T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜLFOLANMIŞ ALKİD REÇİNELERİNİN SUDA ÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİ VE AKRİLİK HİBRİD EMÜLSİYONLARININ SENTEZİNE ETKİSİ

MUKADDES AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜLFOLANMIŞ ALKİD REÇİNELERİNİN SUDA ÇÖZÜNÜRLÜK ÖZELLİKLERİ VE AKRİLİK HİBRİD EMÜLSİYONLARININ SENTEZİNE ETKİSİ

MUKADDES AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

WATER SOLUBILITY PROPERTIES OF SULFOLATED ALKID RESINS AND EFFECTS ON THE SYNTHESIS OF ACRYLIC HYBRID EMULSIONS

MUKADDES AYDIN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarihli ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mukaddes AYDIN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE : Doç. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU

ÜYE : Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, konjuge ayçiçek yağ asidi ve 5-Sulfoizoftalik asit monosodyum tuzu kullanılarak ana zincir yapısında sülfonat grupları olan suda çözünebilme yeteneğine sahip alkidler hazırlanmıştır. Sülfonatlı alkid reçinesi konjuge ayçiçeği yağ asidi, ftalik anhidrit, penta, maleik anhidrit monomerleri kullanılarak iki kademeli esterifikasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Alkid reçinelerinin sentezinde reaksiyon denge hesaplamaları ile jelleşme önlenmeye ve etkin bir esterifikasyon reaksiyonu oluşturulmaya çalışılmıştır. Jelleşmenin önlenmesi için formülasyon hesaplamalarında "K alkid sabit sistemi" kullanıldı ve sentezlenen alkidlerin K sabiti "1.02 ila 1.03" aralığında ve bazik eşdeğerlerin fazlası (R) oranı "1.28-1.31" olacak şekilde çalışmalar yürütüldü. Birinci adımda hidrofilik özelliklere sahip sülfolanmış prepolimerler üç farklı tipte fonksiyonlandırıldı, ikinci adımda bu prepolimerlerle kontrollü şekilde esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek altı farklı alkid sentezlendi. Alkid sentezinde hazırlanan prepolimerlerin ve sülfonat grubu konsantrasyonunun, reaksiyon dengesine ve reçinelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi incelendi. Seçilen alkid reçineler daha sonra akrilik modifiye su bazlı alkid reçinelerinin hazırlanmasında kullanılmış ve hibrid reçinelerin de depolama kararlılıkları incelenmiştir. Reçinelerin yapısal analizi, Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) yöntemi ile, termal özellikleri termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile, fiziksel özellikleri, renk ölçüm testi, yapışma testi, sertlik testi, kuruma testi, parlaklık testleri ile, kimyasal özellikleri ise asit, baz ve tuz dayanım testi, ve hidrolitik stabilitelerinde depolama testi ile incelenmiştir. Sonuçlar sülfonat tuzlarının alkidin ana yapısına homojen şekilde katıldığı takdirde suda çözünürlüğü için başarılı sonuçlar verdiğini ortaya koymaktadır. Çalışmada yağ asitleri ile modifiye edilmiş hidrofobik prepolimerler kullanılarak, suda çözünebilir alkid reçinesi geliştirilmiş ve akrilik modifikasyonunda kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkid Reçine, Su Bazlı Alkid Reçine, Uçucu Organik Kimyasallar (VOC).

SUMMARY

In this study, water-soluble alkyds with sulfonate groups in the main chain structure were prepared by using conjugated sunflower and 5-Sulfoisophthalic acid monosodium salt. Sulfonated alkyd resins were prepared in two step esterification reaction by using conjugated sunflower fatty acid, phthalic anhydride, penta, maleic anhydride monomers. While the synthesis of alkyd resins, in order to create an effective esterification reaction and to prevent gelation, reaction equilibrium calculations were used. In order to prevent gelation, “K alkyd stationary system” was used in the formulation calculations. Studies were carried out with alkyd formulations in which the alkyd constant K was in the range of “1.02 to 1.03” and the excess (R) ratio of the basic equivalents was “1.29-1.31”. In the first step, the sulfonated prepolymers having hydrophilic properties were functionalized in three different types, in the second step, six different alkyds were synthesized by performing a controlled esterification reaction with these prepolymers. The effect of prepolymers and sulfonate group concentration on alkyd synthesis and reaction stability and physical and chemical properties of resins were investigated. The selected alkyd resins were then used in the preparation of acrylic modified water based alkyd resins and the storage stability of the hybrid resins was examined. Structural analysis of the resins was conducted by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and thermal properties were examined by thermo gravimetric analysis (TGA). In order to investigate physical properties; color measurement test, adhesion test, hardness test, drying test, and gloss tests were done. Chemical properties were investigated by acid, base and salt strength test, and storage test was conducted to see their hydrolytic stability. The results show that sulfonate salts give successful results for water solubility when taltir is homogeneously incorporated into the main structure of the alkyd. In this study, water soluble alkyd resin has been developed with hydrophobic prepolymers modified with fatty acids and it can be used in acrylic modification.

Keywords: Alkyd Resin, Water Based Alkyd Resin, Volatile Organic Chemicals (VOC).

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bilgi ve tecrübesi ile bana önemli katkılarda bulunan, her daim pozitif ve destekleyici danışmanım Sayın Prof. Dr. Hayal Bülbül Sönmez'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başlamam için beni teşvik eden her daim güler yüzlü, dinamik, yenilikçi ve destekleyici müdürüm Sayın Ayşesin Telatar'a ve alkidi kitap niteliğindeki defterlerinden öğrendiğim, Ar&Ge duayeni, sevgili direktörüm Sayın Ahmet Burhan Özdemir'e içtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım. Firmam Polisan Kansai'nin, Ar&Ge'ye verdiği öneme, sağladığı araştırma olanakları ve sunduğu gelişim imkânlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan, alkid reçineleri konusundaki çok değerli muazzam bilgi ve deneyimlerini her daim benimle paylaşan sevgili ağabeyim Sayın Sebahattin Murtezaoğlu'na sentezler ve testler sırasındaki değerli katkıları nedeni ile içtenlikle teşekkür ederim. Analizlerde bana destek veren, her daim göreve hazır, ekip arkadaşım Ar&Ge gönüllüsü Fatih Şeker'e emekleri için teşekkür ederim. Temel araştırmalarda desteklerini esirgemeyen başta sevgili Ezgi Kızılkonca Duran'a, analizler sırasında her daim ilgili ve meraklı analiz uzmanı Hakan Bayrak'a, destek olma konusunda her daim hevesli Sayın Saniye Yaylı'ya emekleri ve katkıları için teşekkür ederim. İsmini sayamadığım diğer emeği geçen tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans yapmamda en büyük destekçim, kıymetli eşim Samet Aydın'a ve moral kaynağım oğlum Mustafa Bora Aydın'a sevgileri ve destekleri için sonsuz teşekkürler. Hayatım boyunca bana güç veren, her daim sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan sevgili aileme, erken kaybettiğim Ruksen Başaran ve Nadiye Başaran'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Alkid Reçineleri	3
2.2. Alkid Reçinelerin Sentezinde Kullanılan Hammaddeler	3
2.2.1. Yağ ve Yağ Asitleri	3
2.2.2. Polihidrik Alkoller	8
2.2.3. Mono ve Dibazik Asitler	9
2.3. Alkid Reçine Üretim Yöntemleri	11
2.3.1. Asidoliz Yöntemi	11
2.3.2. Alkoliziz / Monogliserid Metodu	11
2.3.3. Yağ Asidi Metodu	13
2.4. Alkid Sentezinde Reaksiyon Hesaplama Teknikleri	15
2.4.1. Eşdeğerlik Hesaplaması	16
2.4.2. Gerçek Fonksiyonellik (İşlevsellik)	17
2.4.3. Jel Noktası Tayini	18
2.4.4. Yağ Asidi İçeriği (L)	19
2.4.5. Ortamdan Uzaklaşan Su (m_{H2O})	19
2.4.6. Hidroksil / Karboksil Mol Oranı (R)	20
2.4.7. Alkid Hesaplamalarında Dikkat Edilen Faktörler	20
2.5. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması	21
2.5.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırılması	21
2.5.2. Yağ Cinsine Göre Sınıflandırılması	22

2.5.3. Alkid Reçinelerinin Modifikasyonuna Göre Sınıflandırılması 23
2.6. Düşük VOC Alkidler ve Yeni Nesil Alkid Teknolojileri 25
2.6.1. Yüksek Katılı Alkid Reçineler 25
2.6.2. Suda Çözünebilir Alkidler ve Su Bazlı Alkid Emülsiyonları 26
3. MALZEME VE YÖNTEM 32
3.1. Kullanılan Hammaddeler 32
3.2. Deneysel Yöntemler 34
3.2.1. Sülfolanmış Prepolimer Hazırlanması 35
3.2.2. Su Bazılı Alkid Numunelerinin Hazırlanması 37
3.2.3. Seçilen Alkidlerin Akrilik Modifikasyonu 38
3.3. Analiz Yöntemleri ve Cihazlar 39
3.3.1. Asit Sayısı Tayini 39
3.3.2. Katı Madde Miktarı Tayini 39
3.3.3. Gardner Tüpleri ile Viskozite Ölçümü 40
3.3.4. Renk Ölçüm Cihazı ile Renk Ölçümü 41
3.3.5. Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR) ve Spektral Analiz 42
3.3.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) 43
3.3.7. Kuruma Derecesi Tayini 43
3.3.8. Sertlik Testi 44
3.3.9. Yapışma Testi 44
3.3.10. Darbe Dayanımı Testi 45
3.3.11. Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı Tayini 46
3.3.12. Depolama Dayanım Testleri 46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 47
4.1. Alkid Reaksiyon Hesaplamaları 47
4.2. Asit Sayısı/Viskozite ve Katı Madde Analizleri 52
4.3. Renk Ölçüm 59
4.4. Fourier Transform Spektroskopi 61
4.5. Termogravimetrik Analiz Sonuçları 65
4.6. Kuruma Süresi Tayini 66
4.7. Sertlik Testi 66
4.8. Adhezyon (Yapışma) Testi 67
4.9. Darbe Dayanımı Tayini 67
4.10. Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı Tayini 68

4.11. Depolama Kararlılığı 71
5. SONUÇLAR 74

KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
AYA	:	Ayçiçek Yağ Asidi
TOFA	:	Tall Oil Fatty Acid
NPG	:	Neopentil Glikol
PENTA	:	Pentaeritritiol
MA	:	Maleik anhidrit
PEG	:	Polietilen Glikol
PA	:	Ftalik Anhidrit
e_B	:	Alkol ekivaleni toplamı, (mol)
e_A	:	Asit ekivaleni toplamı, (mol)
E	:	Eşdeğerlik Değeri
F	:	Fonksiyonel grup sayısı
m	:	Kütle
K	:	Alkid Jelleşme Katsayısı
m_o	:	Mol sayısı
Mn	:	Ortalama Sayıssal Molekül Ağırlığı
Mw	:	Ortalama Ağırlıkça Molekül Ağırlığı
N	:	Çözeltinin normalitesi, (N)
TGA	:	Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
DSC	:	Differantial Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
GPC	:	Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
VOC	:	Uçucu Organik Bileşenler (Volatile Organic Compound)
5-SSIPA	:	5-Sodyum Sülfo İzoftalik Asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Genel Yağ Formülasyonu.	4
2.2:	Bazı Yağ Asitlerinin Yapısı.	5
2.3:	Yaygın Olarak Kullanılan Dibazik Asitlerin Yapıları.	10
2.4:	Asidoliz Reaksiyonunun Mekanizması.	11
2.5:	Alkoliziz Reaksiyonu.	12
2.6:	Monogliserit ile Alkid Sentezi.	13
2.7:	Yağ Asidi Metodu ile Alkid Reçine Hazırlanmasına Örnek Mekanizma.	14
2.8:	Poliesterifikasyon Mekanizması.	15
2.9:	Tetra Ester Kimyasal Yapısı.	16
2.10:	Alkid Reçinesinin Şematik Gösterimi.	22
2.11:	5-Sodyum Sülfo İzoftalik Asit (SSIPA).	31
3.1:	Alkid Sentez Düzeneği, 4 Boyunlu Cam Reaktör Sistemi.	35
3.2:	Gardner Tüpü.	40
3.3:	Renk Ölçüm Cihazı.	41
3.4:	Gardner Renk Ölçüm Skalası.	42
3.5:	Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR) Cihazı.	42
3.6:	Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı.	43
3.7:	Kuruma Test Cihazı.	43
3.8:	Sertlik Derecesi Ölçüm Sistemi (König Sarkacı).	44
3.9:	Yapışma Derecesi Skor Tablosu.	45
3.10:	Darbe Dayanımı Test Cihazı.	45
4.1:	PRP1 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.	53
4.2:	PRP2 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.	53
4.3:	PRP3 ve PRP4 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.	54
4.4:	PRP5 ve PRP6 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.	54
4.5:	AS1 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.	55
4.6:	AS2 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.	56
4.7:	AS3 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.	56
4.8:	AS4 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.	57
4.9:	AS5 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.	58

4.10: AS6 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim. 58
4.11: Prepolimer Numuneleri. 59
4.12: Su Bazlı Alkid Reçine Numuneleri. 60
4.13: Akrilik Emülsiyon Numuneleri. 60
4.14: 5-SSIPA FTIR Spektrumu. 63
4.15: SA1 Numunesinin FTIR analizi. 63
4.16: SA2 Numunesinin FTIR analizi. 63
4.17: SA3 Numunesinin FTIR analizi. 64
4.18: SA4 Numunesinin FTIR analizi. 64
4.19: SA5 Numunesinin FTIR analizi. 64
4.20: SA6 Numunesinin FTIR analizi. 65
4.21: Su Bazlı Alkid Reçinelerinin TGA analizi. 65
4.22: Su Bazlı Alkid NuuneleriDepolama Öncesi. 71
4.23: Su Bazlı Alkid Numuneleri Depolama Sonrası. 72
4.24: Depolama Test Öncesi Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri. 73
4.25: Depolama Test Sonrası Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri. 73

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No: **Sayfa**

2.1: Önemli Doymuş ve Doymamış Yağ Asitleri ve Bulundukları Yağlar. 4
2.2: Alkid Reçinesi Üretiminde Yaygın Olarak Kullanılan Yağ ve Yağ Asitleri. 7
2.3: Alkid Reçine Sentezinde Kullanılan Polialkoller. 8
2.4: Yaygın Olarak Kullanılan Mono ve Dibazik Asitler. 9
2.5: Yaygın Olarak Kullanılan Monobazik Asitlerin Yapıları. 10
2.6: Standart Bir Alkid Formülü. 16
2.7: Standart Bir Alkid Formülü İçin Eşdeğerlik Değerleri. 17
2.8: Yağ Uzunluğu ve Türünün Alkidlerin Özellikleri ve Kullanımlarına Etkisi. 23
3.1: Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri. 32
3.2: Kullanılan Konjuge Yağ Asidi Özellikleri. 34
3.3: Prepolimer Kompozisyonu. 36
3.4: Alkid Hammadde Dağılımları. 37
3.5: Akrilik Modifikasyon Deneme Formülleri. 38
4.1: SA 01 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 48
4.2: SA 01 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları. 48
4.3: SA 02 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 49
4.4: SA 02 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları. 49
4.5: SA 03 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 49
4.6: SA 03 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 50
4.7: SA 04 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 50
4.8: SA 04 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları. 50
4.9: SA 05 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 51
4.10: SA 05 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları. 51
4.11: SA 06 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları. 52
4.12: SA 06 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları. 52
4.13: Alkid reçineleri ve sülfonatlarda görülen karakteristik spektrumlarının FTIR pikleri. 59
4.14: Su Bazlı Alkid Reçinelerinin Kuruma Süresi Tayini. 60
4.15: Alkid Reçinelerinin Yapışma Test Sonuçları. 61
4.16: Su Bazlı Alkid Reçinelerinin Darbe Dayanımları. 66

4.17: Alkid Reçinelerinin Sertlik Analizi. 66
4.18: Alkid Reçinelerinin Yapışma Test Sonuçları. 67
4.19: Alkid Reçinelerinin Darbe Dayanımları. 67
4.20: SA01 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı. 68
4.21: SA02 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı. 68
4.22: SA03 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı. 69
4.23: SA04 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı. 69
4.24: SA05 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı. 70
4.25: SA06 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı. 70
4.26: Su Bazlı Alkid Reçine Viskozite Değişimi. 72

1. GİRİŞ

Alkid reçineleri, polihidrik alkoller ve dibazik asitlerin, yağ veya yağ asitlerinin varlığında polikondenzasyonu ile oluşan kısa dallara sahip poliester reçineleridir. Alkid reçinenin bağ yapısındaki asit ve alkol kısımları reçinenin sertliğini arttırırken, yağ ve yağ asidi kısmı ise esneklik, yapışma, pigment ıslatma özelliğine etki eder. Alkid reçineleri, yağ asidi modifikasyon oranlarına göre aromatik veya alifatik organik çözücülerle seyreltilerek istenen kullanım viskozitesine getirilirler. Yağ modifikasyon oranı arttıkça alifatik solventlerde çözünme gelişirken, oran azaldıkça aromatik solventlerde çözünme gerçekleşir. Alkid reçinelerin boya ve vernik sistemlerinde yaygın olarak kullanımının en önemli sebepleri; sert ve parlak film bırakabilmeleri, mükemmel yayılma özelliklerine sahip olmaları, hidrofobik yapıları sebebi ile suya karşı doğal koruma özellikleri, penetrasyon güçleri fazla olduğu için üniversal metal, ahşap, duvar yüzeylere uygun olmaları, hava ile oda koşullarında kurumaları, hammaddelerinin doğal kaynaklardan elde edilebiliyor olması ve maliyet avantajlarıdır [1].

Fosil yakıtların sınırlı olması, çevre dostu, sürdürülebilir kaynakların kullanımına duyulan ihtiyacı gittikçe arttırmaktadır. Yenilenebilir hammadde kaynaklarının kullanımı her geçen gün daha da çok önem kazanmaktadır. Kaplama sektöründe kolay uygulanabilirliği, parlaklığı ve pek çok üstün özellikleri nedeni ile tercih edilen alkid reçinelerinin sentezinde kullanılan hammaddeler, kaplama teknolojilerinde kullanılan yenilenebilir kaynak oranı en yüksek reçinelerdir. Geleneksel olarak, alkid boyaları solvent bazlı olup, boya ve verniklerde %20-60 oranında uçucu organik çözücü (VOC) içeriğine sahiptir.

Kaplama endüstrisinin çevresel etkisi çoğunlukla boyaların VOC seviyesi ile ilişkilidir. Sağlık ve işyeri güvenlik mevzuatlarında firmalar güvenlik faktörlerini göz önünde bulundururken, farklı kimyasallara maruz kalma, mesleki maruziyetler ve büyük kaza tehlikelerini de değerlendirirler. Bunun yanında, özellikle tüketici ürünleri için tüketicinin korunması ve ürün güvenliğine verilen önem günümüzde ön plana çıkmaktadır [2].

Son yirmi yılda dünya genelinde pek çok ülkede yasal düzenlemeler, çevre bilinci ve müşteri tercihleri, kaplama endüstrisini kaplama formülasyonlarındaki VOC miktarını azaltmaya ve hatta tamamen sıfırlamaya zorlamaktadır [4]. Bu nedenle

kaplama sektörünün lider işletmeleri sürekli olarak solvent bazlı reçine ve boyalara alternatif su bazlı veya yüksek katılı sistemler üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Kaplama sektöründe VOC seviyelerini düşürmek için çeşitli yaklaşımlar benimsenmiştir. Alkid reçineleri ve kaplamalarında, VOC değerlerinin düşürülmesi için geliştirilen yaklaşımlar arasında; alkid emülsiyonlar [5], su bazlı poliüretan alkidler [6] ve akrilik dispersiyonlar [7] yer almaktadır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Alkid Reçineleri

İlk alkid reçinesi 1920'lerin ortasında Kienle tarafından sentezlenmiştir. Kienle, oleoresinli boyaları üretmeye dair deneysel bilgiler ile gliserol ve ftalik anhidrit (Glyptals denilen) bazlı poliester reçineleri üreten teknolojiyi birleştirmiştir [3]. 'Alkid' isimlendirmesi Kienle ve Ferguson tarafından yapılmış olup, “alkid”deki “al” alkolden, “kid” (İngilizce’de “cid”) ise “acid”den gelmiş ve zamanla “kyd” (kid) olarak değişmiştir [4].

Alkid reçinelerinin tam ölçekli ticari üretimi 1933 yılında General Electric'te başlamış ve 1935'te Kienle’nin patentinin geçersiz sayılmasının ardından diğer şirketler tarafından da üretilmeye başlanmıştır. Ticarileşmesinin başlamasından kısa bir süre sonra çok düşük fiyatları ve çok daha iyi kaplama özellikleri sunan alkid reçineleri, oleoresinli boyalardaki yağları çok kısa sürede geride bırakarak çok önemi bir kullanım alanına sahip olmuştur [2].

2.2. Alkid Reçinelerin Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

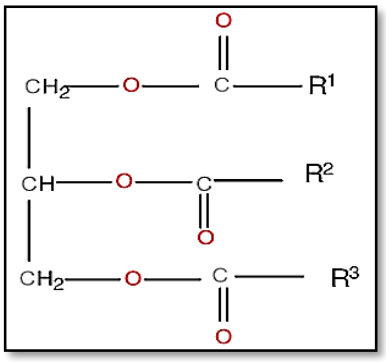
2.2.1. Yağ ve Yağ Asitleri

Gliserid yağları: Yağ asidi bağlanmış gliserin olarak bilinen yağlar, uzun zincirli yağ asitlerinin trigliseridleridir. Yağ asitlerinin zincir uzunluğu C12 den C22’ye kadar değişir, en çok bulunan ise C18’dir [1].

Yağ asitleri yapısal olarak benzer özelliklere sahip gibi görünse de bazı farklılık gösterirler [1].

Bu farklılıkların sebepleri şu şekildedir:

- C=C çift bağ sayısı (doymamışlık derecesi),
- Çifte bağların pozisyonu (konjugasyon derecesi),
- Zincir üzerindek OH ya da C=O gibi polar grupların varlığı.



Şekil 2.1: Genel Yağ Formülasyonu.

Gliserid yağ yapısı (R1, R2, R3 yağ tipine göre C12-C22 aralığında değişen zincir yapısına sahip) Şekil 2.1'de [1], önemli doymuş ve doymamış yağ asitleri ve bulundukları yağlar ise Tablo 2.1'de gösterilmiştir [1].

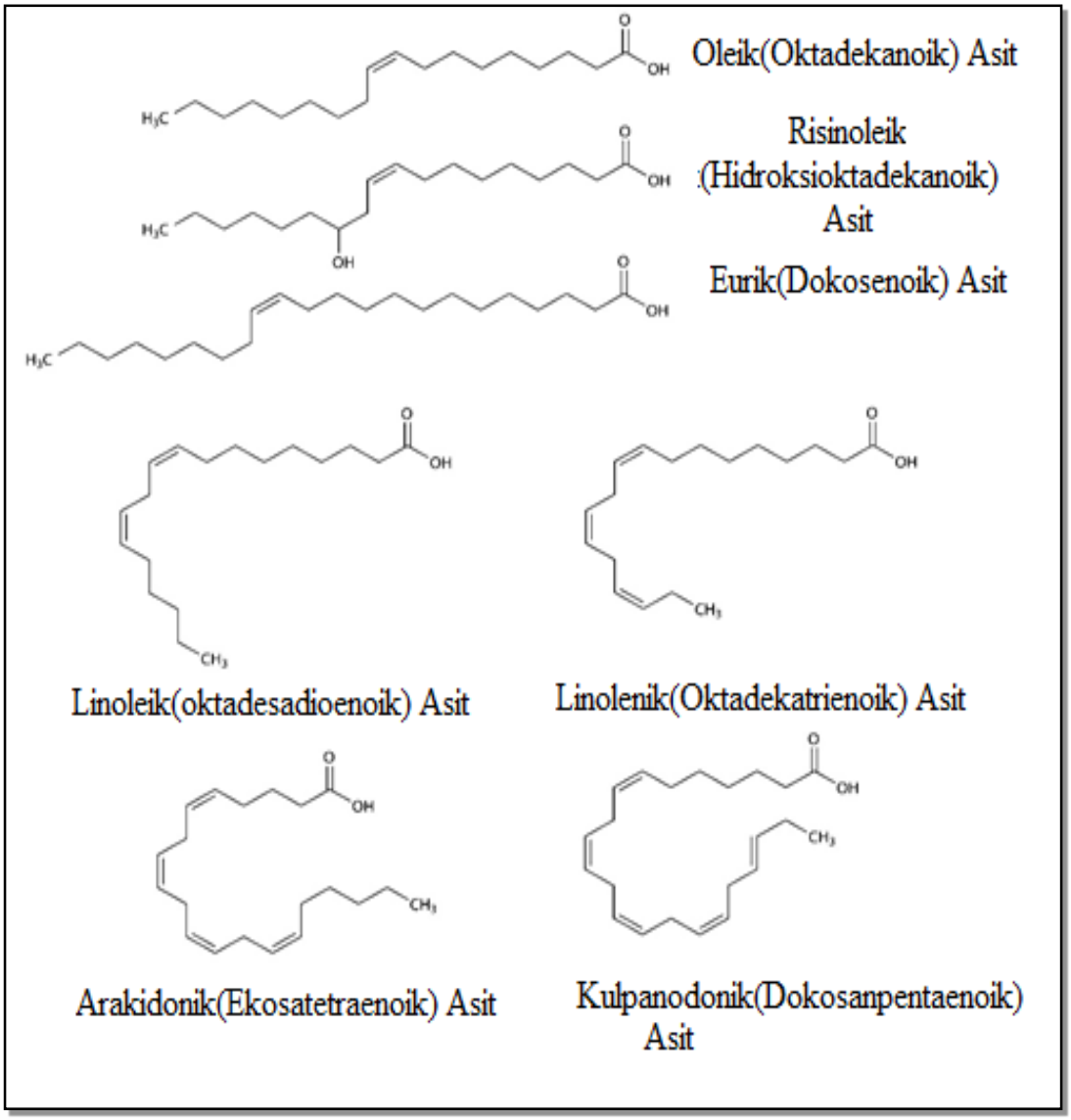
Tablo 2.1: Önemli Doymuş ve Doymamış Yağ Asitleri ve Bulundukları Yağlar.

Yağ Asitleri ve Bulundukları Yağlar		
Miristik	$CH_3 - (CH_2)_{12} - COOH$	Birçok bitkisel yağda
Palmitik	$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$	Hemen hemen tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda
Stearik	$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$	Çok yaygın bir yağ asidi
Arachin	$CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$	Bazı yağlarda, deniz hayvanı yağında
Behen	$CH_3 - (CH_2)_{20} - COOH$	Bazı yağlarda, deniz hayvanı yağında
Lignocerin	$CH_3 - (CH_2)_{22} - COOH$	Soya yağında, yer fıstığı yağında
Linoik	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	Hemen hemen tüm sıvı yağlarda
Ricinen	$CH_3 - (CH_2)_5 - (CH= CH)_2 - (CH_2)_7 - COOH$	Tabiatta bulunmaz. Hint yağının dehidrate edilmesiyle elde edilir.

Yağların genel özelliklerini içeriğindeki farklı yağ asidi türleri belirler. J.H. Greaves havayla kuruma yeteneğini kuruma indeksi kullanarak ölçmeye çalışmış ve kuruma indeksini linoleik asit ve linolenik asidin iki katının toplamı şeklinde hesaplamıştır.

$$\text{Kuruma İndeksi} = (\%\ \text{Linoleik Asit} + 2 \times \%\ \text{Linolenik Asit}) \qquad (2.1)$$

J.H. Greaves kuruma indeksi 70'in üzerinde olan yağları kuruyan yağlar olarak tanımlamıştır [1]. Bazı yağ asitlerinin yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Bazı Yağ Asitlerinin Yapısı.

İyot sayısının tespiti de doymamışlık oranını belirlemeye yardımcı olduğu için yağların kuruma özelliklerinin tayininde kullanılmaktadır[9]. Yağlar genellikle kuruma özelliklerine göre aşağıdaki şekilde sınıflanırlar:

- Kuruyan Yağlar: İyot indisi 170'den büyük olan yağlardır. Örnek olarak, bezir yağı, keten tohumu yağı, vb…
- Yarı Kuruyan Yağlar: İyot indisi 100-170 arasında yağlardır. Örneğin, soya yağı, ayçiçeği yağı, vb…
- Kurumayan Yağlar: İyot indisi 100'ün altında olan yağlardır. Örneğin, hindistan cevizi yağı, hint yağı, vb… [1].

Alkid reçinesi üretiminde yaygın olarak kullanılan polialkoller Tablo 2.2'de sunulmaktadır [1]. Tablo 2.2'de görüldüğü gibi Keten tohumu yağı 205'e kadar çıkan iyot indisi ile kuruyan yağlardandır. Yüksek oranda linolenik asit içerir ve oksidatif kuruma eğilimi yüksektir. Soya yağı, ayçiçek yağı, aspir yağı ve Tall yağı da orta kuruyan yağlar arasındadır. Keten tohumu yağına göre daha geç oksidatif kuruma vermelerine karşın ısıl dirençleri ve UV dirençleri daha iyidir [9].

Tablo 2.2: Alkid Reçinesi Üretiminde Yaygın Olarak Kullanılan Yağ ve Yağ Asitleri.

Fatty Acids		Doymamışlık	Koko Yağı	Hint Yağı	Üzüm Çekirdeği Yağı	Keten Yağı	Oitik Yağı	Palmiye Yağı	Palmiye çekirdeği Yağı	Aspir Yağı	Ayçiçek Yağı	Soya Yağı	Tung Yağı	Tall Yağı*	Dehidrete Hint Yağı*
8 Kaprilik	C8H16O2		6						3						
10 Kaprik	C10H20O2		6				4% hidroksi asit içermektedir		4						
12 Laurik	C12H22O2		44						51						
14 Miristik	C14H28O2		18					1	17						
16 Palmitik	C16H32O2		11	2	9	6	7	48	8	8	11	11	4	5	
18 Stearik	C18H36O2		6	1	4	4	5	4	2	3	6	4	1	2	
18 Oleik	C18H3402	(—2H)	7	7	20	22	6	38	13	13	29	25	8	38	9
18 Risinoleik	C18H3402	(—2H)		87											8
18 Linoleik	C18H3402	(—4H)	2	3	67	16		9	2	75	52	51	4	56	83
18 Linolenik	C18H30O2	(—6H)				52				1	2	9	3		
18 Eleostearik	C18H30O2	(—6H)											80		
18 Likanik	C18H28O2	(—6H)					78								
Yaklaşık İyot İndisi Değerleri			7,5-10,5	81-91	130-140	155-205	140-160	44-54	14-23	140-150	125-136	120-141	160-175	130-138	145-155
Sabunlaşma Değeri			250-264	176-187	185-195	188-196	186-193	195-205	245-255	188-194	188-194	185-195	189-195	192-194	200-204
Erime Noktası °C			23-26				42-47	27-50	24-26						

2.2.2. Polihidrik Alkoller

Yapısında hidroksil grubu bulunduran ve R-OH olarak tanımlanan yapılara alkol denir. Yapısında farklı karbon atomlarında birden fazla –OH grubu bulunduran alkollere polialkol denir. Yapısında 2 –OH içerenler diol, 3 –OH içerenlere de triol denir. Yapısındaki –OH grubu sayısı arttıkça hidrojen bağ kuvveti artacağından erime ve kaynama noktaları yükselir.

En yaygın kullanılan polialkol türleri gliserin ve teknik pentaeritritoldür. Uzun yağlı alkidlerde dört fonksiyonlu olması ve viskozite almayı kolaylaştırdığı için özellikle pentaeritritol tercih edilir. Kısa ve orta yağlı alkidlerde de viskozite ve sertliği dengelemek için pentaeritritol-glikol karışımı tercih edilmektedir. Yaygın kullanım alanı bulan polialkollerin kimyasal yapıları, Tablo 2.3'te sunulmaktadır [13].

Tablo 2.3: Alkid Reçine Sentezinde Kullanılan Polialkoller.

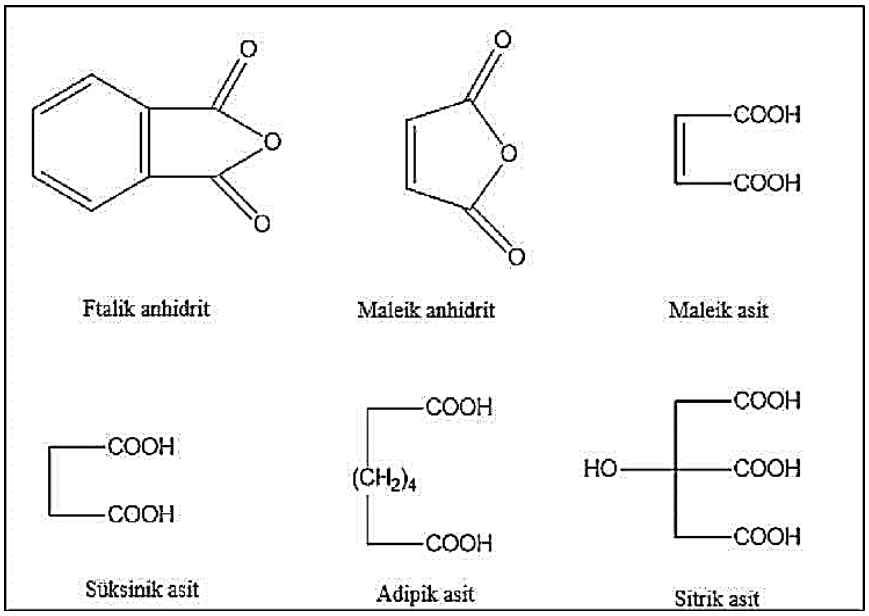
Polialkoller	Kapalı Formül	Ekivalent Ağırlığı	Molekül Ağırlığı
Etilenglikol	C2H6O2	31	62
Gliserin	C3H8O3	31	92
Propilenglikol	C3H8O2	38	76
Pentaeritritol	C5H12O4	34	136
Dipentaeritritol	C10H22O7	42	254
Teknik Penta (10% Dipentaeritritol + 90% Pentaeritritol)	C5H12O4 C10H22O7	37	
Trimetiloletan	C5H12O3	40	120
Trimetilolpropan	C6H14O3	45	134

2.2.3. Mono ve Dibazik Asitler

Alkid reçine üretiminde alkollerle kondenzasyon reaksiyonu vermek üzere kullanılan çift fonksiyonlu asitlerdir. Ftalik anhidrit; poliester ve alkid reçine imalatında en yaygın kullanılan hammaddedir. Anhidrit yapılı oluşundan dolayı, reaksiyon esnasında daha az su çıkışı sağlar ve bu da proses kolaylığı oluşturur. Tablo 2.4'te yaygın olarak kullanılan polialkoller gösterilmiştir, ayrıca Şekil 2.3'te bazı di-bazik asitlerin kimyasal yapıları verilmiştir [1].

Tablo 2.4: Yaygın Olarak Kullanılan Mono ve Dibazik Asitler.

Mono ve Polikarboksilli Asitler	Kapalı Formül	Ekivalent Ağırlığı	Molekül Ağırlığı
Ftalik anhidrit	C8H10O3	74	148
İzoftalik asit	C8H12O4	83	166
Maleik asit anhidrit	C4H2O3	49	98
Promellit anhidriti	C10H10O6	55	218
Trimellit anhidriti	C9HO5	64	192
Benzoik asit	C6H5 - COOH	122	122
Pellargon asidi	CH3 - (CH2)7 - COOH	158	158
Süt asidi	C3H6O3	90	90
Bernstein asidi	HOOC - (CH2)2 - COOH	59	118
Adipik asit	HOOC - (CH2)4 - COOH	73	146
Azelain asidi	HOOC - (CH2)7 - COOH	94	188
Sebacın asidi	HOOC - (CH2)8 - COOH	101	202
Kolofon		345	345
Rosin asit (Abietik asit)	C20H30O2		

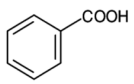
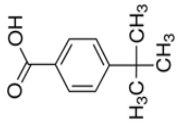


Şekil 2.3: Yaygın Olarak Kullanılan Dibazik Asitlerin Yapıları.

Benzer yapıdaki izoftalik asit ise sertlik arttırmak ve kimyasal dayanım özelliklerini geliştirmek amacı ile kullanılır. Doymamış grup içeren maleik anhidrit ve fumarik asit de alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan önemli di-bazik asitlerdendir. Ayrıca süksinik, sebatik ve adipik asitler gibi doymuş alifatik asitler de kullanılır [9].

Mono bazik asitler genellikle sertlik ve parlaklık arttırılması istenen yüksek katılı ve düşük molekül ağırlıklı alkidlerin geliştirilmesinde kullanılır. Yaygın olarak kullanılan monobazik alkoller Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5: Yaygın Olarak Kullanılan Monobazik Asitlerin Yapıları.

İsim	Formül
Benzoik asit	
Pelargonik asit	CH3(CH2)7COOH
p-Tersiyer butilbenzoik asit (4-Ter-butilbenzoik asit)	

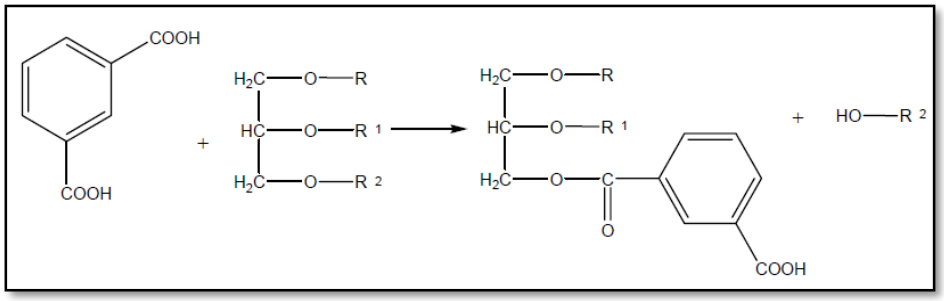
2.3. Alkid Reçine Üretim Yöntemleri

Alkid sentezi yağ ve yağ asidi ile yapılmasına göre üç farklı yöntemle yapılabilir. Bu yöntemler şu şekildedir:

- Asidoliz Metodu,
- Alkoliziz Metodu,
- Yağ Asidi Metodu.

2.3.1. Asidoliz Yöntemi

Asidoliz yönteminde, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi yağda çözünmeyen bir asit ve yağın reaksiyonu söz konusudur. Reaksiyon katalizör varlığında, (genellikle Zn katalizör) yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Asidoliz yöntemi; reaksiyon sürelerinin çok uzun olması nedeniyle ürün renginin koyulaşması ve yağın polimerize olma olasılığından dolayı çok fazla tercih edilmez. Asidoliz yöntemi daha çok dikarboksilik asit reaksiyonunda güçlük yaşandığında tercih edilen bir yöntemdir [1],[6],[13].

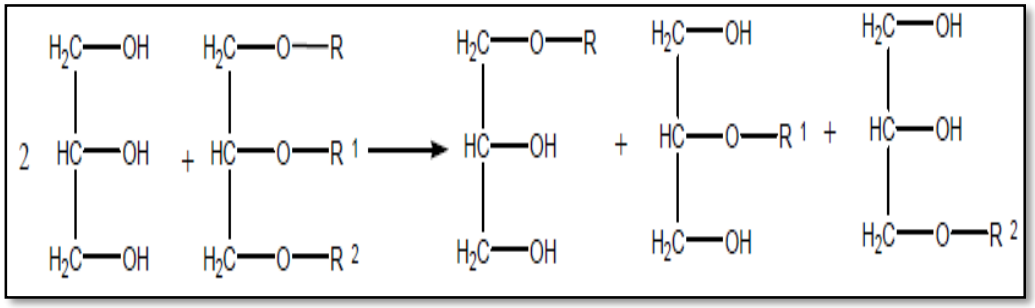


Şekil 2.4: Asidoliz Reaksiyonunun Mekanizması.

2.3.2. Alkoliziz / Monogliserid Metodu

Yağlar, aktif grupları olmaması sebebi ile esterifikasyon reaksiyonu veremezler. Yağların esterifikasyon reaksiyonlarında kullanılabilmeleri için ilk önce polihidrik bir alkol ile katalizör eşliğinde Şekil 2.5'te gösterildiği gibi aktive edilmeleri gerekmektedir. Alkoliziz yönteminin temeli buna dayanır. Yağlar polihidrik alkol ve

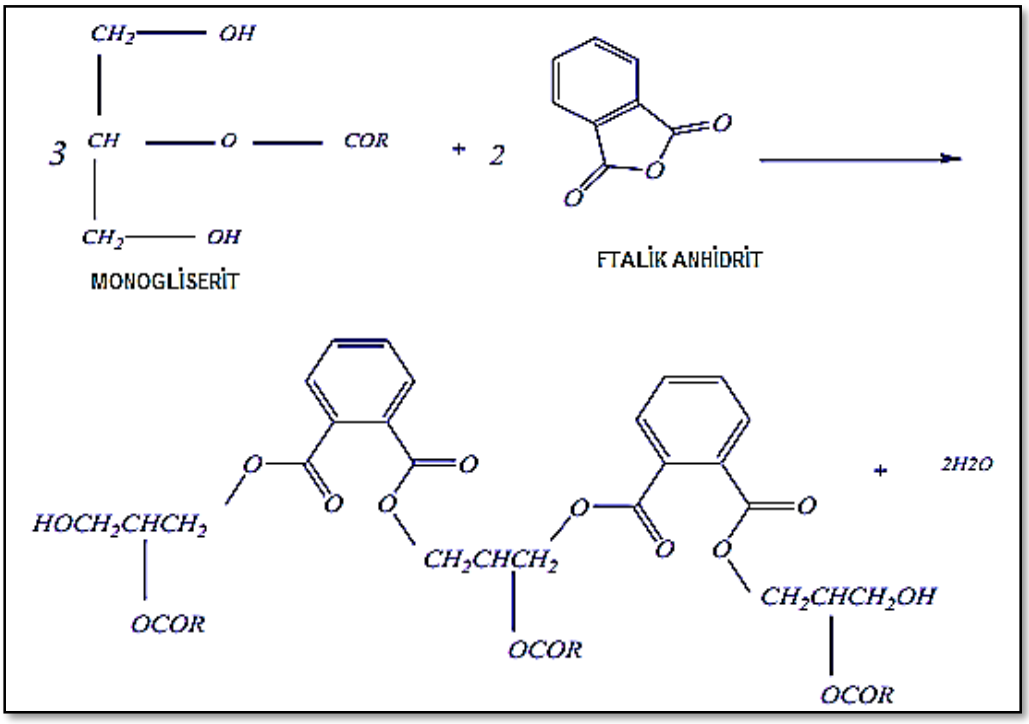
katalizör varlığında 230°C sıcaklıkta reaksiyona sokularak aktifleştirilirler. Katalizör olarak NaOH, PbO yağ üzerinden %0.1 – 0.01 oranında kullanılır. Alkoliz reaksiyonu ile yağın özelliği değişir ve metanolde çözünen monogliseritlerine dönüşür. Reaksiyon süresince alınan 1 kısım monogliserid ile 2 kısım metanol karıştırıldıktan sonra yağ fazı veya bulanıklık olup olmadığı kontrol edilir. Faz veya bulanıklık yok ise alkoliz reaksiyonu tamamlanmış demektir [6],[13].



Şekil 2.5: Alkoliziz Reaksiyonu.

Ortaya çıkan ürün monogliserid olarak isimlendirilmesine rağmen, aslında mono- izomerler, di- ve trigliseridler ve reaksiyona girmemiş poliolün bir karışımıdır. Bileşimin içeriği, yağ/poliol oranına, katalizör tipine, zaman ve sıcaklığa bağlı olarak farklılık göstermektedir. Reaksiyon boyunca alkidin renk değişikliğini azaltmak için genellikle N_2 gibi inert gazlar kullanılarak renk değişimi önlenir. Monoglisrit oluşturulduktan sonra, sıcaklık 200°C civarına düşürülüp dibazik asit ve bazen de bir miktar daha poliol ilave edilip sıcaklık 230-250°C'ye yükseltilip ürün istenilen viskoziteye ve asit özelliklerine erişinceye kadar bu aralıkta reaksiyon sürdürülür.

Monogliseritler, polibazik asitlerle reaksiyona girerek polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleşir. Esterifikasyon performansını arttırmak için ksilen gibi organik çözücülerle ortamdan suyun uzaklaştırılması gereklidir. Ksilen, su ile azeotropik karışım oluşturur ve suyun çok daha kolay şekilde ortamdan uzaklaşmasını sağlar, aynı zamanda da akışkanlığı arttırır. Reaksiyon sonucu çıkan su toplanır ve su miktarı reaksiyon derecesinin bir göstergesi olarak kabul edilerek izlenir [6],[13]. Monogliserit ile alkid sentezi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



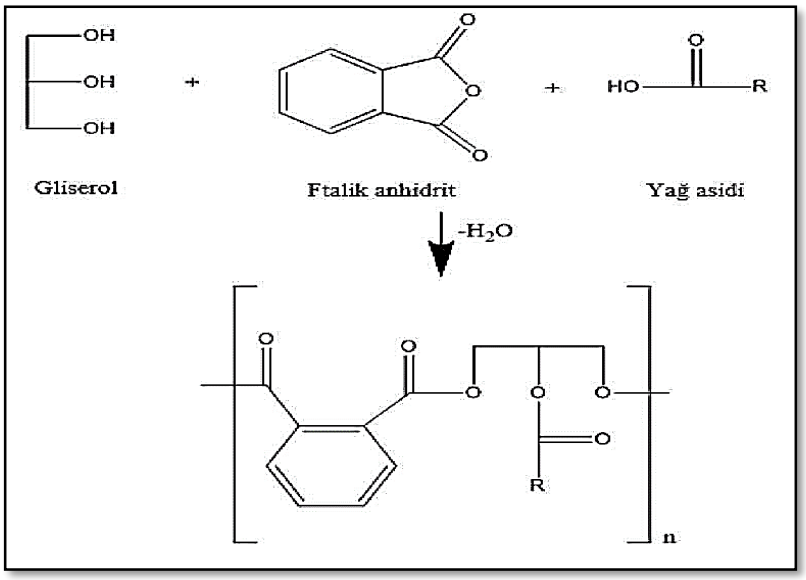
Şekil 2.6: Monogliserit ile Alkid Sentezi.

Alkid sentezi sırasında reaksiyonun tamamlandığına karar vermek için, asit sayısı ve viskozite takip edilir. Alkid viskozitesi ve asit sayısı istenen değerlere ulaştığında istenen katı değerine göre çözücü solvent eklenir.

Reaksiyon süresi her ne kadar sıcaklığa direkt ve ters orantılı olarak bağlı olsa da jelleşme ihtimalini arttırmamak için belirli sıcaklık aralıklarında reaksiyon sürdürülür [1],[6],[13].

2.3.3. Yağ Asidi Metodu

Yağ asidi metodunda yağ yerine mono fonksiyonel aktif karboksil grubuna sahip yağ asitleri kullanıldığı için alkoliziz veya asidoliziz yöntemine ihtiyaç yoktur. Yağ asitleri, polihidrik alkoller, dibazik asitler, mono asitler reaktöre birlikte yüklenir. Yaklaşık 150-155°C'de kondenzasyon reaksiyonu başlar ve reaktör çalışılan alkidin yağ uzunluğu ve jelleşme riskleri de göz önünde bulundurularak 210-250°C aralığında tutulur. Reaksiyona istenilen asit ve viskozite değerlerine ulaşıncaya kadar devam edilir. Yağ asitleri, yağlardan daha pahalı olmasına rağmen sağladıkları kısa proses zamanı nedeni ile tercih edilirler. Şekil 2.7'de örnek mekanizma gösterilmektedir [9].



Şekil 2.7: Yağ Asidi Metodu ile Alkid Reçine Hazırlanmasına Örnek Mekanizma.

Yağ asidi yönteminin avantajları;

- Açık renkli ürünler elde edilmesi,
- Kısa proses zamanı,
- Yağlardan elde edilen yağ asitleri ve sentetik yağ asitlerinin kullanılabilmesi,
- Poliol seçiminde çeşitlilik sağlanması,
- Ortamda yağ olmadığı için formülasyonda gliserinden kaynaklanan poliol dengesinin değişmemesi,
- Performansı yüksek ürünler elde edilebilmesidir.

Dezavantajları;

- Yağ asitlerinin yağlardan pahalı olması,
- Yağ asitleri bileşimindeki doymuş grupların oranı arttığı için depolamada ısıya ihtiyaç duyulması,
- Asit grubu ihtiva etmesi nedeniyle, depolama tanklarının paslanmaz çelikten veya aside dayanıklı malzemelerden yapılması gerekliliği,
- Daha fazla reaksiyon suyu çıktığı için verimin düşmesidir.

2.4. Alkid Sentezinde Reaksiyon Hesaplama Teknikleri

Poliesterler, en az iki işlevli asitlerin ve en az iki işlevli alkollerin doğrudan kondenzasyonu ile hazırlanabilir. Birinci tip reaksiyon geri dönüşümlüdür ve dengeyi ürün tarafına doğru kaydırmak için oluşan suyun reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılması gerekir. Uygulamada, bu tür bir uzaklaştırma, bir organik çözücü kullanarak azeotropik damıtma, buharı bir atıl gaz akışı vasıtasıyla süpürme veya bir vakum uygulama gibi çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir. Reaktif türevlerle reaksiyonlar geri döndürülemez olarak kabul edilebilir. Anhidritler ve epoksitler, sırasıyla asit ve alkollerin en yaygın olan reaktif türevleridir [16].

Fonksiyonel grupların eşit reaktivite ilkesi, ilk olarak Flory tarafından gösterilmiştir; bu ilkede kondenzasyon polimerizasyonunun tüm aşamalarında, her fonksiyonel grubun reaktivitesi aynı olarak görülür [17]. Bu alkid sentezi için önemlidir, çünkü polimerizasyon sırasında oluşan bağların dağılımı problemine istatistiksel yaklaşımların uygulanmasına izin verir. Bir katalizör kullanılmadığında gerçekleştirilen poliesterleşmenin üçüncü dereceden kinetiği takip ettiği bulunmuştur. Karboksil grupları katalizör görevi görür ve ilgili mekanizma Şekil 2.8'deki gibidir:

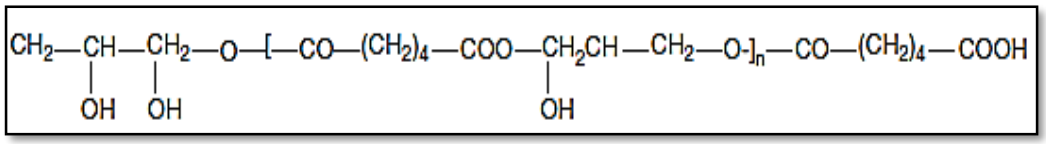
$$2RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + RCOOH_2^+$$

$$RCOOH_2^+ + R^1OH \rightleftarrows RCOOHR^{1+} + H_2O$$

$$RCOOHR^{1+} + RCOO^- \rightleftarrows RCOOR^1 + RCOOH$$

Şekil 2.8: Poliesterifikasyon Mekanizması.

İkinci adımın hız belirleyici olduğuna inanılmaktadır. Kondenzasyonda iki fonksiyonlu reaktifler için, reaksiyonun derecesine bakılmaksızın reaksiyon ürününün işlevselliği her zaman 2'dir. Bir triol ve bir di-bazik asit arasındaki reaksiyonda, eşdeğer miktarda hidroksil ve karboksil grupları kullanılarak, diğer taraftan, reaksiyon ilerledikçe oluşan moleküllerin işlevselliği artar. Bu, gliserol ve adipik asit arasındaki reaksiyon için Şekil 2.9'da gösterilmiştir; üretilen tetra esterin fonksiyonelliği 4 tür. [18]



Şekil 2.9: Tetra Ester Kimyasal Yapısı.

2.4.1. Eşdeğerlik Hesaplaması

Alkid reaksiyon hesaplamalarını değerlendirmek için Tablo 2.6 üzerinden hesaplamalar incelenebilir.

Tablo 2.6: Standart Bir Alkid Formülü.

Hammaddeler	W (g)	MW (g/mol)	n (mol)	F
Dietilen glikol	53.1	106.2	0.5	2
Gliserol	138.15	92.1	1.5	3
Oleik Asit	225.99	282.46	0.8	1
Adipik asit	263.12	146.2	1.8	2

Burada, W hammaddelerin ağırlığı, MW molekül ağırlığı, F molekül üzerinde bulunan fonksiyonel grupların sayısı, n mol sayısıdır. E eşdeğerlik ağırlığı, fonksiyonelliğe bölünmüş toplam molekül ağırlığının karşılığıdır ve aşağıdaki şekilde hesaplanır[54].

$$E = \frac{MW}{F} \tag{2.2}$$

Asitlerin fonksiyonellik değeri ve mol sayısının çarpılarak eşdeğerlik değeri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$e_A = n_A * F_{max,A} \quad \text{veya} \quad e_A = W_A * E_A \tag{2.3}$$

Polialkollerin fonksiyonellik değeri ve miktarına bağlı olarak eşdeğerlik aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$e_B = n_B * F_{max,B} \quad \text{veya} \quad e_B = W_B/E_B \tag{2.4}$$

Alkid hesaplaması, Tablo 2.6'nın formülasyonuna göre aşağıdaki şekilde eşdeğerlik değerleri hesaplanabilir:

Poliollerin Toplam eşdeğerliği:	0,5*2 + 1,5*3 = 5.5	(2.5)
Asitlerin Toplam eşdeğerliği:	0.8*1 + 1,8*2 = 4.4	
Poliollerin Eşdeğerlik Fazlası:	5.5 – 4.4 = 1.1	

Bu durumda Tablo 2.7'de verilen eşdeğerlikler hesaplanabilir.

Tablo 2.7: Standart Bir Alkid Formülü İçin Eşdeğerlik Değerleri.

Hammaddeler	W (g)	MW (g/mol)	E (g/mol)	n (mol)	F	e_A	e_B
Dietilenglikol	53.1	106.2	53.1	0.5	2		1.0
Gliserol	138.15	92.1	30.7	1.5	3		4.5
Yağ asidi	225.99	282.46	282.46	0.8	1	0.8	
Adipik asit	263.12	146.2	73.1	1.8	2	3.6	

2.4.2. Gerçek Fonksiyonellik (İşlevsellik)

Alkid sentezlerinde, karboksil gruplarına göre fazla miktarda hidroksil kullanılır. Asit bileşenin mevcut işlevselliği daha sonra maksimum işlevselliğine eşittir [55]. Poliolün gerçek işlevselliği, diğer taraftan, maksimum işlevsellikten daha düşüktür ve aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$F_{mevcut} = \frac{F_{maksimum}}{1+n} \tag{2.6}$$

Burada n, karboksil gruplarının üzerinde mevcut olan hidroksil gruplarının kesridir. Alkid kompozisyonunun maksimum fonksiyonelliği, asit ve alkol bileşenlerini içerdiği formül aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$F_{tüm,maks} = \frac{Toplam\ Eşdeğerler}{Toplam\ Mol} \tag{2.7}$$

Daha kullanışlı bir ifade şekli bir bileşenin fazlası (genellikle fazla poliol) dikkate alınmadığında elde edilir:

$$F_{tüm,maks} = \frac{Toplam\ Eşdeğerler - Eşdeğerlerin\ Fazlası}{Toplam\ Mol} \tag{2.8}$$

Bu eşitliğe göre toplam fonksiyonelliği aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$F_{toplam} = \frac{(5.5 + 4.4) - 1.1}{4.6} = 1.91 \tag{2.9}$$

2.4.3. Jel Noktası Tayini

Fonksiyonellik, bir alkid bileşiminin jel olup olmayacağının bir ölçüsü olarak kullanılabilir [55]. Bunu yaparken, normalde Carothers ve Flory jel noktası tanımlamaları aşağıdaki gibidir:

$$Pjel = \frac{2}{Ftoplam} \tag{2.10}$$

Carother'in Eşitliği

$$Pjel^2 = 1/F\text{-}1 \tag{2.11}$$

Flory'nin Eşitliği

Eğer P_{jel} 1'den az ise, reaksiyon tamamlanmadan önce jelleşme gerçekleşir. 1'i aşan bir P_{jel} değeri, ideal koşullarda reaksiyonun jelleşmeyeceğini gösterir.

F toplam değerini kullanarak Tablo 2.7' deki değerler aşağıdaki sonucu verir:

$$P\text{jel} = \frac{2}{1.91} = 1.05 \qquad (2.12)$$

Bu, jelasyon vermek için % 105 dönüşüm gerektiğini gösterir. Sonuç olarak, bileşim jelleşmeyecektir.

Patton'un jel noktası hesaplamasındaki en önemli kavram, jelasyonun ortaya çıkabileceği reaksiyon derecesini ifade eden K sabitidir. K aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{Patton'un jel noktası sabiti } K = \frac{\sum \text{m0}}{\sum \text{eA}} \qquad (2.13)$$

Burada eA asidin eşdeğerlik değeridir ve m0 reaksiyonun başında mevcut olan toplam mol'dür. Aynı şekilde K değeri 1.00'dan büyük olmalı, böylece %100 reaksiyon dönüşümünde jelleşme gerçekleşmeyecektir [37] .

2.4.4. Yağ Asidi İçeriği (L)

Yağ uzunluğu olarak adlandırılan teorik reçine üretimine karşı doymamış yağ asidinin ağırlık yüzdesi aşağıda verilmiştir:

$$L\ (\%) = (m/w) * 100 \qquad (2.12)$$

Denklemde "m" yağ asidinin ağırlığı olup, "w" ise teorik reçine üretimidir.

2.4.5. Ortamdan Uzaklaşan Su (m_{H2O})

Hidroksil gruplarının karboksil grupları ile reaksiyona girmesi sonucu ortamdan bir adet su molekülü uzaklaşarak ester bağı oluşur, bu durumda da teorik su kolaylıkla eşdeğerlik değerlerinden hesaplanabilir. Burada n_{COOH}, tüm başlangıç malzemelerinin karboksil gruplarının toplam molüdür. Mol oranı aşağıdaki gibidir:

$$m_{H_2O} = \sum n_{COOH,} * 18 \quad (2.13)$$

2.4.6. Hidroksil / Karboksil Mol Oranı (R)

Hidroksil gruplarının karboksil grupları ile mol oranı, aşağıdaki gibidir. Özellikle hidroksil fonksiyonlu reçineler oluşturmak için bu oran 1.05-1.40 aralığında çalışılır.

$$Hidroksil\ Gruplarının\ Fazlalığı = \frac{\sum nOH}{\sum nCOOH} \quad (2.14)$$

Burada n_{OH} ve n_{COOH}, sırasıyla tüm başlangıç malzemelerinin hidroksil gruplarının ve karboksil gruplarının toplam molüdür.

2.4.7. Alkid Hesaplamalarında Dikkat Edilen Faktörler

Bir önceki bölümde açıklanan teorik formüller, alkid formülasyonlarındaki hesaplamalar için temel olmuştur. Alkidlerin reaksiyon sırasında jele gitmeleri büyük bir problemdir, ancak bu riske rağmen jel noktasına yakın olarak işlenmesi gerektiği iyi bilinmektedir.

Hesaplamada, bileşenlerin görece miktarları, jelleşme olmaması ve asit değerinin belirli bir aralıkta olması için değiştirilebilir. Ayrıca, formülasyon içine farklı asitler ve alkoller dahil edilerek reaksiyon dengesi değiştirilebilir. Hesaplamalar sadece belirli bir asit değerinde jel noktasına gelmemesi için başlangıç maddelerinin nispi miktarlarını değil, aynı zamanda alkidin moleküler ağırlığını belirli bir değerde tutabilmek ve arttırabilmek için kullanılır.

Teorik ve deneysel P_{jel} arasında genellikle bir tutarsızlık vardır. Bunun nedeni, poliesterleşmenin ideal bir işlem olmaması, bir takım yan reaksiyonların gerçekleşmesi ve ayrıca başlangıç malzemelerinin gerçek işlevselliğinin her zaman teorik değerlere karşılık gelmeyebiliyor olmasıdır [54],[55]. Alkid sentez hesaplamalarında dikkate alınması gereken en önemli düzeltme faktörleri aşağıdaki gibidir:

- Çok işlevli bir reaktifin fonksiyonel gruplarından birinin reaktivitesi, sterik ve/veya elektrik etkileri nedeniyle azalabilir. Buna bir örnek, sekonder hidroksil grubu iki primer gruptan daha yavaş reaksiyona giren gliserol'dür.
- Bir bileşenin gerçek işlevselliği teorik değerden daha yüksektir. Bu genel olarak polioller için geçerlidir, çünkü eterifikasyon her zaman esterleşme reaksiyonlarına paralel olarak meydana gelir. N hidroksil grupları olan bir poliolün eterleştirilmesi, 2n-2 işlevselliğine sahip yeni bir poliole yol açar.
- Doymamış yağ asitleri ayrıca teorik değerden daha yüksek bir gerçek işlevselliğe sahiptir, çünkü zincirler arasında çapraz bağlanma bazen alkid reaksiyonu sırasında meydana gelebilir.

2.5. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması

Alkid reçineleri kompozisyonunda bulunan hammaddeler ve oranlarına göre sınıflandırılırlar, bu sınıflandırma kullanım alanlarını ve çözücüleri belirlemekte önemli rol oynar. Sınıflandırmada temelde üç ana başlık vardır:

- Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma
- Yağ Çeşidine Göre Sınıflandırma
- Modifikasyon Tipine Göre Sınıflandırma
- Çözücü Tipine Göre Sınıflandırma

2.5.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırılması

Kienle, alkid reçinelerini modifikasyonunda kullanılan yağ yüzdesi miktarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırmıştır:

- Kısa Yağlı; alkid reçine katısındaki yağ miktarı %45’ten az olan alkidlere,
- Orta Yağlı; alkid reçine katısındaki yağ miktarı %45-55 arasındaki alkidlere,
- Uzun Yağlı; alkid reçine katısındaki yağ miktarı % 55'ten yüksek olan alkidlere denir [1],[10].

Uzun yağ alkidler; alifatik çözücülerde çözünür ve genellikle hava kurumalıdırlar. Şeffaf vernikler, ahşap, mobilya boyaları, duvar boyaları, deniz ve metal boyalarının üretiminde kullanılırlar [5].

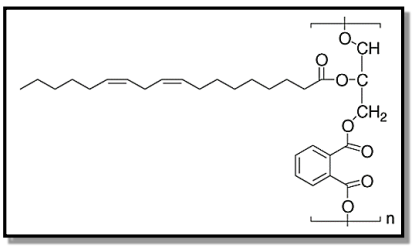
Orta yağlı alkidler; alifatik-aromatik çözücülerde çözünür hava ve kimyasal kürlenmeli olarak kurutulurlar. Endüstriyel boyalar ve verniklerin üretiminde kullanılırlar [5].

Kısa yağlı alkidler; aromatik çözücülerde çözünür ve alifatik çözücülerle genellikle uyumsuzdurlar. Hava-kurumalı, ısı kürlenmeli ve kimyasal kürlenmeli olarak kurutulabilirler. Mobilya, yol çizgi boyaları, fırın boyaları ve endüstriyel boyaların üretiminde kullanılırlar [5].

Kuruduktan sonra film sertliği, yağ asidi modifikasyon derecesi ile ters orantılıdır. Kısa yağlı alkidler genellikle renk ve parlaklık tutumu bakımından yüksek kalitede filmler sağlar, ancak esnekliği düşük ve yüzeye yapışma özellikleri düşüktür. Uzun yağlı alkidler genellikle pigment dispersiyonu, reolojik özellikler ve depolama stabilitesi açısından üstündür [8],[5],[19],[59].

2.5.2. Yağ Cinsine Göre Sınıflandırılması

Doğal yağlardaki yağ asitleri ağırlıklı olarak yapıda lipit olarak bulunurlar. Bir yağ, içeriğindeki fazla miktardaki çoklu doymamış yağ asidi olan linoleik veya linolenik asit içeriğine göre kuruyan yağ olarak kategorize edilebilir. Kuruyan yağlar oksidasyona meyillidir ve radikalik mekanizma ile kururlar [33]. Alkid reçinesinin otoksidasyonu, Şekil 2.10'da görülen yağ asidi (linoleik asit) üzerindeki çift bağlardan gerçekleşir.



Şekil 2.10: Alkid Reçinesinin Şematik Gösterimi.

Yağ uzunluğu ve yağın türünün alkid reçinelerinin özellikleri üzerine etkilerine örnekler Tablo 2.8 de verilmiştir [15],[33].

Tablo 2.8: Yağ Uzunluğu ve Türünün Alkidlerin Özellikleri ve Kullanımlarına Etkisi.

Yağ tipi	Yağ Uzunluğu (%)	Kullanılan Tipik Yağlar	Tipik Alkid Reçine Özellikleri
Oksidatif	≥60	Keten tohumu, soya, Ayçiçek, TOFA, dehidrete hint yağı	Alifatik çözücülerde çözünür; yağlarla ve orta boyda yağ alkidleri ile uyumlu. Filmleri, esnek, parlak ve dayanıklı
Oksidatif	45-55	Keten tohumu, soya, Ayçiçek, TOFA, dehidrete hint yağı.	Alifatik veya alifatik-aromatik çözücü içinde çözünür bunların karışımları; iyi kuruma özellikleri, dayanıklılık ve parlak
Oksidatif	≤45	Keten tohumu, soya, Ayçiçek, TOFA, dehidrete hint yağı	Aromatik hidrokarbonlarda çözünür; alifatik çözücüler için düşük tolerans; genellikle yüksek sıcaklıklarda kürlenen sistemlerde kullanılır.
Kurumayan	40–60	Hindistan cevizi yağı, hint yağı, hidrojene Hintyağı	Alifatik-aromatik çözücü karışımlarında çözünür; kimyasasl olarak kürlenirler
Kurumayan	≤40		Aromatik çözücülerde çözünür; reaktif olarak kullanılırlar, kimyasasl olarak veya sıcaklıkla kürlenirler

2.5.3. Alkid Reçinelerinin Modifikasyonuna Göre Sınıflandırılması

Alkid reçineleri yapıları itibariyle kullanıma yönelik avantaj ve dezavantajlar bulundurmaktadır. Parlaklıklarının iyi olması, ısıl dayanımlarının yüksek, renk kalıcılıklarının iyi olmasının yanında su, asit ve alkali dayanımları düşüktür. Alkid reçinelerin bu üstün özellikleriyle birlikte yer alan zayıf yönlerini iyileştirmek, uygulama alanına yönelik özellikler kazandırmak için modifiye edilmektedirler

[1],[11]. Bir alkid reçinesi; kuruma, uygulama, dış koşullara direnç veya korozyon direnci gibi spesifik özelliklerin geliştirilmesi amacı ile kimyasal olarak modifiye edilebilir. Bu modifikasyon fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde gerçekleştirilir. Fiziksel modifikasyonda, başka tip bir reçine ile karıştırılarak özellikleri nihai karışımla değiştirilmeye çalışılır. Bu durumda, reçineler arasında uyumluluk önem kazanır ve faz ayrımı sorunlarıyla karşılaşılabilmektedir ve homojenlik bozulabilir. Kimyasal modifikasyonda ise pek çok farklı modifikasyon mümkün olmaktadır. Kimyasal modifikasyon, günümüzde en yaygın kullanılan yöntemdir.

Alkid reçineler birçok bileşen ile modifiye edilerek farklı kimyasal ve fiziksel özellikler kazanabilirler. Modifikasyonda kullanılan hammaddelere göre alkid reçineleri:

- Fenolik modifiye alkid reçineler
- Akril modifiye alkid reçineler
- Üretan modifiye alkid reçineler
- Silikon modifiye alkid reçineler
- Epoksi modifiye alkid reçineler

Alkid reçineleri fenol formaldehit reçineler, vinil polimerler, selüloz nitrat ve poliesterler ile harmanlanarak filmlerin kuruma süreleri kısaltılabilir. Fenolik reçineler, epoksi reçineler, amino reçineler ile karıştırılarak sertlik ve darbe dayanımlarında iyileştirmeler sağlanabilir. Alkid reçinelerin ısıl dayanımını arttırmak için silikon ve amino reçineler ile açık renk için akrilik ve melamin reçineler ile modifikasyonları gerçekleştirilebilmektedir.

Kimyasal reaksiyonlar ile modifiye edilen alkid reçineler daha kalıcı ve verimli sonuçlar vermektedir. Alkid reçineleri kimyasal reaksiyonlar ile fenolikler, silikonlar, stiren, epoksi ve izosiyanatlar ile modifiye edilebilmektedir. Fenolik reçineler ile modifiye edilen alkid reçinelerden sert, su, çözücü ve alkali dayanımı yüksek filmler oluşturulabilmektedir. Bununla birlikte fenolik reçineler ile yapılan modifikasyonlarla yüzey örtü maddelerinde sararma meydana gelebilir ya da stiren ile modifikasyon sertleşme ve hızlı kurumaya yardımcı olurken, çözücü dayanımını azaltabilmektedir [16].

2.6. Düşük VOC Alkidler ve Yeni Nesil Alkid Teknolojileri

“Kural 66”, boya endüstrisi için çevresel kontrolün başlangıç noktası olup 1966'da Los Angeles'ta hava kirliliği ile ilgili yürürlüğe girmesiyle uygulanmaya başlanmıştır. O zamandan beri boya sanayi, boyada kullanılan organik çözücülerin hava kirliliği yaratması nedeni ile azaltılması ile ilgili gerek hükümetler gerek ise bağımsız gruplar tarafından sürekli baskıya maruz kalmaktadır. Alkid, Avrupa boya endüstrisinde en çok kullanılan bağlayıcı türlerinden biridir. Solvent bazlı reçineler içerisindeki tüketim payı günümüzde bile %25’lerdedir. Uçucu organik bileşenler (VOC) ile birlikte boya ve vernik formülasyonlarının diğer bileşenleri de yasalara tabi olmaktadır. Bunlar arasında altı değerlikli krom, zehirli boyalarda tri-butil kalay, kadmiyum pigmentler, kurşun pigmentler, kurutucular ve daha pek çoğu yer almaktadır. Bu nedenle sürekli olarak VOC değeri düşürülmesi, kuruma süresi ve prosesinin iyileştirilmesi, daha çevreci reçine ve kaplamaların geliştirilmesi için yeni yaklaşımlarla bilim insanları sürekli çalışmaktadır [35].

Alkid reçinelerinin VOC değerlerini düşürmek için temel olarak iki prensip üzerinden çalışmalar sürmektedir. Bunlar aşağıdaki gibi gruplanabilir:

- Yüksek Katılı Alkid Reçineleri
- Su Bazlı Alkid Reçineleri (Suda çözünebilir alkid reçineleri ve su bazlı hibrid alkid emülsiyonları)

2.6.1. Yüksek Katılı Alkid Reçineler

Yüksek katılı alkidler adından da anlaşıldığı üzere katı oranı yüksek uygulama viskozitesine sahip alkid reçineleridir. Yüksek katılı alkidlerin sentezlenmesinin en kolay yolu, yağ asitleri miktarını artırarak ya da OH/COOH gruplarının oranını azaltıp, alkid reçinenin molekül ağırlığını düşürerek elde etmektir. Fakat bu yollarla elde edilen alkid reçinelerin özellikleri yeterli değildir. Bu yöntemlerle yavaş kuruyan ve düşük performans özellikli kaplamalar elde edilmektedir.

Bu sorunu çözmek için alkid reçinenin dallanması ile molekül ağırlığının azalması sağlanabilir. Molekül ağırlığını düşürmenin en pratik yolu moleküldeki dallanmanın çoğaltılmasından geçmektedir. Reçine konvansiyonel yapıda olabilir,

polifonksiyonel maddeler eklenmesi ile dallanma çoğaltılabilir. Dendrik yapılı reçineler yüksek dallanma içerirler. Bu reçinelerden hazırlanan dekoratif boya ve kaplamaların kuruma ve performans özellikleri iyileşme göstermektedir. Manczyk and Szewczyk 2000'li yılların başında düşük VOC'li parlak boyaların üretilmesinde yüksek katılı alkid reçineleri kullanarak, düşük uçucu organik bileşen içeren boyalar geliştirmiştir [41]. Her ne kadar çok düşük VOC değerine sahip boyalar üretilemese de konvansiyonel alkid boyalarına oranla organik solventlerin emisyonunun azaltılmasında önemli ölçüde rol oynamışlardır. Düşük molekül ağırlığına sahip alkid reçine sentezleyerek, katı oranı yüksek, uçucu organik bileşen (VOC) miktarı düşük alkid reçineler hazırlanabilir. Dendritik polimerler bir ağacın dallarına benzer yapıya sahiptir. Stockholm Üniversitesi ve Perstorp Şirketi'ndeki araştırmacılar, dendritik yapıya sahip polimerlerin boya ürünlerindeki uygulamayı açıklamıştır [50],[51]. Reçinelerde "yüksek katı" %80'den yüksek katıya sahip reçineler anlamına gelmektedir. Normal koşullarda; alkid reçinelerinde yüksek katı miktarı olarak %70 katı civarında çalışılmaktadır [42].

2.6.2. Suda Çözünebilir Alkidler ve Su Bazlı Alkid Emülsiyonları

Suda çözünür reçineler, suda koloidal dispersiyondaki reçinelerden oluşan geniş bir ürün grubunu temsil eder. Suda çözünür ve ayrıca organik çözücülerle uyumlu olan hidrofilik bölümleri içeren bir polimer çözeltisinden yapılırlar. Yüksek oranda suyla seyreltilebilirler. Polimerin hidrofobik kısımları, sadece hidrofilik kısımlar tarafından stabilize edilen koloidal parçacıklar oluşturma eğilimindedir. [11]. Suda çözünürlüğü sağlamanın yolu, asit değerini 40-60 değerleri arasında formüle etmek, ardından alkali, amonyak veya amin ile kısmi nötürleştirme yapmaktır. Ftalat bazlı alkidlerin zayıf hidroliz direncine ve dolayısıyla zayıf depolamaya sahip olmaları nedeniyle izoftalik asit (IPA) alkidleri daha stabil reçine sentezi için tercih edilebilirler. Alternatif olarak suda çözünebilir alkitler, trimellitik anhidrit (TMA) veya dimetilol propiyonik asit (DMPA) kullanılarak formüle edilir. TMA içeren suda çözünür alkidlerin sentezlenmesinde en yaygın yöntem, ilk önce anhidrit hariç tüm bileşenlerin 10'un altında asit sayısına sahip bir reçineyi oluşturacak şekilde reaksiyona sokmak ve ardından TMA'yı 175°C civarında bir sıcaklıkta ekleyerek reçineyi modifiye etmektir. Bu koşullar altında TMA, önceden oluşturulmuş polimer üzerindeki hidroksil gruplarına tek bir ester bağlantısı ile bağlanır ve kalan karboksil, tuz oluşumuna uygun

halde kalır ve daha sonra suda çözündürme için kullanılabilir. Bu tek aşamalı reaksiyon TMA'nın anhidrit grubunun, "halka açma" tekniği olarak adlandırılır. Bu tip suda çözünür alkidler, çapraz bağlayıcı olarak suda çözünür melamin/formaldehit reçineleri içeren fırın boyalarında uygulama alanı bulur. Maksimum depolama kararlılığı elde etmek için su ile karışabilen bir çözücü (örneğin butil glikol) içinde inceltilebilir ve su ile inceltilebilir [43].

1980'lerde ve 1990'larda, çevre dostu alkidlerin geliştirlmesi için özellikle alkid emülsiyonlarının üzerine pek çok çalışmalar yapılmıştır. Teorik olarak alkid emülsiyonları, sıfır VOC seviyesine sahip boyaları formüle etmek için adaylar olarak düşünülebilir ve doğru yüzey aktif madde seçimi ile uygun şekilde formüle edildiğinde amin kullanımından tamamen kaçınılabilir. Bu gelişmelerin kanıtı 1980'lerin sonunda, çoğu DSM Reçineleri araştırma laboratuvarlarında yapılan çalışmaların sonucu olarak literatüre geçmiştir. Bu ön çalışmalarda, alkid reçinesinin viskozitesi yüksek olmadığında ve yeterli kesme kuvveti uygulanarak emülsiyon partikülleri belirli bir boyuta getirildiğinde, uygun yüzey aktif maddeler kullanılarak amin içermeyen alkid emülsiyonlarının stabil olarak elde edilebileceği görülmüştür [36]. Bazı yayınlar ve patentler, alkid emülsiyon boyalarının özelliklerini geliştirmek için geleneksel alkid boyaların elde ettiği seviyeye eşit bir seviyeye getirmeyi amaçlayan çeşitli yaklaşımları tarif eder [35],[36],[37]. Geleneksel yüzey aktif maddelerin kullanımını ortadan kaldırmak için ilginç bir yöntem, solventsiz alkid reçinesi içindeki hidrofilik monomerlerin yerinde polimerizasyonu ve ardından ters faz emülsifikasyonuyla alkid emülsiyonlarının hazırlanmasıdır [37].

Alkid emülsiyonlarının hazırlanmasında polimerleştirilebilir yüzey aktif maddelerin kullanımı Holmberg [39] tarafından 1990'larda çalışılmıştır. Bu çalışmalarda polimerleştirilebilen aktif maddelerle, yüzey aktif maddenin film yüzeyine geçişini azaltarak, kurumuş film özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirildiği görülmüştür [40]. Alkid emülsiyonları, yüzey aktif maddeler kullanılarak emülsifiye edilerek hazırlanabilir [44], polimerik iyonik olmayan yüzey aktif cisimleri normal anyonik yüzey aktif cisimlerine göre özellikle de otokside edilebilir reaktivite içerdiklerinde avantaj sağlar [45]. Tüm reçine emülsifikasyon işlemleri inversiyon kullanılırken daha iyi sonuçlar verir ve alkid emülsiyonları durumunda faz inversiyon sıcaklığını (PIT) kullanan özel teknikler geliştirilmiştir [46]. Alkid emülsiyonlarının kullanımında bulunan stabiliteye ilave çeşitli problemler derinlemesine tartışılmıştır [47]. Bunlar pigmentasyon, daha kuru dağılım ve sistem reolojisini içerir. Daha kararlı

emülsiyonların hazırlanmasında karışık iyonik/iyonik olmayan stabilizasyon tercih edilmektedir. Eksikliklerin daha da giderilebilmesi için çekirdek/kabuk benzeri yapılara sahip alkid emülsiyonlarını hazırlamak için yeni teknikler geliştirilmiştir. Bir teknik metakrilik asit bakımından zengin kopolimer ile aşılanmış bir bileşen olarak kullanılan yağ asididir [48]. Başka biri ise akrilik polimer kabuğun büyümesi için tohum olarak emülsifiye alkid kullanmaktır.

Düşük molekül ağırlıklı alkid reçineleri, karboksilatların kaynağı olarak dimetilol propiyonik asit ve 10.000 ila 70.000 arasında moleküler ağırlığa sahip izophoron diizosiyanat olarak reaksiyona sokmak suretiyle hazırlanan alkid emülsiyonlarını içeren üretan grupları tarif edilmiştir [42]. Bu bağlayıcılarla elde edilen kaplamalar, iyi su ve solvent direnci, yüksek sertlik, elastikiyet ve parlaklık ile karakterize edilir. Bir alkid emülsiyon boyadaki pigmentlerin öğütülmesi problemini çözmek için BASF'in çalışması, bütil glikol içinde çözünen ve öğütme ortamı olarak işlev gören ve aynı zamanda aynı olan bir organik baz ile nötralleştirilmiş asit işlevsel akrilik polimerden oluşan bir sistemi tarif eder [43]. Hidrofilik katkı maddeleri gerektirmeyen bu koruyucu kaplamaların (emülgatörler, koruyucu kolloidler, pigment ıslatıcı maddeler) iyi bir su direncine sahip oldukları iddia edilmektedir. Avrupa'da 1991 yılının ikinci yarısında amin ve birlikte-çözücü serbest alkid emülsiyon tipleri ortaya konmuştur [44]. 1993 yılında DSM Reçineleri yüksek viskoziteli alkidleri yeni bir emülsifikasyon ile emülsifiye etmeye başlanmıştır. Bu şekilde, potansiyel olarak daha iyi performans gösteren özelliklere sahip kısa yağlı alkid emülsiyonları üretmek mümkündür.

Hibrit polimer terimi genellikle polimere kovalent olarak bağlanmış bir inorganik materyal içeren polimer bileşiklerine uygulanır. Son zamanlarda, bu malzemeleri nanokompozitler olarak geliştirmek için çaba sarfedilmiştir ve karma kompozit lateksler bu çabanın büyük bir bölümünü oluşturmaktadır [20],[21],[22].

Başka bir hibrit polimer tanımı da normal koşullarda uyumsuz olan iki farklı organik polimerin kovalent olarak bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu malzemelerin temel amacı, farklı polimer türlerinin özelliklerini birleştirmektir. Bu malzemelerin ana uygulamaları; boyalar, kâğıt kaplama ürünleri, yapıştırıcılar, tekstil boyaları ve baskı mürekkepleri gibi su bazlı kaplamalardır. Bu tür hibrit lateksleri hazırlamanın en basit yolu, iki farklı polimer lateksin karışımıdır. Bununla birlikte, birçok polimer doğrudan hazırlanamamaktadır. Su bazlı kaplamalar alanında, en gelişmiş kaplama sınıfı olan akrilik lateksler (veya stiren-akrilik) doğrudan radikalik

emülsiyon kopolimerizasyonu ile hazırlanabilir. Alkid reçineleri veya poliüretan (PU) gibi önemli ürün sınıfları normalde polikondenzasyon veya katılma polimerizasyonu yoluyla elde edilir ve emülsifikasyondan önce çözücülerin uzaklaştırılması gerekliliği büyük bir dezavantajdır. Bu durum, su bazlı kaplamalar düşünüldüğünde çevre dostu bir işlem değildir. Çoğunlukla, bu tür melezler, akrilik ve polikondensat latekslerin basit karışımlarıdır [23]. Şimdiye kadar, daha fazla özellik elde etmek için alkid ile diğer bağlayıcıların birleştirilmesi gibi çeşitli yaklaşımların bildirildiği rapor edilmiştir, en çok üzerinde durulan teknoloji akrilik-alkid hibrit sistemleri olduğu görülmüştür [24],[25],[26],[27],[28].

90'larda kimyasal hibritlerin hazırlanmasına yönelik çok iyi bir yöntem geliştirilmiştir, ancak alkid hibrid yapılar halen birçok yayının konusu olmaya devam etmektedir [29],[30]. Bu yöntemde, orta molekül ağırlıklı, yüksek oranda OH işlevselliği olan, yani bir di-izosiyanat ile reaksiyona girebilen bir alkid prepolimer hazırlanır. Yarı alkit sayılabilecek bu ön-polimer, zincir uzamasını sağlamak için düşük kaynama noktalı bir çözücü içinde çözülür. Bu zincir uzaması sırasında, büyüyen alkid zincirinde rastgele olarak oluşturulmuş bir sonucu olarak OH - 'nin yanı sıra asit işlevselliğine sahip bir monomer eklenir. Bunun sonucu, neredeyse sonsuz bir moleküler ağırlığa sahip olabilen bir hidrofilik alkid çözeltisidir. Bu, geleneksel kısa yağlı alkidlere eşit veya hatta daha iyi performans gösteren kurutma özelliklerine sahip olacağı anlamına gelir. İşlemin dezavantajlarından biri, düşük kaynama noktalı çözücünün, genellikle düşük parlama noktasına sahip bir ketonun endüstriyel bir ortamda çıkarılması gerekmesidir. Sonuç olarak, bu çevreye ilişkin özel önlemler gerektirir, endüstriyel açıdan pahalı bir süreç anlamına gelir. Bu hibridin dezavantajı, yalnızca anyonik stabilizasyona sahip olan kobalt gibi kurutucu tuzlara karşı zayıf bir tolerans sunmasıdır. Öte yandan, moleküler ağırlık genellikle kurutuculara ihtiyaç duyulmayacak kadar büyüktür. Alkid ve akrilik arasındaki uyumluluğu sağlamak için, ikisinin birbirine kimyasal olarak bağlanması şarttır. Bunu yapmanın bir yolu, akrilik ve/veya stiren tipi monomer zincirinin tutturulduğu, doymamış yağ asidine sahip bir makromonomerden faydalanmaktır [31],[32],[33]. Bu aşılama verimi, monomer kısmında viniltoluen ve yağ asidinde konjuge dien kısımları kullanılarak arttırılabilir. Bunun için genellikle susuz Hint yağı asitleri kullanılır. Bu monomer, ikinci bir aşamada, yüksek OH değerine sahip bir alkid ön-polimer ile reaksiyona sokulur. Bu işlem çok dikkatli yapılmalıdır çünkü akrilik yan zincirdeki tersiyer karboksilik asit gruplarının "pro-alkid" ile reaksiyonu bir jel oluşumu ile sonuçlanabilir. Bu işlemin

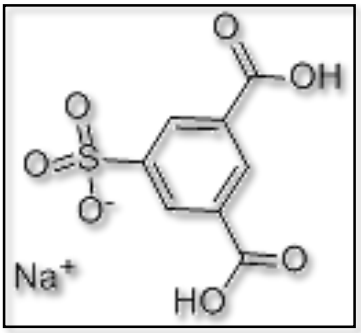
bir avantajı stabilize edici karboksilik asit gruplarının, hidrolize dayanacak şekilde bağlanmasıdır. Ayrıca, eğer bu işlem uygun şekilde ve uygun monomerlerle gerçekleştirilirse, bir gradyan veya hatta çekirdek-kabuk yapısına sahip bir parçacık oluşturulabilir. Kabuk bölgesinde hidrofilik akrilik kısım bulunur, çekirdek kısmında ise nispeten hidrofobik çekirdek olacaktır. Akrilik kısmı ise alkide kimyasal olarak bağlamak için başka birçok yol da öngörülebilir. Örneğin hazırlanmasından sonra alkid doymamış grupları üzerinden aşılama mükemmel bir yol olabilir ancak bu oldukça geleneksel yöntem, doymamış yağ asidi üzerinden olacağı için otoksidatif kurutma bozulur [34],[35]. Ayrıca, doymamış yağ asitleri mükemmel bir radikal temizleyicidir ve bu nedenle özel önlemler alınmadığı takdirde dönüşüm çok zayıf olacaktır [36].

Dekoratif boyalar için çevresel olarak kabul edilebilir kaplamaların geliştirilmesinde, alkid emülsiyonları çok cazip bir seçenektir. Diğer su bazlı bağlayıcı sistemlere göre ana avantajları alkid emülsiyonlarının organik kosolventlere ihtiyaç duymadan film oluşturma özelliklerine sahip olmasıdır. Genel solvent bazlı alkidlerde olduğu gibi alkid emülsiyonlarının kullanımı ile çok parlak, yüksek su ve solvent direncine sahip ve iyi yapışma özelliklerine sahip kaplamalar geliştirilebilir. Alkid emülsiyonlarının sertleşmelerinin yavaş olmasının sebebi, suyun buharlaşması sırasında film yüzeyine göç eden serbest yüzey aktif moleküllerin bir sonucu olarak yüzeyin yumuşamasına neden olmasıdır. Bu problemin giderilmesi için oksidatif kurutma işlemine katılabilir özellikte yağ asidi ile fonksiyonlandırılmış bir polietilen oksit yüzey aktif ajanları kullanılmıştır [8]. Fonksiyonel hale getirilmiş yağ asitlerinden üretilen polimerize edilebilir noniyonik yüzey aktif maddelerle migrasyon engellenmiştir [52].

Geleneksel alkid emülsiyonlarının diğer önemli dezavantajı zayıf mekanik stabiliteye sahip olmalarıdır. Alkid emülsiyonlarının zayıf mekanik kararlılığı, yüzey aktif cisimlerinin moleküllerin yüzeyinden göç etmesine bağlanabilir, bu da emülsiyon partiküllerinde birleşmelere neden olur.

Yüzey aktif madde kaybını önlemek için Eastman Chemicals, Şekil 2.11'de belirtilen sülfonatlı bir dibazik asit (5-sodyum sülfo izoftalik asit (SSIPA) ile polimer ana zincirine kimyasal olarak bağlanmış yüzey aktif madde içeren poliesterler üretmiştir. Ancak bu poliesterler hala iyi kaplama özellikleri elde etmek için organik çözücülere birlikte kullanılmaya ihtiyaç duymaktadır. Nippon Paint Company, bu gibi alkidlerin, yüksek sıcaklıkta yüksek bir hidroksil sayısı olan bir alkidle su içinde bir

SSIPA çözeltisi eklenerek hazırlanabileceğini iddia eder. Bununla birlikte, 180°C'de bir alkide önemli miktarda su eklenmesini içeren bir işlem endüstriyel uygulamalar için tehlikeli bir süreç ortaya çıkaracaktır.



Şekil 2.11: 5-Sodyum Sülfo İzoftalik Asit (SSIPA).

Hoechst, SSIPA içeren alkidleri hazırlamak için bir işlem gerçekleştirmiş ancak yalnızca tamamen doymuş yağ asidi tipleri ile kombinasyon halinde bir reçine sentezlemiştir. Bu nedenle, bu alkidler oksidatif kürlenme yeteneğine sahip değildirler. Zuckert, ayrışmış karboksilik asit gruplarına sahip kendiliğinden emülsifiye edici alkidleri tarif etmiştir. Bu alkidlerin yerleşik sülfonat gruplarına sahip alkidlere kıyasla dezavantajı karboksilik grupların pKa'sının sülfonik asit gruplarının pKa'sından daha yüksek olmasıdır. Yani karboksilik asitler için pKa, kabaca 4'tür ve sülfonik asitler için pKa genellikle 1'in altındadır. Bu nedenle, yerleşik sülfonat grupları ile stabilize edilmiş bir emülsiyon, pH'daki değişikliklere karşı daha az duyarlı olacaktır.

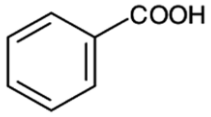
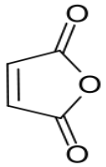
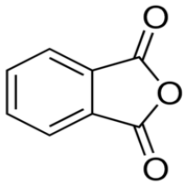
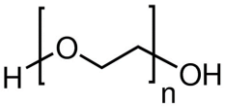
Böylece, SSIPA'yı oksidatif kuruma yapabilen alkidlere dâhil etmenin güvenli bir yönteminin henüz geliştirilmediği anlaşılmaktadır. Bu tez kapsamında, SSIPA'nın oksidatif kuruma özelliğine sahip alkid reçinelerine güvenli şekilde dahil edilebileceği koşullar araştırılmıştır. Bu alkidlerin hazırlanmasında farklı dibazik asitlerin ve poliollerin kullanılmasının etkisi ve ayrıca sülfonat grubu konsantrasyonunun viskozite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Son olarak, bu alkidlerin emülsiyonlarda kullanılması olasılığı, alkidlerin suya karşı farklı sülfonat grubu konsantrasyonu ile ara yüzey gerilimi ölçülerek test edilmiştir. Birleşik sonuçlar, alkidlerin yerleşik sülfonat grupları ile emülsiyonlaştırılmasının etkinliği ile ilgili öngörüleri belirtmemizi sağlayacaktır. Zincir üzerinde sülfonat gruplarına sahip alkidlerin akrilik emülsiyonları hazırlanması ve ardından farklı pH değerlerinde depolama stabilitesi kontrol edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

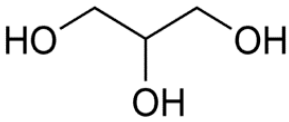
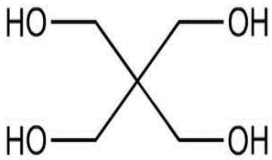
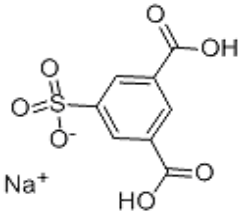
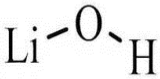
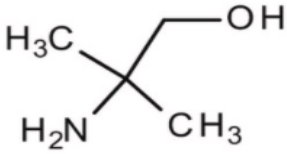
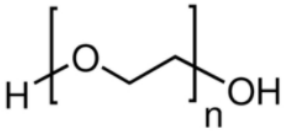
3.1. Kullanılan Hammaddeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler hakkında detaylı teorik bilgiler Bölüm 2'de verilmiştir. Alkid sentezi için kullanılan malzemelerin genel özellikleri ve kimyasal yapıları Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Dehidrite Hint Yağ Asidi, PEG 600 Acar Kimya'dan, 5-Sülfoizoftalik asit monosodyum tuzu, Lityum Hidroksit, Sigma Aldrich firmasından, Ftalik Anhidrit Petkim'den, Gliserin %99.5 saflıkta Glacon Kimya'dan, Trimetilolpropan %98 OXEA firmasından, nötralizasyon için kullanılan AMP 90 Angus Kimya'dan, Bütilklorotin Dihidroksit PMC Organometaliks firmasından tedarik edilmiştir. Prepolimer ve Alkidlerin sentezinde kulanılan konjuge yağ asidi özellikleri Tablo 3.2'de belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri.

Malzeme İsmi	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Equvalent Ağırlığı g/mol	Erime Noktası (°C)	Kimyasal Yapısı
Benzoik Asid	122	122	122	
Maleik Anhidrit (cis-bütendionik asit, anhidrid)	98	49	52,6	
Ftalik anhidrid, PA (Benzen-1,2-dikarboksilik asit anhidrit)	148	74	131	
Polietilen Glikol	62	31		

Tablo 3.1: Devam.

Malzeme İsmi	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Equvalent Ağırlığı g/mol	Erime Noktası (°C)	Kimyasal Yapısı
Gliserin	92	31	17,8	
Penta Eritritol	136	34	235	
5-sodyum sülfo izoftalik asit (SSIPA)	268,2	134	350	
Lityum Hidroksit	23.95	-	-	
90% 2-Amino-2-Metil-1-Propanol Çözeltisi	-	-	-11	
PEG 800	35218	17609		
KAYA Konjuge Ayçiçek Yağ Asidi	2 80	280	20	-

Kullanılan yağ asidinin özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Kullanılan Konjuge Yağ Asidi Özellikleri.

Özellikler		Konjuge Ayçiçek Yağ Asidi (KAYA)
Kırılma İndisi (20°C)	nD	1.4758
Yoğunluk (20° C)	g/cm^3	0.9102
Asit Değeri	mg KOH/g	200
Renk Tayini	(Gardner)	1.6
İyot Sayısı		138.0
Diğer (< C18)	%	7.00
C 16:0 (Palmitik Asit)	%	3.80
C 18:0 (Stearik Asit)	%	3.00
C 18:1 (Oleik Asit)	%	28.00
C 18:2 (Linoleik Asit)	%	2.00
C 18:2 (Linoleik Asit, Konjuge)	%	55.00
C 18:3 (Linolenik Asit)	%	1.50

3.2. Deneysel Yöntemler

Alkid reçine sentezinde, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi 4 boyunlu Dean-Stark cam reaktör kullanılmıştır. Merkezde mekanik karıştırıcı, yanlarda da termometre, azot gazı besleme hattı, Dean-Stark aparatı ve ucuna geri soğutucu bağlanmıştır. Azot bağlantısı, numune almak için kullanılmıştır. Karıştırma IKA mekanik karıştırıcı ile 190 devir/dk hızda, ısıtma ise IKA marka kontrollü ısıtıcı yardımıyla ±2.0°C hassasiyetle gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan formülasyonlar reaktöre yüklenip, azeotropik karışım oluşturarak suyun uzaklaşmasını sağlamak amacıyla yükleme miktarının %2.0'ye kadar ksilol ilavesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Ksilol daha sonra vakum pompası kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Alkidler, Bölüm 3.2.1 ve Bölüm 3.2.2'de anlatılan iki aşamalı prosese göre gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.1: Alkid Sentez Düzeneği, 4 Boyunlu Cam Reaktör Sistemi.

3.2.1. Sülfolanmış Prepolimer Hazırlanması

Birinci aşamada sülfolanmış prepolimer Tablo 3.3'te olduğu gibi modifiye edilerek 6 adet farklı prepolimer numunesi hazırlanmıştır. 5-Sülfoizoftalik asit monosodyum tuzu, gliserin, yağ asidi ve PEG 800 Şekil 3.1'de gösterilen dört boyunlu cam reaktöre alınmıştır. Karışım, çok yavaş bir şekilde 200° C'ye ısıtılmıştır. Yaklaşık 180° C'lik bir reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra, katalizör olarak butilklorotin dihidroksit ilave edilmiştir. Her bir prepolimer için reaksiyonun asit değerleri takip edilmiş ve reaksiyonda su çıkışı sonlanana kadar ve ürün 0.5 mg'den daha az bir asit sayısına inene kadar 200°C'de reaksiyon devam ettirilmiştir. Yağ asidi kullanılan prepolimerlerde sülfonat gruplarının yağ asitlerinin etkisini azaltmak için, LiOH eklenmiştir ve etkisi incelenmiştir.

Tablo 3.3: Prepolimer Kompozisyonu.

Malzeme Adı	PRP1 (g)	PRP2 (g)	PRP3 (g)	PRP4 (g)	PRP5 (g)	PRP6 (g)
Gliserin	1500	1500	1500	1500	1500	1500
5-SSIPA	600-800	600-800	600-800	600-800	600-800	600-800
Lityum Hidroksil	-	-	10.0	20.0	30.0	20.0
PEG 800	-	60-80	60-80	60-80	60-80	60-80
Konjuge Ayçiçek Yağ Asidi (KAYA)			125	125	250	250

- PRP1 Hazırlanması

Gliserin ve 5-SSIPA hammaddeleri cam reaktöre alınarak reaktör yavaş yavaş ısıtılmıştır. Reaksiyon su çıkışı 150-155°C'de başlamıştır. Reaksiyon sıcaklığı 180°C'ye ulaştıktan sonra butilklorotin dihidroksit eklenmiş ve sıcaklık 200°C'ye getirilmiştir. Sentez boyunca asit değeri takip edilmiştir. Asit değeri 1.0 mg KOH/g olana kadar reaksiyon devam ettirilmiştir.

- PRP2 Hazırlanması

Gliserin, PEG 800 ve 5-SSIPA hammaddeleri cam reaktöre alınarak reaktör yavaş yavaş ısıtılmıştır. Reaksiyon su çıkışı 150-155°C'de başlamıştır. Reaksiyon sıcaklığı 150°C'ye ulaştıktan sonra butilklorotin dihidroksit eklenmiş ve sıcaklık 200°C'ye getirilmiştir. Sentez boyunca asit değeri takip edilmiştir. Asit değeri 1.0 mg KOH/g olana kadar reaksiyon devam ettirilmiştir.

- PRP3, PRP4 ve PRP5 Hazırlanması

Gliserin, LiOH, PEG 800 ve 5-SSIPA hammaddeleri cam reaktöre alınarak reaktör yavaş yavaş ısıtılmıştır. Reaksiyon su çıkışı 150-155°C'de başlamıştır. Reaksiyon sıcaklığı 150°C'ye ulaştıktan sonra kontrollü şekilde 200°C'ye getirilmiştir. Sentez boyunca asit değeri takip edilmiştir. Asit değeri 1.0 mg KOH/g olana kadar reaksiyon devam ettirilmiştir.

3.2.2. Su Bazılı Alkid Numunelerinin Hazırlanması

İkinci aşamada, birinci aşamada hazırlanan prepolimerlerden PRP1, PRP2, PRP3 kullanılarak sentezlenen alkidler yine Şekil 3.1'de gösterilen cam reaktör sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Alkid reaksiyon dengesi hesaplamak için Patton'un jel noktası hesaplama teknikleri kullanılmıştır [37]. Bölüm 4.1'de hesaplamalar yapılmış ve değerlendirilmiştir. Jelasyondan kaçınmak için alkid sentezinde kullanılan hammaddelerin oranları alkid K sabiti 1.02 ve 1.03 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu doğrultuda hazırlanan alkid formülleri Tablo 3.4'de gösterilmiştir. Birinci aşamada konjuge yağ asidinin yarısı, prepolimer, penta, ftalik anhidrit ve benzoik asit reaktöre alınarak, reaktör sıcaklığı 200°C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 150°C'ye geldikten sonra su çıkışı başlamıştır. Reaksiyon yine azot (N_2) ortamında gerçekleştirilmiştir. Alkidin asit değeri 140- 160 mgKOH/g aralığına yaklaştığında su çıkışı başlarındayken, konjuge yağ asidinin kalan kısmı yavaş yavaş sisteme verilmiştir. Burada sıcaklık yağ asidi verildiği süre boyunca 190-200°C aralığında tutulmuştur. Ani sıcaklık yükselmeleri reaksiyon hızı, renklenme üzerine etkilerini azaltmak için yağ asidi besleme süresince sıcaklığın 200°C üzerine çıkarılmamasına özen gösterilmiştir. Alkid sentezinde kullanılan hammadde oranları Tablo 3.4'te belirtilmiştir. Yağ asidi beslemesi tamamlandıktan sonra reaksiyonlar 210-220°C aralığında yaklaşık 3.0 - 4.0 saat kadar daha sürmüştür. Reaksiyonlar asit değerleri 20-30 mg KOH/g aralığına geldiğinde tamamlanmıştır. İkinci aşamada yağ asidi eklenmesi çok dikkatli bir şekilde yapılmış ve karışımın homojen kalmasına özen gösterilmiştir. Bu nedenle karışım hızı bu aşamada 170 rpm'den 200 rpm'e çıkarılmıştır.

Tablo 3.4: Alkid Hammadde Dağılımları.

Hammadde	AS01 W(g)	AS02 W(g)	AS03 W(g)	AS04 W(g)	AS05 W(g)	AS06 W(g)
PRP 2	85.00	170.00				
PRP 2			87.50	175.00		
PRP 3					97.50	195.00
KAYA	860.0	860.0	860.00	860.00	850.00	845.00
Ftalik Anhidrit	460.0	460.0	460.00	450.00	460.00	450.00
Maleik Anhidrit	10.0	10.0	10.00	10.00	10.00	10.00
Gliserin (99%)	140.0	90.0	140.00	90.00	145.00	90.00
Pentaeritritol	200.0	200.0	200.00	200.00	200.00	200.00

Bu süreçte ilk olarak poliester omurganın oluşumunun sağlanması hedeflenmiş ve hidrofobik yağ asitlerinin sisteme kademeli olarak dahil edilmesi ayrışmaları ve jelleşmeleri minize etmeyi sağlamıştır. Yağ asidi eklemesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 225°C'ye çıkartılarak reaksiyona 220-230°C'de devam edilmiş ve reaksiyon boyunca asit sayısı ve viskozite takip edilmiş ve istenilen asit değeri 30.0 mgKOH/g altına geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen reçineler 70-80°C sıcaklığa soğutulup, %50 katılı sulu çözeltileri hazırlanmıştır. 2-Amino-2-Metil-1-Propanol çözeltisi kullanılarak reçinelerin pH'ı 6-8'ye ayarlanmıştır. Daha sonra bu reçine çözeltileri akrilik modifikasyonlar için kullanılmıştır.

3.2.3. Seçilen Alkidlerin Akrilik Modifikasyonu

Sentezlenen alkidlerden AS2, AS4 ve AS6 reçineleri, akrilik modifikasyonu için kullanılmıştır. AS2, AS4 ve AS6 nın sulu çözeltileri, stiren, bütil akrilat, etil akrilat, akrilik asit ve başlatıcılar akrilik modifikasyonunda kullanılmıştır. AS2, AS4 ve AS6 nın sulu çözeltilerine bir miktar başlatıcı ve emülgatörler eklenerek reaktör ısıtmaya alınmıştır. Reaktör sıcaklığı yavaş yavaş 90°C'ye çıkarılmıştır. Modifikasyon için kullanılan hammadde oranları Tablo 3.5'te verilmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile akrilik modifikasyon yapılmıştır. Reaksiyon boyunca sıcaklık 85-95°C aralığında tutulmuştur. Nihai reçine katısı %40 olacak şekilde reaksiyon sonrası seyreltme yapılmıştır.

Tablo 3.5: Akrilik Modifikasyon Deneme Formülleri.

Malzeme Adı	MA 1(g)	MA 2(g)	MA 3(g)
AS 2 (%35 katılı sulu çözelti)	1000.0		
AS 4 (%35 katılı sulu çözelti)		1000.0	
AS 6 (%35 katılı sulu çözelti)			1000.0
Stiren	150	150	150
Bütil Akrilat	150	150	150
Etil Akrilat	50	50	50
Akrilik Asit	15	15	15

3.3. Analiz Yöntemleri ve Cihazlar

3.3.1. Asit Sayısı Tayini

ASTM D 1639 standardına uygun şekilde asit sayısı tayini gerçekleştirilmiştir. Prepolimer ve alkid reçine üretimi sırasında, cam reaktör sisteminden belli zaman aralıklarında alınan yaklaşık 0.5 g numune, 20 mL etanol-toluen karışımında çözülerek fenolftalein indikatörlüğünde, çözelti rengi pembeleşinceye kadar 0.1 N metanollü alkol çözeltisi ile titre edilmiştir. Asit sayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Asit Sayısı}\left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}}\right) = \frac{56{,}11\ x\ Nx\ F\ x\ S}{T} \tag{3.1}$$

- N; Çözeltinin normalitesi
- F; Çözeltinin faktörü
- S; Sarfiyat (ml)
- T; Numune ağırlığı (gr)

3.3.2. Katı Madde Miktarı Tayini

ASTM D-1259 standardına uygun olarak katı madde miktarı tayini yapılmıştır. İkincil çözücüler, su ve amin kullanılarak %50 katı madde oranında hazırlanan alkid reçinesinin deneysel olarak katı madde miktarlarının belirlenmesi için alüminyumdan yapılmış küçük kaplar tartıldıktan sonra (m_1) terazi sıfırlanır ve içerisine yaklaşık 2 gr. numune ±0.001 gr. hassasiyetle hassas terazide tartılır (m_2). İçerisine alkid reçinesi tartılan kaplar, 105±2°C'de etüvde 2 saat bekletilerek alkid reçine içerisindeki ikincil çözücü ve amin miktarının tamamen buharlaşması sağlanır. Takiben alüminyum kaplar desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve daha sonra tekrar tartılmıştır (m_3). Tartım sonuçlarına göre alkid reçinesinin su ile seyreltilmeden önceki deneysel katı madde miktarı % olarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\%\text{Katı Madde}=((m_3-m_1)/m_2)*100 \tag{3.2}$$

3.3.3. Gardner Tüpleri ile Viskozite Ölçümü

ASTM D-1545 standardına uygun olarak, Şekil 3.2'de gösterilen Gardner standart viskozite tüpleri kullanılarak Gardner-Holdt yöntemi ile viskozite tayini yapılmıştır. Bütil glikol kullanılarak %80 katı madde oranında hazırlanan alkid reçinesinden Gardner tüplerinin üst çizgisine kadar doldurulmuştur. Bir mantar tıpa ile tüpün ağzı kapatılıp 25°C'de 5 dakika bekletildikten sonra, iki çizgi arasındaki hava kabarcığının geçiş süresi saniye cinsinden ölçülmüştür. Viskozite, kayma kuvvetinin kayma oranına oranıdır ve aşağıdaki şekilde hesaplanır [65].

$$n = \frac{f/_{A}}{dv/_{dx}} = \frac{Kesme\ Kuvveti}{Kesme\ Hızı} \tag{3.3}$$

- f= Kuvvet
- A=Alan
- v=Hız
- x=Mesafe

Şekil 3.2: Gardner Tüpü.

Birçok malzemenin viskozitesi kesme hızına bağlıdır ve buna göre sınıflandırılır. Mutlak Viskozite, "n" ve Kinematik Viskozite ise "v" olarak ifade edilir. Mutlak viskozite, belirli bir kesme hızı üretmek için gereken kesme kuvveti ölçülerek belirlenir ve sıvının yoğunluğundan bağımsızdır.

Kinematik viskozite, belirli bir sıvı hacminin bir kılcal veya kısıtlama boyunca akması için gereken süre ile ölçülür. Sıvının hidrostatik başlığının neden olduğu akışla ilgilidir ve bu nedenle yoğunluğa büyük ölçüde bağlıdır.

Mutlak ve Kinematik viskozite arasındaki ilişki, d'nin yoğunluk olduğunu düşünerek aşağıdaki gibi gösterilir:

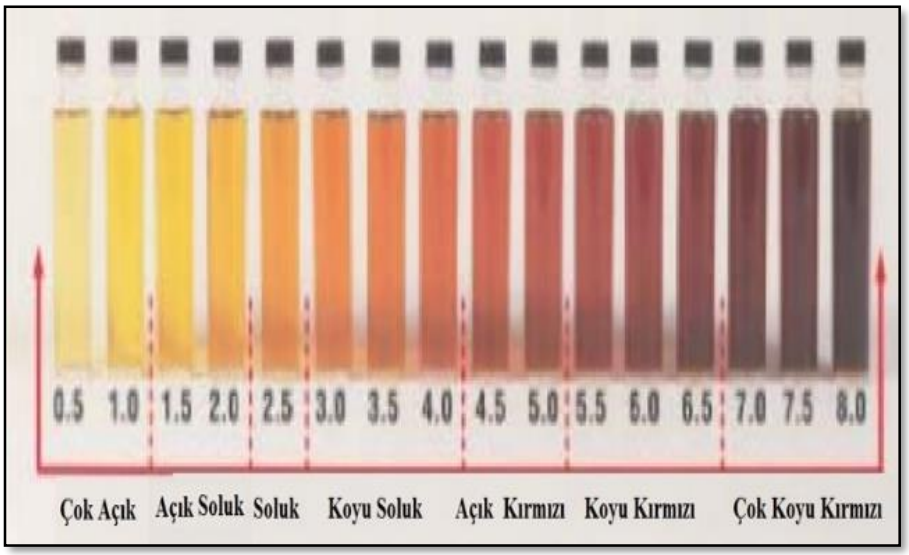
$$v = \frac{n}{d} \tag{3.4}$$

Kinematik viskoziteyi belirlemeye yönelik en basit yöntemlerden biri eşleşen viskozite tüpleri kullanan yükselen kabarcık tekniğidir. Zamanlı Metod ile viskoziteyi belirlemek için TimeTest Tüpleri gerekir. Bir hava kabarcığının 27 mm'den 100 mm puan işaretine, 73 mm'lik bir mesafeye geçmesi için gereken saniye cinsinden süre, yaklaşık olarak "Stoke" birimlerindeki sıvının viskozitesine eşittir; alternatif olarak, viskozite, "Kabarcık Saniye" olarak ifade edilebilir. Hava kabarcığının, 27 mm puanına göre konumunun, 100 mm puanındaki test sonunda benzer olması gerektiğine dikkat etmek önemlidir.

3.3.4. Renk Ölçüm Cihazı ile Renk Ölçümü

Sentezlenen reçine ve prepolimerler Şekil 3.3'te gösterilen Lovibond marka PFXi-950 model renk ölçüm cihazı kullanılarak, ASTM D1544 standardına göre Gardner olarak okunmuştur. Gardner Renk Ölçüm Skalası ise Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Şekil 3.3: Renk Ölçüm Cihazı.



Şekil 3.4: Gardner Renk Ölçüm Skalası.

3.3.5. Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR) ve Spektral Analiz

FTIR spektroskopisi Şekil 3.5'te gösterilen Schimadzu marka, IRTracer-100 FTIR model cihazda ATR'de bakılmıştır.

Şekil 3.5: Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR) Cihazı.

3.3.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizleri 2-10 mg. örnek kullanılarak 30° C/dakika ısıtma hızıyla 25-600° C sıcaklık aralığında, azot ortamında yapılmıştır. Analizler Şekil 3.6'da gösterilen Metler Toledo marka TGA 2 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. TGA analizleri ile sülfolanmış-alkid reçine filmlerinin termal özellikleri incelenmiştir.

Şekil 3.6: Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı.

3.3.7. Kuruma Derecesi Tayini

Hazırlanan reçinelerin kuruma analizi ISO 9117-4 standart test metoduna göre yapıldı. Test metoduna göre; film uygulayıcı (aplikatör) taban malzemenin karşı kenarına doğru, iyice bastırılarak, yaklaşık 100 mm/s hızla 50 mikron kalınlığında çekilip düzgün bir film elde edilmiştir. Bu şekilde kaplanmış deney panelleri Şekil 3.7'de gösterilen Kuruma Test Cihazına yerleştirilip, (23 ± 2) °C'de ve % (50 ± 5) bağıl nemde, kuruyana kadar bekletilmiştir. Kontrol edilen boyanın kuruma süresi kayıt edilmiştir.

Şekil 3.7: Kuruma Test Cihazı.

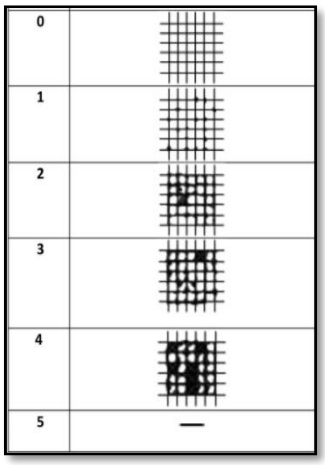
3.3.8. Sertlik Testi

Sertlik tayini, iki adet parlatılmış tungsten karbür bilyeli bir sarkaç ve örneğin yerleştirilebileceği tablası bulunan Şekil 3.8'de gösterilen Erichsen marka König sarkacı ile DIN 53157 standardına uygun olarak yapılmıştır. Film üzerinde 6°'lik açı ile salınıma bırakılan sarkacın 3°-6° açı arasındaki salınım süresi belirlenmiştir. Sertlik testi her bir örnek için 3 defa tekrarlanmıştır ve ortalamalar alınmıştır. Test sonuçları König saniyesi olarak verilmiştir.

Şekil 3.8: Sertlik Derecesi Ölçüm Sistemi (König Sarkacı).

3.3.9. Yapışma Testi

TQC CC2000 Cross Cut Yapışma Test Kiti kullanılarak yapılan testte, aplikatörle metal yüzeye uygulanan boya filmi 72 saat 23°C sıcaklık ve %50 neme kurumaya bırakılır. Kuru boya filminin üzerine bir seri kesik oluşturarak bu kesiklerin bir bant yardımı ile yüzeyden ayrılması için bant çekilir, yüzeye yapışma gücü test edilmesinde kullanılan bu yöntem çeşitli yüzeyler için uygulanır; metal, ahşap ve sıvalı yüzey. Aynı yöndeki çizikler birbirine paralel olacak şekilde çekilir. Çakışacak çizikler önceden yapılanlara dik olacak şekilde çizilir. Birbirine dik açıyla çizilen 2 seri paralel çizikle 25 ya da 100 kareden oluşan bir desen oluşturulur. Çizilen alan, bir fırça yardımıyla tozu alındıktan sonra, yapışkan bant ile işleme tabi tutulur ve değerlendirme tablosuyla karşılaştırılarak sınıflandırılır. Şekil 3.9'de görüldüğü gibi 0 en iyi 5 hiç yapışma özelliği olmayan en kötü değerdir.



Şekil 3.9: Yapışma Derecesi skor tablosu.

3.3.10. Darbe Dayanımı Testi

Darbe dayanımı testi Şekil 3.10'da gösterilen darbe dayanımı cihazı ile ASTM D 2794-69 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Metal plakalara uygulanan filmlerin esnekliğini ölçmek için, 2 kg ağırlığındaki standart ağırlıklar farklı yüksekliklerden serbest düşme ile filmlerin yüzeyine bırakılır. Film yüzeylerinde çatlak, deformasyon oluşturabilecek yükseklik ve ağırlık belirlenir ve sonuçlar kg.cm olarak verilir.

Şekil 3.10: Darbe Dayanımı Test Cihazı.

3.3.11. Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı Tayini

Alkali, asit ve tuz dayanımı tayinleri, ASTM 1647-59 ve ASTM 1308-57 standartlarına uygun olarak kurutucu tuzlar kurutularak hazırlanan oksidatif kurumalı reçinelerin filmi çekilmiş ve 72 saat kurumaya bırakılmıştır, alkali dayanımı testleri için 0.1 M NaOH, asit dayanımı için ağırlıkça % 3'lük H_2SO_4, tuz dayanımı için ise ağırlıkça % 5'lik NaCl çözeltilerine daldırılarak 1saat aralıklarla 12 saat boyunca, hagedon tüpler çözeltilerden çıkarılarak filmlerin görünümleri kaydedilmiştir.

3.3.12. Depolama Dayanım Testleri

Cam kavanozlar içindeki numuneler 50±2° C'deki etüve alınmış ve burada da 1 aylık depolama kararlılıkları takip edilmiştir. Belirtilen sürelerin sonunda numunelerin viskozite alıp almadığı ve faz ayrımları takip edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Alkid Reaksiyon Hesaplamaları

Alkid reçineleri konjuge ayçiçek yağ asidi, penta eritritol, gliserol, ftalik anhidrit, PEG ve maleik anhidrit hammaddeleri çeşitli oranlarda kullanımı ile hazırlanmıştır. Fonksiyonel grupların oranlarını ve jelasyondan kaçınırken ulaşılabilecek reaksiyonun derecesini hesaplamak için pratik bir alkid formülasyon sistemi olan Patton'un jel noktası hesaplamasına göre formüle edilmiştir [37]. Burada; W: kullanılan hammaddenin ağırlığıdır, E: eşdeğer ağırlıktır (toplam işlevselliğe göre bölünen moleküler kütle), e_A: asit eşdeğeridir, e_B: hidroksil eşdeğeridir, F: Fonksiyonellik, m_0: reaksiyon başlangıcında bulunan toplam mol, K: Jel noktası. alkid sabiti, E, F, e_A, e_B ve m_0 formülasyonları aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\mathrm{eA} = \frac{\mathrm{Wasit}}{\mathrm{E\ asit}} \quad (4.1) \qquad \mathrm{eB} = \frac{\mathrm{W\ hidroksil\ bileşiği}}{\mathrm{E\ hidroksil\ bileşiği}} \quad (4.2) \qquad \mathrm{m0} = \frac{\mathrm{eA}}{\mathrm{F}}\ \mathrm{or}\ \frac{\mathrm{eB}}{\mathrm{F}} \quad (4.3)$$

Aşağıdaki eşitliklerde verilen pratik alkid formülasyon hesaplama sistemi kullanılarak formüller tasarlanmıştır. Tablo 4.2, Tablo 4.4, Tablo 4.6, Tablo 4.8, Tablo 4.10 ve Tablo 4.12'de verilen hesaplamalar için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

$$\mathrm{n5-SSIPA/Walkid\ (mol\ 5-SSIPA/g\ Alkid)} = \frac{\mathrm{M}/_{MW}}{M\ Alkid} \quad (4.4)$$

$$\mathrm{Ortamdan\ uzaklaşan\ su\ (mH2O\ (g))} = \sum eA * 18.0 \quad (4.5)$$

$$\mathrm{Yağ\ uzunluğu\ L\ (\%)} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{w}} * 100 \quad (4.6)$$

$$\mathrm{Hidroksil\ gruplarının\ fazlalığı} = \frac{\sum \mathrm{nOH}}{\sum \mathrm{nCOOH}} \quad (4.7)$$

$$\mathrm{K\ (Patton'un\ jel\ noktası\ alkid\ sabiti\ )} = \frac{\sum \mathrm{m0}}{\sum \mathrm{eA}} \quad (4.8)$$

$$\text{Fonksiyonalite (F)} = \frac{\sum eA + \sum eB - (\text{eB} - \text{eA})}{\sum m0} \quad (4.9)$$

$$\text{\% Reaksiyon jel noktası (Pjel (\%))} = \text{K*100} \quad (4.10)$$

SA1 Alkid reçine sentez hesaplamaları: Tablo 4.1' de SA01 formülünde kullanılan hammaddeler ve oranları doğrultusunda eşdeğerlik E, e_A, e_B ve m_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler daha sonra Tablo 4.2'de verilen karakteristiklerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Patton'un jel noktası hesaplamasına göre, jel noktası 1.03 olacak şekilde çalışılan formülde jelleşme olmaması beklenmektedir [37].

Tablo 4.1: SA 01 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Hammadde	W(g)	E	F	MW	e_O	e_A	e_B	m_o
Gliserin (PRP 01)	60,0	30,7	3	92,1	1,954		1,954	0,651
5 SSIPA(PRP 01)	25,0	134,1	2	268,2	0,186	0,186		0,093
KAYA	860,0	280,0	1	280,0	3,071	3,071		3,071
Ftalik Anhidrit	460,0	74,1	2	148,2	6,208	6,208		3,104
Maleik Anhidrit	10,0	49,0	2	98,0	0,204	0,204		0,000
Gliserin	140,0	30,7	3	92,1	4,560		4,560	1,520
Pentaeritritol	200,0	34,0	4	136,0	5,882		5,882	1,471

Tablo 4.2: SA 01 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları.

Teorik Hesaplama	Değer
$n_{5\text{-SSIPA}}/W_{alkid}$ (mol 5-SSIPA/g Alkid)	53,11
Ortamdan uzaklaşan su (mH_2O (g))	114,67
Toplam Katı (mreçine (gr))	1640,33
Yağ Uzunluğu (L)	52,43
Hidroksil fazlası (Excess OH)	1,28
Alkid Sabiti (K)	1,02
Fonksiyonalite (F)	1,95
% Reaksiyon Jel Noktası (Pjel (%))	102,49

SA2 Alkid reçine sentez hesaplamaları: Tablo 4.3'te SA02 formülünde kullanılan hammaddeler ve oranları doğrultusunda eşdeğerlik (E), e_A, e_B ve m_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler daha sonra Tablo 4.4'te verilen karakteristiklerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Patton'un jel noktası hesaplamasına göre, jel noktası 1.03 olacak şekilde çalışılan formülde jelleşme olmaması beklenmektedir [37].

Tablo 4.3: SA 02 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Hammadde	W(g)	E	F	MW	e_O	e_A	e_B	m_o
Gliserin (PRP 01)	120,0	30,7	3	92,1	3,909		3,909	1,303
5 SSIPA (PRP 01)	50,0	134,1	2	268,2	0,373	0,373		0,186
KAYA	860,0	280,0	1	280,0	3,071	3,071		3,071
Ftalik Anhidrit	460,0	74,1	2	148,2	6,208	6,208		3,104
Maleik Anhidrit	10,0	49,0	2	98,0	0,204	0,204		0,000
Gliserin	90,0	30,7	3	92,1	2,932		2,932	0,977
Pentaeritritol	200,0	34,0	4	136,0	5,882		5,882	1,471

Tablo 4.4: SA 02 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları.

Teorik Hesaplama	Değer
$n_{5\text{-SSIPA}}/W_{alkid}$ (mol 5-SSIPA/g Alkid)	104,15
Ortamdan uzaklaşan su (mH_2O (g))	119,70
Toplam Katı (mreçine (gr))	1670,30
Yağ Uzunluğu (L)	51,49
Hidroksil fazlası (Excess OH)	1,29
Alkid Sabiti (K)	1,03
Fonksiyonalite (F)	1,95
% Reaksiyon Jel Noktası (Pjel (%))	102,60

SA3 Alkid reçine sentez hesaplamaları: Tablo 4.5'te SA05 formülünde kullanılan hammaddeler ve oranları doğrultusunda eşdeğerlik (E), e_A, e_B ve m_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler daha sonra Tablo 4.6'da verilen karakteristiklerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Patton'un jel noktası hesaplamasına göre jel noktası 1.03 olacak şekilde çalışılan formülde jelleşme olmaması beklenmektedir [37].

Tablo 4.5: SA 03 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Hammadde	W(g)	E	F	MW	e_O	e_A	e_B	m_o
Giserin (PRP02)	60,00	30,7	3	92,1	1,954		1,954	0,651
5 SSIPA (PRP 02)	25,00	134,1	2	268,2	0,186	0,186		0,093
PEG 800 (PRP 02)	2,5	17609	1	35218	0,000		0,000	0,000
KAYA	860,00	280,0	1	280,0	3,071	3,071		3,071
Ftalik Anhidrit	460,00	74,1	2	148,2	6,208	6,208		3,104
Maleik Anhidrit	10,00	49,0	2	98,0	0,204	0,204		0,000
Gliserin	140,00	30,7	3	92,1	4,560		4,560	1,520
Pentaeritritol	200,00	34,0	4	136,0	5,882		5,882	1,471

Tablo 4.6: SA 03 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Teorik Hesaplama	Değer
$n_{5\text{-SSIPA}}/W_{alkid}$ (mol 5-SSIPA/g Alkid)	53,04
Ortamdan uzaklaşan su (mH_2O (g))	116,35
Toplam Katı (mreçine (gr))	1641,15
Yağ Uzunluğu (L)	52,40
Hidroksil fazlası (Excess OH)	1,28
Alkid Sabiti (K)	1,02
Fonksiyonalite (F)	1,95
% Reaksiyon Jel Noktası (Pjel (%))	102,49

SA4 Alkid reçine sentez hesaplamaları: Tablo 4.7'de SA04 formülünde kullanılan hammaddeler ve oranları doğrultusunda eşdeğerlik(E), e_A, e_B ve m_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler daha sonra Tablo 4.8'de verilen karakteristiklerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Patton'un jel noktası hesaplamasına göre, jel noktası 1.03 olacak şekilde çalışılan formülde jelleşme olmaması beklenmektedir [37].

Tablo 4.7: SA 04 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Hammadde	W(g)	E	F	MW	e_O	e_A	e_B	m_o
Giserin (PRP02)	120,00	30,7	3	92,1	3,909		3,909	1,303
5 SSIPA (PRP 02)	50,00	134,1	2	268,2	0,373	0,373		0,186
PEG 800 (PRP 02)	5	17609	1	35218	0,000		0,000	0,000
KAYA	860,00	280,0	1	280,0	3,071	3,071		3,071
Ftalik Anhidrit	450,00	74,1	2	148,2	6,073	6,073		3,036
Maleik Anhidrit	10,00	49,0	2	98,0	0,204	0,204		0,000
Gliserin	90,00	30,7	3	92,1	2,932		2,932	0,977
Pentaeritritol	200,00	34,0	4	136,0	5,882		5,882	1,471

Tablo 4.8: SA 04 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları.

Teorik Hesaplama	Değer
$n_{5\text{-SSIPA}}/W_{alkid}$ (mol 5-SSIPA/g Alkid)	104,44
Ortamdan uzaklaşan su (mH_2O (g))	115,13
Toplam Katı (mreçine (gr))	1669,87
Yağ Uzunluğu (L)	51,50
Hidroksil fazlası (Excess OH)	1,31
Alkid Sabiti (K)	1,03
Fonksiyonalite (F)	1,94
% Reaksiyon Jel Noktası (Pjel (%))	103,33

SA5 Alkid reçine sentez hesaplamaları: Tablo 4.9'da SA05 formülünde kullanılan hammaddeler ve oranları doğrultusunda eşdeğerlik (E), e_A, e_B ve m_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler daha sonra Tablo 4.10'da verilen karakteristiklerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Patton'un jel noktası hesaplamasına göre, jel noktası 1.02 olacak şekilde çalışılan formülde jelleşme olmaması beklenmektedir [37].

Tablo 4.9: SA 05 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Hammadde	W(g)	E	F	MW	e_O	e_A	e_B	m_o
Gliserin(PRP5)	60,00	30,7	3	92,1	1,954		1,954	0,651
5 SSIPA(PRP5)	25,00	134,1	2	268,2	0,186	0,186		0,093
PEG 800(PRP5)	2,5	17609	1	35218	0,000		0,000	0,000
KAYA(PRP5)	10,00	280,0	1	280,0	0,036	0,036		0,036
KAYA	850,00	280,0	1	280,0	3,036	3,036		3,036
Ftalik Anhidrit	460,00	74,1	2	148,2	6,208	6,208		3,104
Maleik Anhidrit	10,00	49,0	2	98,0	0,204	0,204		0,000
Gliserin	145,00	30,7	3	92,1	4,723		4,723	1,574
Pentaeritritol	200,00	34,0	4	136,0	5,882		5,882	1,471

Tablo 4.10: SA 05 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları.

Teorik Hesaplama	Değer
$n_{5\text{-SSIPA}}/W_{alkid}$ (mol 5-SSIPA/g Alkid)	52,89
Ortamdan uzaklaşan su (mH_2O (g))	114,03
Toplam Katı (mreçine (gr))	1648,47
Yağ Uzunluğu (L)	52,17
Hidroksil fazlası (Excess OH)	1,30
Alkid Sabiti (K)	1,03
Fonksiyonalite (F)	1,94
% Reaksiyon Jel Noktası (Pjel (%))	103,05

SA6 Alkid reçine sentez hesaplamaları: Tablo 4.11'de SA06 formülünde kullanılan hammaddeler ve oranları doğrultusunda eşdeğerlik (E), e_A, e_B ve m_0 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler daha sonra Tablo 4.12'de verilen karakteristiklerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Patton'un jel noktası hesaplamasına göre jel noktası 1.02 olacak şekilde çalışılan formülde jelleşme olmaması beklenmektedir [37].

Tablo 4.11: SA 06 Reçine Formülü ve Teorik Hesaplamaları.

Hammadde	W(g)	E	F	MW	e_O	e_A	e_B	m_o
Gliserin(PRP5)	120,00	30,7	3	92,1	3,909		3,909	1,303
5 SSIPA(PRP5)	50,00	134,1	2	268,2	0,373	0,373		0,186
PEG 800(PRP5)	5	17609	2	35218	0,000		0,000	0,000
KAYA(PRP5)	20,00	280,0	1	280,0	0,071	0,071		0,071
KAYA	845,00	280,0	1	280,0	3,018	3,018		3,018
Ftalik Anhidrit	450,00	74,1	2	148,2	6,073	6,073		3,036
Maleik Anhidrit	10,00	49,0	2	98,0	0,204	0,204		0,000
Gliserin	90,00	30,7	3	92,1	2,932		2,932	0,977
Pentaeritritol	200,00	34,0	4	136,0	5,882		5,882	1,471

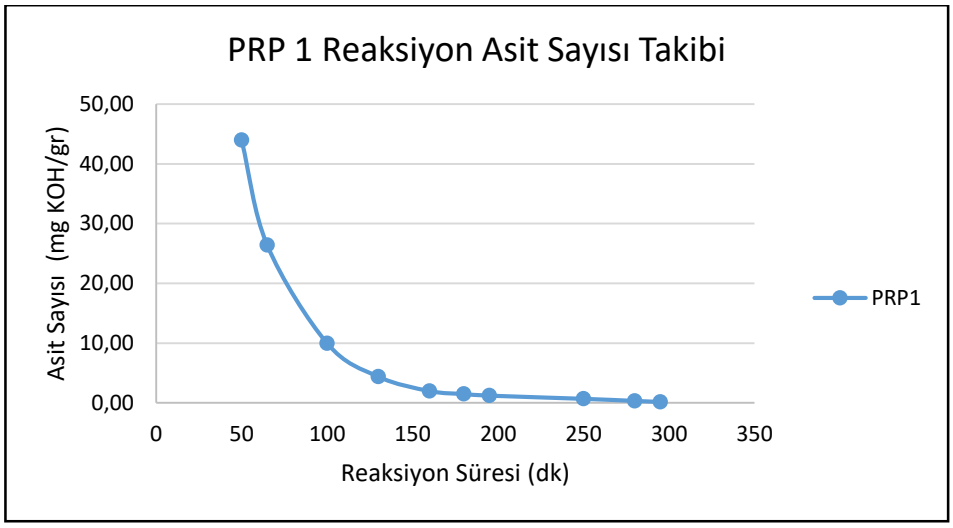
Tablo 4.12: SA 06 Teorik Reaksiyon Hesaplamaları.

Teorik Hesaplama	Değer
$n_{5\text{-SSIPA}}/W_{alkid}$ (mol 5-SSIPA/g Alkid)	104,15
Ortamdan uzaklaşan su (mH_2O (g))	114,17
Toplam Katı (mreçine (gr))	1675,83
Yağ Uzunluğu (L)	51,62
Hidroksil fazlası (Excess OH)	1,31
Alkid Sabiti (K)	1,03
Fonksiyonalite (F)	1,94
% Reaksiyon Jel Noktası (Pjel (%))	103,33

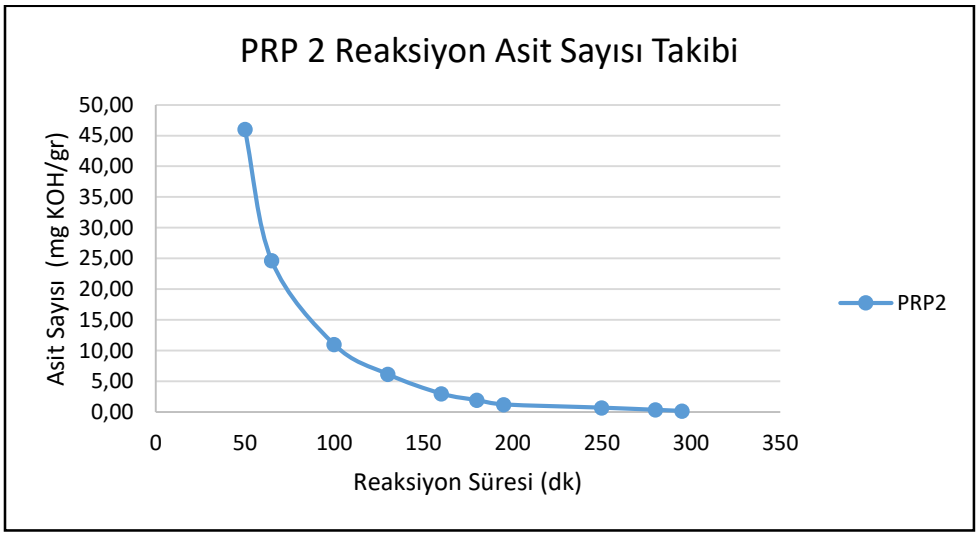
Burada yapılan hesaplamalarla olası bir jelleşme riski minimize edilmeye çalışılmıştır. AS01, AS02, AS03, AS04, AS05, AS06 reçineleri Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır.

4.2. Asit Sayısı/Viskozite ve Katı Madde Analizleri

Prepolimerlerin hazırlanması sırasında asit sayısı, reaksiyonun ilerleyişini takip etmek amacıyla incelenmiştir. Hammaddeler rektöre alınarak sıcaklık 150-155°C'ye getirildiğinde reaksiyon başlamıştır. Sentez boyunca asit değeri takip edilmiş ve asit değeri 1.0 mg KOH/g olana kadar reaksiyon devam ettirilmiştir. PRP1 reaksiyon asit sayısı değişimi Şekil 4.1'de belirtilmiştir. PRP2 reaksiyon asit sayısı değişimi Şekil 4.2'de gösterildiği gibi, asit değeri 1.0 mg KOH/g ve altına inene kadar reaksiyon devam ettirilmiştir.

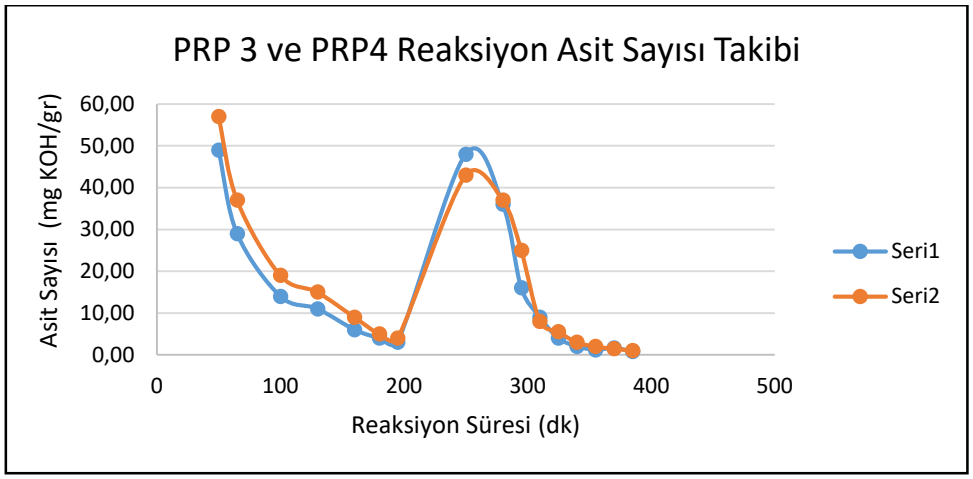


Şekil 4.1: PRP1 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.



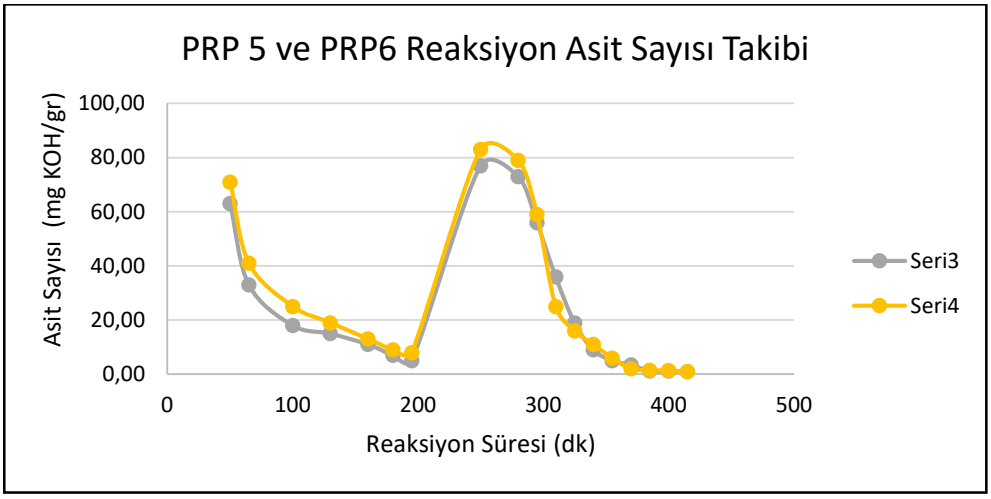
Şekil 4.2: PRP2 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi PRP3 ve PRP4 hazırlanması sırasında da asit değerleri reaksiyon boyunca takip edilmiştir. İki kademede beslenen hammaddeler ilk aşamada gliserin, PEG 800 ve 5-SSIPA hammaddeleri asit değeri 5.0-10.0 mgKOH/g aralığına gelene kadar reaksiyonları devam ettirilmiştir. Reaksiyon su çıkışları 150-160°C aralığıda başlamıştır ve 200 °C ye geldiğinde hızlanmıştır. Asit değeri istenen aralığa geldikten sonra yağ asidi beslenmiş ve bu ilave sırasında asit değerinin yine çıktığı gözlenmiştir (Şekil 4.3). Reaksiyon asit değeri 1.0 mg KOH/g altına inene kadar reaksiyon devam ettirilmiştir.



Şekil 4.3: PRP3 ve PRP4 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.

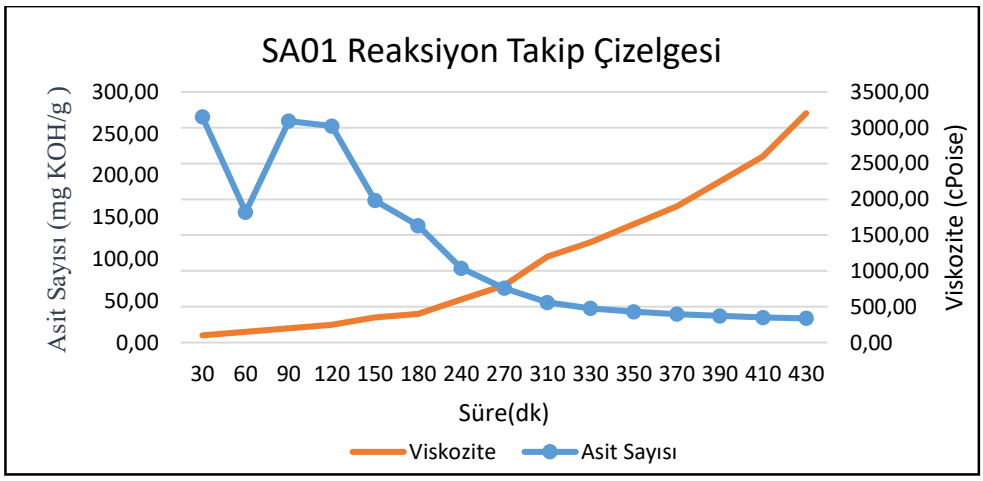
PRP5 ve PRP6 hazırlanması sırasında da asit değerleri reaksiyon boyunca takip edilmiştir. İki kademede beslenen hammaddeler ilk aşamada gliserin, PEG 800 ve 5-SSIPA hammaddeleri asit değeri 5.0-10.0 mgKOH/g aralığına gelene kadar reaksiyonları devam ettirilmiştir. Reaksiyon su çıkışları 150-160°C aralığında başlamıştır ve 200 °C ye geldiğinde hızlanmıştır. Asit değer istenilen aralığa geldikten sonra yağ asidi beslenmiş ve bu ilave sırasında yine asit değerinin çıktığı gözlenmiştir (Şekil 4.4). Reaksiyon asit değeri 1.0 mg KOH/g altına inene kadar reaksiyon devam ettirilmiştir.



Şekil 4.4: PRP5 ve PRP6 Reaksiyon Asit Sayısı Değişim Grafiği.

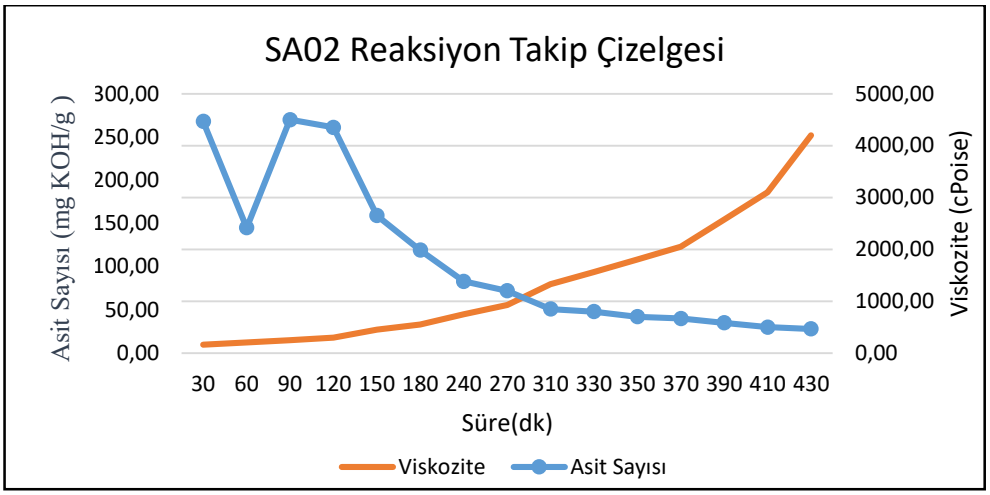
Hazırlanan prepolimerlerin asit değerleri nihai ürünlerde 1.0 mgKOH/g ve altı olarak gerçekleşmiştir.

Alkid sentezinin ikinci aşamasında teorik jelleşme katsayısına göre hesaplanarak tasarlanan formüllerin reaksiyon takibi, asit sayısı ve viskozite değişiminin izlenmesi ile takip edilmiştir. SA01 reçinesinin asit viskozite değişimi Şekil 4.5'te gösterilen grafikle takip edilmiş ve asit sayısı 30 mgKOH/g altına indikten sonra ve reçine viskozitesi 3000 cpoise üstüne geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi reaksiyonda viskozite artış hızı artmıştır. Burada ani viskozite yükselmelerini önlemek için reaksiyon sonlandırılmıştır. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de görülen teorik hesaplamalar doğrultusunda hazırlanan alkid reçinesinde son aşamada viskozite değişim hızı artsa da jelleşme riski görülmemiştir.



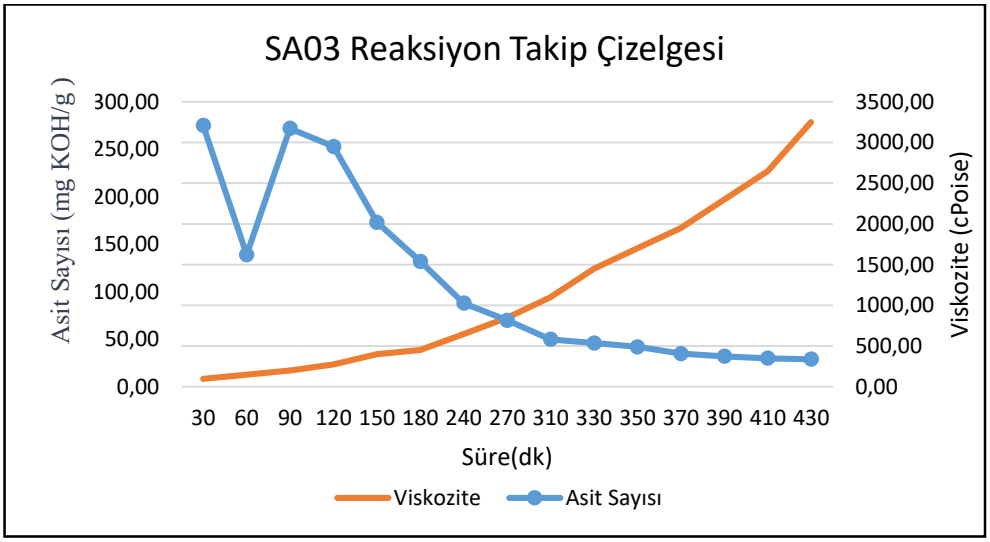
Şekil 4.5: AS1 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.

SA02 reçinesinin asit viskozite değişimi Şekil 4.6'da gösterilen grafikle takip edilmiş ve asit sayısı 30 mgKOH/g altına indikten sonra ve reçine viskozitesi 4000 cpoise üstüne geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi reaksiyon ilerledikçe viskozite artış hızı artmıştır. Bu aşamada reçine sentezi sırasında son aşamalarda meydana gelen bulanıklık ve partikül oluşumları ftalik anhidrit ve 5SSIPA'nın reaksiyona girme eğilimlerinin farklı olduğunu göstermiştir. Burada viskozite SA01 reçinesine göre daha yüksek gerçekleşmiştir. 5SSIPA'nın ftalik anhidrite göre oranı artınca viskozitenin daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyon Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de görülen teorik hesaplamalar doğrultusunda jelleşme gerçekleşmese de partikül oluşumları nedeniyle faz ayrımları görülmüştür.



Şekil 4.6: AS2 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.

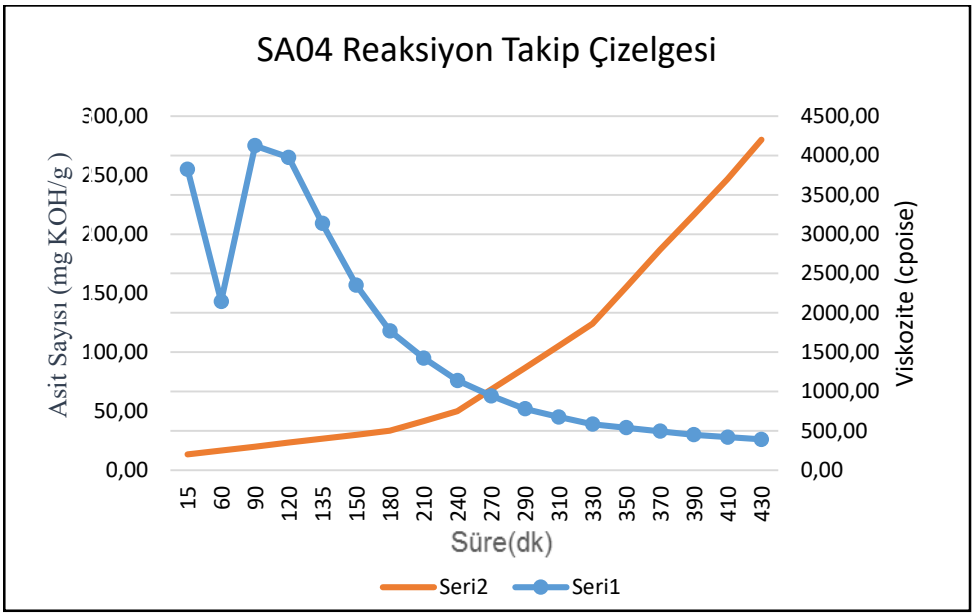
SA03 reçinesinin asit viskozite değişimi Şekil 4.7'de gösterilen grafikle takip edilmiştir. Asit sayısı 30 mgKOH/g altına indikten sonra ve reçine viskozitesi 3000 cpoise üstüne geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi reaksiyonda viskozite artış hızı artmıştır. Burada ani viskozite yükselmelerini önlemek için reaksiyon sonlandırılmıştır. Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da görülen teorik hesaplamalar doğrultusunda hazırlanan alkid reçinesinde son aşamada viskozite değişim hızı artsa da jelleşme riski görülmemiştir.



Şekil 4.7: AS3 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.

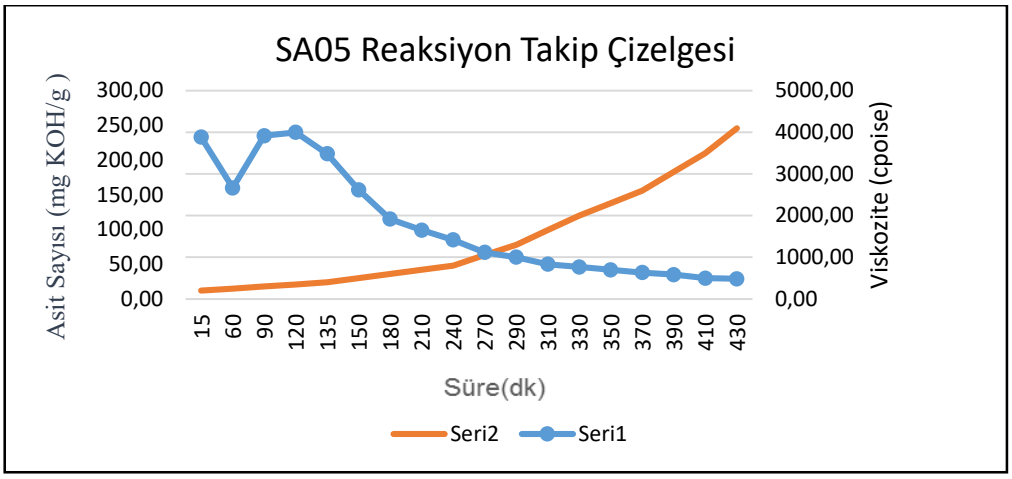
SA04 reçinesinin asit viskozite değişimi Şekil 4.8'de gösterilen grafikle takip edilmiş ve asit sayısı 30 mgKOH/g altına indikten sonra ve reçine viskozitesi 4000

cpoise üstüne geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi reaksiyon ilerledikçe viskozite artış hızı artmıştır. Bu aşamada reçine sentezi sırasında son aşamalarda meydana gelen bulanıklık ve partikül oluşumları ftalik anhidrit ve 5SSIPA'nın reaksiyona girme eğilimlerinin farklı olduğunu göstermektedir. Burada viskozite SA01 reçinesine göre daha yüksek gerçekleşmiştir. 5-SSIPA'nın ftalik anhidrite göre oranı artınca viskozitenin daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyon Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de görülen teorik hesaplamalar doğrultusunda jelleşme gerçekleşmese de eterifikasyon reaksiyonu sırasında partikül oluşumları ile faz ayrımları görülmüştür.



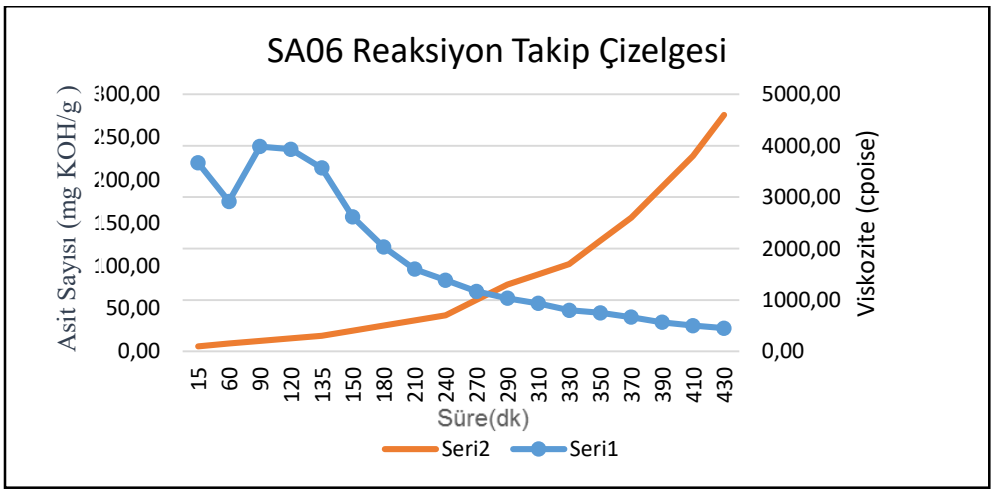
Şekil 4.8: AS4 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.

SA05 reçinesinin asit viskozite değişimi Şekil 4.9'de gösterilen grafikle takip edilmiş ve asit sayısı 30 mgKOH/g altına indikten sonra ve reçine viskozitesi 3000 cpoise üstüne geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi reaksiyonda viskozite artış hızı artmıştır. Burada ani viskozite yükselmelerini önlemek için reaksiyon sonlandırılmıştır. Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da görülen teorik hesaplamalar doğrultusunda hazırlanan alkid reçinesinde son aşamada viskozite değişim hızı artsa da jelleşme riski görülmemiştir.



Şekil 4.9: AS5 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.

SA06 reçinesinin asit viskozite değişimi Şekil 4.10'da gösterilen grafikle takip edilmiş ve asit sayısı 30 mgKOH/g altına indikten sonra ve reçine viskozitesi 4000 cpoise üstüne geldiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi reaksiyonda viskozite artış hızı artmıştır. Bu aşamada reçine sentezi sırasında son aşamalarda meydana gelen bulanıklık ve partikül oluşumları ftalik anhidrit ve 5-SSIPA'nın reaksiyona girme eğilimlerinin farklı olduğunu göstermiştir. Burada viskozite SA01 reçinesine göre daha yüksek gerçekleşmiştir. 5-SSIPA'nın ftalik anhidrite göre oranı artınca viskozitenin daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyonda Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de görülen teorik hesaplamalar doğrultusunda jelleşme gerçekleşmese de partikül oluşumları ile faz ayrımları görülmüştür.



Şekil 4.10: AS6 Reaksiyon Asit Sayısı ve Viskozite Değişim.

4.3. Renk Ölçüm

Şekil 4.11'de gösterilen PRP1, PRP2, PRP3, PRP4, PRP5 ve PRP6 numunelerine renk ölçümü yapılmıştır. Tablo 4.13'de belirtildiği üzere örneklerden PRP3, PRP4 ve PRP6 da renklenme olduğu tespit edilmiştir. Lityum hidroksit varlığının sülfonat gruplarının asidik reaksiyon vermesini engelleyerek renk bozunmasını önlediği gözlemlenmiştir. PRP6'da da görüldüğü gibi %15 yağ asidi kullanılan prepolimerde LiOH oranı düşürülünce renklenme başladığı görülmüştür. Tablo 4.13'de görüldüğü gibi renklenme yağ asidi oranından bağımsızdır. Sülfonat gruplarının nötralizasyonunu LiOH sağladığında renklenmenin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Burada açık tonda elde edilen PRP01, PRP02 ve PRP05 prepolimerleri, alkid reaksiyonu için kullanılmak üzere seçilmiştir.

Şekil 4.11: Prepolimer Numuneleri.

Tablo 4.13: Prepolimerlerin Renk Analizi.

Numune	LiOH (n,mol/g)	5-SSIPA (n,mol/g)	Yağ Asidi (%)	Renk (Gardner)
PRP 01	-	~ 2.5	-	1.0
PRP 02	-	~ 2.5	-	1.0
PRP 03	0.44	~ 2.5	5	5.3
PRP 04	0.84	~ 2.5	5	3.5
PRP 05	1.25	~ 2.5	10	1.8
PRP 06	0.84	~ 2.5	10	3.2

Sentezlenen su bazlı alkid reçinelerinin renk analizleri yapıldığında; PRP1, PRP2 ve PRP5 kullanılarak hazırlanan su bazlı alkid numunelerinde yağ modifikasyonu %10 olan PRP5 ile hazırlanan alkid reçinelerinde homojenliğin daha iyi olduğu ve berraklığın korunduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.12'de yer alan su bazlı

alkid reçine numunelerinin renk değerlerinde Tablo 4.14'te görülen sonuçlarda önemli bir farklılık görülmemiştir. SA2 ve SA4 numunelerinde yoğun partikül oluşumu ve bulanıklık gözlemlenmiştir. Bu da prepolimerlerin verimli ve homojen şekilde reaksiyona girmediğini göstermiştir. Aynı oranda 5-SSIPA içeren SA06 numunesinde ise herhangi bir bulanma görülmemektedir.

Şekil 4.11: Su Bazlı Alkid Reçine Numuneleri.

Tablo 4.14: Alkid Reçineleri renk analizi.

Numune	Kullanılan Prepolimer	5SSIPA(%)	Görünüş	Renk (Gardner)
SA 01	PRP 01	1.2	Berrak	3.2
SA 02	PRP 01	2.3	Bulanık	3.8
SA 03	PRP 02	1.2	Berrak	3.0
SA 04	PRP 02	2.3	Bulanık	3.5
SA 05	PRP 05	1.2	Berrak	3.0
SA 06	PRP 05	2.3	Berrak	2.8

SA2, SA4 ve SA 6 numunelerinden hazırlanan ve Şekil 4.13'de gösterilen MA1, MA2 ve MA3 akrilik emülsiyonlarda ise görsel kontrol yapılmıştır. Numunelerin sütümsü beyaz görünümlü olduğu kaydedilmiştir.

Şekil 4.13: Akrilik Emülsiyon Numuneleri.

4.4. Fourier Transform Spektroskopi

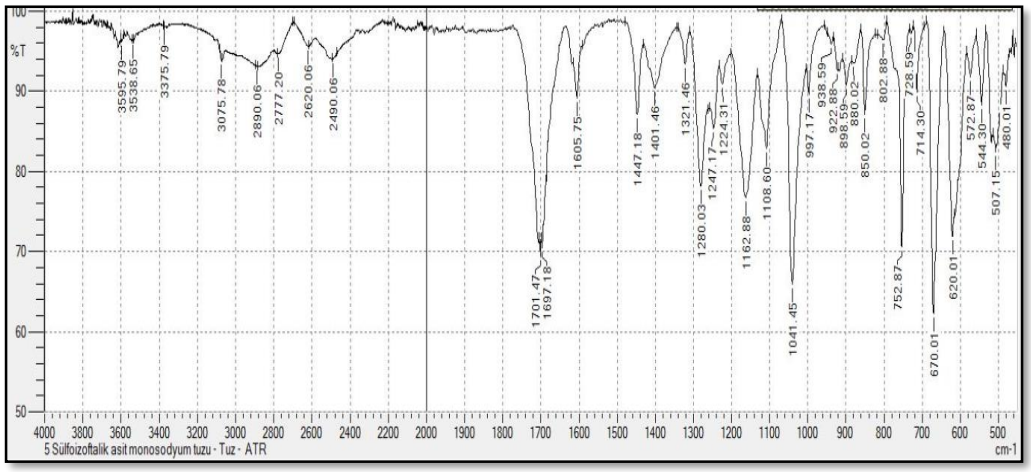
FTIR analizi, geliştirilen malzemelerin kimyasal yapısının karakterize etmekte kullanılan oldukça önemli bir yöntemdir. FTIR reçinelerin yapılarındaki fonksiyonel grupları, yapıdaki bağların durumunu karakterize etmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada FTIR sonuçları incelenerek esterifikasyon reaksiyonunun gerçekleşme durumu ve oluşan bağ yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Alkid ve sülfonat gruplarına ait FTIR pikleri Tablo 4.15‘te özetlenmiştir.

Tablo 4.15: Alkid reçineleri ve sülfonatlarda görülen karakteristik spektrum pikleri.

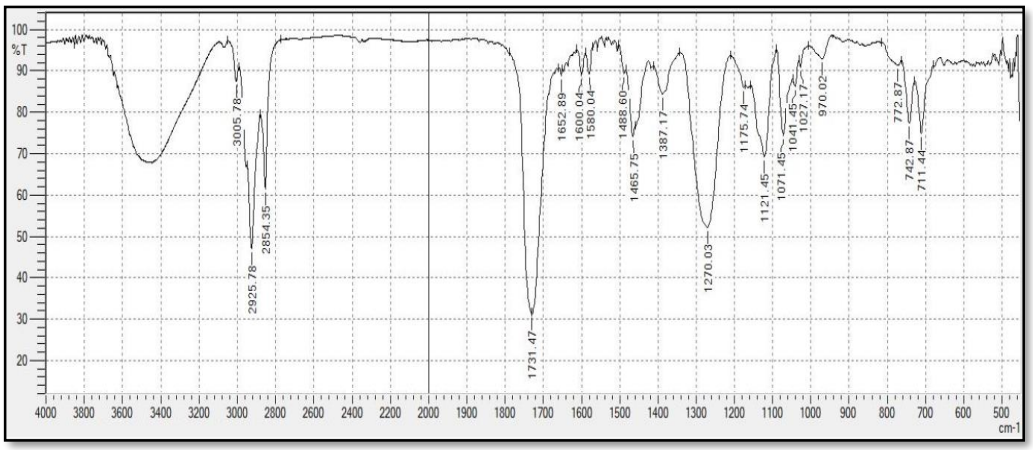
Fonksiyonel grup	Pik (cm^{-1})
C-H sp^3 (Gerilme pikleri)	2854-2924
(-CH2=CH2-)	3008
O=C-O-C Alifatik ester	1240-1270
OH (Gerilme pikleri)	3200-3500
S=O (Asimetrik Gerilme)	1350-1400
S=O (Simetrik Gerilme)	1160-1175
S-O (Gerilim pkleri)	750-1000
-CH2- (Gerilme pikleri)	1464
$-CH_2-$ (Bükülme pikleri)	1384
C=C (Düzlemsel gerilme)	741
C=C gerilme(Alken)	1654
-C-O-C- (Aromatik veya alifatik)	1040-1100
C=O(Gerilme pikleri)	1721
C-O (Gerilme Pikleri, Ester Grubu)	1163
C=C-H	981

Beklendiği gibi yapıları benzer olan alkid reçinelerin benzer spektrumlar gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.14’da verilen 5SSIPA hammaddesinde bulunan

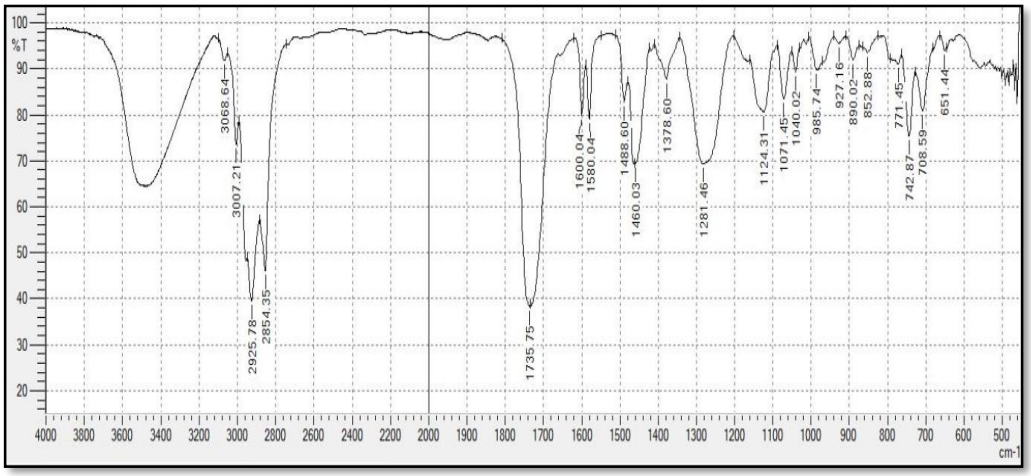
sülfonat grubunun pikleri Tablo 4.15'de belirtildiği gibidir. Alkid reçine sentezinde kullanılan gliserin ve penta eritritolde bulunan -OH pikinin 3440 cm^{-1} bulunan gerilimleri Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20'da, azalmış olduğu görülmektedir. Aynı zamanda konjuge ayçiçek yağ asidinin esterleşmesi sonucu 1710 cm^{-1}'dan 1729 cm^{-1}'ye kaydığı bilinen C=O pikinin, reçine spektrumlarında görülmesi ester oluşumunu desteklemektedir [63]. 3008 cm^{-1}'deki titreşim piki yağ asidindeki vinil (-CH=CH-) sp2 gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Spektrumlarda görünen 2854-2926 cm^{-1} aralığındaki pikler ayçiçek yağ asidinden gelen C-H eğilme ve bükme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda esterifikasyon ile artan ve PEG yapısından gelen C-O yapısına ait gerilme piki ve alifatik - C-O-C- yapısından kaynaklı titreşim pikleri 1040-1150 cm^{-1} aralığında görülmektedir [64]. Tüm reçinelerin sentezinde kullanılmış olan ftalik anhidrit ve 5SSIPA'nın üzerindeki aromatik halkanın C-H bükülme titreşimine ait pik 745 cm^{-1} 'de gözükmektedir [65]. Tüm alkid reçine örneklerinde 1580-1600 cm^{-1}'de görülen spektrumlar ftalik ve 5SSIPA üzerindeki doymamış C=C yapısına aittir [66]. Alkid reçinelere ait tüm spektrumlar incelendiğinde poliester oluşumunun başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Fonksiyonel gruplara ait FTIR pikleri Tablo 4.15'de özetlenmiştir.



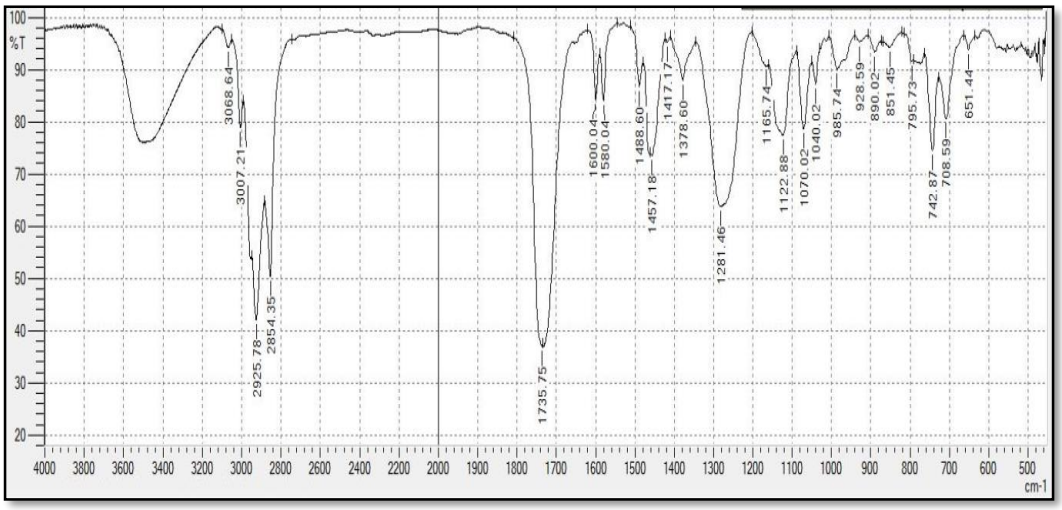
Şekil 4.14: 5-SSIPA FTIR Spektrumu.



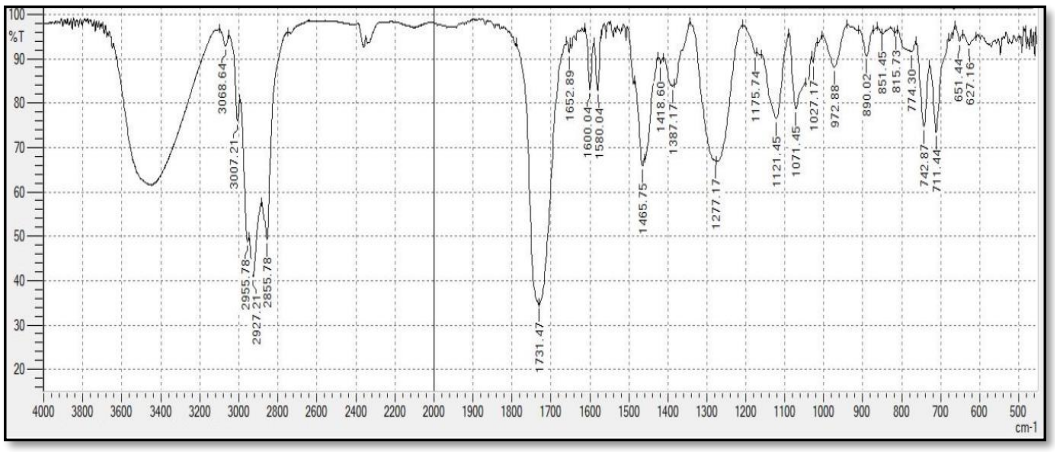
Şekil 4.15: SA1 Numunesinin FTIR analizi.



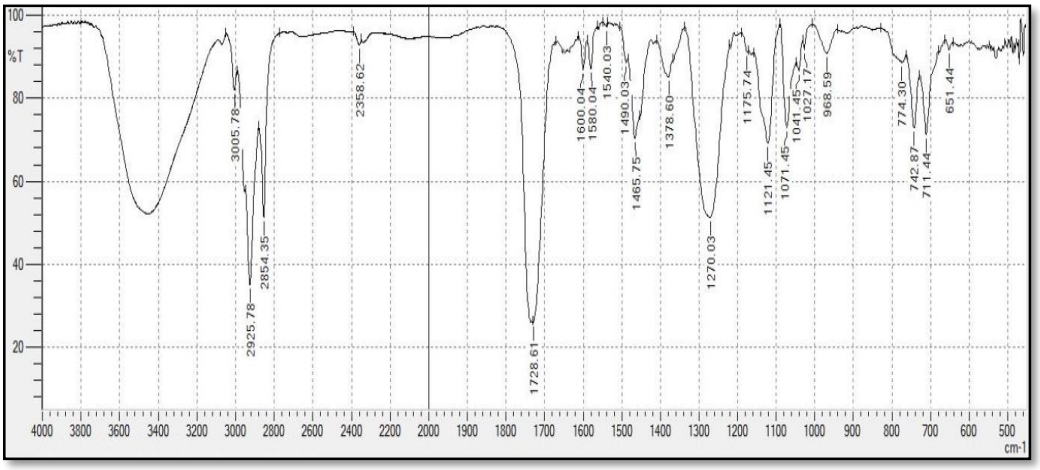
Şekil 4.16: SA2 Numunesinin FTIR analizi.



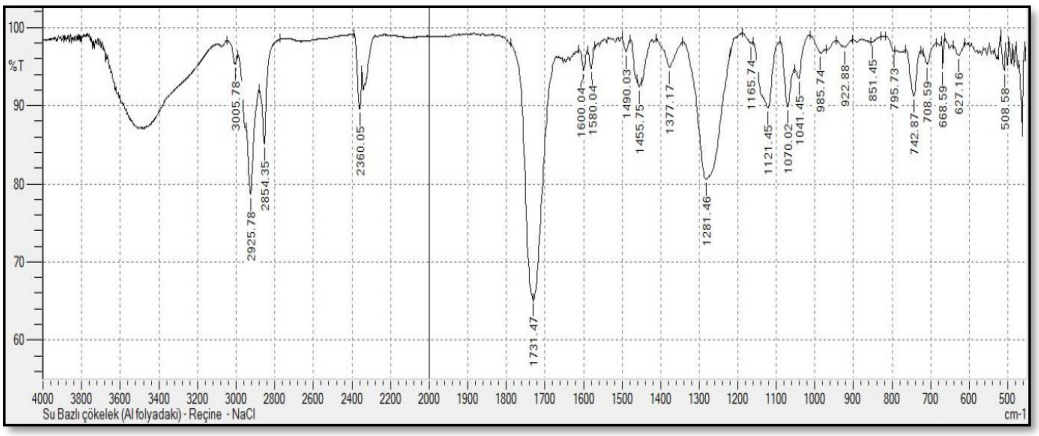
Şekil 4.17: SA3 Numunesinin FTIR analizi.



Şekil 4.18: SA4 Numunesinin FTIR analizi.



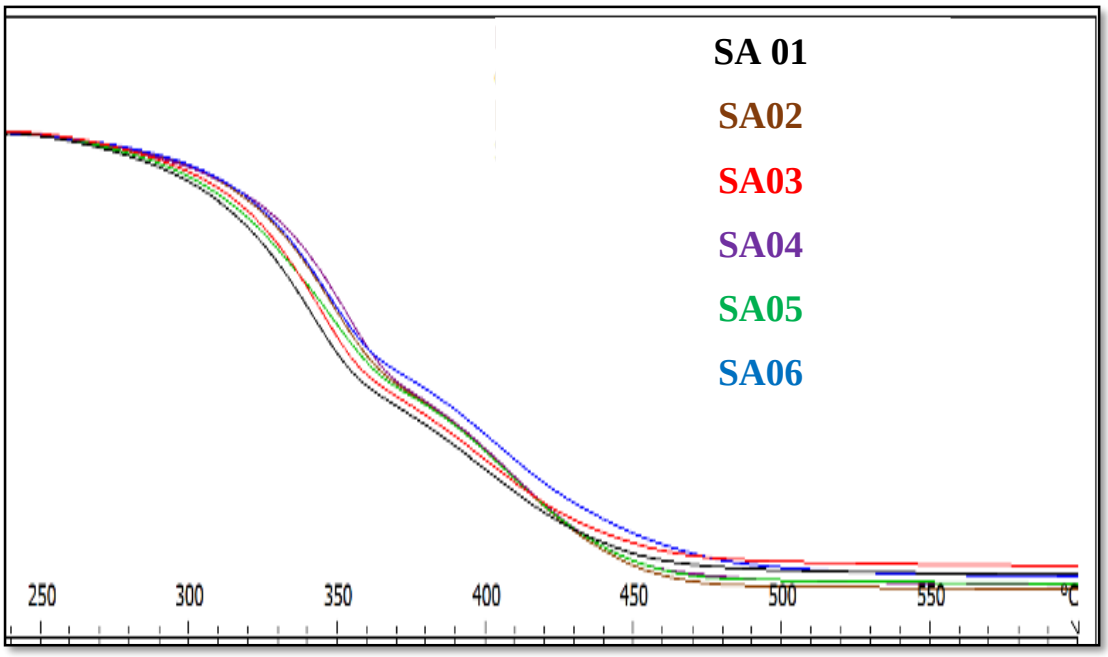
Şekil 4.19: SA5 Numunesinin FTIR analizi.



Şekil 4.20: SA6 Numunesinin FTIR analizi.

4.5. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Şekil 4.21'de görüldüğü gibi TGA analizleri 10-15 mg örnekler kullanılarak 10° C/dak. ısıtma hızıyla 30°C-600° C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve reçinelerin termal özellikleri incelenmiştir. Sonrasında 900°C'ye kadar hava ortamında çalışılarak Metler Toledo marka TGA 2 model cihazda analiz edilmiştir. Şekil 4.21'de görülen TGA analizleri ile alkid reçine filmlerinin termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4.21: Su Bazlı Alkid Reçinelerinin TGA analizi.

4.6. Kuruma Süresi Tayini

Alkid reçineleri %2 kobalt naftanat, kalsiyum naftanat ve zirkonyum naftanattan oluşan kurutucu karışımı(Metal Tuzları) eklenerek oksidatif kuruma özellikleri incelenmiştir. Reçinelerin tamamında konjuge ayçiçek yağ asidi %50±1. kuruma özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.16'da görüldüğü üzere kuruma test cihazı ile bakılan kuruma sürelerinin 5-SSIPA içeriği arttıkça arttığı görülmektedir.

Tablo 4.16: Su Bazlı Alkid Reçinelerinin Kuruma Süresi Tayini.

Fiziksel Dayanım Testi	SA01	SA02	SA03	SA04	SA05	SA06
Dokunma Kuruması (saat)	4	4	4	3	3,5	3
Orta Kuruma (saat)	7	6	6	5	5	5
Dip Kuruma (saat)	13	12	12	11	12	10
Sertlik (König Saniyesi)	67	72	67	78	72	82
Viskozite(cpoise)	3260	4220	3250	4250	3800	4760

4.7. Sertlik Testi

Sertlik derecesi tayinleri, AS01, AS02, AS03, AS04, AS05 ve AS06 reçinelerine aynı oranda kurutucu verilerek alkidle kurutucu homojen hale getirildikten sonra 150 mikron apliktör ile reçinelerin filmleri oluşturulmuştur. Filmler çekildikten sonra 72 saat şartlandırılmış odada bekletilmiş ve akabinde sertlik tayini yapılmıştır. Tablo 4.17'de görüldüğü gibi sülfonat oranları yüksek olan AS02, AS04 ve AS06'da sertlik değeri daha yüksektir. Sertlik farkında ayrıca çapraz bağ yoğunluğu ve diğer monomerlerin de etkisi bulunduğu gözlemlenmiştir. Burada 5-SSIPA'nın alkid reçinesinin sertlik değerini yükselttiği görülmüştür.

Tablo 4.17: Alkid Reçineleri sertlik analizi.

Test	Sertlik Değeri
AS01	67
AS02	72
AS03	67
AS04	78
AS05	72
AS06	82

4.8. Adhezyon (Yapışma) Testi

Genel olarak alkid reçineleri metal yapışma özellikleri iyi olmakla birlikte yapılan incelemede özellikle SA04, SA05 ve SA06 reçinelerinin yapışma dayanımının nispeten daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Burada reaksiyonun homojen şekilde sağlanabilmiş olmasının olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 5SSIPA modifikasyon oranının artması da yapışma derecesini olumlu bir şekilde etkilemiştir.

Tablo 4.18: Alkid Reçinelerinin Yapışma Test Sonuçları.

Test	Yapışma Testi (Metal Yüzey)
AS01	1
AS02	1
AS03	1
AS04	0
AS05	0
AS06	0

4.9. Darbe Dayanımı Tayini

Metal plaka film yüzeylerinde çatlak şeklinde deformasyon oluşturabilecek yükseklik ve ağırlığın belirlenebilmesi için 1 ve 2 kg ağırlığındaki standart çelikler farklı yüksekliklerden serbest düşme ile filmlerin yüzeyine bırakılmış, sonuçlar kg.cm olarak verilmiştir. Geliştirilen reçinelerin tamamında sonuçlar 200 kg.cm üzerinde bulunmuştur. Bu sonuçlar da hem yapışma değerlerinin iyi olmasından hem de filmlerin esnek olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.19: Su Bazlı Alkid Reçinelerinin Darbe Dayanımları.

Test Numunesi	Yapışma Testi (Metal Yüey)
AS01	>200
AS02	>200
AS03	>200
AS04	>200
AS05	>200
AS06	>200

4.10. Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı Tayini

Alkali, asit ve tuz dayanımı tayinleri, standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.20: SA01 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H2SO4	%5' lik NaCl
1 sa	Uygun	Uygun	Uygun
2 sa	Uygun	Uygun	Uygun
3 sa	Uygun	Uygun	Uygun
4 sa	Uygun	Uygun	Uygun
5 sa	Uygun	Uygun	Uygun
6 sa	Uygun	Uygun	Uygun
7 sa	Uygun	Uygun	Uygun
8 sa	Uygun	Uygun	Uygun
9 sa	Uygun	Uygun	Uygun
10 sa	Uygun	Uygun	Uygun
11 sa	Uygun	Uygun	Uygun
12 sa	Uygun	Uygun	Uygun

Yapılan incelemelerde SA01 reçinesi ile hazırlanan filmlerde Tablo 4.20'de görüldüğü gibi herhangi bir bozunma veya yüzeyden ayrılma gözlemlenmemiştir. Bu da SA01 reçinesinin alkali, asit ve tuz dayanımının iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.21: SA02 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0.1M NaOH	%3' lük H_2SO_4	%5' lik NaCl
1 sa	Uygun	Uygun	Uygun
2 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
3 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
4 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
5 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
6 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
7 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
8 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
9 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
10 sa	Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı
11 sa	Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı
12 sa	Yüzeyden Kalkma	Hafif parlaklık kaybı	Hafif parlaklık kaybı

SA02 reçinesi ile hazırlanan filmlerde Tablo 4.21'de görüldüğü gibi asit ve tuz dayanımının ve özellikle alkali dayanımının çok iyi olmadığı görülmüştür. SA02 reçinesindeki partiküllerin film oluşumunda reçineyi zayıflattığı ve filmin bozulmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.22: SA03 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0.1M NaOH	%3' lük H_2SO_4	%5' lik NaCl
1 sa	Uygun	Uygun	Uygun
2 sa	Uygun	Uygun	Uygun
3 sa	Uygun	Uygun	Uygun
4 sa	Uygun	Uygun	Uygun
5 sa	Uygun	Uygun	Uygun
6 sa	Uygun	Uygun	Uygun
7 sa	Uygun	Uygun	Uygun
8 sa	Uygun	Uygun	Uygun
9 sa	Uygun	Uygun	Uygun
10 sa	Uygun	Uygun	Uygun
11 sa	Uygun	Uygun	Uygun
12 sa	Uygun	Uygun	Uygun

SA03 reçinesi ile hazırlanan filmlerin Tablo 4.22'de görüldüğü gibi alkali, asit ve tuz dayanımının iyi olduğu görülmüştür.

Tablo 4.23: SA04 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0.1M NaOH	%3' lük H_2SO_4	%5' lik NaCl
1 sa	Uygun	Uygun	Uygun
2 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
3 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
4 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
5 sa	Hafif Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
6 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
7 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
8 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
9 sa	Parlaklık Kaybı	Uygun	Uygun
10 sa	Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı
11 sa	Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı
12 sa	Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı	Hafif Parlaklık Kaybı

SA04 reçinesi ile hazırlanan filmlerde Tablo 4.23'te görüldüğü gibi özellikle alkali dayanımının, asit ve tuz dayanımının da çok iyi olmadığı görülmüştür. SA04 reçinesindeki partiküllerin film oluşumunda reçineyi zayıflattığı ve filmin bozulmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.24: SA05 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0.1M NaOH	%3' lük H_2SO_4	%5' lik NaCl
1 sa	Uygun	Uygun	Uygun
2 sa	Uygun	Uygun	Uygun
3 sa	Uygun	Uygun	Uygun
4 sa	Uygun	Uygun	Uygun
5 sa	Uygun	Uygun	Uygun
6 sa	Uygun	Uygun	Uygun
7 sa	Uygun	Uygun	Uygun
8 sa	Uygun	Uygun	Uygun
9 sa	Uygun	Uygun	Uygun
10 sa	Uygun	Uygun	Uygun
11 sa	Uygun	Uygun	Uygun
12 sa	Uygun	Uygun	Uygun

SA05 reçinesi ile hazırlanan filmlerde Tablo 4.24'te görüldüğü gibi herhangi bir bozunma veya yüzeyden ayrılma gözlemlenmemiştir. Bu da SA05 reçinesinin alkali, asit ve tuz dayanımının iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.25: SA06 Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0.1M NaOH	%3' lük H_2SO_4	%5' lik NaCl
1 sa	Uygun	Uygun	Uygun
2 sa	Uygun	Uygun	Uygun
3 sa	Uygun	Uygun	Uygun
4 sa	Uygun	Uygun	Uygun
5 sa	Uygun	Uygun	Uygun
6 sa	Uygun	Uygun	Uygun
7 sa	Uygun	Uygun	Uygun
8 sa	Uygun	Uygun	Uygun
9 sa	Uygun	Uygun	Uygun
10 sa	Uygun	Uygun	Uygun
11 sa	Uygun	Uygun	Uygun
12 sa	Uygun	Uygun	Uygun

SA06 reçinesi ile hazırlanan filmlerde Tablo 4.25'te görüldüğü gibi herhangi bir bozunma veya yüzeyden ayrılma gözlemlenmemiştir. Bu da SA06 reçinesinin alkali, asit ve tuz dayanımının iyi olduğunu göstermektedir.

Burada su bazlı akid reçineleri üzerinden yapılan değerlendirmelerde 5-SSIPA oranı aynı olan SA02, SA04 ve S06 reçinelerinin farklı dayanım göstermiştir. 5-SSIPA oranı arttıkça filmlerin asit, alkali ve tuz dayanımları azalmaktadır. Ancak SA06 numunesi SA02 ve SA04 ile aynı sülfonat oranına sahip olmasına karşın daha dayanıklı bir film oluşturduğu görülmüştür. Burada sülfonatın yapıya başarılı ve homojen şekilde katılmasından dolayı bu farklılığın gerçekleştiği düşünülmektedir.

4.11. Depolama Kararlılığı

Su bazlı alkid reçinelerinin %50'lik sulu çözeltileri hazırlanarak pH değerleri 6,0-8,0 pH aralığına getirildikten sonra sudaki çözünürlük özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.22' de görünen %50 lik alkid çözeltileri çözünürlük incelemesinden sonra depolama testi uygulanmıştır. SA01 ve SA02 numaralı reçinelerin suyla karışımlarında başından itibaren bir uyumsuzluk ve çözünme problemi gözlenirken diğer 4 numunede çözünme başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. PEG 800'ün olduğu SA03, SA04, SA05 ve SA06 prepolimerleri ile hazırlanan alkid reçinelerinin çözünme özelliklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. SA01 ve SA02 numaralı reçinelerde birkaç saat gibi çok kısa sürede faz ayrımı başlarken SA03, SA04, SA05 ve SA06 numaralı reçinelerin çözeltilerinin çok daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.22: Su Bazlı Alkid Numuneleri Depolama Öncesi.

Depolama kararlılığı testi ile numuneler 50°C'de 1 ay etüvde bekletilmiş ve depolama sonrası viskozite değişimleri kontrol edilmiştir. Tablo 4.25' de görüldüğü gibi viskozite değişimleri tü numunelerde % 10,0 un altında kalmıştır.

Tablo 4.26: Su Bazlı Alkid Reçine Viskozite Değişimi.

Numune	Viskozite(cpoise)	Viskozite(cpoise)	Viskozite Değişimi(%)
AS1	200	210	5,0%
AS2	350	360	2,9%
AS3	260	280	7,7%
AS4	350	370	5,7%
AS5	300	320	6,7%
AS6	540	580	7,4%

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi; depolama sonrasında kontrol edildiğinde SA01, SA02 ve SA03 numunelerinde net bir faz ayrımı gözlenirken, SA04 ve SA05 numunelerinde faz ayrımı nispeten daha azdır. Su bazlı alkid numuneleri içerisinde SA6 numunesi faz ayrımı en düşük olan numune olmuştur.

Şekil 4.23: Su Bazlı Alkid Numuneleri Depolama Sonrası.

Tez çalışması kapsamında, SA02, SA04 ve SA06 numaralı su bazlı alkid reçineleri akrilik modifikasyon performanslarının kontrol etmek için kullanılmıştır. Sentezlenen MA1, MA2 ve MA3 kodlu akrilik modifiye su bazlı alkid reçinelerinin sadece depolama kararlılıkları kontrol edilmiştir. Şekil 4.24'te görünen akrilik modifiye alkidlerde depolama öncesinde emülsiyon stabilitesinin iyi olduğu görülmüştür.

Şekil 4.24: Depolama Test Öncesi Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri.

50°C'de 1 ay etüvde beklettikten sonra yapılan incelemede Şekil 4.25'te görüldüğü gibi; SA02 ile hazırlanan reçinelerin en düşük kararlılığa sahip olduğu, SA04 ile hazırlanan reçinenin hafif de olsa faz ayrımı yaptığı, SA06 ile hazırlanan reçinede ise herhangi bir faz ayrımı olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.25: Depolama Test Sonrası Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında sülfolanmış hidroksil fonksiyonlu prepolimer kullanarak, suda çözünebilir alkid reçinesi sentezlenmiştir. Bu alkid reçinesi daha sonra akrilik hibrid reçine hazırlanmasında kullanılabileceği doğrulanmıştır. Sülfolama işleminin güvenli ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi tez çalışmasının ana hedeflerinden biri olmuştur.

Ana zincir yapısında sülfonat gruplarına sahip alkid reçinesi iki aşamalı bir işlemle hazırlanmıştır. Polimerizasyonun ilk aşamasında, prepolimer hazırlıklarını kolaylaştırmak amacı ile oda koşullarında sıvı fazda bulunan ve prepolimerin viskozitesini arttırmayacak bir poliol olarak gliserin seçilmiştir. Gliserin 3 fonksiyonlu bir polialkol olmasına karşın, iki hidroksil grubu primer alkol biri sekonder alkol olduğu için iki fonksiyonlu gibi reaksiyona girme eğilimi sergiler. Sentezlenen prepolimerlerin akışkan fazda kalması gliserinin bu özelliğinden dolayı fazla dallı bir yapı oluşmadığını göstermiştir. Viskozite hedefi olmamakla birlikte prepolimerlerin akışkan yapıda olmaları ikinci aşamada kullanımlarını kolaylaştırmıştır. Güçlü hidrofilik özelliklere sahip sülfonatı alkid yapısına homojen şekilde katabilmek için hazırlanan prepolimerlerin bazıları PEG 800 ve konjuge yağ asidi ile modifiye edilmiştir. Burada özellikle yağ asidi ile modifiye edilen prepolimerlerde kararma gözlemlenmiştir. Sülfonat gruplarının asidik ortamda reaksiyon vermesi sonucu bir kararma gerçekleştiği görülmüştür. Nötralizasyon sağlamak amacı ile kullanılan LiOH in 1,0 mol sülfonata karşı 0,5 mol LiOH kullanılan PRP5 numunesinde renklenmenin önemli ölçüde giderildiği görülmüştür. Kullanılan yağ asitleri ayrıca, tek fonksiyonlu olduğu için zincir uzamalarını engelleyici niteliktedir ve prepolimerlerin akışkanlığının korunmasına yardımcı olmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, alkid sentezinde dibazik asit olarak yaygın kullanılan, ftalik anhidrid kullanılmıştır, anhidritlerin açılma reaksiyonu vermesi hem ortamdan daha az su çıkışı olması açısından avantaj sağlamıştır hem de reaksiyonun daha yavaş ilerlemesini sağlamış bu sayede reçine viskoziteleri çok daha kolay kontrol edilebilmiştir. Özellikle konjuge yağ asidi oranı yüksek bir ayçiçek yağ asidi seçilmesinin sebebi, konjugasyonun vinil monomerlerle radikalik reaksiyon verme verimini arttıracağı içindir. Alkid sentezi safhasında, esterifikasyon reaksiyonlarını optimize etmek için tüm reçineler, Patton'un jel noktası hesaplamaları kullanılarak, jel

noktası 1.02-1.03 olacak şekilde formülize edilmiştir. Reaksiyonlar sırasında asit ve viskozite takibi yapılarak sentezlenen alkid reçinelerinde jelleşme görülmemiştir. Jelleşme gerçekleşmese bile SA2 ve SA4 numunelerinde partikül oluşumları meydana geldiği görülmüştür. Bu da sülfolama işleminin homojen şekilde yapılamadığını göstermiştir. Bu tez çalışması kapsamında, yağ uzunluğu nihai alkid üzerinden %50±2 olacak şekilde korunmuştur.

Güçlü hidrofilik özelliklere sahip sülfonat numunelerini yapıya homojen şekilde katabilmek için hazırlanan prepolimerlerden PRP5, PEG 800 ve konjuge yağ asidi ile modifiye edilmiştir. Bu şekilde, iyonik monomerin(5-SSIPA) indüklediği polarite etkisi, son aşamada alkid sentezi sırasında yağ asitleriyle homojen karışmaya izin verecek şekilde azaltılmıştır. PRP5 ile hazırlanan, SA6 numunesi en iyi çözünme özelliklerini göstermiştir. Nihai olarak ana zincir yapısında ~105 x 10-6 mol/g sülfonat tuzu bulunduran su bazlı alkid reçinesi herhangi bir çökme veya faz ayrımı olmadan iki aşamalı olarak sentezlenmiştir.

Hazırlanan emülsifiye alkidlerin özellikleri sentetik solvent bazlı alkidlerin özellikleri ile karşılaştırıldığında; standart kuruma, viskozite, sertlik gibi fiziksel ve mekanik özelliklerinin emülsifiye alkid ile yapılan filmlerde de gözlemlendiği belirlenmiştir. Çalışmada geliştirilen alkidin akrilik modifikasyonları, istenen teknik özelliklerden ziyade modifikasyon sonrası depolama kararlılığını gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir. SA6 ile hazırlanan MA3 akrilik hibrid reçinenin depolama kararlılığına sahip olduğu görülmüştür. İstenen teknik özelliklere göre farklı monomer seçimleri ile çeşitli özelliklerde reçineler geliştirilebilir. Boya sektöründe yüksek parlaklık, kolay uygulama, iyi mekanik özellikleri nedeni ile yaygın olarak kullanılan alkid reçinelerinin en büyük dezavantajı, zararlı uçucu organik bileşenlerle(VOC) seyreltiliyor olmalarıdır. Boya sektörü için vazgeçilmez olan bu reçinelerin VOC içermeyen tiplerinin geliştirilmesi insan ve çevre sağlığı açısından büyük fayda sağlayacaktır. Tez kapsamında çalışılmış olan sülfolanmış orta yağlı alkid (50 Yağ uzunluğu) reçinesi, akrilik modifikasyonuna uygun şekilde sentezlenmiştir. Bu da VOC içermeyen, hidrolitik kararlılığa sahip su bazlı akrilik modifiye hibrid alkid reçinelerin geliştirilmesine olanak sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Oldring P., (2000), “Resins for surface coatings”, 2nd Edition, Wiley.

[2] Seymour R., Mark H., (1990), “Organic coatings: their origin and development”, Proceedings of the International Symposium on the History of Organic Coatings, September 11-15, 1989, in Miami Beach, Florida, USA. New York: Elsevier.

[3] Kienle R. H., Ferguson C. S., (1929), “Alkyd Resins As Film-Forming Materials” Industrial & Engineering Chemistry, 21 (4), 349-352.

[4] Hofland A., (2012), “Alkyd Resins: From Down and Out to Alive and Kicking”, Progress in Organic Coatings, 73 (4), 274-282.

[5] Weissenborn P. K., Motiejauskaite A., (2000), “Emulsification Drying and Film Formation of Alkyd Emulsions”, Progress in Organic Coatings, 40(1), 253-266.

[6] Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M., Luna J., Lansalot M., Bourgeat-Lami E., (2011), “Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features”, Journal of Applied Polymer Science, 120, 2054 - 2062.

[7] Geurts J., Bouman J., Overbeek A., (2008), “New Waterborne Acrylic Binders For Zero VOC Paints”, Journal of Coatings Technology and Research, 5 (1), 57-63.

[8] Seymour R., Mark H., (1990), “Organic coatings: their origin and development”, Proceedings of the International Symposium on the History of Organic Coatings, September 11-15, 1989, in Miami Beach, Florida, USA. New York: Elsevier.

[9] Oldring P., (1997), “Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints: Volume V, Speciality Finishes”, 1st Edition, Wiley.

[10] Hofland A., (2012), “Alkyd Resins: From Down and Out to Alive and Kicking”, Progress in Organic Coatings, 73 (4), 274-282.

[11] Panda H., (2010), “Alkyd Resins Technology Handbook”, 1st Edition, Asia Pacific Business Press Inc.

[12] Vallejo P. P., López B. L., Murillo E. A., (2015), “Hyperbranched phenolic-alkyd resins with high solid content”, Progress in Organic Coatings, 87, 213-221.

[13] Lambourne R., Strivens T. A., (1999), “Paint and Surface Coatings”, 2nd Edition, Woodhead Publishing Ltd.

[14] Tracton A. A., (2006), “Coatings Materials and Surface Coatings”, 1st Edition, Taylor & Francis Group.

[15] Solomon D. H., (1997), “The Chemistry of Organic Film Formers”, 2nd Edition, Krieger.

[16] Misev T. A., (1992), “Calculating Technique For Formulating Alkyd Resins”, Progress in Organic Coatings, 21 (1), 79-99.

[17] Craver C. D., Carraher C. E., (2000), “Applied Polymer Science: 21st Century”, 1st Edition, Elsevier Science.

[18] Solomon D. H., (1982), “The Chemistry of Organic Film Formers”, 1st Edition, Krieger.

[19] Elba M., Rehim E., Ashery R., (2018), “Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst”, International Journal of Chemistry and Technology, 2, 34-43.

[20] Castelvetro V., De Vita C., (2004), “Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions”, Advances in Colloid and Interface Science, 108(167-185).

[21] Nalwa H. S., (2011), “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, 1st Edition, American Scientific Publishers.

[22] Sogukkanli S., Yılmazoğlu M., Tasdelen M., Erciyes A., (2018). “Hybrid film properties of the linseed oil based alkyd resin modified with glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane”, Progress in Organic Coatings, 124, 175-184.

[23] Jowkar-Deriss M., Karlsson O., (2004), “Morphologies and droplet sizes of alkyd–acrylic hybrids with high solids content”, Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects, 245 (1), 115-125.

[24] Ramanen P., Maunu L. S., (2014), “Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd–acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy”, Progress in Organic Coatings, 77 (2), 361-368.

[25] Elrebii M., Ben Mabrouk A., Boufi S., (2014), “Synthesis and properties of hybrid alkyd–acrylic dispersions and their use in VOC-free waterborne coatings”, Progress in Organic Coatings, 77 (4), 757-764.

[26] Liang L., Liu C., Xiao X., Chen S., Hu A., Feng J., (2014), “Optimized synthesis and properties of surfactant-free water-reducible acrylate-alkyd resin emulsion”, Progress in Organic Coatings, 77 (11), 1715-1723.

[27] Dziczkowski J., Soucek M.D., (2012), “Factors influencing the stability and film properties of acrylic/alkyd water-reducible hybrid systems using a response surface technique”, Progress in Organic Coatings, 73 (4), 330-343.

[28] Dziczkowski J., Dudipala V., Soucek M. D., (2012), “Investigation of grafting sites of acrylic monomers onto alkyd resins via gHMQC two-dimensional NMR”, Progress in Organic Coatings, 73(4), 294-307.

[29] Dimmers M., (2007), “Sustaining resources”, Polymers Paint Colour Journal, 197 (4515), 22-24.

[30] Patel A., Patel C., Patel M. G., Patel M., Dighe A., (2010), “Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content”, Progress in Organic Coatings, 67 (3), 255-263.

[31] Vianova Kunstharze AG, Zückert B., (1982), “Aqueous emulsion of air drying and stoving alkyd resins and process for producing said resins”, US Patent, US4333865.

[32] Shoubing L., Youwei L., Zhixiong L., Chaoqun C. H., (2009), “Modified waterborne alkyd resin of organic acid salt and preparation method”, CN Patent, CN101531755B.

[33] St. Laurent D., Hutchinson K., Rigney J., Equi B., Reidlinger G., (2007), “High End Waterborne Binders for Air Dried Coating Applications”, Proceedings of the International coatings expo; ICE 2007, 658-666.

[34] Mestach D. E. P., Rob A., Berry A., Paulis M., Barandiaran M., Asua J., Goikoetxea M., Beristain I., (2012), “Water-based polymer dispersion hybrid”, US Patent, US20160311957A1.

[35] Allin S. B., (2002), “Applied Polymer Science: 21st Century”, ACS Publications.

[36] Bouvy A., Dehuvyne B. S. A., (20001), “Alkyd resin emulsion”, WIPO (PCT) Patent, WO2001092378A1.

[37] Patton T. C., (1962), “Alkyd Resin Technology. Formulating Techniques”, 1st Edition, Interscience Publication.

[39] Östberg G., Huldén M., Bergenståhl B., Holmberg K., (1994), “Alkyd emulsions”, Progress in Organic Coatings, 24(1-4), 281-297.

[40] Hellgren A., Weissenborn P., Holmberg K., (1999), “Surfactants in water-borne paints”, Progress in Organic Coatings, 35 (1), 79-87.

[41] Mańczyk K., Szewczyk P., (2002), “Highly Branched High Solids Alkyd Resins”, Progress in Organic Coatings, 44 (2), 99-109.

[42] Holmberg K., (2006), “Coatings Technology Handbook”, 3rd Edition, Chalmers University Of Technology.

[43] Imperial Chemical Industries, (1982), “Paint Resin”, British Patent 1,370,914.

[44] AMOCO Chemicals, (1993), “Processing Unsaturated Polyesters Based on AMOCO Isophytalic Acid”, Technical Reports GTSR-103A and GTSR-104”.

[45] Ekstedt J., Östberg G., (2001), “Liquid water permeability of exterior wood coatings-testing according to a proposed european standard method”, Journal of Coatings Technology, 73 (914), 53-59.

[46] Ostberg G., Bergenståhl B., (1994), “Mechanical stability of alkyd emulsions - part 2: influence of alkyd properties”, Journal of Coatings Technology, 66, 37-61.

[47] Hofland A., (1994), “Water-borne Coatings for Decorative and Protective Coatings: A Comparative Survey”, Surface coatings international, (77) 7, 270-281.

[48] Solutia Austria G.M.B.H., (1987), "Process for the preparation of water dilutable paint binders drying in the air", European Patent Office, EP0267562A3.

[49] Tuck N., (2000), "Waterborne and Solvent Based Alkyds and Their End User Applications", Surface Coating Technology, Volume VI, 1st Edition, Wiley.

[50] Petterson B., (1996), "Hyperbranched Polymers: Unique Design Tool For Multi Property Control İn Resin And Coatings", Pigment & Resin Technology, 25 (4), 4-14.

[51] Pettersson B., Sorensen K., (1994), "High-Solids Alkyds Based on Hyperbranched (Dendritic) Polymers: A New Concept With New Opportunities", Proceedings of The 21st Water-Borne, High-Solids And Powder Coatings Symposium, Vol. II, 753–764.

[52] Aguirreurreta Z., de la Cal J. C., Leiza J. R., (2017), "Preparation of high solids content waterborne acrylic coatings using polymerizable surfactants to improve water sensitivity", Progress in Organic Coatings, 112, 200-209.

[53] Asua J. M., (2002), "Miniemulsion Polymerization", Progress in Polymer Science, 27, 1283-1346.

[54] Misev T. A., (1992), "Calculating Technique For Formulating Alkyd Resins", Progress in Organic Coatings, 21 (1), 79-99.

[55] Tysall L.A., (1982), "Calculation Techniques in the Formulation of Alkyds and Related Resins", 1st Edition, Paint Research Association.

[56] Guojian W., Caixia Z., Yang L., (2008), "Formula Design and Optimization of Waterborne Alkyd Resin", 1st Edition, PCI.

[57] Liu Y., Kan C. Y., Liu D. S., (2004), "Formulating Of Recipe Of Self-Drying Water-Soluble Alkyd Resin", Chemical Materıals For Constructıon, 20(1), 17-21.

[58] Bal A., Güçlü G., Acar I., Banu İyim T. B., (2010), "Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd–melamine formaldehyde resins containing organo clay", Progress in Organic Coatings, 68, 363-365.

[59] van Gorkum R., Bouwman E., (2005), "The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes", Coordination Chemistry Reviews, 249, 1709-1728.

[60] Web 1, (2014), http://www.Informationresearch.Co.Uk/Uploads/ CUBE_Press_ Release/2014-11-07/Central%20Europe%20 Paints_Press%20Release _2014.Pdf, (Erişim Tarihi: 14/05/2018).

[61] Hofland A., (2012), "Alkyd Resins: From Down and Out to Alive and Kicking", Progress in Organic Coatings, 73 (4), 274-282.

[62] Gooch J. W., Hofland A, (1991), "Low VOC Surfactantless Alkyd Emulsions", Proceedings of Water-Borne, Higher-Solids & Powder Coatings Symposium, 354.

[63] Bora M., Gogoi P., Deka D. C., Kakati D. K., (2014), "Synthesis and Characterization of Yellow Oleander (Thevetia Peruviana) Seed Oil-Based Alkyd Resin", Industrial Crops And Products, 52, 721-728.

[64] Karakaya C., Gündüz G., Aras L., Mecidoğlu İ. A., (2007), “Synthesis of Oil Based Hyperbranched Resins and Their Modification with Melamine-Formaldehyde Resin”, Progress in Organic Coatings, 59 (4), 265-273.

[65] Gan S. N., Tan B. Y., (2001), “FTIR Studies of The Curing Reactions of Palm Oil Alkyd-Melamine Enamels”, Journal of Applied Polymer Science, 80 (12), 2309- 2315.

[66] Assanvo E. F., Gogoi P., Dolui S. K., Baruah S. D., (2015), “Synthesis, Characterization, and Performance Characteristics of Alkyd Resins Based in Ricinodendron Heudelotii Oil And Their Blending With Epoxy Resins”, Industrial Crops And Products, 65, 293-302.

ÖZGEÇMİŞ

Mukaddes Aydın, Hasköy 01.03.1981 tarihinde doğdu. Lisans eğitimini Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya (İngilizce) Bölümü'nde 1999-2004 yılları arasında tamamladı. Eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'de Yüksek Lisans yaparak devam etti. Profesyonel kariyerinin ilk yıllarında kauçuk ve otomotiv sektöründe Ar&Ge araştırmacısı ve yöneticsi olarak çalışan Mukaddes Aydın, daha sonra mühendislik plastikleri alanında Ar&Ge ve Kalite süreçleri ile ilgili uzmanlık ve yöneticilik rolleri üstlendi. Halen, Polisan Kansai Boya'da alkid reçineleri ve özel amaçlı ürünlerin Ar-Ge faaliyetleri konusunda çalışmaktadır.