



ALKİT BOYALARIN OKSİDATİF KURUMA KİNETİĞİ

Selin Yağmur DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2019

Selin Yağmur DEMİR tarafından hazırlanan ALKİT BOYALARIN OKSİDATİF KURUMA KİNETİĞİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Atilla M. MURATHAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 17/09/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

İmza

Selin Yağmur DEMİR

17/09/2019

ALKİT BOYALARIN OKSİDATİF KURUMA KİNETİĞİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Selin Yağmur DEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2019

ÖZET

Alkit boyaların kuruma prosesinin mekanistik özellikleri analiz edildi; bir reaksiyon mekanizması önerildi ve bu mekanizmaya uygun olarak alkit boyaların oksidatif kuruması için kinetik eşitlikler çıkarıldı. Kinetik model, EPA'dan sağlanan deneysel alkid emisyon konsantrasyon verileri kullanılarak doğrulandı. EPA'dan sağlanan deneysel veriler; küçük çevresel hücrelerde tahta yüzeylere uygulanan üç farklı boyanın oksidatif kuruması sırasında oluşan hekzanal konsantrasyonları HPLC ile ölçülerek elde edilmiştir. Geliştirilen kinetik modelde deneysel hekzanal verileri kullanılarak, alkit boyaların otooksidasyonla kuruma kinetiği sayısal parametrelerinin sayısal değerleri bulundu. Bu parametrelerin sayısal değerleri alkit boya A-1, A-2 ve A-3 için sırasıyla maksimum hekzanal emisyon konsantrasyonları P_m ($\mu\text{g}/\text{m}^3$): 5120, 3525 ve 9820; kuruma hız sabitleri k (1/saat): 0,092, 0,046 ve 0,157; maksimum hekzanal emisyo konsantrasyonuna erişme süreleri t_m (saat): 10,93, 21,61 ve 6,38; ve kuruma süreleri (t_k saat): 43,72, 86,44 ve 25,52 olarak bulundu. Bu parametreler birbirleriyle ve önerilen reaksiyon mekanizmasıyla ilişkilendirildi, değerleri başka çalışmalarda rapor edilmiş değerlerle karşılaştırıldı. Model eşitliğinde kinetik parametrelerinin sayısal değerleri kullanılarak alkit boyaların oksidatif kuruma kinetiği simüle edildi, deneysel verilerle karşılaştırıldı ve uygunluğu test edildi; kinetik denklemlerin ve karşılık gelen mekanizmanın alkit boyaların oksidatif kuruma proseslerini tarif etmek için uygun olduğu ($0,001 < P$) belirlendi. Önerilen model ve model parametrelerinin alkit boyaların oksidatif kuruma prosesleri kontrolü ve etkinliği, boya bileşim ve imal formülleri, boya uygulama zamanı ve süresi ve boya seçiminde kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Bilim Kodu : 912
Anahtar Kelimeler : Alkit boya, hekzan emisyonu, oksidatif kuruma kinetiği, boya kuruma süresi
Sayfa Adedi : 93
Danışman : Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

THE OXIDATIVE DRYING KINETICS OF ALKYD PAINT

(M. Sc. Thesis)

Selin Yağmur DEMİR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2007

ABSTRACT

The mechanical properties of the drying process of alkyd dyes were analyzed; a reaction mechanism was proposed and kinetic equations for oxidative drying of alkyd dyes were derived in accordance with this mechanism. The kinetic model was validated using experimental alkyd emission concentration data obtained from EPA. The hexanal concentrations of three different dyes applied to wooden surfaces in small environmental chambers during oxidative drying were measured by HPLC. In the developed kinetic model, using the experimental hexanal data, numerical values of the kinetics of autoxidative drying of alkyd dyes were evaluated. The numerical values of these parameters were the drying rate constants k (1 / h) for dyes 1, 2 and 3, respectively: 0.117, 0.041, 0.051; maximum emission concentrations P_m (ppb): 4.5, 2.99, 3.89; maximum emission times t_m (hours): 13.03, 30.97, 22.17 and drying times (t_k hours): 66. 81; 148.33, 126.64. These parameters were correlated with each other and with the proposed reaction mechanism, and their values were compared with those reported in other studies. These parameters were correlated with each other and with the proposed reaction mechanism, and their values were compared with those reported in other studies. Oxidative drying kinetics of alkyd dyes were simulated by using numerical values of kinetic parameters in the model equation and experimental data were compared and tested for goodness of fit; The kinetic equations and the corresponding mechanism were found to be suitable for describing oxidative drying processes of alkyd dyes. It was concluded that the proposed model and model parameters can be used in the control and effectiveness of alkyd dyes in oxidative drying processes, paint composition and manufacturing formulas, paint application time and duration and paint selection.

Science Code : 912

Key Words : Alkyd dye, hexane emission, oxidative drying kinetics, dye drying time

Page Number : 93

Supervisor : Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

TEŞEKKÜR

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı çatısı altındaki gerek Lisans öğrenciliğim gerekse Yüksek Lisans çalışmam süresince, değerli bilgi ve deneyimlerini aktaran, çalışmanın her aşamasında sonsuz katkı ve yönlendirmelerde bulunarak ufkumu geliştiren, sabır ve özveriyle çalışmanın yürütülmesi ve tamamlanmasını sağlayan Tez Danışmanım Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ' e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Eğitim hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi destekleriyle yanımda olarak hep daha iyiye yönlendiren sevgili annem Sabiha DEMİR ve babam İbrahim DEMİR' e, çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen eşim Emir Afşin KARAMANLI' ya çok teşekkür ederim. Kimya Mühendisliği eğitimi aldığım bölümümüzün, üzerimde sayısız emeği bulunan, değerli akademisyenlerine teşekkürlerimi sunarım. Çalışma kapsamında, yoluma ışık tutan eserlerinden sıkça faydalandığım, tüm bilim insanlarına ve akademisyen yazarlara teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇALIŞMA KONUSU VE YÖNTEMİ	5
2.1. Boyanın Tanımı.....	5
2.2. Boyanın İşlevleri	6
2.3. Boya Bileşenleri	8
2.3.1. Bağlayıcılar (reçine).....	8
2.4. Pigmentler	11
2.4.1. İnorganik pigmentler.....	13
2.4.2. Organik pigmentler	14
2.4.3. Metalik pigmentler	15
2.4.4. Sedefsi (inci) pigmentler	16
2.5. Dolgular.....	16
2.6. Katkılar.....	18
2.6.1. Tipik katkı maddeleri	18
2.7. Çözücüler	20
2.8. Boya Üretimi	22

	Sayfa
2.9. Boya Filmi Oluşum Mekanizmaları	29
2.9.1. Fiziksel kuruma	30
2.9.2. Kimyasal kuruma	31
2.10. Boyaların Kuruma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması	34
2.11. Boyaların İşlevlerine Göre Sınıflandırılması	35
2.12. ANK Kodlama Sistematiği	37
2.13. Yağlar	38
2.13.1. Yağ asitleri ve çeşitleri	40
2.13.2. Yağların kuruması	42
2.14. Kuruma İndisi	46
2.15. Yağların Özelliklerinin Belirlenmesi	47
2.16. Alkit Boyalar	49
2.16.1. Alkitlerin sınıflandırılması	51
2.16.2. Alkit üretimi	54
2.16.3. Alkit bileşimleri	59
2.17. Alkit üretimi	61
2.17.1. Kurutucular	61
2.17.2. Alkit boya bileşimleri	63
2.18. Boya Kuruma Testleri	65
3. MATERYAL VE METOT	67
4. BULGULAR	69
5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR	77
KAYNAKLAR	85
EKLER	89
EK-1. Alkid Boya A-1'in küçük çevresel test hücresinde oksidatif kuruması enasasında heksanal emisyonu deneysel verileri, verilerin kinetik analiz ve simülasyon için düzenlenmesi	90

Sayfa

EK-2. Alkid Boya A-2'nin küçük çevresel test hücresinde oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu deneysel verileri, verilerin kinetik analiz ve simülasyon için düzenlenmesi	91
EK-3. Alkid Boya A-3'ün küçük çevresel test hücresinde oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu deneysel verileri, verilerin kinetik analiz ve simülasyon için düzenlenmesi	92
ÖZGEÇMİŞ	93



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Temel bağlayıcılar	10
Çizelge 2.2. Renkli inorganik pigmentler	14
Çizelge 2.3. Çeşitli dolgu maddeleri ve kimyasal bileşimleri	18
Çizelge 2.4. Fırın kurumalı ve hava kurumalı boyaların karşılaştırılması.....	34
Çizelge 2.5. Yağların içerdikleri yağ asitlerine göre sınıflandırılması	39
Çizelge 2.6. Bazı doymamış yağ asitleri.....	40
Çizelge 2.7. Bazı doymuş yağ asitleri.....	41
Çizelge 2.8. Bazı poliyoller ve dibazik asitler	49
Çizelge 2.9. Alkid özelliklerinin yağ asidi miktarına göre değişimi	53
Çizelge 2.10. Alkid reçinelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları	54
Çizelge 2.11. Metal-kompleks kurutucuların sınıflandırılması	62
Çizelge 3.1. Astar ve üç test boyası hakkında bilgi	67
Çizelge 5.1. Alkid boya A-1, alkid boya A-2 ve alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu kinetiği parametrelerinin sayısal değerleri	79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Solvent bazlı boya ile su bazlı boya karşılaştırması	21
Şekil 2.2. Boya üretim aşamaları	22
Şekil 2.3. Disolverde olması istenen hareketler	23
Şekil 2.4. Dört farklı karıştırma ekipmanı (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu).....	24
Şekil 2.5. Farklı tipteki öğütücü değirmen örnekleri (a-kinetik dispersiyon tipi b-silindirik değirmen tipi)	24
Şekil 2.6. Farklı tipteki öğütücü değirmen örnekleri (c-aşındırıcılı tip d-kumlu/damlamalı tip).....	25
Şekil 2.7. Basket mill	26
Şekil 2.8. Dispersiyon aşaması (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu)	27
Şekil 2.9. Aglomeratların birincil tanecil boyutuna indirgenmesi (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu)	28
Şekil 2.10. Solvent buharlaşması	30
Şekil 2.11. Kuruma mekanizmalarına göre boyalar.....	35
Şekil 2.12. Boya, vernik, astar, sertleştirici vb ürünler için ANK kodları	37
Şekil 2.13. Tinerler için ANK kodları	38
Şekil 2.14. Konjuge doymamış yağların reaksiyonu	44
Şekil 2.15. Radikallerin oluşumu.....	45
Şekil 2.16. Yağ asitlerindeki çeşitli CH bağlarının enerjileri	45
Şekil 2.17. Yağ asidi oto-oksidasyonu ürün - zaman grafiği	46
Şekil 2.18. Gliserol ve ftalik anhidridden türetilmiş ideal bir alkid reçinesinin yapısı ..	50
Şekil 2.19. Alkit boyaların omurga zinciri.....	52
Şekil 2.20. Alkit reçine üretim prosesi.....	55
Şekil 2.21. Alkit reçine üretim düzeneği	55
Şekil 2.22. Alkolleme (monogliserit) reaksiyonu	58

Şekil	Sayfa
Şekil 2.23. Esterleşme reaksiyonu	59
Şekil 5.1. Alkid boya A-1' in oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği parametrelerinin tayini.....	77
Şekil 5.2. Alkid boya A-2'nin oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği parametrelerinin tayini.....	78
Şekil 5.3. Alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği parametrelerinin tayini.....	78
Şekil 5.4. Alkid boya A-1'ün oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği	82
Şekil 5.5. Alkid boya A-2'nin oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği	82
Şekil 5.6. Alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği	83

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Boyalar.....	5
Resim 2.2. Reçine	9
Resim 2.3. Pigmentler.....	12
Resim 2.4. Disolver.....	23
Resim 2.5. Yatay pearl mill	25
Resim 2.6. Dikey pearl mill	26
Resim 2.7. Valsli ezme makinesi	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

α	Alfa
$^{\circ}\text{C}$	Derece, Santigrat
g	Gram
mg	Miligram
μ	Mikron
nm	Nanometre
TiO_2	Titanyum dioksit

Kısaltmalar

Açıklamalar

ABD	Amerika Birleşik Devleti
AZO	Kimyasal yapısında azot grubu bulunduran molekül
EPA	Avrupa Çevre Ajansı
KOH	Potasyum hidroksit
M.Ö.	Milattan önce
MEB	Milli Eğitim Bakanlığı
MF	Melamin formaldehit
PUFA	Çoklu doymamış yağ asitleri
PVA	Polivinil akrilik
TOFA	Uzun yağ asidi
TPA	Termoplastik akrilik
TSA	Termal olarak püskürtülmüş akrilik
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

Boyalar katı bir yüzey üzerine yayılabilen, kuruyarak veya sertleşerek o yüzey üzerine yapışıp dekoratif ve koruyucu bir film oluşturan sıvı veya toz malzemelerdir. Boyayı oluşturan bileşenlerden bağlayıcılar (reçineler), film oluşturmak, pigment ve dolgu maddeleri renk, örtücülük, dolgu gücü sağlamak, katkılar disperse ediciler, yüzey düzelticiler, kabuk önleyiciler, kurumayı sağlayan yardımcılar, çökme önleyiciler veya farklı teknolojik amaçlar için katılan yardımcı maddeler, solventler ve incelticiler ise boya imalatı ve uygulama esnasında akışkanlık sağlamak gibi işlevlere sahiptir.

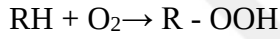
Bağlayıcılar, boya uygulandıktan sonra, çözücü uçması veya kimyasal bir reaksiyon sonucu sıvı halden katı hale dönüşen malzemelerdir. Boyaya; dayanım, yapışma, elastikiyet, sertlik, parlaklık gibi temel özellikleri verir. Yaygın bağlayıcılar olarak alkid, polyester, melamin Formaldehit /üre formaldehit, epoksi, nitroselüloz, silikon ve vinil kullanılmaktadır. Alkid boyalarda bağlayıcı madde alkid reçinesidir.

Alkid reçinelerin sentezinde genelde keten yağı, tung yağı, günebakan yağı, saf çiçeği yağı, soya yağı, balık yağı, kastor yağı, hindistan cevizi yağı gibi yüksek oranda doymamış yağ asitleri içeren sıvı yağlar kullanılmaktadır. Sıvı yağların yağ asitlerindeki çifte bağlar havanın oksijeni ile birleşip sertleşmeyi sağladığı için çifte bağ oranı yüksek olan yağlara *çabuk kuruyan yağlar* denir. Alkid boyalarda çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) tercih edilir. Çoklu doymamış yağ asitleri içerisinde *linoleik asit* yaygın kullanımı yanında mekanistik çalışmalarda kolaylık sağlayan bağ yapısı nedeni ile model bileşen olarak kullanılmıştır. Çabuk kuruduklarından boyaların kuruması ile ilgili çalışmalarda model bileşenleri oluşturur.

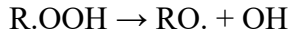
Boyaların kuruması fiziksel kuruma ve kimyasal kuruma olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Fiziksel kurumada boya içindeki çözücü buharlaşır ve boya içindeki bağlayıcıların birbirine yaklaşması ile bir film oluşur. Kimyasal kurumada ise (Otooksidasyon) boyanın içindeki bağlayıcının havanın oksijeni ile okside olması sonucu başlayan ve zincir reaksiyon üzerinde yürüyen kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşur. Doymamış yağ asitleri üzerinde yürüyen bu prosese otooksidasyon denir.

Alkid boyalar kimyasal kuruma sonucu sertleşir. Bu kurumaya kimyasal kuruma veya oksidatif kuruma denilmektedir. Alkid boyanın yağ asitleri, otooksidasyon olayının gerçekleştiği bileşenlerdir. Önerilen çoğu mekanizmada, genel olarak belirtilen, otooksidasyon bir zincir reaksiyonudur ve yağ molekülündeki aktive edilen alfa metilen hidrojenin koparılması ile başlar. Oluşan serbest yağ radikalının hava oksijeni ile birleşmesi sonucu peroksit, peroksitin yağ ile etkilemesi sonucu ise hidroperoksit oluşur. Hidroperoksitin bozunması sonucu peroksi, alkoksi ve hidroksi radikalleri oluşur ve bu radikallerin çapraz bağlanması ile radikal reaksiyonları kaplama filmi şeklinde sertleşir.

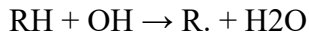
Genel otooksidasyon reaksiyonizmalarında (Gorkum ve Bouwman, 2005) RH yağ asidi ester olarak kabul edildiğinde bağlara komşu hidrojen atomları koparılıp yerine oksijen atomları bağlanarak;



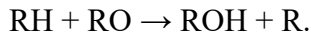
Hidroperoksit olur. Hidroperoksit stabil olmadığından iki serbest radikale ayrışır. Bunlardan biri hidroksildir.



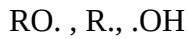
Diğer bir ester molekülü diğer serbest hidroksil radikali ile birleşebilir ve alkali radikali oluşturur.



Aynı zamanda başka bir ester molekülü diğer serbest radikalle reaksiyona girebilir.



Boyanın oksidatif kuruması esnasında aşağıdaki serbest radikaller oluşur. Bu radikaller yağdaki konjuge ve izole bağların bulunduğu karbondaki gerçekleşir.



Bu şekilde birleşen moleküller, gittikçe büyüyerek polimer meydana getirirler. Otooksidasyon prosesi kompleks zincir reaksiyonlar üzerinden yürüdüğünden mekanizması ve kinetiği oldukça karmaşıktır.

Alkid boyaların kurumasında boya bileşenleri ve bileşim oranı (ftalik asit,yağ asidi,gliserol oranı), çevresel faktörler, direnç özellikleri gibi parametreler etkilidir. Alkid boyaların oksidatif kurumasındaki belirleyici etken alkid reçinesindeki yağ asitlerinin özellikleri ve çevresel faktörlerdir. Yağ asidindeki çift bağ sayısı arttıkça otooksidasyon hızı artar ve kuruma süresi kısalır. Otooksidasyon hızını artırmak için alkid boyalara Co, Mn, Zr gibi katalizör işlevi gören bileşikler katılarak kuruma süresi kısaltılabilir. Konjuge doymamış yağlar izole olanlara kıyasla daha kısa sürede kurur. Kuruma süresinin belirlenmesinde çeşitli fiziksel yöntemler. Ancak oksidatif kuruma kimyasal bir proses olduğundan, kuruma süresinin reaksiyon mekanizması ve kinetiğine dayanarak belirlenmesi ve kontrol edilmesi gerekir.

Bu çalışmada otooksidasyon ürünlerinden olan hekzan referans alınacak ve hekzan oluşumuna göre sürecin mekanizması analiz edilecek olup, bu mekanizmaya bağlı olarak otooksidasyon kinetiği çıkarılacaktır. Reaksiyon süresince salınan hekzanın konsantrasyon verileri kullanılarak kinetik parametrelerin sayısal değerleri bulunacak ve proses simüle edilerek kinetiğe dayalı alkid boyaların kuruma süresi belirlenecektir.



2. ÇALIŞMA KONUSU VE YÖNTEMİ

Alkit boyaların oksidatif kuruma kinetiği konulu çalışma kapsamında öncelikle boyalar, yağlar ve alkit boyalar hakkında detaylı bir literatür taraması yapılmıştır. Çalışma yönteminde Literatürde EPA'nın deney düzeneğinde yapılan emisyon ölçümleri incelenmiştir. En baskın karbonil bileşenin (hekzanal) zamana karşı konsantrasyon verileri toplanmıştır. Kuruma esnasında oluşan oksidasyon ürünlerinden hekzanın deneysel oluşum verileri kullanılarak, bu sürecin mekanizması analiz edilmiştir. Mekanizmaya dayalı olarak kinetiği çıkarılmıştır. Kinetik parametrelerin sayısal değerleri bulunarak, proses simüle edilip, kuruma prosesi kontrolü yapılmıştır. Oksidatif Kuruma Kinetiği eşitliğinden 0. moment ve 1. moment bulunup 1.momentin 0.momente oranından hekzanalın deney düzeneğinde ortalama kalma süresi bulunarak, ortalama kalma süresinin katları alınarak boyanın kuruma süresi belirlenmiştir.

2.1. Boyanın Tanımı

Boya; bağlayıcı içine katılmış değişik maddelerin bir araya gelmesiyle oluşan; korunma, süsleme ve parlatma amacıyla çeşitli yüzeylere sürülerek sert ve ince bir tabaka oluşturan bileşik bir malzemedir (Wicks ve diğerleri, 2007) . Bir başka tanımla boya; katı bir yüzey üzerine yayılabilen, kuruyarak veya sertleşerek o yüzey üzerine yapışıp dekoratif ve koruyucu bir film oluşturan sıvı veya toz malzemelerdir.

Boya; çeşitli malzeme yüzeylerine, korunma, süslenme ve aydınlatma amaçları ile sürülerek sert ve ince bir tabaka oluşturan, ana maddeleri organik, metalik veya plastik esaslı pigment, bağlayıcı ve incelticilerden meydana gelmiş, renkli bir sıvı bileşimidir.



Resim 2.1. Boyalar

Genel ve basit hali ile bu şekilde tarif edilen boya, uygulama yerine göre; cinsi, kullanma şekli gibi çeşitli farklılıklar göstermektedir.

2.2. Boyanın İşlevleri

Boyaların kullanım amacı önceleri sanat eserlerine estetik katmak iken, günümüzde daha çok çeşitli yapı malzemelerini atmosferik ve korozyon gibi kimyasal etkilere karşı koruyucu, hijyenik ve yüzeysel ışığı düzenleyerek mimari kısımları aydınlatıcı bir malzeme olarak kullanılmaktadır.

Tarih öncesi dönemlerden beri insanlık tarafından boyalar; önceleri kendi yaptıkları nesnelere, barınma amaçlı kullandıkları yapılara, araçlara ve hatta kendi bedenlerine estetik katma amacı ile kullanılmaya başlanmıştır.

Binlerce yıl önce insanlık, sanat eserleri yanında giyim kuşamda kumaş üzerinde çeşitli şekiller oluşturmak amacıyla renk verici maddeler kullanmaya başlamıştır. Renkli maddeler doğadan elde edildi, örneğin halı ve kilim boyamalarında kök boya kullanılırken, yapıların duvarlarında kullanılan en basit boya kireç boya olmuştur. Bir tür taşıyıcı ve bağlayıcı özelliği taşıyan kireç ile çivit renklendiricisi karıştırılarak hazırlanan boya, boya teknolojisinin temelini oluşturmaktadır (Gündüz, 2007: xvii) .

Güney Afrikalı arkeologlar 2003 ve 2004 yıllarında Blombos Mağarası'nda 100.000 yıllık insan yapımı hardal bazlı ve boya olarak kullanıldığı düşünülen bir karışım bulmuşlardır. Mağarada yapılan kazı çalışmaları sonucunda pigmentlerin öğütülmesi ve ilkel boya benzeri bir maddenin hazırlanması için gerekli bir araç seti bulunmuştur. İlk insanlardan izler taşıyan mağara resimleri; kırmızı veya sarı renkli hardal, hematit, manganez oksit ve odun kömürü ile hazırlanan ilkel boyalarla çizilmiştir (Mayell, 2004) .

Eski uygarlıklarda boya ile ilgili en kapsamlı uğraş Mısırlılarda görünmektedir. Mısırlılar değişik inorganik maddeleri karıştırıp, pişirip öğüterek ve çeşitli bağlayıcılarla birleştirerek hazırladıkları bulamaçlarla günümüz boya teknolojisinin temellerini atmışlardır. Cesetlerine koruma amaçlı sardıkları kumaşlara uyguladıkları reçineler, onların boya üretiminde gelişmesine olanak sağlamıştır (Gündüz, 2007: xvii). Yine Mısır ehamlarında, Peru'daki

İnka mezarlarında boyalı eşyalar açığa çıkarılmış; Mısır'da 5.000 yıl öncesine ait olan boyalı kumaş şeritlerine sarılı vaziyette bir mumya bulunmuştur (Pappa, 2011) .

Antik dönemdeki boyaların büyük çoğunluğu yağ ve su bazlı olup, sertleşme ve uygulandığı yüzeye yapışma özelliği katmasından dolayı yumurta sarısı kullanılarak hazırlanmaktaydı. Renk veren pigmentler ise çeşitli bitkilerden, hayvan salgı ve kabuklarından, kum ve farklı topraklardan elde edilmekteydi. Uzak Doğu'daki, birtakım bitkilerin özütünden elde edilen ve bilinen ilk boya özelliğini taşıyan Çivit rengi boya, yaklaşık üç bin yıl öncesine dayanan Güney Doğu Asya'da bulunan laccifer lacca adlı bir böceğin salgısından elde edilen gomalak reçinesi ve bu böceğin kabuklarından özütlenen lak kırmızısı ile hazırlanan boya insanlığın kullanmaya başladığı bu ilkel boyalara örnek verilebilir. Bilinen anlamıyla ilk kez vernik kullanımı ise Japonlar tarafından yine yaklaşık üç bin yıl öncesinde sumak ağacının öz suyundan elde edilerek başladığı bilinmektedir (Mayell, 2004) .

Süsleme, renk, parlaklık, işaretleme gibi amaçlarla kullanılmakta olan boyanın geniş yüzeyler üzerinde uygulanmaya başlanması 1700'lü yıllara dayanmaktadır. Küçük çaplı boya atölyeleri ilk olarak Avrupa sonrasında Kuzey Amerika'da yaygınlaşmaya başlamıştır. Sonraki dönemde, Alman Kimyacı Scheele'in yeşil pigmenti, Prusya mavisi, kobalt mavisi ve krom sarısı gibi pigmentlerin geliştirilmiş ve böylelikle pigment sanayine adım atılmıştır. Sanayi Devrimi ile birlikte boya buharla çalışan değirmenlerde öğütülen ve beyaz bir çinko oksit türevinde kurşun bazlı pigmentlere bir alternatif bulundu. İç mekân boyaması, 19. yüzyıl ilerledikçe hem dekoratif gerekçelerle hem de duvarların rutubetli çürümelerini önlemede etkili olduğu için norm haline geldi (Poth, 2002) .

Boyaların kullanım amacı önceleri sanat eserlerine estetik katmak iken günümüzde daha çok çeşitli yapı malzemelerini atmosferik ve korozyon gibi kimyasal etkilere karşı koruyucu, hijyenik ve yüzeysel ışığı düzenleyerek mimari kısımları aydınlatıcı bir malzeme olarak kullanılmaktadır.

Boyaların işlevi bu kapsamda dekoratif ve korucu olarak iki ana başlık altında değerlendirilmektedir. Dekoratif işlevi, uygulandığı yüzeye renk, parlaklık, efekt vb. estetik katma temeline dayanırken, yüzeyi korozyon, su, asit, yağ, güneş ışığı, ısı ve ısı değişimleri gibi çevresel etkilere karşı koruma işlevi de görmektedir. Bu özelliklerin yanı sıra elektrik yalıtkanlığı, antibakteriyel koruma işaretleme vb. amaçlı kullanılmaktadır. Boya ve kaplama

teknolojisinin hızla gelişmesi, günümüzde bu işlevlerin dışında ışıkla kendini temizleyen boyların üretilmesi ve yaygınlaşması gibi insan hayatını kolaylaştırıcı özellikler de kazandırmaktadır.

2.3. Boya Bileşenleri

Uygulandığı yüzeyler üzerinde kuruyan bir film tabakası oluşturarak, yüzeylerin korunması ve dekoratif özellik kazanmasını sağlayan boyalar temel olarak dört ana bileşenden oluşmaktadır.

Boyanın yapısını oluşturan bileşenler;

- Bağlayıcılar (Reçine)
- Pigmentler ve Dolgular
- Katkılar
- Çözgenler

2.3.1. Bağlayıcılar (reçine)

Bağlayıcılar boyanın temel bileşenlerinden biri olup boyanın temel bileşenlerinden olup, genel anlamıyla boya uygulandıktan sonra çözücü uçuşması veya kimyasal reaksiyon sonucu sıvı halden katı hale geçerek bir film tabakası oluşmasını sağlayan polimer yapısındaki kimyasal malzemelerdir (Wicks ve diğerleri, 2007) .

Bağlayıcılar çeşitli kuruyan yağlar, alkit reçineleri, plastifiyanlar vb. boyaya elastikiyet, dayanım, yapışma, sertlik, parlaklık, dış etkenlere ve kimyasallara karşı koruma gibi özellikler kazandırmaktadırlar.

Koruyucu bir film oluşturan bağlayıcılar aynı zamanda boya içerisinde renk, kıvam, yoğunluk, örtücülük dayanım gibi özellikler taşıyan pigment ve dolgu maddeleri, katkılar, çözgenler ve diğer kimyasal maddeleri bir arada tutmaktadırlar.



Resim 2.2. Reçine

Milattan önce (M.Ö.) 1000 yıllardan beri kullanılmakta olan bağlayıcı türlerinin tarihsel gelişimi aşağıda belirtilmektedir (MEB, 2011:4) .

- M.Ö. 1000 -700 yılları arasında yumurta (akı ve sarısı)
- M.Ö. 700 – 600 yılları arasında Çıra yağı
- M.Ö. 600 - 0 yılları arasında Kireç
- M.S. 0- 1000 yılları arasında Yumurta akı, yumurta sarısı, bal, kan, kireç, asfalt, vaks, alçı, Şap
- M.S. 1000 yılında sonra ise Kireç, keten yağı, kenevir yağı, katran, arap zankı, balsam kullanılagelmiştir.

Bağlayıcılar boyaların kuruma şekli ve kuruma süresi, dayanımı, parlaklığı, yüzeye uygulanma biçimi ve yüzeye uygulanacak diğer katmanlarla uyumlu olup olmayacağı gibi karakteristik özelliklerini belirlemekte ve uygulama yerlerine göre çeşitli bağlayıcı sistemleri kullanılmaktadır.

Temel bağlayıcılar (reçineler)

Boyanın temel özelliklerini belirleyerek boyaya adını veren temel bağlayıcı (reçine) çeşitleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Alkit reçineler
- Epoksi reçineler
- Klor- kauçuk reçineler
- Vinil-akrilik reçineler

- Poliüretan reçineler
- Hidrokarbon reçineler
- Silikon reçineler
- Emülsiyon reçineler
- Selülozik reçineler
- Amino reçineler
- Fenolik reçineler
- Poliester reçineler

Çizelge 2.1’de bazı temel bağlayıcılar ve bunların özellikleri derlenmektedir.

Çizelge 2.1. Temel bağlayıcılar (Lamboune, 1999)

Bağlayıcı (Reçine)	Özellik
Alkit	Ekonomiktir, üretim çeşitliliği sağlar, zayıf dış dayanım
Akrilik [Termoplastik akrilik (TPA) , Termal olarak püskürtülmüş akrilik (TSA)]	Sertlik, dış dayanım, renk dayanımı
Polyester	Elastikiyet, dış dayanım
Melamin Formaldehit /Üre Formaldehit	Fırın kürlendirme, optimum sertlik / esneklik
Epoksi	Güçlü yapışma, yüksek kimyasal ve korozyon dayanımı
Nitroselüloz	Hızlı hava kuruma, vernik ve rötuş
Silikon	Yüksek ısı ve korozyona dayanım
Vinil	Kısa sürede kuruma, yapışma, asit ve su dayanımı

Bağlayıcılar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflar aşağıda sıralanmaktadır (Baird ve Cann, 2012) ;

- Kuruyan Yağ Türü Bağlayıcılar,
- Sentetik Emülsiyon Esaslı Maddeler,
- Kimyasal Kürle Katılan Bağlayıcılar
- İnorganik Bağlayıcılar

Kuruyan yağ türü bağlayıcılar; kuruyan bir yağın okside olarak polimerleşmesi temeline dayanır. Eski zamanlardan beri boya üretiminde kullanılan bu tip bağlayıcılar genellikle bitki kökenli bağlayıcılardır. En sık kullanılan örneği bezir yağı olmakla beraber, tunç ağacı yağı veya hayvansal kökenli olarak da balık yağı örnek verilebilir.

Sentetik emülsiyon esaslı bağlayıcıların temeli içerisinde suyun buharlaşmasına dayalıdır. Bu tip bağlayıcılar kullanılarak üretilen boyalar hızla dokunma kuruluğu seviyesine ulaşarak uygulama kolaylığı sağlamaktadır ve sektörde Plastik boya olarak da bilinmektedir. Bu tip bağlayıcılara PVA; akrilik bağlayıcı tipleri örnek verilebilir.

Kimyasal kürle katılan bağlayıcılar; boyanın uygulanmasından önce reçinenin sertleştirici ve hızlandırıcı ile karıştırılarak kimyasal reaksiyonu aktive edilmesi esasına dayanmaktadır. Kimyasal reaksiyon sonucu, sıvı halde uygulanan film katı hale geçmekte ve sert bir film tabakası oluşmaktadır. Epoksi ve poliüretan reçineler bu tip bağlayıcılara örnek verilmektedir.

İnorganik bağlayıcılara ise; karıştırılan suyun buharlaşması ve priz sonucu bir tabaka oluşturan çimento, silikon tipi maddeler örnek verilebilir. Kiçer ve çimentonun su ile karıştırılarak badana uygulaması olarak kullanılmaktadır.

2.4. Pigmentler

Pigmentler, bir bağlayıcı içinde çözünmeyen, boyaya rengini veren ve opaklık özelliği kazandıran, organik veya inorganik yapıda olan, mikron büyüklüğündeki katı partiküller şeklinde tanımlanmaktadır (Gürses ve diğerleri, 2016) .

Boyanın temel bileşenlerinden olan pigmentler, film oluşturmamakla birlikte filmin içerisinde yer alan kimyasallardır. Bu yönüyle pigmentler temel amaçlarının yanı sıra, kuru film kalınlığının artması ile boyaya mor ötesi ışınları absorbe etme, yansıtma, korozyonu önleme, dayanım arttırma gibi artılar da katmaktadır.



Resim 2.3. Pigmentler

Pigmentler, boyalardaki çözücü ve bağlayıcıların içinde çözünmezler. Boyadaki çözücü ve bağlayıcıların oluşturduğu sıvı içerisinde, mikron boyutundaki katı partiküller halinde homojen olarak yayılmaktadırlar. Boya endüstrisinde kullanılan pigmentler genellikle, 0,01-1,00 μ aralığındaki oldukça küçük partiküller olup, pigmentlerin bağlayıcı-çözücü sıvı ortamında homojen olarak yayılması veya disperse edilmesi boya üretiminin en hassas adımlarından biridir (Goldschmidt ve Streitberger, 2007:137).

Boyaya rengini veren pigmentlerin renk özelliklerini ise, öncelikle pigment molekülünün kimyasal yapısındaki renk verici gruplar (kromofor gruplar) ve yardımcı renk grupları (okzikrom gruplar) belirlemektedir. Pigment molekülünün kimyasal yapısı, pigmentlerin rengi, tanecik boyutu ve yapısı, yüzey alanı, kristal yapı gibi özelliklerini belirlemektedir.

Pigmentler boyaya;

- Renk ve parlaklık,
- Örtme gücü,
- Koruyuculuk ve dayanıklılık gibi önemli özellikler kazandırmaktadırlar.

Pigmentlerin boyaya renk ve parlaklık (bazı durumlarda matlık tercih edilebilmektedir) vermesi, pigmentin türü, hangi miktarda kullanıldığı, bağlayıcı-çözücü ortamındaki homojen yayılması gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

Boyanın örtme gücü, pigmentlerin tanecik büyüklüğü ve kırılma indisi faktörlerine göre değişmektedir. Pigmentin kırılma indisi arttıkça boyanın örme gücü de artmaktadır. Pigmentlerin tanecik büyüklüğü, aynı kimyasal yapıda olanlar için dahi, pigmentin özelliğini etkileyen önemli bir unsur. Pigmentin tanecik büyüklüğü azaldıkça; rengi uzun dalga boyundan kısa dalga boyuna doğru kaymakta, renk şiddeti ve saydamlığı artmakta, bununla birlikte örtme gücü, dayanımı, çözgen direnci gibi faktörler azalmaktadır (Poth, 2002).

Pigmentler aynı zamanda boyaya korozyon, alkaliler gibi kimyasal ve fiziksel etkilere karşı koruma ve dayanım kazandırmaktadır.

Kimyasal bileşim, fiziksel yapı ve örtme özellikleri bakımından çeşitlilik göstermekte olan pigmentler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- İnorganik Pigmentler
- Organik (Sentetik) Pigmentler
- Metalik Pigmentler
- Sedefsi Pigmentler

2.4.1. İnorganik pigmentler

İnorganik pigmentler, genellikle çeşitli metallerin oksitleri, kromatları ve karışık filizleri formundadır. İnorganik pigmentlere;

- Demiroksit,
- Kurşun Kromat,
- Titanyum Dioksit
- Krom Oksit
- Bizmut Vanadat/Bizmut Molibdat
- Sülfat Molibdat örnek olarak verilebilir.

İnorganik pigmentlerin örtücülüğü yüksek, renkleri donuk, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dış dayanımları kuvvetli, çözücü dirençleri, yüksek ve genellikle ısı kararlılığına sahiptirler. Ucuz olmaları sebebiyle yaygın olarak kullanılmakla birlikte renk çeşitliliği bakımından organik pigmentlere göre sınırlı seçenekler mevcuttur. Çizelge 2.2’de bazı renkli inorganik pigmentler gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Renkli inorganik pigmentler (MEB, 2013)

Mavi Pigmentler	Kırmızı Pigmentler	Yeşil Pigmentler	Sarı Pigmentler	Kahverengi Pigmentler
Ultramarin	Sülyen	Krom oksit	Litarj (PbO)	Sienna toprağı (Burntsienna)
Bakır ftalosiyanin	Demir oksit	Hidrate krom oksit	Kurşun veya çinko kromat	Kara toprak (Burnt umber)
Demir mavisi	Kadmiyum kırmızısı	Ftalosiyanin yeşili	Hansa sarısı	Vandyke kahverengisi
		Ftalosiyanin mavisi + çinko kromat	Ferrit sarısı	

2.4.2. Organik pigmentler

Organik pigmentlerin kullanımı binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Antik çağlardan bu yana gerek yüksek parlaklıkta renk vermeleri gerekse çözünürlerinden dolayı bitki ve hayvanlardan elde edilen çeşitli organik pigmentler kullanılmaktadır.

Organik pigmentlerin; parlaklık ve renk verme özellikleri, ışığa dayanımları yüksektir. Örtücülükleri değişkenlik göstermekle birlikte dış dayanımları kuvvetlidir. İnorganik pigmentlere göre daha pahalıdır (Rodger, 2008).

Organik pigmentlere;

- AZO grubu pigmentleri,
- Fitalosiyanin,
- Vat
- Benzimidazolon sarılar
- Heteroksiklik sarılar
- Benzimidazolon turuncular
- Çeşitli organik turuncular
- Metalize olmayan azo kırmızılar
- Metalize azo kırmızılar
- Yüksek performanslı kırmızılar
- Organik maviler ve yeşiller örnek verilebilir.

Kimyasal yapısında AZO grubu ($-N=N-$) bulunan pigmentler yardımcı renk gruplarının (okzikrom gruplarının) da etkileşmesiyle birlikte sarı, turuncu, kırmızı renk verebilmekte olan en önemli kromofor grupların (renk verici kimyasal gruplar) başında gelmektedir.

Monoazo sarılar (monoarilid sarılar), yapısında tek AZO grubu bulunan küçük moleküllü pigment grupları olup, bu pigmentler canlı renk verme özelliğine sahip olmakla birlikte, renk kusması denilen düşük çözücü direnci, sıcakta süblimleşme ve sınırlı dış dayanım eğilimi göstermektedir (Salthammer ve Uhde, 2009).

Diazo sarılar (diarilid sarılar) ise yapısında iki adet AZO grubu bulundurmakta ve monoazolara kıyasla, renk kusması ve sıcakta süblimleşmeye karşı dayanımları daha fazla, renk şiddeti daha kuvvetli olan pigmentlerdir.

2.4.3. Metalik pigmentler

Metalik pigmentler, alüminyum başta olmak üzere, bakır ve bakır alaşımları, paslanmaz çelik, nikel veya tunç pulcuklardan oluşmaktadır. Metalik yüzey elde etmek amacıyla kullanılan bu tür pigmentler, yüzeye uygulanan yaş boya içinde sık ve yan yana metal pulcuklar şeklinde dizilerek, boya filminin kuruyarak sertleşmesinden sonra boya filmini su ve diğer kimyasalların filme teshir etmesine karşı güçlü bir koruma özelliğine sahiptir.

Alüminyum tozu en sık kullanılan metalik pigmentlerin başında gelmektedir. Dekoratif özelliğinin yanı sıra ısıyı yalıtma özelliği sayesinde tercih edilmektedir. Örtücülükleri kuvvetli olan metalik pigmentler, genellikle değişken tanecik boyutu ve saflıktadırlar. Yapraklanan ve yapraklanmayan çeşitleri bulunmaktadır (Klaasen ve Leeuf, 2006).

Yassı yaprak formundaki alüminyum parçacıklarının sürekli olarak dövülmesi ve ezilmesi ile yapraklanan alüminyum tozu elde edilmektedir. Alüminyum pigment içeren boyalar yüzeye uygulandığında, yapraklanan parçacıklar yüzeye çıkmakta ve kuruma ilerledikçe bu parçacıklar birbirlerinin üzerine gelecek şekilde bir alüminyum tabakası oluşturmaktadırlar. Bu sayede hem uygulanan yüzeye dekoratif bir parlaklık vermekte hem de ısı yalıtkanlığı sağlamakta, nem ve zararlı canlılara karşı koruma özelliği göstermektedir (Turner, 1998:102).

Metalik pigmentlerden olan çinko tozları, korozyona karşı koruyucu özellikleri sayesinde astar boyalarında tercih edilmektedir. Brom tozları, bakır ve bronz tozları gibi pigmentler ise genellikle sanayide dekoratif amaçlı kullanım alanı bulmaktadır.

2.4.4. Sedefsi (inci) pigmentler

Sedefsi pigmentler, metalik pigmentler gibi pulcuklar biçiminde olup, boyaya renk dışında görsel bir albeni kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır. İnci pigmentler olarak da bilinen sedefsi pigmentler, 00–500 nm (0,1–0,5 μ m) kalınlığındaki mika pulcuklarının yüzeylerinin 40–60 nm’den 120–160 nm’ye artan kalınlıklardaki Titanyum dioksitle (TiO_2) kaplanmasıyla elde edilmektedir. Sedef pigmentler, mika pulcuklarının yol açtığı ışık girişimi sonucunda renk vermekte, yüzeye bakılan açıya göre farklı renk ve parlılıkta algılanmaktadır. Değişken tanecik boyutunda olan sedefsi pigmentler oldukça şeffaftır ve metalik pigmentlere kıyasla örtücülükleri daha düşüktür. Sedefsi pigmentlerin yer aldığı boyalar ile yapılan rötuş uygulamalarında renk sabitliği yakalama konusunda problem yaşanmaktadır (Turner, 1998:105).

Sedefci (inci) pigmentlerinyanar döner görünümü, bir açıdan bakıldığında ayna görüntüsü verirken, alt açıdan bakıldığında siyaha yakın koyu renk vermesi gibi özellikleri nedeniyle boyanın uygulandığı yüzeye estetik katma beklentisi ile kullanılmaktadır. Boya içerisindeki bağlayıcının saydam film vermesi, sedefsi pigmentlerin bu görünüm özelliklerinin daha da belirgin olmasını sağlamaktadır.

2.5. Dolgular

Dolgu maddeleri; kalsiyum, magnezyum ve baryum elementlerinin oksitleri, karbonatları ve silikatları gibi doğal kaynaklardan elde edilen malzemelerdir. Bu hammaddelerin çok fazla işlenmesine gerek kalmadan, istenilen boyutta mikronize öğütme ve ayırma işleminden sonra elde edilen dolgu maddeleri uygun maliyetlerle doğrudan kullanılabilmekte, fakat bazı durumlarda kimyasal saflaştırma yapılabilir. Kimyasal saflaştırma işlemi yapılsa dahi maliyeti çok fazla artmadığı için dolgu maddeleri, boyanın en ucuz bileşenleridir (Tunçgenç, 2004).

Dolgu maddeleri;

- Doğal kaynakların pulvarizasyonu,
- Kimyasal çöktürme olmak üzere iki farklı yöntem ile elde edilebilmektedir.

Tanecik boyutu pigmentlere göre daha iri ve 1,0 – 100 mikrometre arasında değişebilen ve boya ortamında çözünmeyen dolgular, ucuz olması sebebiyle boya maliyetini düşürmekle birlikte, boyanın hacim ve kütlesini arttırmak, örtücülüğünü kuvvetlendirmek ve boyayı zımparalanabilir hale getirmek gibi artılar da sağlamaktadır. Dolgu maddeleri nihai boya ürününün hacmen yaklaşık % 15'ini oluşturmaktadır (Lambourne ve Strivens, 1999:123).

Dolgu maddelerinin boyanın kalitesi ve performansına yönelik çeşitli iyileştirmeleri genel olarak şunlardır:

- Ucuz olmaları sebebiyle boyanın maliyetini düşürürler,
- Boyayı hacimce ve kütleye arttırmak,
- Boyanın çabuk çökmesini engellerler,
- Dış etkilere karşı dayanımı arttırmak,
- Daha iyi film tabakası oluşmasını sağlarlar,
- Rutubete karşı koruyucudurlar.

Boya içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılacak malzemelerin,

- Renksiz ve film tabakası içindeki saydamlığı,
- Renk kırma indisi,
- Tanecik boyutu ve yüzey alanı
- Sertliği,
- Yoğunluğu,
- Yağ absorpsiyonu,
- Boyanın diğer bileşenleri ve dışardan maruz kalınacak kimyasal maddelerle tepkimeye girme eğilimi,
- Disperse edilebilirliği gibi özellikleri uygulama açısından önem taşımaktadır.

Çizelge 2.3’de boya endüstrisinde kullanılan çeşitli dolgu maddeleri ile bu dolgu maddelerinin kimyasal bileşimleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Çeşitli dolgu maddeleri ve kimyasal bileşimleri (MEB, 2012:10)

Dolgu Maddesi	Kimyasal Bileşimi
Talk	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Barit	BaSO_4
Kalsit	CaCO_3
Mika	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Kaolin	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Kuvars	SiO_2

2.6. Katkılar

Boyanın içerisinde en fazla %3 gibi çok az bir oranda bulunan katkı maddeleri, oldukça pahalı ve boyanın çeşitli özelliklerini iyileştirmek, verimini arttırmak ve istenmeyen durumları önlemek amacı ile kullanılan kimyasal malzemelerdir. Katkı maddeleri; boyanın üretimi, depolanması, uygulanması ve uygulama sonrası aşamalarda boya kalitesi ve performansını arttıran bir nevi antibiyotiklerdir (Mallegol ve diğerleri, 2002).

2.6.1. Tipik katkı maddeleri

Boyanın yüzey üzerinde yayılmasını arttırma, kurutma, parlaklık veya matlık kazandırma gibi özellikler kazandıran katkı maddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- Kurutucular (Skatifler)
- Islatıcılar
- Köpük Kesiciler
- Yüzey Düzelticiler
- Kaymak Önleyiciler
- Matlaştırıcılar
- Katalizörler
- Stabilizatörler
- Çökmeyi engelleyiciler
- Ultraviyole emiciler
- Optik beyazlaştırıcılar

- Kalınlaştırıcılar
- Fungusitler
- Mantar zehirleri
- Biositler
- Muhtelif zehirler

Katkı maddelerin bazı özellikleri taşıması gerekmektedir. Tipik katkı maddelerinden bazılarının özellikleri aşağıda sıralanmaktadır (Marrion, 2004):

Pigment yüzmesini önleyiciler olarak da bilinen yayılma düzenleyiciler (dispersanlar)

Pigment yüzmesini önleyiciler olarak da bilinen yayılma düzenleyiciler (dispersanlar) genelde birden fazla pigmentin kullanıldığı boyalarda görülen pigment yüzmesi ve kötü yayılma gibi durumlarda kullanılmaktadır. Bu gibi durumları düzeltmek için anyonik surfaktanlar ve noniyonik surfaktanlar olarak isimlendirilen hidrofilik katkı maddeleri tercih edilmektedir. Bu tip katkı maddeleri, boyanın en pahalı bileşenlerinden biridir. Yayılma düzenleyici katkı maddelerine silikon yağları veya polikarbonik asitlerin aminlerinin yaptığı tuzlar örnek olarak verilebilir (Bieleman, 2000:203).

Köpük kesiciler

Köpük kesiciler, boyanın mekanik karıştırılması sırasında oluşan ve giderilmediği durumlarda estetik görünümünü bozan hava kabarcıklarının, kuru film üzerinde kalıcı olarak kalmasını önlemeye yararlar. Film tabakasında balıkgözü denilen bu açılmayı önleyici köpük kesicilere bazı silikon yağları veya yağlarla reaksiyona sokulmuş yüzey aktif maddeleri örnek verilebilir.

Kabuklaşmayı önleyiciler

Kabuklaşmayı önleyiciler, hava kurumalı boyaların, boya kutusunun içerisinde hava ile temas ettiğinde oluşan kabuklaşmayı gidermeye yararlar. Kabuklaşma sorunu, boyanın kutusunun içinden alınmasını da zorlaştırmaktadır. Kabuk önleyici katkı maddelerine okzimler ve bazı fenol derivatifleri gibi uçucu kimyasallar örnek verilebilir.

Çökme önleyiciler

Çökme önleyiciler, özellikle pigmentler ve doğu maddelerinin çökmesini önlemeye yararlar. Pigment çökmesini engellemek için kullanılan katkı maddeleri boyaya tiksotropik (kesmeyle incelen) bir yapı kazandırdıklarından akma ve sarmaya engel olmakla birlikte, boyanın iyi derecede atomize olarak düzgün bir yüzey elde edilmesini sağlamaktadır. Başlıca çökme önleyicilere betonlar, Hint yağı, hidrojen, aerosiller örnek verilebilir.

Islatıcı katkı maddeleri

Islatıcı katkı maddeleri, pigment yüzeyine yapışarak pigmentle bağlayıcı arasındaki yüzey gerilimini azaltmaya böylelikle pigment yüzeyinin bağlayıcı ile sarılmasını kolaylaştırmaktadır. hidrofilik (su seven), hidrofobik (su sevmeyen) ve polar gruplarını kullanarak pigment yüzeyine yapışırlar. Böylece pigmentle bağlayıcı arasındaki yüzey gerilimini azaltarak pigment yüzeyinin bağlayıcı tarafından kolaylıkla sarılmasını sağlarlar. Boyada uzun yayılma zamanı, topaklanma, düşük renklendirme ve düşük parlaklık gibi durumları önlemeye yarayan ıslatıcılar, boyada % 0,5 ile % 2 oranında kullanılmaktadır (Jones, 2003).

Diğer katkı maddelerinden viskozite ayarlayıcılar, boyanın damlamasını engelleyerek daha rahat sürülebilmesini sağlamaktadır. Antifriz boyanın donmasını engellerken bakteri önleyiciler zehir içermekte ve bakterileri önlemektedirler.

2.7. Çözücüler

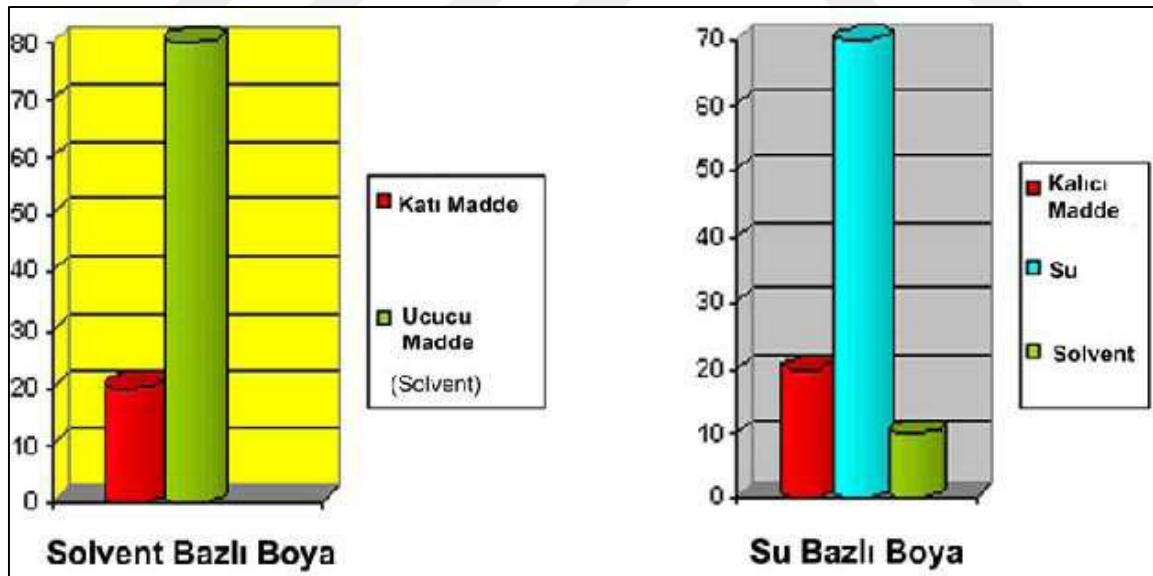
Çözücüler (solventler), boyanın kimyasal içeriğini değiştirmeden incelten, uçucu sıvılardır. Boya ve boya malzemelerinin üretim aşamasından itibaren inceltilerek, boyaya akışkan ve homojen bir özellik kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Boya sektöründe tiner olarak da bilinen çözücüler, katı veya yüksek viskoz yapıdaki bağlayıcıları da çözerek homojen bir faz oluşturmaktadır. Sentetik, Selülozik ve Akrilik tiner olarak çeşitleri vardır (Oil and Colour Chemist, 2014).

Çözücülerin boyaya kazandırdıkları akışkanlık, bağlayıcı ve pigmentlerin düzgün bir şekilde püskürtülerek yayılmasına imkan vermektedir. Çözücüler, uçucu yapıları sayesinde boyanın kuruması aşamasında tamamen uzaklaşır.

Çözücüler boyaya ilk olarak üretim aşamasında akışkanlık kazandırmak daha sonra ise kutusundaki boyayı uygulama aşamasında fırça veya rulo ile kolay uygulanabilir hale getirmek amacıyla ilave edilmektedir. Sentetik boyalarda tiner, plastik boyalarda ise su çözücü amacıyla kullanılmaktadır. Alkol, ksilen ve aseton gibi kimyasal çözücüler solventi oluşturken, su bazlı sistemlerde solvent olarak su kullanılmaktadır. Su diğer solventler gibi bağlayıcı çözmemekte fakat bağlayıcı su içinde emülsiyon halinde dağılmaktadır (Turner, 1998:111).

Boya imalatında kullanılan önemli bir bileşen olan çözücüler, oda sıcaklığında katı halde bulunan bağlayıcıları çözerek bir çözelti oluşturur, bu çözelti içinde pigment ve dolgular ezilerek, bağlayıcı çözeltisi pigment ve dolguları tamamen kaplayarak gözle görüldüğünde homojen bir film haline getirilmektedir. Çözücülerin bağlayıcıyı çözerken olabildiğince yüksek konsantrasyonda tutması ve oluşan bağlayıcı çözeltisinin düşük viskoziteli olması beklenmektedir.

Şekil 2.1’de solvent bazlı boyalar ile su bazlı boyaların karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 2.1. Solvent bazlı boya ile su bazlı boya karşılaştırması (MEB, 2014)

Solvent bazlı boyalarda uçucu madde oranı %80 iken, su bazlı boyaların içindeki uçucu madde oranı %10’dur. Su bazlı boyalarda solvent olarak uçucu çözücüler kullanılmamasına rağmen, pigmentlerin solvent bazlı olması nedeniyle bu oranda solvent içermektedir.

Çözücüler, boya imalatındaki temel hammaddelerden biri olmasının yanı sıra, kristalizasyon, ekstraksiyon gibi saflaştırma işlemlerinde, yağ alma ve temizleme işlemlerinde, yabancı ot ve böcekleri öldürücü spreylere üretiminde, antifriz, yangın söndürücü, nem alıcı gibi sistemlerde ve özellikle bağlayıcıları çözmesi sebebiyle boya ve vernik sökücülerde kullanılmaktadır.

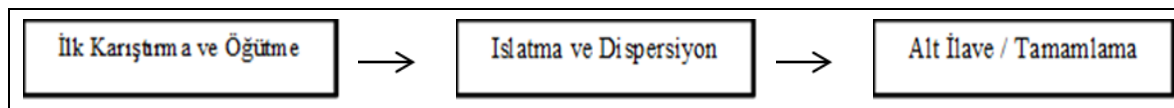
Çözücülerin boyanın türü ve kullanım alanına göre; su, esterler, ketonlar, aseton, etil asetat, metil etil keton, metanol, etanol, glikol eterleri, alkoller, aromatik hidrokarbonlar, benzin, , ester, White spirit heptan, solvent nafta, ksilen, toluen gibi bir çok çeşidi bulunmaktadır.

Boya endüstrisinde çözücülerin kullanımı ekolojik kaygılar mümkün olduğunca en aza indirgenerek sektörde su bazlı boyaların üretimine yönelme gözlemlenmektedir. Organik çözücü kullanımını azaltmaya yönelik alternatif boya uygulama yöntemlerine ilişkin arayışlar 1970’li yıllarda yoğunlaşmaya başlamıştır. Organik çözücüler yerine su içinde çözünecek polimerlerin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar çevre dostu boya ve boya bileşenlerini yaygınlaştırmaktadır (Pepper ve Carrington, 2009:280).

Çözücüler; çözücülük kapasitesi, kaynama ve alevlenme noktası, uçuculuğu, kokusu, toksisitesi, fiyatı ve korozyona yatkınlığı vb. kriterler çerçevesinde değerlendirilerek uygun çözelti kullanılmaktadır.

2.8. Boya Üretimi

Boya üretimi temel olarak Şekil 2.2’de gösterilen aşamalardan oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Boya üretim aşamaları

İlk karıştırma ve öğütme aşaması

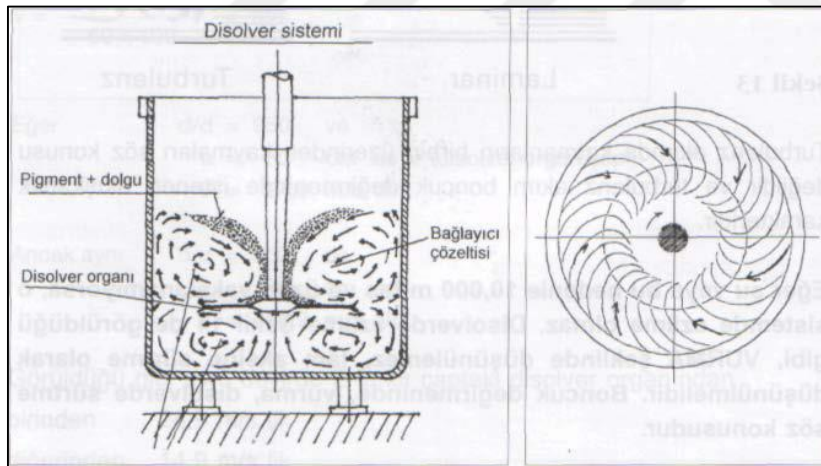
İlk karıştırma aşaması, boyanın temel bileşimleri olan reçine, dolgular, aglomerat (gevşek pigment topağı) ve agregat (sıkı pigment topağı) halinde pigmentlerin yeterli miktarda dolgu

ve çözücü ile disolver denilen yüksek devirli cihazlarda karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmesidir (Gürses ve diğerleri, 2016).



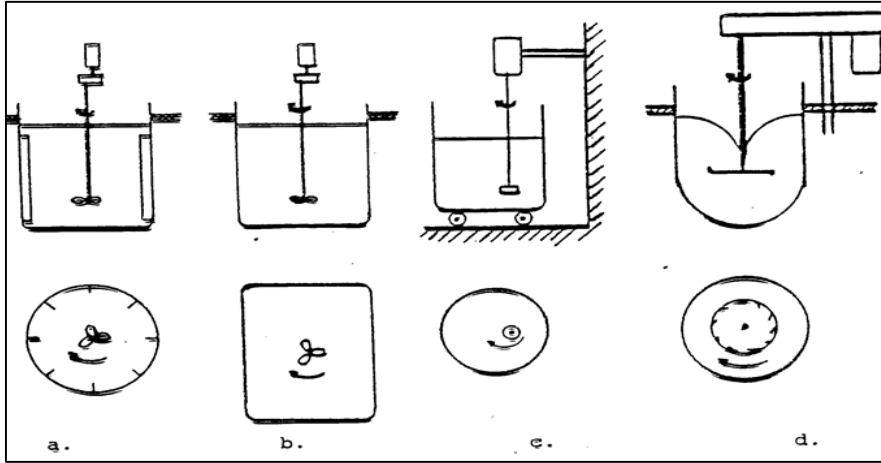
Resim 2.4. Disolver

Disolverde olması istenen hareketler Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



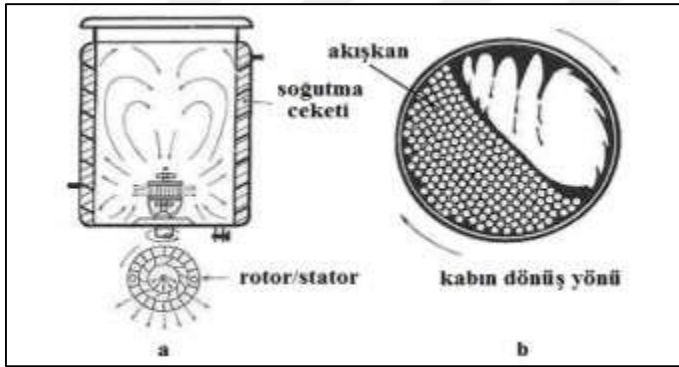
Şekil 2.3. Disolverde olması istenen hareketler

İlk karıştırma aşamasında katkı maddelerinin reçine içerisine karışması sağlanmakta, pigmentin reçineye yedirilmesi ve oluşan karışımın doğru miktarda bağlayıcı ile karıştırılması sonucu dispersiyon öncesi istenilen viskozitede çözelti elde edilerek, ön dispersiyon yapılması amaçlanmaktadır. Şekil 2.4’de dört farklı karıştırma ekipmanı gösterilmektedir (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu).

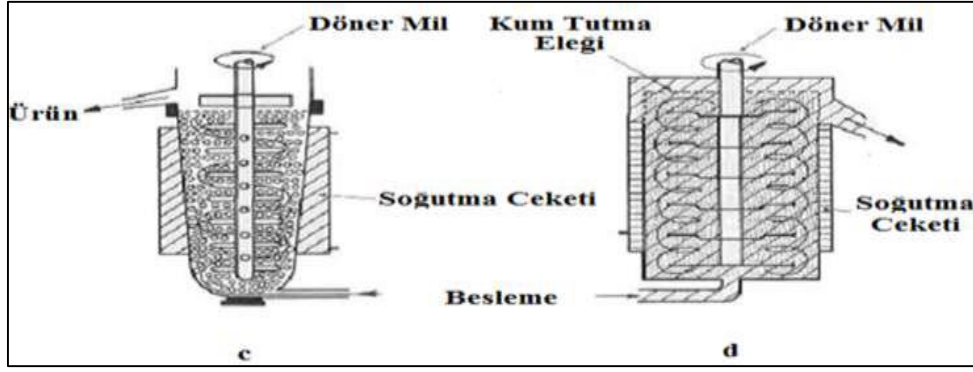


Şekil 2.4. Dört farklı karıştırma ekipmanı (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu)

İlk karıştırması tamamlanmış malzemeler, birincil tanecik boyutuna indirgenmek için öğütme işlemine tabi tutulmaktadır. Birincil tanecik boyutu elde edilebilmesi için 20-50 μ tane büyüklüğünü 5-10 μ 'luk bir büyüklüğe taşımak gerekir. Bunun için hazırlanan karışım sıklıkla pearl mill denilen boncuk değirmeninden birkaç defa geçirilerek ilk karışım istenilen inceliğe getirilmektedir (Gerçek, 1987).



Şekil 2.5. Farklı tipteki öğütücü değirmen örnekleri (a-kinetik dispersiyon tipi b-silindirik değirmen tipi)



Şekil 2.6. Farklı tipteki öğütücü değirmen örnekleri (c-aşındırıcılı tip d-kumlu/damlamalı tip)

Islatma ve dispersiyon aşaması

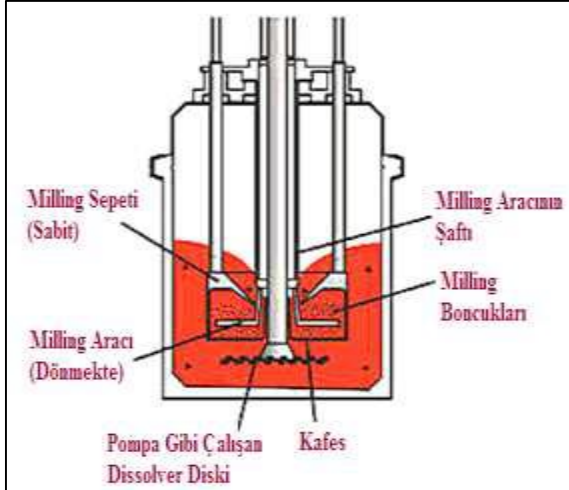
Dispersiyon (ezme), pigmentlerin bağlayıcı-çözücü ortamı içinde homojen ve küçük taneli bir biçimde dağılması işlemidir. Pigment taneciklerinin tamamen bağlayıcı ile kaplanması yani ıslanması, dispersiyon aşamasında büyük önem arz etmektedir. Pigmentlerin bağlayıcı ile ıslanması gerek pigment taneciklerinin yüzey yapısına gerekse ıslatıcı sıvının (bağlayıcı) yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Pigment ile bağlayıcı arasındaki yüzey gerilimine bağlı olan ıslatma işleminde; bağlayıcının ıslatma özelliği düşük olması durumunda, yüzey geriliminin düşürülerek pigmentlerin tamamen bağlayıcı-çözücü çözeltisi ile kaplanabilmesi için katkı maddeleri, çeşitli ıslatıcı ajanlar gibi yardımcı organik malzemeler kullanılabilmektedir (Gündüz, 2007). Aşağıdaki resimlerde dispersiyon işleminde kullanılan boncuk değirmenleri, pearl mill, basket mill ve valsli ezme makineleri görülmektedir.



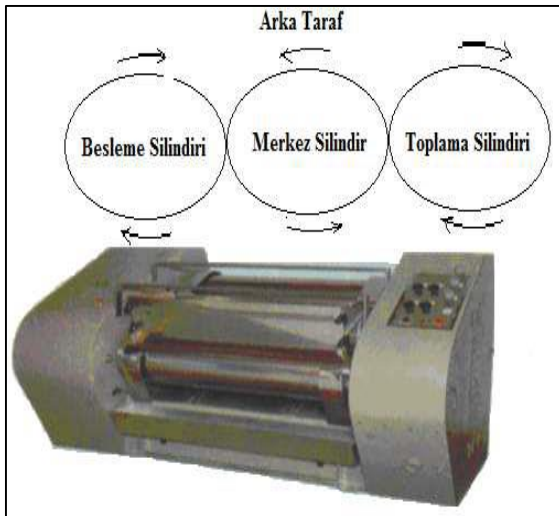
Resim 2.5. Yatay pearl mill



Resim 2.6. Dikey pearl mill



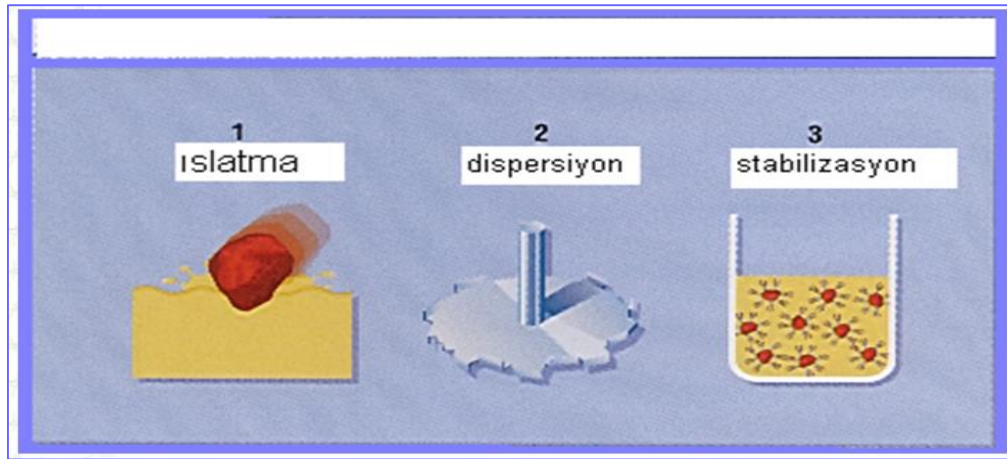
Şekil 2.7. Basket mill



Resim 2.7. Valsli ezme makinesi

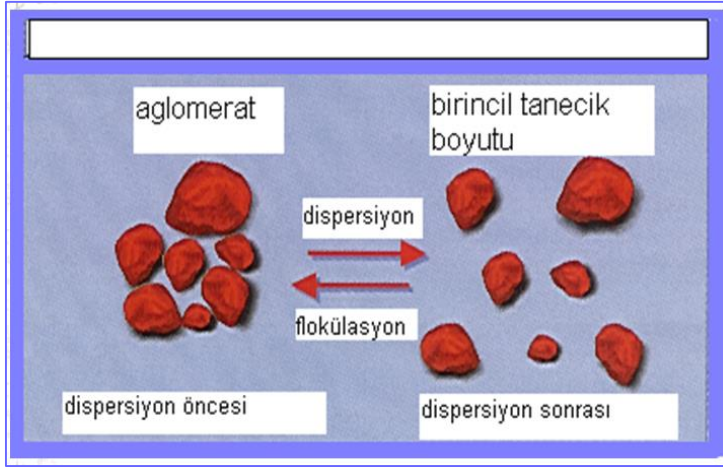
Dispersiyon aşaması Şekil 2.8' gösterilmekte olup, aşağıdaki üç adımda ilerlemektedir:

- Pigment taneciklerinin yüzeyinde absorblanmış hava ve suyun tabakası ile bağlayıcı-çözücü ortamının yer değiştirmesi
- Aglomeratların, agregat ve birincil tanecik boyutuna indirgenmesi ve oluşan bu küçük tanecik boyutlu pigmentlerin tamamen bağlayıcı ile sarılması,
- Dispersiyonun kararlılığı (stabilizasyonu)



Şekil 2.8. Dispersiyon aşaması (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu)

Dispersiyon aşamasında pigment taneciklerinin birincil tanecik boyutuna indirgenmesi istenir, fakat bazı durumlarda aglomeratlar en fazla agregata kadar parçalanabilmekte ve üretime herhangi bir parametrede değişiklik yapılmayacaksa bu hali ile devam edilebilmektedir. Bazı durumlarda ise öğütme işlemi birincil tanecik boyutundaki pigmentleri dahi öğütecek kadar şiddetli olabilmektedir. Fakat bu durum pigmentlerin örtücülük, renk şiddeti, dayanım gibi tüm niteliklerini değiştireceği için kesinlikle istenmemektedir. Şekil 2.9'da aglomeratların birincil tanecik boyutuna indirgenmesi gösterilmektedir (Weissenborn ve diğerleri, 2006: 65).



Şekil 2.9. Aglomeratların birincil tanecik boyutuna indirgenmesi (Tükenmez, Genel Boya Teknolojisi Sunumu)

Dispersiyonun kararlılığı, aglomeratların, agregat ve birincil tanecik boyutuna indirgenmesi için ıslatma etkinliği, kullanılan cihazlarının performansı ve dispersiyon süresine bağlıdır. Dispersiyon kararlılığında, ilk karıştırma, öğütme, ıslatma ve dispersiyon aşamalarının doğru yapılması stabilizasyonu kolaylaştırmaktadır. Gerekli durumlarda kararlılaştırma, iki temel şekilde gerçekleştirilmektedir:

- Pigment topaklaşmasını önlemek için, pigment yüzeyleri uygun katkı maddeleri kullanılarak elektrik yüklü hale getirilir, bu sayede aynı yüklü pigment tanecikleri birbirini iterek topaklaşmanın önüne geçilmiş olur.
- Polimerik dispersiyon katkı maddeleri (pigment seven gruplar içeren) kullanılarak, pigment taneciklerinin çevresinde bir tabaka oluşturur, bu sayede pigmentlerin çarpışarak topaklaşmanın önüne geçilmiş olur.

Alt ilave/ tamamlama aşaması

Alt ilave aşaması kararlı hale getirilmiş olan pigment ve dolgu dispersiyonlarına gerekli uygun eklemelerin yapılarak boya üretiminin tamamlandığı aşamadır. Renk ve viskozitenin ayarlandığı alt ilave aşaması temelde bir ekleme ve karıştırma yaparak homojenleştirme aşamasıdır.

Renk işleme, özellikle son kat boyada istenen rengin elde edilmesi için, bazı renk bileşenlerinin eklenerek boyanın renginin referans renge yaklaştırılmasıdır. Bu işlem sırasında hazırlanmış olan boya çeşitli yüzeylere uygulanarak kuru film elde edilmekte ve

ortaya çıkan renk, referans alınan renk ile gerek göz kontrolü gerekse renk okutma cihazları ile karşılaştırılmaktadır.

Alt ilave aşamasında, eklenecek maddeler arasındaki viskozite ve sıcaklık farkı mümkün olan en az düzeyde tutulmalıdır. Eklenecek yarı ürün veya hammaddelerin viskozitesinin yüksek olması durumunda, ekleme yapılmadan önce uygun çözücü-bağlayıcı ile viskozitesi düşürülmeli, boyada olması gereken akışkanlığa getirilip daha sonra ilave edilmelidir. Alt ilave işleminde genellikle dik karıştırıcılar kullanılmaktadır (Tunçgenç, 2004).

2.9. Boya Filmi Oluşum Mekanizmaları

Boya filminin oluşması fiziksel (solvent buharlaşması) kuruma ve kimyasal kuruma olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Boyanın uygulandıktan sonra sıvı halden katı hale geçmesi kurlenme mekanizması olarak da bilinmektedir. Akışkan boyalar çoğunlukla çözücü (solvent) buharlaşması ile kurumakta fakat termoset özellikli bir sert film oluşumu, kurlenmesi kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelmektedir (Bieleman, 2000).

Boya filmi oluşum mekanizmaları aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Fiziksel Kuruma

Solvent Buharlaşması

- Kimyasal Kuruma

Polimerizasyon

* Kondensasyon

* Katılma

Oksidasyon Polimerizasyonu

Boya filminin oluşum mekanizmaları, boyaların kuruma sırasında, yüzeye uygulanan boyanın kurlenmeyi gerçekleştirme şekline bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Boya filminin kuruması yani kurlenmesi sırasında, sıvı halden katı hale geçişin yalnızca çözücü buharlaşması gibi fiziksel yollar ile gerçekleştiği mekanizmalar fiziksel kuruma; polimerizasyon ve ağ yapısı oluşturan kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleştiği mekanizmalar ise kimyasal kuruma sınıfında yer almaktadır.

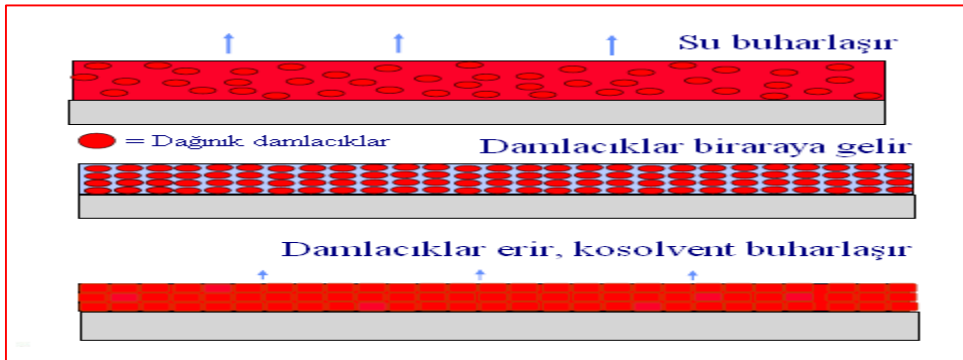
2.9.1. Fiziksel kuruma

Boyaların fiziksel kuruma ile gerçekleştirdiği film oluşumu mekanizması Solvent Buharlaşması şeklinde gerçekleşmektedir.

Solvent buharlaşması

Boya filmi oluşum mekanizmalarında fiziksel kuruma, solvent buharlaşması şeklinde gerçekleşmektedir. Bu mekanizmada, boyanın içindeki uçucu sıvıların (çözücü/solvent) buharlaşması ile bağlayıcı moleküller birbirine yaklaşmakta ve katı bir film tabakası meydana gelmektedir. Kimyasal bağın oluşmadığı solvent buharlaşması ile kurumada, solventin içinde çözülmüş haldeki lineer polimer, bir film oluşumu göstermektedir.

Solvent buharlaşması ile kuruma yönteminde oluşan film, uçan çözücülere temas ettirildiklerinde tekrar yüzeyden çözünebilmekte, bu nedenle termoset (kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan) karakterde bir film oluşumu gerçekleşmemektedir. Solventin oda sıcaklığında boyadan uçuşması beklenir ve bu işlem 10 ila 30 dakika arasında gerçekleşmiş olur; fakat fırında ısıtılarak da buharlaşmanın ve film oluşumunun hızlandırılması sağlanabilmektedir.



Şekil 2.10. Solvent buharlaşması

Solvent buharlaşması ile kuruyan boyaların reçinelerine;

- Alkol,
- Klor Kauçuk,
- Vinil,

- Bitümlü,
- Selülozik reçineler örnek verilebilir.

2.9.2. Kimyasal kuruma

Boyaların kimyasal kuruma ile film oluşumu. polimerizasyon ve oksidasyon (oksidatif) polimerizasyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir.

Polimerizasyon

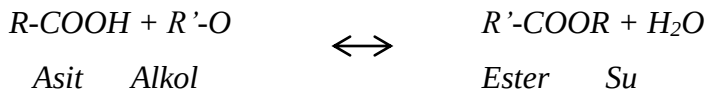
Polimerizasyon, reçine bileşenlerinde yer alan ve ayrı ayrı muhafaza edilen polimer ve kopolimerlerin, boya imalatı sırasında belirli oranlarda karıştırıldığında esnek bir film tabakası meydana getirdiği kimyasal reaksiyondur.

Polimerizasyonda oluşan film, oda sıcaklığında yeterince sert ve kalıcı değildir, istenen sertlik ve dayanım için çapraz bağlanma gerektirir.

Polimerizasyon, kondensasyon ve katılma olmak üzere iki başlıkta incelenmektedir.

Kondensasyon polimerizasyonu

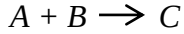
Kondensasyon polimerizasyonu, poli-fonksiyonel monomerlerin küçük bir molekül çıkararak gerçekleştirdiği esterleşme, amidleşme gibi kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Monomerlerin en az iki tane OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel grubu taşıyor olması ön koşuldur.



Kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonunun gerçekleşmesi için boya cinsine bağlı olarak 90-200 °C’de yüksek ısı gerekmektedir. Reaksiyonda Melamin Formaldehit (MF) ve Üre Formaldehit (ÜF) en sık kullanılan amino reçinelerdir. Alkit, polyester ve akrilik amino reçineleri kondensasyon polimerizasyonu ile boya filmi oluşturan tipik reçinelere örnek verilebilir.

Katılma polimerizasyonu

Katılma (zincir) polimerizasyonu, monomer moleküllerinin, birleşmekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla bağlandığı kimyasal reaksiyondur. Hızlı zincir büyümesi gerçekleştiği için katılma polimerizasyonu reaksiyonunda yalnızca polimer ve henüz reaksiyona girmemiş monomer bulunmakta, yan ürün oluşmamaktadır.



Katılma polimerizasyonu yüksek ısı gerektirmemektedir. Reaksiyon oda sıcaklığında dahi gerçekleşebilmektedir. Bağlayıcının kimyasal yapısına bağlı olarak değişmekte olan bu tip kuruma reaksiyonları bazı durumlarda 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşirken, 10-15 °C altındaki sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleşmemektedir.

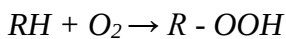
Katılma polimerizasyonuna iki bileşenli sistemler (2K/2 Komponent) örnek verilebilir. İki bileşenli boyaların kullanım ömrü sınırlı olması sebebiyle, bu tip kurumalı boyalar belirli oranlarda karıştırılmalı ve kullanım miktarı kadarı inceltilmelidir. Epoksi- Poliamid, Polyester- İzosiyanat ve Akrilik- İzosiyanat reçineleri katılma polimerizasyonu ile film oluşturan tipik reçinelerdir.

Oksidasyon polimerizasyonu

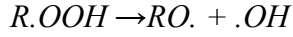
Oksidasyon ile kuruma, bağlayıcı moleküllerinin havadaki oksijen ile reaksiyona girerek kimyasal bağlar oluşturması temeline dayanmaktadır. Kuruyan yağlı boyalar ve alkit reçineli boyalarda uygulanabilen bu kuruma mekanizması ile oluşan filmin kimyasal ve su dayanımı zayıftır. Bu tip film oluşturan boyalar, kutusunun içinde dahi bir şekilde oksijen ile temasa geçtiğinde boyanın üstüde kabuk bağlayabilmektedir ve sararma eğilimi göstermektedirler.

Oksidasyon reaksiyonu çift bağlı yağ asidi içeren bağlayıcı ile havadaki oksijenin reaksiyona girmesi ile gerçekleşmektedir (Gorkum ve Bouwman, 2005).

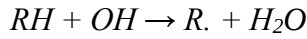
- RH yağ asidi ester olarak kabul edildiğinde oksijen ile reaksiyona girerek hidroperoksit oluşturur.



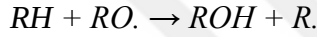
- Hidroperoksit kararlı yapıda olmadığı için iki serbest radikale ayrışır ve hidroksil radikali açığa çıkar.



- Bir başka ester molekülü açığa çıkan hidroksil radikali ile birleşerek alkali radikali oluşturur.



- Bir başka ester molekülü ise diğer serbest radikalle reaksiyon gerçekleştirir.



Oksidatif kuruma esnasında yağdaki konjuge ve izole bağların bulunduğu karbonda gerçekleşen reaksiyonlar sonucu RO., R., .OH serbest radikalleri açığa çıkmaktadır. Reaksiyonlar sonucu birleşen moleküller giderek polimerleri oluşturmaktadır (Soucek ve diğerleri, 2011).

Oksijen konsantrasyonunun boya filmi üzerinde fazla olması nedeniyle polimerizasyona bağlı olarak ilk kuruma yüzeyde gerçekleşir ve oksijen alt tabakalara nüfuz ettikçe kuruma yüksek viskozitede kuru bir film oluşana kadar devam eder. Bu nedenle film oluşumu uzun zaman almaktadır.

Oksidatif kurma gerçekleştiren boyalarda kullanılan kurutucuların; oksijenin boya filmine geçişini hızlandırmak ve peroksitlerin serbest radikallere dönüşünü hızlandırmak şeklinde iki fonksiyonu vardır. Kobalt ve mangan gibi primer kurutucular her iki fonksiyonu da yerine getirirken kurşun ve kalsiyum gibi sekonder kurutucular ise yalnızca oksijen geçişini hızlandırmaktadır.

Oksidasyon polimerizasyonu ile kuruma mekanizmasında fırın kullanımı yalnızca solvent uçuşunu hızlandırmaktadır. Kuruma tamamlandıktan sonra oksitlenme devam edeceğinden aşırı film oluşumuna bağlı olarak da film tabakası kırışıp çatlayabilmektedir. Bununla birlikte, antikorozyf pigment kullanımı ile korozyon dayanımları yüksektir.

Boya filmi oluşturmamakla birlikte oldukça kırılğan yapıda bir boya tabakası oluşturan bir diğer mekanizma ise nemle k r lenmedir. Hidroliz olarak da bilinen nemle k r lenme için minimum nem miktarı yeterlidir. Poliüretan ve etilsilikat gibi çinko miktarı fazla olan astarlar nem ile k r lenmektedir. Nem ile k r lenme sonucu üretan, karbondioksit (CO₂) salarken,  inkoca bol astarlar ise etil alkol salmaktadır.

2.10. Boyaların Kuruma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması

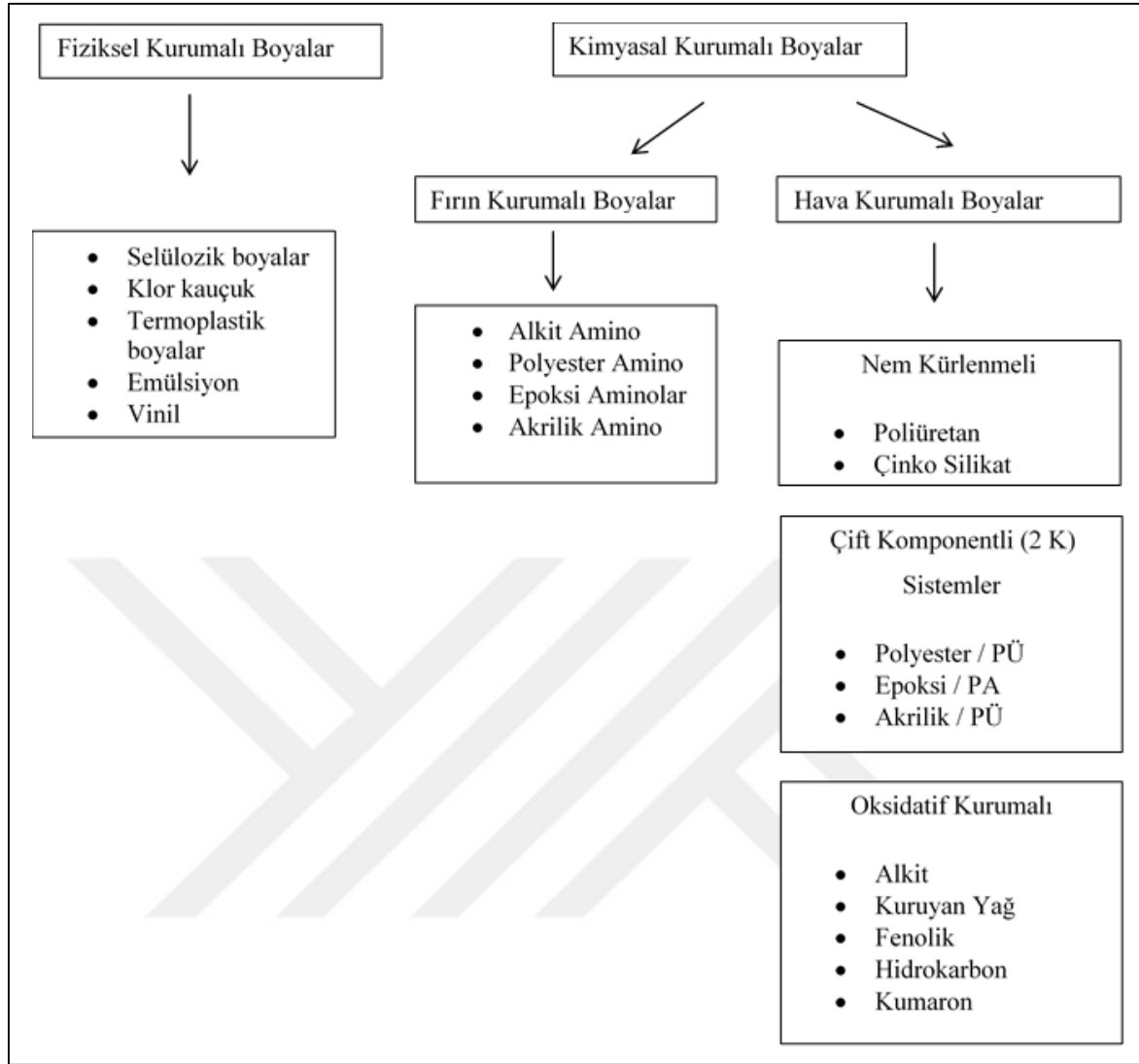
Boylar, kuruma mekanizmalarına göre fiziksel kurumalı boylar ve kimyasal kurumalı boylar olmak üzere iki ana b şlık altında sınıflandırılmaktadır. Kimyasal kurumalı boylar ise kendi içinde Fırın Kurumalı Boyalar ve Hava Kurumalı Boyalar şeklinde ikiye ayrılmaktadır.

Fırın kurumalı ve hava kurumalı boyların, boyanın kalite ve performansını etkileyen çeşitli parametreleri  izelge 2.4’ de karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.4. Fırın kurumalı ve hava kurumalı boyların karşılaştırılması

Özellik	Fırın Kurumalı Boyalar			Hava Kurumalı	
	Alkid – Amino Parlak	Polyester – Amino Parlak	Akrilik – Amino Parlak	Antikoroziyon Alkid	2 K Epoksi
Parlaklık	İstenilen parlaklık	İstenilen parlaklık	İstenilen parlaklık	İstenilen parlaklık	İstenilen parlaklık
Elastikiyet	++	++	+	++	++
Kimyasal Direnç	+	++	++	+	++
Su Direnci	+	++	++	++	+++
Korozyon Direnci	+	+	+	+++	+++
UV – Con	7	8	10	6	5
Dış (solma) Dayanımı	8	10	10	7	5
Uygulama Kolaylığı	++	+	+	+++	+
Fiyat / Kg	125	157	150	100	136

Şekil 2.11’de kuruma mekanizmalarına göre boyların sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Kuruma mekanizmalarına göre boyalar

2.11. Boyaların İşlevlerine Göre Sınıflandırılması

Boyalar işlevlerine göre;

- Astar
- Arakat
- Bazkat
- Sonkat
- Vernik
- Macun şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Astarlar; boyanın uygulanacağı yüzeye yapışmalarını ve korozyonun boya filminin altına geçerek yüzeyin zarar görmesini engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Su veya yağ bazlı olabilen astar boyalar, yüzey üzerindeki pürüzleri gidererek düzgün bir tabaka üzerinde renk uygulama imkanı sağlamaktadırlar. Astarlar mevcut bir boya üzerine uygulandığında üzerine gelecek yeni rengin de kalıcı olmasını sağlamaktadır. Yüzey hazırlamasının ardından yapılan astar boyanın temelini oluşturmaktadır.

Arakat; istenilen tabaka kalınlığını sağlamak amacıyla astar ve son kat arasında uygulanan boya katıdır.

Bazkat

Son kat boya uygulanmadan önce, boya filminin altında pürüzsüz bir yüzey oluşturmak amacıyla yüzeydeki çizikler ve boşlukları doldurmak amacı ile uygulanan boya katıdır. Son kat boyanın iyi yayılmasını kolaylaştırmakta ve boyaya iyi bir görünüm sağlamaktadır. İçerisinde katkı ve dolgu maddeleri yüksek bir boya katı olması sebebiyle son kat uygulanmadan önce tamamen kurumaları gerekmektedir.

Sonkat

Boya gamının en üst tabakasını oluşturmaktadır, bu nedenle yüzeyleri dış etkilere karşı dayanımı yüksek olmalıdır. Yüzeyi koruyarak dekoratif bir görünüm kazandıran ve örtücülükleri yüksek olan boya katıdır.

Vernik

Boya içindeki pigmentlerin çıkarıldığında oluşan kimyasal malzemedir. Renk verici pigmentlerin bulunmaması sebebiyle saydam bir organik kaplama malzemesidir. Vernik saydam olması sebebiyle yüzeyin kendi renginin, boya üzerine atıldığında boyanın kendi renginin korunmasını sağlamaktadır.

Macun

Boya uygulaması yapılacak olan yüzeydeki çukur, derin çizik gibi pürüzlerin giderilmesi için spatula ile sorunlu bölgelere uygulanan düşük pigment miktarı ve yüksek dolgu ile katkı

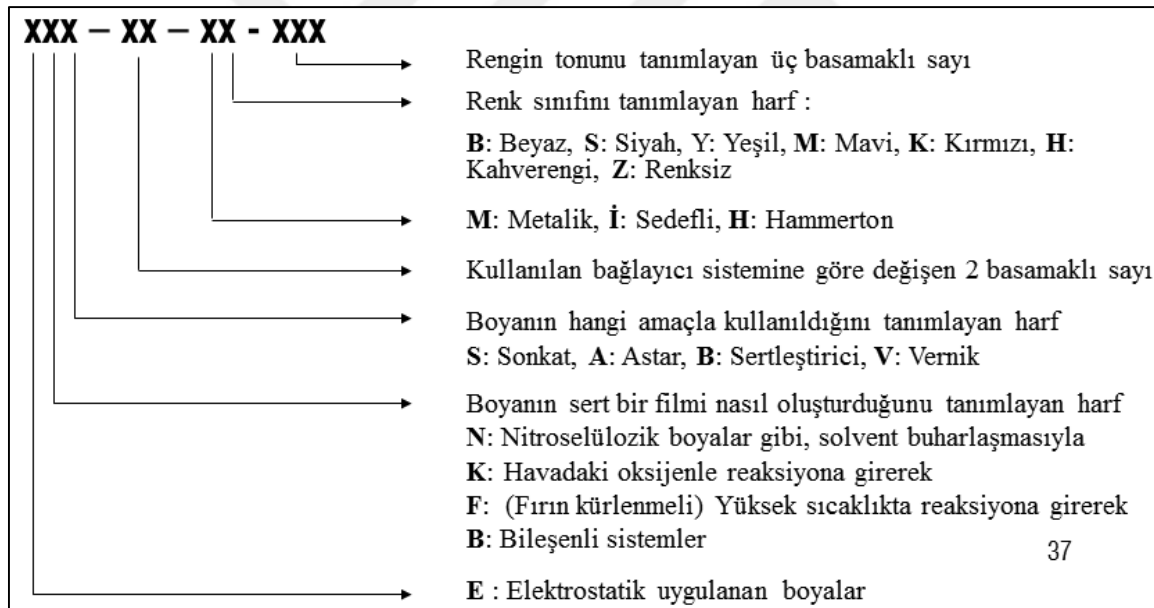
maddesi içeren ve yüzeyin tamamının aynı yüksekliğe gelmesini sağlayan kimyasal malzemelerdir. Macun üzerine boya uygulaması yapılmadan önce arada astar uygulaması yapılmalıdır.

2.12. ANK Kodlama Sistematığı

ANK kodlama sistematığı boya, tiner, vernik, astar ve sertleştirici gibi kimyasalların renk tonu, renk sınıfı, bağlayıcı sistemi, bağlayıcının film oluşturma mekanizması gibi özelliklerini belirtmeye yarayan kod sistemidir.

- Boya, vernik, astar, sertleştirici vb ürünler için ANK kodları

İki (üç) harf- iki basamaklı sayı- iki harf - üç basamaklı sayı

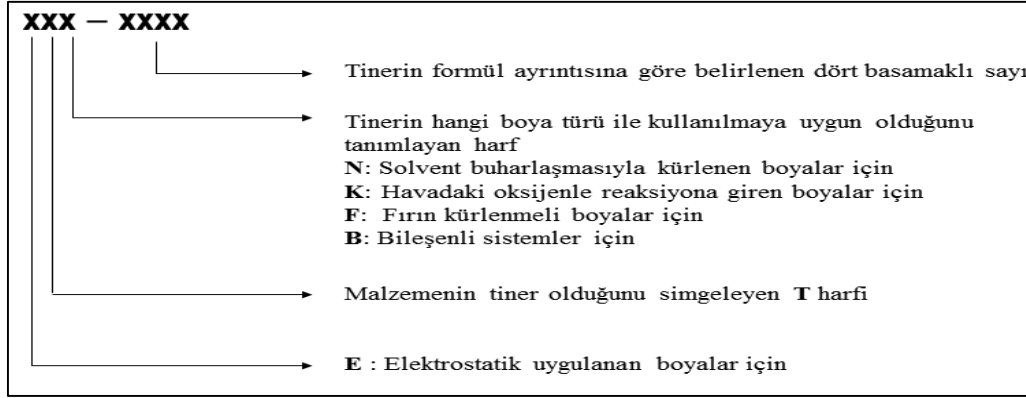


37

Şekil 2.12. Boya, vernik, astar, sertleştirici vb ürünler için ANK kodları

- Tinerler için ANK kodları

İki (üç) harf- dört basamaklı sayı



Şekil 2.13. Tinerler için ANK kodları

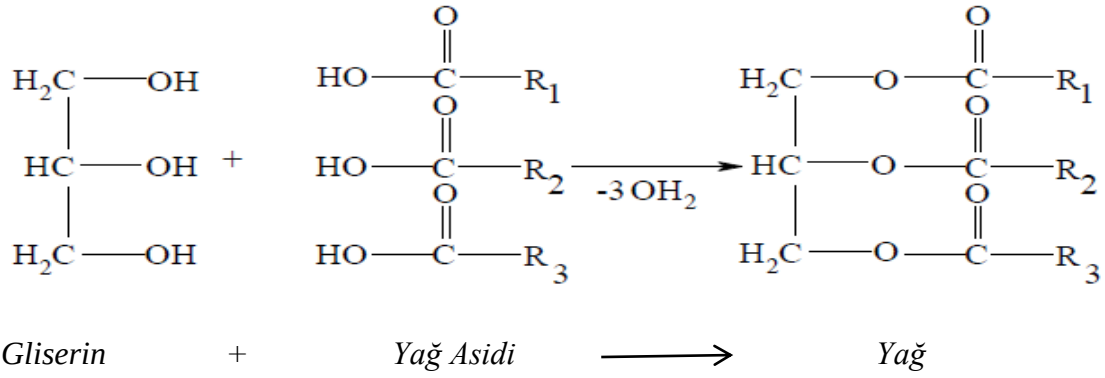
Boya ambalajları üzerinde kullanılan çeşitli piktogram ve işaretlerin anlamları ise şu şekildedir:

- T ; T+ : Zehirli ; çok zehirli
- Ee : Patlayıcı
- Xn : Zararlı
- Xi : Tahriş edici
- F : Kolay alevlenir
- F+ : Çok kolay alevlenir
- C : Aşındırıcı
- O: Oksitleyici

2.13. Yağlar

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) yağ asitlerinin gliserinle oluşturduğu esterlerdir. Sıvı, katı, bitkisel ve hayvansal yağların tümü trigliserit adı verilen esterlerdir.

Yağlar uzun, düz zincirli, çift karbonlu monokarboksili asitler olup, saf yağın bileşiminde C, H ve O elementler bulunmaktadır. Yağ oluşumunda üç değerli bir alkol olan gliserin üç mol yağ asidi ile birleşerek esterleşme reaksiyonu gerçekleştirmektedir. Temelde bir yağ oluşum reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Saf yağ bileşimleri suda çözünmemekle birlikte organik çözücülerin çoğunda çözünmektedir. Boya endüstrisinde büyük önem taşıyan yağlar, boya vernik ve çeşitli bağlayıcıların üretiminde kullanılmaktadır. Yağlar en sık kullanılan alkit reçinelerinin önemli bir hammaddesidir.

Yağlar çok farklı özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Kaynaklarına göre sınıflandırıldığında; bitkisel, hayvansal, madeni, eteri yağlar ve mumlar şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Yağların davranış, fiziksel ve kimyasal özellikleri, bileşimlerindeki yağ asitlerinin oranına ve yapısına bağlı olarak gelişmektedir. Yağların içerdikleri yağ asitlerinin göre sınıflandırılması Çizelge 2.5’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Yağların içerdikleri yağ asitlerine göre sınıflandırılması (Gündüz, 2007:50)

1. Grup Yağlar	2. Grup Yağlar
Keten Soya Zeytin Mısır Günebakan (Ay Çiçeği) Saf çiçeği (Yalancı Safran) Fıstık Pamuk Hindistan cevizi Mısır Tol (Ağaç Yağı)	Tung (Çin Yağı) Kastor (Hint Yağı) Balık Oytisika

Birinci grup yağlar, farklı oranlarda aynı yağ asitlerini içerirken, ikinci grup yağlar farklı yağ asitlerini içermektedir. Bitkisel yağların büyük çoğunluğu birinci grupta yer almaktadır.

2.13.1. Yağ asitleri ve çeşitleri

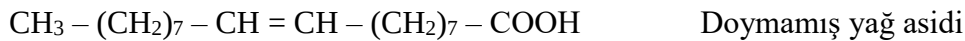
Yağ asitleri çifte karbonlu, düz zincirli, monobazik organik asitlerdir. Yağ asitlerinin zincir uzunlukları farklılık göstermektedir. Yağ asitlerinin zincir uzunluğu, dolayısıyla molekül ağırlığı, üzerindeki çifte bağların birbirlerine göre konumu fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde büyük etkiye sahiptir. Yağ asitleri zayıf asit karakterinde olup, suda çözünürlükleri zincir uzunlukları ile ters orantılı şekilde azalan tuzları oluşturmaktadır. Uzun zincir yapısına sahip yağ asitlerinin alkali tuzları yüzey aktif özelliktedir ve su içerisinde hidrolize olmaktadır. Yağ tuzları, yağların sabunlaştırılması ile elde edilmektedir. Oluşan tuzların asitler ile reaksiyonu sonucunda ise yağ asitleri elde edilmektedir.

Yağ asitlerinin alkil grubunda bulunan bağların tamamı tek bağ (sigma) ise, doymuş yağ asidi; alkil grubunda bir veya daha fazla çift bağ bulunuyorsa doymamış yağ asidi şeklinde tanımlanmaktadır. Doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında katı halde iken doymamış yağlar ise sıvı halde bulunmaktadır. Bütün yağların yapısında çift karbon sayılı doymamış yağlar bulunmaktadır (Oyman ve diğerleri, 2005).



Palmitik asit

Stearik asit



Oleik asit

Çizelge 2.6. Bazı doymamış yağ asitleri (Overbeek, 2010)

Adı	Karbon Sayısı	Formülü
Butirik asit	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Kaproik asit	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Kaprilik asit	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Kaprik asit	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Laurik asit	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Miristik asit	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitik asit	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearik asit	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Arakhidik asit	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$

Asetik asit ilk çift karbonlu asit olup, yağlarda bulunmamaktadır. Çizelge 2.7’de bazı doymuş yağ asitleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.7. Bazı doymuş yağ asitleri (Overbeek, 2010)

Adı	Karbon Sayısı	Formülü
Oleik asit	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (1 çift bağ)
Linoleik asit	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (2 çift bağ)
Linolenik asit	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (3 çift bağ)
Arakhidonik asit	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (4 çift bağ)

Düz zincirli yağ asitleri yapılarında çift sayıda karbon atomu bulundurmaktadır. İzo yağ asitleri de yapılarında çifte bağ bulundurmaktadır fakat zincir yapıları dallanma göstermektedir. Yağ asitleri çok farklı yapılarına karşın belirli gruplar halinde sınıflandırılabilir. Düz zincir yapısına sahip yağ asitleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Doymuş yağ asitleri

- Monokarbonik yağ asitleri
- Dikarbonik yağ asitleri

- Doymamış yağ asitleri

- Çift bağlı yağ asitleri (alken yapısında olanlar)

* Monoen yağ asitleri

* Polien yağ asitleri

- İzolen yağ asitleri
- Konjuge yağ asitleri
- Üç bağlı doymamış yağ asitleri (alkin yapısında olanlar)

Yağ asitlerinin içindeki çifte bağ sayısı arttıkça havadaki oksijenle birleşerek sertleşmeyi sağladığı için, çifte bağ oranı yüksek yağlara kuruyan yağlar denir. Çifte bağ sayısı az olanlara yarı kuruyan yağ, çok az olanlara kurumayan yağlar adı verilmektedir.

Boya yapımında kullanılan, havanın oksijeni ile kuruyan, yağların yüksek oranda çifte bağları içermesi gerekmektedir.

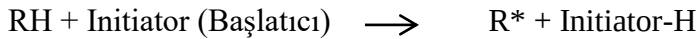
2.13.2. Yağların kuruması

Yağların içindeki yağ asitlerinin havanın oksijeni ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşturduğu bağlar kuruma olarak adlandırılmaktadır. Boyanın içindeki doymamış yağ asidi üzerinde yürüyen zincir reaksiyonlar sonucu kuruma ve sertleşme gerçekleşmektedir. Doymamış yağ asitlerinin oksijenle bağ kurması ile ilerleyen bu zincirleme prosese otooksidasyon adı verilmektedir (Hubert ve diğerleri, 1997).

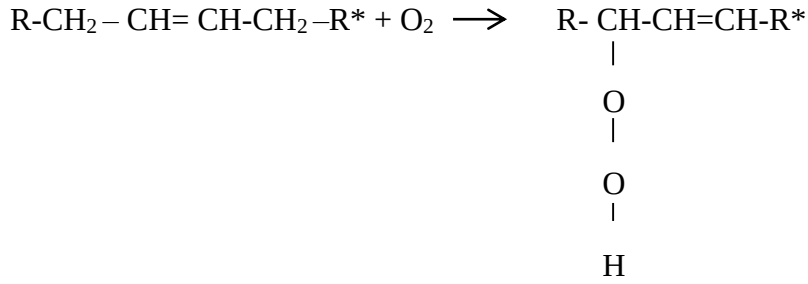
Yağların kuruması, aşağıdaki birbirini takip eden dört temel genel faz kapsamında gerçekleşmektedir:

- Başlangıç Periyodu (Induction period)
- Hidroperoksit Oluşumu (Hydroperoxide formation)
- Hidroperoksidin serbest radikaller şeklinde bozunması (Hydroperoxide decomposition into free radicals)
- Polimerizasyon ve çapraz bağlanma (Polymerisation/crosslinking)

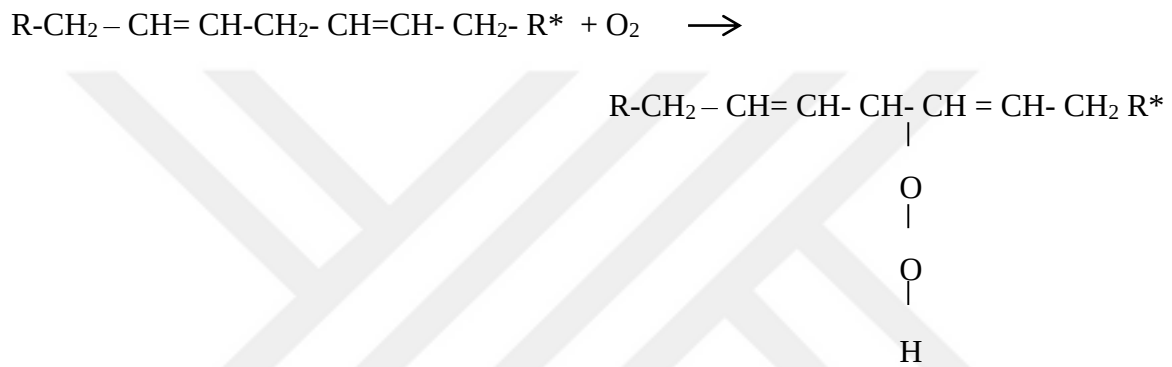
Yağ asitleri ile başlatıcı türlerin etkileşmesi sonucunda çift bağlı karbon radikalleri oluşmaktadır. Zincirleme reaksiyonları başlana bu adıma başlangıç periyodu denilmektedir.



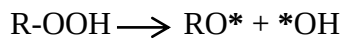
Yağ asidinin iki tane çift bağ içeren bir molekül olduğunu düşelim. Yağ asidi havadaki oksijen ile reaksiyona girmesi, α - C atomu denilen çift bağdan bir önceki veya bir sonraki $-\text{CH}_2 -$ üzerinde gerçekleşmektedir. Havadaki oksijenin aktif $-\text{CH}_2 -$ ile birleşmesi sonucunda hidroperoksitler oluşmaktadır. Bir yağ asidinin oksijenle gerçekleştirdiği zincirleme reaksiyonlar aşağıda sıralanmaktadır (Reich ve Stivala, 1969).



Birbirine yakın iki tane çift bağ olması durumunda ortadaki aktif -CH₂ - her iki çift bağın etkisinde kalarak hidroperoksit oluşumu hızlanmaktadır.



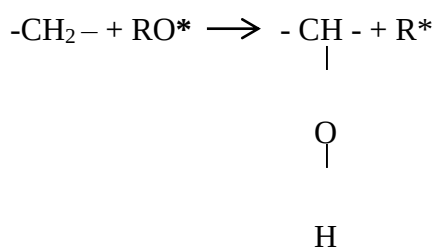
Hidroperoksitler kararsız yapılarından dolayı bozularak radikalleri oluşturmaktadırlar.



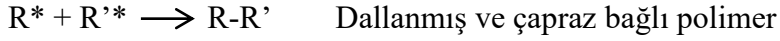
Hidroperoksit moleküllerinin birbirine çok yakın olması durumunda su açığa çıkarabilirler.



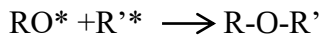
Oluşan radikaller başka bir zincir üzerindeki -CH₂ - ile birleşerek, radikal aktarımı denilen yeni radikaller oluşturabilirler.



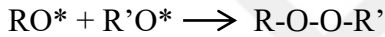
R^* radikalindeki serbest elektron, zincirdeki çift bağın yanında bulunan α - C atomu üzerinde yer almaktadır. Bu yüze iki tane radikalın birleşmesiyle dört dallı bir molekül oluşmaktadır.



Polimerizasyon ve çapraz bağlanma aşamasında, serbest radikallerin farklı zincirlerde yer alması ve birbirleriyle etkileşmesi sonucunda çapraz bağlı termoset polimerler oluşmaktadır.



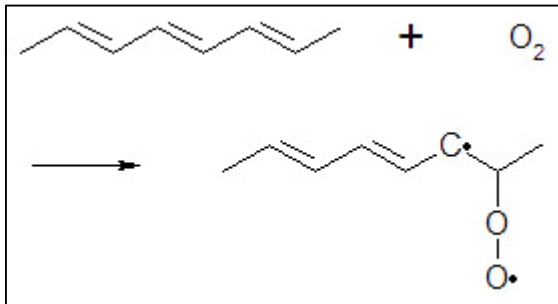
İki zincirin bir eter bağı ile oksijen köprüsü oluşturarak bağlanması ile çapraz bağlanma gerçekleşir.



Oluşan zincir birleşmeleri çok uzun sürmemekle birlikte zincirlerin birbiriyle kurduğu çapraz bağlar sonucu bir ağ yapı ortaya çıkmaktadır. Oluşan ağ yapı sayesinde yağ ve dolayısıyla boyalar sertleşmekte ve kuruma bu şekilde gerçekleşmektedir.

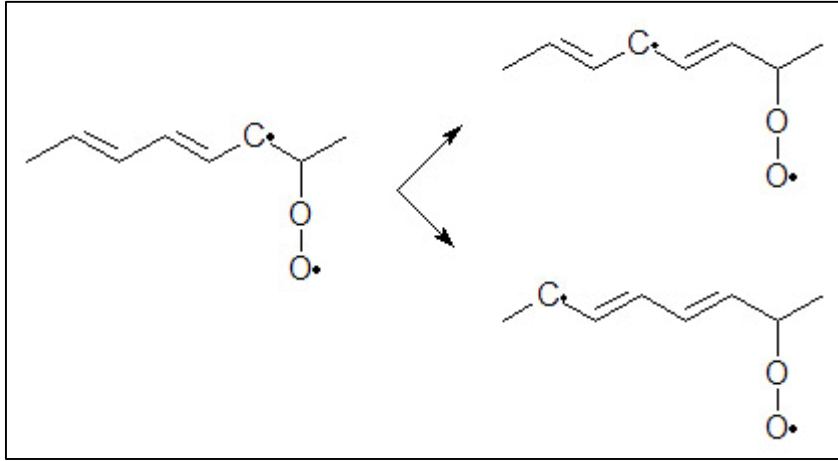
Konjuge durumda doymamış bağların bulunması durumunda başlangıç aşaması daha farklı bir yolla gerçekleşmektedir (Muizebelt ve diğeleri, 1998).

Konjuge durumdaki doymamış bağlar oksijenle reaksiyona girerler.



Şekil 2.14. Konjuge doymamış yağların reaksiyonu

Oluşan molekülde çift bağ teke inerek ortaya gelmiştir. Bu molekülün bozunması sonucu yeni radikaller oluşur.

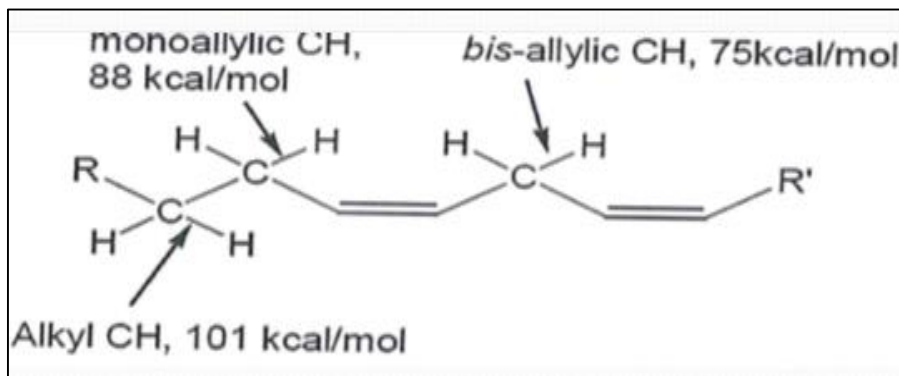


Şekil 2.15. Radikallerin oluşumu

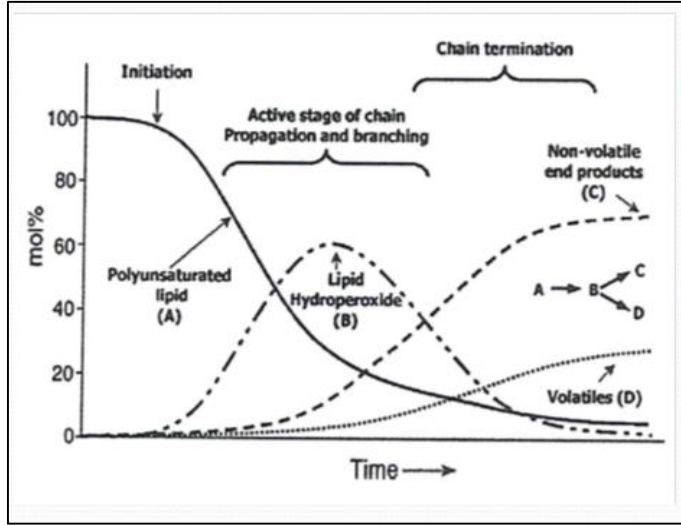
Oluşan yeni radikaller bu aşamadan sonra yukarıda anlatıldığı şekilde çapraz bağlarla örülü bir ağ yapısı meydana kurarlar.

Konjuge olmayan çoklu doymamış yağ asitlerinin zincirleme reaksiyon için aşırı duyarlılığı bis-allylic hidrojen atomlarının varlığından ileri gelmektedir. Bu hidrojen atomları diğerlerine göre düşük bağ enerjisine sahiptirler (Bentley ve Turner, 1998).

Bis-allylic hidrojen atomlarının düşük bağ enerjili olmaları, kurutucu olarak kullanılan elementler(kobalt, mangan, kurşun vb.), özel radikal reaksiyon başlatıcılar veya radyasyon tarafından kolaylıkla koparılmasını sağlamaktadır. Kolaylıkla oluşan serbest yağ radikalleri atmosferik hidrojen ile birleşerek zincir reaksiyonu yürüten serbest peroksi radikallerine dönüşmektedir. Şekil 2.14’de yağ asitlerindeki çeşitli CH bağlarının bağ enerjileri gösterilmektedir (Bentley ve Turner, 1998).



Şekil 2.16. Yağ asitlerindeki çeşitli CH bağlarının enerjileri (Gorkum ve Bauwman, 2005)



Şekil 2.17. Yağ asidi oto-oksidasyonu ürün - zaman grafiği (Ploeger ve Chiantore, 2012)

Yağların kuruması sırasında oluşan zincirleme reaksiyona ait ürün- zaman grafiği Şekil 2.15’de gösterilmektedir. Reaksiyon başladıktan sonra peroksit ve hidroperoksit oluşumu artar. Hidroperoksitler oluştukça, yağ asitlerinin konsantrasyonu düşmektedir. Bir noktadan sonra hidroperoksit miktarı maksimuma ulaşır ve daha sonra düşmeye başlar. Hidroperoksitlerin bozunması sonucunda uçucu olmayan ve alkoller, ketonlar, aldehitler gibi oksijen içeren uçucu ikincil ürünler de oluşmaktadır (Jones, 2003).

2.14. Kuruma İndisi

Yağın içindeki toplam çifte bağ sayısı “iyot sayısı” ile belirlenmektedir. İyot sayısı doymamış yağlarla tepkimeye giren iyotun miktarına göre hesaplanmaktadır. Doymamış bağları yüksek olan yağların iyot sayısı da yüksek olacaktır. İyot sayısının artması, çifte bağ sayısının fazla olduğunu ve dolayısıyla kurumanın da fazla göstermektedir.

İyot sayısı 140’un üzerinde olan yağlar kuruyan yağlar, iyot sayısı 140- 125 arasında olanlar yarı kuruyan yağlar ve 125’nin altında olanlar ise kurumayan yağlar olarak sınıflandırılmaktadır. İyot sayısı Yağın, Wijs çözeltisi içindeki iyot monoklorür ile tepkimesi sonucu çift bağlara iyot bağlanması temeline dayanan Wijs Metodu ve Hanus Yöntemiyle tayin edilmektedir (MEB, 2014:45).

Yağ asitlerinin ve yağların kuruma özellikleri, içindeki linoleik asit (iki doymamış bağ içerir) ve linolenik asit (üç doymamış bağ içerir) yüzdelere göre hesaplanan, Kuruma İndisi adı verilen bir bağlantı ile belirlenmektedir (Gündüz, 2007).

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

Kuruma indisi 70'in üzerinde olan yağlar, kuruyan yağlardır. Keten yağı, linoleik asit ve linolenik asit oranının en küçük olduğu yağdır. Keten, oytısika, tung, dehidre kastor ve balık yağı kuruyan yağlara örnektir. Saf çiçeği, günbakan, soya ve ağaç yağları az kuruyan; pamuk, kastor ve Hindistan cevizi yağları ise kurumayan yağlara örnek olarak verilebilir.

2.15. Yağların Özelliklerinin Belirlenmesi

Yağların çeşitli fiziksel özelliklerine bu bölümde kısaca değinilmektedir (Gündüz, 2007).

Viskozite

Yağların akmaya karşı gösterdiği viskozitesi değişik yöntemlerle bulunabilmektedir. Viskozitenin belirlenmesi için en basit yöntem viskozitesi bilinen bir referansla karşılaştırmaktır. Gardner tüpleri kullanılarak bu karşılaştırma yapılabilir.

Doymamışlık

Yağların doymamışlık derecesinin içerisindeki çifte bağ miktarına bağlıdır. Yağların doymamışlık seviyesi, iyot sayısı ile tayin edilmektedir.

Erime derecesi

Doymamışlıkla ilgilidir. Yağların içindeki doymuş yağ asitleri ne kadar fazla ise erime derecesi o kadar yüksektir. Yağa asitlerinin zincir uzunluğu arttıkça erime noktası yükselmektedir.

Asitlik

Yağlar ester olsalar da içlerinde bir miktar serbest yağ asitleri bulunmaktadır. Serbest yağ asitleri yağların yapısındaki trigliserit yapıya bağlı değildir. Yağlardaki asit değeri; 1 g yağın nötrleşmesi için gereken potasyum hidroksitin (KOH) mg cinsinden değeri şeklinde ifade edilir. Serbest yağ asitlerinin artması ya da yüksek olması, oksidasyona olan kararlılığın düşmesi anlamına gelmektedir. Serbest yağ asitliği yağlarda ilk başta da olabileceği gibi, yağdaki trigliserit yapının çeşitli faktörlerle hidrolize olmasının bir sonucudur (Wq̇sowicz ve diğ̇erleri, 2004).

Sabunlaşma değeri

Yağlarda bulunan serbest yağ asitleri potasyum hidroksitin (KOH) ile tepkimeye girerek sabunlaşmaktadırlar. Tıpkı asitlik gibi sabunluk değeri; 1 g yağın sabunlaşması için gereken potasyum hidroksitin (KOH) mg cinsinden değeridir. Yağların kimyasal saflığı hakkında asitlik ve sabunlaşma değeri bilgi vermektedir.

Safsızlık

Yağların safsızlığını, yağların bekletilmesi sonunda dibe çöken çeşitli yabancı maddelerin miktarı belirlemektedir.

Ayrılma

Yağın 300 °C'ye ısıtılması sonucu dibe çöken madde miktarı şeklinde ifade edilmektedir.

Renk

Yağların rengi içindeki yağ asitlerinin cinsine göre değişebileceği gibi içindeki organik maddelerden dolayı rengi koyu olabilmektedir. Renk, içindeki organik maddelerin çeşitli alkalilerle arıtılması sonucu açılabilir, berraklaştırılabilir. Renk ölçüsü, standartlarla kıyaslanarak tayin edilebilmektedir.

2.16. Alkit Boyalar

Alkit boyalar, ev, mobilya ve metal eşyalarda yaygın kullanım alanına sahip dekoratif ve kaplama amaçlı boyalardır. Günümüzde en yaygın kullanılan boya bağlayıcıları olan alkit reçineleri de ABD’li kimyacılar Kienle ve Fergusson tarafından, 1928’de geliştirilmiş, yaygın kullanılmaları İkinci Dünya Savaşından sonra başlamıştır.

Alkit ismi, polihrik ALcohol’lerin AL’si ve polibazik aCID’lerin CID kısmı alınarak orijinal adı olan “alcid” kelimesinden türetilmiştir. Alkit isminin kökeni, alkol ve organik asitlerden oluşmakta olduğunu yansıtmaktadır. Yağ esaslı boyalara da genellikle alkit denilmektedir (Tanase ve diğerleri, 2004).

Alkitler, yağ ya da yağ asidi ile modifiye edilen bir tür poliester sentetik reçine olup, temelde polihidrik alkol ve dibazik asitlerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır.

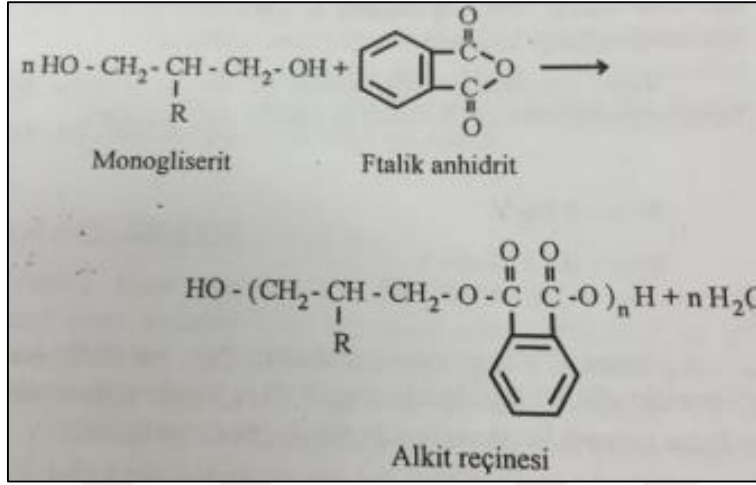
Çizelge 2.8’de bazı poliyoller (polihidrik alkol) ve dibazik asit bileşiklerine örnekleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. Bazı poliyoller ve dibazik asitler

Poliyoller		
Gliserin	Pentaeritrol	Sorbitol
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$
Dibazik Asitler		
Maleik asit	Adipik Asit	Tereftalik asit
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{C}-\text{OH} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \end{array}$
Trans- şekli fumarik asittir; her ikisi de poliester, alkid reçine, plastifiyan, ve yağlama yağı üretiminde kullanılır.	Alifatik bir dibazik asittir; poliester, poliamid ve alkid reçine üretiminde kullanılır.	Aromatik bir dibazik asittir; alkid reçine ve polietilen tereftalat üretiminde kullanılır.

Alkit boyalarda kullanılan bağlayıcı türü alkit reçinedir. Dünyada her yıl yaklaşık 200.000 ton alkid reçinesi üretilmektedir. Üretilen ilk alkitler Glyptal adı verilen gliserol ve ftalik asit bileşikleridir. Bugün bildiğimiz alkitler, koyu renkli Copal reçinelerinin yerine kullanılmaya başlayan açık renkli alkit vernikleri geliştirilerek elde edilmiştir (Lison ve diğerleri, 2001).

Alkit reçineleri monogliseritlerle asitlerin poliestерleşmesi sonucunda oluşmaktadır.



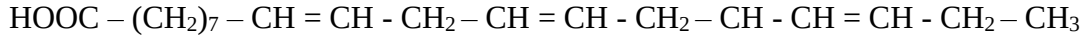
Şekil 2.18. Gliserol ve ftalik anhidritten türetilmiş ideal bir alkid reçinesinin yapısı

Alkit reçinesinin içindeki poliestер reçineye serlik; yağ ve yağ asidi ise esneklik, pigment ıslatma, yapışkanlık ve solventlerle çözünbilme özelliği kazandırmaktadır. Boya ve vernik üretiminde alkit reçinenin yaygın olarak kullanılmasının en önemli sebepleri; film oluşumunu güçlendirmesi, fiziksel ve kimyasal direnç, ısıya ve suya dayanım, silinebilme özelliği, parlaklık ve renk koruma, elastikiyet, sertlik ve yapışma gibi kimyasal yapısının sağladığı bu özelliklerden kaynaklanmaktadır.

Alkit boyalarda kullanılan yağlar;

- Keten Yağı,
- Günebakan Yağı,
- Soya Yağı,
- Balık Yağı,
- Kastor Yağı,
- Hindistan Cevizi Yağı şeklinde sıralanabilir.

Alkit boyalarda çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) tercih edilmektedir. Çoklu doymamış yağların içinde yer alan linoleik asit çabuk kurumasının yanında mekanik kolaylık sağlaması nedeniyle boyaların kuruması ile ilgili çalışmalarda model bileşen olarak alınmaktadır. Soya ve günebakan yağında bol miktarda bulunan linoleik asit gösterimi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Oyman, 2005).



linoleik asit

2.16.1. Alkitlerin sınıflandırılması

Alkit reçineleri kuruma özelliklerine göre ve yağ asidi miktarına (uzunluğuna) göre sınıflandırılabilmektedir.

- Kuruma Özelliklerine göre;

- * Kuruyan Yağlı Reçineler (çoğunluğu doymamış yağ),
- * Kısmen Kuruyan Yağlı Reçineler (reçine-karışım)
- * Kurumayan Yağlı Reçineler (çoğunluğu doymuş yağ)

- Alkitler içerisindeki yağ asidi miktarlarına aşağıdaki üç başlık altında sınıflandırılmaktadırlar;

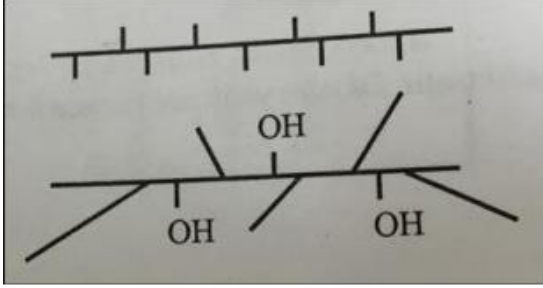
- * Az (kısa) yağlı alkitler
- * Orta yağlı alkitler
- * Çok (uzun) yağlı alkitler

Boya sektöründe az yerine “kısa”, uzun yerine “çok” deme alışkanlığı terimlerin İngilizce çevrilmesinden kaynaklanmakta olup, alkitlerin sınıflandırılması alkit reçinesinin ihtiva ettiği yağ asiti yüzdesine bağlı olarak yapıldığından az, orta ve kısa şeklinde belirtmek daha doğru bir tanımlama olacaktır (Gündüz, 2007).

Az (kısa) yağlı alkitler

Alkit reçinesindeki yağ asiti miktarı %45’in altında olan alkitler, az (kısa) yağlı alkit olarak tanımlanmaktadır. Yağ asitlerinin az olması, iki zincirin birbirine yaklaşmasını fazla engelleyememektedir. Monoglisericit yanında gliserin veya pentaeritritol kullanımı, ana omurga zinciri üzerinde polimerleşme sonucunda uzun dalların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum az yağlı alkitlerde; uzun yan dalların birbiriyle etkileşmesinin, yağ asitlerinin birbiriyle bağlanmasına göre daha kolay olacağı için, reçinenin çok yüksek

viskoziteli olmasına neden olmaktadır. Az yağlı alkitlerin, çok yağlılara göre daha yoğun kıvamlı olması bu durumdan kaynaklanmaktadır (Butcher ve diğerleri, 1999).



Şekil 2.19. Alkit boyaların omurga zinciri (Gündüz, 2007)

Az yağlı alkitlerdeki dallanma yapmayan hidroksil gruplarının varlığı, hidrojen bağları yoluyla zincirler arası bağları arttırmaktadır. Dallanma yapmayan bu hidroksil grupları; az yağlı alkit reçinelerinin diğer reçinelerle kimyasal bağ kurarak reçinelerin harmanlanmasına olanak sağlamaktadır. Az yağlı alkitlerin dallanmaya girmeyen hidroksil grupları ile melaminformaldehit reçinelerin hidroksil veya amin gruplarının su açığa çıkaran reaksiyonu sonucunda, bu iki reçine çapraz bağlarla bağlanmış ve harmanlanmış hale gelmektedir. Bu çapraz bağlanma reaksiyonu 120 °C'nin üstü gibi yüksek sıcaklık gerektirdiğinden, az yağlı alkitlerin kullanıldığı boyalar fırın boyası olarak tanımlanmaktadır. Az yağlı alkitler spray ve daldırma yöntemi ile uygulanabilmekte ve aromatik solventler (ftaliğin göreceli artması nedeniyle genellikle toluen kullanılır) ile inceltilmektedirler.

Orta yağlı alkitler

Alkit reçinesindeki yağ asidi miktarı %45-55 arasında olan alkitler, orta yağlı alkit olarak tanımlanmaktadır. Dekoratif amaçlı boyalarda, deniz ve makine boyalarında ve oto tamir boyarında kullanılmakta olan orta yağlı alkitler, diğerlerine oranla daha az üretilmektedirler. Orta yağlı alkitler fırça, rulo yada spray ile uygulanabilmekte ve alifatik yada aromatik solventler ile inceltilebilmektedirler.

Çok (uzun) yağlı alkitler

Alkit reçinesindeki yağ asidi miktarı %55'ten fazla olan alkitler, orta yağlı alkit olarak tanımlanmaktadır. Yağlı boya olarak bilinen boyalar, çok yağlı alkitlerden üretilmektedir.

Çok yağlı alkitler, inşaat, dekorasyon, hava kurumalı boya sistemlerinde çok yaygın olarak kullanılmakta olan alkit çeşididir.

Çok yağlı alkitlerin geniş kullanım alanına sahip olmaları, içerisindeki yağ asiti miktarının fazlalığından dolayı, yağ asiti moleküllerinin birbirine yakın durması ve çifte bağların açıldıktan sonra kolaylıkla havanın oksijene girerek çapraz bağlar kurabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Çok yağlı alkitlere kolay kuruma avantajı kazandıran bu özellikleri onların boya sektöründe çok tercih edilen reçine türü olmalarını sağlamaktadır.

Bir diğer nedeni ise, çok yağlı alkitlerde, omurga zinciri üzerinde çok sayıda yağ asiti dallanmaları bulunmaktadır. Çok sayıda yağ asidi yan dalların varlığı, iki zincirin birbirine kenetlenip katlanmalarını güçleştirmektedir. Bu özellikleri sayesinde akışkanlık kazanarak fırça ile uygulamada kolaylık sağlamaktadırlar.

Yağ asidi miktarının fazla olması aynı zamanda alifatik hidrokarbonlu çözücülerde daha iyi çözünebilmelerini sağlamaktadır. Çok yağlı alkitler için genellikle White spirit adı verilen, kokulu merkaptanları alınmış gaz yağı özelliğinde petrol türevi bir çözücü kullanılmaktadır. Ayrıca yağ miktarının artması boyanın daha güçlü renk vermesi ve örtücülüğünü arttırdığı için, çok yağlı alkitlerin tercihini arttırmaktadır.

Alkitlerin, içerisindeki yağ asidi miktarının artışına göre çeşitli özellikleri Çizelge 2.9'da kıyaslanmaktadır. (okların yönü, özelliğin artış yönünü göstermektedir)

Çizelge 2.9. Alkit özelliklerinin yağ asidi miktarına göre değişimi (Gündüz, 2007:75)

Alkitteki Yağ Asidi	Havada Kuruma	Esneklik	Fırçalama Kolaylığı	Çözünürlük	Renk	Fırınlama
100	↑	↑	↑	↑	↑	↓
0						

Çizelge 2.10'da Alkit reçinelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları özetlenmektedir.

Çizelge 2.10. Alkid reçinelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları

Kuruma Özelliklerine Göre Sınıflama	Yağ Asidi Miktarına Göre Sınıflama	Özellikleri ve Kullanım Alanları
Kuruyan yağlı reçineler	Kısa yağlı reçineler; yağ asidi <%45	- Aromatik solventlerde çözünme, - Yüksek sıcaklıklarda kürlenme, - Çok sert, parlak ürün, - Tabela yazımı ve oyuncak sanayiinde kullanım.
Kuruyan yağlı reçineler	Orta yağlı reçineler; yağ asidi %45-55	- Alifatik-aromatik karışımı solventlerde çözünme, - Hava veya fırın ile kurumalı, - Dayanıklı, parlak ürün, - Çiftlik araçları, madeni eşya ve metal mobilya sanayiinde kullanım.
Kuruyan yağlı reçineler	Uzun yağlı reçineler; yağ asidi >%55	- Alifatik solventlerde (nafta gibi) çözünme, - Hava kurumalı, - Kalıcı, parlak, fırçalanmaya dirençli ürün, - Ev boyalarında kullanım.
Kısmen kuruyan yağlı reçineler	Yağ uzunluğuna göre sınıflama yapılmaz; (reçine-karışım)	- Sararmaya dayanıklı film oluşturma, - Çok parlak kaplama gerektiren uygulamalarda kullanım.
Kurumayan yağlı reçineler	Kısa yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	- Aromatik solventlerde çözünme, - Amino reçinelerle kullanımında güçlü yapışma ve esneklik özelliği olan ürün, - Soba borularını boyamada kullanım.
Kurumayan yağlı reçineler	Orta yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	- Aromatik solventlerde çözünme, - Genellikle mobilya sanayiinde kullanılan selüloz nitratta plastifiyan olarak kullanım.
Kurumayan yağlı reçineler	Uzun yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	-

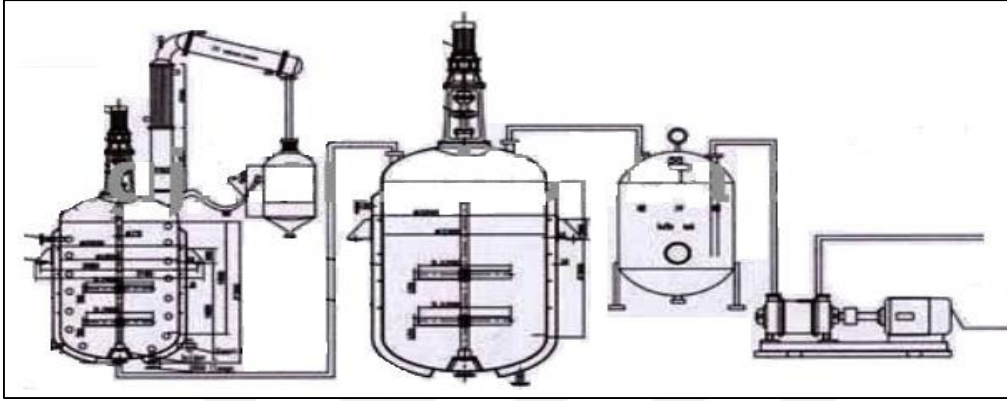
2.16.2. Alkit üretimi

Alkit reçinelerin üretimi aşağıdaki dört farklı yöntem ile gerçekleştirilebilmektedir:

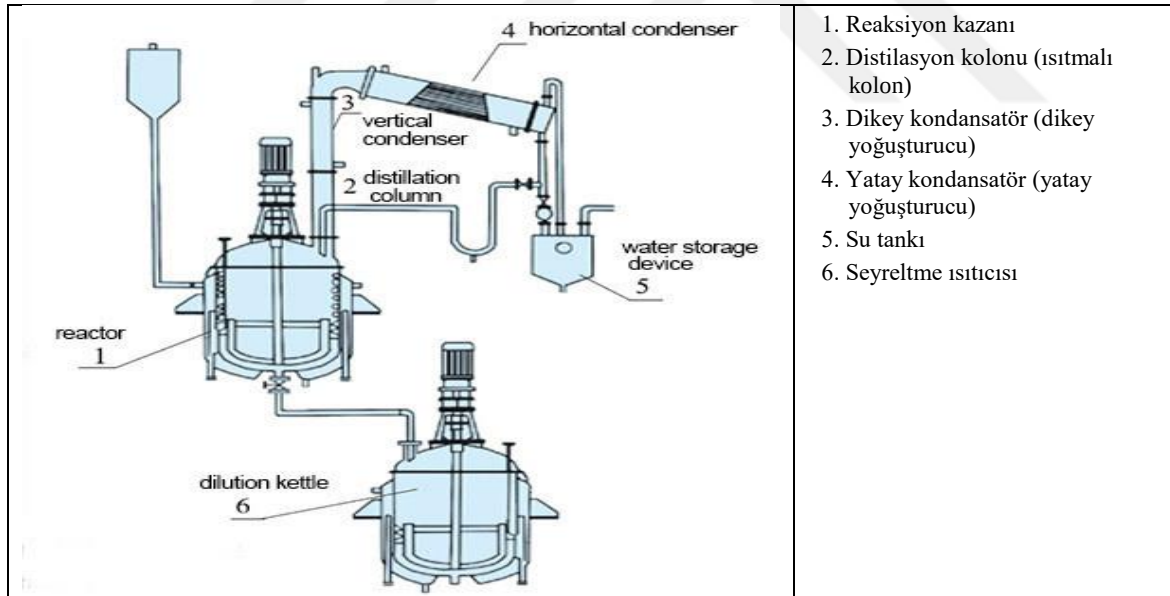
- Yağ Asidi Yöntemi
- Alkolleme (Monoglisericit) Yöntemi

- Esterleme Yöntemi
- Yağ Asidi- Yağ Yöntemi

Alkit reçine üretim prosesi Şekil 2.18’de, alkit reçine üretiminin gerçekleştiği düzenek ise Şekil 2.10’da gösterilmektedir.



Şekil 2.20. Alkit reçine üretim prosesi



Şekil 2.21. Alkit reçine üretim düzeneği

Reaktör kazanına tüm hammaddeler ve katalizin üstten yüklenmektedir. Kataliz olarak önceleri litarç (PbO) kullanılmakta iken kurşunun zehirli etkisinden dolayı lityumhidroksit tercih edilmektedir. Reaktör kazanı paslanmaz çelik malzemeden üretilmektedir ve etrafı ceket ısıtmalıdır. Silikon yağı gibi ısıya dayanıklı sıcak yağlar ile ısıtma yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Isıtmayı hızlandırmak adına kazanın içerisine ısıtıcı sarmallar

eklenebilmektedir. Reaktör duvarının gereğinden fazla ısınması reçinenin kararmasına yol açtığı için, Yağ ile ısıtma sistemi diğer ısıtma yöntemlerine göre kolay denetlenebilir olması nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Reaksiyon kazanında pişirme sıcaklığı 200 ile 250 °C arasındadır (McKeen, 2006).

Tüm maddelerin kazana eklenmesi ve karıştırılması ile reaksiyon başlamaktadır. Kazanda sürekli bir karıştırma yapılmaktadır, bu durum polimer zincirlerinin daha düzgün olmalarını sağlamakla birlikte poliestерleşme sonucu açığa çıkan suyun da yüzeye ulaşmasına yardım etmektedir.

Reaksiyonda oluşan reçinenin kararmaması için oksijen ile temasının kesilmesi gerekmektedir. Bu işlem için kazana alttan tercihen azot gibi inert bir gaz beslemesi yapılmaktadır. Azot kabarcıkları reçine içerisindeki suyu da alarak yükselmekte ve yüzeye ulaşmaktadır.

Reaksiyon sonunda açığa çıkan suyun tamamının kazanda uzaklaştırılması, reaksiyonun geri dönmesini engellemek adına büyük önem taşımaktadır. Suyu uzaklaştırmanın en iyi yolu, su ile azoetrop oluşturan ksilen veya tolüen kullanmaktır. Azoetrop noktada tolüen/su oranı 86.5/13.5 olması nedeniyle genellikle tolüen daha çok tercih edilmektedir.

Reaksiyon kazanının üzerindeki soğutma kolonunun sıcaklığı kazanın sıcaklığının çok altındadır ve katılaşmayı önlemek amacıyla buharla ısıtılmaktadır. Bu kolonda kazandan ayrılan poliol ve asitler yoğunlaşarak kazana geri dönerken, su ve tolüen ise yatay yoğunlaştırucuda yoğunlaşarak alttaki su tankına inmektedir. Su tankında su ve tolüen fazları birbirinden ayrıldığında üstte biriken tolüen reaksiyon kazanına tekrar beslenmekte, su ise atılmaktadır.

Reaksiyonun bitişini saptamak için en verimli yöntem reçinede istenen asit sayısının bulunmasıdır. Çok yağlı alkilerde asit sayısı 8-10 civarında, az yağlı alkitlerde ise asit sayısı 3-5 civarındadır. Reçinede istenen asit sayısına ulaşıldığında pişirilme işlemi sonlandırılmalıdır, aksi takdirde reaksiyon ilerledikçe molekül büyümesi devam edecek ve asit sayısı azalacaktır. Pelteleşmeyi önlemek için kazanın sıcaklığı ısıtma ceketinden hızla soğuk yağ geçirilmesi ile 150- 180 °C'ye düşürülmektedir.

Reaksiyon kazanında kısmen soğutulmuş olan alkit reçinesi, akışkanlık kazandırmak ve soğutmak için bir filtreden geçirilerek uygun çözücüyü içeren bir inceltme tankına alınmaktadır. Bu tankta çözücü ile karıştırma (inceltme) yapılmaktadır. Esterleştirme reaksiyonunda riflaks (geri akış) ortamı oluşturmak için % 5-10'luk az bir çözücü miktarı kullanılmaktadır. İnceltme sonrasında soğumuş alkit reçinesi, jel partikülleri uzaklaştırmak ve berraklaştırmak için filtreden geçirilmekte, pompalanmakta ve daha sonra test işlemleri gerçekleştirilerek paketlenip depolanmaktadır.

Yağ asidi yöntemi

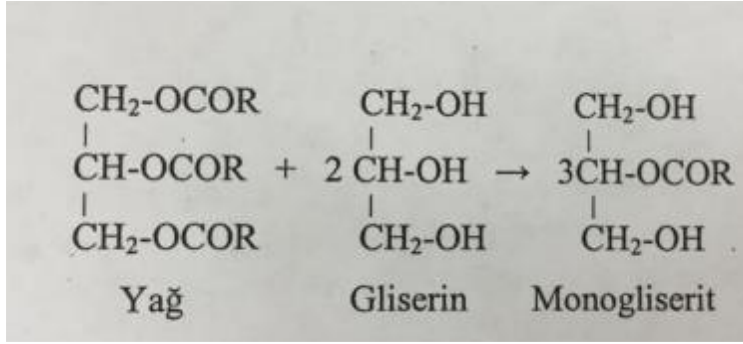
Yağ asidi yönteminde, poliol, dibasik asit ve yağ asitleri tepkime kazanına alınarak, 220-250 °C arasında ısıtılmaktadır. Bu yöntem ile hem aromatik hem de alifatik asitlerin esterleşmesi aynı anda aynı sıcaklık aralığında gerçekleşebilmektedir.

Farklı polioller ve dibasik asitler istenilen oranlarda karıştırılarak değişik fiziksel ve mekanik özelliklerde reçineler üretilebilmektedir. Alkitin gliserol dışında bir poliole dayanmasının istendiği durumlarda yağ yerine yağ asitleri tercih edilmelerek, işlem reaktörde tek bir adımda ve daha kısa bir sürede gerçekleştirilebilmektedir. Aksi halde yağ asitlerini reaksiyon karışımında ayırmak alkit üretim maliyetini arttırmaktadır. Bu yöntemde tercih edilmesi gereken, ağaç yağı asitleri gibi, elde yağ asitleri varsa uygulamak, yağ asidi olarak üretilme avantajına sahip olan uzun yağ asidi (TOFA) kullanmaktır.

Yağ asitlerinin reaksiyona daha sonra yavaş yavaş ilave edilerek öncelikle poliol ve dibasik asit ile başlanması zincir sonlanmalarını geciktirerek daha uzun omurga zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı polimerleşmeyi sağlamaktadır. Bu polimer zincirleri mikro düzeyde pelteleşme gerçekleştirmektedir. Yağ asitlerinin sonradan eklenerek hazırlandığı reçineler çok daha hızlı kurumakta ve kimyasallara karşı daha fazla dayanım göstermektedir.

Alkolleme (monogliserit) yöntemi

Alkolleme yönteminde, reaksiyon kazanına öncelikle yağ ve gliserin eklenerek, 225-250 °C aralığında monogliserit üretilmektedir. Bu nedenle yöntem, Monogliserit yöntemi olarak da bilinmektedir.



Şekil 2.22. Alkolleme (monogliserit) reaksiyonu (MEB, 2014)

Alkolleme reaksiyonu da denilen bu yöntemde; yağın uygun bir katalist vasıtasıyla polialkol ile ester değişimi sonucunda, iki adet fonksiyonel grubu olan monogliserit elde edilmektedir.

Genellikle düşük maliyetli olması açısından, alkit reçinesi üretiminde en sık kullanılan bu yöntemde, katalist olarak litarç (PbO) ve lityum hidroksit tercih edilmektedir. Kalsiyum hidroksit veya naftanatın ürün rengi litarça göre daha iyi olmakla birlikte, kataliz etkileri düşüktür. Katalist olarak Sodyum veya lityum karbonat da kullanılabilir.

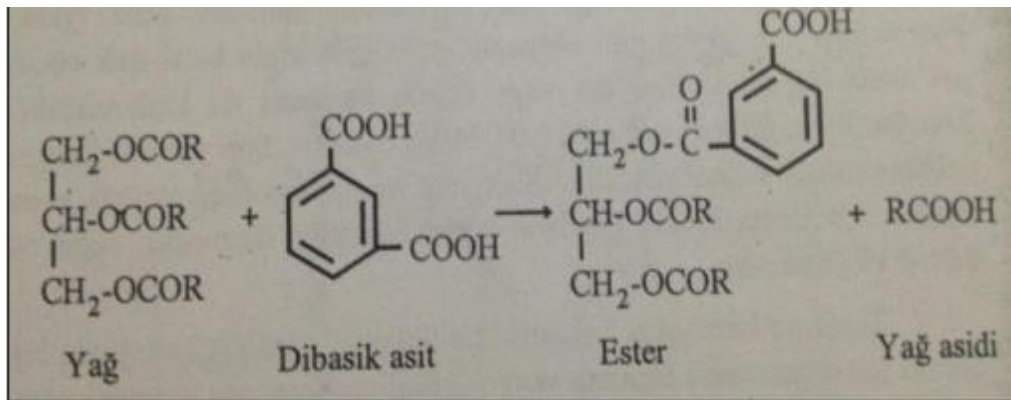
Reaksiyon kazanının üst kısımlarında önceki üretimler sırasında yapışmış olan ftalik anhidrit bulunması halinde, kurşun veya kalsiyumlu katalistler ısıtma sırasında aşağı düşen ftalik anhidritle koloidal bir yapı oluşturabilmekte ve böylece katalist etkinliği düşmektedir. Bu durum monogliserit eldesini olumsuz etkilemektedir.

Yağların metanolde çözünmeyip, monogliseritin metanolde çözünmesi sebebiyle, monogliserit oluşumu metanol testi ile saptanmaktadır. Metanol testinde bir miktar ürün aynı hacimdeki metanole eklenerek çözünürlüğüne bakılmaktadır. Bulanıklığın olmadığı çözelti monogliserit oluşumunun tamamen gerçekleştiğini göstermektedir.

Monogliseritin oluşumu tamamlandığında reaksiyon kazanının sıcaklığı, kazanın ceketinden soğuk yağ geçirilerek hızla 180 °C'ye düşürülür. Monogliseritin soğutulduktan sonra kazana ftalik anhidrit ve toluen (veya ksilen) yüklemesi yapılmaktadır. Karıştırma başladıktan bir süre sonra sıcaklık tekrar 220-250 °C'ye yükseltilerek alkit reçinesinin üretimi gerçekleştirilmektedir.

Esterleme yöntemi

Esterleşme yönteminde, yağ ile dibazik asit reaksiyona sokulmaktadır. Dibazik asit olarak özellikle izoftalik asit veya tereftalik asit tercih edilmektedir. Monogliseritlerde çözünmeyen izo ve tereftalik asitler bir miktar esterleşmeden sonra çözünmektedirler. Ortoftalik asit ve anhidrit süblimleşme gösterdikleri için esterleme yönteminde kullanılmamaktadır. Katalist kullanımı gerektirmeyen bu yöntemde reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Esterleşme reaksiyonu Şekil 2.23’de gösterilmektedir.



Şekil 2.23. Esterleşme reaksiyonu (MEB, 2014)

Yağ asidi- yağ yöntemi

Yağ asidi ile birlikte yağ kullanılan bu yöntemde, alkid reçine üretiminin tüm hammaddeleri reaksiyon kazanına aynı anda yüklenmektedir. Düşük maliyetli olan yöntemde, yağ asidi miktarının toplam yağ ve asit miktarının % 60' ından fazla olmamasına dikkat edilmesi gerekmektedir. Aksi halde reçine kıvamı çok yoğun olacaktır.

2.16.3. Alkit bileşimleri

Alkit bileşimleri çeşitli oranlarda ve şekillerde hazırlanabilmektedir. Bu bölümde alkitlerin, içerisindeki yağ asidi miktarlarına (yağ uzunluklarına) göre, çok(uzun) yağlı ve az(kısa) yağlı alkit bileşimleri örneklendirilmektedir (Gündüz, 2007).

Çok (uzun) yağlı alkit

Bileşim	%
A. Yağ (günebakan, soya)	43.85
B. Penta	9.57
C. Ftalik anhidrit	16.94
D. Maleik anhidrit	2.84
E. Toluen	26.51
	+
	100.00
F. Katalist	0.1
G.White sprit	65

Yukarıdaki örneğe göre hazırlanan çok (uzun) yağlı alkitlerde öncelikle reaksiyon tankına A ve B ile eklenerek alkolleme yapılmakta, daha sonra C, D,E ve F katılmaktadır. Asitlik sayısı 10'a düştüğünde reaksiyon durdurulmaktadır. İnceltme tankında G eklenmektedir.

Az (kısa) yağlı alkit

Bileşim	%
A. Yağ (günebakan, soya)	34.19
B. Gliserin	23.50
C. Ftalik anhidrit	38.46
D. Toluen	3.85
	+
	100.00
E. Katalist	0.1
F. Toluen	65

Öncelikle A ve B arasında alkolleme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Daha sonra C,D ve E eklenerek alkit oluşumu sağlanmaktadır. İnceltme tankında F ile inceltilmektedir. Bu orana göre üretilen alkitte ortalama fonksiyonel grup sayısı 1.95, fazla hidroksi miktarı ise %37.5'tir.

2.17. Alkit üretimi

Alkit boya, bağlayıcı olarak alkit reçine kullanılarak, pigment, dolgu maddeleri, çözücü, kurutucu, yüzey etkileyici malzemeler gibi maddelerin karıştırılması, öğütülmesi, dispersiyonu gibi “Boya Üretimi” bölümünde anlatılan aşamalardan geçirilerek elde edilmektedir.

Alkit boyanın hacimce yaklaşık üçte birini alkit reçine, üçte birini pigment, üçte birini ise çözücü oluşturmaktadır. Boya üretiminde kullanılan diğer maddelerin miktarı düşüktür. Bu bölümde daha önce bahsi geçen kurutucular ve alkit boya bileşimlerine yer verilecektir.

2.17.1. Kurutucular

Yağ asitlerindeki çifte bağların havanın oksijeni ile birleşerek peroksitleri oluşturduğu daha sonra polimerizasyon ve çapraz bağlanma ile ağ yapının oluştuğu ve kurumanın gerçekleştiği bilinmektedir. Bununla birlikte yağ asidinin havadan oksijen kapıp peroksit oluşturması çok kolay bir işlem değildir. Kurutucu olarak adlandırılan çeşitli katalistler, alkit reçinesinin kolayca kuruması sağlanabilmektedir. Ayrıca yine kurutucular sayesinde, alkit reçineleri yalnızca kuruyan yağlardan değil yarı kuruyan yağlardan da üretilebilmekte ve iyi derecede kuruma sağlanabilmektedir (Klaasen ve Leeuw, 2006).

Kurutucular genellikle metallerin organik asitler ile yaptığı sabun formundadır. Günümüzde en yaygın kullanılan kurutucular kobalt kompleksleri içermektedir. Kobaltla birlikte kurşun, manganez, demir, zirkonyum, kalsiyum ve çinko da sıkça kullanılmaktadır. Kobalt ve kurşunun çevresel zararlarından ötürü kullanımı en aza indirilmeye, yeni ve daha zararsız, daha iyi kurutucular geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu amaçla kobaltın kurutucu olarak kullanımını anlamak, yeni kurutucuların geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir (Kundu ve Larock, 2008).

Çizelge 2.11’de metal kompleks kurutucuların sınıflandırılması gösterilmektedir.

Çizelge 2.11. Metal-kompleks kurutucuların sınıflandırılması (Wicks ve diğerleri, 2007)

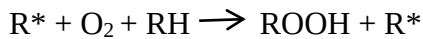
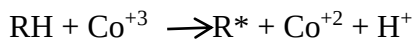
Birincil Kurutucular	İkincil Kurutucular	Yardımcı Kurutucular
Kobalt	Zikonyum	Kalsiyum
Mangan	Baryum	Çinko
Demir	Kurşun	Lityum
Seryum	Aluminyum	Potasyum
Vanadyum	Stronsiyum	
	Bizmut	

Kurutucuların yapımında; özellikle naftanik asit gibi organik asitler, oleik, linoleik asit, 2-etil hekzanoik asit, neodekanonik asit gibi tol yağı asitleri, kobalt, mangal, demir, çinko, kalsiyum gibi metaller ve yardımcı katalistler kullanılmaktadır (Gorkum ve Bauwman, 2005).

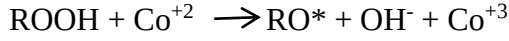
Kurutucuların reçine ve çözelti içinde çözünmeleri beklenmektedir. Doymamış bağ sayısı arttıkça çözünürlük de artmaktadır. Dallanmanın olması, özellikle karboksil grubu yakın bir yerde olması, kurutunun çözünürlüğü ve kararlılığını önemli ölçüde arttırmaktadır.

Birincil kurutucular sınıfında yer alan kobalt en aktif kurutuculardan biridir. Kobalt naftanat bir yüzey kurutucusu olup boya tabakasının en üst yüzeyinin kurumasını sağlamaktadır. Kobalt naftanın miktarı fazla olursa boyanın üst yüzeyi çok çabuk kurumakta ve çatlamalara yol açmaktadır, bu nedenle miktarını doğru ayarlamak büyük önem taşımaktadır. Kobaltın etkisini hafifletmek için yardımcı kurutucular sınıfında yer alan çinko kurutucular eklenmesi uygun olmaktadır (Kundu ve Larock, 2008).

Kobalt, kuruma mekanizmasında radikallerin oluşumunu oldukça kolaylaştırmaktadır. Öncelikle kobalt, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi, yağ asidindeki α -C atomundan hidrojen kopararak radikal oluşturur (Bieleman, 2000).



Açığa çıkan R* radikali de hidroperokit (ROOH) oluşturur. Hidroperoksit, Co^{+2} iyonu ile reaksiyona girerek parçalanır ve tekrar Co^{+3} iyonu oluşur. Hidroperoksit Co^{+3} iyonu ile de tepkimeye girer ve reaksiyonlar bu şekilde devam eder.



Kurutucuların kullanımı radikallerin oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisini sekiz-on defa azaltmakta ve zincir reaksiyonun başlangıcını çok kolaylaştırmaktadır.

Manganlı kurutucuların kurutma hızı kobalta göre daha yavaştır. Sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmedikleri için dış cephe boyalarında tercih edilmektedir.

Kurşunlu kurutucular, kurşunun ağır olması ve dibe çökmesi nedeniyle dip kurumasında diğer kurutuculara göre daha etkilidir fakat bulanıklığa neden olabilmektedir ve alüminyumlu boyaların da özelliklerini bozmaktadır, sülfütlü atmosferde sararma yapmaktadır. Kurşunlu kurutucular kobalt kurutucular ile karıştırılıp kullanılmakta, zehirli etkileri nedeniyle kullanımı azaltılmaktadır (Oyman, 2005).

Zirkonyumlu kurutucular, kurşunlu kurutucular gibi etkin kurutma özelliğine sahip olmakla birlikte bulanıklığa yol açmazlar ve alüminyum boyalarda kullanılabilirler.

2.17.2. Alkit boya bileşimleri

Alkit boya, çok sayıda farklı kombinasyonda bileşimler ile hazırlanabilmekte, çeşitli oynamalarla boyanın bazı özellikleri daha iyi hale getirilebilmektedir. Bu bölümde, çok(uzun) yağlı alkit reçinesi ile üretilen çok sayıda yağlı boyalardan, dış cephe boyası ile astar boya bileşimleri örnek olarak verilecektir (Gündüz, 2007).

Dış cephe boyası

Bileşim	%
A. Kırmızı boyar madde(toluidin)	11.56
B. Mikronize talk	5.32
C. Lesitin	0.23
D. Kalsiyum stearat	0.46
E. Keten yağı alkiti (yağ:%63, kuru madde miktarı : %70)	27.75
F. Keten yağı alkiti	32.38
G. Bezir Yağı	9.00
H. White sprit	11.33
I: Kurşun naftanat (Pb:%24)	1.16
İ: Kobalt naftanat (Co:%6)	0.58
J: Ketokzim	0.23
	+
	100.00
K. White sprit	5-20

Yukarıda örnek bileşimi verilmiş olan çok yağlı alkit boyanın (dış cephe boyası) üretimini için ilk olarak A, B, C, D ve E karıştırılır ve öğütülür. Pigment boyu 10µm' nin altına düşünce öğütme durdurulur. Pigment boyu, Gardner adı verilen pigment aygıtı ile öğütme sırasında pigment taneciklerinin boyutu takip edilebilmektedir. Burada Lesitin öğütmeyi kolaylaştırarak, kolloid yapma özelliği sayesinde pigmentlerin çökmesini önlemekte aynı zamanda akışkanlığı da düzenlemektedir. Kalsiyum stearat ise yüzey etkin madde olma özelliği sayesinde pigmentleri askıda tutulmasını sağlamaktadır. Öğütme işleminin ardından F, G,H, I, İ ve J eklenerek yüksek devirde karıştırma işlemi yapılır. Daha sonra Sonunda K çözücüsü eklenerek inceltme yapılır. K çözücüsünün miktarı fırça ile uygulama yapılacaksa %5, püskürtme uygulaması yapılacak ise % 20 olacak şekilde ayarlanır.

Astar boya

Pürüzlü ve çukurlu yüzeylerde boya uygulanmasından önce yüzey düzgünleştirme amacı ile kullanılan astar boyalardan biri için örnek bileşim aşağıdaki şekildedir.

Bileşim	%
Titan dioksit (TiO ₂ , rutil)	12.39
Çinko oksit (ZnO)	1.77
Kalsiyum karbonat (CaCO ₃)	38.94
Günebakan alkiti (çok yağlı alkit)	33.65
Lesitin	0.88
Zirkonlu kurutucu (Zr: %6)	0.43
Kobalt naftanat (Co: %6)	0.17
Kalsiyum naftanat (Ca: %4)	0.27
White sprit	11.50
	+
	100.00

Bileşimdeki ZnO'nun varlığı, çinkonun iki değerlikli olması sebebiyle iki farklı zincirin karboksil grubu ile sabun oluşturabilmesini sağlamaktadır. Bu özellik astar boyanın çok yoğun kıvamlı bir yapıda olmasını sağlamaktadır.

2.18. Boya Kuruma Testleri

Boyaların kurumasının kontrolü için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Fırın kurumalı boyalarda boya önceden ayarlanmış belirli sıcaklıkta ve belirli bir sürede kurumakta iken, hava kurumalı boyalarda, boyanın kurumasının farklı evrelerini tespit etmek için kullanılan birbirine yakın çeşitli yöntemler aşağıda sıralanmaktadır (Deligny ve Tuck, 2012):

Toz kuruması

Boyanın yüzeye uygulanması ve film oluşumunun ardından, boya filmi üzerine belirli aralıklarla pamuk lifleri dökülür ve hafifçe üflenir. Pamuk liflerinin bu üfleme ile film üzerinden iz bırakmadan uzaklaştığı an toz kuruması tamamlanmış olur ve bu ana kadar geçen süre toz kuruma süresi olarak tanımlanır.

Dokunma kuruması

Boyanın yüzeye uygulanması ve film oluşumunun ardından, boya filmi üzerine parmakla hafifçe bastırıldığında boya filminde herhangi bir bozulma olmadığı ve parmağa boya

bulaşmadığı an dokunma kuruması tamamlanmış olur ve bu ana kadar geçen süre dokunma kuruma süresi olarak tanımlanır.

Montaj kuruması

Boyanın yüzeye uygulanması ve film oluşumunun ardından, boya filmi üzerine bir kuvvet uygulandığında film bozulmadığı veya film üzerinde iz kalsa bile yumuşak bir bezle silindiğinde kolayca kaybolduğu an montaj kuruması tamamlanmış olur ve bu ana kadar geçen süre montaj kuruma süresi olarak tanımlanır. Bu süreden sonra boya uygulanmış olan parça istenen şekilde montaj yapılmak için uygun hale gelmiştir.

Tam kuruma

Boyanın yüzeye uygulanması ve film oluşumunun ardından, boya filmi üzerine başparmakla basılıp çok fazla kuvvet uygulanarak parmak 90⁰ döndürüldüğünde boya filmi üzerinde herhangi bir bozulma olmadığı an tam kuruma gerçekleşmiş olur ve bu ana kadar geçen süre tam kuruma süresi olarak tanımlanır.

Rötuş edilebilirlik

Boyanın üzerine çeşitli nedenlerle yüzeyin iyileştirilmesi için ikinci kat boya uygulamasının gerekli olduğu durumlarda, ikinci katın uygulanabilmesi için gereken süredir. Bu sürelerin tespiti ikinci kat uygulandığında yüzeyde oluşan kabarma, kırışma veya yapışma zayıflığı gibi sorunların tespiti ile belirlenmektedir. Boyalarda rötuş edilebilirlik süresi en az ve en çok olarak belirtilir.

Zımparalanma süresi

Astar boya kullanıldığı durumlarda, astarın zımparalama işlemi yapılabilmeye uygun hale geldiği süredir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan deneysel veriler ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) Araştırma ve Geliştirme Ofisi Ulusal Risk Yönetimi Laboratuvarı Hava Kirliliği Önleme ve Kontrol Bölümü İç Ortam Yönetim Şubesi (Research Triangle Park, NC 27711) tarafından çevresel sorunların çözümü, ekolojik kaynakların akıllıca yönetimi, kirleticilerin sağlığını nasıl etkilediğini anlamak ve gelecekte çevresel riskleri önlemek veya azaltmak için gereken bilgi tabanını oluşturmak için veri ve teknik destek sağlamak amacıyla sürdürdüğü EPA'nın araştırma programı raporundan (EPA-600/R-01-093) sağlanmıştır.

Üç farklı alkid boyadan aldehit emisyonları küçük bir çevresel test hücresinde ölçülmüştür. Standart test koşulları: Hava değişim hızı (N) 0.5 1/saat, Sıcaklık 23 ° C, Girişte bağıl nem % 50, Nominal ıslak boya filmi kalınlığı 80 µm, Yüzey örneği alanı 0.0256 m² (0.16 × 0.16 m), Oda hacmi 0,053 m³, Yükleme (L) 0,48 m² / m³.

Yaygın kullanılan A-1, A-2 ve A-3 üç alkid boya örneği, üç büyük (Çizelge 3.1) kutu içinde karıştırılmış ve daha sonra 150 ml amber şişelere konulmuştur. Her bir şişe sadece bir test için kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Astar ve üç test boyası hakkında bilgi

Ürün Kodu Adı	Astar Boya	A-1 Boya	A-2 Boya	A-3 Boya
Boya Türü	-	yarı parlak	parlak	parlak
Renk	beyaz	Deniz köpüğü	pigment yok	pigment yok
Yoğunluk (g/cm ³)	1.33	1.26	1.10	Mevcut değil
Tavsiye edilen film kalınlığı	4 mils (102 :m)	3 mils (76 :m)	4 mils (102 :m)	46.4-51.0 m ² /gal. (74.2-81.4 :m)

Satın alınan boyalar teneke kutularda karıştırılmış ve daha sonra 150 mL amber şişelere bölünmüştür. Her bir şişe sadece bir test için kullanılmıştır. Boyalar, heksanal (yayılan en bol aldehit) içeriği için analiz edilmiştir. Boya numuneleri (genellikle 1 g) 10 ml metilen

klorür içinde ekstrakte edilerek bu ekstrakt kütle spektrofotometre dedektörlü gaz kromatografide (GC / MS)'de analiz edilmiştir.

Yüzey (substrat) olarak bir çam tahtası kullanılmıştır. Tahta 16 x 16 cm'lik bölümlere kesilmiş ve açıkta kalan kenarlar aldehidlerin adsorpsiyonunu en aza indirmek için sodyum silikat çözeltisi ile kaplanmıştır. Her deney için, çam tahtası substratına ilk önce boya tedarikçileri tarafından önerilen bir astar uygulanmıştır. Deneysel verilerde astar (Çizelge 3.1) boyalar (büyüklük sırasında daha fazla olmasına rağmen) daha az heksanal yaymıştır. 48 saat kuruduktan sonra alkid bir boya bir rulo kullanarak yüzeyin hücre havasına maruz kalacak bir tarafına uygulanmış. Uygulanan kütle miktarı uygulama öncesi ve sonrasında substratın tartılmasıyla belirlenmiştir. Boyalı numuneler derhal hücreye yerleştirilmiştir (boya uyguladıktan sonra 3 dakika içinde). Test hücresine açılan kapı kapalıyken başlamış, başlama zamanı ($t = 0$) belirlenmiştir. Hücre her testten önce temiz hava ($<5 \mu\text{g} / \text{m}^3 \text{VOC}$) ile temizlenmiştir. Hücrede tipik bir test yaklaşık bir hafta süreyle belli bir oranda temiz hava akışı kontrolü ile devam etmiştir. Hücre çıkışındaki hava örnekleri EPA Yöntemi IP-6A'ya göre toplanmış. Örnek toplamada 55 ila 105 mikrometere kromatografik derecede silika jel kaplı asitlendirilmiş 2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH) kullanılmıştır. Numune hacimleri (kütle akış 200 ila 400 cm^3 / dak aralığında kontrolörler tarafından kontrol edilerek) 2 ile 30 L arasında değişmiştir. Her numune 5 mL asetonitril (ACN) ile ekstrakte edilmiştir. Yirmi beş μL ekstrakt analizi bir Hewlett Packard 1090 yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC)'de yapılmıştır. Kromatografi 30 dakikaya kadar % 45 ACN, ardından 41 dakikaya kadar % 100 ACN gradient programı kullanılarak bir C-18 ters faz kolonu (4.6 x 250 mm) ile yapılmış, ardından ACN ila 30 dakika, sonra % 75 ACN ila 35 dakika, 41 dakika %100 ACN programı kullanılarak yapılmış, daha sonra 55 dakikaya kadar % 45 ACN gradient programı kullanılarak bitirilmiştir.

HPLC, dokuz karbonil bileşiği için kalibre edilmiştir: formaldehit, asetaldehit, propanal, benzaldehit, pentanal, m-tolualdehit, metil izobütil keton, heksanal ve heptanal. Bu dokuz bileşik, bunların türetilmiş standartlara uygun kromatografik alıkonma sürelerinin karşılaştırılmasıyla tanımlanmıştır. Miktarlar tepe alanına bağlı olarak, beş noktalı kalibrasyon ile harici bir standart yöntem kullanılarak türetilmiş standartların alanına göre karşılaştırmak suretiyle belirlenmiştir. Cihazın performansı her gün numune analizine başlamadan önce kalite kontrol kontrol numunesi analiz edilerek doğrulanmıştır.

4. BULGULAR

Alkid boyaların oksidatif kuruma kinetiğine mekanistik bir yaklaşım

Otoksidasyon prosesinin tam reaksiyon mekanizması halen biraz belirsizdir. Bu çalışmada, otoksidasyon prosesinin mekanistik yönleri analiz edildi, mekanistik yaklaşımlara bağlı olarak bir reaksiyon mekanizması önerildi ve bu mekanizmaya uygun kinetik model denklemleri türetildi.

Alkid boyaların kurutulması sırasında birkaç farklı aşama tarif edilebilir. İlk işlem boyanın fiziksel olarak kurutulmasıdır. Bu işlemde, çözücü buharlaşır ve bağlayıcı parçacıkların birleşmesiyle kapalı bir film oluşur. Sonra kimyasal kuruma (ayrıca oksidatif kurutma olarak da bilinir) olur, bu bir lipit(yağ) otoksidasyon işlemi olup boya maddesinin, bağlayıcı bileşiğin havadan moleküler oksijen ile oksidasyonu yoluyla kurumasıyla yürür. Otoksidasyon aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır. Kurutma işlemi sırasında üst üste binen dört faz ayırt edilebilir:

- İndüksiyon periyodu
- Hidroperoksit oluşumu
- Hidroperoksitin serbest radikallere ayrışması
- Polimerleşme / çapraz bağlama

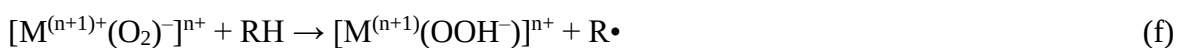
İndüksiyon süresi, boyanın bir yüzeye uygulanması ile boya filmi tarafından dioksijen alımının başlatılması arasındaki süredir. İndüksiyon süresi, alkid reçinesinde bulunabilecek çözücü etkisi, kabuklanma önleyici madde veya etmen ve doğal anti oksidanların etkileri nedeniyle oluşur, kurutma işlemine başlamadan önce üstesinden gelinmesi gerekir.

Alkid bağlayıcıdaki doymamış yağ asidi zincirlerinin otoksidasyonu daha sonra atmosferik oksijen alımıyla hidroperoksitlere yol açar. Bu hidroperoksitlerin ayrışması, peroksit ve alkoksit radikallerinin oluşumu ile sonuçlanır. Bu radikaller, bağlanma ortamının doymamış moleküllerinin polimerizasyonunu başlatır. Polimerleşme, çapraz bağları oluşturan, filmin jelleşmesine neden olan radikal sonlandırma reaksiyonları ile meydana gelir, bunu takiben kurutma ve sertleştirme yapılır. Oluşan çapraz bağlı alanların sayısı film sertliğini belirler.

Çapraz bağ oluşumu tersinmez; bu nedenle bir boya tabakası kurduğunda kolayca çıkarılamaz (Gündüz, 2007).

Otoksidasyon moleküler oksijenin organik bileşiklerle nispeten ılık koşullar altında doğrudan reaksiyonudur. Daha özel olarak, otoksidasyon, alkil hidroperoksit vermek üzere oksijen molekülünün bir hidrokarbon zincirinin bir C-H bağına sokulması olarak tarif edilir (Kanner ve Rosenthal, 1992). Otoksidasyon ve metal katalizli otoksidasyon çok yoğun bir şekilde çeşitli reaksiyon koşulları altında çok sayıda substrat üzerinde çalışılmıştır (Waters, (1971), Frankel, (1998),) Genel olarak, bir endüksiyon (başlatıcı tesir) periyodu gözlenir, bundan sonra otoksidasyon reaksiyonu aniden başlar ve hızlı bir şekilde bir sınırlayıcı, maksimum oksidasyon hızına ulaşır (Gardner, 1983). Reaksiyon bir serbest-radikal zincir mekanizması ile ilerler ve başlama, yayılma ve sonlanma basamakları ile tarif edilebilir. Aşağıda genel olarak kabul edilen reaksiyon basamakları (Gorkum and Bouwman, 2005). görülmektedir. Aşağıda RH alkit esteri yağ asitini, İniator reaksiyon başlatıcısı, Initiator-H yağ asitinden koparılan hidrojen atomunu, R• serbest yağ asiti radikalini, ROOH yağ asiti hidroperoksitini, RO• alkoksi radikalini, •OH hidroksil radikalini, Mn^{n+} ve $M^{(n+1)+}$ kasyonları $n+$ ve $(n+1)+$ değerlikli metal katalizör iyonlarını, ^-OH ve H^+ hidroksit ve hidrojen iyonlarını, ROO• yağ asiti serbest peroksit radikalini, $[M^{(n+1)+}(O_2)]^{n+}$ ve $[M^{(n+1)}(OOH^-)]^{n+}$ metal oksit ve metal hidroksit kompleks bileşiklerini, HOO• perhidroksil radikalini, $•O_2^-$ süperoksit anyon radikalini, ROH ve RCH=O alkol ve aldehytleri, ROOR peroksitleri ve RO₄R tetroksitleri göstermektedir.

Başlama





Yayılma



Sonlanma



Bu çalışmada yukarıda sıralanan metal katalizli otoksidasyonda meydana gelen radikal zincir reaksiyonları (elementer reaksiyon basamakları) Frankel 1984, Eunok ve Min 2005, Tükenmez vd. 1997'ne benzer yaklaşımlar kullanılarak alkid boyaların kurumasına göre uyarlandı. Reaksiyon (e) reaksiyon ortamında;





reaksiyon (e1)-(e6) toplandığında başlama peryodu için aşağıdaki tüm (overall) reaksiyon yazılabilir.



Burada oluşan bir serbest yağ asiti radikali ($R\bullet$) oksijenle peroksitleri ($ROO\bullet$) oluşturur.

Peroksitler ($ROO\bullet$) diğer yağ asitleriyle etkileşip hidroperoksitleri ($ROOH$) oluşturur.



Reaksiyon c ve d toplandığında hidropereroksitlerin alkoksi ($RO\bullet$) ve peroksi radikallerine parçalanmasını ifade eden tüm basamak elde edilir.



Alkoksitler hekzanala ($RCH=O$) yükseltgenir (Koelsch, Downes va Labuza, 1991)



Heksanal buharlaşarak ortamda ortamdan uzaklaşır



Zincir reaksiyon radikallerin çapraz bağlanmasıyla sonlanır (Russel, 1957)



Alkid boyaların oksidatif kuruma kinetiği

Yukarıdaki reaksiyon basamaklarına uygun olarak $RCH=O$, $RO\bullet$, $ROO\bullet$, RO_4R için hız ifadeleri yazıldığında;

$$d[(RCH=O)]/dt = k_5[RO\bullet] - k_6[(RCH=O)] \quad (8)$$

$$d[RO\bullet]/dt = k_3[ROOH] - k_4[ROOH] - k_5[RO\bullet] + 2k_8[RO_4R] \quad (9)$$

$$d[ROOH]/dt = k_2[RH][ROO\bullet] - k_3[ROOH] - 2k_4[RO_4R]^2 \quad (10)$$

$$d[ROO\bullet]/dt = k_1[RH][O_2] - k_2[RH][ROO\bullet] + k_4[RO_4R]^2 - 2k_7[ROO\bullet]^2 \quad (11)$$

$$d[RO_4R]/dt = k_7[ROO\bullet]^2 - k_8[RO_4R] \quad (12)$$

Eşitlik 9, 10, 11, 12'ye kararlı hal uygulayıp sıfıra eşitledikten sonra, Eşitlik 1' den:

$k_7[ROO\bullet]^2 = k_8[RO_4R]$ bulunur ve Eşitlik 9'da yerine konulup Eşitlik 9, 10 ve 11 toplandığında bulunan $k_5[RO\bullet] = k_1[RH][O_2]$ ifadesi Eşitlik 8'de yerine konulursa ele geçen:

$$d[(RCH=O)]/dt = k_1[RH][O_2] - k_6[RCH=O] \quad (13)$$

hız eşitliği alkid boyaların otooksidasyonla kuruması sırasında heksanal oluşumu ve emisyonunun ifade eder. Reaksiyon ortamında $[RH] \gg [O_2]$ olacağından Eşitlik 13'de $[RH]^0=1$ alınarak:

$$d[RCH=O]dt = k_1[RH]^0[O_2] - k_6[RCH=O] \quad (14)$$

$$d[RCH=O]/dt = k_1[O_2] - k_6[RCH=O] \quad (15)$$

$[RH]$ 'ye göre sıfırıncı mertebeden hız eşitliği yazılabilir. Eşitlik 1 de RH ve O_2 tüketim hızları eşit olup;

$-d[O_2]/dt = k_1[RH]^0[O_2] = k_1$ ifadesi, Eşitlik 1 de RH ve O_2 tüketim hızları eşit olup, $[RH] \gg [O_2]$ oksijene bağlı (Anderson ve Lingnert, 1999) olacağından, bu ifade başlangıçta $t=0$ 'da $[O_2] = [O_2]_0$ alınarak integre edildiğinde ele geçen:

$$[O_2] = [O_2]_0 e^{-k_1 t}$$

İfadesi Eşitlik 15'de yerine konulduğunda elde edilen:

$$d[RCH=O]/dt = k_1[O_2]_0 e^{-k_1 t} - k_6 [RCH=O] \quad (16)$$

ifadesinde kolaylık olması için hekzanal konsantrasyonu $[RCH=O]$ bundan sonra P ile gösterilerek düzenlendiğinde:

$$dP/dt + k_6 P = k_1[O_2]_0 e^{-k_1 t}$$

birinci mertebeden diferansiyel denklemi integre edildiğinde elde edilen;

$$e^{k_6 t} P = \int k_1[O_2]_0 e^{-k_1 t} e^{k_6 t} dt$$

Eşitliğinde, hekzanal oluşum hız sabitinin kaybolma hız sabitine eşit olduğu kabul edilerek $k_1 = k_6 = k$ katsayıları kullanıldığında

$$e^{k t} P = \int k_1[O_2]_0 dt$$

ifadesinin integraliyle bulunan

$$e^{kt} P = k[O_2]_0 t + C$$

ifadesinde $t=0$ 'da $P=0$ olacağından $C=0$ olur ve P

$$P = kt[O_2]_0 e^{-kt} \quad (17)$$

İfadesinin türevi alındığında ele geçen;

$$dP/dt = k[O_2]_0 e^{-kt} - k^2 t[O_2]_0 e^{-kt} \quad (18)$$

ifadesinde $dP/dt=0$ iken hekzanal konsantrasyonu maksimum olur $P=P_m$ ve P_m değerine ulaşma süresinde $t=t_m$ olur ve

$$k = 1/t_m \text{ olur.} \quad (19)$$

$t=t_m$ iken $t_m=1/k$ ve $P=P_m$ değerleri Eşitlik 17'de kullanıldığında bulunan

$$[O_2]_0 = P_m e^1$$

değeri Eşitlik 17 'de kullanıldığında

$$P=ktP_{me}^{1-kt} \quad (20)$$

Otonom eşitliği alkid boyaların kuruması sırasında heksanal oluşumunu ifade eder ve hekzanal simülasyonunda kullanılabilir.



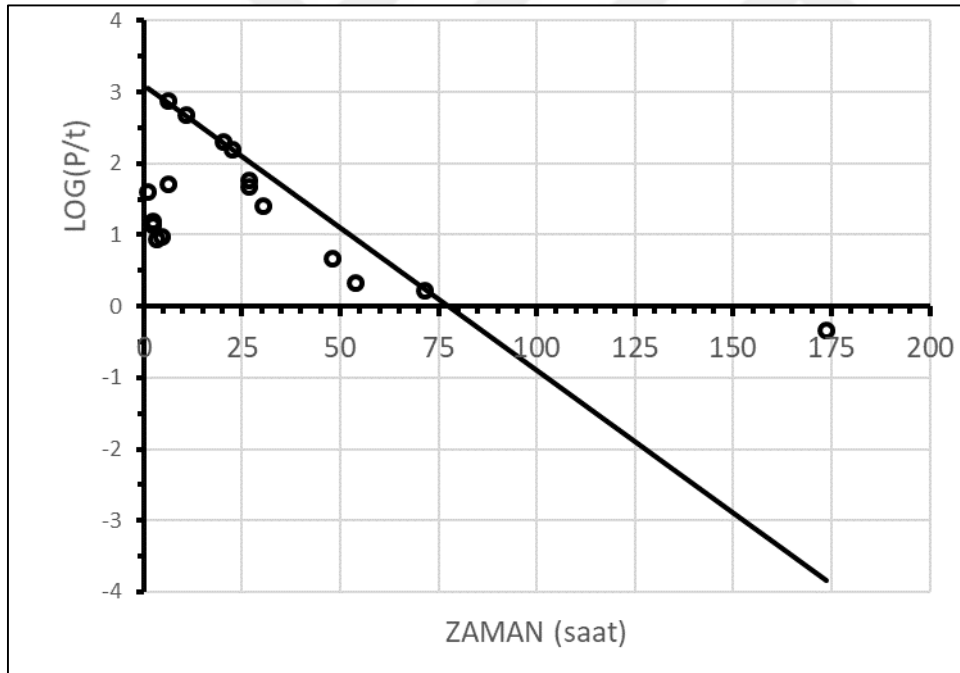


5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

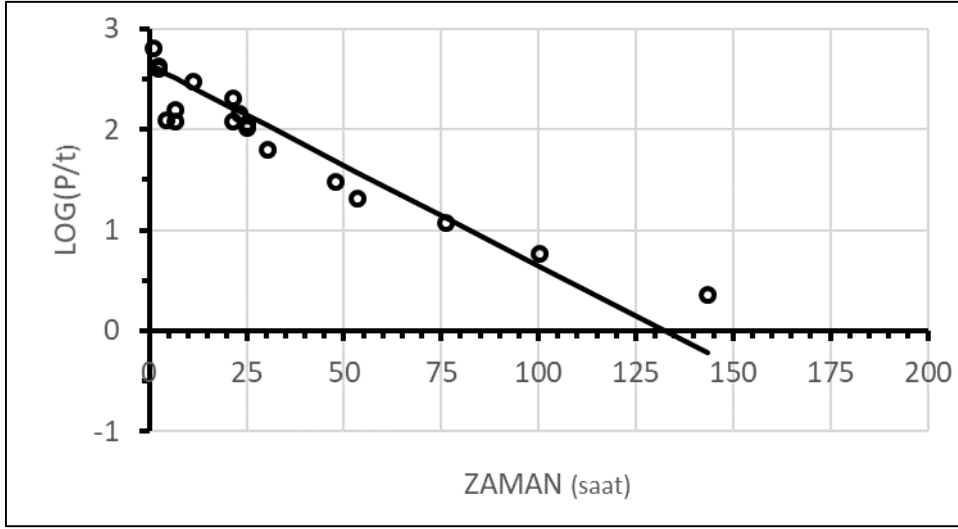
Kinetik parametrelerin sayısal değerlerinin bulunması için Eşitlik 20 aşağıdaki şekilde düzenlendiğinde;

$$\ln(P/t) = \ln(kP_{me}) - kt \quad (21)$$

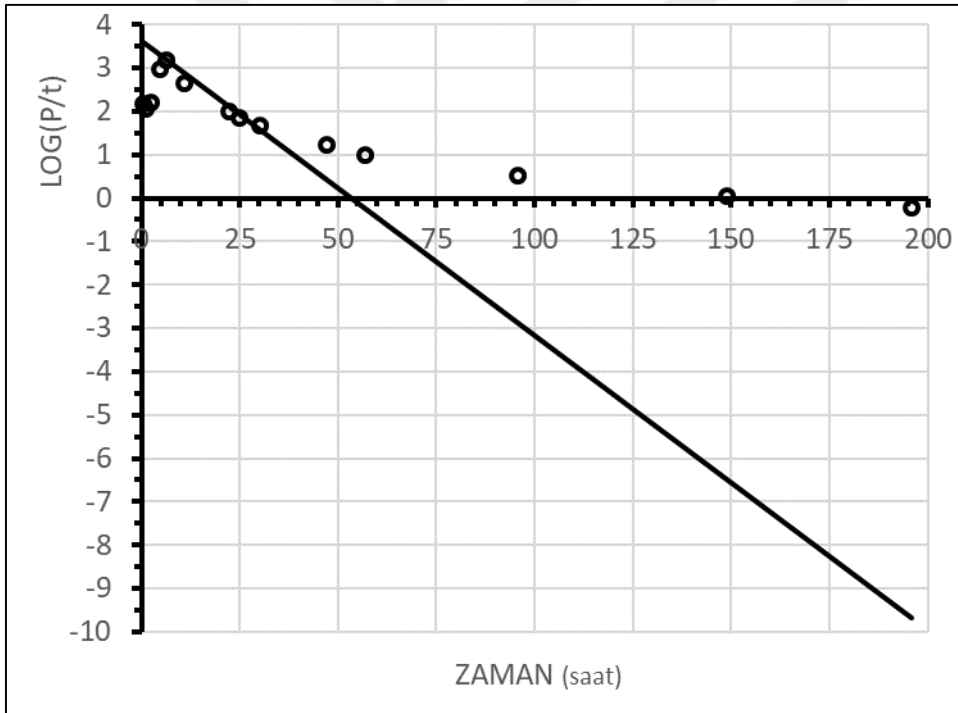
Doğru denklemine göre, Ek-1, Ek-2, ve Ek-3’de verilen deneysel veriler kullanılarak t’ye karşı $\ln(P/t)$ değerlerinin verdiği regresyon doğrularının (Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3) eğimi k’nın sayısal değerlerini verdi (Çizelge 5.1). k değeri kullanılarak ordinat kaymasından maksimum hekzanal konsantrasyonu P_m hesaplandı. Eşitlik 19’da görüldüğü üzere, k’nın sayısal değeri pratik olarak deneysel verilerin serpmeye diyagramında P_m ’ye karşı gelen t_m kullanılarak da hesaplanabilir.



Şekil 5.1. Alkid boya A-1' in oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu kinetiği parametrelerinin tayini



Şekil 5.2. Alkid boya A-2'nin oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği parametrelerinin tayini



Şekil 5.3. Alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği parametrelerinin tayini

Eşitlik 20'nin ikinci türevi alınıp sıfıra eşitlendiğinde bulunan $d^2P/dt=0$ 'da hekzanal oluşum eğrisinde azalma düşme hızının yavaşladığı süreye karşılık gelen dönüm noktası;

$$t_{dn} = 2/k$$

(22)

bulunduğundan, bulunan k değerleriyle hesaplandı. Hekzanal moleküllerinin konsantrasyonu sürekli olarak değiştiğinden, hekzanal moleküllerinin ortalama alıkonma süresinin hesaplanmasında momentlerin ($M_n = \int_0^\infty x^n f(x)dx$) oranından faydalanılabilir. Eşitlik 20'nin birinci momentinin ($n=1$) sıfıncı momenine ($n=0$) oranıyla bulunan ortalama süre (Levenspiel, 1999) bu çalışmada alkit boyaların oksidatif kuruması esnasında hekzanal moleküllerinin küçük çevresel test hücresinde ortalama alıkonma süresini ifade etmek için kullanıldı. Hekzanal moleküllerinin ortalama alıkonma süresi:

$$t_{oaks} = \int_0^\infty tPdt / \int_0^\infty Pdt = \int_0^\infty tktPm \exp(1 - kt) dt / \int_0^\infty ktPm \exp(1 - kt) dt = 2/k \quad (23)$$

şeklinde hesaplandığında Eşitlik 21'deki t_{dn} dönüm noktasına eşit bir değer verir. Bu değer de k değeri kullanılarak hesaplanabilir. Bu çalışmada hekzanal moleküllerinin kuruma süresinin (t_k) ortalama alıkonma süresinin 2 katı olduğu düşünülerek;

$$t_k = 2 t_{oaks} = 2 \cdot 2/k = 4/k \quad (24)$$

kuruma süresi k 'ya bağlı olarak ifade edildi.

Kinetik parametrelerin sayısal değerleri yukarıda verilen denklemlerle hesaplanarak Çizelge 5.1 'de verildi.

Çizelge 5.1. Alkid boya A-1, alkid boya A-2 ve alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu kinetiği parametrelerinin sayısal değerleri

Parametre*	Sayısal Değer		
	Alkit Boya A-1	Alkit Boya A-2	Alkit Boya A-3
N	11	13	14
a	3,107	2,644	3,662
b	-0,040	-0,020	-0,068
R	0,913	0,975	0,907
Önemlilik	(t: 6,714; 0,001<P)	(t: 15,200; 0,001<P)	(t: 8,226; 0,001<P)
$P_m(\mu g/m^3)$	5120	3525	9820
k (1/saat)	0,092	0,046	0,157
t_{mak} (saat)	10,93	21,61	6,38
t_{oaks} (saat)	21,86	43,22	12,76
t_k (saat)	43,72	86,44	25,52

****N:** Regresyon analizinde kullanılan deneysel veri sayısı, **a:** regresyon doğrusunun ordinat kesmesi, **b:** regresyon doğrusunun eğimi, **R:** korelasyon katsayısı, **P_m:** Maksimum hekzanal konsantrasyonu, **k:** Emisyon hız sabiti, **t_{mak}:** Maksimum konsantrasyona ulaşma süresi, **t_{oaks}:** Ortalama alıkonma süresi, hekzanalın küçük çevresel test hücresinde kalma (sojourn) süresi, **t_k:** Alkit boyanın kuruma süresi, **P:** Önemlilik derecesi

Alkit boya A-1, A-2 ve A-3 için Eşitlik 20 ile Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’de çizilen regresyon doğrularının hesaplanan korelasyon katsayıları sırasıyla R: 0,913, 0,975 ve 0,907 olarak bulundu (Çizelge 5.1). Korelasyon katsayılarının önemlilik denetimi Student-t testi ile yapıldı. Doğru denklemindeki eğim ve kaymadan dolayı 2 katsayı olduğundan, N: regresyonda kullanılan deneysel veri sayısı olmak üzere, serbestlik derecesi (sd) = (N-2)’de alkit boya A-1, A-2 ve A-3 için Çizelge 5.1’de verilen korelasyon derecelerine karşı önemlilik dereceleri t-istatistiği formülü;

$$t_{\text{hesaplanan}} = R \sqrt{\frac{N-2}{1-R^2}}$$

ile hesaplandı; hesaplanan t değerleri sırasıyla t_{hesap}: 6,714, 15,200 ve 8,226 olarak bulundu. Hesaplanan bu değerler Çizelge 5.1’deki deneysel verilere karşılık gelen serbestlik derecelerinde Student-t tablosunda % 99,999 güven düzeyine karşı gelen t_{tablo} değerlerinden büyük (t_{hesaplanan}>t_{tablo}) olduğundan korelasyon katsayılarının önemli olduğu bulundu. (t=6,714; 0,001<P), (t=15,200; 0,001<P) ve (t=8,226; 0,001<P).

Eşitlik 20 ile verilen $P=ktP_me^{1-kt}$ fonksiyonu her yerde diferansiyeli alınabilir olup, birinci türevi:

$$dP/dt = kP_me^{1-kt} - k^2tP_me^{1-kt}$$

yalnız t_m=1/k olduğu zaman sıfırdır. t<1/k olduğunda dP/dt >0, t>1/k olduğunda dP/dt<0 olduğundan P’nin t=1/k’da bir maksimum değeri (P=P_m) vardır. t=1/k= t_{mak} solunda P artarken sağında azalır. Eşitlik 20’nin ikinci türevi:

$$d^2P/dt = -k^2P_me^{1-kt} - k^2tP_me^{1-kt} + k^3t^2P_me^{1-kt}$$

$d^2P/dt = 0$ 'de $t=2/k$ olur. $t<2/k$ 'dan $t=2/k$ 'ya kadar P_m 'dan itibaren P yüksek hızda azalırken $t>2/k$ 'de hız düşer. O halde alkit boyaların kuruması esnasında hekzanal emisyonunda $t=2/k$ bir dönüm noktası t_{dn} olup bundan sonra hekzanal emisyonu hızı düşer, yani kuruma baskın olmaya başlar, kuruma sonucu P apsis eksenine yakınsar ve çakışır. $k=1/t_{mak}$ olduğundan $t_{dn}=2/k=2/(1/t_{mak})$ yani P 'nin dönüm noktası:

$$t_{dn}=2t_{mak} \quad (24)$$

olur. Bu değer aynı zamanda Eşitlik 22 ile verilen ortalama hekzanal konaklama süresi (t_{oaks})'e eşittir. O halde bu sürede alkid boyanın kurumasıyla oluşacak toplam hekzanalın yarısı emisyonu uğramıştır. Alkid boyanın kuruması tamamlanınca hekzanal emisyonu duracağından ortalama alıkonma süresinin iki katı bir sürede hekzanal emisyonu duracak ve alkit boya kurumuş olacaktır. O halde alkit boyanın hekzanal emisyon kinetiğine bağlı kuruma süresi:

$$t_k=2t_{oaks}=2*2t_{mak}, \text{ yani}$$

$$t_k=4t_{mak} \quad (25)$$

olur.

Çizelge 5.1'de verilen alkid boya A-1, alkid boya A-2 ve alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu kinetiği parametrelerinin sayısal değerleri Eşitlik 20'de kullanılarak alkit boya A-1, alkit boya A-2 ve Alkit boya A-3 için hekzanal emisyon kinetikleri sırasıyla aşağıdaki gibi çıkarıldı:

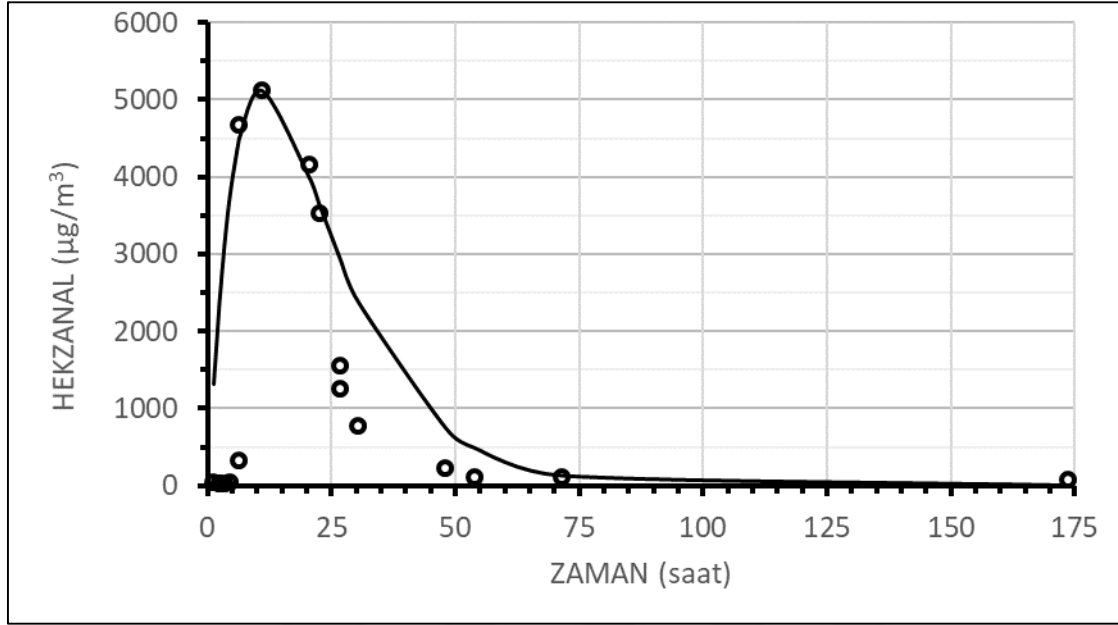
$$P=0,092t5120e^{1-0,092t} \quad (26)$$

$$P=0,046t3525e^{1-0,046t} \quad (27)$$

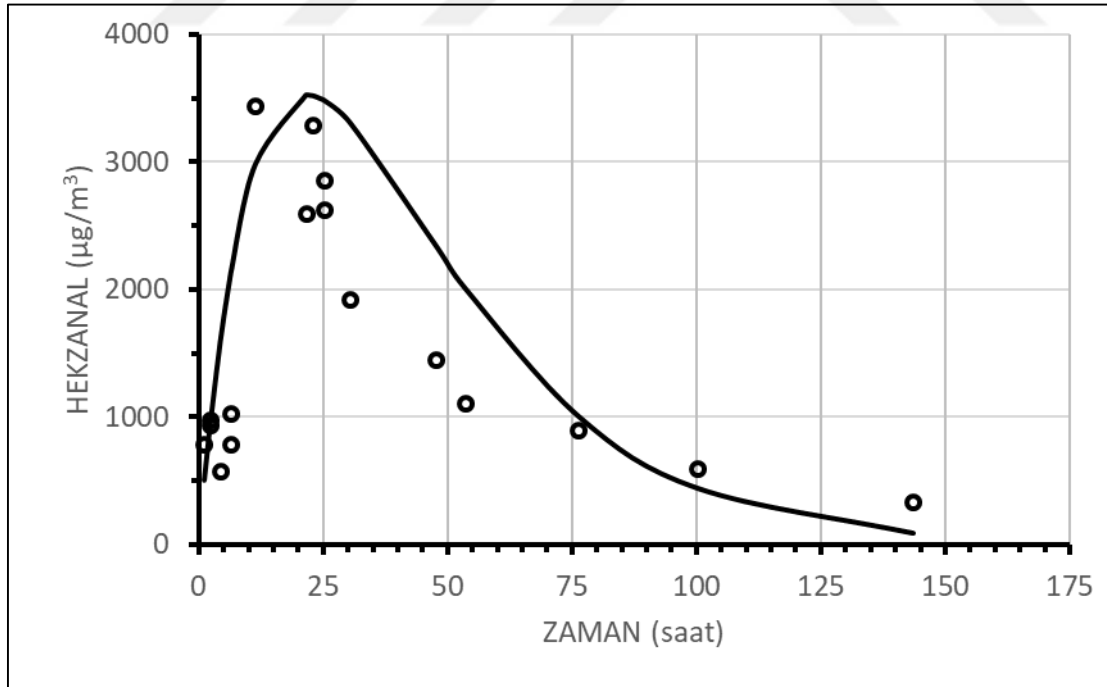
$$P=0,157t9820e^{1-0,157t} \quad (28)$$

denklemlerinde t 'ye artan emisyon süresi değerleri vererek hesaplanan hekzanal emisyon değerleri (EK-1, EK-2 ve EK-3.) ile t 'ye karşı P grafiği çizilerek, Şekil 5.4, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görüldüğü gibi alkit boya A-1, alkit boya A-2 ve alkit boya A-3'ün oksidatif

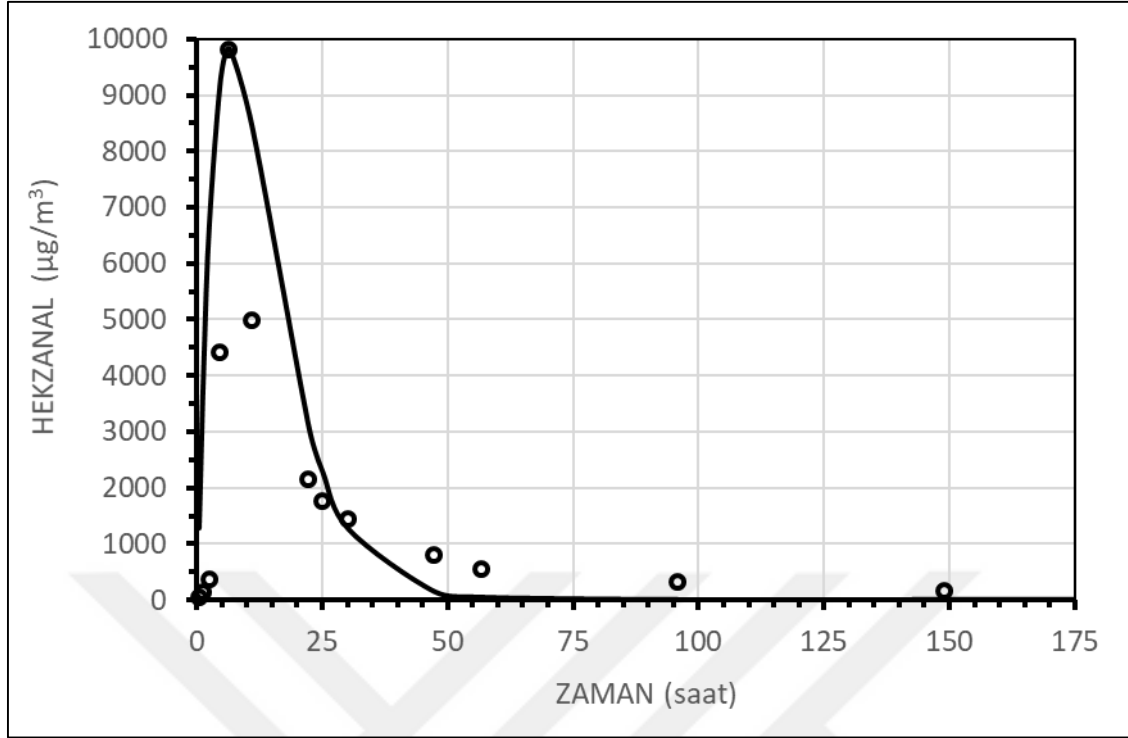
kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetikleri simüle edildi ve simülasyonlar aynı grafikler üzerinde sembollerle gösterilen deneysel verilerle karşılaştırıldı.



Şekil 5.4. Alkid boya A-1'in oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği



Şekil 5.5. Alkid boya A-2'nin oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği



Şekil 5.6. Alkid boya A-3'ün oksidatif kuruması esnasında heksanal emisyonu kinetiği

Çizelge 5.1'de emisyon hız sabitleri incelendiğinde alkid boya A-1, A-2 ve A-3'ün k değerleri farklı olup bu farklılık üç boyanın bileşim ve metal katalizör katkısının farklı olmasından kaynaklanabilir. Alkid boya A-3'ün k değeri diğerlerinden büyük olması heksanal oluşum hızının da bu boyada yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca reaksiyon basamaklarındaki prekürser radikallerin oluşum ve reaksiyonları heksanal emisyon hızı ve miktarında etkili olabilir (Koelschi Downes ve Labuza, 1991). Alkid boyanın bileşiminde bulunan yağ asitindeki çift bağ sayısı (Gündüz, 2007) ve metal katalizör (Wick ve diğerleri, 2007) kurumada çok etkilidir. Alkid boya bileşim yanında ortam sıcaklığı ve nisbi nem yağın kuruma hızını etkiler (Gündüz, 2007, Gorkum ve Bauwan, 2005). Eşitlik 19, Eşitlik 19, 22, 23, ve 24'den görüldüğü gibi heksanal emisyon süresindeki zaman fazları birbirine ($t_k = 2t_{oaks} = 2t_{an} = 4t_m$) ve emisyon hızı sabitine ($t_m = 1/k$) bağlıdır. k ise reaksiyon kinetiğine bağlı olduğundan tüm bu t değerleri kinetiğin dayandığı mekanizmaya bağlıdır.

Bu çalışmada oksidatif kuruma kinetik parametreleri ilk defa birbirleriyle ve önerilen reaksiyon mekanizmasıyla ilişkilendirildi, değerleri başka çalışmalarda rapor edilmiş değerlerle karşılaştırıldı. Çizelge 5.1'de k (1/saat) değerleri 0,046-0,157 aralığında değişmektedir. Bouwman ve Gorkum (2007) farklı bileşim ve katalizör içeren alkit boyalarda kuruma hız sabitini (k) 0,06-0,3 (1/saat) aralığında, kuruma zamanını ise (t_k)

1016 saat olarak rapor etmiştir. Yerli boya üreticilerinden DYO alkit boyaların kuruma süresini 25 °C’de dokunma kuruması 3 saat, toz kuruması 6 saat, sert kuruması 8 saat; Kale Grubu (20°C ve %65 Bağıl Nem) koşullarında sentetik alkid reçine esaslı astar boya için son kat uygulama kurumasını 24 saat olarak belirtmiş ve daha düşük sıcaklık ve daha yüksek bağıl nem, kuruma süresini uzatır diye açıklama eklemiştir. Yalaz Boya astar boya için 12 - 15 saat belirtmiştir. Pamukkale Boya alkid esaslı boya için 20 °C, % 65 nemde Tam kuruma : 24 saat rapor etmiştir. Boyaların %100 kuruması için geçen süreye kürleme süresi, bunun altındaki solvent uçmasıyla geçen süre kuruma süresi olarak belirtilmektedir. Salvage firması yağ esaslı boyalarda kuruma süresinin 6-8 saat, kürleme sonucu sertleşme süresinin 3-7 gün arasında olduğunu belirtmiştir. Çizelge 5.1 de verilen t_m , t_{oaks} , t_k bu tür kuruma aşamalarıyla da ilişkilendirilebilir. Görüldüğü gibi boyaların belli koşullarda kuruma süresi çok önemli bir değerdir. Bu nedenle kuruma mekanizmasına dayalı kinetik bir kuruma süresinin belirlenmesi boya sanayii ve kullanıcılar için yararlı bir parametredir.

Sonuç olarak Model eşitliğinde kinetik parametrelerinin sayısal değerleri kullanılarak alkit boyaların oksidatif kuruma kinetiği simüle edildi ve deneysel verilerle karşılaştırılıp uygunluğu test edildi; kinetik denklemlerin ve karşılık gelen mekanizmanın alkit boyaların oksidatif kuruma proseslerini tarif etmek için uygun olduğu belirlendi. Önerilen model ve model parametrelerinin alkid boyaların oksidatif kuruma prosesleri kontrolü ve etkinliği, boya bileşim ve imal formülleri, boyanın uygulandığı ortamdaki sıcaklık, bağıl nem ve atmosferik koşullar ve bu koşullarda boya uygulama zamanı, kuruma süresi ve boya seçiminde kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Kinetik parametreler birbirleriyle ve önerilen reaksiyon mekanizmasıyla ilişkilendirildi, değerleri başka çalışmalarda rapor edilmiş değerlerle karşılaştırıldı. Model eşitliğinde kinetik parametrelerinin sayısal değerleri kullanılarak alkit boyaların oksidatif kuruma kinetiği simüle edildi ve deneysel verilerle karşılaştırılıp uygunluğu test edildi; kinetik denklemlerin ve karşılık gelen mekanizmanın alkit boyaların oksidatif kuruma proseslerini tarif etmek için uygun olduğu belirlendi. Önerilen model ve model parametrelerinin alkit boyaların oksidatif kuruma prosesleri kontrolü ve etkinliği, boya bileşim ve imal formülleri, boya uygulama zamanı ve süresi ve boya seçiminde kullanılabileceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Andés, L.E. (1901). *Drying oils, boiled oil, and solid and liquid driers*. London: Scott Greenwood & Company, 36-40.
- Berezin, E. T. (1996) Denisov, *the oxidation of cyclohexane*. New York; Pergamon Press, 23.
- Bieleman, J. H. (2000). *Additives for coatings*. Weinheim: Wiley/VCH, 1, 23.
- Bucher, J. R., Hailey, J. R., Roycroft, J. R., Haseman, J. K., Sills, R. C., Grumbein, S. L., Mellick, P.W. and Chou, B. J. (1999). Inhalation toxicity and carcinogenicity studies of cobalt sulfate. *Toxicological Sciences: an Official Journal of The Society of Toxicology*, 49(1), 56-67.
- Chan, H. W. S. (1987). *Food science and technology*. London: Academic Press, 47.
- De Boer, J. W., Wesenhagen, P. V., Wenker, E. C., Maaijen, K., Gol, F., Gibbs, H. and Hage, R. (2013). The quest for cobalt-free alkyd paint driers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(21), 3581-3591.
- EPA, Capstone Report on The Development of a Standard Test Method For VOC Emissions From Interior Latex And Alkyd Paints, EPA National Risk Management Research Laboratory Research Triangle Park, NC 27711, EPA-600/R-01-093, November 2001, 81-94.
- Erben, M., Veselý, D., Vinklár, J. and Honzík, J. (2012). Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *Journal of Molecular Catalyst A Chemistry*, 353–354, 13–21.
- Frankel E.N. (1998). *Lipid oxidation*. Scotland: The Oily Press Ltd., 15.
- Greimel, K. J., Perz, V., Koren, K., Feola, R., Temel, A., Sohar, C., Herrero Acero, E., Klimant, I. And Guebitz, G. M. (2013). Banning toxic heavy-metal catalysts from paints: Enzymatic cross-linking of alkyd resins. *Green Chemistry*, 15(2), 381-388.
- Güngör, G. (2007). *Boya bilgisi*. Ankara: Kimya Mühendisleri Odası, 36-71.
- Hage, R., de Boer, J.W., Gaulard, F. and Maaijen, K. (2013). Manganese and iron bleaching and oxidation catalysts. *Advironmental Inorganic Chemistry*, 65, 85–116.
- Hermans, I., Nguyen, T. L., Jacobs, P. A. and Peeters, J. (2005). Autoxidation of cyclohexane: Conventional views challenged by theory and experiment. *ChemPhysChem*, 6(4), 637-645.
- Hofland, A. (2012). Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 274-282.
- Kalenda, P., Holeček, J., Veselý, D. and Erben, M. (2006). Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds. *Progress in Organic Coatings*, 56(2-3), 111-113.

- İnternet: Gibbs, H.W., Gol, F., Vrhunec, A., Stefanec, D. and Pulsar, J. (2015). *Encapsulated Catalysts*. WO2015011430, 21. URL: <https://patents.google.com/patent/US20160145464A1/en>, Son Erişim Tarihi: 12.07.2019.
- Klaasen, R. P. and Van der Leeuw, R. P. C. (2006). Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 149-153.
- Klaasen, R.P., and van der Leeuw, R.P.C. (2006). *Fast Drying Cobalt-free High Solids Alkyd Paints*, *Progress in Organic Coatings*. 55, 149-153.
- Küçükoğlu E. (2005). *Silikon modifiyeli akrilik reçinelerin elde edilmesi ve karakterizasyonu*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, 62- 79.
- Kumarathasan, R., Rajkumar, A. B., Hunter, N. R. and Gesser, H. D. (1992). Autoxidation and yellowing of methyl linolenate. *Progress in Lipid Research*, 31(2), 109-126.
- Lison, D., De Boeck, M., Verougstraete, V. and Kirsch-Volders, M. (2001). Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occupational and Environmental Medicine*, 58(10), 619-625.
- Mallegol, J., Barry, A. M., Ciampi, E., Glover, P. M., McDonald, P. J., Keddie, J. L., Wallin, M., Motiejauskaite, A. and Weissenborn, P. K. (2002). Influence of drier combination on through-drying in waterborne alkyd emulsion coatings observed with magnetic resonance profiling. *Journal of Coatings Technology*, 74(933), 113-124.
- Manzano, E., Navas, N., Checa-Moreno, R., Rodriguez-Simón, L. and Capitán-Vallvey, L. F. (2009). Preliminary study of UV ageing process of proteinaceous paint binder by FT-IR and principal component analysis. *Talanta*, 77(5), 1724-1731.
- Micciche, F. (2005). *The combination of ascorbic acid derivatives/iron salts as catalyst for the oxidative drying of alkyd paints: A biomimetic approach*. Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands, 82.
- Mraz, R. G. and Silver, R. P. (1965). Alkyd resins. *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, 1, 663-734.
- Muizebelt, W.J., Hubert, J.C. and Venderbosch, R.A.M. (2012). Coatings Technology. *Progress Organic Coatings*, 46(3), 24-263.
- Muizebelt, W. J., Donkerbroek, J. J., Nielen, M. W. F., Hussem, J. B., Biemond, M. E. F., Klaasen, R. P. and Zabel, K. H. (1998). Oxidative crosslinking of alkyd resins studied with mass spectrometry and NMR using model compounds. *Journal of Coatings Technology*, 70(876), 83-93.
- Oil and Colour Chemists' Association, Australia. (2014). *Chapter 29: Paint Driers". Surface Coatings volume 1: raw materials and their usage*. Dordrecht: Springer Verlag, 352–361.
- Overbeek, A. (2010). Polymer heterogeneity in waterborne coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(1), 1.

- Oyman, Z.O. ,(2005). *Towards environmentally friendly catalysts for alkyd coatings*. Eindhoven: Library Technische Universiteit Eindhoven, 418.
- Paksoy, A.S. (2000). *Boya el kitabı*. İstanbul: Kimya Mühendisleri Odası, 13-51.
- Pirš, B., Bogdan, Z., Skale, S., Zabret, J., Godnjavec, J., Berce, P. and Venturini, P. (2015). *The influence of Co/Sr and Fe/Sr driers on film formation of high-solid alkyd coating*, *Acta Chimica Slovenica*, 62, 52-59.
- Pirš, B., Znoj, B., Skale, S., Zabret, J., Godnjavec, J. and Venturini, P. (2015). Iron as an alternative drier for curing of high-solid alkyd coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(6), 965-974.
- Poth U. (2002). *Drying oils and related products*. Weinheim: Wiley-VCH, 147.
- Preininger, O., Vinklársek, J., Honzíček, J., Mikysek, T. and Erben, M. (2015). A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium (IV) complexes in air-drying paints. *Progress in Organic Coatings*, 88, 191-198.
- Shreve, R. N., Brink, J. A. and Çataltaş, A. İ. (1985). *Kimyasal proses endüstrileri*. İstanbul: İnkilap Kitabevi, 21- 42.
- Solomons G. (2002). *Organik kimya*. İstanbul: Literatür Yayıncılık, 103-107.
- Soucek, M. D., Khatatb, T. and Wu, J. (2012). Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454.
- Stava, V., Erben, M., Vesely, D. and Kalenda, P. (2007). Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5-6), 799-802.
- Talbert R. (2008). *Paint technology handbook*. New York: Tylor&Francis Group, 1237-1274.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (2011). Kimya Tekolojisi, *Boyada Renk*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 3-40.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2009). Kimya Tekolojisi, *Boya Üretimi*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 11-36.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2011). Kimya Tekolojisi, *Bağlayıcılar*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 7-25.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2012). Kimya Tekolojisi, *Katkı Maddeleri*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 30-35.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2012). Kimya Tekolojisi, *Reçineler*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 18-29.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2012). Kimya Tekolojisi, *Yaş Boya Özellikleri*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 3-40.

- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2013). Kimya Tekolojisi, *Pigmentler*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 6-21.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2013). Kimya Tekolojisi, *Yağlar ve Yağ Analizleri*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 5-32.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2014). Kimya Tekolojisi, *Boya Solventleri*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 9-34.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı. (2014). Kimya Tekolojisi, *Boya Üretimi*, Ankara: T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 32-36.
- Tükenmez, İ., Ersen, M.S., Bakioğlu, A.T., Biçer, A. and Pamuk, V. (1997). Dose dependent oxidation kinetics of lipids in fish during irradiation processing. *Radiation Physics and Chemistry*, 50, 407-414.
- Tunçgenç, M. (2004), *Boya teknolojisine giriş*. İzmir: Akzo Nobel Kemipol A.Ş, 41-54.
- Tunçgenç, M. (2004), *Genel boya bilgileri*. İzmir: Akzo Nobel Kemipol, 12-28.
- Van Gorkum, R. and Bouwman, E. (2005). The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18), 1709-1728.
- Van Haveren, J., Oostveen, E.A., Micciché, F., Noorder, B.A.J., Koning, C.E., van Benthem, R.A.T.M., Frissen, A.E. and Weijnen, J.G.J. (2007). Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable sources. *Journal of Coating Technology*, 4, 177–186.
- Weissenborn, P. K. and Motiejauskaite, A. (2000). Drying of alkyd emulsion paints. *Journal of Coatings Technology*, 72(906), 65-74.
- Weissenborn, P. K. and Motiejauskaite, A. (2000). Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 40(1-4), 253-266.
- Wicks, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P. and Wicks, D.A. (2007). *Organic coatings: Science and technology*. New Jersey: Wiley, 23-27.
- Yürekli, Ş. (1995). *Reçine ve boya teknolojisi*. Kocaeli: Marshall Yayınları, 16-43.



EKLER

EK-1. Alkid Boya A-1'in küçük çevresel test hücresinde oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu deneysel verileri, verilerin kinetik analiz ve simülasyon için düzenlenmesi

Süre t (saat)	Deneysel Hekzanal Konsantrasyonu P (mg/m ³)	Deneysel Hekzanal Konsantrasyonu P (µg/m ³)	Deneysel Log(P/t)	Model Log(P/t)	Model Hekzanal Konsantrasyonu P (µg/m ³)
1,14	0,045	45	1,596308*	3,061457	1314,341789
2,3	0,032	32	1,143422*	3,015115	2383,325688
2,3	0,035	35	1,18234*	3,015115	2383,325688
3,37	0,029	29	0,934768*	2,972369	3164,707016
4,54	0,043	43	0,976413*	2,925627	3828,353247
6,24	0,321	321	1,71132	2,857712	4500,047353
6,24	4,67	4670	2,874132	2,857712	4500,047353
10,93	5,12	5120	2,67065	2,670347	5119,921154
20,38	4,16	4160	2,309889	2,292819	4001,95009
22,49	3,53	3530	2,195785	2,208525	3637,07033
26,79	1,56	1560	1,765152	2,03674	2916,943789
26,79	1,25	1250	1,668937	2,03674	2916,943789
30,45	0,768	768	1,401774	1,890523	2367,592773
48	0,225	225	0,670941	1,1894	742,589964
53,86	0,114	114	0,325639	0,955293	486,0012051
71,47	0,118	118	0,217758	0,251774	127,6102628
173,74	0,079	79	-0,34227*	-3,83391	0,025436324

*Regresyon analizinde kullanılmayan düzensiz deneysel veriler.

EK-2. Alkid Boya A-2'nin küçük çevresel test hücresinde oksidatif kurumasi esnasında hekzanal emisyonu deneysel verileri, verilerin kinetik analiz ve simülasyon için düzenlenmesi

Süre t (saat)	Deneysel Hekzanal Konsantrasyonu P (mg/m ³)	Deneysel Hekzanal Konsantrasyonu P (µg/m ³)	Deneysel Log(P/t)	Model Log(P/t)	Model Hekzanal Konsantrasyonu P (µg/m ³)
1,2	0,777	777	2,81124	2,620036	500,518
2,3	0,975	975	2,627277	2,598069	911,992
2,3	0,930	930	2,606755	2,598069	911,992
4,56	0,570	570	2,09691*	2,552937	1629,591
6,55	0,785	785	2,078628*	2,513197	2135,993
6,55	1,020	1020	2,192359*	2,513197	2135,993
11,43	3,440	3440	2,478512	2,415743	2977,929
21,61	4,460	4460	2,31468	2,212448	3524,938
21,61	2,590	2590	2,078645	2,212448	3524,938
23,07	3,290	3290	2,154148	2,183292	3518,658
25,2	2,850	2850	2,053444	2,140756	3484,800
25,2	2,620	2620	2,016901	2,140756	3484,800
30,51	1,920	1920	1,798859	2,034715	3304,751
47,83	1,450	1450	1,481668	1,688835	2335,532
53,63	1,100	1100	1,311985	1,573009	2005,504
76,41	0,896	896	1,069158	1,118092	1002,022
100,37	0,590	590	0,769248	0,639611	437,189
143,61	0,328	328	0,358689*	-0,22389	85,590

*Regresyon analizinde kullanılmayan düzensiz deneysel veriler.

EK-3. Alkid Boya A-3'ün küçük çevresel test hücresinde oksidatif kuruması esnasında hekzanal emisyonu deneysel verileri, verilerin kinetik analiz ve simülasyon için düzenlenmesi

Süre t (saat)	Deneysel Hekzanal Konsantrasyonu P (mg/m ³)	Deneysel Hekzanal Konsantrasyonu P (µg/m ³)	Deneysel Log(P/t)	Model Log(P/t)	Model Hekzanal Konsantrasyonu P (µg/m ³)
0,33	0,051	51,00	2,189056*	3,59956	1273,44
1,26	0,142	142,00	2,051918	3,53632	4221,28
2,37	0,375	375,00	2,199283	3,46084	6707,30
4,63	4,42	4420,00	2,979841	3,30716	9293,76
6,38	9,82	9820,00	3,187291	3,18816	9815,42
10,99	4,980	4980,00	2,656232	2,87468	8390,10
22,19	2,15	2150,00	1,986281	2,11308	3087,33
25,00	1,77	1770,00	1,850033	1,922	2269,19
30,13	1,44	1440,00	1,679363	1,57316	1253,96
47,17	0,811	811,00	1,235355	0,41444	147,26
56,80	0,562	562,00	0,995388	-0,2404	41,03
95,88	0,325	325,00	0,530155	-2,89784	0,18
148,96	0,167	167,00	0,049647	-6,50728	0,00
195,83	0,122	122,00	-0,20552	-9,69444	0,00

*Regresyon analizinde kullanılmayan düzensiz deneysel veriler.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİR, Selin Yağmur
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.10.1989, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (546) 967 20 10
 e-mail : selinnyagmur@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Ankara Anadolu Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	KOSGEB	KOBİ Uzmanı
2014	TAEK, SANAEM, Proton Hızlandırıcı Tesisi	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Arkeoloji ve Sanat Tarihi, Yoga, Astroloji



GAZİ GELECEKTİR..