

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALKİD / AMİNO FIRIN  
BOYALARINDA KURUMA  
SÜRECİNE SICAKLIK, SÜRE  
VE ATMOSFERİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA MÜH. İNCİ UYGUN**

**İSTANBUL 1993**

ALKİD/AMİNO FIRIN BOYALARINDA KURUMA SÜRECİNE  
SICAKLIK, SÜRE VE ATMOSFERİN ETKİSİ

Tez Savunma Tarihi : 4.3.1993  
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Neşet KADIRGAN  
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Salih DİNÇER  
Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM

---

Bu tez Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu  
tarafından desteklenmiştir:(Fon Proje No: 90-A-04-08-05)

## TEŞEKKÜR

Tez konumu veren ve çalışma süresince öneri ve yardımlarıyla destek olan Sayın Prof. Dr. Neşet Kadırgan'a,

Başta Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih Dinçer olmak üzere bana bilimi ve mühendisliği öğreten üniversitemiz öğretim elemanlarına,

Bu projede birlikte çalıştığımız, hem deneysel çalışmalar, hem de tezin hazırlanmasında ilgi ve desteğini esirgemeyen Kimya Yük. Müh. Serap Kocabıyık'a,

ilgi ve desteğinden dolayı Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu ve Doç. Dr. Esen Bolat'a,

Ayrıca konuyla ilgili çeşitli yardımlarını gördüğüm Kimya Yük. Müh. İzzettin Yalvaç'a, Alfa Kimya Şirketi yöneticilerinden Kimya Yük. Müh. Mehmet Ayabakan'a, ESTA Teknik Makina San. ve Tic. A.Ş. yöneticilerinden Mak. Müh.-İşletme Uzmanı Engin Polat'a, Otosan 'da imalat Mühendisi olarak görevli Kimya Müh. İlhan Olgun'a ve Atılım Müh. San. ve Tic. Ltd. Şti. çalışanlarına,

Çalışmam sırasında bana destek olan ARKADAŞLARIMA ve AİLEME

TEŞEKKÜR EDERİM.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	
ÖZET	
ABSTRACT	
TABLO LİSTESİ	
ŞEKİL LİSTESİ	
DENEYSEL BÖLÜMDE KULLANILAN SEMBOLLER LİSTESİ	
1. GİRİŞ	1
2. BOYANIN BİLEŞENLERİ	3
2.1. Boya Nedir ?	3
2.2. Bağlayıcılar (Reçineler)	4
2.3. Çözücüler ve Plastifiyanlar	4
2.3.1. Çözücüler	5
2.3.2. Plastifiyanlar	12
2.4. Pigmentler ve Dolgu Maddeleri	13
2.5. Kurutucular ve Antioksidanlar	15
3. FIRIN BOYA TÜRLERİ	17
3.1. Primerler	17
3.2. Son Kat Boyalar	19
3.2.1. Alkid/Amino Reçineler	19
3.2.2. Epoksi Reçineler	20
3.2.3. Vinil Reçineler	22
3.2.4. Plastisoller ve Organasoller	23
3.2.5. Su Esaslı Boyalar	24
3.2.6. Polisiloksan Reçineler	25
3.2.7. Poliüretanlar	25
3.2.8. Fırınlanan Fenolik Reçineler	27
3.2.9. Termoset Akrilik Reçineler	27
3.2.10. Toz Boyalar	28
4. ALKİD/AMİNO BOYALAR	30
4.1. Alkid Reçineler	30
4.1.1. Alkidlerin Genel Üretimi	30
4.1.2. Çeşitli Alkid Reçineler	33
4.1.2.1. Kuruyan Alkidler	33
4.1.2.2. Dehidrate Olmuş Hint Yağı Alkidler	34
4.1.2.3. Kurumayan Alkidler	34
4.1.2.4. Vinil Toluenlendirilmiş (VT) Alkidler	35
4.1.2.5. Polisiloksan Alkidler	36
4.1.2.6. Üretan Alkidler	36
4.1.2.7. Tikotropik Alkidler	36
4.1.2.8. Suda Çözünen Alkidler	37

4.2. Amino Reçineler	37
4.2.1. Üre-Formaldehit Reçinelerin Üretimi	38
4.2.2. Melamin-Formaldehit Reçinelerin Üretimi	40
4.3. Alkid/Amino Reçineler	41
5. BOYA KALİTESİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER	46
5.1. Boyaların Kuruma Prensipleri	46
5.2. Boya Filminin Sertleşmesini Etkileyen Parametreler	54
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
6.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	58
6.2. Yöntem	60
6.3. Elde Edilen Deney Sonuçları	61
6.3.1. Kendini Yineleme	61
6.3.2. Ön Buharlaşmanın Etkisi	67
6.3.3. Ağırlığın Zamanla Değişimi	68
6.3.4. Sıcaklığın Etkisi	82
6.3.5. Boya Kalınlığının Etkisi	88
6.3.6. Fırın Atmosferinin Etkisi	92
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	107

## ÖZET

Alkid/amino boyalarının fırınlama koşullarının incelenmesinde ağırlık kaybının izlenmesinin iyi bir yöntem olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ağırlık kaybının izlenmesinde hata oranı  $\pm$  %0.5 'e kadar düşürülebilmiş ve kendini iyi tekrarlayan deneylerin yapılabilmesi için sabitleştirilmesi gereken koşullar belirlenmiştir.

Deneyler sırasında, sıcaklığın ağırlık kaybı üzerinde sırf çözücü uçmasıyla açıklanamayacak niteliksel bir etkisinin olduğu; ayrıca, boya katmanı kalınlığının ağırlık kaybı oranını arttırdığı gözlenmiştir. Bir başka sonuç da, ağırlık kaybının oksijence fakirleştirilmiş ortamlarda daha fazla olduğudur.

Bütün bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, çözücü buharlaşmasının yanında kuruma sırasındaki kimyasal reaksiyonların da fırınlamadan sonra kalan boyanın ağırlığı üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Buradan alkid içindeki çifte bağların hem hava oksijeni ile katılma reaksiyonuna, hem de polimerizasyon reaksiyonuna girdiği; boya katmanı ne kadar ince, fırınlama ortamı oksijence ne kadar zengin ve sıcaklık ne kadar düşük ise, oksijen ile reaksiyonun o kadar baskın olduğu yorumuna ulaşılabilmektedir.

## ABSTRACT

Observing the loss in weight has been determined to be a satisfactory method in searching the stoving conditions of alkyd/amino paints. In this study, the percentage errors for weight loss were as low as  $\pm 0.5 \%$  and the experimental conditions necessary for attaining perfect repeatability were determined.

During the experiments, the temperature was observed to have a qualitative effect on the loss of weight explainable not only by means of solvent evaporation; also the thickness of paint layer increased the ratio of loss in weight. Another result was that the weight loss in oxygen-poor medium appears to be more than that in normal conditions.

When evaluating these results all together, the chemical reactions taking place during drying seem to affect the weight of paint remaining after stoving, just like solvent evaporation does. It can be concluded that double bonds in alkyd go into addition reactions with aerial oxygen and into polymerization reactions. Also, it can be said that the addition reactions are more effective for thinner paint layers, for media richer in oxygen and for lower stoving temperatures.

## TABLO LİSTESİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1. Boya Bileşenleri	3
2.2. Bazı Çözücülerin Çözünürlük Parametreleri	8
2.3. Kaynama Noktalarına Göre Çözücüler	9
2.4. Çözücülerin Yanabilirlik Derecesi	11
2.5. Farklı Boyalar İçin Uygulanan PHK Oranları	14
3.1. Kırmızı Oksit/Çinko Kromat Primer Formülasyonu	18
3.2. Melamin/Epoksi Esaslı Primerin Formülasyonu	19
4.1. Alkid/Üre-Formaldehit Boya Formülasyonu	42
4.2. Alkid/Melamin-Formaldehit Boya Formülasyonu	43
4.3. Alkid/Amino Reçine Kaplamaların Film Özellikleri	44
5.1. Yağ Asitleri	51
6.1. Kendini Yineleme Deneyinin Sonuçları	62
6.2. Değişik Boya Kalınlıklarında, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	91
6.3. Değişik Boya Kalınlıklarında, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	91



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No

Sayfa No

6.1.	Ön Buharlaştırma Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi ile $\%M_b/M_y$ Oranının Zamanla Değişimi	67
6.2.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	69
6.3.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	70
6.4.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	71
6.5.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	72
6.6.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	73
6.7.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	74
6.8.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	75
6.9.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	76
6.10.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	77
6.11.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	78
6.12.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	79
6.13.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	80
6.14.	Ağırlığın Zamanla Değişimi	81
6.15.	Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	83
6.16.	Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, $\%M_f/M_b$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	84
6.17.	Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	85
6.18.	Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, $\%M_f/M_b$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	86
6.19.	Değişik Boya Kalınlıklarında, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	89
6.20.	Değişik Boya Kalınlıklarında, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	90
6.21.	Değişik Atmosferlerde, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	94
6.22.	Değişik Atmosferlerde, $\%M_f/M_b$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	95
6.23.	Değişik Atmosferlerde, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	96
6.24.	Değişik Atmosferlerde, $\%M_f/M_b$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	97
6.25.	Değişik Atmosferlerde, $\%M_f/M_y$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	98
6.26.	Değişik Atmosferlerde, $\%M_f/M_b$ Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi	99

## DENEYSEL BÖLÜMDE KULLANILAN SEMBOLLER LİSTESİ

$m_1$	: Temiz metal plakanın ağırlığı (g)
$m_2$	: Boya uygulandıktan sonra metal plakanın ağırlığı (g)
$m_3$	: Ön buharlaşmadan sonra metal plakanın ağırlığı (g)
$m_4$	: Fırınlandıktan sonra metal plakanın ağırlığı (g)
$M_b$	: Ön buharlaşmadan sonra kalan boyanın ağırlığı (g)
$M_d$	: Ortalama sapma
$M_f$	: Fırınlanan (kuru) boya ağırlığı (g)
$M_y$	: Yaş boya ağırlığı (g)
$n$	: Sayılar kümesindeki eleman sayısı
$R$	: Dağılım aralığı
$\bar{X}$	: Aritmetik ortalama
$X_i$	: Sayılar kümesindeki herhangi bir değer
$X_{max}$	: Sayılar kümesindeki en büyük değer
$X_{min}$	: Sayılar kümesindeki en küçük değer

## 1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tezi, otomotiv ve beyaz eşya endüstrisinde doğal gaz kullanımının fırınlama birimine getireceği ısı verim artışını inceleyen geniş kapsamlı bir projenin ilk bölümünü oluşturmaktadır.

Gerçekleştirilmesi istenen bu projenin amacı, fırınlama biriminin temiz, homojen ve tam yanma özelliklerine sahip doğal gazın yakılmasıyla doğrudan ısıtılması; boyalı metal yüzeylerin fırınlanması sırasında oluşan çözücülerin doğal gazla beraber yakılmasıdır. Bunun için, çözücülerini içeren sıcak havanın büyük bir kısmının dışarı atılmadan gaz brülörüne geri dönüşü sağlanacaktır. Çözücülerin büyük çoğunluğunun yakılması ve sıcak havanın dışarı atılmadan geri döndürülmesi ile hem ısı verim sağlanacak, hem de baca gazı daha temiz olarak atmosfere atılacaktır. Projenin bu genel amacının gerçekleşmesi için öncelikle fırın boyalarında fırınlama süresi ve boya kalitesi üzerine etkili olan parametrelerin incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, sıcaklık ve hava akış hızının değiştirilebildiği, sıcak havanın geri dönüşünün sağlanabildiği bir pilot fırın yaptırılmıştır. Bu fırının öncelikle elektrikle çalışması düşünülmüştür. Projenin sonraki aşamalarında yakıt olarak doğal gaza geçilecektir. Bunun için ilerde rezistanslar yerine sisteme yanma odası eklenecektir.

Her yıl ülkemizde yaklaşık olarak 200 000 ton yüzey kaplama malzemesi üretilmektedir. Bu üretiminin 45 000 tonu yağ esaslı (alkid) boyalar, 7 000 ton kadarı da alkid/amino fırın

boyalarıdır. Fırın boyalarda yaygın olarak kullanılması nedeniyle alkid/amino reçineler en önemli grubu oluşturmaktadır [1]. Bu nedenle, bu çalışmada fırın boya olarak alkid/amino fırın boyası seçilmiştir.

Bu çalışmada alkid/amino esaslı fırın boyanın fırınlanmasında etkili olan parametreler incelenmiştir. Fırınlama koşullarının incelenmesinde, ağırlık kaybının izlenmesinin iyi bir yöntem olduğu görülmüştür. Ağırlık kaybının izlenmesinde kendini yineleyen deneylerin yapılabilmesi için sabitleştirilmesi gereken parametreler belirlenmiştir. Kendini yineleme çalışmaları sırasında yağ boya kalınlığının çok önemli bir parametre olduğu anlaşılmıştır. Yağ boya kalınlığının yanı sıra ön buharlaşma (fırınlamadan önce açık havada bekletme) sıcaklığının ve süresinin, fırınlama sıcaklığının ve süresinin, farklı atmosferlerde fırınlamanın etkileri incelenmiştir.

## 2. BOYANIN BİLEŞENLERİ

### 2.1. Boya nedir ?

Boya oksidasyon, polimerizasyon veya çözücülerin buharlaşması ile sert bir jele dönüşen bağlayıcılar ve bu bağlayıcılar içinde dağılmış olarak bulunan pigmentlerin karışımı için kullanılan bir terimdir. Boyama terimi ise, dekoratif ve koruyucu olarak malzemelerin yüzeyine ince organik kaplamanın uygulanmasında kullanılır [2].

Film oluşturan maddeler, yani bağlayıcılar ve pigmentler uçucu olmayan ya da katı maddeler diye adlandırılabilir. Vernik ise pigmentsiz bağlayıcıdır (çözücüyle ya da çözücüsüz) [3]. Boyanın bileşenleri Tablo 2.1 'de görülmektedir [4].

Tablo 2.1. Boya Bileşenleri

Taşıyıcılar	
A.Uçucu Olmayanlar	
1.Çözücü Esaslı:	Yağlar, reçineler
2.Vernikler	: Selülozikler, reçineler, plastifiyanlar
3.Su Esaslı	: Stiren-bütadien, polivinil asetat, akrilikler, diğer polimerler ve kopolimerler
B.Uçucu Olanlar	
Ketonlar, esterler, asetatlar, aromatikler, alifatikler	
Pigmentler	
Opak, şeffaf, özel amaçlı tipler	

Boya bileşenlerinin görevleri sırasıyla şöyledir:

## **2.2. Bağlayıcılar (Reçineler)**

Bağlayıcılar, gerekli filmi oluşturan ve yüzeyde pigmenti tutan organik bileşiklerdir. Bağlayıcılar yüzey üzerine iyi yapışmalı, düzgün olmayan genişleme ve büzülmeye, aşınmaya gerekli olduğunda neme ve diğer kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmalıdır.

Burada önemli olan bağlayıcının esneklik, yapışma, sertlik gibi boya filminin gerekli fiziksel niteliklerini meydana getirmek için polimer yapılı moleküller oluşturmasıdır. Bu büyük moleküller birbirini sarar ve biri diğerinin üzerine gelir. Böylece bağlayıcı iyi bir film meydana getirir [5].

Sentetik reçineler en yaygın kullanılan reçinelerdir [4]. Polimerin üretimi için iki genel metot vardır. Bunlar katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu olarak bilinir. Kullanılan metot monomerin tipine bağlıdır [6]. Genellikle, kondenzasyon polimerizasyonu ile oluşan sentetik reçineler, termoset tipte ve katılma polimerizasyonu ile oluşanlar ise termoplastik tiptedir [4].

## **2.3. Çözücüler ve Plastifiyanlar**

Günümüzde, çözücü miktarı az ve su esaslı boyaların kullanımına bir eğilim vardır. Buna rağmen, toz boyaların dışın- da kaplamanın tüm tiplerinde çözücülerin kullanımına devam edilmektedir [7].

Çözücüler, materyalin viskozitesini veya yoğunluğunu azaltmak ve böylece tek düze kaplama uygulamasını kolaylaştırmak için boya ve verniklerde kullanılır. Uygulamadan sonra çözücüye gerek yoktur, buharlaşarak filmde uzaklaşır.

Verniklerde kullanılan reçineler çoğunlukla sert ve kolay kırılabilen filmler oluştururlar. Gerekli esneklik ve yapışmayı sağlamak için plastifiyana (plastikleştirici) ihtiyaç vardır. Genellikle plastifiyanlar uçma eğilimi minimum olan sıvılardır. Bu nedenle, filmde kalırlar. Plastifiyanlar reçine ile tamamen karışabilmelidir. Uçmayan çözücü olarak da kabul edilebilirler.

### 2.3.1. Çözücüler

Boya çözücülerinin önemli özellikleri şunlardır:

1. Çözücü gücü
2. Kaynama noktası ve buharlaşma hızı
3. Parlama noktası ve tutuşabilirlik
4. Zehirlilik
5. Fiyat

Bu özellikleri sırasıyla inceleyelim:

Çözücü Gücü: Birkaç istisna dışında boya ve verniklerde kullanılan film oluşturan materyaller organik ve kristal olmayan yapıya sahiptir. Uygun çözücülerle işlem gördüğünde çözünürler. Elde edilen karışımın viskozitesi konsantrasyonun artmasıyla artar [6]. Çözünürlük sınırı yoktur. Doğru çözücü her oranda polimer ile karışabilir. Çözünürlükde sınır yoktur

demek bazen yanlıştır. Çünkü uygulama problemleri, kullanılan konsantrasyonları sınırlar [8].

Belli reçine veya polimer türlerinin sadece belli çözücü türlerinde çözüldüğü çok iyi bilinir (benzer benzeri çözer). Her molekülün polaritesinin önemli bir faktör olduğu anlaşılmıştır. Polar bileşikler moleküler yapıda simetrik değildir ve elektron dağılımında değişimlere neden olan grupları içerebilirler. Nitro ( $-NO_2$ ), karbonil ( $=CO$ ), hidroksil ( $-OH$ ) grupları tipik örneklerdir. Böyle grupları içeren moleküller sürekli dipol momentini gösterir.

Böyle grupların zıt kutupların çekimi ile benzer grupları meydana getirme eğilimi polaritenin bir sonucudur. Bu benzerlik nedeniyle polar sıvıların viskozitesi genellikle benzer molekül ağırlıklı non-polar sıvılarınkinden daha büyüktür.

Esterler, ketonlar gibi polar çözücülerde hemen çözünen, fakat non-polar hidrokarbonlarda çözünmeyen selüloz nitrat çözünen maddede polaritenin etkisini gösterir. Bununla beraber, zayıf polar kuruyan yağlardan bazıları polar alkollerde çözünmez, non-polar hidrokarbonlarda çözünür [6].

Polimer ve çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvveti, polimer molekülleri arasındaki çekim kadar kuvvetlidir.

Amerikalı boya kimyageri Burrel, hidrojen bağ kapasitesinin her sıvının çözücü gücünü etkilediğini ileri sürdü. Burrel kabaca boya çözücülerini üç gruba ayırdı [8].



- 1.Zayıf H-bağlı Sıvılar : Hidrokarbonlar, kloro- ve nitro-parafinler (non-polar)
- 2.Orta H-bağlı Sıvılar : Ketonlar, esterler, eterler, eter alkoller (polar ve non-polar gruplar)
- 3.Kuvvetli H-bağlı Sıvılar: Alkoller, asitler, amin, su (çoğunlukla polar bileşenler)

Sıvı moleküller arasındaki çekim kuvvetleri sıvının iç bağlılığından sorumludur. Bu kohesiv enerji yoğunluğu olarak bilinir. Sıvının birim hacmindeki molekülleri ayırmak için gereken enerji ya da birim hacimdeki kohesiv enerji olarak tanımlanabilir.

$$\text{Kohesiv enerji yoğunluğu} = \frac{\Delta U}{V}$$

$\Delta U$ : Molar buharlaşma ısısı (cal/mol)

$V$  : Sıvının molar hacmi (cm<sup>3</sup>/mol)

Kohesiv enerji yoğunluğunun karekökü  $(\Delta U/V)^{1/2}$  çözünürlük parametresidir.  $\delta$  sembolü ile gösterilir. Bu terim Hildebrand ve Scott tarafından ileri sürülmüştür [6]. Bu parametrenin nümerik değeri sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin bir ölçüsüdür.

Polimerin her çözücü grubu için çözünürlük aralığı var-

dır. Genellikle deneysel olarak elde edilir [8]. Bir çözücünün bir polimeri çözebilmesi için çözünebilirlik parametreleri arasındaki farkın 1.7-2.0 'den küçük olması gerektiği bulunmuştur [9]. Çözünebilirlik parametrelerinin tipik bir spektrumu Tablo 2.2 'de görülmektedir.

**Tablo 2.2. Bazı Çözücülerin Çözünebilirlik Parametreleri**

δ	1.Grup	δ	2.Grup	δ	3.Grup
6.9	az kokulu mineral alkoller	7.4	dietyl eter	9.5	2-etil hekzanol
7.3	n-hekzan	8.0	metilamin asetat	10.3	n-oktanol
8.5	dipenten	8.5	bütül asetat	10.9	n-amil alkol
8.9	toluen	9.3	dibütül ftalat	11.4	n-bütanol
9.2	benzen	10.4	siklo-pentanon	11.9	n-propanol
9.5	tetralin	12.1	2,3-bütülen karbonat	12.7	etanol
10.0	nitrobenzen	13.3	propilen karbonat	14.5	metanol
10.7	1-nitropropan	14.7	etilen karbonat		
11.1	nitroetan				
11.9	asetonitril				
12.7	nitrometan				

Polimer, bir gruptaki herhangi iki çözücüde çözünebilirse bu seçilmiş çift arasındaki tüm çözücülerde çözünecektir. Ayrıca sıvı karışımlarının çözünebilirlik parametresi kabaca ortalama olarak hesaplanabilir [8].

Kauri-bütanol testi verniklerde ve boyalarda kullanılan çözücülerin çözücü gücünü ölçmek için uygulanan bir testtir. 20 g kauri-bütanol çözeltisi (100 g kauri-500 g bütanol) test edilecek çözücü ile titre edilir. Titrasyona çözelti bulanık oluncaya kadar devam edilir. Mililitrede ilave edilen çözücü

hacmi, kauri-bütanol (KB) değeridir. İyi çözücülerin KB değeri yüksektir [6,7].

Kaynama Noktası ve Buharlaşma Hızı: Buharlaşma hızı, çözücülerin seçiminde çok önemlidir. Saf çözücünün kaynama noktası ya da saf olmayan çözücünün (ya da karışımın) kaynama aralığı buharlaşma hızının belirlenmesinde kullanılır [8].

Belli bir basınçta saf bir sıvının kaynama noktası sabittir [6]. Genellikle düşük kaynama noktalı sıvılar, oda sıcaklığında yüksek kaynama noktalı sıvılardan çok daha hızlı buharlaşır. Ancak kaynama noktası, sıvının daha düşük sıcaklıkta hangi hızla buharlaşacağını değil, ne zaman kaynayacağını gösterir. Özellikle alkoller kaynama noktalarına göre çok daha yavaş bir hızla buharlaşır. Çünkü onlar kuvvetli hidrojen bağı olan çözücülerdir.

Buna rağmen, kaynama noktaları çözücüyü tanımak için yeterli bir metottur [8]. Çözücüler kaynama noktalarına göre sınıflandırılabilir. Tablo 2.3 'de bu sınıflandırma görülmektedir [6].

Tablo 2.3. Kaynama Noktalarına Göre Çözücüler

Çözücüler	Kaynama Noktası
Düşük Kaynama Noktalı	100°C'nin altında
Orta Kaynama Noktalı	100°-150°C arası
Yüksek Kaynama Noktalı	150°-250°C arası
Plastifiyan	250°C'nin üstünde

Düşük kaynama noktalı çözücüler sprey ile uygulanan boyalarda kullanılır. Çünkü bunlar boya tabancası ile yüzey arasında buharlaşır ve viskozitenin yükselmesini sağlar. Yüksek kaynama noktalı çözücüler boyaya akışkanlık vermek için kullanılırlar. Boyanın akışkanlığının oldukça uzun bir süre korunması gerektiğinde tercih edilirler. Orta kaynama noktalı çözücüler, düşük kaynama noktalı çözücülerin kullanıldığı tüm boya tiplerinde kullanılır. Ancak kullanıcının çok dikkatli olması gerekir. Çünkü uygulanan boyadaki çözücü kısa sürede buharlaşacaktır [8].

Buharlaşma hızını belirlemede, No 1 Whatman filtre kağıdının kullanılması basit ve hızlı bir metoddur. 0.5 ml çözücü bu filtre kağıdına konur. Çözücünün tamamen ne kadar zamanda buharlaştığı belirlenir. Etil eter hızlı buharlaşan çözücüler için standart olarak alınır. Ancak diğer standartlarda (ksilen gibi) kullanılır. Bu metot safsızlıkları belirlemede çok faydalıdır [6].

Boyaların çoğu seyreltici içerir. Seyrelticiler genellikle çözücülerden daha ucuz alifatik hidrokarbonlardır. Seyrelticilerin ve çözücülerin buharlaşma hızı dengelenmelidir. Boyada daima yeterli çözücü olmalıdır. Boyada çok fazla seyreltici varsa polimer çöker.

Parlama Noktası ve Tutuşabilirlik: Klorlanmış hidrokarbonların dışında organik çözücüler kolaylıkla yanabilir. Böylece yanma riski organik çözücülerin kullanımına bağlıdır. Bu sıvılar ısıtıldığında, havadaki buhar konsantrasyonu alev bir-

den parlayıncaya kadar yükselecektir. Bu olayın meydana geldiği en düşük sıcaklık parlama noktası olarak bilinir [6].

Parlama noktası iki standart metottan biriyle belirlenir. Abel cihazı (kapalı kap)  $49^{\circ}\text{C}$ 'nin altında parlayan sıvılar için kullanılır.  $49^{\circ}\text{C}$  'nin üzerinde parlama noktası olan sıvılar için Pensky-Martens cihazı kullanılır.

Parlama noktaları farklı iki çözücü karışımının parlama noktası iki çözücünün parlama noktaları arasında ya da ikisinden birinin altında olabilir. Ksilen ve n-bütanol karışımı buna örnek olarak verilebilir. Çözücülerin parlama noktaları, bunlara az miktarda yanıcı olmayan klorlanmış çözücülerin karıştırılmasıyla yükseltilebilir.

Sıcaklık yeteri kadar yüksekse tutuşabilir buhar karışımı kıvılcım ya da alev olmadan da tutuşabilir. Bu olayın meydana geldiği sıcaklık kendiliğinden tutuşma sıcaklığı olarak bilinir. Yanabilirlik derecesi Tablo 2.4 'deki gibi düzenlenmiştir.

**Tablo 2.4. Çözücülerin Yanabilirlik Derecesi**

Yanabilirlik Derecesi	Parlama Noktası
Son Derece Kolay Yanabilir	$0^{\circ}\text{C}$ 'nin altında (kaynama noktası $35^{\circ}\text{C}$ 'nin altında)
Oldukça Kolay Yanabilir	$21^{\circ}\text{C}$ 'nin altında
Kolay Yanabilir	$21^{\circ}-55^{\circ}\text{C}$ arasında

**Zehirlilik:** Bazı sıvılar (benzen gibi) zehirlidir. Zehirli olmayan çözücüler ise havada belli konsantrasyonların üze-

rinde zararlı olabilir [8]. Çözücüler çözebilme özelliğine sahip olmaları nedeniyle deriden doğal yağları uzaklaştırarak deri iltihabına ve diğer enfeksiyonlara neden olurlar [6].

Amerika 'da güvenli çalışma koşulları için başlangıç limiti değerleri düzenlenmiştir. Bu limit değerler maddelerin çalışma atmosferindeki konsantrasyonlarıdır ve p.p.m. olarak belirtilir. Limit değerler sadece buhar değil, tozlar için de geçerlidir. Örneğin 1980 verilerine göre bu limit normal bir çalışma gününde ortalama olarak n-bütanol için 50 p.p.m., etanol için 1 000 p.p.m. kadardır. Çalışma ortamında bu buhar konsantrasyonu ölçülebilir [8].

Fiyat: Hidrokarbonlar (özellikle alifatikler) en ucuz çözücülerdir. Bazı esterler, fazla kullanılmayan bazı ketonlar ve nitroparafinler de en pahalı çözücülerdir [8].

### 2.3.2. Plastifiyanlar

Plastifiyan, esneklik ve uygulanabilirliği arttırmak için plastiklere ve elastomerlere ilave edilen maddedir. Genellikle plastifiyanlar, yüksek kaynama noktalı polar sıvılardır [10]. Plastifiyanlar, sadece çözücünün buharlaşmasıyla kuruyan verniklerde ve fırın boyalarının bazı tiplerinde kullanılır. Plastifiyanlar, filmin diğer bileşenleri ile tamamen uyumlu olmalıdır [6]. Esterler, şişirilmiş (yüksek viskoziteli) hint yağı, keten tohumu, soya yağı, poliesterler, klorlanmış parafinler örnek olarak verilebilir [10].

#### **2.4. Pigmentler ve Dolgu Maddeleri**

Pigmentler, yüzey kaplamasında yaygın olarak kullanılan renkli, organik ve inorganik çözünmeyen maddelerdir [4].

Pigmentler şeffaf olmayan renkli (opak) ve şeffaf olmak üzere iki bölüme ayrılabilir. Renkli pigmentler tekrar kendi aralarında inorganik ve organik türlere ayrılır. İnorganik pigmentler çok eskiden beri bilinmektedir. Bunların çoğu kırmızı oksitlerdir ve halen çok kullanılmaktadır. Sentetik organik pigmentler çok yakın tarihlerde geliştirilmiştir. Çoğunun ışığa, ısıya, çözücülere ve diğer kimyasal maddelere karşı mükemmel bir dayanıklılığı vardır [5]. Titanyum dioksit, çinko sülfür, karbon siyahı, grafit, krom oksit, alüminyum gibi kimyasal maddeler pigment olarak kullanılmaktadır [4].

Boyalarda pigmentlerin seçimi, ürünün kullanım amaçlarına ve istenen renge bağlıdır. Parlaklık önemliyse, pigmentin boyadaki katı maddelere oranı düşüktür. Pigment miktarının artmasıyla parlaklık azalır. Pigment miktarı artmaya devam ederse mat boyalar elde edilir.

Şeffaf pigmentler parlaklığın azalmasını sağlamak için kullanılır. Çünkü bunların fiyatı renkli pigmentlerden daha düşüktür [5].

Pigment Hacim Konsantrasyonu (PHK) çok önemli bir kavramdır [4]. PHK, renkli reçinenin birim hacmindeki pigment hacminin fraksiyonudur [7].

$$PHK = \frac{V_p}{V_p + V_b}$$

$V_p$  : Boyadaki pigmentin hacmi

$V_b$  : Boyadaki uçucu olmayan bileşenlerin hacmi

PHK parlaklık, yansıtma, reolojik özellikler, yıkanabilirlik ve dayanıklılık gibi faktörleri kontrol eder. Farklı boyalar için PHK oranları farklıdır. Bunlar Tablo 2.5 'de görülmektedir.

Tablo 2.5. Farklı Boyalar İçin Uygulanan PHK Oranları

Boya	%PHK
Mat Boyalar	50-75
Yarı Parlak Boyalar	35-45
Parlak Boyalar	25-35
Binaların Dış Kaplama Boyaları	28-36
Metal Primerler	25-40
Tahta Primerler	35-40

Pigment ilavesine, film özelliklerini daha iyi hale getirmek için kritik pigment hacim konsantrasyonuna (KPHK) kadar devam edilir [4]. KPHK değeri optimum bir değerdir. KPHK değerinin üzerindeyken filmin özelliklerinde ani değişimler olur [7]. Film pürüzlü hale gelir. Bu, boyanın havadan etkilenmesine, aşınma dayanıklılığını ve esnekliğini kaybetmesine neden olur [4]. KPHK, pigmentlerin yağ tarafından adsorblanma değeri ve yoğunluğu ile ters orantılıdır [7].

Çoğu inert madde katkı maddesi olarak boyaların bileşi-



minde yer alır. Katkı maddeleri, pigment fiyatını düşürmek, örtme ve hava etkilerine karşı direnme gücünü arttırmak için kullanılır. Bu gücü pigment tanecik büyüklüğünü tamamlayarak oluşturur. Aynı zamanda kıvamı ve çökelmeyi de düzenler. Çin kili, talk, asbest, silika, tebeşir, jips, mika, barit, blank fiks katkı maddeleri olarak kullanılır.

Pigment veya katkı maddelerinin görevi sadece renkli, estetik görünümlü bir yüzey sağlamak değildir. Boyadaki katı partiküller çoğu zararlı ışığı yansıtır ve böylece boya ömrünün uzamasına yardımcı olurlar.

Bunlara ek olarak, pigmentler toksik olmamalı ya da toksikliği en düşük düzeyde olmalıdır. Sonuç olarak pigmentler film yapıcı maddeler tarafından ıslatılmalı ve maliyeti düşük olmalıdır [4].

## **2.5. Kurutucular ve Antioksidanlar**

Kuruma süresi, kullanılan asit tipine bağlı olarak boya içindeki yağ asit miktarının azalmasıyla, kısalır. Yağlı reçine boyalarının kendiliğinden oksidasyonu küçük konsantrasyonlardaki kurutuculara bağlıdır. Kurutucular, çapraz bağlanma reaksiyonu için katalizör olarak davranırlar. Bu katalizör kimyasal reaksiyon hızını arttıran ek bir maddedir. Kurutucu ağır bir metalin (kurşun, mangan ya da kobalt gibi) organik tuzu ve organik bir asididir. Kurşunun toksit olması nedeniyle zirkonyum gibi diğer ağır metaller onun yerini almıştır. Değerliği birden fazla olan metal tuzları sertleşme reaksiyo-

nu için oksijen taşıyıcıdır [3].

Antioksidan, yağlara ya da yağ içeren boyalara eklendiğinde oksidasyon ve kurumayı önleyen veya geciktiren maddedir [2]. Bu tür maddeler, zincir başlatıcı radikallerle ya da büyümekte olan zincir radikaller ile reaksiyon vererek, bunları radikal olmayan moleküllere veya etkinliği çok düşük olan başka radikallere dönüştürürler. Antioksidan olarak değişik türde bileşikler kullanılmaktadır. Kinonlar, aromatik nitro bileşikleri antioksidanlara örnek verilebilir [9].



### 3. FIRIN BOYA TURLERİ

Fırın boyalar, genellikle endüstride optimum sertlik, esneklik, yapışma, kimyasal dayanıklılık ve mukavemette tamamen sertleşmiş filmin hızlı gelişimini elde etmek için kullanılan boyalardır [5].

Reçine karışımlarının ve belli reçine tiplerinin yağ katmanlarına ısı uygulanması çapraz bağ reaksiyonunu hızlandırır ve filmin sertleşmesi çoğu kez birkaç dakika içinde hızla gerçekleşir. Bu, küçük parçalardan otomobil gövdesine kadar çeşitli üretim maddelerinin üretim hattında boyanmasını ve sertleşmesini sağlar [6]. Bu fırınlama reçineleri çok iyi dayanıklılık verir [5].

Fırınlama, hava kurumalı dekoratif ve koruma amaçlı boyalarda kullanılan uzun yağlı reçine türlerine uygulanamaz. Uzun yağlı reçinede yağın reçineye oranı yüksektir.

#### 3.1. Primerler

Primerler, çok katlı kaplamalarda yüzeye uygulanan ilk kaplamadır [7]. Endüstriyel fırınlama primerlerinin temelini kısa/orta yağ uzunluğunda saf veya modifiye edilmiş alkidler oluşturur. Yaygın kullanılan kırmızı oksit/çinko kromat primer örnek olarak verilebilir. Spesifik gravitesi 1.39, hacimce katı oranı %35, PHK değeri %42.7 olan primerin bileşimi Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kırmızı Oksit/Çinko Kromat Primer Formülasyonu

Bileşenler	%(Ağırlıkça)
Kırmızı Demir Oksit	29.0
Çinko Kromat	8.2
Çinko Oksit	1.9
Öğütülmüş Talk	2.4
Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat	1.9
VT Alkid (%50 katı)	31.5
Aromosol H*	16.6
Ksilen	8.5

\* Çökmeyi önleyici maddelerin ticari ismi

Bu primer çelik malzeme üzerine uygulanır ve 120°C 'de 30 - 45 dakika fırınlandığında sert, yapışık bir film oluşturur.

Bu formüldeki pigmentler çinko fosfatla yer değiştirebilir. Çoğu boyama sistemlerinde renksiz primerlerin kullanımı avantajdır. Önemli bir korozyon sorunu yoksa titanyum dioksit şeffaf pigment olarak kullanılabilir. Renk bozulmalarını önlemek için alkid/amino bileşimleri tercih edilir.

Kaplanan yüzeyin zorlu koşullarla (sıcak deterjanlar gibi) karşılaşma ihtimali varsa, alternatif olarak melamin/epoksi bileşimi kullanılabilir. Tablo 3.2 'deki primerin temel bu tür bir reçinedir. Bu primerin spesifik gravitesi 1.33, hacimce katı oranı %36.7 ve PHK değeri %42.4 'tür. Melamin/epoksi primer, 140°C 'de yaklaşık 10 dakika fırınlandığında sert yapışan ve dayanıklı bir film oluşturur [6].

Tablo 3.2. Melamin/Epoksi Esaslı Primerin Formülasyonu

Bileşenler	%(Ağırlıkça)
Titanyum Dioksit	14.8
Sabit Beyaz (Blank Fiks)	13.6
Öğütülmüş Talk	13.6
Beetle BE649*	29.2
Ksilen	25.3
n-Bütanol	3.5

\* Melamin/epoksi reçinenin ticari ismi

### 3.2. Son Kat Boyalar

Fırın boya lar ı parlaklık, esneklik, yapışma, kimyasal dayanıklılık gibi ihtiyaçların derecesine göre çok sayıda reçine bileşiminden üretilebilir. Hızlı hava kurumalı boyalar, bazı durumlarda pratik olmakla beraber, genellikle fırınlama tipleri ile karşılaştırıldığında fırınlamanın verdiği kaliteyi sağlayamazlar.

#### 3.2.1. Alkid/Amino Reçineler

Alkid reçineler, boya endüstrisine uygun en geniş sentetik reçineler grubunu meydana getirir ve tüketimi diğer reçinelerden daha çoktur [6].

1900 'lerin başında Watson Smith gliserin ve ftalik anhidridi kondense etti. Bunun sonucunda, ilk kondenzasyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda kondenzasyonla sertleşen lineer gliptal reçineleri oluşturdu. 25 yıl sonra Kienle dihidrik alkol (etilen glikol) ya da trihidrik alkol (gliserin gibi) ve doymamış yağ asidinin (linoleik) kondenzasyonuyla lineer reçineleri (alkid) üretti. Bu reçineler reaktanlar-

daki yağ miktarlarına göre kısa-, orta-, uzun-yağ reçineleri olarak isimlendirildi [7].

Alkidler polihidrik alkoller ile polibazik asitlerin tüm esterifikasyon ürünlerini içeren poliesterler grubunun büyük bir bölümünü meydana getirir. Molekülde monobazik yağ asidi içeren diğer poliesterlerden farklıdırlar. Çoğu yağ ile modifiye edilmiş alkidler olarak tanımlanabilir. Monobazik yağ asidinin yapısı ve çoğu kez miktarı reçinenin kuruma özelliklerini belirler [6].

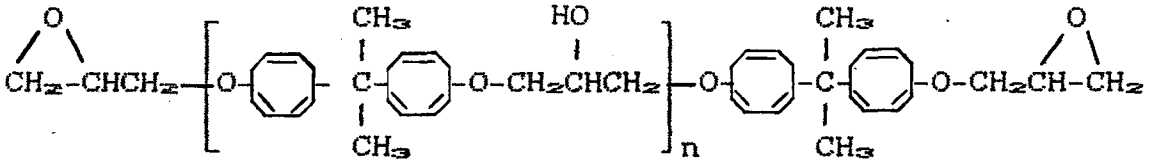
Üre ya da melaminin, formaldehit ile kondenzasyon ürünleri amino reçineler terimi ile tanımlanır. Üre-formaldehit ve melamin-formaldehit ürünlerinin reaksiyonları Holzer, Ludy ve Goldschmidt tarafından 19.yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. 1908 'de, Einhorn ve Hamburger primer (monometilolüre) ve sekonder (dimetilolüre) reaksiyon ürünlerini ayırmıştır. Üre-formaldehit reçinelerin 1920 'e kadar, melamin-formaldehit reçinelerin 1935 'e kadar patenti alınamamıştır [7].

Üre ya da melamin reçineler alkidler ile uyumludur. Kurumayan alkidler amino reçineler ile film yapıcı olarak kullanılır. Bu film fırınlanarak reçineler arasındaki gerekli çapraz bağ oluşturulur [6].

### 3.2.2. Epoksi Reçineler

Bu reçineler soğuk sertleşme ya da fırınlamayla amino, fenolik reçineler, poliaminler, poliamidler ve izosiyanatlar-

la çapraz bağlanabilirler [6]. Endüstriyel kaplamalar için en yaygın epoksi reçine, bisfenol-A ve epiklorohidrinden elde edilir. Bu tür epoksi reçinenin moleküler yapısı aşağıda görülmektedir [11].



Epoksi Reçine

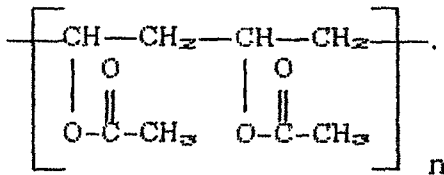
Epoksi reçineler fırınlama ile sertleşen ürünler elde etmek amacıyla amino (özellikle melamin-formaldehit) ve fenolik reçineler ile reaksiyona girebilirler. Bu reçineler (amino ve fenolik reçineler) fırınlamayla mükemmel yapışma, kimyasal dayanıklılık ve esneklikte filmler oluştururlar [6]. Fenolik epoksi kaplamalar 150-205°C 'de fırınlanmalıdır [11]. Amino epoksi kaplamaların dayanıklılığı fenolik epoksi türlerinden önemsiz derecede azdır. Ancak daha iyi renk özelliği nedeniyle daha yaygın olarak kullanılır. Melamin (özellikle HMMM) reçinelerin bileşimleri çok soluk ve dayanıklı filmler oluştururlar. Çamaşır makinaları gibi eşyaların beyaz boyalarında kullanılırlar. Fenolik tipler, teneke kutu ve varillerin içinin kaplanmasında olduğu gibi rengin daha az önemli olduğu yerlerde kullanılır.

Epoksi reçinelerin poliaminler ya da poliamidler ile oda sıcaklığındaki nispeten yavaş reaksiyonunda epoksi reçinelerin sertleşmesi ısı uygulanmasıyla oldukça hızlandırılabilir.

Epoksi reçine kaplamalar iyi kimyasal dayanıklılıkları ve kabul edilebilir uygulama özellikleri nedeniyle çok popülerdir. Bisfenol-A ve epoksi kaplamaların olumsuzlukları güneş ışığına ve oksitlenen taşıyıcılara karşı zayıf dayanma gücüdür. Bu kaplamaların faydalı ömrü de sorun olabilir. Kaplamadaki katıların ve karışım sıcaklığının yükselmesi kaplamanın faydalı ömrünü kısaltır [6,12].

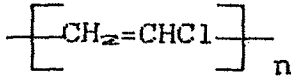
### 3.2.3. Vinil Reçineler

Vinil reçineler, vinil grubuna ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) sahip bileşenlerin polimerizasyonu sonucu oluşan sentetik reçine sınıfıdır. Genellikle vinil reçineler termoplastik, kokusuz, tatsız, renksiz, tutuşmaz veya yavaş yanan maddelerdir [2]. Polivinil asetat (PVA) ve polivinil klorür (PVC) kopolimerleri bunların en verimlileridir. Mükemmel sert ve esnek filmler meydana getirirler. Fakat bu filmler  $150^\circ\text{C}$  'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanıklı değildir. Bu filmler yağlara, suya, çoğu kimyasallara ve çözücülere karşı dayanıklıdır. Bunlar astarlarda, kimyasal maddelere dayanıklı boyalarda kullanılır.



PVA





PVC

PVA ve PVC kopolimerler aromatik hidrokarbonlarda, esterlerde, ketonlarda ve klorlanmış hidrokarbonlarda çözünür [6]. Dezavantajları bunlardan hazırlanan verniklerin nispeten düşük katı içeriğidir [13]. Çözelti %15-30 katı içerir. Bunun sonucu olarak kabul edilebilir film kalınlıkları veren çok katlı sistemlere ihtiyaç duyulur. Kaplama özelliği kaplama kalınlığının fonksiyonudur [6].

#### 3.2.4. Plastisoller ve Organasoller

Plastisoller, polivinilklorürün uygun plastifiyandaki dispersiyonlarıdır. PVC 'nin çözücülerde çözünürlüğü oldukça sınırlıdır. Bu maddeler renklendirilebilir. Ancak kullanılan pigmentlerin 171°-193°C fırınlama sıcaklığına dayanıklı olması gerekir. PVC normal sıcaklıkta plastifiyanda çözünmez. Fırınlama sıcaklığında PVC plastifiyanı absorblar ve sürekli bir film meydana getirmek için yeteri kadar yumuşak hale gelir [6]. Plastisoller genellikle herhangi bir çözücü içermez. Sonuçta kabarcık olmaksızın ince filmler elde edilir [13]. Böyle filmler son derece dayanıklıdır. Ancak filmlerin metale yapışması çok zayıftır. Genellikle epoksi primer üzerine uygulanır.

Organasoller, PVC 'nin plastifiyanda ve çözücüde disper-

siyonlarıdır. Organasoller renklendirilebilir ve plastisollerden daha ince ve pürüzsüz kaplamalar oluştururlar. Fırınlama koşulları plastisollere benzer. Plastisoller ve organasoller kuvvetli aşınmanın (ağır test ekipmanları ve ofis mobilyalarındaki gibi) karşılaşıldığı yerlerde ve sık sık da bobin kaplama proseslerinde kullanılırlar [6].

### 3.2.5. Su Esaslı Boyalar

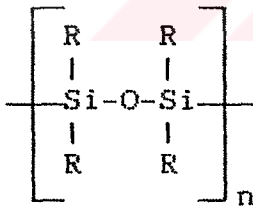
Su esaslı boyalar, önemli miktarda su içeren kaplamalar olarak tanımlanır. Gerçekten böyle kaplamalar çözücüleri ve çözünmeyen süspansiyonları (emülsiyon ya da lateks boyalar) içerirler [14].

Reçineler suda çözünmez. Bu nedenle sulu sistemlerde dağıtılmış boyalar taşıyıcıda tekrar çözünmeyen film tabakaları oluşturur. Bununla beraber, kaplama cam geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) üzerinde yapılmadıkça sürekli olmayacaktır. Cam geçiş sıcaklığı, sıcaklık arttırıldığında camsı polimerin esnek hale geldiği sıcaklıktır. Bazı bilim adamları minimum film oluşma sıcaklığı terimini tercih ederler. Bu sıcaklık genellikle non-polar reçineler için  $T_g$  'den yüksek ve polar reçineler için  $T_g$  'den düşüktür [7].

Çoğu polimer emülsiyonları hava kurumalıdır. Ancak fırınlama, çeşitli metotlarla uygulanan suda çözünen sistemlerin, sertleşme metodudur [6]. Böyle kaplamalar kullanıldığında oluşan filmin parlaklığı çok iyidir. Su esaslı epoksiler örnek olarak verilebilir [14].

### 3.2.6. Polisisiloksan Reçineler

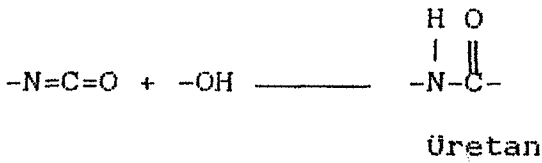
Polisisiloksanlar kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen ve ana zincirlerde karbon atomu içermeyen polimerlerdir [9]. Silisyum polimere termal sağlamlık (stabilite) verir [12]. Polisisiloksanlara memnun edici bir sertleşme için 200°-230°C sıcaklık bölgesi gereklidir. Bunlar yüksek sıcaklığa dayanıklılık gerektiğinde kullanılır [6]. Bu koşullarda karbon yanar. Bu filmler genellikle alüminyum tozu ya da bazen grafit ile renklendirilir [12]. Alüminyum ile renklendirildiğinde 600°C 'e kadar dayanıklılık sağlar. Bu sıcaklığa ulaşılmadan önce reçine bozunmuş ve alüminyum yüzeye çökmüştür [6]. Bu kaplamaların amacı estetik değil, soğuma olduğunda çelik yüzeyi korumaktır [12]. Bu boyalar egzost borularında ve çelik şömüne bacalarında kullanılır.



Polisisiloksan (R: Alkil Grubu)

### 3.2.7. Poliüretanlar

Bu polimerlerin temel oluşumu aktif hidrojen grubu içeren bileşenler ile izosiyanat grubunun (-NCO) reaksiyonudur. Hidrojen atomu izosiyanat grubunun azot atomunu kendine bağlar. Poliesterler, alkidler, epoksiler, akrilikler, su gibi sayısız kimyasal maddede hidrojen atomu vardır. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Polieter trioller (polipropilen glikol ile gliserinin reaksiyonu ile hazırlanır) izosiyanatlar ile normal poliesterlerden daha yavaş reaksiyona girer. Aşırı di-izosiyanat ortamında polimer çözültisi oluşur. Bu maddenin filmi atmosferik nem ile reaksiyona girer. Böylece çapraz bağ oluşur [6]. Bunlar nemle sertleşen poliüretanlardır.

Nemle sertleşen tipler hariç poliüretanların iki bileşeni vardır. Bunlarda biri temel, diğeri aktiviteyi sağlayan bileşendir. İlki genellikle -OH grubu olan renklendirilen reçine, ikincisi ise izosiyanattır. Bunlar aromatik ya da alifatik yapıda olabilir. Bu seçim son derece önemlidir. Aromatik izosiyanatlara dayandırılan poliüretanların aşınmaya, çözücülere ve sayısız kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı iyidir. Ancak oluşturdukları yüzeyler epoksiler gibi güneş ışığında bozulur. Diğer yandan alifatik izosiyanat filmlerin, ultraviyole ışığa karşı mükemmel bir dayanıklılığı vardır [12].

Poliüretanlar soğukta sertleşebilir olmalarına rağmen sertleşme prosesi fırınlamayla hızlandırılabilir. Bu, sertliği ve filmin genel dayanıklılığını arttırır. Ancak sararmaya neden olur. Genellikle poliüretanlar 150°C 'e kadar dayanıklıdır. Fırınlanmış boyalar kimyasal maddelere ve çözücülere dayanıklılık ve yüksek derecede yapışma gösterir [6].

Alifatik poliüretanların havaya karşı dayanıklılık özelliği onların epoksilerin üzerine ince dış kaplama olarak kullanımını sağlar [12]. Ayrıca poliüretanlar tankların ve depoların iç yüzey kaplamalarında ve çelik için korozyon engelleyici primer olarak kullanılır [6].

### 3.2.8. Fırınlanan Fenolik Reçineler

Fırınlanan fenolik reçineler, reçine çözücülerde çözünmez olmadan önce polimerizasyon reaksiyonu bitirilmiş alkali katalizlenmiş reçinelerdir. Bu reçineler alkolde çözelti olarak hazırlanır. Çoğunlukla renksiz formda uygulanır ve polimerizasyon reaksiyonunu tamamlamak için fırınlanır. Filmleri çözücülere ve korozyona karşı oldukça dayanıklıdır. Bu reçineler teneke kutular, variller için astar olarak kullanılırlar [6].

### 3.2.9. Termoset Akrilik Reçineler

Termoset veya çapraz bağlı akrilikler, akrilik olmayan reaktif polimerler ile metakrilat ya da akrilat esterlerin karıştırılmasıyla elde edilir. Kullanılan en yaygın çapraz bağlama araçları epoksi, üre veya melamin-formaldehit ve vinil reçinelerdir. Akrilik modifikasyonu, yalnızca akrilik olmayan bileşenin renk, parlaklık özelliklerini ve ultravioleeye karşı kararlılığını arttırmak için yapılır. Sonuçta elde edilen termoset akrilik boyalar, termoplastik akriliklerden genellikle daha sert, daha az kırılğan, ısıya ve çözücülere daha dayanıklıdır. Diğer yandan termoset akrilik boyalar, ul-

traviöle ışığa daha az dayanıklıdır. Bu boyalar yüzeye uygulandıktan sonra istenilen fiziksel özelliklerin elde edilmesi için fırınlanır.

Termoplastik akrilikler, termoplastik kaplamalara benzer. Termoplastik akrilikler yüzeye uygulandığında çözücü uçar ve pigmentle bağlayıcı kaplanan yüzey üzerinde katı film olarak birikir. Bu reçinede kimyasal değişim olmaz. Bu kaplama, çözücünün buharlaşmasını hızlandırmak için fırınlanabilir.

Temeli akrilik monomerler ile çapraz bağlanmış üre ya da melamin-formaldehit reçineler olan akrilik boyalar yaygın olarak buzdolapları, çamaşır makinaları, kurutucular, bulaşık makinaları gibi ev aletlerinin kaplanmasında kullanılır. Bu kaplamaların mükemmel yapışma özellikleri vardır [11]. Termoset akrilikler kimyasallara, sabunlara, deterjanlara karşı dayanıklıdır [6]. Bu kaplamaların nispeten düşük sertleşme sıcaklıklarında kısa sertleşme süreleri vardır. Böyle kaplamaların en büyük avantajı yüksek parlaklık, uygun renk aralığı ve güneş ışığında sararmanın az olmasıdır [11].

### 3.2.10. Toz Boyalar

Az uçucu organik içeriğinin önemi nedeniyle akrilikler, poliesterler, poliüretanlar ve epoksi reçineler gibi çoğu reçine sistemleri toz kaplamalar olarak kullanılmaktadır [7]. Bugün en gelişmiş toz kaplama ürünleri poliester ve epoksi poliester karışımlarıdır [15]. Reçine, çapraz bağlama aracı, pigment ve diğer katkı maddelerini içeren toz kaplamalar e-

lektrostatik sprey tabancalar veya akışkan yatak kullanarak uygulanır. Kaplanmış malzemeler yükseltilmiş sıcaklıklarda ısıtılarak sertleştirilir [7].

Toz boyaların esneklik, darbelere ve genellikle kimyasal maddelere karşı dayanıklılık özellikleri iyidir. Bu boyalar, sıcak ortamlara da dayanıklıdır. Toz boyalar, özellikle poli-ester tip olanlar değişken hava şartlarında rengini ve parlaklığını korumada başarılıdır [15].



## 4. ALKID/AMİNO BOYALAR

### 4.1. Alkid Reçineler

Alkid reçineler daha önceki bölümde de belirtildiği gibi polihidrik alkoller ve polibazik asitlerin reaksiyon ürünüdür. Bu tanımlama poliester reçineleri de içerir. Alkid ve poliester arasındaki fark şudur: Alkidlerde, yarı kuruyan ya da kuruyan yağlardan türetilen polibazik asit kullanılır. Yağ asidi moleküllerinde doymamış gruplar varsa; bu reçinenin, atmosferdeki oksijen ile kendiliğinden oksidasyonu ortam sıcaklığında gerçekleşebilir. Diğer yandan poliesterler için aynı şekilde oksidasyonla kuruma mekanizması geçerli değildir. Çünkü kullanılan dibazik asidin oksidasyonla çapraz bağlanmaya uygun çok az serbest doymamış grupları vardır. Poliester reçinelerin sertleşme reaksiyonu çapraz bağlanmayla başlar. Böylece poliesterler kimyasal olarak çapraz bağlanan kaplama sistemleri olarak tanımlanır.

Alkidlerin spesifik özelliklerini daha iyi hale getirmek için diğer farklı reçinelerle modifikasyonu mümkündür. Alkidlerin bahsedilen spesifik özellikleri kuruma süresi, renk kalıcılığı, neme ve kimyasal maddelere dayanıklılığıdır [11].

#### 4.1.1. Alkidlerin Genel Üretimi

Gliserinin iki molü ve ftalik anhidridin üç molü beraber ısıtılır. Devamlı ısıtıldığında karışım jele dönüşür. Sürekli ısıtma sonunda, çözünmeyen ve erimeyen bir kütle halinde reçine elde edilir. Burada, önce lineer polimer, sonra da dere-



celi olarak çok kompleks yapıya sahip çapraz bağlı polimer oluşmuştur. Bu reçine tipi genellikle bifonksiyonel asit ve trifonksiyonel poliollerden elde edilir, ancak yüzey kaplama reçinesi olarak değeri yoktur.

Büyük polimerlerin polimerizasyonu, sisteme monofonksiyonel bileşenlerin verilmesiyle kontrol edilebilir. Bu bileşenler siklo-hekzanol, n-bütanol gibi alkoller veya monobazik yağ asitleri olabilir. Pratikte monobazik yağ asidi kullanılır. Ftalik anhidrit ve gliserinden oluşan karışımla yağ asidi reaksiyona girebilir. Isıtmaya devam edildiğinde bu reçine daha az reaktif olur ve eritilebilir haldedir. Bu, alkid üretiminde yağ asit metodunun temelini oluşturur. Alkidler genellikle iki temel prosesle üretilir.

**Yağ Asit Prosesi:** Bu proses iki değişik şekilde olur.

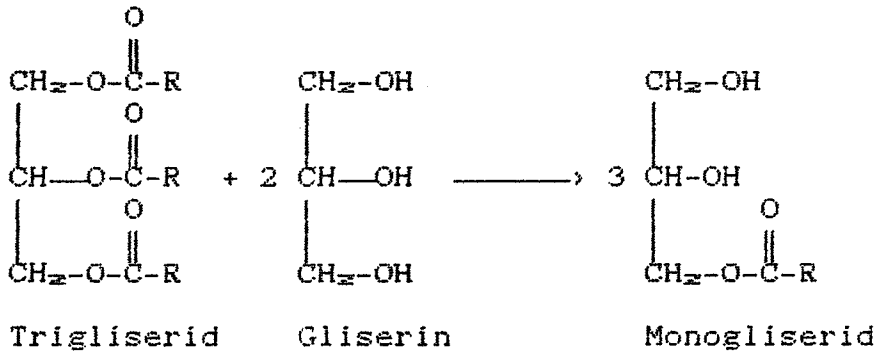
1. Ftalik anhidrit ve gliserin  $180^{\circ}\text{C}$  'de ısıtılır ve serbest hidroksil gruplarının esterleşmesi için erimiş yağ asitleri eklenir. Isıtma  $180^{\circ}\text{C}$ - $220^{\circ}\text{C}$  'de istenen asit sayısına kadar devam ettirilir. Reçinenin çözünürlük özellikleri zenginleştirilir [6]. Asit sayısı, 1 g. yağ, mum ya da reçinedeki serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gereken potasyum hidroksidin miligram miktarıdır [2]. Bu metotta köpüklenme sorun olabilir [6].

2. Alkid reçineler serbest oksijen atmosferinde azeotropik çözücü prosesi ile üretilir. Azeotropik sıvı, bileşen çözücülerin kaynama noktalarından farklı sabit bir kaynama

noktasında kaynayan iki ya da daha fazla sıvının karışımıdır [7]. Ftalik anhidrit, gliserin ve yağ asidinden oluşan üç ham malzeme az miktarda ksilen ile beraber reaktöre konur [6]. Isıtmada, ksilenin kondenzasyonu ile oluşan su sürekli olarak uzaklaştırılır [7]. Kondense olan ksilen süblimleşmiş ftalik anhidridin reaktöre geri dönmesini sağlar. Toplanan su miktarı esterifikasyonun ilerlemesini gösterir. Bununla beraber, zaman zaman asit sayısı ve viskozite kontrolleri yapılır.

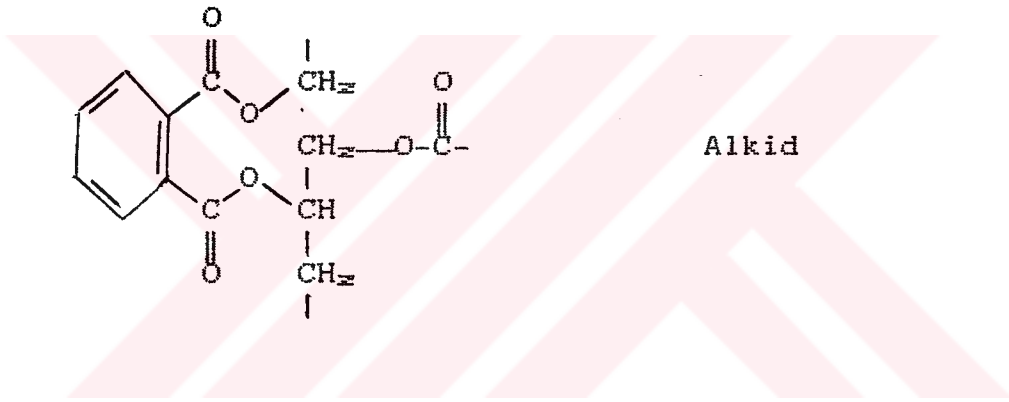
Reaktörler genellikle paslanmaz çeliktendir. Isıtma dalma ısıtıcılarla, reaktörün dışındaki ceketten sıcak yağ veya diğer bir sıvıyı geçirerek yapılabilir.

Alkoliz ya da Monogliserid Prosesi: Alkid reçinenin formasyonu, ftalik anhidrit veya yağ asidi ile gliserin ya da pentaeritritolün esterifikasyonunu kapsar. Gliserin tip alkidlerde, ftalik anhidrit ile esterleştirilen monogliseridlerin kullanılmasıyla yağ asitlerinin izole edilme gereksiniminden uzak durulabilir. Alkoliz şemaya göre gerçekleştiğinde, gliserinin gerekli miktarı ile kuruyan yağlar 250°-280°C 'de ısıtıldığında monogliseridler meydana gelir:



Karışıma ftalik anhidrit eklenir ve reaksiyon 180°-250°C 'de tamamlanır. Reaksiyon, oluşan suyun uzaklaşması için ksilen kullanımıyla desteklenir. Proses ekipmanları yağ asit prosesinde kullanılanlara benzer.

Bu proses yağ asitlerinin kullanımından daha ucuzdur. Fakat çok yönlü değildir. Yağ asit prosesi ile asitlerin yapı ve saflığında daha büyük bir farklılık mümkündür. Tek poliöl olarak pentaeritritol içermesi gereken alkidler alkoliz veya monoglisericid metodu ile üretilemez.



#### 4.1.2. Çeşitli Alkid Reçineler

##### 4.1.2.1. Kuruyan Alkidler

Bu alkidler, reçinenin kuruma ve performans özelliklerini kontrol eden doymamış yağ asitlerini içerirler. Gliserin tipteki yağ asit miktarı %25-80 arasında değişebilir. Uzun-, orta- ve kısa-yağ alkid terimi de kullanılmasına rağmen, genellikle yağ asit miktarı yüzde olarak açıklanır. Kabaca yağ asit miktarı %60 'ın üzerinde olunca uzun-, %45-60 arasında orta-, %25-45 arasında kısa-yağ alkid olarak tanımlanır.

Pentaeritritol yalnızca yaklaşık %60 ve üstünde yağ asi-

di içeren alkidlerde kullanılır. Çünkü kısa- ve orta-/kısa-yağ tiplerinin hızla jelleşme eğilimi vardır [6]. Eşit miktarda yağ asidi içeren gliserin tip alkidlerle karşılaştırıldığında, pentaeritritolün kullanımı uzun-yağ alkidlerinin daha hızlı kurumasını, daha sert, daha parlak ve parlaklığın daha kalıcı olmasını sağlar. Bu alkidlerin suya karşı direnci iyidir [11].

%60 ve üstünde yağ asidi içeren kuruyan alkidler alifatik hidrokarbonlarda çözünebilir, kuruyan yağlarla birbirlerine uygundur. %45-60 yağ asit aralığında çözünürlük için çok kuvvetli aromatik çözücü oranı gereklidir [6]. %45 yağ asit oranının altında da reçine yalnız ksilen ve nafta gibi kuvvetli aromatik çözücülerde çözünür [7]. Bunlar kuruyan yağlar ile birbirlerine uygun değildir.

#### 4.1.2.2. Dehidrate Olmuş Hint Yağı Alkidler (DCO)

Bu alkidler üretim metotları nedeniyle diğer alkidlerden farklıdır. Ham maddeler (ham hint yağı, ftalik anhidrit, gliserin) beraber olarak önce yavaş, sonra hızla 260°-270°C 'e ısıtılır. Bu koşullar altında ham hint yağı, ftalik anhidrit tarafından dehidrate olur. Dehidrasyon reaksiyonu sırasında karışımın viskozitesi düşer, fakat reçinenin polimerizasyonu başladığında tekrar yükselir.

#### 4.1.2.3. Kurumayan Alkidler

Bu alkidler, ya normal prosesde doymuş yağ asitlerinin kullanımı ile ya da etilen glikol gibi bifonksiyonel poliöl

ile adipik asit gibi bifonksiyonel asidin polimerizasyonu ile üretilir. Birinci tür alkidler daha yaygındır. Genellikle temelini hint yağı olan reçineler kullanılır. Bunlar nispeten düşük sıcaklıkta (190°-200°C) ham hint yağı, gliserin ve ftalik anhidridin ısıtılmasıyla üretilir. Kurumayan alkidler, diğer yağlardan yağ asidi veya alkoliz prosesiyle elde edilir ve genellikle kısa-yag uzunluğundadır [6].

Alkid reçineler diğer reçineler ile karıştırılarak daha iyi hale getirilebilir. Kısa yağ alkidleri ve selüloz nitrat karışımının yapışma, dayanıklılık ve parlaklık özellikleri geliştirilmiştir [7]. Bu alkidler, amino reçineler ile beraber çok sık kullanılır.

#### 4.1.2.4. Vinil Toluenlendirilmiş (VT) Alkidler

Vinil toluen ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ) katalizör varlığında ksilen çözeltilisinde ısıtılırsa, doymamış bağları olan alkid ile reaksiyona girer [6]. Vinil toluen kullanıldığında ürün, alifatik çözücülerde çözünür [7]. VT katılması yağ asit zincirinde ikili bağlarda meydana gelir. Bu yağ uzunluğunun azalmasına neden olur. Filmi çok hızlı kurur [6].

Alkid yapışmayı, filmin oluşmasını, çözücülere dayanıklılığı ve termal direnci daha iyi hale getirir. VT modifikasyonu ise tekrar kaplanabilirliği sağlar, kimyasallara ve neme dayanıklılığı arttırır. Bu tür alkidler primer olarak kullanılır [11]. Bazen tekrar kaplanması problem olabilir. Vinil toluenlendirilmiş alkidler hızlı hava kurutmalı ve endüstri-

yel çalışmalarda fırın boyalarında kullanılır [6].

#### 4.1.2.5. Polisiloksan Alkidler

Alkid reçinelerin polisiloksanla modifikasyonu, koroz-yondan korunma amacıyla yapılan kaplamalar için en çok geliştirilmiş modifikasyondur. Polisiloksan alkidler, polisiloksanlar (düşük molekül ağırlıklı polisiloksanlar gibi) ile alkidlerin kopolimerize olması ile üretilir. Bu ürünler %30 'a kadar polisiloksan içerir. Silisyum dayanıklılığı, renk kalıcılığı ve ısıya direnci oldukça geliştirilmiş polimerler elde etmeyi sağlar. Neme dayanıklılık da bu modifikasyonla büyük ölçüde düzeltilir [11]. Böyle boyalar, bazı uzun ömürlü kaplama sistemlerinin temelini oluşturur [6].

#### 4.1.2.6. Üretan Alkidler

Alkidler, kuruma hızlarını ve kimyasal maddelere, aşınmaya karşı dayanıklılığını düzeltmek için poliizosiyanatlar ile modifiye edilebilirler. Böyle reçineler, çoğunlukla mükemmel parlaklık ve parlaklık kalıcılığı gösterirler [11].

Üretan alkidlerin dayanıklı sert kaplama özellikleri gemi verniklerinde yaygın olarak kullanılmalarını sağlar. Renklendirilmiş olarak mutfak ve ofis mobilyaları gibi vurma ve aşınma dayanıklılığının gerekli olduğu yerlerde kullanılır.

#### 4.1.2.7. Tikotropik Alkidler

Modifiye edilmiş poliamid reçineler, konvansiyonel alkidler ile karıştırılarak tikotropik özellikleri olan reçineler

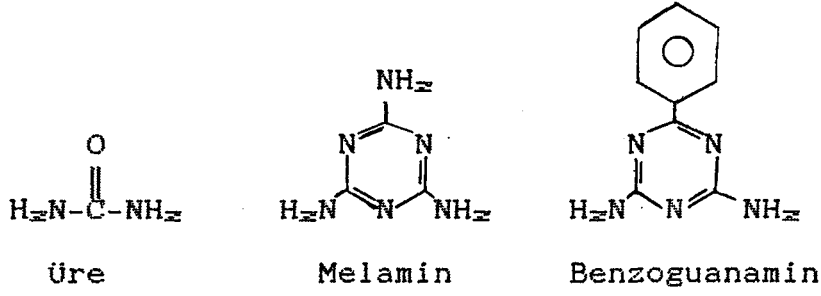
elde edilir [6]. Bu reşinenin jele benzer davranışı alkidin karbonil ve poliamidin amid grupları arasındaki hidrojen bağına yüklenmiştir. Tikotropik boyalar sonunda yarı katı veya jele benzer halde kalır. Böyle boyalar, pigmentin dibe çökmesini azaltır ve daha kalın kaplamaların uygulanmasını sağlar [11]. Tikotropik alkidler ev ve endüstriyel kullanım için son yıllarda geliştirilmiştir.

#### 4.1.2.8. Suda Çözünen Alkidler

Son yıllardaki en ilginç gelişmelerden biri suda çözünebilen alkid reşineler olmuştur [6]. Suda çözünlüğü arttırabilen polar gruplar nötralizasyon polimer segmentlerinin hidrofilik yapısını arttırır [14]. Bu polimer tipine bağılı olarak organik bazlarla yapılır, fakat genellikle tersiyer bazlar tercih edilir. Ürün suda çözümlenir, renklendirilebilir, spreyle ve daldırmayla uygulanabilir. Fırınlamayla organik baz uçurulduğunda ve çapraz bağ meydana geldiğinde film sertleşir [11].

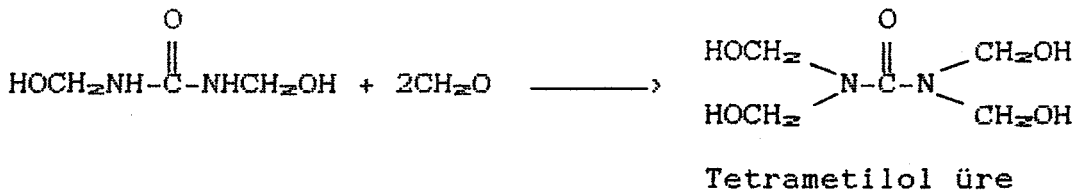
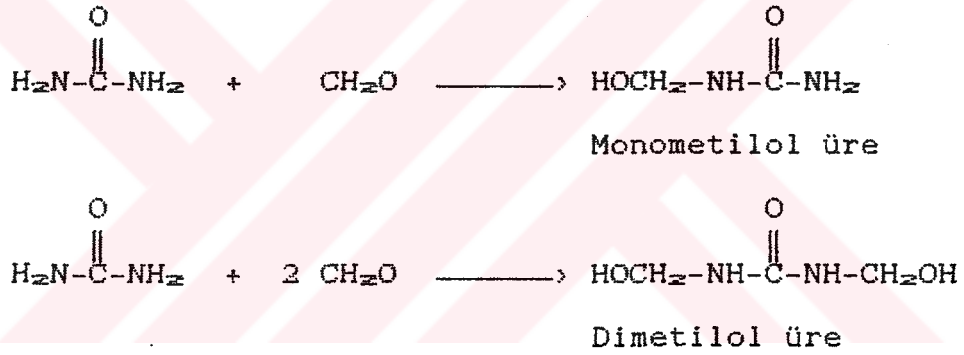
#### 4.2. Amino Reşineler

Amino reşineler, genellikle polifonksiyonel aminler veya amidlerin (üre, melamin, benzoguanamin) ilavesiyle oluşan termoset ürünleri tanımlamada kullanılır. Ticari olarak üre-formaldehit ve melamin-formaldehit reşineler en ilginç olanlarıdır [16].



#### 4.2.1. Üre-Formaldehit Reçinelerin Üretimi

Üre, az alkali koşullar altında formaldehit çözeltisi (formalin) ile ısıtıldığında, katılma metilol üreyi meydana getirerek gerçekleşir. Ürenin formaldehide oranına göre mono ya da dimetilol üre ve hatta tetrametilol üre oluşur [6, 17].

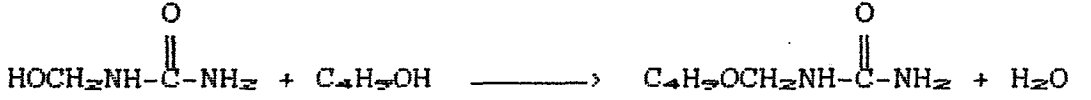


Oluşan n-metilol grupları kararlı değildir. n-Metilol gruplarının kondenzasyon reaksiyonu ftalik anhidrit, amonyum klorür gibi katalizörlerin varlığında devam eder ve lineer polimer üretilir [7, 17].

Önce suda çözünen karışım meydana gelir ve 200°-240°C'de ısıtılmaya devam edilirse hızlıca sertleşir. Renksiz, sert,



çözünmeyen reçine elde edilir. Bu reçine, kaplama malzemesi olarak degersizdir. Fakat n-bütanol gibi yüksek kaynama noktalı primer alkolün varlığında kondenzasyon gerçekleşirse metilol üredeki hidroksil grubu eterleşir:

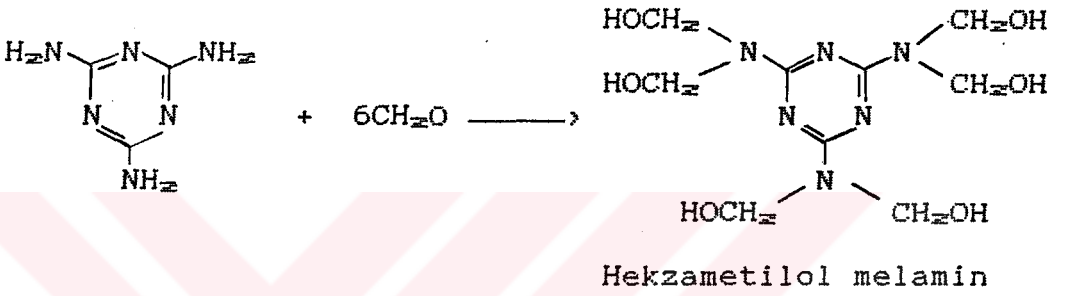


Bu eter proseslerinin polimerizasyonu ile üretilen bütillenmiş üre reçinenin çözünürlük özellikleri orjinal sert reçineninkinden tamamen farklıdır. Reçine aromatik ve bazı alifatik hidrokarbonlarda çözünür, fakat suda çözünmez. Bazı alkidler ve verniklerle karıştırılabilir. Diğer reçinelerde çözünürlük ve uygunluğu alkolün zincir uzunluğunun artmasıyla artar. Bu reçinenin filmi fırınlamayla sertleştiğinde alkolün çoğu uzaklaştırılır, ancak bir kısmı sertleşmiş filmde kalır.

Üre reçinelerin üretiminde üre ve formalin paslanmaz çelik reaktöre doldurulur. Bu reaktör karıştırıcı, kondenzasyon sistemi, su kolektörü ile uyumludur. Reaktördeki karışımın pH 'ı 8 'e ayarlanır. Kısa süre için ılıklaştırılır, bütanol fazlası ortaya çıkarılır. Bütanol ve su kolektörde destillenir ve iki tabakaya ayrılır. Üstteki bütanol tabakası reaktöre geri döner, su ise ayrılır. Böyle bir proses azeotropik destilasyon olarak bilinir. Reçinenin pH 'ı fosforik asit ilavesiyle 5 'e ayarlanır ve eterleşme meydana gelir. Sonunda reçine n-bütanolde renksiz çözelti olarak elde edilir [6].

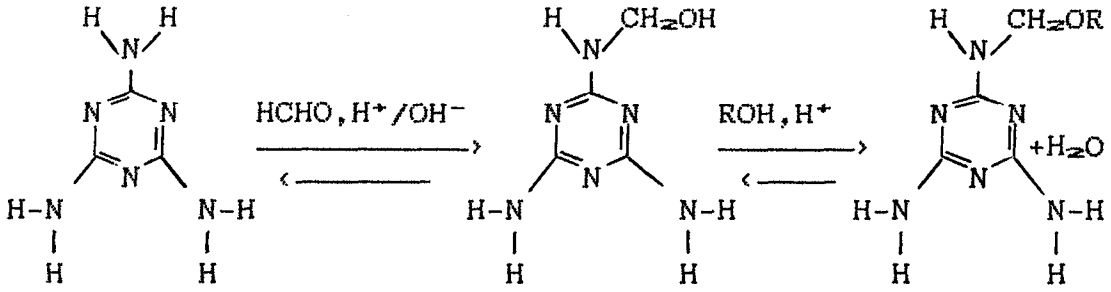
#### 4.2.2. Melamin-Formaldehit Reçinelerin Üretimi

Melamindeki amid hidrojen atomlarının metilol reaksiyonu üreninkine benzer. Bununla beraber, melaminin üç amino grubu vardır. Hafif asidik koşullar altında melamin molekülü altı formaldehit molekülü ile reaksiyona girerek metilol melaminleri meydana getirir [6,7].

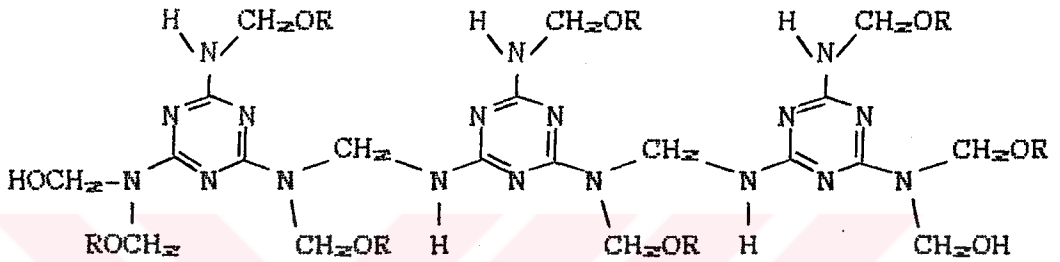


Ayrıca melamin oda sıcaklığında suda ya da formaldehidde çözünmez. Bu nedenle, melamin-formaldehit reçineler için metilol bileşikleri elde etmede yaklaşık 80°C 'de ısıtılması gereklidir [4].

Bu metilol melaminler çok reaktiftir ve mono, di, tri bileşikleri melamin birimleri arasında metilen köprüleri meydana getirmek için reaksiyona girme eğilimlidir. n-Bütanol gibi alkoller ile eterleri meydana getirirler. Bu reaksiyon genellikle reaktiviteyi sınırlamayı, çözücü ve diğer taşıyıcılarda çözünürlük kazandırmayı sağlar [6].



### Melamin/Formaldehit Reçinenin Hazırlanması



OR=n-bütoksi; izo-bütoksi; metoksi

Yüzey Kaplamada Kullanılan Alkilenmiş  
Melamin-Formaldehit Reçine [16]

Melamin-formaldehit reçinelerin üretiminde kullanılan proses, üre reçineler için kullanılanlara benzer, fakat melaminin daha büyük reaktivitesi karşısında koşullar modifiye edilir [6].

Benzoguanamin-formaldehit reçineler, melamin-formaldehit reçinelere benzer. Ancak bu reçineler, melamin reçinelerin iki katı kadar daha pahalıdır [16].

### 4.3. Alkid/Amino Reçineler

Alkilenmiş üre reçineler su beyazıdır, hem kuruyan hem de kurumayan alkidler ile uyumludur. Kurumayan alkidlerle üre reçine bileşimi fırın boyalarında çok yaygın kullanılır. İki

reçinenin birleşmesi fırınlama sırasında ürenin metilol veya bütoksi grupları ile alkidin hidroksil gruplarının eterifikasyonu ile meydana gelir [6]. Bu boya, kaplamanın solma tehlikesi olmaksızın yüksek sıcaklıklarda fırınlanabilir. Bu tür fırınlanmış boyalarda neme dayanıklılık özellikle iyidir [18].

Genel amaçlar için üre:alkid (katılar) oranı yaklaşık 1:1 kullanılır ve 120°C 'de 20-30 dakika fırınlanır [6]. Bu iki tür reçine arasındaki denge ayarlanabilir. Sertlik, üre reçine içeriğiyle orantılı olarak artar [18].

120°C 'de 30 dakika ya da 240°C' de 3.5 dakika fırınlanan tipik bir alkid/üre-formaldehit boya Tablo 4.1 'de görülmektedir. Bu boyanın spesifik gravitesi 1.14, hacimce katı oranı %35, PHK değeri %19 'dur.

**Tablo 4.1. Alkid/Üre-Formaldehit Boya Formülasyonu**

Bileşenler	% (Ağırlıkça)
Rutil Titanyum Dioksit	23.1
Üre-Formaldehit Çözeltisi (%53)	25.7
Kurumayan Alkid Çözeltisi	28.2
Aromosol H*	4.7
Ksilen	16.3
n-Bütanol	1.2
Etil Laktat	0.8

\* Çökmeyi önleyici maddenin ticari ismi

Melamin reçineler, bazı epoksi reçineler ve termoset akrilik ile olduğu gibi kuruyan ve kurumayan alkidler ile karıştırılabilir. Melaminler alkidin daha büyük miktarlarına ürelerden daha çok tolerans gösterirler [6]. Genellikle kullanılan alkid:melamin-formaldehit katı reçine oranı 4:1 (ağırlık-

ça) 'dir. Kurumayan alkidlerin ve melamin-formaldehit reçinelerinin karışımı, yüksek parlaklıkta ısı ve kimyasal maddelere karşı yüksek derecede dayanıklı olan boyalar meydana getirir [13]. Bu boyaların havaya karşı dayanıklılığı mükemmeldir. Alkid/melamin-formaldehit boyalar ürelerden daha düşük sıcaklıklarda sertleştirilebilir. Alkid/melamin-formaldehit boya formülasyonu Tablo 4.2 'de görülmektedir. Bu boyanın spesifik gravitesi 1.16, hacimce katı oranı %38.3, PHK %17 'dir.

**Tablo 4.2. Alkid/Melamin-Formaldehit Boya Formülasyonu**

Bileşenler	% (Ağırlıkça)
Rutil Titanyum Dioksit	22.5
Beetle BE 615*	15.0
Synolac 9063X **	45.0
Ksilen	17.5

\* Melamin-formaldehit reçinenin ticari ismi

\*\* Alkid reçinenin ticari ismi

Tablo 4.3 'de alkid, alkid/üre-formaldehit ve alkid/melamin-formaldehit bileşimlerinin oluşturdukları filmlerinin özellikleri görülmektedir [16].

Metillenmiş melaminler beklenen uygunluk ve maliyette bütillenmiş tiplerden daha iyi ilerleme göstermiştir. En yaygın kullanılan bu tip reçinelerden biri çok uçucu olan hekzametoksimetilmelamin ( HMMM ) 'dir. Epoksi reçineler ile HMMM bileşimi, fırınlamayla önemli parlaklık kalıcılığı ve ısıya, deterjanlara, tuz çözeltilerine, neme dayanıklı kaplamalar oluşturur [6].

**Tablo 4.3. Alkid/Amino Reçine Kaplamaların Film Özellikleri**

	Alkid	Alkid + U/F**	Alkid + M/F***
Sertleşme Eğilimi	■	□	□
Filmin Sertliği	■	□	⊗
Kimyasallara Dayanıklılık	■	□	⊗
Suya Dayanıklılık	■	□	⊗
Filmin Yapışması	⊗	□	□
Filmin Esnekliği	□	■	■
Renk { Başlangıçta	□	⊗	⊗
	■	□	⊗
Fırınılamadan Sonra	□	■	⊗
Dış Etkenlere Dayanıklılık	□	■	⊗

\* U/F : Üre-Formaldehit Reçine

\*\*\* M/F : Melamin-Formaldehit Reçine

■ Zayıf

■ Başarısız

□ İyi

⊗ Mükemmel

Alkid/amino reçineler bazen buzdolapları, çamaşır makineleri ve diğer ekipmanlar için kullanılan boyanın temelini oluşturmuştur. Ancak son yıllarda epoksi reçine önemli oranlarda kullanılmaktadır. Epoksinin yapışma ve boyanın genel dayanıklılık kalitesini yükseltme etkisi vardır. Alkid/amino bileşimlerine melamin/epoksi reçinelerin ilavesi yapılabilir.

Fakat kimyasal ve çözücülere direncin yüksek olması için melamin/epoksi yalnız kullanılabilir.

Fırınlamada yüksek performanslı endüstriyel kaplamalar oluşturmak için HMMM ve poliester karışımı kullanılır. Yüksek katılı bu kaplamalar ender bir dayanıklılık, renk kalıcılığı ve mekanik özellikler gösterir. Bunların, geleneksel alkid sistemlerini çok iyi hale getirmesi istenir ve otomobil boya kaplaması olarak kullanımı önerilir [6].



## 5. BOYA KALİTESİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

### 5.1. Boyaların Kuruma Prensipleri

Boya filminin kuruması boya içerisindeki bağlayıcının yapısı nedeniyle farklı mekanizmalar ile olur. Bu mekanizmalar aşağıda anlatılmaktadır.

1. **Termoplastik Reşineler:** Termoplastik reşineler, yüksek sıcaklıklarda yumuşamalarıyla tanımlanır. Termoplastik boya sistemlerindeki reşineler genellikle kopolimer ya da terpolimerler olmalarına rağmen, moleküler yapıları kimyasal olarak çapraz bağlanan veya kendiliğinden oksitlenen kaplama sistemleri gibi çapraz bağlanamazlar. Bağlayıcı uygun çözücüde çözünür, pigment ve boya yapısındaki diğer bileşenler ile karışır ve bağlanır [11]. Genellikle eritilebilir veya çözünebilir tüm polimerler lineer bir yapıdadır [18]. Bu boyalar uygulandığında çözücü uçar ve pigmentle bağlayıcı katı film olarak kaplanan yüzey üzerinde birikir. Kolloid olmalarına rağmen nispeten lineer molekül parçalarının karışıklığı tabaka etkisini sağlar. Renklendirme ve uygun kalınlık ile tabaka etkisi kullanılan reşine sisteminin karakteristik olarak neme ve kimyasal maddelere dayanıklılığını sağlar.

Korozyondan koruma için çok kullanılan termoplastik reşineler viniller, klorlanmış kauçuklar, termoplastik akrilikler, bitümlü reşineler (kömür katranı ve asfalt) 'dir. Her reşine tipinin kendi karakteristik özellikleri, spesifik dayanıklılıkları vardır. Uygulama ve kurumadan sonra reşinede kimyasal değişim olmaması nedeniyle reşine boya içinde çözün-



düğü çözücü ile karşılaşırrsa uygulanan kaplama tekrar gözünecektir. Böyle kaplamaların orjinal çözücüye veya bu reçine için eşdeğer çözücülüğü olan çözücülere karşı dayanıklılığı yoktur. Bununla beraber, bu özellik bir dezavantaj değildir. Bu kaplamaların çözücülere dayanıklılıkları az olmasına rağmen, böyle kaplamalar seyrek olarak çözücü yüklü bir atmosfer ile karşılaşır. Ayrıca bu kaplamaların havaya, aside, neme dayanıklılığı iyidir [11].

Kuruma olayı, boya tabakasından çözücünün buharlaşmasını ve kurutulan tabakadan çözücü buharının ayrılmasını içerir. Buharlaşma endotermik bir prosestir. Isı sisteme kondüksiyon, konveksiyon, radyasyon ya da bunların birkaçı ile sağlanır. Bu proses makroskobik dengeler kullanılarak modellenir. Boya tabakasının birim alanı içinde toplam enerji akışı ( $q_t$ ) kondüksiyon (iletim), konveksiyon (taşınım) ve radyasyon (ışınım) 'dan sonuçlanan akışların toplamıdır.

$$q_t = q_{\text{kondüksiyon}} + q_{\text{konveksiyon}} + q_{\text{radyasyon}}$$

Bazı uygulamalar için kondüktif ve radyoaktif ısıtma yararlı tekniklerdir. Konvektif ısıtma, çözücü buharlaşması için gerekli enerjiyi sağlamada yeterli değildir. Ancak konvektif kurutma boya tabakası yüzeyinden çözücü buharının uzaklaşmasını sağlayan tek ısıtma biçimi olması nedeniyle yaygın olarak kullanılır.

$$\text{Konvektif ısıtma hızı} = q_{\text{konvektif}} = Q = hA\Delta T$$

$$\text{Çözücü buharlaşma hızı} = Q / \lambda$$

$Q$  : Birim zamanda ısı akımı (J/s)

$\lambda$  : Çözücü buharlaşma ısısı (J/kg)

$h$  : Isı transfer katsayısı (J/m<sup>2</sup> s°C)

$\Delta T$ :  $T_1 - T_2$ , yüzeydeki tabaka ile hava arasındaki sıcaklık farkı (buharlaşma için hareket kuvveti) (°C)

$T_1$ : Kurutma ortam (havasının) sıcaklığı (°C)

$T_2$ : Kurutulan madde sıcaklığı (°C)

$A$  : Kurutucu alanı (m<sup>2</sup>) [19].

**2. Çapraz Bağlanan Termoset Reçineler:** Çapraz bağlanma reaksiyonları, üç boyutlu ağ yapının oluşumu için bir araya getirilen zincirleri olan çözünmeyen ve erimeyen polimerlerin oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonlardır [17].

Kaplamalar kimyasal olarak sertleştirilir ve sonra dayanıklılık özelliklerini ya kopolimerler ya da nemle olan kimyasal reaksiyonları sonucu kazanırlar. Epoksileri, doymamış poliesterleri, üretanları içeren kopolimerizasyonla kimyasal olarak çapraz bağlanan kaplamalar örnek olarak verilebilir. Kimyasal olarak sertleşen kaplamalar nemle sertleşen poliüretanları da içermektedir.

Kimyasal çapraz bağlanmanın temelini düşük molekül ağırlıklı reçinenin kullanıldığı boyaların formülasyonu oluşturur. Bunlar karıştırıldığı, uygulandığı ve havanın nemi ile veya bileşen ile reaksiyonu gerçekleştiği zaman çapraz bağlı, çok büyük üç boyutlu moleküler yapı oluşur.

Temeli kimyasal olarak değişen bağlayıcılar olan kapla-

malar asitlere, alkalilere ve neme dayanıklılıkları mükemmel olacak şekilde formüle edilebilir. Genel kural olarak kaplanmanın esneklik ve şertliği moleküler uzunluk artarken artar. Benzer olarak, makromolekülde çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla neme ve kimyasal maddelere dayanıklılık da artar. Moleküldeki reaksiyona girmemiş kısım (reaktif kısım) kaplanmanın kimyasal, nem ve termal dayanıklılığını azaltabilir.

Molekülün çapraz bağlanma hızı yalnız reaksiyona giren kısma değil, çapraz bağlanma mekanizmasına (katılma, kondenzasyon ya da serbest radikalle başlatılan çapraz bağlanma) da bağlıdır. Sıcaklık ve atmosferik nem gibi dış faktörler önemli derecede çapraz bağlanma hızını ve reaksiyonun ilerlemesini etkiler. Böylece, kimyasal olarak değişen kaplamalar uygulamadan sonra bağlanır, sonra sertleşir. Sıcaklığa (ve/veya neme) bağlı çapraz bağlanma reaksiyonuyla son sertleşme özelliklerini kazanır. Çok yüksek reaksiyon hızı, özellikle yapışkan diğer bir kaplama ile tekrar kaplanamayan çok sertleşmiş geçirgen olmayan kaplamaların oluşumuna neden olabilir.

Bu tür kaplamaların birkaç dakika içinde sertleşmesine rağmen, kaplama şiddetli kimyasal bir ortamla karşılaşmadan önce çözücünün uçmasına ve çapraz bağlanmanın günlerce devam etmesine izin verilmelidir. Genel kural olarak, böyle çapraz bağlı sistemlerin sertleşmesi, kaplama sistemi korozif koşullarla (asit ya da alkali sıçraması) karşılaşmadan önce 25°C 'de yaklaşık olarak 7 gün devam eder. Kaplama için yaygın olarak kullanılan kimyasal çapraz bağlanan bağlayıcılar epok-

siler, fenolikler ve üretanlardır [11].

### 3. Kendiliginden Oksidasyonla Çapraz Bağlanan Reçineler:

Bu kaplama türleri, atmosferik oksijenle reaksiyona girerek kurur ve sonunda çapraz bağlanır. Bu sınıftaki tüm kaplamalar çoğunlukla doymamış yağ asitlerinden meydana gelen kuruyan yağları içerir. Bu yağlar bitkisel yağlardır [11].

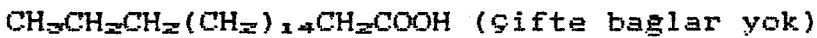
Bağlayıcıların özelliklerini etkileyen ve yapısında bulunan yağ ve yağ asitlerinin özelliklerini bilmemiz gerekir. Gliserid molekülü, aralarında  $120^\circ$  açılı olan yağ asit radikal-lerinden oluşan üç boyutlu yapıdadır [18]. Yağların başlıca görevi koruyucu filmi oluşturmak ya da oluşmasına yardım etmek ve plastikleşmesini sağlamaktır. Buna ek olarak, pigmentlerin taşınmasında araç olarak kullanılırlar [4].

Yağ asitleri, karboksil grubuna bağlı yaklaşık 16 ve daha fazla karbon atomlu uzun hidrokarbon zincirleri olan büyük bir bileşik grubunu oluşturur. Yağ asitleri genellikle düz zincirli bileşiklerdir. Doymuş ve doymamış olmak üzere iki genel gruba ayrılabilir.

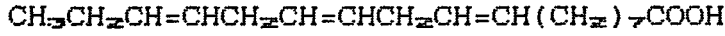
1. Doymuş : Her karbon atomunun dört değerliği tamamen doyurulmuştur.

2. Doymamış : Bir, iki ya da üç çifte bağı vardır.

Bu iki tip şöyle ifade edilebilir :

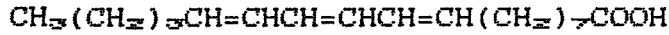


Doymuş Yağ Asidi



Doymamış Yağ Asidi

Birden fazla çifte bağ içeren doymamış asitler ya ikinci örnekteki gibi diğerlerinden izole ya da olabildiğince bir arada gruplaşmış ve yalnız bir C-C bağıyla ayrılmış olabilir. Bu ikinci durumda konjuge diye adlandırılırlar. Bu tip bir asit:



Konjuge Doymamış Yağ Asidi (Eleostearik)

Doğal gliseridler doymuş ve doymamış yağ asitlerini içerir. Doymamış yağ asitlerinin kuruma özellikleri vardır. Tablo 5.1 'de yağ asitleri görülmektedir.

Tablo 5.1. Yağ Asitleri

Asit	Formülü	Sayı	Bulunduğu Yağlar
Miristik	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	—	Kurumayan yağlar ve az miktarda da yarı kuruyan yağlarda bulunurlar.
Palmitik	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	—	
Stearik	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	—	
Araşidik	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	—	
Oleik	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	1	Bitkisel yağlar Hint yağı
Risinoleik	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	1	
Linoleik	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	2	En çok bitkisel yağlarda bulunur (haşhaş tohumu, soya, ayçiçeği ve tütün tohumu).
Linolenik	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	3	Keten tohumu, perilla Tung yağı
Eleostearik	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	3	

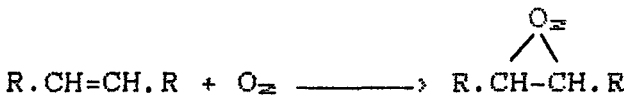
\* Çifte Bağların Sayısı

Konjuge asit gliseridlerin reaksiyona girme ve kuruma özellikleri izole çifte bağ içeren bileşiklerden daha büyüktür. Bu, konjuge doymamış eleostearik asit içeren tung yağının reaksiyona girme kabiliyetinin nedenini açıklamaktadır.

Yarı kuruyan yağlar yalnız bir ya da iki izole çifte bağları olan asitleri içerirken, keten tohumu tipi kuruyan yağlar iki ya da üç izole çifte bağları olan gliserid yağ asitlerini içerirler. Bu sınıf soya ve tütün tohumu yağlarını kapsar. Hint yağı gibi kurumayan yağlar kuruma özellikleri olmayan doymuş yağ asitlerini veya az miktarda bir çifte bağ olan asitleri içerebilir.

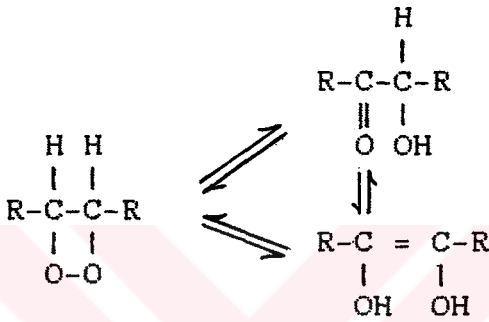
Doğal bitkisel yağlar saf gliseridleri nadiren içerir. Fakat her gliserin molekülü iki veya üç farklı asitle (doymuş veya doymamış) birleştirilebilir [6].

Çoğu araştırmacı, yağ filmlerinin kurumasında ilk adımın çifte bağlara oksijen katılmasıyla aşağıdaki denklikte görüldüğü gibi peroksitlerin oluşumuyla gerçekleştiği düşüncesindedir:



Elm, kuruma sırasında ve sonrasında yağın belli fiziksel ve kimyasal özelliklerini irdelemiştir. Film organik sıvılarla karşılaşınca şişer ve viskozitesi artar. Orjinal hazırlanmalarında non-kolloidal yağlar oksijenle karşılaşınca kolloidal sistemlere dönüşür. Oksidasyonu, yağlardan kolloidal sis-

temlerin oluşumu yeteri kadar açıklamamaktadır. Oksitlenmiş gliseridlerin polimerizasyonunun, üç boyutlu çapraz bağlı polimerlerin oluşumuyla olduğu kabul edilmektedir. Bu polimerizasyon, büyük moleküllerin oluşumu için sekonder değerler ile benzer tipte bileşenlerin reaksiyonuyla olabilir. Peroksitler aşağıdaki denklikte görüldüğü gibi tekrar düzenlenir:



Bu polimerizasyon, aşağıdaki genel formülle gösterilebilir:



Genelde, kuruma prosesi üç adımda özetlenebilir; doymamış bileşenlerin oksitlenmesi (birleşen peroksit yapıların oluşumu), bu birleşebilen bileşenlerin polimerizasyonu, koloidal sistemlerin tekrar düzenlenmesi ve jelleşme [18].

Kendiliğinden oksidasyon reaksiyonu kabaca yaş boya uygulandıktan sonra oldukça hızlı gerçekleşir ve zamanla bu hızın azalmasına rağmen, kaplamanın ömrü boyunca devam eder.

Alkidler, epoksi esterler ve üretan reçinelerin kendiliğinden oksidasyonla çapraz bağlanan kaplamaları oluşturmaları

için kuruyan yağlarla bileşimleri yaygın olarak kullanılır [11].

## 5.2. Boya Filminin Sertleşmesini Etkileyen Parametreler

Filmlerin kurummasını etkileyen başlıca üç etken vardır. Bu parametrelerin kurumaya etkileri sırasıyla anlatılmıştır.

1. **Nem:** Belli tipte kaplama malzemeleri havadaki su içeriğinden direkt olarak etkilenir. Boyaların yapısı kurumaları sırasında nem kontrolünü gerektirmektedir. Seyreltici olarak su içeren emülsiyon boyalarda hava neminin etkisi oldukça fazladır. Çünkü boya filmindeki suyun buharlaşma hızı, sıcaklık ve hava nemiyle kontrol edilir. Çözücü filmden uzaklaştıktan sonra bu kaplamaların sonraki sertleşmesi bağıl neme daha az bağlı olarak ilerler.

Suyun dışında filmde ayrılan çözücülerin buharlaşma hızı bağıl nemden etkilenmez. Çünkü sıvının buhar basıncı yalnızca sıcaklığın fonksiyonudur. Böylece havanın su içeriğini önemsemeden, hava belli sıcaklıklarda aynı miktarda çözücü tutacaktır.

Ortalama sıcaklıklarda havadaki suyun gerçek miktarı çok azdır. Yüksek sıcaklıklarda havanın su buhar içeriği büyük değerlere ulaşabilir. Yüksek sıcaklıklarda boya filmlerine, yüksek bağıl nemin etkisi önemli hale gelir. Çünkü hacimce havadaki oksijen içeriği azalacaktır. Wolff ve Zeid sıcaklık yükseltirlerse nem etkilerinin arttığını bulmuşlar, ancak nemin etkisinin önemli olmadığına karar vermişlerdir [20].



Schmutz ve Palmer, yüksek nemin yükseltilmiş sıcaklıklarda kurumayı geciktirdiğini, düşük sıcaklıklarda nem değişiminin kuruma hızına etkisinin daha az ya da farksız olmasına neden olduğunu göstermişlerdir [20].

Soğuk ve nemli fırınlarda, aşırı nem yüzeyin matlaşmasına neden olur. Fırında bağıl nemin 25-35 olması istenir [21].

**2. Sıcaklık:** Sıcaklık kontrolü, filmlerin kurummasında en önemli etkidir. Sıcaklık  $\pm 2-3^\circ$  toleransla sabit tutulmalıdır [20]. Fırın kabiniinde üniform bir ısıtmanın temini gereklidir [21].

Yüzey kaplama filminin kuruması oksidasyon ve polimerizasyon olmak üzere iki farklı adım içerebilir. Kuruma, oksidasyonla başlayıp polimerizasyonla ilerleyebilir. Bu proseslerden biri diğerinden sonra gerçekleşir. Oksidasyonla oluşan film formasyonunun kuruma prosesi oda sıcaklığında devam eder. Polimerizasyonun yükümlü olduğu formasyonda, filmler yükseltilmiş sıcaklıklarda fırınlamayla gerçekleştirilen kuruma sonucu elde edilir. Polimerizasyon, yüksek sıcaklıkta oksijence zayıf moleküller ile oluşur. Yüksek sıcaklıkta kuruma reaksiyonunun tamamlanması için gereken oksijen miktarı, düşük sıcaklık reaksiyonu için gerekenden daha az olmalıdır.

Fırınlama ve hava oksijeni ile kuruyan filmler arasında farklılık vardır. Oksitlenen boyaların kurumada oksitlenmeye olduğu kadar polimerleşmeye de eğilimi vardır. Boya filminin oksitlenmiş bağları yağların doymamış kısımlarında oluşur. Fı-

rınlanmış filmde bağlar aynı değildir ve genellikle polimerleşmiştir. Hava kurumalı oksidasyon filmleri ortalama 48-72 saat içinde sertleşir. Bu tip filmlerin fırınlanması oksidasyonun tamamlanmasını hızlandırır [20].

Fırınlamada elde edilen ürünün renk değişimine uğramaması ve tam standart renkte olması için fırının her tarafı aynı sıcaklıkta olmalıdır. Fırınlamanın süresi de önemlidir. Fırınlama süresi ve sıcaklığı, film tabakasının sertleşmesi ile doğru orantılıdır. Uzun süre fırınlama sert, kırılğan ve daha az yapışkan bir film tabakası oluşturur. Kısa fırınlama süresi ise boyada polimerizasyonun olmamasına ve dolayısıyla filmin sertleşememesine neden olur. Bunun sonucunda filmin yağ asitlerine, deterjanlara, alkali ve suya karşı dayanıklılığı olması gerektiği gibi olmaz.

Hava kabarcıklarını önlemek ve boyanın iyi yayılmasını sağlamak için uygulanan boyadan çözücünün ilk uçuşunu sağlamak gereklidir. Buna ön buharlaşma zamanı denir. Ön buharlaşmanın yapılması ile fırınlama zamanı kısaltılabilir [21].

**3. Hava Sirkülasyonu:** Hava sirkülasyonunun olduğu bir fırında yalnızca üniform bir sıcaklık ve iyi bir kontrol sağlanmaz, aynı zamanda kabinde havanın sık sık değişimi de gerçekleşir. Bunun amacı, plakaların çevresindeki havanın çözücüyle doymasını engellemek ya da oksijenin yenilenmesini sağlamaktır [20].

Fırında buharlaşan çözücü, eğer dışarıya çıkacak bir yol

bulamazsa, tekrar plakanın üzerine çöker. İkinci, defa çözücü buharlaşırken film tabakasından çıkamayarak yüzey hatasına neden olur [21].

Yağ filmlerinin kurumasında oksidasyon reaksiyonunun önemli olması nedeniyle reaksiyon hızının, oksijen reaksiyonunun fonksiyonu olması beklenebilir. Bu reaksiyon oksijen tüketir. Taze oksijenin hava ve boyalı yüzey arasına ulaşmasında tek yol difüzyondur. Böylece reaksiyon hızı, sabit hava film kalınlığının fonksiyonu olmalıdır. Bu sabit hava film kalınlığı, havanın hareket hızıyla ilgilidir. Bu nedenle, reaksiyon ya da kuruma hızı tamamen yerel hava akışından etkilenir [20].

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Bu çalışmada, alkid/amino esaslı fırın boyasının fırınlama süresi ve boya kalitesi üzerine etkili olan parametreler incelenmiştir. Bu amaçla, önce alkid/melamin esaslı fırın boyası kullanılmıştır. Kullanılan fırın boyanın içeriği: %19 titanyum dioksit, %54 kısa yağlı alkid (%60 katı), %19 melamin, %5 n-bütanol, %3 toluendir. Boyanın viskozitesi ortam sıcaklığında rotasyonel viskozimetrede ölçülmüştür. Boya, metal plakaya aplikatör ile uygulanarak deneyler yapılmıştır. Aplikatör, istenen yağ film kalınlığında boyanın yüzeye sürülmesini sağlayan bir alettir. Aplikatörlerden biri ile 100, 120 µm, diğeri ile 30, 60, 90, 120 µm yağ film kalınlığında boya sürmek mümkündür. Ancak boya film kalınlığının yüzeyde tek düze olmasını sağlamak zordur. Ayrıca boyanın viskozitesi, istenilen film kalınlığını uygulamada önemli bir etken olmuştur.

Zamanla boyanın bileşenleri (bağlayıcılar) polimerleşmektedir. Bunun sonucu olarak, boyanın viskozitesi artmakta ve fırınlama süresi de değişmektedir. Boyanın kendiliğinden polimerleşmesinin yanında, pigment ve katkı maddelerinin de fırınlama süresini ve boya kalitesini etkileyebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, deneylerde yeni hazırlanan vernik kullanılmasına karar verilmiştir. Alkid (%60 alkid, %40 ksilen) ve melamin (%60 melamin, %40 bütül alkol) ayrı ayrı saklanıp, her deney serisinden hemen önce ağırlıkça 80 kısım alkid, 20

kısım melamin ile karıştırılmış ve sonra toluen ile seyreltilmiştir. Kullanılan alkid reçinenin içeriği: %40 hint yağı, %39 ftalik anhidrit, %21 gliserindir. Hazırlanan verniğin ortam sıcaklığında viskozitesi rotasyonel viskozimetrede ölçülmüştür. Önce aplikatör, daha sonra da boya tabancası ile viskozitesi bilinen vernik metal plakalara uygulanarak deneyler yapılmıştır. Boya tabancası tek düze kaplama ve iyi bir görünüş elde etmek için kullanılır. Sözü edilen avantajları nedeniyle havalı boya tabancası ile de boya yüzeye uygulanmıştır. Fakat boya tabancası kullanmanın dezavantajları da vardır. Boya tabancası çok boya tüketir. Aynı zamanda havalı boya tabancalarında, boya basınçlı hava ile uygulandığından uygulama sırasında çözücünün uçuşu hızlanır. Buna bağlı olarak, plaka yüzeyindeki yağ boya ağırlığının kesin olarak tespiti zorlaşmaktadır. Deneylerde 1.8 mm nozul çaplı ve 1lt 'lik boya haznesi olan, 3-4 bar basınçta çalışan havalı boya tabancası kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalara Dyosad alkid/amino esaslı özel fırın boyası (seri 317) ile devam edilmiştir. Boya tabancası ile elde edilen sonuçları doğrulamak için boya yüzeylere aplikatör ile uygulanmıştır.

Yapılan tüm deneylerde, boyanan metal plakalar ya akış hızının ve sıcaklığının ayarlanabildiği bir pilot fırında ya da etüvde fırınlanmıştır.

## 6.2. Yöntem

Temizlenmiş ve ağırlığı belli olan metal plakalar üzerine aplikatör veya boya tabancası ile viskozitesi bilinen boya uygulanmış, boyanan plakalar tartılmıştır. Belli bir süre açık havada bekletilen (ön buharlaşma), sonra tartılan boyalı plakalar belirli bir sıcaklıkta, belirli zaman aralıklarında fırınlandıktan ve fırından çıkan plakaların soğuması için belli bir süre desikatörde bekletildikten sonra tekrar tartılmıştır. Uygulanan yaş boyanın, ön buharlaşmadan sonra kalan boyanın ve fırınlanan (kuru) boyanın miktarı ağırlık farklarından hesaplanmıştır:

$m_1$  : Temiz metal plakanın ağırlığı (g)

$m_2$  : Boya uygulandıktan sonra metal plakanın ağırlığı (g)

$m_3$  : Ön buharlaşmadan sonra metal plakanın ağırlığı (g)

$m_4$  : Fırınlandıktan sonra metal plakanın ağırlığı (g)

$M_y = m_2 - m_1$  : Yaş boya ağırlığı (g)

$M_b = m_3 - m_1$  : Ön buharlaşmadan sonra kalan boyanın ağırlığı (g)

$M_f = m_4 - m_1$  : Fırınlanan (kuru) boya ağırlığı (g)

Belirlenen yaş boya, ön buharlaşmadan sonra kalan boya ve fırınlanan (kuru) boya miktarları kullanılarak ağırlık yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu ağırlık yüzdeleri sırasıyla şöyledir:

1. Ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığının yaş boya ağırlığına yüzde olarak oranı  $(M_b/M_y) \times 100$

2. Fırınlamadan sonra kalan boya ağırlığının yaş boya ağırlığına yüzde olarak oranı  $(M_f/M_y)*100$

3. Fırınlamadan sonra kalan boya ağırlığının ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığına yüzde olarak oranı  $(M_f/M_b)*100$

Zamanın fonksiyonu olarak ağırlık yüzdesi değişimi ile çözücülerin buharlaşma hızı ve polimerizasyonun ilerlemesi izlenmiştir [22].

### **6.3. Elde Edilen Deney Sonuçları**

Öncelikle kendini yineleme deneyleri yapılmıştır. Sonra sırasıyla ön buharlaşmanın etkisi, ağırlığın zamanla değişimi, sıcaklığın, boya kalınlığının ve fırın atmosferinin fırınlamaya etkisi incelenmiştir.

#### **6.3.1. Kendini Yineleme**

Ölçümlerin kendini yineleme özelliği incelenmiştir. Bu amaçla yeni hazırlanan vernik, 9 adet aynı boyutta plakaya boya tabancası ile uygulanmıştır. Kullanılan verniğin viskozitesi 106 cp 'dır. Boya uygulanan plakalar, 29°C ön buharlaşma (ortam) sıcaklığında 1 saat bekletilmiş ve sonra 130°C etüv sıcaklığında 1 saat fırınlanmıştır. Fırınlanan plakalar, desikatörde 40 dakika soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1 'de görülmektedir.

Tablo 6.1. Kendini Yineleme Deneyinin Sonuçları

Plaka No	My (g)	%Mf/My	%Mf/Mb
1	0.1313	74.90	81.40
2	0.1265	76.20	81.00
3	0.0616	76.46	80.37
4	0.0830	77.11	81.84
5	0.0875	77.03	81.89
6	0.0870	76.78	81.76
7	0.0895	76.31	81.02
8	0.0756	78.17	81.07
9	0.1707	74.93	80.79

Tablo 6.1 'de görülen deneysel sonuçları yorumlayabilmek için istatistik inceleme yapılmıştır. Değerlerin (deneysel sonuçların) dağılma aralığını, aritmetik ortalamasını ve ortalama sapmayı hesaplarken aşağıdaki formüller kullanılmıştır [23].

$R = X_{maksimum} - X_{minimum}$  : Dağılma aralığı

$X_{maksimum}$  : Sayılar kümesindeki en büyük değer

$X_{minimum}$  : Sayılar kümesindeki en küçük değer

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} : \text{Aritmetik ortalama}$$

$X_i$  : Sayılar kümesindeki herhangi bir değer

$n$  : Sayılar kümesindeki eleman sayısı



$$M_d : \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} : \text{Ortalama sapma}$$

Önce yaş boya film kalınlığına bakmadan sonuçlar irdelenmiştir. Bunun için önce fırınlamadan sonra kalan boya ağırlığının yaş boya ağırlığına (%Mf/My) ve fırınlamadan sonra kalan boya ağırlığının ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığına (%Mf/Mb) yüzde olarak oranları küçükten büyüğe sıralanmıştır. Daha sonra dağılma aralığı, aritmetik ortalama ve ortalama sapmaları hesaplanmıştır.

%Mf/My oranları küçükten büyüğe şöyledir: %74.90, 74.93, 76.20, 76.31, 76.46, 76.78, 77.03, 77.11, 78.17. %Mf/My değerlerinin sürülen her yüz birim yaş boya tabanına göre dağılma aralığı  $R = 3.27$ , aritmetik ortalama  $\bar{X} = 76.43$  ve ortalama sapma  $M_d = 0.753$  'dür.

Bu sonuçlara göre bu sayılar kümesindeki elemanların çoğunluğunun  $\%76.43 \pm 0.753$ , yani  $\%75.677-77.183$  aralığında olduğu düşünülebilir. Buna bağlı olarak da %74.90, 74.93, 78.17 değerlerinin dağılım içinde normal kabul edilemeyeceği söylenebilir.

%Mf/Mb oranları da küçükten büyüğe %80.37, 80.79, 81.00, 81.02, 81.07, 81.40, 81.76, 81.84, 81.89 şeklinde sıralanır. %Mf/Mb değerlerinin her yüz birim boya tabanına göre dağılma aralığı  $R = 1.52$ , aritmetik ortalama  $\bar{X} = 81.24$  ve ortalama

sapma  $M_{\sigma} = 0.431$  'dir.

Bu kümedeki elemanların çoğunluğu da  $\%81.24 + 0.431$ , yani  $\%80.809-81.671$  aralığında olabilir. Bu aralığa göre,  $\%80.37, 80.79, 81.76, 81.84, 81.89$  değerleri dağılım içinde normal kabul edilmeyebilir.

Yaş boya film kalınlığı dikkate alınarak da inceleme yapılmıştır. Yaş boya ağırlıkları küçükten büyüğe sıralandığında;  $0.0616, 0.0756, 0.0830, 0.0870, 0.0875, 0.0895, 0.1265, 0.1313, 0.1707$  sıralaması elde edilmiştir. Bu değerlerin aritmetik ortalaması  $\bar{X} = 0.1014$  g 'dir.

Yaş boya miktarları arasındaki fark  $\%50$  'i aşmasın diye bir kabul yapıp ortalamadan  $\%25$  sapan değerleri dikkate almazsak;  $0.1014 \pm (0.1014 * 0.25)$  şeklinde hesaplayarak,  $0.0761-0.1268$  aralığındaki değerleri elde ederiz. Bu kabule göre elimizde incelemeye değer, 5 değer kalır. Sırasıyla bu değerler;  $0.0830, 0.0870, 0.0875, 0.0895, 0.1265$  'dir.

$\%Mf/My$  değerlerinin sürülen her yüz birim yaş boya tabanına göre dağılıma aralığı  $R = 0.91$ , aritmetik ortalama  $\bar{X} = 76.686$ , ortalama sapma  $M_{\sigma} = 0.345$  olarak hesaplanmıştır. Bu kümedeki elemanların çoğunluğunu  $\%76.686 \pm 0.345$ , yani  $\%76.341-77.031$  aralığında olmalıdır. Buna göre,  $\%76.20, 76.31, 77.11$  değerlerinin dağılım içinde normal olmadığı söylenebilir.

$\%Mf/Mb$  değerlerinin yüz birim boya tabanına göre dağılıma aralığı  $R = 0.89$ , aritmetik ortalama  $\bar{X} = 81.502$ , ortalama

sapma  $M_s = 0.394$  olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre de kümedeki elemanların çoğunluğu  $\%81.502 \pm 0.394$ , yani  $\%81.108-81.896$  aralığında olmalıdır.  $\%81.00$ ,  $81.02$  değeri normal kabul edilmeyebilir.

Yaş boya film kalınlığına bakmadan yaptığımız değerlendirme ile yaş boya film ağırlığını dikkate alarak yaptığımız değerlendirmeyi kıyaslarsak;  $\%M_f/M_y$  değerlerinin yüz birim yaş boya tabanına göre dağılma aralığının  $3.27$  'den  $0.91$  'e, ortalama sapmanın  $0.753$  'den  $0.345$  'e ve  $\%M_f/M_b$  değerlerinin yüz birim boya tabanına göre dağılma aralığının  $1.52$  'den  $0.89$  'a, ortalama sapmanın  $0.431$  'den  $0.394$  'e düştüğünü söylemek mümkündür.

Aritmetik ortalamayı gerçek değer kabul ederek, ortalamadan en uzak değerlerin ortalamadan sapmasını da hesaplayabiliriz. Tek deney yaptığımızda:  $\%M_f/M_y$  ve  $\%M_f/M_b$  oranlarının ortalamadan en uzak değerleri sırasıyla  $\%78.17$ ,  $\%80.37$  'dir.  $\%M_f/M_y$  oranının yüz birim yaş boya tabanına göre ortalamadan sapması  $1.74$  ve  $\%M_f/M_b$  oranının yüz birim boya tabanına göre ortalamadan sapması  $0.87$  'dir. 2 'şer deney yaptığımızda:  $\%M_f/M_y$  oranı için ortalamadan en uzak değerler  $\%74.90$ ,  $74.93$  ve  $\%77.11$ ,  $78.17$  değerleridir. Bunların aritmetik ortalaması sırasıyla  $\%74.915$  ve  $\%77.64$  'dür. Sürülen her yüz birim yaş boya tabanına göre ortalamadan sapma en çok  $1.515$  olarak hesaplanır.  $\%M_f/M_b$  oranı için ortalamadan en uzak değerler  $\%80.37$ ,  $80.79$  ve  $\%81.84$ ,  $81.89$  değerleridir. Aritmetik ortalamaları  $\%80.58$  ve  $\%81.865$  'dir. Her yüz birim boya tabanına

göre ortalamadan sapma en çok 0.66 'dir.

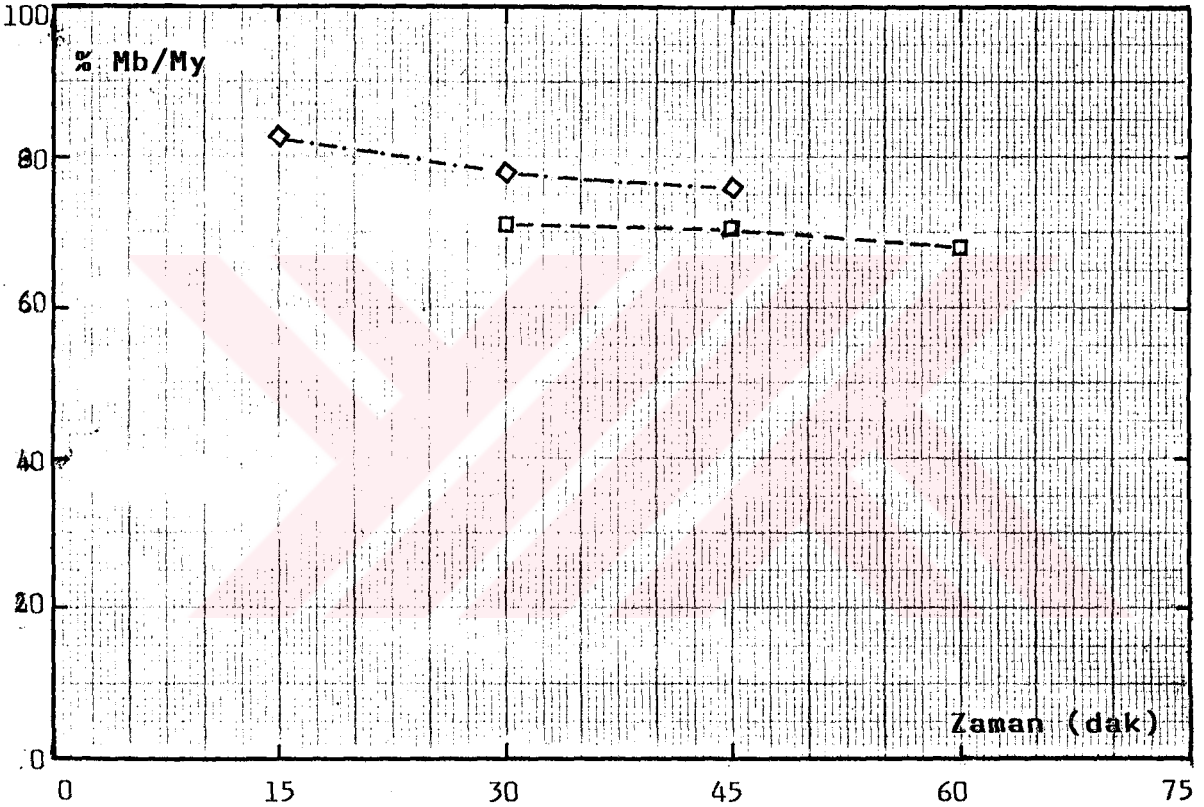
Yaş boya ağırlıkları arasındaki fark en fazla %50 olduğunda %Mf/My ve %Mf/Mb oranlarının aritmetik ortalamalarını gerçek değer kabul ederek ortalamadan en uzak değerlerin de ortalamadan sapması hesaplanmıştır. Tek deney yaptığımızda: %Mf/My ve %Mf/Mb oranlarının aritmetik ortalamadan en uzak değerleri sırasıyla %76.20, %81.00 'dir. Bu değerlerden yararlanarak, %Mf/My oranının yüz birim yaş boya tabanına göre ortalamadan sapması 0.486 ve %Mf/Mb oranının yüz birim boya tabanına göre ortalamadan sapması 0.502 olarak hesaplanır. 2 'şer deney yaptığımızda: %Mf/My oranının ortalamadan en uzak değerleri %76.20, 76.31 ve %77.03, 77.11 'dir. Bu değerlerin aritmetik ortalaması sırasıyla %76.255 ve %77.07 'dir. Sürülen her yüz birim yaş boya tabanına göre ortalamadan sapma en çok 0.431 olmaktadır. %Mf/Mb oranının ortalamadan en uzak değerleri %81.00, 81.02 ve %81.84, 81.89 'dur. Aritmetik ortalamaları %81.01 ve %81.865 'dir. Her yüz birim boya tabanına göre ortalamadan sapma en çok 0.492 olmaktadır.

Bu incelemeye göre, deney sayısının arttırılmasıyla daha az hatalı deney sonuçları elde etmek mümkündür.

Yapılan istatistik inceleme, yaş boya film ağırlığı ile doğru orantılı olarak yaş boya kalınlığını, yüzeye ne kadar yakın değerler ile uygularsak sonuçların o derece hatasız olacağını göstermektedir.

### 6.3.2. Ön Buharlaştırmanın Etkisi

Ön buharlaştırma sıcaklığının ve süresinin fırınlama süresine etkisi incelenmiştir. Boyanın plakalara aplikatör ile uygulandığı bu deneyde, boyalı plakalar iki farklı ön buharlaştırma sıcaklığında fırınlamadan önce zaman aralıkları ile bekletilmiştir. Deneysel sonuçlar Şekil 6.1 'de görülmektedir.



Şekil 6.1. Ön Buharlaştırma Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi ile %Mb/My Oranının Zamanla Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin boya, boyanın viskozitesi: 4000 cp, yağ film kalınlığı: 100 µm)

--◇-- Ön buharlaştırma sıcaklığı: 19°C±2°

--□-- Ön buharlaştırma sıcaklığı: 40°C±2°

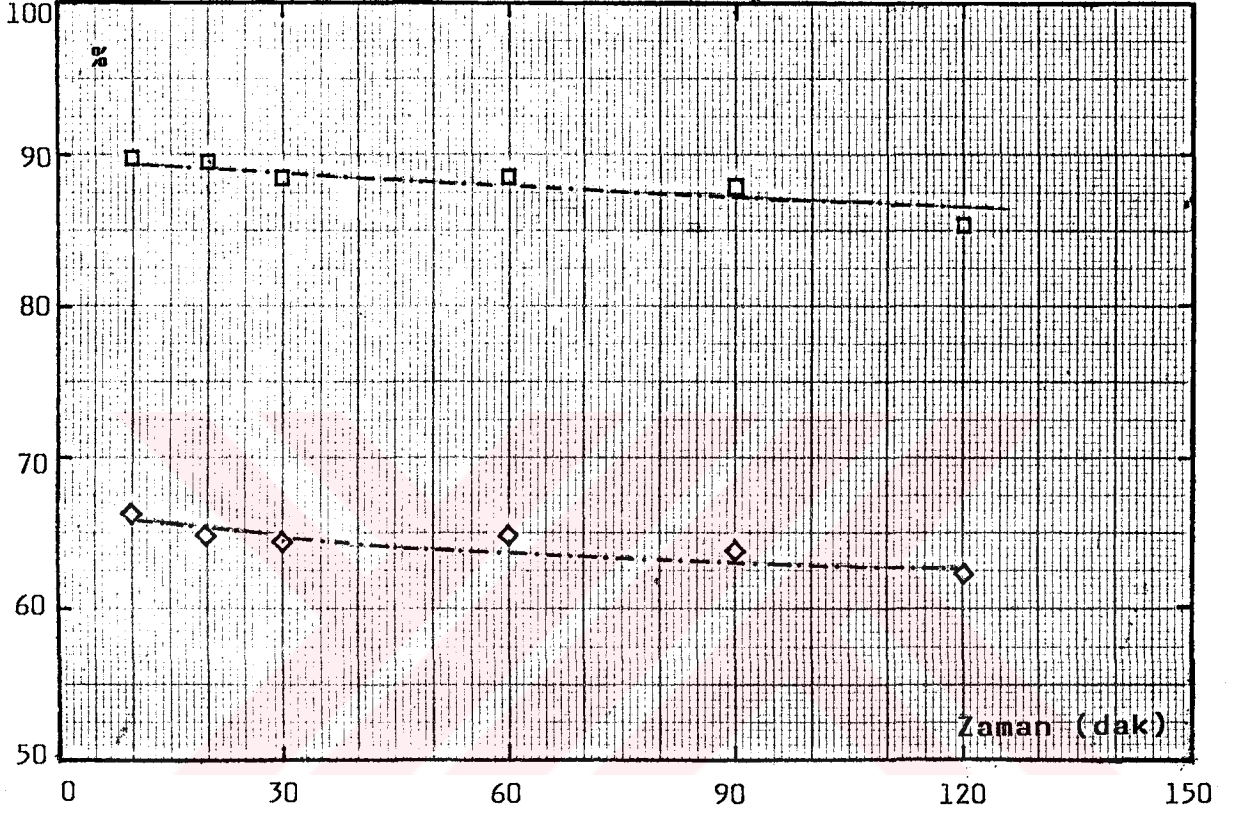
**Sonuç:** Şekil 6.1 'de görüldüğü gibi ön buharlaşma süresi önemlidir. Özellikle ön buharlaşma sıcaklığı düşük olduğunda,  $\%Mb/My$  oranı ön buharlaşma süresi arttıkça azalır. Düşük sıcaklıkta, 15 ve 45 dakika ön buharlaşma süreleri arasında bu fark ilk sürülen yaş boya ağırlığına göre yaklaşık %6 'dır. Yüksek ön buharlaşma sıcaklığında ağırlık kaybı düşük sıcaklıklara göre daha fazladır. Ancak bu kaybın zamanla değişimi azdır.

Ön buharlaşma süre ve sıcaklık değişiminin önemli olması nedeniyle ön buharlaşma koşullarının yapılacak seri denemelerde aynı olması gerektiği belirlenmiştir.

### 6.3.3. Ağırlığın Zamanla Değişimi

Ağırlığın zamanla değişimini incelemek için üç ayrı boya metal yüzeye aplikatör veya boya tabancası ile uygulanmıştır. Boyanan metal plakalar aynı sıcaklıkta, değişik fırınlama sürelerinde fırınlanmıştır. Bu deneme değişik sıcaklıklarda yinelenmiştir. Her serinin kendi içinde ön buharlaşma süre ve sıcaklığı, fırınlamadan sonra desikatörde bekletme süresi aynı tutulmuştur.

Deney sonuçları, Şekil 6.2-6.14 arasında görülmektedir.

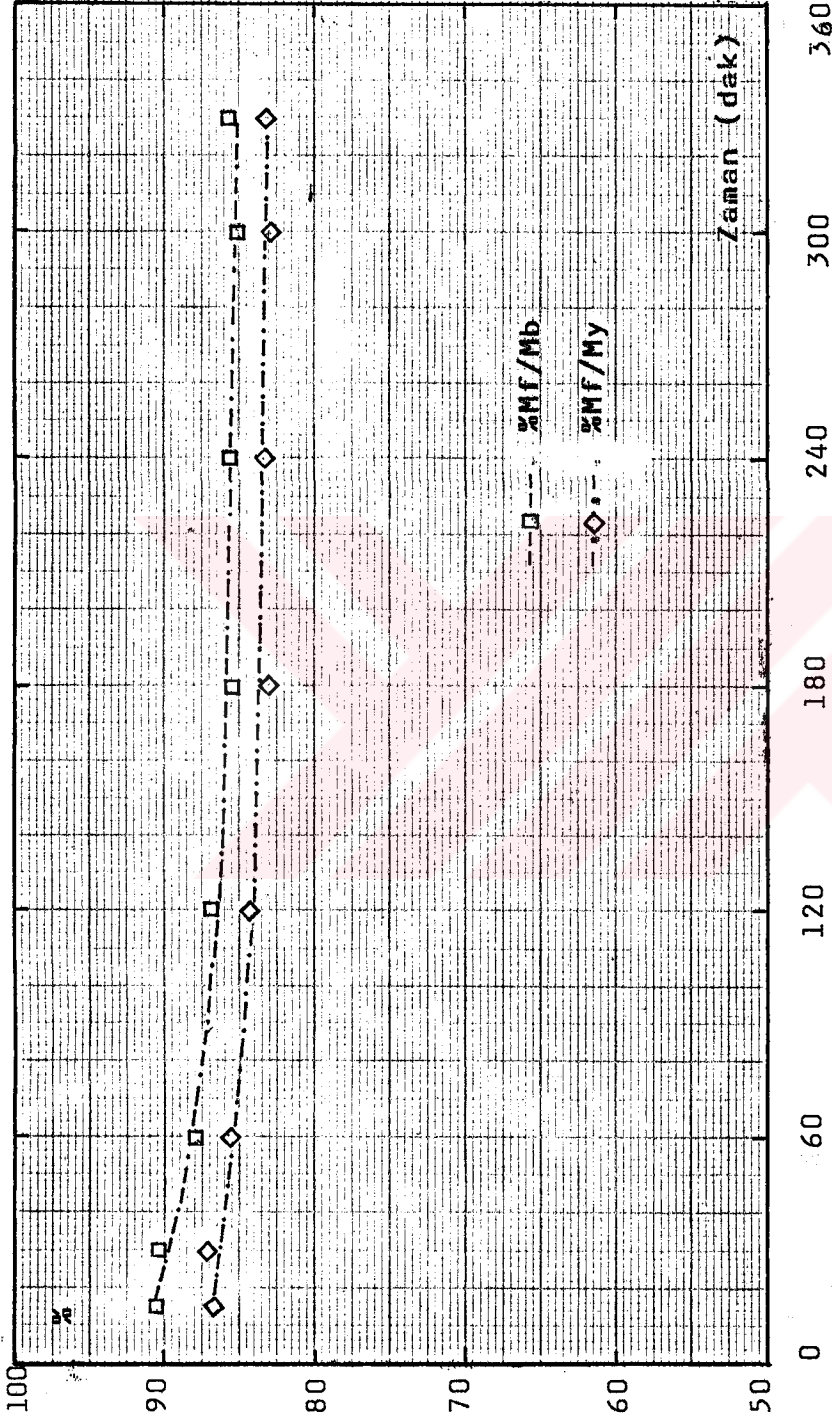


**Şekil 6.2. Ağırlığın Zamanla Değişimi**

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin boya, boyanın viskozitesi: 4000 cp, yaş film kalınlığı: 100  $\mu\text{m}$ , ön buharlaşma süresi: 20 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 40°C, %Mb/My (ortalama): %73.05, fırınlama sıcaklığı: 105°C $\pm$ 5°, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

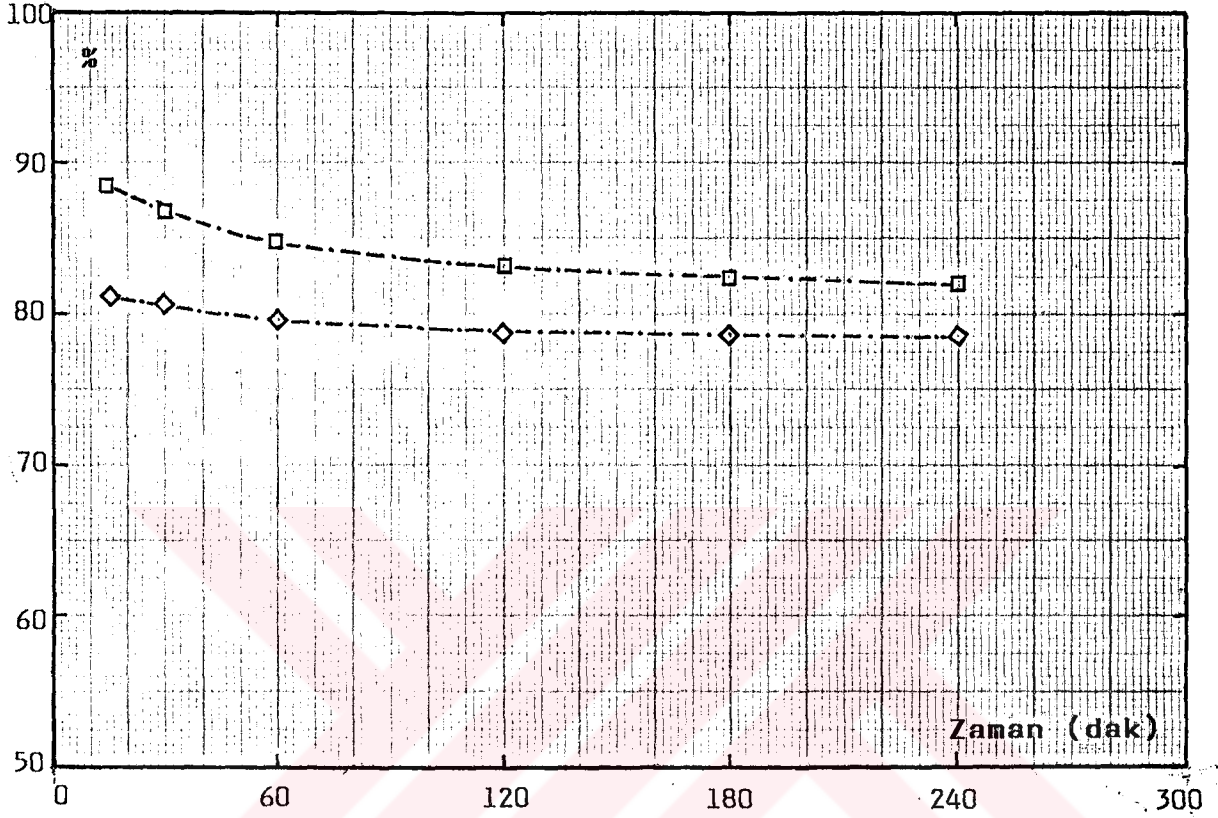
--◇-- %Mf/My



**Şekil 6.3. Ağırlığın Zamanla Değişimi**

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C, %Mb/My (ortalama): %95, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)



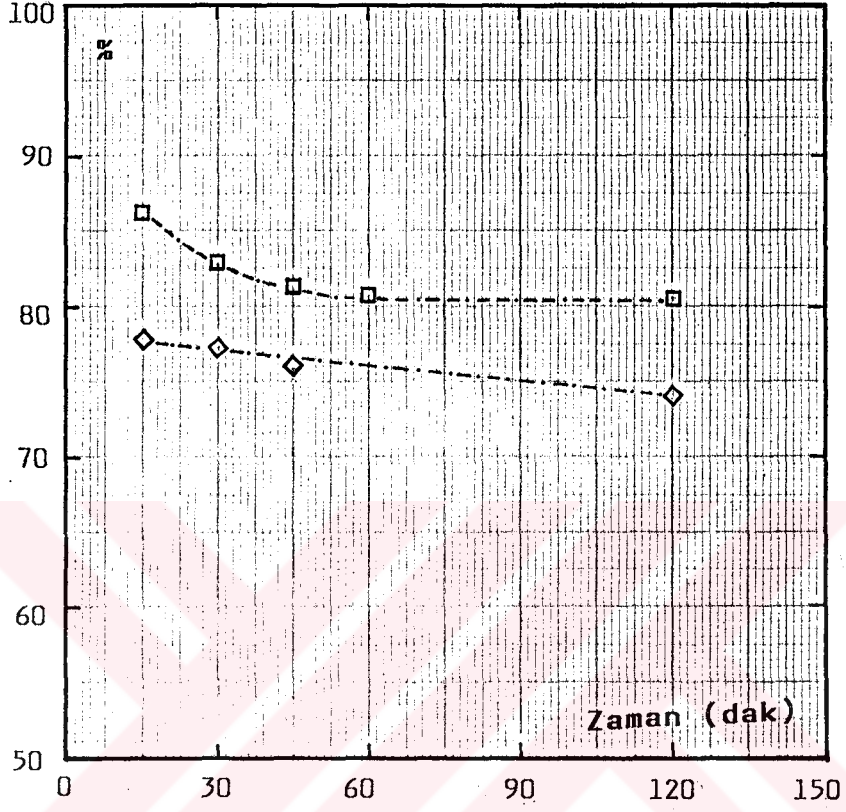


Şekil 6.4. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C, %Mb/My (ortalama): %95, fırınlama sıcaklığı (etüv): 120°C, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

--◇-- %Mf/My

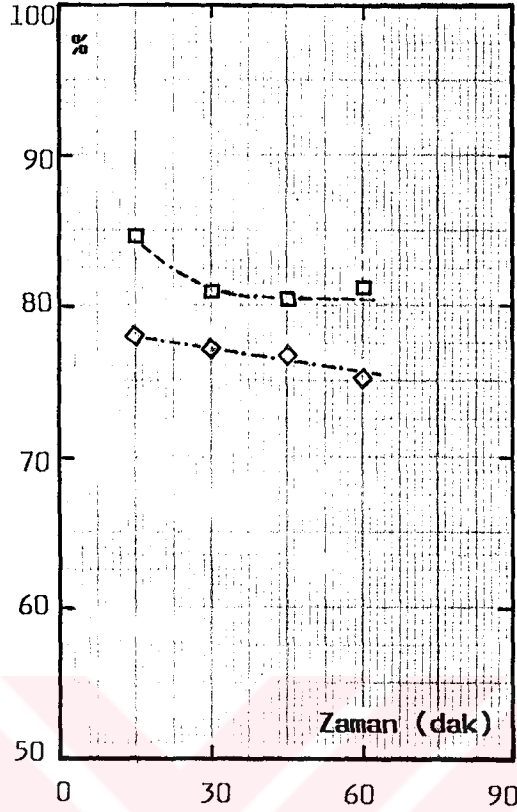


Şekil 6.5. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C, %Mb/My (ortalama): %95, fırınlama sıcaklığı (etüv): 140°C, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

--□-- %MF/Mb

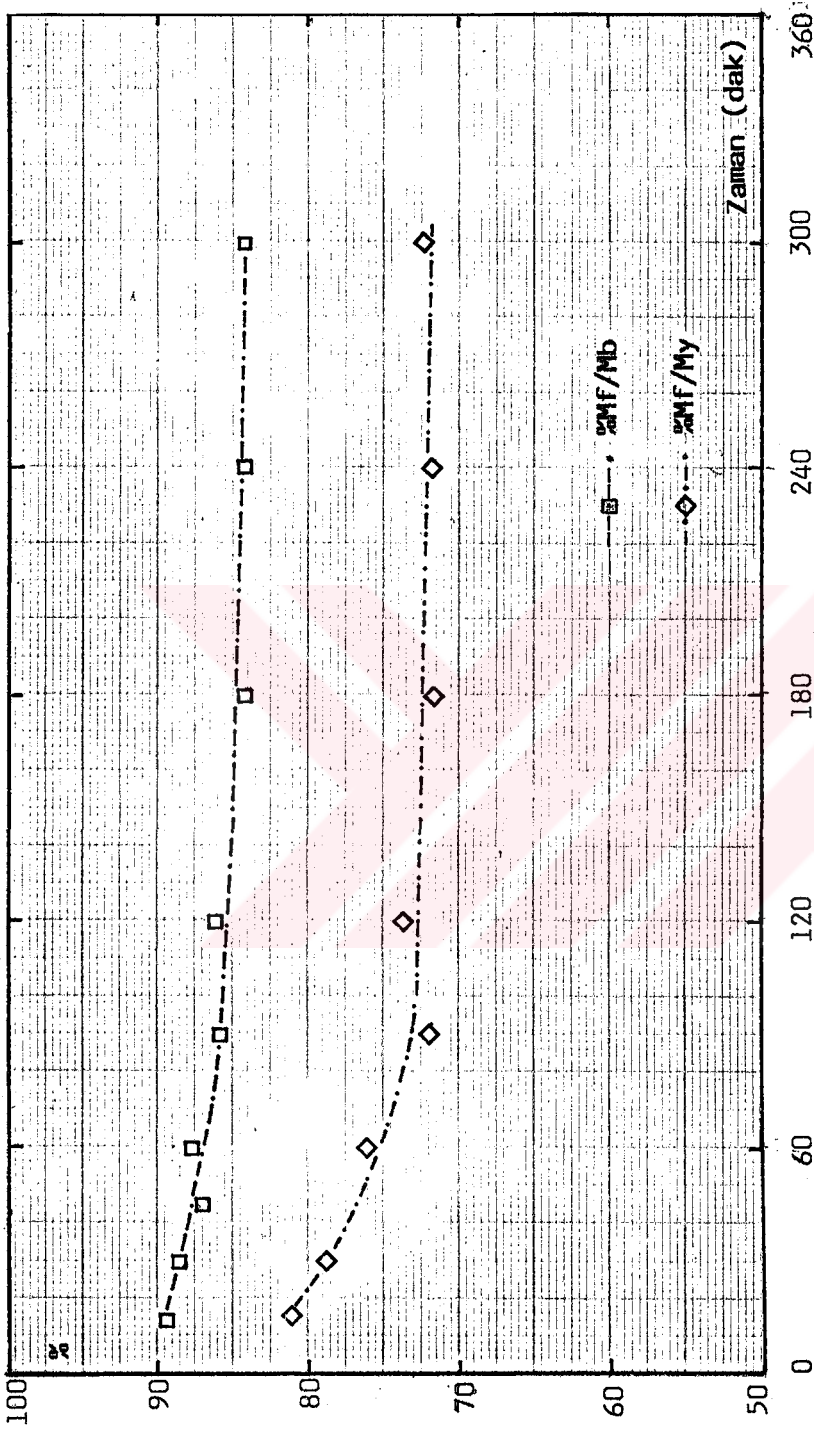
--◇-- %MF/My



Sekil 6.6. Ağırlığın Zamanla Değişimi

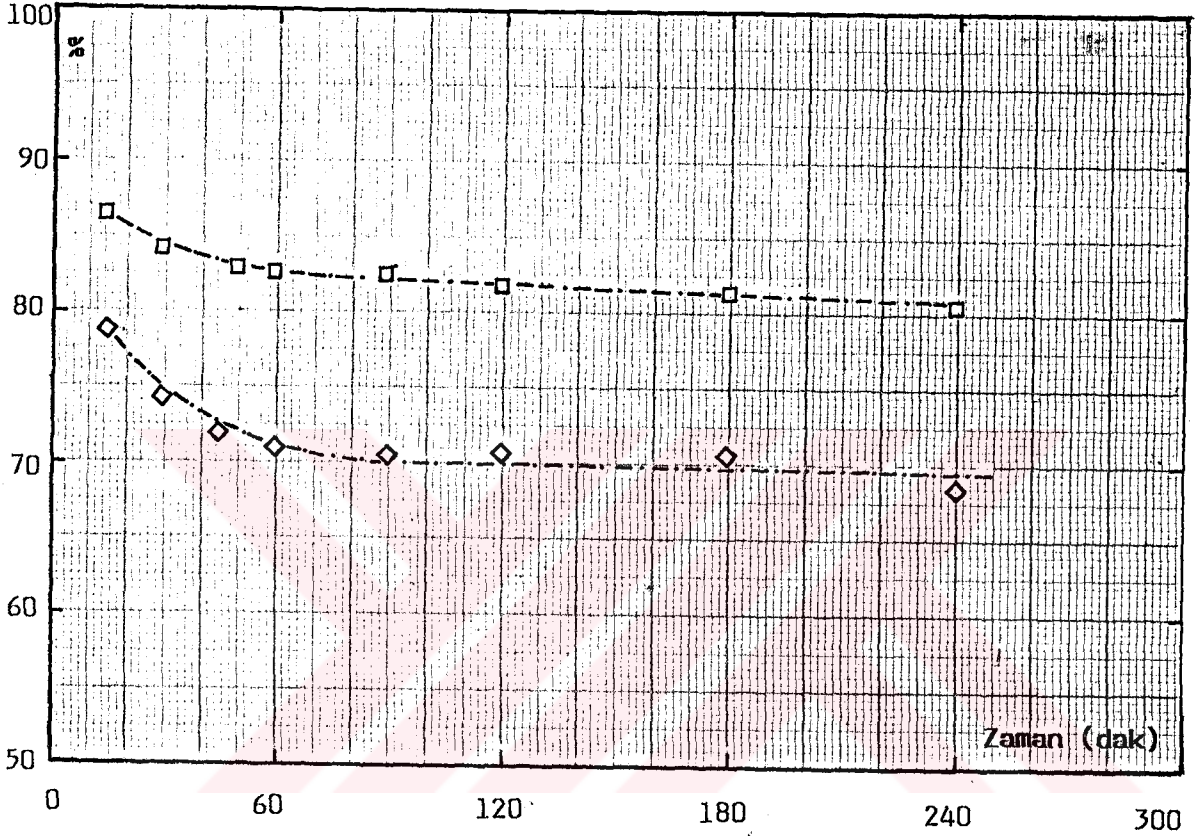
(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C, %Mb/My (ortalama): %95, fırınlama sıcaklığı (etüv): 160°C, desi katörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb      --◇-- %Mf/My



**Şekil 6.7. Ağırlığın Zamanla Değişimi**

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 4-5 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°C, %Mb/My (ortalama): %86.81, fırınlama sıcaklığı: 100°C±5°, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

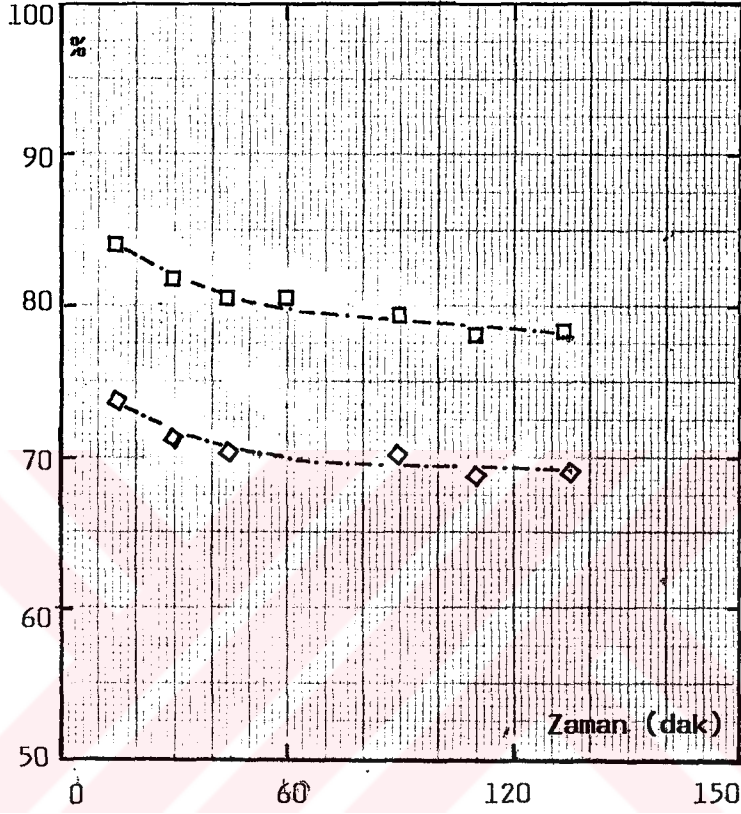


Şekil 6.8. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya:  
 Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı:  
 4-5 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°C, %Mb/My (ortalama):  
 %86.81, fırınlama sıcaklığı: 120°C±5°, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

--◇-- %Mf/My

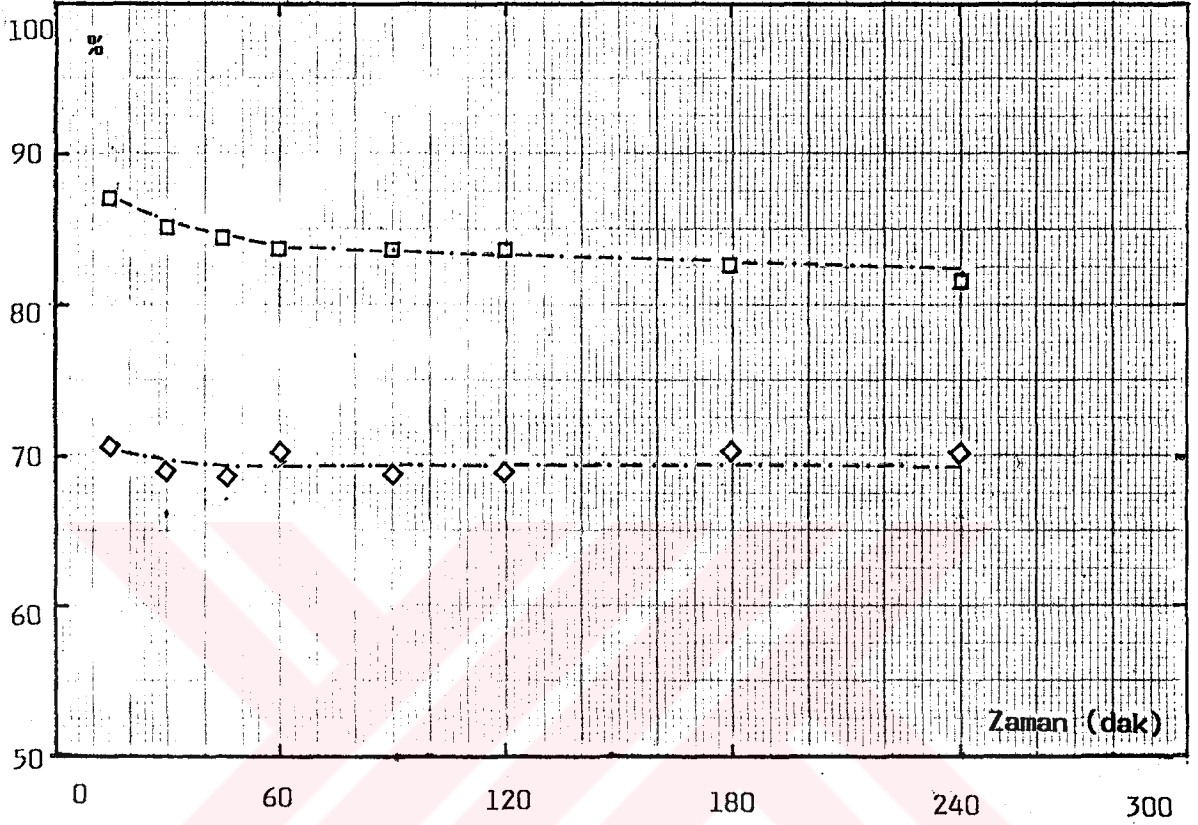


Şekil 6.9. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, vernigin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 4-5 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°C, %Mb/My (ortalama): %86.81, fırınlama sıcaklığı: 140°C±5°, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

--◇-- %Mf/My

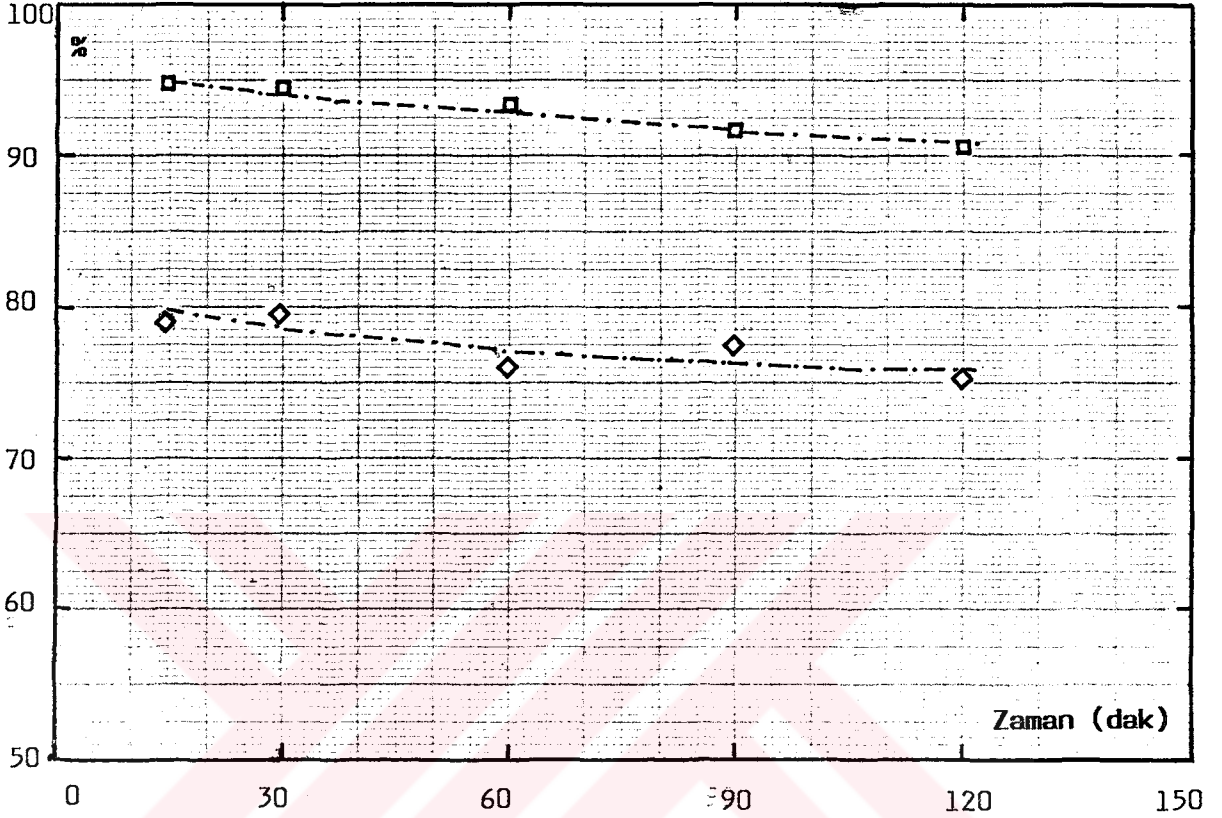


Şekil 6.10. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 8-9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°C, %Mb/My (ortalama): %82.28, fırınlama sıcaklığı : 100°C±5°, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mb/My

--◇-- %Mb/My



Şekil 6.11. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.68 -0.84 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %83.56, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

--◇-- %Mf/My



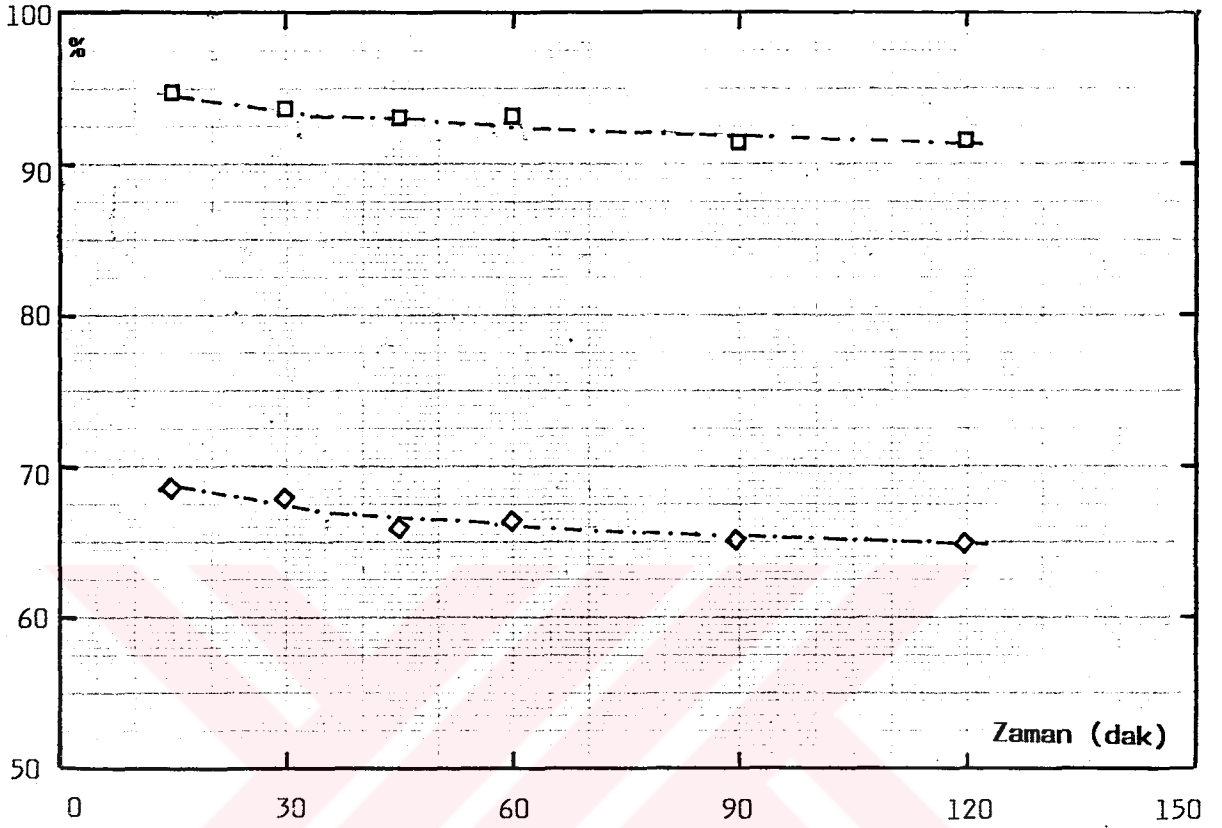


Şekil 6.12. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 1-1.38 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %76.30, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

--◇-- %Mf/My

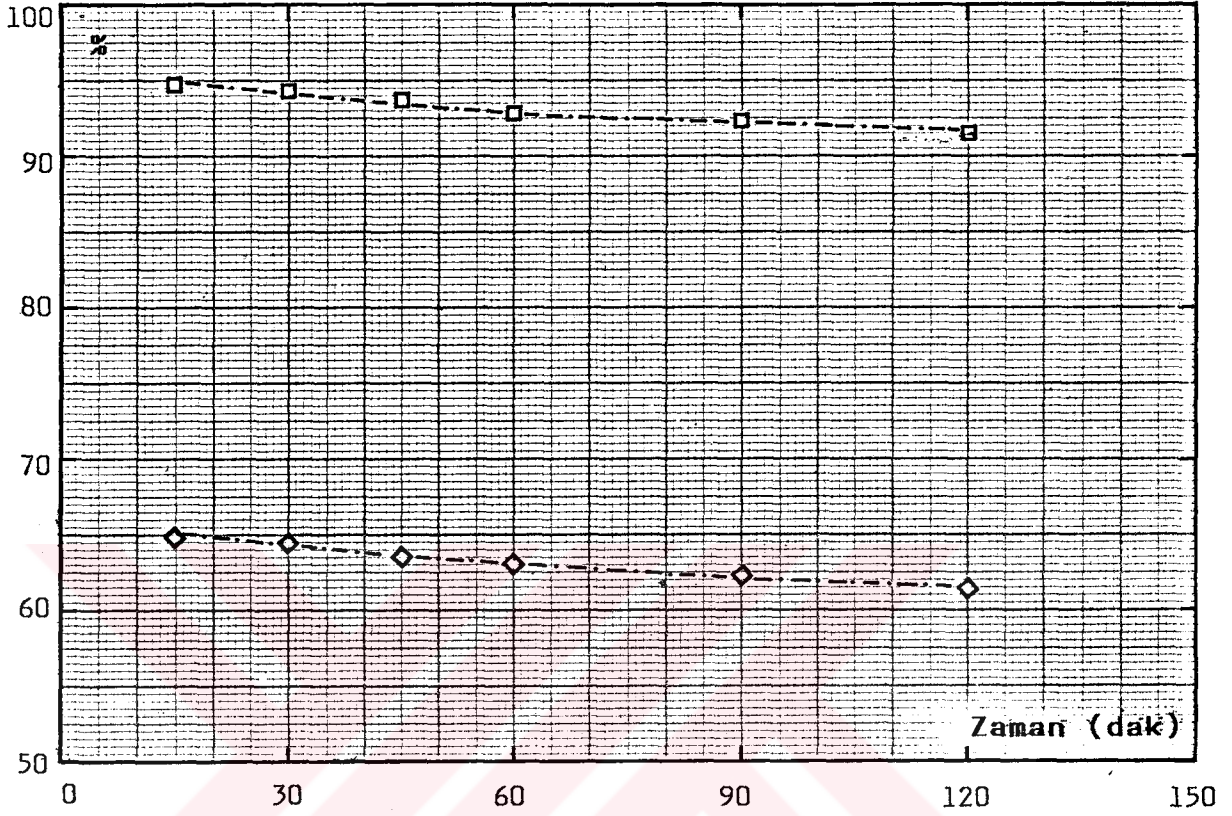


Şekil 6.13. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 2.53 -3.58 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %71.32, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika, hava atmosferi)

--□-- %Mf/Mb

--◇-- %Mf/My



Şekil 6.14. Ağırlığın Zamanla Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 7.37 -8.55 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %67.63, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika, hava atmosferi)

-- $\square$ -- %Mf/Mb

-- $\diamond$ -- %Mf/My

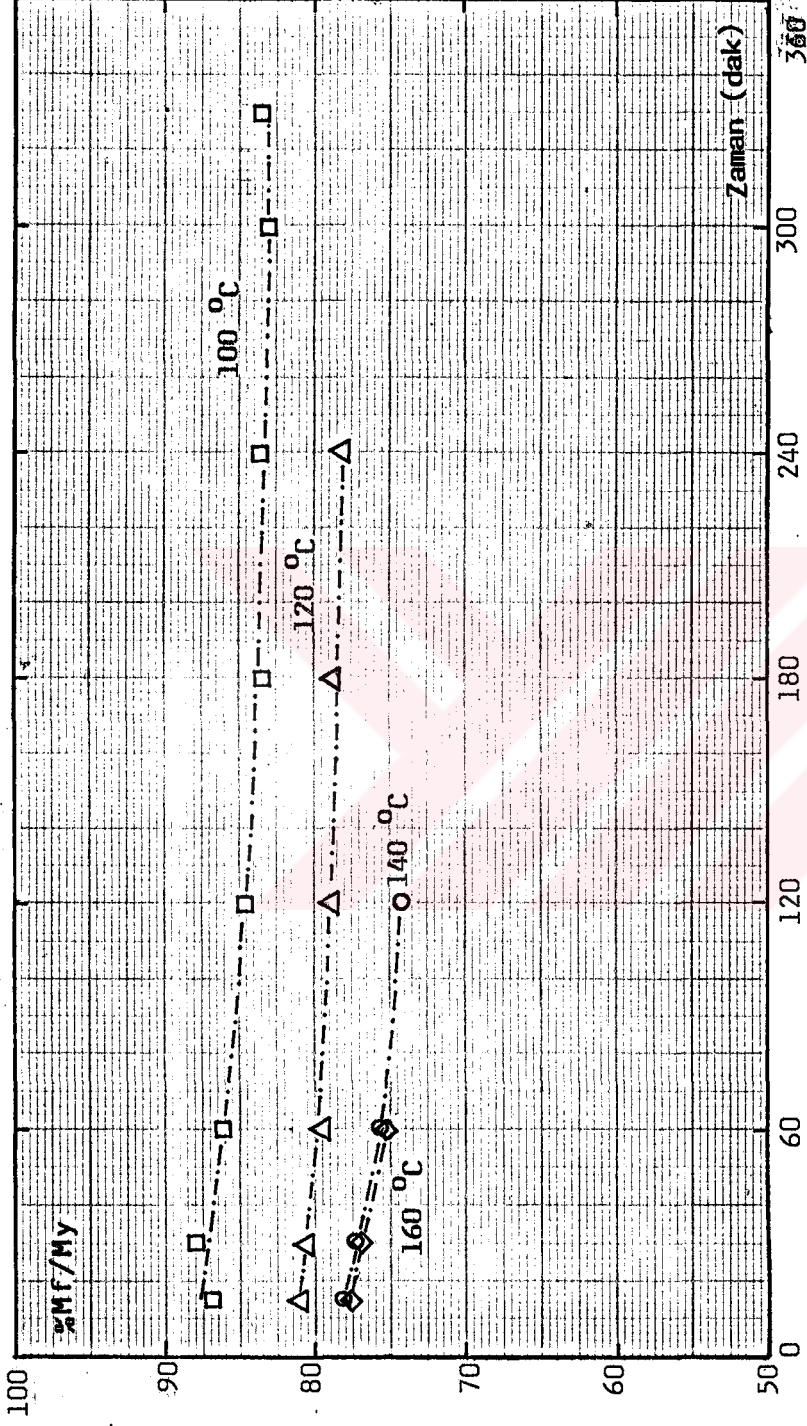
**Sonuç:** Yapılan tüm deneyler ağırlık değişiminin fırınlama koşullarını incelemeye iyi bir veri olduğunu göstermiştir. Ancak yapılan istatistik incelemeye de bağlı olarak sonuçların değerlendirilebilmesi için boya kalınlığının bir seri çalışmada yaklaşık olarak aynı olması gereklidir.

Ağırlık azalmasının önemli bölümü, ilk on beş dakika içinde olmaktadır. İlk on beş dakikayı izleyen 1 saat içinde  $M_f/M_y$  oranı %1-3,  $M_f/M_b$  oranı ise %1-5 azalmıştır. İlk on beş dakikayı izleyen 2 saat içinde ise bu oranlardaki azalma %2-6 arasına yükselmiştir.

Ağırlıktaki azalma hızı ( $d[M_f/M_y]/dt$  ve  $d[M_f/M_b]/dt$ ) zamanla azalmakta; uzun fırınlama sürelerinde % $M_f/M_y$  ve % $M_f/M_b$  oranları çok az değişmektedir.

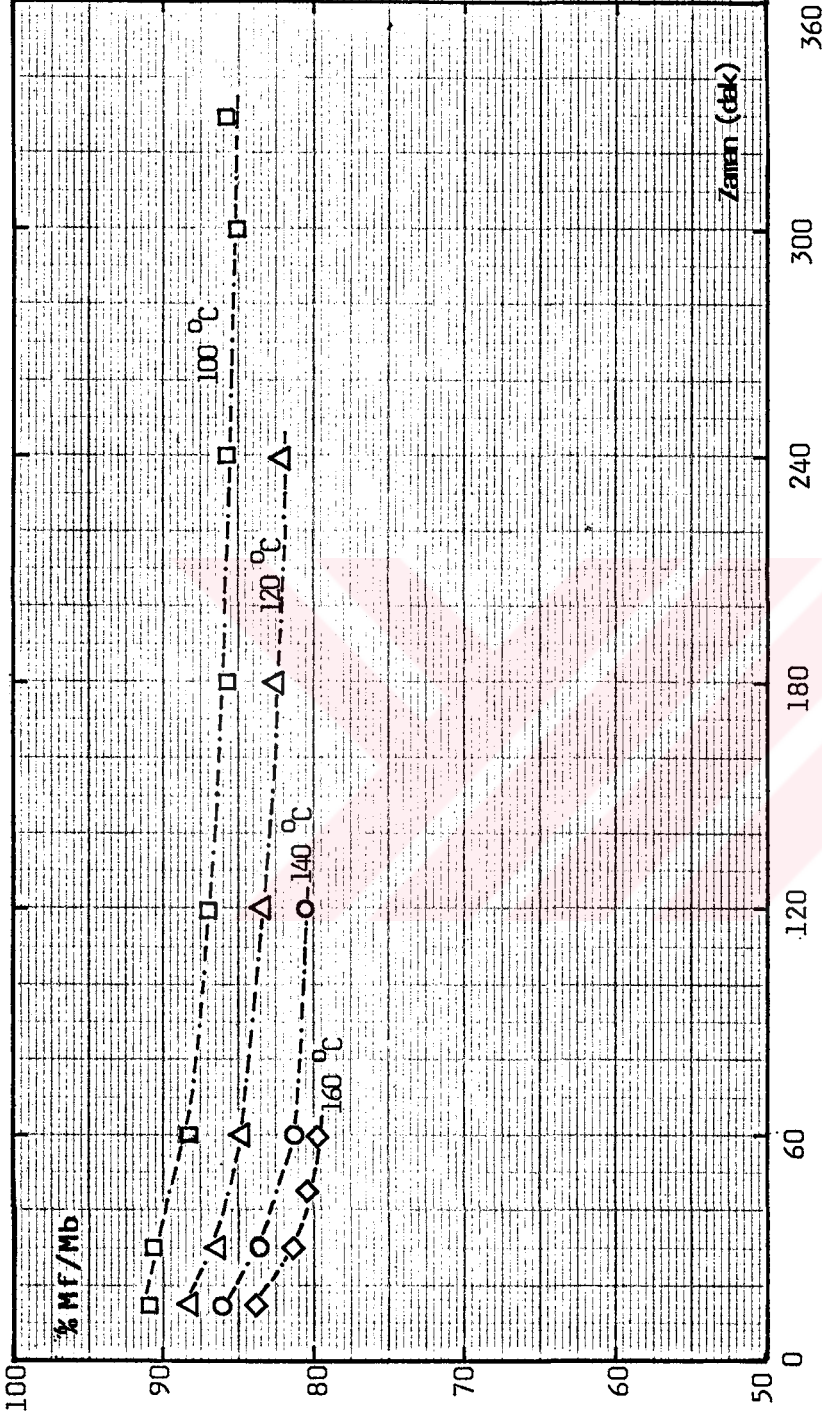
#### 6.3.4. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 6.3 ile 6.9 arasındaki grafikler, boyanan plakaların farklı sıcaklıklarda belli zaman aralıkları ile fırınlaması sonucu elde edilmiştir. Sıcaklığın fırınlama süresine etkisini incelemek için bu grafiklerden yararlanarak farklı sıcaklıklarda fırınlanan boyanın zamanla ağırlığındaki değişimler kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama Şekil 6.15-Şekil 6.18 arasında görülmektedir.



**Şekil 6.15.** Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, %MF/My Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

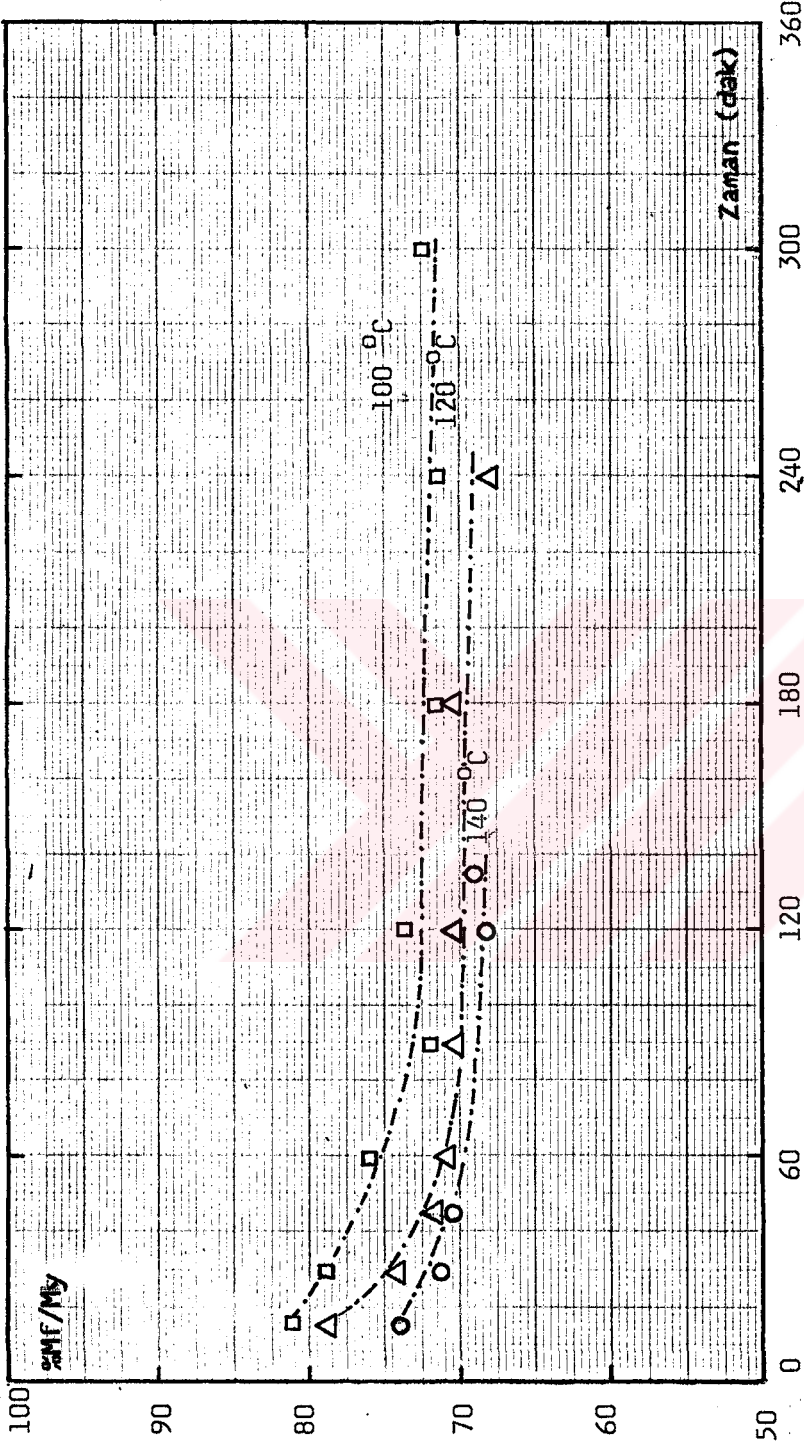
(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C %Mb/My (ortalama): %95, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)



Şekil 6.16. Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, %MF/Mb Oranının Fırınlama

#### Süresiyle Değişimi

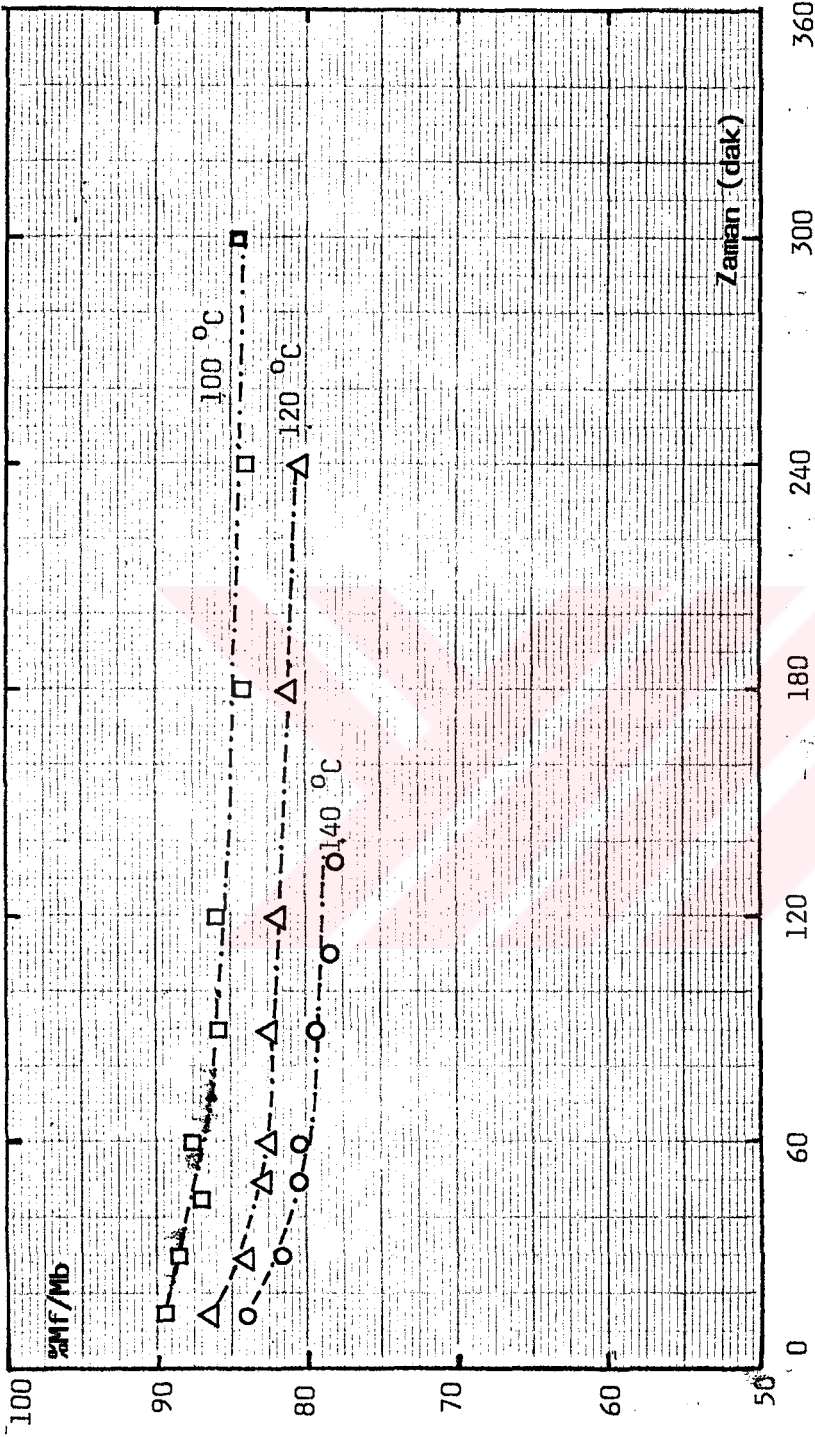
(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, vernigin viskozitesi: 330 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C %Mb/My (ortalama): %95, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)



**Şekil 6.17.** Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, %Mf/My Oranının Fırınlama

#### Süresiyle Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, vernigin viskozitesi: 330 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 4-5 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°C %Mb/My (ortalama): %86.81, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)



Şekil 6.18. Değişik Fırınlama Sıcaklıklarında, %MF/Mb Oranının Fırınlama

#### Süresiyle Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 4-5 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°C %Mb/My (ortalama): %86.81, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)



**Sonuç:** Sıcaklığın, fırınlama süresine ve kuru filmin görünüşüne etkisi önemlidir. Şekil 6.15 'de görüldüğü gibi 100°C 'den 120°C 'e fırınlama sıcaklığına çıkıldığında, %Mf/My oranlarında sürülen ilk yaş boya ağırlığına göre 1 saat fırınlama süresinde %5-8, daha uzun fırınlama sürelerinde %4-6 'ı arasında değişen oranlarda bir azalma olmuştur. 120°C 'den 140°C 'e fırınlama sıcaklığına çıkıldığında %Mf/My oranı yine sürülen yaş boya ağırlığına göre %3-5 kadar bir farkla azalmıştır. Fırınlama sıcaklığı 140°C 'den 160 °C 'e yükseltildiğinde ise %Mf/My oranı fazla değişmemekte, yaklaşık olarak aynı kalmaktadır.

Şekil 6.16 'e göre 100°, 120° ve 140°C 'e fırınlama sıcaklıklarında, %Mf/Mb oranları sıcaklık arttıkça ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığına göre yaklaşık olarak %2-4 arasında değişen bir oranla azalmıştır. 140°C 'den 160°C fırınlama sıcaklığına çıkıldığında ise bu oran ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığına göre %0.8-2.5 kadar azalma göstermiştir.

Şekil 6.17 'e göre ise %Mf/My oranı ilk sürülen yaş boya ağırlığına göre %0.5-5 arasında bir farkla azalmıştır.

Şekil 6.18 'da ise 100°C ile 120°C fırınlama sıcaklıkları kıyaslandığında %Mf/Mb oranı ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığındaki azalma %2-5 kadar olmuştur. %Mf/Mb oranındaki azalma, 120°C 'den 140°C 'e çıkıldığında yine ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığının %1-4 arasında değişen oranla olmuştur. Yüksek sıcaklıklarda bu orandaki azalma

100°C 'den 120°C fırınlama sıcaklığına çıkıldığında kırıyasla daha az olarak gerçekleşmiştir.

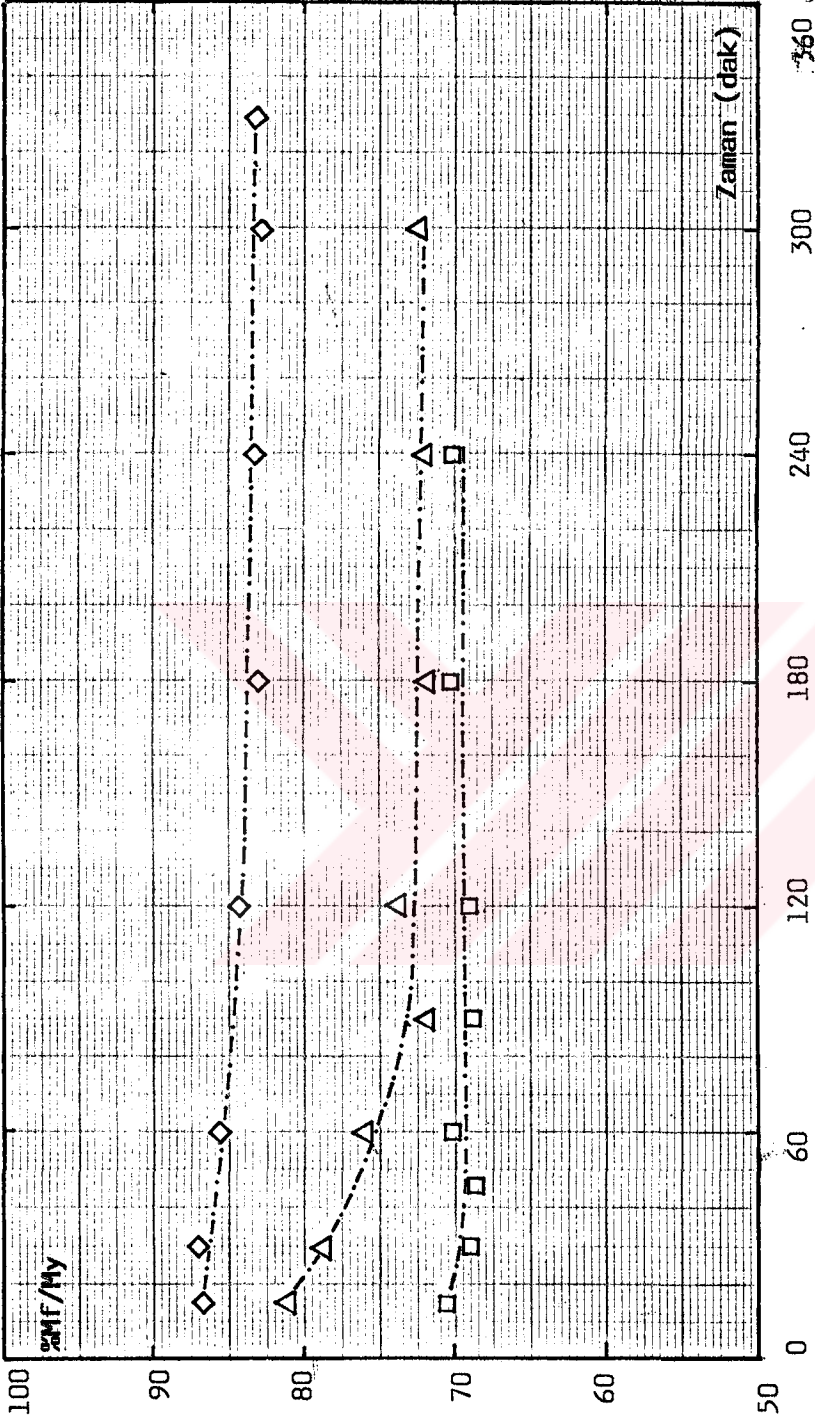
Boyanın, düşük bir sıcaklıkta (örneğin 100°C) ne kadar uzun süre tutulursa tutulsun, daha yüksek sıcaklıkta (örneğin 140°C) 30 dakikadaki ağırlık azalmasına ulaşamaması dikkat çekicidir.

Genel olarak düşük sıcaklıklarda zamanla ağırlık kaybı daha önemli, yüksek sıcaklıklarda ise daha az belirgindir.

140°C ve üzerindeki sıcaklıklarda boyalı plakalar uzun süre fırımlandığında boyada renk değişimi olmaktadır.

#### 6.3.5. Boya Kalınlığının Etkisi

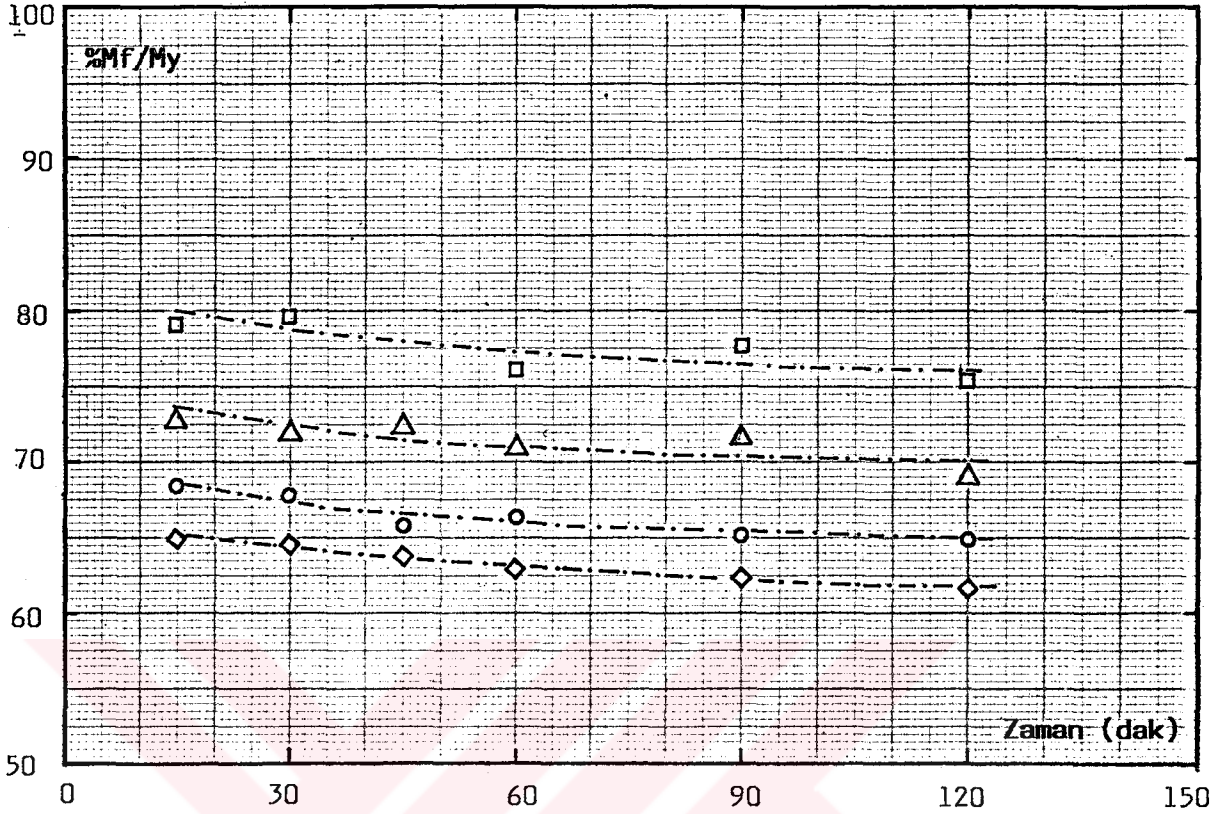
Deney sonuçları göstermiştir ki, ağırlık değişimi ile boyanın kuruma reaksiyonu izlenirken en önemli parametre yaş boya film kalınlığıdır. Şekil 6.3, 6.7, 6.10 ve Şekil 6.11-Şekil 6.14 arasındaki grafiklerden yararlanarak değişik boya kalınlıklarının fırınlamaya etkisi incelenmiştir. Şekil 6.19 ve 6.20 'de değişik boya kalınlıklarında, %Mf/My oranının fırınlama süresiyle değişimi görülmektedir. Değişik boya kalınlıklarında, %Mf/Mb oranının zamanla değişimi Tablo 6.2 ve Tablo 6.3 'de verilmiştir.



Şekil 6.19. Değişik Boya Kalınlıklarında, %MF/My Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.4°-23.5°C, fırınlama sıcaklığı: 100°C, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika, hava atmosferi)

Yaş boya film ağırlığı/Yüzey alanı:  $\diamond$ - 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>  $\Delta$ - 4-5 mg/cm<sup>2</sup>  $\square$ - 8-9 mg/cm<sup>2</sup>



Şekil 6.20. Değişik Boya Kalınlıklarında, %Mf/My Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, fırınlama sıcaklığı: 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika, hava atmosferi)

- Yaş boya film ağırlığı/Yüzey alanı: 0.68-0.84 mg/cm<sup>2</sup>
- △-△- Yaş boya film ağırlığı/Yüzey alanı: 1-1.38 mg/cm<sup>2</sup>
- Yaş boya film ağırlığı/Yüzey alanı: 2.53-3.58 mg/cm<sup>2</sup>
- ◇-◇- Yaş boya film ağırlığı/Yüzey alanı: 7.37-8.55 mg/cm<sup>2</sup>

**Tablo 6.2. Değişik Boya Kalınlıklarında, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi\***

YBFA/YA*** (mg/cm <sup>2</sup> )	Zaman (dak)					
	15	30	60	120	180	240
0.8-0.9	90.71	91.01	87.99	87.06	85.39	85.83
4-5	89.54	88.55	88.00	86.96	84.38	83.99
8-9	87.08	84.98	83.78	84.13	82.65	82.64

\* Deney Koşulları Şekil 6.19 'da ki deney koşulları ile aynıdır.

\*\*\* Yaş Boya Film Ağırlığı/Yüzey Alanı

**Tablo 6.3. Değişik Boya Kalınlıklarında, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi\***

YBFA/YA*** (mg/cm <sup>2</sup> )	Zaman (dak)					
	15	30	45	60	90	120
0.7-0.84	94.75	92.24	94.62	93.40	91.72	90.67
1-1.38	95.50	93.59	92.31	92.84	91.59	91.25
2.53-3.58	94.97	93.70	93.39	93.37	91.56	92.58
7.37-8.55	95.15	94.50	93.71	92.68	92.57	91.67

\* Deney Koşulları Şekil 6.20 'de ki deney koşulları ile aynıdır.

\*\*\* Yaş Boya Film Ağırlığı/Yüzey Alanı

**Sonuç:** Yaş boya ağırlığına göre fırınlama sırasında ağırlıktaki azalma boya kalınlığı ile artmaktadır. Örnek olarak aplikatör kullanıldığında Şekil 6.20 'de görüldüğü gibi 1-1.38 mg/cm<sup>2</sup> kalınlıktaki yaş boyalar 0.68-0.84 mg/cm<sup>2</sup> olanlar ile kıyaslandığında %Mf/My oranlarında ilk sürülen yaş boya ağırlığına göre %5-7 arasında değişen oranlarda azalma olmuştur. Yaş boya kalınlıkları 1-1.38 mg/cm<sup>2</sup> 'den 2.53-3.58 mg/cm<sup>2</sup> yaş boya miktarlarına yükseldiği zaman bu oran ilk sürülen yaş boya ağırlığına göre %4-7 kadar azalmıştır. 2.53-3.58 mg/cm<sup>2</sup> 'den 7.37-8.55 mg/cm<sup>2</sup> yaş boya kalınlıklarına yükseltildiğinde ise bu oranlarda azalma ilk yaş boya ağırlığına göre %2-4 arasında olmuştur. Boya tabancası kullanıldığında da benzer davranışlar göstermektedir.

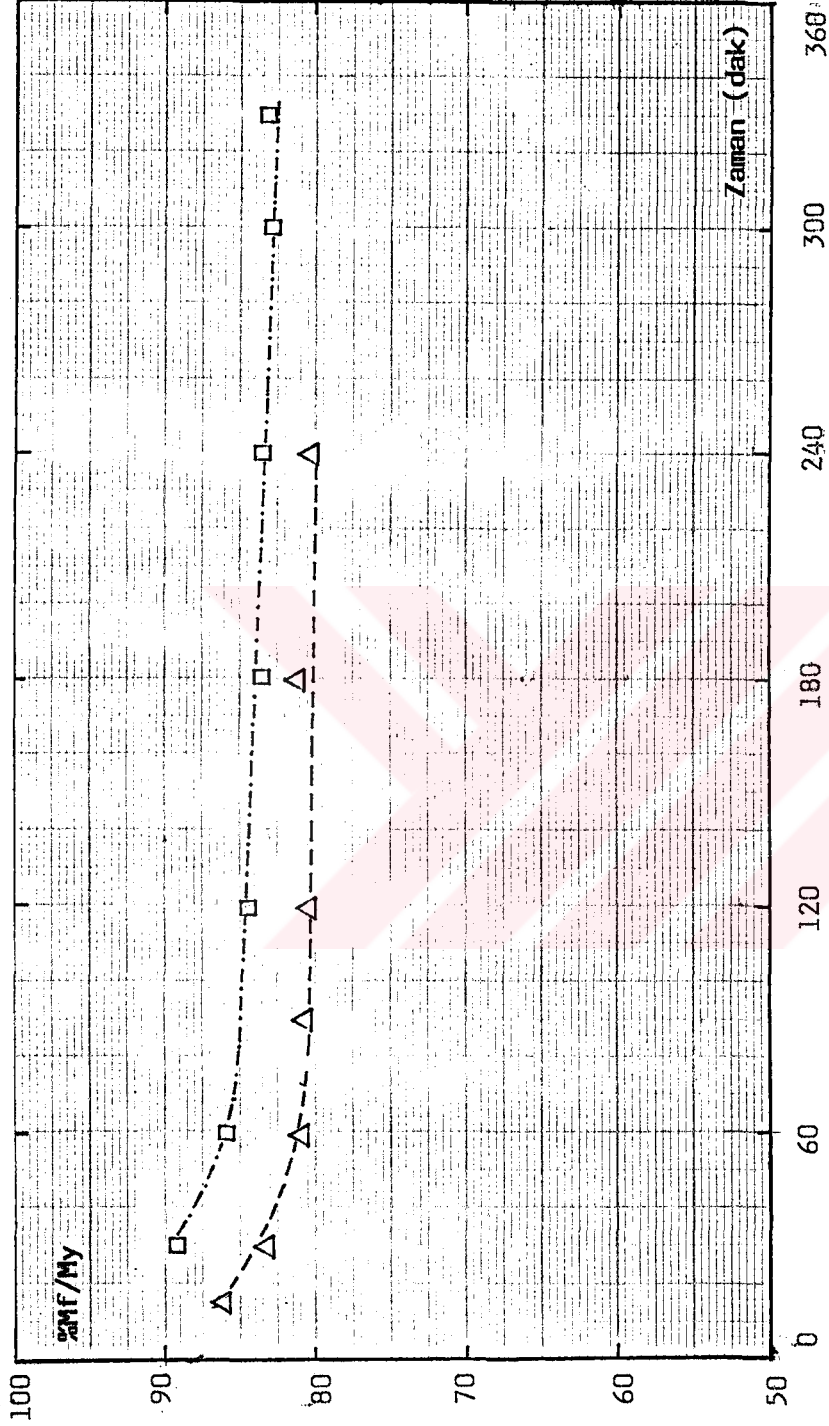
Boya kalınlıklarına göre, %Mf/Mb oranındaki değişimler daha az belirgindir. Tablo 6.2 'de sistematik bir değişim gözlenmesine karşı, Tablo 6.3 'de bu görülememektedir.

#### 6.3.6. Fırın Atmosferinin Etkisi

Kullanılan boyaların alkid/amino esaslı olması nedeniyle polimerizasyon reaksiyonunun yanısıra alkidin yapısında bulunan yağ asitlerindeki çifte bağlara O<sub>2</sub> bağlanması ile de kimyasal reaksiyonun ilerleyebileceği düşünülmüştür. Bu etkiyi inceleyebilmek için hava ortamında yapılan deneyler, azot gazı ortamında ve aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Bu deneylerde ortamdaki hava oksijeni tümüyle uzaklaştırılamamış, ancak oranı düşürülmüştür. Şekil 6.3, 6.11, 6.14 'den de yararlan-

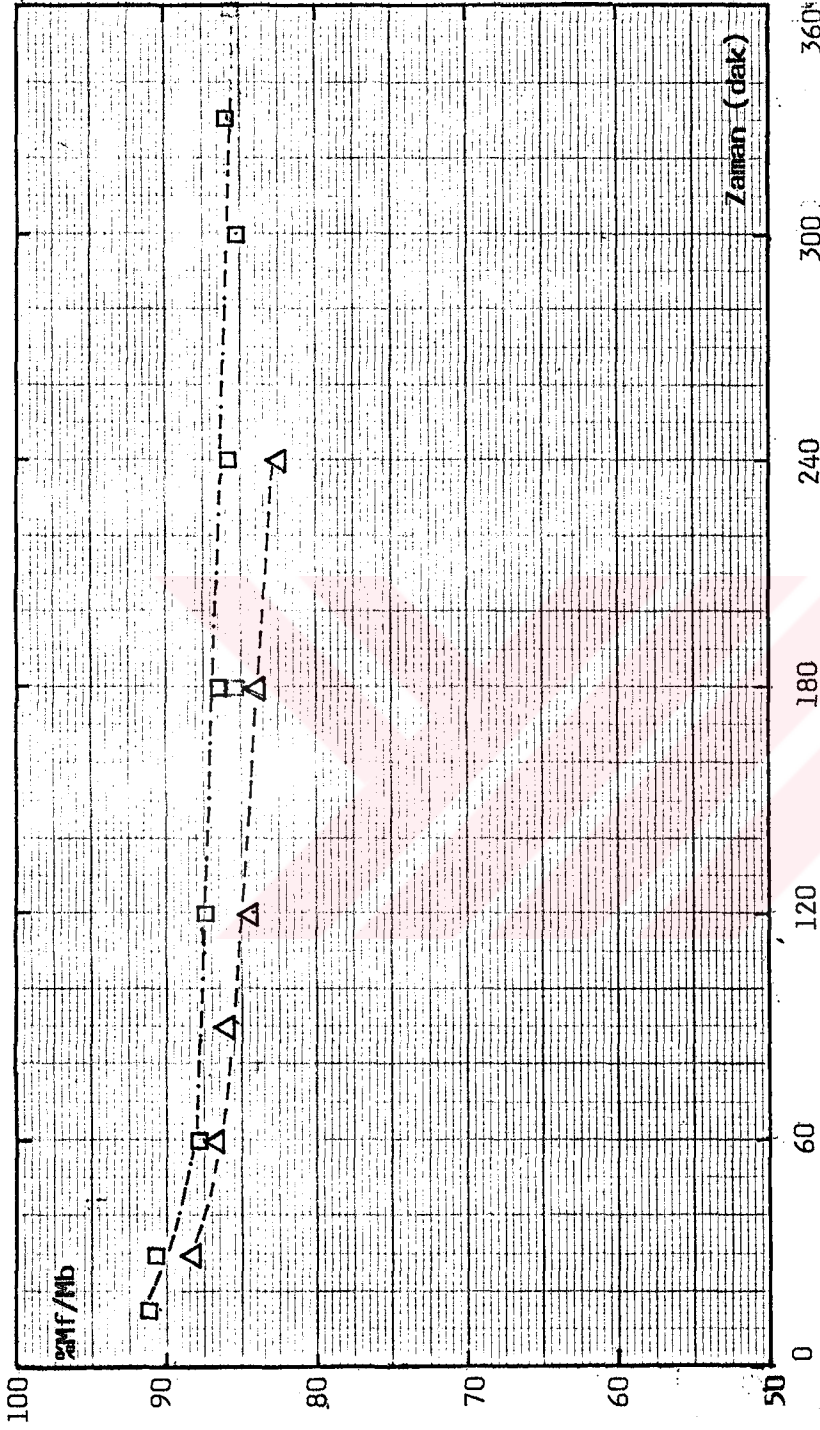
rak değişik atmosferlerde yapılan deneyler kıyaslanmıştır  
Deney sonuçları Şekil 6.24-Şekil 6.29 'da görülmektedir.





**Şekil 6.21.** Değişik Atmosferlerde, %Mf/My Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi  
 (Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin vernik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 23.5°C, %Mb/My (ortalama): %95, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 30 dakika)  
 -□- Hava ortamında --△-- Azot gazı ortamında





Şekil 6.22. Değişik Atmosferlerde, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

(Boya tabancası ile uygulama, kullanılan boya: Kısa yağlı alkid/melamin ver-

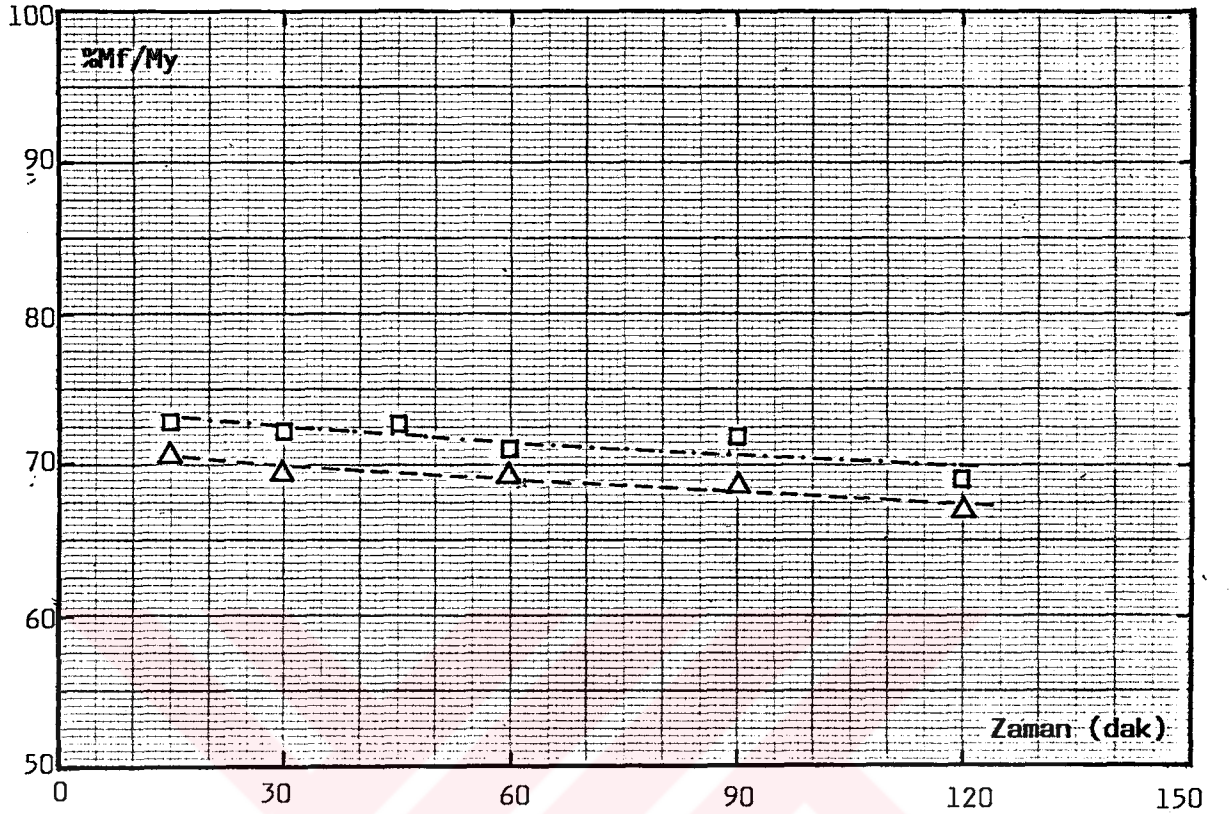
nik, verniğin viskozitesi: 330 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı:

0.8-0.9 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 60 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı:

23.5°C, %Mb/My (ortalama): %95, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desika-

törde bekleme süresi: 30 dakika)

-□- Hava ortamında      --Δ-- Azot gazı ortamında

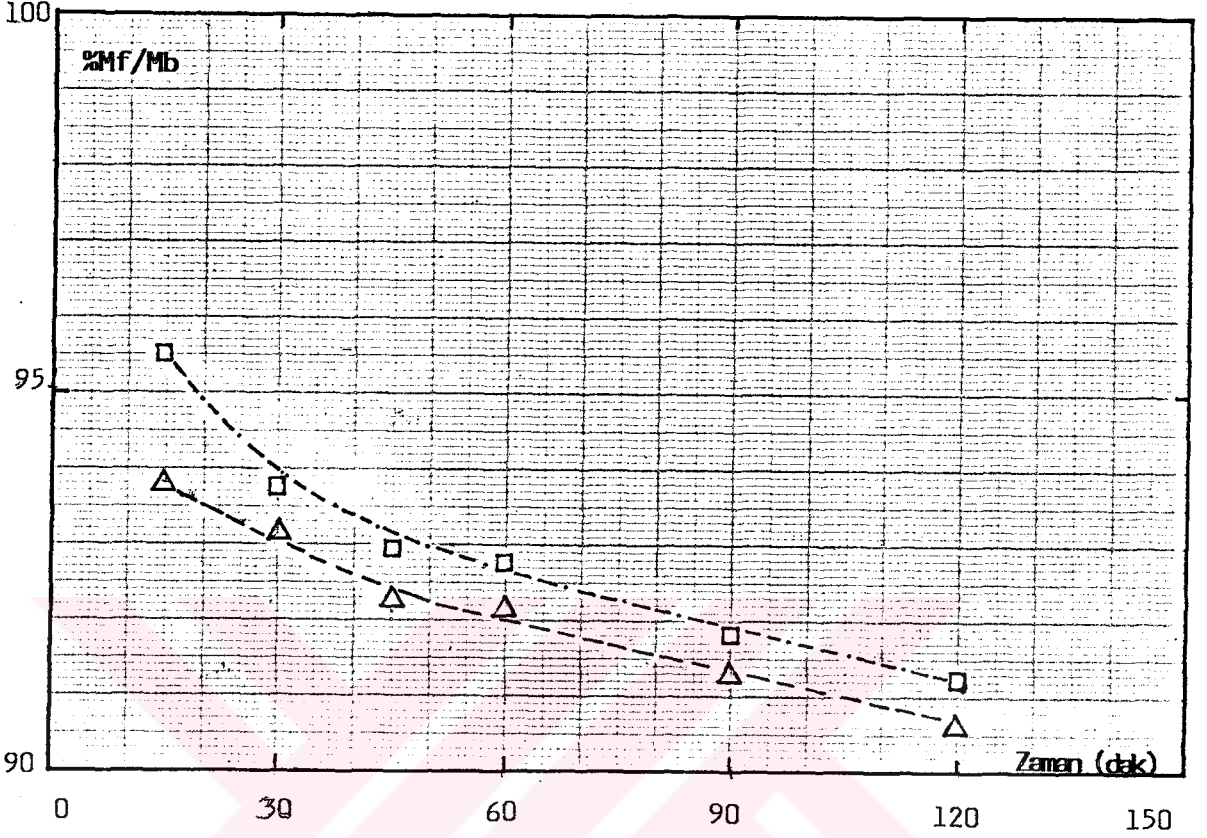


Şekil 6.23. Değişik Atmosferlerde, %Mf/My Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 1-1.38 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %76.30, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika)

-□-□- Hava ortamında

--Δ-- Azot gazı ortamında

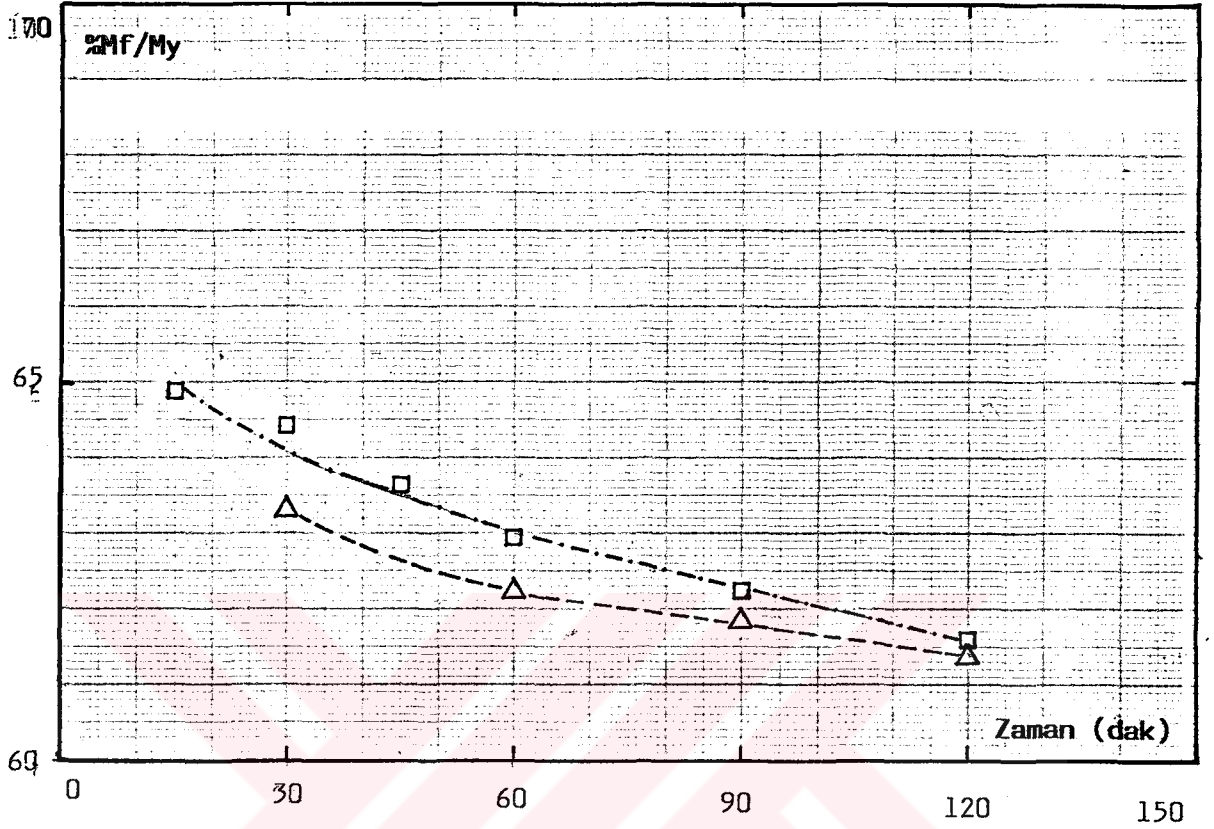


Şekil 6.24. Değişik Atmosferlerde, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 1-1.38 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %76.30, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika)

-□-□- Hava ortamında

--△-- Azot gazı ortamında

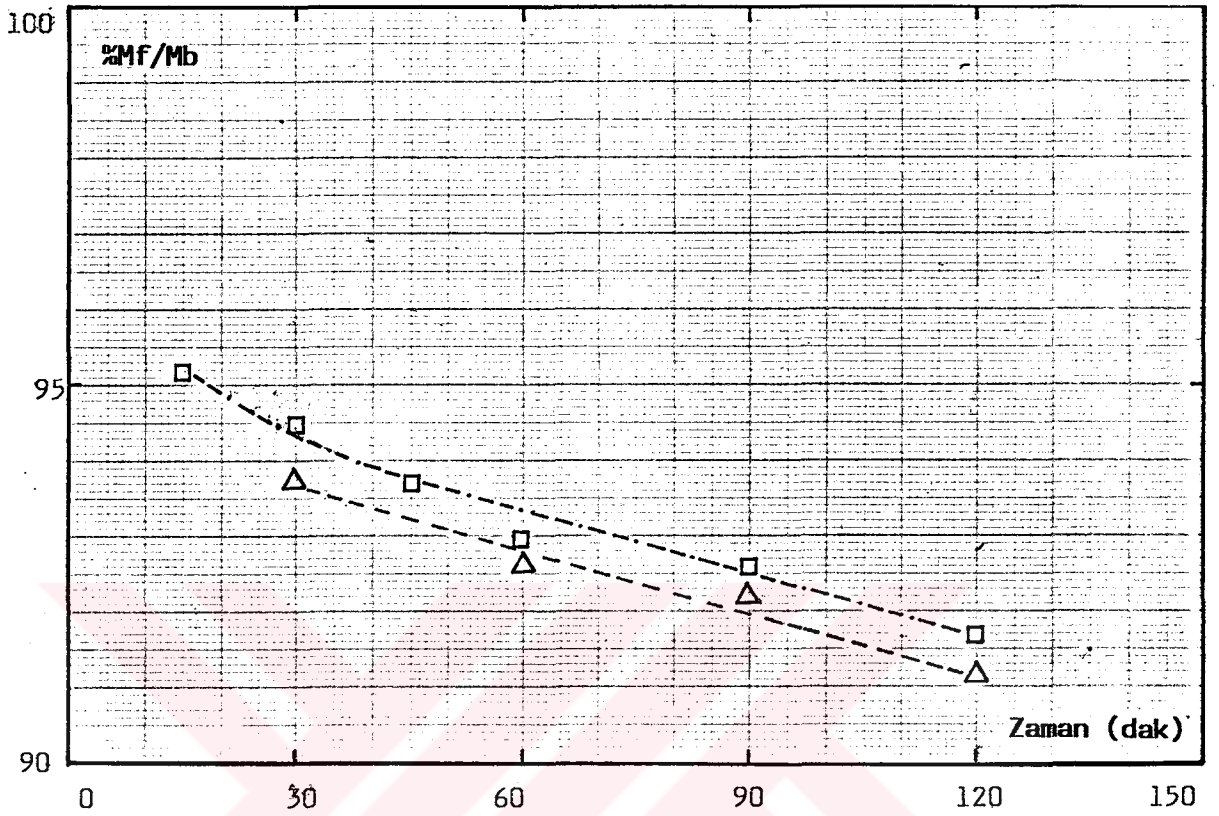


Şekil 6.25. Değişik Atmosferlerde, %Mf/My Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

- (Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yağ boya film ağırlığı/yüzey alanı: 7.37 -8.55 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %67.73, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika)

-□-□- Hava ortamında

--△-- Azot gazı ortamında



Şekil 6.26. Değişik Atmosferlerde, %Mf/Mb Oranının Fırınlama Süresiyle Değişimi

(Aplikatör ile uygulama, kullanılan boya: Dyosad fırın boyası (seri 317), boyanın viskozitesi: 1750 cp, yaş boya film ağırlığı/yüzey alanı: 7.37 -8.55 mg/cm<sup>2</sup>, ön buharlaşma süresi: 30 dakika, ön buharlaşma sıcaklığı: 28.5°C±0.5°, %Mb/My (ortalama): %67.73, fırınlama sıcaklığı (etüv): 100°C, desikatörde bekletme süresi: 20 dakika)

-□-□- Hava ortamında

--△-- Azot gazı ortamında

**Sonuç:** Azot gazı ortamında saptanan ağırlık kaybı, hava ortamında gözlenen kayıptan daha fazla olmaktadır. Şekil 6.21-6.22 incelendiğinde azot gazı ortamında hava ortamına kıyasla  $\%Mf/My$  ve  $\%Mf/Mb$  oranları ilk sürülen yaş boya ve ön buharlaşmadan sonra kalan boya ağırlığının  $\%0.01-5.5$  arasında değişen bir oranla azalmıştır.

Şekil 6.23-Şekil 6.26 arasındaki grafiklerde de benzer bir yorum yapılabilir. Şekil 6.23 'de görüldüğü gibi  $\%Mf/My$  oranı azot gazı ortamında hava ortamına kıyasla ilk sürülen yaş boya ağırlığının  $\%0.29-3$  'ü kadar azalmıştır. Ancak Şekil 6.25 'de bu orandaki azalma  $\%0.15-0.80$  arasında olmuştur. Bu iki seri arasındaki fark yaş boya film kalınlıklarının değişik olmasındandır. Buna göre yaş boya kalınlığı ince iken, oksijen ile reaksiyonun daha baskın olduğu söylenebilir.

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Alkid/amino fırın boyaalarının, fırınlama koşullarının ve yaş boya kalınlığının etkilerinin incelendiği bu tezde, deneysel sonuçları ve bundan sonra yapılması gerekenleri şöyle özetleyebiliriz:

- Yapılan tüm deneyler ağırlık değişiminin fırınlama koşullarını incelemeye iyi bir veri olduğunu göstermektedir. Ancak yapılan istatistik incelemeye de bağlı olarak sonuçların değerlendirilebilmesi için boya kalınlığının bir seri çalışmada yaklaşık olarak aynı olması gereklidir.

- Denemeler aynı koşullarda yinelenerek ölçümlerdeki hata payı belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan istatistik inceleme birim yüzeydeki yaş boya ağırlığı (sürülen boyanın kalınlığı) birbirine ne kadar yakın ise değişik deneylerin o kadar yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Her koşulda, birbirinden kalınlığı %50 'den fazla sapsayan iki deneme yapıp ortalamasını aldığımızda, değerlerin sapsamasının  $\pm 0.5$  'den az olduğu görülmektedir. Aynı koşullarda deney sayısını daha da arttırdığımızda sapma daha da düşmektedir.

- Fırınlamadan önce yapılan ön buharlaşmanın süresi ve sıcaklığı önemlidir. Ön buharlaşma sıcaklığı düşük olduğunda ağırlık kaybı ön buharlaşma süresiyle artmaktadır. Yüksek ön buharlaşma sıcaklığında, ağırlık kaybı düşük sıcaklıklara göre daha fazla olmakta; ancak zamanla daha az azalmaktadır.

- Ağırlık kaybı zamanla artmakta, ancak ağırlıktaki azalma hızı gittikçe düşmekte ve sonunda ağırlık sabit kalmaktadır. Sabit ağırlığa yüksek sıcaklıklarda hızla, düşük sıcaklıklarda oldukça uzun bir süre sonunda ulaşılmaktadır.

- Fırınlama sırasında ne kadar yüksek sıcaklıkta çalışılırsa, ağırlıkta azalma o kadar çok olmaktadır. Ancak belli sıcaklıklardan sonra fırınlama sıcaklığı arttırılsa bile ağırlık kaybı aynı kalabilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunma olmaktadır. Normal kuruma olaylarından farklı olarak uzun süre göreceli olarak düşük sıcaklıkta çalışmakla kısa süre yüksek sıcaklıkta çalışmak eşdeğer ağırlık kaybına neden olmamakta; sıcaklığın etkisi daha belirgin olmaktadır. Bu gözlem sıcaklığın etkisinin boyanın kuruma mekanizmasında niteliksel bir değişikliğe neden olduğunu düşündürmektedir.

- Boya katmanı ne kadar ince ise, aynı sıcaklık ve sürelerde ağırlık kaybı o oranda az olmaktadır (eğer olayda yalnız çözücü buharlaşması söz konusu olsaydı, bunun tam tersi beklenirdi). Boya kalınlığının etkisinin ön buharlaşma işlemi sırasında daha belirgin olduğu gözükmemektedir.

- Fırınlamanın yapıldığı ortam, oksijence zengin ise ağırlık kaybı az, azotça zengin ise fazla olmaktadır. Ortam değişikliğinin ağırlık kaybı üzerine etkisi boya ne kadar inceyse o kadar fazladır.

Değişik sıcaklıklarda çalışmanın ağırlık kaybı üzerinde niteliksel bir değişikliğe neden olması, boya katmanı inceli-



ğinin ağırlık kaybı yüzdesini etkilemesi, değişik atmosferlerde değişik ağırlık kaybı elde edilmesi, çözücünün buharlaşması dışında boya içinde oluşan kimyasal reaksiyonların da ağırlık kaybı üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. İlk akla gelen kuruma sırasında hem polimerizasyon, hem de oksijen bağlama reaksiyonlarının birbiriyle yarışır bir biçimde olmasıdır.

Bu proje, bundan sonra hem ağırlık kaybı incelenmesinin hassaslığını arttırarak, hem de değişik analiz yöntemleri için içine katılarak geliştirilmelidir. Ayrıca bu çalışma kütle ve ısı iletimi üzerinde etkili olan sıcaklık, akış hızı, nem gibi parametrelerin ve değişik koşulların kimyasal reaksiyonun niteliği üzerindeki etkilerinin incelenmesi ile zenginleştirilmelidir.

Boya kalınlığı, fırın atmosfer ve sıcaklığının boyanın kuruması sırasında yer alan kimyasal reaksiyon üzerinde belirleyici olabileceğini düşündürmektedir. Bu da, ileride araştırmaların endüstriye yönelik sonuçlarının olabileceğini umut ettirmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Konuray, M.M., "Coatings in Turkey", European Coatings Journal, 5, 335, 1991.
2. Lyman, T., "Heat Treating, Cleaning and Finishing", Metals Handbook, Eighth Ed., Vol.2, ASM International, 1971.
3. Othmer, K., "Coatings Industrial", Encyclopedia of Chemical Technology, Second Ed., Vol.5, Standen, A. (ed.), John Wiley and Sons, 690, New York, 1964.
4. Austin, G.T., "Shreve 's Chemical Process Industrial", Fifth Ed., McGraw-Hill, Singapur, 1984.
5. Tatton, W.H., DRES, E.W., "Industrial Paint Application", Hart Publishing Company, New York, 1964.
6. Morgans, W.M., "Outlines of Paint Technology", Third Ed., London, 1990.
7. Seymour, R.B., Mark, H.F., "Handbook of Organik Coatings", Elsevier, New York, 1990.
8. Turner, G.P.A., "Introduction Paint Chemistry and Principle of Paint Technology", Second Ed., New York, 1980.
9. Baysal, B., "Polimer Kimyası", Çağlayan Yayınevi, İstanbul, 1982.
10. Swern, D., "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", Fourth Ed., Vol.2, John Wiley and Sons, New York, 1982.
11. Tator, K.B., "Organic Coatings and Lining", Metals Handbook, Ninth Ed., Vol.13, Davis, J.R.(ed.), ASM International, 400, New York, 1990.
12. McMahon, W., "Choose the Right Coating", Chemical Engineering Progress, 86(9), 50, 1990.

- 13.Morgan, W.M., Taylor, J.R., "Introduction to Paint Technology", London, 1976.
- 14.Nicholson, J.W., "Waterborne Coatings", Surface Coatings-2, Wilson, A.D., Nicholson, J.W., Prosser, H.J.(ed.), Elsevier, 1, London, 1988.
- 15."Toz Boyaların Yükselişi", Cumhuriyet Bilim ve Teknik, (282), 1991.
- 16.Albrecht, M.J., Lees, R.G., "History of Amino Resins in Coatings", Organic Coatings : Their Origin and Development, Seymour, R.B., Mark, H.F.(ed.), Elsevier, 163, New York, 1990.
- 17.Labana, S.S., "Cross-linking", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Ed., Vol.4, Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G.(ed.), John Wiley and Sons, 350, New York, 1986.
- 18.Mattiello, J.J., "Protective and Decorative Coatings", Fourth Ed., Vol.1, John Wiley and Sons, New York, 1947.
- 19.Cohen, E.D., Lightfoot, E.J., "A Primer on Forming Coatings", Chemical Engineering Progress, 86(9), 30, 1990
- 20.Mattiello, J.J., "Protective and Decorative Coatings", Third Ed., Vol.5, John Wiley and Sons, New York, 1947.
- 21.Merbolin Boya ve Matbaa Mürekkebi Sanayii A.Ş. İç Raporu, "Fırınlama ve Özellikleri", 1970.
- 22.Kocabıyık, S., Uygun, I., Kadirgan, N., Bolat, E., "Fırın Boyalarında Fırınlama Koşullarının ve Boya Kalınlığının Kuruma Sürecine ve Boya Kalitesine Etkisi", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol.3, 345, İstanbul, 1992.

23.Kobu, B., Endüstriyel Kalite Kontrolü, I.Ü. Yayınları,1987.



## ÖZGEÇMİŞ

1968 İstanbul doğumluyum. İlk ve orta öğrenimini İstanbul Bostancı İlkokulu ve Suadiye Lisesinde tamamladım. 1985 yılında girdiğim Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde, 1989 yılında yüksek lisans öğrenimine başladım ve bir yıl İngilizce hazırlık okudum. Aynı bölümde 1991 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

