

46118

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİNTYAĞI VE KETEN YAĞI TEMELLİ BAĞLAYICILARIN
FİLM ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Aslı ARSLAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :16 Ocak 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Şubat 1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ayşe Erdem ŞENATALAR

: Doç. Dr. Birgül TANTEKİN

**Y.Ü. YÜKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANİASYON MÜDÜRLÜĞÜ**

ŞUBAT 1995

ÖNSÖZ

Bu çalışmada alkid reçinesi ve üretan yağlarının üretiminde, hintyağı, keten yağı ve yanmazlık özelliğinin kazandırılması için orto-benzoik asit ftalimidi kullanılarak film özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bana böyle bir konuda çalışma imkanı sağlayan, çalışmanı yönlendiren, ilgi ve desteğini gördüğüm Değerli Hocam, Sayın Prof. Dr. A. Tuncer Erciyes'e teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımdeki yardımlarından ve desteklerinden dolayı, Sayın Yrd. Doç. Dr. F. Seniha Güner'e ve Sayın Kim. Yük. Müh. O. Sermet Kabasakal'a teşekkürü bir borç bilirim.

İstanbul, 1995

Aslı Arslan

İÇİNDEKİLER

Şekil Listesi.....	v
Tablo Listesi.....	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
BÖLÜM.1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM.2. TEORİK ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Yağ Temelli Organik Yüzey Kaplayıcılar.....	2
2.1.1. Alkid Reçineleri.....	2
2.1.1.1. Alkid Reçinelerinin Yapısı ve Sınıflandırılmaları.....	2
2.1.1.2. Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanılan Hammadeler...	4
2.1.1.2.1. Polihidrik Alkoller.....	4
2.1.1.2.2. Polibazik Asitler.....	5
2.1.1.2.3. Yağlar ve Yağ Asitleri.....	6
2.1.1.2.4. Kurutucular.....	10
2.1.1.2. Alkid Reçinelerinin Üretim Yöntemleri.....	10
2.1.1.2.1. Yağ Asidi Yöntemi.....	10
2.1.1.2.2. Monoglisericid Yöntemi	11
2.1.1.2.3. Yağ Asidi - Yağ Yöntemi.....	11
2.1.1.2.4. Yağ ile Seyreltme Yöntemi	12
2.1.1.3. Alkid Reçinelerinin Üretimi Sırasında Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar.....	12
2.1.1.3.1. Esterleşme Reaksiyonu.....	12
2.1.1.3.2. Termal Polimerizasyon.....	13
2.1.1.3.3. Esterlerarası Reaksiyon.....	14
2.1.1.3.4. Eterifikasyon.....	15
2.1.1.4. Alkid Reçinelerinin Kullanım Alanları.....	16
2.1.2. Üretan Yağları.....	16
2.1.2.1. Üretan Yağlarının Yapısı.....	18
2.1.2.2. Üretan Yağı Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	19
2.1.2.2.1. İzosyanatlar.....	19
2.1.2.2.2. Diğer Hammaddeler.....	20
2.1.2.3. Üretan Yağı Üretim Kademeleri ve Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar.....	20

2.1.2.4.Üretim Yağlarının Kullanım Alanları.....	23
2.1.3. Alkid Reçinelerine ve Üretan Yağlarına Yanmazlık Özellığının Kazandırılması	24
BÖLÜM.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
3.2.Orto-benzoik asit ftalimidi (ftal imidio orto benzoik asit) nin Elde Edilmesi	28
3.3.Kullanılan Deney Düzeneği.....	29
3.4.Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Üretim Kademeleri	30
3.4.1. Hint Yağı ve Keten Yağı Isıtma Ürünüden Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Üretimi	30
3.4.1.1. Hint Yağı ve Keten Yağının Isıtılması İle Ara Ürünün (HKAÜ) Eldesi	30
3.4.1.2. HKAÜ'den Alkid Reçinesi Üretimi.....	30
3.4.1.3. HKAÜ'den Üretan Yağı Üretimi.....	30
3.4.2. OBFI İle Modifiye Edilmiş, Keten Yağı Temelli Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Eldesi.....	32
3.4.2.1.Keten Yağının Gliseroliz Reaksiyonu.....	32
3.4.2.2.KGÜ'ne Orto-benzoik asit ftalimidinin Katılması.....	32
3.4.2.3. İAÜ'den Alkid Reçinesi Eldesi.....	34
3.4.2.4. İAÜ'den Üretan Eldesi.....	34
3.5. Karşılaştırma Ürünlerinin Elde Edilmesi.....	34
3.5.1. Alkid Reçinesi Karşılaştırma Ürünün Eldesi.....	34
3.5.2. Üretan Yağı Karşılaştırma Ürünün Eldesi.....	35
3.6. Film Özelliklerinin Tayini.....	36
BÖLÜM.4.SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	48

Şekil Listesi

Şekil 3.1. Deney Düzenegi.....	29
Şekil 3.2. Hintyağı ve Keten Yağı Isıtma Ürünüden Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Üretimi.....	31
Şekil 3.3. OBFI ile Modifiye Edilmiş, Keten Yağı Temelli Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Eldesi	33
Şekil 3.4. Karşılaştırma Ürünlerinin Eldesi.....	35
Şekil 4.1. Keten Yağı Gliseroliz Ürünü-TDI Reaksiyonun Başlangıcında (1) ve sonunda (2) Alınan Numunelerin IR Spektrumu	42

Tablo Listesi

Tablo 2.1. Bazı Kuruyan ve Kurumayan Yağ ve Yağ Asitlerinin Fiziksel Özellikleri	6
Tablo 2.2. Yağ İle Modifiye Yüzey Kaplayıcılarda Kullanılan Kuruyan Yağların Bileşimleri (%)	7
Tablo 2.3. Yağ Tipinin Alkid Özelliklerine Etkisi.....	8
Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Yağların Bazı Özellikleri.....	28
Tablo 4.1. HKAÜ Temelli Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Viskoziteleri	38
Tablo 4.2. HKAÜ den Elde Edilen Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Film Özellikleri	39
Tablo 4.3. KGÜ Temelli OBFI İle Modifiye Edilmiş Ürünlerin Viskoziteleri	40
Tablo 4.4. KGÜ Temelli OBFI İle Modifiye Edilmiş Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Film Özellikleri.....	41

ÖZET

Yüzey kaplama endüstrisinde, yağ ile modifiye edilmiş alkid reçineleri ve üretan yağları büyük miktarlarda üretilmektedir. Yağ ile modifiye edilmiş alkid reçineleri, trigliserid yağlardan elde edilen kısmi gliseridlerin organik poliasitlerle reaksiyonundan, üretan yağları ise kısmi gliseridlerin diizosyanatlarla reaksiyonundan elde edilirler.

Yüzey kaplayıcıların üretimlerinde kullanılan yağ, polialkol, poliasit ve izosyanat bileşenlerinin cinsi ve oranları değiştirilerek veya örneğin yanmazlık özelliğinin kazandırılması için halojenli veya imidli maddeler gibi maddeler ilave edilerek film özellikleri geliştirilebilir.

Bu çalışmada film özellikleri geliştirilmiş ürünler elde etmek amacıyla alkol bileşeni hintyağı, yağ bileşeni keten yağı olmak üzere elde edilen ara üründen alkid reçinesi ve üretan yağı elde edilmiştir. Ayrıca klasik yöntemle elde edilen alkid reçinesi ve üretan yağı orto - benzoik asit ftalimidi ile modifiye edilerek ürünlerin yanmazlık özelliği incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin film özellikleri incelenerek organik yüzey kaplayıcı olarak değerlendirilebilecekleri anlaşılmıştır.

SUMMARY

IMPROVEMENT OF THE FILM PROPERTIES OF CASTOR OIL AND LINSEED OIL BASED BINDERS

Surface coatings represent a large segment of the chemical industry. The term organic coatings encompasses conventional paints, varnishes, enamels, lacquers, water-emulsion and solution finishes, nonaqueous dispersions (organosols), plastisols, and powder coatings. However, the term paint is often used nonspecifically to cover all of these categories as though it were synonymous with coatings. The binders of conventional paints are, for the most part, raw or processed unsaturated vegetable oils, e.g., linseed, dehydrated castor, soya, etc., often modified with natural or low molecular weight synthetic resins.

Among the other materials, alkyd resins and polyurethanes are finding increasing use in the coatings industry. Alkyd resins are oil-modified polyester resins produced by the condensation reaction of polyhydric alcohols, polybasic acids, and monobasic fatty acids. The polyfunctional components build the polymer structure, whereas the monobasic acid controls the polymerization. The most widely used polyol is glycerol, and the most commonly used polybasic acid is phthalic acid. Other polyols include pentaeritritol, trimethylol propane, and sorbitol. Aliphatic dibasic acids such as adipic and sebacic give softer polymers than phthalic anhydride.

A functionality of at least two is required in both the polyol and polyacid to achieve a significant degree of polymerization. A functionality of three or more in either reactant leads to gelation. Thus, if ethylene glycol reacts with phthalic anhydride, a linear polymer forms and no gelation occurs. However, when glycerol reacts with phthalic anhydride, a network of cross-links forms which eventually insolubilizes the polymer.

Alkyd resins are used in almost every phase of industrial and architectural finishing. They are extensively used in paints and coatings. Some advantages include good gloss retention and fast drying characteristics. However, most unmodified alkyds have low chemical and alkali resistance. Alkyds can be modified with drying, semidrying, and nondrying oils; the oil or the oil acids may be used. The type of oil selected depends on the color and drying characteristics required of the final coating.

Polyurethane coatings (or simply urethane coatings) are defined as coatings based on polymers which contain two or more urethane groups (-NHCO-O-) per molecule. Other groups, such as ester, ether and urea are usually present. The reaction between dihydric alcohols and diisocyanates is rapid even at room temperature and takes place without the elimination of volatile products.

Toluene diisocyanate (TDI) was an early favorite in the synthesis of urethane polymers. Aliphatic diisocyanates such as hexamethylene diisocyanate (HDI) are used when good color retention is important. Because of the wide range of physical properties obtainable through formulating variations in polyurethanes, they have found use in industrial maintenance coatings, electrical equipment coatings and coatings for wood, concrete, and flexible structures.

Urethane oils are closely related in chemical structure to oil modified alkyds, as shown in the Fig.1 and Fig.2. Urethane oils can be considered as alkyd resins in which the phthalic anhydride has been replaced by a diisocyanate. In other words, ester groups coming from phthalic anhydride are replaced by the urethane groups formed by the reaction between hydroxyl and isocyanate groups.

Regarding the film properties, it is explained in the literature that urethane coatings are superior to the alkyd resins. The differences between oil-modified alkyds and urethane oils of equal length can perhaps be best explained by a close examination of the reactions that can take place during the formation of the respective resins. The chemical reactions that occur during preparation of alkyd resins are as follows:

- 1- Esterification between the alcoholysis product and the dibasic acid,
- 2- Thermal polymerization occurring through double bonds on the fatty acid chains,
- 3- Interesterification, either acidolysis or alcoholysis,
- 4- Etherification which can take place during esterification as well as during alcoholysis processes.

On the other hand, the chemical reactions that occur during preparation of urethane oils are as follows:

- 1- Urethane formation between the isocyanate and the hydroxyl groups,
- 2- Reaction of the isocyanate with any free fatty acids,

3- Allophanate formation,

4- Dimerization of the diisocyanate by addition.

It should be stated that the last two reactions seem unlikely to occur under the reaction conditions without a catalyst.

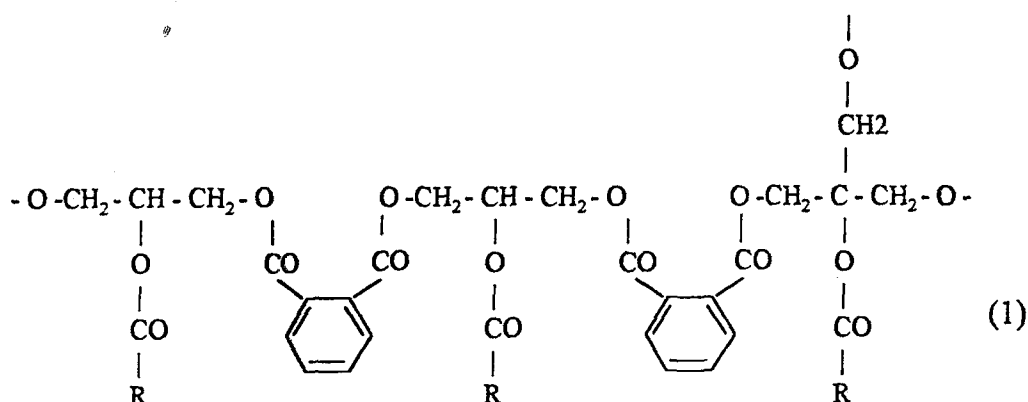


Fig. 1. Chemical Structure Of Alkyd Resin

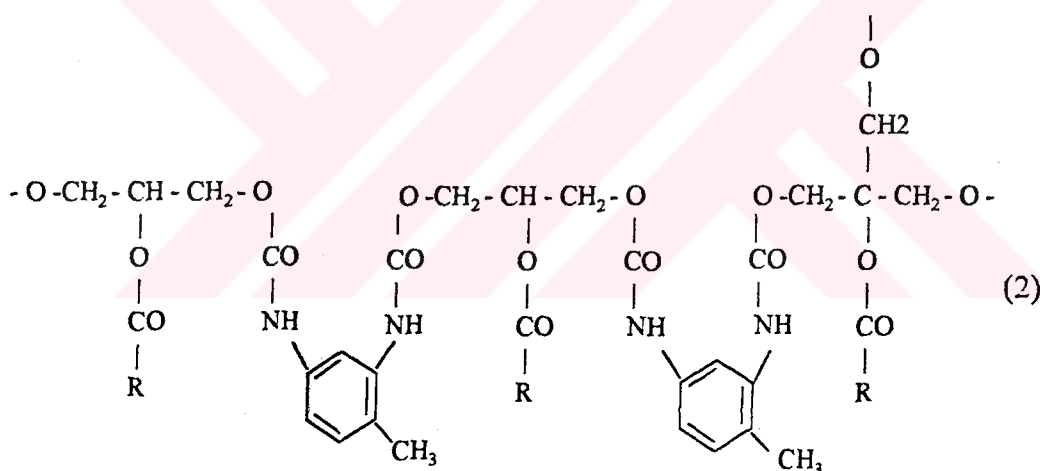


Fig. 2. Chemical Structure Of Urethane Oil

By taking into consideration above mentioned reactions, which take place during the formation of the respective resins, one can conclude that the side reactions are likely to occur especially during alkyd resin manufacture. Consequently, the product of the side reactions most probably cause the great differences in the film properties of alkyd resin and urethane oils of equal oil length.

As previously mentioned, urethane oil could be produced by reacting the diisocyanate with either a partial glyceride or an alcoholysis product. The alkyd resins could be made by reacting the phthalic anhydride with a partial ester or an alcoholysis product of a triglyceride oil.

In this study, linseed oil and castor oil are used to produce alkyd resins and urethane oils. The main characteristics of the oils used in the study are given in Table 1. Linseed oil has been the most important oil in the coatings industry. It is the standart exterior paint vehicle despite its moderately slow drying rate. It is not used much in interior paints because of yellowing. Castor oil, a nondrying oil, contains a hydroxyl group on each of its three fatty acid chains. Dehydration gives a drying oil with a doubly conjugated system of unsaturated linkages.

Table 1. The main characteristics of the oil used in the study

Oil	Refractive index, n_D^{20}	Acid Value	Saponification value	Esterification value	Iodine value (Hanus) ^a
Linseed	1.4811	1.1	195.2	194.1	164.8
Castor	1.4780	4.0	178.0	174.0	84.6

a : Reference [38]

Additionally, orto-benzoic acid phthalimid (or phthalimido orto-benzoic acid) is used to modify alkyd resins and urethane oils.

All the reactions of the present study were carried out in a four necked flask fitted with a thermometer, inert gas inlet tube, mechanical stirrer and an air condenser.

In the first part of the study, mixture of castor oil and linseed oil was heated to 218°C and Ca(OH)₂, 0,1 % of the mixture was added. Temperature was raised to 232°C and reaction was carried out at that temperature for 1 hour under nitrogen atmosphere. This procedure was applied for three different mixtures of castor and linseed oils. These are 60% castor oil-40% linseed oil, 50% castor oil- 50% linseed oil, 40% castor oil- 60% linseed oil, 30% castor oil- 70% linseed oil mixtures. After that the resulting interesterification intermediates (HKAU) were reacted with phthalic anhydride that is an equivalent amount to the hydroxyl content of the oil portion and the reaction was continued in 232°C until low acid value was reached.

For the preparation of the urethane oils, HKAU was reacted with TDI that is an equivalent amount to the hydroxyl content of the oil portion. The solution of the HKAU in xylene was taken into reaction flask and heated to 40 - 50°C and TDI was added as small portions in the period of the 20 minutes. 0.02 % of lead naphthanate (24%) based on HKAU was added and then temperature was raised to 90-95°C. The reaction was continued at this temperature for 4 hours. IR spectrum of the samples taken at the end of this period did not show -NCO band at 4.4μ. This indicates that the reaction was completed.

At the last stage of the study, the film properties and viscosities of the obtained alkyd resins and urethane oils were determined. The viscosities are given in Table 2 and the film properties are given in Table 3.

As indicated in Tables 2 and 3, the products obtained by using castor oil and linseed oil can be used as ingredients in the alcoholysis reaction.

Table 2. Viscosities of the products (stokes, 25°C)

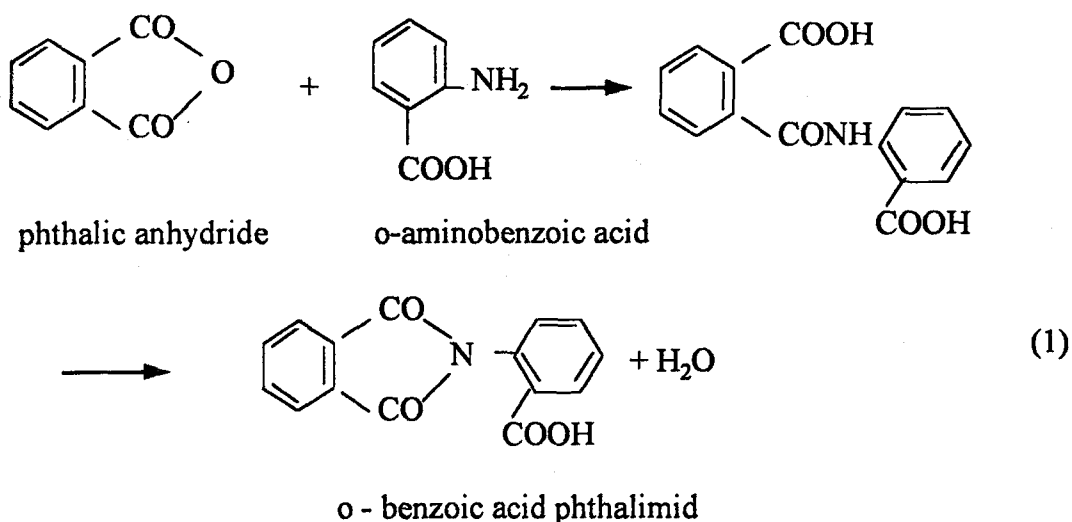
Products	60% Castor oil 40% Linseed oil	50% Castor oil 50% Linseed oil	40% Castor oil 60% Linseed oil	30% Castor oil 70% Linseed oil
Alkyd Resins	4.0	0.5	0.5 >	--
Urethane Oils	← gelation →			4.7

In the second part of the study, partial esters were obtained by the alcoholysis reaction. Then partial esters were modified with orto-benzoic acid phthalimid and alkyd resins were obtained by adding phthalic anhydride or urethane oils were obtained by adding TDI.

For the alcoholysis reaction, linseed oil and glycerol were placed into the reaction flask. The flask was heated and CaO (0.1 % based on oil) was added when the temperature reached 218°C. Heating was continued to 232°C and then this temperature was kept constant for 45 minutes.

These partial esters were reacted with orto-benzoic acid phthalimid (OBFI) that is an equivalent amount to a part of the hydroxyl content of the oil. For the preparation of the OBFI, 200 g. of the phthalic anhydride and 185 g. of orto-amino benzoic acid were dissolved in dimethyl formamid without heating. Then, the temperature was raised to 155°C and the water was removed by a water trap. The product was crystallized in water-ice mixture and dried at 100°C in an oven.

The reactions which take place during the preparation of OBFI are as follows:



For the modification of alkyd resins and urethane oils partial esters were reacted with OBFI. Para-toluenesulfonic acid (PTSA) was added and temperature was raised to 232°C. The reaction was continued in this temperature until the low acid value was reached. This product will be called as intermediate product (IAU).

IAU was reacted with phthalic anhydride in 232°C and the reaction was followed by determining the acid value.

To obtain urethane oils, IAU was reacted with TDI as it was told before. The viscosities and the film properties of the obtained alkyd resins and urethane oils are given in Table 4 and Table 5. The results of the study showed that, the products obtained by using OBFI do not burn under the test conditions.

Furthermore, it should be emphasized that these products are likely to be utilized as alternative material for future demands in the field of surface coatings.

Table 4. Viscosities of the products with OBFI (stokes, 25°C)^a

Products	% 20 OBFI	%30 OBFI	Conventional products
Alkyd Resins	6.27 ^b - 5.5 ^c	7.55 ^b	8.84
Urethane Oils	gelation ^c	12.9 ^c	10.7

a : Samples were thinned with xylene to 80 % solid content.

b : Last two steps of the reactions carried out together.

c : Last two steps of the reactions carried out seperately.

Table 3. Film properties of the obtained alkyd resins & urethane oils

Products	Drying Time ^a (set - to - touch)	Adhesion ^b	Flexibility ^c	Water Resistance	Alkali Resistance ^d	Acid Resistance ^e
Linseed oil alkyd resin	39 min	5 B	NC	18 min (NC) ^f	CR: 16 min	NC
Dehydrated castor oil alkyd resin ^g	6 min	5 B	NC	NC	CR: 96 min	NC
alkyd resin based on 60% CO 40% LO	> 4 h	5 B	NC	36 min	CR : 15 min	NC
alkyd resin based on 50% CO 50% LO	> 4 h (3 h 40 min) ^f	5 B	NC	32 min	CR : 20,5 min	NC
alkyd resin based on 40% CO 60% LO	3 h (2 h 5 min) ^f	5 B	NC	15 min	CR : 18 min	NC
Conventional urethane oil	20 min	5 B	NC	11 min	CR: 3 h 44 min	NC
urethane oil based on 60% CO 40% LO	← gelation →					
urethane oil based on 50% CO 50% LO	← gelation →					
urethane oil based on 40% CO 60% LO	← gelation →					
urethane oil based on 30% CO 70% LO	1 h 5 min (47,5 min) ^f	5 B	NC	10,5 min	CR : 41,5 min	NC

a : Test was carried out at 25 °C and 60% relative humidity.

b : Test method B was applied [36]

c : Test diameter of cylinder which caused no crack on the film is 2 mm [37]

d : Test was carried out at 25 °C and 5% NaOH solution.

e : Test was carried out at 25 °C and 9% H₂SO₄ solution

f : 1% Pb-naphtenat and 0.1 % Co-naphtenat were added.

g : Reference [34]

Legends : NC --- No change , h --- hour, Min --- Minute , CR --- Complete Removal

LO--- linseed oil , CO--- castor oil

Table 5. Film properties of alkyl resins and urethane oils with OBF1.

Products	Drying Time ^a (set to touch)	Adhesion ^b	Flexibility ^c	Water Resistance	Alkali ^d Resistance	Acid ^e Resistance	Flame Resistance
Conventional alkyl resin	39 min	5 B	NC	18 min (NC) f	CR: 16 min	NC	burning
Alkyl resin with 20% OBF1 g	39 min	5 B	NC	1 h 27 min (38 min) f	CR: 8,5 min	NC	non burning
Alkyl resin with 20% OBF1 h	50 min	5 B	NC	1 h 28 min (43 min) f	CR: 6,5 min	NC	non burning
Alkyl resin with 30% OBF1 g	42 min	5 B	NC	53 min (20 min) f	CR: 29,5 min	NC	non burning
Conventional urethane oil	20 min	5 B	NC	11 min	CR: 3 h 44 min	NC	burning
Urethane oil with 20% OBF1	← gelation →						
Urethane oil with 20% OBF1 h	25 min	5 B	NC	1 h	CR: 24 h	NC	non burning

a : Test was carried out at 25 °C and 60% relative humidity.

b : Test, method B was applied [36]

c : Test diameter of cylinder which caused no crack on the film is 2 mm [37]

d : Test was carried out at 25 °C and 5% NaOH solution.

e : Test was carried out at 25 °C and 9% H₂SO₄ solution

f : 1% Pb-naphthalenat and 0.1 % Co-naphthalenat were added.

g: Last two steps of the reactions carried out together

h: Last two steps of the reactions carried out separately

Legends : NC — No change , h --- hour, Min — Minute , CR --- Complete Removal

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Alkid reçineleri ve üretan yağları, organik yüzey kaplayıcılar içinde çok büyük miktarlarda üretilen ve kullanılan maddelerdir. Bilindiği gibi alkid reçineleri bir organik poliasit ile bir polialkolün kondenzasyon ürünüdür. Bu şekilde elde edilen reçinenin özellikleri kullanım alanlarına göre iyileştirilebilir. Bunun en yaygın olarak bilinen örneği yağ ile modifiye edilmiş alkid reçineleridir. Bu reçinelerin üretiminde, formülasyonda kullanılan poliasitin bir kısmı yağ asiti ile değiştirilir. Bu şekilde elde edilen ürünün bükülebilme ve yapışma özellikleri daha iyidir. Yağ ile modifiye edilmiş alkid reçinelerinin üretimi genellikle trigliserid yağlardan elde edilen kısmi gliseridlerin organik poliasitlerle reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir. Kısmi gliseridler organik poliasit yerine herhangi uygun bir diizosyanat ile reaksiyona sokulursa, üretan yağları olarak adlandırılan ve alkid reçinelerine göre daha iyi film özellikleri gösteren ürünler elde edilir.

Günümüzde, yağ ile modifiye edilmiş kaplayıcıların formülasyonunda çok sık kullanılan dehidrate hintyağı, hintyağından dehidratasyon prosesi ile üretilir. Hintyağı kurumayan bir yağ olduğu için kaplayıcı üretiminde doğrudan kullanılamaz. Bu çalışmanın amaçlarından biri, hintyağının doğrudan kullanılabilirdiği ekonomik bir proses geliştirmektir. Bu amaçla, alkol komponenti hintyağı ve yağ komponenti keten yağı olmak üzere elde edilen ara üründen alkid reçinesi ve üretan yağı elde edilmiştir.

Ayrıca çalışmada film özellikleri geliştirilmiş ürünler elde etmek amacıyla yağlı alkid reçineleri ve klasik üretan yağları imid ile modifiye edilmiştir. İmid grupları, - CONCO -, polimerlere kazandırdıkları termal stabilite yüzünden oldukça büyük ilgi uyandırmaktadırlar. Aromatik poliimidler yüksek sıcaklıklara olan dayanıklılıkları nedeniyle yüzey kaplama endüstrisi başta olmak üzere, elektrik ve uzay endüstrisinde de oldukça yaygın olarak kullanılırlar. Bu şekilde elde edilen ürünlerin film özellikleri incelenerek bir organik kaplayıcı olarak değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR

2.1. Yağ Temelli Organik Yüzey Kaplayıcılar

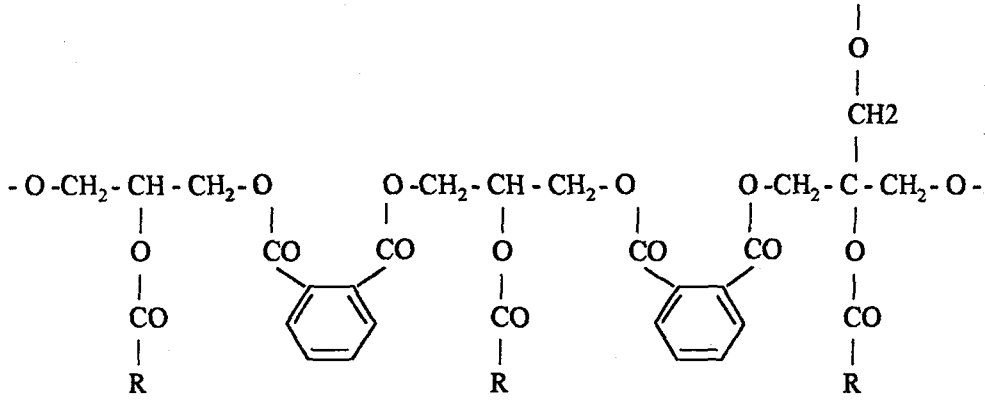
Yüzey kaplayıcılar, kimya endüstrisinde çok büyük bir paya sahiptir. Organik yüzey kaplayıcılar terimi; geleneksel boyalar, vernikler, laklar, su - emülsiyon ve çözelti şeklindeki cilalar, susuz dispersiyonlar (organosoller), plastisoller ve toz şeklindeki kaplayıcılar gibi konuları içeren çok geniş bir alanı oluştururlar. Büyük bir bölümü ham veya işlenmiş keten yağı, dehidrate hintyağı, soya yağı gibi doymamış bitkisel yağlardan oluşan geleneksel boyaların bağlayıcıları, sık sık doğal reçinelerle veya düşük molekül ağırlıklı sentetik reçinelerle modifiye edilirler.

2.1.1. Alkid Reçineleri

Alkid reçineleri polihidrik alkollerle polibazik asitlerin reaksiyon ürünleri olarak tanımlanırlar. Son yıllarda alkid terimi; polihidrik alkoller, polibazik asitler ve monobazik yağ asitlerinden oluşan polyester ürünlerini belirtmek için kullanılır. Bu maddeler yüzey kaplama endüstrisinde kullanılan ana maddelerdir. Alkid, alkid reçinesi ve alkid çözeltileri terimleri birbirlerinin yerine kullanılmaktadır.

2.1.1.1. Alkid Reçinelerinin Yapısı ve Sınıflandırılmaları

Alkid reçineleri kullanım alanlarına bağlı olarak diğer reçinelerle, yağlarla veya daha basit yapıdaki asit ve alkollerle modifiye edilirler. Yağ ile modifiye alkid reçinelerinin teorik yapısı, yağ asidinin hidrokarbon kısmı R olacak şekilde aşağıda gösterilmiştir [1].



Alkid Reçinesinin Teorik Yapısı

Alkid reçineleri yüzeye sürülüşü kolaylaştırmak amacıyla, genellikle %50 uçucu olmayan kısım içerecek şekilde reçine çözeltisi şeklinde hazırlanırlar. Yağ ile modifiye edilmiş bu alkidler kullanılan yağ miktarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

Alkid Reçinesi	Yağ Asiti İçeriği(%)
Kısa Yağ Alkidi	35 - 45
Orta Yağ Alkidi	46 - 55
Uzun Yağ Alkidi	56 - 70
Çok Uzun Yağ Alkidi	71' den fazla

Alkid reçinesi modifikasyonunda kullanılan yağlar, doymamışlık derecelerine ve bunlara bağlı olarak kuruma ve polimerizasyon özelliklerine göre üç gruba ayrılır:

- 1 - Kuruyan Yağlar: İyot değeri 130' dan büyük olan yağlardır. Keten yağı, tung yağı, dehidrate hintyağı kuruyan yağlara örnek olarak verilebilir.
- 2 - Yarı Kuruyan Yağlar: İyot değerleri 90 - 130 arasında olan yağlardır. Soya yağı yarı kuruyan bir yağdır.
- 3 - Kurumayan Yağlar: Zeytinyağı, hintyağı gibi iyot değerleri 90' dan küçük olan yağlardır.

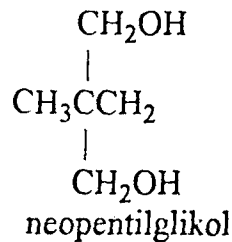
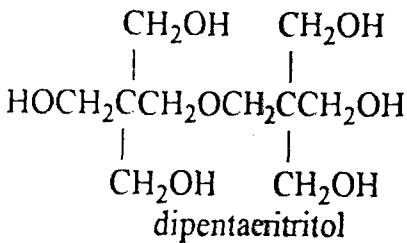
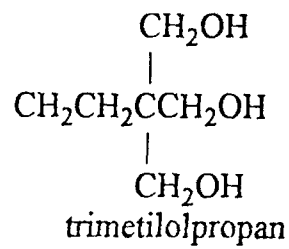
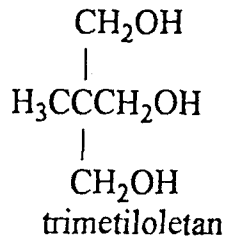
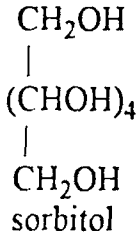
2.1.1.2. Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Bunlar, polihidrik alkoller, polibazik asidler, yağlar ve yağ asidleri, kurutucular olarak sıralanabilir.

2.1.1.2.1. Polihidrik Alkoller

Alkid reçinesi üretiminde en fazla kullanılan polihidrik alkoller, pentaeritritol ve gliserindir. Pentaeritritol ftalik anhidrit ile, gliserine göre daha kompleks yapıda reçineler oluşturur. Özellikle % 60 veya daha fazla yağ asiti içeren uzun yağ alkidlerinde yüksek fonksiyonallitesi nedeniyle pentaeritritol çok kullanışlı olmaktadır. Buradan elde edilen ürün, aynı miktarda yağ asiti içeren gliserin temelli alkid reçinelerine göre yüksek viskozitelidir, daha hızlı kurur, daha iyi parlaklık verir, ısıya, suya ve kimyasallara karşı daha dayanıklı ve daha sağlamdır.

Daha düşük yağ asiti içeren alkid reçinelerinde pentaeritritolün fonksiyonallitesi, yağ asitlerinin modifikasyon derecelerine bağlı olarak etilen glikol veya gliserin ile karıştırılarak düşürülmelidir. Pentaeritritol – etilen glikol karışımları % 30 - 50 yağ asiti içeren orta ve kısa yağ alkidlerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılırlar. Bu reçineler gliserin temelli alkidlerden daha kullanışlı ve daha dayanıklı reçinelerdir. Ancak etilen glikolün uçuculuğu alkid üretiminde problem yaratmaktadır. Gliserin, pentaeritritol ve etilen glikolden daha az kullanılan polihidrik alkoller formülleri ile beraber aşağıda verilmiştir

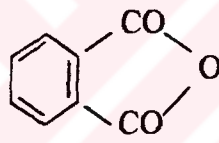


Genellikle hidroksil grupları arasındaki uzaklık ne kadar büyük olursa, oluşacak reçine o kadar esnek, yumuşak ve daha iyi film özelliklerine sahip olacaktır. Buna göre, dietilen glikol etilen glikole göre daha esnek ve daha yumuşak bir reçine verir.

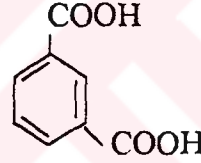
Polialkolün hidroksilsiz kısmı da reçine özelliklerini etkilemektedir. Trimetilol propandaki alkidi oluşturan hidrokarbon zinciri, gliserin temelli reçinelerle kıyaslandığında, hidrokarbon çözücülerinde daha kolay çözünür, aynı zamanda daha esnek olur, suya ve alkaliye direnci daha fazladır.

2.1.1.2.2. Polibazik Asitler

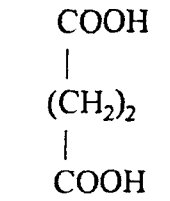
Alkid reçineleri için en önemli polibazik asit, ftalik anhidrit yapısında üretilen ve kullanılan ftalik asittir. Bunun dışında bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağ asitleri kullanılır. En çok kullanılan polibazik asitler formülleri ile beraber aşağıda verilmiştir.



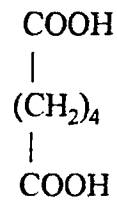
ftalik anhidrit



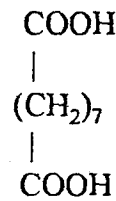
isoflatik asit



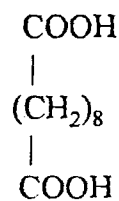
süksinik asit



adipik asit



azelaik asit



sebazik asit

Bunlardan adipik, azelaik ve sebasik asit alkid yapısına esneklik kazandırır. Tetrakloroftalikanhidrit ısıya dayanıklılık özelliğini artırır.

2.1.1.2.3. Yağlar ve Yağ Asitleri

Yağlı organik yüzey kaplayıcı üretiminde en çok kullanılan yağlar ve yağ asitlerinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1' de görülmektedir [2].

Tablo 2.1 Bazı kuruyan ve kurumayan yağ ve yağ asitlerinin fiziksel özellikleri

Özellikler	Soya yağı	Aspir Yağı	Dehidrate Hint Yağı	Keten Yağı	Hindistance-vizi Yağı	Hint Yağı	Pamuktohumu yağ asidi	Tall yağı yağ asidi
Asid değeri ^a	0,5 - 6,0	1 - 4	3 - 6	2 - 4	0,5	5 - 12	195 - 200 ^b	197 - 199 ^b
Sabunlaşma değeri ^a	189 - 195	--	188 - 194	188 - 196	250 - 264	176 - 187	197 - 203	199
Iod değeri (Wijs) ^a	120 - 140	140 - 150	125 - 140	155 - 205	7 - 10	81 - 90	140 - 145 ^b	125 - 130 ^b
Erime Noktası ^a °C	(-20)-(-23)	(-13)-(-18)	--	(-20)	23 - 26	(-10)-(-15)	--	--
Yoğunluk ^a lb/gal	7,70	7,70	--	7,76	7,71	8,08	7,50 ^b	7,53 ^b
Yağ asidi dağılımı ^b (%)								
Konjügedien	--	--	22,5	--	--	--	--	9,9
Konjüge olmayan dien	52	73,2	61,5	46	2	5	56	36,4
Konjüge olmayan trien	4,5	0,1	--	30	--	--	2	--
Tek doymamışlık içeren	30,5	20,2	8	15	7	6	39	52,5
Hidroksilli tek doymamışlık içeren asitler	--	--	5,5	--	--	86	--	--
Doymuş asitler	13	6,5	2,5	9	91	3	3	1,2

a : Yağa göre saptanmıştır.

b : Yağ asidine göre saptanmıştır.

Alkid reçinesi üretiminde kullanılan yağlar genellikle keten yağı, soya fasulyesi yağı, dehidrate hintyağı, ayçiçeği yağı, rafine tall yağıdır. Bunların yağ asiti içerikleri ve sararma özellikleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir [1].

Tablo 2.2. Yağ ile Modifiye Yüzey Kaplayıcılarda Kullanılan Kuruyan Yağların Bileşimleri (%)

Yağ Asiti	Çift Bağlar	Keten Yağı	Soya fasulyesi Yağı	Dehidrate Hint Yağı	Ayçiçek Yağı	Rafine Tall Yağı
Linolenik	3	53	8	---	---	--- c
Linoleik	2	17	50	40	66	39
İzolinoleik a	2	---	---	52 b	---	7
Oleik	1	20	28	5	26	51
Doymuş	0	10	14	3	8	2
Renk dayanıklılığı	---	Kötü	İyi	Orta	Çok İyi	Çok İyi

a: Konjüge dienoik sistemler

b: Polimer dahil

c: + % 1 reçine asitleri

Eğer doymamış bağlar dehidrate hintyağı ve çin odun yağında olduğu gibi konjüge ise bu durum boya ve laklarda daha hızlı kuruma, daha iyi suya dayanıklılık gibi özellikler sağlar.

Kuruyan yağ asitindeki doymamışlığın türü ve miktarı, oluşacak alkidin özelliklerini çok yakından etkiler. Genellikle trien doymamışlık dien doymamışlığa göre daha iyi kuruma hızı, renk özellikleri ve film sertliği verir. Konjüge sistemlerdeki kuruma, konjüge olmayan sistemlerdeki kurumaya göre biraz daha iyi gelişir. Mono doymamış ve doymuş kısımlar, daha az kuruma eğilimindedirler. Doymuş asitler kuruma performansını düşürür. Kullanılan yağın alkid özelliklerine etkisi Tablo 2.3.'de görülmektedir [2].

Tablo 2.3. Yağ Tipinin Alkid Özelliklerine Etkisi

Kaplama Özellikleri ^b				
Trigliserid veya yağ asiti kaynağı	İod değeri ^a	Kuruma Hızı	Renk Koruma	Parlaklık Koruma ^c
Tung yağı	170	↑	↓	↑
Keten yağı	180			
Dehidrate hintyağı	155			
Aspir yağı	140			
Ayrılmış pamuk tohumu yağı	130 -- 140			
Tall yağı yağ asidi	125			
Soya yağı	135			
Pamuk tohumu yağı ^d	110			
Yer fıstığı yağı ^d	108			
Hintyağı ^d	85			
Zeytinyağı ^d	85			
Hindistan cevizi yağı ^d	9			

a: 100 gr yağın veya asitin absorbladığı iyotun gram değeri.

b: Özellikler ok yönünde artar veya gelişir.

c: Parlaklık koruma özelliğindeki ok, reçineler amino reçinesi ile karıştırıldığında ters anlamlıdır. Örneğin hindistan cevizi alkidi-amino reçinesi karışımı, soya alkidi--amino reçinesi karışımından daha iyi parlaklık koruma özelliği gösterir.

d: Uygun kaplamalar için alkid karışımlarını elde etmek gerekir.

Yüksek iyot değerine sahip yağ ve yağ asitleri sadece iyi kuruma özelliği değil aynı zamanda daha iyi parlaklık ve dayanıklılık verme özelliği gösterirler.

Alkid reçinesi üretiminde soya yağı kullanıldığında orta kuruma hızına sahip iyi renk koruyan ürünler elde edilir. Tall yağından türetilen düşük maliyetli yağ asitleri biraz daha iyi kuruma ve renk koruma özelliğine sahiptir. Keten yağı alkidleri en hızlı kuruyan ama daha az renk koruma özelliğine sahip reçinelerdir. Dehidrate hintyağı, fırınlanmış alkidlerin renk koruma

özelliğini geliştirir. Bu amaç için soya yağı alkidleri de kullanılabilir. Çin odun yağı kendi kendine kolaylıkla jelleştiği için, alkid üretiminde diğer yağlarla karıştırılarak kullanılır.

Herhangi bir alkid reçinesinin üretiminde kullanılan kuruyan yağ asiti bir diğeriyle yer değiştirdiği zaman, yağların tek başlarına kuruma süreleri arasında önemli bir fark görülmesine rağmen, alkidlerinin kuruma sürelerinin arasında fark görülmez. Örneğin bir soya pentaeritritol - ftalat alkidi (%65 yağ, % 24 ftalik anhidrit içerikli) ile aynı şekildeki ketenyağı alkidinin kuruma süreleri 6-10 saat arasındadır. Öte yandan ketenyağı 16-24 saatte kururken, soya yağı 48 saatten uzun bir sürede kurur.

Kurumayan veya oksitlenmeyen alkidlerin üretiminde genellikle hintyağı, hindistan cevizi yağı veya kısa zincirli yağ asitleri kullanılır. Bu tür alkidlerin ftalik anhidrit içeriği yüksektir. Pelargonik veya izodekanoik gibi kısa zincirli yağ asitleri ticari olarak geçerlidirler ve bunlardan elde edilen alkidler, renk ve parlaklık koruması üstün filmler verirler. Bunlar oksijenle polimerize olmazlar ancak yüksek sıcaklıklarda kendi kendilerine polimerize olabilirler.

Alkid reçinelerinin yağ içeriklerinin alkid, boya ve kaplayıcı özelliklerine etkisi genel olarak şöyle belirtilmiştir [2].

1- Yağ içeriği arttıkça boya akışında ve stabilite özelliklerinde artma gözlenir, ancak boya dökülmesi artabilir.

2- Yağ içeriğinin azalmasıyla, çözelti viskozitesinde ve film sertliğinde artış, parlaklık verme, parlaklık koruma ve renk koruma özelliklerinde gelişme gözlenir.

3- Yağ içeriğinin % 50 olduğu durum optimumdur. Uygun kuruma hızı, suya dayanıklılık, dış şartlara dayanıklılık gibi özellikler elde edilir.

2.1.1.2.4. Kurutucular

Alkidlerin kuruma özelliklerini artırmak için kobalt, manganez ve kurşun tuzlarının ilavesi yapılır. Yağın veya alkidin kurutucu etkisiyle polimerize olmasının mekanizması tam olarak anlaşılamamakla beraber, metalik kısmın, hidroperoksitlerin serbest radikallere bozunmasını sağladığı, bunun da polimerizasyonu başlattığı sanılmaktadır. Kurutucunun türünün ve miktarının seçimi sadece yağ türü, yağ içeriği ve alkidin pigmentlenmesine göre değil, aynı zamanda fırınlama ve kuruma şartları gibi koşullara göre de yapılmalıdır. Kurutucu miktarı ve konsantrasyonu genellikle katı reçineye göre metalin ağırlık yüzdesi ile hesaplanır. En çok kullanılan kurutucu oranları; % 0,1 - 0,6 kurşun ile beraber % 0,02 - 0,06 kobalt tuzlarıdır.

2.1.1.2. Alkid Reçinelerinin Üretim Yöntemleri

Alkid reçinelerinin hazırlanması temel olarak polibazik asitlerle, polihidrik alkollerin çeşitli yağlar, yağ asitleri ve modifiye edici maddelerle gerçekleşen esterleşme reaksiyonuna dayanır. Bir yağ asiti kullanıldığı zaman proses doğrudan esterleşme reaksiyonuna dayanır. Yağ bir yağ asiti kaynağı ise, esterleşme adımından önce polihidrik alkol ile yağ arasında ester değişimi veya alkololiz reaksiyonları meydana gelir.

Alkid reçinelerinin üretiminde dört temel yöntem kullanılır Bunlar; Yağ Asiti Yöntemi, Monogliserid Yöntemi, Yağ asiti - Yağ Yöntemi ve Yağ ile Seyreltme Yöntemidir. Reçinede istenen karakteristiklere göre özel metodlar da kullanılabilir.

2.1.1.2.1. Yağ Asiti Yöntemi

Yağ asiti yöntemi bileşime giren tüm maddelerin aynı anda esterleşmesi ile uygulanır. Yağ asiti, polihidrik alkol ve dibazik asit reaksiyon sıcaklığına ısıtılır. Maddelerin her üçünün beraberce ısıtılması ile uygun bir ürün elde edilebilirse de, diğer bir yol olarak önce dibazik asitle poliöl reaksiyona sokulup bu sıcak gliptale yağ asiti ilave edilir ve ısıtma sürdürülür.

Yağ asitlerinin kullanımı dayanıklı bir depolama işlemini ve yağ asitlerini sıvı yapıda tutabilmek için ısıtma yapmayı gerektirdiğinden özel teçhizatlar kullanılmalıdır.

2.1.1.2.2. Monogliserid Yöntemi

Bu yöntemde ilk olarak trigliserid yağ ve poliol reaksiyona sokularak kısmi gliserid karışımı elde edilir. Daha sonra bu ara ürünün ftalik anhidritle reaksiyonu sonucunda yağla modifiye edilmiş alkid reçinesi üretilir.

Yağlar, 250 - 300°C civarında poliol fazlası ile geri soğutucu altında, genellikle alkali bir katalizör varlığında ısıtılarak kısmi gliseridlerine çevrilir. Gliseroliz adı verilen bu reaksiyon sonucunda mono ve digliserid, kısmen de reaksiyona girmemiş trigliseridden oluşan bir karışım elde edilir. Elde edilen karışım 200 - 250°C'da ftalik anhidrit ile reaksiyona sokularak alkid reçinesi elde edilir.

Katalizörsüz alkololiz reaksiyonu 280°C ve daha üstünde meydana gelebilir. Trigliserid yağların alkoliz reaksiyonunda genellikle alkali veya metal katalizörler kullanılır. Alkali metal hidroksitler, alkololiz katalizörleri olarak oldukça etkilidirler, ancak alkide koyu bir renk ve suya karşı hassasiyet verirler. En çok kullanılan katalizörler; kurşun bileşikler, lantanyum naftenat, kalsiyum naftenat, seryum naftenat, kalsiyum asetat ve lityum tuzlarıdır.

2.1.1.2.3. Yağ Asiti - Yağ Yöntemi

Yağ asiti - yağ - polihidrik alkol ve dibazik asit, 210 - 280°C' da istenen alkid özellikleri sağlanıncaya kadar ısıtılır. Eğer yağ asiti miktarı, yağ asiti - yağ karışımının % 60 - 65'i olacak şekilde ilave edilirse daha yüksek viskoziteli bir ürün elde edilir. Burada yağ asiti/yağ oranının dikkatli seçilmesi gerekir. Aksi takdirde kısmi jelleşme meydana gelebilir. Bu metotla elde edilen ürünler, yüzey kaplamada daha hızlı kuruma özelliği verirler.

2.1.1.2.4. Yağ ile Seyreltme Yöntemi

Temel alkid, yağ asiti, yağ asiti - yağ veya alkololiz yöntemlerinden biri ile hazırlanır. Sonra bu alkid, yüksek sıcaklıklarda istenen yağ konsantrasyonu sağlanıncaya kadar, yağ ile seyreltilir. Bu yöntemle hazırlanan alkidler daha iyi yüzeye sürülme özelliği gösterirler. Ancak diğer yöntemlere göre daha zayıf dayanıklılık ve renk koruma özelliğine sahiptirler.

2.1.1.3. Alkid Reçinelerinin Üretimi Sırasında Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

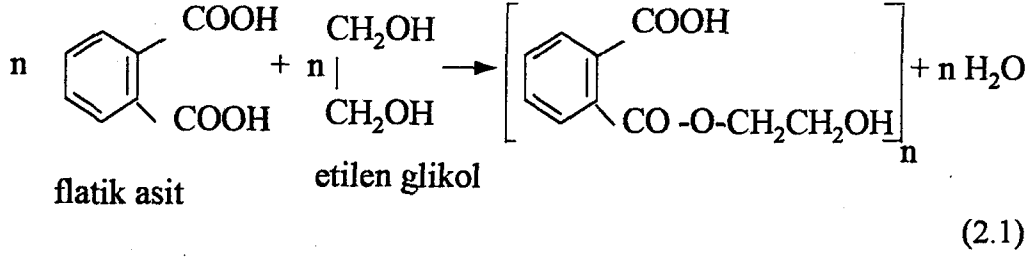
Alkid reçinelerinin üretimi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar dört grupta toplanabilir[3].

- 1 - Alkoliz reaksiyonu ürünü ile dibazik asit arasındaki esterleşme reaksiyonu
- 2 - Yağın termal polimerizasyonu
- 3- Alkoliz veya asidoliz şeklinde olabilecek esterlerarası reaksiyon (interesterifikasyon)
- 4 - Alkoliz veya esterleşme reaksiyonu sırasında meydana gelebilecek esterleşme reaksiyonu

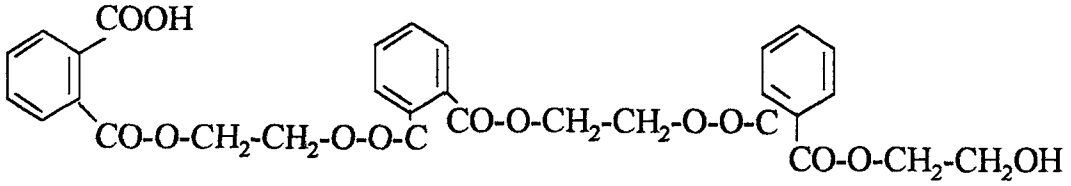
2.1.1.3.1. Esterleşme Reaksiyonu

Alkoliz reaksiyonu ürünü ile dibazik asit arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu en temel reaksiyondur. Polibazik asit olarak ftalik asit, polialkol olarak etilen glikol alınırsa aşağıdaki reaksiyon yazılabilir [4].

Yarı ester üzerindeki karboksil grubu ile hidroksil grubunun reaksiyona girmesi zordur. Ancak herhangi bir yarıester molekülündeki karboksil grubu ile başka bir yarı ester molekülündeki hidroksil grubu kolayca reaksiyona girer ve uzun zincirli reçine molekülü oluşur.



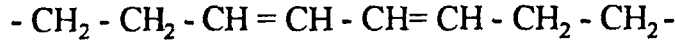
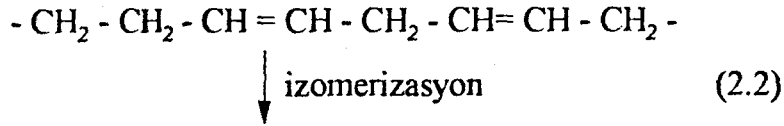
Oluşan reçine molekülünün yapısı aşağıdaki şekildedir .



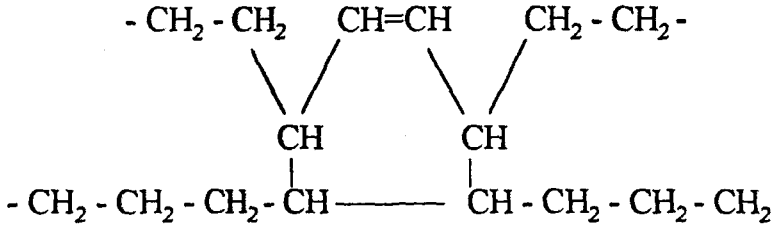
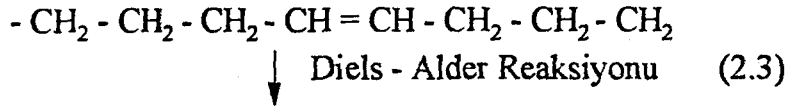
Uzun zincirli moleküllerin elde edilebilmesi için reaksiyona giren maddelerin en az iki reaktif gruba sahip olması gerekir. Polialkol ve poliasitin her ikisinde de sadece iki reaktif grup varsa, reaksiyon sonucunda ısı ile yumuşayan (termoplastik) bir ürün elde edilir. Reaktanlardan biri veya her ikisi birden ikiden fazla reaktif gruba sahipse , reaksiyonda önce lineer zincirli ürünler oluşur. Sonra bunlar üzerindeki fonksiyonel grupların reaksiyonu ile çapraz bağlanmalar gerçekleşir, çözünmeyen ve erimeyen üç boyutlu bir molekül yapısı oluşur. Bu ürünlere ısı ile sertleşen (termohardening) maddeler denir.

2.1.1.3.2. Termal Polimerizasyon

Alkid üretimi sırasında meydana gelen bir diğer reaksiyon termal polimerizasyondur. Bu reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir [2].

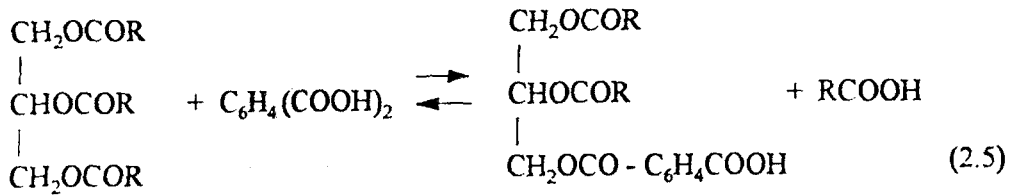
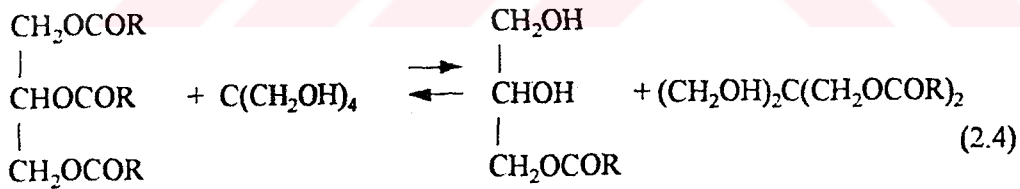


+



2.1.1.3.3. Esterlerarası Reaksiyon (İnteresterifikasyon)

Üçüncü tipteki reaksiyonlar alkoliz veya asidoliz şeklinde gerçekleşebilecek esterlerarası reaksiyondur. Bu reaksiyonlar, hidroksil, karboksil ve ester gruplarını içeren özel esterleşme reaksiyonlarıdır. Trigliseridlerin kısmi alkoliz ve kısmi asidoliz reaksiyonları sırasıyla aşağıdaki şekilde gösterilebilir [2].



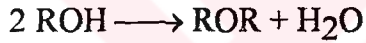
Hem alkoliz hem de asidoliz reaksiyonları yağlardan alkid üretiminde en çok kullanılan reaksiyonlardır.

Seawell, ketenyağı ile gliserinin alkololiz karışımını incelemiş ve bunu karakterize etmiştir [3]. Hesaplanan sonuçlarla deney sonuçları, aşağıdaki şekildedir.

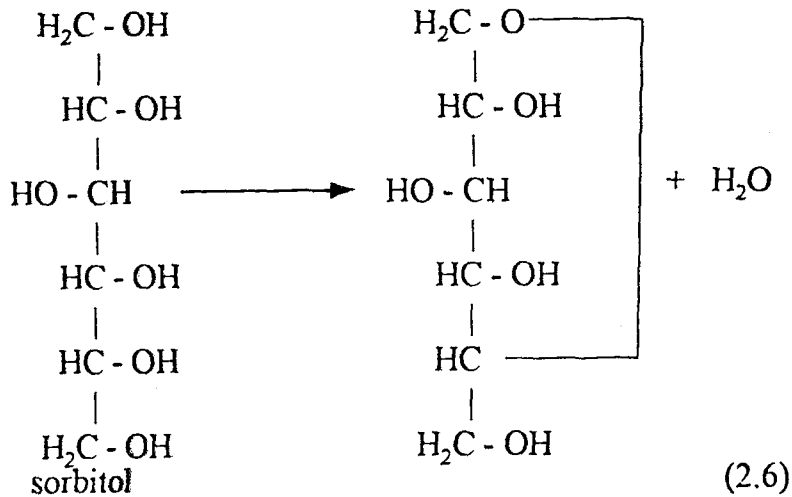
	Mol % (deneysel)	Mol % (hesaplanan)
Gliserin	25	30
Monogliserid	47	44
Digliserid	25	22
Trigliserid	3	4

2.1.1.3.4. Eterifikasyon

Alkid üretimindeki reaksiyon sıcaklıklarında (210 - 250°C) alkololiz ve esterleşmeden başka bir reaksiyon daha meydana gelebilir. Bu poliollerin eterifikasyon reaksiyonudur.



Reaksiyon sırasında esterleşme suyundan fazlasının toplanması, eterleşme reaksiyonunun olduğunu gösterir. Eterleşme reaksiyonu, alkololiz kademesinde alkali bir katalizör ve polihidrik alkolün fazlası mevcut olduğunda daha kolay yürür. İç eterleşme yeteneği yüzünden sorbitol, gliserine göre daha kolay eterleşme eğilimine sahiptir[2].



2.1.1.4. Alkid Reçinelerinin Kullanım Alanları

Alkid reçinelerinde kullanılan yağ asiti ile yağın cinsi ve miktarı, ürünün kuruma hızı, parlaklık verme, parlaklığını koruma süresi, renk koruma, suya dayanıklılık, alkaliye dayanıklılık, yapışma, esneklik, dayanıklılık ve sertlik gibi son kullanım alanlarını etkilemektedir.

% 30 - 35 yağ asiti içeren kısa yağ alkidleri yüksek viskoziteli olmaları nedeniyle ksilen gibi güçlü çözücülerle çözülebilirler. Bu ürünler dayanıklı ve sert kaplama verdikleri için, otomobil, buzdolabı, çamaşır makinası, metal kabin kaplamalarında ve ahşap mobilya cilalarında kullanılırlar. Püskürtme ve daldırma yöntemi ile uygulanırlar.

% 46 - 55 yağ asiti içeren orta yağ alkidleri mükemmel parlaklık, dayanıklılık, esneklik gibi özellikleri nedeniyle metal dekoratif kaplamalarda, mimari kaplamalarda, otomotiv cilalarında, mobilya kaplayıcılarında ve oyuncaklarda kullanılırlar.

% 56 - 70 yağ asiti içeren uzun yağ alkidleri alifatik çözücülerde çözülebilirler ve birçok yağ ile uyuşabilirler. Yüzeye sürülme özelliğinin iyi olması nedeniyle, yapı çeliği kaplamalarında, iç ve dış mimari kaplamalarında ve ev boyalarında kullanılırlar.

% 70'den fazla yağ asiti içeren çok uzun yağ alkidleri, dayanıklılığı ve yüzeye sürülüşü kolaylaştırması nedeniyle, baskı mürekkeplerinde, binaların dışında kullanılan boyalarda tercih edilirler.

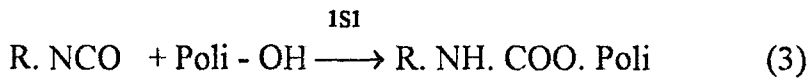
2.1.2. Üretan Yağları

Üretanlar, >N-C-O- , karakteristik yapısına sahip, hem kararsız karbamid asit esterleri hem de karbonik asitin amid esterleri olarak düşünülen maddelerdir. Poliüretanlar genellikle, basit bir şekilde üretan olarak veya daha az kullanılan şekliyle izosyanat polimerleri olarak adlandırılırlar.

Üretan temelli organik yüzey kaplayıcılar Lorenz ve Remington tarafından dört gruba ayrılmıştır [5]:

1 - İki komponentli sistemler: Düşük uçuculuğa sahip bir polialkol - izosyanat katılma ürününün uygulamadan hemen önce serbest hidroksil grupları içeren ikinci bir komponent ile karıştırıldığı sistemlerdir. Serbest hidroksil grupları içeren komponent poliester, polieter - glikol veya hintyağı olabilir. Hidroksil ve izosyanat gruplarının miktarına göre farklı fiziksel özelliklerde ürünler elde edilir.

2 - İki elemandan oluşmuş tek komponentli sistemler: Bu sistemler, serbest izosyanatları bloke edilmiş olan bir polialkol - izosyanat katılma ürünü ve polihidroksi reçineden oluşmuşlardır. Bloke edici madde genellikle fenoldür. Sistem ısıtıldığında serbest kalan izosyanat grupları ortamda bulunan hidroksil grupları ile reaksiyona girerek çapraz bağlanma yapar. Bu sistem stabildir ve pigmentlenebilir. Film sertleşmesi ısıtma ile olur. Bu sisteme ait reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir [6]:



(1): İzosyanat grubunun bloke olması

(2): Serbest izosyanatların yeniden kazanılması

(3): Film sertleşmesi

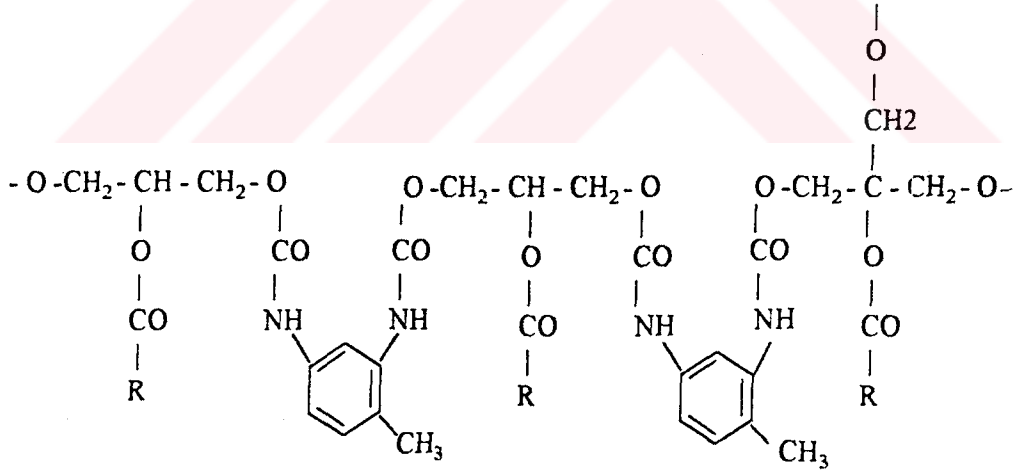
3 - Tek komponentli sistemler: Bu sistemler serbest izosyanat içeren polimerlerden meydana gelmiştir. Film sertleşmesi atmosferik nem ile olur. Nemsiz pigment kullanma zorunluluğu olduğu için bu sistemlerin pigmentlenmesi güçtür. Bu sistemlerde film sertleşmesi aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre olur:



4 - Yağ ile modifiye edilmiş üretan sistemleri veya üretan yağları: Bu sistemlerde doymamış yağ asidinin bir polialkol ile olan kısmi esterleri veya trigliserid yağların alkololiz ürünleri bir izosyanat ile reaksiyona sokulmuştur. Kullanılan izosyanat hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda ise ürün stabildir. Sistemde film sertleşmesi yağ asitlerindeki doymamış bağların polimerizasyonu ile olur.

2.1.2.1. Üretan Yağlarının Yapısı

Üretan yağları, kuruyan veya yarı kuruyan yağların yağ asitlerinin, bir veya daha fazla polialkol ile oluşturduğu kısmi esterlerin bir diizosyanat ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşan ürünlerdir. Üretan yağları kimyasal yapı bakımından yağ ile modifiye olmuş alkid reçinelerine benzerler [1]. Teorik yapısı aşağıdaki şekilde gösterilen üretan yağı üretiminde, alkid reçinesindeki ftalik anhidritin yerini diizosyanat almıştır. Formüldeki R, yağ asidinin hidrokarbon kısmını belirtir.



Üretan Yağının Teorik Yapısı

Genel olarak üretan yağı üretiminde OH / NCO oranı 1' e eşittir. Üretan yağı, yapısında serbest izosyanat grupları içermez. Çünkü hidroksil grupları ile izosyanat grupları arasındaki kimyasal reaksiyon oda sıcaklığında

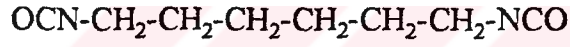
bile devam eder. Ayrıca izosyanat grupları atmosferik nem ile de reaksiyona girerler.

2.1.2.2. Üretan Yağı Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

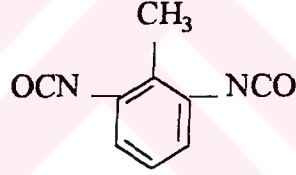
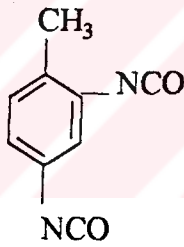
Bunlar, izosyanatlar, yağlar ve yağ asitleri, polialkoller ve kurutuculardır.

2.1.2.2.1. İzosyanatlar

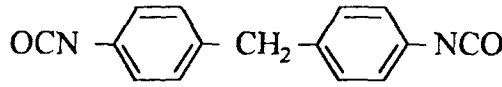
Üretan temelli organik yüzey kaplayıcıların üretiminde en çok kullanılan izosyanatlar; heksametilen diizosyanat (HDI), difenilmetan - 4 - 4'-diizosyanat (MDI) ve tolilen diizosyanat (TDI) tır [1]. Bunların formülleri aşağıda verilmiştir.



HDI



2,4 - ve 2,6 - tolilen diizosyanat



MDI

HDI üretan yağlarının üretiminde kullanılan ilk diizosyanattır. Fakat günümüzde ışık ve hava ile renginin kaybolmaması istenen ürünlerin üretimi gibi özel amaçlar için kullanılmaktadır. TDI ise üretan yağı üretiminde büyük

miktarlarda kullanılır. TDI, 80: 20 ve 65: 35 oranlarında 2,4 - ve 2,6 - izomerlerini içeren karışımlar halinde üretilir.

2.1.2.2.2. Diğer Hammaddeler

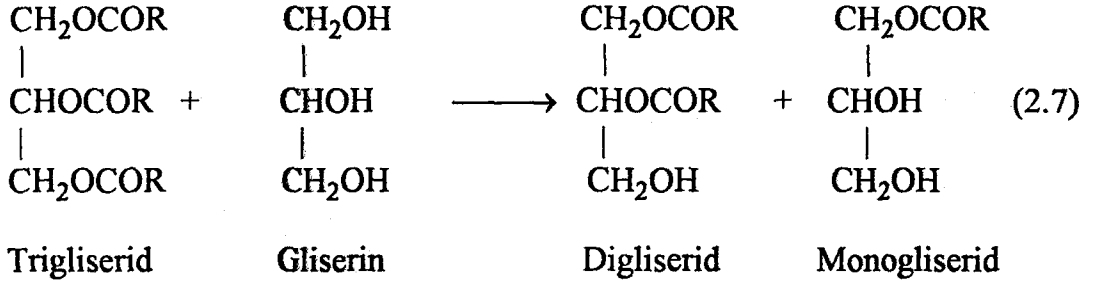
Alkid reçinesi üretiminde kullanılan yağlar ve yağ asitleri, polialkoller ve kurutucular, üretan yağı üretiminde de kullanılır. Bu hammaddeler ile ilgili bilgiler alkid reçinesi üretiminde kullanılan hammaddeler bölümünde verilmiştir.

2.1.2.3. Üretan Yağı Üretim Kademeleri ve Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

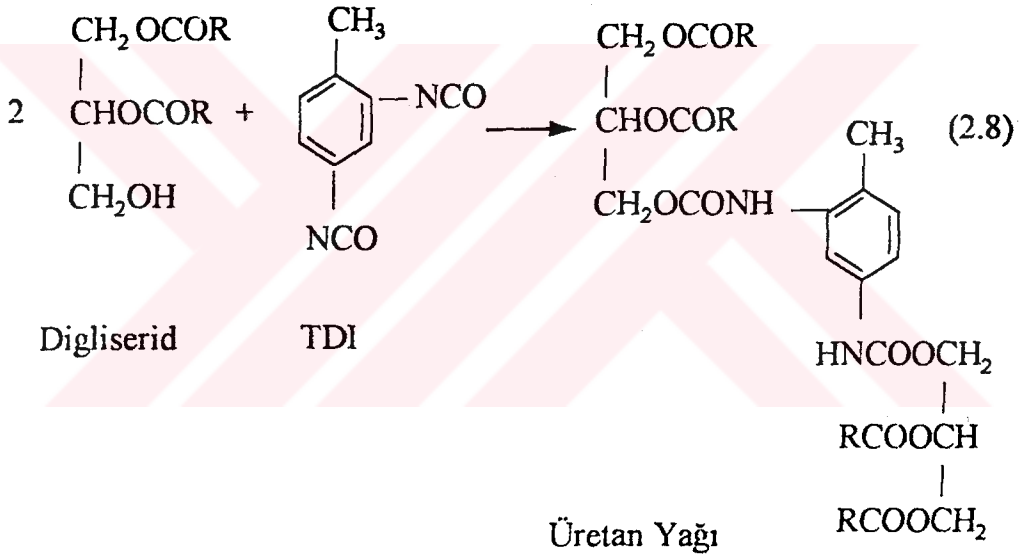
Üretan yağlarının üretimindeki ilk kademe kısmi ester karışımının elde edilmesidir. Kısmi esterler genellikle 240 - 270°C' da iki şekilde elde edilirler:

- 1- Bir katalizör varlığında trigliserid yağların bir polialkol ile alkololiz reaksiyonu ile,
- 2- Yine bir katalizör varlığında bir polialkol veya polialkol karışımının serbest yağ asitleriyle direkt esterleşme reaksiyonu ile.

Alkololiz prosesi kısmi esterlerin üretiminde tercih edilen yöntemdir. Doğrudan esterleşme ise homojen yapıdaki mono- ve digliseridlerin üretiminde uygun bir yöntem değildir. Çünkü bu reaksiyon, başlangıçta monogliserid oluşumu, monogliseridlerin digliserid ve digliseridlerin trigliserid vermek üzere gerçekleşen esterleşme kademelerinden yürür. Trigliserid yağların polialkoller ile olan reaksiyonu, polialkol olarak gliserin kullanıldığında aşağıdaki şekilde gösterilebilir [7]

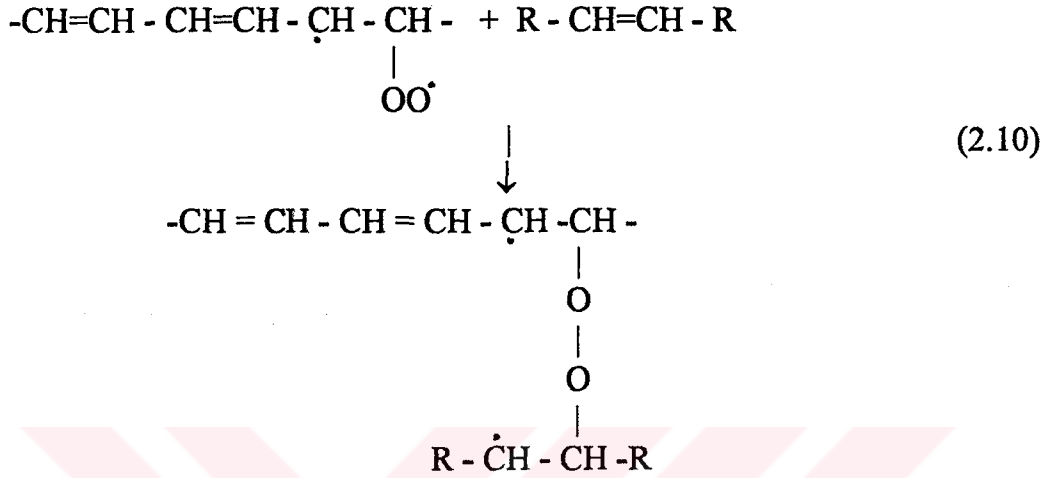
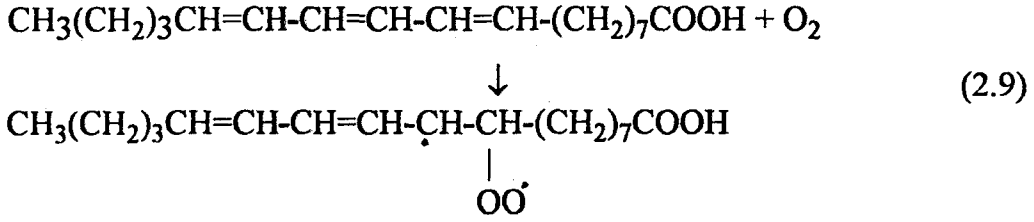


Üretan yağı üretiminin ikinci kademesinde, alkololiz reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün diizosyanat ile reaksiyona sokulur. Aşağıda teorik yapısı gösterilen kısmi gliseridlerden üretan eldesinde, izosyanat grubu ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}-$) ile aktif hidrojen atomu içeren grup arasında reaksiyon gerçekleşir [8]:

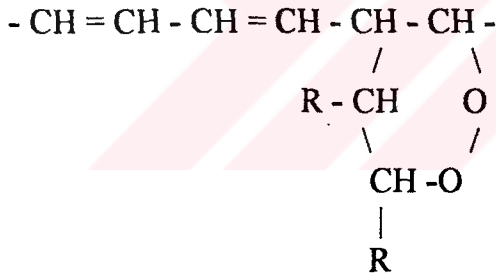


Reaksiyon $40 - 100^\circ\text{C}$ ' da gerçekleştirilir ve reaksiyonu hızlandırmak için katalizör kullanılır.

Üretan yağı üretiminde genellikle kullanılan izosyanat grupları hidroksil gruplarına göre ekivalent miktardadır. Sistemin film sertleşmesi doymamış bağların oksidatif polimerizasyonu ile olur. Konjüge çift bağlı bir yağ asidinde oksidatif polimerizasyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir [7].



Dimerik radikal siklik peroksit halkası vererek stabil hale geçer:



Üretan yağı üretimi sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar da gerçekleşir. Bunlar;

- İzosyanatların serbest yağ asiti ile olan reaksiyonu
- Üretan gruplarının serbest yağ asiti ile reaksiyona girmesi sonucunda allofanat oluşumu
- Diizosyanatların dimerizasyon reaksiyonudur.

Burada bahsedilen son iki reaksiyon ancak özel katalizörlerin varlığında gerçekleşir. Alkid reçinesi üretiminde kondenzasyon reaksiyonu 200°C veya daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, üretan yağı üretiminde reaksiyon sıcaklığı 90 - 95°C'dır. Yüksek sıcaklıklar yan reaksiyonların oluşumuna daha uygun olduğu için, alkid reçinesi üretimi sırasında yan reaksiyon ürünlerinin oluşma ihtimali daha fazladır.

2.1.2.4. Üretan Yağlarının Kullanım Alanları [9]

Poliüretanların ilk ve en önemli uygulama alanı yüzey kaplama endüstrisidir. Çeşitli reçine ve izosyanatların kombinasyonu sonucunda oluşan yüzey kaplayıcı esneklik, darbe direnci, kimyasal direnç ve aşınmaya karşı dayanıklılık özellikleri gösterir. Üretan yağları modifiye edilmiş alkide göre hızlı kuruma ve sertleşme özelliği gösterirler. Ayrıca üretan yağının kuruma zamanı alkid reçinelerine göre yüksek relatif nemden daha az etkilenir. Suya, su buharına, seyreltik asit ve alkalilere karşı dayanıklılıkları yağlı alkidlere göre daha iyidir.

Ağaç içine nüfuz etme özelliği az olduğundan minimum kat boya yapmakla yüksek parlaklıkta yüzeyler elde edilir ve bu nedenle ahşap kaplamalarda tercih edilirler.

Elektriksel dayanıklılıkları nedeniyle izolasyon alanında kullanılırlar.

Hafif metaller, plastikler ve yapışmanın iyi olmadığı diğer maddeler üzerine yapışma özellikleri iyi olduğundan, yapıştırıcı olarak tercih edilirler.

40°C gibi düşük sıcaklıklarda fırınlanabildikleri için, tekstil, deri ve kağıt gibi sıcaklığa hassas endüstriler için kaplayıcı olarak uygundur.

Pigmentler için iyi bir bağlayıcı ve akma, parlaklık verme özelliği çok iyi olduğu için boyalarda kullanılırlar.

Küçük moleküllü alkoller dışında yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünürler ve diğer film oluşturan maddelerle iyi uyum sağlarlar.

Yüzey kaplama alanı dışında üretilenler, tıbbi olarak kan hastalıklarını tedavi etmek ve hipnotik amaçlı kullanılırlar. Ayrıca kozmetik preparatlarının hazırlanmasında, laboratuvar hayvanları için anestezi amacıyla ve gıda endüstrisinde paketlenen gıdaların lezzetini geliştirmek amacıyla kullanılır[10].

2.1.3. Alkid Reçinelerine ve Üretilen Yağlarına Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması

Malzemelerin ısıya, aleve, ateşe dayanıklılık gösterebilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir[11]. Bunlar,

- 1 - Yüksek erime ve yumuşama sıcaklığı
- 2 - Yüksek disosiasyon bağ enerjisi
- 3 - Düşük kimyasal reaktivite
- 4 - Zincir parçalanmasına (chain-degradative) yol açmayacak yapı
- 5 - Molekül içi veya moleküller arası bağların kolayca oluşmadığı yapı

Malzemeye yanmazlık özelliğinin kazandırılması için bugüne kadar en çok halojenler, fosfor bileşikler, fosfor- halojen kombinasyonları, antimon oksit-halojen kombinasyonları ve poliimidler kullanılmıştır.

Polimer yapısındaki halojen; ister polimerin molekül yapısında olsun, ister katkı maddesi olarak ilave edilmiş olsun, malzemenin ateşe dayanıklılığını artırır, alevlenebilirliğini azaltır. En yüksek yanmazlık özelliği veren halojen, bromdur. Daha sonra sırasıyla klor ve flor gelir.

Aromatik yapıdaki halojenler ısıya, aleve ve ateşe alifatik yapıdaki halojenlere göre daha az dayanıklılık gösterirler.

Yanma geciktirici olarak, polimer yapısına özel yapıları fosfor bileşikler de katılabilir.

Son yıllarda, polimerlere imid grupları (- CO N CO -) içeren maddeler katılarak malzemeye termal stabilite kazandırılmaktadır. Poliimid içeren

polimerler elektrik ve uzay endüstrisinde yalıtım amacıyla, yüzey kaplama endüstrisinde yüksek sıcaklıklara dayanıklılıkları nedeniyle çok sık kullanılmaktadır.

Organik imidler genellikle kristal katı yapısındadırlar. Alifatik serideki imidlerin erime noktaları genellikle molekül ağırlığıyla orantılı olarak artar. İmidlerin çoğu molekül yapıları bozulmaksızın süblime olurlar. Düşük alifatik dikarboksilik asitlerin imidleri suda çözünürler, fakat aromatik imidler suda çözünmezler. Genellikle yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdeki çözünürlükleri iyidir [12].

Malzemeye yanmazlık, ateşe, aleve ve yüksek ısıya dayanıklılık gibi özellikleri kazandırmak amacıyla literatürde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

Gaetano F. D'Alelio diğer bir çalışmasında etilen glkol, dietilen glkol ve doymamış asit veya anhidritleri kullanarak hazırladığı alkid reçinesi ile halojen içerikli fosfonyum monomerini kullanarak bir ürün elde etmiştir ve ürün aleve iyi dayanıklılık göstermiştir [13].

David G. Hare ve Robert J. Stephenson tarafından yapılmış çalışmada 1, 2 - monoepoksisiklo - dodeka - 5, 9 - dien ile P - halojenürlerin veya hidroksil grubu içeren komponentin muamelesinden sonra bromlama yapılmış ve oluşan reçine aleve dayanıklılık göstermiştir [14].

Dow Kimya Şirketinde, polieter poliol, tolilendiizosyanat, bir veya daha fazla polibromlanmış alkol ve trimetilol propan karışımı kullanılarak elde edilen poliüretan aleve dayanıklılık göstermiştir [15].

James L. Thomas; antimonoksit, poliimid (diallil chlorendate) içeren maddenin ısısal dayanıklılığını incelemiştir [16]

Keith F. Barnhart tarafından yapılan çalışmada poliimid ve talk kullanılarak bir reçine elde edilmiş, ürünün film özellikleri incelenmiş ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterdiği bulunmuştur [17].

B. P. Hajela ve arkadaşları tarafından, antimonoksit (Sb_2O_3) içerikli klorlanmış alkid reçinesi hazırlanmış ve bunun ateşe iyi dayanıklılık gösterdiği bulunmuştur [18].

Gaetano F. D'Alelio tarafından yapılan çalışmada halojenlenmiş alkoller ve doymamış asitler kullanılarak elde edilen polimer yanmayan, kendi kendine sönen bir özellik göstermiştir [19].

Shigeru Kawamoto ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; epoksi reçineleri ile 5, 6, 7, 8, 9, 9 heksakloro - 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a -oktahidro - 1, 4: 5, 8 - dimetanonaftalen - 2, 3 - dikarboksilik anhidrit, heksaklorosiklopentadien ve 5 - norbornen - 2, 3 - dikarboksilik anhidrit karışımından hazırlanan ürün ateşe ve ısıya dayanıklılık göstermiştir [20].

Alfred Krueger tarafından yapılmış çalışmada, hidroksil grubu içeren alkid reçineleri (adipik asit - 1,2 siklo heksan -dikarboksilik anhidrit - gliserol - neopentil glikol - trietilen glikol kopolimeri) ile fosfor penta oksit ve epoksi reçinelerinin muamele edilmesi sonucunda ateşe dayanıklı lak ve yüzey kaplayıcı elde edilmiştir [21].

L. M. Litvinenko ve çalışma arkadaşları, tetrabromoftalik anhidritin oligoesterleri ile pentaeritritol yağ asiti diesterlerini kullanarak, üretilen plastiklerinin ateşe dayanıklılık özelliğini artırmışlardır [22].

Dainichi Nippon Cables Ltd. şirketinde, klorlanmış polietilen; fosfat; mono-, di -, tripentaeritritol; melamin ve 2 - merkaptimidazolin kullanılarak elde edilen madde, kendi kendine yapışan bantların yüksek sıcaklıklarda kullanımı için geliştirilmiştir [23].

J.S. Kim ve H.K.Choi, yaptıkları çalışmada bisamid grupları içeren tetrakarboksilik dianhidrit monomerlerini, oksidianilin veya metilen dianilin ile maleatlanmış doğal reçineden sentezlemişlerdir. Elde edilen poliimid reçinesi termal stabilite açısından iyi dayanıklılık göstermiştir[24].

S. N. Koley' in yaptığı çalışmada izomerize keten yağı kullanılarak hazırlanan alkid reçinesi, klorlanıp fosforizasyon yapılarak ateşe ve asite karşı dayanıklılığı artırılmıştır [25].

S. Bhandari ve S. Chandra tarafından yapılan çalışmada, dehidrate hintyağı ile modifiye edilmiş gliseril ftalat reçinesi klorlanarak, endüstriyel kaplamalar için ateşe dayanıklılık özelliği elde edilmiştir [26].

C.A.Guicide; klorlanmış alkid reçinelerini içeren boya formülasyonlarında TiO_2 , SbO_3 , $BaSO_4$ etkisini incelemiş, reçinedeki klor miktarı ile SbO_3 arasındaki etkileşime göre optimum oranı tesbit ederek ahşap boyaları için iyi alev dayanıklılığı elde etmiştir [27].



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda, yağ komponenti olarak keten yağı ve hintyağı kullanılmıştır. Keten yağı kuruyan, hintyağı ise kurumayan yağlardır. Bu yağların bazı özellikleri Tablo 3.1' de görülmektedir.

Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Yağların Bazı Özellikleri [28]

Yağ Komponenti	Kırılma İndisi n_D^{20}	Asit Değeri	Sabunlaşma Değeri	Ester Değeri	İyot Değeri (Hanus) ^a
Keten Yağı	1,4811	1,1	195,2	194,1	164,8
Hint Yağı	1,4780	4,0	178,0	174,0	84,6

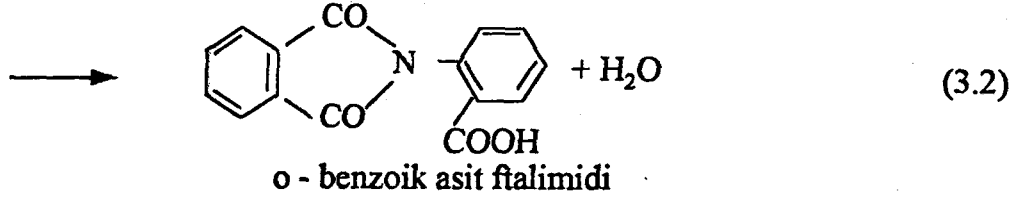
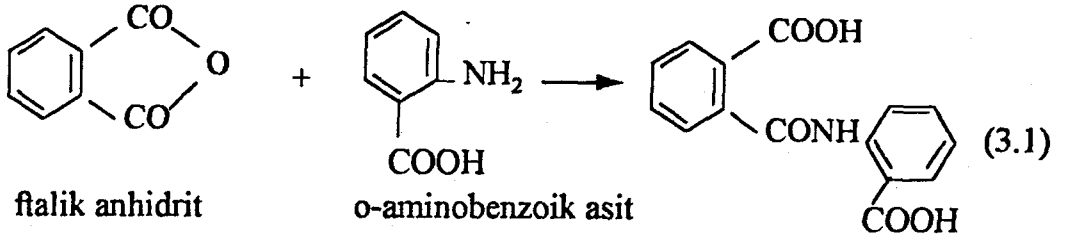
a: Kaynak [29]

Gliserin (Merck), ksilen (Merck), metanol (Merck), tolilen diizosyanat (Merck), dimetil formamid (Merck); herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Ftalik anhidrit (Merck] ve orto amino benzoik asit (Merck]; herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.2. Orto - benzoik asit ftalimidi (ftalimido orto benzoik asit) nin Elde Edilmesi [30]

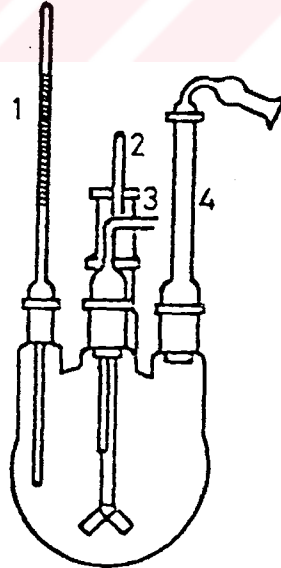
200 gram ftalik anhidrit ile 185 gram orto - aminobenzoik asit bir balona konularak, 300 ml dimetilformamid (DMF) ile azot atmosferinde ısıtma yapmadan oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. Daha sonra sıcaklık 155°C' a yükseltilerek bu sıcaklıkta su kapalı yardımıyla oluşan tüm su ayrıldı. Burada gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki şekildedir:



Su ayırma işlemi bittikten sonra, o-benzoik asit ftalimidi (OBFI) ürün damla damla destile su - buz karışımında kristallendirildi. Daha sonra nuçe erleninde süzüldü ve 100°C' da kurutuldu. Ürünün saflığı kağıt kromatografisi ile kontrol edildi.

3.3. Kullanılan Deney Düzenegi

Alkid reçinesi ve üretan yağlarının üretimlerinin tüm reaksiyonları Şekil 3.1.'de görülen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Dört boyunlu balonun ağızlarına sırasıyla karıştırıcı, termometre, azot gazı geçirmek için kapiler boru ve dikey bir hava soğutucusu takılmıştır. Esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilirken hava soğutucusu yatay olarak yerleştirilmiştir.



- 1:Termometre
- 2:Karıştırıcı
- 3:Kapiler Boru
- 4:Hava Soğutucusu

Şekil 3.1. Deney Düzenegi

3.4. Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Üretim Kademeleri

3.4.1. Hintyağı ve Keten Yağı Isıtma Ürünüden Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Üretimi

Üretimin kademeleri, Şekil 3.2'deki blok diagramda görüldüğü gibi aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

1 - Hintyağı ile keten yağının ısıtılması ile ara ürünün eldesi

2 - Ara ürünün ftalik anhidrit ile reaksiyonundan alkid tipi reçine veya TDI ile reaksiyonundan üretan yağının eldesi

3.4.1.1. Hintyağı ve Keten Yağınının Isıtılması ile Ara Ürünün (HKAÜ) Eldesi

Belirli oranlardaki hint yağı keten yağı karışımı reaksiyon balonunda, azot atmosferinde ısıtıldı. Sıcaklık 218°C' a ulaştığında, yağa göre % 0,1 olacak şekilde Ca(OH)_2 ilave edildi ve sıcaklık 232°C' a yükseltildi. Bu sıcaklıkta 1 saat çalışılarak hintyağı ve keten yağı temelli ara ürün (HKAÜ) elde edildi.

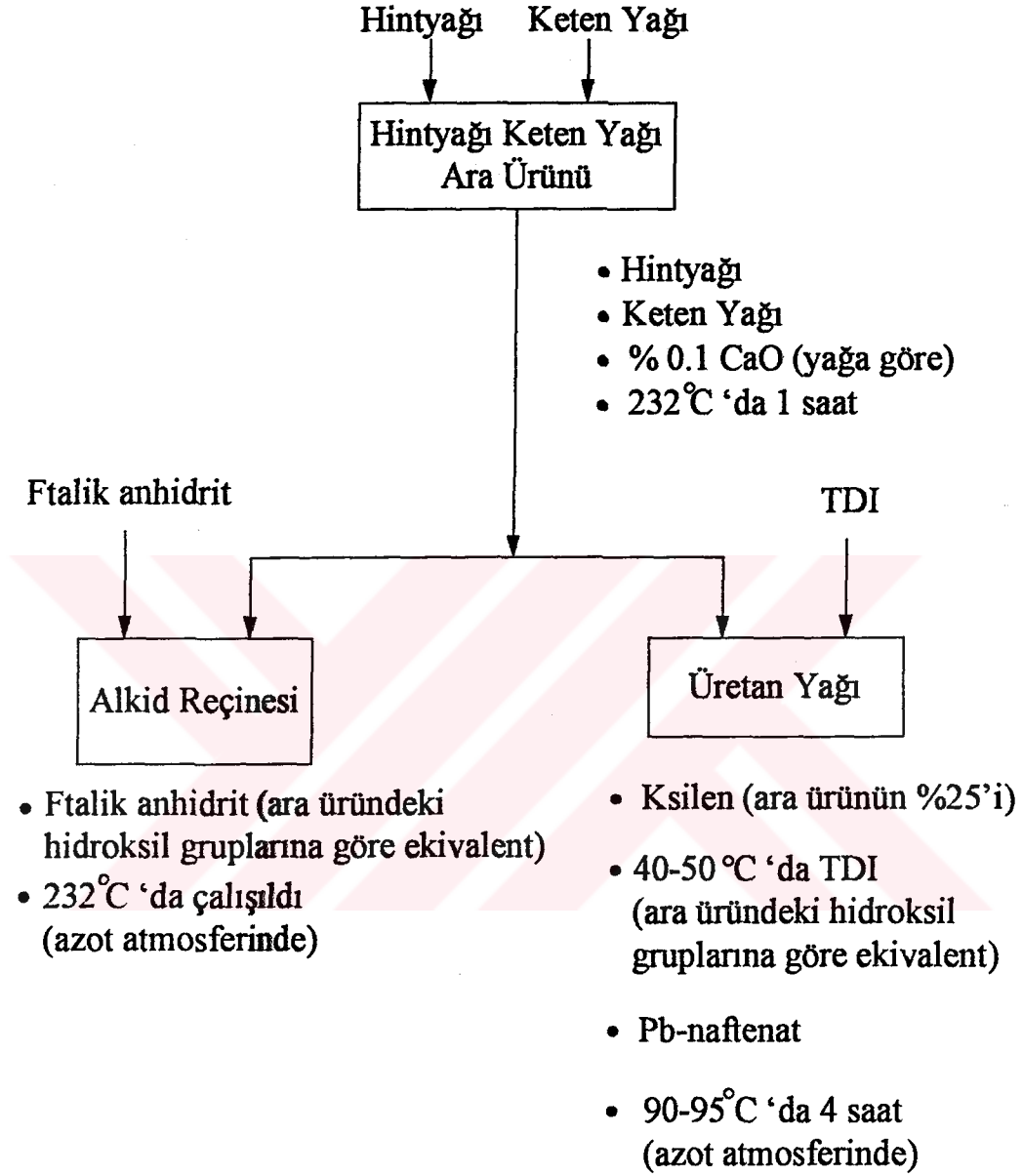
3.4.1.2. HKAÜ' den Alkid Reçinesi Üretimi [31]

Reaksiyon balonuna, HKAÜ'nün hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda olacak şekilde ftalik anhidrit ilave edilerek, 232°C' da çalışıldı. Belirli zamanlarda asit indisi tayini yapılarak reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. Reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirildi.

3.4.1.3. HKAÜ'den Üretan Yağı Üretimi [32]

Üretan yağı üretimi için, HKAÜ' nün % 25'i olacak şekilde ksilen ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırma yapıldı. Sıcaklık, 40 - 50°C' da tutularak, TDI hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda olacak şekilde 20 dakika içerisinde küçük kısımlar halinde ilave edildi. Yine bu sıcaklıkta katalizör

olarak kurşun naftenat eklendi ve sıcaklık 90 - 95°C' a yükseltilerek, 4 saat azot atmosferinde çalışıldı.



Şekil 3.2. Hintyağı ve Keten Yağı Isıtma Ürününden Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Üretimi

3.4.2. OBFİ ile Modifiye Edilmiş, Keten Yağı Temelli Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Eldesi

Üretim üç kademede gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.3).

1 - Keten yağı ve gliserinin reaksiyonu ile kısmi gliseridlerin eldesi

2 - Gliseroliz ürünündeki hidroksillerin bir kısmının orto - benzoik asit ftalimidi ile kapatılması

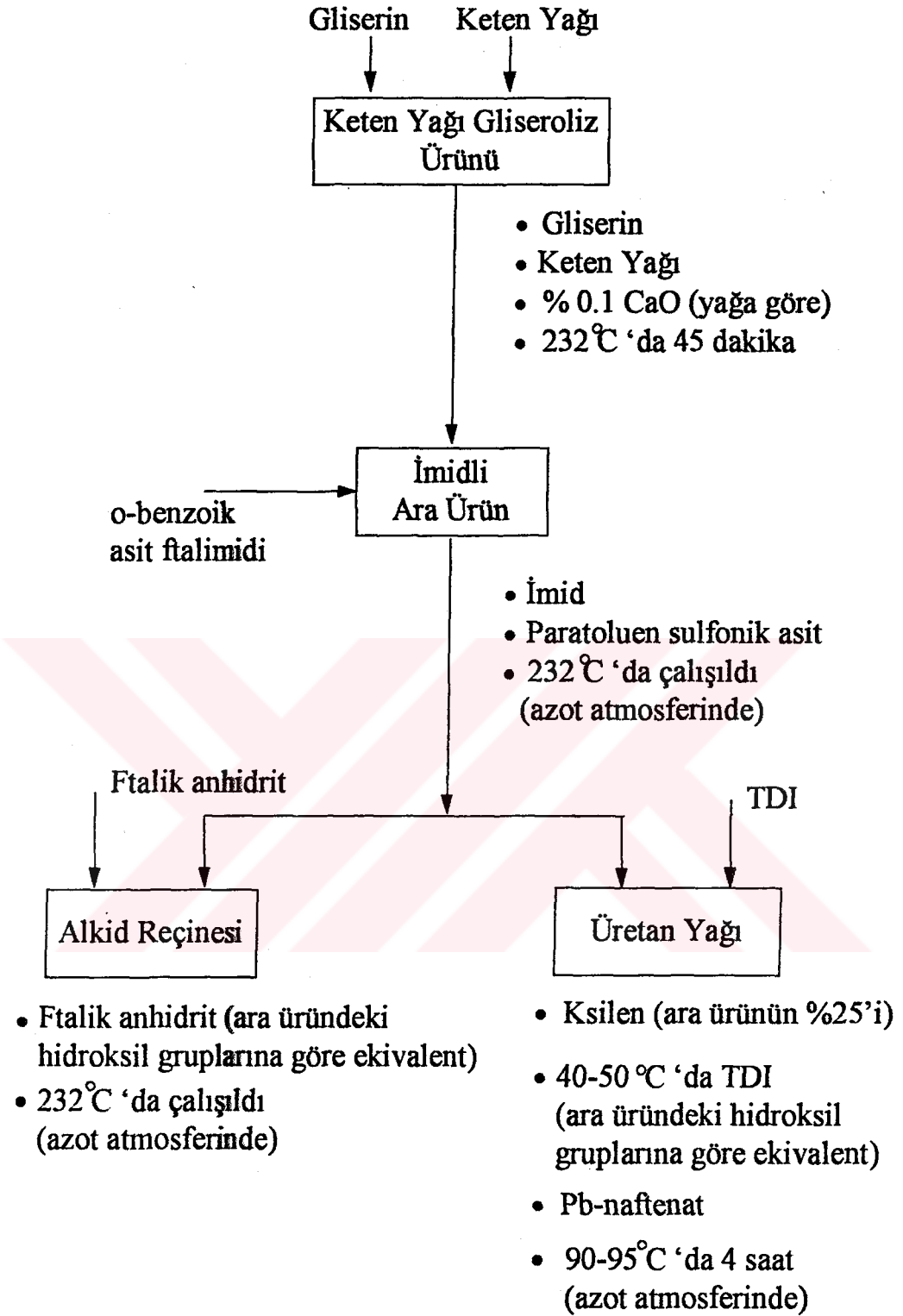
3 - Geriye kalan hidroksillerin,ftalik anhidrit ile kapatılarak alkid reçinesinin veya TDI ile kapatılarak üretan yağının eldesi

3.4.2.1. Keten Yağının Gliseroliz Reaksiyonu [31]

Reaksiyon balonuna 100 gram keten yağı, 29 gram gliserin konularak azot atmosferinde ısıtıldı ve sıcaklık 218°C' a ulaşınca yağa göre % 0,1 olacak şekilde katalizör olarak Ca(OH)_2 ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 232°C' a yükseltilerek 45 dakika çalışıldı ve keten yağı temelli gliseroliz ürünü (KGÜ) elde edildi. Kısmi gliserid oluşumunu kontrol etmek amacıyla, 1 kısım gliseroliz ürünü 3 kısım metil alkolde çözülerek berrak bir çözelti olup olmadığına bakıldı.

3.4.2.2. KGÜ' ne Orto - benzoik asit ftalimidinin Katılması

KGÜ' nün hidroksil gruplarının % 20' si ve % 30' u imid ile kapatılacak şekilde OBFİ ilave edildi. Katalizör olarak OBFİ' nin % 0,1'i ve KGÜ içerisindeki CaO ' e göre stokiometrik miktarda olacak şekilde, paratoluen sulfonik asit (PTSA) ilave edildi. Reaksiyon 232°C'da, azot atmosferinde yürütüldü ve asit indisi tayini ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, orto benzoik asit ftalimidli ara ürün (İAÜ) elde edildi.



Şekil 3.3. OBFİ ile Modifiye Edilmiş, Keten Yağı Temelli Alkid Reçinesi ve Üretan Yağı Eldesi

3.4.2.3. İAÜ' den Alkid Reçinesi Eldesi

İAÜ'deki geriye kalan açık hidroksiller, bunlara göre ekivalent miktarda olacak şekilde ftalik anhidrit ile kapatıldı. Reaksiyon 232°C'da, azot atmosferinde gerçekleştirildi ve reaksiyonun yürüyüşü asit indisi tayini yapılarak takip edildi.

3.4.2.4. İAÜ' den Üretan Eldesi

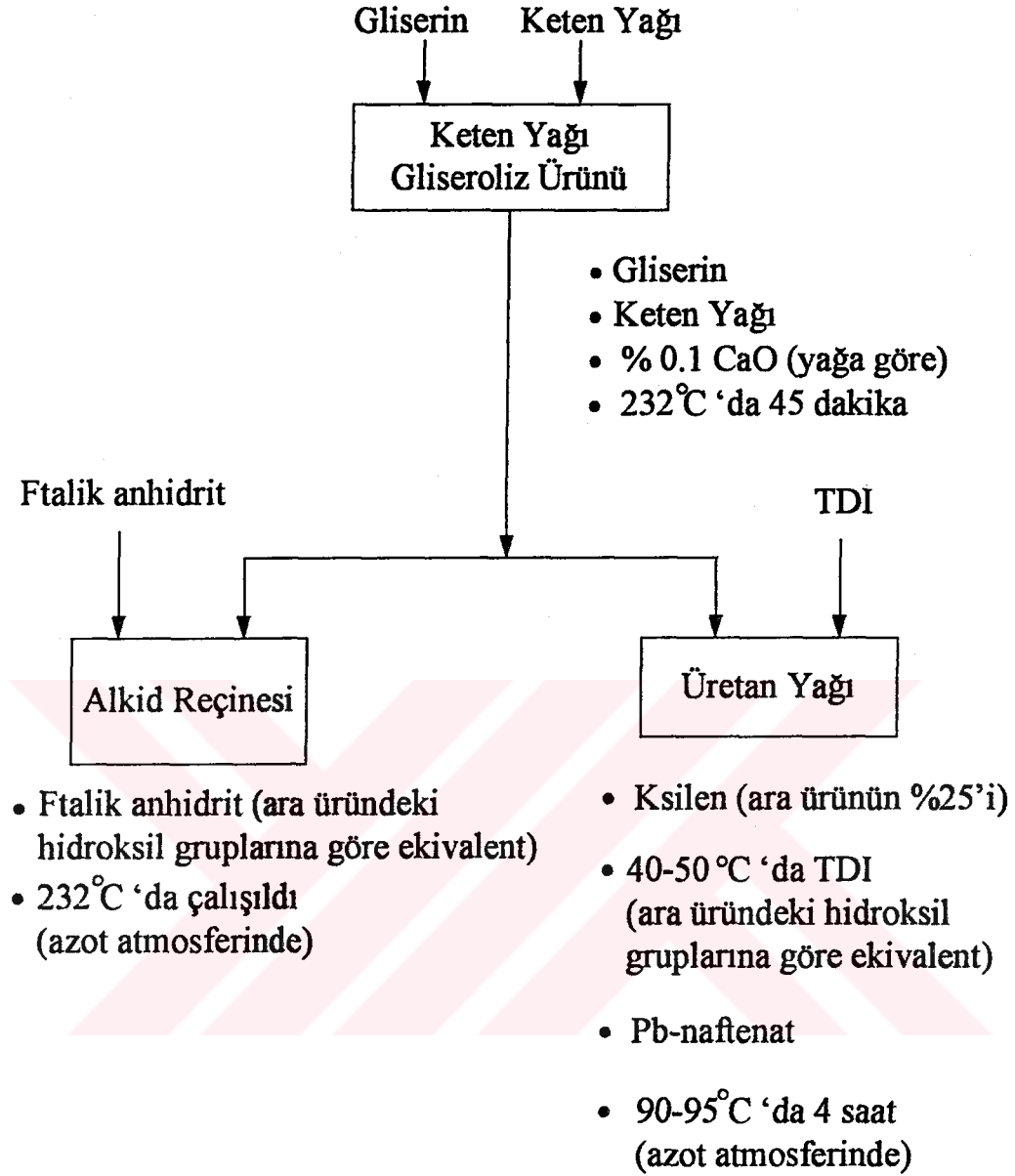
İAÜ'deki geriye kalan hidroksilleri kapatacak şekilde, TDI ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon, bölüm 3.4.1.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi.

3.5. Karşılaştırma Ürünlerinin Elde Edilmesi

Yukarıda anlatıldığı gibi elde edilen alkid reçinelerinin ve üretan yağlarının film özelliklerini karşılaştırmak üzere bilinen yöntemlerle alkid reçinesi ve üretan yağları hazırlandı. Üretimin blok diagramı Şekil 3.4'de görülmektedir.

3.5.1. Alkid Reçinesi Karşılaştırma Ürününün Eldesi [31]

Gliseroliz ürünü elde etmek için 50 gram keten yağı, 14,5 gram gliserin reaksiyon balonuna konularak ısıtma yapıldı. Sıcaklık 218°C' a ulaşınca yağa göre % 0,1 olacak şekilde Ca(OH)_2 ilave edildi. Sonra sıcaklık 232°C' a yükseltilerek azot atmosferinde 45 dakika çalışıldı. Kısmi gliserid oluşumunu kontrol etmek amacıyla 1 kısım gliseroliz ürününe 3 kısım metil alkol eklenerek berrak bir çözelti oluşturup oluşturmadığına bakıldı. Elde edilen ürün biraz soğuduktan sonra, 35 gram ftalik anhidrit ilave edilerek 232°C' da azot atmosferinde çalışıldı. Reaksiyonun yürüyüşü asit indisi tayini ile takip edildi.



Şekil 3.4. Karşılaştırma Ürünlerinin Eldesi

3.5.2. Üretan Yağı Karşılaştırma Ürünü Eldesi [33]

25 gram keten yağı ile 2.17 gram gliserin reaksiyon balonuna konularak azot atmosferinde ısıtma yapıldı. Sıcaklık 218°C' a ulaşıncaya yağa göre % 0,1 olacak şekilde Ca(OH)_2 ilave edildi ve sıcaklık 232°C' a yükselterek 45

dakika çalışıldı. Elde edilen gliseroliz ürünü oda sıcaklığına soğuduktan sonra, ürünün % 25' i olacak şekilde ksilen eklenerek azot atmosferinde karıştırma yapıldı. Daha sonra sıcaklık 40 - 50°C' a yükseltildi ve 6.17 gram TDI ilave edilerek daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi reaksiyon gerçekleştirildi.

3.6. Film Özelliklerinin Tayini

Elde edilen alkid reçinesi ve üretan yağları nın başlıca film özelliklerinin incelenmesi için yapılan testler, kuruma süresi testi [35], yapışma testi [36], bükülme testi [37], alkaliye karşı dayanıklılık testi [38], asite karşı dayanıklılık testi [38], suya karşı dayanıklılık testi [38] ve yanmazlık testidir [39].

Ürünler % 60 uçucu olmayan kısım içerecek şekilde ksilenle seyreltildi. Film elde etmek için kullanılacak numunelere, katı içeriğe göre ağırlık yüzdesi olarak % 0,5 kurşun naftenat ve % 0,05 kobalt naftenat ilave edildi. Kurutucu ilavesinden 2 saat sonra film uygulaması yapıldı.

Kuruma süresi testi için numuneler 40 mikronluk Bird film aplikatörü ile cam plaka üzerine sürüldü. Numunelerin kuru film kalınlıkları ortalama 15 μ olarak bulundu. Diğer film özellikleri testleri için daldırma metodu kullanılmıştır. Bu metodta numunelerin ortalama film kalınlıkları 25 μ olarak bulundu.

Bükülme, yapışma ve suya dayanıklılık testleri ilgili standartlarda belirtildiği gibi teneke plakalar kullanılarak, asit ve alkali testleri ise cam tüpler kullanılarak yapıldı. Suya dayanıklılık testi film uygulamasından 48 saat sonra, diğer testler 72 saat sonra yapıldı.

Yanmazlık testi, teneke plakalar doğrudan aleve tutularak uygulandı. Filmlerin alevle temas süresi maksimum 15 saniyedir. Uygulama sonucunda ürün, yanan, yanmaz ve kendi kendine sönen şeklinde sınıflandırıldı.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada, alkid reçinesi ve üretan yağı üretimi iki değişik yöntemle gerçekleştirildi. Birinci yöntemde hintyağı-keten yağı karışımı değişik oranlarda ısıtılarak, ısıtma ürünleri elde edildi.

Isıtma ürünlerinin TDI ile olan reaksiyonundan üretan yağı, ftalik anhidrit ile olan reaksiyonundan alkid reçinesi üretildi. Ftalik anhidrit ile olan reaksiyonun sonlandığı serbest asit tayini ile, TDI ile olan reaksiyonun sonlandığı ise IR ile belirlendi.

Alkid reçinesi ve üretan yağı üretimi için hintyağı/keten yağı sırası ile 60/40, 50/50, 40/60 oranında olacak şekilde karıştırıldı. Fakat bu oranlarda hazırlanan ısıtma ürünlerinin TDI ile reaksiyonu sırasında ürünler ilk 1 saat içinde jelleştiler. Bu nedenle ürünlerin viskoziteleri ve film özellikleri belirlenemedi. Hintyağı oranı %30'a düşürülerek yapılan reaksiyon ile üretan yağı elde edilebildi.

Ürünlerin viskoziteleri Tablo 4.1'de, film özellikleri Tablo 4.2'de görülmektedir. Film özellikleri tablosunun incelendiğinde, hintyağı gibi kurumayan bir yağın kullanılması ile kuruyabilen, diğer özellikleri hemen hemen aynı ürünler elde etmenin mümkün olduğu görülür. Hintyağının yağ temelli yüzey kaplayıcıların üretiminde direkt olarak kullanılmasıyla, endüstriyel olarak ucuz ürünler üretilebilecektir.

Tablo 4.1. HKAÜ Temelli Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Viskoziteleri (stokes, 25°C)

Ürünler	%60 Hint yağı %40 Ketenyağı	%50 Hint yağı %50 Ketenyağı	%40 Hint yağı %60 Ketenyağı	%30 Hint yağı %70 Ketenyağı
Alkid Reçinesi	4.0	0.5	0.5 den düşük	-----
Üretan Yağı	← jelleşti →			4.7

Çalışmanın diğer bölümünde, yağ temelli yüzey kaplayıcılara yanmazlık özelliğinin kazandırılması için yapılarına OBFİ katıldı. Önce keten yağı gliseroliz ürününe OBFİ katılarak bir ara ürün elde edildi. Daha sonra bu ara ürünün ftalik anhidrit ile olan reaksiyonundan alkid reçinesi, TDI ile olan reaksiyonundan üretan yağı elde edildi. Bir önceki çalışmada olduğu gibi ftalik anhidrit ile olan reaksiyonun sonlandığı serbest asit tayini ile, TDI ile olan reaksiyonun sonlandığı IR ile belirlendi. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi reaksiyon başlangıcında 4.4µ da yer alan serbest izosyanat piki, reaksiyonun sonunda yoktur.

Üretan yağı ve alkid reçinesi, %20 ve %30 olacak şekilde iki değişik OBFİ oranında çalışılarak elde edildi. OBFİ ve ftalik anhidrit ile OBFİ ve TDI karışımları, keten yağı gliseroliz ürününün hidroksil gruplarına ekivalent olacak şekilde hesaplandı. Üretan yağı üretimi sırasında %20 OBFİ, %80TDI oranında çalışıldığında jelleşme meydana geldi. Bu nedenle bu ürünün viskozitesi ve film özellikleri belirlenemedi.

OBFİ'nin ve TDI'nın değişen oranları ve ürünlerin viskoziteleri Tablo 4.3.' te, film özellikleri de Tablo 4.4' de görülmektedir.

Film özellikleri tablosunun incelenmesiyle görüleceği gibi, OBFİ'nin kullanılmasıyla diğer özellikleri klasik ürünlerle hemen hemen aynı, fakat yanmayan ürünler elde etmek mümkündür.

Tablo 4.2. HKAÜ'den Elde Edilen Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Film Özellikleri

Ürünler	Kuruma Süresi ^a (set - to - touch)	Yapışma ^b	Bükülme ^c	Suya dayanıklılık ^d	Baza dayanıklılık ^d	Aside dayanıklılık ^e
Keten yağı alkid reçinesi	39 dak	5 B	D Y	18 dak (D Y) f	TS : 16 dak	D Y
Dehidrate hintyağı alkid reçinesi g	6 dak	5 B	D Y	D Y	TS : 96 dak	D Y
%60 HY %40 KY temelli alkid reçinesi	4 saatten fazla	5 B	D Y	36 dak	TS : 15 dak	D Y
%50 HY %50 KY temelli alkid reçinesi	4 saatten fazla (3 saat -40dak) f	5 B	D Y	32 dak	TS : 20,5 dak	D Y
%40 HY %60 KY temelli alkid reçinesi	3 saatten fazla (2 saat 5 dak) f	5 B	D Y	15 dak	TS : 18 dak	D Y
Üretan yağı	20 dak	5 B	D Y	11 dak	TS:3saat 44dak	D Y
karşılaştırma ürünü						
%60 HY %40 KY temelli üretan yağı			jelleşti			
%50 HY %50 KY temelli üretan yağı			jelleşti			
%40 HY %60 KY temelli üretan yağı			jelleşti			
%30 HY %70 KY temelli üretan yağı	1 saat 5 dak (47,5 dak) f	5 B	D Y	10,5 dak	TS : 41,5 dak	D Y

a : Test 25 °C da ve %60 relatif nem koşullarında yapılmıştır.

b : Test, metot B'ye göre yapılmıştır [36]

c : Test, 2mm çaplı silindire yapıldı [37]

d : Test, 25 °C da ve %5 NaOH çözeltisi ile yapıldı.

e : Test, 25 °C da ve %9 H₂SO₄ çözeltisi ile yapıldı

f : %1 Pb-naf, %0.1 Co-naf ilave edilmiştir.

g: Kaynak [34]

Kısaltmalar : DY — Değişme yok , Dak — Dakika , TS : tam soyulma, HY: Hintyağı

Tablo 4.3. KGÜ Temelli OBFI ile Modifiye Edilmiş Ürünlerin Viskoziteleri ^a
(stokes, 25°C)

Ürünler	% 20 OBFI	%30 OBFI	Karşılaştırma Ürünü
Alkid Reçinesi	6,27 ^b - 5,5 ^c	7,55 ^b	8,84
Üretan Yağı	jelleşti ^c	12,9 ^c	10,7

a: Ürünler, % 80 katı içerecek şekilde ksilenle seyreltildi.

b: KGÜ eldesinden sonraki iki kademenin birlikte yürütülmesiyle elde edilen ürün

c: KGÜ eldesinden sonraki iki kademenin ayrı ayrı yürütülmesi ile elde edilen ürün

Sonuç olarak, bu çalışmalardan elde edilen ürünlerin organik yüzey kaplayıcılar alanında kullanılabilecekleri ve gelecekteki talepler açısından değerlendirilebilecekleri anlaşılmıştır.

Tablo 4.4. KGÜ temelli OBF1 ile Modifiye Edilmiş Alkid Reçinesi ve Üretan Yağlarının Film Özellikleri

Ürünler	Kuruma Süresi a (set to touch)	Yapışma b	Bükülme c	Suya Dayanıklılık	Baza d Dayanıklılık	Asite e Dayanıklılık	Yanmazlık
Alkid reçinesi karışlaştırma ürünü	39 dak	5 B	D Y	18 dak (D Y) f	TS : 16 dak	D Y	YANDI
% 20 OBF1 içeren alkid reçinesi g	39 dak	5 B	D Y	1 saat 27 dak (38 dak) f	TS : 8,5 dak	D Y	YANMADI
% 20 OBF1 içeren alkid reçinesi h	50 dak	5 B	D Y	1 saat 28 dak (43 dak) f	TS : 6,5 dak	D Y	YANMADI
% 30 OBF1 içeren alkid reçinesi g	42 dak	5 B	D Y	53 dak (20 dak) f	TS : 29,5 dak	D Y	YANMADI
Üretan yağı karışlaştırma ürünü	20 dak	5 B	D Y	11 dak	TS:3 saat 44 dak	D Y	YANDI
% 20 OBF1 içeren üretan yağı	jelleşli						
% 30 OBF1 içeren üretan yağı h							
	25 dak	5 B	D Y	1 saat	TS : 24 saat	D Y	YANMADI

a : Test 25 °C da ve %60 relatif nem koşullarında yapılmıştır.

b : Test, metot B'ye göre yapılmıştır [36]

c : Test, 2mm çaplı silindirle yapıldı [37].

d : Test, 25 °C da ve %5 NaOH çözeltisi ile yapıldı.

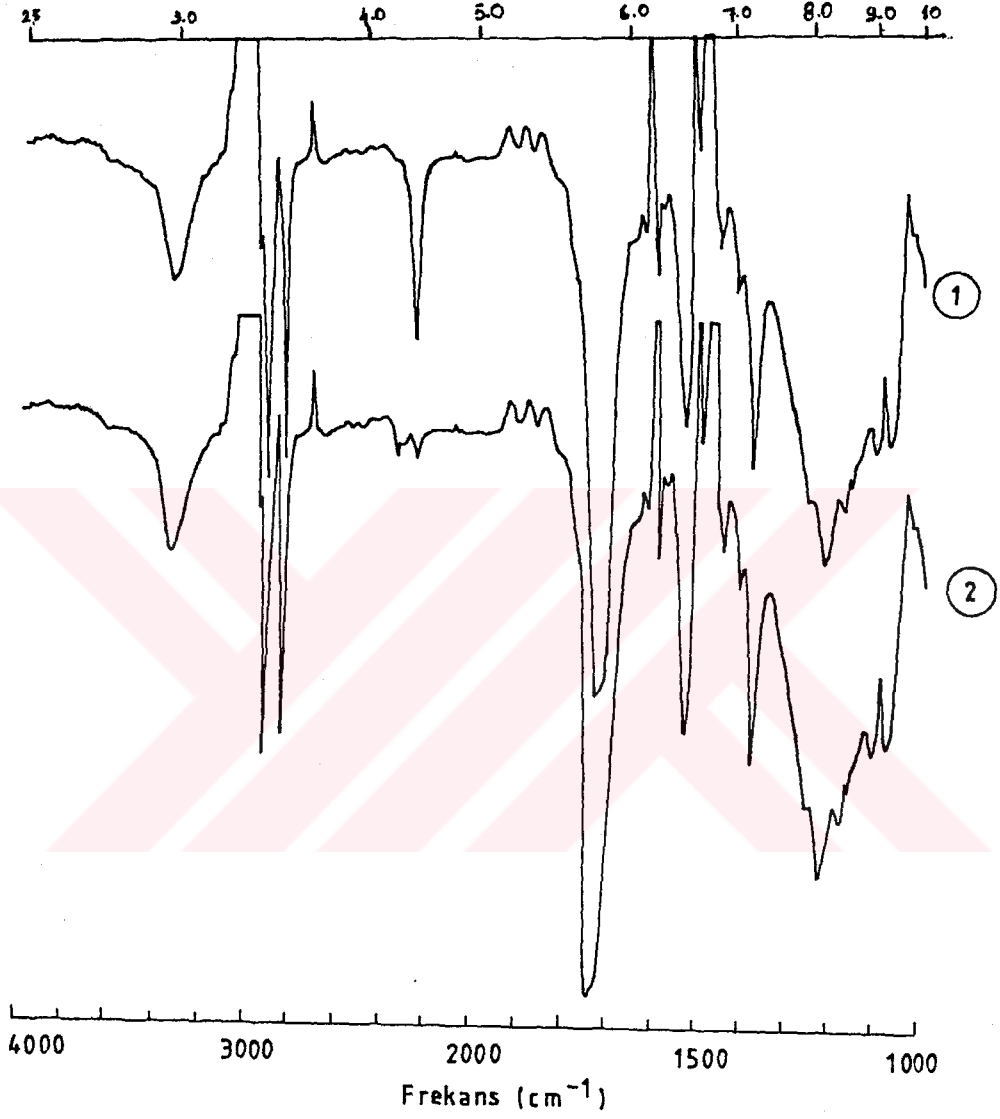
e : Test, 25 °C da ve %9 H₂SO₄ çözeltisi ile yapıldı

f : 100 °C da 2 saat tutulan plakalara uygulandı

g : KGÜ eldesinden sonraki iki kademeye birlikte yürütüldü

h : KGÜ eldesinden sonraki iki kademeye ayrı ayrı yürütüldü

Kısaltmalar : DY — Değişim yok , Dak — Dakika , TS : tam soyulma



Şekil 4.1. Keten Yağı Gliseroliz Ürünü - TDI Reaksiyonun Başlangıcında (1) ve Sonunda (2) Alınan Numunenin IR Spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] BUIST, J.M., GUDGEON, H., Polyurethane Technology, Elsevier Publishing Company Limited, London and Amsterdam, s 2-257,1970.
- [2] MARK, H. F., GAYLORD, N.G.(Editörler), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Cilt 1, John Wiley&Sons, New York, s.672-685, 1965.
- [3] SEAVELL, A.J., J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 42,s.319-356, 1959.
- [4] CİVELEKOĞLU, H., TOLUN, R. ve Diğerleri, Sınai Kimya Laboratuar Kitabı, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Ofset Atölyesi, 2. Baskı, İstanbul, 1990.
- [5] REMINGTON, W.J, LORENZ, J.C., The Chemistry of Urethane, Elastomer Chemical Dept., E. I. du Pont de Nemours and Company Inc., Paint Bulletin PB-2.
- [6] CHANG, W., SCRIVEN, R.L., PEFFER, J.R., PORTER, S., Advances in Polyurethane Coatings(1969 to Early 1972), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Cilt 12, 1973.
- [7] MARKLEY, K.S.(Editör), Fatty Acids, Their Chemisrty Properities, Production and Uses, Cilt 2, Interscience Publishers, N.Y., s.873-1405, 1961.
- [8] PANSING, H.E., Chemistry and Theory of Polyurethane Coatings, Official Digest, Cilt 30, 396, s. 37-48, 1958.

- [9] ARMITAGE, F., HAMMOND, W. J. C., Recent Developments in the Surface Coating Industry, Chem. Ind.(London), 1082-7, 1951.
- [10] KIRK, R.E., OTHMER, D.F.(Editörler), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cilt 14, Interscience Publishers, N.Y., s.475, 1955.
- [11] MARK, H.F., GAYLORD, N.G.,(Editörler), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Cilt 7, John Wiley&Sons, New York and London, s.15-481, 1967.
- [12] KIRK, R.E., OTHMER, D.F., (Editörler), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cilt 7, Interscience Publishers, New York, s.792, 1951.
- [13] D' ALELIO, Gaetano F. (Dal Mon Research Co.), U.S.,Pat. 3, 284, 540, 1966.
- [14] HARE, David G.,STEPHENSON, Robert J., Monsanto Chemicals Ltd. Brit,Pat. 1, 048,840, 1966.
- [15] Dow Chemical Co. Neth., Pat. 6,601,266, 1966.
- [16] THOMAS, James L.(FMC Corp., Baltimore, Md.) SPE (Soc. Plast. Eng.) J. 23 (10),30-5 (1967) (Eng), Chem. Abstr. 67: 17643m, 1967.
- [17] BARNHARDT, Keith F. (General Motors Corp.) U.S., Pat. 3,666,528, 1972.
- [18] HAJELA, B.P., SINGH, I.D., BHATIA, K.L., SHUKLA, S.S. (Def. Res. Lab. (Mater), Kanpur,India), Paintindia 1972, 22(5), 20-4 (Eng), Chem. Abstr. 77:90124k, 1972.

- [19] D'ALELIO, Gaetano F., U.S., Pat. 3,637,813, 1974.
- [20] KAWAMOTO, Shigeru, KURBAYASHI, Mitsuo, MINOWA, Shuji
(Nippon Kayaku Co.Ltd.) Japan, Pat. 7 247 600, 1972.
- [21] KRUEGER, Alfred, Ger., Pat. 2, 204, 884, 1973.
- [22] LITVINENKO, L.M., MASLOSH, V.Z. vça., (Voroshilovgrad Machine-
Building Institute Rubezhvov) U.S.S.R., Pat. 790,714, 1980.
- [23] Dainichi Nippon Cables Ltd. Jpn., Pat. 8184, 738, 1981,
- [24] KIM, J.S., CHOI, H.K. (Coll. Eng., Han Yang Univ., Seoul, 133-791
S.Korea).Pollimo 1990, 14 (2),185-95 (Korean). Chem. Abstr.
114:229534x, 1991.
- [25] KOLEY, S.N., Das S.(Dep. Chem. Technol. Calcutta Univ.,Calcutta,
700 009,India), Paintindia, 1991, 41(7),43-6(Eng), Chem. Abstr.
116:131214j, 1992.
- [26] BHANDARI, S., CHANDRA, S., (Dep.Oil Paint Technology,Harcourt
Butler Technol. Inst.) 1992, 75 (10), 397-400, 402(Eng), Chem. Abstr.
118:193658g, 1993.
- [27] GIUDICE, C.A., DEL AMO, B.,(CIDEPINT, 1900, La Plata,Argent).
An-CIDEPINT1992,17-34(Span),Chem.Abstr18:235980p, 1993.
- [28] COCKS, L.V., REDE, Van C., Laboratory Handbook For Oil and Fat
Analysts, Academic Press, London and New York, 1966.

- [29] KAUFMANN, H.P., *Analyseder Fette u. Fettprodukte*, Cilt 1, Springer Verlag, Berlin, s. 571, 1958.
- [30] SALAKHOV, M.S., AKHUNDOVA, F.G., vça. Azerb. Khim. Zh. 1969, (3), 44-8 (Russ), Chem. Abstr.72:89999g, 1970.
- [31] PAYNE, H. F., *Organic Coating Technology, Oils, Resins, Varnishes and Polymers*, Cilt 1, John Wiley & Sons, s. 289, 1965.
- [32] ERCİYES, A.T., *Özel Bir Esterleştirme Teknolojisi ve Digliserid Üretan Yağlarının Teknik Özellikleri*, (Doktora Tezi), İstanbul, s.65, 1981.
- [33] STANTON, J.M., *Isocyanate Modified Drying Oils*, J.Oil Chem. Soc., 36, 503-507, 1959.
- [34] ERCİYES, A.T., ERKAL, F.S., *Oil-Modified Type Resin Based On Secondary Esters of Castor Oil*, J. Coatings Technology, s. 73-78, Cilt 65, No.824, September, 1993
- [35] ASTM D 1640-83, 1991 Annual Book of ASTM Standarts, Vol.06.01., s.223-226
- [36] ASTM D 3359 - 90, Test Method B, 1991 Annual Book of ASTM Standarts, Vol.06.01., s. 511-514.
- [37] DIN 53 152, *Deutsche Normen Herausgeqeben nom Deutschen Normenausschuss (DNA)*, October, 1959.
- [38] ASTM D 1647-89, 1991 Annual Book of ASTM Standarts, Vol.06.01., s. 236-237.

- [39] MARK, H.F., GAYLORD, N.G., (Editörler), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Cilt 7, John Wiley & Sons, New York, s.4-5, 1967.



ÖZGEÇMİŞ

Aslı ARSLAN, 1972 yılında Salihli/Manisa' da doğdu. İlk ve orta öğretimini Salihli' de tamamladı. 1988 yılında girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesini 1992 yılında bitirerek Kimya Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği programının Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

