

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLİK KALINLAŞTIRICI MONOMER
KOMPOZİSYONUNUN SU BAZLI BOYA PERFORMANSI VE
REOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİSİ

FİDAN BAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLİK KALINLAŞTIRICI MONOMER
KOMPOZİSYONUNUN SU BAZLI BOYA
PERFORMANSI VE REOLOJİSİ ÜZERİNE
ETKİSİ

FİDAN BAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EFFECT OF ACRYLIC THICKENING
MONOMER COMPOSITION ON WATER-
BASED PAINT PERFORMANCE AND
RHEOLOGY**

FİDAN BAL
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2021 tarih ve 2021/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fidan BAL'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

Prof. Dr. Ümit DEMİR

Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../.....tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada su bazlı boyalarda katkı malzemesi olarak kullanılan alkali çözünebilir emülsiyon (ASE) akrilik kıvamlaştırıcının sentezi, karakterizasyonu ve ASE tipi kıvamlaştırıcının su bazlı boyalarda performans ve reolojisi üzerine olan etkileri incelenmiştir. ASE sentezinde farklı monomerler ve kullanım oranları denenerek sentez çalışmaları yürütülmüştür. ASE tipik olarak metakrilik asit (MAA) ve etil akrilat (EA) kopolimerinden oluşur. Bu çalışmada EA alternatif olarak bütül akrilat (BA) ve 2-etilhekzil akrilat (EHA) monomerleri kullanılarak farklı kombinasyonlarda ASE tipi kıvamlaştırıcı sentezlendi ve sentezlenen alkali çözünebilir emülsiyonların karakterizasyonları yapıldı. Karakterizasyonda Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi, emülsiyonların boyut dağılımlarını belirlemek için diferansiyel saçılma kalorimetrisi, camsı geçiş sıcaklığı ve ısıl bozulma davranışını belirlemek için diferansiyel taramalı mikroskop, molekül ağırlığı ve derecesi için jel geçirgenlik kromatografisi cihazları kullanılmıştır. Su bazlı beyaz dış cephe emülsiyon boyalarda sentezlenmiş ASE kıvamlaştırıcı varlığında viskozite ve reoloji davranışını belirlemek için reometre kullanılmıştır. Reoloji davranışı uygun bulunan boyalarla yapılan uygulamalarda yayılma, örtücülük, parlaklık ve beyazlık özellikleri incelenmiştir. Kıvamlaştırıcı tiplerinin boya uygulamaları üzerinde performansı da değerlendirilmiştir. Sonuç olarak EA:MAA (60:40) olan çalışma yüksek kesme hızında uygun viskozite profili göstermesinin yanında uygulama performansı ve reoloji değerleri benzerlerinden daha iyi bulunmuştur. BA:MAA ile EHA:MAA (60:40) çalışmalarında düşük kesme hızı ve boya uygulama performansı ile birlikte yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. 50:50 ve 60:40 karışım oranlarında istenilen viskozite değerlerine ulaşamamıştır. EA, BA ve EHA monomerlerinin MAA ile yapılan kombinasyonlarında MAA kullanım oranı 60 olduğunda reaksiyon çok hızlı yürüdüğünden çalışılan oran ürünün performansına olumlu etki göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler: ASE, Emülsiyon Polimerizasyonu, Su Bazlı Boya, Reoloji.

SUMMARY

In this study, the synthesis and characterization of acrylic thickener, which is an alkali soluble emulsion (ASE) used as an additive in water-based paints and the effects of the ASE type thickener on the performance and rheology of water-based paints were investigated. Synthesis studies were carried out by testing different monomers and usage rates in alkali soluble emulsion synthesis. ASE typically consisted of methacrylic acid (MAA) and ethyl acrylate (EA) copolymer. In this study, ASE type thickener was synthesized in different combinations using Butyl Acrylate (BA) and 2 Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) monomers as an alternative to ethyl acrylate and characterization of the synthesized alkali soluble emulsions was made. In characterization, FTIR, DLS (the size distribution of emulsions), T_g and DSC (thermal degradation behavior), GPC (molecular weight and degree of polymerization) were used. Rheometry was used to determine the viscosity and rheology behavior in the presence of ASE thickener synthesized in white exterior emulsion paint. The properties of spreading, hiding, gloss and whiteness were examined in applications with paints whose rheology behavior was found suitable, and the performance of thickener types on paint applications was also evaluated. As a result, the study with EA: MAA (60:40) showed the appropriate viscosity profile at high shear rate, and the application performance and rheology values were found better than the similar ones. BA: MAA and EHA: MAA (60:40) studies showed high viscosity values with low sliding speed and paint application performance. The desired viscosity values could not be achieved at the mixing ratios of 50:50 and 60:40. In combinations of EA, BA and EHA monomers with MAA, the reaction was observed to be very fast when the rate of MAA usage is 60, Thus, the rate did not have a positive effect on the performance of the product.

Keywords: ASE, Emulsion Polymerization, Water Based Paint, Rheology.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol göstererek yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı, Öğretim Görevlisi Dr. Ahmet ŞENOCAK ve Vildan ŞANKO arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, hammadde, malzeme ve ekipman desteği sağlayarak bu tez çalışmasına katkıda bulunan çalışmakta olduğum Dyo Boya Fabrikaları San. ve Ticaret A.Ş. firmasına, değerli yöneticim Ar-Ge Müdürü Handan AYDIN KESKİNEL'e, tez çalışmalarım boyunca bilgilerini paylaşp, yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Olcay EREN'e, Tuba SAÇAK'a, Mehmet ÖZDEMİR'e, Hakan AŞKUN'a ve Kenan SABAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisansım süresince de maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, her zaman destekçim olan ve hiçbir zaman haklarını ödeyemeceğim değerli aileme, sonsuz sabır, hoşgörü ve desteğinden dolayı eşim İnan BAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	2
2.1. Su Bazlı Boya	2
2.2. Su Bazlı Boya Bileşenleri	3
2.2.1. Bağlayıcılar	4
2.2.2. Pigmentler	4
2.2.3. Çözücüler	6
2.2.4. Kimyasal Katkı Malzemeleri	6
2.3. Su Bazlı Boya Üretim Prosesi	8
2.4. Su Bazlı Boya Performans Testleri	10
2.5. Reoloji	17
2.5.1. Temel Reolojik Terimler	17
2.5.2. Su Bazlı Boya Reolojisi	19
2.5.3. Su Bazlı Boya Viskozite Aralıkları	19
2.5.4. Boyalara Uygulanan Kesme Oranları	20
2.5.5. Farklı Tip Reolojik Davranışlar	21
2.5.6. Kıvamlaştırıcı Türleri	23
2.6. Emülsiyon Polimerizasyonu	29
2.6.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Hammaddeler	30
2.6.2. Akrilik Emülsiyon Polimeri ve Literatür Özeti	33
3. MATERYAL VE METOT	40
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	40

3.2.	Su Bazlı Boya Denemelerinde Kullanılan Kimyasallar	42
3.3.	Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları	43
3.3.1.	Viskozimetre	43
3.3.2.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR)	43
3.3.3.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi	44
3.3.4.	Renk ölçüm spektrofotometresi	44
3.3.5.	Grindometre	45
3.3.6.	Parlaklık Ölçer Cihazı	46
3.3.7.	Reometre	46
3.3.8.	Malvern Mastersizer 2000 Model Malvern Partikül Sayacı	47
3.3.9.	Diferansiyel saçılma kalorimetrisi analizi	47
3.3.10.	Dört Taraflı Film Aplikatörü Cihazı	48
3.3.12.	Yaş Ovma Direnci	49
3.3.13.	Sertlik Testi	50
3.4.	ASE Kıvamlaştırıcı Sentezi	50
3.5.	Su Bazlı Boya Denemeleri	52
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	54
4.1.	ASE Kalınlaştırıcı Karakterizasyonu	54
4.1.1.	FTIR Analizleri	55
4.1.2.	Boyut Dağılımları	56
4.1.3.	Isıl Bozunma Davranışı	60
4.1.4.	Molekül Ağırlığı ve Derecesi	64
4.1.5.	Katı Madde Miktarı, Viskozite, Renk ve Reaksiyon Verimi	65
4.2.	ASE Kıvamlaştırıcı Boya Denemeleri	67
4.2.1.	Boya Viskozite Sonuçları	67
4.2.2.	Boya Reoloji Sonuçları	69
4.2.3.	Boya Uygulama Sonuçları	70
4.2.4.	Boya Performans Testleri	71
5.	SONUÇLAR	75
	KAYNAKLAR	78
	ÖZGEÇMİŞ	83
	EKLER	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
σ	:	Kesme Gerilimi
Γ	:	Kesme Hızı
F	:	Kuvvet
A	:	Alan
Sn	:	Saniye
N	:	Newton
mm	:	Milimetre
nm	:	Nanometre
μm	:	Mikrometre
Fe^{2+}	:	Demir
Ag^{+}	:	Gümüş
ASE	:	Alkali Çözünebilir Emülsiyon
ASTM	:	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
AT	:	Birleştirici Kıvamlaştırıcı
BA	:	Butil Akrilat
CPVC	:	Kritik Pigment Hacim Konsantrasyonu
DLS	:	Diferansiyel Saçılma Kalorimetresi
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Mikroskop
EA	:	Etil Akrilat
EHA	:	2 Etil Hekzil Akrilat
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HASE	:	Hidrofobik Alkali Çözünebilir Emülsiyon
HEC	:	Hidroksi Etil Selüloz
HEUR	:	Hidrofobik Modifiye Etilen Oksit Üretan
ISO	:	Uluslararası Standart Organizasyonu
MAA	:	Metakrilik Asit
PUR	:	Poliüretan
PVC	:	Pigment Hacim Konsantrasyonu

Rh	:	Hidrodinamik Yarıçap
S	:	Stiren
T _g	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TS	:	Türk Standartları

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Pigment Hacim Konsantrasyonunun Boya Filmi Üzerindeki Etkisi.	3
2.2: Dispersiyon İşleminin Aşamaları.	9
2.3: Grindometre Üzerinde Dispersiyon Kontrol Numune Örneği.	12
2.4: Belirli Bir Kayma Kuvveti ile Meydana Gelen Laminer Akış Hız Profili.	17
2.5: Akışa Karşı Meydana Gelen Sürtünme Kuvveti.	18
2.6: Boyaların Farklı Kesme Hızındaki Viskozite Ölçümleri.	19
2.7: Farklı Kesme Hızlarındaki Boya Kullanım Aşamaları.	20
2.8: Akışkan Çeşitlerine Göre Kesme Hızı-Viskozite İlişkisi.	21
2.9: Tikotropik Davranış Viskozite Kesme Hızı Grafiği.	22
2.10: Selülozik Kalınlaştırıcı Molekül Yapısı(Hidroksi Etil Selüloz).	23
2.11: ASE Tipi Kıvamlaştırıcı Molekül Yapısı.	24
2.12: pH Duyarlı ASE Çalışma Mekanizması.	25
2.13: a) Birleştirici Kıvamlaştırıcı Molekül Yapısı b) Yapısı.	26
2.14: AT Kıvamlaştırma Mekanizması.	27
2.15: Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması.	29
2.16: Monomerlerin Polimerilize Edilmesi.	30
2.17: Peroksidisülfat Isı ile Ayrışma Reaksiyonu.	30
2.18: Peroksidisülfat İndirgenme Ajanı ile Ayrışma Reaksiyonu.	31
3.1: Etil Akrilat Molekül Yapısı.	39
3.2: Metakrilik Asit Molekül Yapısı.	39
3.3: Bütil Akrilat Molekül Yapısı.	40
3.4: 2-etilhekzil Akrilat Molekül Yapısı.	40
3.5: Amonyum Persülfat molekül yapısı.	41
3.6: Brookfield, Krebs Unit ve İc1 Cone Viskozimetreleri.	42
3.7: Bruker Alpha Platinum ATR cihazı.	43
3.8: Waters 2414 marka GPC cihazı.	44
3.9: X-Rite Spektrofotometre.	44
3.10: Grindometre.	45

3.11:	Taşınabilir parlaklık ölçer.	45
3.12:	Lamy RM 100 Touch Viskozimetresi.	46
3.13:	Malvern Mastersizer 2000 Model Malvern Partikül Sayacı.	46
3.14:	Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı.	47
3.15:	Dört Taraflı Film Aplikatörü.	48
3.16:	QUV/Spray Yaşlandırma Cihazı.	48
3.17:	Sheen Yaş Ovma Direnci.	49
3.18:	Braive Sertlik Cihazı.	49
3.19:	Emülsiyon Polimerizasyonu Sentez Düzeneği.	51
4.1:	Alt1,Alt2 ve MAA FTIR Analizi.	55
4.2:	Alt3,Alt5 ve BA FTIR Analizi.	56
4.3:	Alt4,Alt6 ve 2EHA FTIR Analizi.	56
4.4:	Referans1 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	57
4.5:	Alt1 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	57
4.6:	Alt2 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	57
4.7:	Alt3 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	58
4.8:	Alt4 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	58
4.9:	Alt5 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	58
4.10:	Alt6 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.	59
4.11:	Referans 1'in DSC Termogramı.	61
4.12:	Alt1 DSC Termogramı.	61
4.13:	Alt2 DSC Termogramı.	62
4.14:	Alt3 DSC Termogramı.	62
4.15:	Alt4 DSC Termogramı.	63
4.16:	Alt5 DSC Termogramı.	63
4.17:	Alt6 DSC Termogramı.	64
4.18:	Ref1, Alt1, Alt3 ve Alt4 Çalışmalarının Reoloji Profili.	70

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: ASE kalınlaştırıcı Ağırlıkça % Sentez Formülleri ve Toplam Monomer Yüzdesi.	52
3.2: %65 PVC Su Bazlı Boya Formülasyonu.	53
4.1: Sentezlenen ASE Kıvamlaştırıcıların Ağırlıkça % Monomer Oranları.	54
4.2: ASE Kıvamlaştırıcı Tanecik Boyutları Dağılımı (mikrometre).	60
4.3: ASE Kıvamlaştırıcıların DSC sonuçları.	61
4.4: ASE Kıvamlaştırıcıların Molekül Ağırlıkları ve Polidispersite İndeksi.	65
4.5: ASE Kıvamlaştırıcıların % Katı Madde Miktarı ve % Reaksiyon Verimi.	66
4.6: ASE Kıvamlaştırıcıların Cam Filmi Üzerinde Renk Kontrolü.	67
4.7: ASE Kıvamlaştırıcıların Su Bazlı Boya Viskozite, pH ve Yoğunluk Ölçümleri.	69
4.8: Farklı Kesme Hızlarındaki Viskozite Ölçüm Sonuçları.	70
4.9: ASE Kıvamlaştırıcıların Kullanıldığı Su Bazlı Boya Uygulama Sonuçları.	71
4.10: Boya Formülasyonlarının Örtücülük ve Parlaklık Ölçümleri.	72
4.11: Boya Formülasyonlarının Depolama Kararlılığı Ölçümleri.	74
4.12: Boya Formülasyonlarının Mekanik Özellikleri.	75

1. GİRİŞ

Ülkemizdeki hızlı kentleşme, kentsel dönüşüm ve refah seviyesinin artması ile boya kültürünün oluşması ve gelişmesi sonucu boya tüketimi gün geçtikçe artmaktadır. Boya koruyucu ve dekoratif özelliğinin yanında uygulandığı yüzeyde oluşturduğu film tabakası ile dış etkenlere karşı koruma sağlayan kimyasal bir karışımdır. Yüzey üzerine uygulandığında, renk vererek dekoratif görünüm, koruyucu bir tabaka oluşturarak koruma sağlar. Uygulanacak yüzeye ve istenen performansa göre farklı boyalar tercih edilsede genel anlamda yapısında dört ana unsur mevcuttur. Bunlar bağlayıcılar, pigmentler, katkı malzemeleri ve çözücülerdir. Her boya bu girdilerin kullanım oranlarının farklı olduğu bir boya çeşididir. Bağlayıcılar boya içerisinde kullanılan katı dolgu ve pigment hammaddelerini bağlayarak kuru boya filminin oluşmasını ve boyaların uygulandıkları yüzeye yapışmasını sağlar. Kullanılan bağlayıcının cinsi ve miktarı boyanın silinebilirlik, yapışma, sertlik, renk dayanıklılığı gibi özelliklerini belirler. Çözücüler, boyaların viskozitesini ayarlamak için kullanılır. Uçucu olup boya kuruduğu zaman filmi terkeder, uygulama sırasında yüzey yayılımını gerçekleştirir. Pigmentler boyaya renk ve örtücülük özelliği verir. Bunun dışında katılan her bir madde katkı malzemesi olup film tabakasıyla birleşerek boyaya fiziksel ve kimyasal performans özelliği verir [1, 2].

Bu tezde, su bazlı boyalarda katkı malzemesi olarak kullanılan, viskozite ve boyanın reoloji profili üzerinde etkili olan ASE tipi kıvamlaştırıcı sentezlenmiş ve sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıları fizikokimyasal olarak karakterize edilmiştir. ASE kıvamlaştırıcı sentezinde farklı monomer ve kullanım oranları denenmiştir. Sentezlenen kıvamlaştırıcılar ile su bazlı boya hazırlanmıştır. Hazırlanan boyaların performans, uygulama ve reoloji özellikleri belirlenerek farklı monomerler kullanılarak sentezlenen ASE kıvamlaştırıcılarının boya performansı, uygulaması ve reoloji üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre uygun reoloji paketi oluşturulmuştur

2. GENEL BİLGİ

2.1. Su Bazlı Boya

Genel olarak boyalar su, polimerik bir bağlayıcı, pigmentler ve dolgu parçacıklarından oluşan bir dispersiyon sistemidir. Uygun depolama ve iyi uygulama özellikleri sağlamak için kıvamlaştırıcılar, köpük kesiciler, dispersiyon ajanları ve ıslatıcılar gibi katkı maddeleri eklenir. Pigment ve pigment karışımının bir kısım bağlayıcı ile karıştırılıp, iyi bir dispersiyon ve ezilme elde ettikten sonra bağlayıcının geri kalan kısmının, katkı maddelerinin ve çözücünün eklenmesi ile yapılacak renk ve viskozite ayarından sonra süzülüp, ambalajlanması ile elde edilir. Çeşitli şekillerde sınıflandırılabilmeyle beraber;

- Su bazlı boyalar
- Solvent bazlı boyalar
- Toz boyalar
- Vernikler
- Mürekkepler adı altında beş ana grupta toplanabilir [1, 2].

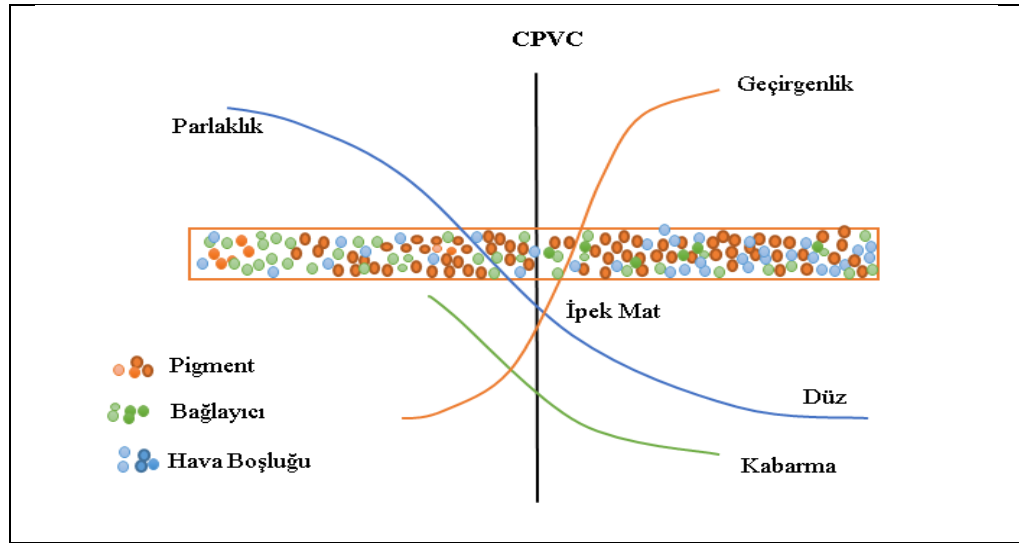
Boyada talep edilen özelliklerin ve performansın elde edilmesi için kullanılan hammaddelerin istenen özellikte ve oranda olması gerekir. Pigment ve dolgu maddelerinin ne kadar kullanılacağına kıyasla bir boya formülasyonundaki bağlayıcı miktarı önemlidir ve boyanın genel özelliklerini etkiler. Boya formülasyonundaki bağlayıcılar ile toplam pigment ve dolgu miktarının oranına "Pigment Hacim konsantrasyonu" (PVC) denir ve PVC formülü aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$\%PVC = \frac{\text{Pigment Hacmi} + \text{Dolgu Hacmi}}{\text{Pigment Hacmi} + \text{Bağlayıcı Solid Hacmi} + \text{Dolgu Hacmi}} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu denkleme göre bir boya formülasyonunun PVC değeri 40 ise, toplam pigment ve dolgu miktarı toplam boya formülasyonunun % 40'ı, bağlayıcı miktarı ise toplam boya formülasyonunun % 60'ı kadardır. Pigmentler ve dolgular ile kaplanabilir bağlayıcı miktarı belli bir miktar olmalıdır ve bu miktara "kritik pigment hacim

konsantrasyonu" denir [3]. Bir boya filminde pigment konsantrasyonu düşük ise her pigment taneciği bağlayıcı ile kolayca kaplanabilir. Pigment yüzdesi arttıkça bu durum bir noktaya kadar geçerlidir. O noktanın üzerinde artık pigment taneciğini kaplayacak yeterli miktarda bağlayıcı bulunamayacağından boya yüzeyinde boşluklar oluşur. Delikli görünüm meydana gelir. Boya filmindeki pigment tanecikleri için tam yeterli bağlayıcının bulunduğu noktaya kritik pigment hacim konsantrasyonu (CPVC) denir. Bu değerin üzerindeki değerler boya filminin yapışma, gerilme direnci, esneklik ve parlaklık gibi özelliklerine etki eder.

Modern su bazlı boyaların bileşimi büyük ölçüde istenen uygulama özelliklerine ve dolayısıyla PVC'ye bağlıdır. Şekil 2.1'de görülmektedir: Farklı PVC değerlerinde farklı özellikteki boyalar elde edilir. Parlak renkli boyalar, boya rengine bağlı olarak yaklaşık % 3 ile % 20 arasında PVC değerine sahiptir. Genel olarak koyu renkli parlak boyaların PVC değeri daha düşüktür [3, 4].



Şekil 2.1: Pigment Hacim Konsantrasyonunun Boya Filmi Üstündeki Etkisi.

2.2. Su Bazlı Boya Bileşenleri

Su bazlı boya dört ana maddeden oluşur. Bunlar pigmentler, bağlayıcılar, kimyasal katkılar ve çözücülerdir [4].

2.2.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcı, pigment parçalarını, düzgün boya filmi oluşturmak üzere bağlar ve aynı zamanda boyanın yüzeye yapışmasını sağlar. Bağlayıcılar boyaya yapışma, sertlik, mukavemet, dış etkenlere karşı dayanıklılık özelliklerini verirler. Bağlayıcının cinsi ve miktarı, boyanın performans özelliklerini, yıkanabilirlik, sertlik, yapışma ve renk dayanımı çoğunu belirler. Kaliteli, yüksek performanslı akrilik esaslı boyaların üretiminde tercih edilen bağlayıcılar akrilik polimerler gibi reçinelerdir [5].

Su bazlı boyada kullanılan bağlayıcılar, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerizasyon, yalnız bir tür monomerle yapılmışsa elde edilen polimerizasyon ürünü homopolimerlerdir. Homopolimerlerin renk kabulü çok iyidir. İç cephe boyalarda daha çok kullanılır, UV dayanım performansları çok iyi olmadığından dış cephe boyalarında tercih edilmezler. Polivinil asetat homopolimerdir. Polimerizasyon, farklı monomerlerden yapılmışsa elde edilen polimerizasyon ürünü kopolimerlerdir. Bunlar boya sektöründe tek başlarına yada birbirleriyle kombine edilerek kullanılabilirler. Vinil akrilik kopolimerler iç ve dış cephe su bazlı boya üretiminde güvenle kullanılır. Yüksek su ve alkali dayanıklılığı vardır. UV dayanımları düşük olduğundan dış cephe boyalarında tercih edilmezler. Stiren akrilik kopolimerlerin su ve alkali direnci çok yüksektir. Pigment bağlama kapasitesi çok yüksektir. Silikonlu boyalar ile uyumludur, iç ve dış cephe boyalarda güvenle kullanılabilir. Dış Cephe boyalarda zamanla sararmaya neden olabilir. Saf akrilik kopolimerlerin renk kabulü ve UV dayanım performansları çok yüksektir. Atmosfer şartlarına dayanıklıdır [2, 6].

2.2.2. Pigmentler

Pigmentler küçük tanecikli katı maddeler olup, boyaya renk, örtme, dayanıklılık gibi özellikler verir. Pigmentler kimyasal yapı, fiziksel form ve optik özellikler bakımından büyük değışiklikler gösterirler [2].

- Beyaz Pigmentler

Bütün beyaz pigmentler, üzerlerine düşen ışınların tamamını yansıtırlar. Kırılma indisleri ve buna bağlı olarak örtme gücü ve beyazlatma kuvvetleri yüksektir.

- Renkli Pigmentler

Üzerine düşen ışığın, renge göre bir kısmını yansıtır, bir kısmını da absorbe eder. Kimyasal yapı bakımından inorganik ve organik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

İnorganik pigmentler: Boyalarda çözünmezler, özgül ağırlıkları genel olarak yüksektir. Isıya karşı dayanıklılıkları yüksektir. Diğer pigmentlere göre opaktırlar.

Organik pigmentler: Boya içerisinde çok az çözünürler. Özgül ağırlıkları ve ışığı geçirgenlikleri, inorganik pigmentlere göre daha düşüktür.

- Siyah Pigmentler

Üç sınıfa ayrılırlar. İlk iki sınıf karakteristik siyah rengini karbon elementinden, üçüncü sınıf ise Demir oksitten alır.

- Dolgu Malzemeleri

Kırılma indisleri düşük olan beyaz pigmentlerdir. Kırılma indisleri bağlayıcının kırılma indisine yakın olduğundan örtme güçleri çok düşüktür. Boya maliyetinin düşürülmesi, akışkanlık özelliği ile parlaklık kontrolü için kullanılırlar. Pigmentler gibi çözünmezler ve boya içerisinde bağlayıcı tarafından sarılmış halde bulunurlar. Kırılma indisleri pigmentlere göre daha düşük olduğundan örtücülük üzerine etkileri daha az, bu nedenle maliyetleri daha düşüktür. Boya formülasyon geliştirilmesinde ve boya üretiminde daha düşük oranda pigment kullanımı, boyaya reoloji kazandırılması, örtücülük ve bazı performans özelliklerinin iyileştirilip, maliyet düşürülmesi amacıyla kullanılırlar. Genellikle kalsit, talk ve barit gibi minareller öğütülerek boya içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılırlar [2, 6].

- Metalik pigmentler

Paslanmaz çelik, nikel ve gümüş gibi metalleri içeren metalik pigmentler çok çeşitlidir [3, 6]. Bir pigmentten beklenen en önemli performans istenilen renk tonunu vermesidir. Pigmentlerin renk verme özelliği vardır. Buna kütle tonu diyebiliriz, standart alınan pastaya göre ayarlanır. Standart pasta alınırken kullanılacak olan verniğin tüm pastalarda aynı olması gerekir. Pigmentlerin, başka pigmentler ile kıyaslaması yapıldığında oluşan renk tonu pigmentlerin alt ton özellikleridir [6].

2.2.3. Çözücüler

Bir maddeyi katı halden sıvı hale getirmeye yarayan maddeler çözücülerdir. Boya sistemlerinde çözücüler boya viskozitelerini uygulama yapmak için gerekli düzeye indirmek ve uygun bir boya sağlamak amacıyla kullanılır [7]. Kullanılan çözücüler uçucu organik sıvılar olup uygulama sonunda film yüzeyinden tamamen uçarlar.

Su bazlı boyalarda genellikle kullanılan çözücüler;

- Mono Etilen Glikol

Minimum film oluşturma sıcaklığını düşürür ve suyun donma noktasını düşürerek boyaların dona karşı dayanım göstermelerini sağlar.

- Propilen Glikol

Minimum film oluşturma sıcaklığını düşürür ve suyun donma noktasını düşürerek boyaların dona karşı dayanım göstermelerini sağlar.

- Bütil Glikol

Minimum film oluşturma sıcaklığını düşürür. Kuruma geciktirici ve iyi yayılma sağlayıcı etkisi vardır.

- Butil Glikol Asetat, Plastifiyan ve White Spirit kullanılabilir [8].

2.2.4. Kimyasal Katkı Malzemeleri

Boyalara belirli özelliklerin kazandırılması için katkı malzemeleri kullanılır. Katkı malzemeleri çok düşük oranda kullanılmalarına rağmen boya özelliklerinde belirgin değişikliklere neden olurlar. Kullanım nedenleri kolay ve doğru dispers olabilme, kullanılan pigment ve dolgu maddelerinin ıslanması, oluşan aglomeratların parçalanması, boyanın uzun süreli depolama sonrasında stabil kalabilmesi, kurutmayı hızlandırma, kabuk yapmayı önleme, ultraviyole ışınlarından koruma, biyolojik parçalanmaya karşı dayanım kazanabilmesi, renk ve yüzey düzgünlüğünün sağlanması olarak sıralanabilir. Birçok katkı maddesinin yapısı yüzey aktif madde karakterinde

olup, pigment bağlayıcı ara fazında veya yakınında bulunduğundan düşük oranda kullanımda boya içerisinde büyük değişikliklere neden olurlar [5].

- Köpük kesiciler

Boya formülasyonları köpük oluşumuna neden olan pek çok kimyasal içerir. Boya üretimi ve yüzeylere uygulanması süreçlerinde köpük oluşumu üretim süresinde uzama, film yüzeyinde krater oluşması gibi problemlere neden olur. Bu nedenle köpük kesiciler boya formüllerinin vazgeçilmez katkı malzemeleridir; Boyanın üretimi ve duvar yüzeylere uygulanması sırasında köpüğün oluşmasını önler.

- Dipsandlar

Boya üretimi sırasında pigment ve dolgu malzemelerinin ıslanması, oluşan aglomeratların parçalanması ve üretim sonrası boyanın stabilizasyonunu sağlarlar. Polifosfat ve poliakrilatlar dispersiyon ajanları olarak kullanılırlar. Uygun dispersiyon ajanı seçimi boyaların viskozitesi ve depolama kararlılığı üzerinde etkilidir [9].

- Islaticı

Boya formülasyonlarında kullanılan pigment ve dolgu malzemelerinin ıslanmasını, kullanılan pigmentle verilen bağlayıcı arasında oluşan yüzey gerilimi belirler ve yüzey gerilimini düşürmek için ıslaticılar kullanılır. Islaticılar agregat ve aglomeratların ıslanarak parçalanmasını sağlar. Bir katı maddenin ıslanması katı ile sıvının temas açısı ve sınır yüzey gerilimlerinin bir fonksiyonu olarak young denklemi ile açıklanır. Katı yüzeyin üzerine gelen damla , katıyı ne kadar ıslatıyorsa, temas açısı o kadar küçük olur. Bu da yüzey aktif maddeler ile olur.

- pH düzenleyiciler

Su bazlı boyalarda pH değeri sisteme ilave edilen reoloji ajanının çözünmesi, kullanılan bağlayıcının koagülasyona gitmemesi, renk şiddeti, pigment ve dolgu malzemelerinin stabilitesi ve korozyon için önemlidir. Boyada kullanılan kalsit gibi dolgu malzemeleri ile ortam pH'ı yükselir. Bu nedenle boya üretiminde bağlayıcı ilavesinden önce amonyak çözeltisi, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi pH düzenleyiciler ilave edilir. Su bazlı boya pH değeri 8-9 civarında olmalıdır.

- Kaymak önleyiciler

Ambalajı içinde boyanın kaymak yapmasını önlemektedir.

- Biosit

Su bazlı boya formülasyonlarında kullanılan su ve bağlayıcılar, bakterilerin hücumuna uğrar ve bozunurlar. Bu bozunma kendini renk dönüşümü, kötü koku ve faz ayrışması şeklinde gösterir. Bu nedenle su bazlı boyalarda tüm mikroorganizmalara (bakteri ve mantarlar) karşı ve onların boya ortamında yaşamalarına izin vermeyen biosit adı verilen kimyasal katkı malzemeleri kullanılır. Kutu içi ve boya filminin korunması olmak üzere iki farklı grupta krouma sağlanır. Kutu içi korumada üretilen boyanın ambalajına konulup, satıştan sonra rafta kaldığı süre içerisinde bozunmadan kalmasını sağlayan koruma sistemidir. Boya filminin korunması ise boyanın duvara uygulanıp kurumasıyla oluşan boya filminin zaman içerisinde oluşacak yosun ve mantarlara karşı olan koruma sistemidir. Plastik boya, yoğurt kıvamındadır, biosit katılmazsa su gibi olur ve oluşan bakterilerden dolayı kötü koku oluşur [5].

- Antifiriz

Su bazlı sistemlerde sistemin içinde donmasını önler.

- Kıvam vericiler (Kalınlaştırıcılar)

Su bazlı boyalar karıştırıldığında durgun halde kıvamlı iken karıştırma sonunda hemen incelir. Bu boyalarda olması istenen bir özelliktir. Boyaların fırça ve/veya rulo ile uygulamaları yapılırken uygulama sırasında fırça ve rulonun hareketlerine uyum gösterecek kadar düşük viskozitede, fırça ve rulo uzaklaştığı zaman akmayacak kıvamda olması istenir. Bu reolojik yapıyı sağlamak üzere kıvamlaştırıcılar kullanılır.

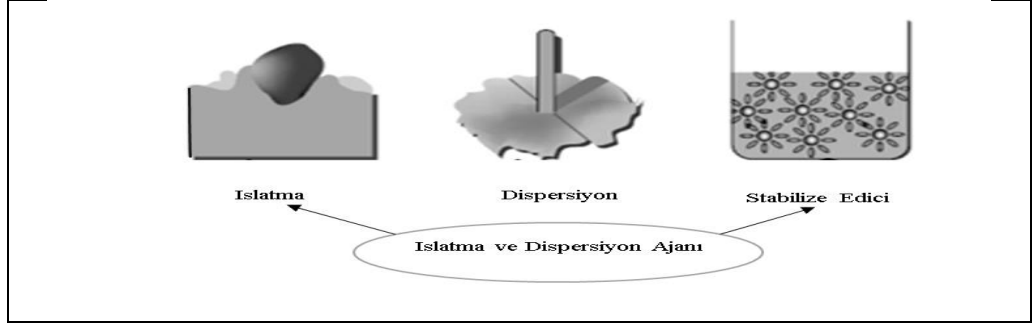
2.3. Su Bazlı Boya Üretim Prosesi

Boya üretimi bir karıştırma işlemidir ve iki aşamadan oluşur. İlk aşamaya dispersiyon formülasyonu veya öğütücü baz (mill base) denir, pigmentlerin ve dolgu malzemelerinin fiziksel olarak dağıtılması işlemidir. Boya üretiminin sonraki aşaması; bağlayıcı ve belirli katkı maddelerinin katılımı ile "düşürme"(let down), karıştırma, test etme ve kalite kontrol adımıdır. Pigmentler ve dolgular tipik olarak kuru toz

formunda sağlanır. Kullanılan dolgu malzemelerinin ve titanyum dioksidin tanecik boyutları küçük olmasına rağmen, bu partiküller kuruma sırasında birlikte kümelenir ve topaklar veya kümeler oluşturur. Bu nedenle, partiküllerin ve dolgu maddelerinin sıvı bağlayıcı içine dağıtılması gerekir. Boya formülasyonlarında iyi bir dispersiyon ile topaklanma, parlaklık düşüşü, pigment flotasyonu, film yüzeyinde hava kabarcığı oluşumu, pigment çökmesi ve reoloji problemleri   lenebilir [1, 10]. Islatıcı ve dispersiyon katkı maddeleri karıştırılarak iyi dağılmış su bazlı boya formülasyonları elde edilir. Dispersiyon işlemi sırasında, pigment ve dolgu yüzeyindeki sürüklenen hava ve emilen su, bağlayıcı ile ıslanır. Pigment ve bağlayıcı arasındaki arayüzey gerilim farkını sağlamak için, boya formülasyonlarına uygun şekilde dispersiyon ve ıslatıcı katkı maddeleri eklenir [2].

Herhangi bir su bazlı boya üretimi dikkate alındığında öncelikle su kazana alınır ve dispermat çalıştırılır. Reoloji ajanı yavaş yavaş ilave edilir ve çözünmeye başlar. pH ayarlayıcı ilave edilerek polifosfat ilave edilir ve eritilir. Daha sonra poliakrilat ve yüzey aktif madde ilavesi ile işleme devam edilir. Köpük kesicinin yarısı ile biocitin 1/3 '  katıldıktan sonra dispermat devri yavaş yavaş arttırılır. Titanyumdioksit ve dolgu maddeleri yavaş yavaş ilave edilir. Boya karışımı kıvamlaştıka mikser devri arttırılır. Dispersiyon işleminde mikser devri 3000 devir/dakıkaya kadar çıkabilir. Dolgu malzemelerinin ilavesinden sonra pH ayarlayıcı ilave edilerek dispersiyon tamamlanıncaya kadar karıştırmaya devam edilir. Dispersiyon sonrası karışımdan bir parça alınarak gözle ve grindometre ile kontrol edilir. Çekilen boya filminde ezilmemiş tanecik olmamalıdır.

Dispersiyon işleminin aşamaları şekil 2.2 'de gösterilmiştir: Pigment ve dolgu maddelerinin dispersiyon işlemi ile partikül boyutları k   t l r. Dağılmış parçacıklar, uygulanan mekanik enerji ile başlangıç aglomeralarından daha yüksek bir enerji durumuna ulaşmaya başlar. Dağınık parçacıklar sürekli olarak en düşük enerji düzeylerine ulaşmaya çalıştıkları için, dağılmış parçacıklar topaklaşmaya veya topaklaşmaya ve stabilizasyonu bozmaya çalışır. Ek olarak, yeterince stabilize edilmemiş pigmentli boya sistemleri parlaklığın düşmesine, tortu oluşmasına, ovalandığında renk değişikliğine, faz ayrışmasına ve yüzmeye neden olacaktır. Pigment yüzeyine bağlı olan dispersiyon ajanı flokülasyonu ve sedimantasyonu   nler [7].



Şekil 2.2: Dispersiyon İşleminin Aşamaları.

Dispersiyon işleminden sonra mikserin devri bağlayıcı yapısına bağlı olarak 500-700 devir/dakika'ya düşürülerek bağlayıcı ilave edilir. Daha sonra co-solventler, antifiriz, köpük kesici ile biositin kalan kısımlarının ilavesiyle boya üretimi sona erer. Eğer beyaz boya yapılıyorsa viskozite ve pH ayarından sonra boyanın dolumuna geçilir. Yapılan boya renkli olacaksa önce renk pastaları yardımı ile renk ayarlanır ve yine viskozite ve pH kontrolü yapılarak doldurulur [2].

2.4. Su Bazlı Boya Performans Testleri

Su bazlı boyaların özelliklerini belirlemek için, aşağıda listelenen çeşitli performans testleri yapılır. Bu testler özellikle su bazlı boya formülasyonlarının dispersiyon verimini, kararlılığını, stabilizasyonunu ve boya performansını belirler [11-13].

• Görünüş

Boyalar açıldığı zaman yüzeyde kaymak tabakası olmamalı, gözle görülebilen yabancı maddeler, kokuşma, küflenme, kutuda paslanma görülmemelidir. Boya kendi kabı içinde uygun bir spatula ile 2 dakika süre ile dakikada 150 devir olacak şekilde elle tamamı iyice karıştırıldığında homojen duruma gelmeli, dipte, sert, kalıcı ve karışmayan çökelti olmamalı, boyada kalıcı topaklanma ve renk ayrılması görülmemelidir [4].

• Viskozite

“Sıvıların akmaya karşı gösterdiği direnç” olarak ifade edilir. Boya teknik dökümanlarında bulunması gereken en önemli özelliklerdendir. Boyaların viskozitesi

depolama anındaki kıvamları ve uygulama sırasındaki sağladığı kolaylıkla ilgilidir. Su bazlı boya formülasyonunda dağılan titanyumdioksit partikülleri gibi sıvılar içindeki katı dağılımları boyaların üretimi ve performansında önemlidir. Boyaların viskozitesi, esas olarak, depolamadan son kullanım uygulamasına kadar tüm kullanım sürecinde boyanın performansını belirler. Viskozitenin ölçülmesi bilinen pek çok metottan biri ile yapılabilir. Boyanın viskozitesi hakkında bilgi verilirken hangi alet ve hangi metotla, hangi şartlarda test edildiği mutlaka belirtilmelidir. Boya viskozitesi uygulama kolaylığı, yayılma, akma ve fırça/rulo ile uygulama özelliklerine doğrudan etki eden bir faktördür. Boyalarda viskozitenin çok yüksek olması fırça ve rulo izi problemi ile pistole yapılan uygulamalarda portakal kabuğu görünümüne sebep olurken, viskozitenin çok düşük olması da akma, örtücülüğün düşük olması ve belli noktalarda kalın belirli noktalarda ince film oluşmasına neden olur [11, 12].

• Ezilme Kontrolü

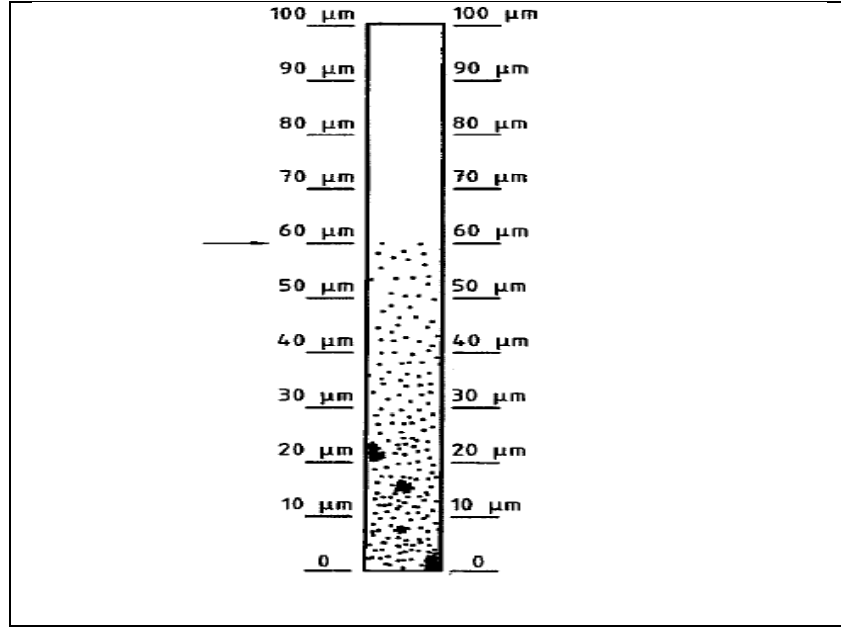
Pigment ve dolgu malzemelerinin küçültülebilme derecesine ezilme yada dispersiyon derecesi denir. Boya içerisindeki katı maddelerin uygun bir sıvı taşıyıcı içerisinde daha küçük parçalara ayrılarak ezilmesi gerekmektedir. İncelik derecesi, boyanın tanecik büyüklüğünü veya dağılımını belirtmez. İstenmeyen tane büyüklüğündeki partiküllerin görüntüsüdür. Örtücülüğü yüksek olan parlak ürünlerde ezilmenin çok iyi olması gerekir.

Boyaların incelik derecesi TS 2620 EN ISO 1524'e göre denenir. Pigment dispersiyonunun derecesi, standart bir öğütme inceliği, yani boyada büyük boyutlu partiküllerin varlığı ile ifade edilir. Boya dispersiyonunda dispersiyon inceliğini belirlemek ve büyük boyutlu partiküllerin tespiti için genellikle grindometre adı verilen ezilme taşı kullanılır. Grindometre çelik bir bloktur. Üründeki katı parçacıkların standart ölçü aleti üzerinde ayrılmış olarak seçilebildiği yerdeki, kanal derinliğini gösteren okuma değeri bize incelik derecesini bildirir. Bunun için kullanılan ölçü aleti 175 mm uzunluğunda, 65 mm genişliğinde ve 13 mm kalınlığında sertleştirilmiş çelikten yapılmış bir plakadır. Plakanın üst yüzeyi düzgün ve üzerinde uzun kenarına paralel olan 140 mm uzunluğunda ve 12,5 mm genişliğinde bir veya iki kanal bulunmalıdır [4].

Her bir kanal, plakanın uzunluğu boyunca, bir ucundaki kanal derinliği 0 ve diğer ucundaki kanal derinliği uygun inceliğe göre (25 μ m, 50 μ m veya 100 μ m) olacak şekilde derinleşmelidir ve incelik derecesi tayininde hangi ölçü aletinin

seçildiği belirtilmelidir. Ölçü aleti üzerine boyayı uygulamak için kullanılan raspa, 90 mm uzunluğunda, 40 mm genişliğinde ve 6 mm kalınlığında tek veya çift kenarlı çelik bıçaktır.

Kanalın üst kısmına fazla miktarda numune yerleştirilir, bir sıyrıcı ile sıg uca çekilir. Zayıf öğütülmüş iri tanecikler ve aglomeralar, kanal boyunca bir noktada görünür hale gelir. Grindometre tarafından üretilen tipik model aşağıdaki şekilde gösterilmektedir ve dispersiyondaki parçacıkların inceliği 40 mikrondur.



Şekil 2.3: Grindometre Üzerinde Dispersiyon Kontrol Numune Örneği.

Çekme hızının ve sıyrıcının tutulduğu açının sonuçlar üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Bununla birlikte, geri çekilme ile okuma arasındaki zaman aralığı tekrarlanabilir sonuçlar için önemlidir [14].

• Örtme Gücü

Boyanın uygulandığı yüzeyi tam olarak kapatabilme kabiliyeti örtme gücü olarak tanımlanır. Boya filminin hem opaklığını hem de örtme gücünü ifade etmek için genellikle kullanılan terim kapatabilmedir [15]. Genellikle boyalar iki kat uygulama yapılarak istenen örtme gücüne ulaşır. Tek kat yapılan uygulamalarda boyanın formülasyonuna bağlı olarak örtme gücü düşük olur.

Işık boya filmine düştüğünde bir kısmı olduğu gibi yansır, yüzeye ulaşmadan önce ışığın bir kısmı boya filmi tarafından emilir veya yansıtılır. Boya uygulandığında

yüzeyi tam kapatmazsa, gelen ışın boya filmine girer, geçer, yüzeyde yansır, tekrar boya filminden geçer, hava-film sınırından geçerek gözümüze gelir. Boya içerisinde yeralan pigmentler, gelen ışınları yansıtarak, kırarak, yön değiştirerek ve absorbe ederek örtme gücü verirler. Boya filmindeki pigmente çeşitli yönlerden ışın gelir yansır ve kırılır. Bir kısmı da difraksiyon ile sıçrayarak yayılır. Gelen ışınların sıçraması örtmeyi, kapamayı sağlar. Pigmentlerle bağlayıcıların kırılma indisleri arasındaki fark arttıkça kırılma açıları artar ve ışın dağılımı, sıçraması daha fazla olur ve daha iyi örter.

Pigmentlerin öğütülmesi ve dispersiyonunun etkinliği, boya filminin örtme gücü üzerinde etkilidir. Zayıf kohezyon kuvvetlerinden dolayı pigment toprakları oluştuğunda, pigmentlerin saçılma veriminde azalma meydana gelir. Buna göre boya filminin örtme gücü pigmentler ve dolgu maddeleri iyi olmadığında azalır.

Numune boyalar hazırlanmış olan cam panellere 120 µm yaş film kalınlığında uygulanır. Standart atmosferik şartlarda 48 saat yatay durumda bekletilir. Bu süre sonunda ışık geçirgenliği kontrol kartının üzerindeki siyah beyaz karelerin fark edilip edilmediği incelenir. X-RITE cihazında boyanın leneta kartındaki siyah ve beyaz zeminler üzerinde ışığı yansıtma miktarlarını birbirlerine oranlayarak örtücülük değerini sayısal olarak bulunur (CR).

Opaklık, kontrast oranı olarak adlandırılan ve CR olarak adlandırılan, test substratının daha açık alanına göre daha koyu olan parlak Y-yansıtma oranı olarak belirtilir. Küçük CR değerleri, orta düzey kontrast veya zayıf örtme gücü anlamına gelir.

$$\%CR = \frac{\text{Siyah Alanın Yansıması}}{\text{Beyaz Alanın Yansıması}} \times 100 \quad (2.2)$$

Y yansıması bir spektrofotometre ile ölçülür [2, 15].

- Parlaklık

Boyalı yüzeyin görünümü renk ve parlaklık özellikleriyle belirlenebilir. Parlaklık, belli bir ışık kaynağından belirtilen açıda yüzeye gönderilen ışığın yansıma yüzdesidir. Glossmetre ile ölçülür. 20°, 60° ve 85° açılarda ölçüm yapılır. Boyalar için;

Mat Boyalar: 60°--- <10 gloss (85° kullanılmalı)

Yarı mat Boyalar: 60°--- 10-70 gloss (60° kullanılmalı)

Parlak Boyalar:60°--- >70 gloss (20/60° kullanılmalı)

Standart, 60° parlaklığın çoğu numuneyi karşılaştırmak ve 20° veya 85° parlaklığın ne zaman daha uyumlu olabileceğini belirlemek için kullanıldığını iddia eder. 20° parlaklık, 70'in üzerinde 60° parlaklık değerine sahip numuneleri karşılaştırmak için avantajlıdır. 85° parlaklık, numuneler 10'dan daha düşük 60° parlaklık değerlerine sahip olduğunda en sık gerçekleştirilir [16].

Boyalar cam panele (150±5µm) yaş film kalınlığında olacak şekilde uygulanır. 48 saat bekletilir. Cam panelin parlaklık değeri 60° ölçme açısında TS 4318 EN ISO 2813'e göre tayin edilir. Kurutulmuş boya filmlerinin parlaklığı parlaklık ölçer ile ölçülür. 60° gibi tek ölçüm açısı, farklı parlaklık seviyelerini karşılaştırmak için görsel gözlemlerle iyi korelasyon gösteren aletin parlaklık okumalarını garanti edemez. Bu nedenle, ASTM D523 standardı 20°, 60° ve 85° olmak üzere üç farklı varış açısında ölçüm sunar.

S. Farrokhpay vd. boya üretiminde partikül dispersiyonunun verimliliği arttıkça boya parlaklığının arttığını belirtmiştir. Boya formülasyonunda pigment agregat sayısındaki azalma ile ilişkili olarak polimerik dispersan varyasyonunun ve miktarının pigment dispersiyonunu etkilediği sonucuna varmışlardır. Ayrıca, boya formülasyonunda dispersan kullanılmadığında boya yüzeyi parlaklık değeri düşük bulunmuştur [16].

•Depolama Testleri

Su bazlı boyaların depolama stabilite testi, boyanın 0° C'nin üzerinde bir sıcaklıkta saklanması durumunda meydana gelebilecek kıvam ve diğer bazı özelliklerin değişimini kapsar. Boya 52±1°C sıcaklıkta ve oda sıcaklığında 1 ay süre ile bekletilerek yapılır, bu bekletme işleminden önce ve sonra boyanın viskozitesi TS 5809'a göre ölçülür. Kontrol sonucunda boyada jelleşme, topaklanma, küflenme, belirgin bir renk değişikliği ve renk ayrışması görülmemeli ve viskozitedeki değişim ±15 KU'dan fazla olmamalıdır. ASTM D1849-95 (2008), Boyanın Ambalaj Stabilitesi için Standart Test Yöntemi'ne göre, su bazlı boyanın 1 ay süreyle 52 ± 1 ° C'de saklanması, 23° C 6 aydan 1 yıla kadar depolanmasını simüle eder [17].

•Uygulama

Boyalar ambalajları üzerinde belirtilen çözücü ile belirtilen oranda inceltilerek uygun panellere önerildiği şekilde fırça/rulo ile uygulama yapılır. Fırça ve rulo

kullanımı 3 aşamada yapılır. Birinci aşamada boya, yüzeyi tamamen örtecek şekilde uygulanır ve her yerde aynı kalınlıkta olacak şekilde fırça ve rulodaki boyanın hemen hemen tamamı sürülerek ve gerektiğinde yeniden boyaya daldırılarak yayılır. İkinci aşamada fırça ve rulo üzerinde kalan fazla boya kutu kenarına sürülerek uzaklaştırıldıktan sonra, fırça ve rulo önce bir yönde çekilir, sonra bu yön ile dik açı yapacak şekilde diğer yönde çekilerek boyanın sürekli ve aynı kalınlıkta bir film halinde dağılımı sağlanır. Son olarak, 2.aşamadaki boyası giderilmiş olan fırça ve rulo ile hafif darbelerle deney panelinin uzun kenarına paralel olarak çekilir. Boyaların uygulanma özelliklerindeki farklılıklar not edilir. Paneller düsey pozisyonda olacak şekilde, 24 saat veya belirtilmişse, belirtilen periyot için kurumaya bırakıldıktan sonra fırça ve rulo izlerinin olup olmaması, akma sarkma, kırışıklık, kabarıklık, yayılma, uygulama kolaylığı ve diğer bozukluklar açısından mukayese edilir. Uygulanabilirlik için muhafaza edilen panel, oda sıcaklığında 48 saat bekletilir ve bakılarak incelenir. Boya filminde yüzey düzgünlüğü, taneciklenme, akma, kırışıklık, çatlama, kabarcıklanma, iğne delikcikleri, fırça ve rulo izinin bulunmaması, boyanın uygulama performansının uygun olduğunu gösterir [4, 18].

• Renk ve Renk Açma Gücü

Bir boyanın rengi, onun satışı için önemli olan, korunması ve estetik özelliğine yardımcı olan en önemli özelliğidir. Boya üretim ve uygulamaları bu özellikleri maksimum derecede verecek şekilde gerçekleştirilir. Renk açma gücü için belirtilen miktarda boyaya belirtilen miktarda renk pastası ilave edilerek iyice karıştırılır ve 120 mikron yaş film kalınlığında asetata çekilir. Asetatın 1/3'lük bölümünde işaret parmağı yardımıyla kısa aralıklarla (sentetiklerde 2'ser, emülsiyelerde 1'er dakika) boya yüzeyine hafifçe bastırarak dairesel hareketler yapılır. Bu işlem boyanın belirli bir kuruma aşamasına gelmesi ve dairesel hareketlerin yapılamadığı ana kadar devam ettirilir. Karışım sonucu renk şiddetine bakılan pigment pastanın, standart'a göre renk şiddetinin düşük veya yüksek olduğu belirtilir. Renk açma gücü, ne kadar koyu yada açık yönde ise standarda kıyas ile titan olup olmadığı ve renk açma gücü hakkında yorum yapılabilir. Renk şiddetine bakılan numune standart'tan daha açık tonda ise; renk açma gücünün fazla, titanın oranının yüksek olduğu, daha koyu yönde ise titan oranının az, renk açma gücünün düşük olduğu belirtilir. Renk açma gücü kontrol edilirken boyalarda pigment yüzmesi olup olmadığı da tespit edilir. Pigment yüzmesi pigmentin yüzeyde bir kısmının ayrılarak yüzmesi ve esas renkten değişik renk

vermesidir. Parmakla ovalanan bölgenin rengi, diğer bölgenin renginden farklı ve pigmentin bir kısmı yüzeyde ayrılarak yüzüyor ise bu durumda pigment yüzmesi olduğu belirtilir [2, 14].

- Sertlik

Boya filminin kimyasal ve mekanik direnci olarak tanımlanır. Boya filminin sertliği boyanın yapısına göre değişir. Çapraz bağlarla bağlanmış kuru boya filmi, lineer bağlarla bağlanmış kuru boya filmine göre daha sert ve dayanımı yüksektir. Sertliği tayin edilecek boya numunesi kuru film kalınlığı 45 ± 5 μm olacak şekilde cam panel üzerine çekim yapılır. (90 μm yaş film kalınlığı) 7 gün standart şartlarda bekletilen boyaların sertliği ASTM D4366 belirtilen König ve Persoz sarkaçları yardımıyla kuru bir boya filminin sertliği tayini edilir.

- Alkali/su dayanımı

Numune boyalar hazırlanmış panellere kuru film kalınlığı 60 ± 10 μm olacak şekilde uygulanır. Hazırlanan deney panelleri Sodyum karbonat Çözeltisi(%2 m/v' lik) yeterli miktarda çözeltilerin bulunduğu kaplara düsey durumda konur ve 7 gün bekletilir. Bekletilen sürenin sonunda paneller su ile yıkanıp uygulama yapılan panellerin diğer yüzeyi 4 saat su içerisine daldırılır ve bekletilir. Bekletilen sürenin sonunda paneller su ile yıkanıp ve 1 saat sonra değerlendirmeye alınır. Herhangi bir bozulma olup olmadığı incelenir ve standart ile kıyaslama yapılır. Yumuşama, kabarma, anel yüzeyinde kalkma, buruşma, renk ve parlaklık değişimi görülmemesi uygunluğu gösterir. Beyaz boyalarda hafif bir sararma kabul edilebilir.

- UV Dayanım

Su bazlı dış cephe boyalarının dış ortamda duvar yüzeyinde UV güneş solmalarına karşı performansının test edilmesi amacıyla test edilmesidir. Numune boyalar hazırlanmış panellere kuru film kalınlığı 60 ± 10 μm olacak şekilde uygulanır. Hazırlanan deney panelleri normal şartlar altında 7 gün bekletilir. QUV yaşlandırma cihazında belirli UVA ve UVB lambalar altında belirli süre tutularak test edilir. Test süresi tamamlandıktan sonra panel yüzeylerinde herhangi bir bozulma olup olmadığı incelenir ve standart ile kıyaslama yapılır. Yumuşama, kabarma, panel yüzeyinde kalkma, buruşma, renk ve parlaklık değişimi görülmemesi uygunluğu gösterir.

2.5. Reoloji

Reoloji, boyaların farklı kesme kuvvetleri ve deformasyon şartlarındaki akış davranışlarını tanımlamak ve değerlendirmek için kullanılır. Malzemelerin mekanik kuvvet uygulanmasına nasıl tepki verdiği ve ortaya çıkan deformasyon türü ile ilgilenir. Malzemelerin akış davranışları, zaman, kimyasal yapısı, bileşimi ve sıcaklık gibi değişkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Reoloji bilimi ile ilgili temel kavramlar ve tez kapsamında kullanılan reolojik yaklaşımlar aşağıda özetlenmiştir. [19].

2.5.1. Temel Reolojik Terimler

- Kesme Gerilimi (Shear stress) (σ)

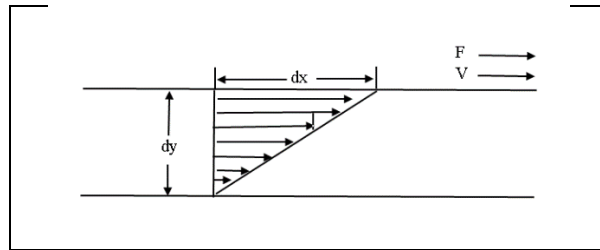
Kesme gerilimi, akışkana belirli bir yönde uygulanan kuvvetin birim alana oranı olarak tanımlanır. Kesme gerilmesi bir malzemeyi hareket ettirmek için kullanılan birim alan başına kuvvettir [20]. Kesme geriliminin genel formülü;

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.3)$$

şeklinde dir. Denkle mde F uygulanan kuvvet (N), A ise kuvvetin uyguland ığı kesit alanıdır (m^2). Kesme geriliminin birimi Pascal ($Pa=N/m^2$) dır.

- Kesme hız ı (shear rate) ($\dot{\gamma}$)

Kesme hız ı, kesme geriliminin akışkan üzerinde neden oldu ğu deformasyonun bir ölçüsüdür. Kesme Hız ı [$1/sn$], akan bir malzemedeki hız gradyanıdır. Hız ın kalınl ığa bölünmesi olarak tanımlanır [20].



Şekil 2.4: Belirli Bir Kayma Kuvveti ile Meydana Gelen Laminer Akış Hız Profili.

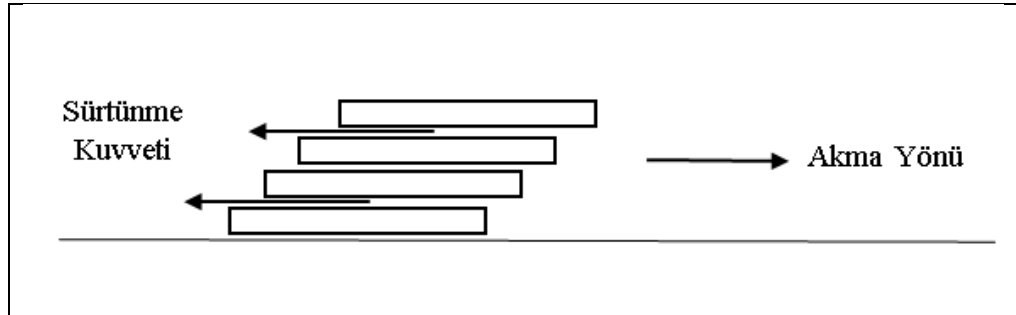
Şekil 2.4’de şematize edildiği gibi; belirli bir düzlemde laminer olarak hareket eden bir akışkana +x yönünde bir kuvvet uygulandığında akışkana ait hız dağılımı hareketli plakaya doğru artar (V_{max}).

Kesme hızı; y yönündeki hız farklanmasının (dv), yüksekliğe göre (dy) değişimi olarak tanımlanmaktadır. Birimi s^{-1} dir.

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (2.4)$$

- Viskozite

Viskozite, bir sıvının akışına karşı dirençtir. Katı bir malzemenin akışa direnci, sertliği veya elastik modülü olarak bilinir. Kesme geriliminin kesme hızına bölünmesi olarak tanımlanır. Viskozitenin yani akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin nedeni temel bir fiziksel kanun olan sürtünme kuvvetidir. İki cismin birbirine sürtünmesi durumunda harekete ters yönde sürtünme kuvveti olarak tanımlanan bir kuvvet oluşur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Akışa Karşı Meydana Gelen Sürtünme Kuvveti.

Reoloji bilimi terminolojisinde, bir akışkana uygulanan kesme gerilimi ile akışkanın gösterdiği kesme hızı arasındaki oran viskozite olarak tanımlanır. Ölçüm yöntemine göre değişik viskozite çeşitleri mevcuttur.

$$\eta = \sigma / \gamma \quad (2.5)$$

numaralı denkleme göre tanımlanan viskozitenin birimi $[(N/m^2) \cdot s = \text{poise}]$ olacaktır ve bu değer kinetik viskozite olarak tanımlanır [20].

2.5.2. Su Bazlı Boya Reolojisi

Boyanın karıştırıldığında, döküldüğünde ve duvara uygulandığında nasıl hissettirdiği boyanın reolojisi hakkında fikir verir. Su bazlı boyalar için başarılı bir reoloji paketi, belirli formülasyon hedeflerini desteklerken değişen kesme hızlarına uyum sağlar.

Düşük kesme koşulları genel olarak boya ambalajında, fırça ve rulo ile yükleme sırasında ve duvara uygulandıktan hemen sonra yaşanır. Bütün bu aşamalarda boyanın ambalajında çökmemesi, uygulama sırasında sıçramaması ve filmde sarkma olmaması için düşük kesme viskozitesine ihtiyacı vardır. Brookfield viskozitesi, bir boyanın düşük kesme viskozitesinin ortak bir ölçüsüdür.

Orta kesme koşulları, boyanın karıştırılması, dökülmesi ve dolumu sırasında oluşur. Bu aşamalar sırasında, orta kesme viskozitesi, kutu içi görünümü ve işleme özelliklerini kolaylaştırmaya yardımcı olur, ayrıca sıçramayı da etkileyebilir. Stormer veya KU viskozitesi, orta kesme viskozitesinin ortak ölçüleridir. KU viskozite yapıcıları olarak sınıflandırılan reoloji değiştiriciler genellikle iyi orta kesme viskozitesi sunar.

Yüksek kesme süreçleri arasında fırça, rulo ve spray gibi piskürtme ile yapılan uygulamalar yer alır. Yüksek kesme viskozitesi, fırça, rulo hareketi ile boya filmi etkileyerek daha örtücü bir boya filmi oluşmasını sağlar. Yüksek kesme viskozitesi, ICI viskozitesi olarak da adlandırılır. ICI kurucuları olarak sınıflandırılan reoloji değiştiriciler genellikle iyi yüksek kesme viskozitesi sunar [21].

2.5.3. Su Bazlı Boya Viskozite Aralıkları

Kesme hızındaki her değişiklik, boya viskozitesi de değişikliğe uğrar. Bir boyanın farklı kesme hızlarında nasıl davrandığını daha iyi anlamak için, genellikle üç farklı viskozite ölçümüne bakarız.

- Brookfield viskozitesi

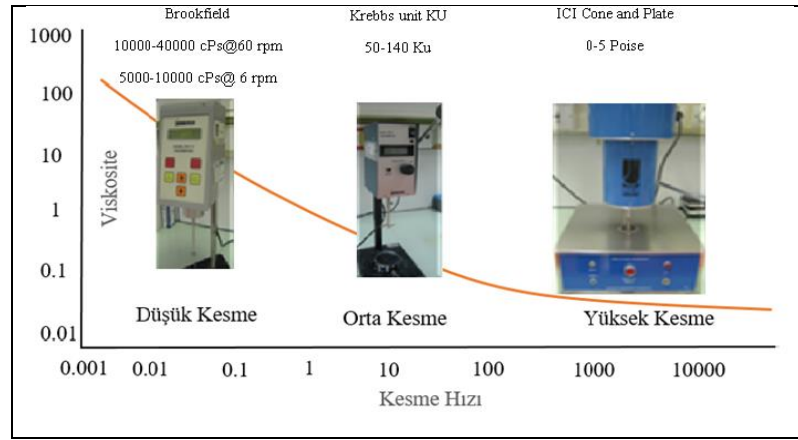
Düşük kesme akışını ölçer ve boya ambalajı içerisindeyken ve duvara uygulandıktan sonra boya viskozitesini gösterir.

- KU viskozitesi

Orta kesme akışını ölçer ve fırça veya ruloya yüklenirken ve fırça veya rulo duvardan ayrılırken boya viskozitesini gösterir.

- ICI viskozitesi

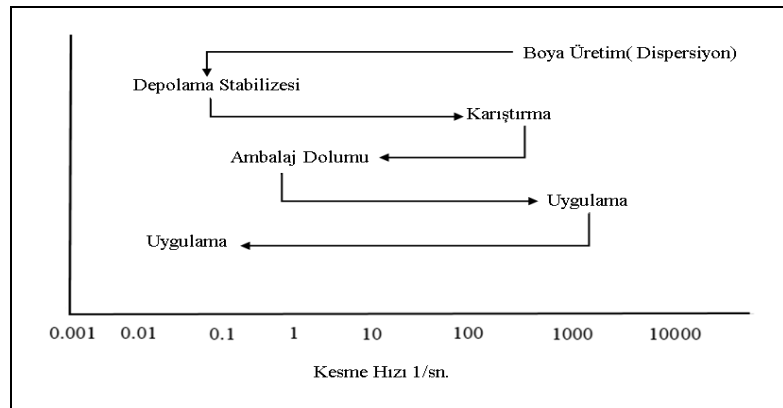
Yüksek kesme akışının bir ölçüsüdür ve duvara rulo yapılırken veya fırçayla sürülürken boyanın viskozitesini gösterir. Su Bazlı boyalarda optimum bir reoloji profili oluştururken üç kesme hızı bölgesinin tamamı dikkate alınmalıdır [22].



Şekil 2.6: Boyaların Farklı Kesme Hızındaki Viskozite Ölçümleri

2.5.4. Boyalara Uygulanan Kesme Oranları

Kesme hızı bölgeleri Başarılı bir reoloji profili, belirli formülasyon hedeflerini desteklerken değişen kesme hızlarına uyum sağlar [22].



Şekil 2.7: Farklı Kesme Hızlarındaki Boya Kullanım Aşamaları.

2.5.5. Farklı Tip Reolojik Davranışlar

Su bazlı boya üretimlerinde kullanılan kıvamlaştırıcılar, optimum akış davranışı elde etmek için çoğunlukla dispersiyon aşamasından önce (dispersiyon ekipmanına göre ayarlanan tür ve miktar) üretim sürecinde eklenir. Depolama sırasında, ağır pigment partiküllerinin çökmemesi için boya yeterince yüksek bir viskoziteye sahip olmalıdır. Benzer bir şekilde viskozite ayarlaması ile birçok uygulama özelliği belirlenir.

Bir sistemin çeşitli koşullar altında reolojik davranışı, viskoziteye uygulanan kesme koşullarının bir fonksiyonu olarak gösteren bir viskozite profili ile tanımlanır [23].

- Newtonian akış

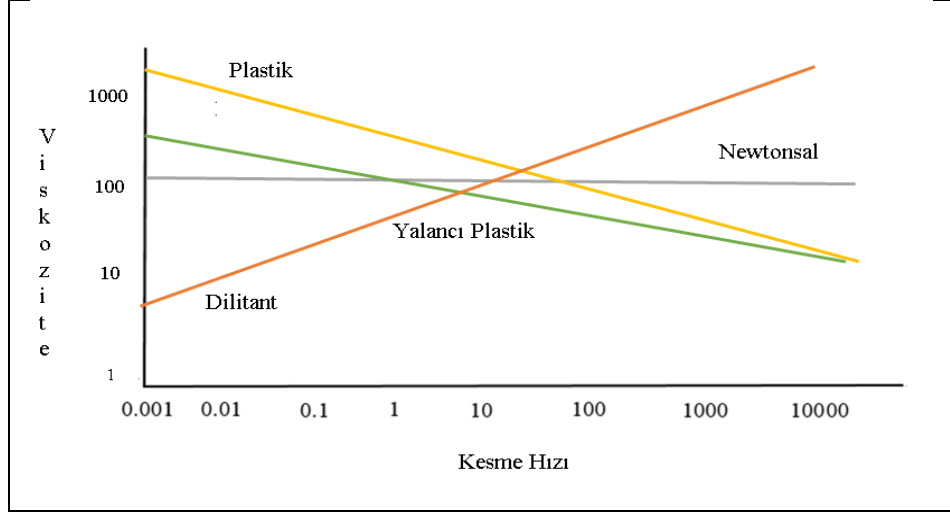
Viskozitenin, uygulanan kesme hızı ve süresinden bağımsız olarak belirtilen basınçta ve sabit sıcaklıkta olduğu bir sistemi tanımlar. Bu nedenle tek bir viskozite ölçümü, viskozite için gerçek bir değer verecektir; kesme hızı, kesme kuvveti ile doğru orantılıdır. Newton sıvılarının örnekleri su, süt, çay ve saf çözücülerdir.

- Psödo-plastisite

Kesme hızı arttıkça viskozitede bir düşüş ile gösterilen bir yapısal viskozite biçimidir. Çoğu boya ve vernik, bir dereceye kadar psödoplastik (kayma incelmesi) akış davranışı gösterir. Kesme(kayma) gerilmesinin artması ile viskozitesi azalan akışkanlarda görülen akış tipidir. Viskozite, kesme hızı ile ters orantılıdır. Eşik değeri yoktur, viskozitesi tek bir nokta ile ifade edilemez. Boyalar, doğal ve sentetik zamlar, polimerleri içeren yarı katı sistemler örnek verilebilir.

- Dilatant Akış

Psödoplastik akışın tam tersi davranış gösterir. Kesme hızı ile viskozite doğru orantılıdır. Bu akışkanlara en iyi örnek olarak mısır unu ve su karışımından oluşan hamuru verebiliriz.



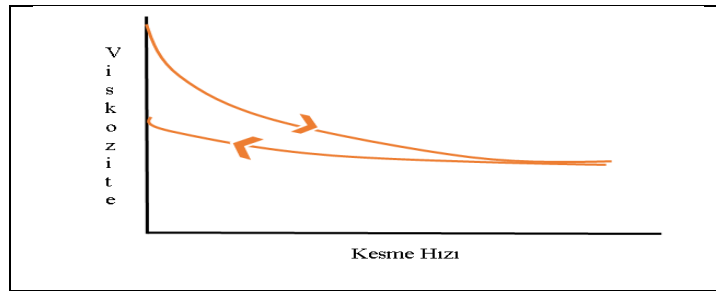
Şekil 2.8: Akışkan Çeşitlerine Göre Kesme Hızı-Viskozite İlişkisi.

Sıvı gerilim uygulanana dek akıcıdır ancak uygulanınca katı gibi davranır. Bir çekiç ile vurursan etrafa dağılıp sıçramak yerine bir arada kalır ve elinde katı bir top gibi oynayabilirsin ancak oynamayı bırakırsan sıvıya döner ve parmaklarının arasından sızar.

Günlük hayattaki birçok akışkan değişik akış davranışları gösterir. Akışkan davranışlarındaki bu farklılıklar Şekil 2.8'de gösterilmiştir [23].

- Tiksotropik Akış

Tiksotropi, kelimenin tam anlamıyla "dokunarak değişim" anlamına gelir. Tiksotropik malzemeler (psödoplastik malzemeler gibi) artan kesme hızıyla birlikte azalan kesme kuvveti sergiler. Bununla birlikte, tiksotropik bir malzemenin tepkisi, numunenin kesme geçmişine bağlıdır. Viskozite, artan gerilim etkisiyle zaman geçtikçe azalır. Yani, tiksotropik davranış zamana bağlı pseudoplastik davranış olarak tanımlanabilir. Ketçap ve bal tiksotropik davranış gösterirler.



Şekil 2.9 : Tiksotropik Davranış Viskozite Kesme Hızı Grafiği.

Viskozite artan kesme ile azalır, ancak daha yavaş bir hızda orijinal kesilmemiş durumuna geri döner.

- Reopektik Akış

Viskozite, artar gerilim etkisiyle zaman geçtikçe artar. Tikotropik akış ile zıt özellik gösterir. Zamana bağlı dilatant davranış olarak tanımlanabilir. Krema, yazıcı mürekkebi gibi örnekleri bulunmaktadır [23].

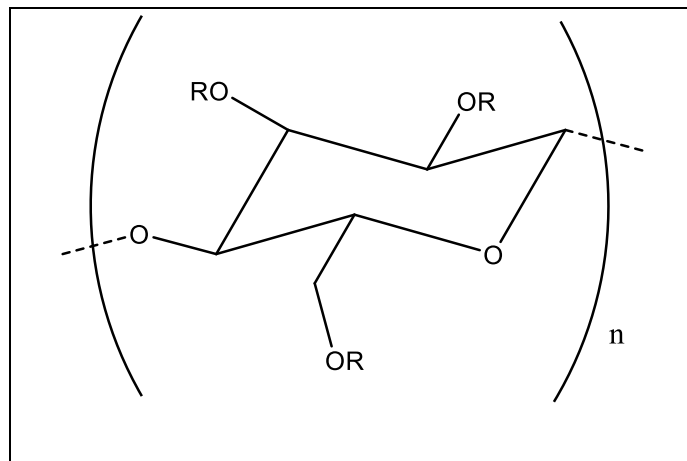
2.5.6. Kıvamlaştırıcı Türleri

Su bazlı boyaların çoğu, kıvamlaştırıcılar eklenmeden gerekli katı içeriği ve pigment /bağlayıcı oranında ideal bir reolojik profili göstermez [22].

- Selüloz Bazlı Kalınlaştırıcı

Su bazlı boyalarda kullanılan en eski reoloji katkıları sınıfıdır. Bu kıvamlaştırıcılar doğal kaynaklıdır ve kimyasal olarak da değiştirilebilir. Selülozik kalınlaştırıcılar toz halinde bulunur. Selüloza suda çözünürlüğü sağlamak ve kıvamlaştırma özelliklerini kontrol etmek için kimyasal modifikasyon gereklidir.

Modifikasyon genellikle esterleştirme yoluyla gerçekleştirilir. Değişiklik türü, göreceli kalınlaşma özelliklerini ve ürün özelliklerini büyük ölçüde etkiler.

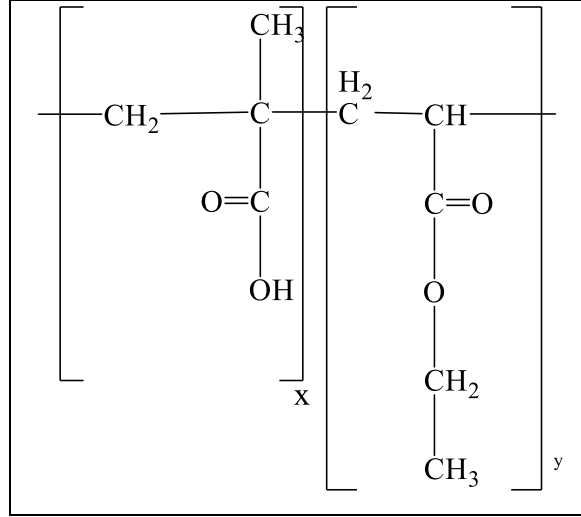


Şekil 2.10: Selülozik Kalınlaştırıcı Molekül Yapısı (Hidroksi Etil Selüloz).

Su bazlı boyalarda uygun selülozik kalınlaştırıcı seçimi için moleküler ağırlığına dikkat etmek gerekir: Düşük moleküler ağırlıklı selülozik kıvamlaştırıcılar iyi bir sıçrama direnci ve uygulama sırasında rulo ve fırça ile daha uzun süre uygulanabilme, açık kalma süresi sunar. Öte yandan, moleküler ağırlığı yüksek olanlar iyi kıvam verimi sağlarlar. Bu nedenle ideal kalınlaşma etkisi elde etmek için daha düşük miktarlara ihtiyaç vardır. Su bazlı boya sistemlerinde kullanılan bazı selülozik kıvamlaştırıcılar şunları içerir:

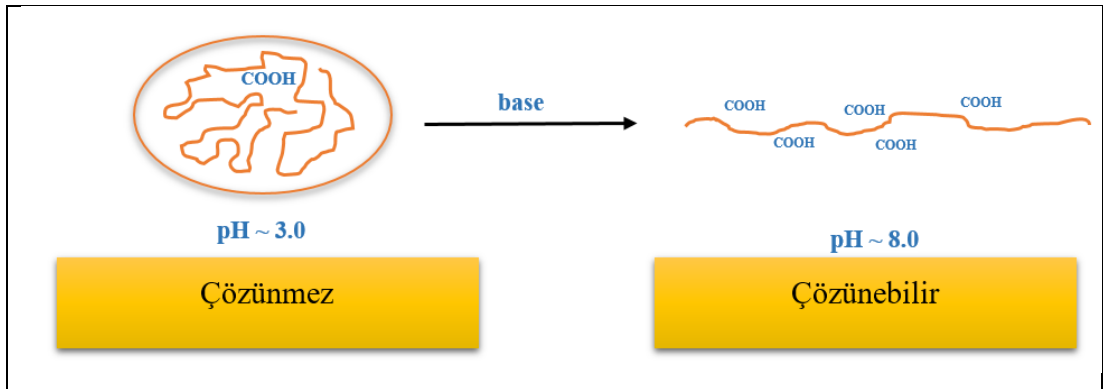
- Metil selüloz
 - Hidroksi etil selüloz
 - Karboksi metil selüloz
 - Hidroksi propil selüloz
 - Hidrofobik olarak değiştirilmiş Hidroksi Etil Selüloz
- Poliakrilatlar/Akrilatlar

Poliakrilatlar su bazlı boyalarda kullanıma uyumlu ve kullanımı kolay reolojik kalınlaştırıcılar sınıfındadır. Bu kıvamlaştırıcılar, güçlü bir psödoplastik akış sergiler. Kökenlerinde sentetik oldukları için bakteri ve mantar saldırılarına daha az eğilimlidirler. Bu kategori ASE ve Hidrofobik Alkali Şişen Emülsiyonlardan (HASE) oluşur. Hacim dışlama ile koyulaşan reoloji kıvamlaştırıcılar arasında selülozik eterler ve ASE emülsiyonlar bulunur. Selülozik eterler, doğal liflerden türetilen noniyonik, suda çözünür polimerlerdir. Suyu emerek ve zincir dolanması ve topaklanma oluşturarak kalınlaşırlar. Selülozik eterler etkilidir ve kesmeyle inceltir, ancak kuru toz formlarının ticari ölçekli üretimde kullanılması zor olabilir. Yeni nesil ASE kıvamlaştırıcılar, metakrilik asit ve etil akrilat esterinin kopolimerleridir (Şekil 2.11). Selüloziklerin reoloji özelliklerini taklit etmek için geliştirilmişlerdir, ancak kullanımı daha kolay, daha uygun maliyetli bir ürünü kolaylaştırır. Selülozik eterler gibi ASE ürünleri de su emilimi ve şişme yoluyla kalınlaşır. Moleküler ağırlığın yanı sıra asit ve ester monomerlerinin türleri ve miktarları manipüle edilerek farklı reolojik özellikler elde edilir.



Şekil 2.11: ASE Tipi Kıvamlaştırıcı Molekül Yapısı.

ASE kıvamlaştırıcılar, kıvamlaşmayı tetiklemek için düşük pH'dan yüksek pH'a (nötrleştirme) değişikliğe dayanır. Asit nötralize olmadığında (düşük pH), kopolimer çözünmez suda ve kalınlaşmaz. Asit tamamen nötralize edildiğinde (yüksek pH), kopolimer çözünür hale gelir ve kalınlaşır (Şekil 2.12). ASE polimer sistemleri, lateks partiküllerinin çözünürlüğünü etkileyen iyonik güç ve pH'daki değişikliklerden etkilenir. Bu davranış çeşitli deneysel çalışmalarda araştırılmıştır [24-29]. Düşük pH'ta (~ 3) dispersiyonlar suya benzer bir viskoziteye sahiptir ve bu polimer latekslerin hidrodinamik yarıçapı 75 nm düzeyindedir. pH'daki bir artış, asit gruplarının iyonlaşmasına neden olur ve polimer, polimer üzerindeki negatif yüklerin elektrostatik itilmesi nedeniyle daha büyük bir boyuta ($R_h \sim 225$ nm) genişler. Nötralizasyon ($pH \sim 7,5$) gerçekleştiğinde, bir baz ilave edildikten sonra, parçacıklar birkaç küçük kümeye ($R_h \sim 100$ nm) ayrışır ve çözelti viskozitesi maksimum seviyede sabit kalır.



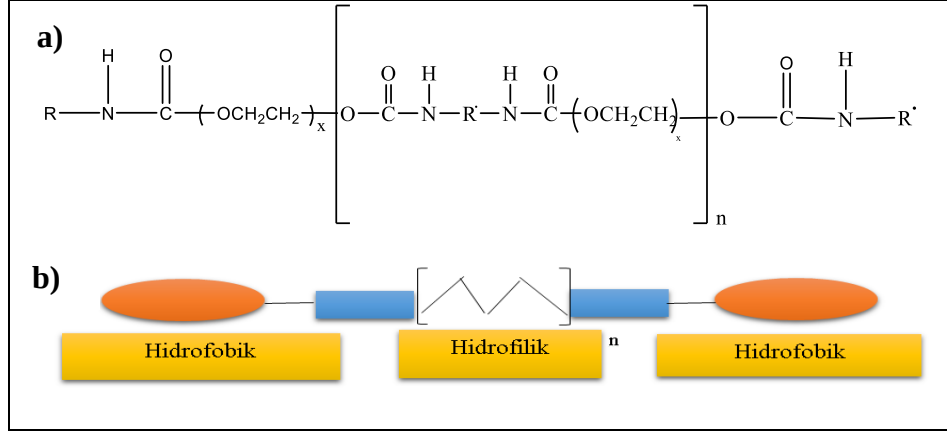
Şekil 2.12 : pH Duyarlı ASE Çalışma Mekanizması.

Kıvamlaşma derecesi, kopolimerin moleküler ağırlığı ile ilgilidir. Performansları su emilimine ve şişmeye bağlı olduğundan, ASE kıvamlaştırıcıların molekül ağırlıkları çok yüksek olma eğilimindedir. Oluşturdukları reoloji profilleri tipik olarak dik bir şekilde kesilerek inceltir (psödoplastik) ve bu nedenle ASE'ler, çok düşük kesme hızlarında yüksek viskozite oluşturmak için çok uygundur.

HASE, hidrofobik olarak modifiye edilmiş alkalide çözünür emülsiyon anlamına gelir. Bunlar, polimer bileşimine bir hidrofobik akrilik ester monomer ekleyerek ASE kimyasına dayanan üçüncül polimerlerdir. HASE reoloji değiştiricileri, ASE muadillerinin pH bağımlı davranışını ve kolay kullanım avantajlarını korurlar, ancak suyu emmenin yanı sıra, HASE reoloji değiştiricileri de hidrofob birleşmesi yoluyla kalınlaşır. İlişkili koyulaştırma olarak bilinen bu mekanizma, daha geniş bir kayma seviyesi aralığında performans özellikleri sunar ve ASE ve selülozik ürünler gibi hacim dışlamalı koyulaştırıcılar ile mümkün olandan daha geniş bir reoloji profili yelpazesini kolaylaştırır.

- Birleştirmeli Kıvamlaştırıcılar

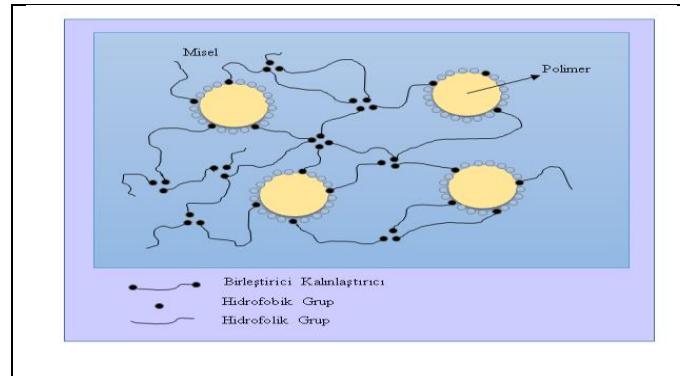
Hidrofobik olarak modifiye edilmiş etilen oksit bazlı üretan için bir kısaltmadır. Bu kıvamlaştırıcı kategorisi, ASE ve HASE'in tanıtılmasından sonra akış, yayılma ve su hassasiyetindeki sınırlamaları ele almak için geliştirilmiştir. HEUR'ler, Newtonian'dan (çok az kayma-incelme) oldukça psödoplastik (kuvvetli kayma-incelme) gibi geniş bir reolojik özellikler yelpazesi sunar. ASE veya HASE kıvamlaştırıcıların aksine, HEUR'ler iyonik değildir ve herhangi bir pH'ta çözünür. Bu çözünürlük, polimerin suda çözünür olan ve polimer yapısının çoğunu oluşturan etilen oksit omurgasından kaynaklanmaktadır. HEUR yapısı, neredeyse yalnızca üç boyutlu bir ilişkilendirme ağı aracılığıyla viskozite verir. Bu birleşik kalınlaşma derecesi, HASE polimerlerinininkinden önemli ölçüde daha yüksektir ve HEURS'un olağanüstü akış ve yayılma sağlamasının nedenidir. Bu, tipik olarak, onları çok parlak ve yarı parlak formülasyonlar için mükemmel bir seçim haline getirir. Bununla birlikte, HEUR'lerin oluşturabileceği reolojik özellikler, onları genellikle satenden düz formülasyonlara da uygun hale getirir. HEUR'ler pH'tan bağımsız olarak suda çözünür olduğundan, tedarik edilen viskoziteyi yönetilebilir seviyelere düşürmek için genellikle solvent veya yüzey aktif madde eklemek gerekir.



Şekil 2.13: a) Birleştirici Kıvamlaştırıcı Molekül Yapısı, b) Birleştirici Kıvamlaştırıcı Yapısı.

Birleştirici kıvamlaştırıcılar (AT) aynı zamanda HEUR / PUR kıvamlaştırıcılar olarak da bilinir. Bunlar, düşük moleküler kütleli polimerlerin sulu çözeltilerinden oluşur; kıvamlaştırma mekanizması, boya formülasyonundaki diğer bileşenlerle fiziksel etkileşimlerin oluşmasına dayanır. Bu reolojik değiştiriciler, kolay kullanım, en iyi akış ve yayılma, düşük rulo sıçraması riski ve film hidrofobikliği sunar. Kendilerini diğer boya bileşenleriyle birleştirerek çalışırlar. Bu sınıfın ana temsilcileri, poliüretan bazlı noniyonik kopolimerlerdir. Birleştirici modifiye ediciler çoğunlukla orta ve düşük PVC-dereceli dispersiyon boyalarında ve endüstriyel kaplamalarda kullanılır. Yapı şematik olarak, hidrofobik kafalarla uçları kapatılmış bir hidrofilik polimer omurgası içerecek şekilde temsil edilir.

"Birleştirici kıvamlaştırıcılar" terimi, özellikle polimer bağlayıcı yüzey olmak üzere, boya bileşenleri ile koyulaştırıcı ile hidrofobik gruplar arasında birleştiricilerin, bağların oluşumuna dayanan kıvamlaştırma mekanizması ile ilgilidir. Böylece sürekli bir ağ oluşur ve bu da viskozitenin artmasına neden olur.



Şekil 2.14: AT Kıvamlaştırma Mekanizması.

Birleştirici kıvamlaştırıcıları temel etkileşimleri;

- Lateks partikül boyutunun etkisi.
- Lateks stabilizasyonunun etkisi.
- Lateks bileşiminin etkisi.
- Pigmentlerle etkileşim.
- Yüzey aktif maddelerle etkileşim.
- Çözücülerle etkileşim.
- Dağıtıcılarla etkileşim.

• Kıl/Hektorit Kıl

Mükemmel su direnci için koruyucu kaplamalar formüle ederken kıl, kıvamlaştırıcılar arasından uygun olan seçimdir. Hektorit kılı (HEC) temelde sodyum magnezyum lityum silikat tozudur. Uygulama kolaylığını korurken mükemmel süspansiyon özellikleri sunar. Hektorit kılı, endüstriyel ve otomotiv kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya gibi formüle edilmiş bir üründe reolojik özelliklerinin tam gelişimi için; Hektorit kılı, trombosit aglomeralarını parçalamak için ıslanmaya ve kesmeye tabi tutulmalıdır. Trombositler arasındaki spesifik yüzey yükü etkileri, reolojik özellikleri büyük ölçüde etkileyen topaklanmış bir jel ağının oluşmasına neden olur.

• Kıvamlaştırma Mekanizmaları

Hacim Dışlama Kalınlaştırıcılar, su ile şişen ve boyada yer kaplayan suda çözünür polimerler kullanır. Hidroksietil selüloz (HEC) gibi selüloz eterler bu kategoriye girer. Bu kıvamlaştırıcı türleri, zincir dolanması ve partikül topaklaşması yoluyla viskozite yaratır. Kıvamlaştırma yetenekleri, moleküler ağırlıkları ve boya formülasyonundaki konsantrasyonları ile doğru orantılıdır. Moleküler ağırlık ne kadar büyükse, o kadar verimli bir şekilde kalınlaşırlar.

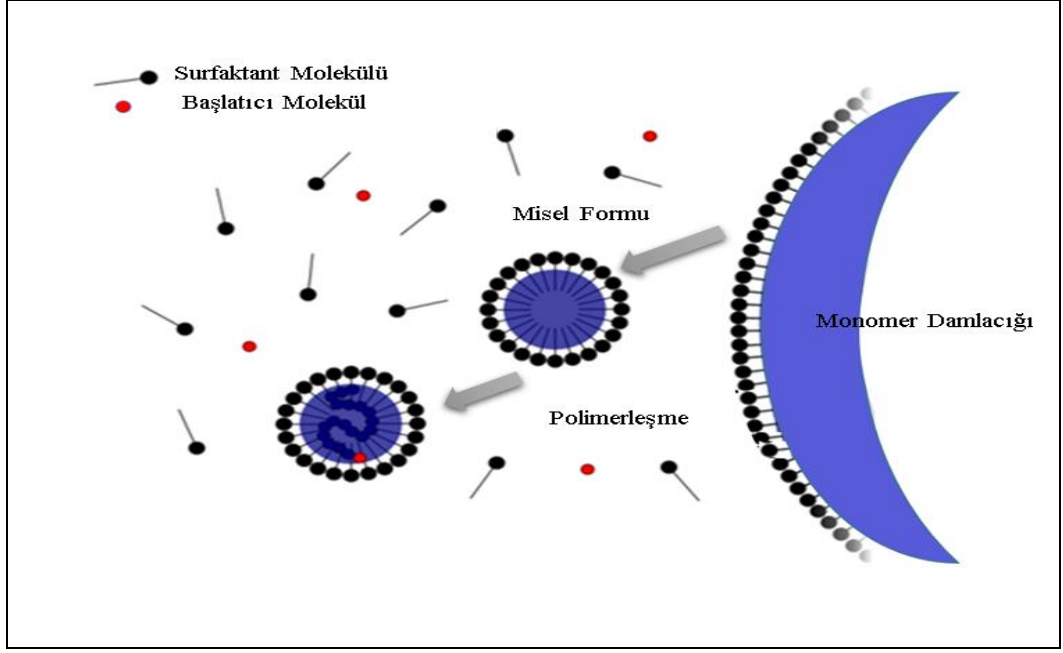
• Su Bazlı Sistemlerde Ortak Kıvamlaştırıcı Kombinasyonları

Her kıvamlaştırıcı grubu tipik olarak karakteristik reolojik etkilere katkıda bulunduğundan, özel performans gereksinimlerini karşılamak için kombinasyonlar kullanılabilir. Örneğin, dispersiyon öncesinde selüloz kıvamlaştırıcıların kullanılması

ve proses tamamlamada sıvı birleştirici kıvamlaştırıcı kullanılması, bu sınıftaki kalınlaştırıcıların ilave edilmesinin kolaylığından yararlanarak ve ayrıca uygulamada kolaylık sağlayacak olup, film yapısının optimizasyonunu mümkün kılar. Hektorit, kuru film su direncini korurken kutu içi stabiliteyi ve sarkma direncini optimize etmek için HEC ile birlikte kullanılır. Yüksek kesme ayarı için dispersiyon öncesi HEC ve sonradan ekleme birleştirici kıvamlaştırıcı kullanılması uygun olur. Her boya formülasyonu istenen performans ve uygulama özelliklerine göre farklı kıvamlaştırıcılar içerir. Bağlayıcı türlerine ve ürün PVC değerlerine göre de değişiklik gösterir. Yeni ürün geliştirilirken her ürün için kullanılan kıvamlaştırıcı ve bağlayıcı tipine göre reoloji paketi oluşturulur.

2.6. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, bir tür serbest radikal polimerizasyonudur. Emülsiyon polimerizasyonu, monomerler, yüzey aktif maddeler (emülsifiye edilmiş) ve suda çözünür başlatıcı kullanılarak suda gerçekleştirilir. Şekil 2.15'de gösterildiği gibi monomerler, emülsiyon damlacıklarının yüzeyine yönlendirilmiş yüzey aktif madde molekülleri ile su içinde emülsiyon haline getirilir ve emülsiyonu stabilize eder. Bu polimerizasyon, bir başlatıcı molekülün ayrışmasıyla başlayan bir zincir reaksiyonudur. Bu başlatıcı radikaller, monomerin çift bağına saldırır ve zincir radikalleri oluşturur. Bu radikaller, genişletilmiş zincir radikalleri üretmek için başka bir monomer molekülü ile reaksiyona girer. Zincir reaksiyonu, zincirlerin büyümesi rekombinasyon veya orantısızlık ile sona erene kadar yayılmaya devam eder [30, 31].



Şekil 2.15: Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması.

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomer karışımları uygun emülgatörlerin yardımıyla su içinde dağıtılır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu, suda çözünür başlatıcılar tarafından başlatılır ve misellerde meydana gelir. Hızlı reaksiyon vermesi, yüksek dönüşüm özelliğine sahip oluşu ve düşük fiyatlı olması avantajları arasındadır. Dezavantajları, surfaktantlar, kolloid koruyucular ve tuzlar oluşan filmin bütünlüğünü, optimum film performansını etkiler [2]. Emülsiyon polimerleri, sentetik kauçuk, termoplastikler, boyalar, bağlayıcılar, kaplamalar, yapıştırıcılar, zemin cilaları, derz sızdırmazlık malzemeleri, çimento ve beton katkı maddeleri, reolojik değiştiriciler, plastik pigmentler, kozmetik ürünler, biyomateryaller gibi çok yaygın uygulama alanlarına sahiptir [32].

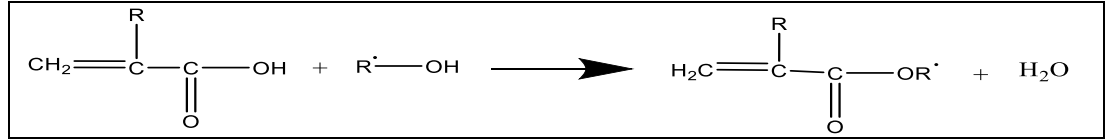
2.6.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Hammaddeler

- Monomerler

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile üretilen polimerler monomerlerden üretilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan en yaygın monomerler, etil akrilat, metil metakrilat ve butil akrilatın yanı sıra benzer şekilde davranan vinil asetat

ve stiren gibi akrilik olmayan monomerlerdir. Bunlar daha sonra bir su emülsiyonunda bir radikal başlatıcı kullanılarak polimerize edilir [30, 31, 33].

Monomerler, aşağıda gösterildiği gibi bir akrilik asit ile bir alkol arasında tersine çevrilebilir bir reaksiyonla hazırlanır:

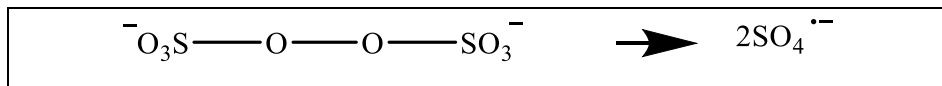


Şekil 2.16: Monomerlerin Polimerilize Edilmesi.

Bu polimerler stabildir, iyi pigment bağlama kapasitesine, dayanıklılığa, kimyasal dirence, darbe direncine sahiptir. Çok çeşitli kopolimerler üretilebilir ve monomerlerinin oranlarını değiştirerek, emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile çok çeşitli camsı geçiş sıcaklıklarına sahip bir dizi polimer üretilebilir [30, 31].

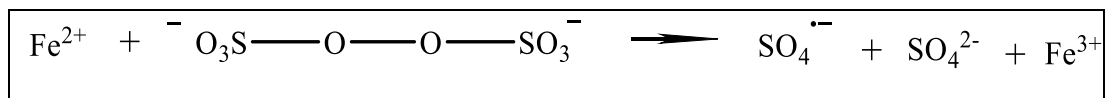
- Başlatıcılar (Suda çözünen peroksitler)

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcılar, suda çözünerek serbest radikal oluşturmalıdır. Serbest radikaller, sulu ortamda ısı ile yada sulu ortamda redoks sistemi ile meydana gelir. Genellikle kullanılan başlatıcılar (katalizörler), amonyum veya sodyum peroksidisülfat gibi suda çözünür peroksidik tuzlardır. Isı ile başlatmada, peroksidisülfat ayrışarak iki SO₄ radikali verir.



Şekil 2.17 : Peroksidisülfat Isı ile Ayrışma Reaksiyonu.

Redoks başlangıcında, bir elektron sağlamak için bir indirgeme ajanı (genellikle Fe²⁺ veya Ag⁺) kullanılır, bu da peroksidisülfatın bir sülfat radikali ve bir sülfat iyonu halinde ayrışmasına neden olur.



Şekil 2.18 : Peroksidisülfat İndirgenme Ajanı ile Ayrışma Reaksiyonu.

- Su

Su, miselleri dağıtmak ve ısılatmak için ortam olarak kullanılır. Emülsiyon polimerizasyon işlemi sırasında su, yüzey aktif maddeler ve başlatıcılar için bir çözücü ve ayrıca bir ısı transfer ortamı görevi görür [34].

- Sürfaktantlar (İyonik ve iyonik olmayanlar)

Emülsiyon yapıcı malzemeler olarak adlandırılabilir, karşılıklı itici polar ve polar olmayan uçlardan oluşan bir maddedir. Sürfaktanların amacı, suyun yüzey gerilimini azaltmak ve yüzeylerin ıslanmasını ve organik maddelerin suda emülsifiye edilmesini kolaylaştırmaktır. Emülsiyon polimerizasyonunda emülsiyon yapıcı maddeler, sulu ortamda misel adı verilen küçük kolloidal taneciklerden oluşur. Emülsiyon yapıcı, yüzey aktif bir malzemedir. Yapısında hidrofil(suyu seven) ve hidrofob (suyu sevmeyen) grupları vardır. Suyu seven hidrofil grupları suya doğru, suyu sevmeyen grupları (hidrofob) ise içeriye doğru, polimerleşmenin olacağı bölüme doğru yönelirler. Miselleri büyüklüğü ve sayısı kullanılan monomer iler emülsiyon yapıcı malzemenin cinsine ve miktarına bağlıdır. Emülsiyon yapıcı malzemeler, monomer damlacıklarının yüzeyinde absorplanır ve stabilizatör görevi görerek emülsiyonun bozulmaması sağlanır [2]. Emülsiyon sistemlerinde kullanılan surfaktantlar iyonik olan ve iyonik olmayan emülsiyon yapıcılar olarak gruplandırılabilir.

- Tampon görevi gören pH ayarlayıcıları

Tampon çözeltiler, pH'ı stabilize etmek için kullanılır. Bazı emülsiyon yapıcı malzemeler ve başlatıcılar pH'a duyarlıdır, bu emülsiyon polimerinin stabilitesini ve misel şekillenme özelliğini etkiler. Kopolimerizasyonlar, özel pH ayarlayıcı çözeltiler ilave edildiğinde meydana gelir. MAA, akrilik asit, pH ayarlayıcı olarak görev yaparlar. Boraks, sodium hidrojen fosfat, sodyum asetat ve sodyum bir karbonat tampon maddeler olarak kullnılmaktadır [2].

- Kolloid koruyucular

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kolloid koruyucuları, suda çözenen yüksek molekül ağırlığı olan malzemelerdir. Kullanılan en genel kolloid koruyucuları polivinil alkol, selüloz ve nişasta eterleridir. Kolloid koruyucular misellerin biraraya toplanmasını engeller ve emülsiyon polimerinin korunmasını sağlarlar.

- **Plastifiyanlar**

Polimere fleksibilite vermek amacıyla kullanılırlar. Di bütül veya di oktil maleat veya fumarate vinil asetatlı polimerler plastikleştirici monomer olarak kullanılır.

- **Birleştirici solventler**

Donma ve çözünme stabilitesini geliştirmek için birleştirici solventler kullanılır. Aynı zamanda filmin şekillenmesine ve performansını geliştirmeye katkısı vardır. Etilen glikoller ve propilen glikol solventleri oldukça etkilidir.

- **Zincir transfer ajanları**

Monomer karışımlarına ilave edilerek polimerin büyümesini ve molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla kullanılır [2,32].

2.6.2. Akrilik Emülsiyon Polimeri ve Literatür Özeti

Akrilik emülsiyon polimerleri, genel olarak akrilik asitlerin veya metakrilik asidin esterlerinden oluşur. Boya sanayinde pigment dispersiyonu, viskozite verebilme ve istenen reoloji profilinin elde edilmesi amacıyla kıvamlaştırıcı katkı malzemesi olarak kullanılırlar. Akrilik esterler ve metakrilik esterler oldukça farklı özelliklere sahiptir. EA ve MAA çift bağlarının reaktivitesiyle ayırt edilir. Reaksiyon başladıktan sonra bu çift bağlar birbirine bağlanır ve polimerizasyon meydana gelir. Akrilik reçineler iki gruba ayrılabilir. İlk grup poliakrilatlar olarak adlandırılır. Bu gruplar, akrilik veya metakrilik esterlerin çift bağları yoluyla polimerize edilmesiyle hazırlanır. Diğer bir işlem, emülsiyon polimerizasyonudur, monomer karışımları, uygun emülsiyonlaştırıcılar yardımıyla suda dağıtılır. Su bazlı akrilik dispersiyonlar genellikle emülsiyon yoluyla hazırlanır [33]. Polimerler için yapı taşları görevi gören akrilik asit ve metakrilik asit esterleri monomer olarak adlandırılır. Akrilik ve metakrilik esterlerle birleşik polimer oluşturabilen diğer yapı bloklarına komonomer adı verilir [34]. Kullanılan akrilik asit ve metakrilik asit miktarı, polimerin sertliğini, özelliklerini, esnekliğini, kimyasal direnci ve film oluşumunu etkiler [35]. Bu ürünler, biri karboksil içeren iki veya daha fazla monomerle birlikte emülsiyon halinde kopolimerize edilerek üretilir. Bileşenler, kıvamlaştırıcı olarak kopolimerizasyon

kolaylığı ve nihai performansa göre seçilir. MAA, EA, BA, 2 EHA ve MMA kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonu ile yüksek moleküler ağırlıklı ve yüksek katı içerikli polimerler sentezlenebilir. Diğer bir avantaj, reçinenin düşük viskoziteye sahip olması ve dolayısıyla suyun buharlaşmasıyla hızlı hava kurumasına izin vermesidir [36].

Literatürde genel olarak ASE ve HASE ürünlerinin üretimi için EA ve MAA komonomerleri kullanıldığı yer almaktadır. [37-41]. EA, hidrofilik yapı ile ve ölçülen T_g arasında en iyi dengeyi sağladığı için tercih edilmektedir. MAA, akrilik asitten (AA) daha az suda çözünür olduğu ve bu nedenle emülsiyon polimerine daha kolay şekilde ilave edildiği için seçilmektedir [42]. ASE omurgası, çözünürlük sağlayan hidrofilik bir kopolimer ile pek çok uygulamada kıvamlaştırma performansını artıran ve polimerin hidrofobik latekse adsorpsiyonunu destekleyen hafif suda çözünmeyen bölümlerden oluşur. Hidrofilik segmentler genellikle akrilik asit veya alkil akrilik asit iken suda çözünmeyen segmentler genellikle akrilatlardır [37]. Ko-polimerin omurgası ağırlıklı olarak hidrofiliktir çünkü yüksek pH'ta suda çözünür hale getirmek için yeterli karboksil anyonu içerir. Ancak EA biraz hidrofobiktir. Bu nedenle, etil akrilat yeterince bloke olduğunda, hidrofobik birleşmeyi destekleyecektir [43].

Bu çalışmada EA alternatif olarak BA ve 2EHA monomerleri kullanılarak farklı kombinasyonlarda ASE tipi kıvamlaştırıcı sentezlenmesi amaçlanmıştır. MAA T_g değeri daha yüksek, EHA daha hidrofobik yapıda, BA, EHA'ya göre arada suda çözünürlüğe ve T_g 'ye sahiptir [42]. EA'nın yerine alternatif monomerlerin kullanılması ile elde edilen polimerlerin çalışma mekanizmaları farklı olacağından farklı pH'larda farklı viskozite verebilme kabiliyeti göstererek farklı avantajlar sağlayabilir. Verbrugge, MAA ile BA, EA, EHA, MMA ve stiren (S) hidrofobik monomerlerini kullanarak, elde edilen karışımları incelemiştir. Yaptığı çalışmada polimerlerin şişme derecesinin, polimerin hidrofilikliği ile ilişkili olduğunu doğrulamıştır. Polimer bileşiminde bulunan MAA'nın % 'sine göre polimer hidrofilik yapısı değişmektedir. Lateks partiküllerinin şişme derecesinin kullanılan komonomer tipine göre değişen T_g 'lerine daha az ölçüde bağlı olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca MAA kullanımına bağlı olarak hidrofilik özellik arttırıldığında polimer moleküllerinin çözündüğü bulunmuştur. MAA'nın asit gruplarının nötralize edilmemiş durumundan nötrleştirilmiş durumuna geçişi sonucu olarak hidrofilik özelliği artmaktadır. Polimer moleküllerinin nihai çözünmesinin meydana geldiği de bulunmuştur [44].

Nishida vd., MAA'nın maksimum ağırlıkça % 25'inde, MMA ve MAA'nın emülsiyon kopolimerizasyonunun kesikli ve yarı sürekli proseslerini araştırmıştır. Alkali şişebilen karboksilatlı latekslerin emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon işleminin karboksil gruplarının dağılımını etkilediği ve bunun da latekslerin alkali şişmesini ve çözülme davranışlarını etkilediği bulunmuştur. Kesikli işlemle hazırlanan MMA-MAA kopolimer lateksleri, partikül içinde karboksil grupları daha az homojen dağılımda olup, viskozitede orta derecede artış, ardından artan pH ile yavaş düşüş sergilemiştir. Monomer besleme oranının maksimum polimerizasyon hızından çok daha düşük olduğu yarı sürekli işlemle hazırlanan kopolimer lateksleri, partikül içinde karboksil gruplarının daha düzgün dağılımını içermekte olup, viskozitede büyük bir artış ve ardından artan pH ile hızlı bir düşüş sergilemiştir. MAA içeriği% 15, 20 ve 25 olan yarı sürekli latekslerin sergilediği olağanüstü viskozite artışlarının, hidrojen bağları nedeniyle çekici kuvvetlerle ayrılmış karboksil gruplarından kaynaklanan itme kuvvetlerinin dengesine bağlı olduğu bulunmuştur. Diğer yandan parti lateksinin viskozitesindeki orta dereceli artış, sınırlı şişmeye ve partiküller arasındaki orta dereceli etkileşime atfedilmiştir. Bu iki monomer arasındaki reaktivite oranındaki farklılığa bağlı olarak, kopolimerin kesikli proses ile partiküller içinde daha az homojen karboksil grupları dağılımı içerdiğini ve pH yüksek olduğunda orta düzeyde viskozite artışı olduğunu tespit etmiştir [45].

Başka bir çalışmada Loncar ve ark. EHA:AA ve EHA:MAA ile polimerizasyonunun kinetiğini incelemiştir. Kopolimerizasyon kinetiğinin tanecik boyutu ve stabilitesini etkilediğini doğrulamıştır. MAA'nın AA'ye göre daha az hidrofilik olmasından dolayı polimere büyük ölçüde katıldığını göstermiştir. EHA / AA sistemi için AA monomeri, hidrofil yapısıyla sulu fazda daha etkin bölünmesi nedeniyle tanecik yüzeyinde daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur [42].

Shay vd., emülsiyon polimerizasyon koşulları ve katkı malzemeleri kullanım oranlarının lateks polimerlerin fiziksel özellikleri üzerine olan etkisini incelemiştir. Çalışmalarında sabit bir HASE terpolimer bileşimi kullanarak, on iki bağımsız reaksiyon değişkeninin işleme sırasında lateks stabilitesi üzerindeki etkileri ile emülsiyon özelliklerini (pH, partikül boyutu, viskozite ve THF çözünürlüğü ile kurutulmuş polimer) değerlendirmiştir. Artan bileşen konsantrasyonu ile kopolimerize edilebilir yüzey aktif maddenin fonksiyonu olarak lateks viskozitesinde artış, reaktör taneciklerinde ve kaplamada azalma ve çapraz bağlama monomeri ve zincir transfer

maddesinin fonksiyonu olarak sulu çözelti viskozitesinde bir azalma tespit edilmiştir [46].

Jenkins vd. çeşitli hidrofobik monomerlerin T_g ve suda çözünürlüğünün ASE polimerlerinin reolojisi üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışmalarda hidrofobik monomer olarak BA, EA, MA, MMA ve S kullanılmıştır. Alkali çözünür birleştirici emülsiyon polimerlerinin sulu çözelti reolojisi üzerindeki etkisi, kararlı basit kesme, salınımlı kesme ve uzama kaymasında incelenmiştir. Makromonomer yapısı (hidrofob boyutu ve yapısı, çift bağ yapısı ve moller, hidrofob ve çift bağ arasındaki etkileşim), karboksilik asit monomer konsantrasyonu, polimer camsı geçiş sıcaklığı ve polimer omurgasındaki monomerlerin suda çözünürlüğü sulu çözelti reolojisini etkilemektedir. Karmaşık yapıya sahip büyük molar hacimli hidrofoblar ile yapılan polimerler, daha küçük hidrofoblar ile yapılan polimerlere göre daha yüksek viskozite verebilme gücü, düşük kesme viskozitesi, kesme ile inceltme viskozitesi ve viskoelastisite (yani özellikler, kesme gerilimine daha az bağımlıdır) gösterir. Optimal değerler, karboksilik asit ve makromonomer konsantrasyonlarının yanı sıra polimerin suda çözünürlüğü ve camsı geçiş sıcaklığı için mevcuttur. Reolojik verilerle tutarlı olarak, statik ışık saçılım verileri, karmaşık hidrofoblar içeren polimerlerin, moleküler dispersiyonu arttırmak için seçilen karışık çözücü içinde bile toplandığını ve çözelti içinde birleştirici makromonomer içermeyen polimerlere göre çok daha büyük görünür moleküler ağırlığa sahip olduğunu göstermektedir. Polimerlerin T_g değerlerinin arttırılıp, suda çözünürlüğünün azaltılmasının karboksilik gruplar nötrleştirildiğinde viskozite verebilme gücünü düşürdüğü gözlenmiştir [47].

Ng ve arkadaşları modifiye edilmemiş polimer ve modifiye edilmiş hidrofobik polimerin birleştirici mekanizmalarını incelemiştir. HASE polimerlerinde hidrofobik makromonomer, hidrofobik bölgelerin sulu bölgelere maruziyetini en aza indirmek için etil akrilat bloklarla etkileşime girmektedir, bu etkileşimin polimer-çözücü etkileşimini geliştirip ve modifiye edilmemiş polimere göre daha küçük kümeler oluşturduğu gözlenmiştir. Örtüşen küme konsantrasyonu aşıldığında, hidrofobik olarak modifiye edilmiş sistemde daha küçük boyutta ancak daha fazla sayıda polimer kümesinin varlığı, daha fazla ilişkili alan nedeniyle kümeler arasında bağlantı olasılığını verir. Polimer kümeleri arasındaki bu moleküller arası etkileşimler, güçlü bir polimer ağı oluşturur. Hidrofobik birleşme yoluyla geçici ağı oluşumu, reolojik özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunur [43].

Abdala vd., poli-etilakrilat-ko-metakrilik aside bağlanmış alkil hidrofoblu makromonomerlerden oluşan hidrofobik olarak modifiye edilmiş birleştirici polimerin çözelti reolojisi üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Özellikle, değişken oranlarda MAA kullanılarak, EA ile polimer omurga bileşimine olan etkisi incelenmiştir. MAA monomerinin konsantrasyonunun, polimer viskoelastisitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Düşük MAA içeriğine sahip polimerler, yüksek MAA içeriğine sahip polimerlere göre daha düşük viskozitelere ve dinamik elastik modüle neden olan daha küçük hidrodinamik boyuta sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma polimer bileşiminin birleştirici polimerlerin reolojisi üzerindeki etkilerinin kapsamlı analizini sağlar. Polimer omurga bileşiminin etkileri, MAA ve EA'nın nispi oranlarının değiştirilmesiyle açıklanırken, asılı makromonomerinki, konsantrasyonu değiştirilerek incelenir. Omurgadaki MAA oranındaki artış, daha yüksek viskoziteye ve zincir boyutunda eşlik eden artışla tutarlı olarak viskoelastik özelliklerde artışa yol açar. Daha yüksek MAA konsantrasyonlarında, viskozite ve viskoelastik özelliklerde maksimum gözlenir. Bu tür bir davranış, artan zincir boyutunun birleşik etkilerine, olası zincir esnekliği kaybına ve artan MAA içeriği ile ortaya çıkan bloklu EA gruplarının kümelenmesinden azalan katkılara atfedilebilir [37].

Snaparek ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışma ile MAA ve yumuşak komonomer olarak EA ve sert komonomerler olarak farklı miktarlarda MMA veya S kullanarak emülsiyon kopolimer serileri sentezlenmiştir. Sabit MAA içeriğinde partikül şişmesi ve hidroplastikleşme derecesinin, polaritesinden dolayı sert komonomer içeriğinden etkilendiği gösterilmiştir. Parçacık şişmesinin neden olduğu viskozite artışı lateks malzemenin kalınlaşmasını güçlü bir şekilde etkiler ve aynı zamanda komonomer polaritesine de bağlıdır. Su bazlı boyalarda bağlayıcı olarak kullanılan latekslerde, fonksiyonel gruplar (örneğin karboksil olanlar) çapraz bağlanma için lokus görevi görür ve koloidal stabiliteyi kontrol eder. Bunun yanı sıra, polar fonksiyonel gruplar su bazlı boya araçlarının en önemli uygulama özelliklerini, yani bağlayıcının film oluşumunu ve boyanın akış davranışını etkiler. Parçacık yüzeyinin hidroplastikleşmesinin kapsamı, yalnızca ayrılmış karboksilik grupların içeriğine değil, aynı zamanda ana polimer zincirinin kimyasal bileşimine de bağlıdır. Ayrılmış karboksilik grupların yüzey hidroplastikleştirmesi ile minimum film oluşturma sıcaklığını düşürme üzerindeki etkisi, polimer zincirleri daha hidrofilik olsaydı, yani MMA içeren kopolimerlerde çok daha belirgin bulunmuştur. MFFT sonuçlarının titrasyon eğrileri, zeta-potansiyel ölçümleri ve kopolimer latekslerin akış

davranışı ile iyi korelasyonlu olduğu bulunmuştur. Hidroplastikleşme, partikülün su ile şişmesine dayandığından, buna lateks viskozitesinde güçlü artış eşlik eder, her iki fenomen de kopolimerdeki karboksil gruplarının içeriğine ve komonomer polaritesine bağlıdır. Partikül şişmesinin aynı zamanda birleştirici koyulaştırıcılar ile lateks kalınlaşmasını kontrol eden önemli faktör olduğu da kanıtlanmıştır [48].

Moraes vd. (2010), MAA'nın MMA, BA veya EHA ile kopolimerizasyonuna dayalı olarak HASE ürününün sentezini ve özelliklerini etkileyen ana faktörleri belirlemek amacıyla EA'nın tam ikame olasılığını araştırmışlardır. Çalışmalarında MAA-ko-MMA ve MAA-ko-BA kopolimerlerinin iyi performanslar (yani viskozite ve şeffaflık) sağladığını, kopolimer MAA-co-EHA, uygulama pH'ında şeffaflığı uygun bulunmamıştır [42].

T.V. de Souza ve arkadaşları alkali çözünür lateks kıvamlaştırıcılarında bulunan karboksil gruplarının nötrleştirilmesinin sonucu olarak görünür viskozite artışını DLS kullanımı ile kontrol ederek, viskozite artışı ile gözlemlenen değişiklikleri izlemiştir. Reometrinin, bu maddelerin reolojik aktivitesini izlemek için kullanılan ana yöntem olduğunu belirtmiştir. Sonuçlar, bu alanda kullanılan kondüktometri, türbidimetri ve reometri gibi klasik yöntemlerle doğrulanmıştır [49].

Alkali çözünür reçineler, hem hidrofobik kısımlar hem de karboksilik asit fonksiyonel grupları içeren özel polimerik yüzey aktif madde türüdür. İyonizasyon üzerine, ASE'ler lateks partiküllerine elektrosterik stabilizasyon sağlar, böylece lateks stabilitesini korurken veya geliştirirken geleneksel yüzey aktif maddelerin azaltılmasına veya hatta ortadan kaldırılmasına izin verir. ASE'nin kurutulmuş filmdeki dağılımı, lateks polimer ile karışabilirliğine bağlıdır. Karışım sistemindeki varlığının, film oluşturma sürecini ve dolayısıyla ASE içeren lateks karışımlarına dayalı boya ürünlerinin performans özelliklerini değiştirmesi beklenmektedir. Wu ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, yüksek T_g 'li, ASE, poli (stiren/alfa-metilstiren/akrilik asit) terpolimerinin lateks ve boya filmlerinin özelliklerine etkilerini incelemiştir. ASE'nin yokluğunda ve varlığında yumuşak akrilik lateksin film oluşumu, çeşitli analitik teknikler kullanılarak değerlendirilmiştir. Beklendiği gibi, ovma direnci, ıslak yapışma ve blok direnci gibi boya özellikleri ASE'nin eklenmesinden etkilenmiştir. Sonuçlar, ASE içeren lateks ve boya filmlerinin yapısı ve yüzey morfolojisinin yanı sıra bunların mekanik ve performans özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin yeni bilgiler sağlamıştır. Yüksek T_g ASE'nin dahil edilmesi gerilme mukavemetini arttırıp, lateks filmin uzamasını azaltmıştır. Boya

formülasyonundaki ASE, blok direncini artırıp, su direncini, ıslak yapışmayı ve ovalama direncini düşürmüştür [50].

Son yıllarda, suda çözünür polimerler sınıfından hidrofobik olarak modifiye edilmiş alkali çözünür emülsiyonlara ilgi daha fazla artmıştır. ASE'lerden farklı olarak HASE tip emülsiyonlarda çözelti içinde hidrofobik grupların bağlandığı polimerik bir ağ ile suda dağılabilen makromoleküller oluşur. HASE kıvamlaştırıcıların maliyet, kullanım kolaylığı ve kullanım açısından birçok avantajı vardır. Hidrofobik gruplar omurga zincirine rastgele, blok temelli bir şekilde veya bir terminal zincir ucunda eklenebilir. HASE'nin polielektrolit omurgası MAA kopolimeri (omurganın suda çözünür segmenti) ve EA, BA tarafından oluşturulur. HASE polimerleri, yaklaşık 200.000–250.000 Da gibi orta derecede yüksek bir moleküler ağırlığa sahiptir [51]. HASE polimerleri, çeşitli sektörlerde yüksek kıvamlaştırma verimliliği ve teknik performansları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Rosa Vitiello ve arkadaşları 2020 yılında HASE sulu karışımlarının mikroyapısına ve reolojisine odaklanarak, bir yandan bu özellikleri etkileyen spesifik polimer moleküler özelliklerini, formülasyonda ek bileşenin varlığının etkileri ve HASE fizikokimyasal karakterizasyonu ve ana yöntemleri için yapılan çalışmaları araştırmışlardır [52]. HASE polimerlerinin reolojik davranışının, birçok faktöre bağlı olduğu, özellikle reolojik özelliklerin, polimerin çözüldüğü sürekli fazdan etkilendiği ve sulu alkali ortam kullanıldığında, polimerik omurganın hidrofilik hale gelip, çözüldüğü tespit edilmiştir.

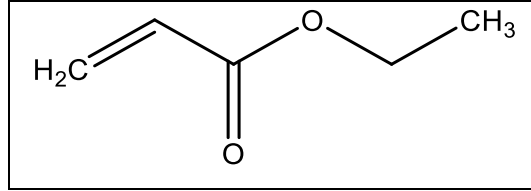
3. MATERİYAL VE METOT

Su bazlı boyalarda katkı malzemesi olarak kullanılan ASE akrilik kıvamlaştırıcıların sentezi, karakterizasyonu ve ASE tipi kıvamlaştırıcıların su bazlı boyalarda performansı ve reolojisi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Farklı monomerler ve kullanım oranları denenerek ASE sentezlenmiştir. Sentezlenen alkali çözünebilir emülsiyonları su bazlı boya formülasyonunda kıvamlaştırıcı katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tüm emülsiyonlar ve boyalar fiziksel, kimyasal ve mekanik performanslar açısından değerlendirildi.

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

- Etil Akrilat

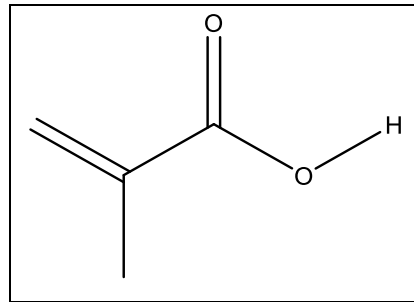
Akrilik asidin etil esteri olan organik bir bileşik olmakla birlikte keskin kokusu olan renksiz bir sıvıdır. Etil Akrilat Dow'dan temin edilmiştir.



Şekil 3.1: Etil Akrilat Molekülün Yapısı.

- Metakrilik asit

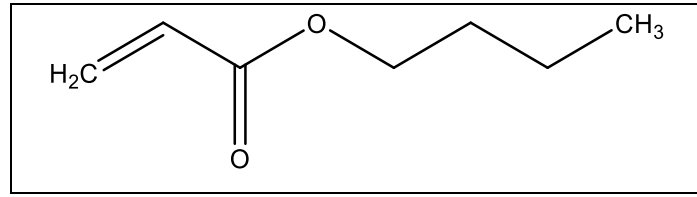
Berrak renksiz bir sıvıdır ve suda çözünür. Polimerizasyon işlemi sırasında elektrosterik stabilizasyon sağlar. Metakrilik asit Dow'dan temin edilmiştir.



Şekil 3.2: Metakrilik Asit Molekülün Yapısı.

- Bütıl akrilat

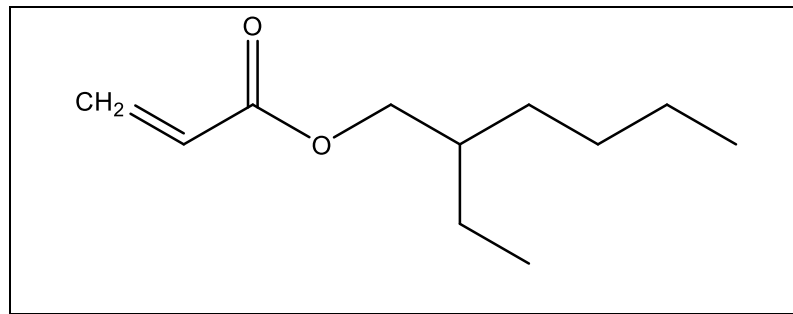
Karakteristik meyvemsi bir kokuya sahip berrak renksiz bir sıvı, akrilik asidin butıl esteridir. Çoğu organik çözücü ile kolaylıkla karışabilir. Kolayca polimerize edilir ve monomerin seçimine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak çok çeşitli özellikler gösterir. Butıl akrilat, $C_4H_9O_2CCH = CH_2$ formülüne sahip organik bir bileşiktir. Kimyasal yapısı Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Bütıl Akrilat Dow'dan temin edilmiştir.



Şekil 3.3: Bütıl Akrilat Molekülün Yapısı.

- 2-etilhekzil akrilat

Sentezlenen polimeri emülsiyon haline getirmek için kullanılan başka bir monomerdir. Kolayca polimerize edilir ve monomerin ve reaksiyon koşullarının seçimine bağlı olarak bir dizi özellik gösterir. Emülsiyon polimerlerine yüksek su direnci, düşük sıcaklık esnekliği ve mükemmel hava koşullarına ve güneş ışığına karşı direnç sağlar. T_g değeri $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Kimyasal yapısı Şekil 3.4'te gösterilmiştir. 2-etilhekzil akrilat Dow'dan temin edilmiştir.

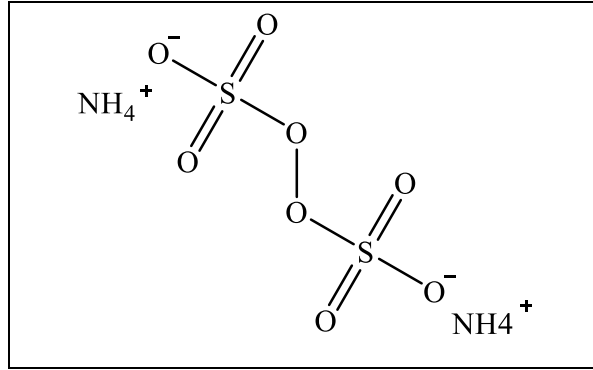


Şekil 3.4: 2-Etilhekzil Akrilatın Yapısı.

- Amonyum persülfat

Polimerizasyonda molekül yapısı ısıyla harekete geçen bir başlatıcı olarak kullanıldı. Görevi, polimerizasyonu sağlamak için serbest radikallerin üretilmesidir.

Acar Kimya'dan temin edilmiştir. Min. $\geq$ % 99 katı formda olup, moleküler formülü $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve molar kütlesi 228,2 g/mol'dür.



Şekil 3.5: Amonyum persülfat mokeküler yapısı.

- Sodyum Lauril Sülfat

Yüzey aktif madde olarak kullanılır, iyi emülsifiye etme özelliği sağlar. BASF firmasından temin edilmiştir.

3.2. Su Bazlı Boya Denemelerinde Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada boya formülasyonunda dolgu maddesi olarak 5 mikron kalsit ve kaolin kullanılmış ve ilgili maddeler OMYA Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan dolgu malzemelerinin kırılma indisi 2.70'tir. Beyaz pigment olarak rutil tipte titanyum dioksit kullanılmış ve Dupont Türkiye Kimyasal Ürünler San. ve Tic.Şti.'den temin edilmiştir. Akrilik-stiren kopolimer bağlayıcı olarak PRIMAL CM-219 EF emülsiyonu ile Natrasol 250 HBR, orta yüksek molekül ağırlıklı su ile taşınan sistemlerin genel kalınlaşması için yararlı olan yüksek kıvamlaştırma etkinliğine sahip selülozik polimer kullanılmıştır. İkisi de Dow Chemical Company'den tedarik edilmiştir. Sodyum heksametafosfat Calgon ticari adıyla Acar Kimya'dan temin edilip, su yumuşatma amacıyla kullanıldı. BYK 037, mineral yağ emülsiyon bazında, silikon içeren köpük kesici olup, Feza Ticaret'den temin edildi, köpük önleyici katkı maddesi olarak kullanıldı. Dispersiyon ajanı olarak poliakrilat amonyum tuzu olarak Coatex P 90 kullanılmış olup, Ata Kimya'dan tedarik edilmiştir. Birleştirici solvent olarak ester alkol yapıda 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol monoizobütirat içerikli Texanol kullanıldı ve Eastman firmasından temin edildi. Donma önleyici solvent olarak mono etilen

glikol kullanılmıştır, Arkem firmasından temin edilmiştir. Kullanılan biyositin ticari adı Acticide'dir ve Thor GmbH firmasından temin edilmiştir. Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcılarına referans olması için Rohm and Haas firmasından tedarik edilen ASE yapıda Acrysol ASE-60 hammaddesi kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları

3.3.1. Viskozimetre

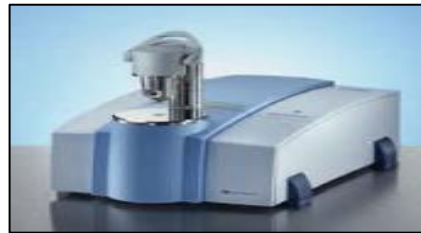
Sentezlenen ASE kalınlaştırıcılar ile bu kalınlaştırıcıların kullanıldığı boyaların viskozitesini ölçmek için farklı viskozimetreler kullanıldı. Düşük kesme akışı için Brookfield Model DV-II, orta kesme akışı ölçmek için Krebs Units KU-2 Stormer, yüksek kesme akışını ölçmek için ICI Cone&Plate viskozimetresi kullanılmıştır.



Şekil 3.6: Brookfield, Krebs Unit ve ICI Cone Viskozimetreleri.

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR)

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcılarının yapıları Fourier Transform Infrared (FTIR, Bruker Alpha Platinum ATR) spektroskopisi ile karakterize edildi



Şekil 3.7: Bruker Alpha Platinum ATR cihazı.

IR radyasyonu bir numuneden geçirilir. Kızılötesi radyasyonun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı geçirilir. Örnek analizlerinde fonksiyonel grupların belirlenmesi ile kullanılmıştır. Çalışma mekanizması moleküllerin IR ışınlarının ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) adsorpsiyonu ile titreşim ve dönme seviyelerine uyarılmasına dayanır. Dalga sayıları Fourier matematiksel modelleme yöntemi ile elde edilir. Bu yöntemle, fonksiyonel molekül grupları tanımlanarak analiz gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerlerin moleküler ağırlığını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. GPC bir fraksiyonlama tekniğidir, yalnızca ortalama değerleri değil aynı zamanda moleküler ağırlıkların tam dağılımını da belirler. Tüm moleküler ağırlıkları Waters 2414 marka jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir. GPC, 40°C 'de ve tetra hidro furan kullanılarak 1 ml/dakikalık bir akış hızında çalıştırıldı. Kullanılan kolonlar Styragel HR4 E, HR 3 ve HR4'dür. ASE kalınlaştırıcıların mutlak moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı bu cihaz vasıtasıyla bulunmuştur.



Şekil 3.8: Waters 2414 marka GPC cihazı.

3.3.4. Renk ölçüm spektrofotometresi

X-Rite, bir renk ölçüm spektrofotometresidir. X-Rite spektrofotometresinde renk standartlarının oluşturulması, renk ve örtücülük ölçülmesi ve verilerin yedeklenmesi işlemleri yapılır. Yansıyan renk, opaklık, güç, iletilen renk gibi

özellikler için kullanılır. Opaklık ve örtücülük kart okutma işlemleri için çalışmalarda kullanılmıştır. Opaklık, parlak Y yansımasının, test substratının daha açık alanına oranı olarak ifade edilir.



Şekil 3.9: X-Rite Spektrofotometresi.

3.3.5. Grindometre

Boya formülasyonundaki dolgu maddelerinin ve pigmentlerin dispersiyon kalitesi, optimum dağılım için çok önemlidir. Boya dispersiyonunda dispersiyon inceliğini belirlemek ve büyük boyutlu partiküllerin tespiti için Sheen marka grindometer ile boya formülasyonlarının ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deney, derin uca küçük hacimde bir boya formülasyonu yerleştirmekten ve sıg uca doğru düz bir sıyrıcıyla çizmekten oluşur. Büyük boyutlu parçacıkların ve izlerinin görüldüğü ölçekte konum, dağılımın belirlenmesi için derecelendirilebilir.



Şekil 3.10: Grindometre.

3.3.6. Parlaklık Ölçer Cihazı

Boya uygulanmış cam yüzeylerin parlaklık ölçümü, BYK Gardner marka taşınabilir parlaklık ölçer ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11: Taşınabilir parlaklık ölçer.

3.3.7. Reometre

Reoloji ölçüm ve takibi için farklı kesme hızlarında viskozite ölçümlerinin yapılması için Lamy RM 100 Touch Viskozimetresi kullanılmıştır. Visco-RM yazılımı kullanılarak DIN11 spindle ile kesme hızı-viskozite ölçümü yapılmıştır.



Şekil 3.12: Lamy RM 100 Touch Viskozimetresi.

3.3.8. Malvern Mastersizer 2000 Model Malvern Partikül Sayacı

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların boyut dağılımları Malvern Mastersizer 2000 Model Malvern Partikül Sayacı kullanılarak belirlendi.



Şekil 3.13: Malvern Mastersizer 2000 Model Malvern Partikül Sayacı.

3.3.9. Diferansiyel saçılma kalorimetrisi analizi

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların DSC eğrileri, Perkin Elmer DSC 6000 cihazıyla azot atmosferinde -20 - 140 °C aralığında 10 °C/dak ısıtma hızı ile belirlendi. DSC yöntemi, camsı geçiş sıcaklığının ölçümünü sağlar, ısı miktarının kantitatif ölçümü yapabilir. DSC’de numuneler aynı sıcaklıkta tutularak ısı akışındaki farklılık sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildi. Polimerdeki camsı geçiş sıcaklığı (T_g), faz geçişlerinin en önemli türüdür. Camsı geçiş sıcaklığı, polimerin, kırılğan camsı formdan kauçuksu esnek forma dönüştüğü sıcaklıktır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar, bu sıcaklıkta veya birkaç derece içinde, belirli bir ısı, ısı genleşme katsayısı, serbest hacim gibi özellikleri hızla değişir. Polimerlerin mekanik davranışları camsı geçiş sıcaklığında önemli derecede değiştiğinden polimerlerin karakterizasyonu için önemli bir parametredir.



Şekil 3.14: Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı.

Karışımların ve rastgele kopolimerlerin saf bileşenlerinin bilinen özelliklerinden T_g değerinin hesaplanması için birkaç yaklaşım önerilmiştir. Her ne kadar detayları farklı olsa da önerilen yaklaşımlar temel olarak termofiziksel özelliklerin ele alınmasına dayanmaktadır. Amorf karışımların ve rastgele kopolimerlerin T_g değerlerini hesaplamak için kullanılan en yaygın denklemlerden biri Fox eşitliğidir.

$$1/T_{g,mix} = \sum w_i/T_{g,i} \quad (3.1)$$

Eşitlikte $T_{g,mix}$ ve $T_{g,i}$, karışımın ve bileşenlerin camı geçiş sıcaklığını, w_i ise i bileşenin kütle kesrini belirtmektedir. Fox eşitliği deneysel bulgulardan elde edilmiştir.

3.3.10. Dört Taraflı Film Aplikatörü Cihazı

Boyayı bir yüzeye homojen bir şekilde eşit olarak yaymak için bir film aplikatörü kullanılır. Boya filmi test etmek için standart prosedür, genellikle güç kartlarını gizleyerek, maddenin standartlaştırılmış bir test filmi oluşturmaktır. Dört taraflı film aplikatörünün, dört farklı sabit kalınlığa sahip boya filmlerini uygulamak için dört uygulama tarafı vardır. 150 ve 200 mikron boya filmleri elde etmek için Sheen marka dört taraflı film aplikatörü kullanıldı.



Şekil 3.15: Dört Taraflı Film Aplikatörü.

3.3.11. QUV Yaşlandırma Cihazı

Boyaların UV dayanım performansının test edilmesi için Q-Panel firmasına ait QUV Model QUV/Spray Yaşlandırma cihazı kullanılmıştır. QUV cihazında kullanılan

UV lambaya göre test süresi ayarlanır. Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların kullanıldığı boyalarda UV-B lambalar kullanılarak 400 saat test edilmiştir. UV-A ışınının dalga boyu 320-380 nm, UV-B ışınının 280-320 nm dalgaboyunda bulunmaktadır. Işık şiddeti 0,80 W/m² olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.16: QUV/Spray Yaşlandırma Cihazı.

3.3.12. Yaş Ovma Direnci

Boya kaplanmış yüzeylerin fırça, sünger veya diğer yollardan kaynaklanan aşınmaya karşı direncinin test edilmesi amacıyla yaş ovma direnci testi yapılır. Yaş ovalama direnci testi, boyaların leke direncini etkileyen yıkanabilirliği ve ilgili özellikleri inceler. Islak ovalama direnci testi EN ISO 11998: 2006 Boyalar ve vernikler - Kaplamaların yaş sürtünme direnci ve temizlenebilirliğinin belirlenmesi normuna göre siyah PVC paneller üzerine boyalar 200 µm ıslak uygulanır.



Şekil 3.17: Sheen Yaş Ovma Direnci.

28 günlük kürlemenin ardından paneller tartılır ve test makinesine yerleştirilir. Sheen marka Aşınma Ovma Test Cihazı bu test için kullanılır ve Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Bu test için “3M Scotch Brite 7448” pedleri kullanılır ve yıkama sıvısı

teste başlamadan önce manuel olarak uygulanır. Test, 200 fırçalama döngüsünden sonra değerlendirme için bitirilir. Yıkama/ovma direncinin değerlendirilmesi, normlara göre kütle kaybı ve mikron kalınlık kaybı hesaplanarak yapılır.

3.3.13. Sertlik Testi

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların kullanıldığı boyaların sertliği EN ISO 1522: 2006'ya göre König prosedürüne göre yapılarak, değerlendirilmiştir. König'e göre boya filmi üzerinde salınan bir sarkacın sönümlemesinin ölçülmesine dayanmaktadır. Sarkaç sapmasının yavaşlaması için saniye cinsinden süre (sönümleme süresi) belirli bir değere kaplamanın sertliği olarak alınır. Test için Braive marka König, Persoz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.18: Braive Sertlik Cihazı.

3.4. ASE Kıvamlaştırıcı Sentezi

ASE kıvamlaştırıcı sentezi emülsiyon polimerizasyonu ile 2 L'lik bir cam reaktörde gerçekleştirildi. Reaktör, kontrollü bir sıcaklık banyosuna ve azot atmosferi altında bir geri akış kondansatörüne bağlanan sıcaklık kontrol ceketli ile kurulmuştur. Monomerlerin molar kullanım oranı, polimer solüsyonlarının şeffaflığını mümkün olan en yüksek uygulama viskozitesi ile eşleştirmek amacıyla ASE kopolimerleri (MAA:EA, MAA:BA ve MAA:EHA) için değiştirildi. Emülsiyon Tankına 288 gr destile su ile yüzey aktif madde (2,57 gr sodyum lauril sülfat) 0,01 g hassas terazide tartılmış ve reaktöre eklenmiştir. Su-yüzey aktif madde karışımı karışırken, ön emülsiyon, 1 L'lik bir cam beherde hazırlandı.



Şekil 3.19: Emülsiyon Polimerizasyonu Sentez Düzenegi.

Tablo 3.1: ASE kalınlaştırıcı Ağırlıkça % Sentez Formülleri ve Toplam Monomer Yüzdesi.

g %	ALT1	ALT2	ALT3	ALT4	ALT5	ALT6	ALT7
EMÜLSİYON TANKI							
Destile Su	37,64	37,64	37,64	37,64	37,64	37,64	37,64
Anyonik Sürfaktant (Sodyum lauril sülfat)	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
Etil akrilat	16,75	13,99					11,24
Metakrilik asit	11,24	13,99	11,24	11,24	13,99	13,99	16,75
Bütil akrilat			16,75		13,99		
2-etilhekzil akrilat				16,75		13,99	
REAKTÖR							
Destile Su	28,82	28,82	28,82	28,82	28,82	28,82	28,82
Anyonik Sürfaktant (Sodyum lauril sülfat)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
İLK KATALİZÖR ÇÖZELTİSİ							
Amonyum per sülfat	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
DESTİLE SU	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
KATALİZÖR ÇÖZELTİSİ							
Amonyum per sülfat	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Destile Su	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
TOPLAM	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Toplam monomer içeriği (toplam formülasyona göre ağırlıkça%)							
EA	59,85	50,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,15
BA	0,00	0,00	59,85	0,00	50,00	0,00	0,00
2EHA	0,00	0,00	0,00	59,85	0,00	50,00	0,00
MAA	40,15	50,00	40,15	40,15	50,00	50,00	59,85
TOPLAM	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ön emülsiyonun hazırlanması için istenen monomer kütlesi (MAA ve EA, BA veya EHA), 375 g destile su ve uygun yüzey aktif madde kütlesinden oluşan bir yüzey

aktif madde çözeltisine ilave edildi. Ön emülsiyon, manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılırken, aynı anda reaktör sıcaklığı 80°C'ye ısıtıldı.

Bu formülasyonlar, 1 L latekste %30 (ağırlık / ağırlık) katı içeriğine sahiptir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında, reaktöre toplam monomer kütlelerinin %5'ini içeren ilk emülsiyon eklendi, ardından 8,52 g destile suda çözündürülmüş 0,09 g'dan oluşan amonyum persülfat ilavesi yapıldı. 15 dakika sonra ön emülsiyon ve amonyum persülfat 5,2 mL/dakika akış hızıyla eklenmiştir. Polimerizasyonlar minimum 150 dakika süreyle gerçekleştirildi.

3.5. Su Bazlı Boya Denemeleri

Farklı monomerler ve kullanım oranları denenerek sentezlenen alkali ASE kıvamlaştırıcılar su bazlı boya formülasyonlarında kıvamlaştırıcı katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların performansının test edilmesi için Tablo 3.2'de belirtilen boya formülasyonları hazırlanmıştır.

Tablo 3.2: %65 PVC Su Bazlı Boya Formülasyonu.

Hammaddeler (Ağırlıkça%)	Ref-1	ALT1B	ALT2B	ALT3B	ALT4B	ALT5B	ALT6B
SodyumHekza MetaFosfat	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Hidroksi Etil Selüloz	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Dispersiyon Ajanı	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Titanyumdioksit	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
5 µm kalsit	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00
Kaolin	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Akrilik Bağlayıcı	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Köpük kesici	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Biyosit	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Mono Etilen Glikol	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Kosolvent	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Ref-1	0,15						
Alt1		0,15					
Alt2			0,15				
Alt3				0,15			
Alt4					0,15		
Alt5						0,15	
Alt6							0,15
Su	15,83	15,83	15,83	15,83	15,48	15,48	15,48
Toplam	100	100	100	100	100	100	100

Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların viskozite verebilme kabiliyeti, reolojik davranış ve bu özelliklerin boya performansı üzerine etkileri inceleneceğinden HEC harici farklı yapıda kalınlaştırıcı katkı malzemesi kullanılmamıştır. %65 PVC değerinde olan olan boya formülasyonunda sentezlenen ASE kıvamlaştırıcılar kullanılmıştır.

Dispermat altında yüksek devirde 1 litrelik ambalajda su karıştırılır ve HEC ilave edilir. Dispersiyon ajanı, amonyak, kullanılan biyosidin bir kısmı ve köpük kesici dikkatlice tartılır ve sırayla karıştırken suya eklenir ve karışım 10 dakika boyunca 700 rpm hızda karıştırıldı. 10 dakika sonra titanyumdioksit, kalsit ve kaolin ilave edilerek hızı 2500-3000 rpm'ye çıkarıldı. 15 dakika sonra hız 750 rpm'ye düşürüldü ve ezilme kontrolü yapıldı. Ezilme kontrolü sonrası dispersiyon uygun bulunmuşsa, 1000 rpm düşük devirde mikser karıştırken bağlayıcı ilave edilir. Bağlayıcı ilave edildikten sonra yardımcı çözücü, köpük kesici, biyosidin kalan kısmı ve sentezlenen ASE kalınlaştırıcıları eklenir ve bu karışım 750 rpm'de 10 dakika karıştırıldı ve boya teste hazır hale getirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. ASE Kalınlaştırıcı Karakterizasyonu

Su bazlı boyalarda katkı malzemesi olarak kullanılan ASE akrilik kıvamlaştırıcılarının sentezi ve sentezlenen çalışmaların karakterizasyonları yapılmıştır. ASE sentezinde farklı monomerler ve kullanım oranları denenerek sentez çalışmaları yürütülmüştür. Tablo 4.1’de monomer kullanım oranları ve numune çalışma kodları verilmiştir.

Tablo 4.1: Sentezlenen ASE Kıvamlaştırıcıların Ağırlıkça % Monomer Oranları.

ASE Numune kodları	Ağırlıkça % Monomer Oranları
ALT 1	EA:MAA:60:40
ALT 2	EA:MAA:50:50
ALT 3	BA:MAA:60:40
ALT 4	2EHA:MAA:60:40
ALT 5	BA:MAA:50:50
ALT 6	2EHA:MAA:50:50

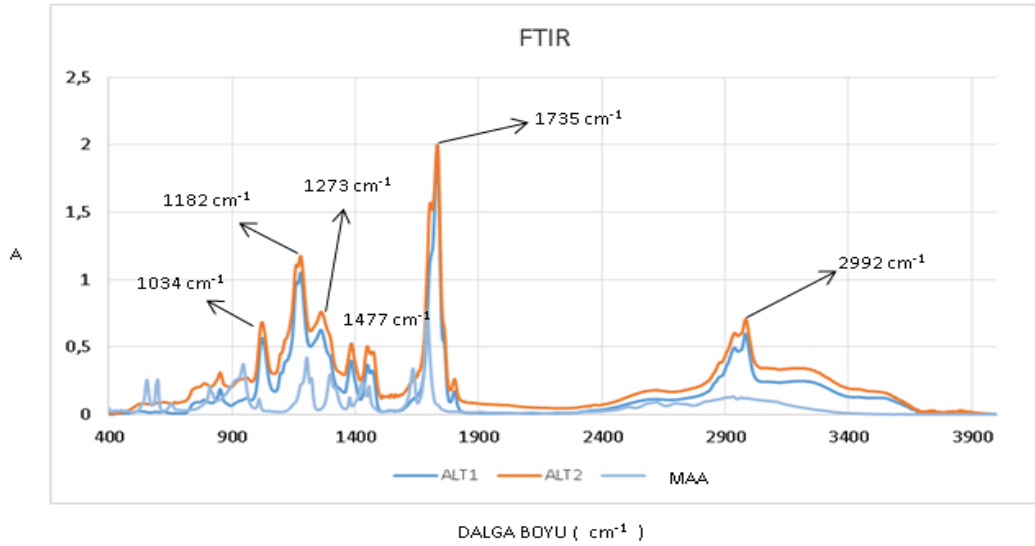
ASE kalınlaştırıcı sentezinde EA, BA ve 2EHA monomerlerinin MAA ile 40:60 oranları da denenmiş olup, MAA kullanım oranı 60 olduğunda reaksiyon çok hızlı yürüdüğünden sentez gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle oran denemelerinde, sentez sırasında pıhtılaşma formundaki malzeme kayıplarına karşı şeffaflık ve viskozite arasındaki dengeyi sağlamak için her bir kopolimer için yeterli bir MAA oranı bulmaya çalışıldı. Yüksek oranda (MAA oranı 60 olduğunda) yapılan MAA oran denemelerinde reaksiyonda yüksek oranda pıhtılaşma gözlenmiş olup, bu oran uygun bulunmamıştır.

ASE polimerlerinin dinamikleri genellikle reometreler kullanılarak karakterize edilir. Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların, FTIR karakterizasyonu yapılarak yapısal olarak tanımlandı. Emülsiyonların boyut dağılımlarını belirlemek için DLS analizi, T_g ve ısıl bozulma davranışını belirlemek için DSC analizi, molekül ağırlığı ve derecesi için GPC cihazları kullanılmıştır. Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların katı madde miktarı ve reaksiyon verimi hesaplanmıştır.

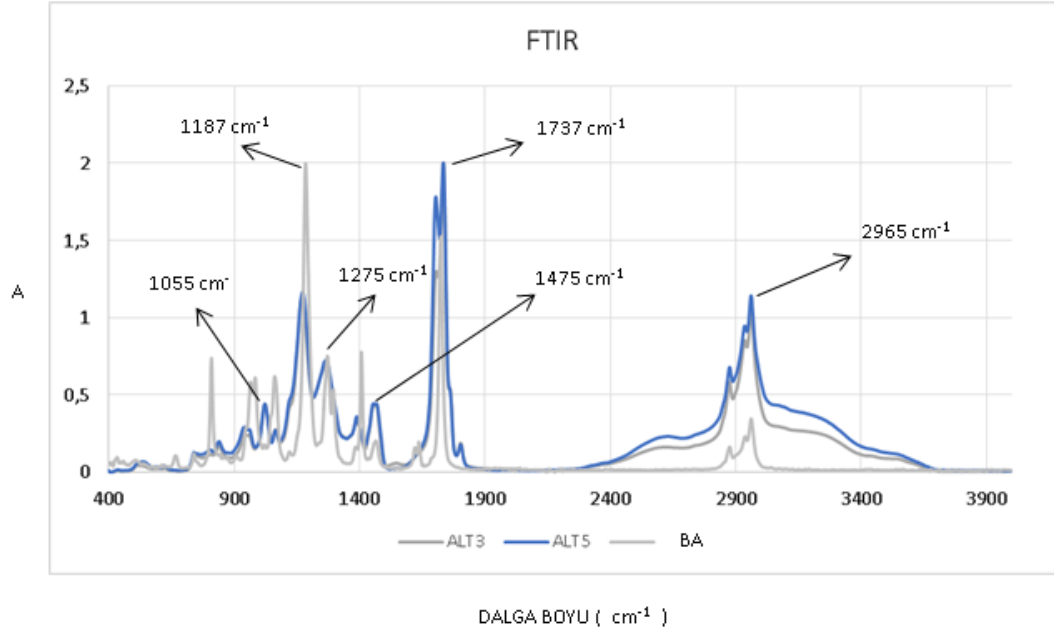
4.1.1. FTIR Analizleri

ASE kalınlaştırıcıların FTIR spektrumları tüm monomerlerin kopolimerizasyon reaksiyonuna katıldığını göstermektedir. FTIR Spektrumları Şekil 4.1 - Şekil 4.3'te sunulmuştur. Karakteristik zirvelerin dalga sayıları şekillerde gösterilmiştir.

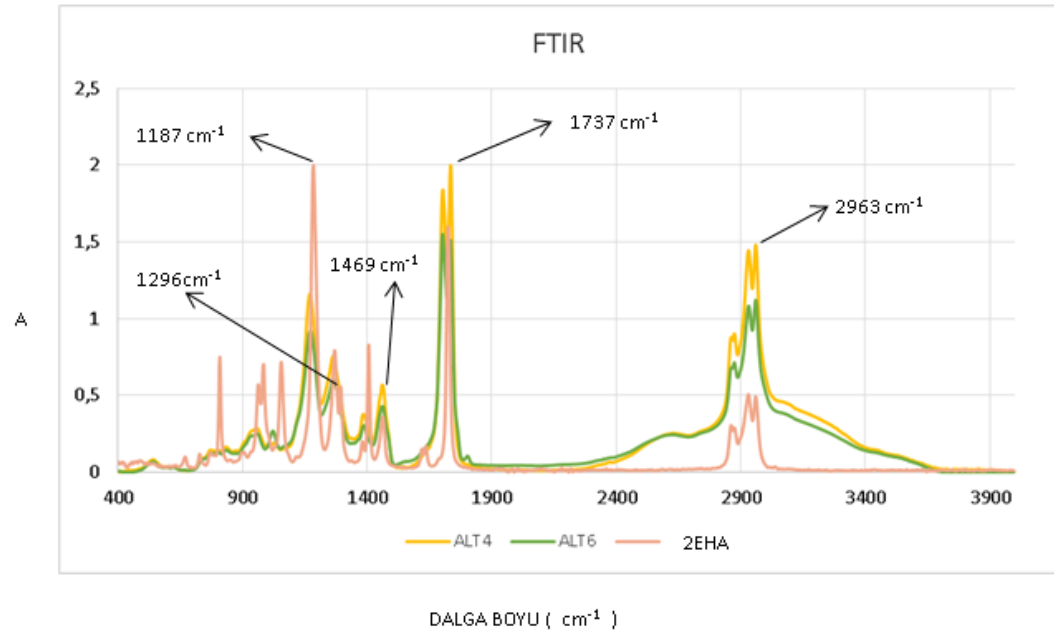
Alifatik C-H gerilmeleri 3006, 2980, 2973, 2965 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2874 ve 2957 cm^{-1} 'deki soğurma bandı, MAA bileşenlerinin $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gerilme titreşimlerini temsil eder. Tüm sentezlerde MAA bulunduğundan yapılan sentez çalışmalarında bu titreşimler gözlenmiştir. MAA (1703 cm^{-1}) ile BA, 2EHA, EA ($\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$) -COO- karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleri çıkışarak 1732 cm^{-1} de geniş bir band olarak gözlenmiştir. Şekil 4.1 - Şekil 4.3'te görüldüğü gibi monomer kullanım oranlarındaki değişme bandların titreşim frekanslarında herhangi bir belirgin değişime neden olmamıştır. Ayrıca, 1273, 1296 ve 1279 cm^{-1} 'e yakın karakteristik absorpsiyon pikleri -C-O-'nun simetrik gerilme titreşiminden, 1469, 1475 cm^{-1} 'de meydana gelen bandların CH_2 ve CH_3 eğilme titreşiminden kaynaklanmıştır. 999 cm^{-1} 'deki band BA bileşeninin $-\text{CH} = \text{CH}_2$ 'sini temsil etmektedir [53, 54].



Şekil 4.1: Alt1,Alt2 ve MAA FTIR Analizi.



Şekil 4.2: Alt3,Alt5 ve BA FTIR Analizi.

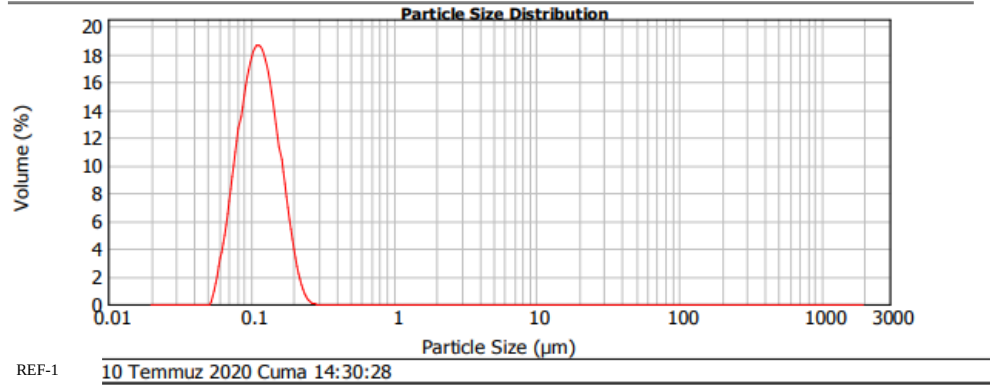


Şekil 4.3: Alt4,Alt6 ve 2EHA FTIR Analizi.

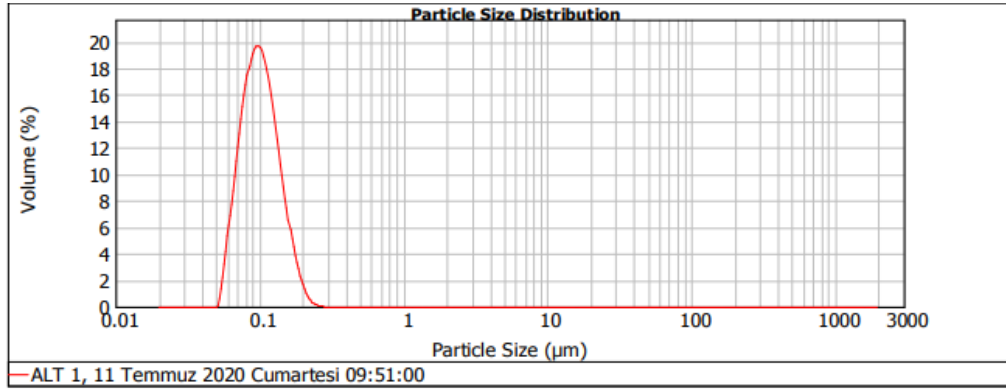
4.1.2. Boyut Dağılımları

ASE kalınlaştırıcıların tane boyut dağılımları Malvern Mastersizer ile analiz edildi. Tanecik boyutu dağılım grafikleri Şekil 4.4 - Şekil 4.10 'da gösterilmiştir. Buradaki amaç, tanecik uygulama özelliklerinde önemli bir rol oynadığından, tanecik

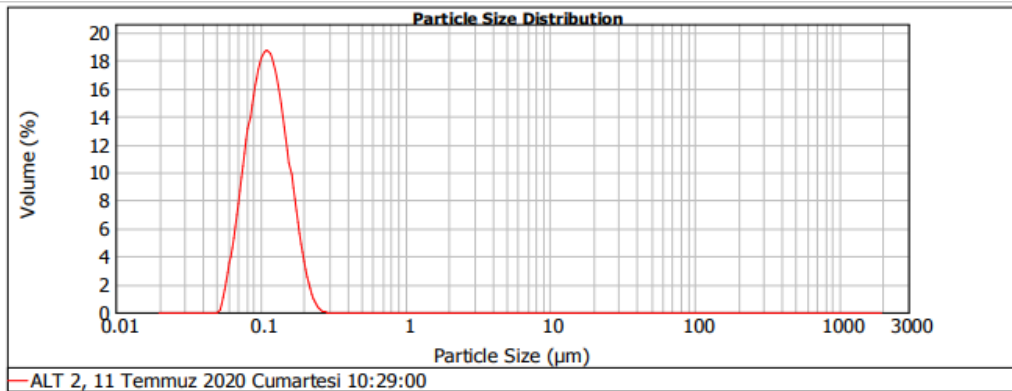
boyutunun kontrolü ve polimerin boya içerisinde stabilizasyonunu sağlayacak yüzey aktif maddesini belirlemek ve 120 nm'den daha küçük tanecik boyutları elde etmektir.



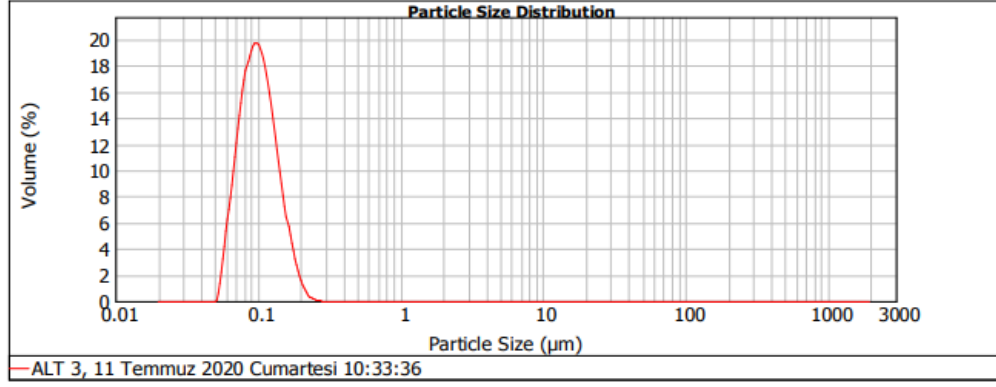
Şekil 4.4: Referans1 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.



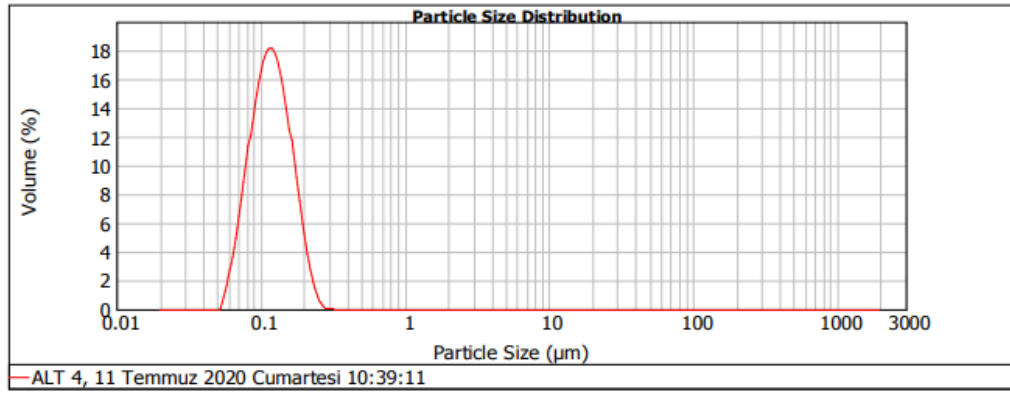
Şekil 4.5: Alt1 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.



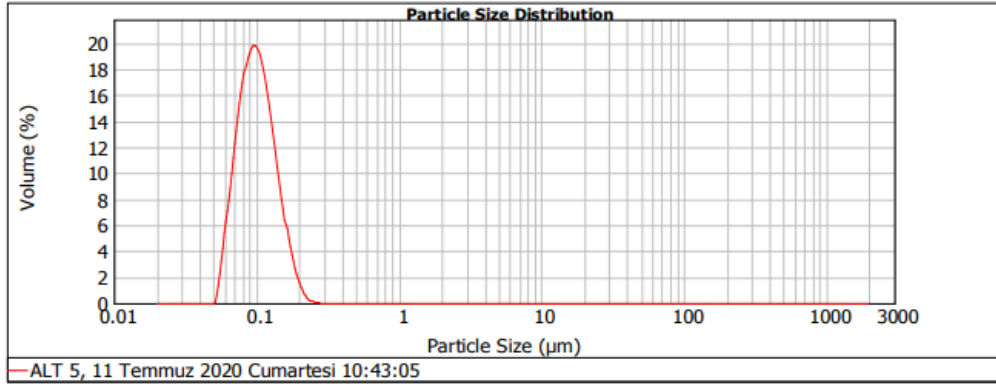
Şekil 4.6: Alt2 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.



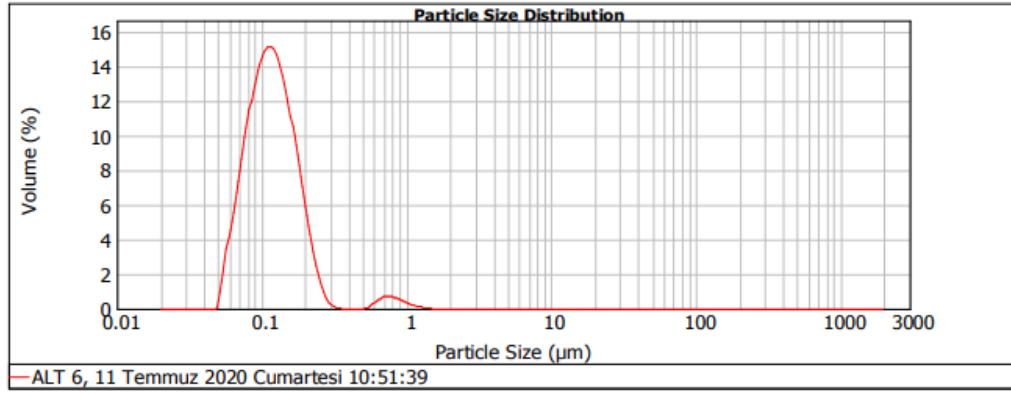
Şekil 4.7: Alt3 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.



Şekil 4.8: Alt4 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı



Şekil 4.9: Alt5 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.



Şekil 4.10: Alt6 Hacim Grafiğine Göre Boyut Dağılımı.

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların ortalama parçacık boyut dağılımları Tablo 4.2'de gösterilmektedir. Tüm çalışmalardan elde edilen ortalama tanecik boyutları ve boyut dağılımları birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. DLS verilerine göre, hazırlanan ASE kıvamlaştırıcıların ortalama tanecik çapları 0,10-0,12 µm (100-120 nm) aralığında değişmektedir. Farklı yüzey aktif madde davranışları nedeniyle, her yüzey aktif madde tipi, ASE polimerleri üzerinde farklı elektrostatik etkileşimlere neden olur. Genel olarak, artan yüzey aktif madde konsantrasyonu, maksimuma ulaşılan kadar viskozitede kademeli artış gözlemlenir. Bu nedenle bu çalışmalarda yüzey aktif maddenin konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

Lundberg ve arkadaşları yüzey aktif madde yapı ve konsantrasyonunun hidrofobik olarak modifiye edilmiş etoksile üretan birleştirici kıvamlaştırıcıların viskoziteleri üzerine etkisini incelemiştir. Bazı kıvamlaştırıcıların, yüzey aktif madde varlığında elastik ağlar kurma potansiyelinde olduğu görülmüştür. Geleneksel olarak oligomerik yüzey asitleri ile stabilize edilen daha küçük latislerle, yüzey hidrasyonu ve lateks etkileşimlerinin dispersiyon viskozitelerine önemli bir katkısı vardır. Küçük parçacıklı latislerin hidroksietil selülozla (yani hidrodinamik hacim yoluyla) kalınlaşması, düşük kesme hızlarında çok yüksek ve yüksek kesme hızlarında çok düşük olan viskoziteleri etkilemiştir. HEUR kıvamlaştırıcıların, bu tür latisleri sentezlemek için gereken fazla yüzey aktif madde nedeniyle küçük partiküllü latislerde arzu edilen reolojiyi etkilediği görülmektedir. Bu fazla serbest yüzey aktif, titanyum dioksit ile eklenen serbest yüzey aktif cismi, istenen reolojiyi etkiler [55]. Bu tez çalışmasında farklı monomer ve kullanım oranlarının boya reolojisi üzerine etkisi görülmek istenip, istenen 100-120 nm tanecik çapı elde edildiği için yüzey aktif maddenin konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

Tablo 4.2: ASE Kıvamlaştırıcı Tanecik Boyutları Dağılımı (μm).

ASE kod	d10	d50	d90	d98	d100
Ref-1	0,08	0,11	0,17	0,21	0,27
ALT 1	0,07	0,10	0,15	0,19	0,26
ALT 2	0,08	0,11	0,17	0,20	0,27
ALT 3	0,07	0,10	0,15	0,18	0,26
ALT 4	0,08	0,12	0,18	0,22	0,30
ALT 5	0,07	0,10	0,15	0,18	0,26
ALT 6	0,07	0,12	0,19	0,66	1,37

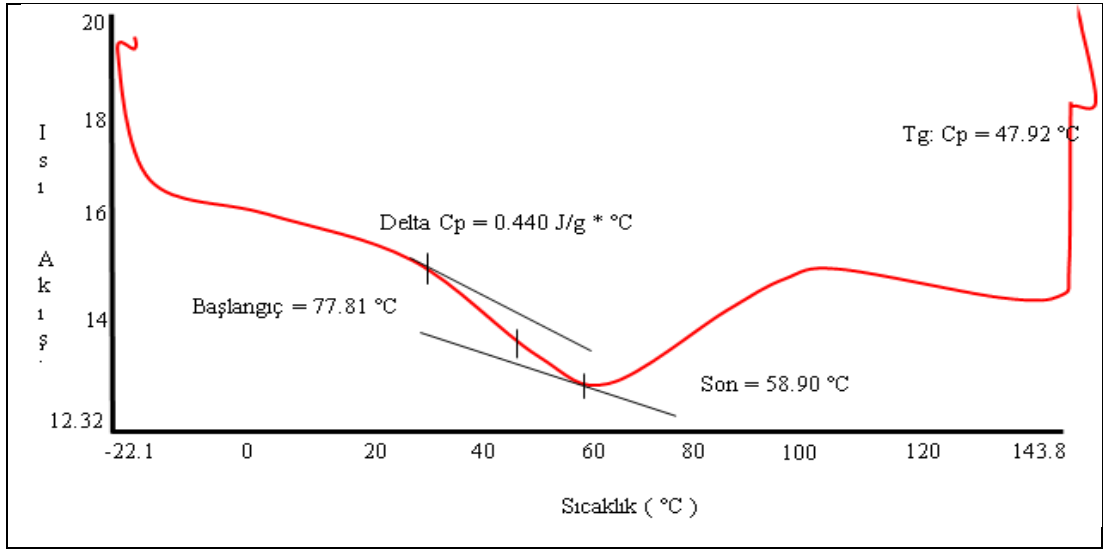
4.1.3. Isıl Bozunma Davranışı

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcılarının T_g değerleri DSC ile analiz edildi. DSC sonuçları bir döngü ile çalıştırılır. Döngü, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile -20°C 'den 140°C 'ye ısıtılmıştır. Tablo 4.3, ASE kıvamlaştırıcılarını teorik ve deneysel T_g değerlerini göstermektedir. Kıvamlaştırıcıların T_g değerleri $45-60^\circ\text{C}$ aralığında bulunmuştur. Tüm çalışmalarda monomerlerin 60:40 ve 50:50 oranında olacak şekilde MAA kullanıldığından ve MAA T_g değeri daha yüksek olduğundan, MAA dağılımı daha yüksek olan polimerler elde edilmiştir.

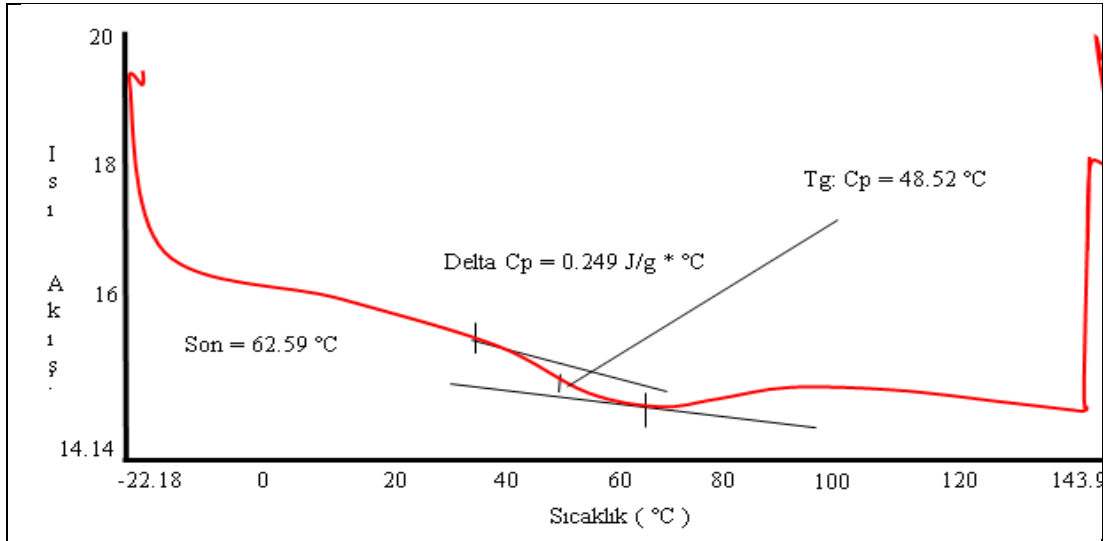
Elde edilen deneysel ve teorik T_g sonuçları karşılaştırıldığında başlatıcı miktarı, surfaktant oranı ve karıştırma hızı gibi reaksiyon koşulları benzer tutulduğunda sentezlenen ASE kıvamlaştırıcılarının monomer dönüşümü ve T_g üzerindeki etkisi görülmektedir. Test sonuçları, kıvamlaştırıcıların camsı geçiş sıcaklığının doğrudan monomer dönüşümü ile ilişkili olduğunu kanıtlamaktadır. Monomer dönüşümünün iyileştirilmesi, camsı geçiş sıcaklığını teorik değere yakın hale getirebilir. EA monomerinin kullanıldığı çalışmalarda yüksek monomer dönüşümü gerçekleşmiş olup, teorik ve deneysel T_g değerleri daha yakın bulunmuştur [56]. Jenkins vd.ile Verbrugge çalışmalarında, EA'nın, ortaya çıkan kopolimerlerin hidrofilikliği ve T_g arasındaki en iyi dengeyi temsil ettiğini göstermiştir [44, 47]. Bu çalışmada benzer şekilde EA monomerinin kullanıldığı monomer denemelerinde uygun sonuçlar alınmıştır.

Tablo 4.3: ASE Kıvamlaştırıcıların DSC Sonuçları.

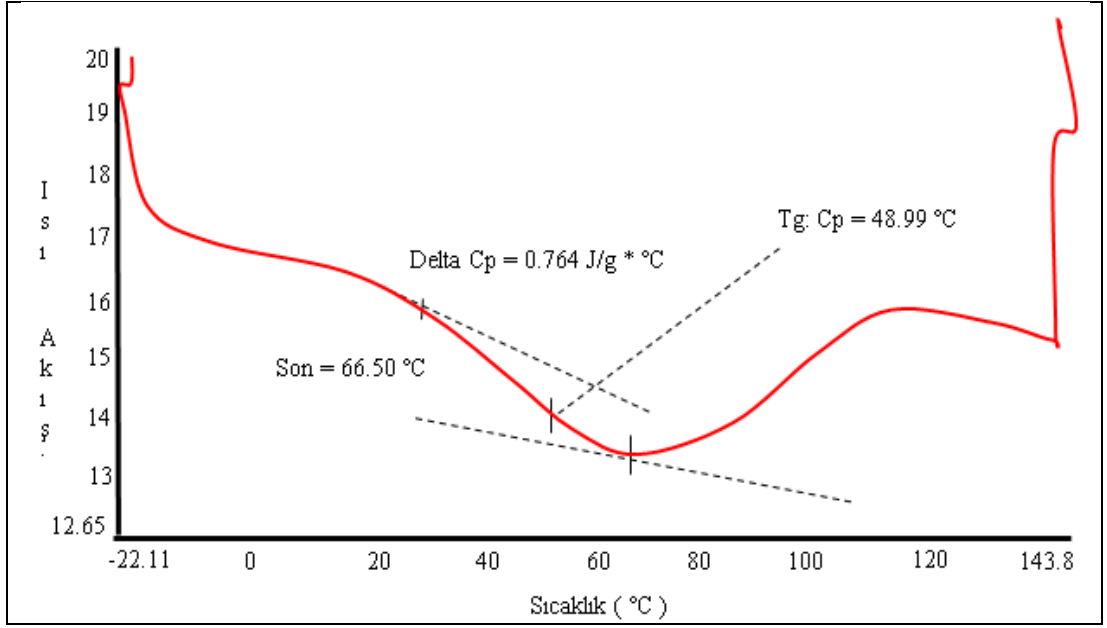
Numune Kodları	Teorik T _g (°C)	DeneySEL T _g (°C)
REF-1	-	47,92
ALT 1	39	48,52
ALT 2	59,7	48,99
ALT 3	10	45,43
ALT 4	13,9	49,54
ALT 5	31,8	50,15
ALT 6	35,6	56,75



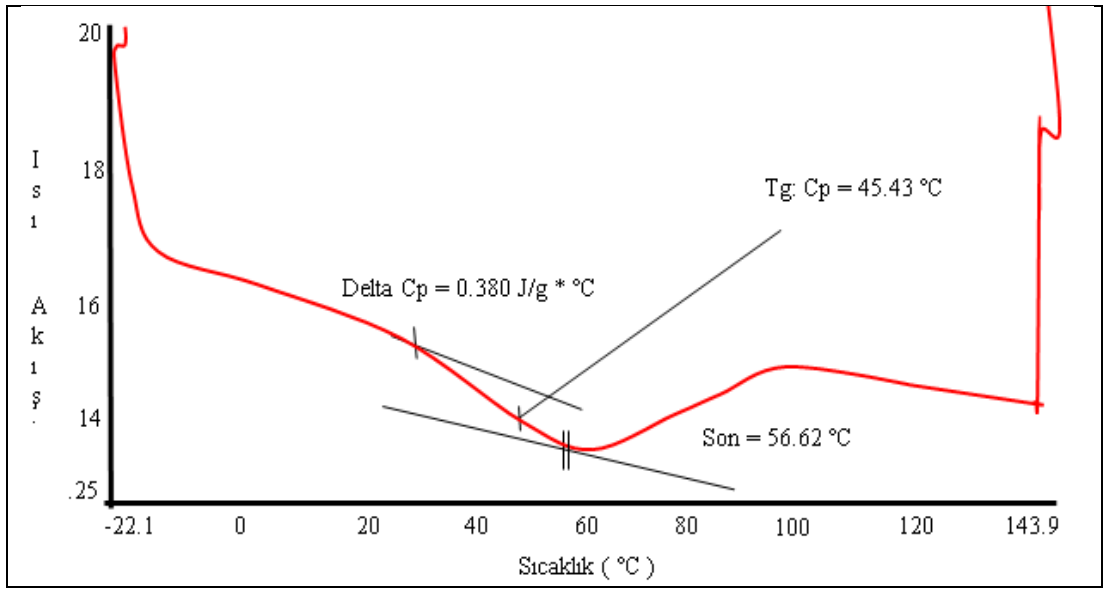
Şekil 4.11: Referans 1'in DSC Termogramı.



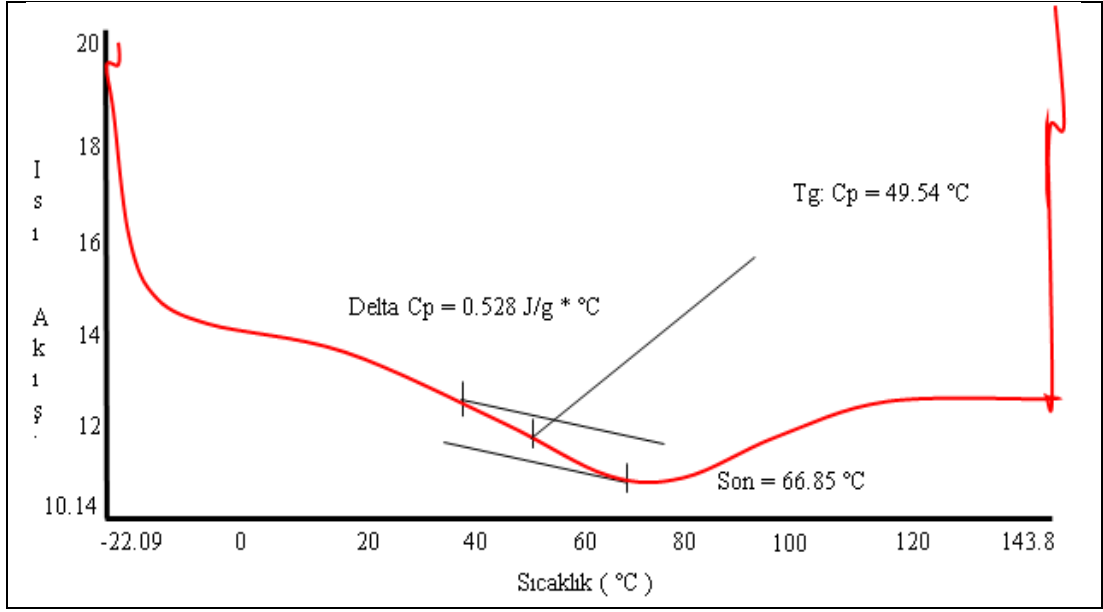
Şekil 4.12: Alt1 DSC Termogramı.



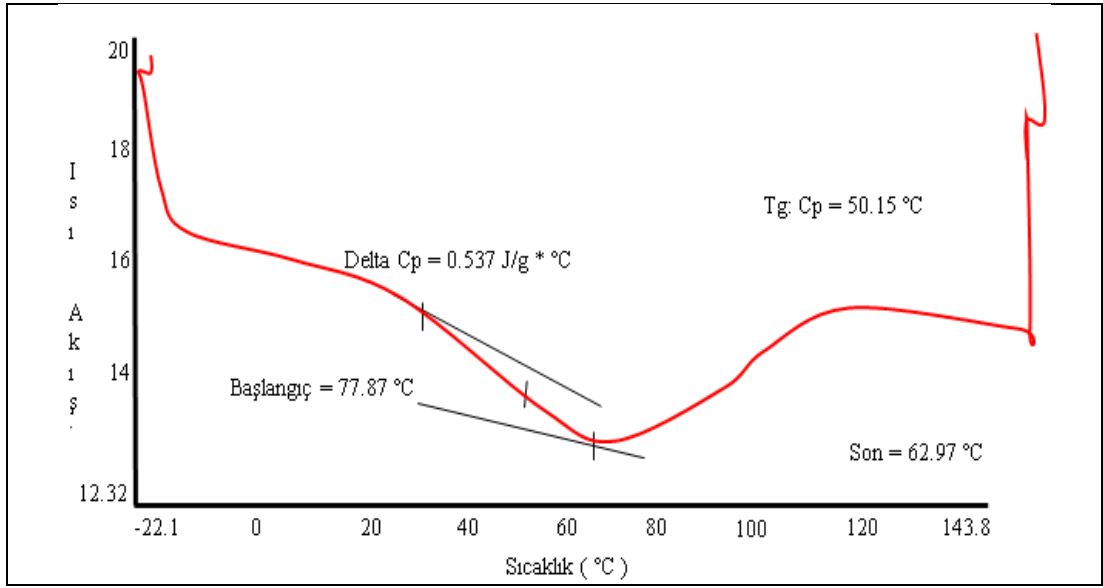
Şekil 4.13: Alt2 DSC Termogramı.



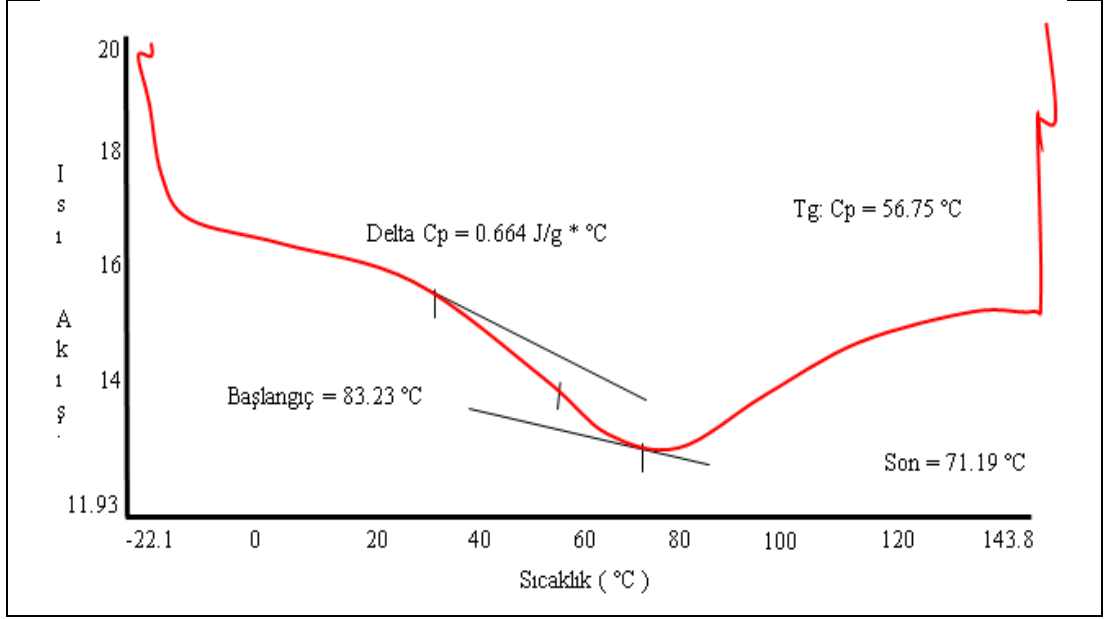
Şekil 4.14: Alt3 DSC Termogramı.



Şekil 4.15: Alt4 DSC Termogramı.



Şekil 4.16: Alt5 DSC Termogramı.



Şekil 4.17: Alt6 DSC Termogramı.

4.1.4. Molekül Ağırlığı ve Derecesi

Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların moleküler ağırlığı ve moleküler dağılımının sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmektedir. Tüm kalınlaştırıcıların moleküler ağırlıkları Waters 2414 marka jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir. Moleküler dağılım sonuçlarına göre monomer ve başlatıcının ilave edilme süresi, ASE kalınlaştırıcıların moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımını etkilemiştir. Ng ve arkadaşları modifiye edilmemiş polimer ile modifiye edilmiş hidrofobik polimerin birleştirici mekanizmalarını incelemiştir. Çalışmalarında modifiye edilmemiş (50:50 EA:MAA denenilen) polimerin moleküler ağırlığı statik ışık saçılımı ile 100.000–200.000 mertebesinde bulunmuştur. Alt1 (EA:MAA:60:40) denemesinde Ng ve arkadaşlarının çalışması ile paralel şekilde moleküler ağırlık 100.000–200.000 mertebesinde bulunmuştur [43]. Bu tez çalışmasında moleküler ağırlık ve monomer dizileri dağılımı tüm çalışmalarda farklı olduğundan, monomer ve başlatıcı ilave edilme sürelerinden ASE kıvamlaştırıcılarında farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, hidrofobik monomerler, GPC'yi suda gerçekleştirmeyi zorlaştırır. Bunun üstesinden gelmek için, Jenkins ve diğerleri tarafından yapılan çalışmalar sonrasında rapor edildiği gibi hidrofobik ilişkileri azaltmak için uygun organik çözücüler veya ortak çözücüler kullanılır. Organik çözücüler veya yardımcı çözücüler, monomer

bağlarının tam olarak engellemediğinden, verilerin yorumlanması karmaşık hale gelmiştir [57, 58].

Tablo 4.4: ASE Kıvamlaştırıcıların Molekül Ağırlıkları ve Polidispersite İndeksi.

Numune Kodları	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Polidispersite indeksi
REF-1	60014	63041	1,050
ALT 1	90094	114450	1,270
ALT 2	32903	41957	1,275
ALT 3	46445	50261	1,082
ALT 4	15859	33120	2,088
ALT 5	39678	44873	1,131
ALT 6	15034	57475	3,643

4.1.5. Katı Madde Miktarı, Viskozite, Renk ve Reaksiyon Verimi

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcılardan belli miktarlarda hassas terazide tartılarak, 100°C etüvde 1 saat kurutma sonrası elde edilen yeni tartım arasındaki farktan gravimetrik analiz yöntemi ile katı madde miktarları yüzde olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların katı madde miktarları ve % reaksiyon verimleri (dönüşüm oranları) Tablo 4.5'te gösterilmektedir.

Tablo 4.5: ASE Kıvamlaştırıcıların % Katı Madde Miktarı, Viskozite ve % Reaksiyon Verimi.

Numune Kodları	Viskozite Cp	Katı Madde Miktarı %	Reaksiyon Verimi %
REF-1	3100	28,52	95,07
ALT 1	2710	29,88	99,60
ALT 2	2130	28,63	95,43
ALT 3	1850	27,98	93,27
ALT 4	1100	28,50	95,00
ALT 5	1740	28,72	95,73
ALT 6	1400	28,78	95,93

% Reaksiyon veriminin belirlenmesi için, ASE kıvamlaştırıcı içeriğinde başlangıçta yer alan bileşenlerin ağırlıkça % oranları ve hesaplanan teorik katı madde

miktarları kullanılarak % Verim = (KM/TKM) x100 eşitliği kullanılarak her bir reaksiyonunun verimi hesaplanmıştır. Hazırlanan ASE kıvamlaştırıcılarının reaksiyon verimlerinin % 90-100 aralığında oldukları belirlenmiştir. Polimerlerin viskoziteleri incelendiğinde, suda çözünürlüğünün azaltılmasının karboksilik gruplar nötrleştirildiğinde viskozite verebilme gücünü düşürdüğü gözlenmiştir [47].

Sentezlenen ASE kalınlaştırıcıların 150 µm cam filmi üzerinde yapılan çekimlerinde elde edilen renkleri aşağıda tabloda belirtilmiştir. 2EHA monomerlerinin kullanıldığı Alt4 ve Alt6 nolu sentez çalışmalarında istenen şeffaf renk elde edilememiştir. ASE ve HASE polimerlerinin reolojik özellikleri çözünürlük koşullarına bağlı olduğundan, ortam pH'sinin ve iyonik kuvvetin ilişki mekanizması üzerindeki etkileri literatürde yapılan birkaç deneysel çalışmanın odak noktası olmuştur [26, 28, 59]. Moraes vd çalışmalarında MAA-ko-MMA ve MAA-ko-BA kopolimerlerinin iyi performanslar (yani viskozite ve şeffaflık) sağladığını, kopolimer MAA-co-EHA, uygulama pH'ında şeffaflığı uygun bulunmamıştır. Bu çalışmada da benzer şekilde EHA monomer kullanılan sentez çalışmalarında şeffaf renk elde edilememiştir. EHA ilavesi ile kopolimerin hidrofobikliğindeki artış lateks taneciklerinin su geçirgenliğinde azalmaya neden olur.

Tablo 4.6: ASE Kıvamlaştırıcıların Cam Filmi Üzerinde Renk Kontrolü.

Numune Kodları	Renk
REF-1	Şeffaf
ALT 1	Şeffaf
ALT 2	Şeffaf
ALT 3	Şeffaf
ALT 4	Buğulu
ALT 5	Şeffaf
ALT 6	Buğulu

Bu durum karboksilik grupların daha az iyonlaşmasına ve taneciklerin daha az şişmesine neden olur. Sonuç olarak, taneciklerin etkin viskozitesi azalma ve şeffaf polimer elde edilmemesine sebep olur [42].

4.2. ASE Kıvamlaştırıcı Boya Denemeleri

Katkı malzemesi olarak kullanılan ASE akrilik kıvamlaştırıcıların su bazlı boyalarda performansı ve reolojisi üzerine olan etkileri incelenmiştir. ASE sentezinde farklı monomerler ve kullanım oranları denenerek sentez çalışmaları yürütülmüştür.

Su bazlı boya denemelerinde referans olarak Rohm and Haas firmasına ait akrilik kıvamlaştırıcı boya denemeleri de yapılmıştır. Su bazlı boya formülasyonlarının performansını incelemek için 65 PVC değerine sahip su bazlı beyaz dış cephe boya örnek formülasyonu seçilmiştir. Sentezlenen 6 adet ASE kıvamlaştırıcı ile Ref-1, su bazlı beyaz boya formülasyonunda denenmiştir. Beyaz dış cephe emülsiyon boyada sentezlenmiş ASE kıvamlaştırıcıları varlığında viskozite ölçümleri yapılarak, sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların viskozite verebilme kabiliyeti kontrol edilmiştir. Viskozite verebilme kabiliyeti uygun bulunan boyaların reolojik davranışı incelenerek, reolojik davranışı uygun bulunan boyalarla yapılan uygulamalarda yayılma, örtücülük, parlaklık ve beyazlık özellikleri incelendi, kıvamlaştırıcı tiplerinin boya uygulamaları ve performansı üzerinde performansı değerlendirilmiştir.

Boya dispersiyonunda dispersiyon inceliği ve büyük boyutlu partiküllerin tespiti için grindometre ile ezilme kontrolü gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Boya Viskozite Sonuçları

Su bazlı boyaların viskozitesi, sentezlenmiş ASE kıvamlaştırıcıların etkinliğini belirlemek için, 5 nolu uç ile 50 rpm'de ve 23° C'de düşük kesme viskometresi Brookfield Model DV-II kullanılarak ve aynı zamanda orta kesme kuvvet Krebs Stormer viskozimetresi ile ölçülmüştür.

Yumuşak BA, 2EHA, EA ve sert MAA monomerlerinin oranı değiştirilerek, polimerin boya içerisindeki viskozitesi ve mekanik özellikleri kontrol edilmiştir. MAA sert monomer kullanım oranı arttırıldığında reaksiyonun çok hızlı olduğu görülmüştür. EHA ilavesi ile kopolimerin hidrofobikliğindeki artış lateks taneciklerinin su geçirgenliğinde azalmaya neden olur. Bu durum karboksilik grupların daha az iyonlaşmasına ve taneciklerin daha az şişmesine neden olur. Sonuç olarak, taneciklerin etkin viskozitesi azalma ve şeffaf polimer elde edilmemesine sebep olur.

Viskozite ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, Tablo 4.7’de belirtilen monomer oranlarına göre 60:40 monomer oranında denenen EA:MAA, BA:MAA ve 2EHA:MAA çalışmalarının viskozite verebilme kabiliyeti uygun bulunmuştur. Diğer kullanım oranlarında benzer kıvamlaştırıcı kullanım oranlarında boya viskoziteleri yüksek bulunmuştur. Moraes vd. çalışmalarında MAA-ko-MMA ve MAA-ko-BA kopolimerlerinin iyi performanslar (yani viskozite ve şeffaflık) sağladığını, kopolimer MAA-co-EHA kopolimer viskozitesinin uygun, uygulama pH’ında şeffaflığı uygun olmadığını tespit etmişlerdir [42].

Tablo 4.7: ASE Kıvamlaştırıcıların Su Bazlı Boya Viskozite, pH ve Yoğunluk Ölçümleri.

% 65 PVC BOYA		REF-1	ALT1B	ALT2B	ALT3B	ALT4B	ALT5B	ALT6B
Viskozite	KU1	120	120	130	120	126	132	134
	RVT(sp5, 20 rpm)	17000	17000	24000	14000	22000	28000	30000
Yoğunluk	gr/ cm ³	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59
pH		8,12	8,08	8,08	8,07	8,11	8,05	8,03

Tablo 4.1: Sentezlenen ASE Kıvamlaştırıcıların Ağırlıkça % Monomer Oranları.

ASE Numune kodları	Ağırlıkça % Monomer Oranları
ALT 1	EA:MAA:60:40
ALT 2	EA:MAA:50:50
ALT 3	BA:MAA:60:40
ALT 4	2EHA:MAA:60:40
ALT 5	BA:MAA:50:50
ALT 6	2EHA:MAA:50:50

Abdala vd., poli-etilakrilat-ko-metakrilik aside bağlanmış alkil hidrofoblu makromonomerlerden oluşan hidrofobik olarak modifiye edilmiş birleştirici polimer üzerinde yapmış oldukları çalışmalarında özellikle, değişken oranlarda metakrilik asit kullanılarak, EA ile polimer omurga bileşimine olan etkisini incelemişlerdir. Düşük MAA içeriğine sahip polimerler, yüksek MAA içeriğine sahip polimerlere göre daha düşük viskozitede bulunmuştur. Bu çalışmada da benzer şekilde ASE kıvamlaştırıcı sentezinde, HASE kıvamlaştırıcı sentezinde olduğu gibi daha yüksek MAA konsantrasyonlarında daha yüksek viskozite elde edilmiştir [37].

4.2.2. Boya Reoloji Sonuçları

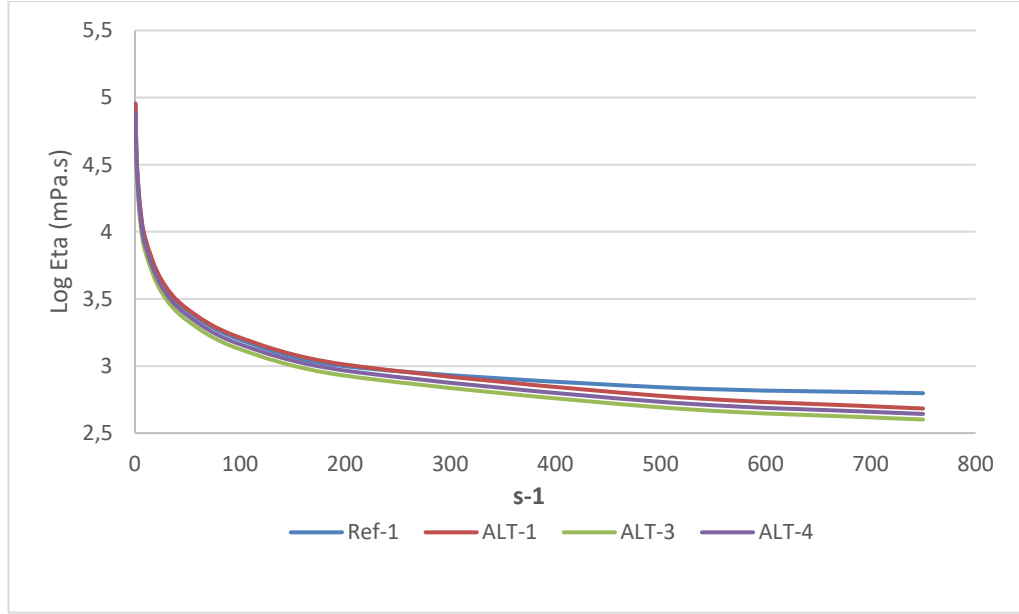
Farklı monomerler ve kullanım oranları denenerek sentezlenen ASE kıvamlaştırıcılarında reoloji ölçüm ve takibi için farklı kesme hızlarında viskozite ölçümleri yapılmıştır. Bunun için Lamy RM 100 Touch Viskozimetresi kullanılmıştır. Visco-RM yazılımı kullanılarak DIN11 spindle ile kesme hızı-viskozite ölçümü yapılmıştır.

Tablo 4.8: Farklı Kesme Hızlarındaki Viskozite Ölçüm Sonuçları.

Kesme Hızı (s-1)	Ref-1	Alt1B	Alt2B	Alt3B	Alt4B	Alt5B	Alt6B
Viskozite Ölçümü (mPa.S)							
0.500	87886	90436	70290	83952	76388	67969	55363
1.00	52568	53687	42550	51986	46592	39510	32675
2.00	29619	30766	24211	29923	27422	22369	18546
5.00	14712	15195	11975	14630	13326	10873	8898
10.0	8604	8832	7041	8548	7829	6875	5223
25.0	4301	4416	3579	4274	3949	3243	2665
50.0	2589	2655	2174	2572	2380	1979	1622
100	1572	1628	1333	1565	1451	1209	991
200	996	1025	847	991	924	769	638
500	577	599	492	573	541	456	381
750	465	482	399	462	439	368	309

Tablo 4.8’de farklı kesme hızlarındaki viskozite ölçümleri verilmiştir. 60:40 EA:MAA (Alt1), BA:MAA (Alt3) ve 2EHA:MAA (Alt4) akrilik kalınlaştırıcıları formulasyonda belirli oranda kullanılan HEC yanında daha uygun viskozite sonuçları verip, bu kıvamlaştırıcılar varlığında boya reoloji ölçümlerinde yüksek kesme kuvvetinde daha yüksek viskozite ölçümleri alınmıştır. Diğer çalışmaların yüksek kesme hızındaki viskoziteleri düşük bulunmuştur. 60:40 EA:MAA (Alt1), BA:MAA (Alt3) ve 2EHA:MAA (Alt4) çalışmaların reoloji profili referans ile benzerdir, bu kıvamlaştırıcıların kullanıldığı boyalarda boya performansının incelenmesine devam edilmiştir.

Farklı kesme hızlarında yapılan viskozite ölçümlerinde uygun reoloji profilinin elde edildiği 60:40 EA:MAA (Alt1), BA:MAA (Alt3) ve 2EHA:MAA (Alt4) çalışmalarda non newtonian akış gözlenmiştir. Boya uygulamalarına uygun kıvam elde edilmiştir. Şekil 4.18’de reoloji profili belirtilmiştir.



Şekil 4.18: Ref1, Alt1, Alt3 ve Alt4 Çalışmalarının Reoloji Profili.

4.2.3. Boya Uygulama Sonuçları

Optimum boya formülasyon ve reoloji paketinin belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışma sonuçlarına göre reoloji profili uygun bulunan 60:40 EA:MAA (Alt1), BA:MAA (Alt3) ve 2EHA:MAA (Alt4) çalışmaların, Ref-1 ile paralel olarak uygulama performanslarının incelenmesine devam edilmiştir. Macun ve astar kullanılarak hazırlanan yüzeyler üzerinde hacimce %10 oranında su ile inceltme yapılarak rulo uygulaması yapılmıştır. İstenen örtücülük değerinin elde edilmesi için, su bazlı boyalarda önerildiği şekilde iki kat uygulama yapılmıştır. 60:40 monomer oranında denenen Alt3 (BA:MAA) ve Alt4 (2EHA:MAA) çalışmalarının uygulama viskozitesi daha düşük olup, su ile inceltme sonrası düşük viskozite elde edilmiştir. Bu uygulamada uygulama kolaylığı, yayılma, örtücülük üzerinde olumsuz yönde etki etmiştir. Literatürde Daniela Poupitova yaptığı çalışmalarda optimum reolojik uygulama özelliklerine sahip boyaların reolojik katkı malzemesi bileşimini ve viskozitelerini ölçerek, uygulama performanslarını incelemiştir. Reolojik uygulama özellikleri fırça ile uygulananlara yakın koşullar altında seçildiğinden fırça ile uygulama sırasındaki viskoziteyi simüle eden yüksek kesme hızındaki viskozite ölçümleri kontrol edilerek değerlendirilmiştir. Seçilen boyaların yüksek ve düşük

kesme kuvvetindeki viskozitelerinin yüksek ve düşük olmasının boya uygulamasına etki ettiği, uygulama performansının yönünü değiştirdiği belirlenmiştir [60].

Tablo 4.9: ASE Kıvamlaştırıcıların Kullanıldığı Su Bazlı Boya Uygulama Sonuçları.

UYGULAMA	TESTLERİ	REF-1	ALT1B (EA:MAA:60:40)	ALT3B (BA:MAA:60:40)	ALT4B (EHA:MAA:60:40)
İnceltici Kaldırma Gücü	İnceltme Oranı(%)	10	10	10	10
	KU1	100	100	90	90
	Yüzey	Akrofiller+Dyobinderli yüzey			
Rulo Uygulama	Uygulama Kolaylığı	5	5	4,5	4,5
	Yayılma	5	5	4	4
	Sarfiyat(g/m ² - iki katta)	250	250	250	250
	Köpük	uygun	uygun	uygun	uygun
	Yapışma	5	5	5	5
	Beyazlık	5	5	5	5
	Örtücülük	5	5	4	4

Not: 1:Kötü, 5:İyi

4.2.4. Boya Performans Testleri

4.2.4.1.Örtücülük ve Parlaklık Ölçümleri

Hazırlanan boya formülasyonlarının opaklık, örtücülük değerini hesaplamak için bir spektrofotometre ile daha koyu ve daha açık alanı olan ışıklı Y-yansıtma oranı ölçülmüştür. Hazırlanan boyaların örtücülük değerleri aşağıdaki Tablo 4.10'da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre tüm boya formülasyonlarının örtücülüğü benzer bulunmuştur. Boya formülasyonlarında pigmentlerinin ve dolgu malzemelerinin dispersiyonunun uygun olduğu görülmüştür.

ASE kıvamlaştırıcılar ile hazırlanan boya formülasyonlarının parlaklık ölçümleri için 150 mikron kalınlığında boya filmleri 10x15 cm standart cam yüzeylere dört taraflı film aplikatör ile uygulanmıştır. 20°, 60° ve 85° parlaklık ölçülmüştür.

Parlaklık ölçülerine göre hazırlanan su bazlı beyaz dış cephe boya formülasyonları, parlaklık değerinin 10 gloss parlaklık değerinden küçük olması nedeniyle mat boyadır. Parlaklık ölçümleri Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.10: Boya Formülasyonlarının Örtücülük ve Parlaklık Ölçümleri.

Numune Boya Kodları	REF-1	ALT1B (EA:MAA:60:40)	ALT3B (BA:MAA:60:40)	ALT4B (EHA:MAA:60:40)
Örtücülük (CR)	98,10	98,03	98,20	98,02
Parlaklık (20°/60°/85°,gloss)	1,8/1,7/1,5	1,5/1,5/1,3	2,1/2,0/2,0	1,8/1,7/1,5

4.2.4.2.Boya formülasyonlarının Depolama Kararlılığı Ölçümleri

Boyaların ambalaj raf ömrü için standart test yöntemine göre, su bazlı boyanın 1 ay $52\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de depolanması, $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 'de 6 aydan 1 yıla kadar depolamanın sonuçlarını simüle etmektedir. Hazırlanan boya formülasyonlarının belirli sıcaklıkta, belirli bir zaman tutularak viskoziteleri Brookfield viskozimetresi ile 5 no 20 rpm’de, Krebs Stormer viskozimetresi KU1 uç ile belirlenmiştir. $52\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de viskozite ölçümleri kontrol edilmiştir. Depolanan boya örneklerinin ambalajı açıldığında herhangi bir soyulma, aşınma, ekşime ve çürüme kokusu olmaması gerekmektedir. Çökme ve faz ayrışma kontrolü için boyanın homojen bir şekilde bir spatula ile 2 dakika içinde yaklaşık 300 karıştırma karıştırılmıştır. Mekanik karıştırıcı kullanımından kaçınılması, elle karıştırılarak dağılamayacak parçacıkları dağıtabileceği için önemlidir. Karıştırdıktan sonra boyanın viskozitesi ölçülmüştür. Depolanan boya numunesinin viskozite değeri, boya numunesinin başlangıç viskozite değerinden %15 daha az veya fazla olmamalıdır. 52°C 'de bir ay depolandıktan sonra yapılan sıcağa dayanım kontrollerinde 60:40 monomer oranında denenen Alt3 (BA:MAA) ve Alt4 (2EHA:MAA) çalışmalarında viskozite düşüşü ve stabilite testi sonrasında faz ayrışması tespit edilmiştir. Faz ayrışması su bazlı boyalarda olması istenmeyen bir durumdur. Literatürde Molenaar yaptığı çalışmalarda on altı model akrilat lateks ve ticari vinil/akrilat kopolimer lateks numunelerinde kutu içi reoloji kontrolü yapmıştır. Latesklerin kesme inceme davranışı, lateks nötralizasyonunun etkileri ve kopolimer bileşimi incelenmiştir.

Tablo 4.11 :Boya Formülasyonlarının Depolama Kararlılığı Ölçümleri.

Numune Boya Kodları	REF-1	ALT1B (EA:MAA:60:40)	ALT3B (BA:MAA:60:40)	ALT4B (EHA:MAA:60:40)
Görünüm	uygun	uygun	faz ayrışması	faz ayrışması
KU1	129	129	108	108
RVT(sp5, 20 rpm)	19000	19000	13000	13000
Stabilite (52°C, 1 ay)				
yoğunluk(g/cm³)	1,59	1,59	1,59	1,59
dL	0,21	0,12	0,42	0,60
da	0	0	-0,1	0,02
db	0,06	0,03	-0,47	-0,13
dE	0,22	0,13	0,64	0,61

Ayrıca, birleştirici ajanların ve kıvamlaştırıcıların (selüloz ve bunların hidrofobik olarak modifiye edilmiş tipleri (HEC ve HMHEC) yanı sıra birleştirici üretilenlerin (HEUR) reolojik etkileri incelenmiştir. Lateks filmlerin kurutulması sırasında reolojik değişiklikleri takip etmek için özel bir aparat (TNO Filmviscometer) kullanılmıştır. Bağlayıcı türü, birleştirici ve kıvamlaştırıcıların etkileri incelenmiştir. Birleştiricilerin kurutma sırasındaki reolojik etkileri, buharlaşma kinetiği ve lateks partikül şişmesi ile ilişkili olabilirken, kıvamlaştırıcıların etkileri ilk kutu içi reolojisini yansıttığı tespit edilmiştir [61].

4.2.4.3.Boya Formülasyonlarının mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi

Boya formülasyonlarının mekanik performans bakımından UV dayanımı, alkali-su dayanımı, film sertliği, ovalanma dayanımı ve leke tutma performansları incelenmiştir. Performans test sonuçları Tablo 4.12’de belirtilmiştir. 80°C’de bir hafta depolandıktan sonra yapılan sıcağa dayanım kontrollerinde 60:40 monomer oranında denenen Alt3 (BA:MAA) ve Alt4 (2EHA:MAA) çalışmalarının viskozite düşüşü ve faz ayrışması tespit edilmiştir.

Tablo 4.12: Boya Formulasyonlarının Mekanik Özellikleri.

Numune Boya Kodları		REF-1	ALT1B (EA:MAA:60:40)	ALT3B (BA:MAA:60:40)	ALT4B (EHA:MAA:60:40)
Film sertliği	könig	21	22,4	25	22,4
Alkali Dayanım	7 gün	5	5	5	5
Suya dayanım	daldırma	5	5	5	5
Ovalanma	cycle	210	210	210	210
Dayanımı	L	2,06	1,74	2,21	1,43
UV Dayanım	a	-1,08	-1,44	-1,51	-1,39
	b	3,75	2,82	3,33	2,67
	DE	4,41	3,62	4,28	3,33
Sıcağa	Görünüm/RVT(sp5,	uygun/20000	uygun/20000	uygun/7000	uygun/9200
Dayanım(80°C,	20 rpm)				
1 hafta)					
Dona dayanım	(-10 °C,3 cycle)	uygun	uygun	uygun	uygun

Not: 1:Kötü, 5:İyi

5. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, su bazlı boyalarda katkı malzemesi olarak kullanılan ASE akrilik kıvamlaştırıcının sentezi ve su bazlı boyalarda performansı ve reolojisi üzerine olan etkilerini incelemektir. Bu kopolimerlerin, partikül boyutu dağılımı, T_g değerleri, FTIR ve polimerlerin katı madde miktarı ve reaksiyon verimleri analiz edilmiştir. Bu kopolimerler su bazlı dış cephe beyaz boyada formüle edilmiştir. Bu boyaların viskozite, reoloji, uygulama ve performans özellikleri test edilmiştir.

ASE polimerleri, ekolojik ve ekonomik faydaları dikkate alındığında su bazlı boya formülasyonlarında etkin çalışan reoloji değiştiriciler olarak kabul edilmektedir. ASE polimerlerinin sentez yöntemi iyi bir şekilde oluşturulmuştur ve polimer omurga bileşiminin su bazlı boya formülasyonundaki viskoelastik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Komonomer olarak MAA ve EA'nın kullanım oranlarının değiştirilmesi, diğer girdilerin sabit tutulması ve EA alternatifi olarak BA ve 2EHA kullanılarak karakterize edilmiştir. Hidrofilik yapıdaki MAA ile hidrofobik monomerler olarak BA, EA, 2EHA monomerleri kullanılarak ASE kıvamlaştırıcılar sentezlenmiştir. Seçilen monomerler, yüksek ve düşük T_g 'ye ve karşılaştırmalı hidrofilikliğe sahip sentezlenmiş polimerleri temsil ettikleri için bu şekilde seçilmiştir. MAA suda çok çözünür ve EA çözelti kalınlaşmasına katkıda bulunan, birbirleriyle etkileşime girebilen polimer blokları oluşturur. Verbrugge, MAA ile BA, EA, EHA, MMA ve S hidrofobik monomerlerini kullanarak, elde edilen karışımları inceleyerek yaptığı çalışmada polimerlerin şişme derecesinin, polimerin hidrofilikliği ile ilişkili olduğunu doğrulamıştır. Yapılan bu tez çalışması Verbrugge ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayı destekleyerek polimer bileşiminde bulunan MAA'nın %'sine göre polimer hidrofilik yapısı değişmekte olduğunu, lateks partiküllerinin şişme derecesinin kullanılan komonomer tipine göre değişen T_g 'lerine daha az ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir [44]. Bu çalışmada EA alternatif olarak BA ve 2EHA monomerleri kullanılarak farklı kombinasyonlarda ASE tipi kıvamlaştırıcı sentezlenmiştir. EA, T_g ve hidrofob yapısı nedeniyle hidrofiliklik arasında iyi bir denge sağladığı için uygun bulunmuştur. Ölçülen T_g değerleri dikkate alındığında, EA dışındaki diğer monomerlerin ASE kıvamlaştırıcı oluşturmak için reaksiyona tam katılmadığı ve polimerizasyon sırasında MAA homopolimer olduğu gözlenmiştir. EA: MAA oran denemeleri için T_g 'nin ölçülen değeri, Fox denklemi tarafından hesaplanan teorik

değerlere daha yakındır. DLS ölçümleri ile kıvamlaştırıcı taneciklerinin boyut dağılım homojenliği ve kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elde edilen kıvamlaştırıcıların uzun raf ömrüne sahip olduğunu göstermektedir. EA:MAA:60:40 ile EA:MAA 50:50 oran denemelerinin T_g sonuçları, teorik T_g sonuçlarına daha yakın bulunmuştur.

Abdala vd.'nin yapmış oldukları çalışma ile paralel şekilde daha yüksek MAA konsantrasyonlarında daha yüksek viskozite elde edilmiştir [37]. ASE kıvamlaştırıcıların sentezinde farklı komonomerler kullanıldığı için, elde edilen her bir polimer numunesinin molar bileşimi ve çözünürlüğü kullanılan monomere göre değişmektedir. ASE kıvamlaştırıcıların suda tamamen çözülebilmesi, sentezlenen ürünlere şeffaflık ve yüksek viskozite sağlar. Yüksek pH'larda suda çözünürlük, doğrudan kopolimer kompozisyonunda bulunan MAA oranıyla ilgilidir. MAA, emülsiyon polimerine daha kolay ilave edildiği ve AA'den daha az suda çözünür olduğu için seçilmektedir [42]. Düşük pH'larda ASE kıvamlaştırıcıların yüksek viskozitesinden, reaktör duvarında ve karıştırıcıda sentez sırasında flokülasyon şeklinde ürün kayıplarından kaçınmak için kopolimer hidro-çözünürlüğünün sınırlandırılması gerekmektedir. Bu nedenle oran denemelerinde, sentez sırasında pıhtılaşma formundaki malzeme kayıplarına karşı şeffaflık ve viskozite arasındaki dengeyi dengelemek için her bir kopolimer için yeterli bir MAA oranı bulmaya dikkat edilmiştir. Yüksek oranda (MAA oranı 60 olduğunda) yapılan MAA oran denemelerinde reaksiyonda yüksek oranda pıhtılaşma gözlenmiş olup, bu oran uygun bulunmamıştır. EA:MAA oranı 60:40 olan çalışmaların şeffaflık, viskozite verebilme kabiliyeti ve kıvamlaştırıcı kullanılarak yapılan boya denemesinde uygulama, reoloji ve performans testleri uygunluk göstermiştir.

Sentezlenen ASE kıvamlaştırıcıların 150 µm cam filmi üzerinde yapılan çekimlerinde 2EHA monomerlerinin kullanıldığı 2EHA:MAA:60:40 ve 2EHA:MAA:50:50 sentez çalışmalarında istenen şeffaf renk elde edilememiştir. 2EHA, ASE kıvamlaştırıcı sentezi ve uygulamalarında viskozite ve reoloji profili olarak alternatif komonomer olarak yakın sonuçlar vermesine rağmen sentez sonrasında şeffaf kıvamlaştırıcı elde edilememiştir. Moraes vd çalışmalarında MAA-ko-MMA ve MAA-ko-BA kopolimerlerinin iyi performanslar (yani viskozite ve şeffaflık) sağladığını, kopolimer MAA-co-EHA, uygulama pH'ında şeffaflığı uygun bulunmamıştır [42]. EHA ilavesi ile kopolimerin hidrofobikliğindeki artış lateks taneciklerinin su geçirgenliğinde azalmaya neden olur. Bu durum karboksilik

grupların daha az iyonlaşmasına ve taneciklerin daha az şişmesine neden olur. Sonuç olarak, taneciklerin etkin viskozitesi azalma ve şeffaf polimer elde edilmemesine sebep olur. BA- MAA ve EA-MAA sentez formülasyonlarında şeffaf renk elde edilmiştir. BA-MAA ve EA-MAA kopolimerlerinin viskozite ve şeffaflıkları uygun bulunmuştur. Kopolimer MAA:EHA, EHA'nın oldukça hidrofobik doğası nedeniyle oldukça bulanık bulunmuştur.

ASE kıvamlaştırıcı sentezinde kullanılan EHA daha hidrofobik olduğundan, nihai ürünü şişirmek için daha fazla hidroksil grubunun iyonize edilmesi gerekir. BA, bir ara suda çözünürlüğe ve T_g 'ye sahiptir ve incelenen formülasyonlar arasında, bu özelliklerin en iyi dengesini göstererek daha yüksek viskoziteleri tutabilir. Sonuç olarak EA:MAA (60:40) olan çalışma yüksek kesme hızında uygun viskozite profili göstermesinin yanında uygulama performansı ve reoloji değerleri benzerlerinden daha iyi değerler elde edilmiştir. BA:MAA ile EHA:MAA (60:40) çalışmalarında düşük kesme hızı ve boya uygulama performansı ile birlikte yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bentley J., (2002), "Composition, Manufacture and Use of Paint". In: Caddy B, Editor, "Forensic Examination of Glass and Paint Analysis and Interpretation". University of Chicago Press.
- [2] Yürekli Ş., (1997), "Reçine ve Boya Teknolojisi", 1. Basım, Şeref Yayınları.
- [3] Joseph V. Koleske, (1995)," Paint and Testing Manual", 15th Edition, Gardner-Sward Handbook.
- [4] TSE, (2012), Su Bazlı Yapı Son Kat Boyaları, TSE 5808:2012, Türk Standartları Enstitüsü.
- [5] Vural M., (1997), "Kargir Yapı Dış Yüzeylerinde Boya Uygulamalarına Yönelik Sorunların Belirlenmesi ve Çözüm Önerileri", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [6] Temple C. P., (1979), "Paint and Flow and Pigment Dispersion", 2nd Edition, Brick Town.
- [7] Stoye D., (1998), "Paints, Coatings and Solvents", 2nd Edition, Wiley-VCH.
- [8] Boxall J., (1980), "Paint Formulation", 2nd Edition, G.Godwin Ltd.
- [9] Paksoy S., (1999)," Boya El Kitabı", Birinci Baskı, Kimya Mühendisleri Odası.
- [10] Vernardakis T. G., (2006), "Pigment Dispersion". In: Arthur A. T., Editor, "Coatings Materials and Surface Coatings", Taylor & Francis Group.
- [11] Holmberg K., (2005), "Paints and printing inks". In: S. S. Michael, Editor, "Handbook of Detergents. Part C: Formulation", Taylor & Francis.
- [12] Armelina E., Marti M., Rude E., Labanda J., Llorens J., Aleman C., (2006), "A simple model to describe the thixotropic behavior of paints" Progress in Organic Coatings, 57 (3), 229–235.
- [13] Richard R. E., (2012), "Rheology and Viscometry". In: Koleske, J. Editor "Paint and Coating Testing Manual 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook", ASTM International.
- [14] George D. M., (2012), "Characterizing Particle Size and Size Distribution". In: Koleske, J. Editor "Paint and Coating Testing Manual 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook", ASTM International.
- [15] Leonard S., (2012), "Hiding Power". In: Koleske, J. Editor "Paint and Coating Testing Manual 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook", ASTM International.

- [16] Suma K. K., Joseph R., Jacob S., (2009), "Paint Formulation Using Water Based Binder and Property Studies", *Macromolecular Symposia*, 277 (1), 144-151
- [17] ASTM, (2008), *Standard Test Method for Package Stability of Paint*, D1849–95, American Society for Testing and Materials.
- [18] Paksoy S., (1999), "Boya El Kitabı", Birinci baskı, Kimya Mühendisleri Odası.
- [19] Deshpande A. P., Krishnan, J. M., Kumar S., (1998), "Rheology of complex fluids", Springer New York.
- [20] Schramm G., (2000), "A practical approach to rheology and rheometry", 2.baskı, Gebrueder HAAKE GmbH.
- [21] Barnes H. A., (2000), "A handbook of elementary rheology", University of Wales, Institute of Non-Newtonian.
- [22] Web1, (2020), <https://www.dow.com/content/dcc/en-us/category/market/mkt-paints-inks-coatings/>, (Erişim Tarihi: 12/12/2020).
- [23] Web 2, (2020), <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1502-non-newtonian-fluids>, (Erişim Tarihi: 12/12/2020).
- [24] Abdala A. (2003), "Solution rheology and microstructure of associative polymers", PhD Dissertation, University Raleigh.
- [25] Branham K. D., Snowden H. S., McCormick L. S. (1996), "Effects of pH and composition on associative properties of amphiphilic acrylamide/acrylic acid terpolymers", *Macromolecules*, 29 (1), 254–262.
- [26] Horiuchi K., Rharbi Y., Yekta A., Winnik M., Jenkins R. D., Bassett D. R. (1998), "Dissolution behavior in water of a model hydrophobic alkali-swellable emulsion (HASE) polymer with C₂₀H₄₁ groups", *Canadian Journal of Chemistry*, 76 (11), 1779–1787.
- [27] Kumacheva E., Rharbi Y., Winnik M. A., Guo L., Tam K. C., Jenkins R. D. (1997), "Fluorescence studies of an alkaline swellable associative polymer in aqueous solution", *Langmuir*, 13 (2), 182–186.
- [28] Tirtaatmadja V., Tam K. C., Jenkins R. D., Bassett D. R. (1999), "Stability of a model alkali-soluble associative polymer in the presence of a weak and a strong base.", *Colloid and Polymer Science*, 277, 276–281.
- [29] Wang C., Tam K. C., Jenkins R. D. (2002), "Dissolution behavior of HASE polymers in the presence of salt: Potentiometric titration, isothermal titration calorimetry, and light scattering studies.", *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6), 1195–1204.
- [30] Poth U., Müller B., (2007), "Coatings formulation", *Pigment & Resin*

Technology, 36(5), 19-23.

- [31] Manfred S., Roland B., (2001), "Polyacrylates; straight acrylics and styrene acrylic copolymers, Waterbased Acrylates for Decorative Coatings", Hanover Vincentz Network.
- [32] Eliseeva V. I., Ivanchev S. S., Kuchanov S. I., Lebedev A. V., (1981), "Emulsion Polymerization and Its Application in Industry", Plenum Publishing Corporation.
- [33] Poehlein G., (1986), "Emulsion Polymerization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", First Edition Wiley.
- [34] Gilbert R., (1995), "Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach", Third Edition, Academic Press.
- [35] George O., (2004), "Emulsion Polymerization, Principles of Polymerization", Fourth Edition, Wiley.
- [36] Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S. P., Wicks D. A., (2007), "Acrylic Resins" Organic Coatings", Third Edition, John Wiley & Sons.
- [37] Abdala, A. (2004), "Solution rheology of hydrophobically modified associative polymers: Effects of backbone composition and hydrophobe concentration", Journal of Rheology, 48, 979–994.
- [38] Dai S., Tam K. C., Jenkins R. D. (2000), "Aggregation behavior of methacrylic acid/ethyl acrylate copolymer in dilute solutions.", European Polymer Journal, 36 (12), 2671–2677.
- [39] Konstasek E. (2005), "Associative polymer/latex dispersion phase diagrams II: HASE thickeners", Journal of Coatings Technology and Research, 2, 417–422.
- [40] Shay G. D., (1989), "Alkali-Swellable and Alkali-Soluble Thickener Technology", American Chemical Society, 223 (25) 457-494.
- [41] Talwar S., Scanu L., Raghavan S. R., Khan S. A. (2008), "Influence of binary surfactant mixtures on the rheology of associative polymer solutions.", Langmuir, 24 (15), 7797–7802.
- [42] Moraes R. P., Graillat C., Jeanson G., Haw S., Favero C., McKenna T. F. L. (2010), "Evaluation of alter comonomers for the production of ASE and HASE thickeners", Journal of Colloid and Interface Science, 352 (1), 19-29.
- [43] Ng W. K., Tam K. C., Jenkins R. D. (2001), "Rheological properties of methacrylic acid/ethyl acrylate co-polymer: Comparison between an unmodified and hydrophobically modified system", Polymer, 42 (1), 249–259.
- [44] Verbrugge C. J., (1970), "Mechanism of alkali thickening of acid containing emulsion polymers. I. Examination of latexes by means of viscosity.", Journal

of Applied Polymer Science, 14 (4), 897–909.

- [45] Nishida S., El-aasser M. S., Klein A., Vanderhoff J. W., (1981), " Preparation and Characterization of Alkali-Swellable Carboxylated Latexes", *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*, 165 (18), 291-314.
- [46] Shay G. D., Kravitz F. K., Brizgys P. V., (1991), "Effects of Process Variables on the Emulsion and Solution Properties of Hydrophobically Modified Alkali-Swellable Emulsion Thickeners", *Polymers as Rheology Modifiers*, 462 (7), 121-141.
- [47] Jenkins R. D., DeLong L. M., Bassett D. R., (1996), "Influence of alkali-soluble associative emulsion polymer architecture on rheology", *Hydrophilic polymers*, 248 (23), 425–447.
- [48] Snuparek J., Quadrat O., Horsky J. (2005), "Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particle alkali-swellability, film formation and thickening with associative thickeners", *Progress in Organic Coatings*, 54 (2), 99-103.
- [49] de Souza T. V., Souza P. R. S. Pereira M. R., Nunes J., Fonseca J. L. C. (2017) , "A novel approach to thickening characterization of an acrylic latex thickener", *Progress in Organic Coatings*, 106, 1–10.
- [50] Wu W., Severtson S., Miller C. (2016), "Alkali-soluble resins (ASR) and acrylic blends: influence of ASR distribution on latex film and paint properties", *Journal of Coatings Technology and Research*, 13 (4), 655-665.
- [51] Dai S., Tam K. C., Jenkins R. D., Bassett D. R. (2000), "Light scattering of dilute hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions: Effects of hydrophobicity and spacer length of macromonomer", *Macromolecules*, 33 (19), 7021–7028.
- [52] Vitiello R., Rossano C., Kraus I. R., D'eerico G., Serio M. D. (2020), "Hydrophobically modified alkali soluble emulsion polymers: Literature review", *Journal of Surfactants and Detergents*, 23 (1), 5-19.
- [53] Mingguang H., Han C., Zhen Y., Liangchen X., Jijun X., (2017), "Preparation an Characterization of MMA/MAA/BA/Veova-10 Quaternary Co-Polymer Emulsion", *Proceedings of the 2017 International Conference on Material Science, Energy and Environmental Engineering*, 266-269, 26-27 August, Xi'an, China.
- [54] El-Ghaffar M. A., Sherif M. H., El-Habab A. T. (2016), "Novel high solid content nano siliconated poly (VeoVa-acrylate) terpolymer latex for high performance latex paints", *Chemical Engineering Journal*, 301 (1), 285-298.
- [55] Lundberg D. J., Ma Z., Alahapperuna K., Glass J. E., (1991), "Surfactant influences on hydrophobically modified thickener rheology", *Polymers as rheology modifiers* , 462 (14), 234–253.

- [56] Li S-X. (2010), "Effects of Latex Conversion on Glass Transition Temperature", *Natural Science*, 2 (5), 515-518.
- [57] Wetzel W. H., Chen M., Glass J. E. , (1996), "Hydrophilic Polymers: Performance with environmental acceptability.", 206th National Meeting of the American Chemical Society, 163-179, Chicago, Illinois, USA , 22-27 August
- [58] Liu T., Rulkens R., Wegner G., Chu B. (1998), " Laser light scattering study of a rigid-rod polyelectrolyte", *Macromolecules*, 31 (18), 6119–6128.
- [59] Wang C., Tam K. C., Jenkins R. D. (2002),"Dissolution behavior of HASE polymers in the presence of salt: Potentiometric titration, isothermal titration calorimetry, and light scattering studies", *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6), 1195–1204.
- [60] Poupetova D., (1989), "Effect of Rheological Additives on Application Properties of Paints ", *Fat. Science Technology*, 91 (7), 287-291.
- [61] Molenaar F., Svanholm T., Toussaint A. (1997), "Rheological behaviour of latexes in-can and during film drying", *Progress In Organic Coatings*, 30 (3), 141-158.

ÖZGEÇMİŞ

Fidan BAL 1983 yılında Bingöl’de doğdu. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümüne başlamış olup, 2005 yılında mezun oldu. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2005-2009 yılları arasında Ece Boya Kimya San. ve Tic A.Ş firmasında Kalite Kontrol ve Ar-Ge Şefi olarak çalıştı. 2009 yılında Dyo Boya Fabrikası Dilovası Tesislerinde Ar-Ge Mühendisi olarak göreve başladı. 2017 yılı Ar-Ge Merkezi kapsamında şirket içerisinde çalışmalarına devam etti. Halen aynı şirkette Ar-Ge Uzmanı olarak çalışmaktadır.

EKLER

EK A: Tez Çalışması İçeriğinde Yapılan Yayınlar

Bal F., Demirbaş E., (2020), “Akrilik Kalınlaştırıcı Monomer Kompozisyonunun Su Bazlı Boya Performansı ve Reolojisi Üzerine Etkisi”, Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi, İmascon 2020-Autumn.