



Su Bazlı Boyalar İçin Modifiye Edilmiş Alkid Emülsiyonları

Bu makalede, ASK Chemicals uzmanları Dr. Carolin Wallenhorst ve Reinhard Winter'ın modifiye edilen alkid reçinelerinin kuruma özelliklerindeki değişimler ve solvent bazlı boyalardan su bazlı boyalara geçiş süreçlerinin yönetimi hakkında aktardığı bilgiler özetleniyor.

Giriş

Yeni nesil alkid reçineleri, boya ve kaplama formülasyonlarında çeşitli avantajlara sahiptir. En çok göze çarpanlar diğer hammaddelere karşı yüksek tolerans, diğer reçine sistemleriyle uyumluluk, pigmentlerin yüksek ıslatma özellikleri, farklı substratlara kolayca tutunma, korozyon direnci ve sonucusu fakat en önemlisi yüksek parlaklık ve esneklik olarak ifade ediliyor. AB Yeşil Mutabakat sürecine giriş yapılan bu günlerde öne çıkan bir diğer avantajı ise içeriğinde bitkisel yağlar gibi yenilenebilir hammaddelerin bulunması.

Alkid reçineleri, doğal esans yada yağ asidinin belirli polioller ve poliasitlerle reaksiyonunun bir ürünü olarak oluşuyor. Yüksek viskoziteye sahip bu tür polimerlerin, boya ve kaplama formülasyonlarına uygulanabilir hale gelmeleri için uygun çözücüler içinde seyreltilmesi gerekirken, ekolojik perspektiften bakıldığında kuşkusuz en iyi seyrelticinin olarak su öne çıkıyor.

Bazı ülkelerde hayata geçirilen yeni çevre koruma ve iş sağlığı yönergeleri neticesinde getirilen katı yasal zorunluluklar solvent bazlı kaplamaların kullanım alanlarının giderek daralmasına sebebiyet veriyor. Söz konusu yeni düzenlemelerin ve VOC içerikleri için yasal sınır değerlerinin karşılanması yalnızca su bazlı veya en azından solventi azaltılmış boya teknolojileri kullanılarak mümkün oluyor. Mevzuatlar bir kenara bırakıldığında dahi su bazlı boyaların solvent bazlı sistemlere göre koku seviyesinin daha düşük olması ve tutuşmaması işletmelere büyük katkılar sağlıyor.

Alkid Emülsiyonları

Alkid reçinelerinin emülsifiye edilmesinde kullanılan farklı prosedürler bulunuyor ve emülsiyonlaştırma sürecine bağlı olarak ürünler üç nesile ayrılıyor.

Birinci nesilde, alkid reçinelerinin hidrofilik özellikleri, karboksil gruplarının reçine yapısına katılmasıyla ayarlanıyor ve bu da ~ 45-75 mgKOH / g'lık yüksek asit değerleriyle sonuçlanıyor, ardından reçinenin suda çözünürlüğünü artırmak için aminlerle nötrleştiriliyor. Yine de reçinenin önceden seyreltilmesi için su ile karışabilen bir yardımcı çözücünün (örneğin butilglükol) eklenmesi gerekiyor. Elde edilen emülsiyonlar alkalın yapısında ve 8-10 arasında yüksek pH değerlerine sahip.



İkinci nesil alkid emülsiyonları, alkid reçinesi ile su karışımına harici bir emülsiyonlaştırıcı ilavesini takiben emülsiyonlaştırma işlemine dayanıyor. Birinci nesil emülsiyonlar ile karşılaştırıldığında, reçinenin daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmasına rağmen, çoğu durumda, yine yardımcı bir çözücü içinde önceden seyreltilmesi gerekiyor.

Ayrıca, yaygın kullanılan nonilfenoleksilatların (APEO, NPEO) kullanımının da yakın gelecekte kayda tabi olacağını unutmamak gerekiyor.

Üçüncü nesil teknoloji ise polimer zincirleri seçilen monomerlerle modifiye edilen ve ardından suda emülsiyonlaştırılan alkid reçinelerine dayanıyor. Ekstra bir emülsiyonlaştırıcı yada yardımcı çözücü gerekmediği gibi çok düşük seviyelerde amin ekleniyor, bu nedenle emülsiyonlar nötr pH değerlerine sahip oluyor. Alkid emülsiyonları, kapalı devre emülsiyonlaştırma işlemi uygulandığında ve bağlayıcı sistemde amin oranı sınırlandırıldığında daha yüksek su ve korozyon direncine sahip oluyor. Ayrıca sabunlaşmaya bağlı reçine bozunması ihtimali de ortadan kalkıyor. Bu makale, üçüncü nesil Necowel™ emülsiyonlarına odaklanmaktadır.

Boya uygulamalarında alkid emülsiyonlarının kullanılması, yukarıda da belirtildiği gibi daha düşük VOC içeriği ve çevre dostu özelliği sayesinde önemli avantajlar sunuyor. Ekonomik perspektiften bakıldığında, organik çözücü kullanılmaması ve dolayısıyla tutuşmaması neticesinde işletmelerdeki boya uygulamaları sırasında patlamaya karşı koruma ekipmanlarına gerek kalmaması maliyetleri önemli ölçüde düşürüyor. Ek olarak, kalan ekipmanın temizlenmesi de daha kolay oluyor. Ancak, alkid emülsiyonlarının olumsuz bir tarafı da bulunuyor.

Suyun buharlaşması havadaki neme bağlı ve yavaş gerçekleştiğinden alkid emülsiyonları bazlı su bazlı boyaların kuruma özellikleri çoğu durumda zorlayıcı olabiliyor.

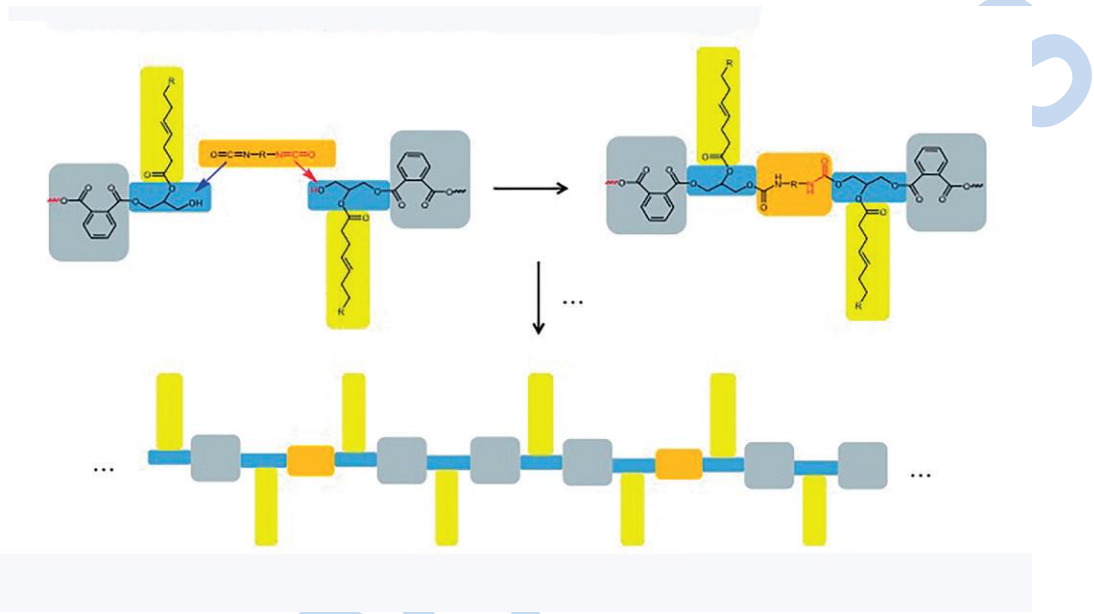
PU Modifikasyonlu Alkid Emülsiyonları

Alkid reçineleri ve emülsiyonları iki farklı kuruma mekanizmasına sahip olarak biliniyor. Fiziksel kuruma mekanizması suyun buharlaşmasıyla ilerlerken, kimyasal kuruma mekanizması, yağ asitleri ve kurutucuların (örneğin Co, Mn, Zr) çift bağları tarafından indüklenen oksidatif kurutmaya dayanıyor. İki bileşenli boyalar, alkid reçinenin izosiyanatlar veya melaminlerle çapraz bağlanmasıyla kürleniyor.

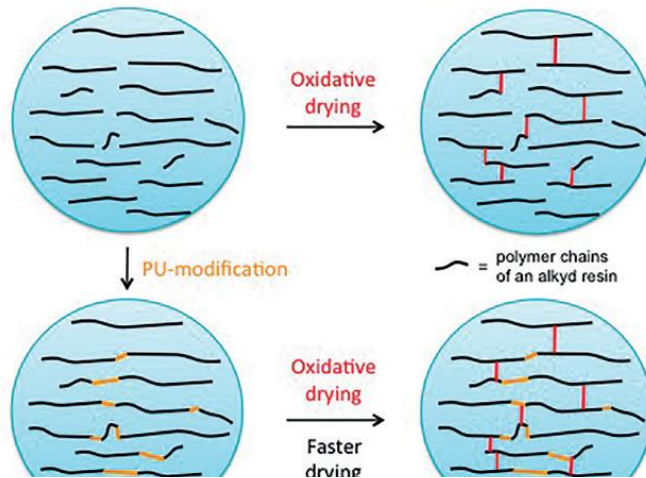
Suyun buharlaşması kimyasal işlemlerden etkilenmezken, reçine sistemlerinin moleküler ağırlığındaki olası artışlar fiziksel kuruma mekanizmasını hızlandırabiliyor. Bir izosiyanatın alkid polimer zinciri ile reaksiyona girmesi neticesinde alkidlerin molekül ağırlığı emülsiyonun viskozitesinde herhangi bir değişiklik olmadan artabilir (Şekil 1). Artan molekül ağırlığı ise fiziksel kuruma özellikleri üzerinde önemli değişimler oluşturabilir (Şekil 2).



PU modifikasyonlu alkid emülsiyonları, havayla ve basınçla kurutulan endüstriyel boyaların üretiminde kullanılıyor. Son katlar için ise alifatik PU modifikasyonlu alkid emülsiyonları tercih ediliyor. Bu tip malzemeler hızlı kuruma, olağanüstü parlaklık, iyi UV direnci ve çok düşük sararma eğilimi sağlıyor.



Şekil 1. Alkid reçinelerinin molekül ağırlığını arttıran PU modifikasyonunun gösterimi, gri = ftalik anhidrit, mavi = gliserol, sarı = yağ asidi, turuncu = izosiyanat



Şekil 2. PU modifiye edilmiş Alkid emülsiyonlarının kuruma mekanizmasının gösterimi



Tablo 1'de üç beyaz üst katın (T1, T2, T3) uygulama özellikleri görülüyor. Tüm son katlar Tablo 2'de görülen boya reçetesine göre hazırlandı ve ayrıca alkid emülsiyonları da her bir örnekte düşük sararma eğilimine sahip kuruyan yağ asitleri kullanılarak aynı parametrelerde üretildi.

Yağ uzunlukları %35, katı içeriği yaklaşık %45 ve pH değerleri nötr olarak görülüyor. Emülsiyonlar sadece PU modifikasyonu seviyesinde farklılıklar gösteriyor. Kuruma sürelerinin artan PU modifikasyonu ile birlikte azaldığı gözlenirken kalan son katların sertliğinin, hava koşullarına ve suya karşı stabilitesinin ise iyileştiği görülüyor. Daha yüksek PU seviyesi ile minimum film oluşturma sıcaklığı da artış gösteriyor, yapışma ve esneklik gibi diğer uygulama özellikleri ise PU modifikasyonundan etkilenmiyor.

Tablo 1. Alifatik PU modifikasyonlu alkid emülsiyonları bazlı beyaz son katların uygulama özellikleri

Uygulama özellikleri, son katlar	T1	T2	T3
Necowel emülsiyonunun PU modifikasyonu:	Düşük	Orta	Yüksek
Pigment ıslatma	Yüksek	◀	İyi
Minimum film oluşturma sıcaklığı	0°C	20°C	40°C
Yüzey kuruma (kuruma kaydedici)	1 saat	30 dakika	<20 dakika
Derinlemesine kuruma (kuruma kaydedici)	10 saat	4 saat	1 saat
Sertlik, König (çelik, 30-45 µm)	55s	71s	102s
Parlaklık (Gardner, 60°)	>90	>90	>90
Parlaklık (Gardner, 20°)	>85	>85	>85
Çapraz kesme deneyi	Gt 0	Gt 0	Gt 0
Çökertme deneyi, Erichsen	8mm	8mm	8mm

Ahşap ve metal üzerindeki astarlar için genellikle düşük maliyetli aromatik PU modifikasyonlu alkid emülsiyonları tercih ediliyor. Bu tip malzemeler hızlı kuruma, iyi korozyon direnci ve anti-korozif pigmentlerle kolay eşleşmesiyle biliniyor. Tablo 3'te bir anti-korozif astarın (P) uygulama özellikleri görülüyor. Buradaki alkid emülsiyonu P; yağ uzunluğu %20, katı içeriği %45 ve nötr pH değeri olan ayçiçek yağından hazırlanıyor.

Pişirme emayelerinin formülasyonunda modifiye edilmemiş alkid emülsiyonlarıyla birlikte melamin veya üre/formaldehit reçineleri gibi aminoplastlar tavsiye ediliyor. Böylelikle alkid emülsiyonlarının kuruma özelliklerinin geliştirilmesi için PU modifikasyonu gerekmezken, bu emayeler iyi kimyasal dirençle birlikte yüksek parlaklık ve düşük sararma eğilimi sergiliyor. Modifiye edilmemiş alkid emülsiyonlarının akrilatlar ile kombinasyonu ise daha iyi akış özellikleri ve parlaklık sağlamak için kullanılıyor.

Tablo 2. Farklı alifatik PU modifikasyon seviyelerine sahip alkid emülsiyonları bazlı beyaz son kat boya reçetesi



Boya reçetesi, son kat	Ağ.%
Necowel emülsiyonu T1, T2, T3	62,80
Pigment macunu	35,00
Kıvamlaştırıcı	0,30
Islatıcı	0,20
Zr-kurutucu	0,50
Fe-kurutucu	0,15
Köpük önleyici	0,30
Su yumuşatıcı	0,75
Toplam	100,00

Alkid emülsiyonları uygulanan modifikasyona bağlı olarak leke önleyici boyalar, 2K PU boyalar ve döşeme boyaları gibi farklı uygulamalarda kullanılabilir.

Tablo 3. Aromatik PU modifikasyonlu alkid emülsiyonuna dayalı anti-korozif astarın uygulama özellikleri⁴

Uygulama özelliği	Anti-korozif primer P
Substrat, film kalınlığı	Soğuk haddelenmiş çelik, 40-45µm
Parlaklık	Mat
Sertlik, König	>90s
Çapraz kesme deneyi	Gt 0
Çökertme deneyi, Erichsen	8mm
Tuz püskürtme deneyi, 500 saat	m0/g0, alt film korozyonu oluşumu yok

Reolojik (Akış Özellikleri) Modifikasyonlu Alkid Emülsiyonları

Su bazlı boyalar, parlaklık, sertlik, esneklik ve hava koşullarına dayanıklılık açısından döşeme ve ev boyalarının gereksinimlerini kolaylıkla karşılıyor. Ancak, akış özellikleri açısından solvent bazlı boyaların kullanımı daha çok tercih ediliyor. İyi fırçalanabilirliğe sahip solvent bazlı sistemlerle karşılaştırıldığında, geleneksel sulu döşeme boyalarının psödoplastik viskozite davranışına sahip olduğu görülüyor, yani fırçalamanın neden olduğu kayma gerilmesinden sonra, viskozite önemli ölçüde artıyor ve boya fırçası darbeleri yetersiz bir şekilde yayılıyor.



Tablo 4. Aromatik PU modifiye alkid emülsiyonu ile anti-korozif astar boya reçetesi

Reçete, anti-korozif primer	Ağ.%
Necowel emülsiyon P	36,5
Su yumuşatıcı	5,0
Islatıcı	0,5
Köpük önleyici	0,3
Pigment	7,3
Dolgu 1	7,3
Dolgu 2	10,0
Çinko fosfat	7,3
Necowel emülsiyon P	18,2
Zr-kurutucu	0,4
Fe-kurutucu	0,2
Kıvamlaştırıcı	0,2
Yapışma arttırıcı	2,5
Su yumuşatıcı	4,2
Toplam	100,0

Diğer yandan alkid emülsiyonlarına reolojik modifikasyon uygulanarak akış davranışları önemli ölçüde iyileştirilebiliyor. İşlem sonucunda alkid emülsiyonu H'nin Newton viskozitesinin solvent bazlı sistemlerle karşılaştırılabilir düzeye geldiği görülüyor (Şekil 3).

Döşeme boyası (H)'in boya formülasyonu Tablo 4'te görülebiliyor. Akış ve düzeylenme özellikleri gayet iyi olup 10 dakikadan fazla açık kalma süresi sergiliyor. Blok direnci ve yüksek parlaklık seviyesinin (> 80 GU, Gardner 20 °) de fazlasıyla yeterli olduğu gözleniyor. Alkid emülsiyonu H, düşük sararma eğilimi gösteren yağ asitlerinin kurutulması esasına dayanıyor (yağ uzunlukları %35 ve katı içeriği %41).

Emülsiyonun kuruma özelliklerini optimize etmek için alifatik PU ile modifikasyon işlemi uygulanıyor ve herhangi bir çözücü yada plastikleştirici içermiyor. Bu sayede, mükemmel akış özelliklerine sahip VOC içermeyen döşeme boya üretimi için oldukça etkili bir bağlayıcı madde ortaya çıkıyor.



Sonuç

Su bazlı boyaların üretiminde kullanılmak üzere alkid reçineleri ve emülsiyonları için farklı modifikasyon seçenekleri bulunuyor. Alkid

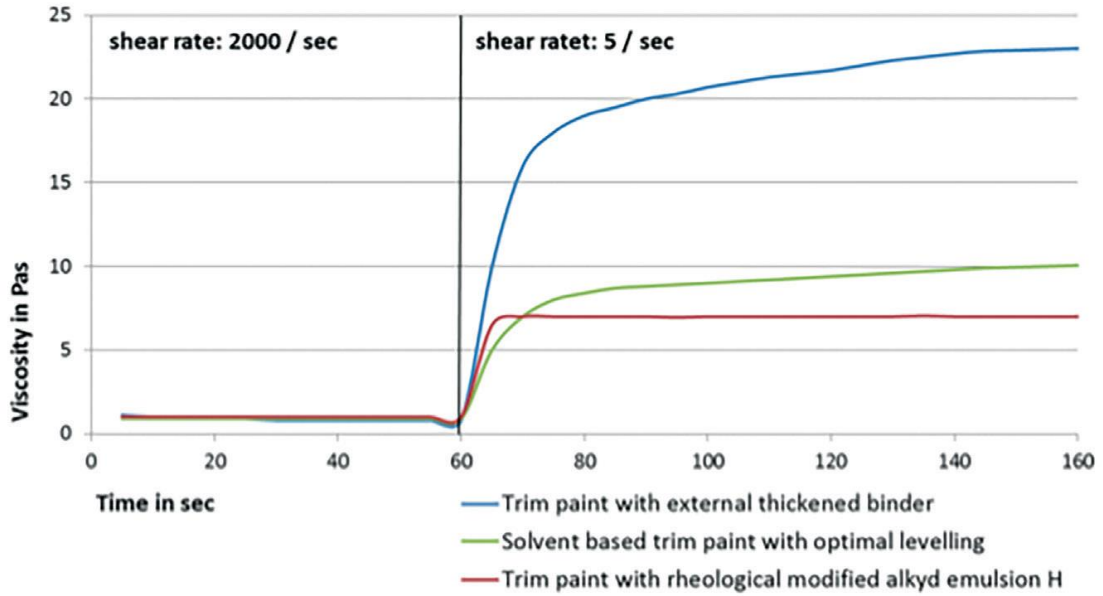
Tablo 5. Reolojik ve alifatik PU modifiye alkid emülsiyonu H bazlı su bazlı döşeme / ev boyası reçetesi reçineleri, harici bir emülgatör yardımı olmadan, uygun monomerlerle emülsifikasyona hazır hale gelecek şekilde modifiye edilebiliyor ve herhangi bir yardımcı çözücüye de gerek kalmıyor. Düşük amin içeriği ve bununla birlikte emülsiyonların nötr pH değeri nedeniyle hidroliz direnci ve depolanma kararlılığı da artış gösteriyor.

Alkid emülsiyonu, yüksek kesme direnciyle birlikte farklı substrat yüzeylerinde, ABS ve PS dahil, mükemmel ıslatma ve yapışma özellikleri gösteriyor. Alkid reçineleri, farklı izosiyanatlarla modifiye edilerek polimer molekül ağırlığının artışı neticesinde üstün kuruma özellikleri sergileyebiliyor.

Boya reçetesi, döşeme / ev boyası	Ağ.%
Necowel emülsiyon H	63,7
Pigment macunu	34,0
Zr-kurutucu	0,3
Fe-kurutucu	0,2
Köpük önleyici	0,3
Su yumuşatıcı	1,5
Toplam	100,0

Ayrıca, sararma kriterinin uygulama özelliklerini sınırlamadığı durumlarda, son katlar için alifatik izosiyanatlar ve astar için de düşük maliyetli aromatik izosiyanatlar kullanılabilir. İlave reolojik modifikasyonlar ile alkid emülsiyonlarının Newton viskozitesi optimize edilip su bazlı döşeme boyaları için daha uygun akış, düzeylenme ve mükemmel bloklanma direnci sağlanabilir.

Özetle, modifiye alkid emülsiyonları, çevresel sürdürülebilirlik ile birlikte çok iyi uygulama özellikleri sergiliyor ve aynı zamanda yüksek performansını korurken solvent bazlı boyalardan su bazlı sistemlere geçiş sürecinde önemli avantajlar sunuyor.



Şekil 3. Viskozite profilleri mavi = ek kıvamaştırıcı bağlayıcılı su bazlı döşeme boyaları, yeşil = optimum düzeylenmeli solvent bazlı döşeme boyası ve kırmızı = reolojik modifiye alkyd emülsiyonlu H su bazlı döşeme boyaları

Teşekkür

Teknik destekleri için Dr Jennifer Bißmeyer, Monika Kokoschka ve Lars Pollmann'a.

Bu makale ABRAFATI Coatings Congress 2015'te São Paulo'da sunuldu.

Yazarlar:

Dr. Carolin Wallenhorst, Global İş Birimi Müdürü;

Reinhard Winter, Kıdemli Uygulama Mühendisi, ASK Chemicals GmbH

Dieselstraße 35–41, 42489 Wülfrath, Almanya

www.ask-chemicals.com carolin.wallenhorst@ask-chemicals.com