



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOPARTİKÜL KATKILI SU İLE SEYRELTİLEBİLEN  
ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ VE FİLM  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**İlhan KURT**  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı

**Danışman**  
Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ

**İkinci Danışman**  
Doç.Dr. Işıl ACAR

**Mayıs, 2012**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOPARTİKÜL KATKILI SU İLE SEYRELTİLEBİLEN  
ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ VE FİLM  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**İlhan KURT**  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı

**Danışman**  
Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ

**İkinci Danışman**  
Doç.Dr. Işıl ACAR

**Mayıs, 2012**

**İSTANBUL**

2601080089 Öğrenci numaralı İlhan KURT tarafından hazırlanan bu çalışma 05/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Saadet PABUÇÇUOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
(Kimya Anabilim Dalı)



Yard. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr.Gamze GÜÇLÜ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli hocam ikinci tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Işıl ACAR'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş.Gör. Serkan EMİK ve doktora öğrencisi Sayın Ayça BAL'a teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışmalarım esnasında bana destek olan sevgili nişanlım Cansın ODABAŞIOĞLU'na ve aileme de teşekkür ederim.

**Mayıs, 2012**

**İlhan KURT**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	İ
İÇİNDEKİLER .....	İİ
ŞEKİL LİSTESİ .....	İİİ
TABLO LİSTESİ .....	İV
SEMBOL LİSTESİ .....	V
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
1. GİRİŞ .....	1
2.GENEL KISIMLAR .....	2
2.1. ALKİD REÇİNELERİ .....	2
2.1.1. Genel Bilgi.....	2
2.1.2. Hammaddeler .....	4
2.1.2.1. <i>Trigliseridler (yağlar)</i> .....	4
2.1.2.2. <i>Polioller (Polihidrik Alkoller)</i> .....	7
2.1.2.3. <i>Polibazik Asitler</i> .....	8
2.1.3. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması.....	10
2.1.3.1. <i>Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırılma</i> .....	10
2.1.3.2. <i>Yağ Yapısına Göre Sınıflandırılma</i> .....	10
2.1.4. Alkid Reçinesi Üretim Yöntemleri .....	11
2.1.4.1 <i>Alkoliz (Monoglisericid) Yöntemi</i> .....	11
2.1.4.2. <i>Yağ Asidi Yöntemi</i> .....	12
2.1.4.3. <i>Asidoliz Yöntemi</i> .....	13
2.1.5. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları .....	13
2.1.6. Alkid Reçinesinin Kullanım Alanları.....	15

2.1.6.1. Kısa Yağlı Alkid Reçineleri.....	15
2.1.6.2. Orta Yağlı Alkid Reçineleri.....	15
2.1.6.3. Uzun Yağlı Alkid Reçineleri .....	15
2.2. SU İLE SEYRELTİLEBİLEN ALKİD REÇİNELERİ .....	16
2.2.1. Kuruma Karakteristikleri.....	17
2.2.2. Kararlılık .....	18
2.2.3. İkincil Çözücüler .....	18
2.2.4. Kurutucular .....	18
2.3. NANOPARTİKÜLLER.....	19
2.3.1. Silika.....	20
2.4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	21
2.4.1. Modifiye Alkid Reçinelerinin Üretimi İle İlgili Kaynak Araştırması ...	22
2.4.2. Su Esaslı Alkid Reçinelerinin Üretimi İle İlgili Kaynak Araştırması ...	23
2.4.3. Nanopartikül Katkılı Su Bazlı Yüzeyörtü Maddelerinin Sentezi Ve Film Özelliklerinin İncelenmesi İle İlgili Kaynak Araştırması.....	26
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	28
3.1 KİMYASAL MADDELER .....	28
3.2 DENEYSEL YÖNTEMLER .....	28
3.2.1. Su ile Seyreltilebilen Alkid Reçinesinin Üretilmesinde Kullanılacak Stok Alkid Reçinesinin Hazırlanması .....	28
3.2.2. Kolloidal Silika Katkılı ve Katkısız Su ile Seyreltilebilen Alkid Reçinelerinin Hazırlanması .....	29
3.3. ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR .....	30
3.3.1. Yöntemler .....	30
3.3.1.1. Asit İndisi Tayini (AI) .....	30
3.3.1.2. Katı Madde Miktarı Tayini .....	30
3.3.1.3. Viskozite Tayini .....	31
3.3.2. Cihazlar .....	31
3.3.2.1. Termogravimetrik Analiz ( TGA) .....	31
3.3.3. Alkid Reçineleri Test Sistemleri .....	31
3.3.3.1. Su Dayanımı .....	31
3.3.3.2. Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı .....	32

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2.1</b>	: Trigliserid oluşumu .....	<b>4</b>
<b>Şekil 2.2</b>	: Monogliserid oluşumu.....	<b>12</b>
<b>Şekil 2.3</b>	: Nano yüzey örtü maddelerindeki nano yapı ve şebeke yapısı .....	<b>21</b>
<b>Şekil 4.1</b>	: Stok alkid reçinesi üretimi asit indisi değişim grafiği.....	<b>36</b>
<b>Şekil 4.2</b>	: R-A reçinesinin TGA eğrisi .....	<b>38</b>
<b>Şekil 4.3</b>	: A-5 reçinesinin TGA eğrisi .....	<b>40</b>
<b>Şekil 4.4</b>	: A-10 reçinesinin TGA eğrisi .....	<b>42</b>
<b>Şekil 4.5</b>	: A-15 reçinesinin TGA eğrisi .....	<b>44</b>
<b>Şekil 4.6</b>	: A-20 reçinesinin TGA eğrisi .....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.1</b>	: R-A ve R-5 alkid reçinelerine ait TGA eğrileri.....	<b>55</b>
<b>Şekil 5.2</b>	: R-A ve R-10 alkid reçinelerine ait TGA eğrileri.....	<b>55</b>
<b>Şekil 5.3</b>	: R-A ve R-15 alkid reçinelerine ait TGA eğrileri.....	<b>56</b>
<b>Şekil 5.4</b>	: R-A ve R-20 alkid reçinelerine ait TGA eğrileri.....	<b>56</b>

3.3.3.3. <i>Aşınma Dayanımı</i> .....	32
3.3.3.4. <i>Kuruma Dereceleri</i> .....	32
3.3.3.5. <i>Adhezyon (Yapışma)</i> .....	33
3.3.3.6. <i>Darbe Dayanımı</i> .....	33
3.3.3.7. <i>Parlaklık</i> .....	34
3.3.3.8. <i>Çözücü Dayanımı</i> .....	34
<b>4.BULGULAR</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1. NANOPARTİKÜL KATKILI SU İLE SEYRELTİLEBİLEN     REFERANS ALKİD REÇİNESİNİN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER..</b>	<b>35</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>47</b>
<b>5.1 ALKİD REÇİNESİ FİLMLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ</b> .....	<b>48</b>
<b>5.2 ALKİD REÇİNESİ FİLMLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ</b> .....	<b>51</b>
<b>5.3 ALKİD REÇİNELERİNİN TERMAL OKSİDATİF     BOZUNMA DAYANIMLARI</b> .....	<b>54</b>
<b>5.4 SONUÇLAR</b> .....	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>63</b>



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	: Kuruma yeteneklerine göre yağların sınıflandırılması .....	7
<b>Tablo 2.2</b>	: dört komponentli alkid reçine formülasyonunun hesaplanması .....	14
<b>Tablo 4.1</b>	: Stok alkid reçinesi formülasyonu .....	35
<b>Tablo 4.2</b>	: Stok alkid reçinesinin özellikleri .....	36
<b>Tablo 4.3</b>	: R-A reçinesi filminin fiziksel özellikleri .....	36
<b>Tablo 4.4</b>	: R-A reçinesi filminin alkali asit ve tuz dayanımı .....	37
<b>Tablo 4.5</b>	: R-A reçinesi filminin çözücü dayanımı .....	38
<b>Tablo 4.6</b>	: A-5 reçinesi filminin fiziksel özellikleri .....	39
<b>Tablo 4.7</b>	: A-5 reçinesi filminin alkali asit ve tuz dayanımı .....	39
<b>Tablo 4.8</b>	: A-5 reçinesi filminin çözücü dayanımı .....	40
<b>Tablo 4.9</b>	: A-10 reçinesi filminin fiziksel özellikleri .....	41
<b>Tablo 4.10</b>	: A-10 reçinesi filminin alkali asit ve tuz dayanımı .....	41
<b>Tablo 4.11</b>	: A-10 reçinesi filminin çözücü dayanımı .....	42
<b>Tablo 4.12</b>	: A-15 reçinesi filminin fiziksel özellikleri .....	43
<b>Tablo 4.13</b>	: A-15 reçinesi filminin alkali asit ve tuz dayanımı .....	43
<b>Tablo 4.14</b>	: A-15 reçinesi filminin çözücü dayanımı .....	44
<b>Tablo 4.15</b>	: A-20 reçinesi filminin fiziksel özellikleri .....	45
<b>Tablo 4.16</b>	: A-20 reçinesi filminin alkali asit ve tuz dayanımı .....	45
<b>Tablo 4.17</b>	: A-20 reçinesi filminin çözücü dayanımı .....	46
<b>Tablo 5.1</b>	: Kolloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerin bileşimleri .....	48
<b>Tablo 5.2</b>	: Hava kurumalı alkid reçine filmlerinin kuruma test sonuçları .....	48
<b>Tablo 5.3</b>	: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin kuruma test sonuçları .....	49
<b>Tablo 5.4</b>	: Hava ve fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin sertlik testi sonuçları .....	49
<b>Tablo 5.5</b>	: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin aşınma dayanımı ve adhezyon testi sonuçları .....	50
<b>Tablo 5.6</b>	: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin darbe dayanımı ve parlaklık testi sonuçları .....	51
<b>Tablo 5.7</b>	: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin su dayanımı testi sonuçları .....	52
<b>Tablo 5.8</b>	: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin çözücü dayanımı testi sonuçları .....	52
<b>Tablo 5.9</b>	: Alkid reçine filmlerinin %3'lük NaOH çözültisi dayanımı test sonuçları .....	53
<b>Tablo 5.10</b>	: Alkid reçine filmlerinin 0,1 M NaOH çözültisi dayanımı test sonuçları .....	53
<b>Tablo 5.11</b>	: Alkid reçine filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözültisi dayanımı test sonuçları .....	53
<b>Tablo 5.12</b>	: Alkid reçine filmlerinin %5'lik NaCl çözültisi dayanımı test sonuçları .....	53
<b>Tablo 5.13</b>	: TGA eğrilerinden elde edilen belli ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar .....	53

## SEMBOL LİSTESİ

<b>AI</b>	: asit indisi
<b>AN</b>	: asit indisi sistemi
<b>E</b>	: ekivalen tartım
<b>e<sub>A</sub></b>	: asit ekivaleni toplamı
<b>e<sub>B</sub></b>	: baz ekivaleni toplamı
<b>F</b>	: çözeltinin faktörü
<b>F<sub>av</sub></b>	: başlangıçtaki ortalama fonksiyonallite
<b>K</b>	: alkid asbiti
<b>M<sub>av</sub></b>	: ortalama molekül ağırlığı
<b>m<sub>0</sub></b>	: komponentlerin mol miktarı toplamı
<b>M<sub>a</sub></b>	: amin bileşiğinin molekül ağırlığı
<b>N</b>	: çözeltinin normalitesi
<b>P</b>	: olasılık sistemi
<b>R</b>	: baz ekivalenin asit ekivalene oranı
<b>S</b>	: çözeltinin sarfiyatı
<b>t</b>	: triol ekivaleni
<b>T</b>	: örnek tartım miktarı
<b>W<sub>r</sub></b>	: katı reçinenin ağırlığı

## ÖZET

### **NANO PARTİKÜL KATKILI SU İLE SEYRELTİLEBİLEN ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ VE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bu çalışmada, izoftalik asit, trimetilol propan, trimellitik anhidrit ve ağaç yağı asidi kullanılarak bir stok alkid reçinesi hazırlanmıştır. Alkid reçinesinin formülasyon hesaplamalarında “K Alkid sabiti Yöntemi” kullanılmıştır. K alkid sabiti “1”, baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı (R) “1,32” olarak alınmıştır. Hazırlanan alkid reçinesi trietil amin ile 120°C’de nötralize edilmiştir. Daha sonra, bu reçine ikincil çözücü (izopropil alkol-butil glikol-izobutil alkol) içerisinde ağırlıkça %75 katı maddeye seyreltilmiştir. Alkid reçinesinin pH’ı %25’lik amonyak çözeltisi ile 8,3’e ayarlanmıştır. Nötralize alkid reçinesi su ile (referans su ile seyreltilebilen alkid reçinesi) veya su-kolloidal silika karışımı (kolloidal silika içeren su ile seyreltilebilen alkid reçinesi) ile seyreltilmiştir. Reçinelerin, kuruma zamanı, sertlik, aşınma dayanımı, darbe dayanımı, adezyon, parlaklık, su, alkali, asit, tuz çözeltisi ve çözücü dayanımları ilgili ASTM standartlarına göre belirlenmiştir. Ayrıca, bu reçinelerin termal oksidatif bozunma dayanımları termogravimetrik analiz tekniği ile incelenmiştir. Sonuç olarak, kolloidal silika içeriğinin artışı ile su ile seyreltilebilen alkid reçinesi filmlerinin esnekliğinin, kimyasal ve termal dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir.

## **SUMMARY**

### **PREPARATION OF WATER REDUCIBLE ALKYD RESINS CONTAINING NANO PARTICLES AND INVESTIGATION OF FILM PROPERTIES**

In this study, stock alkyd resin was prepared from isophthalic acid, trimethylol propane, trimellitic anhydride, tall oil fatty acid. “K alkyd constant system” was used for the formulation calculations of the alkyd resins. The K constant was “1” and the ratio of basic equivalents to acid equivalents (R) was “1.32”. Prepared alkyd resin was neutralized with triethylamine at 120°C. Then, this resin was dissolved in cosolvent (isopropyl alcohol- buthyl glycol-isobutyl alcohol) to produce 75% (w/w) solution. pH of alkyd resin was adjusted to pH=8.3 with 25% ammonia solution. Neutralized alkyd resin was diluted with water (reference water reducible alkyd resin) or water-colloidal silica mixture (water reducible alkyd resin containing colloidal silica). The physical and chemical properties such as drying degree, hardness, abrasion resistance, impact resistance, adhesion, gloss, water resistance, alkaline resistance, acid resistance, salt solution resistance, solvent resistance of these alkyd resin films were determined according to ASTM standards. In addition, thermal oxidative degradation resistances of these resins were investigated with Thermogravimetric Analysis technique. As a result, it is observed that flexibilities, chemical and thermal resistances of water reducible alkyd resin films increased with increasing of the colloidal silica content.

## 1. GİRİŞ

Dünya boya sektörü 2011 yılı itibari ile 40 milyon tonluk üretim miktarına yaklaşmıştır. Kimya ve boya sanayi, insan sağlığı ve çevreye karşı duyarlılığın yasal düzenlemeler ile korunması amacı ile son 10 yıllık süreçte hazırlanan yönetmeliklere göre önemli bir değişim sürecine girmiştir. Boya endüstrisi için önemli bir girdi olan standart alkid reçineleri, üstün performansları, kolay uygulanabilir olmaları, modifikasyon çeşitlilikleri ve çok yönlü kullanım özellikleri nedeni ile yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Teknolojik gelişmeler ve yasal düzenlemelere paralel olarak alkid reçinesi formülasyonlarında, klasik çözücü bazlı sistemlerden su bazlı, yüksek katılı ve %100 su ile emülsifiye olabilen alkid emülsiyon sistemlerine geçiş söz konusudur. Günümüzde pek çok kullanım alanında su bazlı yüzey örtü maddeleri, çevre dostu olmaları nedeniyle tercih edilmektedirler.

Bu tez ile sunulan çalışmada, su ile seyreltilebilen kolloidal silika katkılı alkid reçineleri sentezlenerek, reçinelerden hazırlanan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, öncelikle, izohtalik asit, trimetilol propan, trimellitik anhidrit ve ağaç yağı asidi kullanılarak bir stok alkid reçinesi hazırlanmıştır. Formülasyon hesaplamalarında “K Alkid sabiti Yöntemi” kullanılmıştır. Hazırlanan alkid reçinesi trietilamin ile nötrale edilmiş ve ikincil çözücü (izopropil alkol-butil glikol-izobutil alkol) içerisinde seyreltilmiş ve pH değeri ayarlanmıştır. Takiben, nötrale alkid reçinesi su ile seyreltilerek referans reçine ve su-kolloidal silika karışımı ile seyreltilerek kolloidal silika katkılı reçineler elde edilmiştir. Reçinelerden hazırlanan filmlerin; kuruma zamanı, sertlik, aşınma dayanımı, darbe dayanımı, adhezyon, parlaklık, su, alkali, asit, tuz çözeltisi ve çözücü dayanımları belirlenmiştir. Ayrıca, bu reçinelerin termal oksidatif bozunma dayanımları termogravimetrik analiz tekniği ile incelenmiştir. Sonuç olarak, kolloidal silika içeriğinin artışı ile su ile seyreltilebilen alkid reçinesi filmlerinin esnekliğinin, kimyasal ve termal dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir.

## 2.GENEL KISIMLAR

### 2.1. ALKİD REÇİNELERİ

#### 2.1.1. Genel Bilgi

Reçineler, boya ve kaplama endüstrisinde “bağlayıcı bileşen” olarak kullanılmakta ve boya filmine fiziksel ve kimyasal dayanım sağlamaktadırlar. Boya filminin kuruma karakteristikleri, esnekliği, kimyasal maddelere karşı dayanımı, adhezyonu, çizilme dayanımı, darbe dayanımı ve korozyon dayanımı gibi birçok özelliği boyada kullanılan bağlayıcı ile yakından ilgilidir.

En çok bilinen ve günümüzde de kullanılan reçine türleri; poliester reçineler, alkid reçineler, nitroselülöz reçineler, fenolik reçineler, üre ve melamin reçineleri, poliüretan reçineler, epoksi reçineler, poliamidler, poliakrilat reçineler ve silikonlar olarak sıralanabilir [1].

Alkid reçineleri, yağ ve yağ asitleri ile modifiye edilmiş, poliasit ve poliollerin kondenzasyon ürünü polimerlerdir ve yağ ile modifiye edilmiş poliester olarak da tanımlanabilirler. Alkid reçinesi üretiminde kullanılan hammaddeler; poli alkoller, dibazik asitler ile yağlardır. Alkid reçinenin karakterini bu üç ana hammadde grubunun seçimi ve bunların birbirlerine olan oranları tayin eder [2].

“Alkid” terimi, ilk defa 1920’li yıllarda, polihidrik alkol ve polifonksiyonel asitlerin reaksiyonu ile elde edilen poliesterleri tanımlamak için *Kienle* tarafından kullanılmıştır. Reçine esaslı boyalara ait deneysel bilgiler ile mevcut poliester teknolojisini birleştiren *Kienle*, alkid reçinelerini yağ uzunluğuna göre; uzun, orta ve kısa yağlı olmak üzere üç gruba ayırmıştır. Bu gruplandırma bugün sanayide hala geçerliliğini korumaktadır [3].

Alkid reçineleri, modifikasyon derecesi ve yağ uzunluğuna bağlı olarak çeşitli endüstriyel ve dekoratif amaçlı yüzey kaplamalarda geniş oranda kullanılmaktadır [4]. Alkid reçinesinin sıkça tercih edilmesinin nedenleri, depolama stabilitesinin yüksek olması, maliyet/performans dengesi açısından ucuz olması ve istenilen performans özelliklerine ulaşmak için modifikasyon kolaylığıdır. Alkid reçineleri, hızlı ve sert

kuruyan, düşük esnekliğe sahip film özelliklerinden; yavaş kuruyan, yumuşak ve yüksek esnekliğe sahip film özelliklerine kadar değişik şekillerde modifiye edilebilirler. Bunun yanı sıra, fenolikler ve akrilatlar ile modifiye edilen alkid reçinelerinin kuruma ve performans özellikleri daha da mükemmelleştirilebilir. Alkid reçineleri, poliamid reçinelerle de modifiye edilerek, tiksotropik özellikte alkid reçineleri elde edilir. Bu reçineler dış şartlara karşı mükemmel dayanıklılık gösterdiği gibi, parlaklıklarını da çok uzun süre koruyabilmektedirler [5].

Poliester yapısında olan alkid reçinelerinin özellikle oksidasyonla kuruyan filmleri, ester hidrolizine ve dolayısıyla suya, alkalilere ve asitlere karşı hassasiyet gösterirler. Diğer taraftan, ester yapıları aynı yağ uzunluğundaki epoksi esterlere kıyasla, ultraviyole ışınlarına ve ısıya karşı dayanıklı olup, parlaklık ve renklerini uzun bir süre koruyabilirler [6].

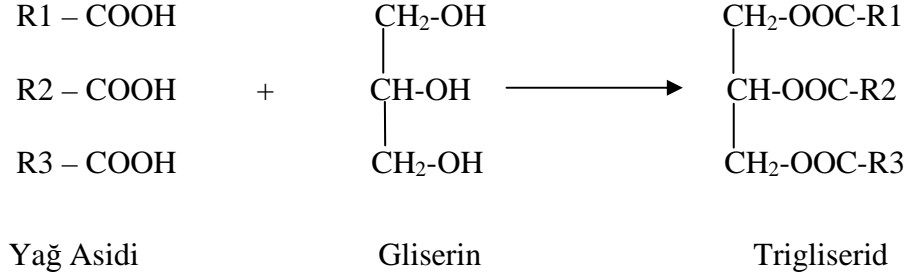
Alkid reçinelerinin karakterini, reçine sentezinde kullanılan yağ veya yağ asitleri belirlemektedir. Buna bağlı olarak alkid formülasyonlarında kullanılan yağ veya yağ asiti miktarı (veya uzunluğu) ve tipine bağlı olarak sınıflandırma yapılabilmektedir. Alkid reçinesindeki yağın miktarına (yüzdesine) yağ uzunluğu denir. Alkid reçinesinin *yağ uzunluğu*, toplam katı reçinedeki yağ veya trigliserid yağ üzerinden hesaplanan yağ asidinin yüzdesiyle ifade edilmektedir [6]. Alkidler yağ yüzdelere göre; % 35-45 arası az yağlı (kısa yağlı), % 46-56 arası orta yağlı, % 56-70 arası çok yağlı (uzun yağlı), %70'in üzeri çok fazla yağlı alkidler olarak sınıflandırılmaktadır [7].

Alkid reçineler, kullanılan yağ tipine göre ise, "*oksitlenebilen alkidler*" ve "*oksitlenemeyen alkidler*" olarak sınıflandırılmaktadırlar. Oksitlenebilen alkidler; kuruyan veya yarı kuruyan, yağ veya yağ asitleri içeren ve hava oksidasyonu ile film oluşturan alkidlerdir. Bu tip alkidlerin yağ uzunluğu genellikle % 45'in üzerindedir. Oksitlenemeyen alkidler ise, kurumayan yağ veya yağ asitleri içeren ve oksidasyonla film oluşturmeyen alkidlerdir. Bu tip alkidler; amino, üre-formaldehit, nitro selüloz ve üretan prepolimeri gibi baska polimerler ile kombine edilerek kürlenirler. Oksitlenmeyen alkidlerin yağ uzunlukları genellikle % 45'in altındadır[8].

## 2.1.2. Hammaddeler

### 2.1.2.1. Trigliseridler (yağlar)

Yağlar, uzun zincirli yağ asitlerinin trigliseridleridir. 1 mol gliserine 3 mol yağ asidinin bağlanması ile elde edilirler.



Şekil 2.1 Trigliserid oluşumu[1]

Alkid reçinesi üretiminde en çok kullanılan yağlar ve yağ asitleri; keten yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, hint yağı, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, risinoleik asit, linoleik asit, linolenik asit vb. olarak sıralanabilir [1]. Yağlar (trigliseridler), bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilebilmektedirler.

Yağın içerdiği yağ asitlerinin yapısı, yağın özelliklerini belirler. Yağ asitlerindeki doymuş grubun oranı fazla ise, yağ katı fazda, doymamış grupların sayısı fazla ise, yağ sıvı fazdadır. Trigliseridler genelde farklı yağ asitlerini içerir. Doğal gliseridler (yağlar) bünyelerinde çoğunlukla iki veya üç farklı yağ asidini bulundurlar [2].

Yağ asitlerinin zincir uzunlukları değişiklik gösterir, ancak en çok rastlanan yağ asitleri 18 karbonludur. Doğal yağ asitleri, karboksil grubunun düz hidrokarbon zincirin sonuna bağlı olduğu alifatik asitlerdir. Bazı istisnalar dışında, hepsi çift sayıda karbon atomu içerirler. Her bir asidin diğerinden farkı, zincirdeki karbon atom sayısı ve eğer mevcut ise karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır.

Yağ asitleri yapısal olarak bazı farklılıklar gösterirler ve bu özelliklerine göre iki şekilde sınıflandırabilirler.



- ✓ İçerdikleri doymamış grup (çifte bağ) miktarına (doymamışlık derecesine) göre
- ✓ İçermiş oldukları çifte bağların pozisyonuna (konjügasyon derecesine) göre
- ✓ Karbon iskeletinde polar grupların olup olmasına (OH veya C=O gibi) göre

Yağların karakterlerindeki değişiklikler, yağ asidi yapılarındaki farklılıklardan ileri gelmektedir. Her bir yağ molekülünde birden fazla yağ asidi türü bulunacağından, bir yağın özellikleri yağ asidi kompozisyonu ile ilişkilidir [6]. Yağ asitleri, trigliserid molekülünün hem en büyük kısmını ve hem de en reaktif kısmını oluşturduklarından, bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır [9].

Yağ asitleri içerdikleri doymamış grup (çifte bağ) miktarına göre de sınıflandırılırlar. Hiç çifte bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir. Bir veya daha çok çifte bağ içeren yağ asitleri ise doymamış yağ asitleridir [9]. Yağlar, yapılarında bulunan yağ asitlerinin içerdikleri çifte bağ miktarına göre, kuruyan yağlar, yarı kuruyan yağlar ve kurumayan yağlar olarak üçe ayrılırlar.

- ✓ *Kuruyan Yağlar*: keten yağı.
- ✓ *Yarı Kuruyan Yağlar*: kenevir, mısır yağı, haşhaş yağı, soya, ayçiçek yağları.
- ✓ *Kurumayan Yağlar*: yer fıstığı, koko, zeytin, palm, hint yağları.

Bu sınıflandırma, yağın havada kuruyabilme yani atmosfer koşullarında film oluşturabilme yeteneğini yansıtır. Bu yetenek yağ asidi kompozisyonu ile ilişkilidir [6]. 18 karbonlu ve sadece bir çifte bağa sahip yağ asitlerinden oluşan yağlar kurumazlar. İki veya daha fazla çifte bağa sahip doymamış yağ asitlerden oluşan yağlar ise kuruyan yağlardır. Çin odun yağı ve dehidrate hint yağında olduğu gibi, eğer doymamış bağlar konjuge durumda ise bu durum boya ve lak tekniğinde daha çabuk kuruma ve daha iyi suya dayanıklılık gibi özellikler sağlamaktadır [9]. Genel olarak en az iki çift bağ içeren yağ asitleri, havadaki oksijenle reaksiyona girerek çapraz bağ oluştururlar ve bu tip yağlar “hava kurumalı yağlar” olarak sınıflandırılır.

Yağ asitleri içermiş oldukları çifte bağların pozisyonuna göre, linoleik asit gibi izole çifte bağ içeren yağ asitleri, elostearik asit gibi konjuge çifte bağ içeren yağ asitleri

olarak iki gruba ayrılır. Yağ asidinin ana zincirlerindeki çifte bağlar arasında bir veya daha fazla metil grubu varsa, izole çifte bağ durumu söz konusudur. Eğer çifte bağlar arasında metil grubu yoksa konjuge bağ pozisyonu söz konusudur. Çifte bağın büyük bölümü konjuge yapıda ise reçine filminin kuruma hızı artar. Kuruma çifte bağ üzerinden olur ve çifte bağ sayısı arttıkça kuruma hızı artar [2, 6]

Tablo 2.1’de organik yüzey kaplamalarda kullanılan bazı yağların kuruma yeteneklerine göre sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo 2.1: Kuruma yeteneklerine göre yağların sınıflandırılması [1].

<b>Kuruyan</b>	<b>Yarı Kuruyan</b>	<b>Kurumayan</b>
Çin	Balık	Hint
Oiticica	Soya	Koko
Keten	Ayçiçek	Hidrojenize Hint
	Safran	Sentetik Yağ Asitleri
	Dehitate Hint	Zeytinyağı
	Ağaç	

J. H. Greaves hava kurumalı özelliğine sahip yağların kuruma kabiliyetlerine nitelik kazandırmak amacıyla kuruma endeksi denilen bir eşitlik tanımlamıştır [8].

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

Buna göre kuruma endeksi 70’den büyük olan yağlar kuruyan yağ sınıfına girer. Yağların kuruyan, yarı kuruyan, kurumayan özellikleri, içerdikleri yağ asitlerinin doymuş-doymamış bağ sayısına göre değişir. Doymamışlık karakteri, *iyot indisi* (İİ), ile ifade edilir ve yüksek iyot indisi fazla doymamış bağı, düşük iyot indisi ise daha az doymamış bağı gösterir. Trigliserid yağların sanayide değerlendirilmesinde doymamışlık derecelerine ve buna bağlı olarak kuruma ve polimerizasyon özelliklerine göre sınıflandırması yapılarak iyot indisleri temel alınır. İyot indisi 130 ve üzeri yağlar kuruyan yağ sınıfına girerler. Yarı kuruyan yağların iyot indisleri 90-130 aralığında iken kurumayan yağlarda bu değer 90’dan küçüktür. Konjuge yağların iyot indisleri *Woburn* metoduyla daha hassas bir şekilde tayin edilebilir. Daha yaygın kullanılan *Wijs* metodu ise, konjuge olmayan sistemler için daha uygundur [9].

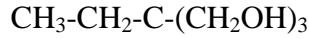
### 2.1.2.2. Polioller (Polihidrik Alkoller)

Alkid reçinesi imalatında çok çeşitli polioller kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan polioller; gliserin, trimetilolpropan (TMP), trimetiloethan (TME), pentaeritritol, neopentilglükol (NPG), dipentaeritritol, etilen glükol ve dietilen glükol'dür.

Gliserin, alkid reçinesi üretiminde kullanılan ilk poliollerdendir. Trihidrik bir alkol olup, 2 adet primer ve 1 adet sekonder -OH grubu içerir [10]. Gliserin, polimer içerisinde lineer yapıyı oluşturur ve alkid formülasyonlarında esneklik isteniyorsa tercih edilir [6].



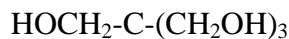
Trimetilolpropan (TMP), 3 adet primer -OH grubu içeren bir alkoldür. Gliserin yerine TMP ile hazırlanan alkid reçineleri, daha düşük vizkoziteli olurlar. TMP kullanıldığında, bütün hidroksil gruplarının primer ve aynı reaktivitede olması sebebiyle, reçinenin dış şartlara karşı dayanımı, su ve alkali direnci artar [10].



Trimetiloletan, TMP ile benzer özelliklere sahiptir fakat daha pahalıdır. Trimetiloletan kullanıldığında, alkid filmlerinin ısı dayanımı artar [10].



Pentaeritritol, 4 adet primer -OH grubu içeren ve yaygın olarak "penta" ismi ile adlandırılan bir polialkoldür. Penta ile yapılan alkid reçineleri, trihidrik alkoller ile yapılan alkid reçinelerine göre renk, parlaklık, yapışma, su dayanımı, kimyasal dayanım ve hava şartlarına dayanım gibi özelliklerinde mükemmel performans gösterirler. Penta yaygın olarak uzun ve orta yağlı alkid reçine formülasyonlarında kullanılır. Dihidrik alkoller ile karıştırıldıklarında ise kısa yağlı alkidlerde de kullanılabilirler [10].

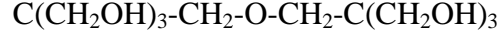


Nepentil glükol, poliester endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ancak alkid reçine endüstrisinde az bilinen bir dioldür. Merkez karbon atomunu koruyan 2 metil grubunun varlığı sebebi ile hidrolize karşı çok iyi direnç gösterir. Bu sebeple neopentilglükol ile üretilen alkid reçineleri, çok iyi dış koşullara dayanım özellikleri gösterirler[10].

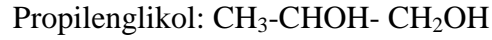
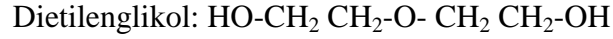
Su bazlı alkid reçine formülasyonlarında hidroliz önemli bir problem olduğundan, neopentilglükol izoftalik asit (polibazik asit) ile birlikte tercih edilen bir polioldür [5].



Dipentaeritritol, sahip olduğu 6 adet primer -OH grubu sayesinde çok uzun yağlı alkid reçinelerin sentezinde kullanılır ve bu ürünler yüksek oranda katı madde içeren alkid reçineler olarak tanımlanır. Dipentaeritritol ile hazırlanan alkid reçine filmleri, penta ile hazırlanan alkid reçine filmlerine göre daha hızlı kuruma özelliği gösterirler. Buna karşın dış şartlara karşı dayanımları daha düşüktür [10].



Glikoller, alkid formülasyonunda emniyet katsayısını yükseltirler, esneklik kazandırır ve kuruma süresini uzatırlar [11].



### 2.1.2.3. Polibazik Asitler

Dibazik asitler içerisinde en çok kullanılanlar, aromatik asitlerden, ftalik asit izomerleri ve başlıca ftalik anhidrittir. Doymamış grup içeren maleik anhidrit ve fumarik asit de alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan önemli dibazik asitlerdir. Ayrıca süksinik, sebazik ve adipik asitler gibi doymuş alifatik asitlerde kullanılır [11].

Ftalik anhidrit, alkid ve poliester imalatında çok tercih edilen dibazik asit türüdür. Anhidrit yapısı, reaksiyon esnasında daha az su çıkışına neden olur. Bu durum proses kolaylığı sağlar ve toplam maliyeti düşürür [11].

İzoftalik asit ise, yüksek performanslı dış cephe boyalarının üretiminde kullanılan alkid reçinelerinde tercih edilir. İzoftalik asit, reçine filmlerinin korozyon, hidroliz ve sararmaya karşı direncini artırır. Yüksek erime noktası ve uzun reaksiyon sürelerine sebep olur [10]. İzoftalik asit, doymamış poliester ve alkid formüllerinde, ftalik anhidrit yerine kullanıldığında, ısıl ve kimyasal direnci daha yüksek, mekanik dayanımı biraz daha iyi reçineler elde edilir [12].

Tereftalik asidin çözünlüğü düşük olduğundan, genellikle çözünlüğü daha yüksek olan dimetil tereftalat kullanımını tercih edilir [11].

Trimellitik anhidrit, orta ve uzun yağlı alkidlerin hazırlanmasında kullanılır. Trimellitik anhidrit ile hazırlanan alkidler, daha hızlı kuruma ve daha sert film oluşturma özelliğine sahiptirler. İki -COOH grubu da anhidrit yapıda olan bu üç fonksiyonlu karboksilik asit, su bazlı alkid ve poliesterlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır [5, 11].

Alkid reçinesi üretiminde doymamış dibazik asit olarak da, maleik anhidrit, maleik asit ve fumarik asit kullanılır. En yaygın olarak kullanılan maleik anhidrittir [11]. Maleik anhidrit ayrıca yağların ve yağ asitlerinin melainize edilmesini sağlayarak su bazlı alkid reçinelerin üretimine olanak sağlar [10].

Alkid reçinesinin üretim sıcaklığında, iki izole bağ taşıyan yağ asitleri, izomerizasyonla konjuge hale geçerler. Konjuge çifte bağlı yağ asitleri de maleik anhidrit gibi doymamış grup içeren dibazik asitlerle Diels Alder reaksiyonuna girerler.

Alkid reçinesi üretiminde kullanılan ftalik anhidritin %10'u, maleik anhidrit ile değiştirilirse, ürünün kuruma hızı, film sertliği, renginin kalitesi, alkali ve suya dayanıklılığı yükselir [11].

Alkid reçinesi üretiminde, süksinik asit, sebazik asit ve adipik asit gibi alifatik asitler de kullanılabilirler. Alkid reçinesi sentezinde kullanılan alifatik asitlerin -COOH grupları arasındaki karbon zincirinin uzunluğu arttıkça, gliserinle daha yumuşak ürünler verirler [11].

Benzoik asit ise, alkid reçinelerinde zincir durdurucu etki gösterdiğinden, molekül ağırlığı kontrolü için kullanılan bir mono asittir. Benzoik asit kullanıldığında, filmlerin ilk kuruması hızlı ve dış şartlarda parlaklığı uzun ömürlü olur [5].

### 2.1.3. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması

Alkid reçineler, yağ uzunluğuna ve yağın yapısına göre sınıflandırılabilirler.

#### 2.1.3.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırılma

Alkid reçineleri yağ uzunluğuna göre; uzun yağlı, orta yağlı ve kısa yağlı alkidler olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

%55 ve üzeri yağ yüzdesine sahip olan alkidler *uzun yağlı alkidler* sınıfa girerken, yağ yüzdesi %45-55 arası olan alkidler *orta yağlı alkidler*, yağ yüzdesi %45'in altında olanlar ise *kısa yağlı alkidler* olarak sınıflandırmaktadır.

- ✓ *Uzun yağlı alkidler*; Çok iyi yayılma, elastiklik, kolay sürülebilirlik özellikleri gösterirler. Buna karşılık, yüksek yağ içeriği dezavantaj da getirmektedir. Özellikle, filmin kuruması ve sertleşmesi uzun zaman alır. Sararma ve parlaklık gibi özellikler kullanılan yağın cinsine bağlı olarak değişir. Genel olarak dekoratif boyalarda tercih edilirler [11].
- ✓ *Orta yağlı alkidler*; En önemli özellikleri, diğer bağlayıcılarla kombine edilebilmeleridir. Pek çoğu, bazik pigmentlerle uyusurlar. Kısmen selülozik reçineler ile de kombine edilebilirler. Genel olarak sanayi boyalarında, hava ve fırın kurumalı boyalarda, radyatör, oto tamir ve korozyon boyalarında kullanılırlar [11].
- ✓ *Kısa yağlı alkidler*; Kısa yağlı alkid reçineleri ise genellikle fırın kurumalı boyalarda ve selülozik reçine kombinasyonlarında kullanılırlar. Kurumayan yağlarla üretilen kısa yağlı alkid reçineleri yüksek sararma direnci ve yüksek sıcaklıklara dayanım gösterirler. Selülozik reçine ile kombine edilmiş olan kısa yağlı alkidler ise, özellikle mobilya sektöründe, astardan son kata kadar kullanım alanı bulurlar [11].

#### 2.1.3.2. Yağ Yapısına Göre Sınıflandırılma

Alkid reçinelerinin kullanılan yağın yapısına göre sınıflandırılması okside olan alkid reçineleri ve okside olmayan alkid reçineleri şeklinde yapılmaktadır.

Okside olan alkid reçineleri, kuruyan, yarı kuruyan, yağ ve yağ asitlerini içermektedir. Doymamış gruplar havanın oksijeni ile reaksiyona girerek film oluştururlar. Genellikle bu sınıfa giren alkid reçineleri %45 ve üzeri yağ uzunluğuna sahip olacak şekilde hazırlanırlar [8].

Okside olmayan alkid reçinelerinde ise, doymamış grup içermeyen yani kurumayan yağ veya yağ asitleri kullanılır. Oksidasyon ile film oluşturma özellikleri yoktur. Yağ uzunluğu %45'in üzerinde olanlar genellikle plastifiyan olarak kullanılırlar. Yağ uzunluğu %45'in altında olan okside olmayan alkid reçineleri, fenol formaldehit reçineleri, amino reçineler, epoksi reçineler, izosiyanatlar ve doğal reçineler ile modifiye edilerek, elde edilen ürünler, çözücü buharlaşması ile ya da aktif gruplar ile reaksiyona girerek üstün özelliklere sahip filmler oluştururlar [8].

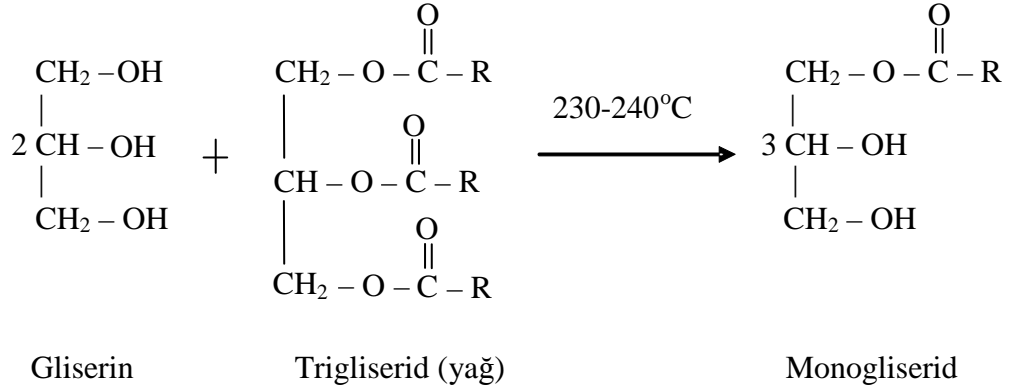
#### **2.1.4. Alkid Reçinesi Üretim Yöntemleri**

Trigliseridler (yağlar), polialkoller ve poliasitlerle doğrudan reaksiyon veremezler. Bu yüzden öncelikle trigliseridin polihidrik alkoller ile monogliseride dönüştürülmesi gerekir. Yağ asitleri ise doğrudan polikondenzasyon reaksiyonuna katılırlar [6]. Dolayısıyla alkid reçinesi üretiminde, başlangıç maddesinin trigliserid (yağ) olduğu "Alkoliz (Monogliserid) ve Asidoliz Yöntemleri, başlangıç maddesinin yağ asidi olduğu "Yağ Asidi Yöntemi" gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

##### *2.1.4.1 Alkoliz (Monogliserid) Yöntemi*

Alkid reçinesi üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, üretim, *alkoliz* ve *esterleşme* olmak üzere iki kademe gerçeğeşir. Önce yağ ile poliolden (çoğunlukla gliserin) kısmi esterler hazırlanır (alkoliz reaksiyonu), daha sonra geriye kalan hidroksil grupları, dibazik asitle reaksiyona sokulur (esterleşme reaksiyonu). [2]. Reaksiyon kazanına yağ, gliserin ve polialkol ilave edildikten sonra katalizör ilavesiyle 225-250°C sıcaklıkta monogliserid üretilir. Bu tepkimeye alkoliz reaksiyonu da denir. Katalizör olarak kurşun oksit, lityum hidroksit ve kalay bileşikleri polioldün %0.1-0.15'i oranında kullanılırlar. Bu reaksiyon ile, 2 adet fonksiyonel grubu olan bir monomer olan monogliserid elde edilmiş olur. İlk kademenin tamamlandığı (monogliserid oluşumu) yağın metanolde çözünmemesine karşılık, monogliseridin hacminin iki katı kadar metanolde çözünmesiyle (metanol testi) ile anlaşılır. Yağlar metanolde çözünmez fakat

monoglisericid çözünür [13]. Metanol testinde 1 birim monoglisericid için 3 birim metanol ilave edilir, bulanıklık ve çökme yok ise monoglisericid tam olarak oluşmuş demektir.



Şekil 2.2 Monoglisericid oluşum reaksiyonu

Monoglisericid oluşumu tamamlanınca sistemin sıcaklığı hızla 180°C'a düşürülür. Soğutma işlemi reaksiyon kazanının ceketinden soğuk yağ geçirilerek yapılır. Monoglisericid yanında az miktarda diglisericid ve gliserin de oluşur. Soğutulmuş monoglisericide dibazik asit ve diğer katkıları eklenerek sıcaklık tekrar 220-250°C'ye çıkartılarak alkid reçinesi oluşumu sağlanır [13]. İstenilen asit ve viskozite değeri elde edilinceye kadar reaksiyona devam edilir. Daha sonra sistem soğutmaya alınır, uygun çözücüler ile inceltirilerek kullanıma uygun hale getirilir.

#### 2.1.4.2. Yağ Asidi Yöntemi

Bu yöntemde yağ yerine, monofonksiyonel aktif -COOH grubu içeren yağ asitleri kullanılır [11]. Poliöl, dibazik asit ve yağ asitleri reaksiyon kazanına aynı anda konur ve sistem 220-250°C'ye ısıtılır. Alkid reçinesinden beklenen özelliklere göre çok değişik polioller ve dibazik asitler kullanılarak değişik fiziksel ve mekanik özellikte reçineler üretilebilir [13].

Yağ asidi yönteminde, yağ asitleri ürüne istenilen özelliği verecek şekilde seçilebilir. Buna karşılık yağ asitleri yağlardan daha pahalıdır. Depolanmaları esnasında renkleri bozulabilir ve korozyona sebep olabilirler. Monoglisericid yöntemi ile hazırlanan alkidler ise, yumuşak ve yapışkan özellikte olup alifatik çözücülerde daha iyi çözünürler. Bu yöntemde, esterifikasyon hızının daha yüksek asitlik değerlerinde düştüğü



görülmektedir. Biraz daha yüksek asit indisi değerlerinde de kıvamlaşma ve jelleşme gerçekleşmektedir [7].

#### 2.1.4.3. Asidoliz Yöntemi

Bu yöntemde, yağ ile yağlarda çözünmeyen bir asidin reaksiyonu söz konusudur. Asidoliz reaksiyonu çinko katalizör varlığında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu yöntemde, alkoliz reaksiyonundan daha fazla reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulduğundan, ürünün renklenmesi ve yağın polimerize olma olasılığı mevcuttur. Bu yüzden alkid reçinesi üretiminde asidoliz yöntemi pek fazla tercih edilmez. Asidoliz daha çok, dikarboksilik asidin reaksiyon gücünün ortaya çıktığı durumlarda basvurulan bir yöntemdir [6].

Alkid reçinesi üretiminde, bir çözücünün kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak iki şekilde çalışılabilmektedir. Çözücüsüz üretim yönteminde, akışkanlık sadece sıcaklığın yüksekliği ile sağlanmaktadır. Çözücülü üretim yönteminde ise ortama ilave edilen ve genellikle aromatik yapıdaki çözücü, (toplam şarjın ağırlıkça %3-10'u oranında) hem akışkanlığı sağlamakta ve hem de reaksiyon suyunu ortamdaki uzaklaştırmaktadır. Çözücü, monoglisericid yönteminde ortama monoglisericid oluşum kademesinden sonra, yağ asidi yönteminde ise başlangıçta ilave edilmektedir. Çözücü kullanımı, açık renkli, homojen ürünlerin oluşumunu sağlamakta ve uçucu madde kayıplarını azaltmaktadır. Buna karşılık çözücüsüz yöntemin tesisat ve işletme maliyeti daha düşüktür [7].

#### 2.1.5. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları

Alkid reçinelerinin bileşimlerini hesaplamak için değişik sistemler mevcuttur. Bu sistemler aşağıda sıralanmıştır.

- ✓ Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite ( $F_{av}$ ) sistemi
- ✓ Olasılık (P) sistemi
- ✓ Asit indisi (AI) sistemi
- ✓ Ortalama molekül ağırlığı ( $M_{av}$ ) sistemi
- ✓ Alkid sabiti (K) sistemi

Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite ( $F_{av}$ ) sistemi; alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye

Olasılık (P) sistemi; jellenmede reaksiyona giren moleküller arasında dalların birbirine bağlanma olasılığına

Asit indisi (AN) sistemi; jel noktasında alkidin asit indisine

Ortalama molekül ağırlığı ( $M_{av}$ ) sistemi; jel noktasında ortalama molekül ağırlığına

Alkid sabiti (K) sistemi ise, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanmaktadır [14].

Tablo 2.2’de “K alkid sabiti” sistemine göre, üç komponentli alkid reçinesi formülasyon hesaplanması gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Dört komponentli alkid reçine formülasyonunun hesaplanması

Hammaddeler	$e_A$	$e_B$	F	$m_o$
Ağaç Yağı Asidi ( $A_{1-TOFA}$ )	$A_{1-TOFA}$	-	1	$A_{1-TOFA}$
İzoftalik Asit ( $A_{2-IFA}$ )	$A_{2-IFA}$	-	2	$A_{2-IFA}/2$
Trimellitik Anhidrit ( $A_{3-TMA}$ )	$A_{3-TMA}$	-	3	$A_{3-TMA}/3$
Trimetilol Propan ( $B_{3-TMP}$ )	-	$B_{3-TMP}$	3	$B_{3-TMP}/3$
<b>Toplam</b>	$A_{1-TOFA} + A_{2-IFA} + A_{3-TMA}$	$B_{3-TMP}$		$A_{1-TOFA} + A_{2-IFA}/2 + A_{3-TMA}/3 + B_{3-TMP}/3$

$e_A$ : Asit ekivaleni toplamı

$e_B$ : Baz ekivaleni toplamı

$m_o$ : Komponentlerin mol miktarı toplamı

F: Fonksiyonel grup sayısı

$$K = m_o/e_A \quad (2.1)$$

$$K = [A_{1-TOFA} + A_{2-IFA}/2 + A_{3-TMA}/3 + B_{3-TMP}/3] / [A_{1-TOFA} + A_{2-IFA} + A_{3-TMA}] \quad (2.2)$$

$$R = e_B/e_A \quad (2.3)$$

$$R = B_{3-TMP} / [A_{1-TOFA} + A_{2-IFA} + A_{3-TMA}] \quad (2.4)$$

## **2.1.6. Alkid Reçinesinin Kullanım Alanları**

### *2.1.6.1. Kısa Yağlı Alkid Reçineleri*

Kısa yağlı kurumayan alkidler; hindistan cevizi, hidrojene hindistan cevizi, hint ve benzeri yağlara ait doymuş yağ asitlerini içerirler. Bu tür reçineler, diğer çabuk kuruyan ürünlere plastifiyan olarak katılırlar ve adhezyon, esneklik, renk dayanımı özelliklerini iyileştirirler. Kurumayan alkid-amino reçineleri ile hazırlanmış ürünler, sert ve dayanıklıdır. Bu özellikleri ile otomobil, buzdolabı, çamaşır makinesi, derin dondurucu ve diğer metal son ürünlerde kullanım alanı bulurlar [15].

Kısa yağlı kuruyan alkidler ise; soya fasulyesi yağı, pamuk tohumu yağı, dehidrojene hint yağı, bezir yağı ya da bu yağların yağ asitlerini içerirler. Bu tip kısa yağlı kuruyan alkidler, hızlı uygulanabilme, havada iyi kuruyabilme, esneklik, yüksek adhezyon, sağlamlık, parlaklık, parlaklığı koruyabilme özelliğine sahiptirler. Pişirme sonucu, kısa yağlı alkidler, uzun yağlı alkidlerden daha dayanıklı, daha sert, parlak ve renk dayanıklılığı yüksek ürünler verirler. Bunlar, metal kabinlerde, oyuncak kutularda, çamaşır makinesi boyalarında tek başlarına ya da amino reçineleri ile karıştırılarak kullanılırlar [15].

### *2.1.6.2. Orta Yağlı Alkid Reçineleri*

Orta yağlı alkidler, mükemmel parlaklık, sağlamlık, esneklik özelliği sağlarlar. Genellikle çiftlik araçları ve makine boyalarında, araba cilasında, mobilya cilasında, metal parçalar, veranda ve güverte boyalarında, oyuncak boyalarında kullanılırlar [15].

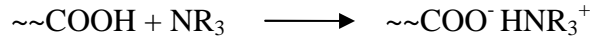
### *2.1.6.3. Uzun Yağlı Alkid Reçineleri*

Uzun yağlı kuruyan alkidler, çabuk kuruyabilme özelliğine sahiptirler. Yüksek parlaklık, parlaklık dayanımı ve mükemmel sağlamlık özelliğine sahip filmler oluştururlar. Uzun yağlı alkidlerin sertliği ve aşınma dayanımı, orta yağlı alkidlere göre daha düşüktür. Bu tür reçinelerin fırça ile uygulama özellikleri iyidir. Büyük ölçüde, tekne boyaları, çelik cilaları, iç ve dış mimari ürünlerde kullanılırlar. Ayrıca lateks boya sistemlerine katkı olarak ilave edilirler [15].

## 2.2. SU İLE SEYRELTİLEBİLEN ALKİD REÇİNELERİ

Polimer zincirlerinde hidroksil, karboksil, amid gibi polar fonksiyonel gruplar içeren polimerler suda çözünebilir polimerlerdir. Su ile seyreltilebilir polimerler ise polimer zincirinde serbest karboksil grupları içerirler ve genellikle asidik özellik gösterirler [5].

Su ile seyreltilebilirlik özelliği kazandırabilmek amacıyla, polimer zincirinde yer alan -COOH grupları, çeşitli bazik maddeler (amonyak, trietilamin, dimetilamino etanol gibi) kullanılarak nötrale edildikten sonra ikincil çözücü içinde (genellikle glikol eterler) çözünür [6].



Su ile seyreltilebilir alkid reçineleri ile çözücü bazlı alkid reçineleri arasındaki en önemli fark, su bazlı alkidlerin polimer zincirinde serbest karboksilik asit gruplarının bulunmasıdır. Bu serbest asit grupları, bazik bileşenlerle nötrale edilerek, suda çözünebilir tuzlar oluştururlar. Suda çözünebilir alkidlerin büyük çoğunluğunun asit indisleri genellikle 40-65 mg KOH/g arasındadır [6].

Amonyak ve organik aminler, polimeri suda çözünebilir hale getirmek amacıyla, polimer zinciri üzerindeki serbest karboksilik asitleri nötrale etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolayısıyla kullanılan bu amin bileşiklerinin türü ve miktarı, reçine üzerinde önemli etkilere neden olabilmektedir. Kuruma ve viskozite karakteristikleri, parlaklık, stabilite değişimleri ve köpük oluşumu kullanılan amin bileşiklerinin başlıca etkilerdir [16].

Nötralizasyon için gerekli olan ağırlıkça amin miktarı, aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir [17].

$$\text{Amin miktarı (ağırlıkça)} = [(M_a) \times (\text{AI}) \times (W_r)] / 56100 \quad (2.5)$$

$M_a$ : amin bileşiğinin molekül ağırlığı

AI: katı reçinenin asit indisi değerini

$W_r$ : katı reçinenin ağırlığı

Suda çözünebilen polimer sistemlerinde, molekül ağırlığı, asit indisi değeri, ikincil çözücü miktarı ve amin bileşiği gibi etki parametrelerinin dikkate alınması gerekmektedir. Genel olarak, asit fonksiyonlu bir sistemin molekül ağırlığı arttıkça, film özellikleri iyileşmekte; asit indisi değeri düştükçe de su direnci artmaktadır. Parametrelerin tümü birbirleriyle bağlantılıdır. Örneğin, molekül ağırlığı doğrudan asit indisi değeri ve ikincil çözücü miktarına bağlıdır. Dolayısıyla reçinenin molekül ağırlığı arttırılırsa, sistemin asit indisi değerinin ve ikincil çözücü miktarının da artırılması gerekmektedir [5].

Su bazlı reçinelerde nötralizasyon amacıyla kullanılacak olan amin türünün suda çözünebilir olması, ürünün kararlılığını artırır. Buna karşılık amin miktarının fazlalığı, kuruyan film içinde kalması sebebi ile oksidasyonu önler ve kurumayı geciktirir. Su bazlı reçineler genelde %100'ün biraz üzerinde nötralize edilirler. Amin bileşiğinin eksik miktarda kullanılması durumunda, depolama esnasında, polimer sulu çözeltinin içinde çöker. Ancak bu çökelti, daha sonra amin ilave edilip karıştırıldığında giderilebilir. Amin bileşiğinin fazlalılığı ise, özellikle ester yapıları polimerlerin hidrolitik parçalanmasına neden olur. Suda çözünebilir reçineler pH 8-10 arası iyi bir depolama kararlılığı gösterirler [5].

Su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin temel özellikleri aşağıda ana başlıklar altında özetlenmiştir.

### **2.2.1. Kuruma Karakteristikleri**

Amin bileşiklerinin, su ve çözücünün buharlaşmasına etkisi olduğu gibi, kuruyan filmin özellikleri üzerine de etkisi bulunmaktadır. Su ile seyreltilebilen alkidlerin kuruma karakteristiklerine etki eden faktörler aşağıda sıralanmıştır [6].

- İkincil çözücünün türü ve miktarı, kullanılan su miktarı ve bağlayıcının yapısı,
- Amin bileşiklerinin polimer zincirinde yer alan asit grupları ile tuz oluşturabilme yeteneği,
- Alkid reçinesinin molekül ağırlığı

### 2.2.2. Kararlılık

Uçuculuğu az olan amin bileşikleri, polimerin nötralize edilmiş sulu çözeltisinin kararlılığını arttıırırlar. Dietanolamin ve trietanolamin gibi yüksek kaynama noktasına sahip alkol-aminler, amonyağa kıyasla daha iyi depolama kararlılığı gösterirler. Amin bileşiğı seçilirken, kuruma performansı - kararlılık dengesi göz önüne alınmalıdır [5].

### 2.2.3. İkincil Çözücüler

Su esaslı birçok yüzey kaplama reçinesi suyla karışabilen ikincil çözücüler ile % 60-90 katı madde oranlarında hazırlanabilir. En çok kullanılan ikincil çözücüler alkoller ve glikol eterlerdir. Suda tamamen veya kısmen çözünebilen etkili bir çözücü de su bazlı reçine sistemlerinde kullanılabilir. İkincil çözücülerin, reçine ve su fazı ile uyumluluk gösterip homojen bir yapı oluşturabilmesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır [18].

- Polimerin (organik fazın) yapısı
- Polimerin polaritesi
- İkincil çözücülerin polaritesi
- İkincil çözücülerin su ile karışabilirliği
- Sıcaklık

Kullanılacak olan ikincil çözücünün türü ve miktarı, su esaslı bir polimer sisteminin viskozite özelliklerine etki etmektedir. İkincil çözücülerin, su esaslı sistemlerin kararlılığı üzerinde de olumlu etkisi vardır.

Kuruma esnasında, film bozukluklarını önlemek için film içinde her zaman amin fazlalığı ve ikincil çözücü olmalıdır [5].

### 2.2.4. Kurutucular

Su ve amin içeriklerinden dolayı, su esaslı alkid reçineleri, çözücü bazlı sistemlere oranla daha yavaş kururlar. Çözücü bazlı sistemlerde olduğu gibi, su bazlı sistemler için de en etkili kurutucu kobalt bileşikleridir. Bu tip sistemlerde, kobalt, kobalt-mangan, kobalt-zirkonyum ve kobalt-zirkonyum-kalsiyum kombinasyonları kurutucu olarak kullanılabilir. Daha etkili kuruma sağlamak için kurutucular ile birlikte hızlandırıcılar da kullanılabilir [18].

Metal kurutucular ise, özellikle çok fazla doymamış çifte bağ içeren yağ asitleri (ketenyağı, çin yağı) ile elde edilen su bazlı alkid reçine filmlerinde, zamanla sararmaya ve esneklik kaybına neden olabilirler. Bunu önlemek amacıyla sisteme, metal kurutucuların yerini alabilecek pH'a duyarlı çapraz bağ yapan organik titanat bileşikler katılabilir. Alkid filminde pH düştükçe, titanat aktif hale geçerek, serbest –OH grupları ile çapraz bağ yapmaya başlar. Böylece polimer filminin kuruma mekanizması yağ asidi üzerinden değil de serbest hidroksil grupları üzerinden ilerleyecektir [6].

### 2.3. NANOPARTİKÜLLER

Nanopartiküller, nano ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) boyutta olan taneciklerdir. Günümüzde nanoteknoloji alanındaki gelişmelere bağlı olarak, nanopartiküllerin farklı uygulama alanları bulunmaktadır. Nanopartiküller son ürünlere yeni ve gelişmiş özellikler kazandırması sebebi ile boya endüstrisi için yükselen bir potansiyele sahiptirler.

Nanopartiküllerin kullanımı ile, çizilmeyen ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler elde edilebildiği gibi, son ürüne bariyer etkisi gibi özellikler de sağlanabilmektedir. Nanopartiküller, aynı zamanda film şeffaflığını da etkilemezler. Bu şeffaflık, ışığın dalga boyundan daha küçük olan parçacık boyutunda ışık saçılması olmaması ile ilgilidir. Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) yaygın olarak bilinen nano boyutta şeffaf bir pigmenttir [19]. Yüzey örtü maddeleri; bağlayıcı, pigment, çözücü ve çok az miktarda katkı maddelerinden oluşan bir dispersiyon sistemidir. Nanopartikül katkıların kullanımı ile mukavemet gelişimi, akış özelliklerinde iyileşme, pigment kararlılığı ve son ürünün görünümü gibi özel boya karakteristiklerinin geliştirilmesi sağlanabilmektedir. Nanopartikül katkılı boyalar için akış kontrolü ve reoloji oldukça önemlidir. Kullanılan katkılar, pigment dispersiyonu, çökme, spreyleme ve boyama özelliklerini belirlemektedirler. Dolayısıyla boya prosesinde reoloji; pigment dispersiyonunu, depolamayı, uygulamayı ve film oluşumunu etkilemektedir [20].

### 2.3.1. Silika

Silika,  $\text{SiO}_2$  kimyasal formülüne sahip olup, fused kuartz (fused silika), kristal silika, fumed (dumanlı) silika (pirogenik silika), koloidal silika, silika jel ve aerogel formlarında üretilmektedir.

Silika partiküller, yüksek kararlılık, düşük toksitite, geniş bir aralıkta ve morfolojide oluşum kolaylığı ve yüzeyleri daha işlevsel hale getirme gibi özellikleri sebebiyle günümüzde gittikçe artan bir kullanım alanı bulmaktadır.

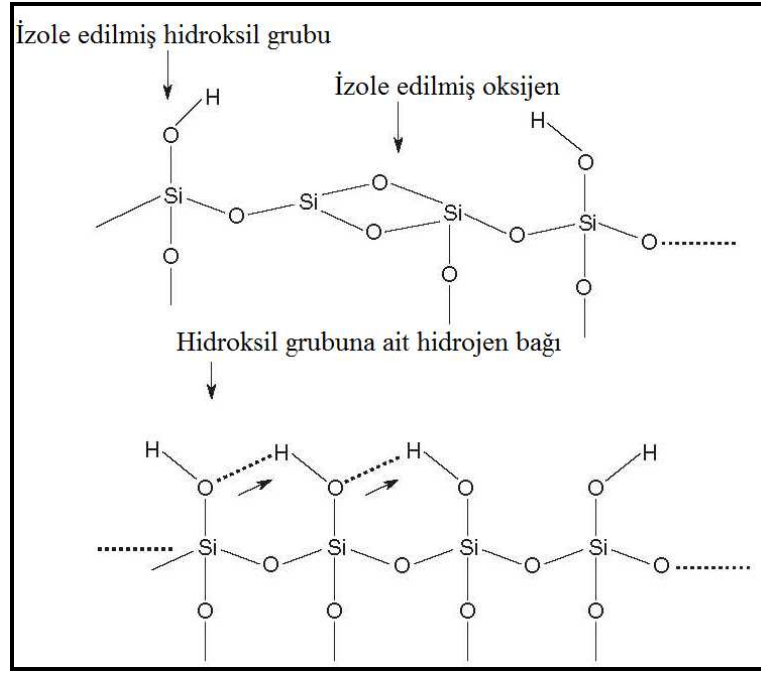
İstenen özellikleri elde etmek üzere nano silika modifiye polimer sistemlerinin üretimi için birçok yöntem vardır. En yaygın yöntem silika yüzeyinin çeşitli kimyasallarla modifikasyonudur. Silika partikülünün yüzeyinde, fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girmek üzere “silanol grupları” bulunmaktadır [21]. Genellikle farklı morfoloji ve boyutlarda silika nanopartiküllerini hazırlamak için tetraetoksisilan (TEOS) kullanılır. Bu amaçla kullanılabilen diğer bileşikler ise  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{CaSiO}_3)$ ,  $\text{SiCl}_4$  ve  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 'dir [22].

Koloidal silika, doymuş silisik asit çözeltisinden üretilen silika partiküllerinin oluşturduğu sulu bir süspansiyondur. Bir başka ifadeyle, koloidal silika, likit fazda süspande olmuş ince, amorf, non-poröz ve küresel partiküllerdir. Monodispers olan koloidal silika süspansiyonlarında, partiküllerin boyutları 30-100 nm arasında yer almaktadır. %50'lik koloidal silikanın partikül yoğunluğu  $1,4 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Konsantrasyondaki değişimlere bağlı olarak, farklı yoğunlukta koloidal silika süspansiyonları mevcuttur.

Ayrıca koloidal silika kimyasal ve biyolojik olarak inert ve zehirsizdir. Koloidal silika partikülleri, silisik asit moleküllerinin diğer moleküllerle siloksan (Si-O-Si) bağları meydana getirmek üzere etkileşimleri ile meydana gelir. Hidrofilik koloidal partiküllerin yüzeyleri, serbest silanol (SiOH) grupları ihtiva etmektedir. Bu partiküller diğer partiküller ile temas edince siloksan bağları meydana getirirler. Partiküller istenen boyutlara ulaştığında çözelti stabilize olur ve çözeltinin stabilizasyonu pH değerinin artması ile artar. pH değerinin artması, koloidal partiküllerin iyonlaşmasına ve birbirlerini itmelerine neden olur [23].



Nano boyutta katkı maddelerinin ilavesiyle günümüzde yüzey örtü maddelerinin özelliklerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Nanopartikül olarak genellikle doğal kil, organokil ve modifiye silika gibi bileşikler kullanılmaktadır [24-27]. Nano katkılı yüzey örtü maddelerinin sentezinde nanoparçacık olarak silika kullanıldığında, nanoparçacığın şebeke yapısı Şekil 2.3’de görüldüğü gibidir [22].



Şekil 2.3: Nano yüzey örtü maddelerindeki nano yapı ve şebeke yapısı [22]

Kolloidal silika süspansiyonu, boya bağlayıcıları içine ilave edildiğinde, hidrate kolloidal silika partikülünün yüzeyinde yer alan serbest –OH grupları, bağlayıcının serbest –OH grupları ile etkileşerek güçlü hidrojen bağları oluşmaktadır [23]. Bu şekilde yapıya giren Si-O-Si bağları, kolloidal silika katkılı su bazlı boya bağlayıcılarının daha esnek filmler oluşturmasına sebep olurken, aynı zamanda filmin termal ve kimyasal dayanımını da arttırmaktadır.

#### 2.4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tez çalışması ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında, çözücü bazlı alkid reçinelerinin üretimi ile ilgili yeni metotların geliştirilmesi, farklı başlangıç maddeleri kullanarak reçinelerin modifikasyonu konusunda pek çok çalışmaya rastlanmıştır, ancak, su bazlı alkid reçinelerinin üretimi ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Nano

partiküller kullanılarak reçinelerin modifikasyonu ile ilgili çalışmalar ise çok daha sınırlı sayıda kalmıştır. Konu ile ilgili yapılan literatür taraması sonucunda ulaşılan makalelerin özetleri aşağıda kısaca sunulmuştur.

#### **2.4.1. Modifiye Alkid Reçinelerinin Üretimi İle İlgili Kaynak Araştırması**

Dullius ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, çeşitli reçine formülasyonları ve farklı bitkisel yağlar/yağ asitleri kullanarak, atık polietilen tereftalat (PET)'den alkid reçinesi sentezlemişlerdir. Bu amaçla; soya yağı, keten tohumu yağı, ayçiçeği yağı ile hindistan cevizi yağı ve tall yağından elde edilen yağ asitleri kullanmışlardır. Sonuç olarak; kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağların karşılaştırmalı olarak incelendiği bu çalışmada, reçine formülasyonu belirlenirken, yağ içeriğinin ve yağ uzunluğunun önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Reçinelerden hazırlanan filmlerin kuruma dereceleri incelendiğinde ise; en iyi sonucu keten tohumu yağı ve ayçiçeği yağı içeren alkid formülasyonlarının verdiği, soya yağı ve tall yağı içeren formülasyonların ise çok daha fazla kuruma sürelerine ihtiyaç duyduğu görülmüştür [28].

Modifiye alkid reçinelerinin sentezlendiği bir başka çalışmada, ayçiçek yağı esaslı alkid reçineleri iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada, ayçiçek yağı ve gliserinin reaksiyonu ile kısmi gliserid elde edildikten ve serbest gliserin uzaklaştırıldıktan sonra, ikinci aşamada glutarik, maleik, ftalik ve süksinik gibi çeşitli anhidritlerin gliserid ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen modifiye metotla hazırlanan bu reçinelerin yanı sıra, klasik yöntemle ayçiçek yağı esaslı alkid reçineleri de sentezlenmiş ve elde edilen bütün ürünler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak, modifiye metot ile daha düşük viskoziteli alkid reçineleri elde edilmiştir. Reçinelerden hazırlanan filmlerin özellikleri karşılaştırıldığında ise; modifiye metot ile hazırlanan filmlerin, klasik metot ile hazırlanan filmler ile benzer veya daha iyi özellikler gösterdikleri rapor edilmiştir [29].

Akintayo ve Adebawale, tarafından yapılan bir çalışmada ise, akrilik grupları da içeren alkid reçinesi sentezlenmiştir. Kopolimerlerin sentezi için, Mimosacea ailesinden gelen Albizia Benth bitkisi tohumlarının heksan ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen yağ (ABO), maleik anhidrit ve akrilik monomer (n-bütülmetakrilat) kullanılmıştır. Elde edilen akrillenmiş alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin; kuruma derecesi, esneklik,

adezyon, sertlik, darbe dayanımı, asit ve alkali dayanımları belirlenmiştir. Sonuç olarak, ABO yağı esaslı alkid reçinelerinin akrillendirilmesi ile, kuruma zamanı, esneklik, adezyon, sertlik, darbe dayanımı ve kimyasal dayanım özelliklerinin iyileştiği görülmüştür [30].

Lu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, amino-alkid reçinesi (AA) ve lineer yapıda bir polimer olan nitro selüloz (NC) kullanılarak, yarı iç içe geçmiş (semi-IPN) yapıda polimer şebekesi sentezlenmiş ve başlangıçta kullanılan alkid reçinesinin, semi-IPN yapıdaki polimerin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. AA-NC semi-IPN yapısı; alkid reçinesinin, amino reçinesi-nitro selüloz harmanı ile karşıt bağlanması ile elde edilmiştir. P-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda, amino reçinesi olarak hem üre formaldehit ve hem de melamin formaldehit reçinesi kullanılmıştır. Farklı yağ asitlerinden hazırlanmış üç ayrı tipte alkid reçinesi kullanılarak, yağ uzunluğunun AA-NC semi-IPN yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. AA-NC semi-IPN yapısının yüzey örtü özellikleri (viskozite, kuruma zamanı, jel zamanı), film özellikleri (adezyon, sertlik), mekanik özellikleri (aşınma dayanımı, darbe dayanımı, gerilme dayanımı) ve diğer özellikleri (formaldehit salımı, güneş ışığı dayanımı, çözücü dayanımı ve raf ömürleri/durabiliteleri) belirlenmiştir. Kısa zincirli yağ içeren reçinelerin, en yüksek adezyon, sertlik, en iyi güneş dayanımı ve en düşük formaldehit salımı değerleri verdiği görülmüştür. Orta uzunlukta yağ içeren reçineler, en iyi aşınma dayanımı, çözücü dayanımı ve gerilme dayanımı değerlerini vermiştir. Tüm AA-NC semi-IPN reçinelerin çok kısa süren kuruma zamanlarına ve 30 günden daha uzun raf ömürlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu reçinelerden elde edilen tüm filmler parlaklık kaybında mükemmel dayanım göstermişlerdir. Sonuç olarak orta uzunlukta yağ içeren AA-NC semi-IPN reçinelerinin mükemmel performans gösterdiği ve ahşap yüzeylere kolaylıkla uygulanabilecek yüzey örtü özellikleri gösterdikleri rapor edilmiştir [31].

#### **2.4.2. Su Esaslı Alkid Reçinelerinin Üretimi İle İlgili Kaynak Araştırması**

Aigbodion ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, su esaslı (water-borne) yüzey örtü maddelerinde bağlayıcı olarak maleinize edilmiş kauçuk tohumu yağı (rubber seed oil/RSO) içeren alkid reçinelerinin kullanımını incelemiştir. Heksan kullanılarak

çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen RSO, ağırlıkça farklı oranlarda maleik anhidrit ile reflüks altında ısıtılmış ve %20 oranında maleik anhidrit modifikasyonu gözlenmiştir. RSO, gliserin, ftalik anhidrit ve maleik anhidrit kullanılarak belirlenen formülasyona göre RSO-modifiye alkid emülsiyonları hazırlanmıştır. Bu emülsiyonlar kobalt ve kalsiyum gibi kurutucuların ilavesinden sonra cam yüzeylere uygulanmış ve fırınlanmıştır. Takiben fırınlanmış bu filmlerin, asit, alkali, tuz ve soğuk su dayanımları test edilmiştir. Sonuç olarak, farklı maleik asit miktarları kullanılarak iyileştirilen RSO'nun çevre dostu yüzey örtü maddelerinin ve alkid reçinelerinin hazırlanmasında kullanımı öngörülmüştür. Maleik anhidritin RSO'nun yapısına girmesi, asit indisi, sabunlaşma indisi değerlerini arttırmış fakat iyot indisi değerini azaltmıştır. Elde edilen alkid filmlerinin, asit ve tuz çözeltisi ve suya karşı yüksek dayanım gösterdiği, fakat alkali dayanımının düşük olduğu gözlenmiştir [32].

Ikhuoria ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, fumarik asitle modifiye edilmiş kauçuk tohumu yağı (rubber seed oil/RSO) içeren su ile inceltilmiş (water-reducible) alkid reçinelerinin hazırlanması ve özellikleri incelenmiştir. RSO, gliserin, ftalik anhidrit, fumarik asit ve trimetil amin kullanılarak farklı formülasyonlardaki fumarik asit modifiye kauçuk tohumu yağı esaslı alkid reçineleri hazırlanmış ve bunların özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, fumarize edilmiş RSO kullanımının alkid reçinesinin kimyasal dayanımını geliştirdiği gözlenmiştir [33].

Saravari ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise modifiye hurma yağı (palm oil) içeren su ile inceltilmiş (water-reducible) akrilik-alkid reçineleri sentezlenmiştir. Su ile inceltilmiş/seyretilmiş akrilik-alkid reçineleri, modifiye hurma yağından hazırlanan monogliseridler ile karboksil grupları dietanol aminle nötralize edilmiş karboksi fonksiyonel akrilik kopolimerler arasındaki reaksiyon ile hazırlanmıştır. Modifiye hurma yağı, 1:1 oranında tung yağı ile hurma yağının interesterifikasyonu ile elde edilirken, karboksi fonksiyonel akrilik kopolimer ise n-bütül metakrilat ve maleik anhidritin radikal kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Akrilik kopolimer miktarı ağırlıkça %15-40 arasında farklı oranlarda kullanılmış ve sonuç olarak homojen bir reçine elde etmek için, kopolimer içeriğinin ağırlıkça %20-35 oranında olması gerektiği bulunmuştur. Sentezlenen reçinelerden hazırlanan filmlerin mükemmel su ve asit dayanımı ve oldukça iyi alkali dayanımı gösterdikleri belirtilmiştir.

Ayrıca tüm filmlerin esnek, mükemmel adezyon özelliğine sahip ve yüksek darbe dayanımı gösterdiği de rapor edilmiştir [34].

Kuhlmann ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada suda çözünebilir boya sistemleri için bağlayıcı olarak kullanılacak sulu alkid reçinesi emülsiyonları hazırlanmıştır. Yağ, pentaeritritol, ftalik/isoftalik anhidrit kullanılarak hazırlanan alkid reçinesi, trietilamin ile nötralize edildikten sonra, su içerisinde disperse edilmiştir. Takiben, toluen diizosiyanatın bu emülsiyona ilavesi ile aromatik amino grupları içeren amino-alkid reçinesi elde edilmiştir. Hazırlanan reçine emülsiyonlarından çevre dostu boya ve yüzey örtü maddelerinde kullanımını amacıyla yüzey örtü filmlerinin hazırlanabilmesi öngörülmüştür [35].

Akbarinezhad ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek hidrolitik stabiliteye sahip, su ile inceltilmiş akrilik-alkid reçineler sentezlenmiştir. Su bazlı alkid reçinelerin zayıf olan hidrolitik stabilite özelliği, boyaların raf ömürlerinin kısa olmasına sebep olmaktadır. Bu özellik, alkid yapısının içerisine poliasit-akrilik kopolimerleri ilavesi ile geliştirilmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada nötralizasyon ajanları gibi diğer ham maddelerin sentez şartlarına ve reçine özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda, ortam sıcaklığında, 4 aylık bir depolama sonucunda su ile inceltilmiş akrilik-alkid reçinelerin asit indisi değerlerinin sadece %23,5 oranında arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte hava kurumalı ve su ile inceltilebilen lak formülasyonları kullanılarak reçinenin fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilmiştir [36].

Nakayama tarafından su bazlı boyalar için kullanılacak polimer harman sistemleri ile ilgili olarak yapılan çalışmada, su bazlı boyaların özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, bu çalışmada çeşitli yüzey kaplama sistemleri için kullanılacak özel emülsiyonların, mikrojellerin ve suda çözünebilir reçinelerin karışımı ile elde edilen mükemmel sulu harmanlar hazırlanmış ve özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir [37].

### 2.4.3. Nanopartikül Katkılı Su Bazlı Yüzeyörtü Maddelerinin Sentezi Ve Film Özelliklerinin İncelenmesi İle İlgili Kaynak Araştırması

Dhoke ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, silikon modifiye alkid içeren su esaslı yüzey örtü maddelerine nano-ZnO ilavesinin, mekanik ve ısıl özellikler üzerine etkileri incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak heksametilenmetoksimelamin (HMMM)'in ve katalizör olarak da p-toluen sülfonik asit'in kullanıldığı bu çalışmada, farklı reçine/çapraz bağlayıcı oranlarında çalışılmış ve en uygun oranın 70/30 olduğu bulunmuştur. Nano kompozit yapıda reçinelerin dip-coating metodu ile hazırlanması esnasında kullanılan nano-ZnO partikülleri sisteme farklı konsantrasyonlarda (% 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) ilave edilmiştir. Elde edilen ürünler konvansiyonel silikon modifiye alkid reçineleri ile karşılaştırıldığında, % 0,3 (ağırlıkça) oranında nano-ZnO partikül içeren polimer matriksinin aşınma ve çizilme dayanımlarının iyileştiği ve ısı dayanımlarının yüksek olduğu görülmüştür [38].

Mizutani ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, duvar boyalarında kullanılmak üzere, çevre dostu ve yüksek performanslı, silika içeren nano kompozit emülsiyonlarını hazırlamışlardır. Bu amaçla, 60 nm boyutunda partikül içeren koloidal silika ve poliakrilat kullanılmıştır. 1:1 oranında akrilik reçine ve koloidal silika içeren nano-kompozit emülsiyon, akrilik monomerin, silika sol varlığında kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Akrilik monomer olarak, metil metakrilat ve n-bütül akrilat tercih edilmiştir. Emülsiyonlardan hazırlanan yüzey örtü maddelerinin uygulanabilirliklerinin yanı sıra parlaklık, yüzey sertliği, adezyon, çözücü dayanımı, alev dayanımı gibi özellikleri incelenmiş ve sonuç olarak çevre dostu ve yüksek performansa sahip boyalar elde edilebildiği rapor edilmiştir [39].

Yapılan kaynak araştırması değerlendirildiğinde, su bazlı ve çözücü bazlı boya bağlayıcılarının özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla reçinelere farklı modifikasyonlar uygulandığı görülmektedir. Ayrıca, nano partiküller kullanılarak özellikle alkid reçinelerinin modifiye edilmesi ile ilgili çalışmalar son derece sınırlıdır. Bu nedenle bu tezde sunulan çalışmada, kaynaklarda rastlanmayan, nano partikül katkı (koloidal silika) su bazlı yüksek performanslı alkid reçinelerinin üretilmesi, yapılarının

aydınlatılması, ve film özelliklerinin belirlenmesi ve amaca uygun olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 KİMYASAL MADDELER

Su ile seyreltilebilen alkid reçinesi, üretiminde kullanılan ağaç yağ asidi (TOFA), *Arizona Chemical* firmasının SYLFAT 2 kodlu ürünü olup, iyot indisi 155, asit indisi değeri 195 mgKOH/g'dır. Trimetilol Propan (TMP) ve izoftalik asit (İFA), *Perstorp* firması ürünü olup, TMP granül şeklinde, İFA ise toz haldedir. Trimellitik Anhidrit (TMA), *KP Chemicals-Kore* firması ürünüdür ve granül formundadır.

Birinci adımda, üretilen katı alkid reçinesinde bulunan serbest karboksilik asit gruplarını nötralize etmek için kullanılan trietilamin, ikincil çözücü olarak kullanılan izopropil alkol (İPA), butil glikol ve izobutanol, *Merck* ürünü olup "pure" saflığındadır.

Kolloidal Silika süspansiyonu (LUDOX TM-50) ağırlıkça %50'lik olup, *Sigma-Aldrich* ürünüdür. Kurutucu NUODEX COMBI WEB AQ ticari ismi ile satılan, *Aktif Kimya* firması ürünüdür. Seyreltme işleminde destile su kullanılmıştır.

#### 3.2 DENEYSEL YÖNTEMLER

##### 3.2.1. Su ile Seyreltilebilen Alkid Reçinesinin Üretilmesinde Kullanılacak Stok Alkid Reçinesinin Hazırlanması

Katı alkid reçine, 2 kg'lık cam reaktör sisteminde hazırlanmıştır. Reaktör sistemi, numune alma, termometre girişi, gaz geçirme, Dean-Stark aparatı ve karıştırıcı için tasarlanmış beş boyundan oluşmaktadır.

Alkid reçinelerinin formülasyon hesaplamalarında, "K alkid sabiti" yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanmış olduğumuz referans alkid reçinesinde K sabiti değeri "1" ve



baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olarak ifade edilen R değeri ise “1,32” olarak belirlenmiştir.

Stok alkid reçinesinin sentezi için, öncelikle monoasit, diasit ve triol cam reaktöre yüklenerek, sıcaklık 200°C sıcaklığa çıkarılmış ve su çıkışı başlayana kadar azeotropik çözücü (Ksilen) ilavesi yapılmamıştır. Bunun sebebi, diasit olarak kullanılan izoftalik asit'in yüksek erime sıcaklığına sahip olmasıdır. Takiben, ksilen ilavesinden sonra sıcaklık kademeli olarak, 240-250°C'a çıkarılmıştır. Reaksiyon suyu azeotropik destilasyon ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Her yarım saatte bir numune alınmış ve asit indisi değeri yaklaşık 10 mgKOH/g değerine ulaştıncaya sistem 150°C sıcaklığa indirilmiş ve triasit (trimellitik anhidrit) ilave edilerek sıcaklık kademeli olarak 185°C'ye çıkarılmıştır. Asit indisi değeri 40-55 mgKOH/g değerine ulaştıncaya sistem soğutmaya alınmıştır. Sistem soğutulduktan sonra, geri soğutucu cam reaktöre doğrudan bağlandıktan sonra, sıcaklık 70°C'a kadar soğutulmuştur. Daha sonra, katı alkid reçinesinin ağırlıkça %10'u kadar amin (trietilamin) sisteme ilave edilmiş ve sıcaklık 120°C civarına çıkarılmış ve reaksiyona 1 saat devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda, serbest asit grupları amin ile nötralize edilmiş olan katı alkid reçinesi, izobutanol/izopropil alkol/butil glikol ikincil çözücü karışımı kullanılarak, %75 katı madde oranına seyreltilmiştir.

### **3.2.2. Kolloidal Silika Katkılı ve Katkısız Su ile Seyreltilebilen Alkid Reçinelerinin Hazırlanması**

Katı alkid reçinesi, amin ile nötralize edilmiş, ikincil çözücü karışımı ile %75 katı madde oranına seyreltilen alkid reçinesi, su ile seyreltilebilir hale getirilmiştir. Reçineden, 40'ar gramlık numuneler alınarak 100 mL'lik cam reaktörde, sürekli karıştırılarak %25'lik amonyak çözeltisi ile pH yaklaşık 8,3 değerine ayarlanmıştır. Katı alkid reçinesi üzerinden, %0, %5, %10, %15, %20 kolloidal silika içerecek şekilde, destile su - kolloidal silika karışımı, katı alkid reçinelerine ilave edilmiştir.

### 3.3. ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR

#### 3.3.1. Yöntemler

##### 3.3.1.1. Asit İndisi Tayini (AI)

ASTM D -1639'a uygun olarak asit indisi tayini yapılmıştır. Katı alkid reçine üretimi esnasında, cam reaktör sisteminden belli zaman aralıklarında alınan yaklaşık 0,5 gramlık numuneler, 20 mL etanol-toluen karışımında çözülerek fenolftalein indikatörlüğünde, 0,1 N metanollü alkol çözeltisi ile açık pembe renk olana kadar titre edilmiştir. Asit indisi değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Asit İndisi (mgKOH/g)} = \frac{56.11 \times N \times F \times S}{T} \quad (3.1)$$

N; Çözeltinin normalitesi

F; Çözeltinin faktörü

S; Sarfiyat (ml)

T; Numune ağırlığı (gr)

##### 3.3.1.2. Katı Madde Miktarı Tayini

ASTM D-1259'a uygun olarak katı madde miktarı tayin edilmiştir. İkincil çözücüler ve amin kullanılarak %75 katı madde oranında hazırlanan alkid reçinesinin deneysel olarak katı madde miktarlarının belirlenmesi için, darası belirlenmiş alüminyumdan yapılmış küçük kaplar içerisine, yaklaşık 1 gr numune hızlı bir şekilde, buharlaşma olmadan hassas terazide tartılmıştır ( $m_1$ ). İçerisine alkid reçinesi tartılan kaplar,  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de etüvde 2 saat bekletilerek alkid reçine içerisindeki ikincil çözücü ve amin miktarının tamamen buharlaşması sağlanmıştır. Takiben alüminyum kaplar desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve daha sonra tekrar tartılmıştır ( $m_2$ ). Tartım sonuçlarına göre alkid reçinesinin su ile seyreltilmeden önceki deneysel katı madde miktarı % olarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.3.1.3. Viskozite Tayini

ASTM D-1545'e uygun olarak, standart viskozite tüpleri ile Gardner-Holdt yöntemi ile viskozite tayini yapılmıştır. İkincil çözücüler ve amin kullanılarak %75 katı madde oranında hazırlanan alkid reçinesinden reaksiyon sonunda numune alınarak, Gardner tüplerinin üst çizgisine kadar doldurulmuştur. Bir mantar tıpa ile tüpün ağzı kapatılıp 25°C'da 5 dakika bekletildikten sonra, saniye cinsinden iki çizgi arasındaki hava kabarcığının geçiş süresi ölçülmüştür. Gardner-Holdt skalasında saniye değerine karşılık gelen harf ile viskozite ifade edilmiştir.

### 3.3.2. Cihazlar

#### 3.3.2.1. Termogravimetrik Analiz ( TGA)

Hazırlanan kolloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin termal özelliklerini incelemek amacıyla, Linseis marka, STA PT 1750 model TGA-DTA kombine cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 6-7 mg'lık örneklerle, 10°C/dak. ısıtma hızıyla ve hava ortamında çalışılmıştır.

### 3.3.3. Alkid Reçineleri Test Sistemleri

Farklı oranlarda (% 0 - Referans, %5, %10, %15, %20) hazırlanan kolloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçine örneklerinden; sertlik, aşınma dayanımı, adhezyon kuvveti, kuruma testleri için cam plaka; darbe dayanımı ve suya dayanıklılık testleri için metal ve teneke plakalar üzerine filmler hazırlanmıştır. Alkali, asit ve tuz dayanımı testleri için ise, Hagedon tüpleri üzerinde filmler oluşturulmuş ve tüm filmler 130°C'da 1.5 saat fırınlandıktan sonra testler uygulanmıştır.

#### 3.3.3.1. Su Dayanımı

Su dayanımı testi, ASTM 1647-59'a göre yapılmıştır. Belirlenen oranlarda hazırlanmış kolloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçine filmleri; 12.5x7.5x0.05 cm boyutlara sahip teneke plakalar üzerine dökülmüş, 80° açıda desteklenmiş ve reçinenin plaka üzerine akarak film oluşturması sağlanmıştır. Takiben 140°C'de 2 saat etüvde fırınlanmışlardır. Bu filmler fırınlandıktan sonra, 24 saat oda şartlarında bekletilmişlerdir. Teneke plakalar üzerine hazırlanan fırınlanmış filmler, destile su içerisinde 18 saat bekletildikten sonra, sudan çıkarılarak kurulanmıştır. Plakaların

kontrolü sudan ilk çıkarıldıkları andan itibaren belirli zaman aralıklarında filmlerin görünümlerindeki değişimin incelenmesi şeklinde yapılmıştır.

### 3.3.3.2. Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı

Alkali, asit ve tuz dayanımı testleri, ASTM 1647-59 ve ASTM 1308-57'ye göre yapılmıştır. 2,5 cm çapında ve 15 cm boyunda cam hagedon tüpleri üçte ikisine kadar koloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçineleri içerisine daldırılarak, ters çevrilip dik açıda kendi halinde akmaya bırakılmışlardır. Bu şekilde hazırlanan tüpler 135°C'da 1.5 saat fırınlandıktan sonra, 24 saat oda şartlarında bekletilmişlerdir. Alkali dayanımı testlerinin uygulanmasında, ağırlıkça %3'lük NaOH ve 0.1M NaOH, asit dayanımı testlerinin uygulanmasında ise ağırlıkça %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinden, tuz dayanımı testi için ise %5'lik NaCl çözeltisinden yararlanılmıştır. Örnekler, alkali, asit ve tuz çözeltilerine daldırıldıktan sonra, belli zaman aralıklarında (15 dk., 30 dk., 1 saat, 2 saat, 3 saat, 5 saat, 7 saat, 24 saat) çözeltilerden çıkarılarak destile su ile yıkanmış ve 30 dakika havada kurutulmuştur. Bu sürenin sonunda, filmlerin görünümleri ile ilgili gözlemler kaydedilmiştir.

### 3.3.3.3. Aşınma Dayanımı

ASTM 9685 metoduna uygun, Ericsen tip 2511-11 aleti kullanılmıştır. Cihazın üstündeki huniye, 25 nolu elekten geçen, 30 nolu elek üzerinde kalan sert kum konarak 91,5 cm boyunda 29 mm iç çapında bir borudan 45°'lik açıda, cam levha üzerine çekilmiş filmin üzerine düşürülmüştür. Borunun bitim noktası ile film yüzeyi arasındaki mesafe 3.5 cm dir. Test 135°C'de 1,5 saat fırınlanmış filmlere uygulanmıştır. Sonuçlar filmler üzerine akıtılan kumların, ilk aşınma ve film yüzeyinde yaklaşık 4 mm çapında bir boşluk açması için gerekli hacimce miktarı (mL kum) olarak verilmiştir.

### 3.3.3.4. Kuruma Dereceleri

DIN 53150'ye uygun sonuçlar veren Ericsen firmasının tip 415/E kuruma derecesi tayin sistemi kullanılmıştır. Cam levhalar üzerine 50 mikronluk aplikatörler ile koloidal silika katkılı alkid reçinesi filmleri çekilerek 135°C'de 1,5 saat fırınlandıktan sonraki kuruma dereceleri tayin edilmiştir.

Öncelikle parmağımızı dokundurma suretiyle filmin elimize yapışıp yapışmadığı test edilmiş, bu kademe aşıldıktan sonra, DIN 53150'ye göre 7 kuruma derecesi tayin edilmiştir.

1. kuruma derecesi için, yaklaşık 0,2 mm çapında cam kürecikler, film yüzeyinin 5 cm yukarisından bırakılarak, 10 saniye sonra yumuşak bir fırça ile yüzeyden süpürülür. Eğer kürecikler yüzeyden yapışmadan kolaylıkla süpürülebiliyorsa 1. kuruma derecesine erişilmiştir.

2. ve 3. kuruma dereceleri için, kraft kağıdı film yüzeyine yerleştirildikten sonra, 2 gramlık ve 20 gramlık metal ağırlıklar kullanılarak, sırasıyla 5 g/cm<sup>2</sup> ve 50 g/cm<sup>2</sup>'lik basınçlar 60 saniye süre ile uygulanmıştır. Kağıt film yüzeyine yapışmazsa 2. ve 3. kuruma derecelerine erişildiği kabul edilmektedir.

4. ve 5. kuruma derecelerinde ise, Ericsen firmasının 415/E kuruma zamanı test aletinin manivela kolu yardımıyla, film yüzeyine 60 saniye süreyle, 500 g/cm<sup>2</sup> lik basınç, uygulanmakta, 4. kuruma derecesine ulaşıldığında kağıt yapışmamakta, fakat iz bırakmakta, 5. kuruma derecesine ulaşıldığında ise iz de kalmamaktadır.

6. ve 7. kuruma derecelerinde ise, aynı test aletinin manivela kolu yardımıyla, film yüzeyine 60 saniye süreyle, 5000 g/cm<sup>2</sup> lik basınç, uygulanmakta, 6. kuruma derecesine ulaşıldığında kağıt yapışmamakta, fakat iz bırakmakta, 7. kuruma derecesine ulaşıldığında ise iz de kalmamaktadır.

#### 3.3.3.5. Adhezyon (Yapışma)

Bu test, ASTM D 3359-76'ya uygun olarak, Ericsen marka GS 10 tipi şebeke kesicisi kullanılarak, plaka yüzeyindeki filmin enine ve boyuna çizilmesi suretiyle film yüzeyinde kareler oluşturulması şeklinde uygulanmıştır. Film yüzeyinde oluşturulan karelerin, süpürüldükten sonra dökülen kısmının sayısı adhezyon kaybı olarak ifade edilmiştir. Testler, 135°C'de 1.5 saat fırınlanmış filmlere uygulanmıştır.

#### 3.3.3.6. Darbe Dayanımı

ASTM D 2794-69'a uygun olarak darbe dayanımı testi yapılmıştır. Testin uygulanması esnasında FTMS 6226 darbe esneklik cihazı kullanılmıştır. % 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 60'lık dayanım değerlerini temsil eden yarı küresel çıkıntıları olan standar çelik ağırlığın, metal plaka üzerine uygulanmış film yüzeylerine serbest düşmeye

bırakılmasıyla ile uygulanan bu test %0,5'den %60'a kadar film uzaması cinsinden darbe dayanımın vermektedir.

#### *3.3.3.7. Parlaklık*

Filmlerin parlaklıkları ASTM D 523 standartına uygun sonuçlar veren Gardner Multi-Angle Glosmetre kullanılmıştır. Ölçümler 45° açıda gerçekleştirilmiştir. Uygulanan standart test yöntemine göre; parlaklık değerleri; parlak yüzey örtü maddelerinde en az 80, yarı mat boyalarda en az 70, mat boyalarda ise en çok 10 olmalıdır.

#### *3.3.3.8. Çözücü Dayanımı*

2cmx2cm boyutlarındaki gazlı bez parçaları çözücülerin (methanol, toluene, etil asetat, aseton) içlerine batırıldıktan sonra film yüzeyine yerleştirilmiş ve üzerleri kapatılmıştır. 23±2°C de yarım saat bekletildikten sonra, filmlerin çözücülere olan dayanımı gözlenmiştir[39].

## 4.BULGULAR

### 4.1. NANOPARTİKÜL KATKILI SU İLE SEYRELTİLEBİLEN REFERANS ALKİD REÇİNESİNİN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER

Bu çalışma kapsamında öncelikle, su ile seyreltilebilen kolloidal silika katkıli alkid reçinelerinin hazırlanmasında kullanılmak üzere, kısa yağlı stok alkid çözeltisi Bölüm 3.2.1’de belirtilen yöntemle göre elde edilmiştir. Daha sonra, elde edilen stok alkid çözeltisinden yararlanılarak farklı oranlarda kolloidal silika içeren su ile seyreltilebilen 4 adet alkid reçinesi ve 1 adet kolloidal silika içermeyen referans alkid reçinesi hazırlanmıştır. Aşağıda tez kapsamında gerçekleştirilen tüm denemeler detaylı olarak sunulmuştur.

#### Deneme 1

Bu denemede, stok alkid reçinesi hazırlanmıştır. Stok alkid reçinesinin formülasyon hesaplamalarının detayları Tablo 4.1’de verilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen verilere bağlı olarak alkid reçinesi üretiminde 468 g TOFA, 388 g İFA 494 g TMP ve 129 g TMA kullanılmıştır. Reçinenin sentezi Bölüm 3.2.1’de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1: Stok alkid reçinesi formülasyonu

	%	W	E	$e_0$	$e_A$	$e_B$	F	$M_0$
TOFA	34,61	468	280	1,67	1,67	-	1	1,67
İFA	28,69	388	83	4,67	4,67	-	2	2,33
TMP	36,53	494	44,7	11,05	-	11,05	3	3,68
TMA	9,54	129	64	2,01	2,01	-	3	0,67

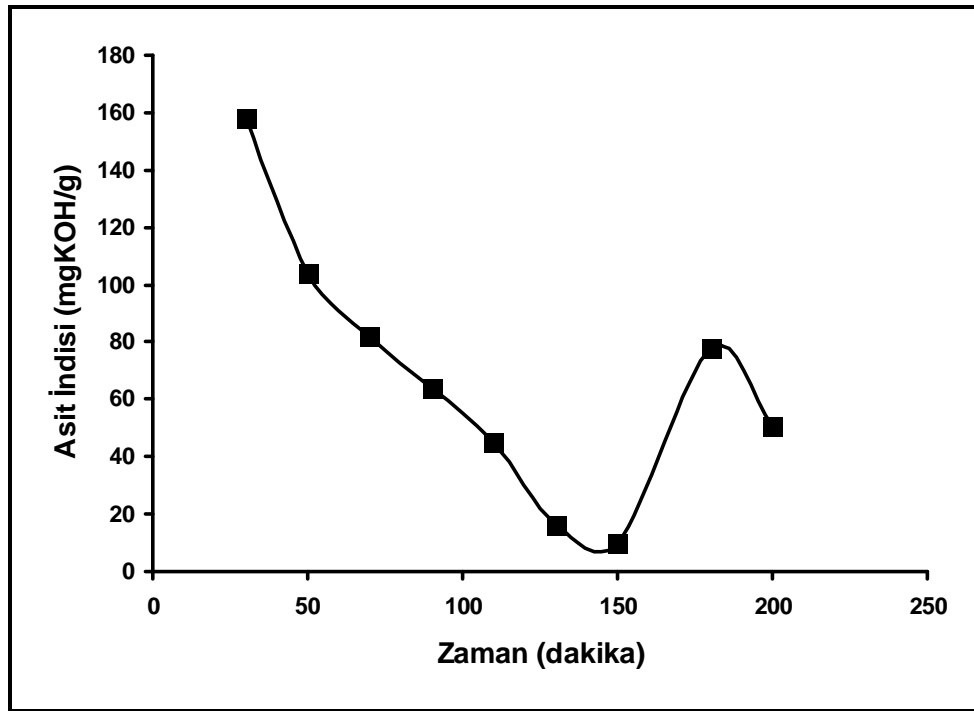
$$K = (1,67 + 2,33 + 3,68 + 0,67) / (1,67 + 4,67 + 2,01) = 1$$

$$R = 11,05 / (1,67 + 4,67 + 2,01) = 1,32$$

Hazırlanan stok alkid reçinesinin serbest karboksilik asit grupları, trietilamin ile nötrale edilerek suda seyreltilebilen alkid reçinelerine dönüştürülmüştür. Alkid reçinesinin asit indisi yaklaşık 50 mgKOH/g değerine düştüğünde, sistemden Dean-Stark parçası sökülerek geri soğutucu sisteme direkt olarak bağlanmış ve reaksiyon ortamının sıcaklığı, trietilamin'in kaynama sıcaklığının ( $89^{\circ}\text{C}$ ) altına düşene kadar sistem soğutulmuştur. Katı alkid reçinesinin %10'u kadar trietilamin sisteme ilave edilerek sıcaklık  $120^{\circ}\text{C}$  civarına çıkarılmış, bir saat reaksiyon devam edilmiştir. Serbest grupları amin ile nötrale edilen katı alkid reçinesi, izobutanol/izopropil alkol/butil glikol ikincil çözücü karışımı kullanılarak %75 katı madde oranına seyreltilerek stok alkid reçinesi elde edilmiştir. Tablo 4.2'de stok alkid reçinesinin asit, katı madde ve viskozite değerleri verilmiştir. Reaksiyon esnasında stok alkid reçinesinin asit indisi değişimini gösteren grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Stok alkid reçinesinin özellikleri

Yapılan test	Test Sonucu	Birimi
Asit İndisi	50	mgKOH/g
Katı Madde Oranı	75	%
Viskozite (Gardner Bubble Tüp ile tayin edilmiştir)	92	saniye



Şekil 4.1: Stok alkid reçinesi üretimi asit indisi değişim grafiği



Asit indisi değişim grafiğinden görüldüğü gibi, 150. dakikada ortama ilave edilen TMA'dan dolayı asit indisi ani bir artış göstermiş ve reaksiyonun ilerleyişı ile tekrar düşmüştür.

## Deneme 2

Su ile seyreltilebilen referans alkid (R-A) reçinesinin hazırlanması denemesinde, amin ile reaksiyona tabi tutularak su ile seyreltilebilir forma getirilen, %75 katı madde oranına sahip stok alkid reçinesinden 40 gr numune alınarak, pH değeri %25'lik amonyak çözeltilisi ile 8,3'e ayarlanmıştır. 20 g destile su, sürekli karıştırma altında sisteme yavaşça verilerek katı madde oranı %50'ye kadar su ile seyreltilmiştir. Takiben referans alkid reçinesine katı madde içeriği üzerinden %2 oranında su bazlı kurutucu ilavesinden sonra, standart test yöntemlerine uygun filmler hazırlandıktan sonra, hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri Bölüm 3.3.2 ve Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiştir. Bu ürüne ait sonuçlar Tablo 4.3 - Tablo 4.5 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: R-A reçinesi filminin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kurma Derecesi (72 saat sonunda)	4	7
Sertlik (könię saniyesi)	39	158
Adhezyon (%)	-	100
Aşınma Dayanımı (mL Kum)	-	800
Darbe Dayanımı (%)	-	>60
Parlaklık (Gloss)	-	92

Tablo 4.4 : R-A reçinesi filminin alkali, asit ve tuz dayanımı

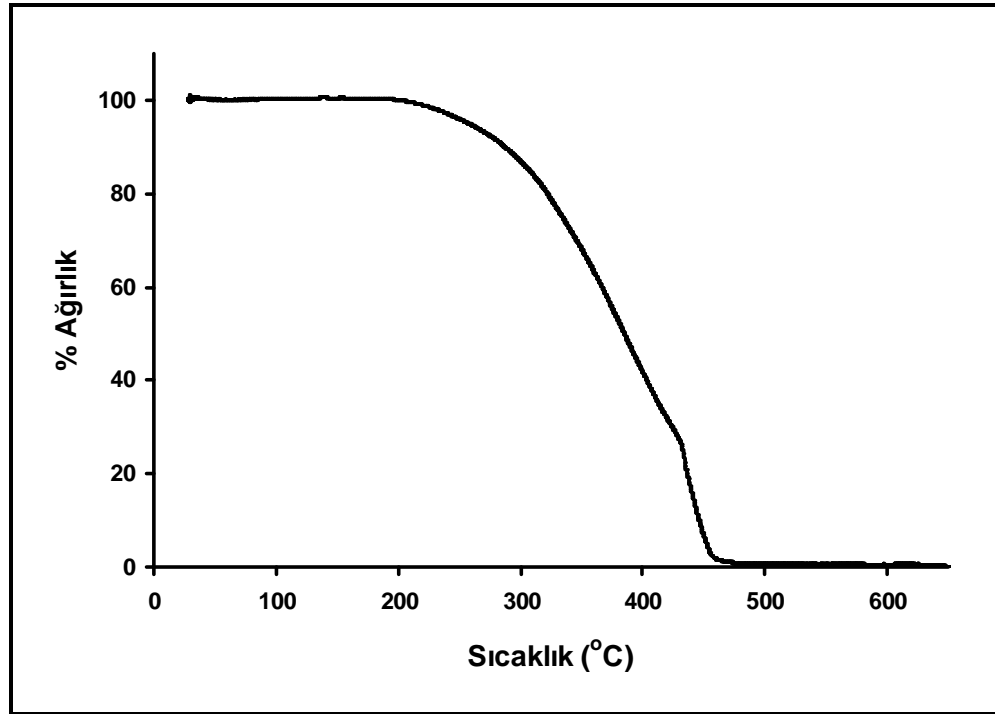
Zaman	0,1 M NaOH	%3'lük NaOH	%3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%5'lik NaCl
15 dakika	HB	Ş	EY	EY
30 dakika	KŞ	KYA	EY	EY
1 saat	Ş	TYA	EY	EY
1,5 saat	KYA	-	EY	EY
2 saat	TYA	-	EY	EY

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma, EY: etkilenme yok

Tablo 4.5: R-A reçinesi filminin çözücü dayanımı

Çözücü Türü	Etkilenme derecesi
Metanol	Hafif şişme
Toluen	Hafif şişme
Aseton	Hafif şişme
Etil asetat	Hafif şişme

Referans alkid reçinesi filminin su dayanımı mükemmel olup, 18 saat süre ile suya daldırma işleminden etkilenmemiştir. Film sudan çıkarıldığı anda şeffaf görünümündedir.



Şekil 4.2: R-A reçinesinin TGA eğrisi

### Deneme 3

Su ile seyreltilebilen %5 kolloidal silika içeren alkid (A-5) reçinesinin hazırlanması denemesinde, amin ile reaksiyona tabi tutularak su ile seyreltilebilir forma getirilen, %75 katı madde oranına sahip stok alkid reçinesinden 40 g numune alınarak, pH değeri %25'lik amonyak çözeltisi ile 833'e ayarlanmıştır. 17 g destile su ile 3 g %50'lik

kolloidal silika çözeltisi, sürekli karıştırma altında sisteme yavaşça verilerek katı madde oranı %50'ye kadar su - kolloidal silika karışımı ile seyreltilmiştir. Takiben referans alkid reçinesine katı madde içeriği üzerinden %2 oranında su bazlı kurutucu ilavesinden sonra, standart test yöntemlerine uygun filmler hazırlandıktan sonra, hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri Bölüm 3.3.2 ve Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiştir. Bu ürüne ait sonuçlar Tablo 4.6 - Tablo 4.8 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.6: A-5 reçinesi filminin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kurma Derecesi (72 saat sonunda)	4	7
Sertlik (könig saniyesi)	40	150
Adhezyon (%)	-	100
Aşınma Dayanımı (mL Kum)	-	800
Darbe Dayanımı (%)	-	>60
Parlaklık (Gloss)	-	87

Tablo 4.7 : A-5 reçinesi filminin alkali, asit ve tuz dayanımı

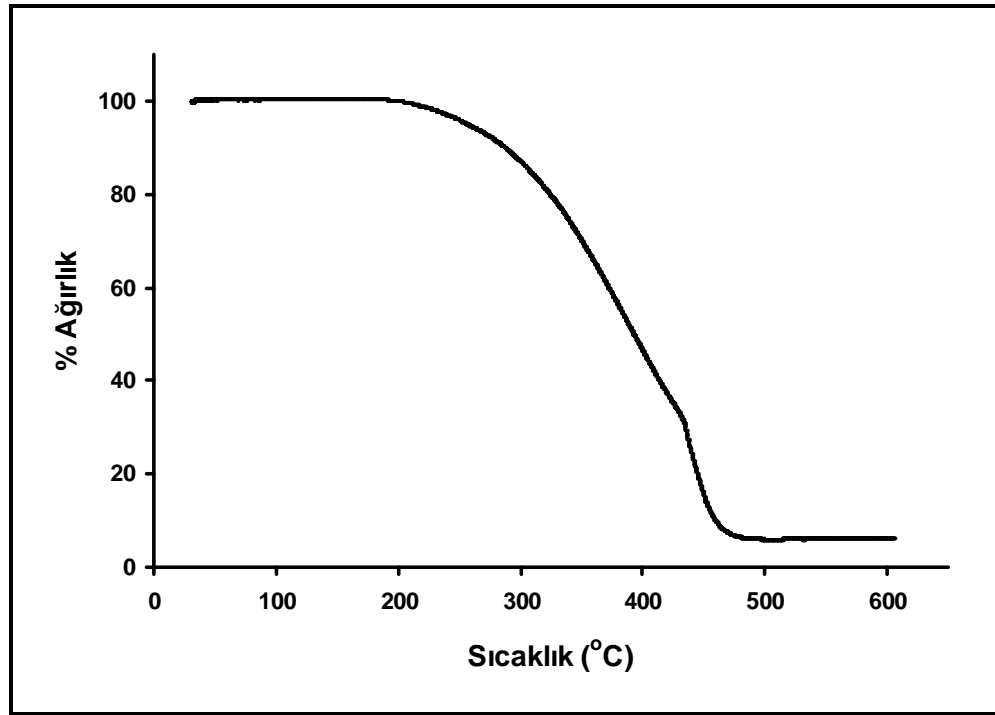
Zaman	0,1 M NaOH	%3'lük NaOH	%3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%5'lik NaCl
15 dakika	HB	Ş	EY	EY
30 dakika	KŞ	KYA	EY	EY
1 saat	Ş	TYA	EY	EY
1,5 saat	KYA	-	EY	EY
2 saat	TYA	-	EY	EY

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma, EY: etkilenme yok

Tablo 4.8: A-5 reçinesi filminin çözücü dayanımı

Çözücü Türü	Etkilenme derecesi
Metanol	Hafif şişme
Toluen	Hafif şişme
Aseton	Hafif şişme
Etil asetat	Hafif şişme

% 5 kolloidal silika katkılı alkid reçinesi filminin su dayanımı mükemmel olup, 18 saat süre ile suya daldırma işleminden etkilenmemiştir. Film sudan çıkarıldığı anda şeffaf görünümündedir.



Şekil 4.3: A-5 reçinesi TGA eğrisi

#### Deneme 4

Su ile seyreltilebilen %10 kolloidal silika içeren alkid (A-10) reçinesinin hazırlanması denemesinde, amin ile reaksiyona tabi tutularak su ile seyreltilebilir forma getirilen,

%75 katı madde oranına sahip stok alkid reçinesinden 40 g numune alınarak, pH değeri %25'lik amonyak çözeltisi ile 8,3'e ayarlanmıştır. 14 g destile su ile 6 g %50'lik koloidal silika çözeltisi, sürekli karıştırma altında sisteme yavaşca verilerek katı madde oranı %50'ye kadar su - koloidal silika karışımı ile seyreltilmiştir. Takiben referans alkid reçinesine katı madde içeriği üzerinden %2 oranında su bazlı kurutucu ilavesinden sonra, standart test yöntemlerine uygun filmler hazırlandıktan sonra, hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri Bölüm 3.3.2 ve Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiştir. Bu ürüne ait sonuçlar Tablo 4.9 - Tablo 4.11 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.9: A-10 reçinesi filminin fiziksel özellikleri

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Kurma Derecesi (72 saat sonunda)	4	7
Sertlik (könig saniyesi)	41	140
Adhezyon (%)	-	100
Aşınma Dayanımı (mL Kum)	-	850
Darbe Dayanımı (%)	-	>60
Parlaklık (Gloss)	-	80

Tablo 4.10 : A-10 reçinesi filminin alkali, asit ve tuz dayanımı

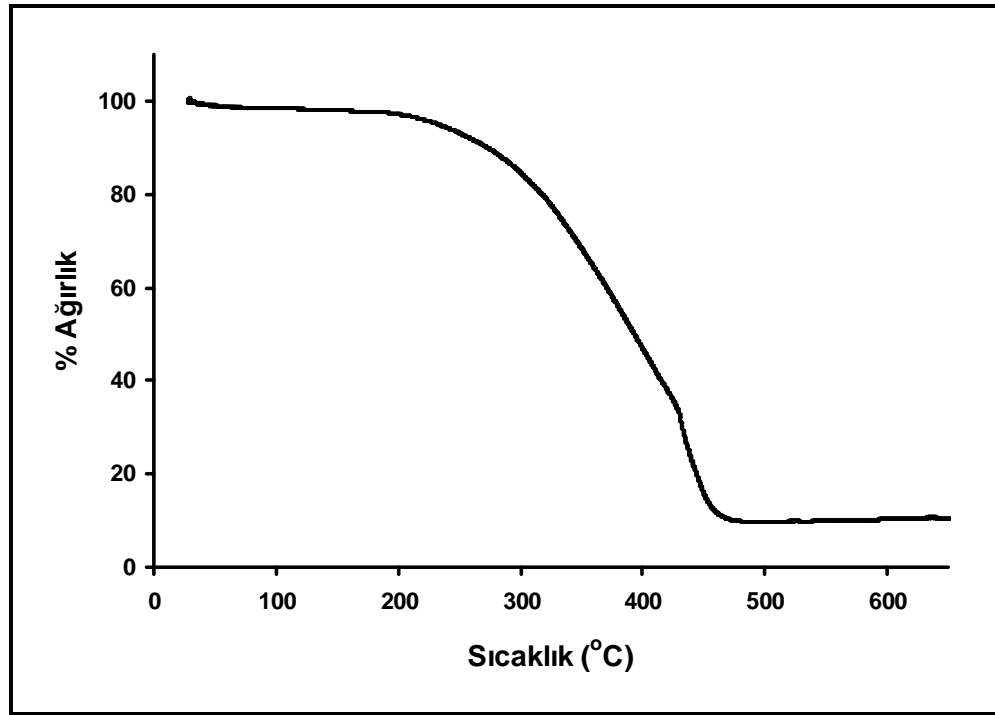
<b>Zaman</b>	<b>0,1 M NaOH</b>	<b>%3'lük NaOH</b>	<b>%3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>%5'lik NaCl</b>
15 dakika	HB	Ş	EY	EY
30 dakika	KŞ	KYA	EY	EY
1 saat	Ş	TYA	EY	EY
1,5 saat	KYA	-	EY	EY
2 saat	TYA	-	EY	EY

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma, EY: etkilenme yok

Tablo 4.11: A-10 reçinesi filminin çözücü dayanımı

Çözücü Türü	Etkilenme derecesi
Metanol	Hafif şişme
Toluen	Hafif şişme
Aseton	Hafif şişme
Etil asetat	Hafif şişme

% 10 kolloidal silika katkılı alkid reçinesi filminin su dayanımı mükemmel olup, 18 saat süre ile suya daldırma işleminden etkilenmemiştir. Film sudan çıkarıldığı anda şeffaf görünümündedir.



Şekil 4.4: A-10 reçinesi TGA eğrisi

### Deneme 5

Su ile seyreltilebilen %15 kolloidal silika içeren alkid (A-15) reçinesinin hazırlanması denemesinde, amin ile reaksiyona tabi tutularak su ile seyreltilebilir forma getirilen, %75 katı madde oranına sahip stok alkid reçinesinden 40 g numune alınarak, pH değeri

%25'lik amonyak çözeltisi ile 8,3'e ayarlanmıştır. 11 g destile su ile 9 g %50'lik koloidal silika çözeltisi, sürekli karıştırma altında sisteme yavaşca verilerek katı madde oranı %50'ye kadar su - koloidal silika karışımı ile seyreltilmiştir. Takiben referans alkid reçinesine katı madde içeriği üzerinden %2 oranında su bazlı kurutucu ilavesinden sonra, standart test yöntemlerine uygun filmler hazırlandıktan sonra, hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri Bölüm 3.3.2 ve Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiştir. Bu ürüne ait sonuçlar Tablo 4.12 - Tablo 4.14 ve Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: A-15 reçinesi filminin fiziksel özellikleri

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Kurma Derecesi (72 saat sonunda)	4	7
Sertlik (könig saniyesi)	42	120
Adhezyon (%)	-	100
Aşınma Dayanımı (mL Kum)	-	900
Darbe Dayanımı (%)	-	>60
Parlaklık (Gloss)	-	68

Tablo 4.13 : A-15 reçinesi filminin alkali, asit ve tuz dayanımı

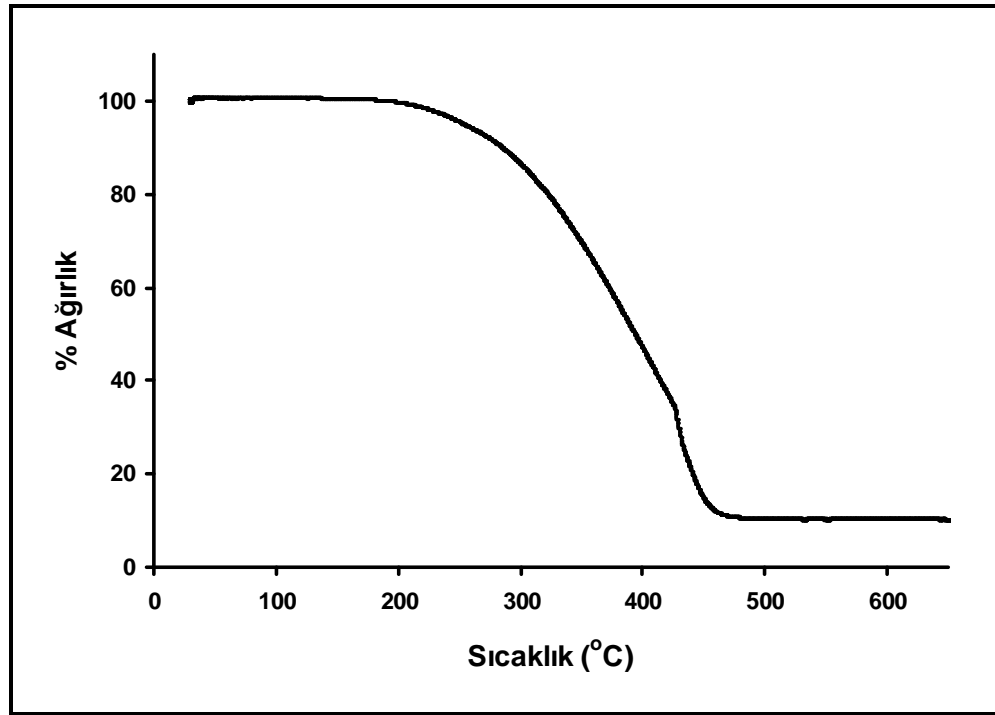
<b>Zaman</b>	<b>0,1 M NaOH</b>	<b>%3'lük NaOH</b>	<b>%3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>%5'lik NaCl</b>
15 dakika	HB	Ş	EY	EY
30 dakika	KŞ	KYA	EY	EY
1 saat	Ş	TYA	EY	EY
1,5 saat	KYA	-	EY	EY
2 saat	TYA	-	EY	EY

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma, EY: etkilenme yok

Tablo 4.14: A-15 reçinesi filminin çözücü dayanımı

Çözücü Türü	Etkilenme derecesi
Metanol	Etki yok
Toluen	Etki yok
Aseton	Etki yok
Etil asetat	Etki yok

% 15 kolloidal silika katkılı alkid reçinesi filminin su dayanımı mükemmel olup, 18 saat süre ile suya daldırma işleminden etkilenmemiştir. Film sudan çıkarıldığı anda şeffaf görünümündedir.



Şekil 4.5: A-15 reçinesi TGA eğrisi

## Deneme 6

Su ile seyreltilebilen %20 kolloidal silika içeren alkid (A-20) reçinesinin hazırlanması denemesinde, amin ile reaksiyona tabi tutularak su ile seyreltilebilir forma getirilen, %75 katı madde oranına sahip stok alkid reçinesinden 40 g numune alınarak, pH değeri



%25'lik amonyak çözeltisi ile 8,3'e ayarlanmıştır. 8 g destile su ile 12 g %50'lik koloidal silika çözeltisi, sürekli karıştırma altında sisteme yavaşça verilerek katı madde oranı %50'ye kadar su - koloidal silika karışımı ile seyreltilmiştir. Takiben referans alkid reçinesine katı madde içeriği üzerinden %2 oranında su bazlı kurutucu ilavesinden sonra, standart test yöntemlerine uygun filmler hazırlandıktan sonra, hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri Bölüm 3.3.2 ve Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiştir. Bu ürüne ait sonuçlar Tablo 4.15 - Tablo 4.17 ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir.

Tablo 4.15: A-20 reçinesi filminin fiziksel özellikleri

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Kurma Derecesi (72 saat sonunda)	4	7
Sertlik (könig saniyesi)	42	73
Adhezyon (%)	-	100
Aşınma Dayanımı (mL Kum)	-	1000
Darbe Dayanımı (%)	-	>60
Parlaklık (Gloss)	-	40

Tablo 4.16 : A-20 reçinesi filminin alkali, asit ve tuz dayanımı

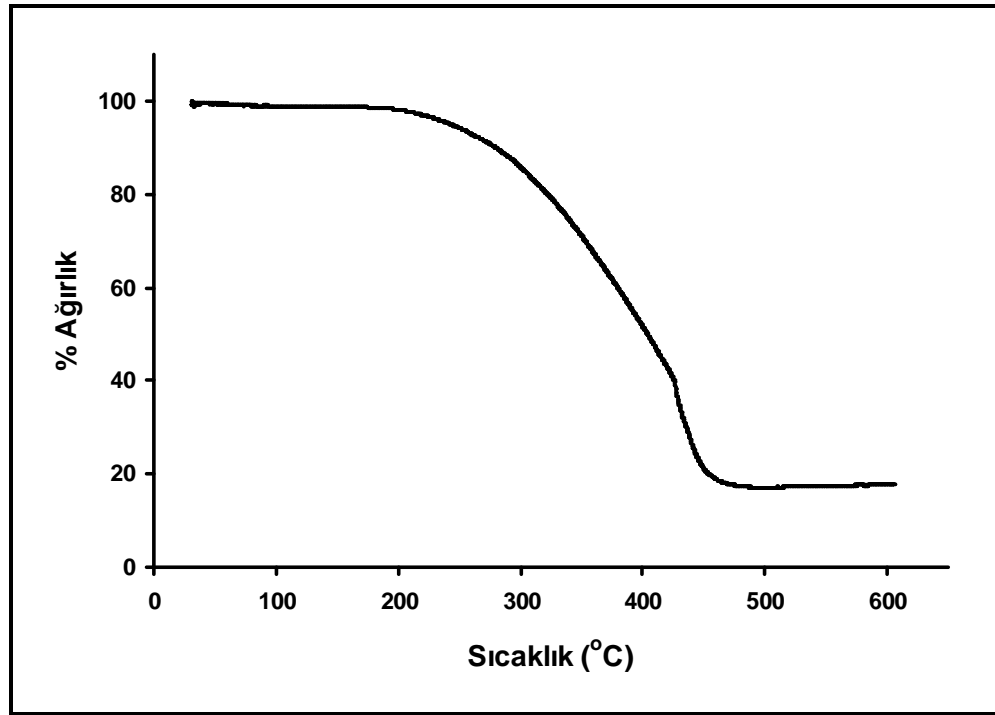
<b>Zaman</b>	<b>0,1 M NaOH</b>	<b>%3'lük NaOH</b>	<b>%3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>%5'lik NaCl</b>
15 dakika	EY	HB	EY	EY
30 dakika	EY	KŞ	EY	EY
1 saat	KŞ	KYA	EY	EY
1,5 saat	Ş	TYA	EY	EY
2 saat	KYA	-	EY	EY

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma, EY: etkilenme yok

Tablo 4.17: A-20 reçinesi filminin çözücü dayanımı

Çözücü Türü	Etkilenme derecesi
Metanol	Etki yok
Toluen	Etki yok
Aseton	Etki yok
Etil asetat	Etki yok

% 20 kolloidal silika katkılı alkid reçinesi filminin su dayanımı mükemmel olup, 18 saat süre ile suya daldırma işleminden etkilenmemiştir. Film sudan çıkarıldığı anda şeffaf görünümündedir.



Şekil 4.6: A-20 reçinesi TGA eğrisi

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, koloidal silika katkılı kısa yağlı, su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Koloidal silika katkısının, alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaları üç grup altında toplayabiliriz;

Birinci grup çalışmada, K alkid sabiti yöntemine göre, K değeri “1”, R değeri “1,32” alınarak, %35 yağlı alkid reçinesi için formülasyon hesaplamaları yapılmış ve reçine sentezlenmiştir. Sentezlenen alkid reçinesinin serbest asit grupları amin ile nötralize edilmiş ve takiben izobutanol/izopropil alkol/butil glikol ikincil çözücü karışımı kullanılarak, %75 katı madde oranına seyreltilmiştir. Bu aşamada elde edilen seyreltilmiş alkid reçinesi, koloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Aynı zamanda bu reçine koloidal silika katılmaksızın su ile seyreltilerek referans alkid reçinesi olarak adlandırılmıştır.

İkinci grup çalışmada, su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin hazırlanmasında, referans alkid reçinesi belli oranlarda koloidal silika ve destile su karışımı ile seyreltilmiştir. Bu amaçla, katı alkid reçinesi üzerinden, ağırlıkça, %0, %5, %10, %15, %20 koloidal silika içerecek şekilde, destile su - koloidal silika karışımı stok alkid reçinesine ilave edilmiştir.

Üçüncü grup çalışmada ise, bu çalışma kapsamında sentezlenen su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, alkid reçinelerinin termal davranışları da Termogravimetrik Analiz yöntemi ile incelenmiştir.

Koloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin bileşimleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kolloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin bileşimleri

Alkid Reçinesi	Sembol	Kolloidal silika (%)
Referans alkid	A-R	0
% 5 katkılı alkid	A-5	5
% 10 katkılı alkid	A-10	10
% 15 katkılı alkid	A-15	15
% 20 katkılı alkid	A-20	20

Su ile seyreltilebilen alkid reçinelerine, katı madde içeriği üzerinden %2 oranında su bazlı kurutucu ilave edilmiştir. Fiziksel ve kimyasal testlerin yapılması için, cam, metal teneke plakalara ve hagedon tüpleri üzerine, test yönteminin standardına uygun olacak şekilde alkid filmleri oluşturulmuştur. Hava kurumalı ve 130°C'da 1,5 saat tutularak fırın kurumalı filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmlere fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri uygulanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

### 5.1 ALKİD REÇİNESİ FİLMLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Su ile seyreltilebilen alkid reçinesi filmlerine uygulanan, kuruma derecesi testi sonuçları Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de sunulmuştur. Kurutucu katkılı alkid reçine filmleri için kuruma testleri, hem oda sıcaklığında kurumaya bırakılarak (hava kurumalı), hem de etüvde 130°C'da 1,5 saat fırınlandıktan sonra (fırın kurumalı) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.2: Hava kurumalı alkid reçine filmlerinin kuruma test sonuçları

Alkid Reçinesi	Toz Tutma Kuruması (saat)	Kuruma Derecesi (72 saat sonunda)
A-R	3	4
A-5	3	4
A-10	3	4
A-15	3	4
A-20	3	4

Alkid reçinesi filmlerinin havada kurumaları test edilmiştir ancak Tablo 5.2'den de görüldüğü gibi, filmler 3 saat sonunda toz tutma kurumasına, 72 saat sonunda da

4. kuruma derecesine ulaşabilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, hazırlanmış olduğumuz alkid reçinesi filmlerinin, hava kurumalı olarak değerlendirilmesinin uygun olmadığı görülmüştür. Yapılan literatür taraması sonucu elde edilen bilgiler de ulaştığımız bu sonucu desteklemektedir. Su ile seyreltilebilen alkid reçineleri konusunda daha önce yapılmış olan pek çok çalışmada, bu tür reçinelerin fırın kurumalı olduğu rapor edilmiştir[32]

Tablo 5.3: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin kuruma test sonuçları

Alkid Reçinesi	Fırınlama sonrası Kuruma Derecesi
A-R	7
A-5	7
A-10	7
A-15	7
A-20	7

Su ile seyreltilebilen alkid reçinesi filmlerine uygulanan sertlik testi sonuçları Tablo 5.4’de sunulmuştur. Alkid reçine filmleri için sertlik testleri, hem oda sıcaklığında kurutulan (hava kurumalı) filmlere, hem de etüvde 130°C’da 1,5 saat fırınlanan (fırın kurumalı) filmlere uygulanmıştır.

Tablo 5.4: Hava ve fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin sertlik testi sonuçları

Alkid Reçinesi	Hava Kurumalı (König saniyesi)	Fırın Kurumalı (König saniyesi)
A-R	39	158
A-5	40	150
A-10	41	140
A-15	42	120
A-20	42	73

Beklenildiği gibi, hava kurumalı alkid reçinesi filmlerinin sertlik değerleri, fırın kurumalı filmlere göre oldukça düşüktür. Daha önce de belirtildiği gibi, hava kurumalı alkid filmleri oda sıcaklığında ancak 4. kuruma derecesine ulaşabilmektedir. Filmler havada tamamen kuruyamadığından sertlik değerleri istenilen düzeye ulaşamamıştır.

Fırınlama sonrasında kuruma derecelerini tamamlayan ve 7. kuruma derecesine ulaşan alkid filmlerinin sertlikleri de buna bağlı olarak yaklaşık 3 kat artmıştır.

Su ile seyreltilebilen alkid reçinesi filmlerine uygulanan aşınma dayanımı testi ve adhezyon (yapışma) testi sonuçları Tablo 5.5’de sunulmuştur. Bu testler, etüvde 130°C’da 1,5 saat fırınlanan (fırın kurumalı) filmlere uygulanmıştır.

Tablo 5.5: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin aşınma dayanımı ve adhezyon testi sonuçları

Alkid Reçinesi	Aşınma dayanımı (mL kum)	Adhezyon (%)
A-R	800	100
A-5	800	100
A-10	850	100
A-15	900	100
A-20	1000	100

Tablo 5.5’den görüldüğü gibi, fırın kurumalı alkid filmlerinin tümünün adhezyonu %100 olup mükemmeldir. Bu filmlerin aşınma dayanımları ise, artan kolloidal silika miktarına bağlı olarak bir miktar artış göstermiştir. Tablo 5.4’den görüldüğü gibi, fırın kurumalı alkid filmlerinin sertlik değerleri de artan kolloidal silika miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, artan kolloidal silika miktarına bağlı olarak alkid reçinesi filmlerinin esneklik kazandığı söylenebilir. Kolloidal silika süspansiyonu, alkid reçinesi içine ilave edildiğinde, hidrate kolloidal silika partikülünün yüzeyinde yer alan serbest –OH grupları, alkid reçinesindeki serbest –OH grupları ile etkileşerek güçlü hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu şekilde yapıya giren Si-O-Si bağları, kolloidal silika katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin daha esnek filmler oluşturmasına sebep olmaktadır.

Su ile seyreltilebilen fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerine uygulanan parlaklık testi ve darbe dayanımı testi sonuçları Tablo 5.6’da sunulmuştur.

Tablo 5.6: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin darbe dayanımı ve parlaklık testi sonuçları

Alkid Reçinesi	Darbe Dayanımı (%)	Parlaklık (gloss)
A-R	>60	92
A-5	>60	87
A-10	>60	80
A-15	>60	68
A-20	>60	40

Tablo 5.6'dan görüldüğü gibi, fırın kurumalı alkid filmlerinin parlaklık değerleri beklenildiği gibi, artan kolloidal silika miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Su ile seyreltilebilen alkid reçinesine kolloidal silika ilavesinde, %20 kolloidal silika oranına kadar alkid reçinesi filmleri parlak yüzey örtü maddesi özelliğini korumakta, %20 kolloidal silika katkısı durumunda ise alkid filmi yarı mat özellik kazanmaktadır.

Tablodan görüldüğü gibi alkid reçinesi filmlerinin tümünün darbe dayanımları %60'ın üzerinde olup oldukça yüksektir.

## 5.2 ALKID REÇİNESİ FİMLERİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Tez kapsamında hazırlanan su ile seyreltilebilen kolloidal silika katkılı alkid reçinesi filmlerinin kuruma ve sertlik testi sonuçları bu filmlerin hava kurumalı yüzey örtü filmi olarak kullanımının uygun olmadığını göstermiştir. Dolayısıyla, alkid filmlerin uygulanan kimyasal özelliklerinin test edilmesinde fırın kurumalı filmler kullanılmıştır. Test sonuçları aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

Alkid reçinesi filmlerine uygulanan su dayanımı testi sonuçları Tablo 5.7'de sunulmuştur.

Tablo 5.7: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin su dayanımı testi sonuçları

		Su Dayanımı				
Sudan	R-A	R-5	R-10	R-15	R-20	
çıkınca	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	

Tablo 5.7'den görüldüğü gibi, fırın kurumalı alkid filmlerinin su dayanımları mükemmel olup, filmlerin hiçbiri 18 saat süre ile suya daldırma işleminden etkilenmemişlerdir. Film yüzeylerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiş tamamen şeffaf filmler elde edilmiştir.

Alkid reçinesi filmlerine uygulanan çözücü dayanımı testi sonuçları Tablo 5.8'de sunulmuştur.

Tablo 5.8: Fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin çözücü dayanımı testi sonuçları

Alkid Reçinesi	Metanol	Toluen	Aseton	Etil asetat
A-R	Hafif şişme	Hafif şişme	Hafif şişme	Hafif şişme
A-5	Hafif şişme	Hafif şişme	Hafif şişme	Hafif şişme
A-10	Hafif şişme	Hafif şişme	Hafif şişme	Hafif şişme
A-15	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
A-20	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok

Tablo 5.8'den görüldüğü gibi, kolloidal silika katkısı, alkid filmlerinin çözücü dayanımlarını silika katkısız referans alkide göre belirgin ölçüde arttırmıştır.

Tablo 5.9'da fırın kurumalı alkid reçine filmlerinin %3'lük NaOH çözeltisine dayanımı, Tablo 5.10'da 0,1 M NaOH çözeltisine dayanımı, Tablo 5.11'de %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine dayanımı ve Tablo 5.12'de %5'lik NaCl çözeltisine dayanımı testlerinin sonuçları sunulmuştur.

Bilindiği gibi alkid reçinelerin en zayıf özelliği alkali dayanımlarıdır. Dolayısıyla alkali dayanımı testi, %3'lük NaOH çözeltisi ile yapıldığında, reçine filmlerinin dayanımları düşük çıkmıştır ve filmler arasındaki fark sağlıklı bir şekilde gözlenmemiştir. Bu durumda, kolloidal silikanın su ile seyreltilebilen alkid reçinesi filmlerin alkali dayanımı üzerine etkisini daha net bir şekilde gözlemleyebilmek için, 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak alkali dayanımı testleri tekrar edilmiştir.



Tablo 5.9: Alkid reçine filmlerinin %3'lük NaOH çözeltisi dayanımı testi sonuçları

Zaman	A-R	A-5	A-10	A-15	A-20
15 dakika	Ş	Ş	Ş	Ş	HB
30 dakika	KYA	KYA	KYA	KYA	KŞ
1 saat	TYA	TYA	TYA	TYA	KYA
1,5 saat	-	-	-	-	TYA

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma

Tablo 5.10: Alkid reçine filmlerinin 0,1 M NaOH çözeltisi dayanımı testi sonuçları

Zaman	A-R	A-5	A-10	A-15	A-20
15 dakika	HB	HB	HB	HB	EY
30 dakika	KŞ	KŞ	KŞ	KŞ	EY
1 saat	Ş	Ş	Ş	Ş	KŞ
1,5 saat	KYA	KYA	KYA	KYA	Ş
2 saat	TYA	TYA	TYA	TYA	KYA

Ş: şişme, HB: hafif bulanık, KŞ: kısmi şişme, KYA: kısmi yüzeyden ayrılma, TYA: tamamen yüzeyden ayrılma, EY: etkilenme yok

Tablo 5.11: Alkid reçine filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi dayanımı testi sonuçları

Zaman	A-R	A-5	A-10	A-15	A-20
15 dakika	EY	EY	EY	EY	EY
30 dakika	EY	EY	EY	EY	EY
1 saat	EY	EY	EY	EY	EY
1,5 saat	EY	EY	EY	EY	EY
2 saat	EY	EY	EY	EY	EY

EY: etkilenme yok

Tablo 5.12: Alkid reçine filmlerinin %5'lik NaCl çözeltisi dayanımı testi sonuçları

Zaman	A-R	A-5	A-10	A-15	A-20
15 dakika	EY	EY	EY	EY	EY
30 dakika	EY	EY	EY	EY	EY
1 saat	EY	EY	EY	EY	EY
1,5 saat	EY	EY	EY	EY	EY
2 saat	EY	EY	EY	EY	EY

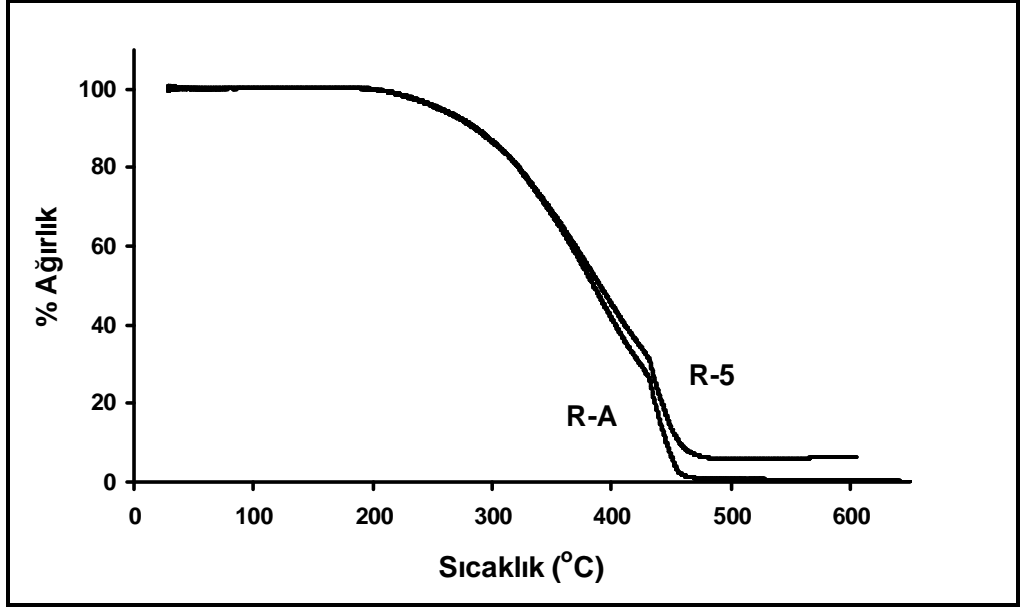
EY: etkilenme yok

Tablolardan görüldüğü gibi alkid reçine filmlerinin asit ve tuz dayanımları mükemmel olup, filmlerin hiç biri, %3'lik  $H_2SO_4$  ve %5'lik NaCl çözeltileri içinde 24 saat boyunca bekletilmekten etkilenmemişlerdir. Daha önce de belirtmiş olduğumuz gibi, alkid reçinelerin en zayıf özelliği alkali dayanımlarıdır. Reçineler su bazlı olarak üretildiğinde bu dayanım daha da düşmektedir. Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'dan açıkça görüldüğü gibi, kolloidal silika katkısının %20'ye artırılması ile alkid reçinesi filmlerinin alkali dayanımları önemli ölçüde gelişmektedir.

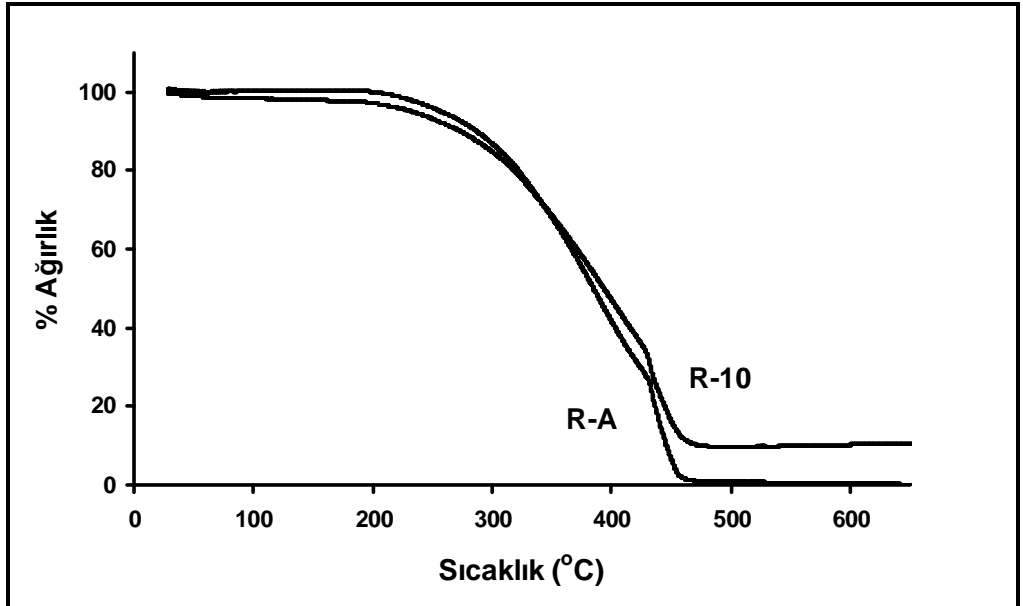
Su ile seyreltilebilen kolloidal silika katkılı alkid reçinesi filmleri %3'lük NaOH çözeltisi içerisinde bekletildiğinde, %20 silika katkılı alkid hariç, tüm alkid reçinesi filmleri 1 saat içinde tamamen yüzeyden ayrılmıştır. A-20 alkid filmi için ise tamamen yüzeyden ayrılma 2 saatte gerçekleşmiştir. Farklılığı daha rahat gözlemleyebilmek için gerçekleştirilen 0,1 M NaOH çözeltisi içerisindeki denemelerde A-20 alkid filmi ilk 30 dakika boyunca alkali çözeltilisinden etkilenmemiştir. Diğer alkid filmlerinin tümünde ise bu sürede kısmi şişme gözlenmiştir. 2 saat sonunda A-20 hariç tüm alkid reçinesi filmleri tamamen yüzeyden ayrılma gösterirken, A-20 alkid filmi bu süre sonunda yüzeyden kısmi ayrılma göstermiştir.

### **5.3 ALKID REÇİNELERİNİN TERMAL OKSİDATİF BOZUNMA DAYANIMLARI**

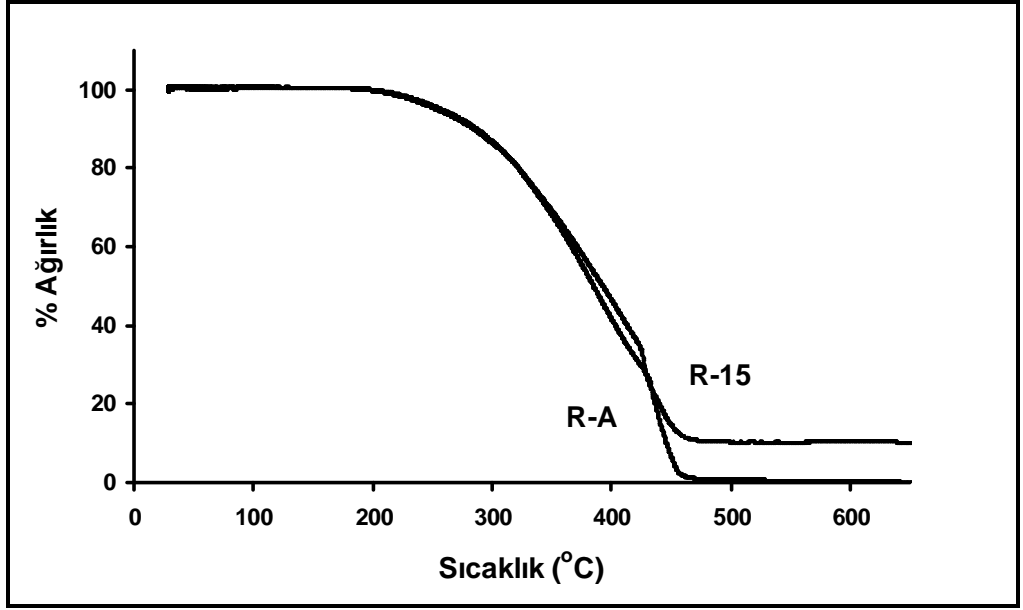
Su ile seyreltilebilen kolloidal silika katkılı alkid reçinelerinin termal oksidatif bozunma dayanımları TGA yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 5.1- Şekil 5.4'de kolloidal silika katkılı alkid reçinelerinin, referans reçine ile karşılaştırmalı olarak çizilen TGA eğrileri sunulmuştur. Tablo 5.13'de ise, her bir alkid reçine için belli ağırlık kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar gösterilmiştir.



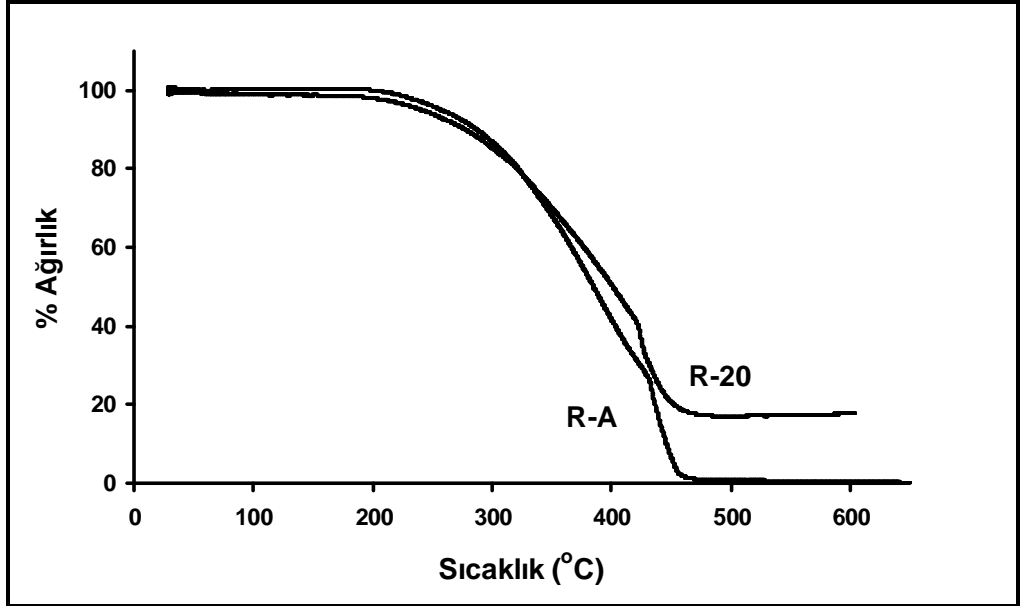
Şekil 5.1: R-A ve R-5 alkid reçinelerine ait TGA eğrileri



Şekil 5.2: R-A ve R-10 alkid reçinelerine ait TGA eğrileri



Şekil 5.3: R-A ve R-15 alkyd reçinelerine ait TGA eğrileri



Şekil 5.4: R-A ve R-20 alkyd reçinelerine ait TGA eğrileri

Tablo 5.13: TGA eğrilerinden elde edilen belli ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar

% Ağırlık Kaybı	Sıcaklık (°C)				
	Alkid Reçinesi				
	A-R	A-5	A-10	A-15	A-20
20	322	324	317	322	322
30	345	349	347	348	352
40	366	371	370	372	379
50	385	393	391	394	403
60	403	414	415	414	426
70	424	435	432	430	436
80	436	445	445	441	454

TGA eğrilerinden ve tablodan da görüldüğü gibi, su ile seyreltilebilen koloidal silika katkılı alkid reçinelerinin tümünün termal oksidatif bozunma dayanımları, koloidal silika katkısı içermeyen referans reçineye göre daha üstündür. %5, %10 ve %15 koloidal silika katkısı içeren reçinelerin, %50 ağırlık kaybında bozunma sıcaklıkları birbirine yakın olup referans reçineden yaklaşık 8°C daha yüksektir. %20 koloidal silika katkısı içeren reçinede ise aynı ağırlık kaybında gözlenen bozunma sıcaklığı 403°C olup, referans reçineden 18°C daha yüksektir. Tüm ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar incelendiğinde, A-20 reçinesinin diğer tüm reçinelerden daha yüksek termal dayanım gösterdiği görülmektedir. Sonuç olarak, koloidal silika ilavesi ile yapıya giren Si-O-Si bağları alkid reçinelerinin daha yüksek termal dayanım göstermesine sebep olmuştur.

#### 5.4 SONUÇLAR

Bu tez kapsamında hazırlanan su ile seyreltilebilen koloidal silika katkılı alkid reçineleri ile ilgili sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde, koloidal silika katkısının, reçinelerden elde edilen filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı görülmüştür. Koloidal silika katkısı ile filmlerin sertliği azalırken aşınma dayanımları artmış sonuç olarak daha esnek filmler elde edilmiştir. Silika katkısı filmlerin parlaklığında değişime sebep olmuş, silika miktarındaki artışa bağlı olarak filmlerde parlaktan yarı mat özelliğe bir geçiş gözlenmiştir. Filmlerin kimyasal dayanımları ise, silika miktarındaki artışa bağlı olarak özellikle %20 koloidal silika oranında olmak üzere gelişme göstermiştir. Ayrıca koloidal silika katkılı alkid

reçinelerinin tümünün termal oksidatif bozunma dayanımları, kolloidal silika katkısı içermeyen referans reçineye göre daha üstündür. A-20 reçinesi ise, diğer tüm reçinelerden daha yüksek termal dayanım göstermiştir. Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, su ile seyreltilebilen alkid reçinelerine ilave edilen kolloidal silika miktarı olarak optimum değerin %20 olduğunu söyleyebiliriz.

## KAYNAKLAR

1. PAKSOY, A.S., 2000, *Boya El Kitabı*, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul.
2. BULAK, E., 2011 Atık Poli(etilen tereftalat)'ın Aminolizi ve Aminoliz Ürünlerinin Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
3. HOFLAND, A., 2012, Alkyd Resins From Down And Out To Alive And Kicking, *Progress in Organic Coatings*, 73 (4), 274-282.
4. COYARD, H., DELIGNY, P., TUCK, N., 2001, *Alkyds and Polyesters in Resins for Surface Coatings*, Volume II, SITA Technology Ltd., 0471- 978-949.
5. ÇİFTÇİ, A.V., 1996, *Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
6. MECİT, O., 2001, *Atık Polietilenteraftalattan Özel Blok Kopolimerler Ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi*, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
7. TORLAKOĞLU, A., 2008, *Atık PET'ten Üretilen Kısa Yağlı Alkid Reçinelerin Amino Reçineler ile Modifikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
8. ÇAKIR, D., 2009, *Alkid Reçinesi Üretimi Atık Su Profili ve Arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
9. KALIPÇI, A., 1984, *Bazı Doymamış Yağ Asidi ile Modifiye Edilmiş Hint Yağından Alkid Reçinesi Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
10. ÖZTÜRK Y., 2003, *Atık PET'den Üretilen Oligomerlerin Poliester Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
11. YÜREKLİ, Ş., 1995, *Reçine ve Boya Teknolojisi*, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul, 95077-0-6.
12. Kansai Altan Boya Sanayi A.Ş. resmi web sitesi online [www.kansaialtan.com//terms/ara/izoftalik%20asit](http://www.kansaialtan.com//terms/ara/izoftalik%20asit), Ziyaret tarihi: 11.11.2011.
13. GÜNDÜZ, G., 2008, *Boya Bilgisi*, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul, 975-395-829-3.

14. ERTAŞ, K., 2004, *Atık PET'in Glikolizi Ile Elde Edilen Oligomerlerin Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
15. RICHARD, G.M., RAYMOND P.S., 1970, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. MARK, H.F., McKETTA, J.J., OTHMER, D.F. Second Edition, Volume 1, John Wiley and Sons, Newyork.
16. ANGUS TECHNICAL BULLETIN, 2012, online Multifunctional Amine for Low Cost Solvent Based Alkyd Paint, Form Number: 319-00755 4/1/10 TCG, <http://www.dow.com/angus/prod/literature.htm>, Ziyaret tarihi: 04.04. 2011.
17. PATTON, T.C., 1962, *Alkyd Resin Technology*, John Wiley and Sons, New York.
18. ENGELHARDT, R., 1979, *Water Reducible Industrial Coatings*, Pigment & Resin Technology, MCB UP Ltd, 0369-9420.
19. USAI, M., 2010, Nanostructured Alkyd Resins for Application in Polyurethane Paint, *Boya Sanayi ve Yardımcı Maddeler Kongre ve Fuarı, 23-26 September 2010 İstanbul Kongre Merkezi*, İstanbul, Portakal Basım, 111-115.
20. BURCU, Ö., 2010, Controlling Nanoparticle Dispersion in Paint and Rheology, *Boya Sanayi ve Yardımcı Maddeler Kongre ve Fuarı, 23-26 September 2010 İstanbul Kongre Merkezi*, İstanbul, Portakal Basım, 139-143.
21. KARAHASANOĞLU, M., 2010, Synthesis of Hybrid Materials via Photopolymerization of Benzoin Functionalyzed Silica Nanoparticules., *Boya Sanayi ve Yardımcı Maddeler Kongre ve Fuarı, 23-26 September 2010 İstanbul Kongre Merkezi*, İstanbul, Portakal Basım, 340-343
22. BAL, A., 2008, *Nanokil İçeren Su Esaslı Akrilik Emülsiyonların Elde Edilmesi Ve Film Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
23. YILDIZ,S., 2006, *Kolloidal Silika Enjeksiyonlu İnce-Orta Boyut Dağılımına Sahip Kumun Statik ve Dinamik Yükler Altında Davranışı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
24. BAL, A., GÜÇLÜ, G., ACAR, I., İYİM, T.B., 2010, Effects of Urea Formaldehyde Resin to Film Properties of Alkyd–Melamine Formaldehyde Resins Containing Organo Clay, *Progress in Organic Coatings*, 68, 363–365.
25. BAL, A., ACAR, I., GÜÇLÜ, G., 2012, A Novel Type Nanocomposite Coating Based on Alkyd-Melamine Formaldehyde Resin Containing Modified Silica:



- Preparation and Film Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E85–E92.
26. BAL, A., GÜÇLÜ, G., ACAR, I., İYİM, T.B., 2012, Effect of Organo Clay on Film Properties of Alkyd-Phenol Formaldehyde Resins, *Pigment & Resin Technology*, 41 (2), 100-103.
  27. BAL, A., ACAR, I., İYİM, T.B., GÜÇLÜ, G., 2012, A Novel Type of Organo Clay Containing Alkyd-Melamine Formaldehyde Resins, *International Journal of Polymeric Materials*, accepted, in press.
  28. DULLIUS, J. RUECKER, C., OLIVEIRA, V., LIGABUE, R., EINLOFT, S. 2006, Chemical Recycling of Post-Consumer PET: Alkyd Resins Synthesis, *Prog. Org. Coat.*, 57, 123-127.
  29. AYDIN, S., AKÇAY, H., ÖZKAN, E., GÜNER, F.S., ERCIYES, A.T., 2004, The Effects of Anhydride Type and Amount on Viscosity and Film Properties of Alkyd Resin, *Prog. Org. Coat.*, 51, 273-279.
  30. AKINTAYO, C.O., ADEBOWALE, K.O., 2004, Synthesis and Characterization of Acrylated Albizia Benth Medium Oil Alkyds, *Prog. Org. Coat.*, 50, 207-212.
  31. LU, K. T., LIU, C. T., LIN, S. M., 2004, The Effect of Alkyd Resins on The Properties of AA-NC Semi-IPNs as Binders in Wood Finish, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 1923-1927.
  32. AIGBODION, A. I., OKIEIMEN, F.E., OBAZEE, E. O., BAKARE, I. O., 2003, Utilisation of Maleinized Rubber Seed Oil and Alkyd Resin as Binders in Water-Borne Coatings, *Prog. Org. Coat.*, 46, 28-31.
  33. IKHUORIA, E. U., AIGBODION, A. I., OKIEIMEN, F. E., 2005, Preparation and Characterization of Water-Reducible Alkyds with Fumarized Rubber Seed Oil, *Prog. Org. Coat.*, 52, 238-240.
  34. SARAVARI, O., PHAPANT, P., PIMPAN, V., 2005, Synthesis Of Water-Reducible Acrylic-Alkyd Resins Based On Modified Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 1170–1175.
  35. KUHLMANN, P., WINTER, R., HOLZHAUSER, K., 2008, Aqueous Alkyd Resin Emulsion for Fixing Water-Soluble Dyes. *United States Patent*, 20080287602.
  36. AKBARINEZHAD, E., EBRAHIMIA, M., KASSIRIHAA, S.M., KHORASANIA, M., 2009, Synthesis and Evaluation of Water-Reducible

- Acrylic–Alkyd Resins with High Hydrolytic Stability, *Progress in Organic Coatings*, 65, 217–221.
37. NAKAYAMA, Y., 1998, Polymer Blend Systems For Water-Borne Paints, *Progress in Organic Coatings*, 33 (1998) 108–116.
38. DHOKE, S. K., BHANDARI, R., KHANNA A.S., 2009, Effect of Nano-Zno Addition on the Silicone-Modified Alkyd-Based Waterborne Coatings on Its Mechanical and Heat-Resistance Properties, *Prog. Org. Coat.*, 64, 39-46.
39. MIZUTANI, T., ARAI, K., MIYAMOTO, M., KIMURA, Y., 2006, Application of Silica-Containing Nano-Composite Emulsion to Wall Paint: A New Environmentally Safe Paint of High Performance. *Prog. Org. Coat.*, 55, 276-283.

## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Sivas'ta doğdum. Lise öğrenimimi İstanbul Osman Ülkümen Süper Lisesinde tamamladım. 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım ve 2008 yılında mezun oldum. Aynı sene İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında yüksek lisans eğitimine başladım. 2011 yılından beri SERKİM BOYA KİMYA LTD.ŞTİ firmasında Üretim Mühendisi olarak çalışmaktayım.