.56: YRU ve YBU alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
5 saat	Dokunma kuruması	-
6 saat	2	-
7 saat	2	Dokunma kuruması
10 saat	2	3
24 saat	3	3
48 saat	4	4
72 saat	4	4
96 saat	6	6
Fırınlamadan sonra (120°C, 1 saat)	7	7

Tablo 4.57: YRU ve YBU alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama öncesi)	4	4
Sertlik (König saniyesi)	10	10
Parlaklık (Gloss Unit)	144	147
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1850	1650

Tablo 4.58: YRU ve YBU alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	15	13
Parlaklık (Gloss Unit)	145	135
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	800	4600

Tablo 4.59: YRU ve YBU alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
1 saat	Tamamen yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
2 saat	-	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.60: YRU ve YBU alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
10 dk	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.61: YRU ve YBU alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.62: YRU ve YBU alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	YRU (Referans) (30 dk sonra)	YBU (BHET esaslı) (30 dk sonra)
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.63: YRU ve YBU alkid reçinelerinin su dayanımı.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Beyazlama
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 1 saat sonra	Mat/beyaz	Mat/beyaz
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.64: YRU ve YBU alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok

Tablo 4.65: YRU ve YBU alkid reçinelerinin çevre dayanımı.

Süre	YRU (Referans)	YBU (BHET esaslı)
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **MRU ve MBU Alkid Reçineleri**

Bu bölümde, monogliserid yöntemi (M) ile sentezlenen uzun yağlı (U), referans (R) ve BHET esaslı (B) alkid reçinelerin (MRU ve MBU) yüzey örtü test sonuçları Tablo 4.66-4.75'te sunulmuştur. Fiziksel yüzey örtü testleri, hem havada kuruyan hem de 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır. Kimyasal yüzey örtü testleri ise, sadece fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.66: MRU ve MBU alkid reçinelerinin (havada) kuruma derecesi.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
2.5 saat	Dokunma kuruması	Dokunma kuruması
3 saat	3	5
3.5 saat	4	6
24-48-72 saat	6	6
Fırınlamadan sonra (120°C, 1 saat)	7	7

Tablo 4.67: MRU ve MBU alkid reçinelerinin fırınlama öncesi fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama öncesi)	6	6
Sertlik (König saniyesi)	15	15
Parlaklık (Gloss Unit)	138	144
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	600	700

Tablo 4.68: MRU ve MBU alkid reçinelerinin fırınlama sonrası fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	15	27
Parlaklık (Gloss Unit)	132	124
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	3200	3000

Tablo 4.69: MRU ve MBU alkid reçinelerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
30 dk	Kabarma	Kabarma
1 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
1.5 saat	Tamamen yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
2 saat	-	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.70: MRU ve MBU alkid reçinelerinin alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
10 dk	Tamamen yüzeyden ayrılma	Tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.71: MRU ve MBU alkid reçinelerinin asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.72: MRU ve MBU alkid reçinelerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	MRU (Referans) (30 dk sonra)	MBU (BHET esaslı) (30 dk sonra)
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.73: MRU ve MBU alkid reçinelerinin su dayanımı.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Beyazlama
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Mat/beyaz	Mat/beyaz
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.74: MRU ve MBU alkid reçinelerinin tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.75: MRU ve MBU alkid reçinelerinin çevre dayanımı.

Süre	MRU (Referans)	MBU (BHET esaslı)
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.3.4. Alkid Reçinelerin Viskozite Ölçümleri

Alkid reçinelerin dinamik viskozite ölçümleri, Searle prensibine göre çalışan Brookfield DV2T RV rotasyonel (döner) viskozimetre ile yapılmıştır. Cihazın çalışma prensibi şu şekildedir: Ölçüm kabına numune yerleştirildikten ve uygun mil seçildikten sonra, viskozimetredeki dönme hızı ayarlanır ve mil dönmeye başlar. Mil döndükçe kaptaki numune de bu hareketi takip eder. Böylece, ölçüm alınacak sıvı numunenin viskoz kuvvetlerine karşı mili döndürmek için gereken tork (dönme kuvveti) ölçülür. Kaplamaların ve boyaların tek noktalı hızlı viskozite kontrolü için döner viskozimetre kullanılır ve viskozite ölçümleri genellikle ASTM D2196'ya göre yapılır. Bu standarda göre, rotasyonel viskozimetrede numunenin relatif viskozitesinin belirlenmesi için, tork okuması %10 ile %95 arasında olacak şekilde bir hız seçilmesi yeterlidir [Anton-Paar]. Kısa (K), orta (O) ve uzun (U) yağlı; referans (R) ve BHET (B) esaslı, yağ asidi (Y) ve monogliserid (M) alkidlerinin, Brookfield DV2T RV döner viskozite ile gerçekleştirilen viskozite ölçüm koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.76'da sunulmuştur. Bu marka ve model viskozimetrenin yay torku (100% tork), 7187 dyne-cm'dir [Brookfield].

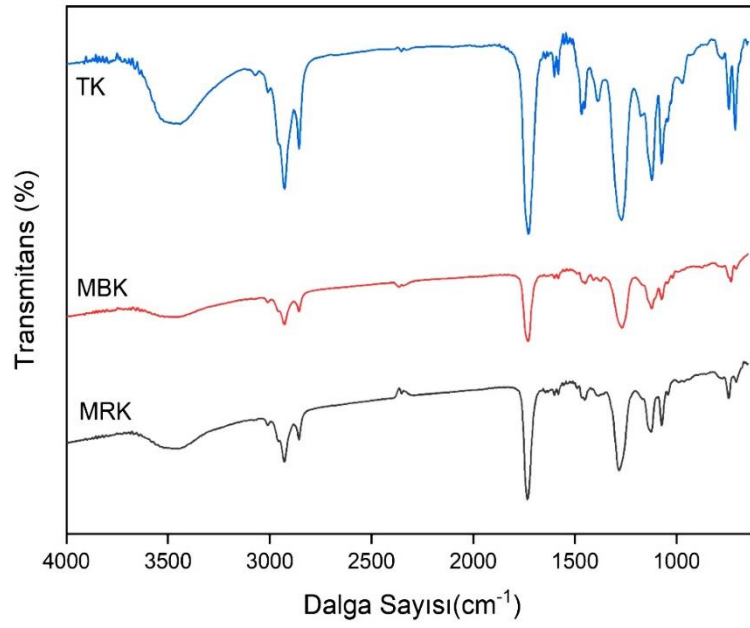
Tablo 4.76: Alkid reçinelerin viskozite ölçüm sonuçları.

Alkid	Seyreltme oranı, %	Ölçüm sıcaklığı, °C	Ölçüm alınan mil	Mil dönme hızı, rpm	Ölçüm alınan tork, %	Viskozite (cP = mPa·s)
YRK	60	26,3	RV 3	135	50,3	372,6*
YBK	60	28,7	RV 3	175	50,2	286,9
MRK	60	28,7	RV 3	150	50,1	334,0
MBK	60	28,1	RV 3	85	49,5	582,4*
YRO	60	24,5	RV 2	165	49,7	120,5
YBO	60	25,6	RV 2	160	50,1	125,3
MRO	60	24,2	RV 2	85	50,1	235,8
MBO	60	26,1	RV 2	78	49,9	255,9
YRU	60	27,7	RV 2	200	31,6	63,2
YBU	60	28,0	RV 2	200	32,3	64,6
MRU	60	28,1	RV 2	200	32,0	64,0
MBU	60	27,7	RV 2	200	31,6	63,2
YRU	70	28,5	RV 2	200	45,3	90,6
YBU	70	28,5	RV 2	200	45,2	90,4
YRU	seyreltilmemiş	28,3	RV 5	200	51,0	1020,0
YBU	seyreltilmemiş	28,3	RV 5	190	50,5	1063,0

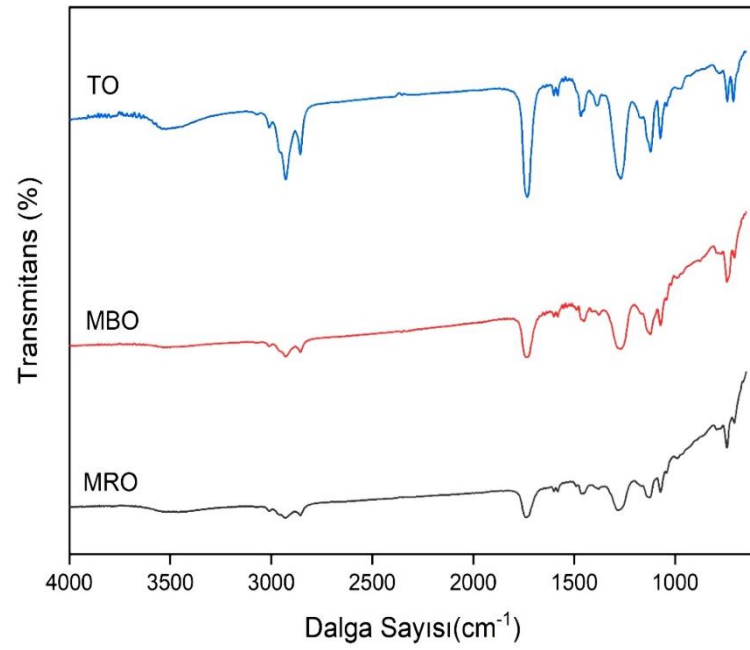
* Kapalı cam kavanozlarda bekletilen bu alkid örneklerinde çok az miktarda kabuk tabakası oluşumu başlamıştır.

4.3.5. Alkid Reçinelerin FTIR Analizleri ve Termal Analizleri (TGA)

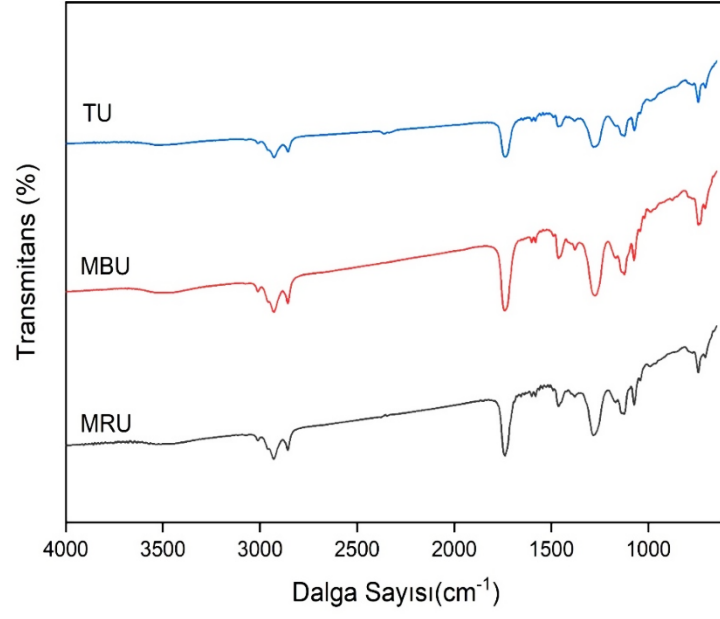
FTIR analizlerinde sıvı formdaki alkid reçine örnekleri KBr ile 1/200 oranında seyreltildikten sonra ölçümler alınmıştır. Termal analizlerde (TGA), fırınlanmış alkid filmlerden kazınarak hazırlanan numunelerin ölçümleri, ~10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde 10°C/dakika hızda oda sıcaklığından 700°C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Normalize edilmiş FTIR grafikleri ve TGA grafikleri Şekil 4.2-4.7'de sunulmuştur.



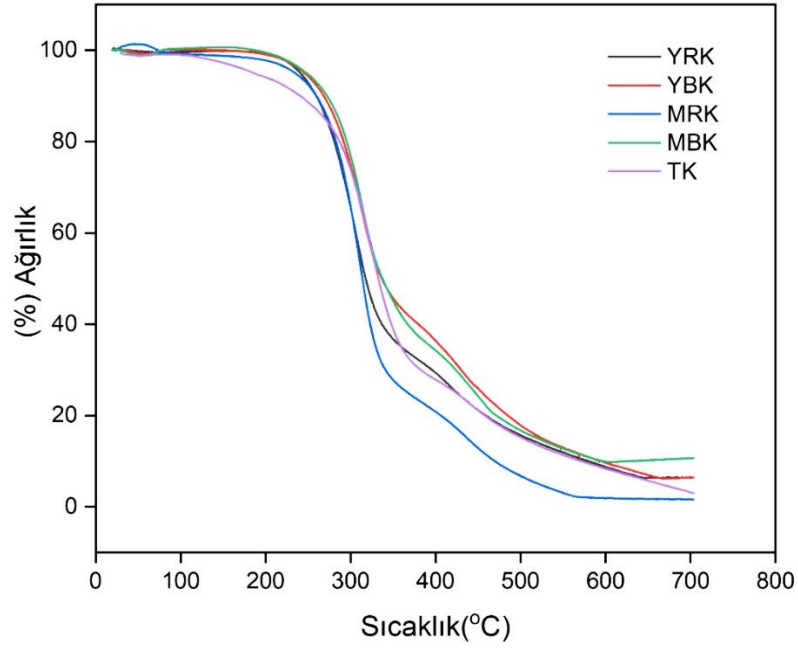
Şekil 4.2: Kısa yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları.



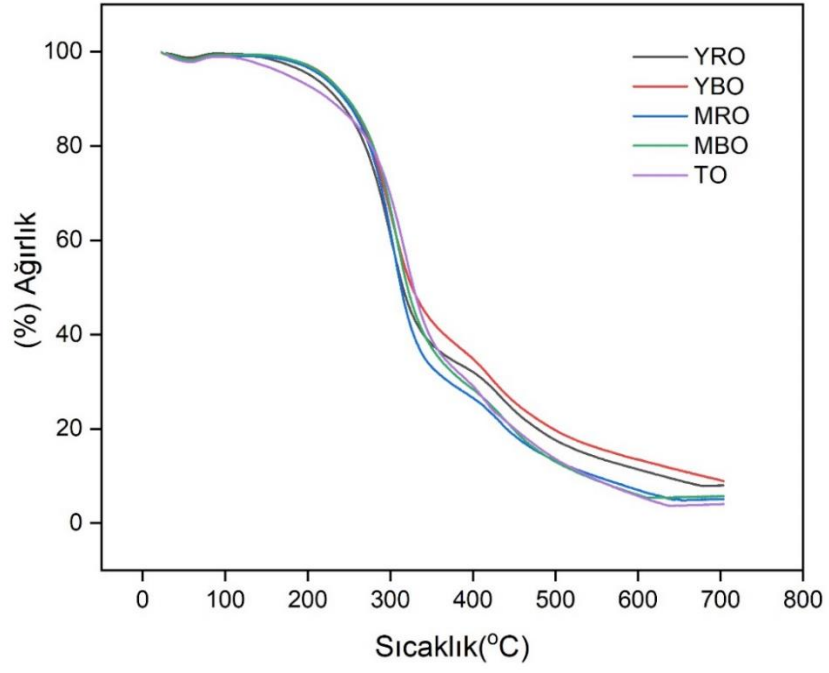
Şekil 4.3: Orta yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları.



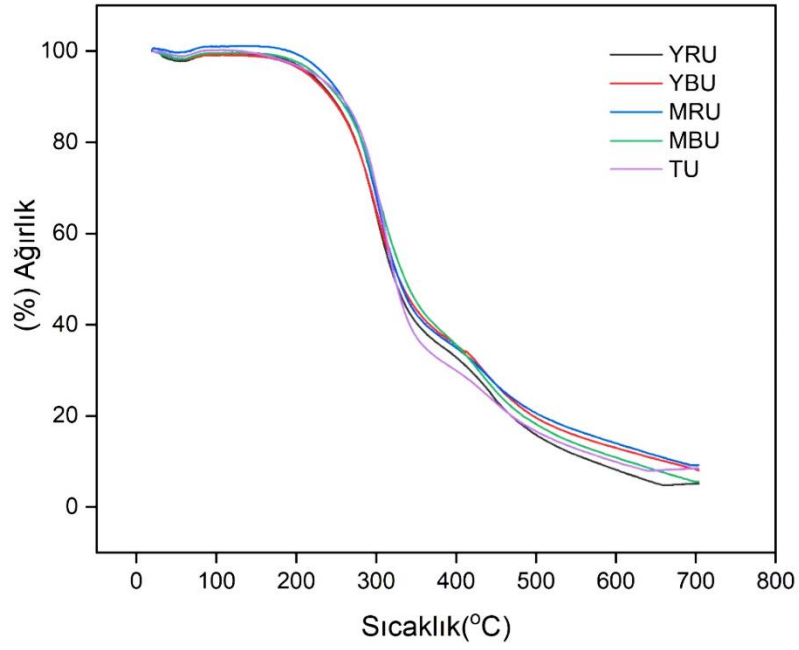
Şekil 4.4: Uzun yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.5: Kısa yağlı alkid reçinelerin TGA grafikleri.



Şekil 4.6: Orta yağlı alkid reçinelerin TGA grafikleri.



Şekil 4.7: Uzun yağlı alkid reçinelerin TGA grafikleri.

4.4. ALKİD REÇİNE HARMANLARINA AİT BULGULAR

4.4.1. Kısa Yağlı AR/MFR/ER Harmanları Yüzey Örtü Özellikleri

Bu bölümde, öncelikle, AR/MFR/ER harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri (Tablo 4.77-4.79) ardından harmanların hem fiziksel ve hem de kimyasal yüzey örtü test sonuçları sunulmuştur. Tüm yüzey örtü testleri, 120°C’de 1 saat fırınlanmış 50 µ’luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.77: Kısa yağlı referans alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.

Harmana ait sembol	Alkid reçine AR (% ağı.)	Melamin formaldehit reçine MFR (% ağı.)	Epoksi reçine ER (% ağı.)
MRKA/MFR/ER/60/40/5	60	40	5
MRKA/MFR/ER/60/40/10	60	40	10
MRKA/MFR/ER/60/40/15	60	40	15
MRKA/MFR/ER/70/30/5	70	30	5
MRKA/MFR/ER/70/30/10	70	30	10
MRKA/MFR/ER/70/30/15	70	30	15
MRKA/MFR/ER/80/20/5	80	20	5
MRKA/MFR/ER/80/20/10	80	20	10
MRKA/MFR/ER/80/20/15	80	20	15

Tablo 4.78: Kısa yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.

Harmana ait sembol	Alkid reçine AR (% ağı.)	Melamin formaldehit reçine MFR (% ağı.)	Epoksi reçine ER (% ağı.)
MBKA/MFR/ER/60/40/5	60	40	5
MBKA/MFR/ER/60/40/10	60	40	10
MBKA/MFR/ER/60/40/15	60	40	15
MBKA/MFR/ER/70/30/5	70	30	5
MBKA/MFR/ER/70/30/10	70	30	10
MBKA/MFR/ER/70/30/15	70	30	15
MBKA/MFR/ER/80/20/5	80	20	5
MBKA/MFR/ER/80/20/10	80	20	10
MBKA/MFR/ER/80/20/15	80	20	15
YBKA/MFR/ER	70	30	10

Tablo 4.79: Kısa yağlı ticari alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.

Harmana ait sembol	Alkid reçine AR (% ağı.)	Melamin formaldehit reçine MFR (% ağı.)	Epoksi reçine ER (% ağı.)
TKA/MFR/ER/60/40/5	60	40	5
TKA/MFR/ER/60/40/10	60	40	10
TKA/MFR/ER/60/40/15	60	40	15
TKA/MFR/ER/60/40/5	70	30	5
TKA/MFR/ER/60/40/10	70	30	10
TKA/MFR/ER/60/40/15	70	30	15
TKA/MFR/ER/60/40/5	80	20	5
TKA/MFR/ER/60/40/10	80	20	10
TKA/MFR/ER/60/40/15	80	20	15

- **MRKA (Monoglisericid-Referans-Kısa-Alkid) Harmanları**

MRKA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.80-4.88’de sunulmuştur.

Tüm yüzey örtü testleri, 120°C’de 1 saat fırınlanmış 50 µ’luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.80: %5 ER içeren MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRKA/MFR/ER 60/40/5	MRKA/MFR/ER 70/30/5	MRKA/MFR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	66	35	38
Parlaklık (Gloss Unit)	154	155	158
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1800	1800	4600

Tablo 4.81: %10 ER içeren MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRKA/MFR/ER 60/40/10	MRKA/MFR/ER 70/30/10	MRKA/MFR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	63	37	25
Parlaklık (Gloss Unit)	153	153	156
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1200	1200	1200

Tablo 4.82: %15 ER içeren MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRKA/MFR/ER 60/40/15	MRKA/MFR/ER 70/30/15	MRKA/MFR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	35	24	18
Parlaklık (Gloss Unit)	121	160	160
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2800	2800	1950

Tablo 4.83: MRKA/MFR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.84: MRKA/MFR/ER harmanları asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.85: MRKA/MFR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.86: MRKA/MFR/ER harmanları çevre dayanımı.

Süre	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MRKA/MFR/ER Tüm Oranlar
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.87: MRKA/MFR/ER harmanları su dayanımı.

Süre	MRKA/MFR/ER 60/40/5	MRKA/MFR/ER 70/30/5	MRKA/MFR/ER 80/20/5
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Şeffaf	Şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Süre	MRKA/MFR/ER 60/40/10	MRKA/MFR/ER 70/30/10	MRKA/MFR/ER 80/20/10
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Şeffaf	Şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Süre	MRKA/MFR/ER 60/40/15	MRKA/MFR/ER 70/30/15	MRKA/MFR/ER 80/20/15
Sudan çıkarıldığı anda	Şeffaf	Şeffaf	Beneklenme
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.88: MRKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı.

Çözücü	MRKA/MFR/ER 60/40/5	MRKA/MFR/ER 70/30/5	MRKA/MFR/ER 80/20/5
Metanol ve Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	Kabarma	Etkilenme yok
Aseton	Kabarma	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Çözücü	MRKA/MFR/ER 60/40/10	MRKA/MFR/ER 70/30/10	MRKA/MFR/ER 80/20/10
Metanol, Etil Asetat ve Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Kabarma	Etkilenme yok
Çözücü	MRKA/MFR/ER 60/40/15	MRKA/MFR/ER 70/30/15	MRKA/MFR/ER 80/20/15
Metanol ve Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	Kabarma	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Kabarma	Az kabarma

- **MBKA (Monoglisericid-BHET-Kısa-Alkid) Harmanları**

MBKA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.89-4.97’de sunulmuştur. Tüm yüzey örtü testleri, 120°C’de 1 saat fırınlanmış 50 µ’luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.89: %5 ER içeren MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBKA/MFR/ER 60/40/5	MBKA/MFR/ER 70/30/5	MBKA/MFR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	63	58	62
Parlaklık (Gloss Unit)	54	159	156
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	4400	2750	2000

Tablo 4.90: %10 ER içeren MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBKA/MFR/ER 60/40/10	MBKA/MFR/ER 70/30/10	MBKA/MFR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	67	67	42
Parlaklık (Gloss Unit)	84	159	155
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1200	900	1100

Tablo 4.91: %15 ER içeren MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBKA/MFR/ER 60/40/15	MBKA/MFR/ER 70/30/15	MBKA/MFR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	76	46	77
Parlaklık (Gloss Unit)	27	163	151
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2400	2300	1050

Tablo 4.92: MBKA/MFR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.93: MBKA/MFR/ER harmanları asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.94: MBKA/MFR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.95: MBKA/MFR/ER harmanları çevre dayanımı.

Süre	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar	MBKA/MFR/ER Tüm Oranlar
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.96: MBKA/MFR/ER harmanları su dayanımı.

Süre	MBKA/MFR/ER 60/40/5	MBKA/MFR/ER 70/30/5	MBKA/MFR/ER 80/20/5
Sudan çıkarıldığı an/20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf/Şeffaf	Beneklenme/Şeffaf	Beyazlama/Şeffaf
Süre	MBKA/MFR/ER 60/40/10	MBKA/MFR/ER 70/30/10	MBKA/MFR/ER 80/20/10
Sudan çıkarıldığı an/20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf/Şeffaf	Şeffaf/Şeffaf	Beyazlama/Şeffaf
Süre	MBKA/MFR/ER 60/40/15	MBKA/MFR/ER 70/30/15	MBKA/MFR/ER 80/20/15
Sudan çıkarıldığı an/20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf/Şeffaf	Beyazlama/Şeffaf	Beyazlama/Şeffaf

Tablo 4.97: MBKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı.

Çözücü	MBKA/MFR/ER 60/40/5	MBKA/MFR/ER 70/30/5	MBKA/MFR/ER 80/20/5
Metanol ve Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Aseton	Kabarma	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Çözücü	MBKA/MFR/ER 60/40/10	MBKA/MFR/ER 70/30/10	MBKA/MFR/ER 80/20/10
Metanol ve Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Aseton	Az Kabarma	Kabarma	Etkilenme yok
Çözücü	MBKA/MFR/ER 60/40/15	MBKA/MFR/ER 70/30/15	MBKA/MFR/ER 80/20/15
Metanol ve Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Aseton	Kabarma	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **TKA (Ticari-Kısa-Alkid) Harmanları**

TKA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.98-4.106'da sunulmuştur. Tüm yüzey örtü testleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.98: %5 ER içeren TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TKA/MFR/ER 60/40/5	TKA/MFR/ER 70/30/5	TKA/MFR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	183	138	84
Parlaklık (Gloss Unit)	154	143	163
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	50	>200	50
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2800	3000	1050

Tablo 4.99: %10 ER içeren TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TKA/MFR/ER 60/40/10	TKA/MFR/ER 70/30/10	TKA/MFR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	150	91	55
Parlaklık (Gloss Unit)	149	152	154
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	25	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2800	2200	1400

Tablo 4.100: %15 ER içeren TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TKA/MFR/ER 60/40/15	TKA/MFR/ER 70/30/15	TKA/MFR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	79	87	42
Parlaklık (Gloss Unit)	126	127	154
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	50	50	50
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1750	1500	500

Tablo 4.101: TKA/MFR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.102: TKA/MFR/ER harmanları asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.103: TKA/MFR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.104: TKA/MFR/ER harmanları çevre dayanımı.

Süre	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar	TKA/MFR/ER Tüm Oranlar
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.105: TKA/MFR/ER harmanları su dayanımı.

Süre	TKA/MFR/ER 60/40/5	TKA/MFR/ER 70/30/5	TKA/MFR/ER 80/20/5
Sudan çıkarıldığı anda	Beneklenme	Beneklenme	Şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Süre	TKA/MFR/ER 60/40/10	TKA/MFR/ER 70/30/10	TKA/MFR/ER 80/20/10
Sudan çıkarıldığı anda	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Süre	TKA/MFR/ER 60/40/15	TKA/MFR/ER 70/30/15	TKA/MFR/ER 80/20/15
Sudan çıkarıldığı anda	Şeffaf	Şeffaf	Beyazlama
Sudan çıkarıldıktan 20 dk ve 2 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.106: TKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı.

Çözücü	TKA/MFR/ER 60/40/5	TKA/MFR/ER 70/30/5	TKA/MFR/ER 80/20/5
Metanol, Etil Asetat ve Aseton	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok
Toluen	Kabarama	Kabarama	Kabarama
Çözücü	TKA/MFR/ER 60/40/10	TKA/MFR/ER 70/30/10	TKA/MFR/ER 80/20/10
Metanol, Etil Asetat ve Aseton	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok
Toluen	Kabarama	Kabarama	Kabarama
Çözücü	TKA/MFR/ER 60/40/15	TKA/MFR/ER 70/30/15	TKA/MFR/ER 80/20/15
Metanol, Etil Asetat ve Aseton	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok
Toluen	Kabarama	Kabarama	Kabarama

- **YBKA (Yağ Asidi- BHET-Kısa-Alkid) Harmanları**

YBKA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.107-4.110'da sunulmuştur. Tüm yüzey örtü testleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.107: YBKA/MFR/ER harmanı fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YBKA/MFR/ER 70/30/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7
Sertlik (König saniyesi)	42
Parlaklık (Gloss Unit)	80
Adhezyon (%)	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	100
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1000

Tablo 4.108: YBKA/MFR/ER harmanı alkali, asit ve tuz dayanımı.

	Alkali dayanımı (0,1 M NaOH)/72 saat	Alkali dayanımı (ağ. %3 NaOH)/72 saat	Asit dayanımı (ağ. %3 H ₂ SO ₄)/72 saat	Tuz dayanımı (ağ. %5 NaCl)/72 saat
Sonuç	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.109: YBKA/MFR/ER harmanı çözücü dayanımı.

	Metanol (30 dk sonra)	Toluen (30 dk sonra)	Etil asetat (30 dk sonra)	Aseton (30 dk sonra)
Sonuç	Kabarma	Kabarma	Kabarma	Kabarma

Tablo 4.110: YBKA/MFR/ER harmanı su ve çevre dayanımı.

	Su dayanımı (destile su)			Çevre dayanımı
	(Sudan çıkarıldığı anda)	(Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra)	(Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra)	(10 çevrim sonunda)
Sonuç	Mat	Mat	Şeffaf	Etkilenme yok

4.4.2. Uzun Yağlı AR/KR/ER Harmanları Yüzey Örtü Özellikleri

Bu bölümde, öncelikle, AR/KR/ER harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri (Tablo 4.111-4.113), ardından harmanların hem fiziksel ve hem de kimyasal yüzey örtü test sonuçları sunulmuştur. Tüm yüzey örtü testleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Uzun yağlı alkid reçineler kullanılarak hazırlanan alkid reçine/ketonik reçine/epoksi reçine (AR/KR/ER) harman filmlerine kurutucu olarak, alkid reçine miktarına göre ağ. %1 Co (primer kurutucu) ve %0,1 Zr (sekonder kurutucu) ilave edilmiştir. Harman bileşiminde yer alan epoksi reçine için sertleştirici olarak ise, epoksi reçine miktarına göre ağ. 2/1 oranında sikloalifatik amin modifiyeli epoksi sertleştiricisi kullanılmıştır.

Tablo 4.111: Uzun yağlı referans alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.

Harmana ait sembol	Alkid reçine AR	Ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit) KR	Epoksi reçine ER
	(% ağı.)	(% ağı.)	(% ağı.)
MRUA/KR/ER/60/40/5	60	40	5
MRUA/KR/ER/60/40/10	60	40	10
MRUA/KR/ER/60/40/15	60	40	15
MRUA/KR/ER/70/30/5	70	30	5
MRUA/KR/ER/70/30/10	70	30	10
MRUA/KR/ER/70/30/15	70	30	15
MRUA/KR/ER/80/20/5	80	20	5
MRUA/KR/ER/80/20/10	80	20	10
MRUA/KR/ER/80/20/15	80	20	15

Tablo 4.112: Uzun yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri

Harmana ait sembol	Alkid reçine AR	Ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit) KR	Epoksi reçine ER
	(% ağı.)	(% ağı.)	(% ağı.)
MBUA/KR/ER/60/40/5	60	40	5
MBUA/KR/ER/60/40/10	60	40	10
MBUA/KR/ER/60/40/15	60	40	15
MBUA/KR/ER/70/30/5	70	30	5
MBUA/KR/ER/70/30/10	70	30	10
MBUA/KR/ER/70/30/15	70	30	15
MBUA/KR/ER/80/20/5	80	20	5
MBUA/KR/ER/80/20/10	80	20	10
MBUA/KR/ER/80/20/15	80	20	15
YBUA/KR/ER	70	30	10

Tablo 4.113: Uzun yağlı ticari alkid reçine harmanlarına ait reçine oranları ve sembolleri.

Harmana ait sembol	Alkid reçine AR	Ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit) KR	Epoksi reçine ER
	(% ağı.)	(% ağı.)	(% ağı.)
TUA/KR/ER/60/40/5	60	40	5
TUA/KR/ER/60/40/10	60	40	10
TUA/KR/ER/60/40/15	60	40	15
TUA/KR/ER/70/30/5	70	30	5
TUA/KR/ER/70/30/10	70	30	10
TUA/KR/ER/70/30/15	70	30	15
TUA/KR/ER/80/20/5	80	20	5
TUA/KR/ER/80/20/10	80	20	10
TUA/KR/ER/80/20/15	80	20	15

- **MRUA (Monogliserid-Referans-Uzun-Alkid) Harmanları**

MRUA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.114-4.123'te sunulmuştur.

Tüm yüzey örtü testleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.114: %5 ER içeren MRUA/KR/ER harmanlarının fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	136	135	97
Parlaklık (Gloss Unit)	128	138	154
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2000	1050	1000

Tablo 4.115: %10 ER içeren MRUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	140	67	45
Parlaklık (Gloss Unit)	135	136	146
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	800	1200	1200

Tablo 4.116: %15 ER içeren MRUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	48	45	34
Parlaklık (Gloss Unit)	137	125	150
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	400	800	750

Tablo 4.117: MRUA/KR/ER harmanları alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
7 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24-96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Kısmi yüzeyden ayrılma
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.118: MRUA/KR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
30 dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Kısmi yüzeyden ayrılma
3 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma	Tamamen yüzeyden ayrılma
6 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma	-
24-48-72 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma	-
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Kısmi yüzeyden ayrılma
48 saat	Kabarma	Çözeltide sararma	Kısmi yüzeyden ayrılma
72 saat	Kabarma	Kabarma	Kısmi yüzeyden ayrılma
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24-48 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Kabarma
72 saat	Etkilenme yok	Kabarma	Çözeltide sararma

Tablo 4.119: MRUA/KR/ER harmanları asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.120: MRUA/KR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.121: MRUA/KR/ER harmanları çevre dayanımı.

Süre	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.122: MRUA/KR/ER harmanları su dayanımı.

Süre	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar
Sudan çıkarıldığı anda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.123: MRUA/KR/ER harmanları çözücü dayanımı.

Çözücü	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar	MRUA/KR/ER Tüm Oranlar
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **MBUA (Monoglisericid-BHET-Uzun-Alkid) Harmanları**

MBUA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.124-4.133'te sunulmuştur.

Tüm yüzey örtü testleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.124: %5 ER içeren MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	202	191	159
Parlaklık (Gloss Unit)	128	133	128
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2500	1200	1550

Tablo 4.125: %10 ER içeren MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	114	98	70
Parlaklık (Gloss Unit)	136	132	139
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1700	1100	1100

Tablo 4.126: %15 ER içeren MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	81	74	72
Parlaklık (Gloss Unit)	130	128	125
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1400	950	1200

Tablo 4.127: MBUA/KR/ER harmanları alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
7 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat -96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Kısmi yüzeyden ayrılma
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.128: MBUA/KR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
30 dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma	Çözeltide sararma
3 saat	Etkilenme yok	Kabarma	Tamamen yüzeyden ayrılma
6 saat	Etkilenme yok	Kabarma	-
24 saat	Çözeltide sararma	Kısmi yüzeyden ayrılma	-
48 saat-72 saat	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma	-
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok	Kabarma	Kısmi yüzeyden ayrılma
48 saat	Kabarma	Çözeltide sararma	Kısmi yüzeyden ayrılma
72 saat	Kabarma	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
24 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
48 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
72 saat	Etkilenme yok	Kabarma	Çözeltide sararma

Tablo 4.129: MBUA/KR/ER harmanları asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.130: MBUA/KR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.131: MBUA/KR/ER harmanları çevre dayanımı.

Süre	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.132: MBUA/KR/ER harmanları su dayanımı.

Süre	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar
Sudan çıkarıldığı anda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.133: MBUA/KR/ER harmanları çözücü dayanımı.

Çözücü	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar	MBUA/KR/ER Tüm Oranlar
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **TUA (Ticari-Uzun-Alkid) Harmanları**

TUA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.134-4.143'te sunulmuştur. Tüm yüzey örtü testleri, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 50 µ'luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.134: %5 ER içeren TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TUA/KR/ER 60/40/5	TUA/KR/ER 70/30/5	TUA/KR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	90	62	48
Parlaklık (Gloss Unit)	142	66	46
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1100	1800	2500

Tablo 4.135: %10 ER içeren TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TUA/KR/ER 60/40/10	TUA/KR/ER 70/30/10	TUA/KR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	91	38	60
Parlaklık (Gloss Unit)	113	129	55
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	3200	2800	1400

Tablo 4.136: %15 ER içeren TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TUA/KR/ER 60/40/15	TUA/KR/ER 70/30/15	TUA/KR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	48	30	37
Parlaklık (Gloss Unit)	78	91	88
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	600	1200	1400

Tablo 4.137: TUA/KR/ER harmanları alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.138: TUA/KR/ER harmanları alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	TUA/KR/ER 60/40/5	TUA/KR/ER 70/30/5	TUA/KR/ER 80/20/5
30 dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma	Çözeltide sararma
3 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma	Tamamen yüzeyden ayrılma
6 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma	-
24-48-72 saat	Etkilenme yok	Kısmi yüzeyden ayrılma	-
Süre	TUA/KR/ER 60/40/10	TUA/KR/ER 70/30/10	TUA/KR/ER 80/20/10
6 saat	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok	Etkilenme Yok
24 saat	Etkilenme Yok	Kabarma	Kısmi yüzeyden ayrılma
48 saat	Etkilenme Yok	Çözeltide Sararma	Kısmi yüzeyden ayrılma
72 saat	Etkilenme Yok	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
Süre	TUA/KR/ER 60/40/15	TUA/KR/ER 70/30/15	TUA/KR/ER 80/20/15
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat	Filmde matlaşma	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
48 saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
72 saat	Çözeltide sararma	Kabarma	Çözeltide sararma

Tablo 4.139: TUA/KR/ER harmanları asit (ağ. %3 H₂SO₄) dayanımı.

Süre	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.140: TUA/KR/ER harmanları tuz (ağ. %5 NaCl) dayanımı.

Süre	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar
72 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.141: TUA/KR/ER harmanları çevre dayanımı.

Süre	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.142: TUA/KR/ER harmanları su dayanımı.

Süre	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar
Sudan çıkarıldığı anda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 4.143: TUA/KR/ER harmanları çözücü dayanımı.

Çözücü	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Yüzeyden ayrılma
Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

- **YBUA (Yağ Asidi-BHET-Uzun-Alkid) Harmanları**

YBUA alkid reçinesi ile hazırlanan harmanlara ait sonuçlar Tablo 4.144-4.148’de sunulmuştur.

Tüm yüzey örtü testleri, 120°C’de 1 saat fırınlanmış 50 µ’luk harman filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.144: YBUA/KR/ER harmanı fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YBUA/KR/ER 70/30/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	6
Sertlik (König saniyesi)	17
Parlaklık (Gloss Unit)	140
Adhezyon (%)	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	650

Tablo 4.145: YBUA/KR/ER harmanı alkali dayanımı.

	Alkali dayanımı (0,1 M NaOH)	Alkali dayanımı (ağ. %3 NaOH)
	4 saat - Etkilenme yok	10 dk - Kısmi yüzeyden ayrılma
	24 saat - Kısmi yüzeyden ayrılma	30 dk - Tamamen yüzeyden ayrılma
Sonuç	72 saat - Kısmi yüzeyden ayrılma	-

Tablo 4.146: YBUA/KR/ER harmanı asit, tuz ve çevre dayanımı.

	Asit dayanımı (ağ. %3 H ₂ SO ₄)/72 saat	Tuz dayanımı (ağ. %5 NaCl)/72 saat	Çevre dayanımı (10 çevrim sonunda)
Sonuç	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.147: YBUA/KR/ER harmanı çözücü dayanımı.

	Metanol (30 dk sonra)	Toluen (30 dk sonra)	Etil asetat (30 dk sonra)	Aseton (30 dk sonra)
Sonuç	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.148: YBUA/KR/ER harmanı su dayanımı.

	Su dayanımı (destile su)		
	(Sudan çıkarıldığı anda)	(Sudan çıkarıldıktan 20 dk sonra)	(Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra)
Sonuç	Mat	Mat	Şeffaf

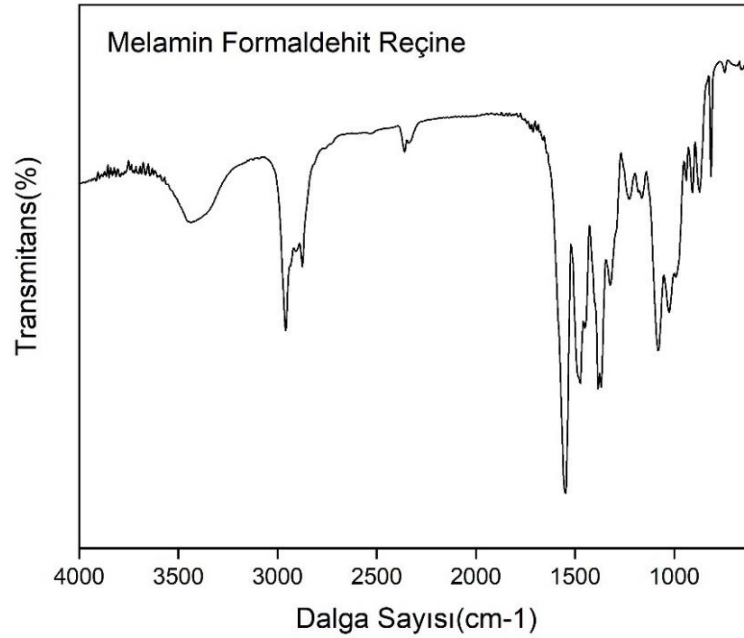
4.4.3. Alkid Reçine Harmanlarının FTIR Analizleri ve Termal Analizleri (TGA)

Bu bölümde, seçilen harmanların ve ticari reçinelerin analiz sonuçları yer almaktadır. FTIR analizleri için, kısa yağlı MBKA/MFR/ER-70-30-15 ve uzun yağlı MBUA/KR/ER-70-30-15 harmanı seçilmiştir. Kısa ve uzun yağlı alkid reçine harmanının FTIR spektrumları, harmanı oluşturan reçinelerin FTIR spektrumları ile birlikte sunulmuştur (Şekil 4.8-4.12).

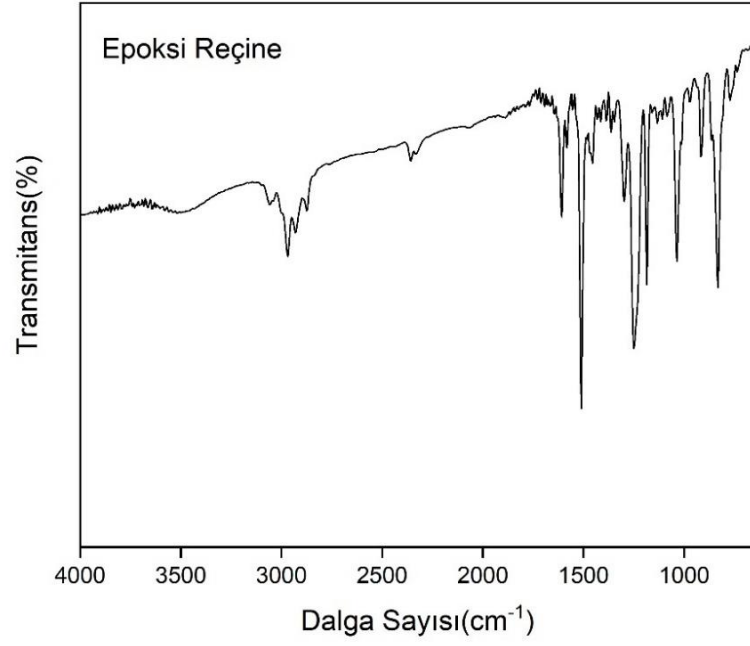
Harmanların FTIR analizlerinde, kürlenmiş harman filmlerinden kazınarak hazırlanan örnekler kullanılmış ve ATR tekniği ile doğrudan ölçüm yapılmıştır. Ticari reçinelerin ölçümünde KBr ile 1/200 oranında seyreltilen örneklerin ölçümü alınmıştır.

Termal analizler, %15 epoksi içeren tüm kısa yağlı ve uzun yağlı harmanlara uygulanmıştır. TGA ölçümleri, kürlenmiş harman filmlerinden kazınarak hazırlanan ~10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde 10°C/dk. ısıtma hızında oda sıcaklığından 700-800°C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. TGA garfikleri Şekil 4.13-4.18'de sunulmuştur.

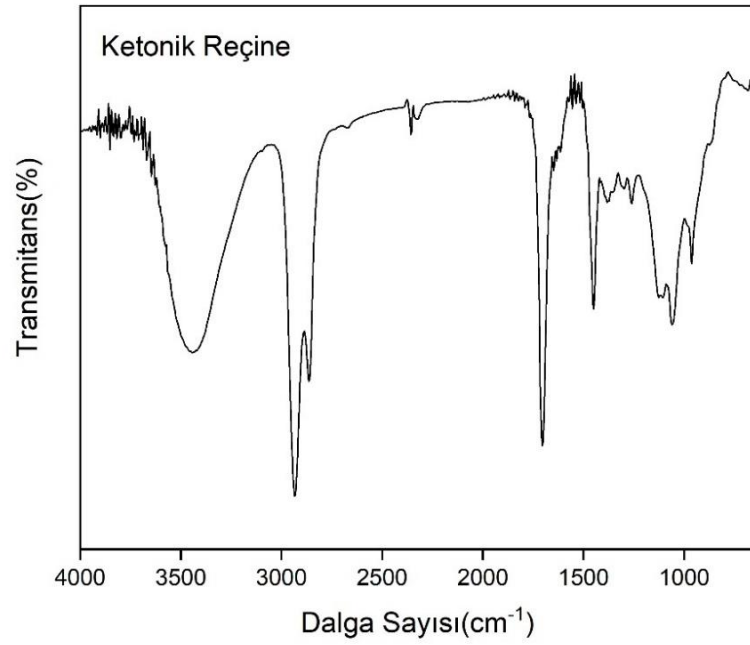
- **FTIR Sonuçları**



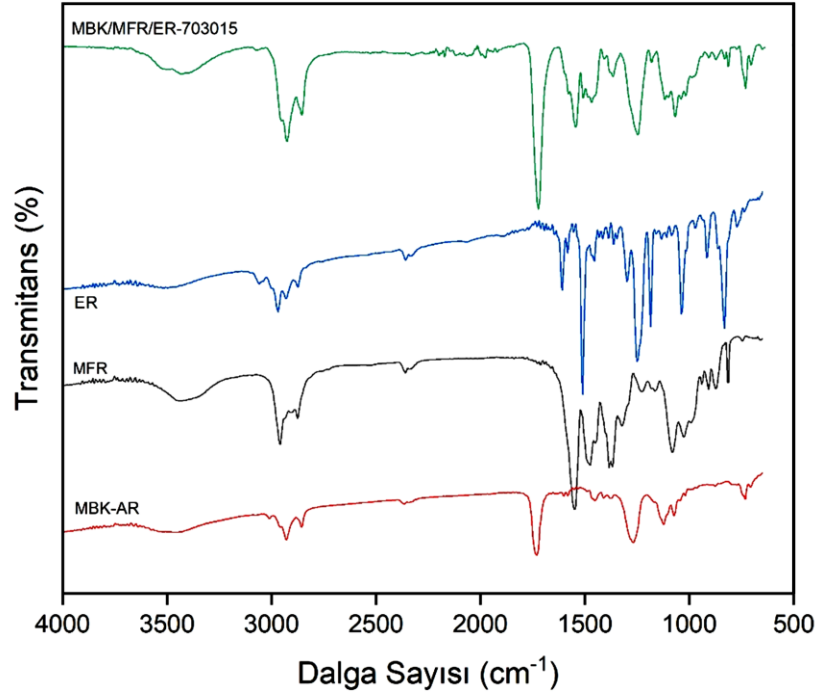
Şekil 4.8: Melamin formaldehit reçine FTIR spektrumu.



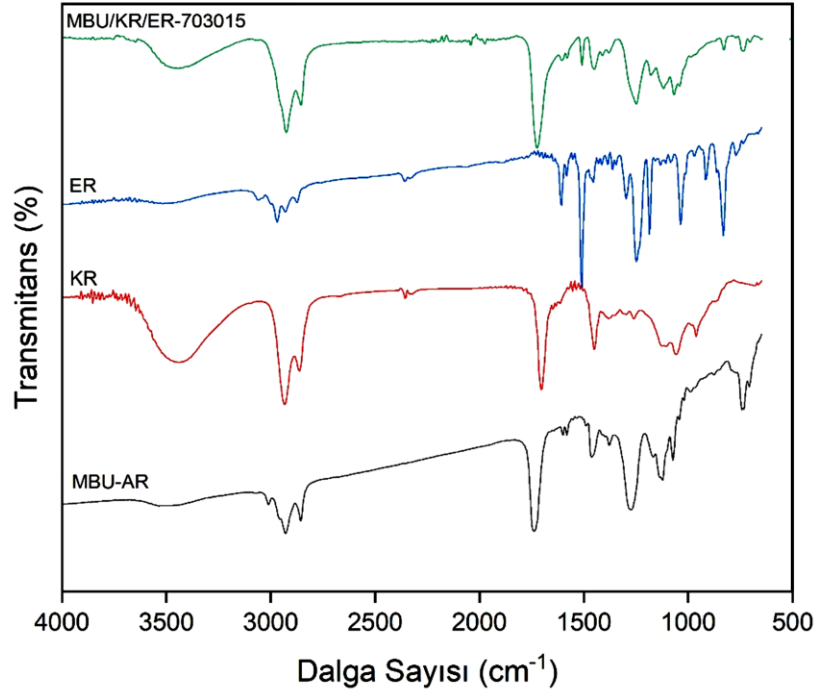
Şekil 4.9: Epoksi reçine FTIR spektrumu.



Şekil 4.10: Ketonik reçine FTIR spektrumu.

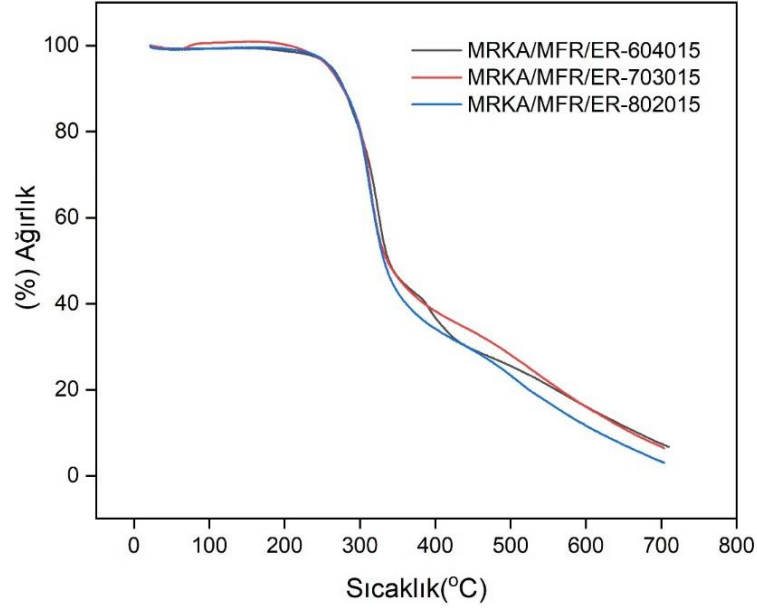


Şekil 4.11: Kısa yağlı alkid harmanı ve harmanı oluşturan reçinelerin FTIR spektrumları.

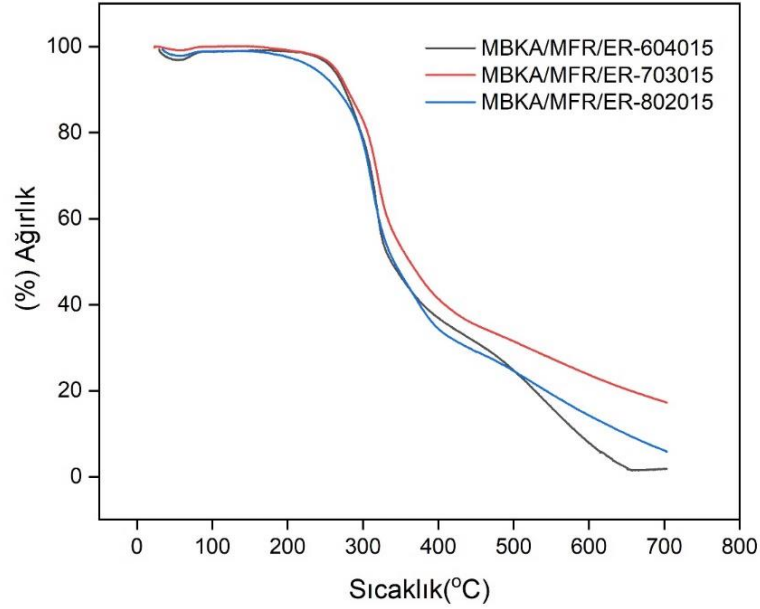


Şekil 4.12: Uzun yağlı alkid harmanı ve harmanı oluşturan reçinelerin FTIR spektrumları.

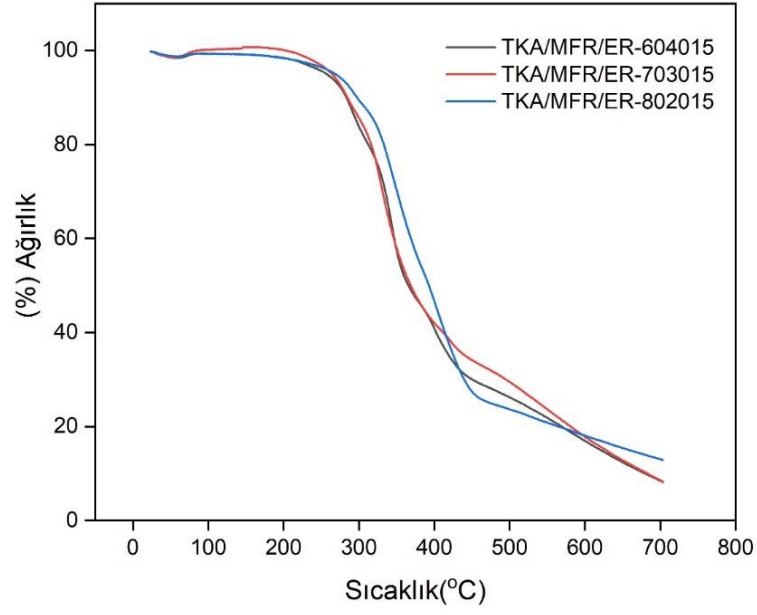
- **TGA Sonuçları**



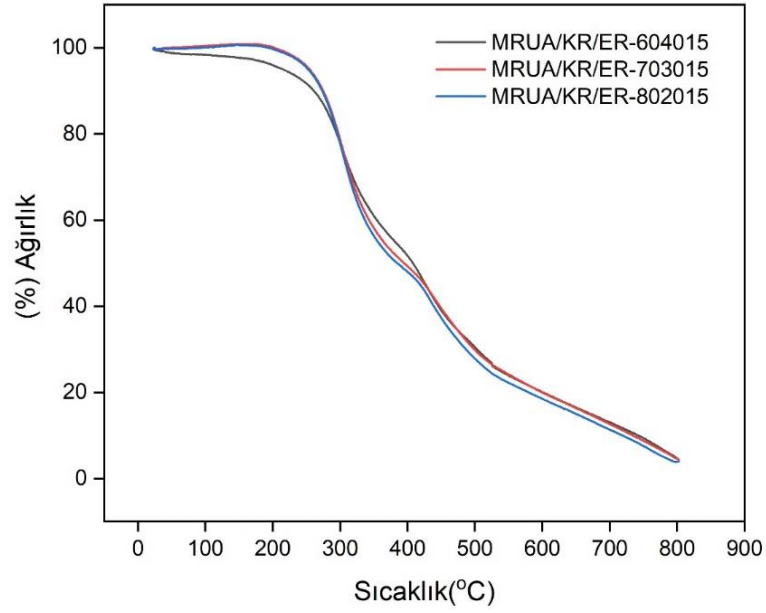
Şekil 4.13: Kısa yağlı referans alkid reçine harmanları TGA grafikleri.



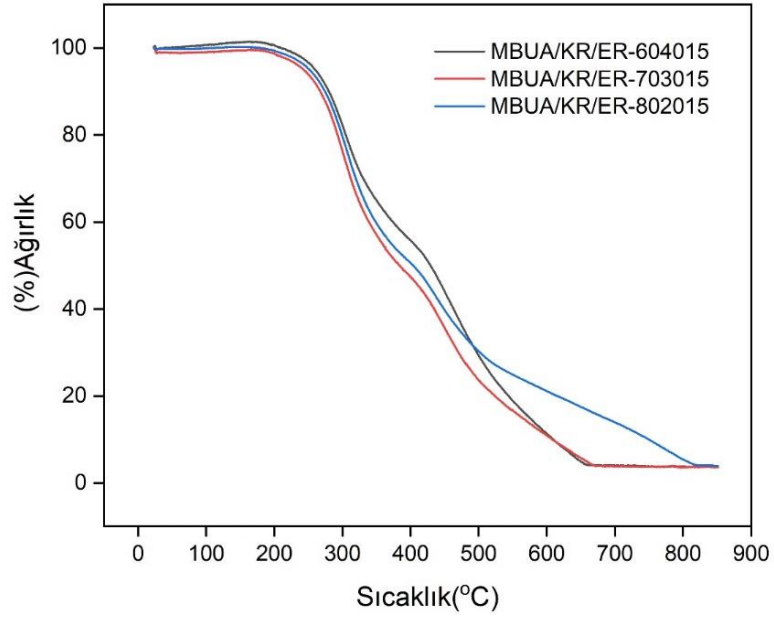
Şekil 4.14: Kısa yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanları TGA grafikleri.



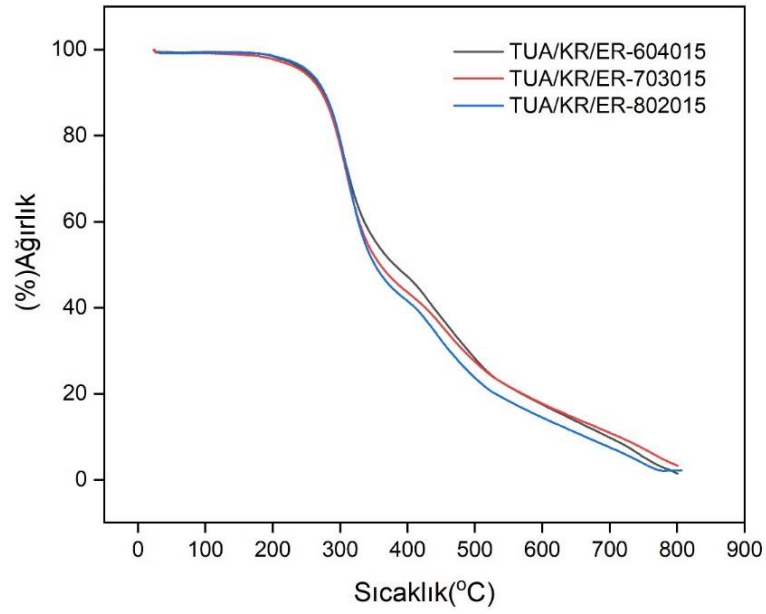
Şekil 4.15: Kısa yağlı ticari alkid reçine harmanları TGA grafikleri.



Şekil 4.16: Uzun yağlı referans alkid reçine harmanları TGA grafikleri.



Şekil 4.17: Uzun yağlı BHET esaslı alkid reçine harmanları TGA grafikleri.



Şekil 4.18: Uzun yağlı ticari alkid reçine harmanları TGA grafikleri.

4.5. NANO KATKILI ÜÇLÜ HARMANLARA AİT BULGULAR

Monogliserid yöntemi ile hazırlanan, BHET'li, kısa yağlı alkid reçine (MBKA) içeren, alkid reçine/melamin formaldehit reçine/epoksi reçine (AR-MFR-ER) üçlü harmanları arasında en iyi yüzey örtü özellikleri gösteren harman bileşimi belirlenmiştir. Benzer şekilde, monogliserid yöntemi ile hazırlanan, BHET'li, uzun yağlı alkid reçine (MBUA) içeren, alkid reçine/ketonik reçine/epoksi reçine (AR-KR-ER) üçlü harmanları arasında en iyi yüzey örtü özellikleri gösteren harman bileşimi belirlenmiştir. Ardından nano katkı (NiO ve ZnO) ilavesi ile nano katkılı MBKA esaslı üçlü harmanlar ve nano katkılı MBUA esaslı üçlü harmanlar hazırlanmıştır. Referans (katkısız) ve nano katkılı üçlü harmanlara ait reçine oranları, nano katkı oranları, üçlü harmanlara verilen kısaltılmış adlar ve semboller Tablo 4.149'da sunulmuştur.

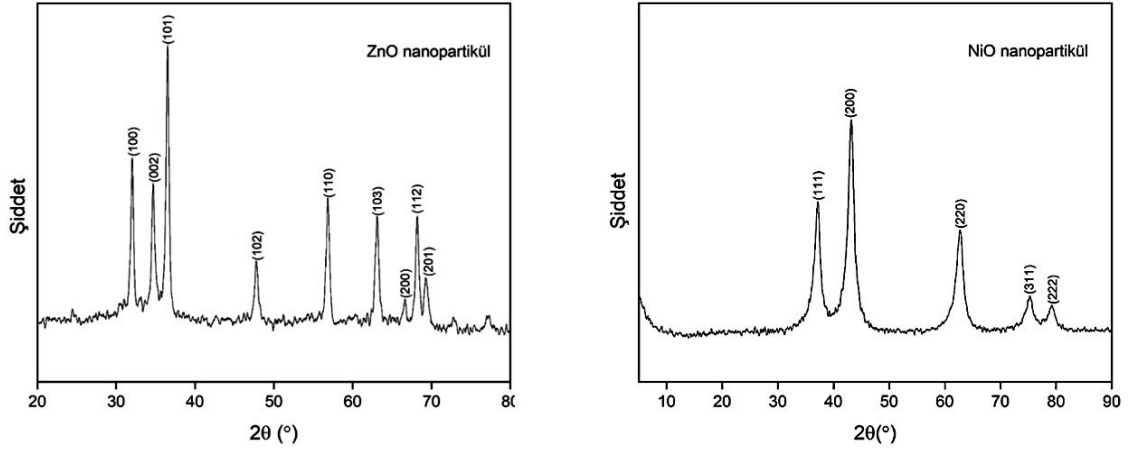
Tablo 4.149: Kısa ve uzun yağlı alkid reçineler ile hazırlanan nano katkılı üçlü harmanların içerikleri, kısaltılmış adları ve sembolleri.

Üçlü harman kısa adı	Üçlü harmandaki, alkid/melamin formaldehit/epoksi reçine % oranları (ağ.)	Nano katkı % oranı (ağ.)	Üçlü harman sembölü
Kısa yağlı alkid reçine nanokatlı harmanları			
MBKA-REF-katkısız	MBKA/MFR/ER-70/30/10	-	MBKA/MFR/ER-703010
MBKA-%3 NiO	MBKA/MFR/ER-70/30/10	%3 NiO	MBKA/MFR/ER-703010-%3NiO
MBKA-%5 NiO	MBKA/MFR/ER-70/30/10	%5 NiO	MBKA/MFR/ER-703010-%5NiO
MBKA-%3 ZnO	MBKA/MFR/ER-70/30/10	%3 ZnO	MBKA/MFR/ER-703010-%3ZnO
MBKA-%5 ZnO	MBKA/MFR/ER-70/30/10	%5 ZnO	MBKA/MFR/ER-703010-%5ZnO
Uzun yağlı alkid reçine nanokatlı harmanları			
MBUA-REF-katkısız	MBUA/KR/ER-70/30/10	-	MBUA/KR/ER-703010
MBUA-%3 NiO	MBUA/KR/ER-70/30/10	%3 NiO	MBUA/KR/ER-703010-%3NiO
MBUA-%5 NiO	MBUA/KR/ER-70/30/10	%5 NiO	MBUA/KR/ER-703010-%5NiO
MBUA-%3 ZnO	MBUA/KR/ER-70/30/10	%3 ZnO	MBUA/KR/ER-703010-%3ZnO
MBUA-%5 ZnO	MBUA/KR/ER-70/30/10	%5 ZnO	MBUA/KR/ER-703010-%5ZnO

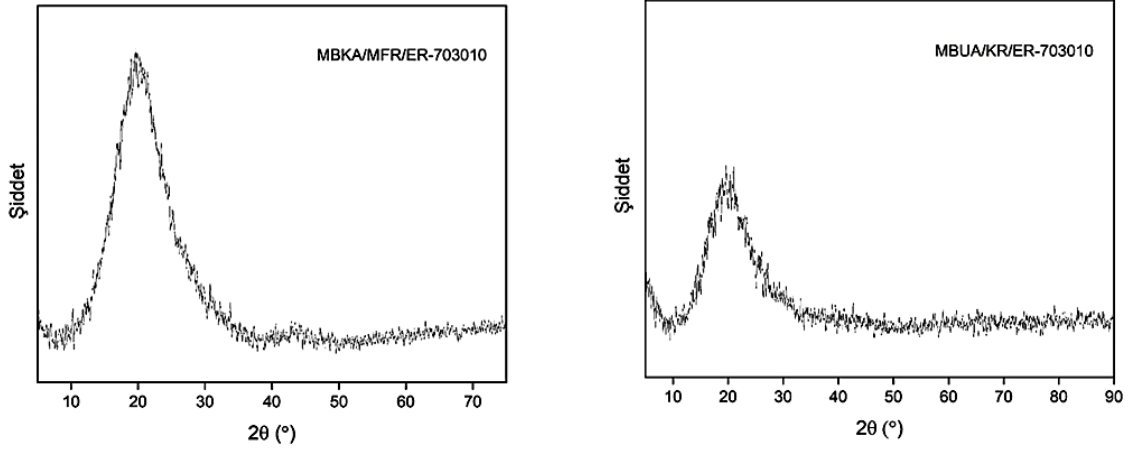
4.5.1. Nano Katkılı Harmanların XRD, SEM, EDS, Termal (TGA) ve DSC Analizleri

Nano katkılı ve referans üçlü harmanların XRD analizlerinde, kürlenmiş filmlerden kazınarak hazırlanan numuneler kullanılmıştır. SEM ve EDS analizlerinde, teflon yüzeyde hazırlanmış ve kürlenmiş filmlerinden numuneler hazırlanmıştır. TGA ölçümlerinde, filmlerden kazınarak hazırlanan numunelerin ölçümleri, ~10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde 10°C/dakika hızda oda sıcaklığından 700-800°C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri de, kürlenmiş nano katkılı ve referans üçlü harman filmlerinden kazınarak hazırlanan ~5-10 mg'lık örneklerin, azot atmosferinde, -50°C'den 150°C'ye 20°C/dak hızda ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 4.19-4.42'de sunulmuştur.

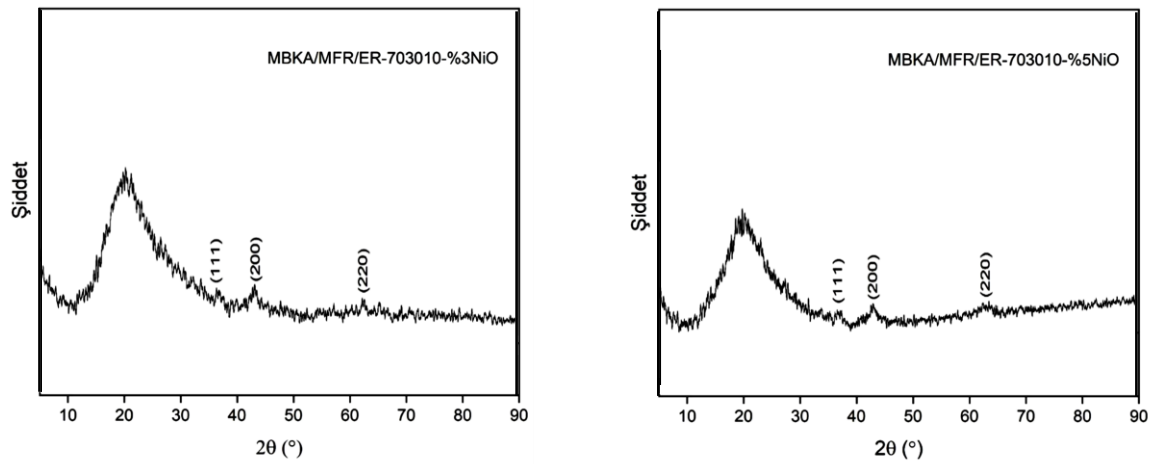
- *XRD Analizleri*



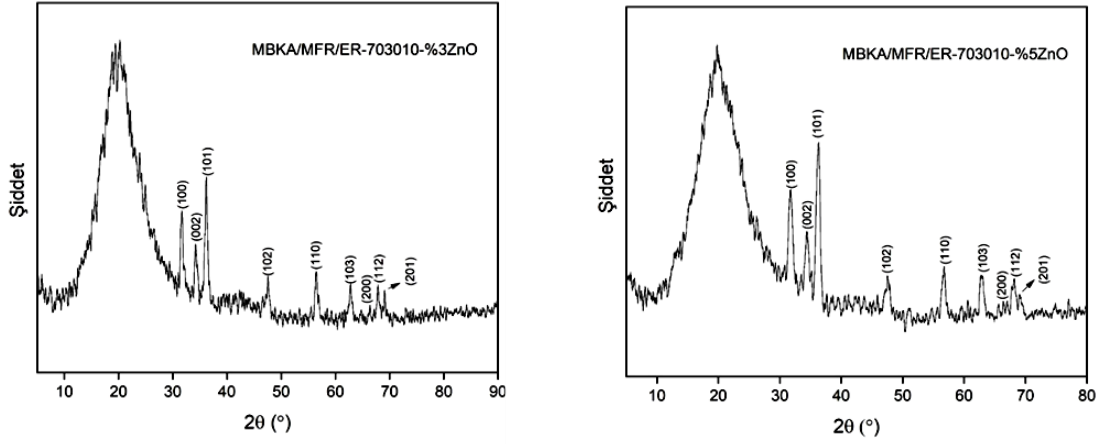
Şekil 4.19: ZnO nanopartikül ve NiO nanopartikül XRD grafikleri.



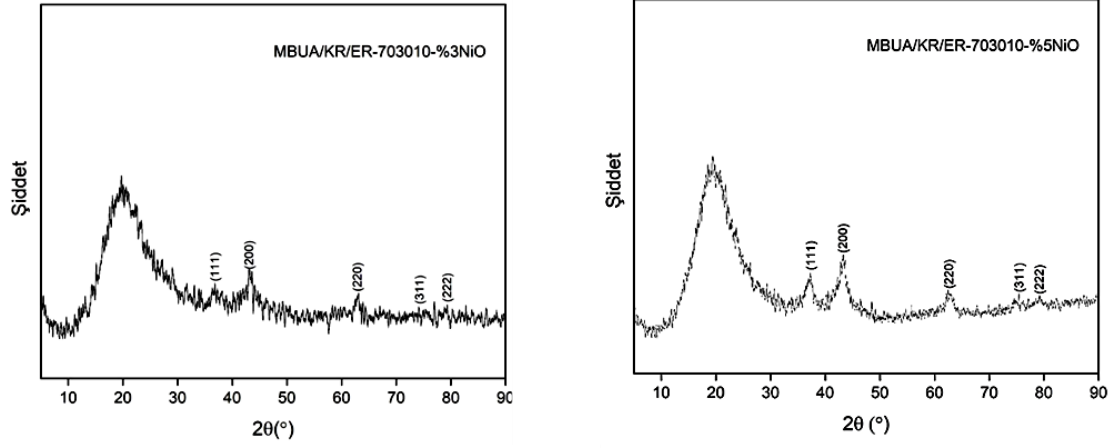
Şekil 4.20: MBKA-REF-katkısız referans ve MBUA-REF-katkısız referans harmanı XRD grafikleri.



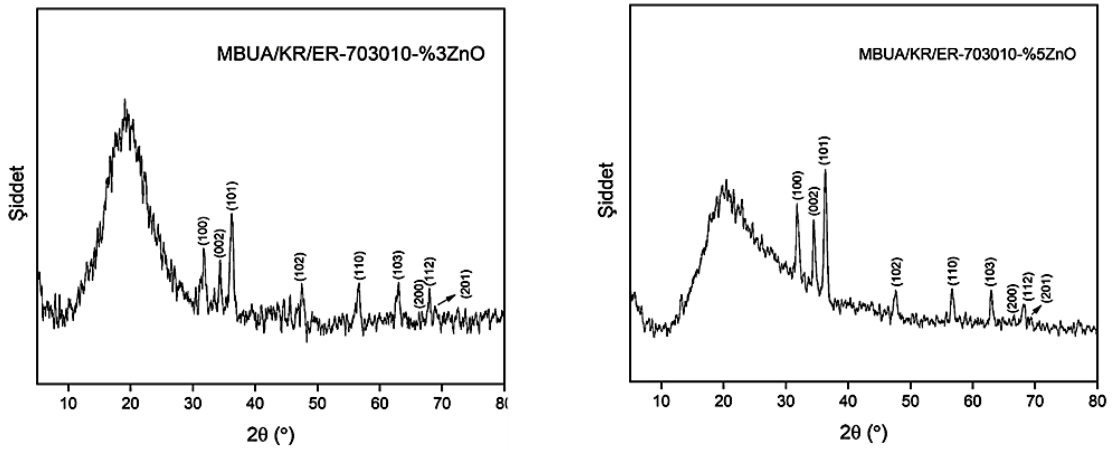
Şekil 4.21: MBKA-%3 NiO nano katkı ve MBKA-%5 NiO nano katkı harmanı XRD grafikleri.



Şekil 4.22: MBKA-%3 ZnO nano katkı ve MBKA-%5 ZnO nano katkı harmanı XRD grafikleri.

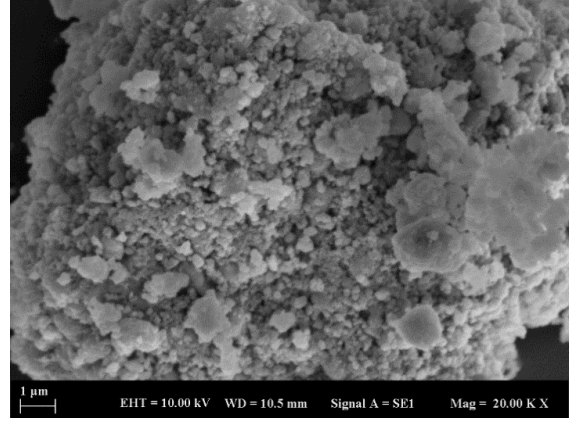
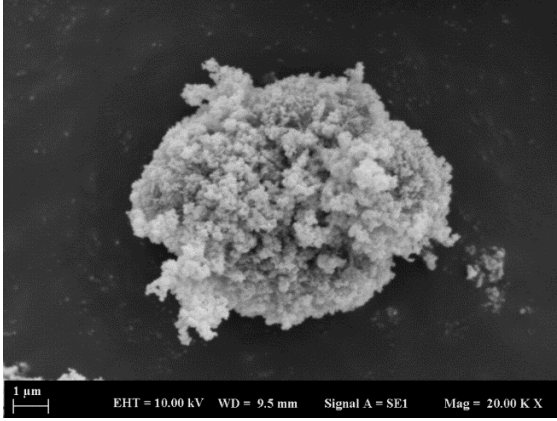


Şekil 4.23: MBUA-%3 NiO nano katkı ve MBUA-%5 NiO nano katkı harmanı XRD grafikleri.

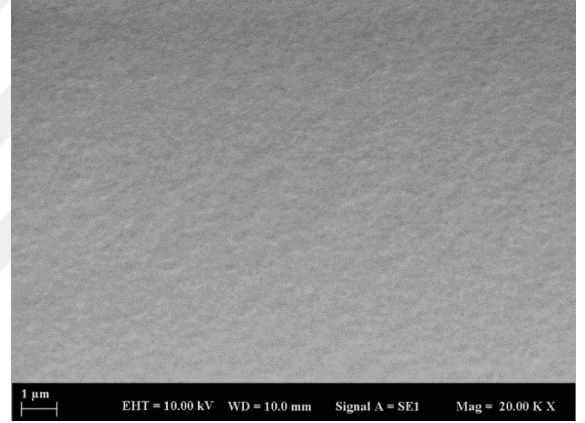
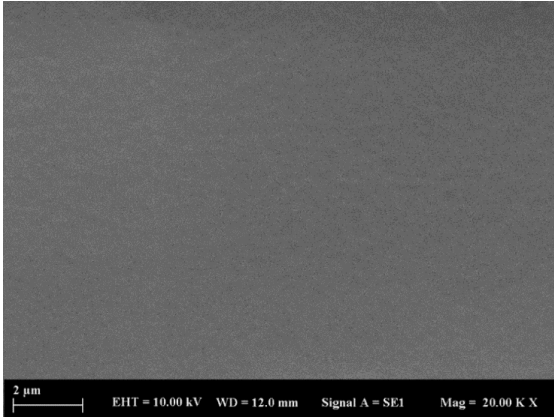


Şekil 4.24: MBUA-%3 ZnO nano katkı ve MBUA-%5 ZnO nano katkı harmanı XRD grafikleri.

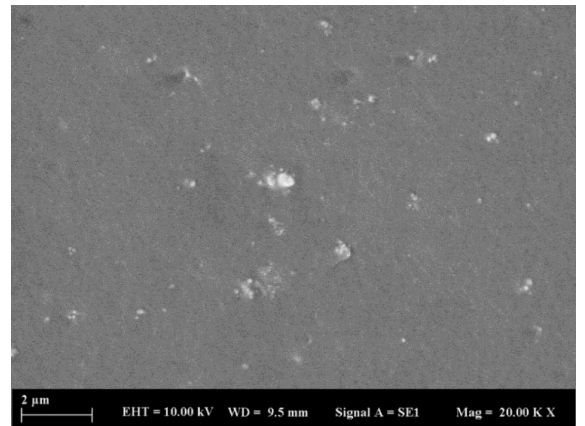
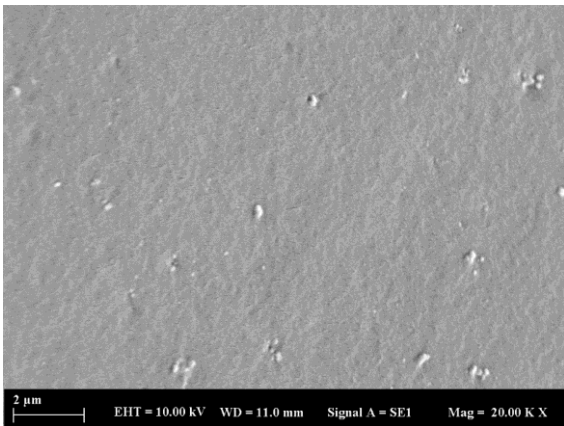
- *SEM Analizleri*



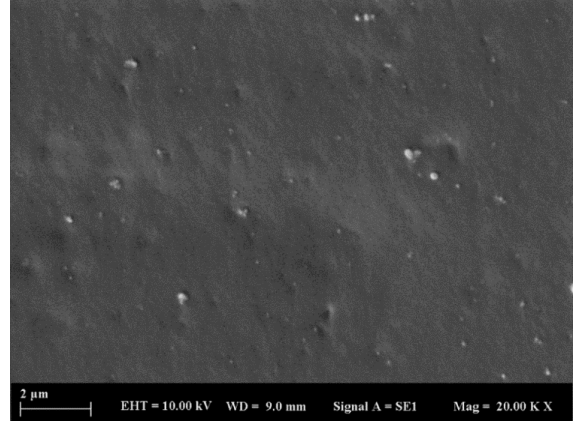
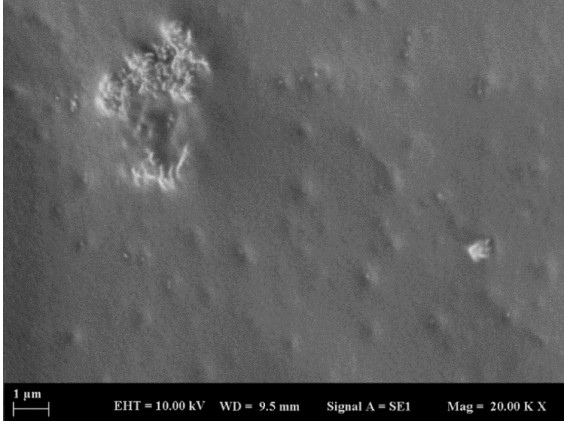
Şekil 4.25: ZnO nanopartikül ve NiO nanopartikül SEM görüntüleri.



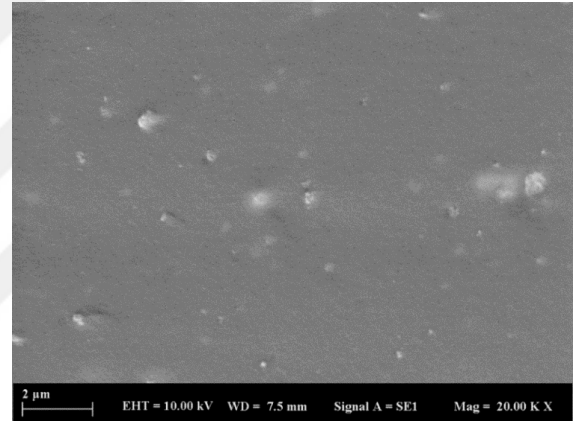
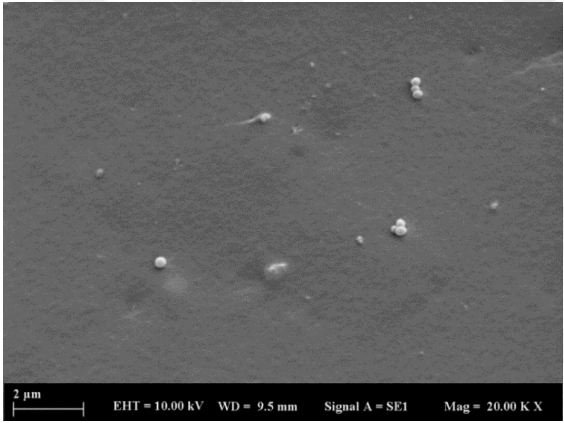
Şekil 4.26: MBKA-REF-katkısız ve MBUA-REF-katkısız referans harmanları SEM görüntüleri.



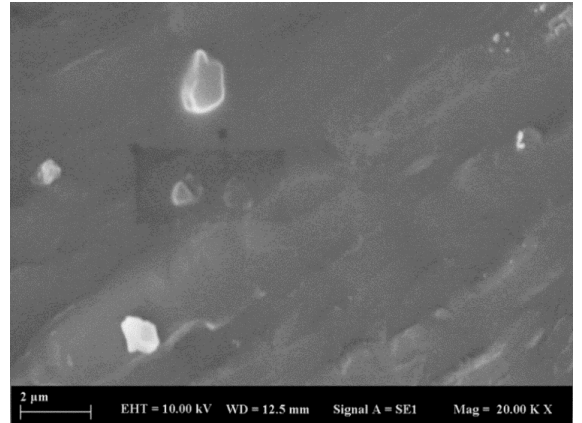
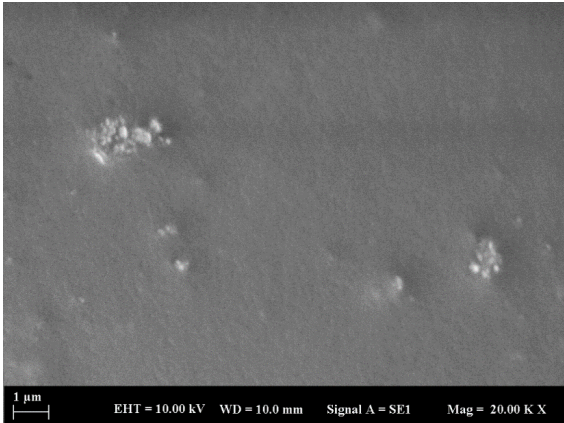
Şekil 4.27: MBKA-%3 ZnO ve MBKA-%5 ZnO nano katkılı harmanları SEM görüntüleri.



Şekil 4.28: MBUA-%3 ZnO ve MBUA-%5 ZnO nano katkılı harmanlar SEM görüntüleri.

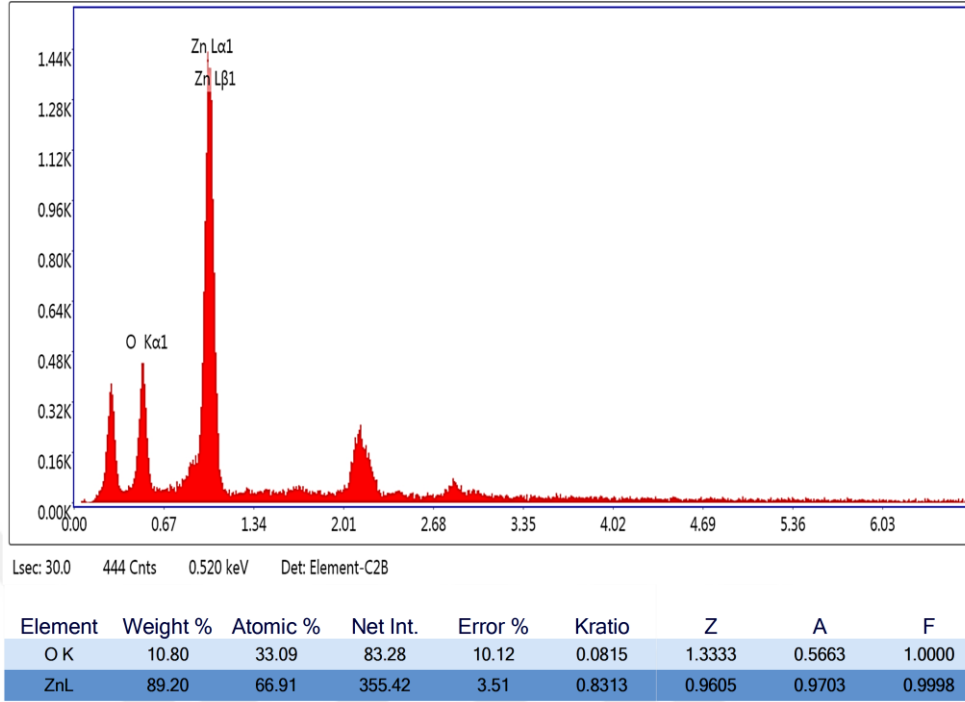


Şekil 4.29: MBKA-%3 NiO ve MBKA-%5 NiO nano katkılı harmanları SEM görüntüleri.

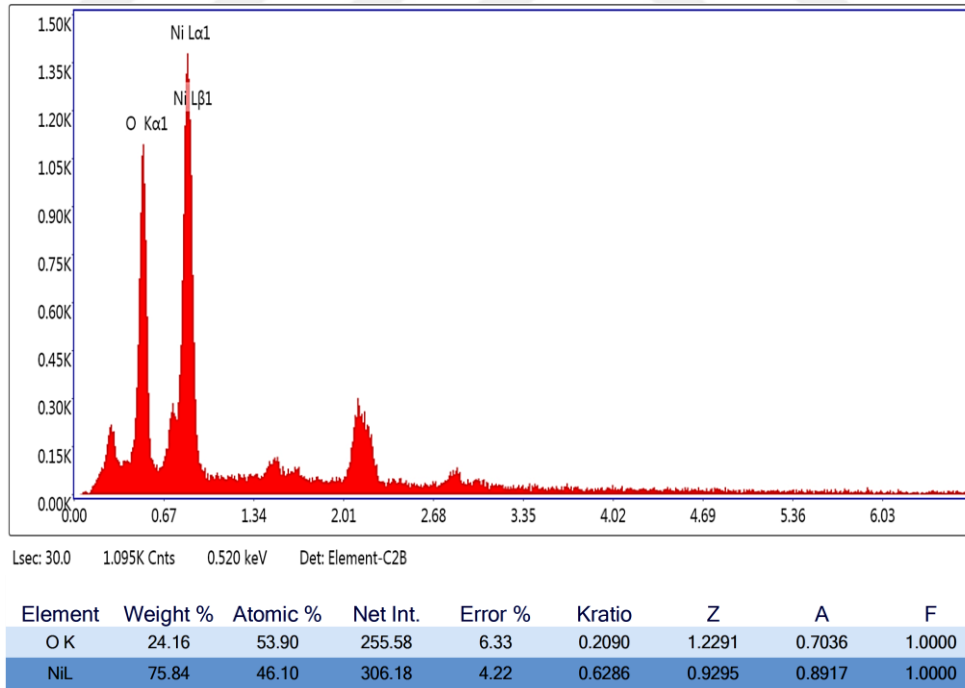


Şekil 4.30: MBUA-%3 NiO ve MBUA-%5 NiO nano katkılı harmanları SEM görüntüleri.

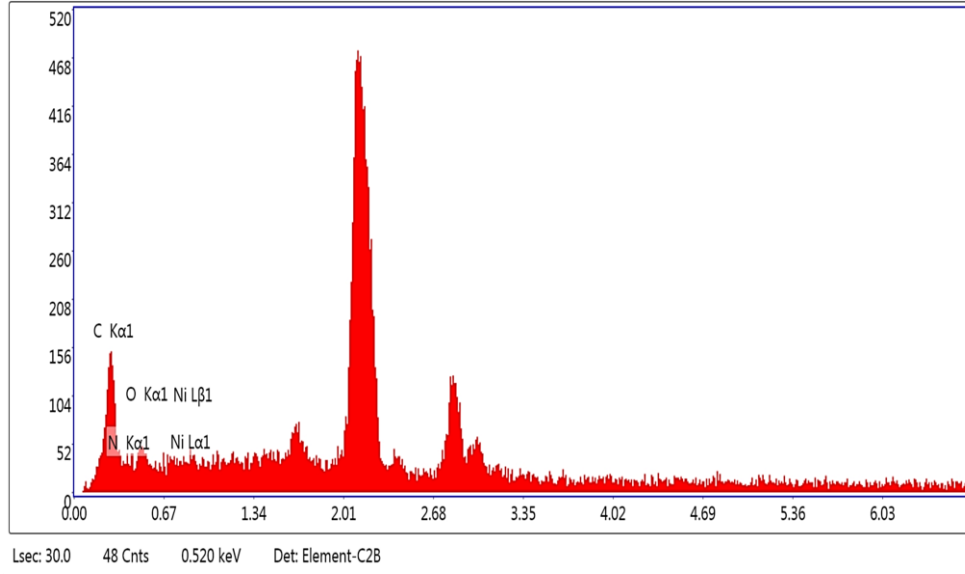
- **EDS Analizleri**



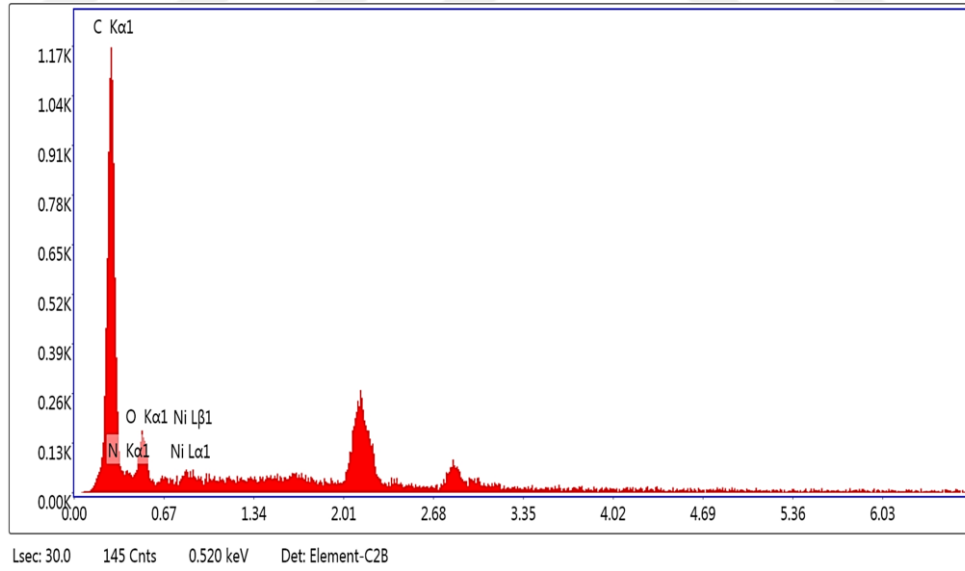
Şekil 4.31: ZnO nanopartikül EDS spektrumu.



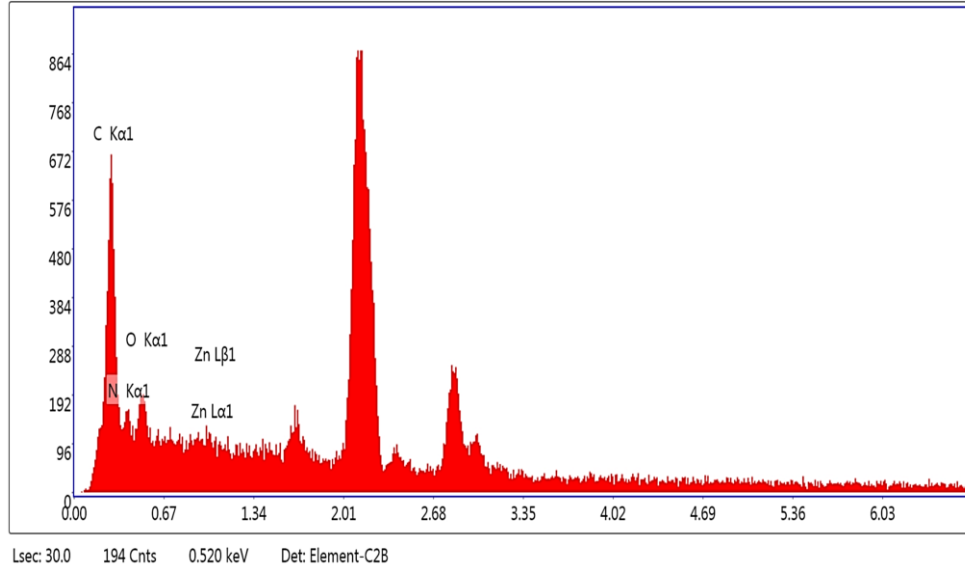
Şekil 4.32: NiO nanopartikül EDS spektrumu.



Şekil 4.33: MBKA-%3 NiO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu

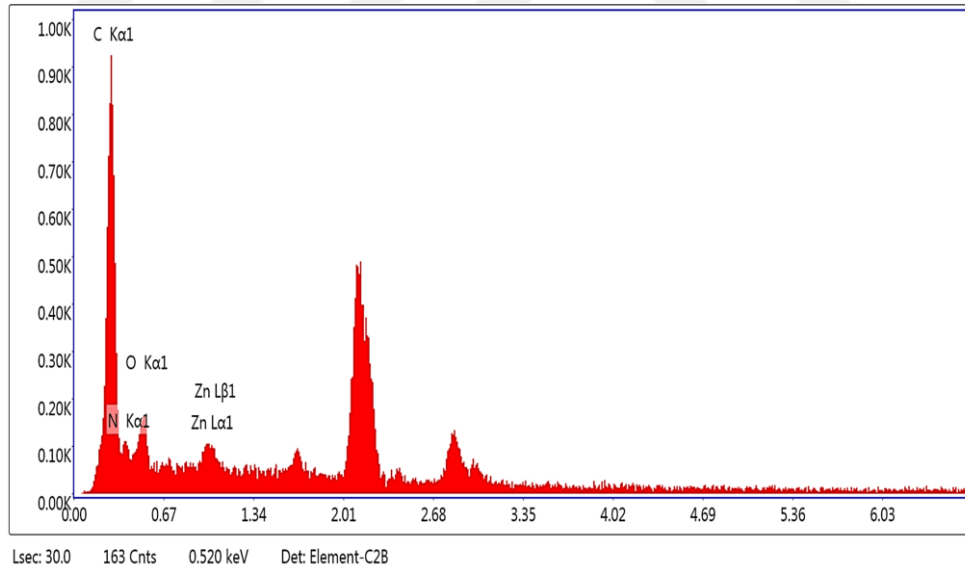


Şekil 4.34: MBKA-%5 NiO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.



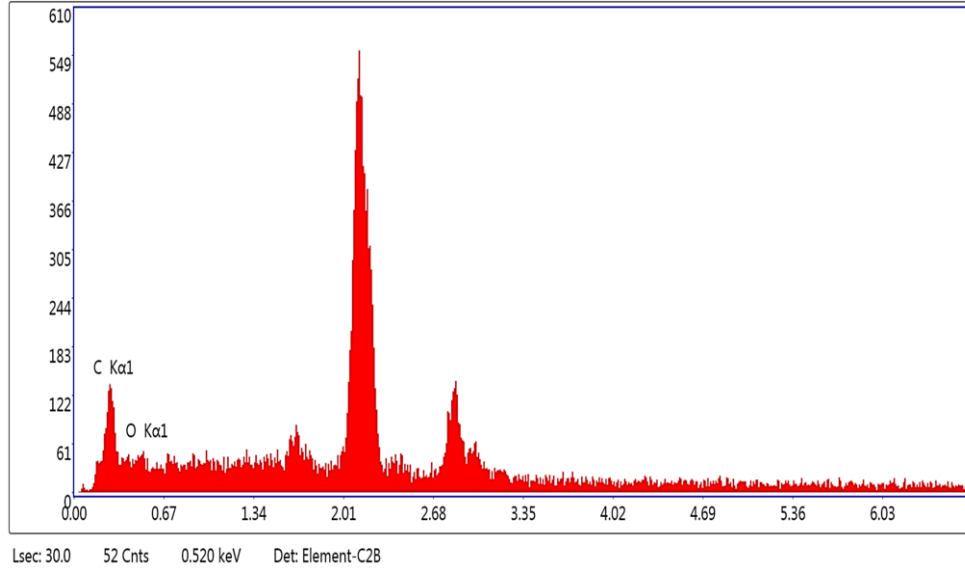
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	65.93	74.16	141.50	6.92	0.5230	1.0334	0.7677	1.0000
N K	7.70	7.43	4.02	83.23	0.0159	1.0022	0.2064	1.0000
O K	20.32	17.16	22.63	21.60	0.0705	0.9754	0.3555	1.0000
ZnL	6.05	1.25	5.50	57.22	0.0410	0.6975	0.9724	0.9991

Şekil 4.35: MBKA-%3 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.



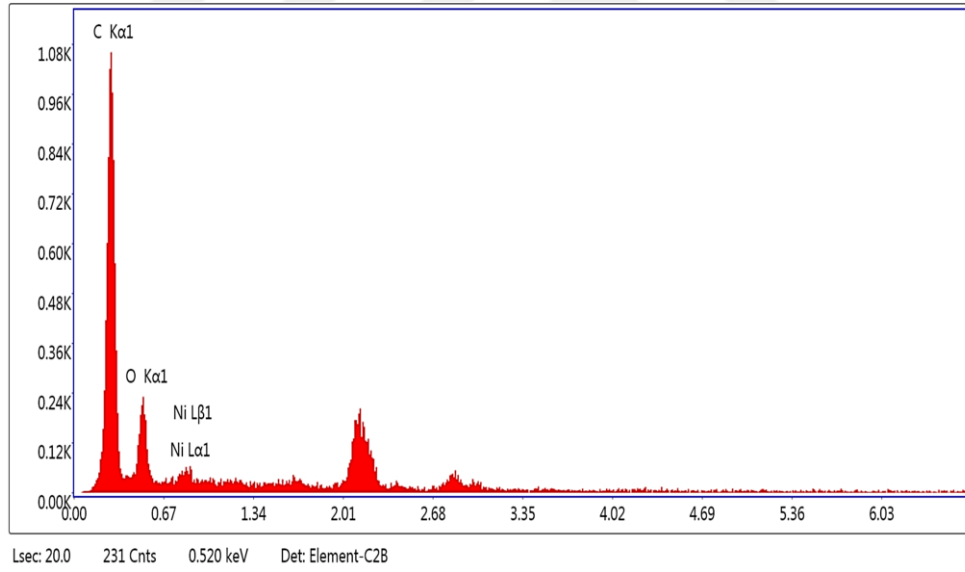
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	76.55	85.42	211.39	5.95	0.6027	1.0352	0.7606	1.0000
N K	3.18	3.05	1.87	99.99	0.0057	1.0040	0.1791	1.0000
O K	11.66	9.77	16.15	26.09	0.0389	0.9773	0.3413	1.0000
ZnL	8.61	1.77	10.48	17.91	0.0603	0.6991	1.0032	0.9991

Şekil 4.36: MBKA-%5 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.



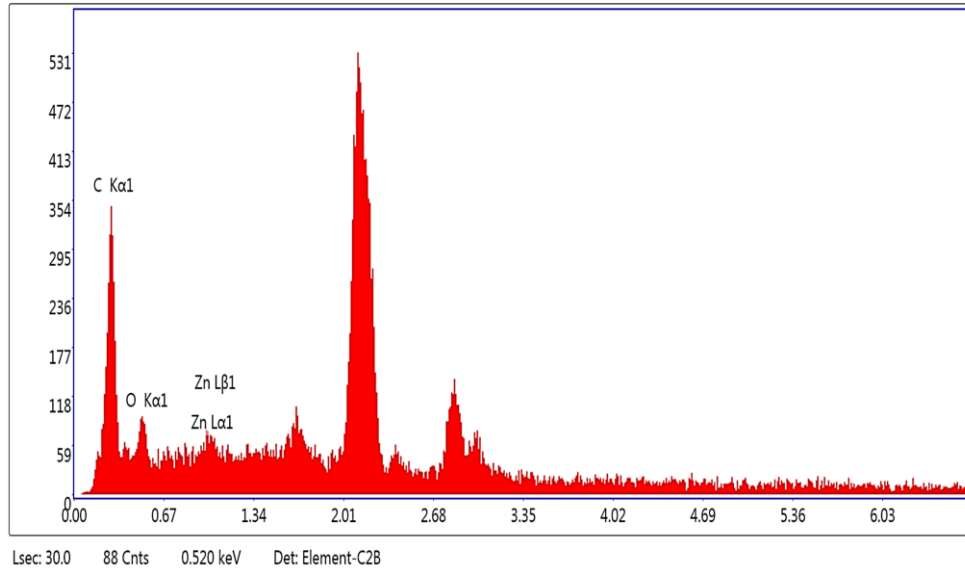
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	86.69	89.66	26.69	9.83	0.8174	1.0075	0.9359	1.0000
O K	13.31	10.34	1.64	92.67	0.0423	0.9500	0.3346	1.0000

Şekil 4.37: MBUA-REF-katkısız referans üçlü harmanı EDS spektrumu.

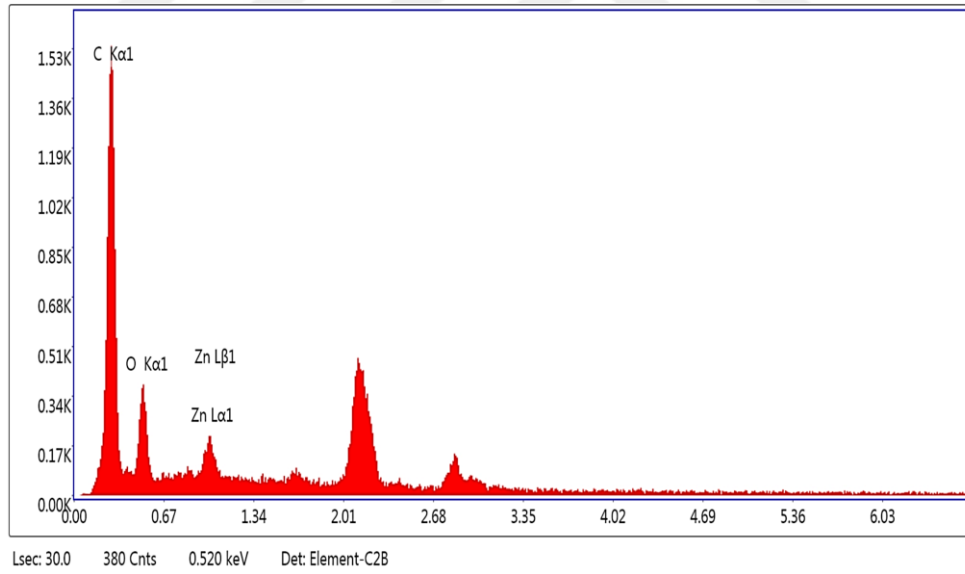


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	75.71	82.48	394.35	4.92	0.6527	1.0228	0.8429	1.0000
O K	20.34	16.64	52.01	17.27	0.0728	0.9651	0.3706	1.0000
Ni L	3.95	0.88	7.37	33.60	0.0258	0.7264	0.8995	1.0000

Şekil 4.38: MBUA-%3 NiO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.

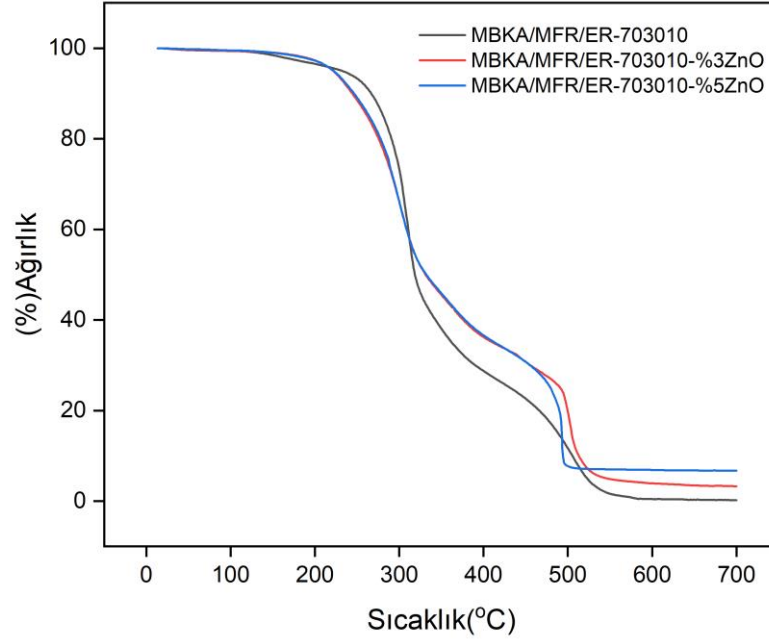


Şekil 4.39: MBUA-%3 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.

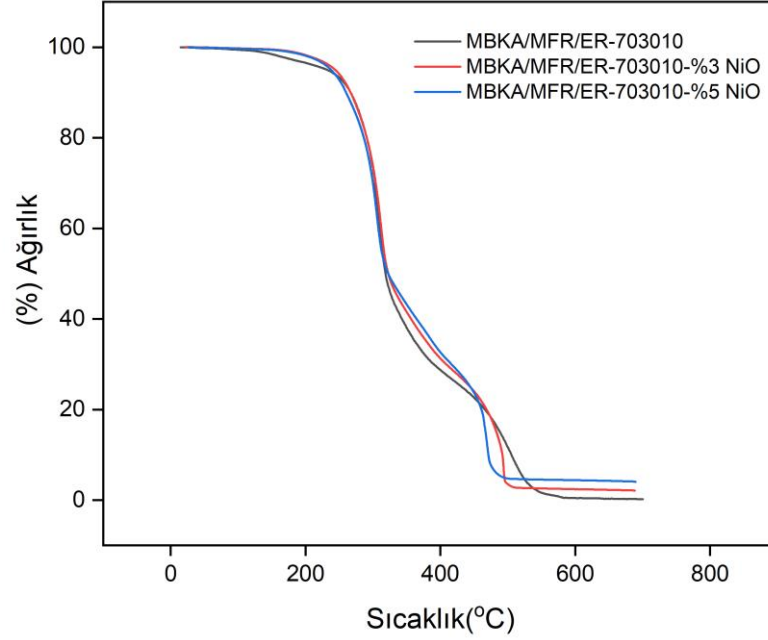


Şekil 4.40: MBUA-%5 ZnO nano katkılı üçlü harmanı EDS spektrumu.

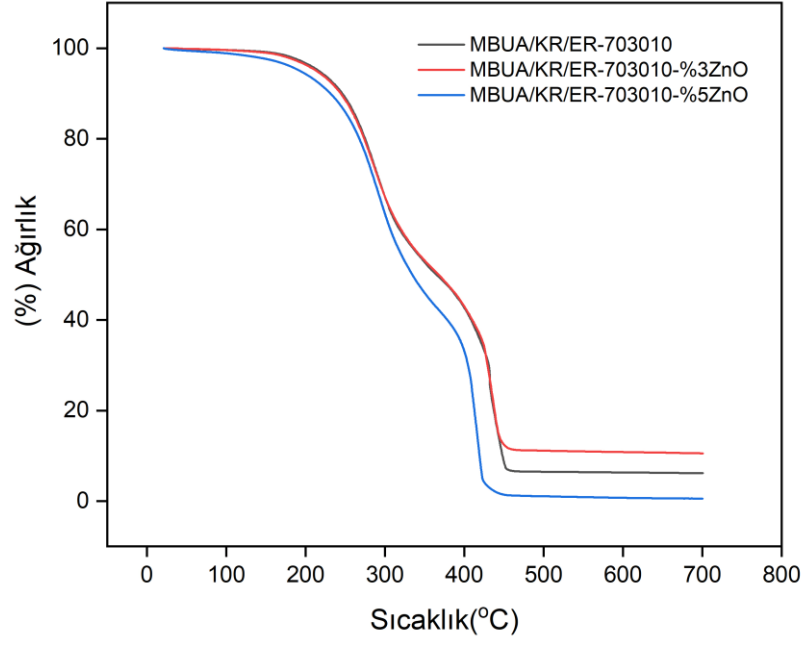
- *Termal Analizler (TGA)*



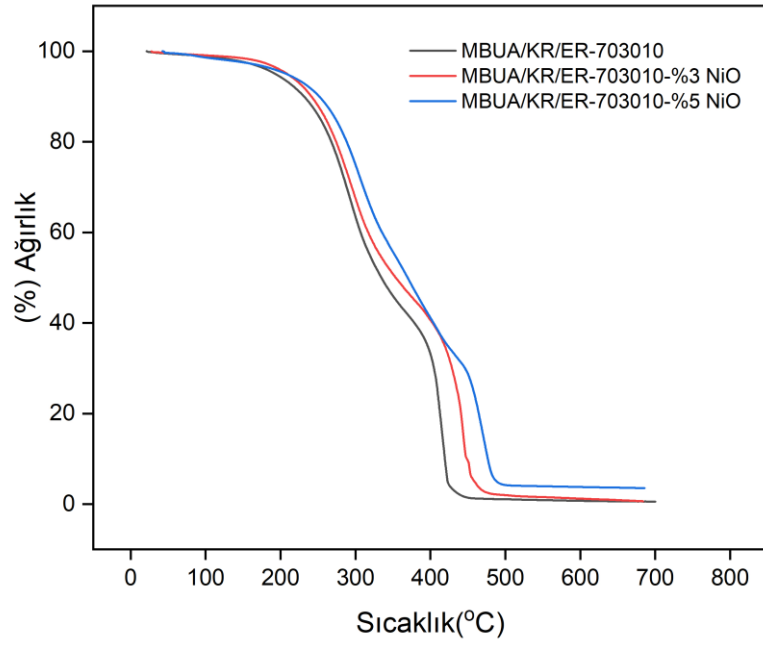
Şekil 4.41: ZnO nano katkılı MBKA-MFR-ER harmanları TGA grafikleri.



Şekil 4.42: NiO nano katkılı MBKA-MFR-ER harmanları TGA grafikleri.

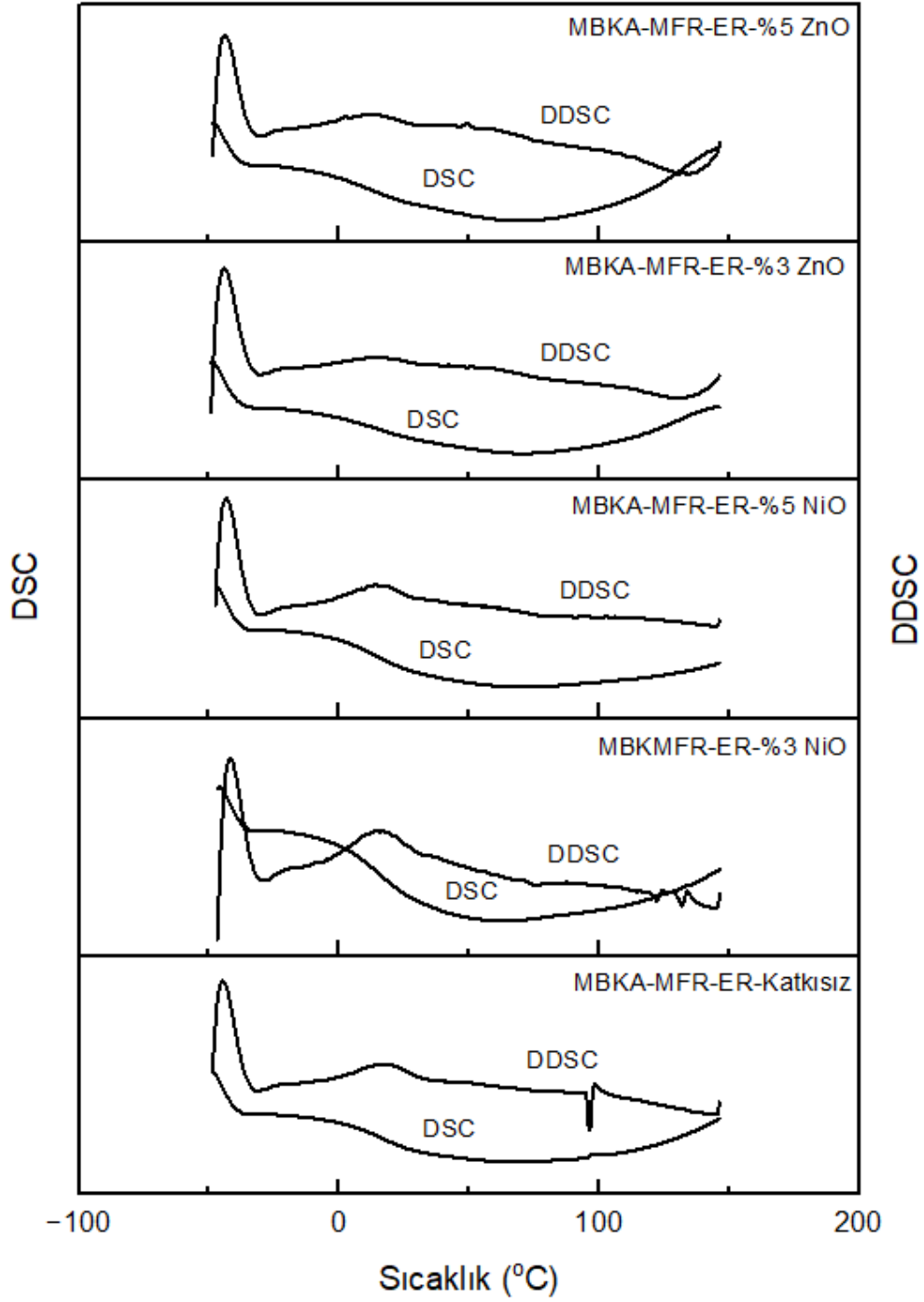


Şekil 4.43: ZnO nano katkılı MBUA-KR-ER harmanları TGA grafikleri.

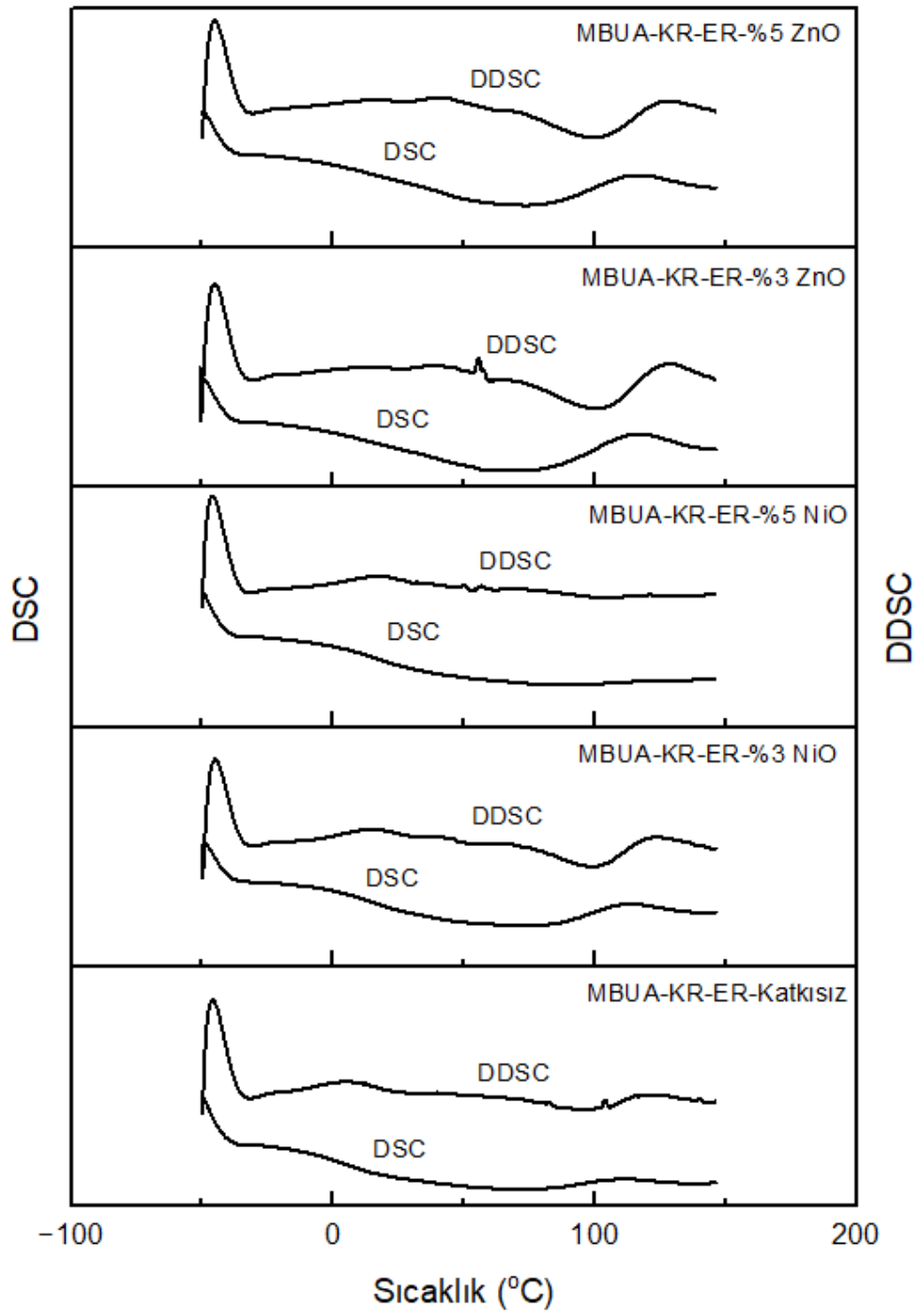


Şekil 4.44: NiO nano katkılı MBUA-KR-ER harmanları TGA grafikleri.

- *DSC Analizleri*



Şekil 4.45: ZnO ve NiO nano katkılı MBKA-MFR-ER harmanları DSC ve DDSC grafikleri.



Şekil 4.46: ZnO ve NiO nano katkılı MBUA-KR-ER harmanları DSC ve DDSC grafikleri.

4.5.2. Nano Katkılı Harmanların Yüzey Örtü Özellikleri

Kısa yağlı ve uzun yağlı alkid reçineler ile hazırlanan nano katkılı üçlü harmanların (MBKA/MFR/ER-70/30/10 ve MBUA/KR/ER-70/30/10) fiziksel (sertlik, aşınma, parlaklık) ve kimyasal yüzey örtü (alkali, asit, tuz, su, çözücü dayanımı) test sonuçları Tablo 4.150-4.156'da sunulmuştur. Testler, 120°C'de 1 saat fırınlanmış 100 µ'luk nano katkılı harman filmlerine uygulanmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için, nano katkı içermeyen referans üçlü harmanlardan yeniden filmler hazırlanmış (100µ) ve nanokatlı harman filmleri ile aynı şartlarda yeniden testler uygulanmıştır.

Tablo 4.150: Kısa yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Üçlü harman kısa adı	Sertlik (König saniyesi)	Aşınma (mL kum)	Parlaklık (60°) (Gloss unit, GU)
MBKA-REF-katkısız	36	4300	87
MBKA-%3 NiO	98	2100	84
MBKA-%5 NiO	113	1800	80
MBKA-%3 ZnO	43	8800	102
MBKA-%5 ZnO	55	4300	91

Tablo 4.151: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Üçlü harman kısa adı	Sertlik (König saniyesi)	Aşınma (mL kum)	Parlaklık (60°) (Gloss unit, GU)
MBUA-REF-katkısız	38	2400	118
MBUA-%3 NiO	35	2100	93
MBUA-%5 NiO	55	1200	92
MBUA-%3 ZnO	43	1400	109
MBUA-%5 ZnO	67	800	108

Tablo 4.152: Kısa yağlı alkid nano katkılı üçlü harmanlarının alkali, asit, tuz ve çözücü dayanımları.

Üçlü harman kısa adı	Alkali Dayanımı (%3 NaOH) (cam plaka/72 saat)	Asit Dayanımı (%3 H ₂ SO ₄) (cam plaka/72 saat)	Tuz Dayanımı (%5 NaCl) (cam plaka/72 saat)	Su Dayanımı (Destile su) (cam plaka/72 saat)
MBKA-REF-katkısız	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Tüm nano katkılı harmanlar	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.153: Kısa yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının çözücü dayanımı.

Üçlü harman kısa adı	Metanol (cam plaka/30 dk)	Toluen (cam plaka/30 dk)	Etil Asetat (cam plaka/30 dk)	Aseton (cam plaka/30 dk)
MBKA-REF-katkısız	Etkilenme yok	Kabarma	Etkilenme yok	Kabarma
MBKA-%3 NiO	Etkilenme yok	Kabarma	Etkilenme yok	Çok az kabarma
MBKA-%5 NiO	Etkilenme yok	Kabarma	Etkilenme yok	Çok az kabarma
MBKA-%3 ZnO	Etkilenme yok	Kabarma	Çok az kabarma	Kabarma
MBKA-%5 ZnO	Etkilenme yok	Kabarma	Kabarma	Kabarma

Tablo 4.154: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının çözücü dayanımı.

Üçlü harman kısa adı	Metanol (cam plaka/30 dk)	Toluen (cam plaka/30 dk)	Etil Asetat (cam plaka/30 dk)	Aseton (cam plaka/30 dk)
MBUA-REF- katkısız	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Tüm nano katkılı harmanlar	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 4.155: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının alkali (0,1 M NaOH) dayanımı.

Süre	MBUA-%3 ZnO	MBUA-%5 ZnO	MBUA-%3 NiO	MBUA-%5 NiO	MBUA-REF- katkısız
4 saat	EY	EY	EY	EY	EY
5 saat	EY	EY	EY	K	EY
8 saat	EY	EY	EY	TYA	EY
12 saat	EY	K	EY	-	EY
16 saat	EY	KYA	EY	-	EY
19 saat	K	KYA	K	-	EY
20 saat	-	TYA	-	-	EY
24-26 saat	KYA	-	K	-	EY
36 saat	KYA	-	%80 YA	-	EY
42 saat	KYA	-	TYA	-	EY
60-72 saat	%50 YA	-	-	-	EY

EY: etkilenme yok, K: kabarma, YA: yüzeyden ayrılma, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 4.156: Uzun yağlı alkid esaslı nano katkılı üçlü harmanlarının alkali (ağ. %3 NaOH) dayanımı.

Süre	MBUA-%3 ZnO	MBUA-%5 ZnO	MBUA-%3 NiO	MBUA-%5 NiO	MBUA-REF- katkısız
10 dk	K	Ç	EY	EY	EY
30 dk	K	TYA	K	A/TYA	EY
45 dk	-	-	KYA	-	EY
1 saat	KYA	-	TYA	-	EY
1.5 saat	KYA	-	-	-	EY
2 saat	TYA	-	-	-	EY
6 saat	-	-	-	-	K
19 -72 saat	-	-	-	-	KYA

EY: etkilenme yok, K: kabarma, Ç: çatlama, A: akma, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma

5. TARTIŞMA

5.1. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYON SONUÇLARI

Tezin ilk aşamasında, atık PET esaslı alkid reçinelerin formülasyonlarında hammadde olarak kullanılmak üzere, atık PET'in depolimerizasyon ara ürünü BHET elde etmek amacıyla, atık PET'in atmosferik basınçta glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu gerçekleştirilmiş, takiben ham depolimerizasyon ürününün sıcak su ile ekstrakte edilerek saflaştırılması ile suda çözünen ara ürün (SÇ+) ve suda çözünmeyen ara ürün (SÇ-) elde edilmiştir.

Atmosferik basınçta ve ortalama 185°C civarında, EG fazlasında 3 saat yapılan glikoliz reaksiyonunda, %11 oranında SÇ- ve %89 oranında SÇ+ ara ürünleri elde edilmiştir.

Elde edilen SÇ+ ve SÇ- ara ürünlerin hidroksil indisi (HI) değerleri; sırasıyla, 445 mg KOH/g ve 250 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Her iki ara ürünün asit indisi (AI) değerleri de, 4-5 mg KOH/g civarındadır. Ayrıca her iki ara ürüne ait Bulgular bölümünde sunulan DSC eğrileri (Şekil 4.1) incelendiğinde, SÇ+ için 110°C civarında tek ve keskin bir erime piki; SÇ- için ise, 170°C civarında tek ve keskin bir erime piki gözlenmektedir. Bu ara ürünlere ait elde edilen hidroksil indisi değerleri ile DSC eğrilerinde gözlenen erime pikleri, literatürde yer alan ve PET monomeri (bis 2-hidroksi etil tereftalat, BHET) ve PET dimerine ait değerler ile uyushmaktadır [Chen, 2003; Brandrup ve Immergut, 1966].

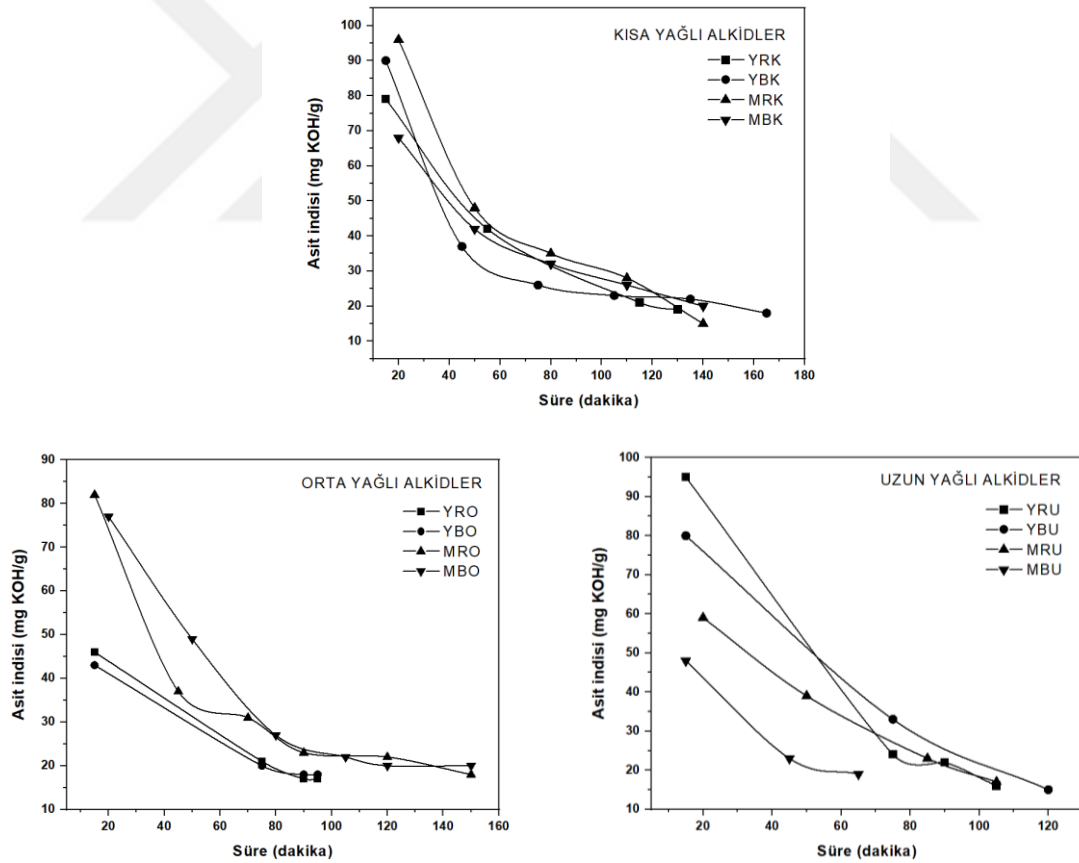
Dolayısıyla, bu reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen depolimerizasyon sonucunda, SÇ+ ara ürünü olarak hidroksil sonlu PET monomeri (BHET) ve SÇ- ara ürünü olarak da hidroksil sonlu PET dimeri elde edilmiştir.

Elde edilen BHET, tüm atık PET esaslı alkid reçinelerin formülasyonlarında, diol komponenti yerine %100 oranında kullanılmıştır.

5.2. ALKİD REÇİNELER İLE İLGİLİ SONUÇLAR

5.2.1. Asit İndisi-Süre İlişkisi

Bir esterifikasyon reaksiyonu olan alkid reçine sentezinde, ortamdaki asit ve alkol grupları birleşerek su ve ester yapısını meydana getirmekte, reaksiyon ilerledikçe açığa çıkan su miktarı artarken ortamdaki asit gruplarının miktarı da azalmaktadır. Bu da bir esterifikasyon reaksiyonundaki dönüşümün, asit indisi (asit değeri, asit sayısı veya asitlik) ile takip edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu doğrultuda, tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçine sentez reaksiyonlarında, asit indisindeki değişim zamana bağlı ölçülerek takip edilmiştir. Bu amaçla, istenilen asitlik değerine ulaşıncaya kadar, belli zaman aralıklarında reaksiyon ortamından alınan örneklerde asit indisi tayini yapılmıştır. Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelere ait asit indisi-süre grafikleri, Şekil 5.1’de toplu olarak sunulmuştur.



Şekil 5.1: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelere ait toplu asit indisi-süre grafikleri.

Şekil 5.1 incelendiğinde, genel olarak tüm alkid reçine sentez reaksiyonlarında; reaksiyon ilerledikçe asit indisinin azaldığı ve başlangıç aşamasında asit indisinin hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu durum, başlangıçta polimerizasyon reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği, polimerizasyon derecesinin reaksiyon süresi ile doğru orantılı olarak arttığı ve nihayetinde, kondenzasyon reaksiyonlarının genel bir özelliği olarak, reaksiyon süresi arttıkça, belli bir denge değerine ulaştığı anlamına gelmektedir [Öztürk ve Güçlü, 2005].

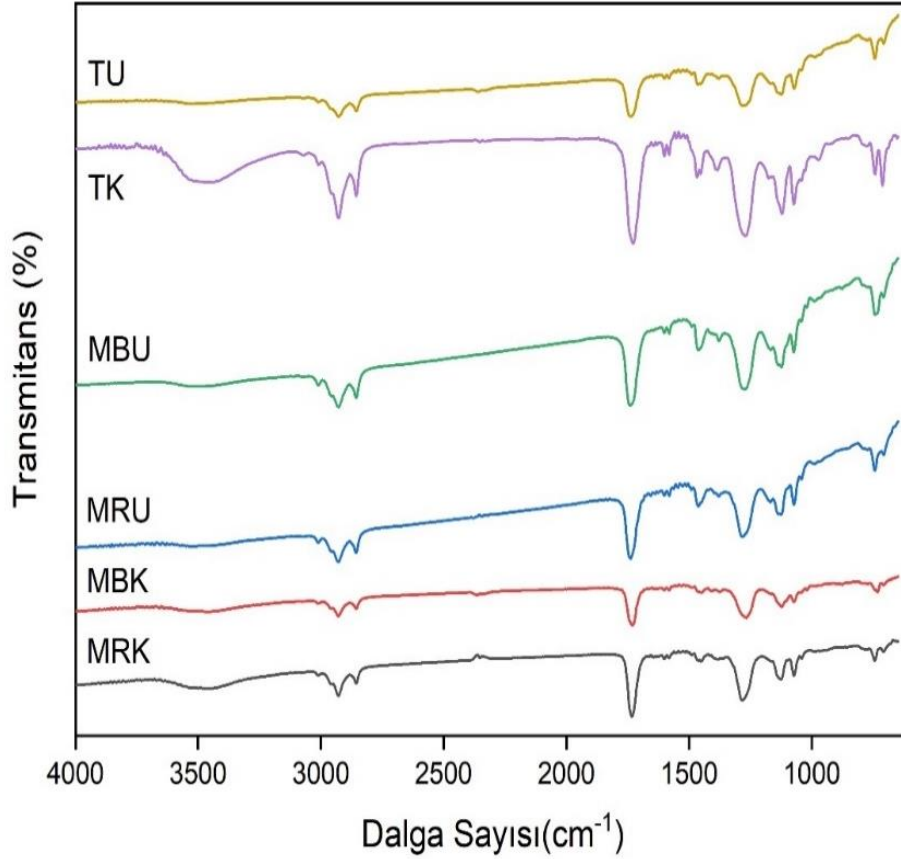
Polikondenzasyon reaksiyonunun erken aşamasında asit indisinde gözlenen ve reaksiyonun sonraki aşamasına göre daha hızlı gerçekleşen bu azalma; poliol yapısında bulunan primer ve sekonder OH gruplarının farklı reaktivitelerine bağlı gerçekleşmektedir. Bilindiği gibi, primer OH grubu, sekonder OH grubundan daha hızlı reaksiyona girmektedir. Bu doğrultuda, reaksiyonun erken aşamasında asit indisinde gözlenen hızlı düşüş, primer OH gruplarının reaksiyona girdiği periyota karşılık gelmekte ve daha sonraki aşama, sekonder OH gruplarının reaksiyona girdiği periyotu temsil etmektedir [Ertaş ve Güçlü, 2005; Güçlü ve Orbay, 2009].

Literatürde, asit değerindeki ani düşüşün, büyük moleküllerin oluşumundan kaynaklanan faz heterojenliğinden kaynaklanabileceği de öne sürülmüştür [Menkiti ve Onukwuli, 2011, Aigbodion ve Pillai 2001]. Ayrıca, literatürde, asit indisindeki keskin düşüş bölgesinin, jelleşme başlangıcını (üç boyutlu ağların oluşumunu) gösterdiği ve bunun moleküllerdeki fiziksel sınırlama nedeniyle esterleşme reaksiyonunun gecikmesine neden olduğu da ifade edilmiştir [Bobalek ve Chiang, 1964; Yahaya ve diğ., 2001, Uzoh ve diğ., 2016]. Bu aşamada, meydana gelen büyük moleküllerin, ortamdaki küçük moleküllere göre aktifliğinin daha az olması veya yapıdaki muhtemel dallanmaların sterik engel oluşturması da söz konusudur [Şan, 2018].

Sonuç olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen alkid reçine sentezlerinde de, asit indisi-süre ilişkisi bakımından literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Dolayısıyla bu durum, asit indisindeki düşüşün oldukça hızlı gerçekleştiği ilk aşamada, sentezde kullanılan alkol ve dibazik asit komponentlerinin, aktifliği yüksek olan birincil OH grupları üzerinden hızlı bir şekilde reaksiyona girerek poliester omurgayı oluşturduğuna ve asit indisindeki düşüşün yavaşladığı ikinci aşamada ise, yağ asitleri ve alkol üzerindeki ikincil OH grupları arasında reaksiyonların gerçekleştiğine işaret etmektedir.

5.2.2. Alkid Reçinelerin FTIR Analizleri

Harmanların hazırlanmasında kullanılan, monogliserid yöntemi ile sentezlenen ve ticari alkid reçinelerin FTIR spektrumları Şekil 5.2’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 5.2: Harmanlarda kullanılan kısa ve uzun yağlı alkid reçinelere ait toplu FTIR spektrumları.

Harmanların hazırlanmasında kullanılan, monogliserid yöntemiyle sentezlenen ve temin edilen ticari kısa ve uzun yağlı alkid reçinelerin FTIR spektrumları incelendiğinde, beklenildiği gibi benzer polimerik omurga yapısına sahip farklı yağ uzunluğundaki alkid reçinelerin benzer spektrumlar gösterdiği görülmektedir. 3460-3500 cm^{-1} civarında geniş ve yayvan bir pik olarak -OH gruplarına atfedilen gerilme titreşimi gözlenmektedir. 2925-2850 cm^{-1} bölgesinde, metilen (CH_2) yapısında yer alan alifatik C-H grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ait pikler yer almaktadır. 1735-1725 cm^{-1} civarında ise estere ait karbonil ($\text{C}=\text{O}$) gruplarının gerilme titreşimi ile karboksile ait karbonil gruplarının örtüşen keskin piki görülmektedir. Ayrıca, 1600-1575 cm^{-1} bölgesinde aromatik ve alifatik $\text{C}=\text{C}$ grubuna ait titreşim, 1460-1370 cm^{-1} bölgesinde C-H (CH_2) bükülme titreşimi, 1275-1270 cm^{-1} bölgesinde etere ait C-O-C gerilme titreşimi, 1120 cm^{-1} ’de alifatik ester C-O gerilmesi ve 1070 -1060 cm^{-1} civarında

aromatik benzen halkasının C-H düzlem içi deformasyonuna ait pikler gözlenmektedir. 740-700 cm^{-1} bölgesinde aromatik benzen halkasına ait C-H bükülme ve sallanma deformasyon titreşimlerine ait pikler bulunmaktadır [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009; Ma ve diğ., 2020; Obidiegwu ve diğ., 2016; Xu ve diğ., 2017, Çağlar, 2011; Şan, 2018; Cakic ve diğ., 2012]. FTIR spektrumlarında gözlenen bu pikler, alkid reçine ve ester yapısında gözlenen karakteristik piklerdir ve alkid reçine sentezinin başarıyla gerçekleştiğini ve alkid yapısının oluştuğunu göstermektedir [Çavuşoğlu ve diğ., 2020].

5.2.3. Alkid Reçinelerin Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri

Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelere ait fiziksel yüzey örtü test sonuçları aşağıda ayrı başlıklar halinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Öncelikle, alkid reçine filmlerinin havada (oda şartlarında) kuruma takibi yapılmış ve kuruma davranış profili belirlenmiştir. Daha sonra, bütün reçine filmleri fırınlanmış (kısa ve orta yağlı alkid reçineler 110°C’de ve uzun yağlı alkid reçineler 120°C’de 1 saat) ve tüm fiziksel yüzey örtü testleri fırınlanmış 50 μ ’luk filmlere uygulanmıştır.

♦ ♦ **Kuruma Derecesi:** Ayrıntılı havada kuruma derecesi tabloları (Tablo 4.18, 4.27, 4.36, 4.46, 4.56, 4.66) Bulgular bölümünde sunulan tüm alkid reçinelerin havada kurumaları sonunda ulaştıkları nihai kuruma dereceleri Tablo 5.1’de özetlenerek topluca sunulmuştur.

Tablo 5.1: Kısa, orta ve uzun yağlı alkidlerin havada nihai kuruma dereceleri.

<i>Kısa Yağlı Alkid Reçineler</i>			
YRK (Referans)	YBK (%100 BHET)	MRK (Referans)	MBK (%100 BHET)
72 saat	72 saat	48 saat	24 saat
5. kuruma derecesi	6. kuruma derecesi	7. kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
<i>Orta Yağlı Alkid Reçineler</i>			
YRO (Referans)	YBO (%100 BHET)	MRO (Referans)	MBO (%100 BHET)
72 saat	72 saat	48 saat	48 saat
6. kuruma derecesi	6. kuruma derecesi	7. kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
<i>Uzun Yağlı Alkid Reçineler</i>			
YRU (Referans)	YBU (%100 BHET)	MRU (Referans)	MBU (%100 BHET)
96 saat	96 saat	72 saat	72 saat
6. kuruma derecesi	6. kuruma derecesi	6. kuruma derecesi	6. kuruma derecesi

Yağların kuruma özellikleri, içerdikleri yağ asitlerinin doymamışlık derecesi ile ilgilidir ve bu da iyot indisi (II) ile ifade edilmektedir. Alkid reçine sentezinde kullanılan ayçiçek yağının iyot indisi de, 120-135 mg KOH/g civarındadır ve yarı kuruyan yağ kategorisindedir. Ayçiçek yağı, oleik ve linoleik asit kökenli bir yağdır. ~%31-34 oranında oleik asit ve ~%54-58 oranında

linoleik asit içermektedir [Chiplunkar ve Pratap, 2016]. Oleik asitte 1 adet, linoleik asitte ise 2 adet çift bağ bulunmaktadır. Dolayısıyla, içerdiği nispeten yüksek doymamışlık nedeniyle otooksidasyon ve polimerizasyona karşı hassastır ve havaya maruz kaldığında çapraz bağlı ve sert bir film meydana getirir.

Alkidlerin kuruması oksidasyon ve çapraz bağlama reaksiyonlarını içerir ve alkidlerin kuruması sırasında iki farklı aşama vardır. İlk adım, çözücünün buharlaştığı fiziksel kurumadır. İkinci aşama kimyasal kuruma veya oksidatif kurumadır. Oksidasyon ile kimyasal kuruma, dört adımın bir kombinasyonudur. Bunlar; (I) oksijen alımı, (II) peroksit oluşumu, (III) peroksitin serbest radikallere ayrışması ve (IV) çapraz bağlanma reaksiyonları şeklindedir [Akgün, 2016]. Bir başka ifadeyle, alkidlerin oksidatif kuruması, içerdiği yağ asidi üzerindeki çift bağların havadaki oksijen ile reaksiyona girerek kısmi oksidatif bozunması ile gerçekleşir [Şan, 2018]. Alkid reçine zinciri üzerindeki hidroksil gruplarının fazlalığı, kuruma esnasında oluşan hidroperoksitlerin bozunmasını geciktirirken, karboksil grupları, hidroperoksitlerin bozunmasını kolaylaştırır [Yürekli, 1995]. Ayrıca, kuruma işlemi sırasında alkid sisteminde serbest hidroksil ve karboksil gruplarının kondenzasyon reaksiyonu da meydana gelebilir [Akgün, 2016]. Dolayısıyla yapıdaki doymamış çift bağlar ve serbest reaktif fonksiyonel gruplar bu mekanizmayı hızlandırırlar.

Tablo 5.1’de sunulmuş olan havada kuruma takibi yapılan reçine filmlerinin nihai kuruma dereceleri incelendiğinde; monogliserid yöntemi ile sentezlenen kısa yağlı MRK, MBK ve orta yağlı MRO ve MBO reçine filmlerinin 48 saat sonunda, 7. kuruma derecesine, uzun yağlı MRU ve MBU reçine filmlerinin ise 6. kuruma derecesine ulaştığı görülmektedir. Genel olarak, monogliserid alkidlerinin havada kurumasında gözlenen bu süreler oldukça iyidir. Herhangi bir fırınlama gerektirmeden hemen hemen tüm monogliserid alkidleri en son kuruma aşamasına ulaşmıştır. Ayrıca, kısa yağlı (%41-42) (MRK, MBK) ve orta yağlı (%51-53) alkidler (MRO, MBO), uzun yağlı (%65-68) alkidlere (MRU, MBU) göre daha hızlı kurumuştur, dolayısıyla daha düşük kuruma süresine sahiptir. BHET kullanımının da kuruma derecesini olumsuz yönde etkilemediği görülmektedir.

Bulgular bölümünde sunulan ve alkid reçinelerin havada kuruma derecelerini ayrıntılı olarak gösteren Tablo 4.18, 4.27, 4.36, 4.46, 4.56 ve 4.66 incelendiğinde elde edilen sonuçlar ise, aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

► **Yağ uzunluğuna göre karşılaştırma:** Kısa ve orta yağlı alkidler ile karşılaştırıldığında, uzun yağlı alkidlerdeki daha yüksek yağ içeriği, daha uzun kuruma süresine sebep olmaktadır [Çakır, 2009; Çağlar, 2011]. Yağ uzunluğu arttıkça, doymamış grupların artan sayısına bağlı olarak reçinelerin kuruma süresinin artması beklenen bir durumdur [Paksoy, 1999]. Ayrıca, yüksek yağ içeriğine sahip alkid reçinelerinin daha yüksek kuruma süresine sahip olmasının nedeni düşük polimerizasyon derecesi olabilir [İşeri-Çağlar ve diğ., 2014]. Alkid reçine filmlerin kuruma süresinin yağ uzunluğunun artmasıyla artması, kısa yağ uzunluğu için en yüksek olan ve yağ uzunluğu arttıkça azalan çapraz bağlanma derecesine atfedilebilir [Isaac ve Ekpa, 2013]. Alkid reçinelerin kuruma süreleri, alkidlerin yüzde yağ içeriğine ve kuruma sıcaklığının yanı sıra oksijen konsantrasyonuna da bağlıdır. Dolayısıyla, kuruma mekanizması, temelde doymamış yağ asitlerinin çift bağına oksijen adsorpsiyonunu içeren otooksidasyon süreci olduğundan, ortamdaki sıcaklığın yanı sıra ortamın oksijen konsantrasyonunun değişmesi de kuruma süresini etkileyecektir [Isaac ve Ekpa, 2013]. Ayrıca, bu süreçte, alkidin fiziksel takuruması aşamasında havanın bağıl nem oranı da etkili olacaktır.

► **Sentez yöntemine göre karşılaştırma:** Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen kısa yağlı YRK-YBK, orta yağlı YRO-YBO ve uzun yağlı reçine YRU-YBU reçine filmlerinin, 48 saat sonunda, sırasıyla, 3-5 5-4, 4-4 kuruma derecelerine ulaştığı görülmektedir. Yağ asidi yöntemi ile sentezlenen alkidlerin 48 saat sonundaki havada kuruma dereceleri monoglisericid alkidlerine nazaran (MRK-MBK: 7-7, MRO-MBO: 7-7 ve MRU-MBU: 6-6) daha düşüktür. Sentez yöntemindeki değişikliğe bağlı olarak kuruma sürelerinde belirgin bir farklanma gözlenmiştir. Bu durum, sentez yöntemleri arasındaki muhtemel polimerizasyon derecesi farkından kaynaklanıyor olabilir.

► **BHET içerip içermemesine göre karşılaştırma:** BHET esaslı alkidlerin ve BHET içermeyen referans alkidlerin kuruma dereceleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, kısa yağlı alkidler durumunda BHET esaslı alkidlerin referans alkidlerden bir miktar daha hızlı kuruduğu gözlenirken, orta ve kısa yağlı alkidler durumunda, kuruma dereceleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. BHET, kısa yağlı alkidlerde, muhtemelen ilave çapraz bağlanmalara sebep olarak kurumayı hızlandırmıştır. Orta ve uzun yağlı alkidlerde ise, artan yağ uzunluğu sebebiyle bu etki gözlenememiştir. Sonuç olarak, alkid formülasyonunda kullanılan BHET'in kuruma mekanizmasına olumsuz bir etkisi olmadığı görülmektedir.

♦♦ **Sertlik:** Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelerden hazırlanan fırınlanmış filmlerin König sarkacı ile ölçülen ve Bulgular bölümünde sunulan (Tablo 4.19, 4.28, 4.38, 4.48, 4.58, 4.68) sertlik değerleri, Tablo 5.2’de özetlenerek topluca sunulmuştur.

Tablo 5.2: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin sertlik değerleri.

<i>Kısa Yağlı Alkid Reçineler</i>				
	YRK (Referans)	YBK (%100 BHET)	MRK (Referans)	MBK (%100 BHET)
Sertlik (König saniyesi)	32	140	102	174
<i>Orta Yağlı Alkid Reçineler</i>				
	YRO (Referans)	YBO (%100 BHET)	MRO (Referans)	MBO (%100 BHET)
Sertlik (König saniyesi)	87	65	93	96
<i>Uzun Yağlı Alkid Reçineler</i>				
	YRU (Referans)	YBU (%100 BHET)	MRU (Referans)	MBU (%100 BHET)
Sertlik (König saniyesi)	15	13	15	27

Tablo 5.2 incelendiğinde, kısa yağlı YBK ve MBK reçinelerin nispeten sert; MRK ve orta yağlı reçinelerin (YBO hariç) nispeten orta sert filmler verdiği görülmektedir. YBO yumuşak bir film verirken, uzun yağlı alkid reçinelerin ise çok yumuşak filmler verdiği görülmektedir.

Farklı yağ uzunluklarında sentezlenen alkid reçinelerde, genel olarak, yağ uzunluğu arttıkça sertlik değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Yağ asidi zincirlerinin uzunluğu arttıkça, alkid reçine yapısının elastikiyet kazanması nedeniyle, sertliğin düşmesi beklenen bir durumdur. Bilindiği gibi, reçinenin kullanım alanına göre, esnek reçinelerden sert reçinelere çeşitlendirilebilen alkid reçineler, formülasyonda yağ uzunluğu değiştirilerek elde edilebilmektedir [Yürekli, 1995].

Referans ve BHET esaslı alkid reçineler birbiri ile karşılaştırıldığında, monogliserid ve yağ asidi alkidlerinde farklı sonuçlar gözlenmiştir. Monogliserid yöntemi ile sentezlenen kısa, orta ve uzun yağlı tüm alkidlerde, diol komponenti yerine %100 oranında BHET kullanıldığında, film sertliklerinin, muadilleri olan referans reçine filmlerine göre, kısa yağlılarda oldukça fazla miktarda, orta ve uzun yağlılarda ise az miktarda arttığı görülmektedir. Yağ asidi ile hazırlanan reçineler durumunda ise, muadilleri olan referans reçine filmlerine göre, kısa yağlı alkid reçine filmlerinin sertlik değerlerinde artış ve orta yağlı alkidlerde azalış gözlenirken, uzun yağlı alkidlerde ise sertlik değeri hemen hemen aynı mertebede kalmıştır.

Sonuç olarak, alkid kuruma mekanizmaları kısmında da bahsedildiği gibi, reçine filminin kuruması aşamasında; çözücü difüzivitesi, filmin oksijen alması, hidroperoksit oluşumu ve

dekompozisyonu, reçine yapısındaki serbest OH ve COOH gruplarının varlığı gibi pek çok parametre; polimerizasyon derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğu üzerinde dolayısıyla film sertliği üzerinde etkilidir. Alkid yapısına, diol komponenti olarak, yüksek molekül ağırlıklı, uzun zincirli BHET'in katılması da, zincir hareketliliği, viskozite, serbest hacim gibi etkenlere bağlı olarak çapraz bağlanma derecesinin ve sıklığının etkilemesine sebebiyet verebilir. Bu da, BHET esaslı alkid filmlerin; sentez yöntemine, formülasyonuna, içerdiği komponentlerin türüne ve miktarına bağlı olarak farklı kuruma derecelerine ve farklı sertlik değerlerine sahip olmasına neden olmaktadır.

♦ ♦ **Parlaklık:** Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelerden hazırlanan 50 µ'luk fırınlanmış filmlerin 60° açıda ölçülen ve Bulgular bölümünde sunulan (Tablo 4.19, 4.28, 4.38, 4.48, 4.58, 4.68) parlaklık değerleri, Tablo 5.3'te özetlenerek topluca sunulmuştur.

Tablo 5.3: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin parlaklık değerleri.

<i>Kısa Yağlı Alkid Reçineler</i>				
	YRK (Referans)	YBK (%100 BHET)	MRK (Referans)	MBK (%100 BHET)
Parlaklık (Gloss Unit)	125	147	136	145
<i>Orta Yağlı Alkid Reçineler</i>				
	YRO (Referans)	YBO (%100 BHET)	MRO (Referans)	MBO (%100 BHET)
Parlaklık (Gloss Unit)	150	149	144	143
<i>Uzun Yağlı Alkid Reçineler</i>				
	YRU (Referans)	YBU (%100 BHET)	MRU (Referans)	MBU (%100 BHET)
Parlaklık (Gloss Unit)	145	135	132	124

Tablo 5.3 incelendiğinde, tüm alkid reçinelerin parlaklık değerlerinin 124-150 GU aralığında olduğu görülmektedir. Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçineler “çok parlak” yüzey örtü malzemeleri sınıfındadır. Bununla birlikte, genel olarak, kısa ve orta yağlı alkidlerin parlaklık değerleri, uzun yağlı alkidlerden biraz daha yüksektir. Bilindiği gibi, daha fazla yağ uzunluğu parlaklık değerlerini azaltmaktadır [Yürekli, 1995].

Referans ve BHET esaslı alkid reçine filmlerinin parlaklık değerleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, kısa yağlı alkid reçine filmlerinde, BHET kullanımı durumunda, parlaklık değerlerinin muadili referans reçine filmlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Kısa yağlı hem yağ asidi hem de monoglisericid alkidlerinde, BHET parlaklığı arttırmaktadır. Orta yağlı alkid reçinelerinde ise, BHET kullanımı durumunda, parlaklık değerlerinin değişmediği, muadili referans reçineler ile aynı kaldığı görülmektedir. Uzun yağlı alkid reçinelerde ise,

BHET parlaklık değerinin bir miktar azalmasına sebep olsa da reçine filmleri hala parlak sınıfında yer almaktadır.

♦ ♦ **Adhezyon ve Darbe Dayanımı:** Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelerden hazırlanan 50 μ 'luk fırınlanmış filmlerin Bulgular bölümünde sunulan (Tablo 4.19, 4.28, 4.38, 4.48, 4.58, 4.68) adhezyon ve darbe dayanımı değerleri incelendiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Alkid filmlerinin adhezyon test sonuçları %100 olup, adhezyonları mükemmeldir. Literatürde, alkid reçinelerin adhezyon özelliğinin iyi olduğu bilinmektedir. Alkid reçine sentezinde BHET kullanımının adhezyon özelliği üzerinde negatif bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Alkid filmlerinin darbe dayanımı test sonuçları > 200 kg.cm olarak ölçülmüştür. Tüm reçine filmlerinin darbe dayanımı mükemmeldir. Alkid reçine sentezinde, BHET kullanımının darbe dayanımı özelliği üzerinde herhangi negatif bir etkisi olmadığı görülmektedir.

♦ ♦ **Aşınma Dayanımı:** Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelerden hazırlanan 50 μ 'luk fırınlanmış filmlerin düşen kum yöntemi ile ölçülen ve Bulgular bölümünde sunulan (Tablo 4.19, 4.28, 4.38, 4.48, 4.58, 4.68) aşınma dayanımı değerleri, Tablo 5.4'te sertlik değerleri ile birlikte karşılaştırmalı olarak özetlenerek topluca sunulmuştur.

Tablo 5.4: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin aşınma dayanımı değerleri.

	<i>Kısa Yağlı Alkid Reçineler</i>			
	YRK (Referans)	YBK (%100 BHET)	MRK (Referans)	MBK (%100 BHET)
Sertlik (König saniyesi)	32	140	102	174
Aşınma Dayanımı (mL kum)	3800	2600	1000	4100
	<i>Orta Yağlı Alkid Reçineler</i>			
	YRO (Referans)	YBO (%100 BHET)	MRO (Referans)	MBO (%100 BHET)
Sertlik (König saniyesi)	87	65	93	96
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1400	1800	800	2600
	<i>Uzun Yağlı Alkid Reçineler</i>			
	YRU (Referans)	YBU (%100 BHET)	MRU (Referans)	MBU (%100 BHET)
Sertlik (König saniyesi)	15	13	15	27
Aşınma Dayanımı (mL kum)	800	4600	3200	3000

Aşınma direnci, elastikiyet, sertlik, mukavemet, tokluk ve kalınlık gibi temel faktörlerin bir kombinasyonudur [Shanbhag ve Dhamdhare, 2012]. Esnek ağırlara sahip kaplamalar, darbe

stresini dağıtma kabiliyetine sahip olduğundan daha iyi bir aşınma direnci sağlar [Marasinghe, 2018]. Bu doğrultuda, aşınma direnci testinin, filmlerin hem aşınma direnci hem de esnekliği hakkında fikir verebileceği ve sert/esnek olmayan filmlerin aşınma direncinin sertlikle ters orantılı olarak azalacağı beklenebilir. [Çavuşoğlu ve Acar, 2023]. Ancak, bununla birlikte, literatürde, sertlik ve aşınma direnci arasında net bir korelasyon olmadığı, iki parametre arasındaki ilişkinin, doğru veya ters orantılı olarak değişebileceği ya da iki parametre arasında her zaman bir ilişki kurulamayacağı da ifade edilmiştir [Momber ve diğ., 2020; Jeong ve diğ., 2003; Hejwowski, 2008].

Tablo 5.4 incelendiğinde, sertlik ve aşınma dayanımı değerleri arasında net bir korelasyon gözlenememiştir. Sertlik ile aşınma direncinin ters orantılı şekilde değiştiği bir davranış şekli gösteren reçine filmleri yanı sıra tam tersi davranış şekli sergileyen reçine filmleri de mevcuttur. Hatta aynı sertlik değerine sahip bazı reçine filmlerinin farklı aşınma dayanımı değerlerine sahip olduğu da görülmüştür. Ancak, genel olarak bakıldığında, elde edilen sonuçlarda dalgalanmalar olsa da, yağ uzunluğu arttıkça, özellikle uzun yağlı alkidlerde esneklik artmıştır.

Sonuç olarak, alkid reçine filmlerinin aşınma dayanımı değerleri; reçine sentez koşullarına, polimerizasyon derecesine, kuruma mekanizmasına, çapraz bağlanma derecesine/oranına, formülasyona ve komponentlerin türüne/miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

5.2.4. Alkid Reçinelerin Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelere ait kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda ayrı başlıklar halinde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Tüm kimyasal yüzey örtü testleri, 50 µ'luk fırınlanmış filmlere uygulanmıştır.

♦ ♦ **Alkali Dayanımı:** Bulgular bölümünde ayrıntılı olarak sunulan (Tablo 4.20, 4.21, 4.29, 4.30, 4.39, 4.40, 4.49, 4.50, 4.59, 4.60, 4.69, 4.70) ve 0,1 M NaOH ve %3 NaOH ile yapılan alkali dayanımı test sonuçları; tüm alkid reçineler için, alkali çözeltisinde filmin tamamen yüzeyden ayrılması için geçen süreler baz alınarak Tablo 5.5'te özetlenmiş ve topluca sunulmuştur.

Tablo 5.5 incelendiğinde, 0,1 M NaOH ile yapılan alkali dayanımı testlerinde, kısa yağlı-yag asidi alkidlerinin (YRK, YBK); orta yağlı-yag asidi alkidlerinin (YRO, YBO) ve orta yağlı-monoglisericid alkidlerinin (MRO, MBO), alkaliye 24 saat gibi uzun bir süre dayandığı görülmüştür. Hatta kısa yağlı-monoglisericid alkidleri (MRK, MBK) alkaliye 96 saat üzerinde

dayanım göstermiştir. Bununla birlikte, uzun yağlı yağ asidi ve monoglisericid alkidlerinde (YRU, YBU, MRU, MBU) ise, dayanım süresi 1-2 saat mertebesinde kalmıştır.

Tablo 5.5: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin alkali dayanımı değerleri.

	<i>Kısa Yağlı Alkid Reçineler</i>			
	YRK (Referans)	YBK (%100 BHET)	MRK (Referans)	MBK (%100 BHET)
Alkali Dayanımı (0,1 M NaOH)	24 saat	24 saat	>96 saat	>96 saat
Alkali Dayanımı (%3 NaOH)	30 dakika	30 dakika	24 saat	>48 saat
	<i>Orta Yağlı Alkid Reçineler</i>			
	YRO (Referans)	YBO (%100 BHET)	MRO (Referans)	MBO (%100 BHET)
Alkali Dayanımı (0,1 M NaOH)	24 saat	24 saat	24 saat	24 saat
Alkali Dayanımı (%3 NaOH)	15 dakika	15 dakika	15 dakika	30 dakika
	<i>Uzun Yağlı Alkid Reçineler</i>			
	YRU (Referans)	YBU (%100 BHET)	MRU (Referans)	MBU (%100 BHET)
Alkali Dayanımı (0,1 M NaOH)	1 saat	2 saat	1.5 saat	2 saat
Alkali Dayanımı (%3 NaOH)	10 dakika	10 dakika	10 dakika	10 dakika

Tablo 5.5'te sunulan ve %3 NaOH ile yapılan alkali dayanımı testinde ise, kısa yağlı-monoglisericid alkidlerinin yani MRK ve MBK filmlerinin, sırasıyla 24 saat ve 48 saat üzerinde dayanım gösterdiği, diğer tüm reçine filmlerinin ise, 10 - 30 dakika içerisinde yüzeyden tamamen ayrıldığı görülmüştür.

Literatüre göre, alkid reçineler, yapılarındaki kolaylıkla hidrolize olabilen ester bağları sebebiyle zayıf alkali direncine sahiptir ve alkali şartlar altında bu hidroliz reaksiyonlarının hızı daha da artmaktadır [Issam ve diğ., 2011; Akbarinezhad ve diğ., 2009]. Burada da, beklenildiği gibi, sentezlenen alkid reçineler, alkali hidrolize olabilen alifatik ester gruplarının varlığından dolayı zayıf alkali direncine sahiptir. Ayrıca, genel olarak, alkid reçinelerin yağ uzunluğu arttıkça alkali dayanımlarının da azaldığı gözlenmiştir. Literatüre göre, daha fazla yağ uzunluğu, alkid reçinelerin dayanıklılığını azaltmaktadır [Yürekli, 1995]. Alkid reçinelerin kimyasal dayanımını, poliesterin molekül ağırlığı (polimerizasyon derecesi), yapısındaki açık uçlu gruplar (-COOH, -OH) yanı sıra çapraz bağlanma derecesi de etkilemektedir. Yağ uzunluğu arttıkça ve çapraz bağlanma derecesi azaldıkça kimyasal dayanım azalmaktadır [Turan, 1971].

Ayrıca, ilginç bir şekilde, kısa yağlı monoglisericid-alkidlerinin (MRK, MBK) alkali dayanımları, kısa yağlı yağ asidi-alkidlerinden (YRK, YBK) daha yüksek elde edilmiştir. Orta ve uzun yağlı monoglisericid-alkidleri ile yağ asidi-alkidlerinin alkali dayanımları arasında ise bir farklanma görülmemiştir. Alkid sentezinde kullanılan iki aşamalı monoglisericid yönteminde, transesterifikasyon (alkoliz) ve direkt esterifikasyon (monoglisericid) aşamalarından sonra alkid yapısı elde edilir. Tek aşamalı yağ asidi yönteminde ise, alifatik ve aromatik grupların esterifikasyonu aynı anda gerçekleşir. Burada, kısa ve orta yağlı monoglisericid alkidleri ile yağ asidi-alkidlerinin alkali dayanımları arasında gözlenen bu farklanmanın; alkid reçinelerinin üretimleri aşamasında, sentez koşullarındaki değişikliklere bağlı olarak polimerizasyon derecelerinde dolayısıyla molekül ağırlıklarında meydana gelebilecek muhtemel farklanmalardan kaynaklanmış olması muhtemeldir. Alkid reçinesi sentezinde farklı üretim yöntemlerinin birbiri ile karşılaştırıldığı az sayıda çalışmalarda da bu doğrultuda bir sonuç elde edilmiştir [Chen ve Kumanotani, 1965; Hadzich ve diğ., 2023].

Yağ asidi metodu, yağ asidi-monoglisericid metodu ve yağ-monoglisericid metodları ile alkid sentezlerinin karşılaştırıldığı çalışmada; “doymamış yağ asidi modifiye-alkid reçine” sentez yönteminin, prepolimerin çapraz bağlanma davranışına etkisi ve prepolimerin moleküler ağırlık dağılımı ve filmin çapraz bağlanma derecesi arasındaki korelasyonu incelemiştir. Mevcut çalışmada, alkid reçinesi hazırlama yönteminin, prepolimerin moleküler ağırlık dağılımını etkilediği ve sonuç olarak camsı geçiş sıcaklığını ve filmin çapraz bağlanma derecesini de etkilediği rapor edilmiştir. Bu nedenle, farklı yöntemler ile hazırlanan reçineler arasında gözlenen bazı belirgin farklılıkların (sentez sırasında jelleşme veya prepolimerin/filmin sertliği gibi) prepolimerdeki moleküler ağırlık dağılımı temelinde açıklanabileceği ifade edilmiştir. [Chen ve Kumanotani, 1965].

Yağ bazlı (monoglisericid) ve yağ asidi bazlı alkid reçineleri arasındaki kimyasal yapı, moleküler dağılım ve dağılımdaki farklılıkları karakterize etmek GPC ve NMR spektroskopisinin kullanıldığı yeni tarihli bir çalışmada da; kaplama uygulamaları için alkid reçinelerinin sentezinde bitkisel yağ ve poliöl seçiminin etkisi analiz edilmiş; iki farklı sentez yönteminin, monoglisericid ve yağ asidi süreçlerinin etkisi karşılaştırılmıştır. NMR kullanılarak önemli yapısal farklılıklar gözlenmiştir. 1D ve 2D NMR spektroskopisi ile poliester omurga boyunca yer alan yağ asidi zincirlerinin doymamışlık derecesi belirlenmiştir. Bunun da, hangi reçinenin daha iyi film performans özelliklerine (örneğin, kuruma, sertlik, kimyasal direnç vb.) sahip olacağının tahmin edilmesini sağlayacağı ifade edilmiştir. GPC analizi ile de alkid reçinelerinin

moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımı değerlendirilmiştir. GPC sonuçları, *sacha inchi* yağı esaslı alkidlerin molekül ağırlık ortalamalarının pentaeritritol (PE) içeriği ile arttığını, keten tohumu yağı esaslı alkidlerin ise daha çok PE içeriği ile ağırlıkça-ortalama molar kütlelerinin azaldığını ortaya koymuştur. GPC analizi, alkidlerin moleküler ağırlık dağılımının geniş olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca, saf gliserin bazlı alkidlerin, monoglisericid prosesi sırasında, olası yan reaksiyonların oluşumu nedeniyle, daha geniş moleküler ağırlık dağılımlarına sahip olabileceği ifade edilmiştir [Hadzich ve diğ., 2023].

Tez kapsamında sentezlenen kısa ve orta yağlı alkid reçinelerinin viskozite değerlerinde gözlenen (Tablo 4.76) farklanmalar da, literatüre benzer ve uyumlu bir şekilde, monoglisericid ve yağ asidi yöntemleri ile sentezlenen alkid reçinelerin muhtemelen farklı molekül ağırlıklarına sahip olduğuna işaret etmektedir.

Referans ve BHET esaslı alkid reçineler birbiri ile karşılaştırıldığında (Tablo 5.5); alkidlerin çok büyük bir kısmında, reçine yapısına eklenen BHET'in, alkali dayanımı sonuçlarını genel olarak etkilemediği ve negatif bir etkisi olmadığı görülmektedir. Sadece kısa yağlı monoglisericid-alkidi olan MBK reçine filminin, %3 NaOH çözeltisinde ölçülen alkali dayanımı (> 48 saat), referans MRK reçine filminden (24 saat) belirgin derecede daha yüksektir.

♦ ♦ **Asit, Tuz, Su, Çözücü, Çevre Dayanımı:** Tez kapsamında sentezlenen tüm alkid reçinelerden hazırlanan 50 µ'luk fırınlanmış filmlerin Bulgular bölümünde sunulan (Tablo 4.22-4.26, 4.31-4.35, 4.41-4.45, 4.51-4.55, 4.61-4.65, 4.71-4.75) asit, tuz, su, çözücü ve çevre dayanımı test sonuçları incelendiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Alkid reçine filmleri, 72 saat sonunda, ağırlık %3'lük H_2SO_4 ve ağırlık %5'lik NaCl çözeltilerinden etkilenmemiştir. Reçine filmlerinin, oda sıcaklığında 18 saat destile suda bekletilip sudan çıkarıldığı anda, sudan çıkarıldıktan 20 dk, 1 saat ve 2 saat sonra hala şeffaf kaldığı ve hiçbir şekilde sudan etkilenmediği gözlenmiştir. Metanol, toluen, etil asetat, aseton gibi çözücüler kullanılarak yapılan testte, 30 dk sonunda hiçbir alkid filmi iz kalmamıştır. Çevre dayanımı testinde ise, çevre koşullarını simüle eden ve "destile suda oda sıcaklığında 18 saat + -16 C'de buzdolabında 3 saat + 50 C'de etüvde 3 saat" sırasıyla gerçekleştirilen 10 çevrim sonrasında reçine filmlerinin etkilenmediği görülmüştür. Ayrıca, alkid reçine sentezinde, BHET kullanımının; asit, tuz, su, çözücü ve çevre dayanımı özellikleri üzerinde de herhangi negatif etkisi gözlenmemiştir.

5.2.5. Alkid Reçinelerin Viskozite Sonuçları

Bir polimerin özellikleri ve kalitesi, molar kütesine güçlü bir şekilde bağlıdır. Polimerlerin çoğu, molar kütle ve viskozite arasında belirgin bir ilişki gösterir. Bu nedenle, molar kütle belirlemek için bunun yerine viskozite ölçülebilir. Kural olarak, polimer çözeltilerinin viskozitesi artan molar kütle ile artar [Anton-Paar].

Ksilen ile %60'a seyreltilmiş alkid reçinelerin viskozite değerlerini gösteren Tablo 4.76 incelendiğinde, kısa ve orta yağlı alkid serilerinde, monogliserid alkidlerinin yağ asidi alkidlerine göre daha yüksek viskoziteye (yani molar kütleyle) sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, BHET kullanımı durumunda da, viskozitenin bir miktar arttığı gözlenmektedir. Uzun yağlı alkid reçinelerde ise bu farklanmalar net olarak gözlenememiştir. Her ne kadar ASTM standardında boya ve kaplamalarda viskozite ölçümü için tork aralığının %10-95 olduğu belirtilse de, en iyi doğruluğu elde etmek için, viskozite ölçümlerinin %45 ila %95 arasındaki tork okumasıyla sonuçlanan bir hızda yapılması da önerilmektedir [Anton-Paar]. Bu doğrultuda, uzun yağlı YRU, YBU alkid reçine ölçümleri, seyreltilmemiş ve %70 seyreltilmiş örnekler kullanılarak tekrarlanmıştır. Ancak, ölçüm sonuçlarında belirgin bir farklanma gözlenmemiştir.

5.2.6. Alkid Reçinelerin Termal Analizleri (TGA)

Tez kapsamında, monogliserid ve yağ asidi yöntemleri ile sentezlenen referans ve BHET esaslı; kısa yağlı (YRK, YBK, MRK, MBK), orta yağlı (YRO, YBO, MRO, MBO) ve uzun yağlı (YRU, YBU, MRU, MBU) alkid reçinelerin termal davranışları ve termal dayanımları TGA tekniği ile belirlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla, temin edilen ticari kısa, orta ve uzun yağlı ticari reçinelerin (TK, TO, TU) termal analizleri de yapılmıştır.

Fırınlanmış alkid reçine filmlerinden hazırlanan yaklaşık 10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde, oda sıcaklığından 700-800°C'ye kadar 10°C/dakika hız ile ısıtılması suretiyle gerçekleştirilen analizlerde elde edilen TGA grafikleri Bulgular bölümünde, Şekil 4.5-4.7'de sunulmuştur. Tüm kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçine filmlerinin TGA grafikleri incelendiğinde, beklenildiği gibi, her bir yağ uzunluğundaki alkidlerin, aynı yağ uzunluğuna sahip diğer alkidler ile birbirine benzer bozunma davranışı gösterdikleri görülmektedir.

Reçinelerin termal davranışları ve nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarının daha ayrıntılı incelenmesi için, tüm alkid reçinelerin TGA ölçümlerinden elde edilen veriler ile hazırlanan sıcaklık-%ağırlık kayıpları toplu sonuçları da Tablo 5.6'da sunulmuş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Tablo 5.6: Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin sıcaklık-%ağırlık kayıpları.

<i>Kısa Yağlı Alkid Reçineler</i>					
Ağırlık kaybı (%)	YRK	YBK	MRK	MBK	TK
10	259	268	260	272	241
50	318	337	314	337	333
90	579	595	470	597	571
Bakiye 700°C	6,46	6,43	1,61	10,64	3,18

<i>Orta Yağlı Alkid Reçineler</i>					
Ağırlık kaybı (%)	YRO	YBO	MRO	MBO	TO
10	235	247	245	255	225
50	315	326	313	327	328
90	629	678	548	543	539
Bakiye 700°C	8,01	9,09	5,07	5,72	4,04

<i>Uzun Yağlı Alkid Reçineler</i>					
Ağırlık kaybı (%)	YRU	YBU	MRU	MBU	TU
10	244	242	257	252	256
50	323	329	328	336	324
90	571	663	676	615	598
Bakiye 700°C	5,1	8,25	9,15	5,57	8,49

Tablo 5.6’da görüldüğü gibi, kısa yağlı alkid reçinelerin %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; referans YRK, BHET esaslı YBK, referans MRK ve BHET esaslı MBK reçineleri için sırasıyla, 318, 337, 314 ve 337°C’dir. BHET esaslı monoglisericid (MBK) ve yağ asidi-alkidinde (YBK), bozunma sıcaklığı yaklaşık 15-20°C mertebesinde artmıştır. BHET esaslı kısa yağlı alkidler (YBK, MBK), ticari alkid (TK) ile karşılaştırıldığında ise, %90 ağırlık kaybı için gözlenen nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıkları; YBK, MBK ve TK için sırasıyla, 595, 597 ve 571°C olup, BHET esaslı kısa yağlı alkid reçinelerin termal dayanımlarının ticari reçineden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.6’da görüldüğü gibi, orta yağlı alkid reçinelerin %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; MRO, YBO MRO ve MBO reçineleri için sırasıyla, 315, 326, 313 ve 327°C’dir. BHET esaslı hem yağ asidi hem de monoglisericid alkidlerinde (YBO, MBO), bozunma sıcaklığı yaklaşık 10-15°C mertebesinde artmıştır. BHET esaslı orta yağlı alkidler (YBO, MBO), ticari alkid (TO) ile karşılaştırıldığında ise, %90 ağırlık kaybı için gözlenen nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıkları; YBO, MBO ve TO için sırasıyla, 678, 543 ve 539°C olup, BHET esaslı orta yağlı alkid reçinelerin termal dayanımının, ticari reçineden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.6’da görüldüğü gibi, uzun yağlı alkid reçinelerin %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; MRU, YBU MRU ve MBU reçineleri için sırasıyla, 323, 329, 328 ve 336°C’dir. BHET esaslı hem yağ asidi hem de monogliseric alkidlerinde (YBU, MBU), bozunma sıcaklığı yaklaşık 6-8°C mertebesinde artmıştır. BHET esaslı uzun yağlı alkidler (YBU, MBU), ticari alkid (TU) ile karşılaştırıldığında ise, %90 ağırlık kaybı için gözlenen nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıkları; YBU, MBU ve TU için sırasıyla, 663, 615 ve 598°C olup, BHET esaslı uzun yağlı reçinelerin termal dayanımlarının ticari reçineden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Oksidatif termal bozunma sonucunda alkid reçinelerin 700°C sıcaklıktaki bakiyeleri incelendiğinde de BHET esaslı alkid reçinelerin referans ve ticari alkid reçinelere göre daha fazla kalıntı bıraktığı gözlenmiştir.

Kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçineler birbiri ile karşılaştırıldığında, genel olarak, uzun yağlı alkid reçinelerin nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarının kısa ve orta yağlı alkidlerden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Yağ uzunluğu arttıkça alkidlerin ısıl dayanımı çapraz bağ etkisi ile artmaktadır [Şan, 2018]. Her ne kadar, TGA ölçümleri, kürlenmiş filmlerden hazırlanan numunelere uygulanmış olsa da tam olarak kürlenmemiş olması muhtemel yapılarda hava atmosferinde (oksijen varlığında) gerçekleştirilen termal (TGA) analizlerde, yağ uzunluğuna dolayısıyla doymamış grupların miktarına bağlı olarak, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yapıda çapraz bağlanma derecesinin artması muhtemeldir. Bilindiği gibi, yağ ile modifiye edilmiş alkidlerdeki yağ, atmosferik oksijenle reaksiyona girerek (C=C) bağı yoluyla çapraz bağlanmış bir polimer ağının oluşumuna yol açar [Mutar ve Hassan, 2017]. Bu da muhtemelen uzun yağlı alkidlerin daha yüksek nihai bozunma sıcaklığına sahip olmasına sebep olmaktadır.

Literatüre göre, aşırı ısınma nedeniyle polimer zincirlerinin bozunması/dekompozisyonu, farklı mekanizmalara göre meydana gelebilir. Polimerik malzemede, ısıtma sıcaklığına, ısıtma hızına ve atmosfere bağlı olarak farklı kimyasal işlemler meydana gelir [Moldoveanu, 2005]. Polimerin bozunması, hem ısı (termal bozunma) hem de oksijen (oksidatif veya termooksidatif bozunma) ile indüklenebilir [Krol-Morkisz ve Pielichowska, 2019]. Bozunma/dekompozisyon reaksiyonları radikal, iyonik veya moleküler mekanizmalarla ilerleyebilir. Ayrıca, polimerin bozunması, kimyasal yapı ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Genel olarak, zayıf bağlar (örneğin, C-O) ve bazı uç gruplar (hidroksil grupları), polimerlerin termal kararlılığında azalmaya

katkıda bulunur [Jail ve diğ., 2009]. Polimerlerin oksidatif olmayan termal bozunması sırasında gerçekleşen üç ana reaksiyon; depolimerizasyon, rastgele zincir kırılması ve yan grupların eliminasyonudur. Bazı durumlarda, bozunma sırasında çapraz bağlanmaya veya siklizasyona yol açan rekombinasyon işlemleri de meydana gelebilir [Kaczmarek ve diğ., 2012] ve genellikle, aynı anda birden fazla bozunma mekanizması gerçekleşir. Oksidatif bozunmada ise, termal bozunma genellikle oksidanlar tarafından hızlandırılır. Oksidanların varlığı hem bozunma oranını hem de mekanizmasını büyük ölçüde değiştirebilir. Polimerlerin oksidatif bozunması, peroksitlerden oluşan serbest radikaller tarafından başlatılan ve zincir kesilmesi ve çapraz bağlanmayı içeren bir serbest radikal zincir reaksiyonudur [Rabek, 1975; Krol-Morkisz ve Pielichowska, 2019]. Sentezlenen alkid reçinlerin termal analizlerinde de benzer mekanizmaların gerçekleşmesi muhtemeldir.

Tüm alkid reçinelere ait termal analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, alkid reçinelerin sentezinde BHET kullanımının, reçinelerin termal dayanımını ve nihai oksidatif bozunma sıcaklıklarını arttırdığı görülmüştür. Literatüre göre, polimerin termal kararlılığı, polimerik malzemenin ısı etkisine direnme ve belirli bir sıcaklıkta mukavemet, tokluk veya elastikiyet gibi özelliklerini koruma kabiliyeti olarak tanımlanır [Jones ve diğ., 2009; Charles ve diğ., 2009]. Polimerlerin termal kararlılığı büyük ölçüde kimyasal yapıya, kristallenme derecesine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Polimer omurgasındaki aromatik yapıların ve çapraz bağlanma derecesinin polimerlerin termal stabilitesini arttırdığı iyi bilinmektedir. Öte yandan, ana zincirdeki çift bağlar veya oksijen içeren yapılar, polimerleri yüksek sıcaklıklara karşı daha az dirençli hale getirmektedir [Witkowski ve diğ., 2016; Krol-Morkisz ve Pielichowska, 2019]. Sonuç olarak, bu durum, alkid reçine yapısındaki diol komponenti yerine, %100 oranında yüksek molekül ağırlıklı ve aromatik halka içeren BHET kullanımından kaynaklanmaktadır.

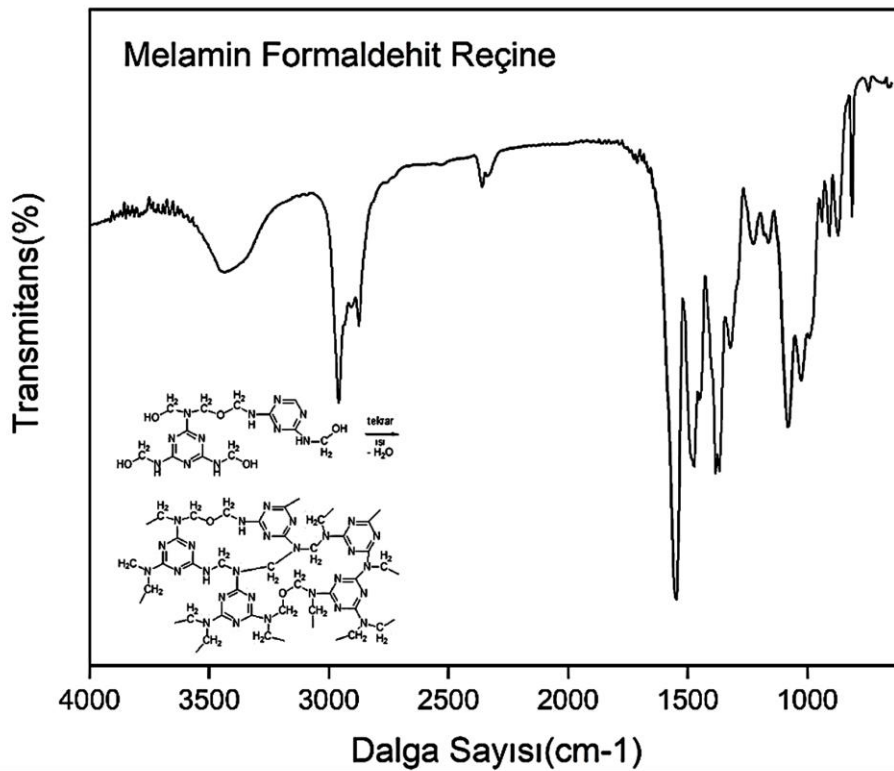
Tüm alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ve termal özellikleri birlikte değerlendirildiğinde, harmanların hazırlanmasında monogliseric yöntemi ile sentezlenen kısa ve uzun yağlı alkid reçinelerin kullanılmasına karar verilmiştir.

5.3. HARMANLAR İLE İLGİLİ SONUÇLAR

5.3.1. Harmanların FTIR Analizleri

Bu bölümde öncelikle; üçlü harmanların hazırlanmasında kullanılan; melamin formaldehit epoksi ve ketonik (sikloheksanon formaldehit) reçinelerin; takiben, kısa yağlı AR/MFR/ER ve uzun yağlı AR/KR/ER harmanlarına ait FTIR spektrumları değerlendirilmiştir.

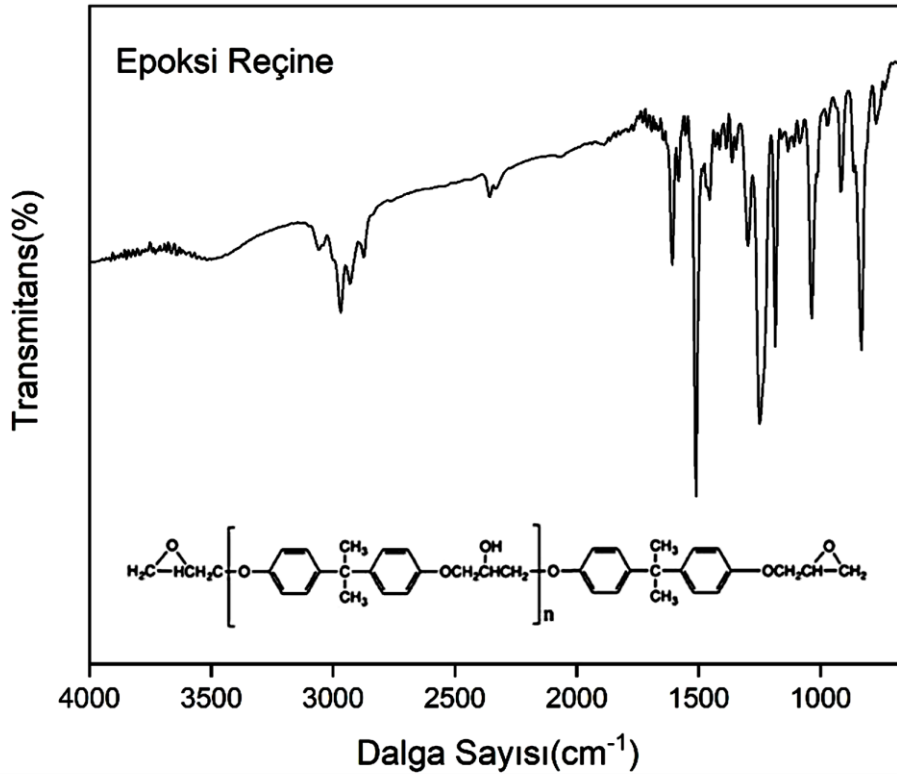
- *Melamin Formaldehit, Epoksi ve Ketonik Reçinelerin FTIR Analizi*



Şekil 5.3: Melamin formaldehit reçine FTIR spektrumu ve kimyasal yapısı.

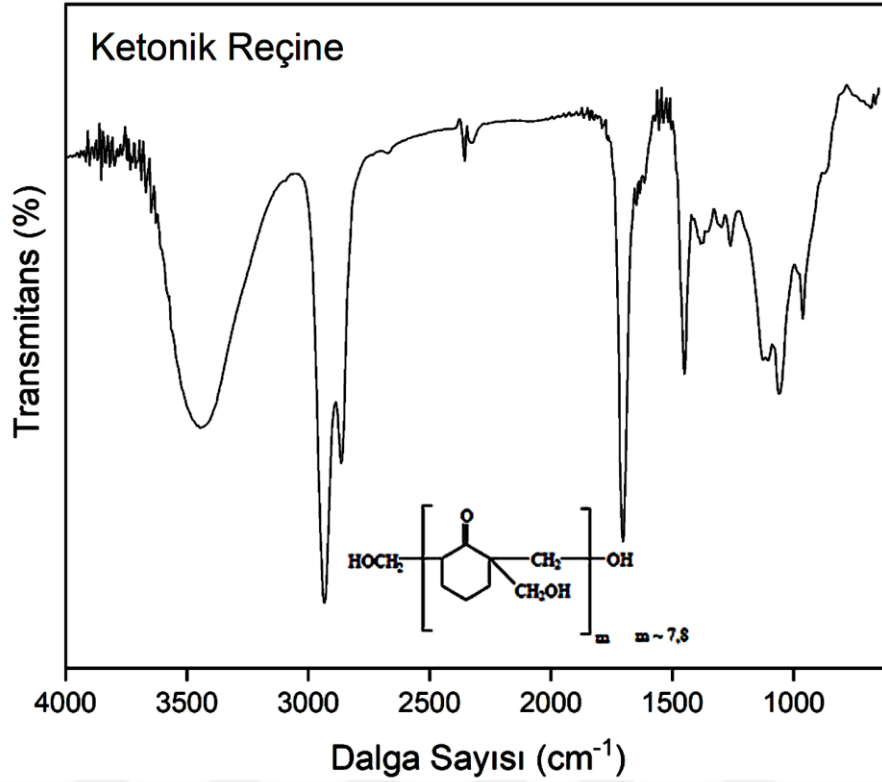
Şekil 5.3'te sunulan MFR spektrumunda; 3437 cm^{-1} 'de sekonder amin (imino grupları) N-H gerilme titreşimine atfedilen pik gözlenmektedir. 2959 cm^{-1} 'deki güçlü pik ve 1450 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise, $-\text{CH}_2$ grupları C-H gerilme titreşimine atfedilmektedir. $1549\text{-}1553\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, N-H deformasyon titreşimi ve C-N gerilme titreşiminin örtüşen piklerine [Satdive ve diğ., 2019, Cakic ve diğ., 2012]; 1374 cm^{-1} 'de yer alan pik C-H bükülmesine ve 910 cm^{-1} 'de yer alan pik de $-\text{N-CH}_2\text{-OCH}_3$ 'ün C-H eğilme titreşimine atfedilmektedir [Gan ve Tan, 2001; Gan ve Teo, 1999; Cakic ve diğ., 2012]. Ayrıca, 3358 cm^{-1} 'deki bant, tam olarak metillenmemiş melamin birimlerinden kaynaklanan imino N-H gerilmesine atfedilmektedir [Dhoke ve diğ.,

2008]. 2957 cm^{-1} 'deki güçlü pik ise, $-\text{CH}_2$ gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [Cakic ve diğ., 2012]. Bunların yanı sıra, MFR'nin serbest metilol grubuna ait pik 1378 cm^{-1} 'de bölgesinde, bütillenmiş metilol gruplarına ait pik ise 1081 cm^{-1} 'de gözlenmektedir [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009]. Spektrumda, 1163 cm^{-1} 'de $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ kaynaklı eter (C-O-C) gerilme titreşimi de yer almaktadır. MFR'nin karakteristik triazin halkasına ait pik olan N-H deformasyon titreşimi 745 cm^{-1} 'de, halka bükülme titreşimi ise 815 cm^{-1} 'de gözlenmektedir [Çelik, 2019]. Tüm bu pikler, MFR için gözlenen karakteristik piklerdir.



Şekil 5.4: Epoksi reçine FTIR spektrumu ve kimyasal yapısı.

Şekil 5.4'te sunulan ER spektrumunda; 914 cm^{-1} bölgesinde ER karakteristik piki olan oksiran halkasına (epoksit) ait pik yer almaktadır. 3445 cm^{-1} bölgesinde OH gruplarına atfedilen gerilme titreşimi gözlenmektedir. 2972 ve 1383 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla $-\text{CH}_3$ asimetric ve simetric gerilmelerine atfedilmektedir. 2875 ve 1455 cm^{-1} 'deki pikler ise, CH_2 'nin asimetric ve simetric gerilme, 1248 cm^{-1} 'deki pik, epoksit gruplarındaki eter bağlarına aittir. 1609 , 1511 ve 832 cm^{-1} 'deki pikler, epoksi reçinesindeki aromatik halkaların C-C ve C=C gerilme titreşimleri, $3058\text{-}3002\text{ cm}^{-1}$ simetric ve asimetric aromatik C-H gerilmelerine atfedilmektedir [Çam ve diğ., 2015; Cakic ve diğ., 2012; Ji ve diğ., 2007; Armelin ve diğ., 2007; Monney ve diğ., 1998]. Tüm bu pikler, ER için gözlenen karakteristik piklerdir.



Şekil 5.5: Ketonik reçine (sikloheksanon formaldehit) FTIR spektrumu ve kimyasal yapısı.

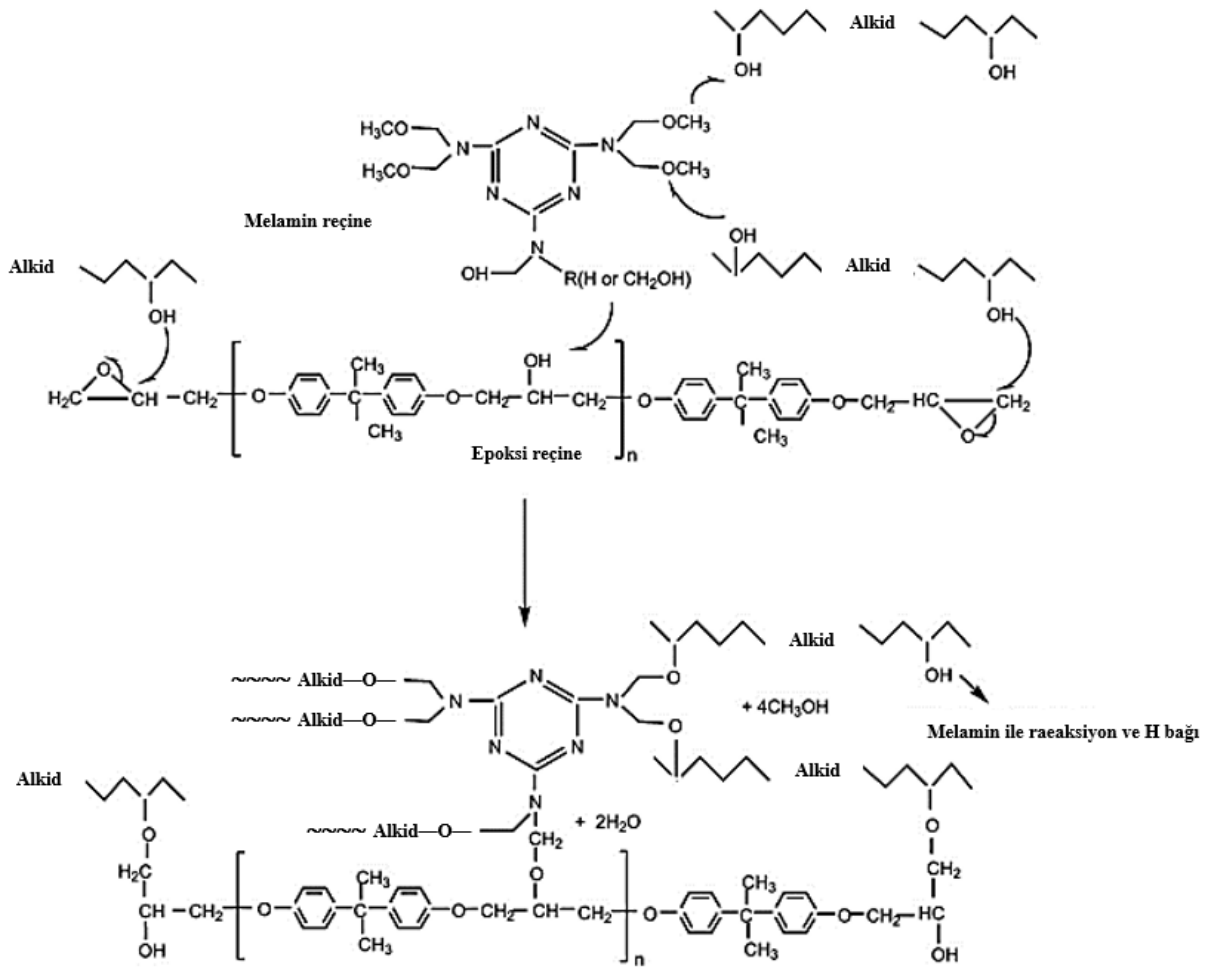
Şekil 5.5'te sunulan KR (SHF) spektrumunda; 3438 cm⁻¹'de hidroksi metil gruplarından gelen -OH gerilme titreşimi, 2925 cm⁻¹'de alifatik -CH₂ gruplarının C-H gerilme titreşimleri, 1724 cm⁻¹'de karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşimi ve 1450 cm⁻¹'de metilen köprüsüne atfedilen pikler yer almaktadır. Metilen köprüleri ile SHF reçinede bulunan halkalı yapılar arasındaki C-O gerilmesine ait pikler 1126-962 cm⁻¹ bant aralığında gözlenmektedir [Kızılcı ve Mermutlu, 2014]. Tüm bu pikler, KR (SHF) için gözlenen karakteristik piklerdir.

- **Kısa Yağlı Alkid-Melamin Formaldehit-Epoksi Harmanı FTIR Analizi**

Tez kapsamında hazırlanan kısa yağlı AR/MFR/ER harman serisinde, çapraz bağlı yapı MFR ile sağlanmış, epoksi sertleştirici kullanılmamıştır. Melamin reçine, hidroksil fonksiyonel gruplu ve ayrıca karboksil grubu taşıyan reçineler için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Farklı fonksiyonalitesinden dolayı melamin reçine ve bağlayıcılar arasındaki reaksiyonlar karmaşıktır ve tam olarak açıklanamamıştır [Bieleman, 2000]. Genel olarak, alkid, melamin ve epoksi üç bileşenli karışımların çapraz bağlanma reaksiyonları, iki bileşenli karışımlardan daha karmaşıktır. Çapraz bağlı ağ yapının, epoksi reçinenin epoksit ve/veya alkid reçine hidroksil grupları ile melamin formaldehit reçinenin primer ve sekonder amin grupları arasındaki

reaksiyonların sonucu olduğu varsayılmaktadır. Ancak bu reaksiyonların, difüzyon veya sterik engellemeler nedeniyle tamamlanamayabileceği de ifade edilmiştir [Morgan ve diğ., 1984; Cakic ve diğ., 2012].

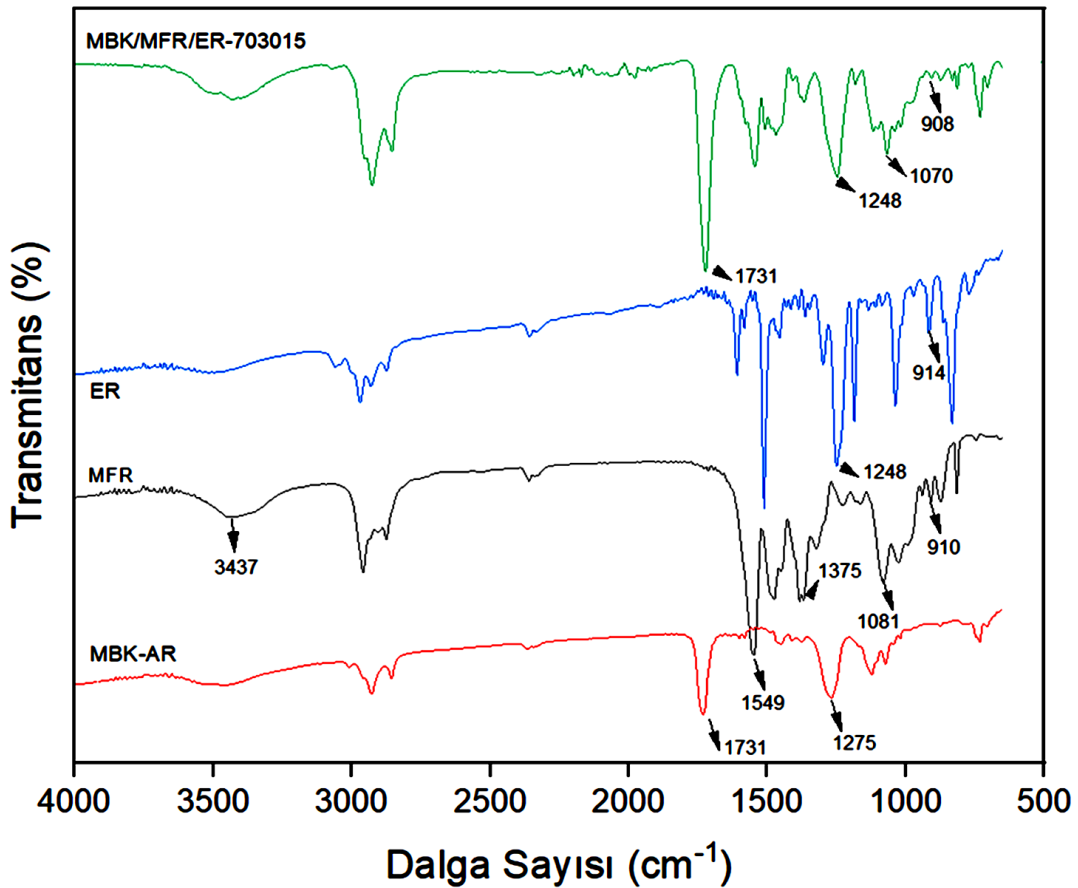
Literatürde yer alan; alkid/melamin formaldehit reçine/epoksi reçine arasında gerçekleşen muhtemel reaksiyon mekanizması [Cakic ve diğ., 2012] Şekil 5.6'da sunulmuştur.



Şekil 5.6: Alkid, MFR ve ER arasındaki muhtemel reaksiyon mekanizması.

Hazırlanan kısa yağlı alkid reçine/melamin formaldehit reçine/epoksi reçine üçlü harmanlarından seçilen MBKA/MFR/ER-703015 harmanı (ölçüm için kürlenmiş filmlerden örnek hazırlanmıştır) ve bu harmanın hazırlanmasında kullanılan reçinelerin (MBKA, MFR, ve ER) spektrumları Şekil 5.7'de toplu olarak sunulmuştur.

Şekil 5.7’de sunulan kısa yağlı alkid/melamin formaldehit/epoksi üçlü harmanı (MBKA/MFR/ER-703015) FTIR spektrumunu incelendiğinde; ER spektrumunda 914 cm^{-1} ’de yer alan oksiran grubuna ait karakteristik pikte değişim gözlenmiştir. Bu değişim epoksi reçinenin epoksit halkasının açıldığına ve alkid reçinenin hidroksil grupları ile reaksiyon verdiğine atfedilebilir. Bununla birlikte, MFR metoksilmetil ($-\text{CH}_2\text{OH}$) yapısında bulunan C-H sallanması titreşimine atfedilen pik 910 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. $910\text{--}915\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen bu pikteki değişimin MFR ve ER arasındaki reaksiyondan kaynaklı olduğu belirtilmektedir [Gan ve Tan, 2001; Gan ve Teo, 1999; Cakic ve diğ., 2012]. Bu pikteki değişim, hem alkid reçine $-\text{OH}$ gruplarının aminlerle reaksiyonu sonucu ağ yapıların oluşmasına hem de ER’nin MFR ile çapraz bağlanmasına atfedilmiştir. Bununla birlikte, alkid reçinenin $-\text{OH}$ grubu ile ER’nin $-\text{OH}$ grubu arasında hidrojen bağı olasılığı da söz konusudur [Cakic ve diğ., 2012; Gan ve Tan, 2001; Dutta ve diğ., 2006; Xiao ve diğ., 1997].



Şekil 5.7: MBKA/MFR/ER-703015 harmanı ile MBKA, MFR ve ER reçineleri FTIR spektrumu.

Harman spektrumunda, 1378 cm^{-1} bölgesindeki MFR yapısında bulunan $-\text{N}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ grubu C-H bükülme titreşimine ve 1549 cm^{-1} ’deki C-N gerilme titreşimine ait piklerde bir miktar

değişim meydana gelmiştir [Cakic ve diğ., 2012]. MFR spektrumunda, 1375 cm^{-1} 'de gözlenen serbest metilol grubuna ait pikin ve 1081 cm^{-1} 'de gözlenen bütillenmiş metilol gruplarına ait pikin harman spektrumunda değiştiği görülmektedir. Ayrıca, harman spektrumunda, 1731 ve 1266 cm^{-1} 'de; sırasıyla alkid reçinenin serbest karboksil gruplarına ve hidroksil gruplarına ve eter bağlarına ait pikler de bulunmaktadır [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009]. Bunların yanı sıra, harman spektrumunda, 3433 cm^{-1} 'de MFR'ye ait imino N-H gerilme titreşimi ile alkid reçine ve ER'ye ait hidroksil gruplarının örtüştüğü görülmektedir [Radicevic ve diğ., 2011; Cakic ve diğ., 2012]. Alkid reçine ve ER'deki hidroksil gruplarının çapraz bağlanma reaksiyonunda aktif rol oynaması ve çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi sonunda hidroksil grup sayısındaki azalma sebebiyle, 3433 cm^{-1} 'deki bu pikin MFR'ye ait N-H gerilme titreşiminden kaynaklanması muhtemeldir [Dhoke ve diğ., 2008; Radicevic ve diğ., 2011; Cakic ve diğ., 2012].

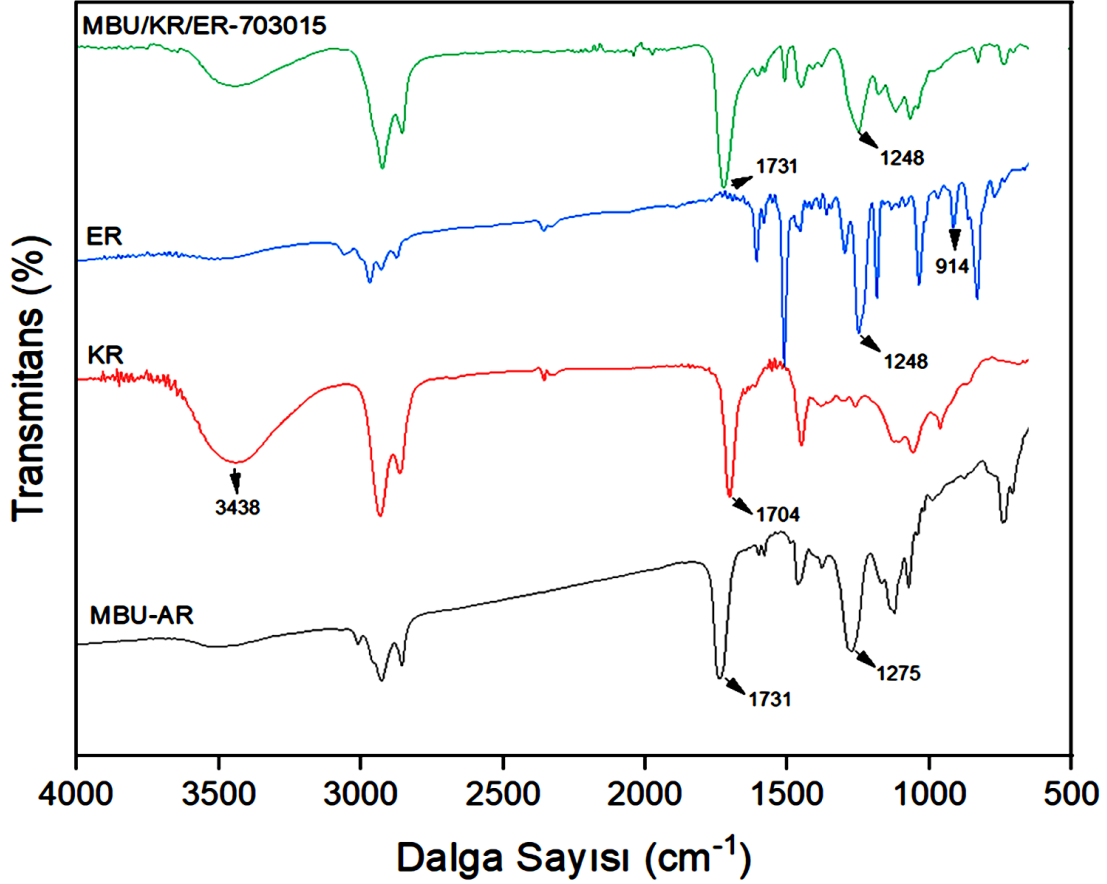
Sonuç olarak, FTIR spektrumunda gözlenen bu değişimler, Şekil 5.6'da görülen, alkid, melamin formaldehit ve epoksi reçineler arasında gerçeklemesi muhtemel reaksiyonlar ve literatür ile örtüşmekte olup, üçlü harmanı oluşturan reçinelerin kürlenmesi aşamasında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonlarına işaret etmektedir.

- ***Uzun Yağlı Alkid-Ketonik-Epoksi Harmanı FTIR Analizi***

Hazırlanan uzun yağlı alkid reçine/ketonik reçine/epoksi reçine üçlü harmanlarından seçilen MBUA/KR/ER-703015 harmanı (kürlenmiş film) ve bu harmanın hazırlanmasında kullanılan reçinelerin (MBUA, KR ve ER) spektrumları Şekil 5.8'de toplu olarak sunulmuştur.

Şekil 5.8'de sunulan uzun yağlı alkid/ketonik/epoksi üçlü harmanı (MBUA/KR/ER-703015) FTIR spekturumu incelendiğinde; alkid reçinede 1731 cm^{-1} 'de ve KR'de 1704 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil (C=O) piki, harman spektrumunda 1731 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 3438 cm^{-1} 'de gözlenen KR'nin hidroksi metil grubu -OH gerilme titreşim piki ve $3460\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen alkid reçine serbest -OH grubuna ait pik, harman spektrumunda 3453 cm^{-1} bölgesinde yayvan tek bir pik olarak gözlenmiştir. Harman spektrumunda gözlenen bu pikte, KR spektrumunda gözlenen pike göre değişim meydana gelmiştir. Bu durum, muhtemelen çapraz bağlanma reaksiyonlarında -OH gruplarının aktif rol almasına atfedilebilir. Bunların yanı sıra, ER spektrumunda 914 cm^{-1} 'de yer alan oksiran grubuna ait karakteristik pik, harman spektrumunda kaybolmuştur. Bu değişim, ER'deki epoksit halkasının açılarak alkid reçinenin ve KR'nin hidroksil grupları ile verdiği muhtemel reaksiyonlara bağlanabilir. Oksiran grubuna ait karakteristik pikin ve hidroksil gruplarına ait pikin değişimi; bu reaksiyonların varlığına

atfedilebilir. Ayrıca, alkid reçinede $1275\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yer alan etere ait C-O-C gerilme titreşimi pikinde ve epoksi reçinede 1248 cm^{-1} bölgesinde gözlenen oksiran halkasındaki etere (-C-O-C-) ait gerilme titreşimi pikinde değişim gözlenmiştir. Bu değişimler, muhtemelen oksiran halkasının açılması ve eter bağlarının azalması ile ilişkili olabilir.



Şekil 5.8: MBUA/KR/ER-703015 harmanı ile, MBUA, KR ve ER reçineleri FTIR spektrumu.

Sonuç olarak, FTIR spektrumunda gözlenen bu değişimler, alkid, ketonik ve epoksi reçineler arasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar ve literatür ile örtüşmekte olup, üçlü harmanı oluşturan reçinelerin kürlenmesi aşamasında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonlarına işaret etmektedir.

5.3.2. Harmanların Yüzey Örtü Özellikleri

- **Kısa Yağlı AR/MFR/ER Harmanları Fiziksel Yüzey Örtü Test Sonuçları**

Kısa yağlı referans monogliserid-alkidi (MRKA), kısa yağlı BHET esaslı monogliserid-alkidi (MBKA), kısa yağlı ticari alkid (TKA) ve kısa yağlı BHET esaslı yağ asidi-alkidi (YBKA) kullanılarak hazırlanan 50 μ 'luk fırınlanmış AR/MFR/ER harman filmlerinin fiziksel yüzey örtü testlerinde elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı başlıklar halinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Farklı reçineler ile hazırlanan modifiye alkid reçinelerin yüzey örtü/kaplama özelliklerinin, modifikasyon bileşeni olarak amino reçineler (melamin formaldehit reçine, MFR ve üre formaldehit reçine, UFR) kullanıldığında geliştiği (yüksek film sertliği, üstün parlaklık ve parlaklık kalıcılığı, yüksek kimyasal dayanım, renk kalıcılığı vb.) buna karşılık kırılgenliğinin arttığı bilinmektedir. Modifikasyon bileşeni olarak ER kullanıldığında ise; yüksek alkali dayanımı, yüksek aşınma dayanımı, üstün yapışma özelliği, yüksek parlaklık ve elastikiyet gibi kaplama özellikleri gelişirken, alifatik ve aromatik çözücülerde sınırlı çözünme bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [Yürekli, 1995; Paksoy, 1999; Tracton, 2006; Deligny ve Tuck, 2001].

Öncelikle, seçilen harman filmlerinin havada (oda şartlarında) kuruma takibi yapılmış ve kuruma davranış profili belirlenmiştir. Daha sonra, herhangi bir kurutucu veya sertleştirici katkı ilavesi olmaksızın hazırlanan tüm harman filmleri oda koşullarında 24 saat bekletilmiş ve takiben 120°C'de 1 saat fırınlandıktan 72 saat sonra tüm fiziksel yüzey örtü testleri fırınlanmış 50 μ 'luk filmlere uygulanmıştır.

♦ ♦ **Kuruma Derecesi:** Alkid reçine içerdiği çift bağlar üzerinden havadaki oksijen ile reaksiyon vererek (Şekil 2.25) ve yapısındaki serbest hidroksil/karboksil grupları vasıtasıyla verdiği çeşitli reaksiyonlar ile kurumaktadır. Alkid reçine yapısındaki doymamış çift bağlar ve serbest reaktif fonksiyonel gruplar kuruma mekanizmasını belirleyen ana etmenlerdir. Alkid reçinelerin yağ uzunluğu arttıkça çift bağ sayısı artmakta dolayısıyla kuruma süresi de uzamaktadır. Kısa yağlı alkid reçineler ise, az miktarda çift bağ içerdiklerinden, kurumaları fırınlama ile gerçekleştirilmektedir. Okside olabilen yağ içeren kısa yağlı alkid reçineler, izosiyanat grupları veya amino ve fenolik reçineler ile ya da katalizör eşliğinde oksidasyon ile çapraz bağlanarak kururken, okside olmayan kısa yağlı alkid reçineler sadece izosiyanat grupları veya amino ve fenolik reçineler ile çapraz bağlanarak kurumaktadır. Tez kapsamında, alkid-melamin formaldehit-epoksi reçine (AR/MFR/ER) harmanlarının hazırlanması için kısa

yağlı alkid reçineler kullanılmıştır. Laboratuvarıda hazırlanan kısa yağlı alkid reçinenin sentezinde kullanılan ayçiçek yağı (iyot indisi: 120-135 mg KOH/g), yarı kuruyan bir yağ olup, oleik ve linoleik asit kökenli bir yağdır. Nispeten yüksek oranda içerdiği doymamışlık sebebiyle otooksidasyona ve polimerizasyona yatkındır ve havaya maruz kaldığında çapraz bağlı ve sert bir film oluşturmaktadır. Dolayısıyla, her ne kadar burada hazırlanan alkid reçine kısa yağlı olsa da içerdiği okside olabilen ayçiçek yağı sebebiyle uzun sürede de olsa havada kuruyacaktır.

Bu doğrultuda, kısa yağlı alkid reçineler ile hazırlanan harman filmlerinin fırınlanarak çapraz bağlanması sağlanacak olsa da referans alkid MRKA ile hazırlanmış harmanlar arasından seçilen üç adet referans harman için (MRKA/MFR/ER-60/40/5; MRKA/MFR/ER-60/40/10; MRKA/MFR/ER-60/40/15) ayrı bir film seti hazırlanarak, referans alkid-MRKA esaslı harman filmlerin havada kuruma takibi de yapılmış ve havada kuruma davranışı incelenerek, kuruma profilleri ve nihai kuruma dereceleri belirlenmiştir. Seçilmiş harmanların, havada kurumaları sonunda ulaştıkları nihai kuruma dereceleri Tablo 5.7’de özetlenerek topluca sunulmuştur.

Tablo 5.7: Seçilen MRKA/MFR/ER harman filmlerinin havada kuruma davranış profilleri ve nihai kuruma dereceleri.

Süre	MRKA/MFR/ER 60/40/5	MRKA/MFR/ER 60/40/10	MRKA/MFR/ER 60/40/15
Dokunma kurumasına ulaşması için geçen süre	30 dk	>7 sa	>7 sa
24 saat sonra	2	2	2
48 saat sonra	3	3	2
72 saat sonra	5	5	4
> 96 saat	6	6	6
15 gün sonra	7	7	7
Fırınlama sonrası (120°C, 1 saat)	7	7	7

Tablo 5.7 incelendiğinde, harman filmlerinin, oda koşullarında, 24 saat sonunda 2. kuruma derecesine; 96 saat sonunda 6. kuruma derecesine ve 15 gün sonunda da 7. kuruma derecesine ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, 120°C’de fırınlama kuruma sürecini (çapraz bağlanma reaksiyonlarını) hızlandırmış, harman filmleri 1 saat içinde 7. kuruma derecesine ulaşmışlardır.

Üçlü harman ana komponentlerinden biri olan MFR, fırınlama aşamasında, herhangi bir kurutucu veya sertleştirici katkı ilavesi olmayan harman filmlerinde çapraz bağlayıcı olarak görev yapmıştır. Şekil 5.6’da sunulan ve literatürde yer alan; alkid-MFR-epoksi reçine arasındaki muhtemel kürlenme reaksiyonunda da görüldüğü gibi, MFR yapısında bulunan metilol grupları ile alkid reçinenin serbest hidroksil grupları arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonları kurumaya katkı sağlamıştır [Cakic ve diğ., 2012]. MFR’ler; çoğunlukla

alkidler, termoset akrilikler, hidroksil sonlu poliesterler ve bisfenol-A epoksi reçineleri gibi hidroksil işlevli reçineler ile yapılan harmanlarında, çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Amino reçineler sınıfında yer alan MFR, ayçiçek yağı gibi yarı kuruyan yağlar ile modifiye edilmiş alkid reçineler ile harmanlanabilmektedir. Bu harman yapısında; alkid reçinenin içerdiği hidroksil grubu çapraz bağlanma reaksiyonundan sorumludur. Asidik olan karboksil grubu ise, kurlenme sırasında katalizör görevi görmektedir [Cakic ve diğ., 2012].

Tablo 5.7’de yer alan AR/MFR/KR harman filmlerinin havada kuruma davranışları, üçlü harman yapısında yer alan diğer reçine (ER) açısından incelendiğinde; harman yapısındaki ER oranı arttıkça kuruma süresinin arttığı görülmektedir. 72 saat sonunda, %5 ve %10 oranlarında ER içeren harman filmleri 5. kuruma derecesine, %15 ER oranına sahip harman filmi ise 4. kuruma derecesine ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, üçlü harman yapısında yer alan ER’nin de optimum oranlarda kullanıldığında, kurlenmeye pozitif katkı sağlayabileceği öngörülmektedir. Alkid-epoksi sisteminde, alkid ve epoksit gruplarından ester bağı oluşumu ile alkid ve amin gruplarından amid bağı oluşumu söz konusudur [Shahabudin ve diğ., 2018]. Epoksi-amin kurlenme reaksiyonu sırasında primer amin, epoksit grupları ile reaksiyona girerek sekonder aminlerin oluşmasına sebep olmakta, sekonder aminler de başka epoksit grupları ile reaksiyona girmektedir. Sekonder amin ve epoksit grubu arasındaki reaksiyonda açığa çıkan hidroksil grupları da eter bağının oluşmasına (eterleşme) neden olmaktadır. Dolayısıyla, epoksit grupları fazla olduğunda, amin hidrojenlerinin tükenmesinden sonra eterleşme reaksiyonları da (eter bağları oluşumu) gerçekleşmektedir [Singh ve diğ., 2017]. Alkid, MFR ve ER’den hazırlanmış harmanların her bir bileşeninin çeşitli reaksiyonlara girebildiği karmaşık sistemler olması ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının bazılarının tersinir olması sebebiyle filmin kurlenmesi sırasında, bağlar birçok kez kırılabilmekte ve yeniden oluşabilmektedir. Bu durum, kurlenme süreci boyunca ağ yapının sürekli değişmesine neden olduğu gibi [Cakic ve diğ., 2012], tüm nihai film özelliklerinin farklılaşmasına yol açması da muhtemeldir.

Ayrıca, 120°C’de 1 saat fırınlama sonunda, AR/MFR/KR harman filmlerinde, kısa yağlı alkid reçine filmlerinin aksine bir sararma gözlenmemiş, renksiz/şeffaf harman filmleri elde edilmiştir. Bilindiği gibi, alkid reçinelerin sararmaya karşı direncinin düşük olması kaplama endüstrisinin önemli sorunlarından. Alkid reçineye ilave edilen MFR ve ER’nin sararma direncini iyileştirdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, tez kapsamında hazırlanan AR/MFR/ER harmanlarının fırınlanarak kuruması aşamasında; literatürde sunulduğu gibi, harman yapısında yer alan MFR'nin metoksi grupları alkid reçinenin OH grupları ile ve MFR'nin metilol (hidroksimetil) grupları da epoksi reçinenin OH grupları ile reaksiyona girmektedir. Aynı zamanda, alkid reçinenin OH grupları epoksi halkası ile etkileşmekte ve filmlerin kuruması aşamasında aktif rol almaktadır. Alkid reçine ile MFR ve ER arasında H bağlarının oluşumu yanı sıra eterleşme reaksiyonlarının gerçekleşmesi de muhtemeldir. Harmanlara ait FTIR analiz sonuçlarında da görüldüğü gibi, reaktif grupların piklerinde, literatürde belirtilen bu reaksiyonlara atfedilebilecek değişiklikler gözlenmiştir.

◆ ◆ **Diğer Fiziksel Yüzey Örtü Testleri:** Fiziksel yüzey örtü testleri tabloları (4.80-4.82, 4.89-4.91, 4.98-4.100 ve 4.107) Bulgular bölümünde ayrı ayrı sunulan MRKA, MBKA, TKA ve YBKA kısa yağlı alkid reçine harmanlarının; sertlik, parlaklık, adhezyon, darbe dayanımı ve aşınma dayanımı test sonuçları Tablo 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11'de topluca sunulmuştur.

Tablo 5.8: MRKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRKA/MFR/ER 60/40/5	MRKA/MFR/ER 70/30/5	MRKA/MFR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	66	35	38
Parlaklık (Gloss Unit)	154	155	158
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1800	1800	4600
	MRKA/MFR/ER 60/40/10	MRKA/MFR/ER 70/30/10	MRKA/MFR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	63	37	25
Parlaklık (Gloss Unit)	153	153	156
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1200	1200	1200
	MRKA/MFR/ER 60/40/15	MRKA/MFR/ER 70/30/15	MRKA/MFR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	35	24	18
Parlaklık (Gloss Unit)	121	160	160
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2800	2800	1950

Tablo 5.9: MBKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBKA/MFR/ER 60/40/5	MBKA/MFR/ER 70/30/5	MBKA/MFR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	63	58	62
Parlaklık (Gloss Unit)	54	159	156
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	4400	2750	2000
	MBKA/MFR/ER 60/40/10	MBKA/MFR/ER 70/30/10	MBKA/MFR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	67	67	42
Parlaklık (Gloss Unit)	84	159	155
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1200	900	1100
	MBKA/MFR/ER 60/40/15	MBKA/MFR/ER 70/30/15	MBKA/MFR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	76	46	77
Parlaklık (Gloss Unit)	27	163	151
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2400	2300	1050

Tablo 5.10: TKA/MFR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TKA/MFR/ER 60/40/5	TKA/MFR/ER 70/30/5	TKA/MFR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	183	138	84
Parlaklık (Gloss Unit)	154	143	163
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	50	>200	50
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2800	3000	1050
	TKA/MFR/ER 60/40/10	TKA/MFR/ER 70/30/10	TKA/MFR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	150	91	55
Parlaklık (Gloss Unit)	149	152	154
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	25	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2800	2200	1400
	TKA/MFR/ER 60/40/15	TKA/MFR/ER 70/30/15	TKA/MFR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	79	87	42
Parlaklık (Gloss Unit)	126	127	154
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	50	50	50
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1750	1500	500

◆ ◆ **Sertlik:** MFR'lerin sertliklerinin çok yüksek olması nedeniyle kaplama endüstrisinde tek başına kullanımları mümkün değildir. Bununla birlikte, polimer harmanlarında MFR'lerin kullanımı; harman filmlerine sertlik ve sağlamlık kazandırmaktadır. Harman yapısında yer alan alkid reçine ise, harman filminin esnekliğini artıran bir plastifiyan gibi davranmaktadır. Epoksi reçinelerin de uygun kürlenme koşullarında harman filmlerinin sertliğini arttırdığı bilinmektedir [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009; Cakic ve diğ., 2012].

Tablo 5.8 incelendiğinde, laboratuvarında sentezlenen kısa yağlı referans alkid reçine (MRKA) ile hazırlanan MRKA/MFR/ER harmanlarından, harmanı oluşturan reçine oranlarına göre değişen sertlikte (yumuşak ve çok yumuşak) filmler elde edildiği görülmüştür. Çok düzenli olmasa da MFR arttıkça sertlik bir miktar artmakta ve ER arttıkça da sertlik bir miktar azalmaktadır.

Tablo 5.9 incelendiğinde, laboratuvarında sentezlenen kısa yağlı BHET esaslı alkid reçineler (MBKA) ile hazırlanan MBKA/MFR/ER harmanlardan, genel olarak yumuşak (orta sertte yakın) filmler elde edildiği görülmüştür. Referans alkid reçine (MRKA) ile hazırlanan harman filmlerine benzer şekilde, düzenli olmasa da MFR arttıkça sertlik bir miktar artmaktadır. Referans alkid reçine (MRKA) ile hazırlanan harman filmlerinden farklı olarak; ER arttırıldığında ise, sertlik değerlerinin düzenli bir davranış göstermediği (azaldığı, aynı kaldığı veya arttığı) gözlenmiştir.

Tablo 5.10 incelendiğinde, temin edilen ticari kısa yağlı alkid reçineler (TKA) ile hazırlanan TKA/MFR/ER harmanlarından, harman bileşimin oluşturan reçinelerin oranlarına göre değişen sertlikte (çok sert, sert, orta sert, yumuşak) filmler elde edildiği görülmüştür. Alkid reçine oranı arttıkça sertlik de artmaktadır. Düzenli bir şekilde, MFR arttıkça sertlik artmakta ve ER arttıkça da sertlik azalmaktadır.

◆ ◆ **Parlaklık:** Alkid reçinelerin parlaklık özelliğinin yüksek ışık stabilitesine bağlı olarak iyi olduğu bilinmektedir. ER ise, tek başına kullanıldığında düşük parlaklık değerlerine sahiptir [Dutta ve diğ., 2006]. MFR-alkid reçine sistemleri ise, mükemmel parlaklık ve parlaklık kalıcılığı sağlamaktadır [Yürekli, 1995]. Bununla birlikte, Cakic ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, alkid/MFR/epoksi reçine harmanlarında; alkid reçine oranı arttırılıp, MFR oranı azaltıldıkça parlaklığın genel itibariyle arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca, mevcut çalışmada; yüksek alkid reçine oranında hazırlanan harmanlarda, ER oranının artışı ile

parlaklığın arttığı, alkid reçine oranının azalışı ile parlaklık değerinde belirgin bir değişiklik olmadığı da belirtilmiştir [Cakic ve diğ., 2012].

Tablo 5.8 incelendiğinde, referans MRKA alkid reçinesine farklı oranlarda ilave edilen MFR ve ER'nin, parlaklık değerlerinde belirgin bir değişime sebep olmadığı, çok parlak (121-160 GU) referans harman filmleri elde edildiği görülmüştür.

Tablo 5.9 incelendiğinde, MBKA alkid reçine ile hazırlanan harmanların parlaklık değerlerinin, harmanları oluşturan reçinelerin oranlarına göre değiştiği görülmektedir. %60 MBKA reçine içeren harman filmleri hariç olmak üzere, BHET esaslı alkid reçineler (MBKA) ile hazırlanan harman filmlerinin parlaklık değerleri, referans alkid reçine (MRKA) ile hazırlanan harman filmleri ile benzer (151-163 GU) olarak elde edilmiştir. Bu da genel olarak, BHET kullanımının parlaklık üzerinde negatif bir etkisi olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, MBKA/MFR oranının 60/40 olduğu harmanlardan elde edilen filmlerde diğer MBKA/MFR/ER harman filmlerine göre matlaşma gözlenmiştir. %60 MBKA-%40 MFR içeren harmanlarda, ER oranı %10 olduğunda parlak bir film (84 GU) elde edilirken, ER oranı %5 olduğunda yarı mat (54 GU) ve ER oranı %15 olduğunda ise daha mat (27 GU) filmler elde edilmiştir. Hem tez kapsamında hazırlanan diğer alkidlerde ve hem de daha önceki çalışmalarda [Erol, 2021] görüldüğü üzere; genel olarak, BHET kullanımı, filmlerin parlaklık değerlerini negatif yönde etkilememekte, değiştirmemekte ve hatta arttırmaktadır. Ancak burada gözlenen bu farklılığın, harman bileşiminde yer alan MBKA alkid reçinenin miktarının daha az olması ile ilgili olması muhtemeldir. Zira harman bileşimindeki alkid oranının daha yüksek olduğu (%70 ve %80) harmanlardan çok parlak filmler elde edilmiştir.

Tablo 5.10 incelendiğinde, harman bileşimlerindeki/oranlarındaki değişimlerin ticari TKA reçine harman filmlerinin parlaklık özelliğini pek fazla etkilemediği görülmektedir. Genel olarak çok parlak (126-163 GU) ticari harman filmleri elde edilmiştir.

♦♦ **Adhezyon (yapışma):** Alkid reçinelerin adhezyon özelliği içerdiği polar fonksiyonel gruplar nedeniyle iyidir. MFR ve UFR gibi amino reçinelerden üretilen filmlerin, özellikle metal yüzeyler üzerinde adhezyonları zayıftır [Karakaya, 2005]. ER ise, alkid reçinelere göre daha fazla polar fonksiyonel gruplar içermektedir ve bu nedenle adhezyon özelliği iyi olan reçinelerdendir [Dutta ve diğ., 2006].

Tablo 5.8, 5.9 ve 5.10’da sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, tüm kısa yağlı alkid içeren harman serilerinde, harman bileşimlerindeki/oranlarındaki değişimler ve harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımı, adhezyon özelliklerini etkilememiş, adhezyonu mükemmel harman filmleri elde edilmiştir.

♦ ♦ **Darbe dayanımı (esneklik):** MFR’nin ve ER’nin sert ve kırılğan yapısı nedeniyle darbe dayanımları düşüktür [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009; Cakic ve diğ., 2012, Issam ve diğ., 2011]. Alkid reçineler kullanılarak hazırlanan alkid-MFR harmanlarında ise, alkid reçine harman yapısında plastifiyan gibi davranarak esnekliği (dolayısıyla darbe dayanımını) arttırmaktadır [Torlakoğlu, 2008]. Ayrıca, kürlenmiş epoksi reçinelerin mekanik dayanımlarının iyi olduğu da bilinmektedir [Patel ve diğ., 2009].

Tablo 5.8 ve 5.9’da sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, referans MRKA ve BHET esaslı MBKA harman serilerinde, harman bileşimlerindeki/oranlarındaki değişimler ve harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımı, darbe dayanımı özelliklerini etkilememiş, darbe dayanımı mükemmel harman filmleri elde edilmiştir.

Tablo 5.10’da sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, ticari TKA reçine ile hazırlanan harman filmlerinin darbe dayanımları, laboratuvarla sentezlenen referans alkid reçine (MRKA) ve BHET esaslı alkid reçine (MBKA) ile hazırlanan harman filmlerinden oldukça düşüktür. Alkid/MFR/ER oranı 70/30/5, 70/30/10 ve 80/20/10 olduğunda darbe dayanımı 200 kg.cm iken; ER oranı %15’e arttırıldığında darbe dayanımı düşmektedir. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan alkid oranı azaltıldığında (%60) ve MFR oranı arttırıldığında (%40) darbe dayanımı 50 kg.cm mertebesinde kalmaktadır. Buna göre, ticari AR/MFR/ER harmanlarında, yüksek darbe direnci için, 70/30/10 oranının optimum olduğu söylenebilir.

♦ ♦ **Aşınma dayanımı:** MFR’ler, yüksek aşınma dayanımına ve yüksek çizilme dayanımına sahiptir [Merline ve diğ., 2013; Paksoy, 1999]. Ayrıca, reçine sistemlerinde kullanılan ER’nin, aşınma dayanımını arttırdığı bilinmektedir [Bolz, 1973]. Aşınma direnci; elastikiyet, sertlik, mukavemet, tokluk ve kalınlık gibi temel faktörlere bağlıdır [Shanbhag ve Dhamdhere, 2012]. Esnek ağ yapılı kaplamaların darbe stresini dağıtma kabiliyetine sahip olmaları sebebiyle daha iyi bir aşınma direnci sağlayacağı da belirtilmiştir [Marasinghe, 2018]. Dolayısıyla, aşınma dayanımı testi, kaplamaların aşınmaya karşı olan direnci yanı sıra esneklik ve sertlik özellikleri hakkında da fikir verebilmektedir. Buna bağlı olarak, esnek olmayan sert filmlerin aşınma direncinin sertlikle ters orantılı olarak azalacağı beklenebilir [Çavuşoğlu ve Acar, 2023].

Literatürde, aşınma ve sertlik değerleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığı, aşınma direncinin artan sertlikle nispeten değişmeden kaldığı, arttığı ve hatta bazı durumlarda azaldığı da gözlenmiştir. Sonuç olarak, tek başına sertlik değerinin, bir malzemenin aşındırıcı aşınma (abrasive wear) direncini değerlendirmede yeterli olmayacağı ve kritik faktör olarak düşünülmemesi gerektiği ifade edilmiştir [Momber ve diğ., 2020; Jeong ve diğ., 2003; Hejwowski, 2008].

Tablo 5.8’de görüldüğü gibi, referans MRKA reçine ile hazırlanan harman filmlerinin aşınma dayanımları, sertlik özelliklerine benzer şekilde, harmanı oluşturan reçine komponentlerinin oranlarına göre (1200-4600 mL kum aralığında) değişkenlik göstermiştir.

Tablo 5.9’da görüldüğü gibi, BHET esaslı MBKA reçine ile hazırlanan harman filmlerinin aşınma dayanımları, harmanı oluşturan reçine komponentlerinin oranlarına göre 900-4400 mL kum aralığında değişkenlik göstermiş ve referans alkid reçine (MRKA) ile hazırlanan harman filmlerine yakın değerler elde edilmiştir.

Tablo 5.10’da görüldüğü gibi, ticari TKA reçine ile hazırlanan harman filmlerinin aşınma dayanımları, sertlik özelliklerine benzer şekilde, harmanı oluşturan reçine komponentlerinin oranlarına göre (500-3000 mL kum aralığında) değişkenlik göstermiş ve referans alkid reçine (MRKA) ve BHET esaslı alkid reçine (MBKA) ile hazırlanan harman filmlerine benzer değerler elde edilmiştir.

Kısa yağlı yağ asidi-alkidi: Kısa yağlı BHET esaslı yağ asidi-alkidi YBKA ile hazırlanan YBKA/MFR/ER-70/30/10 harman filminin Bulgular bölümünde sunulan fiziksel yüzey örtü özellikleri Tablo 5.11’de, muadili olan monogliserid-alkidi MBKA harman filminin sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 5.11: YBKA/MFR/ER-70/30/10 harmanı fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YBKA/MFR/ER Yağ asidi-alkidi YBKA 70/30/10	MBKA/MFR/ER Monogliserid-alkidi MBKA 70/30/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7
Sertlik (König saniyesi)	42	67
Parlaklık (Gloss Unit)	80	159
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	100	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1000	900

Tablo 5.11 incelendiğinde, yapısında diol komponenti yerine %100 oranında BHET içeren yağ-asidi alkidi (YBKA) ile hazırlanan harman filminin yumuşak olduğu görülmektedir. YBKA ile hazırlanan YBKA/MFR/ER harman filmi parlaktır (80 GU) ve adhezyonu mükemmeldir. Yağ asidi-alkidi YBKA harmanının tüm fiziksel test sonuçları, aynı oranlarda hazırlanan muadili monogliserid-alkidi MBKA harmanı (MBKA/MFR/ER-70/30/10) ile karşılaştırıldığında, benzer şekilde orta sertte yakın yumuşak, mükemmel adhezyonu olan ve benzer aşınma dayanımına sahip, parlak bir film elde edilmiştir. Ancak, YBKA harman filminin darbe dayanımı muadili olan MBKA harman filmine göre daha düşüktür. Ayrıca YBKA harman filminin parlaklık değeri de çok parlak olan MBKA harman filmine (159 GU) göre oldukça azalmıştır. Harman filmlerinde gözlenen bu sonuçların, alkid reçinelerin sentez bileşimlerinden ve sentez koşullarından kaynaklı yapısal farklanmalardan kaynaklanması muhtemeldir.

- ***Kısa Yağlı AR/MFR/ER Harmanları Kimyasal Yüzey Örtü Test Sonuçları***

MRKA, MBKA, TKA ve YBKA kullanılarak hazırlanan 50 μ 'luk fırınlanmış AR/MFR/ER harman filmlerinin kimyasal yüzey örtü testlerinde elde edilen sonuçlar, aşağıda ayrı başlıklar halinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Genel olarak, alkid reçinelerin, farklı reçineler ile yapılan modifikasyonlarında, modifikasyon bileşeni olarak, MFR gibi amino reçineleri kullanıldığında, yüksek kimyasal dayanım sağlanmakta ve atmosfer şartlarına dayanımları artmaktadır. Modifikasyon bileşeni olarak ER kullanıldığında ise yüksek kimyasal [Tracton, 2006; Deligny ve Tuck, 2001] ve mekanik dayanım [Kocaman, 2019] gözlemlendiği bilinmektedir.

Herhangi bir kurutucu veya sertleştirici katkı ilavesi olmaksızın hazırlanan tüm harman filmleri oda koşullarında 24 saat bekletilmiş ve takiben 120°C'de 1 saat fırınlandıktan 72 saat sonra tüm kimyasal yüzey örtü testleri fırınlanmış 50 μ 'luk filmlere uygulanmıştır.

♦♦ ***Alkali dayanımı:*** MRKA, MBKA, TKA ve YBKA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların %3 NaOH ile yapılan alkali dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.83, 4.92, 4.101, 4.108) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Alkid reçinelerin yapısında bulunan hidrolize olabilen ester grupları ve serbest asit gruplarından dolayı alkali dayanımları düşüktür [Issam ve diğ., 2011; Akbarinezhad ve diğ., 2009; Elba ve diğ., 2018]. Düşük alkali direncine sahip filmler veren akid reçinelerin bu özelliğinin geliştirilmesi için, ER ve MFR gibi farklı reçinelerle harmanları hazırlanmaktadır. Epoksi

reçinede hidrolize olabilen ester grupları bulunmamaktadır ve dolayısıyla alkali dayanımı yüksektir [Cakic ve diğ., 2012, Dutta ve diğ., 2006] ve mükemmel alkali dayanıma sahiptir [Yürekli 1995; Issam ve diğ., 2011]. Kürlenmiş MFR ise kimyasallara karşı yüksek dayanım göstermektedir [Yürekli, 1995].

Literatürde hem alkid-MFR hem de ER-MFR ikili kombinasyonları, fırınlama sonrasında mükemmel kimyasal dayanım göstermektedir. MFR yapısında bulunan s-triazine (1,3,5-triazin) halkası, alkid reçineler ile harmanlarında alkali dayanımının artmasını sağlamaktadır [Pathan ve Ahmad, 2013]. Çapraz bağlanma sırasında alkid reçine ve MFR'nin hidroksil grubu arasında, kimyasal dayanımı artıran eter bağları kurulmaktadır [Gündüz, 2016]. Literatürde yer alan bir çalışmada; alkid-MFR harmanlarının alkali çözeltisinden 24 saat boyunca etkilenmedikleri; fakat artan MFR oranının ve alkali çözeltisinde kalma süresinin harman filmlerinin alkali dayanımını olumsuz etkilediği, 24 saat sonunda harman filmlerinin alkali çözeltisinden etkilenmeye başladığı gözlenmiştir [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009].

Tablo 4.83, 4.92 ve 4.101'de sunulan alkali dayanım test sonuçları incelendiğinde, tüm kısa yağlı referans alkid reçine (MRKA), kısa yağlı BHET esaslı alkid reçine (MBKA) ve kısa yağlı ticari alkid reçine (TKA) kullanılarak hazırlanan AR/MFR/ER harman filmlerinin, 72 saat sonunda alkali dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan alkid reçinelerin zayıf olan alkali dayanımları, MFR ve ER ile gerçekleştirilen modifikasyon ile artan çapraz bağ oranına bağlı olarak önemli ölçüde iyileşmiştir.

♦ ♦ **Asit dayanımı:** MRKA, MBKA, TKA ve YBKA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların %3 H₂SO₄ ile yapılan asit dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.84, 4.93, 4.102, 4.108) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Literatüre göre, alkid reçinelerin, içerdikleri asit grupları ve ester bağlarının asit çözeltilerinden etkilenmemesi nedeniyle asit çözeltisine dayanımları yüksektir [Elba ve diğ., 2018]. ER'nin ise, yapısında bulunan epoksit grupları asitler ile reaksiyon verebildiğinden asit direnci düşüktür [Cakic ve diğ., 2012]. Kürlenmiş (çapraz bağlanmış) MFR kimyasallara karşı yüksek dayanım göstermektedir. Alkid-MFR sistemlerinde, çapraz bağlanma sırasında alkid reçine ve MFR'nin hidroksil grubu arasında, kimyasal dayanımı artıran eter bağları kurulmaktadır [Gündüz, 2016].

Tablo 4.84, 4.93 ve 4.102'de sunulan asit dayanımı test sonuçları incelendiğinde, kısa yağlı alkid reçineler (MRKA, MBKA, TKA) ile hazırlanan tüm AR/MFR/ER harman filmlerinin; 72

saat sonunda asit dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan ve mükemmel asit dayanımına sahip alkid reçinelerin bu özelliği; MFR ve ER ilavesi ile değişmemiştir. ER'nin asite karşı hassas epoksit grubu; AR, MFR ve ER arasında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonlarında etkindir. Dolayısıyla kürlenme sonrası alkid, MFR ve ER'nin oluşturduğu kompakt ve oldukça çapraz bağlı polimerik ağ yapısı mükemmel asit dayanımına sebep olmuştur.

♦♦ **Su, Tuz ve Çevre Dayanımı:** MRKA, MBKA, TKA ve YBKA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların destile su ile yapılan su dayanımı, %5 NaCl ile yapılan tuz dayanımı ve çevresel koşulları simule eden çevre dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.85-4.87, 4.94-4.96, 4.103-4.105, 4.108 ve 4.110) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Genel olarak çapraz bağlı ve hidrofilik grup içermeyen ya da çok az içeren sentetik polimerik yapılar suya dayanım göstermektedir. Literatüre göre, içerdiği komponentlerin oranına ve bileşimine bağlı olmakla beraber, alkid reçinelerin suya ve tuzlu suya (deniz suyu) dayanımları oldukça iyidir [Atimuttigul ve diğ., 2006; Elba ve diğ., 2018]. ER'nin ve çapraz bağlı MFR'nin su ve kimyasal dirençleri mükemmeldir [Yürekli, 1995, Gündüz, 2016]. ER'nin iyi çevresel direnci nedeniyle çeşitli alanlarda yapıştırıcı ve kaplama malzemeleri olarak da kullanıldığı da bildirilmiştir [Ahamad ve Alshehri, 2014]. Ayrıca, MFR'nin atmosfer şartlarına dayanımı arttırdığı bilinmektedir [Yürekli, 1995; Paksoy, 1999; Tracton, 2006; Deligny ve Tuck, 2001].

Tablo 4.85-4.87 (MRKA harmanları), Tablo 4.94-4.96 (MBKA harmanları) ve Tablo 4.103-4.105 (TKA harmanları) incelendiğinde, kısa yağlı alkid reçineler ile hazırlanan tüm AR/MFR/ER harman filmlerinin; tuz, su ve çevre dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan alkid reçinelerin mükemmel olan tuz, su ve çevre dayanımları; alkid, MFR ve ER polimer ağlarının kompakt ve oldukça çapraz bağlı yapısı sayesinde korunarak, MFR ve ER ile yapılan modifikasyon sonunda değişmemiştir. Tüm bu özelliklerin, BHET esaslı MBKA reçine ile hazırlanan harman filmlerinde de mükemmel olması, alkid reçine sentezinde BHET kullanımının olumsuz etkisi olmadığını göstermektedir.

♦♦ **Çözücü Dayanımı:** Çözücü dayanımı tabloları (Tablo 4.88, 4.97, 4.106) Bulgular bölümünde ayrı ayrı sunulan MRKA, MBKA, TKA esaslı harmanların çözücü dayanımı test sonuçları, Tablo 5.12, 5.13 ve 5.14’de, birbirleriyle karşılaştırmalı olarak topluca sunulmuştur.

Alkid reçine, ER ve MFR’nin her biri, kimyasalların çoğuna karşı güçlü bir şekilde dirençlidir. Literatürde, ER-MFR esaslı kaplamaların [Ahmad ve diğ. 2006], alkid-MFR reçine sistemlerinin [Bal ve diğ., 2010] ve alkid-epoksi ester harmanlarının [Bajpai ve Seth, 2000] çözücü dayanımlarının iyi olduğu belirtilmiştir.

Reçine ve çözücü temas ettiğinde, çözücü molekülleri reçinenin moleküler zincirleri arasındaki mesafeyi artırır ve zincir hareketleriyle artan boşluk çözücü molekülleri tarafından işgal edilir [Mutar ve Khliwi, 2019]. Agresif çözeltiler veya organik çözücülerle temas halinde, kaplamaların direnci düşebilir. Organik çözücüler bu kusurlardan nüfuz edebilir ve kaplama-substrat arayüzünü zayıflatabilir. Organik çözücü, organik yapıdaki polimerik matris ile etkileşime girebilir [Dashtizadeh ve diğ., 2011]. Bir başka ifadeyle, polimer çözücü temasında, çözücü polimer serbest hacmine nüfuz eder ve kaplama filminin şişmesine/kabarmasına neden olur. Bu da polimer molekülleri arasındaki kuvveti bozar ve polimer kaplamanın substrata doğru genel yapışma kuvvetini azaltır ve daha sonra kaplamanın fiziksel olarak yüzeyden ayrılmasına yol açar. Şişme sırasında çözücünün nüfuz etmesine bağlı olarak krater benzeri yapı görünümü de oluşabilir [Sarwono ve diğ., 2018].

Tablo 5.12: MRKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı testleri sonuçları.

Çözücü	MRKA/MFR/ER 60/40/5	MRKA/MFR/ER 70/30/5	MRKA/MFR/ER 80/20/5
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	EY
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	Kabarma	EY	EY
Çözücü	MRKA/MFR/ER 60/40/10	MRKA/MFR/ER 70/30/10	MRKA/MFR/ER 80/20/10
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	EY	Kabarma	EY
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	EY	EY	EY
Çözücü	MRKA/MFR/ER 60/40/15	MRKA/MFR/ER 70/30/15	MRKA/MFR/ER 80/20/15
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	EY
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	EY	Kabarma	Az kabarma

EY: Etkilenme Yok.

Tablo 5.13: MBKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı testleri sonuçları.

Çözücü	MBKA/MFR/ER 60/40/5	MBKA/MFR/ER 70/30/5	MBKA/MFR/ER 80/20/5
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	Kabarma	EY	EY
Çözücü	MBKA/MFR/ER 60/40/10	MBKA/MFR/ER 70/30/10	MBKA/MFR/ER 80/20/10
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	Az Kabarma	Kabarma	EY
Çözücü	MBKA/MFR/ER 60/40/15	MBKA/MFR/ER 70/30/15	MBKA/MFR/ER 80/20/15
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	Kabarma	EY	EY

EY: Etkilenme Yok.

Tablo 5.14: TKA/MFR/ER harmanları çözücü dayanımı testleri sonuçları.

Çözücü	TKA/MFR/ER 60/40/5	TKA/MFR/ER 70/30/5	TKA/MFR/ER 80/20/5
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	EY	EY	EY
Çözücü	TKA/MFR/ER 60/40/10	TKA/MFR/ER 70/30/10	TKA/MFR/ER 80/20/10
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	EY	EY	EY
Çözücü	TKA/MFR/ER 60/40/15	TKA/MFR/ER 70/30/15	TKA/MFR/ER 80/20/15
Metanol	EY	EY	EY
Toluen	Kabarma	Kabarma	Kabarma
Etil Asetat	EY	EY	EY
Aseton	EY	EY	EY

EY: Etkilenme Yok.

Tablo 5.12, 5.13 ve 5.14'te sunulan kısa yağlı alkid reçine harman filmlerinin çözücü dayanımı test sonuçları incelendiğinde, genel olarak, AR/MFR/ER harman filmlerinin çözücülerden az da olsa etkilendiği ve çözücü dayanımlarının harmanı oluşturan reçinelerin bileşimlerinin değişimine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Hemen hemen tüm harman filmleri toluiden etkilenirken, hiçbir harman filmi metanol ve etil asetat çözücülerinden etkilenmemiştir. Bazı harman filmlerinin de asetonla bir miktar etkilendiği görülmüştür.

Çözücü testinde kullanılan; *metanol* (metil alkol) polar organik bir çözücüdür. *Etil asetat*; polar olmayan bir etil grubu, bir polar karbonil (C=O) grubu ve bir polar oksijen atomu içeren orta derecede polar bir bileşiktir. Karbonil ve oksijen gruplarının polar doğası, etil asetata bir dereceye kadar polarite verir, bu da onu çok çeşitli polar ve polar olmayan bileşikler için yararlı bir çözücü haline getirir. *Toluen*, polar olmayan organik bir çözücü ve benzenin metil türevidir. *Aseton*, polar ve polar olmayan maddeler de dâhil olmak üzere çok çeşitli organik bileşikler çözme kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılan polar, aprotik bir çözücüdür [Sigma-Aldrich]. Toluen apolar bir çözücü olmakla birlikte içerdiği metil (-CH₃) grubunun reaktivitesi yanı sıra sebep olduğu asimetri nedeniyle iyi bir organik çözücüdür.

Literatüre göre, alkid reçinelerin yapısındaki OH ve COOH gibi polar gruplar nedeniyle çeşitli polar (etanol, asetonitril vb) ve non-polar (toluen) çözücülerde bir miktar çözüldüğü bilinmektedir [Sarwono ve diğ., 2018; Essien ve diğ., 2016; Isaac ve Nsi, 2013]. Ancak, yapılarındaki rijit aromatik parçaların mevcudiyetinden dolayı alkid reçinelerin kimyasal direnci tatmin edicidir [Gogoi ve diğ., 2015b].

Tablo 5.12, Tablo 5.13 ve Tablo 5.14 incelendiğinde, harman bileşiminde yer alan ve tek başına kullanılığında hiçbir çözücünden etkilenmeyen kısa yağlı alkid reçineler (MRKA, MBKA, TKA) ile hazırlanan AR/MFR/KR harman filmlerinin bazılarının toluen ve asetondan etkilenmeye başladığı ve harman filmlerinde çözücüye karşı bir hassasiyet olduğu gözlenmiştir. Laboratuvarında sentezlenen kısa yağlı alkid reçineler tüm çözücülere karşı mükemmel dayanım göstermesine karşın, bu reçineler ile hazırlanan harmanlarda gözlenen çözücü hassasiyeti, harman bileşimindeki ER içeriği ile ilişkilendirilebilir. ER'nin daha fazla polar gruba sahip olması nedeniyle harman filmlerinin çözücü dayanımını bir miktar düşürdüğünü söylemek mümkündür. Ayrıca çok düzenli bir davranış olmasa da AR/MFR/KR harmanlarında daha düşük oranda (%5) ER kullanımı durumunda, filmler sadece toluenden etkilenirken, harmandaki ER oranı arttırıldığında (%10-15), filmlerin asetondan da etkilenmeye başladığı görülmüştür.

Kısa yağlı yağ asidi-alkidi: Kısa yağlı BHET esaslı yağ asidi-alkidi YBKA ile hazırlanan YBKA/MFR/ER-70/30/10 harman filminin Bulgular bölümünde sunulan kimyasal yüzey örtü özellikleri incelendiğinde (Tablo 4.108, 4.109, 4.110), harman filminin mükemmel kimyasal (alkali, asit, tuz, su) dayanım ve çevre dayanımı gösterdiği görülmüştür. Yağ asidi yöntemi ile sentezlenmiş kısa yağlı YBKA esaslı harman filminin, diğer monogliserid alkidleri (MRKA,

MBKA) ve ticari TKA alkidi esaslı kısa yağlı AR/MFR/ER harmanları gibi çözücülerden etkilendiği ve test kapsamında kullanılan metanol, toluen, etil asetat ve aseton çözücülerinin varlığında kabardığı görülmüştür. Yağ asidi-alkidi (YBKA) ile hazırlanan bu harman, monogliserid-alkidi (MBKA) ile hazırlanan muadili harman (MBKA/MFR/ER-70/30/10) ile karşılaştırıldığında, her iki harman filminin de benzer şekilde mükemmele yakın bir kimyasal dayanım gösterdiği görülmektedir. YBKA ve MBKA harman filmlerinin kimyasal yüzey örtü testlerinde, alkid reçinelerin sentez bileşimlerinden ve sentez koşullarından kaynaklı bir farklanma gözlenmemiştir.

- ***Uzun Yağlı AR/KR/ER Harmanları Fiziksel Yüzey Örtü Test Sonuçları***

Uzun yağlı referans monogliserid-alkidi (MRUA), uzun yağlı BHET esaslı monogliserid-alkidi (MBUA), uzun yağlı ticari alkid (TUA) ve uzun yağlı BHET esaslı yağ asidi-alkidi (YBUA) kullanılarak hazırlanan 50 µ'luk fırınlanmış AR/KR/ER harman filmlerinin fiziksel yüzey örtü testlerinde elde edilen sonuçlar, aşağıda ayrı başlıklar halinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Öncelikle, harman filmlerinin havada (oda şartlarında) kuruma takibi yapılmış ve kuruma davranış profili belirlenmiştir. Daha sonra, kurutucu ve sertleştirici ilavesi ile hazırlanan tüm harman filmleri oda koşullarında 24 saat bekletilmiş ve takiben 120°C'de 1 saat fırındandıktan 72 saat sonra tüm fiziksel yüzey örtü testleri fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

♦ ♦ ***Kuruma Derecesi:*** Harman bileşiminde yer alan KR, polimer zincirinde karbonil grupları içeren termoplastik bir reçine olup, literatürde yer alan alkid/KR harman çalışmalarında ifade edildiği gibi, kuruma sırasında KR'deki karbonil grupları, alkid reçinedeki metilen gruplarını aktive etmektedir. KR; uygun kurutucuların varlığında oksidatif kürlenme gösteren ve çapraz bağların oluşumu sırasında atmosferdeki oksijeni alıp film oluşturarak kuruyan alkid ile birlikte kullanıldığında; alkid/KR harmanının hem oksijen aktivasyonu hem de çözücü buharlaşması aynı anda gerçekleşmekte, böylece kuruma hızlanmaktadır. [Azimi ve diğ., 2013; Athawale ve Chamankar, 1998]. Literatürde yer alan çalışmada, yüzey örtü test sonuçlarına göre, ağ. 70/30 oranında hazırlanan alkid/KR harmanının en iyi sonuçları verdiği, harmanda kullanılan KR oranı arttıkça, kuruma süresinde azalma gözlemlendiği, KR'deki karbonil gruplarının alkid reçinedeki metilen gruplarını aktive etmesine bağlı olarak kuruma hızının arttığı ifade edilmiştir [Azimi ve diğ., 2013]. Bu doğrultuda, tez kapsamında hazırlanan ve yarı-kuruyan/okside olabilen ayçiçek yağı esaslı hava kurumalı uzun yağlı alkid reçine içeren 50 µ'luk AR/KR/ER üçlü harman filmlerinin havada kuruma takibi yapılmış ve elde edilen kuruma davranış profilleri ve nihai kuruma dereceleri Tablo 5.15'de topluca sunulmuştur.

Tablo 5.15: Uzun yağlı AR/KR/ER harman filmlerinin havada kuruma davranış profilleri ve nihai kuruma dereceleri.

<i>Referans MRUA alkid reçine ile hazırlanan harmanlar</i>			
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
24 saat	4	4	4
72 saat	7	7	6
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
24 saat	3	2	3
72 saat	6	6	6
96 saat	7	6	6
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
24 saat	2	-	-
48 saat	3	Dokunma Kuruması	Dokunma Kuruması
96 saat	6	6	6
<i>BHET esaslı MBUA alkid reçine ile hazırlanan harmanlar</i>			
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
24 saat	5	5	5
48 saat	6	6	6
72 saat	7	7	6
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
24 saat	2	3	3
48 saat	5	6	6
96 saat	6	6	6
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
24 saat	2	-	-
48 saat	3	Dokunma Kuruması	2
72 saat	5	4	5
96 saat	6	6	6
<i>Ticari TUA alkid reçine ile hazırlanan harmanlar</i>			
Süre	TUA/KR/ER 60/40/5	TUA /KR/ER 70/30/5	TUA /KR/ER 80/20/5
24 saat	3	3	3
48 saat	6	6	7
72 saat	6	6	7
Süre	TUA/KR/ER 60/40/10	TUA/KR/ER 70/30/10	TUA/KR/ER 80/20/10
24 saat	3	3	3
48 saat	3	6	6
72 saat	6	6	6
Süre	TUA/KR/ER 60/40/15	TUA/KR/ER 70/30/15	TUA/KR/ER 80/20/15
24 saat	4	3	4
48 saat	5	3	4
72 saat	6	6	6

Tablo 5.15 incelendiğinde, uzun yağlı referans alkid reçine (MRUA) ve BHET esaslı alkid reçine (MBUA) kullanılarak hazırlanan AR/KR/ER harman filmlerinde, %5 ER oranlarında, %10 ve %15 ER içeren harmanlara göre, ilk 24 saatte havada kuruma hızının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu filmlerde, 72 ve 96 saat sonunda da benzer sonuçların elde edildiği, harman

bileşiminde ER oranındaki artış ile kuruma hızının düştüğü görülmüştür. Uzun yağlı ticari alkid (TUA) harmanlarında ise, ER oranlarındaki değişim ile nihai kuruma dereceleri arasında belirgin bir farklanma gözlenmiştir. Ancak, MRUA ve MBUA harmanlarında gözlemlendiği gibi, ER oranının %5 olduğu TUA harman filmlerinde kuruma daha hızlı gerçekleşmiş, filmler 48 saat sonunda 6. veya 7. kuruma derecesine ulaşmıştır. Çok düzenli olmasa da KR oranındaki artış MRUA ve MBUA alkid reçine içeren harman filmlerinde kuruma hızını bir miktar arttırıp kuruma süresini azaltırken, TUA alkid reçine ile hazırlanan harman filmlerinde ise kuruma hızını bir miktar azaltıp kuruma süresini arttırmıştır.

Havada nispeten yavaş kuruyan AR/KR/ER harman filmlerinin bazıları 72 veya 96 saat sonunda 6. kuruma derecesinde kaldığından, filmler 120°C’de, 1 saat fırınlanarak kurumaları hızlandırılmış ve tüm harman filmleri 7. kuruma derecesine ulaşmıştır.

♦ ♦ **Diğer Fiziksel Yüzey Örtü Testleri:** Fiziksel yüzey örtü testleri tabloları (4.114-4.116, 4.124-4.126, 4.134-4.136 ve 4.144) Bulgular bölümünde ayrı ayrı sunulan MRUA, MBUA, TUA ve YBUA uzun yağlı alkid reçine harmanlarının; sertlik, parlaklık, adhezyon, darbe dayanımı ve aşınma dayanımı test sonuçları Tablo 5.16, 5.17, 5.18 ve 5.19’da topluca sunulmuştur.

Tablo 5.16: MRUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	136	135	97
Parlaklık (Gloss Unit)	128	138	154
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2000	1050	1000
	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	140	67	45
Parlaklık (Gloss Unit)	135	136	146
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	800	1200	1200
	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	48	45	34
Parlaklık (Gloss Unit)	137	125	150
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	400	800	750

Tablo 5.17: MBUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	202	191	159
Parlaklık (Gloss Unit)	128	133	128
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2500	1200	1550
	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	114	98	70
Parlaklık (Gloss Unit)	136	132	139
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1700	1100	1100
	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	81	74	72
Parlaklık (Gloss Unit)	130	128	125
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1400	950	1200

Tablo 5.18: TUA/KR/ER harmanları fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	TUA/KR/ER 60/40/5	TUA/KR/ER 70/30/5	TUA/KR/ER 80/20/5
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	90	62	48
Parlaklık (Gloss Unit)	142	66	46
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1100	1800	2500
	TUA/KR/ER 60/40/10	TUA/KR/ER 70/30/10	TUA/KR/ER 80/20/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	91	38	60
Parlaklık (Gloss Unit)	113	129	55
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	3200	2800	1400
	TUA/KR/ER 60/40/15	TUA/KR/ER 70/30/15	TUA/KR/ER 80/20/15
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	7	7	7
Sertlik (König saniyesi)	48	30	37
Parlaklık (Gloss Unit)	78	91	88
Adhezyon (%)	100	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	600	1200	1400

◆ ◆ **Sertlik:** KR, boya ve cila gibi yüzey kaplama maddelerinde sertlik ve parlaklığı arttırmak ve kaplamaların hızlı kurumalarını sağlamak için kullanılmaktadır [Tamküpeli, 2004]. Bisfenol-A bileşeni ile sert ER'ler elde edilmektedir [Lee ve Neville, 1967]. Alkid/KR ikili harmanları ile ilgili bir çalışmada; harman bileşimindeki KR oranında ağ. %30'a kadar olan artış, harman filmlerinin sertlik değerlerini belirgin ölçüde arttırmış, ancak aynı eğilim %40 ve %50 KR oranlarında gözlenmemiştir [Erol, 2021]. Literatürde yer alan diğer bir çalışmada, alkid/KR sistemlerinde, KR oranı arttıkça sertlik değerinde artış gözlenmiş ve bunun kuruma özelliği ile bağlantılı olduğu belirtilmiştir [Azimi ve diğ., 2013]. Alkid/KR harmanları ile ilgili diğer çalışmalarda ise, KR oranının %20-%40 aralığında sertliği artırıcı etki yaptığı, ancak daha düşük ve daha yüksek oranlarda sertlik değerinin düştüğü belirtilmiştir [Athawale ve Chamankar, 1998; Athawale ve Chamankar, 2000].

Tablo 5.16 incelendiğinde, laboratuvarında sentezlenen uzun yağlı referans alkid reçine (MRUA) ile hazırlanan MRUA/KR/ER harmanlarından, harmanı oluşturan reçine oranlarına göre değişen sertlikte (sert, orta sert ve yumuşak) filmler elde edildiği görülmüştür. Harman bileşiminde yer alan alkid reçine oranı arttıkça sertlik azalırken, KR oranı arttıkça sertlik artmıştır. Bununla birlikte ER oranı arttığında ise, sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Harman yapısında yer alan reçinelerin farklı kombinasyonları sertlik değerini etkilemektedir. Hem alkid reçinelerin otooksidasyonu için kurutucu, hem epoksi sertleştirici hem de alkid ile reaksiyon verebilen ER ve KR'lerin tümünü birden içeren bu sistemin fırınlanması esnasında meydana gelmesi muhtemel çapraz bağlanma reaksiyonlarının, harman bileşimini meydana getiren reçinelerin oranlarına göre, farklı hızlarda ve oranlarda gerçekleşmesi muhtemeldir. Dolayısıyla bu durumun, farklı reçine oranlarında, farklı kuruma sürelerine/derecelerine ve farklı sertlik değerlerine sebep olması muhtemeldir.

Tablo 5.17 incelendiğinde, laboratuvarında sentezlenen uzun yağlı BHET esaslı alkid reçine (MBUA) ile hazırlanan MBUA/KR/ER harmanlarından; çok sert, sert ve orta sert filmler elde edildiği görülmüştür. Referans alkid reçine (MRUA) harman filmlerinde olduğu gibi, burada da harman bileşiminde yer alan alkid reçine oranı arttıkça sertlik azalırken, KR oranı arttıkça sertlik artmıştır. Bununla birlikte ER oranı arttığında ise, sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Genel olarak, BHET esaslı alkid MBUA harman filmlerinin sertlik değerleri, referans alkid MRUA harman filmlerinden bir miktar yüksektir. Bu durum BHET'in pozitif katkısına işaret etmektedir.

Tablo 5.18 incelendiğinde, ticari uzun yağlı alkid reçineler (TUA) ile hazırlanan TUA/KR/ER harmanlarından, harman bileşimini oluşturan reçinelerin oranlarına göre değişen sertlikte (orta sertte yakın ve yumuşak) filmler elde edildiği görülmüştür. Genel olarak, ticari alkid (TUA) ile hazırlanan harman filmlerinin sertlik değerleri, referans alkid (MRUA) ve BHET esaslı (MBUA) harman filmlerine göre biraz daha düşük olmakla birlikte, MRUA ve MBUA harman filmleri ile benzer bir davranış göstermiştir. Burada da harman bileşiminde yer alan alkid reçine oranı arttıkça sertlik azalırken, KR oranı arttıkça sertlik artmıştır. ER oranı arttığında ise, sertlik değerlerinin azaldığı görülmüştür.

♦ ♦ **Parlaklık:** KR; açık rengi, iyi parlaklığı ve mükemmel ışık stabilitesinden dolayı alkid reçine harmanlarında parlaklığı artırıcı etki yapmaktadır. Literatürde, artan KR konsantrasyonu ile alkid/KR harman filminin parlaklığında kademeli bir artış gözlemlendiği belirtilmiştir [Athawale ve Chamankar, 1998; Athawale ve Chamankar, 2000; Azimi ve diğ., 2013].

Tablo 5.16 incelendiğinde, MRUA harman filmlerinin parlaklık değerlerinin, harman bileşiminde yer alan alkid reçine oranı arttıkça arttığı görülmektedir. Tablo 5.17’de görüldüğü gibi MBUA harman filmlerinin parlaklık değerleri ise, harman bileşiminde yer alan reçine oranlarındaki değişimlere göre pek fazla değişmemiştir. BHET esaslı alkid (MBUA) harman filmlerinin parlaklık değerleri, referans alkid (MRUA) harman filmlerinden bir miktar daha düşük olmakla birlikte aralarında belirgin bir fark yoktur. Tablo 5.18’de görüldüğü gibi, ticari TUA harman filmlerinde, harmanları oluşturan reçinelerin oranlarına göre değişen parlaklık değerleri gözlenmiş, harman bileşiminde yer alan alkid reçine oranı arttıkça parlaklık azalmış ve genel olarak parlak, yarı parlak veya yarı mat filmler elde edilmiştir. Burada, ticari alkidlerin MSDS formunda belirtilen çözücü uyumsuzluğuna bağlı olarak meydana gelen bulanıklığın etkisi olması da muhtemeldir.

♦ ♦ **Adhezyon (yapışma):** KR’ler; kaplamaların kuruma, sertlik, adhezyon ve parlaklık geliştirmek amacıyla, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak kullanılmaktadır [Tamküpeli, 2004; Kızılcan ve Dinçer, 2013]. Alkid/KR harmanlarında, KR oranı adhezyonu arttırmakta, ancak bunun için harman bileşiminde yer alan alkidin içeriğine göre gerekli olan optimum alkid/KR oranı (70/30, 50/50 vb.) değişmektedir [Athawale ve Chamankar, 1998; Athawale ve Chamankar, 2000; Azimi ve diğ., 2013].

Tablo 5.16, 5.17 ve 5.18’de sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, tüm uzun yağlı alkid içeren harman serilerinde, harman bileşimlerindeki/oranlarındaki değişimler ve harman bileşiminde

BHET esaslı alkid kullanımı, adhezyon özelliklerini etkilememiş, adhezyonu mükemmel harman filmleri elde edilmiştir.

♦ ♦ **Darbe dayanımı (esneklik):** Literatürde, alkid/KR harmanlarında, 60/40 ve 50/50 olan alkid/KR oranlarında, maksimum darbe dayanımı gözlenmiştir. Harmanlarda, KR oranı %50'nin üzerine çıktığında darbe dayanımının kademeli olarak düştüğü görülmüştür [Athawale ve Chamankar, 2000]. Darbe dayanımı, esneklik dolayısıyla uzama özelliği ile ilişkilidir. Literatürdeki bir çalışmada, kalay plakalar üzerine hazırlanan alkid/KR harman filmlerin esnekliği, konik bir mandrel ile ölçülmüş ve harman filmleri tüm oranlarda testi geçmiştir [Athawale ve Chamankar, 1998]. Benzer bir çalışmada, alkid/KR harman filmlerinin esnekliği, mandrel kullanılarak ve darbe dayanımı da düşen ağırlık testi ile ölçülmüş, hazırlanmış alkid/KR harman filmlerinin tüm oranlarda (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) esnek olduğu, herhangi bir çatlama veya soyulma olmadığı ve testleri geçtiği belirtilmiştir. %20-30 aralığına KR içeren harman filmlerinin darbe dayanımında gelişme gözlenmiştir. Bu gelişme, KR'nin daha yoğun rijit sıklık yapısının kürlenmiş film ağına dâhil edilmesine ve harman bileşenlerinin mükemmel yapısal uyumluluğuna bağlanmıştır. %50 KR oranından sonra, alkide göre darbe direnci daha az olan KR'nin harman bileşiminde baskın faz olması sebebiyle, darbe dayanımında kademeli bir düşüşün görülmesi öngörülmüştür [Azimi ve diğ., 2013].

Tablo 5.16, 5.17 ve 5.18'de sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, tüm uzun yağlı alkid içeren harman serilerinde, harman bileşimlerindeki/oranlarındaki değişimler ve harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımı, darbe dayanımı özelliklerini etkilememiş, tüm harman oranlarında darbe dayanımı mükemmel harman filmleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, uzun yağlı ticari alkid (TUA) ve kısa yağlı ticari alkid (TKA) içeren harman filmleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, TUA harman filmlerinin darbe dayanımının artarak TKA harman filmlerinde gözlenen 50 kg.cm değerinden (Tablo 5.10), 200 kg.cm değerine ulaştığı görülmektedir. Yağ uzunluğunun artmasına bağlı olarak artan esneklik darbe dayanımını arttırmıştır. Tablo 5.10'da sunulan TKA harman filmlerinin sertlik değerlerinin TUA harman filmlerinden yüksek olması da bu durum ile ilişkilidir.

♦ ♦ **Aşınma dayanımı:** SHF'den elde edilen izosiyanat sonlu prepolimerler, otomobil sanayiinde aşınmaya karşı direnç sağlamak için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [Yivlik, 2016]. ER için kürleme maddesi olarak modifiye SHF'in kullanıldığı bir başka çalışmada, mekanik dayanımı yüksek ER-modifiye KR sistemleri hazırlanmıştır [Thakor ve diğ., 2010].

Tablo 5.16, 5.17 ve 5.18’de sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, tüm uzun yağlı alkid reçine harman serilerinde aşınma dayanımları, sertlik özellikleri gibi, harmanı oluşturan reçine komponentlerinin oranlarına göre değişkenlik göstermiştir. BHET içeren MBUA esaslı harman filmlerinin aşınma dayanımları, referans MRUA alkid reçine harman filmlerine benzer veya daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. TUA ticari alkid harman filmlerinin aşınma dayanımları ise, referans alkid reçine ve BHET esaslı alkid reçine ile hazırlanan MRUA ve MBUA harman filmlerine benzer veya daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Genel olarak, BHET kullanımının fiziksel yüzey örtü özelliklerine olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

Uzun yağlı yağ asidi-alkidi: Uzun yağlı BHET esaslı yağ asidi-alkidi YBUA ile hazırlanan YBUA/KR/ER-70/30/10 harman filminin Bulgular bölümünde sunulan fiziksel yüzey örtü özellikleri Tablo 5.19’da, muadili olan monoglisericid-alkidi MBUA harman filminin sonuçları ile birlikte karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 5.19: YBUA/KR/ER-70/30/10 harmanı fiziksel yüzey örtü testleri sonuçları.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	YBUA/KR/ER Yağ asidi-alkidi YBUA 70/30/10	MBUA/KR/ER Monoglisericid-alkidi MBUA 70/30/10
Kuruma Derecesi (fırınlama sonrası)	6	7
Sertlik (König saniyesi)	17	98
Parlaklık (Gloss Unit)	140	132
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	650	1100

Tablo 5.19 incelendiğinde, yapısında diol komponenti yerine %100 oranında BHET içeren yağ-asidi alkid (YBUA) kullanılarak hazırlanan harman filminin oldukça yumuşak olduğu görülmektedir. Harman filmi, 120°C’de 1 saat fırınlama sonunda, diğer uzun yağlı alkid reçine harman filmlerinin aksine, 7. kuruma derecesine ulaşamamış, 6. kuruma derecesinde kalmıştır. YBUA ile hazırlanan çok parlak (140 GU) YBUA/KR/ER harman filminin, adhezyonu ve darbe dayanımı mükemmeldir. Bununla birlikte, aşınma dayanımı değerinin oldukça düşük olduğu (650 mL kum) görülmüştür. 6. kuruma derecesinde kalan bu harman filminin tekrar fırınlanması ve 7. kuruma derecesine ulaşması durumunda sertlik ve aşınma dayanımı özelliklerinin, çapraz bağlanma reaksiyonlarının tamamlanması ile iyileşmesi muhtemeldir.

Yağ asidi-alkidi YBUA esaslı harmanın tüm fiziksel test sonuçları; aynı oranlarda hazırlanan ve Tablo 5.17’de sunulan muadili monoglisericid-alkidi MBUA esaslı harman (MBUA/KR/ER-70/30/10) sonuçları ile karşılaştırıldığında, nispeten sert (98 könig saniyesi) olan MBUA

filminin aksine oldukça yumuşak YBUA filmi (17 könig saniyesi) elde edilmiştir. Ayrıca, YBUA ve MBUA alkidlerinin her ikisi ile de, mükemmel adhezyonu olan, darbe dayanımı yüksek, çok parlak filmler elde edilmiştir. Ancak, YBUA esaslı harman filminin aşınma dayanımı (650 mL kum) muadili olan monoglisericid-alkidi-MBUA esaslı harman filminin aşınma dayanımına (1100 mL kum) göre daha düşüktür. YBUA ve MBUA harman filmlerinde gözlenen bu sonuçların, alkid reçinelerin sentez bileşimlerinden ve sentez koşullarından kaynaklı yapısal farklanmalardan kaynaklanması muhtemeldir.

• ***Uzun Yağlı AR/KR/ER Reçine Harmanları Kimyasal Yüzey Örtü Test Sonuçları***

MRUA, MBUA, TUA ve YBUA kullanılarak hazırlanan 50 µ'luk fırınlanmış AR/KR/ER harman filmlerinin kimyasal yüzey örtü testlerinde elde edilen sonuçlar, aşağıda ayrı başlıklar halinde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kurutucu ve sertleştirici ilavesi ile hazırlanan tüm harman filmleri oda koşullarında 24 saat bekletilmiş ve takiben 120°C'de 1 saat fırınlandıktan 72 saat sonra tüm fiziksel yüzey örtü testleri fırınlanmış 50 µ'luk filmlere uygulanmıştır.

♦♦ ***Alkali dayanımı:*** MRUA, MBUA, TUA ve YBUA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların, 0,1 M NaOH ve %3 NaOH ile yapılan alkali dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.117-4.118, 4.127-4.128, 4.137-4.138 ve 4.145) Bulgular bölümünde sunulmuştur. Bulgular bölümünde ayrıntılı olarak sunulan bu tablolar, Tablo 5.20-5.21, 5.22-5.23, 5.24-5.25 ve 5.26'da özetlenerek ve birbirleri ile karşılaştırmalı olarak topluca sunulmuştur.

Alkid-hint yağı-ER kondensatı ve KR harmanlarının hazırlandığı çalışmada, ER ve KR oranındaki artışın harman filminin alkali dayanımını arttırdığı belirtilmiştir [Patel ve diğ., 2009]. Alkid reçinenin, KR ile modifiye edildiği bir başka çalışmada da kimyasal yüzey örtü test sonuçlarına göre, KR oranının artması ile alkid/KR harman filmlerinde alkali dayanımının arttığı rapor edilmiştir [Azimi ve diğ., 2013].

Tez kapsamında, kısa yağlı alkid reçine harmanlarının aksine, uzun yağlı alkid reçineler kullanılarak hazırlanan bazı harman filmlerinin alkali çözeltisinden etkilendiği ve alkali dayanımlarının harmanı oluşturan reçinelerin bileşimlerinin değişimine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.20: MRUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testleri sonuçları.

Süre	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
7 saat	EY	EY	EY
24-96 saat	EY	EY	KYA
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
96 saat	EY	EY	EY
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
96 saat	EY	EY	EY

EY: Etkilenme Yok, KYA: Kısmi Yüzeyden Ayrılma.

Tablo 5.20 incelendiğinde, referans uzun yağlı alkid reçine (MRUA) ile hazırlanan MRUA/KR/ER harman filmlerinin, genel olarak 0,1 M NaOH çözeltisinden etkilenmediği görülmektedir. Sadece; alkid reçine (MRUA) oranının en yüksek (%80), KR (%20) ve ER (%5) oranlarının en düşük olduğu (80/20/5) harman filmi ilk 7 saat boyunca alkali çözeltisinden etkilenmemiş ancak 24 saat sonunda, filmde kısmi yüzeyden ayrılma gözlenmiştir. Bununla beraber, alkaliden etkilenen 80/20 oranlarındaki alkid/KR serisinde, ER oranı %5'den %10'a ve %15'e arttırıldığında alkali dayanımı iyileşmiştir.

Tablo 5.21: MRUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (%3 NaOH) testleri sonuçları.

Süre	MRUA/KR/ER 60/40/5	MRUA/KR/ER 70/30/5	MRUA/KR/ER 80/20/5
30 dk	EY	EY	ÇS
1 saat	EY	EY	KYA
3 saat	EY	ÇS	TYA
6 saat	EY	ÇS	-
24-48-72 saat	KYA	KYA	-
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/10	MRUA/KR/ER 70/30/10	MRUA/KR/ER 80/20/10
6 saat	EY	EY	EY
24 saat	EY	EY	KYA
48 saat	K	ÇS	KYA
72 saat	K	K	KYA
Süre	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
6 saat	EY	EY	EY
24-48 saat	EY	EY	K
72 saat	EY	K	ÇS

EY: Etkilenme Yok, K: Kabarma, KYA: Kısmi Yüzeyden Ayrılma, TYA: Tamamen Yüzeyden Ayrılma, ÇS: Çözeltide Sararma.

Tablo 5.21 incelendiğinde, uzun yağlı referans alkid MRUA ile hazırlanan MRUA/KR/ER harman filmlerinin, harman bileşimine ve reçine oranlarına göre değişkenlik göstermekle birlikte, genel olarak %3 NaOH çözeltisinden etkilendiği görülmektedir. Alkid ve KR oranı sabit tutularak ER oranının arttırıldığı harman serileri incelendiğinde, ER oranı arttırıldıkça alkali dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. KR ve ER oranları birlikte arttırıldığında ise, alkali

dayanımlarının daha da arttığı gözlenmiştir. En iyi sonuç, %60 alkid, %40 KR, %15 ER içeren MRUA/KR/ER harman filminde elde edilmiş olup, harman filmi 72 saat sonunda %3 NaOH çözeltisinden hiçbir şekilde etkilenmemiştir.

Tablo 5.22: MBUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testleri sonuçları.

Süre	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
7 saat	EY	EY	EY
24-96 saat	EY	EY	KYA
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
7-24-96 saat	EY	EY	EY
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
7-24-96 saat	EY	EY	EY

EY: Etkilenme Yok, KYA: Kısmi Yüzeyden Ayrılma.

Tablo 5.22 incelendiğinde, uzun yağlı BHET esaslı MBUA ile hazırlanan MBUA/KR/ER harman filmlerinin, referans alkid reçine (MRUA) içeren harman filmleri ile aynı şekilde sonuç verdiği ve genel olarak 0,1 M NaOH çözeltisinden etkilenmediği görülmektedir. Sadece, MBUA oranının %80 olduğu harman filminde, 24-96 saat sonunda kısmi yüzeyden ayrılma gözlenmiş ancak bu seride ER oranı %5'den %10'a arttırıldığında, alkali dayanımı iyileşmiştir.

Tablo 5.23: MBUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (%3 NaOH) testleri sonuçları.

Süre	MBUA/KR/ER 60/40/5	MBUA/KR/ER 70/30/5	MBUA/KR/ER 80/20/5
30 dk	EY	EY	EY
1 saat	EY	ÇS	ÇS
3 saat	EY	K	TYA
6 saat	EY	K	-
24 saat	ÇS	KYA	-
48-72 saat	KYA	KYA	-
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/10	MBUA/KR/ER 70/30/10	MBUA/KR/ER 80/20/10
6 saat	EY	EY	EY
24 saat	EY	K	KYA
48 saat	K	ÇS	KYA
72 saat	K	KYA	KYA
Süre	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
6-24 saat	EY	EY	EY
48 saat	EY	EY	ÇS
72 saat	EY	K	ÇS

EY: Etkilenme Yok, K: Kabarma, KYA: Kısmi Yüzeyden Ayrılma, TYA: Tamamen Yüzeyden Ayrılma, ÇS: Çözeltide Sararma.

Tablo 5.23 incelendiğinde, uzun yağlı BHET esaslı alkid MBUA ile hazırlanan MBUA/KR/ER harman filmlerinin, referans uzun yağlı alkid reçine (MRUA) harman filmleri ile benzer şekilde sonuçlar verdiği görülmektedir. MBUA harman filmlerinin, harmanı oluşturan reçine bileşimlerine ve oranlarına göre değişkenlik göstermekle birlikte, genel olarak %3 NaOH çözeltisinden etkilendiği görülmektedir. Alkid ve KR oranı sabit tutularak ER oranının arttırıldığı harman serileri incelendiğinde, ER oranı arttırıldıkça alkali dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. KR ve ER oranları birlikte arttırıldığında ise alkali dayanımlarının daha da arttığı gözlenmiştir. En iyi sonuç, %60 alkid reçine, %40 KR ve %15 ER içeren MBUA/KR/ER harman filminde elde edilmiş olup, harman filmi 72 saat sonunda %3 NaOH çözeltisinden hiçbir şekilde etkilenmemiştir. BHET esaslı MBUA harman filmlerinin alkali dayanım özelliklerinin referans MRUA harman filmleri ile çok benzer olması, alkid reçine yapısına BHET ilavesinin olumlu veya olumsuz herhangi bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.24: TUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (0,1 M NaOH) testleri sonuçları.

Süre	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm Oranlar	TUA/KR/ER Tüm oranlar
96 saat sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Tablo 5.24 incelendiğinde, uzun yağlı ticari alkid reçine (TUA) ile hazırlanan harman filmlerinin hiçbirinin 0,1 M NaOH çözeltisinden etkilenmediği görülmektedir.

Tablo 5.25: TUA/KR/ER harmanları alkali dayanımı (%3 NaOH) testleri sonuçları.

Süre	TUA/KR/ER 60/40/5	TUA/KR/ER 70/30/5	TUA/KR/ER 80/20/5
30 dk	EY	EY	EY
1 saat	EY	ÇS	ÇS
3 saat	EY	ÇS	TYA
6 saat	EY	ÇS	-
24-48-72 saat	EY	KYA	-
Süre	TUA/KR/ER 60/40/10	TUA/KR/ER 70/30/10	TUA/KR/ER 80/20/10
1-3-6 saat	EY	EY	EY
24 saat	EY	K	KYA
48 saat	EY	ÇS	KYA
72 saat	EY	KYA	KYA
Süre	TUA/KR/ER 60/40/15	TUA/KR/ER 70/30/15	TUA/KR/ER 80/20/15
6 saat	EY	EY	EY
24 saat	M	EY	ÇS
48 saat	ÇS	EY	ÇS
72 saat	ÇS	K	ÇS

EY: Etkilenme Yok, K: Kabarma, KYA: Kısmi Yüzeyden Ayrılma, TYA: Tamamen Yüzeyden Ayrılma, ÇS: Çözeltide Sararma, M: Matlaşma.

Tablo 5.25 incelendiğinde, uzun yağlı ticari alkid TUA ile hazırlanan TUA/KR/ER harman filmlerinin, harmanı oluşturan reçine bileşimlerine ve oranlarına göre değişkenlik göstermekle birlikte, genel olarak %3 NaOH çözeltisinden etkilendiği görülmektedir. Bununla birlikte, %70 ve 80 ticari alkid reçine içeren TUA/KR/ER harmanlarında, harmanı oluşturan diğer reçinelerin (KR ve ER) oranları arttırıldığında alkali dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Referans (MRUA) ve BHET esaslı (MBUA) harman serilerinden farklı olarak, %60 ticari alkid reçine içeren harman filmlerinde ise, ER oranı %15'e arttırıldığında harman filminin alkaliden etkilenmeye başladığı görülmüştür. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan uzun yağlı referans MRUA ve BHET esaslı MBUA alkid reçinelerin oldukça düşük olan alkali dayanımları (Tablo 5.5), KR ve ER ilavesiyle belirgin ölçüde iyileşmiştir.

♦ ♦ **Asit dayanımı:** MRUA, MBUA, TUA ve YBUA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların %3 H₂SO₄ ile yapılan asit dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.119, 4.129, 4.139 ve 4.146) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Alkid/KR harmanları ile ilgili benzer iki çalışmada, harman bileşimindeki KR oranı %20'nin üzerine çıktığında asit dayanımının iyileştiği gözlenmiştir [Athawale ve Chamankar, 1998; Athawale ve Chamankar, 2000]. Diğer benzer çalışmalarda da, KR (SHF) oranındaki artış ile asit dayanımının olumlu etkilendiği belirtilmiştir [Patel ve diğ., 2009; Azimi ve diğ., 2013].

Tablo 4.119, 4.129 ve 4.139'da sunulan MRUA, MBUA ve TUA harman filmlerinin asit dayanımı test sonuçları incelendiğinde, tüm harman filmlerinin 72 saat boyunca asit çözeltisinden etkilenmediği ve asit dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan MRUA, MBUA ve TUA alkid reçinelerinin zaten mükemmel olan asit dayanımları, KR ve ER ile yapılan modifikasyon ile değişmemiştir. Ayrıca, harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımının asit dayanımına negatif bir etkisi olmamıştır.

♦ ♦ **Tuz Dayanımı:** MRUA, MBUA, TUA ve YBUA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların %5 NaCl ile yapılan tuz dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.120, 4.130, 4.140 ve 4.146) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Alkid reçinenin, KR ile modifiye edildiği bir çalışmada, KR oranının artması ile alkid/KR harman filmlerinin NaCl çözeltisinden bir miktar etkilendiği görülmüştür [Azimi ve diğ., 2013]. Çeşitli oranlarda alkid/KR içeren harman sistemlerinin hazırlandığı başka bir çalışmada ise,

harman filmlerinin tüm KR oranlarında tuzlu su dayanımları mükemmel olarak bulunmuştur [Erol, 2021].

Tablo 4.120, 4.130 ve 4.140’da sunulan MRUA, MBUA ve TUA harman filmlerinin tuz dayanımı test sonuçları incelendiğinde, tüm harman filmlerinin 72 saat boyunca NaCl çözeltisinden etkilenmediği ve tuz (tuzlu su) dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan MRUA, MBUA ve TUA alkid reçinelerinin zaten mükemmel olan tuz dayanımları, KR ve ER ile yapılan modifikasyon ile değişmemiştir. Ayrıca, harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımının tuz dayanımına negatif bir etkisi olmamıştır.

♦ ♦ **Su Dayanımı:** MRKA, MBKA, TKA ve YBKA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların destile su ile yapılan su dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.122, 4.132, 4.142 ve 4.148) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Alkid/KR/ER sisteminin incelendiği bir çalışmada, su dayanımının KR miktarı arttıkça genellikle azaldığı, ER miktarı arttıkça da iyileştiği rapor edilmiştir [Patel ve diğ., 2009]. Alkid/KR harmanları ile ilgili çalışmalarda, harman bileşimindeki KR oranı %20-30’un üzerine çıktığında, harman filmlerinin destile sudan etkilendiği gözlenmiştir [Athawale ve Chamankar, 1998; Athawale ve Chamankar, 2000; Azimi ve diğ., 2013]. Alkid/KR harmanının su dayanımının azalmasında, KR (SHF)’nin sahip olduğu yüksek OH değerinin etkin olduğu belirtilmiştir [Azimi ve diğ., 2013]. Bununla birlikte bir başka çalışmada, çeşitli oranlarda (alkid/KR: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) hazırlanan alkid/KR harman filmlerinin tüm KR oranlarında destile su dayanımları mükemmel olarak bulunmuştur [Erol, 2021].

Tablo 4.122, 4.132 ve 4.142’de sunulan MRUA, MBUA ve TUA harman filmlerinin su dayanımı test sonuçları incelendiğinde, tüm harman filmlerinin 18 saat boyunca oda koşullarında destile sudan etkilenmediği ve su dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan MRUA, MBUA ve TUA alkid reçinelerinin zaten mükemmel olan su dayanımları, KR ve ER ile yapılan modifikasyon ile değişmemiştir. Literatürde sunulan ve KR oranındaki artış ile su dayanımının azaldığını ifade eden çalışmaların aksine, tez kapsamında hazırlanan harman bileşimlerinde yer alan KR’nin ve ER’nin tüm oranlarda su dayanımı üzerine negatif bir etkisi gözlenmemiştir. Ayrıca, harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımının da, su dayanımına olumsuz bir etkisi olmamıştır.

◆◆ **Çevre Dayanımı:** MRKA, MBKA, TKA ve YBKA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların çevresel koşulları simule eden çevre dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.121, 4.131, 4.141 ve 4.146) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Literatürde yer alan bir çalışmada, silindirik numune kaplarında dört ay süreyle saklanan alkid/KR harmanlarının depolama stabilitesi incelenmiş ve %30 ve üzerindeki KR oranlarında depolama stabilitesinin iyileştiği gözlenmiştir [Athawale ve Chamankar, 1998; Athawale ve Chamankar, 2000]. Bir başka çalışmada, sararma (renk atma) direncini değerlendirmek için alkid/KR harman filmleri 3 ay boyunca dış ortama maruz bırakılmıştır. Maruz kalma süresi boyunca ortalama bağıl nem %40 iken maks. ve min. sıcaklık ortalamaları da sırasıyla 30,5 ve 19,8°C olarak kaydedilmiştir. Takiben dış ortama maruz kalmadan önce ve sonra boya filmleri arasındaki renk farkı ölçülmüştür. Alkid esaslı boyalarda, KR (SHF) kullanılması boyaların sararma direncini arttırmıştır [Azimi ve diğ., 2013].

Tablo 4.121, 4.131 ve 4.132’de sunulan MRUA, MBUA ve TUA harman filmlerinin çevre dayanımı test sonuçları incelendiğinde, tüm harman filmlerinin, sürekli değişen ve düzenli tekrarlanan çevresel koşulları simule eden ıslak-kuru-soğuk-sıcak döngüsünden etkilenmediği ve harman filmlerinin 10 çevrim sonunda çevre dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Harman bileşiminde yer alan MRUA, MBUA ve TUA alkid reçinelerinin zaten mükemmel olan çevre dayanımları, KR ve ER ile yapılan modifikasyon ile değişmemiştir. Ayrıca, harman bileşiminde BHET esaslı alkid kullanımının da, çevre dayanımına olumsuz bir etkisi olmamıştır. Alkid/KR/ER harman yapılarının çapraz bağlı kompakt ağ yapısı, alkid reçine filmlerinin çevre dayanımı özelliğini korumuştur.

◆◆ **Çözücü Dayanımı:** MRKA, MBKA, TKA ve YBKA alkid reçineleri ile hazırlanan harmanların metanol, toluen, etil asetat ve aseton ile gerçekleştirilen çözücü dayanımı test sonuçlarına ait tablolar (Tablo 4.123, 4.133, 4.143 ve 4.147) Bulgular bölümünde sunulmuştur.

Literatürde, çeşitli oranlarda alkid/KR içeren ikili harman sistemlerinin hazırlandığı çalışmada, kısa yağlı alkid reçineler ile hazırlanan alkid/KR harman filmlerinin, tüm alkid/KR oranlarında (alkid/KR: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) çözücü dayanımları mükemmel olarak bulunmuştur. Bahsedilen çalışmada, uzun yağlı alkid reçine ile hazırlanan alkid/KR harman filmlerinin ise, metanol, toluen ve etil asetat çözeltilerinden etkilenmediği ancak asetonla az miktarda etkilendiği gözlenmiştir [Erol, 2021].

Tablo 4.123, 4.133 ve 4.143’de sunulan MRUA, MBUA ve TUA harman filmlerinin çözücü dayanımı test sonuçları incelendiğinde, tüm harman filmlerinin çözücü dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. Ayrıca, uzun yağlı MRUA, MBUA ve TUA esaslı AR/KR/ER harman filmleri; düşük ER oranlarında tolüen ve yüksek ER oranlarında tolüen ile asetonla etkilenen kısa yağlı MRKA, MBKA ve TKA esaslı AR/MFR/ER harman filmleri ile karşılaştırıldığında; KR ve ER ile modifikasyonun uzun yağlı alkid reçinelerin mükemmel olan çözücü dayanımlarını değiştirmedeği ve tüm harman oranlarında hazırlanan filmlerin mükemmel çözücü dayanımı gösterdiği görülmektedir. Harman bileşiminde kullanılan alkid reçine formülasyonunda BHET kullanımının çözücü dayanımına olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

Sonuç olarak, mükemmel kimyasal kaplama özelliklerinin elde edilmesinde, alkid/KR/ER üçlü harman filmlerinin kurlenmesi aşamasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar sebebiyle çapraz bağlanma derecesinin artması ve serbest fonksiyonel grupların azalması etkilidir.

Uzun yağlı yağ asidi-alkidi: Uzun yağlı BHET esaslı yağ asidi-alkidi YBUA ile hazırlanan YBUA/KR/ER-70/30/10 harman filminin Bulgular bölümünde sunulan kimyasal yüzey örtü özellikleri Tablo 5.26’da muadili olan monoglisericid-alkidi MBUA harman filminin sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 5.26: YBUA/KR/ER-70/30/10 harmanı kimyasal yüzey örtü testleri sonuçları.

Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri	YBUA/KR/ER Yağ asidi-alkidi YBUA 70/30/10	MBUA/KR/ER Monoglisericid-alkidi MBUA 70/30/10
Alkali Dayanımı (0,1 M NaOH)	Kısmi yüzeyden ayrılma 24 saat	Etkilenme yok 96 saat
Alkali Dayanımı (ağ. %3 NaOH)	Tamamen yüzeyden ayrılma 30 dk.	Kısmi yüzeyden ayrılma 72 saat
Asit Dayanımı (ağ. %3 H ₂ SO ₄)	Etkilenme yok 72 saat	Etkilenme yok 72 saat
Tuz Dayanımı (ağ. %5 NaCl)	Etkilenme yok 72 saat	Etkilenme yok 72 saat
Su Dayanımı (Destile su)	Etkilenme yok 18 saat + 1 saat sonunda	Etkilenme yok 18 saat + 1 saat sonunda
Çözücü Dayanımı (metanol, tolüen, etil asetat, aseton)	Etkilenme yok 30 dk	Etkilenme yok 30 dk
Çevre Dayanımı*	Etkilenme yok 10 çevrim	Etkilenme yok 10 çevrim

*1 çevrim: destile suda oda sıcaklığında 18 saat + -16°C’de buzdolabında 3 saat + 50°C’de etüvde 3 saat

Uzun yağlı BHET ara ürünü (BHET) içeren yağ asidi-alkidi YBUA ile hazırlanan AR/KR/ER harman filmlerinin kimyasal yüzey örtü özellikleri incelendiğinde (Tablo 5.26), harman

filminin alkali dayanımı haricinde, mükemmel kimyasal dayanım ve çevre dayanımı gösterdiği görülmüştür. Harman bileşiminde yer alan ve yağ asidi yöntemi ile sentezlenen alkid reçinenin (YBUA), 0,1 M NaOH çözeltisine 2 saat ve %3 NaOH çözeltisine 10 dakika dayandığı göz önüne alındığında, KR ve ER ile harmanlama sonunda YBUA reçinenin alkali dayanımının iyileştirdiği görülmektedir.

Uzun yağlı yağ asidi-alkidi (YBUA) ile hazırlanan bu harman, uzun yağlı monogliserid-alkidi (MBUA) ile hazırlanan muadili harman (MBUA/KR/ER-70/30/10) ile karşılaştırıldığında da, her iki harman filminin de benzer şekilde mükemmel yakın bir kimyasal dayanım gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, alkali çözeltisinden etkilenmiş olsa da MBUA alkidi harman filmlerinin alkali dayanımlarının YBUA alkidi harman filmlerinden çok daha iyi olduğu görülmektedir. Harman filmlerinde gözlenen bu farklanmanın, alkid reçinelerin sentez bileşimlerinden ve sentez koşullarından kaynaklı yapısal farklanmalardan kaynaklanması muhtemeldir.

5.3.3. Harmanların Termal Analizleri (TGA)

- *Kısa Yağlı AR/MFR/ER Harmanları*

Tez kapsamında hazırlanan kısa yağlı alkid reçine-melamin formaldehit reçine-epoksi reçine (AR/MFR/ER) harmanlarının termal davranışları ve termal dayanımları TGA tekniği ile belirlenmiştir. Hazırlanan kısa yağlı referans alkid (MRKA), BHET esaslı alkid (MBKA) ve ticari alkid (TKA) üçlü harmanlarından, %15 ER içerenler seçilmiş ve termal analizleri yapılmıştır. Fırınlanmış harman filmlerinden hazırlanan yaklaşık 10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde, oda sıcaklığından 700-800°C'ye kadar 10°C/dakika hız ile ısıtılması suretiyle gerçekleştirilen analizlerde elde edilen TGA grafikleri Bulgular bölümünde Şekil 4.13-4.15'te sunulmuştur. Harmanların termal davranışları ve nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarının daha ayrıntılı incelenmesi için, harmanların TGA ölçümlerinden elde edilen veriler ile hazırlanan sıcaklık-%ağırlık kayıpları toplu sonuçları da Tablo 5.27'de sunulmuş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm kısa yağlı referans, BHET esaslı ve ticari alkid reçine ile hazırlanan harman filmlerinin TGA grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.13-4.15), her harman serisindeki (MRKA, MBKA, TKA serisi) filmlerin, bir miktar farklanmalar olsa da genel olarak aynı harman serisindeki diğer filmler ile birbirine benzer bozunma davranışı gösterdikleri görülmektedir.

Tablo 5.27: MRKA, MBKA ve TKA ile hazırlanan harmanların sıcaklık-%ağırlık kayıpları.

<i>Referans Alkid (MRKA) ile Hazırlanan Harmanlar</i>			
Ağırlık kaybı (%)	MRKA/MFR/ER 60/40/15	MRKA/MFR/ER 70/30/15	MRKA/MFR/ER 80/20/15
10	279	277	279
50	338	336	332
90	668	661	618
Bakiye 700°C	7,48	6,75	3,22
<i>BHET Esaslı Alkid (MBKA) ile Hazırlanan Harmanlar</i>			
Ağırlık kaybı (%)	MBKA/MFR/ER 60/40/15	MBKA/MFR/ER 70/30/15	MBKA/MFR/ER 80/20/15
10	276	279	266
50	337	362	341
90	586	>700	649
Bakiye 700°C	1,86	17,4	6,12
<i>Ticari Alkid (TKA) ile Hazırlanan Harmanlar</i>			
Ağırlık kaybı (%)	TKA/MFR/ER 60/40/15	TKA/MFR/ER 70/30/15	TKA/MFR/ER 80/20/15
10	284	285	297
50	366	369	393
90	680	683	>700
Bakiye 700°C	8,48	8,64	13,08

Tablo 5.27’de görüldüğü gibi, kısa yağlı referans MRKA reçinesi ile hazırlanan MRKA/MFR/ER harmanlarının %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 338, 336 ve 332°C’dir. %50 ağırlık kaybından sonra, içerdiği alkid reçine miktarı en fazla olan 80/20/15 harmanının ağırlık kaybının diğerlerine göre bir miktar daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bu harmanların %90 ağırlık kaybı değerleri ise 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 668, 661 ve 618°C’dir. Bu oranların ve 700°C sıcaklıktaki bakiye miktarlarının, harman bileşimindeki MFR miktarındaki artışla doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan kısa yağlı referans monoglisericid-alkidinin (MRKA), %50 ve %90 ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla, 314°C ve 470°C’dir (Tablo 5.6). Görüldüğü gibi, referans MRKA alkidi içeren harman bileşimine eklenen MFR ve ER, muhtemel ilave çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle, MRKA referans alkid reçinenin termal dayanımını arttırmıştır.

Tablo 5.27’de görüldüğü gibi, kısa yağlı BHET esaslı MBKA reçinesi ile hazırlanan MBKA/MFR/ER harmanlarının %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 337, 362 ve 341°C’dir. Bu sonuçlara göre, 70/30/15 oranındaki MBKA/MFR/ER harmanı %50 ağırlık kaybına, diğer oranlarda hazırlanan MBKA harmanlarına ve referans MRKA harmanlarına kıyasla, daha yüksek sıcaklıkta ulaşmaktadır. MBKA harmanların %90 ağırlık kaybı değerleri de, 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 586, >700 ve 649°C’dir. Bu sonuçlar referans MRKA harmanları ile

karşılaştırıldığında, özellikle 70/30/15 MBKA harmanı termal dayanımının belirgin oranda arttığı görülmektedir. BHET ilavesi termal dayanımı arttırmıştır. Bu harman serisinin bakiye miktarları ise sırasıyla, 1,86, 17,4 ve 6,12 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan kısa yağlı BHET esaslı monoglisericid-alkidinin (MBKA), %50 ve %90 ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar da sırasıyla, 337°C ve 590°C'dir (Tablo 5.6). BHET esaslı MBKA alkidi içeren harman bileşimine eklenen MFR ve ER (özellikle MFR/ER oranı 70/30 ve 80/20 olduğunda), muhtemel ilave çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle, BHET esaslı MBKA alkid reçinesinin termal dayanımını arttırmıştır. MFR/ER oranı 60/40 olduğunda ise bu artış gözlenmemiştir.

Tablo 5.27'de görüldüğü gibi, kısa yağlı ticari TKA reçinesi ile hazırlanan TKA/MFR/ER harmanlarının %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 366, 369 ve 393°C'dir. Bu sonuçlara göre, 80/20/15 oranındaki TKA/MFR/ER harmanı %50 ağırlık kaybına, diğer oranlarda hazırlanan TKA harmanlarına, referans MRKA harmanlarına ve BHET esaslı MBKA harmanlarına kıyasla, daha yüksek sıcaklıkta ulaşmaktadır. TKA harmanlarının %90 ağırlık kaybı değerleri de; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 680, 683 ve >700°C'dir. Bu sonuçlar, birbirleri ile karşılaştırıldığında, özellikle 80/20/15 oranındaki TKA harmanının termal dayanımının belirgin bir oranda arttığı görülmektedir. Bu harman serisinin bakiye miktarları ise sırasıyla, 8,48, 8,64 ve 13,08 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan kısa yağlı ticari alkidin (TKA), %50 ve %90 ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla, 333°C ve 571°C'dir (Tablo 5.6). Ticari alkid reçine esaslı harman bileşimine eklenen MFR ve ER, muhtemel ilave çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle, ticari TKA alkid reçinesinin termal dayanımını ve nihai termal oksidatif bozunma sıcaklığını arttırmıştır. Bu artış diğer MRKA ve MBKA harmanlarının aksine, harman bileşiminde yer alan alkid reçine oranındaki artışa paralel olarak gerçekleşmiştir.

MRKA, MBKA ve TKA esaslı harmanlar birbirleri ile karşılaştırıldığında; BHET esaslı alkid reçine (MBKA) ile hazırlanan harmanların termal dayanımlarının referans reçine (MRKA) ile hazırlanan harmanlardan daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu durum; alkid yapısında, diol komponenti olarak 1,4 BDO yerine daha büyük bir molekül olan ve aromatik gruplar içeren BHET ara ürünlerinin yer alması ile ilişkilidir. Literatür ile uyumlu olarak, yapıya sertlik sağlayan hacimli grupların varlığı ve zincirin serbest dönüşüne sterik engel oluşturan yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu nedeniyle, MFR miktarındaki artış termal dayanımın artmasını

sağlamıştır. Bununla birlikte, artan MFR oranı, bakiye miktarında da artışa sebep olmuştur. [Satdive ve diğ., 2019]. Alkid reçinenin yağ asidinde ve epoksi reçinede bulunan serbest OH grupları arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonları ve muhtemel hidrojen bağları harmanların termal dayanımının artmasını sağlamıştır [Issam ve diğ., 2011, Cakic ve diğ., 2012; Gan ve Tan, 2001; Dutta ve diğ., 2006; Xiao ve diğ., 1997].

Sonuç olarak, AR/MFR/ER harmanların termal dayanımları, harman bileşiminde yer alan alkid reçinelerin tek başına olan termal dayanımlarına kıyasla önemli ölçüde artmıştır.

- ***Uzun Yağlı AR/KR/ER Harmanları***

Tez kapsamında hazırlanan uzun yağlı alkid reçine- ketonik reçine-epoksi reçine (AR/KR/ER) harmanlarının termal davranışları ve termal dayanımları TGA tekniği ile belirlenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan kısa yağlı referans alkid (MRUA), BHET esaslı alkid (MBUA) ve ticari alkid (TUA) üçlü harmanlarından, %15 ER içerenler seçilmiş ve termal analizleri yapılmıştır. Fırınlanmış harman filmlerinden hazırlanan yaklaşık 10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde, oda sıcaklığından 700-800°C'ye kadar 10°C/dakika hız ile ısıtılması suretiyle gerçekleştirilen analizlerde elde edilen TGA grafikleri Bulgular bölümünde Şekil 4.16-4.18'de sunulmuştur. Harmanların termal davranışları ve nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarının daha ayrıntılı incelenmesi için, harmanların TGA ölçümlerinden elde edilen veriler ile hazırlanan sıcaklık-%ağırlık kayıpları toplu sonuçları da Tablo 5.28'de sunulmuş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm uzun yağlı referans, BHET esaslı ve ticari alkid reçine ile hazırlanan harman filmlerinin TGA grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.16-4.18), her harman serisindeki (MRUA, MBUA, TUA serisi) filmlerin, genel olarak aynı harman serisindeki diğer filmler ile birbirine benzer bozunma davranışı gösterdikleri görülmektedir. Bununla birlikte, MRUA ve MBUA harman filmlerinde biraz farklanma gözlenmiştir. Uzun yağlı harman serisinde 700°C sıcaklıkta kalan bakiyenin yüksek değerlerde gözlenmesi nedeniyle, analiz 800°C'ye kadar sürdürülmüştür.

Tablo 5.28'de görüldüğü gibi, uzun yağlı referans MRUA reçinesi ile hazırlanan MRUA/KR/ER harmanlarının %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 408, 394 ve 384°C'dir. Bu harmanların %90 ağırlık kaybı değerleri ise sırasıyla, 742, 734 ve 719°C'dir. 800°C sıcaklıktaki bakiye miktarları da, 4,71, 4,54 ve 3,87 olarak kaydedilmiştir. Harmanların %50 ve %90 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar karşılaştırıldığında, en yüksek bozunma sıcaklığı (en yüksek termal dayanım)

60/40/15 harmanında gözlenmiştir. Harman bileşimindeki KR oranı arttıkça harman filminin termal dayanımı artmıştır. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan uzun yağlı referans monoglisericid-alkidinin (MRUA), %50 ve %90 ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla, 328°C ve 676°C'dir (Tablo 5.6). Referans MRUA alkidi içeren harman bileşimine eklenen KR ve ER, muhtemel ilave çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle, MRUA referans alkid reçinesinin termal dayanımını arttırmıştır.

Tablo 5.28: MRUA, MBUA ve TUA ile hazırlanan harmanların sıcaklık-%ağırlık kayıpları.

Ağırlık kaybı (%)	<i>Referans Alkid (MRUA) ile Hazırlanan Harmanlar</i>		
	MRUA/KR/ER 60/40/15	MRUA/KR/ER 70/30/15	MRUA/KR/ER 80/20/15
10	261	275	273
50	408	394	384
90	742	734	719
Bakiye 800 °C	4,71	4,54	3,87
Ağırlık kaybı (%)	<i>BHET Esaslı Alkid (MBUA) ile Hazırlanan Harmanlar</i>		
	MBUA/KR/ER 60/40/15	MBUA/KR/ER 70/30/15	MBUA/KR/ER 80/20/15
10	280	267	274
50	429	384	404
90	610	608	749
Bakiye 800 °C	3,79	3,58	5,38
Ağırlık kaybı (%)	<i>Ticari Alkid (TUA) ile Hazırlanan Harmanlar</i>		
	TUA/KR/ER 60/40/15	TUA/KR/ER 70/30/15	TUA/KR/ER 80/20/15
10	274	272	277
50	381	359	351
90	697	713	663
Bakiye 800 °C	4,71	4,54	3,87

Tablo 5.28'de görüldüğü gibi, uzun yağlı BHET esaslı MBUA reçinesi ile hazırlanan MBUA/KR/ER harmanlarının %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 429, 384 ve 404°C'dir. Bu sonuçlara göre, 60/40/15 oranındaki MBUA/KR/ER harmanı %50 ağırlık kaybına, diğer oranlarda hazırlanan MBUA harmanlarına ve referans MRUA harmanlarına kıyasla, daha yüksek sıcaklıkta ulaşmaktadır. MBKA harmanların %90 ağırlık kaybı değerleri de, 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 610, 608 ve 749°C'dir. Bu sonuçlar referans MRUA harmanları ile karşılaştırıldığında, özellikle 80/20/15 BHET esaslı MBUA harmanının termal dayanımının belirgin bir oranda arttığı görülmektedir. BHET ilavesi termal dayanımı arttırmıştır. Bu harman serisinin bakiye miktarları ise sırasıyla, 3,79, 3,38 ve 5,38 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan uzun yağlı BHET esaslı monoglisericid-alkidinin (MBUA), %50 ve %90 ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar da sırasıyla, 336°C ve 615°C'dir (Tablo 5.6). Görüldüğü gibi, BHET esaslı MBUA alkidi içeren harman bileşimine eklenen KR ve ER,

(KR/ER oranı 80/20 olduğunda) muhtemel ilave çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle, BHET esaslı MBUA alkid reçinenin termal dayanımını arttırmıştır.

Tablo 5.28’de görüldüğü gibi, uzun yağlı ticari TUA reçinesi ile hazırlanan TUA/KR/ER harmanlarının %50 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar; 60/40/15; 70/30/15 ve 80/20/15 harmanları için sırasıyla, 381, 359 ve 351°C’dir. TUA harmanların %90 ağırlık kaybı değerleri de, 697, 713 ve 663°C’dir. Bu sonuçlara göre, 60/40/15 oranındaki TUA/KR/ER harmanı %50 ağırlık kaybına, diğer oranlarda hazırlanan TUA harmanlarına kıyasla daha yüksek sıcaklıkta ulaşırken, %90 ağırlık kaybına 70/30/15 oranındaki harman daha yüksek sıcaklıkta ulaşmaktadır. Bu harman serisinin bakiye miktarları ise sırasıyla, 4,71, 4,54 ve 3,78 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, harman bileşiminde yer alan uzun yağlı ticari alkidin (TUA), %50 ve %90 ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla, 324°C ve 598°C’dir (Tablo 5.6). Ticari alkid reçine esaslı harman bileşimine eklenen KR ve ER, muhtemel ilave çapraz bağlanma reaksiyonları sebebiyle, ticari TUA alkid reçinenin termal dayanımını ve nihai termal oksidatif bozunma sıcaklığını arttırmıştır.

TUA ticari alkid harmanı, referans MRUA alkid harmanı ve BHET esaslı MBUA alkid harmanı ile karşılaştırıldığında ise, özellikle alkid/ketonik/epoksi 80/20/15 oranındaki BHET esaslı MBUA alkid harmanının termal dayanımının en yüksek olduğu görülmektedir. Bu harman oranında termal dayanım MBUA harmanı > MRUA harmanı > TUA harmanı sırasında azalmaktadır. Bu durum BHET ilavesinin pozitif katkısını göstermektedir.

MRUA, MBUA ve TUA esaslı harmanlar %50 ağırlık kaybına ulaştıkları sıcaklıklar açısından birbirleri ile karşılaştırıldıklarında, en yüksek sıcaklıklar tüm reçine serilerinde 60/40/15 alkid/ketonik/epoksi oranında gözlenmiştir. %90 ağırlık kaybı için yapılan sıralamada ise, en yüksek sıcaklık değerleri; BHET esaslı alkid (MBUA) harmanları için 80/20/15 oranlarında, referans alkid (MRUA) harmanları için, 60/40/15 oranlarında ve ticari alkid (TUA) harmanları için 70/30/15 oranlarında gözlenmiştir. Tüm bu sonuçlar, optimum harman bileşimlerinde ve oranlarında hem atık BHET’in katkısını hem de KR ve ER’nin katkısını ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, kısa yağlı alkid/MFR/ER harman serisinde olduğu gibi, uzun yağlı alkid/KR/ER harman serisinde de harmanların termal dayanımları, harman bileşiminde yer alan alkid reçinelerin tek başına olan termal dayanımlarına kıyasla önemli ölçüde artmıştır.

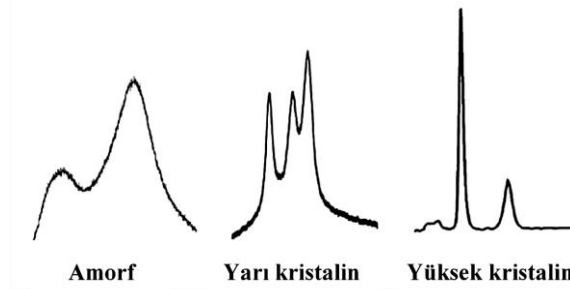
Yukarıda sunulan tüm termal analiz sonuçları ve yüzey örtü test özellikleri birlikte değerlendirildiğinde; bir sonraki aşamada hazırlanacak olan nano katkılı BHET esaslı alkid harmanlarının hazırlanmasında, AR/MFR ve AR/KR oranları 70/30 olacak şekilde seçim yapılmasına karar verilmiştir. Seçilen AR/MFR ve AR/KR oranlarında, ER oranı sabit tutularak; MBKA/MFR/ER-70/30/10 harmanı ve MBUA/KR/ER/70/30/10 harmanı seçilmiştir.

5.4. NANO KATKILI HARMANLAR İLE İLGİLİ SONUÇLAR

5.4.1. Nano Katkılı Harmanların XRD Analizleri

Bu bölümde öncelikle; nano katkılı üçlü harmanların hazırlanmasında kullanılan; NiO ve ZnO nano katkıların; takiben, kısa yağlı AR/MFR/ER ve uzun yağlı AR/KR/ER harmanlarına ait XRD analizleri değerlendirilmiştir.

Literatürde, nano yapıları organik polimer sistemleri karakterize etmek için X-ışını kırınım (XRD) tekniği uygulanmış, çeşitli işlem koşullarında kristal yapı ve kristallik değişimleri hakkında bilgi elde edilmiştir. XRD malzeme karakterizasyonu için temel bir araçtır ve polimerler dâhil olmak üzere kristalografik malzemeleri incelemek için geleneksel olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin, kompozitlerin ve dolgu maddelerinin kristal ve amorf yapıları XRD ile incelenebilmektedir. Farklı polimer fazları için karakteristik pikler aşağıda görülmektedir (Şekil 5.9) [Venkateshaiah ve diğ. 2016].



Şekil 5.9: Farklı polimer fazları için karakteristik pikler.

Malzeme üzerine paralel gönderilen X ışınları ile Bragg yasasına uyan kırınım pikleri edilir. Bu piklerin pozisyonlarından mevcut fazlar, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden Debye Scherrer denklemi kullanılarak kristalit boyutu hesaplanabilir.

Farklı morfolojik çalışmalar ile bileşen fazlar arasındaki önemli farklıklar elde edilebilir. Amorf malzemeler, daha geniş ve yayvan pik (halo, hale) üretirken, kristal malzemelerden; iyi tanımlanmış, keskin, genellikle daha yüksek yoğunluklu (intensiteli) pikler elde edilmektedir.

Halo pikler, etraflarında dağınık bir hale tabakası içermektedir [Caramitu ve diğ., 2018; Liou ve diğ., 2011; Forsgren ve diğ., 2013]. Amorf yapıyı gösteren yoğun/şiddetli pikte gözlenen kayma, karışımdaki diğer bileşenlerin amorf faza olan katkılarının niteliksel olarak tahmin edilmesini mümkün kılmaktadır [Nava ve diğ., 2022].

Karışımların kırınım desenleri, tek tek bileşen sinyallerinin bir konvolüsyonunu temsil etmektedir. Karıştırılan bileşenlerin birbirleri ile bir etkileşimi olmadığında, ortaya çıkan model, her bir bileşenin katkılarını gösteren toplam bir desen olmaktadır. Bununla birlikte, karışık haldeki bileşenler birbirleriyle etkileşime girerse, yeni birim hücre veya atomik düzenlemeye bağlı olarak farklı bir desen modeli kaydedilmektedir [Caramitu ve diğ., 2018; Paul ve Bucknall, 2000; Parra ve diğ., 2017].

- ***ZnO ve NiO Nanopartiküllerinin XRD Analizi***

ZnO ve NiO nanopartiküllerinin XRD grafikleri Bulgular bölümünde Şekil 4.19'da sunulmuştur. Ayrıca, aşağıda nano katkılı harmanların XRD sonuçlarının toplu olarak sunulduğu grafiklerde de (Şekil 5.10-5.13) yer almaktadır.

Saf ZnO nanopartikülüne ait XRD deseninde, $2\theta = 31.84^\circ$ (100), 34.52° (002), 36.33° (101), 47.63° (102), 56.71° (110), 62.96° (103), 66.66° (200), 68.13° (112) ve 69.18° (201) yansıma düzlemlerinde, ZnO nanopartikülüne ait karakteristik kırınım pikleri gözlenmektedir. Literatürle uyumlu olarak, piklerin konumu, keskinliği ve yoğunluğu/şiddeti ZnO nanopartiküllerinin *hekzagonal* kristal yapısını göstermektedir [Bindu ve Thomas, 2014; Jayswal ve Moirangthem, 2018]. Maksimum ZnO kristalit büyümesi (101) düzlemi boyunca gözlenmektedir [Talam ve diğ., 2012; Venkateshaiah ve diğ. 2016].

Saf NiO nanopartikülüne ait XRD deseninde, $2\theta = 37.30^\circ$ (111), 43.35° (200), 62.95° (220), 75.45° (311) ve 79.35° (222) yansıma düzlemlerinde, NiO nanopartikülüne ait karakteristik kırınım pikleri gözlenmektedir. Literatürle uyumlu olarak, piklerin konumu, keskinliği ve yoğunluğu/şiddeti NiO nanopartiküllerinin *kübik* kristal yapısını göstermektedir [Adiba ve diğ., 2001; Dharmaraj ve diğ. 2006]. Maksimum NiO kristalit büyümesi (200) düzlemi boyunca gözlenmektedir [Dhoke ve diğ., 2009; Qiao ve diğ., 2009].

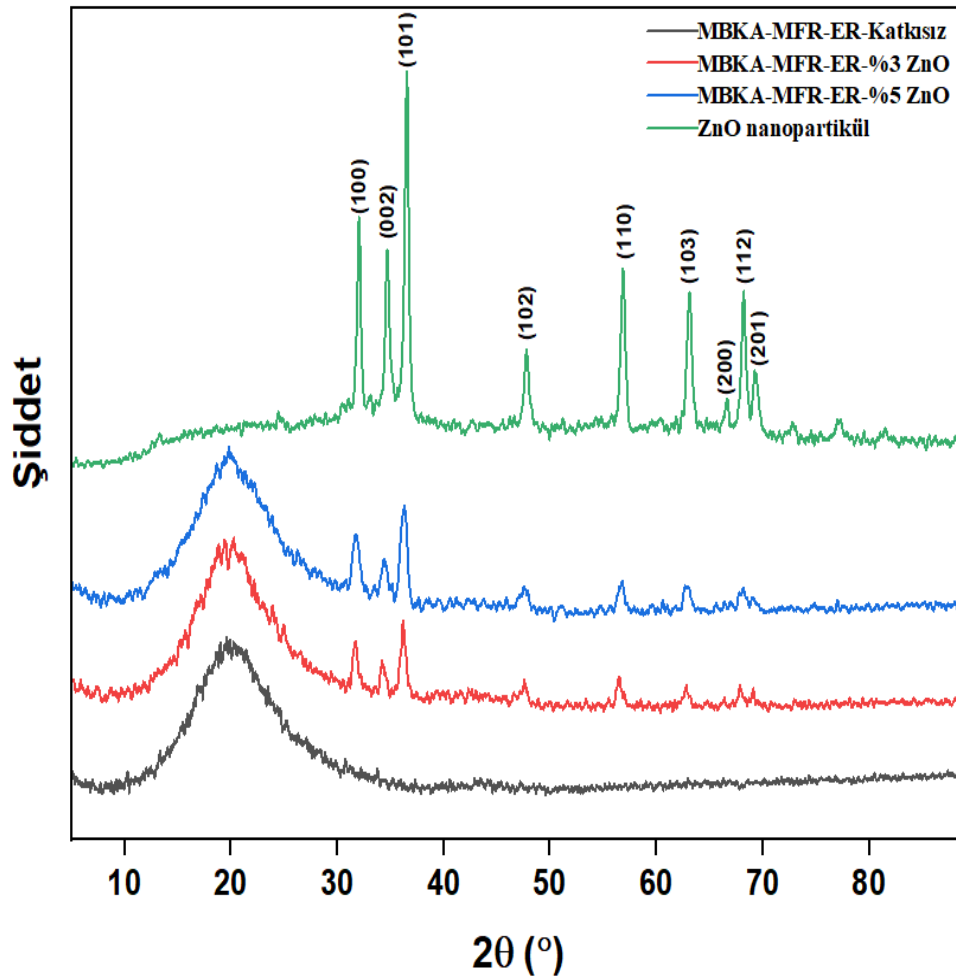
Her iki kırınım deseninde de, metal oksitlerin karakteristik pikleri dışında herhangi başka bir kırınım piki gözlenmemesi, ZnO ve NiO nanopartiküllerinin herhangi bir safsızlık içermediğini göstermektedir

• **Nano Katkılı MBKA/MFR/ER ve MRUA/KR/ER Harmanlarının XRD Analizleri**

Nano katkılı MBKA/MFR/ER-70/30/10 (kısa yağlı alkid/melamin formaldehit/epoksi) ve MBUA/KR/ER-70/30/10 (uzun yağlı alkid/ketonik/epoksi) harmanlarına ait XRD desenleri, Bulgular bölümünde Şekil 4.20-4.24’de sunulmuştur.

Bu harmanlara ait normalize edilmiş XRD desenleri ise, nano katkı içermeyen referans harmanlar ve nanopartiküller ile birlikte Şekil 5.10-5.14’de topluca sunulmuştur.

❖ **ZnO Nano Katkılı Harmanlar**

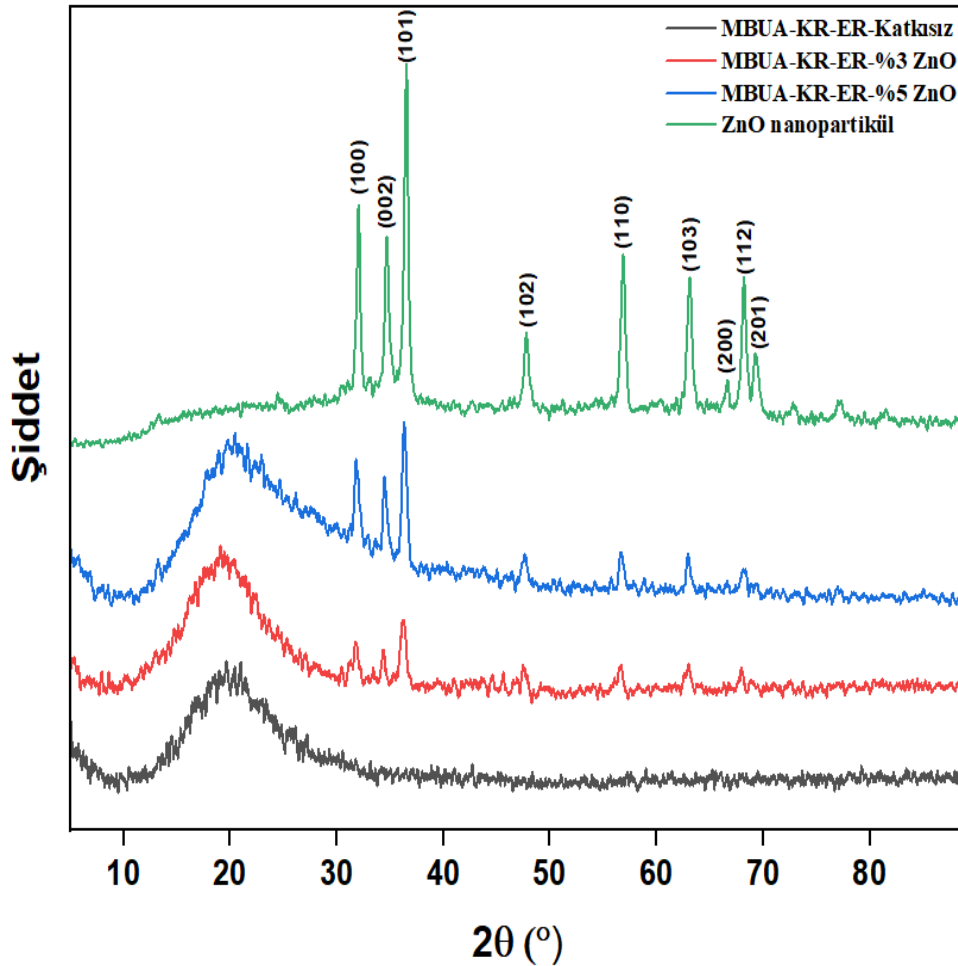


Şekil 5.10: Nano katksız ve ZnO nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının XRD grafikleri.

Şekil 5.10 ve 5.11 incelendiğinde, %3 ZnO ve %5 ZnO oranında nanopartikül ilavesi ile hazırlanan nano katkılı MBKA/MFR/ER-70/30/10 ve MBUA/KR/ER-70/30/10 harmanlarının XRD desenlerinde 3 adet keskin ve 5 adet düşük intensiteli kırınım piki gözlenmiştir. 2θ değerleri 31.84°, 34.52°, 36.33°, 47.63°, 56.71°, 62.96°, 68.13° ve 69.18° olan ve sırasıyla

(100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) ve (201) düzlemlerindeki Bragg yansımalarına atfedilen bu pikler, ZnO nanopartikülüne ait karakteristik kırınım pikleridir. ZnO nano katkıli harmanların XRD desenlerinde, maksimum ZnO kristalit büyümesinin (101) düzlemi boyunca gözlenmesi ve diğer piklerin düşük intensitede olsa da gözlenmiş olması, harman bileşimindeki ZnO nano katkıların varlığına işaret etmektedir.

Sonuç olarak, ZnO nanopartikül katkıli harmanlara ait XRD desenlerinde beklenildiği gibi, harman yapısına eklenen ZnO nanopartiküllerine ait kırınım piklerinin birçoğu gözlenmektedir. Hem MBKA/MFR/ER hem de MBUA/KR/ER harmanlarında, yapıya ilave edilen ZnO nanopartikülün ağırlıkça yüzdesi arttıkça, ZnO nanopartiküllerine ait piklerin şiddetinin de kademeli olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 5.11: Nano katkısız ve ZnO nano katkıli MBUA/KR/ER harmanlarının XRD grafikleri.

Ayrıca, Şekil 5.10 ve 5.11 incelendiğinde, nano katkı içermeyen referans MBKA/MFR/ER-70/30/10 harmanının XRD deseninde, $2\theta = 20^\circ$ merkezli güçlü bir kırınım piki ve $2\theta \cong 45^\circ$ ’de

ise yayvan ve intensitesi (şiddeti) daha düşük olan oldukça zayıf bir kırınım piki gözlenmektedir. Nano katkı içermeyen referans MBUA/KR/ER-70/30/10 harmanının XRD deseninde de, sadece $2\theta = 20^\circ$ merkezli tek bir kırınım piki yer almaktadır. Her iki nano katkısız referans harmanının XRD deseninde de $2\theta = 20^\circ$ değerinde gözlenen ve literatüre göre, harmanların amorf yapıda olduğuna işaret eden bu geniş pik, polimerik ağlara ve polimerik yapıda bulunan amorf karbon formuna atfedilmektedir [Khan ve diğ., 2022; Jayakumar ve diğ., 2003; Varapsad ve diğ., 2010; Venkateshaiah ve diğ., 2016].

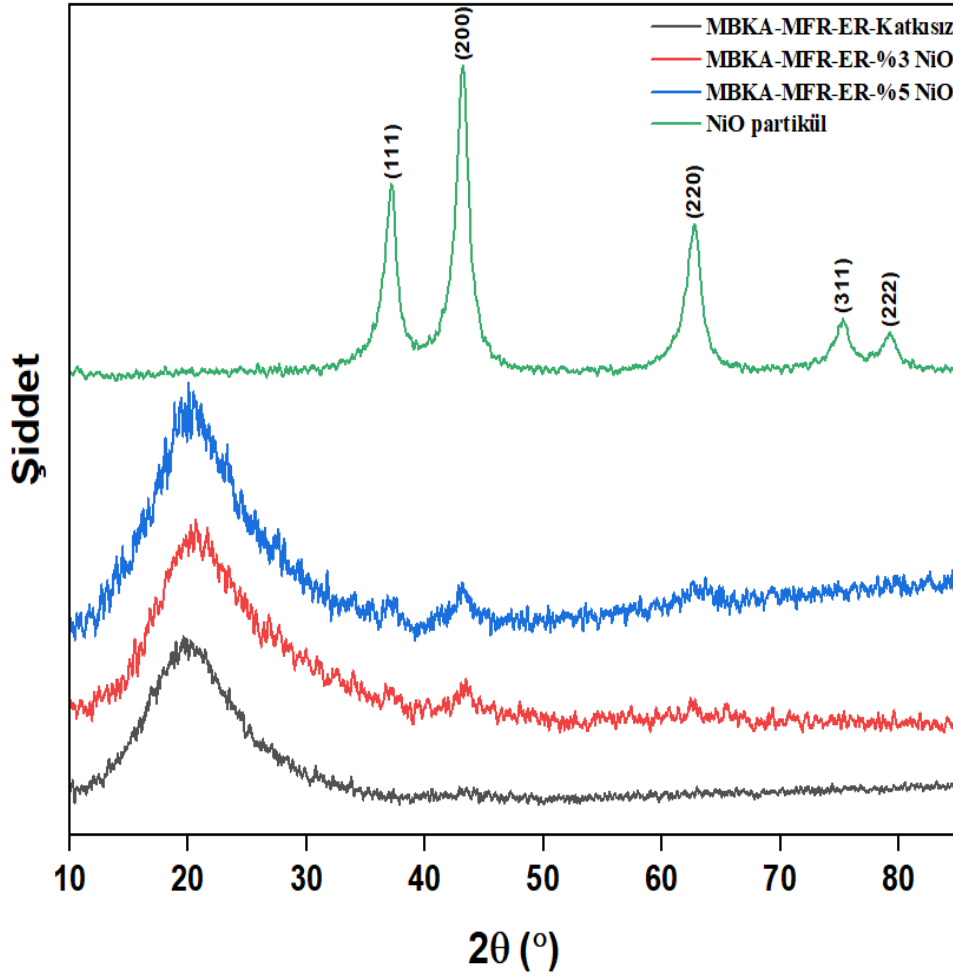
Literatürdeki çalışmalarda, alkid/ER karışımının, MFR esaslı reçine karışımının ve KR (SHF)'nin XRD desenlerinin, sırasıyla $2\theta = 19.85^\circ$, $2\theta = 19.66^\circ$ ve $2\theta = 16.7^\circ$ değerlerinde geniş bir pik noktası sergilediği rapor edilmiş, bunun da karışımın veya polimerin amorf yapıda olduğunu gösterdiği ifade edilmiştir [Gogoi ve diğ., 2015a; Bhat ve diğ., 2019; Akar ve diğ., 2021].

Ayrıca, literatürde sunulan ER'nin XRD deseninde, kürlenmiş epoksi ağından ve amorf yapıdan kaynaklı $2\theta = 20^\circ$ ve 45° civarında iki maksimum ile birlikte geniş bir kırınım gözlemlendiği de belirtilmiştir [Nayak ve diğ., 2023; Mustafa ve diğ., 2020; Monteserin ve diğ., 2017; Sharif ve diğ., 2016]. Literatürde, alkid bazlı reçineler de, 20° 'lik 2θ açısında merkezlenmiş geniş simetrik bir hale ve 40° civarında hafif dağınık bir hale içeren XRD modeli sergilemiştir [Caramitu ve diğ., 2018]. Benzer şekilde, SHF reçineye ait XRD deseninde de, 2θ değeri 20° civarında olan geniş bir hale ve 45° civarında olan zayıf bir hale gözlenmektedir [Kızılcın ve Sert, 2020]. Aynı durum MFR deseninde de gözlenmiştir [Ren ve diğ., 2015].

Bütün bu bilgilere göre, nano katkısız MBKA ve MBUA referans harmanlarının XRD desenlerinde gözlenen $2\theta = 20^\circ$ civarındaki geniş ve güçlü kırınım piki, harman bileşiminde yer alan tüm reçinelerden kaynaklı polimerik amorf bir faza aittir. MBKA harmanı XRD deseninde $2\theta \cong 45^\circ$ civarında gözlenen çok zayıf kırınım pikinin ise yine harman bileşimindeki alkid reçine, ER, KR (SHF) ve MFR yapılardan kaynaklaması muhtemeldir. Bununla birlikte, her iki ZnO nano katkılı MBKA ve MBUA harmanının deseninde de, literatürle uyumlu olarak, katkısız harmanlarda $2\theta = 20^\circ$ değerinde gözlenen ve amorf polimerik ağlara atfedilen geniş pik (halo) güçlü bir şekilde yer almaktadır. Amorf polimer yapılardan beklenen şekilde elde edilen bu XRD desenleri literatür ile uyumludur [Caramitu ve diğ., 2018, Bhat ve diğ., 2019].

Sonuç olarak, harmanlara ait XRD desenlerinde gözlenen bütün bu pikler, harmanların içerisine dağıtılan kristal yapıdaki nano ZnO'nun amorf polimerik harman fazı ile birlikte yer aldığını göstermektedir.

❖ *NiO Nano Katkılı Harmanlar*

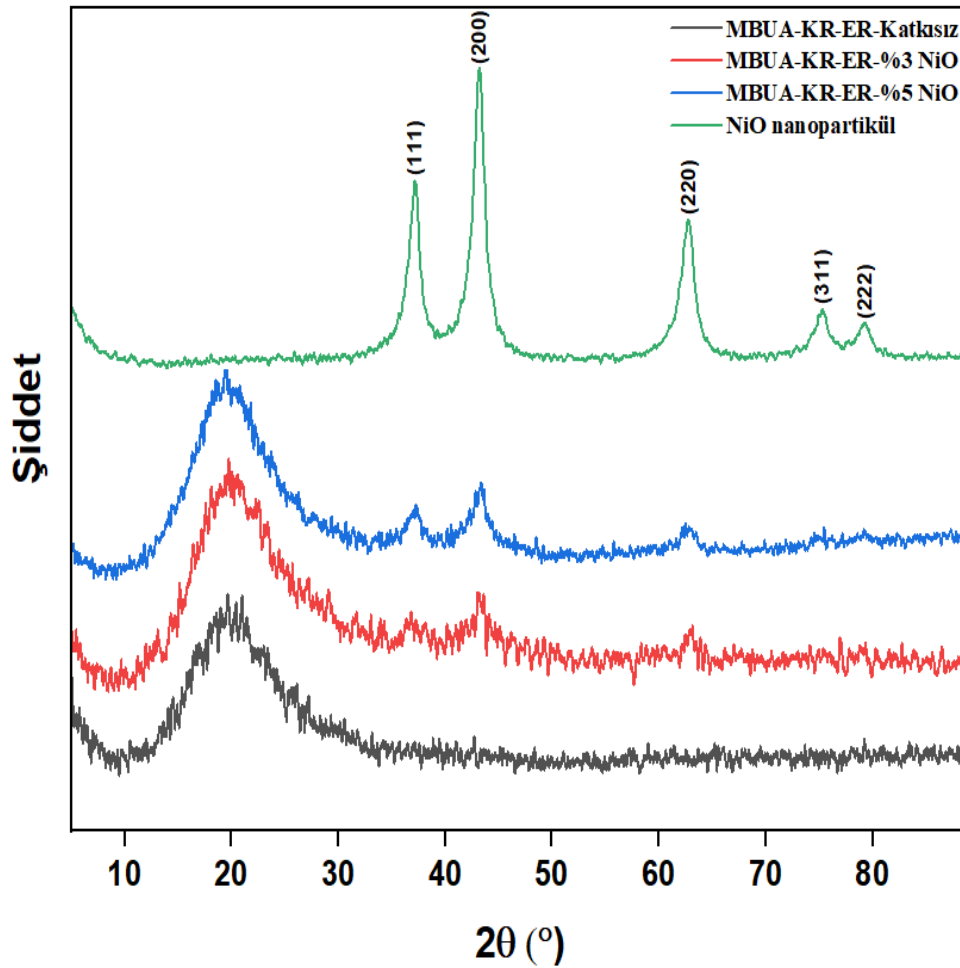


Şekil 5.12: Nano katkısız ve NiO nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının XRD grafikleri.

Şekil 5.12 ve 5.13'te sunulan NiO nanopartikül katkılı harmanlara ait XRD desenleri incelendiğinde, beklenildiği gibi, harman yapısına eklenen NiO nanopartiküllerine ait kırınım piklerinin bir kısmı gözlenmiştir. %3 NiO ve %5 NiO oranında nanopartikül ilavesi ile hazırlanan nano katkılı MBKA/MFR/ER-70/30/10 ve MBUA/KR/ER-70/30/10 harmanlarının XRD desenlerinde 3 adet kırınım piki düşük intensiteli olarak yer almaktadır. 2θ değerleri 37.30° , 43.35° ve 62.95° olan ve sırasıyla (111), (200), (220) düzlemlerindeki Bragg yansımalarına atfedilen bu pikler, NiO nanopartikülüne ait karakteristik kırınım pikleridir. NiO nano katkılı harmanların XRD desenlerinde, maksimum NiO kristalit büyümesinin (200)

düzlemi boyunca düşük intensitede de olsa gözlenmesi ve diğer piklerin de yine düşük intensitede olsa da kısmen gözlenmiş olması, harman bileşimindeki NiO nano katkıların varlığına işaret etmektedir.

Sonuç olarak, NiO nanopartikül katkılı harmanlara ait XRD desenlerinde, beklenildiği gibi, harman yapısına eklenen NiO nanopartiküllerine ait kırınım pikleri gözlenmektedir. Hem MBKA/MFR/ER hem de MBUA/KR/ER harmanlarında, yapıya ilave edilen NiO nanopartikülün ağırlıkça yüzdesi arttıkça, NiO nanopartiküllerine ait piklerin şiddetinin de nispeten kademeli olarak arttığı görülmektedir



Şekil 5.13: Nano katkısız ve NiO nano katkılı MBUA/KR/ER harmanlarının XRD grafikleri.

Ayrıca, Şekil 5.12 ve 5.13 incelendiğinde, nano katkı içermeyen referans MBKA/MFR/ER-70/30/10 harmanının ve referans MBUA/KR/ER-70/30/10 harmanının XRD desenlerinde, harmanların amorf yapıda olduğuna işaret eden $2\theta = 20^\circ$ merkezli güçlü bir kırınım piki gözlenmektedir [Khan ve diğ., 2022; Jayakumar ve diğ., 2003; Varapsad ve diğ., 2010;

Venkateshaiah ve diğ., 2016]. Bununla birlikte, her iki NiO nano katkı MBKA ve MBUA harmanlarının XRD desenlerinde de, literatürle uyumlu olarak, katkısız harmanlarda $2\theta = 20^\circ$ değerinde gözlenen ve amorf polimerik ağlara atfedilen geniş pik (halo) güçlü bir şekilde yer almaktadır. Amorf polimer yapılardan beklenen şekilde elde edilen bu XRD desenleri literatür ile uyumludur [Caramitu ve diğ., 2018, Bhat ve diğ., 2019].

Sonuç olarak, harmanlara ait XRD desenlerinde gözlenen bütün bu pikler, harmanların içerisine dağıtılan kristal yapıdaki nano NiO'nin amorf polimerik harman fazı ile birlikte yer aldığını göstermektedir.

5.4.2. Nano Katkılı Harmanların SEM Analizleri

- **Referans Harmanların SEM Analizleri**

Nano katkı harmanlar ile birlikte karşılaştırma yapabilmek için nano katkısız referans MBKA/MFR/ER-70/30/10 (kısa yağlı alkid/melamin formaldehit/epoksi) ve MBUA/KR/ER-70/30/10 (uzun yağlı alkid/ketonik/epoksi) harmanlarının da SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizleri için, nano katkısız referans ve nano katkı harman numuneleri teflon yüzeyde hazırlanmış ve 120°C 'de kürlenmiş harman filmlerinden elde edilmiştir.

Nanopartikül içermeyen referans harmanlara ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.26), net ve pürüzsüz bir yüzey görülmektedir. Bu görüntüler, referans harmanların heterojenlik içermediğini, alkid-melamin formaldehit-epoksi ve alkid-ketonik-epoksi reçinelerin faz ayrımı olmaksızın harmanlarının elde edildiğini ve kürlenme sırasında herhangi bir sorun olmaksızın düzgün bir film kaplaması oluştuğuna işaret etmektedir.

SEM analizlerinden elde edilen bu görüntüler, alkid-melamin formaldehit-epoksi ve alkid-ketonik-epoksi reçine sisteminde yer alan reçinelerin birbirleriyle uyumluluğunun iyi olduğuna atfedilebilir. Kürlenme sırasında, epoksi reçinenin hidroksil gruplarının alkid reçinenin ester gruplarıyla çapraz bağlanma yapabilmesi yanı sıra ketonik reçinedeki karbonil gruplarının alkid reçinedeki metilen gruplarını aktive etmesi ile oluşan yoğun çapraz bağlı kompakt yapıdaki harman filmlerinden elde edilen SEM görüntüleri pürüzsüz ve düzgün bir yüzey morfolojisi göstermiştir.

- **Nano Katkılı Harmanların SEM Analizleri**

ZnO ve NiO nano katkı MBKA/MFR/ER-70/30/10 (kısa yağlı alkid/melamin formaldehit/epoksi) ve MBUA/KR/ER-70/30/10 (uzun yağlı alkid/ketonik/epoksi)

harmanlarına ait SEM görüntüleri, nano katkı içermeyen referans harmanlar ile birlikte karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Şekil 4.27-4.30). Böylece, hazırlanan nano katkı harmanların, yüzey morfolojisi ve nanopartikül dağılımı gözlenmiştir. Tüm SEM görüntüleri 20.000 büyütmede alınmıştır.

Şekil 4.27’de, %3 - %5 ZnO nano katkı MBKA/MFR/ER harmanlarının SEM görüntüleri birlikte sunulmuştur. %3 ZnO nano katkı MBKA harman filminin SEM görüntüsü, katkısız referans MBKA harman filminin SEM görüntüsü (Şekil 4.26) ile karşılaştırıldığında, ZnO nanopartikülün harman yapısı içinde dağıldığı ve polimer matris içine gömüldüğü görülmektedir. %5 ZnO nano katkı MBKA harman filminin SEM görüntüsünde de benzer şekilde ZnO nanopartikülünün harman yapısı içinde dağıldığı ve polimer matris içine gömüldüğü ancak az da olsa bölgesel kümelenmelerin meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.28’de, %3 - %5 ZnO nano katkı MBUA/KR/ER harmanlarının SEM görüntüleri birlikte sunulmuştur. %3 ZnO nano katkı MBUA harman filminin SEM görüntüsü, katkısız referans MBUA harman filminin SEM görüntüsü (Şekil 4.26) ile karşılaştırıldığında, ZnO nanopartikülün harman yapısı içinde dağılarak polimer matris içine gömüldüğü ancak belirgin bir şekilde bölgesel kümelenmelerin meydana geldiği görülmektedir. %5 ZnO nano katkı MBUA harman filminin SEM görüntüsünde de benzer şekilde ZnO nanopartikülünün harman yapısı içinde gömüldüğü ve %3 ZnO nano katkı harmana göre daha az heterojen bir şekilde dağıldığı, belirgin kümelenmelerin olmadığı görülmektedir.

ZnO nano katkı MBKA ve MBUA esalı harmanlar birbiri ile karşılaştırıldığında, %5 ZnO nano katkı MBKA/MFR/ER harman filminin SEM görüntüsünde az miktarda bölgesel kümelenmeler gözlenirken, daha az (%3 ZnO) nano katkı içeren MBUA/KR/ER harman filminin SEM görüntüsünde ise daha belirgin kümelenmeler olduğu gözlenmiştir. Uzun yağlı MBUA harman yapısında, kısa yağlı MBKA harman yapısına göre daha az nano katkı ilavesinde daha fazla aglomerasyon gözlenmesinde, nano katkı harmanların hazırlanması aşamasındaki karıştırma koşullarının etkili olması muhtemeldir. Bunun yanı sıra, MBKA-alkidi/MFR/ER harmanı ile MBUA-alkidi/KR/ER harmanının yapısal farklanmalarının etkili olması da beklenebilir.

Şekil 4.29’da, %3 - %5 NiO nano katkı MBKA/MFR/ER harmanlarının SEM görüntüleri birlikte sunulmuştur. %3 NiO nano katkı MBKA harman filminin SEM görüntüsü, katkısız referans MBKA harman filminin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.26), NiO

nanopartikülün harman yapı içinde az da olsa dağıldığı ve polimer matris içine gömüldüğü görülmektedir. Ancak burada kümeleşmeler de gözlenmektedir. Buradaki dağılım, ZnO nanopartiküllerinin dağılımı kadar iyi değildir. %3 NiO içeren harman filminin SEM görüntüsünde seyrek bir dağılım gözlenmiştir. %5 NiO nano katkı MBKA harman filminin SEM görüntüsünde ise, NiO nanopartikülünün harman yapısı içinde dağıldığı ve polimer matris içine gömüldüğü daha iyi gözlenmekle beraber, az da olsa yine bölgesel kümeleşmelerin meydana geldiği de görülmektedir.

Şekil 4.30'da, %3 - %5 NiO nano katkı MBUA/KR/ER harmanlarının SEM görüntüleri birlikte sunulmuştur. %3 NiO nano katkı MBUA harman filminin SEM görüntüsü, katkısız referans MBUA harman filminin SEM görüntüsü (Şekil 4.26) ile karşılaştırıldığında, NiO nanopartikülün harman yapı içinde heterojen bir şekilde dağılarak polimer matris içine gömüldüğü ve belirgin şekilde bölgesel kümeleşmelerin meydana geldiği görülmektedir. Buradaki dağılım ZnO nanopartiküllerinin dağılımı kadar iyi değildir. Ayrıca, %5 NiO nano katkı harmanın ölçümü sırasında numunenin zarar görmesi (yanması) sebebiyle, yüzeyde açılmalar meydana gelmiş, dolayısıyla bu SEM görüntüsünde, NiO nano katkının harman yapı içinde dağılımı net olarak gözlenememiştir.

NiO nano katkı kısa yağlı MBKA ve uzun yağlı MBUA esalı harmanlar birbiri ile karşılaştırıldığında, ZnO nano katkı MBKA ve MBUA harman filmlerinde gözlenen duruma benzer bir durum burada da gözlenmiştir. %5 NiO nanokatlı MBKA esaslı AR/MFR/ER harman filminin SEM görüntüsünde, az miktarda bölgesel kümeleşmeler gözlenirken, %3 NiO nano katkı MBUA esaslı AR/KR/ER harman filminin SEM görüntüsünde ise, daha az nano katkı ilavesine rağmen daha belirgin kümeleşmeler olduğu gözlenmiştir. Uzun yağlı MBUA harman yapısında, kısa yağlı MBKA harman yapısına göre daha az nano katkı ilavesinde daha fazla aglomerasyon gözlenmesinde, nano katkı harmanların hazırlanması aşamasındaki karıştırma koşullarının etkili olması muhtemeldir. Bunun yanı sıra, MBKA-alkidi/MFR/ER harmanı ile MBUA-alkidi/KR/ER harmanının yapısal farklanmalarının etkili olması da beklenebilir.

Sonuç olarak, ZnO ve NiO nanopartiküllerin, bazı bölgelerde kümeleşmeler olmasına rağmen, MBKA/MFR/ER ve MBUA/KR/ER harman yapıları içerisinde heterojen olarak dağılmasında ve polimer matris içine gömülmesinde, nano katkı ile polimer harmanının karıştırılma

prosesinin çok etkili olduğu düşünülmektedir. Optimum karıştırma şartlarının ve optimum nano katkı oranının belirlenmesi ile homojen dağılımların sağlanacağı öngörülmektedir.

5.4.3. Nano Katkılı Harmanların EDS Analizleri

Bulgular bölümünde sunulan (Şekil 4.31-4.40) ZnO ve NiO nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının ve MBUA/KR/ER harmanlarını EDS yüzey tarama analizleri, nano katkılı polimerik harmanların element gruplarını ortaya çıkarmıştır. Zn ve Ni ile birlikte karbon (C), oksijen (O) ve azot (N) gibi elementlerin varlığı, nano-katkılı harman bileşimlerini doğrulamıştır. Nano katkı oranlarına ve dağılıma göre, piklerin şiddeti ve girişimlerinde değişimler gözlenmiştir. EDS spektrumları, SEM görüntülerini destekler niteliktedir. Nano katkılar, polimerik harman yapı içinde bir miktar dağılmış ve belli oranda polimer matris içine gömülmüştür.

5.4.4. Nano Katkılı Harmanların Termal Analizleri (TGA)

%3 - %5 ZnO ve %3 - %5 NiO nano katkılı MBKA/MFR/ER-70/30/10 (kısa yağlı MBKA alkidi/melamin formaldehit/epoksi) ve MBUA/KR/ER-70/30/10 (uzun yağlı MBUA alkidi/ketonik/epoksi) harmanlarının termal davranışları ve termal dayanımları TGA tekniği ile belirlenmiştir. Kurlenmiş, nano katkılı harman filmlerinden hazırlanan yaklaşık 10-20 mg'lık örneklerin, hava atmosferinde, oda sıcaklığından 700°C'ye kadar 10°C/dakika hız ile ısıtılması suretiyle gerçekleştirilen analizlerde elde edilen TGA grafikleri, Bulgular bölümünde Şekil 4.41-4.44'te sunulmuştur. Nano katkılı harmanların termal davranışları ve nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarının daha ayrıntılı incelenmesi için, TGA ölçümlerinden elde edilen veriler ile hazırlanan sıcaklık-%ağırlık kayıpları toplu sonuçları da Tablo 5.29-5.30'da sunulmuş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Tablo 5.29: Nano katkılı MBKA/MFR/ER harmanlarının sıcaklık-%ağırlık kayıpları.

Ağırlık kaybı (%)	MBKA/MFR/ER 70/30/10 Nano katkısız	MBKA/MFR/ER 70/30/10 %3 NiO	MBKA/MFR/ER 70/30/10 %5 NiO	MBKA/MFR/ER 70/30/10 %3 ZnO	MBKA/MFR/ER 70/30/10 %5 ZnO
10	266	267	260	245	246
50	317	323	323	331	332
90	505	492	471	513	494
Bakiye					
650 °C	0,28	2,25	4,25	3,46	6,76

Tablo 5.29'da sunulan sonuçlar incelendiğinde, MBKA/MFR/ER-70/30/10 harmanı kullanılarak hazırlanan tüm nano katkılı harmanlarda, %50 ağırlık kaybına karşılık gelen

bozunma sıcaklıklarının ve 650°C sıcaklıktaki bakiyelerin; NiO ve ZnO ilavesi ile birlikte bir miktar arttığı görülmektedir. Harman yapısına, ağı. %3-5 oranında NiO ilavesi, %50 ağırlık kaybının gözlemlendiği sıcaklığı 6°C arttırırken, ağı. %3-5 oranında ZnO ilavesi ise 15-16°C arttırmıştır. Bu durum, muhtemelen, NiO ve ZnO nanopartiküllerinin polimer matrisine dâhil edilmesinin, bozunma sürecinde ortaya çıkan uçucu ürünler için inert ve geçirimsiz bir tabaka oluşturması ve harmanların termal stabilitesini iyileştirmesi ile ilgilidir [Gogoi ve diğ., 2015a; Dhoke ve diğ., 2009]. %3 ve %5 nano katkı ilavesi durumunda benzer değerlerin elde edilmesi ise, nano katkıların muhtemel aglomerasyonuna, heterojen bölgelere ve cihaz-ölçüm kaynaklı farklılıklara atfedilebilir.

Tablo 5.30: Nano katkılı MBUA/KR/ER harmanlarının sıcaklık-%ağırlık kayıpları.

Ağırlık kaybı (%)	MBUA/KR/ER 70/30/10 Nano katkısız	MBUA/KR/ER 70/30/10 %3 NiO	MBUA/KR/ER 70/30/10 %5 NiO	MBUA/KR/ER 70/30/10 %3 ZnO	MBUA/KR/ER 70/30/10 %5 ZnO
10	231	241	252	246	245
50	334	354	370	365	367
90	419	449	477	448	>700
Bakiye					
650 °C	0,62	ölçüm hatası	3,63	6,26	10,7

Tablo 5.30’da sunulan sonuçlar incelendiğinde, MBUA/KR/ER-70/30/10 harmanı kullanılarak hazırlanan tüm nano katkılı harmanlarda, %50 ağırlık kaybına karşılık gelen bozunma sıcaklıklarının ve 650°C sıcaklıktaki bakiyelerin; NiO ve ZnO ilavesi ile birlikte bir miktar arttığı görülmektedir. Harman yapısına, ağı. %3-5 oranında NiO ilavesi, %50 ağırlık kaybının gözlemlendiği sıcaklığı 20-36°C arttırırken ağı. %3-5 oranında ZnO ilavesi ise 31-33°C arttırmıştır. Bu durum, nano katkılı MBKA harmanlarında da gözlemlendiği gibi, bu durum, muhtemelen, NiO ve ZnO nanopartiküllerinin polimer matrisine dâhil edilmesinin, bozunma sürecinde ortaya çıkan uçucu ürünler için inert ve geçirimsiz bir tabaka oluşturması ve nanokatlı harmanların termal stabilitesini iyileştirmesi ile ilgilidir [Gogoi ve diğ., 2015a; Dhoke ve diğ., 2009]. %3 ve %5 ZnO ilavesi durumunda, %50 ağırlık kaybında benzer değerlerin elde edilmesi, muhtemel aglomerasyona, heterojen bölgelere ve cihaz-ölçüm kaynaklı farklılıklara atfedilebilir. Bununla birlikte, nano katkılı MBUA harmanlarında, nihai termal oksidatif bozunma sıcaklığı artan ZnO oranı ile birlikte belirgin oranda artmıştır.

Sonuç olarak, MBKA ve MBUA alkidi içeren harman filmlerine nano katkı ilavesinin, genel olarak termal dayanımı geliştirdiği görülmektedir. Polimerlerin ısı etkisiyle ayrışması, zayıf bağlarda ve/veya zincir uçlarında serbest radikal oluşumu ile başlamakta ve bunu zincirler arası

reaksiyonlar yoluyla komşu zincirlere radikal transferi takip etmektedir. Nanopartikül ve polimer matrisi arasındaki dağılım ve güçlü arayüzey etkileşimi ise, nanokompozitlerdeki polimer zincir hareketliliğini azaltmakta, böylece zincir transfer reaksiyonu bastırılmakta ve sonuç olarak bozunma süreci gecikmektedir [Gogoi ve diğ., 2015a].

5.4.5. Nano Katkılı Harmanların DSC Analizleri

Nano katkılı kısa yağlı alkid/melamin formaldehit/epoksi (MBKA/MFR/ER) harman filmleri ile nano katkılı uzun yağlı alkid/ketonik/epoksi (MBUA/KR/ER) harman filmlerinin ve nano katkısız referans harman filmlerinin DSC analizleri, kürlenmiş harman filmlerinden kazınarak hazırlanan yaklaşık 5-10 mg'lık numunelerin azot atmosferinde, -50°C'den 150°C'ye 20°C/dak hızda ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinde elde edilen DSC ve DDSC (DSC verilerinin zaman türevleri) eğrileri, Bulgular bölümünde Şekil 4.45-4.46'da sunulmuştur.

Tüm örneklerin DSC ve DDSC eğrileri incelendiğinde, herhangi bir faz geçişi (erime ya da kristallanma piki) gözlenmemiş sadece camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenmiştir. T_g değerleri, daha önce literatürde uygulandığı gibi, DDSC eğrilerinde gözlenen sinyaller ile belirlenmiştir [Urakawa ve Yasue, 2019]. Literatürde verildiği gibi, T_g değerleri, ısıtma taramasında, ısı akışı eğrisinin (DSC) zaman türevinin (DDSC) ısı akışı sıçramasının bükülme noktasına (neredeyse orta noktaya eşit) karşılık gelen tepe noktasının gösterdiği sıcaklık olarak belirlenmiştir [Urakawa ve Yasue, 2019]. Numunelerde sadece T_g değeri gözlenmesi tüm harmanların amorf yapıda olduğunu göstermektedir [Haines, 2012].

DDSC eğrileri incelendiğinde, nanopartikül içeriğinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerindeki etkisi görülmektedir. MBKA/MFR/ER ve MBUA/KR/ER harmanlarına nano katkı ilavesinin camsı geçiş sıcaklığını biraz değiştirdiği görülmektedir. Her iki harman bileşiminin ve oranlarının farklı olmasına bağlı olarak farklı durumlar gözlenmiştir. DDSC eğrilerinden elde edilen T_g değerleri MBKA-katkısız, MBKA-%3 NiO, MBKA-%5 NiO, MBKA-%3 ZnO ve MBKA-%5 ZnO harman filmleri için sırasıyla; yaklaşık, 17, 16, 15, 15 ve 14°C'dir. MBUA-katkısız, MBUA-%3 NiO, MBUA-%5 NiO, MBUA-%3 ZnO ve MBUA-%5 ZnO harman filmleri için gözlenen T_g değerleri de sırasıyla, yaklaşık 6, 15, 17, 14 ve 17°C'dir.

Kısa yağlı MBKA/MFR/ER harmanlarına nano katkı ilavesi durumunda, belirgin bir farklanma gözlenmemiş, katkısız MBKA harman filminin T_g değerinden 1-3°C daha düşük T_g değerleri elde edilmiştir. Uzun yağlı MBUA/KR/ER harmanlarına nano katkı ilavesi durumunda ise,

katkısız MBUA harman filminin Tg değerinden 8-11°C daha yüksek Tg değerleri gözlenmiştir. Literatüre göre, burada gözlenen Tg'deki artış, metal oksit nanopartikülleri ile harmanı oluşturan polimer matris etkileşimlerinden kaynaklanması muhtemel olan reçine zincir segmentlerinin mobilitesindeki azalmaya atfedilmektedir. Harman yapısına ilave edilen nano katkının polimer zincir hareketliliğini kısıtladığı ve bunu da daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sebep olduğu ifade edilmektedir [Lu ve diğ., 2007; Yang ve diğ., 1998].

Matris yapıları üç farklı polimer zincirinden oluşan nano katkılı MBKA/MFR/ER ve MBUA/KR/ER harman yapılarının DMA (Dinamik Mekanik Analiz) ile incelenerek Tg değerlerinin desteklenmesi, daha farklı oranlarda nano katkı içeren harman filmleri ile daha çok sayıda DMA ve DSC analizlerinin gerçekleştirilmesi ve Tg üzerinde etkili olan tüm parametreler göz önüne alınarak harman-nano katkı etkileşimlerinin ayrıntılı incelenmesi daha ayrıntılı sonuçlara ulaşılmasını sağlayacaktır.

5.4.6. Nano Katkılı Harmanların Yüzey Örtü Özellikleri

Nano katkılı kısa yağlı MBKA ve uzun yağlı MBUA 100 μ 'luk harman filmlerinin 120°C'de kürlenmesinden sonra ölçülen fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılırken, karşılaştıma yapabilmek için, nano katkı içermeyen referans üçlü harmanlardan yeniden film hazırlanmış (100 μ) ve nanokatlı harman filmleri ile birlikte aynı şartlarda yeniden ölçüm alınmıştır. Fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları, Bulgular bölümünde Tablo 4.150-4.156'da sunulmuş, bu bölümde detaylı olarak değerlendirilmiştir.

- ***Kısa Yağlı MBKA Nano Katkılı Harmanlarının Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri***

Tablo 4.150 incelendiğinde, nano katkı ilavesi ile kısa yağlı MBKA harman filmlerinin, sertlik parlaklık ve aşınma dayanımı değerlerinin değiştiği görülmektedir. Bu özellikler, aşağıda başlıklar halinde ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

◆ ◆ **Sertlik:** NiO nano katkı kullanıldığında, MBKA katkısız referans harman filminin 36 könig saniyesi olan sertlik değerinde belirgin bir artış gözlenmiş, %3 ve %5 nano NiO kullanıldığında, MBKA harman filmlerinde sırasıyla 98 ve 113 könig saniyesi değerleri elde edilmiştir. ZnO nano katkı kullanıldığında ise, sertlik değerindeki artış daha az olmuş, %3 ve %5 ZnO nano katkılı MBKA harman filmlerinde 43 ve 55 könig saniyesi değerleri elde edilmiştir. Nano katkı ilavesi, genel olarak, yumuşak olan nano katkısız referans MBKA harman filminin sertlik değerini arttırmıştır. Ancak, ZnO nano katkı harman filminin sertliğini bir miktar arttırsa da,

ZnO nano katkılı harman filmleri hala yumuşak kategorisindedir. NiO nano katkı durumunda ise, orta sert kategorisinde filmler elde edilmiş, en sert film %5 NiO nano katkı oranında gözlenmiştir.

♦♦ **Parlaklık:** NiO nano katkı kullanıldığında, MBKA harman filmlerinin parlaklık değerlerinin nano katkısız MBKA referans harman filmi ile hemen hemen aynı mertebede kaldığı (katkısız, %3 NiO, %5 NiO: 87, 84, 80 GU), ZnO nano katkı kullanıldığında ise bir miktar arttığı (katkısız, %3 ZnO, %5 ZnO: 87, 102, 91 GU) görülmektedir. En parlak film, 102 GU olan %3 ZnO nano katkı oranında elde edilmiştir.

♦♦ **Aşınma Dayanımı:** NiO nano katkı ilavesi, nano katkısız referans MBKA harman filminin aşınma dayanımını azaltırken (katkısız, %3 NiO, %5 NiO: 4300, 2100, 1800 mL kum), ZnO nano katkı kullanıldığında, harman filminin aşınma dayanımının aynı kaldığı veya arttığı (katkısız, %3 NiO, %5 NiO: 4300, 8800, 4300 mL kum), gözlenmektedir. %3 ZnO nano katkı içeren MBKA harman filminin aşınma direnci en yüksektir.

Kısa yağlı alkid reçine (MBKA) ile hazırlanan nano katkı içermeyen referans üçlü harmanın zaten mükemmel olan darbe dayanımı ve adhezyon özellikleri ise, nano katkı ilavesi sonrasında tekrar ölçülmemiştir.

Sonuç olarak, nano katkı olarak kullanılan metal oksitlerin, MBKA harman filmlerinin fiziksel yüzey örtü özelliklerini bir miktar iyileştirdiği söylenebilir ancak en iyi kaplama performansı için optimum nano katkı oranlarının belirlenmesi gereklidir.

- **Uzun Yağlı MBUA Nano Katkılı Harmanlarının Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri**

Tablo 4.151 incelendiğinde, nano katkı ilavesi ile uzun yağlı MBUA harman filmlerinin de, kısa yağlı MBKA harman filmlerinde olduğu gibi, sertlik parlaklık ve aşınma dayanımı değerlerinin değiştiği görülmektedir. Ancak bu değişimler, MBKA harman filmlerine göre biraz daha düşük mertebede kalmıştır.

♦♦ **Sertlik:** Film sertliği 38 könig saniyesi olan nano katkısız referans MBUA filmine %3 NiO nano katkı ilave edildiğinde, sertlik değeri hemen hemen hiç değişmezken, %5 NiO nano katkı ilavesinde sertlik değeri 55 könig saniyesi olarak elde edilmiştir. ZnO nano katkı durumunda ise, nano katkı oranı %3'ten %5'e arttırıldığında, sertlik değeri de 43'den 67'ye (könig saniyesi) artmıştır. Görüldüğü gibi, nano katkı ilavesi, genel olarak, yumuşak olan nano katkısız MBUA

referans harman filminin sertlik değerini az da olsa arttırmıştır. Ancak, her iki nano katkı durumunda da nano katkılı MBUA harman filmleri hala yumuşak kategorisindedir.

♦ ♦ **Parlaklık:** Parlaklık değerlerinin, her iki nano katkının her iki oranda kullanımı durumunda da nano katkısız MBUA referans harman filminden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Katkısız, %3 NiO, %5 NiO, %3 ZnO ve %5 ZnO içeren MBUA harman filmleri için, 118, 93, 92, 109 ve 108 GU değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, nano katkılı harman filmleri hala parlak kaplama sınıfına dâhildir.

♦ ♦ **Aşınma Dayanımı:** Aşınma dayanımı değerlerinin, NiO ve ZnO nano katkılarının ilavesi durumunda, nano katkısız referans MBUA harman filmine göre azaldığı görülmüştür. Katkısız, %3 NiO, %5 NiO, %3 ZnO ve %5 ZnO içeren MBUA harman filmleri için, aşınma dayanımı değerleri; 2400, 2100, 1200, 1400 ve 800 mL kum olarak elde edilmiştir. En düşük aşınma dayanımı %5 ZnO nano katkılı MBUA harman filminde elde edilmiştir. Genel olarak, nano katkılı MBUA harman filmlerinin aşınma dayanımı değerleri, NiO nano katkılı MBKA harman filmleri ile aynı mertebede elde edilmiş ancak ZnO nano katkılı MBKA harman filmlerine göre daha düşük değerler elde edilmiştir.

Uzun yağlı alkid reçine (MBUA) ile hazırlanan nano katkı içermeyen referans üçlü harmanın zaten mükemmel olan darbe dayanımı ve adhezyon özellikleri nano katkı ilavesi sonrasında tekrar ölçülmemiştir.

Sonuç olarak, nano katkı olarak kullanılan metal oksitlerin, MBUA harman filmlerinin fiziksel yüzey örtü özelliklerini bir miktar iyileştirdiği söylenebilir ancak en iyi kaplama performansı için optimum nano katkı oranlarının belirlenmesi gereklidir.

- **Kısa Yağlı MBKA Nano Katkılı Harmanlarının Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri**

Tablo 4.152’de sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, kısa yağlı alkid reçine (MBKA) ile hazırlanan nano katkı içermeyen referans üçlü harmanın çok iyi olan; asit, alkali, tuz, su dayanımı özellikleri nano katkı ilavesi sonrasında değişmemiş, mükemmel alkali, asit, tuz ve su dayanımına sahip, nano katkılı MBKA/MFR/ER harman filmleri elde edilmiştir. Ancak bu filmler çözücülerden bir miktar etkilenmiştir. Nano katkılı kısa yağlı MBKA harmanı filminin çözücü dayanımı test sonuçları ise Tablo 4.153’te topluca sunulmuştur.

Tablo 4.153’te sunulan sonuçlarda görüldüğü gibi, nano katkılı MBKA harman filmlerinin hiç

biri metanolden etkilenmemiştir. Toluen ve asetonan etkilenen nano katkısız referans MBKA harman filminin, nano katkı ilavesi sonrasında toluenden ve asetonan etkilenmeye devam ettiği, ancak NiO nano katkısı durumunda etkilenmenin daha düşük oranda olduğu görülmektedir. ZnO nano katkısı ise, etil asetat çözücüsünden etkilenmeyen nano katkısız harman filminin bu özelliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum, inorganik parçacıkların eklenmesiyle polimer matrislerde belirli oranlarda gerçekleşen agregasyon nedeniyle nanokompozit özelliklerinin azalması ile ilişkilendirilebilir [Shayea ve Ugal, 2019].

MBKA harmanının zaten mükemmel olan çevre dayanımı testi ise nano katkı ilavesi sonrasında tekrar yapılmamıştır.

- **Uzun Yağlı MBUA Nano Katkılı Harmanlarının Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri**

Tablo 4.154 incelendiğinde, uzun yağlı MBUA nano katkısız referans harman filminin zaten mükemmel olan çözücü dayanımının, %3 ve %5 oranlarında NiO ve ZnO nano katkı ilavesi ile değişmediği görülmüştür. Bu durum, kısa yağlı MBKA nano katkılı harman filmlerinin aksine, yapıya ilave edilen nano katkıların muhtemelen çapraz bağlı harman yapısı ile uyumlu ve daha az heterojen bir şekilde yapıya dağılması ile ilgilidir. Burada muhtemelen, sürekli ve yoğun ağ yapısı yanı sıra, kompakt film bütünlüğü ve çözücünün nüfuz edebileceği yüzey kusurlarının/gözeneklerin bulunmaması da etkilidir.

Uzun yağlı alkid reçine (MBUA) ile hazırlanan nano katkı içermeyen referans üçlü harmanın zaten mükemmel olan; asit, tuz, su ve çevre dayanımı özellikleri nano katkı ilavesi sonrasında tekrar ölçülmemiştir. Nano katkı ilavesinden sonra tekrar yapılan, çözücü ve alkali dayanımı (0,1 M ve %3 NaOH) testlerinin ayrıntılı sonuçları Bulgular bölümünde (Tablo 4.154-4.156), alkali çözeltilerinden ilk etkilenme ve yüzeyden ayrılma sürelerini gösteren sonuçlar ise Tablo 5.31’de özetlenerek topluca sunulmuştur.

Tablo 5.31: Uzun yağlı alkid (MBUA) nano katkılı harmanlarının alkali dayanımı.

Üçlü harman kısa adı	0,1 M NaOH (cam plaka)		%3 NaOH (cam plaka)	
	<i>İlk etkilenme</i>	<i>Nihai etkilenme (yüzeyden ayrılma)</i>	<i>İlk etkilenme</i>	<i>Nihai etkilenme (yüzeyden ayrılma)</i>
MBUA-REF- katkısız	Etkilenmedi	Etkilenmedi	6 saat/Kabarma	72 saat/Kısmen
MBUA-%3 NiO	19 saat/Kabarma	42 saat/Tamamen	30 dk/Kabarma	1 saat/Tamamen
MBUA-%5 NiO	5 saat/Kabarma	8 saat/Tamamen	30 dk/Akma	30 dk/Tamamen
MBUA-%3 ZnO	19 saat/Kabarma	72 saat/Kısmen	10 dk/Kabarma	2 saat/Tamamen
MBUA-%5 ZnO	12 saat/Kabarma	20 saat/Tamamen	10 dk/Çatlama	30 dk/Tamamen

Tablo 5.31 incelendiğinde, uzun yağlı MBUA alkid reçine ile hazırlanan nano katkısız referans harman filminin 0,1 M NaOH çözeltisinden etkilenmediği görülmektedir. Bu harman filmine nano katkı ilavesinin ise, her iki nano katkı durumunda da, alkali dayanımını olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. %3 ZnO içeren harman filminin, 0,1 M NaOH çözeltisine en fazla 72 saat, %3 NiO harman filminin ise 42 saat dayanabildiği görülmektedir. Bununla birlikte nano katkı ilavesi %5 oranına çıkarıldığında, her iki nano katkı durumunda da alkali dayanımı azalmaktadır.

Ayrıca, Tablo 5.31 incelendiğinde, 0,1 M NaOH çözeltisinden etkilenmeyen nano katkısız referans MBUA reçine filminin, ağırlık %3'lük NaOH çözeltisinden etkilendiği, ilk 6 saat sonunda filmin kabardığı ve 72 saat sonunda ise filmin kısmen yüzeyden ayrıldığı görülmüştür. Her iki nano katkının her iki oranda kullanıldığı nano katkılı harman filmlerinin ise, ağırlık %3'lük NaOH çözeltisine ise hemen hemen hiç direnç gösteremediği, tüm filmlerin alkaliye en fazla 1-2 saat dayanabildiği görülmektedir. Alkali hidrolize hassas ester gruplarının varlığının bir sonucu olarak alkali dayanımının zayıf olduğu bilinen alkid reçine ile hazırlanan uzun yağlı MBUA alkidi/KR/ER harman yapısına nano katkı ilavesi pozitif bir katkı sağlamamıştır.

Sonuç olarak, harman yapısına ilave edilen nano metal oksit katkıların, genel olarak harman filminin fiziksel/kimyasal kaplama özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Nano katkıların sertlik, aşınma dayanımı ve parlaklık gibi bazı fiziksel yüzey kaplama özelliklerini bir miktar iyileştirdiği görülmekle beraber, kısa yağlı MBKA/MFR/ER harman filmlerinde çözücü dayanımı ve uzun yağlı MBUA/KR/ER harman filmlerinde ise alkali dayanımı üzerinde etkili olamamıştır. Nano katkıların optimum oranlarının belirlenmesi ve bu oranlarda kullanılması durumunda, alkali ve çözücü dayanımı gibi zayıf kalan özelliklerin de gelişeceği/iyileşeceği öngörülmektedir.

Literatürde sunulduğu gibi, organik kaplamalar, kimyasal yapılarına ve korozyon/agresif ortamlara maruz kalmaları sırasında hidrolitik bozunmalarına bağlı olarak uzun süreli kimyasal direnç sağlayamazlar. Ayrıca, kütleme işlemi sırasında organik çözücülerin buharlaşması ve dış çevresel stresler nedeniyle polimer matris içinde gözenekler de oluşur. Bu mikro gözenekler, su molekülleri ve çözücü moleküllerinin kaplamalardan alt tabakaya difüzyonu için bir yol sağlar. Bu doğrultuda, polimer kaplamaların bu yönde performanslarını arttırmak için dolgu maddeleri polimer matrisine dâhil edilir. Genel olarak, üstün performansa sahip kompozit kaplamalar, polimer matriste %2'den daha az oranda nano katkılar kullanılarak elde

edilmektedir. Ayrıca, nanokompozit kaplamaların performansının nano dolgu maddelerinin yüksek spesifik yüzey alanı ile ilgili olduğu da ifade edilmektedir. Nano dolgu maddelerinin içsel özellikleri, kimyasal fonksiyonel grupları, morfolojisi, büyüklüğü ve miktarları, polimer nanokompozitlerin özelliklerini etkileyebilmektedir. Bununla birlikte, nano dolgu maddelerinin polimer matrisindeki dağılım kalitesi, nanokompozitlerin özelliklerini kontrol etmede önemli bir konudur. Nano dolgu maddeleri polimer matrisi içinde iyi dağılmış veya zayıf dağılmış olabilir. Polimer içinde nano dolgu maddelerinin homojen bir şekilde dağılımını sağlamak ve nano dolgu maddelerinin aglomerasyonunu önlemek önemlidir. Polimer matris ve nano dolgu maddeleri arasındaki kimyasal uyumluluğu ve ara yüz etkileşimlerini arttırmak için nano dolgu maddelerinin yüzeyi kimyasal olarak değiştirilebilir. Ayrıca, yüzey modifikasyonu için nano dolgu maddelerinin yüzeyinde, polimer matrisinin polimer zincirleri ile uyumlu fonksiyonel gruplar geliştirebilir. Nano dolgu maddelerinin yapısal düzenlemeleri ve hacim fraksiyonları da, nanokompozitlerin performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Geliştirilmiş ara yüz etkileşimlerine sahip polimer yapı içinde iyi dağılmış nano dolgu maddeleri, değiştirilmiş polimer zincirleri ile birlikte sürekli bir ağ oluşturabilir ki bu da gelişmiş termal, elektriksel, mekanik ve korozyon performansına sahip kompozit yapıların elde edilmesini sağlar [Pourhashem ve diğ., 2020].

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüzey kaplamalarında ve boya formülasyonlarında kullanılmak üzere, yüzey örtü özellikleri ve termal özellikler açısından yüksek performansa sahip nano katkılı ve atık PET depolimerizasyon ara ürünü BHET içeren alkid reçine esaslı harmanların hazırlanması amaçlanmıştır. Böylece, hem atık PET şişelerin değerlendirilmesi ve hem de yüksek performanslı nanokompozit kaplamaların hazırlanması sağlanmıştır. BHET esaslı alkid reçinelerin, farklı reçineler (MFR: melamin formaldehit reçine, KR: ketonik reçine, ER: epoksi reçine) ile farklı bileşimlerde ve oranlarda üçlü harmanlarının ve nano katkılı (ZnO ve NiO) üçlü nanokompozit harmanlarının hazırlanması amacıyla tez kapsamında yapılan çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Alkid reçineler

- Atık PET depolimerizasyon ara ürünü BHET içeren kısa, orta ve uzun yağlı alkid reçineler, monogliseric ve yağ asidi yöntemleri ile homojen olarak sentezlenmiştir. Her iki sentez yönteminde de, BHET dört komponentli alkid formülasyonuna dâhil edilerek alkid ana komponenti olan diol yerine tamamen (%100 oranında) kullanılmıştır.
- Kısa ve orta yağlı alkidler, doymamışlık oranı ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak uzun yağlı alkidlere kıyasla daha kısa sürede kurumuştur. Sentez yöntemleri arasındaki muhtemel polimerizasyon derecesi farkına bağlı olarak monogliseric alkidleri, yağ asidi alkidlerden daha hızlı kurumuştur. Alkid formülasyonlarına BHET ilave edilmesinin kuruma süresine ve derecesine olumsuz bir etkisi olmamıştır.
- Yağ uzunluklarına, sentez yöntemlerine ve BHET içeriğine bağlı olarak değişkenlik gösteren çok yumuşak, yumuşak ve orta sert alkid filmler elde edilmiştir. Yağ uzunluğu arttıkça daha yumuşak filmler elde edilmiştir. Yağ asidi alkidleri, sentez yöntemleri arasındaki muhtemel polimerizasyon derecesi farkına bağlı olarak, monogliseric alkidlerine göre daha yumuşak filmler vermiştir. Monogliseric alkidlerinde BHET kullanımı, tüm alkidlerde film sertliklerini arttırmış bu artış kısa yağlılarda belirgin derecede gözlenmiştir.

- Sentezlenen tüm alkid reçinelerden; parlak, darbe dayanımı ile adhezyonu mükemmel, ve ortalama aşınma dayanımına sahip olan; su, asit, tuz, çözücü ve çevre dayanımı yüksek filmler elde edilmiştir.
- Alkid reçine sentezinde, BHET kullanımının; fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri üzerinde herhangi olumsuz bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, kısa yağlı alkid reçinelerde BHET kullanımı parlaklığı arttırmıştır.
- Tüm alkidler arasında, kısa yağlı monogliserid alkidinin alkali dayanımı; sentez yöntemine bağlı muhtemel polimerizasyon derecesinin ve çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasına bağlı olarak bir miktar iyileşmiştir. Kısa yağlı monogliserid alkidine BHET ilavesi ise, alkali dayanımını daha da geliştirmiştir.
- Yağ uzunluğu arttıkça alkidlerin termal dayanımı çapraz bağ etkisi ile artmış, uzun yağlı alkid reçinelerin nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıkları, kısa ve orta yağlı alkidlerden biraz daha yüksek elde edilmiştir. Tüm alkid reçinelerin sentezinde BHET kullanımı, molekül ağırlığındaki artışa ve polimer omurgasına aromatik yapı ilave edilmesine bağlı olarak, reçinelerin termal dayanımını ve nihai oksidatif bozunma sıcaklıklarını arttırmıştır.

Reçine harmanları

- Kısa yağlı alkid/MFR/ER ve uzun yağlı alkid/KR/ER harmanlarını oluşturan reçineler birbirleriyle uyumluluk göstermiş ve homojen yapıda üçlü harmanlar hazırlanmıştır. Bileşiminde; 60/40, 70/30 ve 80/20 oranlarında alkid/MFR ve alkid/KR içeren sistemlere, %5, 10, 15 oranlarında ER ilave edilerek hazırlanan harman filmlerinin kürlenmesi ile harman bileşenlerinin aralarında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, çapraz bağlı kompakt yapılar elde edilmiştir.
- Kısa yağlı alkid/MFR/ER harmanlarından; yumuşak, adhezyonu mükemmel, yüksek darbe direncine, ortalama aşınma dayanımına ve çok iyi kimyasal (alkali, asit, tuz, su) dirence sahip, çevre dayanımı yüksek, çözücülere hassas parlak/çok parlak filmler elde edilmiştir.
- Kısa yağlı alkid/MFR/ER harman bileşimlerinde yer alan MRKA ve MBKA alkid reçinelerin zayıf olan alkali dayanımları, MFR ve ER ile yapılan modifikasyon sonunda iyileşmiştir.

- Uzun yağlı alkid/KR/ER harmanlarından; orta sert/sert adhezyonu mükemmel, yüksek darbe direncine, ortalama aşınma dayanımına ve çok iyi kimyasal (asit, tuz, su, çözücü) dirence sahip, çevre dayanımı yüksek, alkaliye hassas, çok parlak filmler elde edilmiştir
- Uzun yağlı alkid/MFR/ER harman bileşiminde, KR ve ER oranı arttırıldıkça alkali dayanımı iyileşmiş ve 60/40/15 oranında hazırlanan harman filminde mükemmel alkali dayanımı gözlenmiştir.
- Kısa ve uzun yağlı harmanların bileşiminde, BHET kullanımının hiçbir yüzey örtü özelliği üzerinde olumsuz bir etkisi olmamıştır.
- Kısa yağlı alkid/MFR/ER harman serisinde, MFR ve ER; uzun yağlı alkid/KR/ER harman serisinde ise KR ve ER ilave çapraz bağlanma reaksiyonları ile alkid reçinenin termal dayanımını geliştirmiş, her iki harman serisinde de, harmanların termal dayanımları, harman bileşiminde yer alan alkid reçinelerin tek başına olan termal dayanımlarına kıyasla önemli ölçüde artmıştır.
- Kısa ve uzun yağlı alkid reçineler ile hazırlanan AR/MFR/ER ve AR/KR/ER harmanlarında, yapıya BHET ilavesi termal dayanımı arttırmıştır. En iyi termal dayanım, kısa yağlı alkid serisinde 70/30/15-MBKA/MFR/ER harmanında, uzun yağlı alkid serisinde ise 80/20/15-MBUA/KR/ER harmanında gözlenmiştir.

Nano katkı, BHET esaslı alkid reçine harmanları

- XRD, SEM ve EDS sonuçları, harman yapısını oluşturan polimer yapıların amorf olduğunu, nano katkıların harman yapısında heterojen dağıldığını / gömüldüğünü ve harman bileşiminde yer alan reçinelerin birbirleriyle uyumlu ve karıştırılabilir olduğunu göstermiştir. Alkid-MFR-ER ve alkid-KR-ER reçinelerin faz ayrımı olmaksızın harmanları hazırlanabilmiş, nano katkı ilavesi ve kürlenme sırasında herhangi bir sorun olmaksızın düzgün ve kompakt film kaplamaları elde edilmiştir.
- NiO ve ZnO nanopartiküllerinin MBKA ve MBUA esaslı polimer matrisine dâhil edilmesi, bozunma sıcaklığını dolayısıyla termal stabiliteyi arttırmıştır. Bu etki, nano katkı oranı arttıkça daha da belirgin olarak gözlenmiştir.
- DSC/DDSC eğrileri tüm harmanların amorf yapıda olduğunu doğrulamıştır. MBKA/MFR/ER ve MBUA/KR/ER harmanlarına nano katkı ilavesi camsı geçiş sıcaklığını biraz değiştirmiş, farklı bileşimde ve oranlarda hazırlanan harmanlarda farklı Tg değerleri gözlenmiştir.

- Kısa ve uzun yağlı MRKA ve MBUA esaslı harmanların yapısına ilave edilen nano metal oksit katkıları; sertlik, aşınma ve parlaklık gibi fiziksel yüzey kaplama özelliklerini bir miktar iyileştirmiş, genel olarak yumuşak/orta sert, parlak ve ortalama aşınma dayanımına sahip filmler elde edilmiştir. Nano katkı ilavesi, MBKA harman filmlerinde çözücü dayanımı ve MBUA harman filmlerinde ise alkali dayanımı üzerinde istenilen düzeyde bir katkı sağlayamamış olsa da, MBKA harman filmlerinin mükemmel olan kimyasal (alkali, asit, tuz, su) dayanım özelliklerinde ve MBUA harman filmlerinin mükemmel olan çözücü dayanımı özelliklerinde herhangi bir kayba sebep olmamıştır. Yapılan tüm deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda, nano katkı için optimum oranların belirlenmesi ve kullanımı ile, çözücü ve alkali dayanımı özelliklerinin istenilen seviyeye getirilmesi mümkün görünmektedir.

Bu çalışma kapsamında, yüksek fiziksel, kimyasal ve termal dayanıma sahip yüzey kaplamalarında kullanılmak üzere hazırlanan BHET esaslı kısa yağlı alkid/MFR/ER ve BHET esaslı uzun yağlı alkid/KR/ER harmanlarının özelliklerini daha da iyileştirmek amacıyla yapıya nano katkı ilavesi gerçekleştirilmiştir. Harman yapısına ilave edilen nano metal oksit katkıların çoğu kaplama özelliğini iyileştirdiği görülmekle beraber, daha yüksek/mükemmel performansa sahip kaplamalar hazırlamak için, yapıya dâhil edilen nano katkı türlerinin değiştirilmesi, modifiye edilmesi, birlikte kullanılması ya da optimum oranlarının belirlenmesi de faydalı olacaktır. Yukarıda özetlendiği gibi, harmanların hedeflenen kaplama özelliklerini iyileştirmek ve mevcut mekanik mukavemetlerini daha da geliştirmek için, nano katkılı polimerik yapıların performansı üzerinde etkin olan tüm parametrelerin dikkate alınması ve çalışmanın bu doğrultuda geliştirilmesi düşünülmektedir.

Sonuç olarak, dünya çapında büyük oranda kirlilik yaratan ve atmosferik/biyolojik koşullara dayanıklı olan PET atıkların geri kazanılarak değerlendirilmesi ve üretimde yeniden kullanılması hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli kazanımlar sağlamaktadır. Bu kazanımların yanı sıra, tez kapsamında hazırlanan yüksek performanslı, BHET esaslı, nano katkılı alkid/MFR/ER ve alkid/KR/ER harmanlarının boya ve kaplama sektörü için katma değeri yüksek alternatif ürünler olarak değerlendirilebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, I. (1996). Polietilen tereftalat atıklarının hidroksiaminlerle reaksiyon ara ürünlerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Acar, I. (2022). Boya test yöntemleri lisans ders notları, Kimya Müh. Bölümü, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul.
- Acar, I., Orbay, M. (2011). Aminoglycolysis of waste poly (ethylene terephthalate) with diethanolamine and evaluation of the products as polyurethane surface coating materials. *Polym. Eng. Sci.*, 51 (4), 746-754.
- Acar, I., Bal, A. Güçlü, G. (2013). The use of intermediates obtained from aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate) (PET) for the synthesis of water-reducible alkyd resin. *Can. J. Chem.*, 91, 357-363.
- Adiba, A., Pandey, V., Munjal, S., Ahmad, T. (2021). NiO nanoparticles: phase purification and strain analysis. In *AIP Conference Proceedings*, Kaurav, N., Choudhary, K.K., Dixit, R.C., Gupta, G.D. (Eds.), Vol. 2369, No. 1, 020121, AIP Publishing LLC, New York.
- Ahamad, T., Alshehri, S.M. (2014). Thermal degradation and evolved gas analysis: A polymeric blend of urea formaldehyde (UF) and epoxy (DGEBA) resin. *Arab. J. Chem.*, 7 (6), 1140-1147.
- Ahmad, S., Ashraf, S. M., Kumar, G.S., Hasnat, A., Sharmin, E. (2006). Studies on epoxy-butylated melamine formaldehyde-based anticorrosive coatings from a sustainable resource. *Prog. Org. Coat.*, 56 (2-3), 207-213.
- Ahrabi, A.Z. (2009). PET atıkları kullanılarak kompozit malzeme üretiminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Aigbodion, A.I., Pillai, C.K.S. (2001). Synthesis and molecular weight characterization of rubber seed oil-modified alkyd resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 79 (13), 2431-2438.
- Akar, A., Kızılcın, N., Yivlik, Y., Önen, D. (2021). Alendronic acid bearing ketone-formaldehyde resin and clay nanocomposites for fire-retardant polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 138 (33), 50829.
- Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M., Kassiriha, S.M., Khorasani, M. (2009). Synthesis and evaluation of water-reducible acrylic-alkyd resins with high hydrolytic stability. *Prog. Org. Coat.*, 65, 217-221.
- Akgün, N. (2016). Atık PET'in 1,3-propandiol glikoliz ürünlerinden su bazlı akrilik modifiye alkid reçinelerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Anton-Paar, <https://wiki.anton-paar.com/en/>, Erişim tarihi: Haziran, 2023.
- Arena, U., Mastellone, M. L., Perugini, F. (2003). Life cycle assessment of a plastic packaging recycling system. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 8 (2), 92-98.

- Armelin, E., Ocampo, C., Liesa, F., Iribarren, J.I., Ramis, X., Alemán, C. (2007). Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline. *Prog. Org. Coat.*, 58 (4), 316-322.
- Athawale, V.D., Chamankar, A.V. (1998). Coating properties of alkyd-ketonic (cyclohexanone formaldehyde) resin blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75 (7), 887-889.
- Athawale, V.D., Chamankar, A.V. (2000). Low-cost multipurpose coatings from alkyd-ketonic blends. *Pigment Resin Technol.*, 29 (6), 344-349.
- Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S., Tanthapanichakoon, W. (2006). Effects of oil type on the properties of short oil alkyd coating materials. *Korean J. Chem. Eng.*, 23 (4), 672-677.
- Awaja, F., Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *Eur. Polym. J.*, 41 (7), 1453-1477.
- Azimi, A.R.N., Yahya, R., Gan, S.N. (2013). Improving coating characteristics of palm stearin alkyd by modification with ketone resin. *Prog. Org. Coat.*, 76 (4), 712-719.
- Bajpai, M., Seth, S. (2000). Use of unconventional oils in surface coatings: blends of alkyd resins with epoxy esters. *Pigment Resin Technol.*, 29 (2), 82-87.
- Bal, K. (2015). Atık PET'in glikoliz ara ürünlerinden epoksi esaslı boya üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Bal, A., Güçlü, G., Acar, I., İyim, T.B. (2010). Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd-melamine formaldehyde resins containing organo clay. *Prog. Org. Coat.*, 68 (4), 363-365.
- Bal A., Acar I. ve Güçlü G. (2012). A novel type nanocomposite coating based on alkyd-melamine formaldehyde resin containing modified silica: preparation and film properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 125, E85-E92.
- Bal, A., Acar, I., İyim, T. B., Güçlü, G. (2013). A novel type of organo clay containing alkyd-melamine formaldehyde resins. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 62 (6), 309-313.
- Bal, K., Ünlü, K., Acar, I., Güçlü, G. (2017). Epoxy-based paints from glycolysis products of postconsumer PET bottles: synthesis, wet paint properties and film properties. *J. Coat. Technol. Res.*, 14 (3) 747-753.
- Balcı, O.M., İyim, T.B. (2014). Preparation and application of novel nanocomposite coating materials based on phenolic resin. *Asian J. Chem.*, 26 (11), 3191-3196.
- Balkan, N. (2021). Modifiyeli alkid reçinesinin molekül ağırlığının reçine ve boyanın karakterizasyonuna etkisi ve incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Baydemir, T. (2020). Epoksi reçine teknolojileri, *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, Aralık sayısı, 22-33.
- Bednas, M.E., Day, M., Ho, K., Sander, R., Wiles, D.M. (1981). Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate). I. The role of flame retardants on products of pyrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1), 277-289.
- Bieleman, J. (Ed.). (2000). Additives for coatings. Wiley-WCH, Verlag GmbH, Weinheim.
- Bhat, S.A., Kareem, A., Mohammad, A., Zafar, F., Nishat, N. (2019). Development and electrical conductivity of PVA/MF-based nanocomposite doped with NiO nanoparticles. *Ionics*, 25, 2183-2193.

- Bindu, P., Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-Ray peak profile analysis. *J. Theor. Appl. Phys.*, 8, 123-134.
- Blanpied, R.H. (1985). copolyester polyol resins, polyol blends comprising the same, and resultant polyisocyanurate foams, U.S. Patent, No. 4,559,370.
- Bobalek, E.G., Chiang, M.T. (1964). Synthesis and properties of some alkyds of more complex carboxyl functionality. *J. Appl. Polym. Sci.*, 8 (3), 1147-1168.
- Bolz, R.E. (1973). CRC handbook of tables for applied engineering science. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.
- Brandrup, J., Immergut, E.H. (Eds.) (1996). Polymer handbook, 1st ed., Interscience Publishers/John Wiley & Sons, New York.
- Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P. (2000). European coatings handbook, 1st ed., Zorll U. (Ed.), Curt R. Vincentz, Verlag, Hannover.
- Bulak, E., Acar, I. (2014). The use of aminolysis, aminoglycolysis and simultaneous aminolysis-hydrolysis products of waste PET for production of paint binder. *Polym. Eng. Sci.*, 54, 2273-2281.
- Büyükyonga, Ö.N. (2016). Atık PET'in farklı glikoliz ürünlerinden su bazlı akrilik modifiye alkid reçinelerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Büyükyonga, Ö.N., Akgün, N., Acar, I., Güçlü, G. (2020). The usage of novel acrylic-modified water-reducible alkyd resin obtained from post-consumer PET bottles in water-based paint formulation. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 22, 187–196.
- Cakic, S.M., Ristic, I.S., Jaso, V.M., Radicevic, R.Z., Ilic, O.Z., Simendic, J.K. (2012). Investigation of the curing kinetics of alkyd–melamine–epoxy resin system. *Prog. Org. Coat.*, 73 (4), 415-424.
- Campanelli, J.R., Kamal, M.R., Cooper, D.G. (1993). A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, 48 (3), 443-451.
- Campanelli, J.R., Cooper, D.G., Kamal, M.R. (1994). Catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate melts. *J. Appl. Polym. Sci.*, 53 (8), 985-991.
- Caramitu, A.R., Bumbac, M., Nicolescu, C.M., Zaharescu, T. (2018). Alkyd hybrid coatings for electrical rotating machines. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 134, 2017–2027.
- Charles, J., Ramkumaar, G.R., Azhagiri, S., Gunasekaran, S. (2009). FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66. *E-J.Chem.*, 6 (1), 23-33.
- Chen, C.H. (2003). Study of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. III. Further investigation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 87 (12), 2004-2010.
- Chen, L.W., Kumanotani, J. (1965). Effect of method of synthesis of unsaturated fatty acid-modified alkyd resin on the crosslinking behavior of prepolymer: Correlation of molecular weight distribution of prepolymer and degree of crosslinking of the derived film. *J. Appl. Polym. Sci.*, 9(11), 3649-3660.
- Chiplunkar, P.P., Pratap, A.P. (2016). Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin. *Prog. Org. Coat.*, 93, 61-67.

- Çağlar, D. (2011). Ketten tohumu esaslı alkid reçinelerin sentezi: Boya formülasyonlarının geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Çakır, D. (2009). Alkid reçinesi üretimi atıksu profili ve artırılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Çam, Ç., Bal, A., Güçlü, G. (2015). Synthesis and film properties of epoxy esters modified with amino resins from glycolysis products of postconsumer PET bottles. *Polym. Eng. Sci.*, 55 (11), 2519-2525.
- Çavuşoğlu, F. (2019). Atık PET ara ürünlerinden üretilen modifiye alkid reçinesi üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul.
- Çavuşoğlu, F., Özaltun, H. D., Acar, I., Güçlü, G. (2020). Farklı üretim yöntemlerinin atık PET esaslı alkid reçine özelliklerine etkisi, *J. Sci. Reports B*, 1 (1), 1-18.
- Çavuşoğlu, F., Acar, I. (2023). Synthesis of PET-based urethane-modified alkyd resins from depolymerization intermediates of post-consumer PET bottles: Coating properties and thermal behaviors. *J. Coat. Technol. Res.*, 20, 741–761.
- Çelik, K. (2019). Melamin formaldehit reçinelerine ve bu reçineler ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının özelliklerine farklı plastikleştiricilerin etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- Çiftçi, A.V. (1996). Suyla inceltilebilen alkid reçineleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Dashtizadeh, A., Abdouss, M., Mahdavi, H., Khorassani, M. (2011). Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites. *Appl. Surface Sci.*, 257 (6), 2118-2125.
- Deligny, P., Tuck, N. (2001). Resins for surface coatings, Volume II, 2nd ed., Sita Technology Ltd., London.
- Demir, S.Y. (2019). Alkid boyaların oksidatif kuruma kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Dharmaraj, N., Prabhu, P., Nagarajan, S., Kim, C.H., Park, J.H., Kim, H.Y. (2006). Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. *Mater. Sci. Eng. B.*, 128 (1-3), 111-114.
- Dhoke, S.K., Sinha, T.J.M., Dutta, P., Khanna, A.S. (2008). Formulation and performance study of low molecular weight, alkyd-based waterborne anticorrosive coating on mild steel. *Prog. Org. Coat.*, 62 (2), 183-192.
- Dhoke, S.K., Bhandari, R., Khanna, A.S. (2009). Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties. *Prog. Org. Coat.*, 64 (1), 39-46.
- Dhoke, S.K., Khanna A.S. (2009). Effect of nano-Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings, *Corros. Sci.*, 51, 6–20.
- Dinçer, P. (2012). Modifiye reçinelerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Dubrulle, L., Lebeuf, R., Thomas, L., Fressancourt-Collinet, M., Nardello-Rataj, V. (2017). Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Prog. Org. Coat.*, 104, 141-151.
- Durmuş, A. (2006). Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Dutt, K., Soni, R.K. (2013). A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste, *Polym. Sci. Ser. B*, 55 (7-8), 430-452.
- Dutta, N., Karak, N., Dolui, S.K. (2006). Alkyd–epoxy blends as multipurpose coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 516-521.
- Elamri, A., Zdiri, K., Harzallah, O., Lallam, A. (2017). Progress in polyethylene terephthalate recycling (Chapter 3): In *Polyethylene terephthalate: uses, properties and degradation*, pp.155-186, Barber, N.A. (Ed.), *Polymer Science and Technology Series*, Nova Science Publishers, New York.
- Elba, M.E., Abdelrehim, E.M., Ashery, R.E. (2018). Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octeate as catalyst, *Int. J. Chem. Technol.*, 2 (1), 34-43.
- El-Feky, O.S., Hassan, E.A., Fadel, S.M., Hassan, M.L. (2014). Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack and UV aging, *J. Cult. Herit.*, 15, 165-172.
- Erol, T. (2021). Atık PET esaslı alkid reçinelerin aldehit ve ketonik reçineler ile modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul.
- Ertaş, K. (2004). Atık PET'in glikolizi ile elde edilen oligomerlerin alkid reçinesi üretiminde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Ertaş, K., Güçlü, G. (2005). Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 44 (5), 783–794.
- Ertürk, D. (2015). Synthesis of pomace composite resin, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Essien, E.E., Umoren, S.A., Effiong, E.E. (2016). Synthesis and characterization of luffa cylindrica fatty acids-based alkyd resins. *Res. Chem. Intermed.*, 42, 2177-2189.
- Fakirov, S. (Ed.) (2002). *Handbook of thermoplastic polymers: homopolymers, copolymers, blends, and composites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Forsgren, J., Frykstrand, S., Grandfield, K., Mihranyan, A., Stromme, M. (2013). A template-free, ultra-adsorbing, high surface area carbonate nanostructure. *PLoS One*, 8 (7), e68486.
- Gacitua, W., Ballerini, A., Zhang, J. (2005). Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas-Cienc. Tecnol.*, 7(3), 159-178.
- Gan, S.N., Teo, K.T. (1999). Curing and film properties of palm stearin alkyds. *Pigment Resin Technol.*, 28 (5), 283-292.
- Gan, S.N., Tan, B.Y. (2001). FTIR studies of the curing reactions of palm oil alkyd–melamine enamels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 80 (12), 2309-2315.

- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, 3 (7), 2-5
- Gogoi, P., Saikia, B.J., Dolui, S.K. (2015a). Effects of nickel oxide (NiO) nanoparticles on the performance characteristics of the jatropha oil based alkyd and epoxy blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (8), 41490.
- Gogoi, P., Boruah, M., Sharma, S., Dolui, S.K. (2015b). Blends of epoxidized alkyd resins based on jatropha oil and the epoxidized oil cured with aqueous citric acid solution: A green technology approach. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 3 (2), 261-268.
- Goldschmidt, A., Streitberger, H.J. (2003). BASF handbook on basics of coating technology, 1st ed., Vincentz Network, Hannover.
- Grigore, M.E. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermo plastic polymers. *Recycling*, 2 (4), 24.
- Guo, X., Wang, J. (2019). The chemical behaviors of micro plastics in marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, 142, 1-14.
- Güçlü, G. (1995). PET atıklarından glikoliz ve hidrolizle ara ürünler elde edilmesi ve değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Güçlü, G. (2010). Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications, *Polym. Bull.*, 64, 739-748.
- Güçlü, G.. (2014). Boya bileşenleri lisans ders notları, Kimya Müh. Bölümü, İstanbul Üniversitesi.
- Güçlü, G. (2016). Boya bağlayıcıları ve reçine üretim teknolojileri Yüksek Lisans ders notları, Kimyasal Teknolojiler Programı, İstanbul Üniversitesi.
- Güçlü, G., Orbay, M. (2009). Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. *Prog. Org. Coat.*, 65 (3), 362-365.
- Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M. (2003a). Simultaneous glycolysis and hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry, *Polymer*, 44 (25), 7609-7616.
- Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M. (2003b). Hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, 404, 193-205.
- Güler, A. (2016). Alkid reçine nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Gündüz, G. (2007). Boya bilgisi, Kimya Mühendisleri Odası, Ankara.
- Gündüz, G. (2016). Chemistry, materials and properties of surface coatings, 1st ed., DEStech Publications, Pennsylvania.
- Hadzich, A., Flores, S., Masucci, A.E., Gomez, E.D., Groß, G.A. (2023). NMR and GPC analysis of alkyd resins: influence of synthesis method, vegetable oil and polyol content. *Polymers*, 15 (9), 1993.
- Haines, P.J. (2012). Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. Springer Science & Business Media, Berlin.

- Hejwowski, T. (2008). Erosive and abrasive wear resistance of overlay coatings. *Vacuum*, 83 (1), 166-170.
- Hlaing, N.N., Oo, M.M. (2008). Manufacture of alkyd resin from castor oil, *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 48, 155-61.
- Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.*, 364 (1526), 2115-2126.
- Hussain, F. (2006). Polymer-matrix Nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview, *J. Compos. Mater.*, 40 (17), 1511–1575.
- Isaac, I.O., Ekpa, O.D. (2013). Fatty acid composition of cottonseed oil and its application in production and evaluation of biopolymers. *Am. J. Polym. Sci.*, 3 (2), 13-22.
- Isaac, I.O., Nsi, E.W. (2013). Influence of polybasic acid type on the physicochemical and viscosity properties of cottonseed oil alkyd resins. *Int. J. Eng. Sci.*, 2 (5), 1-14.
- Issam, A. M., Khizrien, A. N., Mazlan, I. (2011). Physical and mechanical properties of different ratios of palm oil-based alkyd/epoxy resins. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 50 (12), 1256-1261.
- İşeri-Çağlar, D., Baştürk, E., Oktay, B., Kahraman, M.V. (2014). Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. *Prog. Org. Coat.*, 77 (1), 81-86.
- İyim, T.B. (1996). Polietilen tereftalat atıkların veya ara ürünlerinin fenolik reçinelerde ve poliüretanlarda kullanımı, 1996, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Jail, M.A., Sawant, H.J., Kulkarni, A.P. (2009). *Applied Science-I*. Technical Publications, Pune, India.
- Jayakumar, R., Lee, Y.S., Nanjundan, S. (2003). Studies on metal - containing copolyurethanes. *React. Funct. Polym.*, 55 (3), 267-276.
- Jayswal, S., Moirangthem, R.S. (2018). Thermal decomposition route to synthesize ZnO nanoparticles for photocatalytic application. In: *AIP Conference Proceedings*, (Dwiwedi, R.K., Goswami, N., Kumar, M., Pandey, H., (Eds.), Vol. 2009, No. 1, 020023, AIP Publishing LLC, New York.
- Jeong, D.H., Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G. (2003). The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–P coatings. *Scr. Mater.*, 48 (8), 1067-1072.
- Ji, W.G., Hu, J.M., Liu, L., Zhang, J.Q., Cao, C.N. (2007). Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (8), 4789-4795.
- Jones R.G., Wilks, E.S., Metanowski, W.V., Kahovec, J., Hess, M., Stepto, R., Kitayama, T., (Eds.) (2009). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature*, In: *IUPAC Recommendations 2008*, Chemistry International - Newsmagazine for IUPAC, Vol. 31, No. 4, 2009, pp. 32-33, RSC.
- Kaczmarek, H., Chylinska, M., Ziegler-Borowska, M. (2012). Thermal properties of novel polymers based on poly(hydantoin-methyl-p-styrene) and their substrates. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110 (3), 1315-1326.
- Kalenda, P., Kalendova, A. (2002). Possibilities of affecting the chemical resistances of the coatings formed by reaction of amino resins with alkyd resins. *Pigment Resin Technol.*, 31 (1), 27-32.

- Kao, C.Y., Cheng, W.H., Wan, B.Z. (1997). Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 292 (1-2), 95-104.
- Karaca, E., Aytaç, S. (2007). Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22 (1), 123-131.
- Karakaya, C. (2005) Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine formaldehyde resins, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Karayannidis, G.P., Achilias, D.S., Sideridou, I.D., Bikiaris, D.N. (2005). Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate), *Eur. Polym. J.*, 41 (2), 201-210.
- Karayannidis, G.P., Achilias, D.S. (2007). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), *Macromol. Mater. Eng.*, 292 (2), 128-146.
- Khan, S., Shaily, Ghosal, A., Bhat, S.A., Zafar, F., Azam, M., Alam, M., Shahid, M., Haq, Q.M.R, Nishat, N. (2022). Phenolic lipid derived coordination polymer nanocomposites: synthesis, characterization and surface protective coating applications. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 11, 100290.
- Kızılcan, N., Dinçer, P. (2013). In situ modification of cyclohexanone formaldehyde resin with boric acid for high-performance applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (5), 2813-2820.
- Kızılcan, N., Sert, S. (2020). Novel environmentally friendly tannin-cyclohexanone formaldehyde resin for high performance applications. *Pigment Resin Technol.*, 49 (2), 96-101.
- Kızılcan, N. Mermutlu, M., (2014), *In situ* preparation of cyclohexanone formaldehyde resin/layered silicate nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (6)
- Kızılkonca-Duran, E. (2020). Boyalara ve kaplamalara nano metal oksit katkısının fiziksel, antikorozyon ve antibakteriyel etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Klaasen, R.P., Van der Leeuw, R.P.C. (2006). Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints. *Prog. Org. Coat.*, 55 (2), 149-153.
- Kocaman, S. (2019). Farklı kimyasallarla modifiye edilen doğal atık takviyeli epoksi reçine matrisli kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Int. J. Eng. Res. Dev.*, 11 (1), 77-86.
- Koo, B.M., Kim, J.H.J., Kim, S.B., Mun, S. (2014). Material and structural performance evaluations of hwangtoh admixtures and recycled PET fiber-added eco-friendly concrete for CO₂ emission reduction, *Materials*, 7 (8), 5959-5981.
- Kothe, M., Kothe, C., Weller, B. (2014). Epoxy resin adhesives for structural purposes—a new approach. In *International Conference at Glasstec, Düsseldorf*.
- Krol-Morkisz, K., Pielichowska, K. (2019). Thermal decomposition of polymer nanocomposites with functionalized nanoparticles. In: *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, pp. 405-435, Elsevier Science, Amsterdam.
- Kumar, M.N.S., Yaakob, Z., Maımunah, S., Abdullah, S.R.S. (2010). Synthesis of alkyd resin from non-edible jatropha seed oil. *J. Polym. Environ.*, 18, 539–544.
- Kurt, İ. (2012). Nanopartikül katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin üretimi ve film özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

- Kurt, İ., Acar, I., Güçlü, G. (2014). Preparation and characterization of water reducible alkyd resin/colloidal silica nanocomposite coatings, *Prog. Org. Coat.*, 77 (5), 949-956.
- Lee, H., Neville, K. (1967). Letters-book review-handbook of epoxy resins. *Ind. Eng. Chem.*, 59 (9), 16-17.
- Licari, J.J., Hughes, L.A. (1990). *Handbook of polymer coatings for electronics: chemistry, technology and applications*, 2nd ed., William Andrew-Noyes Publications, New Jersey.
- Liou, H.J., Suyambrakasam, G., Tsai, T.C., Wu, R.J., Chavali, M. (2011). Preparation of nanostructured organic/inorganic polymer hybrids and their humidity sensing properties. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 42(5), 868-873.
- Lorenzetti, C., Manaresi, P., Berti, C., Barbiroli, G. (2006). Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: A survey of state of the art. *J. Polym. Environ.*, 14, 89-101.
- Lu, S.R., Wei, C., Yu, J.H., Yang, X.W., Jiang, Y.M. (2007). Preparation and characterization of epoxy nanocomposites by using PEO-grafted silica particles as modifier. *J. Mater. Sci.*, 42 (16), 6708-6715.
- Ma, Y., Lei, R., Yang, X., Yang, F. (2020). Eco-friendly waterborne alkyd resin from polyethylene terephthalate waste, *J. Polym. Environ.*, 28 (3), 1083-1094.
- Marasinghe L., Croutxé-Barghorn C., Allonas X., Criqui A. (2018). Effect of reactive monomers on polymer structure and abrasion resistance of UV cured thin films. *Prog. Org. Coat.*, 118, 22-29.
- Mansour, S.H., Ikladios, N.E. (2002). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using 1, 4-butanediol and triethylene glycol. *Polym. Test.*, 21 (5), 497-505.
- Mecit, O. (2001). Atık polietilen tereftalat'tan özel blok kopolimerler ve çevre dostu alkid reçine üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Menkiti, M.C., Onukwuli, O.D. (2011). Utilization potential of rubber seed oil for the production of alkyd resin using variable base oil lengths. *NY Sci. J.*, 4 (2), 51-58.
- Mermutlu, M. (2013). In situ preparation of cyclohexanon formaldehyde resin/layered silicate nanocomposites, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Merline, D.J., Vukusic, S., Abdala, A.A (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polym. J.*, 45 (4), 413-419.
- Michalski, A. (1987). Purification of terephthalic acid obtained by hydrolysis of waste PET. Polish Patent, 140015.
- Mizutani, T., Arai, K., Miyamoto, M., Kimura, Y. (2006). Application of silica-containing nanocomposite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance. *Prog. Org. Coat.*, 55(3), 276-283.
- Moldoveanu, S.C. (2005). Thermal decomposition of polymers. In: *Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers*, Chapter 2, Elsevier Science: Amsterdam.
- Monney, L., Belali, R., Vebrel, J., Dubois, C., Chambaudet, A. (1998). Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stabil.*, 62 (2), 353-359.

- Momber, A.W., Irmer, M., Marquardt, T. (2020). Effects of polymer hardness on the abrasive wear resistance of thick organic offshore coatings. *Prog. Org. Coat.*, 146, 105720.
- Monteserin, C., Blanco, M., Aranzabe, E., Aranzabe, A., Laza, J.M., Larrañaga-Varga, A., Vilas, J.L. (2017). Effects of graphene oxide and chemically-reduced graphene oxide on the dynamic mechanical properties of epoxy amine composites. *Polymers*, 9 (9), 449.
- Morgan, R.J., Kong, F.M., Walkup, C.M. (1984). Structure-property relations of polyethertriamine-cured bisphenol-a-diglycidyl ether epoxies. *Polymer*, 25 (3), 375-386.
- Mudgal, S., Lyons, L., Kong, M.A. (2013). Study on an increased mechanical recycling target for plastics. Final Report Prepared for Plastic Recyclers Europe: Bio-Intelligence Service.
- Mustafa, D.M., Rostam, S., Aziz, S.B. (2020). A comparative study on structural, morphological, and tensile properties of binary and ternary epoxy resin-based polymer nanocomposites. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Volume 2020, Article ID 7914796.
- Mutar, M.A., Hassan, N.M.A. (2017). Synthesis and characterization of new alkyd resins (short, medium and long) based on sunflower oil and linoleic acid as binder for paints. *Int. J. Chem. Petrochem. Technol.*, 7 (1), 1-16.
- Mutar, M.A., Khliwi, F.S. (2019). September. Mechanical properties of new composite unsaturated polyesters based on nano fillers for marine application. In: *IOP Conference Series: J. Phys.*, Vol: 1294 No: 5, p. 052075, IOP Publishing, Bristol.
- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., (2001). Bitkisel yağ teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Yayın No: 005, Denizli.
- Nava, M.E.S., Morelos, J.L.H., González, M.C.R., Tapia, R.G., Vlasova, M., Aguilar, P.A.M. (2022). Analysis of wide diffuse halo formation in the X-Ray diffraction spectrum during the reduction of Fe_2O_3 by waste-activated sludge (WAS). *Mater. Res. Express*, 9 (9), 095202.
- Nayak, S., Samal, P., Malla, C., Pradhan, M. K., Khuntia, S. K., Mohapatra, J., Jena, P.K., Patra, S.K., Nayak, B.B., Swain, S. (2023). Enhancement of mechanical, thermal and morphological properties of eleusine indica grass fiber reinforced epoxy composites. *J. Nat. Fibers*, 20 (1), 2163029.
- Obidiegwu, M.U., Uzoma, P.C., Ezech, V.O., Nwanonenyi, S.C., Usifoh, I., Moneke, U.U. (2016). Structural characterization of sandbox seed oil-modified alkyd resin, *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, 12 (3), 1-8.
- Oliveira, A.D., Beatrice, C.A.G. (2018). Polymer Nanocomposites with different types of nanofiller. In: *Nanocomposites - recent evolutions*. Sivasankaran, S. (Ed.), IntechOpen, London.
- Ong, H.R., Khan, M.M.R., Ramli, R., Yunus, R. M. (2015). Effect of CuO nanoparticle on mechanical and thermal properties of palm oil based alkyd/epoxy resin blend. *Procedia Chem.*, 16, 623-631.
- Öztürk, Y. (2003). Atık PET'den üretilen oligomerlerin poliester üretiminde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Öztürk, Y., Güçlü, G. (2005). Unsaturated Polyester resins obtained from glycolysis products of waste PET. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 43 (5), 1539-1552.
- Paksoy, A.S. (1999). Boya el kitabı, Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, ISBN: 975-395-314-3, İstanbul.

- Parra, P.A., Vlasova, M., Márquez, A.P.A., Tomila, T. (2017). Peculiarities of a glass-sludge mixture subjected to low-temperature treatment. *Sci. Sinter.*, 49 (3), 207-224.
- Paszun, D., Spychaj, T. (1997). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (4), 1373-1383.
- Patel, H.S., Patel, B.K., Patel, K.B., Desai, S.N. (2009). Surface coating studies of alkyd - castor oil - epoxy resin condensate - ketone resin blends. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 59 (1), 25-32.
- Pathan, S., Ahmad, S. (2013). Synthesis, characterization and the effect of the S-triazine ring on physico-mechanical and electrochemical corrosion resistance performance of waterborne castor oil alkyd. *J. Mater. Chem. A*, 1 (45), 14227-14238.
- Patton, T.C. (1962). *Alkyd resin technology*, John Wiley and Sons, New York.
- Paul, D.R., Bucknall, C.B. (2000). *Polymer blends: Formulation and performance*, John Wiley, New York.
- Pergal M.V., Balaban, M. (2017). Progress in polyethylene terephthalate recycling, In: *Polyethylene terephthalate: uses, properties and degradation*, pp 6-10. Barber, N.A. (Ed.), Nova Science Publishers Inc., New York.
- Pilz, H., Brandt, B., Fehringer, R. (2010). The impact of plastics on life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions in Europe. Summary Report, June, Denkstatt GmbH, Vienna.
- Polyols & Polymers (2016). *Polytone K Series*, <https://www.polyolsandpolymers.net/wp-content/uploads/2018/07/ketonic-Resin-Polyketone.pdf>.
- Pourhashem, S., Saba, F., Duan, J., Rashidi, A., Guan, F., Nezhad, E.G., Hou, B. (2020). Polymer/inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 88, 29-57.
- W.G. Potter (1970). *Epoxide resins*. Butterworth & Co Publishers Ltd., London.
- Poyne, H.F. (1954). Oil, resins, varnishes and polymers (Volume 1), In: *Organic coating technology*, John Wiley & Sons Inc., Newyork - Chapman & Hall Ltd. London.
- Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., Yan, X. (2009). Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *J. Nanomater.*, 2009, 1-5.
- Rabek, J.F. (1975). Oxidative degradation of polymers. In: *Comprehensive chemical kinetics*, C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.), Vol. 14, pp. 425-538, Elsevier, Amsterdam.
- Radicevic, R., Jovicic, M., Budinski-Simendic, J. (2011). Preparation and curing of alkyd based on ricinoleic acid/melamine coatings. *Prog. Org. Coat.*, 71 (3), 256-264.
- Ren, Y., Lu, P., Huang, X., Ding, J., Wang, H., Zhou, S., Chen, Y., Liu, B. (2015). High performance Li₄Ti₅O₁₂/CN anode material promoted by melamine-formaldehyde resin as carbon-nitrogen precursor. *RSC Adv.*, 5 (69), 55994-56000.
- Saçak, M. (2015). *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, 7.Baskı, Ankara.
- Sanchez, L.A. (1987). Fourier transform infrared analysis of evolved gases in polymerization and pyrolysis processes. *Appl. Spectrosc.*, 41 (6), 1019-1023.

- Sarwono, A., Man, Z., Idris, A., Nee, T. H., Muhammad, N., Khan, A. S., Ullah, Z. (2018). Alkyd paint removal: Ionic liquid vs volatile organic compound (VOC). *Prog. Org. Coat.*, 122, 79-87.
- Satdive, A., Mestry, S., Patil, D., Mhaske, S.T. (2019). Synthesis of melamine formaldehyde cured castor oil based hydroxyl functional alkyd for coating application, *Prog. Org. Coat.*, 131, 165-175.
- Scheirs, J. (1998). *Polymer recycling: Science technology and applications*, John Wiley & Sons.
- Scheirs, J., Long, T.E., (Eds.) (2003). *Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Wiley & Sons, New York.
- Shahabudin, N., Yahya, R., Gan, S.N., Sonsudin, F. (2018). Curing of epoxy/alkyd blends in self-healing coating. *High Perform. Polym.*, 30 (8), 1009-1015.
- Shanbhag D., Dhamdhare P. (2012). Recent developments to improve scratch and mar resistance in automotive coatings. *PCI-Paint Coat. Ind.*, 28 (1).
- Sharif, M., Pourabas, B. (2016). Polythiophene–graphene oxide doped epoxy resin nanocomposites with enhanced electrical, mechanical and thermal properties. *RSC Adv.*, 6 (96), 93680-93693.
- Shayea, I.S., Ugal, J.R. (2019). July. Influence of some nano-inorganic oxides on the mechanical properties of epoxy based nano composites. In *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, Vol. 571, No. 1, p. 012068, IOP Publishing, Bristol.
- Shukla, S.R., Harad, A.M. (2006). Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polym. Degrad. Stabil.*, 91(8), 1850-1854.
- Siddique, R., Khatib, J., Kaur, I. (2008). Use of recycled plastic in concrete: A review. *Waste Manage.*, 28 (10), 1835-1852.
- Singh, A.K., Panda, B.P., Mohanty, S., Nayak, S.K., Gupta, M.K. (2017). Thermokinetics behavior of epoxy adhesive reinforced with low viscous aliphatic reactive diluent and nano-fillers. *Korean J. Chem. Eng.*, 34, 3028-3040.
- Şahmetlioğlu, E. (2000). Epoksi reçinelerinin üretimi, bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde.
- Şan, E. (2018). Sorbitol tabanlı alkid reçine sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- Şen, E. (2003). Yüzey kaplamaları için suda yayınık epoksi reçine üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Tahmaz, M., Acar, I., Güçlü, G. (2015). Synthesis and film properties of long oil alkyd resin/organo clay nanocomposite coatings. *Res. Chem. Intermed.*, 41 (1), 27-42.
- Talam, S., Karumuri, S.R., Gunnam, N. (2012). Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles, *International Scholarly Research Network, ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, Article ID 372505.
- Tamküpeli, Ö. (2004). Floresans özellikli ketonik reçineler sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Tayyar, A.E., Üstün, S. (2010). Geri kazanılmış PET'in kullanımı. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16 (1), 53-62.
- Thakor, M.K., Patel, R.T., Hathi, M.V. (2010). Modified cyclohexanone-formaldehyde resin as an epoxy resin curing agent. Int. J. Polym. Mater., 59 (3), 192-199.
- Thomas, S., Visakh, P.M. (Editors). (2011) Handbook of engineering and specialty thermoplastics: Polyethers and polyesters; Wiley- Scrivener Publishing LLC.
- Torlakoğlu, A. (2008). Atık PET'ten üretilen kısa yağlı alkid reçinelerinin amino reçineleri ile modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Torlakoğlu A. Güçlü G. (2009). Alkyd–amino resins based on waste PET for coating applications, Waste Manage., 29 (1), 350-354.
- Tracton, A.A. (2006). Coatings technology handbook, 3rd ed., Taylor & Francis, Florida.
- Tramis, O., Garnier, C., Yus, C., Irusta, S., Chabert, F. (2021). Enhancement of the fatigue life of recycled pp by incorporation of recycled opaque PET collected from household milk bottle wastes. Waste Manage., 125, 49-57.
- Tuna, Ö. (2011). Atık PET'in hidroliz ürünlerinin alkid reçinelerinin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Tuna Ö., Bal A., Güçlü G. (2013). Investigation of the effect of hydrolysis products of post-consumer PET bottles on the properties of alkyd resins, Polym. Eng. Sci., 53, 176-182.
- Turan, Y. (1971). Poliesterin sanayideki tatbikatları, Kimya Mühendisliği III. Teknik Kongresi Tebliğleri: (XI), Kimya Mühendisliği Mecmuası, Yıl:10, Cilt:5; Sayı: 48, 3-16.
- Türkay, G. (2019). Investigation of methylation reaction parameters to reduce free formaldehyde content in methylated melamine formaldehyde resin, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Urakawa, O., Yasue, A. (2019). Glass transition behaviors of poly(vinyl pyridine)/poly (vinyl phenol) revisited. Polymers, 11(7), 1153. <http://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1153/s1> (Supplementary Materials)
- Uzoh, C.F., Mbonu, O.F., Onukwuli, O.D. (2016). Investigating the optimum unsaturated fatty acid content and oil length for auto-oxidative drying of palm-stearin-based alkyd resin. Prog. Org. Coat., 101, 71-80.
- Varapsad, K., Mohan, Y.M., Ravindra, S., Reddy, N.N., Vimala, K., Monika, K., Sreedhar, B., Raju, K.M. (2010). Hydrogel–silver nanoparticle composites: a new generation of antimicrobials. J. Appl. Polym. Sci., 115 (2), 1199-1207.
- Venkateshaiah, A., Nutenki, R., Kattimuttathu, S. (2016). X-Ray diffraction spectroscopy of polymer nanocomposites (Chapter 14). In: Spectroscopy of polymer nanocomposites, Elsevier-William Andrew Publishing, New York.
- Wang, Y., Wang, H., Chen, H., Liu, H.. (2021). Towards recycling purpose: Converting PET plastic waste back to terephthalic acid using pH-responsive phase transfer catalyst, Chin. J. Chem. Eng., 51, 53-60.

WEB 1: Türk plastik sanayicileri araştırma geliştirme ve eğitim vakfı, www.pagev.org.tr, Erişim tarihi: Şubat 2022.

WEB 2: Sıfır atık, www.sifiratik.gov.tr, Erişim tarihi: Aralık 2021.

WEB 3: Türkiye İstatistik Kurumu, www.tuik.gov.tr. Erişim tarihi: Ekim 2022.

WEB 4: Chemical recycling: Enabling plastic waste to become a valuable resource, <https://cefic.org>, Erişim tarihi: Nisan, 2022.

Wicks, Z.W., Jr. (2007). Alkyd resins, In: Encyclopedia of polymer science and technology, Volume I, John Wiley & Sons Inc., New York.

Witkowski, A., Stec, A. A., Hull, T.R. (2016). Thermal decomposition of polymeric materials. In: SFPE handbook of fire protection engineering, 167-254, Springer.

WORLÉE (2019) Polytone K-Series product information, Microsoft Word - PI Polytone_K-Serie_EN 09.2019.doc (worlee.de). Erişim tarihi: Nisan 2023.

Xiao, G.Z., Delamar, M.A., Shanahan, M.E.R. (1997). Irreversible interactions between water and dgeba/dda epoxy resin during hygrothermal aging, J. Appl. Polym. Sci., 65(3), 449-458.

Xu, L., Lee, L.J. (2005). Kinetic analysis and mechanical properties of nanoclay reinforced unsaturated polyester (UP) resins cured at low temperatures. Polym. Eng. Sci., 45(4), 496-509.

Xu, X., Chen, L., Guo, J., Cao, X., Wang, S. (2017). Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate, RSC Adv., 7 (48), 30439-30445.

Yahaya, L.E., Aigbodion, A.I., Bakare, J.O. (2001). Investigation of network formation in rubber seed oil alkyd system by dilute solution viscometry. Niger. J. Sci., 35 (2), 117-122.

Yang, F., Ou, Y., Yu, Z. (1998). Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization. J. Appl. Polym. Sci., 69 (2), 355-361.

Yivlik, L.Y. (2016). Modifiye ketonik reçinelerin poliüretan üretiminde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Yue, Q.F., Xiao, L.F., Zhang, M.L., Bai, X.F. (2013). The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts. Polymers, 5 (4), 1258-1271.

Yun, X., Xin-Yi, Y., Dun-Hong, G., Yong-Bo, D., Liang, S. (2020). Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate. R. Soc. Open Sci., 7(1), 191447.

Yürekli, Ş. (1995). Reçine ve boya teknolojisi, Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, 1.Cilt, 975-95077-0-6, İstanbul.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Demet Hayriye Özaltun Doktora Tezi			
ORJİNALLİK RAPORU			
% 15	% 14	% 1	% 1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ
BİRİNCİL KAYNAKLAR			
1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	% 11	
2	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	% 1	
3	www.turkchem.net İnternet Kaynağı	<% 1	
4	polen.itu.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1	
5	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	<% 1	
6	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<% 1	
7	acikerisim.sakarya.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1	
8	www.scribd.com İnternet Kaynağı	<% 1	
9	Ferda Civan Çavuşoğlu, Işıl Acar. "Synthesis of PET-based urethane-modified alkyd resins	<% 1	

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

- ☐ Etik Kurul izni gerekmektedir.
- ☒ Etik Kurul izni gerekmemektedir.

Demet Hayriye ÖZALTUN



KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Demet Hayriye ÖZALTUN

