

**NANO TiO₂ FOTOKATALİZÖRÜN
İÇ VE DIŞ CEPHE İNŞAAT BOYALARINDA ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Gizem DEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı

Temmuz 2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gizem DEMİR'in Nano TiO₂ Fotokatalizörün İç ve Dış Cephe İnşaat Boyalarında Etkisinin Araştırılması başlıklı **İleri Teknolojiler** Ana Bilim Dalı **Nanoteknoloji** Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **23.06.2011** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| Adı- Soyadı | İmza |
|---|-------------|
| Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Aydın DOĞAN | |
| Üye : Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL | |
| Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Erdem ÜREYEN | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO TiO₂ FOTOKATALİZÖRÜN İÇ ve DIŞ CEPHE İNŞAAT BOYALARINDA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Gizem DEMİR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı

Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

2011, 103 sayfa

Fotokatalitik TiO₂ birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı su bazlı boyalara fotokatalitik etkinin kazandırılması ile bakteriler uçucu organik bileşikler, hava dumanı gibi birçok çevresel sorunun önüne geçmek olacaktır. Modifiye ve orijinal TiO₂ toz alkol ve bağlayıcı içinde kararlı halde hazırlanmış ve boya yüzeyine püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. Bununla beraber modifiye TiO₂ toz su bazlı boya bünyesine katkılanmıştır. Elde edilen sonuçlardan modifiye TiO₂'in orijinal TiO₂ ve referans boyaya göre daha iyi sonuç alındığı görülmüştür. Modifiye ve orijinal toz karakterizasyonu Zeta potansiyeli, enerji saçınımlı X ışınları spektrofotometresi (EDX), x ışınları difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Su bazlı boya karakterizasyonu UV spektrofotometre, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji saçınımlı x ışınları spektrofotometresi (EDX) ile yapılmıştır. Daha sonra fotokatalitik aktivite ölçümleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: fotokatalitik TiO₂, su bazlı boya, kaplama, SEM

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE INVESTIGATION OF NANO TiO₂ FOTOCATALYSIS EFFECT IN INTERIOR AND EXTERIOR PAINT

Gizem DEMİR

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Advanced Technologies Program- Nanotechnology

Supervisor: Prof Dr. Aydın DOĞAN

2011, 103 pages

Photocatalytic property of TiO₂ is used in many application field. In this study aim, a good deal of environmental problem (volatile organic component, baktericidal, NO_x gas) will be precluded water based paints that are provided with photocatalytic effect. A stable solution of modify and original TiO₂ powder has been prepared in alcohol or binder and coated on water based paint surface with spreay method. At the same time modify and original TiO₂ powder have been doped in water based paint. As a result water based paints prepared with modify TiO₂ powder beter than original and water based paint TiO₂ power. Characterization of modify and original TiO₂ powder have been done by Zeta Potantial sizer, X-Ray Diffractometry (XRD), Scanning Elektron Microscobe (SEM), Energy Dispersive X Ray Spektrofotometer (EDX) Characterization of water based paint hase been done by UV Spektrofotometer scanning elektron microscobe (SEM), Energy Dispersive X Ray Spektrofotometer (EDX). In the last step, photocatalytic activity tests have been done.

Keywords: photocatalytic, TiO₂, water based paint, coating, SEM

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın gerçekleőtirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gōsteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danıőmanım saygı değer hocam Prof Dr Aydın DOğAN'a

Tez sunumum sūrecinde beni yalnız bırakmamıő olan hocalarım Prof. Dr. A. Savaő KOPARAL, Yrd. Doc. Dr. Mustafa ŐREYEN'e

Çalıőmalarım sırasında bilgi birikimini deneyimlerini tecrübelerini benimle paylaőan ve çalıőmalarım sūrecinde her daim yanımda olan Araő. Gör. Mevlüt GŪRBŪZ, Araő. Gör. Ceren PEKŐEN, Araő. Gör. Gōkтуę GŪNKAYA' ya

Değerli fikirleri tecrübeleri ile çalıőmamda yer alan ayrıca karakterizasyon aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen Burçak ATAY'a

Boya yapım aőamasında, her konuda benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Eskiőehir Terraco ailesi, Rauf GŪKTAŐ, Őmit AKAZ, Taner ALBAYRAK, İpek GŪKTAŐ ve tūm Terraco çalıőanlarına,

Her tŪrlŪ emeęini benden sakınmayan, maddi ve manevi hep yanımda olan deęerli aileme sonsuz teőekkŪrŪ bir borç bilirim.

Gizem DEMİR

Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

| | |
|----------------------|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vii |
| TABLolar DİZİNİ..... | x |

| | |
|---|----------|
| 1. GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| 2. BOYA VE BOYANIN BİLEŞENLERİ | 3 |
| 2.1. Boyaya Formül Yükleme Safhaları..... | 4 |
| 2.2. Boyada Film Oluşum Aşamaları..... | 5 |
| 2.3. Boya Endüstrisinde Kullanılan Hammaddeler..... | 6 |
| 2.3.1. Bağlayıcılar..... | 6 |
| 2.3.2. Pigmentler boyar maddeler ve dolgu maddeleri..... | 7 |
| 2.3.3. Dolgu maddeleri..... | 10 |
| 2.3.4. Solventler..... | 11 |
| 2.3.5. Katkı maddeleri..... | 13 |
| 2.4. Boya Üretim Prosesi..... | 20 |
| 2.5. Yaygın Boya Film Kusurları ve Boya Film Kusurlarının Önlenmesi.... | 23 |
| 2.5.1. Bernard hücreleri..... | 24 |
| 2.5.2. Pusluluk..... | 25 |
| 2.5.3. Kırışma (wrinking) ve kabarma (lifting)..... | 26 |
| 2.5.4. Krater oluşumu..... | 28 |
| 2.5.5. Pinhol ve gaz hapsi..... | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.6. Portakal kabuğu..... | 34 |
| 2.5.7. Sarkma ve akma..... | 35 |
| 2.5.8. Su lekelenmesi..... | 37 |
| 2.5.9. Sürtme ve ovalama ile renk değişmesi (rub-up)..... | 37 |
| 2.5.10. Sütlenme..... | 38 |
| 2.5.11. Taşma..... | 39 |
| 2.5.12. Tepeler ve ukurluklar..... | 39 |
| 3. NANOTEKNOLOJİ VE BOYA SEKTÖRÜNDE NANOTEKNOLOJİ | 40 |
| 3.1. Geleceğe Bakış Açısından Nanoteknoloji..... | 43 |
| 3.2. Nanoteknoloji ve Boya..... | 44 |
| 4. FOTOKATALİTİK MALZEMELER VE UYGULAMALARI | 47 |
| 4.1. Fotokatalizör ve Fotokatalizörün evre Açısından nemi..... | 47 |
| 4.2. Titanyumdioksit Fotokatalizörün Yapısı ve zellikleri..... | 49 |
| 4.3. Titanyumdioksit Fotokatalizör Sistemi..... | 51 |
| 4.4. TiO ₂ Fotokatalizörün Kullanım Alanları..... | 54 |
| 4.5. TiO ₂ Hakkında Yapılan Bazı alışmalar..... | 56 |
| 5. DENEYSEL ALIşMALAR | 57 |
| 5.1. Titanyum dioksitin Modifikasyonu ve Koloidal Hale Getirilmesi..... | 58 |
| 5.2. Katkılandırılmış (TS) ve Katkısız (T) TiO ₂ Tozların Kolloidal Prosesi | 61 |
| 5.3. Fotokatalitik Testler..... | 63 |
| 5.4. Tozun Karakterizasyonu (XRD, EDX, SEM)..... | 64 |
| 5.5. Boyada Kaplama Olarak Uygulama..... | 68 |
| 5.5.1. Alkol ortamında yzeyeye kaplama..... | 68 |
| 5.5.2. Alkol Ortamında Kaplanmış rneklerin Kolorimetrik Analizleri. | 71 |
| 5.5.3. Bağlayıcı ortamında Orijinal TiO ₂ ve Modifiye TiO ₂ Tozun yzeyeye kaplanması..... | 74 |

| | |
|--|------------|
| 5.6. Boya Bünyesine Orijinal TiO ₂ ve Modifiye TiO ₂ Tozun Katkılanması..... | 82 |
| 5.6.1. Boya reçetesinin hazırlanması..... | 82 |
| 5.6.2. Boya bünyesine katılan örneklerin kolorimetrik analizi..... | 86 |
| 5.7. Boya Örneklerinin Karakterizasyonu..... | 89 |
| 5.7.1. Boyada alkol ortamında yüzeye kaplama..... | 89 |
| 5.7.2. Boyada bağlayıcı ortamında yüzeye kaplama..... | 93 |
| 5.7.3. Boya bünyesinde katkılama..... | 95 |
| 5.7.4. Referans T-TS boyanın EDX analizi..... | 96 |
| 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 98 |
| KAYNAKLAR..... | 100 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1. | Boyada film oluşum aşamaları S.I Polimerde temasın sağlanması aşaması (a) S.II moleküler deformasyon (b) S.III film oluşum aşamasının tamamlanması (c)..... | 5 |
| 2.2. | Aglomera halden boya bünyesinde birincil taneciğe ezilme durumu..... | 7 |
| 2.3. | Deflekkülasyon durumu (a) Kontrollü flokkülasyon durumu (b)..... | 14 |
| 2.4. | Boya içindeki köpük kesici yapısı, köpüklerin yüzeye yükseldiği (a) köpük zarının yüzeye çıktığı ve incelendiği (b) köpüğün patladığı aşama (c)..... | 17 |
| 2.5. | Boya ürün elde edilmesine kadar gerçekleşen üç aşama, ıslatma aşaması (a) dispersiyon aşaması (b) stabilizasyon aşaması (c)..... | 20 |
| 2.6. | Boya bünyesine katılan agreganın dispersiyonu (a) agreganın dispersiyonu ve boya oluşumu (b)..... | 21 |
| 2.7. | Bernard hücresi boya hatası görüntüsü bir sanayi boyasında oluşan tipik bir benard hücre deseni (a) yüzey gerilim kaynaklı hareketlerin oluşturduğu hücrel konveksiyon desenli benard hücresi şematik bir çizimi (b)..... | 25 |
| 2.8. | Yüzeye uygulanmış boyadaki kırışma hatası görüntüsü..... | 26 |
| 2.9. | Yüzeye uygulanmış boyada kabarma kusurunun kesit görüntüsü..... | 27 |
| 2.10. | Boya yüzeyinde krater oluşumu görüntüsü (a) Krater oluşumunun şematik gösterimi (b)..... | 29 |
| 2.11. | Boya yüzeyindeki kraterin kesit görüntüsü..... | 29 |
| 2.12. | Boya yüzeyinde pinhol oluşumu..... | 31 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.13. | Pinhol kusuru kesit görüntüsü..... | 33 |
| 2.14. | Boyada portakal kabuğu görüntüsü..... | 34 |
| 2.15. | Boyada sarkma ve akma hatası kesit görüntüsü (a) yüzey görüntüsü (b)..... | 35 |
| 2.16. | Yüzeze yeni uygulanmış boyanın yüzey görüntüsü (a) uygulamadan bir süre sonra uygulama yüzey görüntüsü (b) akma limitini aşarak akan boya (c)..... | 36 |
| 2.17. | Sürtme ile renk değiştirmiş yüzey görüntüsü..... | 38 |
| 2.18. | Yüzeze uygulanmış boyada oluşan tepeler ve çukurluklar..... | 39 |
| 3.1. | Nanoteknolojik üretim teknikleri buttom up teknolojisi şematik gösterimi (a) top down teknolojisi şematik gösterimi (b)..... | 40 |
| 3.2. | Bombardımana uğramış nanotaneçiklerin brownian hareketi..... | 42 |
| 3.3. | Gelecekte nanoteknoloji..... | 43 |
| 3.4. | Su bazlı boya yapısındaki nanopartiküller..... | 46 |
| 4.1. | Titanyumdioksit yarıiletkenlere ait kristal formları (a) rutil (b) anatas (c) brookit..... | 49 |
| 4.2. | Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması (A indirgenebilir, B oksitlenebilir maddeler)..... | 51 |
| 4.3. | Fotokatalizör TiO ₂ mekanizması..... | 53 |
| 5.1. | Isıl işlem sonrası elde edilen modifiye-toz (a) orijinal-toz (b)..... | 59 |
| 5.2. | Toz prosesi ve boya ile etkileşimine bağlı akım şeması..... | 60 |
| 5.3. | TS tozun TEOS ve NH ₄ OH katkısından sonraki zeta potansiyeli Değerleri..... | 62 |
| 5.4. | Alkol ortamında disperse edilmiş TS toz başlangıç hali (a) 7 gün sonra(b)..... | 62 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.5. | Fotokatalitik test (a) orijinal titanyum dioksit tozu ve 20 dk gün ışığı sonrası (b) modifiye titanyum dioksit 5 dk gün ışığı sonrası | 63 |
| 5.6. | Isıl işlem öncesi orijinal toz (a) Isıl işlem sonrası XRD grafiği (b) | 64 |
| 5.7. | TS tozun 950°C ısıtma sonrası XRD analizi..... | 65 |
| 5.8. | Isıl işlem görmüş tozun EDX Analizi T-toz (a) TS-toz (b)..... | 66 |
| 5.9. | Isıl işlem görmüş tozun SEM görüntüsü T-toz (a) TS- toz (b)..... | 67 |
| 5.10. | Ağırlıkça % 1,6, 30sn kaplama(a) 2gün güneş ışığından sonra (b)..... | 69 |
| 5.11. | Ağırlıkça %5 T-TS kaplama- referans boya (a), 20dk gün ışığından sonra (b) 1 saat UV ışığından sonra (c), 1saat 30dk UV ışığından sonra (d)..... | 70 |
| 5.12. | Alkol ortamında kaplanmış Standart -T-TS-boya örneklerin L değerleri..... | 72 |
| 5.13. | Alkol ortamında kaplanmış Standart-T-TS-boya örneklerin b değerleri..... | 73 |
| 5.14. | Standart - T-TS kodlu boya kirletilmiş yüzey (a), 5dk gün ışığı sonrası (b)10dk gün ışığı sonrası (c)..... | 75 |
| 5.14. | 15dk gün ışığı sonrası (d), 20dk gün ışığı sonrası (e), 25dk gün ışığı sonrası (f)..... | 76 |
| 5.14. | 30dk gün ışığı sonrası (g), 40dk gün ışığı sonrası (h)..... | 77 |
| 5.15. | Bağlayıcı ortamında kaplanmış Referans-T-TS-boya örneklerin L değerleri..... | 79 |
| 5.16. | Bağlayıcı ortamında kaplanmış Referans-T-TS-boya örneklerin b değerleri..... | 81 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.17. | Düşük devirde karıştırma (a), Dispersiyon aşaması (b)..... | 82 |
| 5.18. | Kirletilmiş yüzey (a), 5dk gün ışığı sonrası (b), 10dk gün ışığı sonrası (c)..... | 84 |
| 5.18. | 6saat gün ışığı sonrası (d), 1gün gün ışığı sonrası (e), 2gün gün ışığı sonrası (f)..... | 85 |
| 5.19. | Boya bünyesine katkılanan Referans-T-TS-boya örneklerin L değerleri..... | 87 |
| 5.20. | Boya bünyesine katkılanan Referans-T-TS-boya örneklerin b değerleri..... | 88 |
| 5.21. | Referans boya (a), ağırlıkça %5 T-Boya (b)..... | 90 |
| 5.22. | Ağırlıkça %1,6 TS-boya (a), Ağırlıkça %3 TS-boya (b)..... | 91 |
| 5.23. | Ağırlıkça %4 TS-boya (a), Ağırlıkça %5 TS-boya (b)..... | 92 |
| 5.24. | T-boya (a), TS-boya (b)..... | 93 |
| 5.25. | T-boya (a), TS-boya (b)..... | 95 |
| 5.26. | Referans boyanın EDX analizi (a)..... | 96 |
| 5.26. | T-boyanın EDX analizi (b), TS-boyanın EDX analizi (c)..... | 97 |

TABLolar DİZİNİ

| | |
|--|----|
| 5.1. TS-T Kodlu Tozun Boya Reçetesi..... | 83 |
|--|----|

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre, insanlar da dahil olmak üzere organizmanın etrafındaki bir olgu veya koşulların toplamı olarak tanımlanır [1]. Çevre, canlının gelişmesine, insan davranışlarına ve topluma etki edebilecek çok yönlü bir ortamdır. İnsanların ekonomik faaliyette bulunmaları, doğal kaynakları kullanmalarına bağlıdır [2]. Çevre sorunlarının oluşumu ve çevre sorunu boyutu, kirleticilerin dozuna, sürekliliğine, kirleticilere karşı gösterilen duyarlılığa bağlı olarak artar. Çevre koruma kaygıları temiz hava, su kalitesi, kimyasal güvenlik, enerji, ulaşım, temizlik gibi geniş bir yelpazeye yayılmaktadır [3].

Çok hızla gelişen teknoloji ve sanayileşme, sürekli artan nüfus ve bunların beraberinde getirdiği küresel kirlilik çağın en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir [4]. Bu nedenle çevre kirliliğinin önüne geçmek özellikle günlük hayatta kullandığımız ürünlerde birçok sterilizasyon işlemini doğal yollardan yapmak amacıyla günümüzde nano ürünler çalışılmaktadır. Birçok uygulama alanında nanoteknoloji ürünleri yerini bulmaktadır [5].

Nanoteknoloji, en az bir boyutu 1-100 nm olan yapılar, metaryaller, cihazlar ve sistemlerle ilgilenir. Nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimi olup, basitçe bir saç teli çapının 50.000’de biri kadar uzunluğu ifade eder. Bu büyüklük çıplak gözle ve optik mikroskopla görülemediğinden çok küçük olduğu düşünülse de atom boyutunun 5 ila 100 katı büyüklüktedir. Maddenin boyutu nanometre mertebesine kadar küçüldükçe bunların mekanik, elektrik, ısı, optik, kimyasal özellikleri ve çevresi ile ilişkileri çok değişmekte, önceden ön görülmeyen büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranış gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik, büyük boyuttaki maddeden çok üstün niteliğe sahip malzemelerin ve sistemlerin geliştirmesine imkan sağlamaktadır [5].

Uzun yıllar canlı hayatını tehdit eden en önemli sorunlardan biri de, yaşadığımız ortama, endüstriyel kuruluşlar tarafından kontrolsüz bir şekilde bırakılan zehirli organik kirlilikler olup, buldukları ortamdan nasıl uzaklaştırılması gerektiğidir. Bu amaçla, klorlama, ozonlama ve absorplama yöntemleri yaygın şekilde kullanılmaktadır [6].

Özellikle günümüzde çeşitli uygulama alanı bulmuş ve geliştirilmesi sağlanan ürün fotokatalitiktir. fotokatalitik ürünler, uçucu organik bileşiklerin, zararlı bakterilerin buldukları ortamda parçalanarak tamamen zararsız olan H₂O ve CO₂'e dönüşmelerini sağlayarak, canlı hayatındaki çevre kirliliği tehdidinin önüne geçmesini sağlamaktadır [7].

Fotokatalitik etki için, yarı iletken metal oksitler kullanılmaktadır. Yarıiletken fotokatalizörler UV ışığı etkisi ile katalitik aktivite kazanmakta, zararlı organik moleküllerini yüzeyde oluşturduğu indirgen ve yükseltgen reaksiyonlarla parçalamaktadır [7].

Kullanılan metal oksit yarıiletkenler arasında titanyum dioksitin etkin bir yarıiletken olduğu belirlenmiştir. Özellikle bu yarıiletkenin birçok kullanım alanı arasında yerini bulmasının sebebi kararlı, zararsız, kokusuz olmasından kaynaklanır, bu nedenle günlük yaşamımıza girmiştir. Diş macunları, kozmetik, güneş pilleri, anti bakteriyel özellik taşıyan birçok alanda ve inşaat boyalarında kullanımları artmakta ve geliştirilmektedir [7].

İnşaat boylarına kazandırılan fotokatalitik aktivite sayesinde dışarıdan güneş ve UV ışığına maruz kalan bütün yüzeylerde kirlenme etkisi azalacağından dolayı temizlik ürünleri maliyeti azalırken zamandan da tasarruf sağlanacaktır. Aynı zamanda birçok organik kirliliğin, zararlı egzoz gazı dumanları, bakteri üremesinin önüne geçilmesiyle çevresel etkilerden de korunulmuş olunacaktır.

Bu çalışmanın amacı, günümüzde birçok yaşama alanı olarak kullanılan; ofis, ev, hastane odaları, okullar, kütüphane, laboratuvar gibi iç mekanlar ve aynı şekilde bir çok dış mekanda kullanılan inşaat boylarında TiO₂ kullanımıyla fotokatalitik etkinin kazandırılmasıdır [7].

2. BOYA VE BOYA BİLEŞENLERİ

Boya katı bir yüzey üzerine yayılabilen, kuruyarak veya sertleşerek o yüzey üzerine yapışıp dekoratif ve koruyucu bir film oluşturan sıvı veya toz malzemelerdir. Boyanın dekoratif ve koruyucu özellikleri vardır. Boyaya kazandırılan dekoratif özellikler, örtücülük renk parlaklık matlık iken boyaya kazandırılan koruyucu özelliklerde korozyon su, yağ, asit güneş ışığı ısı ve ısı değişimine dayanım ve aynı zamanda bunların dışında işaretleme, elektrik yalıtkanlığı, anti bakteriyel koruma amaçları ile de kullanılabilirler [8].

Boya endüstrisinde kullanılan hammaddeleri 2 genel sınıf altında toplayabiliriz;

1. Ana bileşenler; su, boyada inceltici ve kıvam kazandırıcı olarak katılmaktadır. bağlayıcı boya bünyesine girecek katı sıvı katkıların bir arada tutunmasını sağlar ve boya filminin oluşmasına katkı sağlamaktadır. pigmentler, boyaya renk kazandırmak amacıyla katılmaktadır. dolgular, boyanın teknik özelliklerini arttırmak amacıyla katılmaktadır [8].
2. Ek maddeler; yüzey aktif madde/dispersanlar, katı madde ve sıvı madde arasında, ıslatma ve yüzey enerjisini belirlerler. reoloji düzenleyiciler, boyanın akışkanlığını düzenlerler. köpük kesiciler, boya içerisinde oluşacak havanın ve köpüğün yüzeye taşınmasını engellerler. biyositler, ambalaj içindeki boyanın biyolojik etkinliğinin gelişmesini engeller. solventler ve film ajanları, boyanın film oluşum aşamasında düzgün yüzey oluşumuna yardımcı olurlar [8].

2.1. Boyaya Formül Yükleme Safhaları

Boya endüstrisinde kullanılan hammaddeleri belli bir formül kullanarak boya yapım prosesine bağlı olarak bazı işlemlerden geçirilmektedir [9].

Karıştırma (Mill – base) aşaması, boya yapımı sürecine bakacak olursak mill- base aşaması ilk süreçtir ve tahmini olarak yarım saat içerisinde boya içerisinde bağlayıcı, solvent, pigment, dolgu maddesi kombinasyonunu ve bu kombinasyonun dispersiyonunu sağlayan aşamadır [9].

Öğütme aşaması, öğütme aşamasında boyanın dispersiyon derecesi ve tanecik boyutu değeri önemlidir. Bu öğütme değeri standartlara uygun olarak sağlanmış ise let down aşamasına geçilir eğer uygun değilse bunun iki sebebi vardır; ya çok fazla dispersiyonu sağlanmıştır ya da öğütme işlemi yani dispersiyon aşaması iyi yapılmamıştır; bu durumda biraz daha dispersiyon ajanı kullanılarak işleme devam edilebilir [9].

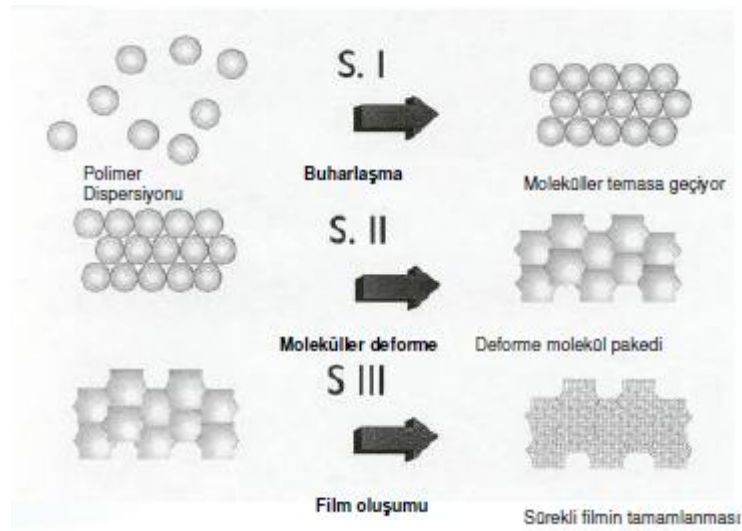
Kararlılık aşaması (Let down), öğütme kontrolünden boya yapım prosesinin sonuna kadar ki aşama let down kısmıdır. kurutucular, kabuk önleyici gibi ajanlar bu aşamada boyaya verilmektedir. Bu aşama sonucunda viskozite kontrolü yapılır. Viskozite standartlara uygun ise boya yapım süreci tamamlanmış olur; testlere geçilebilir. Bu aşamalardan geçmiş iyi bir boyayı meydana getiren özellikler; uygulama kolaylığı, kuruma hızı, yapışma dayanımı olacaktır [9].

2.2. Boyada Film Oluşum Aşamaları

Polimerde temasın sağlanması, boyada film oluşum aşamasının başlangıç halinde polimerler fazla temas halinde değildir ve ortamda buharlaşma sağlanmaya başlanmasından itibaren molekül parçacıkları temasa geçmeye başlayacaktır. Bu durum Şekil 2.1.a'da S. I polimerde temasın sağlanması aşaması olarak gösterilmiştir [8].

Temas halindeki molekül parçacıkların deformasyonu, bu aşamada polimerler artık temas haline geçmiştir ve polimer molekül parçacıkları deformasyona uğramış ve ilk film oluşum aşaması başlamıştır. Bu durum Şekil 2.1.b'de S.II temas halindeki molekül parçacıklarının deformasyonu aşaması ile gösterilmiştir[8].

Film oluşumunun tamamlanması aşaması, en son olarak deformasyona uğramış polimer molekül parçacıklarının bir araya gelerek oluşturduğu yapı buharlaşmanın devam etmesiyle boya filminin oluşum aşamasının tamamlanmasını sağlamaktadır. Bu durum Şekil 2.1.c'de S.III film oluşumunun tamamlanması aşaması ile gösterilmiştir [8].



Şekil 2.1. Boyada film oluşum aşamaları S.I Polimerde temasın sağlanması aşaması (a) S.II moleküler deformasyon (b) S.III film oluşum aşamasının tamamlanması (c)

2.3. Boya Endüstrisinde Kullanılan Hammaddeler

2.3.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar pigment parçalarını düzgün boya filmi oluşturmak üzere bağlar ve aynı zamanda boyanın yüzeye yapışmasını sağlar. Bu özelliği ile günlük hayattan örnek verecek olursak muhallebi içerisindeki nişastaya benzetebiliriz [8].

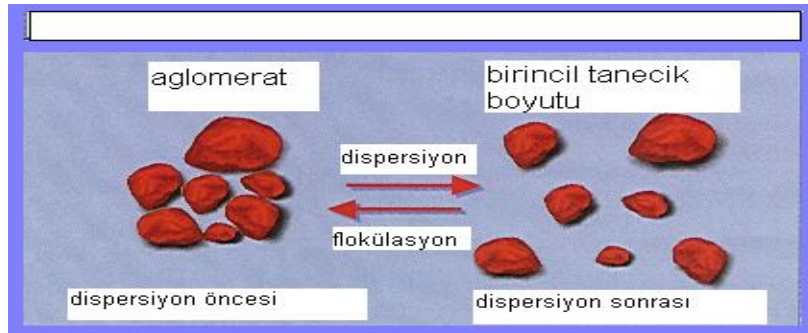
Boyaya katılan bağlayıcının cinsi ve miktarı, boyanın yıkanabilirlik, sertlik, yapışma ve renk dayanımını boya filminin parlaklığı, sertliği yumuşaklığı gibi boyanın performans özelliklerini belirlemektedir. Kaliteli yüksek performanslı akrilik esaslı boyaların üretiminde tercih edilen bağlayıcı, akrilik polimerler gibi reçinelerdir. Solvent bazlı dekoratif boyalarda kullanılan reçine, alkid reçinesidir. Alkid reçinesinin yapısı poliöl, poliasit ve tek fonksiyonlu yağ asiti veya yağların tepkimesi sonucunda elde edilir. Üretimlerinde kullanılan yağların ve yağ asitlerinin kuruma özelliklerine göre alkidler; kuruyan alkidler, yarı kuruyan alkidler ve kurumayan alkidler olarak adlandırılabilirler. Alkid reçineleri, hızlı kuruma, kimyasal direnç, çözgen direnci, parlaklık gibi özelliklerin daha üstün hale getirilmesi için benzoik asitle, stirenle, izosiyanat bileşikleriyle, rosinle, fenolik ve akrilik bileşiklerle modifiye edilebilir. Alkid reçinesi ya su içerisinde emülsiyon hale getirilir ya da uygun modifikasyonlarla suyla inceltiler hale getirilerek sulu sistemlerde uygulanabilmektedir [10].

Boyanın ana maddesini oluşturan bağlayıcılar yüksek ve düşük molekül ağırlıklarına göre kullanım farklılığı göstermektedir. Yüksek molekül ağırlıklı bağlayıcılar boyanın kullanım alanlarına göre daha iyi dayanım kazanmasını sağlarlar. Örneğin; nitroselüloz özellikle boyanın hızlı kurumasını sağlar, vinil; boyada daha çabuk film oluşumu, yapışma, hızlı kuruma asit ve su direnci sağlar, stiren akrilik boyaya sertlik, dış dayanım, renk dayanımı gibi özellikler kazandırır, silikon ise yüksek ısı ve korozyona karşı dayanım kazandırır. Düşük molekül ağırlığına sahip bağlayıcılardan olan epoksi reçine kimyasal dayanımı korozyon direnci iyidir. Polyesterin elastikliği iyidir özellikle otomotiv ve

sanayide kullanılır, dış dayanımı güçlüdür. Alkidler özellikle ekonomik olduğu için üretim çeşitliliği fazladır dış dayanım direnci zayıftır [11]. Bir bağlayıcı polimerinden beklenen temel performans kriterlerinden bazıları yüksek film kalitesi oluşturma, düşük su alma kabiliyeti, dolgu kasma direnci, yüksek pigment bağlayıcılığı, blok direnci, dış etken alkali direnci, iyi su buharı geçirgenliği, ovalama direnci kimyasal direnç, esneklik, yüksek yüzey parlaklığı, iklimlendirme direnci, yapışma (ıslak/kuru), az köpürme, koloidal kararlılık, yumuşaklık ve çevreye duyarlılıktır. Temel bağlayıcı özelliklerinden bazıları ise katı madde/polimer içeriği, partikül boyutu, viskozite/reoloji oranı, pH, koloidal yapının kararlılığı, donma, çözünme direnci, mekanik kararlılık, molekül ağırlığı, yoğunluk çapraz bağ yoğunluğu, yüzey gerilimi, serbest monomer miktarı, uçucu organik bileşen miktarı, kokusuz ve zararsız olmasıdır [8].

2.3.2. Pigmentler boyar maddeler ve dolgu maddeleri

Pigmentler boya adı verilen örtücü organik kaplamaların renklendirilmesi ve pas önleme tayini kazanması için kullanılan çözgenlerde çözünmezler. Buna karşın, boya çözgen ve bağlayıcılarının oluşturduğu sıvı ortam içinde kararlı bir şekilde yayılmış mikron boyutlu katı asıtlılar halinde bulunur. Pigmentlerin çözgen bağlayıcı ortamında homojen şekilde yayılması yani disperse edilmesi boya üretiminin en kritik noktasını oluşturmaktadır. Pigmentler ortam ile kimyasal veya fiziksel olarak reaksiyona girmezler, ortamda çözünmezler. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi boya bünyesine agrega halinde katılan pigment primer parçalara doğru ezilerek parçalanır ve boya bünyesinde dağılımı gerçekleşir [12].



Şekil 2.2. Aglomera halden boya bünyesinde birincil taneciğe ezilme durumu

Pigmentlerin renk özelliklerini, öncelikle pigment molekülünün kimyasal yapısında yer alan renk verici gruplar ve yardımcı renk grupları belirler. Öte yandan aynı kimyasal moleküllerden oluşan bir renk pigmentin temel tanecik büyüklüğünün değişmesi de birçok pigment özelliğine etki etmektedir. Örneğin pigmentin tanecik büyüklüğü azaldıkça, pigmentin, rengi kısa dalga boyuna doğru kayar. Bu şekilde renk şiddeti ve saydamlığı artar, örtücülüğü değişir, dış dayanımı ve çözgen direnci azalır [12].

Pigmentler gibi renk verme özelliğinde olan bir diğer ham madde grubu da boyar maddelerdir. Boyar maddelerin pigmentlerden temel farkı boya çözücülerinde çözünmeleridir. Boyar maddelerle renklendirilen bir boyanın üzerine herhangi bir başka organik kaplama uygulanacak olursa, ikinci katın çözgenleri alt kattaki boyar maddeleri çözeceğinden, boyar maddelerin ikinci kata geçerek renk değişiklikleri oluşturmasıyla karşılaşılabilir. Bu kusur renk kusması olarak adlandırılır. Bu nedenle organik kaplama sektöründe boyar maddelerin kullanımı çok sınırlıdır [12].

Pigment yapılarına bakıldığında 3 farklı pigment grubu vardır;

İnorganik pigmentler donuk ve örtücüdürler. Dış dayanımları iyi, solvent dirençleri yüksektir ve ucuzdur. İnorganik pigmentlere titanyum dioksit, demiroksit, krom oksit, kurşun, kromat, sülfat, molibdat gibi örnekler verilebilir. Organik pigmentler yüksek parlaklığa, ışığa dayanıma sahiptir, dışa dayanım ve örtücülüğü iyidir. Bu pigmentlerin dezavantajı ise pahalı olmalarıdır. Metalik pigmentler boyaya matlık, zımparalanabilme, dolgu gücü ve maliyet avantajı sağlayan iri taneli toz malzemelerdir. Metalik pigmentlere talk, barit, kalsit, silika, mika, kil gibi örnekler verilebilir. Bir pigmentin boyadaki örtücülük gücü ise boya içerisindeki pigment miktarına, dispersiyon derecesine ve tane iriliğine bağlıdır [9].

Pigment tanecikleri şekil olarak beş ayrı sınıfa ayrılır. Bunlar küresel, kübik, düğümlü, iğne, fleyk (levha) şeklinde olabilir. Birçok pigmentin tanecikleri küre şeklinde olduğundan tane iriliği ortalama çap olarak mikron cinsinden ölçülür. 37 mikron ve üstü pigment, 1-37 mikron arası mikrofotograf ile 1 mikron ve altı pigment ise elektron mikroskop ile ölçülebilir. Pigmentlerin tane iriliği ise boyada örtücülük gücü, renk verme kuvveti, yüzey parlaklığı ve düzgünlüğü, renk ayrılması (flooding ve floating), akışkanlık, pigmentin çökme hızı, bağlayıcı ile olan kimyasal ve fiziksel reaktifliği gibi özellikleri etkileyebilir [14].

Pigmentin yağ absorpsiyonuna bağlı olarak boya yapım şartlarında belli miktarda pigmenti boyaya bağlayabilmek için minimum yağ miktarı vardır. Boyanın bünyede ıslatılmasında yardımcı olan yağ miktarı kullanılan bağlayıcının cinsine, pigment taneciklerinin yüzey yapısına, karıştırma zamanına, karıştırma hızına bağlıdır. Pigmentin özgül ağırlığı ve kütle değeri, reaktifliği boyanın rutubete karşı dayanımını artırır, boyanın sertleşmesini geciktirir. Pigmentin dayanıklılığı bazı pigmentlerde kurutulma sırasında yüksek ısı verilmesi sırasında solma, matlaşma, örtme gücünde azalma görülebilir. Bunun önüne geçmek önemlidir. Pigmentin ışığa karşı dayanıklılığı birçok pigment gün ışığından etkilenebilir kararma solma matlaşma ve örtme gücünde zamanla azalma meydana gelebilir. Neme ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı gibi özelliklere etkisi vardır [14].

Pigmentlerin dispersiyona etki eden yönleri özellikle tanecik boyutu ile ilgili, taneler arası itme ve çekim kuvvetine ve kimyevi yapılarına bağlıdır. Tanecikler arasında itme ve çekim kuvveti bu taneciklerin bir araya gelerek topaklanmalarına sebep olabilir. Bunun sebebi boya içerisinde kullanılan pigmentin tane büyüklüğünden kaynaklı dağıtma işleminin yeterli yapılamamasıdır. Pigmentlerin çökmesi sonucunda floküle olması yani topaklanmasına aglomerasyon denir. Bunun gibi oluşumlar pigmentin renk verme kuvvetini ve örtücülük gücünü azaltır. Tane iriliği büyük olan ve yağ absorpsiyonu düşük olan pigmentlerin ıslanması zorken, tane iriliği küçük ve yağ absorpsiyonu yüksek pigmentlerin ıslanması daha kolaydır [14].

Organik pigmentlerin meydana getirdiği topaklar daha sıkı olduğundan bunlar birçok inorganik pigmentten daha zor ıslanır. Pigmentlerin iyi ıslatılmamaları, dispersiyonun yavaş ve zor olmasının yanında, pigment çökmesine, yüksek viskoziteye, akışkanlığın ve parlaklığın iyi olmamasına sebep olur. Pigmentin boyanın viskozitesine etkisi daha çok tane iriliği ve tane şekli ile ilgilidir. Tane iriliği büyük olan pigmentlerin viskoziteye etkisi azdır. Küresel tanecikli pigmentlerin viskoziteye etkisi pul ve iğne şeklinde olan pigmentlerin etkisinden daha azdır. Bazik pigmentler, nötral pigmentlere nazaran viskoziteye daha fazla etki eder. Çünkü bazik pigmentler asidik verniklerle reaksiyona girerler. Fazla asidik verniklerle bazik pigmentler, ambalaj içinde boyanın katılaşmasına ve kullanılamaz hale gelmesine sebep olurlar. Bazı çok ince tanecikli organik ve inorganik pigmentler viskoziteyi çok fazla arttırarak dispersiyonda zorluklara sebep olur. İyi dağıtılacak bir pigment çok iyi parlaklık verebileceği gibi parlaklık vermeyebilir. Parlaklık bağlayıcının pigmenti ıslatma gücü ile ilgilidir. Parlaklık ezilmenin arttırılması, ıslatıcıların veya disperse edilen katkı maddelerinin ilavesi ve iyi bir pigment bağlayıcı kombinasyonu sağlanması ile arttırılabilir [9].

2.3.3. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri içinde buldukları ortamda çözünmeyen taneciklerden oluşan, temel kullanıma nedeni boya maliyetini düşürmek olan, bununla birlikte boyanın bazı teknik özelliklerinin de iyileşmesine yol açan katı malzemelerdir. Önemli bir bölümü doğal, sınırlı bir bölümü sentetik olarak elde edilen dolgular 1-100 mikrometre arasında değişen ortalama tane boyutuna sahiptirler [9].

Dolgularla renk pigmentlerini ayıran temel özellik renk ve örtücülük özellikleridir. Dolguların renksiz olmaları ve boya bağlayıcı filmi içinde saydam davranmaları istenir. Boya bağlayıcılarının kırılma indislerinin genel olarak 1,5 civarında olduğu dikkate alınırsa kırılma indisleri 1,5-1,6 arasında değişen boya dolgularının bu bağlayıcı içerisinde oldukça saydam davranacağı anlaşılabilir [9].

Dolgu maddelerinin boya içerisinde girdiğinde özellikle kırılma indisi, tane iriliği, yoğunluk, yüzey alanı veya yağ absorpsiyonu, disperse edilebilirlik, diğer boya girdileri ve kimyasalları ile tepkime yatkınlığı, sertlik gibi özellikleri önemlidir. Dolgu maddeleri spesifik boyalarda dikkatli seçilmelidir. Bunlar boyada kıvamı, yayılmayı geliştirdiği gibi pigmentin çökmesini engellerler [13].

En yaygın kullanılan dolgu maddeleri silikatlar olup, dolgu maddelerinin en önemlileri, talk, kil, kalsit, mika, wollostonittir. Daha az kullanılan bir dolgu maddesi ise pirofilittir. Özellikle iğne şeklinde olan talk boya filminin yapısını kuvvetlendirmek için kullanılır. Bu sebepten dolayı çatlama mukavemetini artırır, ürüne sertlik verir. Çok partiküllü talklar yüksek kıvam sağlamak ve parlaklık derecesini kontrol etmek için mat ve yarı parlak boyalarda kullanılmaktadır [9].

2.3.4. Solventler (çözgenler)

Sıvı organik kaplamaların gerek üretimi sırasında gerekse uygulamaları aşamasında akışkanlıklarının ayarlanmasına ihtiyaç duyulur. Bu amaçla kaplama formülünde yer alan bağlayıcıları inceltebilecek özelliklere sahip sıvılar kullanılır. Bazı organik kaplamalarda ise, inceltme amacıyla su kullanılır. Çözgen olarak su kullanılmasının avantajı boyada kokusuz ve çevreye zararsız olmasıdır [9].

Organik kaplamalarda kullanılan çözgenleri aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, alkoller, esterler, ketonlar, glikol eterler, glikol eter esterleri terpenler ve su olarak sıralayabiliriz. Suyun çözgen olarak boya yapısında kullanılması önemlidir hem zararsız ve kokusuz olmasından hem de organik kaplamalarda suyun solvent olarak kullanılması akışkanlığı sağlaması bakımından önemlidir. Bağlayıcı olarak kullanılan organik polimerlere su seven tuz grupları eklenerek bu polimerlerin suyla inceltiler hale gelmiştir. Ya da bu polimerlerin, emülgatörlerin yardımıyla, su içinde kararlı sıvı emülsiyonlarının oluşturulması sonucunda su bazlı boyalar yapılabilmektedir. İki durumda da su kimyasal anlamda bu polimerleri çözmemekte, ancak polimerlere eklenen su seven yapıların etkisiyle viskozite düşürücü olarak davranmaktadır [14].

Suyun inceltici olarak kullanımında boyanın uygulama alanına bağı olarak, su saflığı önem kazanmaktadır. Suda mevcut olan suda çözüner tuzlar, boya filmi kuruyup sertleştikten sonrada film içinde kalmaktadır [14].

Kullanım ömrü sırasında da boya filmi su ve neme maruz kaldıkça; film içerisindeki suyu seven tuzlar suyu filmin bünyesine çekerek boya filmi içerisinde su gölcüklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumda zamanla boyanın dökülmesine ve çatlamasına neden olur. Bu nedenle de kullanılacak suyun iletkenliği ölçülmeli ve tuz miktarının denetlenmesi gerekmektedir. Ayrıca boya da kullanılacak çözgeni seçerken dikkate alınması gereken özelliklerden bazıları şunlardır buharlaşma hızı, buharlaşırken çevreye zarar vermemesi ekonomik olması, kaynama noktası; saf çözgenler için kaynama noktasından bahsedilir ancak boya sanayisinde kullanılanlar da dahil olmak üzere teknik kalite olarak kabul edilen çözgenler belli oranlarda safsızlık içerir ve buna bağı olarak kaynama dar bir alanda gerçekleşir. Bu özellikle fırında kuruyarak sertleşen organik kaplamaların içerdikleri çözgenlerin kaynama noktalarının yaş filmin gireceğı fırının sıcaklığından düşük olması pinhol kusuru adı verilen kuru film kusuruna yol açabilir. Bir diğere çözgen özelliğı çözme (inceltme) gücü, parlama noktası; belli bir çözgenin boya ortamında bulunduğu yapıyla bir dengede olduğu durumda bir kıvılcımla karşılaştığında alevlendiğı en düşük sıcaklığa o çözgenin parlama noktası denilmektedir ve bu durum işletme güvenliğı açısından dikkate alınmalıdır. Bunun dezavantajı statik elektrik birikiminin olduğu durumlarda parlama noktası kritik bir yangın çıkarma durumuna dönüşebilir. Bu sebeple sıvı organik kaplamaların elektrostatik yöntemlerle uygulandığında kullanılacak çözgen karışımının 26°C den düşük olmamasına dikkat edilmelidir [14].

2.3.5. Katkı maddeleri

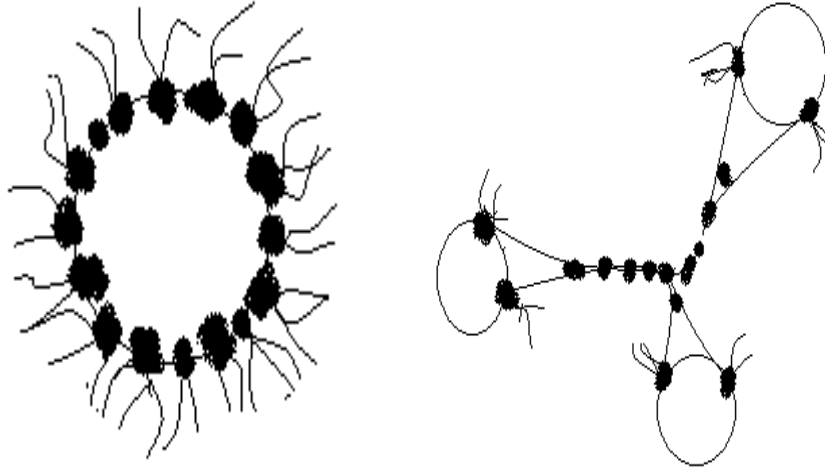
Katkı maddeleri boya formüllerinde genelde çok az miktarda (%2-3) boya bünyesine katılan ancak boyanın teknik özellikleri üzerinde önemli değişikliklere neden olan malzemelerdir [13].

Boya oluşumuna yardımcı olarak katılan katkı maddeleri özellikleri; ıslatıcılar ve dispersiyona yardımcı katkıların, pigment ve dolguların bağlayıcı ve çözüğenden oluşan akışkan içerisindeki dispersiyonunu daha kısa sürede ve daha az enerji harcayarak gerçekleştirmesidir. Bunlar daha uzun süre kararlı bir yapı elde edebilmek amacıyla boya bünyesine giren katkılardır. Pigmentlerin ıslatılması sürecinde taneciklerin geometrisi, sıvı fazın viskozitesi, sıvı fazın yüzey gerilimi, sıvı fazın ve pigmentin yüzey gerilimi, sıvı fazın ve pigmentin polariteleri ıslatma hızını belirler. Bu sebeple ıslatma hızını arttırmak ve ıslatma için gerekli enerji miktarını azaltmak amacıyla kullanılan katkıların, sıvı ortamla pigment arasındaki ıslatma temas açısını azaltması istenir. Dispersiyonun kararlılığını artırma amaçlı katkıların sıvı ortam içerisinde en ufak birincil taneciklere ayrılmış pigment ve dolgu malzemesinin disperse edilmesi ve tekrar bir araya gelip flokülasyon durumunun olmaması istenmektedir [13].

Bu amaçla iki farklı mekanizma durumundan yararlanılır.

İlk olarak elektrostatik itme mekanizması, pigment yüzeylerinin (genellikle pozitif yükle) yüklenmesi sonucunda, eş yüklü pigment parçacıklarının birbirlerini itmesi ve dolayısıyla da bir araya gelip floklar oluşturmaması esasına dayanır. Bu etkinin yüksek olması, sıvı ortamın iletkenliğinin ve dielektrik sabitinin yüksek olmasını gerektirir. Dolayısıyla da elektrostatik itme mekanizmasına dayalı kararlılığın sağlanması (stabilizasyon), yaygın olarak emülsiyon sistemlerde istenen durumdur. Çözgenli boyalarda bu yaklaşımın kullanımına nadiren rastlanır. Pigment yüzeylerinin yüklenmesi amacıyla dispersiyon katkısı olarak polielektrolitler kullanılmaktadır [15]. Polielektrolitlerle sağlanan elektrostatik itme çok etkin dispersiyon kararlılığı sağlayabilir. Ancak polielektrolitler dispersiyon kararlılığını artırma açısından işlevsel olmalarına karşın, ıslatmayı kolaylaştırıcı işleve sahip değildirler. Bunların kullanımı durumunda ıslatıcı katkıları da kullanmak gerekmektedir [14].

İkinci olarak uzaysal engelleme, pigment taneciğinin etrafında, pigment yüzeyine tutunmuş polimerlerden oluşan bir tabaka oluşması ve bu nedenlerle pigmentlerin çarpışıp topaklanmasının önlenmesi esasına dayanır. Bu amaçla kullanılan katkıların bazı yapısal özelliklere sahip olmaları gerekir. Pigment yüzeyine tutunma yatkınlığı yüksek bir veya daha fazla sayıda polar grubun varlığı, sıvı faz ile uyumu yüksek olan polimerik hidrokarbon zincirlerinin varlığı yer alır. Her bir uzaysal engelleyici katkı molekülü, üzerindeki bir veya birkaç adet pigment ilgisi yüksek grup vasıtasıyla tek bir pigment taneciğine angaje olurlar, pigment taneciklerinin birbirinden uzak adacıklar halinde kararlı bir şekilde kaldıkları bir dispersiyon durumu ortaya çıkar. Bu duruma deflokülasyon (topaklaşmayan) dispersiyon hali adı verilir. (Şekil 2.3.a) Eğer uzaysal engelleyici katkı molekülleri, üzerindeki pigment ilgisi yüksek gruplarla birden fazla sayıda pigment taneciğine tutunursa, pigment tanecikleri kontrollü bir flokülasyon halinde tutunurlar (Şekil 2.3.b) [14].



Şekil 2.3. Deflekülasyon durumu (a) Kontrollü flokülasyon durumu (b)

Deflokülasyon durumunda pigmentler birincil tane boyutuna yakın büyüklükte tutulduklarından, boya yüzeyinde en az ışık saçımına yol açarlar. Dolayısıyla yüksek boya parlaklığı elde edilir. Buna karşın aynı nedenle, özellikle yüksek yoğunluklu inorganik pigment ve dolguların kullanıldığı durumlarda reoloji düzenleyici katkılarla çökmenin önlenmesi gerekli olabilir [14].

Reoloji düzenleyici katkıları; malzemenin üzerine kuvvet uygulanması durumunda uğradıkları şekilsel bozulmayı yani deformasyonu ya da kuvvet etkisiyle gösterdikleri akma davranışını inceleyen bilim dalı reoloji olarak adlandırılır. Malzemelerin kuvvet uygulamasına karşı gösterdikleri deformasyon veya akış davranışını değiştirmek birçok durumda gerekli olabilir. Örneğin bir boyanın ambalajında durduğu sürece içerdiği pigmentlerin çökmesine neden olmayacak kadar kıvamlı olması, buna karşılık, uygulandıktan sonra kıvamının azalması suretiyle fırça izi bırakmayacak şekilde uygulama yüzeyine yayılması istenir. Ancak bu akışkanlık durumunun kısa sürmesi ve boyanın dik uygulama yüzeylerinde akmasına yol açmaması da istenir. Dolayısıyla yağ boyanın akış davranışının aşağıdaki iki özelliğe sahip olması istenir [14].

Sıvı boya yüzeye uygulanırken bir sürtünme kuvvetiyle karşılaşacaktır, bu durumda boyanın viskozitesi azalmalı yani boya akışkanlaşmalıdır. Boyanın uygulama yüzeyi üzerinde yayılması için yeterli süre geçtikten sonra boyanın viskozitesi yükselmelidir. Organik kaplamalarda bu veya bunun gibi nedenlerle, malzemenin akış davranışının istenen özelliklere sahip olması amacıyla katkıları kullanılır. Reoloji düzenleyiciler olarak adlandırılan bu katkıları, kendileriyle diğer boya bileşenleri (bağlayıcılar, pigment ve dolgular, çözümler, diğer kaplama katkıları) arasında ya ikincil bağların oluşması ya elektriksel itme ve çekme kuvvetinin oluşması ya da polimer zincirinin birbirine dolanması yoluyla akış davranışını değiştirirler. Reoloji düzenleyicilere örnek olarak; polimetrik kalınlaştırıcılar, organik modifikasyona uğratılmış killer, hint yağı türevleri, asosiyatif kalınlaştırıcılar verilebilir. Farklı pigmentlerin bir arada öğütüldüğü durumlarda, pigment yüzeylerinde oluşabilecek yüzeysel elektrik yükü farklılıklarının yol açabileceği çekme kuvvetleri, pigment çökmesine yol açabilir. Bu durumda kullanılan kuvvetli yük aktarıcı özellikteki dispersiyon katkıları, farklı pigmentlerin yüzey yüklerini aynılaştırarak, pigment çökmesini önleyebilmektedir [14].

Köpük kesiciler boya içerisindeki köpüğü bir sıvı zarf içerisinde kararlı bir şekilde duran gaz olarak tanımlayabiliriz. Köpük oluşumuna yol açan sebepler ise; boyaların içerisinde üretim sırasında toz katı malzemenin girmesi ve ortamda karıştırma yapılması, ezme gibi prosesler sırasında hava karışması, püskürtme amacıyla kullanılırken boyaya hava karışması, ruloyla uygulamalar sırasında havanın boya içerisinde hapis kalması olarak sıralanabilir. Çok küçük tanecikler halinde, sıvı organik kaplama malzemesi içinde dağılan hava zerrecikleri, önce mikro köpük olarak da adlandırılan bu durumda sıvı kütle içinde bulunurlar. Boya kütlesi içinden yüzeye doğru yavaş yavaş yükselen mikro köpüklerin birleşerek büyümeleri, yüzeye çıkma hızını şiddetle artırır. Yüzeye uygulanan sıvı organik kaplamanın, kuru filme dönüşmesi sürecinde henüz yüzeye çıkamayıp film içinde kalan mikro köpükler hem görsel yüzey kusurlarına yol açarlar hem de korozyon direnci, su direnci gibi kimi işlevsel özelliklerde gerilmeye yol açarlar. Bu nedenle köpük çıkışı yetersizse, mikro köpüklerin kaynaşıp büyüyerek hızla yüzeye çıkmaları için katkı kullanımı zaman zaman gerekir. Bu amaçla hem boyayla uyumluluğu sınırlı olduğu için köpüğü çevreleyen hava boya ara yüzeyinde biriken hem de yüzey gerilimi boyadan daha düşük olduğu için köpüklerin birleşerek büyümesine hizmet eden katkıları kullanılır [14].

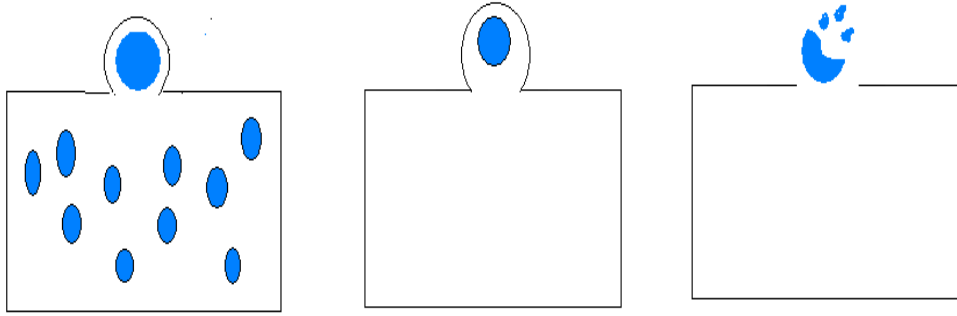
Şekil 2.4a'da sıvı boya içerisinde oluşan köpük yapısının yüzeye yükseldiği durum gösterilmektedir. Boya bu şekilde kalacak olursa pinhol gaz hapsi dediğimiz boya hatasının oluşumu meydana gelecektir. Şekil 2.4.b'de köpük kesici ilavesiyle yüzeye çıkan köpüğü çevreleyen zarın içindeki boya sıvısı, boya filminin içine akar ve zar yavaş yavaş inceler. Son olarak Şekil 2.4.c'de gösterildiği gibi köpük patlar ve hatasız boya film oluşumu bu şekilde sağlanmaktadır [14].

Köpük kesici olarak aşağıdaki kimyasal madde grupları, katkı olarak kullanılmaktadır;

- a) Kaplamanın bağlayıcı ve çözügenleriyle uyumluluğu sınırlı olan polieter veya poliakrilatlar,
- b) Boya uyumluluğu sınırlı polidimetil siloksanlar,
- c) Sınırlı boya uyumluluğuna ve boyadan bir miktar daha düşük yüzey gerilimine sahip olacak şekilde modifiye edilen polimetilalkilsiloksanlar gibi katkılarla

çözgenli boyalarda mikro köpükler büyük köpüklere dönüşür ve artan hızla yüzeye çıkıp genellikle kolayca patlarlar.

Emülsiyede edilmiş bağlayıcıların kararlı hale gelmesi için kullanılan yüzey aktif maddeler yani surfaktant yüzeye çıkan köpüğü de kararlaştırarak patlamasını önleyebilir [14].



Şekil 2.4.Boya içindeki köpük kesici yapısı, köpüklerin yüzeye yükseldiği (a) köpük zarının yüzeye çıktığı ve incelmesi (b) köpüğün patladığı aşama (c) [14].

Katalizörler ve inhibitörler üzerlerinde doymamış yağ asitleri içeren ve yarı kuruyan yağlı alkidler veya kuruyan yağlı alkidler olarak anılan bağlayıcıların ortam sıcaklığında hava oksijeniyle tepkimeye girerek sertleşmeleri oto oksidatif polimerleşme veya hava oksijeniyle sertleşme olarak da bilinir. Bu süreçte etkili katalizörler kurutucular olarak anılırlar. Tümüne yakını boya çözgenlerinde çözünebilen metal sabunlarının oluşturduğu kurutucular bir metal ile bir organik asitten oluşur. Metal olarak kobalt, mangan kurşun, çinko, zirkonyum, kalsiyum, bizmut, seryum, vanadyum, baryum, organik asit olarak da oktoit asit kullanılır. Kobalt en etkili ve güçlü bir aktif kurutucudur. Manganda yine güçlü sayılabilen aktif bir kurutucudur [14].

Yüksek kurutma etkisine sahip kurşun sabunları yardımcı kurutucular arasında belirgin bir yer tutar. Ancak kurşun bileşiklerinin zehirleyici etkileri nedeniyle kurşun kurutucuların kullanımında giderek bir azalma yaşanmaktadır. Bunun yerine aynı etkiye sahip kurutucular tercih edilmektedir [14].

Katalizlenen bağlayıcının özellikleri kullanılacak katalizör ihtiyacını belirlediği için her bağlayıcı sistemine uygun olan kurutucu bileşimini oluşturmak gerektirmektedir. Bu durumda zirkonyum, çinko, alüminyum, seryum, vanadyum, kalsiyum, bizmut gibi metaller, yardımcı kurutucu özelliği gösterdikleri için üzerinde çalışılan seçeneklerdir. Kurutucu seçimi ve dozajında dikkat edilmesi gereken önemli bir konu, oksijenin bol olduğu hava boya film yüzeyindeki kuruma hızıyla filmin derinliğindeki kuruma hızının büyük farklılıklar göstermesine yol açacak kullanımlarından kaçınılmasıdır. Yüzeyin daha hızlı ve etkin kuruması kırışma ve kabarma gibi ciddi boya kusurlarına yol açabilmektedir [14].

Çoğunlukla boyanın ambalaj içinde kaymak bağlamasını aşırı viskozite almasını önlemek için bazen de filmin hızlı kurumasını önlemek amacıyla kurutucu etkinliğinin azaltılmasına ihtiyaç duyulabilir. Bu amaçla, kullanılan katkılara kabuk önleyici katkılar veya kaymaklaşma önleyici katkılar (antiskinning agents) adı verilir [16].

Mor ötesi (UV) stabilizörleri mor ötesi ışınlarına (ultraviyole) maruz kalan organik kaplama malzemelerinin çeşitli bileşenlerinin bu etki altında zamanla tahrip olmaları kaçınılmazdır. Bağlayıcı, pigment, katkı gibi film unsurlarının parçalanması biçimindeki tahribat, mor ötesi ışınlarının enerjisiyle serbest radikallerin oluşması ve bunların da parçalanma tepkimelerini tetiklemesi biçiminde ilerler. Mor ötesi ışınlarına karşı kaplama filminin kararlılığını arttırmak amacıyla formüllere eklenen katkılara UV stabilizörleri adı verilir. Bu amaçla iki ayrı işleve sahip katkı grubu kullanılır. Bunlar mor ötesi soğutucular ve serbest radikal toplayıcılarıdır. Mor ötesi soğutucular film içinde ilerleyen ışınları soğurur ve ısıya dönüştürür. Bu katkı grubunda yaygın olarak benzofenon ve benzotriazol türevleri kullanılır. Öte yandan mor ötesi ışınların aktiflenmesiyle oluşan serbest radikallerin kaplama elemanlarının parçalanmasına yol açmamaları için radikal toplayıcılar kullanılır. Radikal toplayıcılar serbest radikallerle çarpışarak onları yok ederken kendileri de parçalanmaktadır [14].

Radikal toplayıcı olarak büyük bir yaygınlıkla perdelenmiş amin esaslı ışık stabilizörleri kullanılır. Boyanın mor ötesi ışınlardan korunması için mor ötesi soğutucular boya filminin dayanımı ve ömrünü uzatır [14]

Matlaştırıcı katkıların kullanımı boya filminin istenilen düzeyde matlaştırılmış ve ipeksi dokuya sahip görünüme sahip olması çoğu durumda istenir. Film üzerine düşen ışığın çeşitli açılardan saçılması anlamına gelen matlık durumu bazı katkı girişleriyle sağlanabilir. Bu amaçla tane büyüklüğü ayarlı mumsu katkılar kullanılır. SiO₂ taneciklerinin yüzeylerinin kolay ıslanmalarını sağlamak amacıyla waxlarla muamele edilerek de pazara sunulmaktadır. Diğer katkı grubunda ise polietilen mumlar, polipropilen mumlar ve polietrafloroetilen mumlar kullanılmaktadır [14].

Biyositler, ambalaj içindeki sıvı haldeki boyanın biyolojik etkinliğinin gelişmesine uygun ortam oluşturabilirler. Çözgenlerin buharlaşması ve yaş boyada bulunan monomerlerin çapraz bağlanmaya katılmasıyla oluşan kuru kaplama filmleri nemli ortamlarda kullanılırsa üzerlerinde mikrobiyolojik üreme oluşabilir. Sıvı boya içerisinde üreyen bakteriler ve mantarlar kötü bir çürüme kokusu meydana getirmenin yanı sıra selülozik esaslı reoloji düzenleyicilerin parçalanmasıyla viskozite düşmesi, pigment çökmesi, pH değişmesi gibi problemler doğurabilir [17].

Boya içine katılan katkı maddesinin dispersiyonu sonucu gaz çıkışı ile mantar veya bakteri üremesiyle renk değişimi, parlaklık azalması örtücülük azalması, tanecik oluşumu, pigment çökmesi, yardımcı çözgenlerin tüketilmesi sonucunda tebeşirlenme, yayılma ve yapışma kusurlarının oluşması gözlenebilir. Ayrıca köpük kesici moleküllerinin parçalanmasına bağlı olarak köpük oluşumu, filmde gözenek oluşumu gibi hatalara sebep olabilir [17].

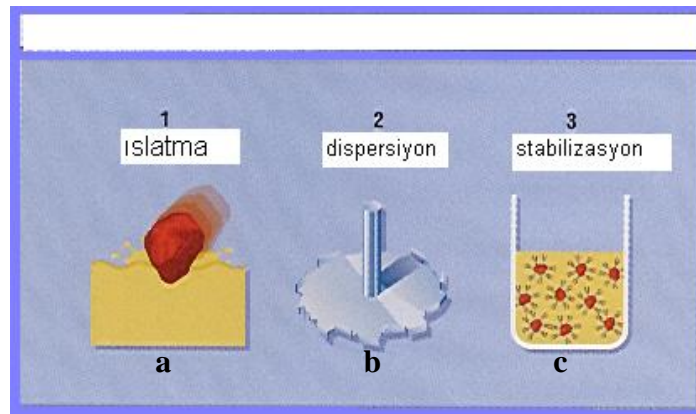
Sertleşmiş boya filmlerinin çoğu küf mantarlarının ve alglerin üremesi için uygundur. Bunun için filmin sürekli olarak yüksek neme maruz kalması yeterli olur. Bu amaçla boya formülü içine suda çok az çözünen biyositler eklenir. Bu bileşiklerin başında çok az kükürt ve azot içeren halkalı organik bileşikleriyle, tri alkil kalay bileşikleri, benzimidazol türevleri gelir [52].

Diğer katkı maddelerini kısaca sıralarsak organik kaplamaların yüzeylere yapışma eğilimini arttırmak amacıyla yapışma güçlendirici katkıları kullanılır. Çok katlı kaplama ürünlerinde pürüzsüz görünüm elde etmek amacıyla astar ve ara katların zımparalanmasını kolay ve etkin yapabilmek için ilgili ürünlere zımparalanmayı kolaylaştırıcı katkıları girilebilir. Kaplamanın ışığa ve ısıya karşı kararlılığını sağlamak açısından organofosfit, epoksi gibi katkıları kullanılır [14].

2.4. Boya Üretim Prosesi

Boya üretim prosesini kısaca üç aşamaya ayırabiliriz;

İlk olarak bağlayıcı ve çözücülerin içerisinde pigmentin ıslanması sağlanır ıslanmanın daha homojen yapılması için bu aşamada bazı katkı malzemeleri de (ıslatıcı, çökme önleyici) ilave edilmektedir. Boyada bağlayıcı ve çözücülerin içerisinde pigment tanecikleri agrega halinde bünyeye katılır. Daha sonra agregalar karıştırıcı yardımıyla primer parçacıklara ve kısa bir süre sonra primer parçacıkların altına doğru ezilmeye başlar. Pigment bağlayıcı ile temas geçtiği andan itibaren ıslanmaya ve bağlayıcı bünyesine sarılmaya başlar İkinci olarak pigment parçacıklarını sarmış olan hava tabakasıyla bağlayıcının yer değiştirmesi ve taneciklerin ıslanması durumu gerçekleşmektedir. (Şekil 2.5 (a)) [9].



Şekil 2.5. Boya ürün elde edilmesine kadar gerçekleşen üç aşama, ıslatma aşaması (a) dispersiyon aşaması (b) stabilizasyon aşaması (c)

Pigment parçalarının ıslanmasının ardından dispersiyon durumu ortaya çıkar, dispersiyon pigment partiküllerinin bağlayıcı içinde homojen olarak dağılmasıdır (Şekil 2.5 (b)). En son aşama pigment partiküllerinin stabilizasyon aşamasıdır (Şekil 2.5 (c)). Pigmentin dispersiyonu ve stabilizasyonu aşaması aşağıda daha detaylı bir şekilde anlatılmıştır [9].

Pigment partiküllerinin bağlayıcılar tarafından iyi bir şekilde ıslanmış olması pigment dispersiyonunda büyük önem taşır. Pigmentlerin bağlayıcı tarafından ıslanması hem pigment partikül yüzeyinin hem de ıslatıcı sıvının yapısına bağlıdır. Islatma özelliği düşük olan bağlayıcıların kullanıldığı durumlarda pigment partiküllerinin bağlayıcı tarafından ıslatılması organik sıvılarla (katkı malzemesi, ıslatıcı) sağlanır [9].

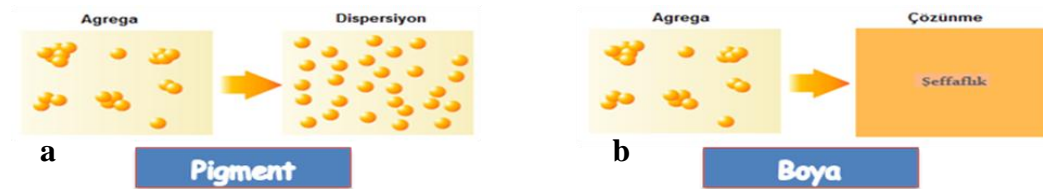
Dispersiyon aşamasındaki amaç pigmentlerin tanecik büyüklüğünü düşürmek, depolama sırasında topraklar haline gelen tanecikleri birbirinden ayırmak ve her taneciğin etrafını bağlayıcı ile sarmaktır. Dispersiyonu sağlama aşamasında dispermat ya da mixer gibi karıştırıcılara ihtiyaç duyulmaktadır [18].

Tane iriliklerine göre dispersiyonlar kaba dispersiyonunun tane iriliği 1-3 mikron, orta dispersiyon tane iriliği 0,3-1 mikron, ince dispersiyon tane iriliği 0,2 mikron, karışık dispersiyon, ince tane iriliğinden, kaba tane iriliğine kadar olan farklı tanecikleri içerir [18].

Pigment dispersiyonu, birbirini izleyen üç ayrı aşamada incelenebilir:

1) Pigment parçacıklarını sarmış olan hava tabakasıyla bağlayıcının yer değiştirmesi ve agrega haldeki pigment parçalarının ezilmesi ıslanması ve dispersiyonu (Şekil 2.6 (a)).

2) Aglomeraların, agrega ve primer parçacıklara kadar parçalanması ve bunların bağlayıcı ile sarılması sonucu boyanın stabilizasyonu (Şekil 2.6 (b)) [18].



Şekil 2.6. Boya bünyesine katılan agreganın dispersiyonu (a) agreganın dispersiyonu ve boya oluşumu (b)

Genelde dispersiyonda primer parçacıklara kadar ezilme istenir. Ancak bazen eldeki şartlar buna olanak vermez ve dispersiyonda agregalardan öteye gidilemez. Bu durumda dispersiyon istenilen şartları yerine getiriyorsa agrega ile yetinilir. Aksi hâlde uygun dispersiyon makinesi ve viskozite seçimi, uygun katkı maddelerinin (ıslatıcılar) ilavesi gerekir. Bazen de pigment dispersiyonu o kadar şiddetli olur ki primer parçacıkları da öğütülür. Ancak dispersiyon aşamasında primer parçacıkların altına ezilme durumu istenmeyecektir. Bu UV dayanımı, optik özellik, örtücülük, renk şiddeti, boyanın kimyasal dayanımı, ışığa hassaslığı gibi tüm optik özellikleri ve kimyasal dayanımını sağlayan özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Genelde bir pigment dispersiyonunda primer tanecikler (agregalar) bir arada bulunur [18].

Pigment primer parçacıklarının ıslanmasını o pigmentle verilen bağlayıcı çözeltisi arasında oluşan yüzey gerilimi belirler ve çoğunlukla bu yüzey gerilimini düşürmek için ıslatıcı ajanlar kullanılır. Agregalar ve aglomeraların parçalanarak primer parçacıklara kadar bölünmeleri ıslanmasının yanında, öğütücü cihazların etkinliğine, dispersiyon süresinin uzunluğuna ve uygulanan formülasyona bağlıdır. İlk iki aşamanın iyi bir performansla yerine getirilmesi dispersiyona iyi bir stabilizasyon kazandırır. Ayrıca gereken katkı ilaveleriyle mükemmel bir stabilizasyon sağlanır. İyi bir boya imalatı uygun bir ham madde seçimi, iyi bir ezme (dispersiyon) ve iyi bir formülasyonu gerektirir. Bu üç parametrenin optimumu oluşturduğu zaman iyi bir pigment dispersiyonundan söz edebiliriz. İyi bir dispersiyon uygun makine ve ona uygun reçete ile yapılır. Kullanılan aparatlar, mikserler (karıştırıcılar), yüksek devirli karıştırıcılar, boncuk değirmenleri, üçlü silindirler ve bilyalı değirmenlerdir [18].

Üçüncü olarak stabilizasyon (kararlılık) aşaması kolloidal sistemlerin kararlılığı taneler arasındaki itici ve çekici kuvvetlerin etkisine bağlıdır. Boya içerisindeki pigment parçacığı birbirine yaklaşırken iki kuvvet etki etmektedir. Bunlardan birincisi, çekim kuvveti partiküller arasındaki van der Waals kuvvetlerinden doğar ve 1 µm büyüklüğünde tane içeren kolloid dispersiyonunda çekim kuvveti hakimdir. İkincisi ise itme kuvvetidir. Elektrostatik çift tabakadaki benzer yüklerin birbirini itmesinden kaynaklanır. Bu kuvvetlerin etkisi altında dispersiyon ya kararlı kalacak ya da flokülasyon meydana gelecektir [9].

2.5. Yaygın Boya Film Kusurları ve Boya Film Kusurlarının Önlenmesi

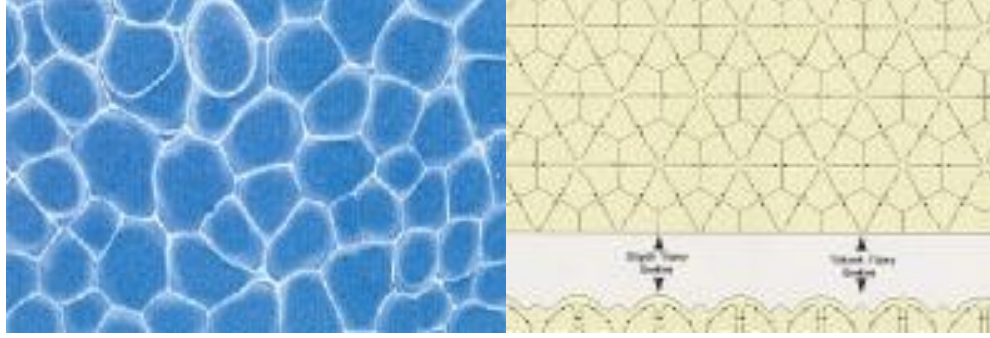
Yüzey kusurlarının çoğu boyanın uygulanmasının ardından yüzeyde yayılması sırasında oluşur. Sıvı boyanın yüzeyde yayılması sırasında koloidal haldeki yapı yüzey gerilimi ve yer çekimi kuvvetlerinin etkisi altında kalacaktır. Bu sebeple boyanın yüzeyde yayılması sırasında ortaya çıkan yüzey kusurlarını engellemek için öncelikle bu kuvvetler hakkında bilgi edinmemiz gereklidir. Bu kuvvetleri kısaca yüzey gerilimi olgusu altında toplayabiliriz. Yüzey gerilimi olgusu aynı cinsten moleküllerin birbirine uyguladıkları ve sonuç olarak bu moleküllerin oluşturduğu yapının gerek katı gerekse sıvı fazda bir bütün halinde kalmalarına yol açan çekime kohezyon, kohezyon olgusuna neden olan kuvvetlere kohezyon kuvveti denir. Yapıyı çevreleyen moleküllerin her biri üzerindeki içe dönük bu çekim kuvveti yapıyı oluşturan moleküllerin bir arada tutulmasına yol açacaktır. Yüzey molekülleri üzerindeki içe dönük çekimin belirlendiği bu gerilime yüzey gerilimi adı verilir. Yüzeyde bulunan bir molekül yığının içine doğru çekmeye yönelik kuvvet ne kadar güçlüyse o molekülün yüzey geriliminin o ölçüde yüksek olacağı çıkarımı yapılabilir. Bir yığında yer alan en düşük yüzey gerilimine sahip moleküller en zayıf kuvvetle yığın içerisinde çekileceklerdir. Dolayısıyla en düşük yüzey gerilimine sahip moleküllerin (örneğin boya yüzey katkılarının) yüzeyde en fazla miktarda bulunmalarını beklemek doğru olacaktır [19].

2.5.1. Benard hücreleri

Bénard hücreleri, ince filmlerde çözgen buharlaşmasının yol açtığı girdap hareketlerinin boya filminin yüzeyinde oluşturduğu altıgen hücrelerdir. Şekil 2.7. a) da görüldüğü gibi akımların merkezlerde tepeler, hücre sınırlarında çukurlar oluşturduğu bir hareketlilik tüm hücreye egemendir. Bu akımlar, farklı boya bileşenlerinin ayrışarak hücrenin değişik kısımlarında birikmesine buda renk, yüzey farklılıklarının oluşmasına yol açar. Bu hücreler ayrıca boya kurudukça ve buna bağlı olarak serleştikçe belirginleşir. Eğer kuruma/sertleşme sırasında yayılırlarsa gözlemlenemeyebilirler. Ancak, genellikle hücre görüntüsü sertleşen filmde sabitlenir ve bir kusur olarak gözlemlenir [53].

Bénard hücreleri çıplak gözle görünecek kadar büyük ya da ancak 50 defa büyütme ile gözlemlenebilecek kadar küçük olabilirler. Küçük hücreler çıplak gözle bakıldığında boyanmış yüzeye mat veya donuk görüntü verebilirler. Bunlara yeterince büyüten bir mercek ile bakıldığında, beş köşelilerden yedi köşelilere kadar uzanan ancak çoğunluğunu altıgenlerin oluşturduğu bir ağ görüntüsü gözlemlenir. Pigmentli sistemlerde, hücre içindeki hızlı hareketlilik, pigment ayrışmasına bağlı renk değişimlerine yol açabilir. Bu olguya yüzme denir, çünkü pigmentlerden biri kaplamanın yüzeyine doğru yükselir. Renk farklılığı olan yüzey görünümü daha yakından izlendiğinde Bénard hücreleri deseninin var olduğu görülebilir. Metalik boyalarda, herhangi bir Bénard hücreleri deseni kabul edilemez bir yüzey görüntüsüne yol açtığı için kolayca algılanabilir. Bir kaç milimetre kalınlığında ya da daha kalın filmlerde Bénard hücreleri yer çekiminin yol açtığı konveksiyon ile oluşur. Kaplamalar için tipik olan 10-100mm kalınlığı arasındaki filmlerde ise, Bénard hücreleri, kaplama içindeki sıcaklık ve derişim farklarından doğan yüzey gerilimi nedeniyle oluşurlar. Bu iki grubun arasındaki kalınlıklara sahip filmlerde, hem yerçekimi hem de yüzey gerilimi nedeniyle Bénard hücrelerini oluşturan sürücü kuvvetler olarak etki ederler [53].

Şekil 2.7.a'da su bazlı boyada oluşan benard hücresi hatası görülmektedir. Şekil 2.7.b'de yüzey geriliminden kaynaklı hareketlerin oluşturduğu benard hücrelerinin şematik çizimi gösterilmiştir [53].



Şekil 2.7. Bernard hücresi boya hatası görüntüsü bir sanayi boyasında oluşan tipik bir benard hücre deseni (a) yüzey gerilim kaynaklı hareketlerin oluşturduğu hücresel konveksiyon deseni benard hücresi şematik bir çizimi (b) [53].

2.5.2. Pusluluk (Haze)

Pusluluk boya yüzeyindeki donuklaşma adı verilen genel bir isimdir ve çeşitli kusurları kapsar. Pusluluk bir malzemenin yüzeye göçmesinden, ince pinhol görüntüsünden topaklaşma veya yetersiz kaynaşmadan, ince pigment taneciklerinin yüzeyde birikmesinden, yüzeydeki su zerrecikleri nedeniyle yüzeyin pürüzlüleşmesinden (sütlenme), ince benard hücrelerinden mikro boşluklardan oluşabilir. Pek çok olası nedeni olması nedeniyle pusluluk hatasını ortadan kaldırmak zordur. Kötü bir görüntüyü yaratan kusurun ne olduğunun belirlenmesi gibi bir durum söz konusudur. Bu durumda etkenler belirlenir ve buna bağlı çözüm önerileri getirilebilir [17].

2.5.3. Kırışma (wrinking) ve kabarma (lifting)

Her iki kusur benzer görünümle ortaya çıkmalarının yanı sıra benzer fizikokimyasal süreçlere de sahiptirler. Kusur kuruma süresince hacimsel daralmaya bağlı olarak kırışık bir görünüm alması sonucunda oluşur. Öncelikle, mekanizması daha yalın olan kırışma ele alınabilir. Örneğin, boyada kırışma hatası daha çok, kuruma yatkınlığı yüksek yağlarla modifiye edilmiş alkid sistemler yanlış olarak yüzey kurutucularla katalizlendiğinde veya melamin formaldehit reçinesi ile çapraz bağlanan boyalar, raf ömürlerinin uzaması için, yanlış olarak uçucu yüksek aminlerle (örneğin trietilamin) stabil hale getirildiğinde filmin alt bölümleri henüz akışkanken yüzeyde hızlı çapraz bağlanmaya bağlı olarak esnekliği azalmış bir kabuk oluşur [17].

Boya filminin alt kısımlarında, çözgen buharlaşması ve kimyasal tepkime nedeniyle hacimsel küçülme sürerken, bir aşamadan sonra, üstteki kabuk bu küçülmeye esnek bir büzülmeyle katılamayarak kırışır. Kırışma kusurunun ortaya çıkmasındaki diğer önemli etkenler de öncelikle hacimsel küçülmenin ölçüsü olarak hacimsel katı madde, kuruma süresince yağ filmin viskozite değişimi ve son olarak buharlaşma hızıdır [17]. Şekil 2.8’de yüzeye uygulanmış boyadaki kırışma hatası görüntüsü gösterilmiştir [53].



Şekil 2.8. Yüzeye uygulanmış boyadaki kırışma hatası görüntüsü [53].

Kabarma hatası da kırışma hatasına benzeyen bir olgudur. Ancak, kusur görüntüsünde yol açan etkenler farklıdır. Örneğin yüzeysel kuruma yatlığını yüksek bir boya kuruyup sertleştiğinde bu boyanın yüzeyine kuvvetli çözenler içeren ikinci kat uygulaması yapıldığında ilk katın çapraz bağlanması çözenlerin penetrasyonunu engelleyecek sıklıkta değilse çözenler ilk kat boya içerisine geçecek ve hacimsel şişmeye yol açacaktır. Bu çözenlerin her iki katıda terk etmeleri sürecinde bu kez bir hacimsel küçülme yaşayacaktır. Birinci katın daha az oksidatif kurumaya uğrayan alt bölümleri bu küçülmeye homojen biçimde katılırken, üst kısmı kırışma kusurundakine benzer biçimde biçimsel deformasyona uğrayacaktır. Kusur ikinci kat uygulamasına bağlı olarak oluşturduğu için kabarma (lifting) olarak adlandırılır. Boya atılan yaş kat üzerine yaş uygulama yapıldığında üst kısımda çapraz bağlanmış sistemlerin üzerine ikinci bir uygulama yapıldığında da kabarma sorunu ortaya çıkabilir. Şekil 2.9’da yüzeye uygulanmış boyadaki kabarma hatası görüntüsü gösterilmektedir [17].



Şekil 2.9. Yüzeye uygulanmış boyada kabarma kusurunun kesit görüntüsü [53].

Kırışma kusuru boya filminde kimyasal kurumanın daha homojen olmasını sağlayacak önlemlerle çözümlenebilir. Örneğin hızlı yüzey kuruması yapan boya yapısı sistemlerin kurutucu bileşimlerinin derinlemesine kurumayı hızlandıran ikincil katalizörle (zirkonyum, kurşun sabunları) dengelenmesi

melamin formaldehit kürlendirmeli boyalarda raf ömrünü uzatmak için trietilamin yerine daha az buharlaştırıcı aminlerin (örneğin dimetiletanolamin) yada kuaterner amonyum tuzlarının kullanılması sorunun ortaya çıkmasını önleyebilen bir durumdur [17].

Kabarma kusurunda da ilk kat olarak uygulanacak boya formülasyonlarında benzer önlemlere başvurulabilir. Ayrıca, kuvvetli çözümlere sahip ikinci kat uygulamalarından kaçınılması gereklidir. Ancak ikinci kat uygulanması zorunluysa, az çözümler içeren (örneğin kuru sprey uygulamaları gibi) uygulamaların tercih edilmesi uygun olur. Püskürtme ile yapılan uygulamalarda ise birinci katın üzerine yalıtım astarı uygulamaları da bir önlem olarak uygulanmaktadır. Yalıtım astarları uygulanırken alttaki ilk katı kabartmalarını için kuvvetli çözümler içermeyecek biçimde tasarlanmalıdır. Ayrıca, sık çapraz bağlanma sağlayacak özellikte olurlar. Böylelikle, uygulanacak ikinci katın çözümlerinin hassas ilk kata ulaşmalarını en aza indirmeleri hedeflenir [17].

2.5.4. Krater oluşumu

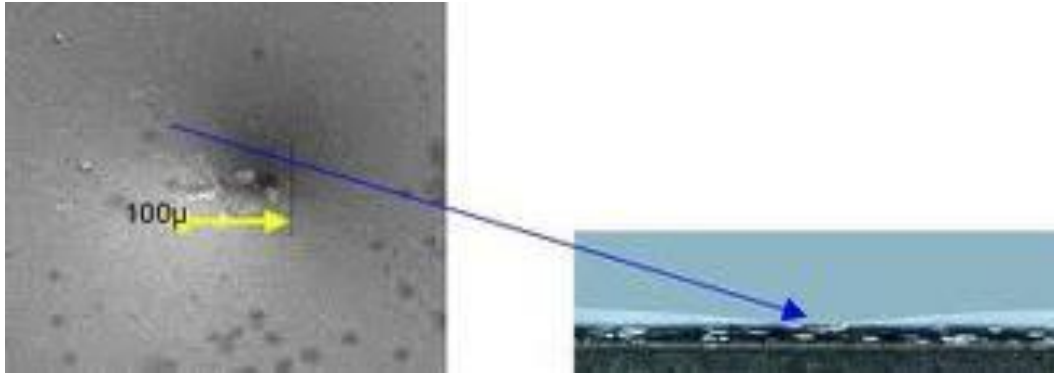
Boya filminin yüzeyinde oluşan minik birer yanardağ ağzını andıran kase biçimli küçük çöküntülere krater adı verilir. Bu çöküntülerin merkezinde genellikle ya damla ya da toprak biçiminde malzeme varlığı gözlenir ve çöküntülerin sınırları yüksektir [17].

Krater durumunun bazı tipik nedenleri şunlardır; jel parçacıkları, kirlilik, lifler, fiber malzemesi, boyayla uyuşmayan silikon bileşikler, sprey tozları (overspray), hava hatlarından veya makinelerden gelen yağ damlacıkları ve yüzeydeki bulaşıklıklar. Tipik bir kraterin yüzeye uygulanmış boya görüntüsü Şekil 2.10 a’da gösterildiği gibidir. Merkezinde bir miktar madde bulunan ve karakteristik yüksek kenarı olan tipik bir krater resmi gösterilmiştir. Şekil 2.10 b’de gösterilen merkezdeki düşük yüzey gerilimli bir kirliliğin boyanın kenara doğru hareketlenerek yayılmasıyla kümelenip yükseltiyeye yol açtığını gösteren şematik bir krater kesimi gösterilmektedir [17].



Şekil 2.10. Boya yüzeyinde krater oluşumu görüntüsü (a) Krater oluşumunun şematik gösterimi (b) [17]

Şekil 2.11’de inşaat boya yüzeyinde oluşmuş krater hatasının kesit görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Boya yüzeyindeki kraterin kesit görüntüsü [53].

Boyadan daha düşük yüzey gerilimine sahip yabancı madde veya kirlilikler, krater oluşumunun sürücü kuvvetidirler ve bunlar bir miktar kalıntısı genellikle kraterin merkezinde bulunur. Boya kirliliğinin bulunduğu düşük yüzey gerilimli merkezden yığının yer aldığı daha yüksek yüzey gerilimli bölgelere doğru hareketlenir. Bu yayılmanın sürücü kuvvetine, yer çekimi ve boya viskozitesi direnç gösterir. Bu kuvvetlerin etkileşmesi kraterin etrafındaki tipik çembersel yükseltiye yol açar [19].

Tanecik yapılı maddeler, soğurdukları çözenler, monomerler, yağlar gibi düşük yüzey gerilimli malzemeler nedeniyle krater neden olabilir. Ancak lif gibi bazı kirlilikler bizzat kraterleşmeye yol açabilecek düşük yüzey gerilimine sahip olabilirler. Kraterler genellikle boya üretimi ve boya uygulaması esnasında daha iyi bir temizlik ile ortadan kaldırılabilmektedirler. Boya ve reçinelerin çözen ve tinerlerle dikkatli inceltilmesi jel parçacıklarının oluşumunu önleyebilir. Üretim esnasında boya ve reçinenin pompalanma ve aktarım işlemlerinde özen gösterilmesi, aktarım hatlarındaki malzemenin uyuşmazlığına bağlı çökelmelerin önüne geçer. Uygun süzme, bitmiş boyadan reçine jelleri, pigment aglomeraları lifler ve buna benzer malzemelerin uzaklaştırılmasını sağlayabilir. Hava hatlarında yağ tutucuların ve filtrelerin kullanılması, periyodik bakımların yapılması püskürtmeyle uygulama sırasında oluşabilecek yağ kirlenmesi olasılığını azaltır. Uygun havalandırma ve hava kontrolü de sprey tozunu ve toz miktarını azaltır [17]. Krater oluşturan dış nedenlerin ortadan kaldırılmasının yanı sıra boyada krater direnci daha yüksek olacak şekilde formüle edilebilir. Düşük yüzey gerilimli bir boya, yüksek gerilimli bir ürüne göre daha az krater yatkınlığına sahiptir [19].

Düşük yüzey gerilimli boya yalnızca yüzeyi değil aynı zamanda kiri ve sprey tozunu da daha iyi ıslatır ve kaplar, böylelikle krater oluşmasını önler. Yüksek viskozite de yüzey akımlarını yavaşlatarak krater oluşumunu geciktirir. Bu girişimlerin krater oluşumunu azaltmalarına karşın, krater oluşumunu azaltmalarına karşın, krater sorununun tamamen çözümü için, genellikle dış etkenlerin (kirlilik jel parçacıkları vb) yok edilmesi veya azaltılması gereklidir. Kimi boya araştırmacıları bir tip krateri ayrıca isimlendirmek eğilimindedirler. Balıkgözü adı vermektedirler. Balıkgözü kusuruna boya içinde bulunan düşük yüzey gerilimli bir akışkan yol açar. Bu genellikle bir yağ damlacığı, iyi çözünmemiş boya içerisinde homojenize olmamış bir polimer topakçığı, silikon yağı damlacığı ya da köpük kesici katkı olur. Dolayısıyla balıkgözü kusurunda oluşan kraterin ortasında katı malzeme bulunmaz. Buna karşın düzgün yayılmış bir sıvı bulunur (bu diğer boya elemanlarıyla kısmen karıştığı için boya olarak algılanabilir) ve etrafında tipik krater çöküntüsü ve bunu izleyen bir kenar

yükseltisi bulunur. Tam homojenleşmemiş akışkan zamanla boya içinde daha iyi çözünebildiğinden, başlangıçta balıkgözü kusuru gözlenen boya yaşlandıkça kusur kaybolabilir ya da azalabilir. Eğer absorblayıcı (soğurucu) bir filtre kullanılırsa, süzme de bazen yararlı olur. En etkili önlem balıkgözünün nedenini belirlemek ve kusura yol açan malzemeyi formül içinden ya da çevreden uzaklaştırmaktır [17].

2.6.5. Pinhol ve gaz hapsi

Pinhol, yaş boya içinde oluşan gaz kabarcıklarının, filmin kuruması sürecinde filmi terk etmesi ve yükselen viskozitesi nedeniyle, kabarcıkların çıkışı sırasında oluşan yırtılma izlerinin yayılmasıyla kapanmaması sonucu oluşan bir boya film kusurudur. Aynı gaz kabarcıklarının film içerisinde yükselmesi, kurumanın daha geç bir aşamasında gerçekleşirse, yükselen film viskozitesi, kabarcığın filmi terk etmesine engel olur. Bu durumda, film yüzeyinde, patlamamış gaz kabarcıkları oluşur. Kusurun oluşumu, şiddeti ve biçimi, kabarcığın filmi terk ettiği andaki film viskozitesi ile belirlenir. Dolayısıyla tüm diğer koşullar aynı kaldığında, ince filmlerde sorun görülmezken, belli bir kalınlık sınırından itibaren sorun gözlenmeye başlar. Bu sınıra pinhol limiti denir. Yüzeğe uygulanmış bir boya kesitinde kuruma esnasında pinhol kusurunun aşamalı olarak oluşumu şekil 2.12’de gösterilmektedir [17].



Şekil 2.12. Boya yüzeyinde pinhol oluşumu [53].

Pinhol kusuruna 3 tür oluşum yol açabilir. Bunlar üretim ya da uygulama esnasında boya içinde hapsolan hava kabarcıkları, boyanın sertleşmesi aşamasında jelleşmeye başlamasında hala film içinde kalan ve düşük kaynama noktasına sahip olduğu için kaynarak buharlaşan çözünenler, boya polimerinin gerek çapraz bağlanma gerekse çevreyle etkileşimi sırasında verdikleri kimyasal tepkimelerin gaz fazındaki ürünleridir. Üretim sırasında ya da uygulama sırasında boya içinde

hapsolan hava kabarcıkları, boyanın kurutulması ile boya filminde kabarcık veya krater biçimli kusurlara yol açabilir. Bu tür kusurlar, boyanın görünümünü bozabildikleri gibi korozyon direncinde ve dayanımda yetersizliklere yol açan noktaları da oluşturabilirler [17].

Kabarcıklar üretim süreci boyunca dispersiyon, alt ilave ya da karıştırma işlemleri sırasında oluşabilirler. Karıştırma ya da dispersiyon sırasında oluşan girdaplar, üretim süreci sırasındaki hava hapsolmesinin temel bir nedenidir. Boya uygulaması sırasında, pompalama, karıştırma, rulo ile uygulama ve püskürtme (spray yöntemi) gibi prosesler boya içinde kabarcıklar oluşmasına neden olur. Püskürtme kabarcık oluşumu için çeşitli olasılıkları gündeme getirir. Havasız püskürtme işlemlerinde olduğu gibi hava dolaşım hattında bulunan basınç altındaki boya içinde önce çözünüp sonrada püskürtme sırasında kaynarak açığa çıkabilir. Püskürtme sırasında boyanın yüzeye çarpmasına kadar geçen sürede boyayı terk edemeyen hava kabarcıkları yüzeyde oluşan yaş boya filmi içinde hapis kalır. Ayrıca boyanın gözenekli bir yüzeye uygulanması durumunda da boya köpük yapma eğiliminde olabilir [17].

Filmin viskozitesi yeterince düşükse ve film yeterince uzun süre akışkan kalıyorsa boya içerisinde hapsolan kabarcıklar bir soruna yol açmadan filmi terk edebilirler. Ancak hızlı çözgen kaybı, hızlı sertleşme ya da yüksek başlangıç viskozitesi havanın filmi terk etmesini önler ve kabarcıkların film içerisinde kalmasına neden olur. Film daha uzun süre açık tutarak köpüklerin patlayabilmesini ya da filmi terk etmesini sağlamak için uçuculuğu az çözgenlerin kullanımı bazen etkili olur. Köpük gidericiler, köpük kesiciler kabarcıkları kararsız hale getirirler ve birbiriyle kaynaşıp filmi terk etmeye sevk ederler [19].

Hava hapsinden kaçınmanın en etkili yolu köpük oluşumunu önlemektir. Uygun dispersiyon ve buna bağlı tercih edilen viskozite üretim esnasındaki hava hapsini azaltır. Boyanın kuruması sırasında jelleşmeye başlaması anında hala film içerisinde hapis kalan çözgen çıkışı sırasında oluşan deliğin, filmin yayılmasıyla kaybolmasını engeller. Çözgenin buharlaşmasıyla sert film veren büyük molekülü termoplastik polimer içeren boyalarda, özellikle sıcak mevsimlerde,

oda sıcaklığında pinhol gözlenebilir. Küvetçik, yayvan görünümlü pinhol gibi görüntülerin yanı sıra, filmin yüzeyine çok yaklaşan ancak filmi terk edemeyen kabarcıkların verdiği kubbecik görüntülerine de sıkça rastlanır [17].

Çözgen kaynaklı pinhol oluşumu, boyanın ön kuruma zamanı uzatılarak, fırında kademeli ısıtma uygulanarak, boyanın tepkime hızı azaltılarak ya da ağır çözümler kullanılarak azaltılabilir. Sonucu önlem, filmi daha uzun süre akışkan ve dolayısıyla açık tutarak şiddetle diğer çözümlerin filmde açtığı yaraların, filmin yayılmasıyla kapanmasına imkan sağlar. Organik çözümlerin yerini suyun aldığı su bazlı boyalarda çözümler kaynaklı pinhol oluşumu şiddetlenir. Benzer polimerlerin organik çözümlerle boya formülasyonlarına göre, sulu formülasyonları daha düşük pinhol limitleri verir. Bu farklılıkları üç nedene dayandırmak mümkündür. Birinci neden organik çözümlerle boyaları, çok sayıda ve farklı buharlaşma etkileri olan çözümlerle formüle etmek mümkünken, sulu boyalardaki buharlaşma hızının düşüklüğünden söz edilmelidir [17]. Şekil 2.13’de hava hapsolmesi sonucunda oluşan hava kabarcıklarının görüntüsü görülmektedir [53].



Şekil 2.13. Pinhol kusuru kesit görüntüsü [53].

Suyun hidroksil grupları bağlayıcı molekül üzerindeki polar gruplarla kuvvetli hidrojen bağları oluşturarak buharlaşmanın gecikmesine sebep olmaktadır. Pinhol kusuruna yol açan üçüncü oluşum ise gaz yapısındaki tepkime ürünleridir. Buradaki mekanizma, hapis kalan havanın kusur yaratma mekanizmasına benzer, izosiyanat grupları içeren polimerin, nem veya aminlerle girdikleri tepkimeler sonucunda oluşan karbondioksitin yol açtığı delikçik kusurudur. Gerek çözümler kaynaklı gerekse tepkime ürünü olan gazların yol açtığı

pinhol kusurlarında da köpük önleyicilerin kullanımı bu sorunun çözümünde etkili olmaktadır. Bu katkılarla ilgili temel risk boya ile homojen karışımların güç olması ve homojen karışamama durumunda da krater görülmesi olasılığının ortaya çıkmasıdır [52].

2.6.6. Portakal kabuğu

Bu kusur uygulanmış boya yüzeyinde portakal kabuğunu andıran tümsekçik ve çukurların oluşması biçiminde tanımlanabilir. Şekil 2.14’de yüzeye uygulanmış boyada oluşmuş portakal kabuğu hatası görüntüsü görülmektedir [17].



Şekil 2.14. Boyada portakal kabuğu görüntüsü [17].

Portakal kabuğu boya hatası görüntüsü genellikle yayılma yetersizliğinden kaynaklanır ve hem püskürtme hem de rulo ile uygulanan boyalarda sık rastlanan bir kusurdur. Portakal kabuğu filmin yayılmasını engelleyen yüksek viskozitenin bir sonucunda olabilir. Ayrıca yüzey gerilimi değerinden kaynaklı boya hareketleri portakal kabuğu görüntüsü sonucunu verilebilir. Kuru püskürtme veya hızlı çözücü karışımlarının kullanılması da bu soruna yol açar. Eğer sorunun kaynağı yüksek viskozite ise mevcut ürünü sorunsuz kullanmak için bir miktar inceltici ilavesiyle katı maddeyi düşürmek sorunu çözebilir. Ayrıca yapılacak bir çözümde daha düşük molekül ağırlıklı reçine kullanmak (yaş film viskozitesini düşürerek çözgen buharının boya filminden yüzeye göçünü hızlandırmak) ya da pigment yüklenmesini azaltmakla sağlanabilir. Bu durumda pigmentlerin boya içinde istiflenme sıklığını düşürerek

çözgenin çıkış yollarını açar. Silikon yağları veya düşük enerjili polimerler gibi yayılma denetleyici katkıları, yüzey gerilimi etkisindeki hareketlerin etkin biçimde önlenmesi işlevini görür [17].

2.6.7. Sarkma ve akma

Sarkma ve akma, dik yüzeylerde yerçekimi etkisiyle oluşan ve istenmeyen görüntülere yol açan her tür akış davranışına verilen isimdir. Bu boya kusuru akışkanlığın çok fazla oluşundan (viskozitenin çok düşük oluşundan) kaynaklanır ve uygulama sırasında oluşabileceği gibi boya filminin kurutulması sırasında da oluşabilir. Şekil 2.15.a'da gösterilen yüzeye uygulanmış inşaat boyasındaki yüksek viskoziteden dolayı oluşmuş akma kusuru görüntüsüdür. Şekil 2.15.b'de gösterilen yüzeye uygulanmış inşaat boyasında oluşmuş akma kusurunun kesit görüntüsüdür [17].



Şekil 2.15. Boyada sakma ve akma hatası kesit görüntüsü (a) yüzey görüntüsü (b) [17].

Dik yüzeye uygulanan yaş boya çok sayıda ince ve paralel katmandan oluşmuş gibi düşünülürse, bu katmanların yer çekimi etkisiyle, uygulama yüzeyinden uzaklaştıkça artan hızdaki hareketleri ile Şekil 2.16.a'da görüldüğü gibi, sarkma ve akma kusurlarına dönüşebilir. Şekil 2.16.b'de farklı sarkma hatası aşamasını tanımlarsak Şekil 2.16 a' da henüz uygulanmış bir yaş boyayı, Şekil 2.16.b' de uygulamadan belli bir süre sonrasında bir miktar sarkmaya uğramış boyayı ve Şekil 2.16.c' de akma limitini aşarak akan boyanın şematik kesitini göstermektedir [17].



Şekil 2.16. Yüzeğe yeni uygulanmış boyanın yüzey görüntüsü (a) uygulamadan bir süre sonra uygulama yüzey görüntüsü (b) akma limitini aşarak akan boya (c) [53].

Sarkma ve akma olgularında belirleyici olan değişkenler viskozite, yüzey gerilimleri, yaş film kalınlığı ve yoğunluktur. Viskoziteden kastedilenin, boyanın yüzeye temas ettiği andan sonraki viskozite olduğu açıktır. Dolayısıyla fırça, rulo, sprej tabancası vb. uygulama işlemlerinden kesme kuvveti ortadan kalktıktan sonra boya viskozitesinin süratle yükselmesini sağlayacak reoloji katkıları sarkma ve akma kontrolünde etkin olur. Bu reoloji katkılarının, kesme kalktıktan sonraki viskozite akışını bir miktar geciktirecek yapıda olmaları (tikotropi), akma direnci ile film yayılma özelliklerinin optimize edilmesine imkan tanımaktadır. Öte yandan, uygulamanın hemen ardından çözümlerin filmi terk etmesi viskoziteyi yükseltmekte, buharlaşan çözümlerin soğurduğu ısı nedeniyle soğuyan boyanın viskozitesindeki yükselme daha da artmaktadır. Dolayısıyla akmanın uygun çözümler kullanımıyla denetlenmesi söz konusu olduğunda, çözümler buharlaşma hızlarının yanı sıra gizli buharlaşma ısılarının da dikkate alınması ilginç sonuçlar verebilir. Akma olgusunu düşünürken dikkate alınabilecek diğer bir parametre film çözümler kaybettiğinde değişen yüzey gerilimi değeridir. Düşük yüzey gerilimli bileşenler olan çözümler buharlaştıkça filmin yüzey gerilimi artması beklenmektedir. Diğer boya özellikleri aynı kalmak koşuluyla artan yüzey geriliminin akma eğiliminde artışa yol açtığı tekrarlanabilir. Buna benzer biçimde azalan yüzey gerilimi de akma eğilimini azaltmaktadır. Boyada kullanılan çözümler buharlaşma ısıları ne kadar yüksekse, sıcaklık düşüşü buna bağlı olarak yüzey gerilimi artışı ve ona bağlı olarak da akma eğilimi o ölçüde artacaktır [17].

2.6.8. Su lekelenmesi

Su lekelenmesi boyanacak yüzeyin üzerindeki veya boya filminin üzerindeki suyun yüzey görünümünde neden olduğu görünüm kusurudur. Kusur buğulu noktalar halkalar veya mat lekeler biçiminde görülebilir. Lekelenme genellikle boyanın suya hassasiyetinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca su içerisinde çözülmüş olan maddelerin, su buharlaştıkça boya filmi üzerinde çökmesiyle de kusur oluşabilir. Su lekelerinin parlak son katlar üzerinde gözlenmesi daha kolay olmakla beraber etki çeşitli safsızlıkların boya uygulanan yüzeyde ya altta kalan astar katı üzerinde çökmesinden de kaynaklanabilir. Suyu hassasiyet, yetersiz kurumadan, su seven (hidrofilik) ve buharlaşma hızı düşük çözümlerin varlığından, aminlerden, film içindeki diğer polar maddelerden, tepkimeye girmemiş melaminlerden, polar oligomerlerden kaynaklanabilir. Tuzlar asitler veya film üzerinde biriken ya da filmde çözünerek ayrılan diğer maddeler boyanın kürlenmesini etkileyerek kürlenme sorunları yaratabilirler ya da arkadan gelecek katların ıslatma sorunları yaşamasına neden olabilirler. Su lekelenmesine önlem alınabilmesi için sorunun doğru teşhis edilmesi gereklidir. Sebep filmde su seven çözümlerin kalması ise, su sevmeyen çözümlerle bunlar değiştirilmelidir. Eğer boya yetersiz kurutulursa kurutma süresi uzatılmalıdır. Kurutma sıcaklığı arttırılmalıdır. Bazen su sevmeyen bağlayıcı bileşimine de gerek olabilir [17].

2.6.9. Sürtme ovalama ile renk değişmesi (rub-up)

Sürtme ya da ovalama ile renk değişmesi deyimi uygulanmış yaş boya filmine parmak ya da spatülü sürtme veya filmi bunlarla ovalanması sonucunda ortaya çıkan renk değişikliği ile ilgili olarak kullanılır. Genellikle film birkaç dakika ile yarım saat arası bir süre kendini çektikten sonra sürtme işlemi yapılır. Sürtme bir pigment topaklanması olup olmadığının iyi bir göstergesini oluşturur ve ciddi bir taşma, bir yüzme sorununun ya da renkle ilgili görülebilecek diğer sorunların sinyalini verir. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi sürtme uygulanan bölgelerdeki renk değişimi, yeşil pigmentin topaklaşmış olduğuna işaret etmektedir [17].

Sürtme işlemi sonunda beyaza kayan renk boyada beyaz pigment olarak kullanılan titanyum dioksitin topaklaşmış olduğuna işaret eder. Renkce doygun tarafa doğru kayan bir renk ise renk pigmentinin topaklaşmış olduğunu gösterir. Sürtme ile belirlenen sorunun nedeni pigment topaklaşması olduğuna göre, çözüm topaklaşmaya yol açan nedeni ortadan kaldırmaktır. Sorunun çözümü için genellikle pigment dispersiyonu ile ve dispersiyonun kararlılaştırılması ile ilgili katkıları gerekli olur. Bazen topaklaşmanın nedeni, boyaya çözücülerle ya da bağlayıcı çözücü karışımlarıyla alt ilave yapılması sırasında oluşan çözgen veya reçine şokudur. Sebep ne olursa olsun topaklaşma sorununun kökeni belirlenmelidir ve sürtünmeyle oluşan renk farklılaşması giderilmelidir [17].



Şekil 2.17. Sürtme ile renk değiştirmiş yüzey görüntüsü [53].

2.6.10. Sütlenme

Sütlenme boyanın yüksek bağıl nem koşullarında uygulanması durumunda oluşan, boya yüzeyinin beyazlaşması kusurudur. En çok boyanın püskürtülmesi durumunda gözlemlenir. Uygulama sırasında, çözgenlerin boya içinden buharlaşması, filmin sıcaklığının nemli havanın çığlenme noktasının altına düşmesine yol açar. Çığlenme noktasının altına düşmesi durumunda filmin içinde ya da yüzeyinde oluşan su yoğunlaşması suda çözünemeyen reçinenin çökmesine veya suyun sonradan buharlaşmasının ardından, film içinde mikro boşlukların ortaya çıkmasına neden olur. Bu hata boya yüzeyinde etkilenen bölgeler beyaz veya rengi kaçmış parlaklığı düşük lekeler biçiminde görülebilir. Yüzey görünümünü düzeltmek için genellikle orijinal boya katını yüzeyden uzaklaştırmak ve yeniden aynı yüzeyi boyamak gereklidir [17].

2.6.11. Taşma

Taşma, yaş boya filminin renginin, uygulamanın ardından değişmesi biçiminde algılanır. Boyadaki bir ya da birkaç pigmentin yüzeye göçü ile oluşur. Pigmentlerin bu biçimde ayrışması farklı yoğunluklara sahip oluşları nedeniyle farklı çökme hızlarına sahip olmalarından ve pigmentlerden birinin tanecik ya da topak boyutunun farklı oluşundan kaynaklanır. Bu boya hatasına önlem olarak tiksotropların, daha hızlı çözücülerin ve daha reaktif reçinelerin kullanılması hızla yüksek viskozite gelişmesini sağlamaktadır. Bir arada kullanılan pigmentlerin yoğunluklarının, orijinal parça büyüklüklerinin ve disperse olma düzeylerinin birbirlerine yakın olması da taşmanın önlenmesinde yardımcı olur [17].

2.6.12. Tepeler ve çukurluklar

Tepeler ve çukurluklar, boyalı yüzeylerde yüzeyin ilk yayılmasının ardından sertleşme süreci boyunca oluşan istenmeyen akımların boyalı yüzeyde oluşturduğu yüksek ve alçak noktalardır. Şekil 2.18'de görülen tepeler ve çukurluklar genellikle boyanın kuruması sertleşmesi yani film oluşumu aşamasında ortaya çıkmaktadır. Sonuç ise engebeli kötü bir yüzey görünümü, düşük görüntü netliği ve küçük noktacıklardır. Çözüm, yüzey aktif madde oligomerler veya reçineler girerek ve tiksotropların, kalınlaştırıcıların vb. miktarını arttırarak yüzey gerilim değerini azaltmak veya yok etmektir [17].



Şekil 2.18. Yüzeye uygulanmış boyada oluşan tepeler ve çukurluklar [53].

3. BOYA SEKTÖRÜNDE NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknolojiyi genel olarak tanımlayacak olursak nano boyut bir milimetrenin milyarda olup, bu kadar küçük parçaların oluşumu ile yeni bir yapısal maddenin üretimi gelişimi ve bu yapı üzerine araştırma yapılması ve yararlanılmasıdır. Nanoteknolojik üretim teknolojileri Şekil 3.1'de görüldüğü gibi ikiye ayrılmaktadır. Top down ve buttom up teknolojisi bunları kısaca tanımlayacak olursak; Şekil 3.1.a'da gösterilen buttom up yönteminde aşağıdan yukarıya yaklaşımla, moleküler nanoteknolojiyi belirtmektedir ve organik veya inorganik yapıları maddenin en esas birimi olan atomlardan itibaren atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder. Şekil 3.1 b'de gösterilen top down yönteminde ise yukarıdan aşağıya yaklaşımı yani makinalar asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nanoyapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade etmektedir. Bu teknolojilere bakacak olursak günümüzde daha çok yukarıdan aşağıya yani top down yöntemi kullanılmaktadır [24].

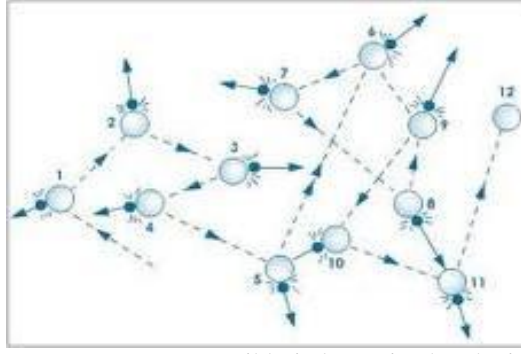


Şekil 3.1. Nanoteknolojik üretim teknikleri buttom up teknolojisi şematik gösterimi (a) top down teknolojisi şematik gösterimi (b)

Nanoteknolojinin başlangıcı olarak görülen 1635 yılında Galileo yaptığı çalışmalar sonucunda iki yeni soru ortaya çıkarmış; bu sorular katı malzemelerin bir arada nasıl bulunabildiği diğeri ise katı malzemelerin birbirinden neden ayrıldığı konusu üzerine olmuştur [20].

Birinci soru malzeme ile fizik biliminin oluşturmuş, ikinci soru ise mühendislik bilimlerinin temel kavramlarına zemin oluşturmuştur. Birinci sorunun cevabı quantum fiziğinden alınırken, enstrümental cihazların gelişimi ile malzemelerin nanometrik boyutta yapılarının gözlenmesi mümkün olmuştur. Atomların ve elektronların bağlarını incelemek yerine malzemelerin stres karşısındaki davranışları incelenmeye çalışılmıştır. Her iki sorunun cevabına yönelik çalışmalar nanoteknolojik kaplamaların ve nanokompozitler çalışmaya başlanmıştır. 2000’li yıllara kadar ağırlıklı temel araştırmalar sürdürülmüştür. 21. yüzyıl nanoteknoloji çağı olarak görülüp, nanobilim, fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimlerinin doğruları ve yöntemlerini kullanarak atomların dizilişi, maddenin nanoboyutlarda yeniden yapılandırılmasını ve karakterizasyonunu incelenmiştir. 2000’li yıllarda nanoteknoloji ile nanobilimin bulguları ve geliştirdiği yöntemlerle mühendislik disiplini ürüne dönüştürülmeye başlanmıştır. Ortaya çıkan ürünler birçok disiplinin bir arada çalışmasını gerektirmektedir. Nanoteknoloji ile geleneksel yukarıdan aşağıya “top down” üretim metotları yerini aşağıdan yukarıya “bottom up” üretim metotlarına bırakmaktadır. Tepeden aşağıya metotları genelde yığın malzemelere uygulanan öğütme, kesme veya birleştirme gibi metotlardır. Aşağıdan yukarıya üretim metoduyla ise küçük parçacıklardan, genellikle tek tek moleküllerden başlayarak farklı molekül veya atomları üzerine istenilen yönde inşa edilebilmektedir. Moleküler üretimler, sol-gel teknolojileri ve self assembly aşağıdan yukarıya üretimin temel yöntemleridir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerden bir tanesi olan litografi ise nanoteknolojide yeni uygulamalarla hala günümüzde de önemini korumaktadır [21].

Nanoteknolojik üretimlerde aşağıda belirtilen üç tip hareket ve çekim önemli rol oynamaktadır. Brownian hareketi; nanometrik boyuttaki parçacıklar ve yapılar şekil 3.2’de olduğu gibi sıvı içinde diğer çevre moleküllerinin bombardımanına uğramaktadır. Moleküllerin kontrol edilemeyen hareketine ve pozisyon almasına neden olur. Nano aletlerin üretiminde henüz bu mekanizma ile istenilene ulaşılamamıştır. Ancak biyolojik nano aletler, moleküler motorlar için temel üretim tekniğidir [21].

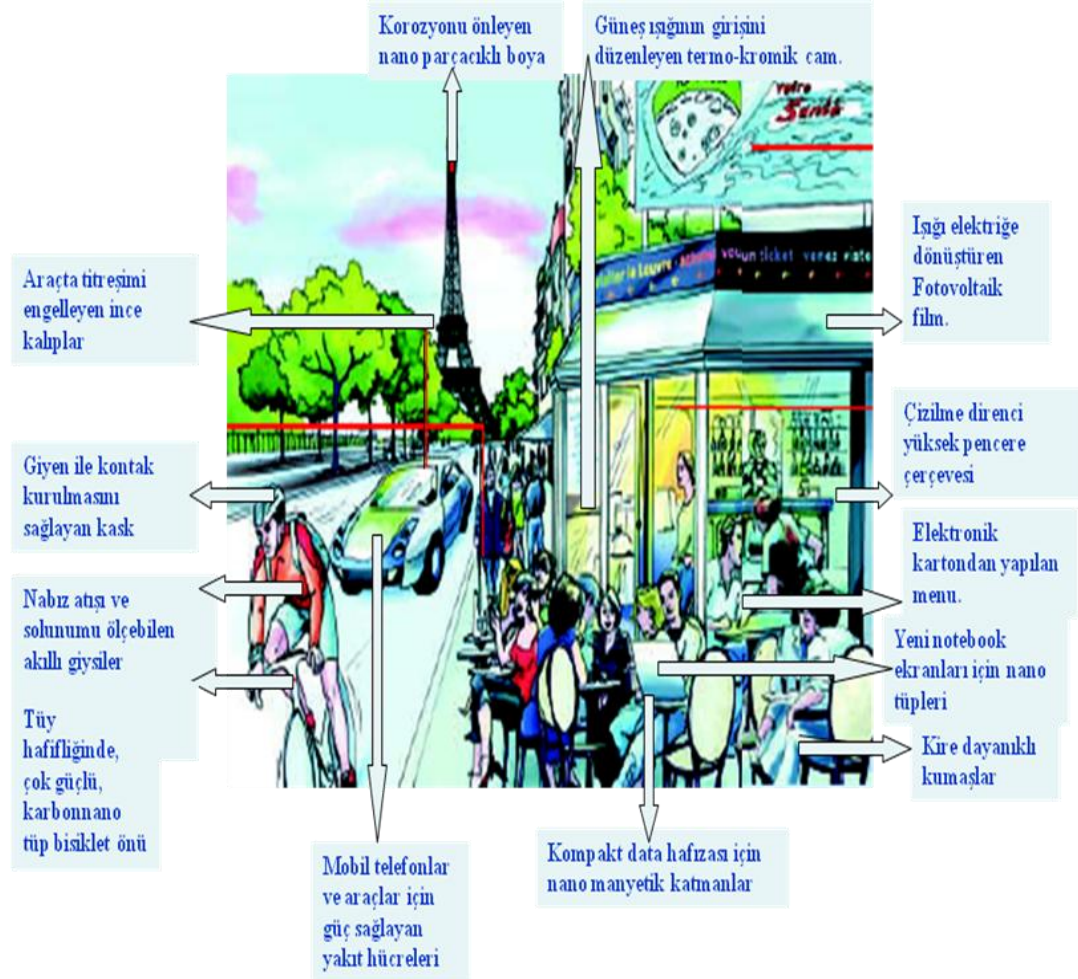


Şekil 3.2. Bombardımana uğramış nanotaneceklerin brownian hareketi

Quantum fiziği, metaller veya yarı metaller nanometrik boyutlara indirildiği zaman, enerji seviyelerindeki yükselme nedeni ile yörüngedeki hareketleri ve pozisyonları değişir ve yeni malzemelere dönüşürler. Yüzey kuvvetleri, nanoboyuttaki maddenin birbirine yüksek çekimden dolayı yapışma eğilimi yüksektir. Bu çekim atomların hareketini değiştirir. Proteinlerin vücuttaki davranışı buna örnektir [21]. Nanometaloksitler, nanometaller, nanomineraller ve nanoyapılar ile esnek, sert ve hafif malzemeler elde etmek mümkündür. Ayrıca yarı iletken, iletken nano boyutundaki metaller ve biyolojik olarak bozunabilir moleküllerin getirdikleri yeni fonksiyonlarla aktif ve akıllı boyaların üretimlerin ilk aşaması başlamıştır. Sol gel gibi üretim teknikleri ile kovalent bağlarla oluşturulan üç boyutlu networklar sayesinde nanoparçacıkların film içinde hareketi mümkün değildir. Bu durum parçacıkların etkinliğinin sürekli olmasını sağlar [21].

3.1. Geleceğe Bakış Açısından Nanoteknoloji

Birçok yaşama alanına sahip olduğumuz çevremiz içerisinde tüm insanlık olgusunu taşıyan çevre olgusu var olması ve bu varlık içerisinde sağlıklı bir yaşam alanını oluşturmak adına ihtiyaç duyduğumuz birçok şeyi gelecekte de nanoteknoloji ile sağlanacağı düşünülmektedir. Gelecekte nanoteknoloji günlük hayatımızda nelere etki edeceği düşünüldüğü zaman, kullanım alanlarına göre şekil 3.3’de gösterildiği gibi bir çok üründe, plastik malzeme, cam, cam levha, kumaş, tekstil malzemeleri, ağaç işi, metal malzemeler gibi birçok kullandığımız günlük eşyalarımıza önemli özellikler kazandırabiliriz [23].



Şekil 3.3. Gelecekte nanoteknoloji [23].

3.2. Nanoteknoloji ve Boya

Metal veya minerallerin nanoboyutlarda farklı özellikler kazanması ve elde edilen yüksek temas alanı ile tüketicinin beklentilerini kaşılar hale gelmektedir. Özellikle yarı iletken metaller güneş ışığı, düşük elektrik akımı veya ısı karşısında gösterdikleri tepkiler ile enerjinin depolanması, enerjinin elde edilmesi, renk değiştirme, kendi kendine temizleme gibi pek çok özelliğe sahiptir. Bu özellikler farklı tasarımlar ve farklı metallerle bir araya getirilebilir veya ayrı ürünler olarak da tasarlanabilir. Yanmazlık, parmak izi tutmama, güneş ışığına direnç, çizilmezlik, toz tutmama, havayı temizleme, su ve neme karşı bariyer özelliği ve antimikrobiyel özelliği en büyük kazanımlardan biridir. Çünkü hiç bir organik malzeme kullanmadan kaplamanın yıllarca hijyenik kalması sağlanır. Klor içeren veya içermeyen diğer mevcut biyosidler, gümüş zamanla yüzeyden uzaklaşır. Oysa nanomineral ve metaloksitler ile kovalent bağlı yapılar istiridye kabuğunda olduğu gibi yüzeyden uzaklaşmaz ve dokunma ile insan vücuduna geçmez. Yüzeyin nanoboyuttaki pürüzlülüğü mikropların üremesini engeller. Ancak önümüzdeki dönemlerde nanoboyalardan en büyük beklenti enerji depolama ve havayı temizleme yönünde olacaktır. Örneğin egzoz gazları nedeniyle hava kirliliğinin yüksek olduğu ülkemizde fotokatalitik esaslı boyalar ışıklandırma veya güneş ışığı ile uygun hava temizliğini sağlayacaktır [22].

Kaliteli hava, insan sağlığı için çok önemlidir. Havanın içindeki nitrojen, oksijen, azot, nem dışındaki tüm gazlar insan sağlığını oranları nispetinde tehdit eder. Azot dioksit, karbon monoksit ve uçucu organik bileşenler savaşılmaması gereken zararlı gazlardır. Bugünkü hava kirliliği yalnızca insan sağlığını doğrudan tehdit etmekle kalmayıp suları ve toprağı da kirlettiği için 10 yıl sonrasını da tehlike altına sokmaktadır [22].

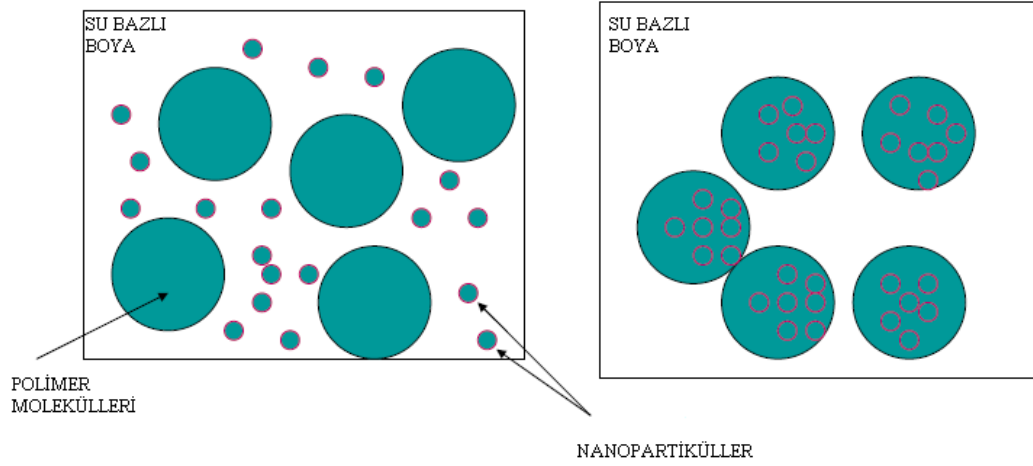
Nanoteknolojide hedef çözüm üretirken ve hedef çözümü kullanırken doğaya geri dönüşümü olmayan kirliliklerin önlenmesi önemlidir. Aynı zamanda oluşacak atıkların temizlenmesine veya geri dönüşümüne yönelik yöntemlerde geliştirilmektedir [23].

Nanoteknolojinin boya uygulamalarında neyi sağlayabiliriz sorusuna cevap verilecek olunursa, boya ve kaplama sektöründe nanomalzemeler ile yanmayı geciktirme, antimikrobiyel özellik, UV ışığı ya da güneş ışığı ile kendi kendini temizleme özelliği, çizilmezlik, aşınmazlık, korozyon direnci, ses izolasyonu, bariyer özelliği korozyon ve dış etkenlere yüksek direnç sağlama özelliği, güneş ışığına dayanım, kolay temizlenebilme gibi pek çok fonksiyon bir arada ya da ayrı ayrı sağlanabilir. Bu fonksiyonlar nanoboyutlarda titanyum dioksit, çinko oksit, alüminyum oksit, fumed silika, kil, indiyum tin oksit, zirkonyum oksit, karbon gibi metal veya minerallerle sağlanır [23].

Mineralleri ve boyaya sağladığı özelliklere kısaca değinilirse, kullanılan malzemeler ve boyaya kattığı özelliklerden en önemlilerini şu şekilde sıralatabiliriz,

Titanyumdioksit: kendi kendini temizleme, antimikrobiyel özellik ve boyayı UV ışığından koruma direnci sağlar. Alüminyum oksit, aşınma ve çizilme direnci, kil oksijen nem gaz bariyeri yanmazlık özelliği gösterir. Karbon, çizilme direnci, elektriksel iletkenlik gösterir. İndiyum tin oksit, antistatik iletken, çizilmez, transparan özellik gösterir. Çinko oksit, kokma önleyici antibakteriyel özellik gösterir. Silika, kendini temizleme özelliği (hidrofilik yapılar), çizilme direnci sağlar. Ayrıca gümüş, antimikrobiyel yapılarda kullanılmaktadır [23].

Nano boyutlardaki malzemelerin yüksek yüzey aktiviteleri, tekrar bir araya gelmeye olan yatkınlıkları nedeni ile boyaya direkt ilavesi ile verim almak mümkün değildir. Öncesinde organo- metalik matris oluşturmak gerekir. Bu da nanoteknolojik üretim teknolojileri ile mümkün olabilmektedir [24]. Şekil 3.4’de su bazlı boya bünyesinde polimer molekülleri içine angaje olmuş nano yapılar gösterilmiştir [23].



Şekil 3.4. Su bazlı boya yapısındaki nanopartiküller

4. FOTOKATALİTİK MALZEMELER VE UYGULAMALARI

4.1. Fotokatalizör ve Fotokatalizörün Çevre Açısından Önemi

Çevre, hava, su, toprak ve bu çevrenin unsurlarını içeren, insan, hayvan bitki ve diğer mikroorganizmalar ile uyum içinde olan olgudur. Yani çevre dünya üzerindeki tüm canlıların uyum içerisinde yaşanmasını gerektiren bir ekosistemdir [25].

Doğanın temel fiziksel unsurları üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile ortaya çıkan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayına çevre kirliliği adı verilmektedir. Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği rahatlık yanında, bu gelişmenin tabiata ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır [25]. Özellikle teknolojinin gelişmesiyle kirlenen hava şartları nedeniyle insanlar iç ve dış mekan temizliği konusunda eskisine oranla % 80'den daha fazla para harcamaktadır [26].

Yapılan bazı çalışmalar, iç mekan yaşama alanlarının (ev, ofis, genel çevre temizliği, taşıma araçları, alışveriş merkezleri) havasındaki kirlilik düzeyinin dış mekânlardan daha fazla düzeyde olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak hava kirliliğinde başlıca sorun yaratan, araçların egzoz gazından çıkan, nitrojen oksit NO_x , karbon monoksit, karbondioksit (CO , CO_2), uçucu organik bileşikler (VOC) ve partiküller savaştık zorunda kaldığımız hava kirlilik nedenleridir. Bu farklı kaynaklardan yayılan kirlilikler çevreye toksit özellik yaydığı için; mutasyona, kansere yol açabilir hatta bilmediğimiz birçok hastalığa bile sebep olabilir. Bu nedenle çevre kirliliği geleceğimiz açısından büyük tehlike arz etmektedir [26].

Havada ve suda oluşan bakteriler, organik kirlilikleri azaltmak amacıyla son otuz senedir fotokatalizör yapılar çalışılmaktadır. Fotokatalizör, ortamda bulunan organik bileşikleri parçalayarak, yukarıda bahsedilen bir seri sorunun çözümünde etkili bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Fotokatalizör, UV ışığının etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Yüzeğe yapışan organik bileşikler ve bakteriler bu yükseltgen toz yardımıyla ortadan kolaylıkla kaldırılmaktadır [27].

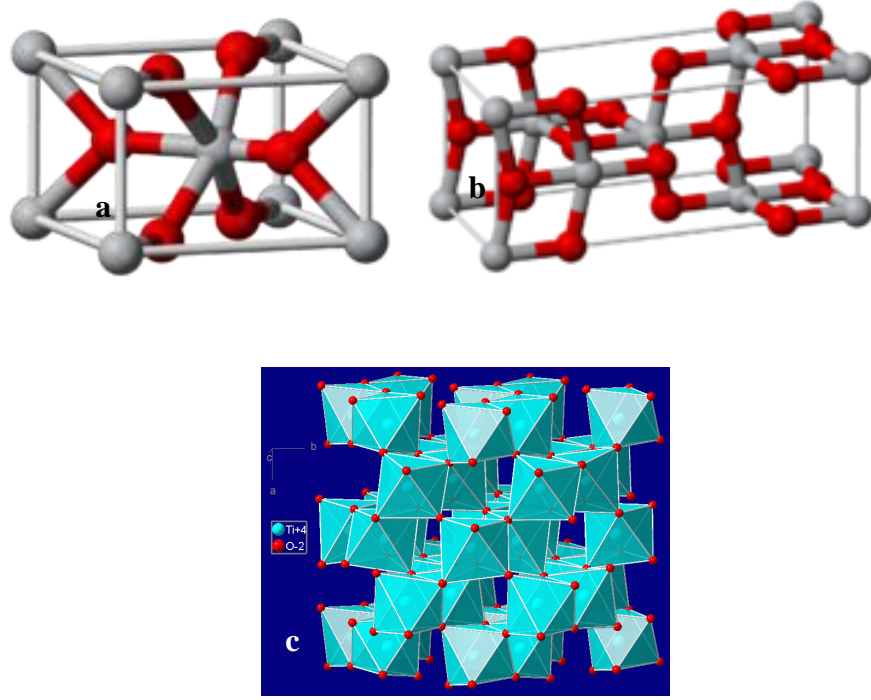
Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Bir metal karışımı, yarı iletken bir madde fotokatalizör olarak kullanılabilir. GaP, GaAs, CdS, SrTi₃ ve ZnO, Fe₂O₃, WO₃ gibi malzemeler yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [27].

Uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan maddelerden biri titanyumdioksit'dir. TiO₂ ışık etkisi ile elektronlar ve küçük delikler oluşturur. Yapı içerisindeki bu küçük delikler oldukça yükseltgen olup, organik kirlenmelerin hemen hemen tamamını su ve karbon dioksit'e parçalar. Fotokatalitik tepkimenin koku giderme, antibakteriyel, kendi kendini temizleme, leke barındırmama ve su arıtımı gibi farklı konularda kullanımı mümkündür [27].

Sonuç olarak fotokatalitik malzemenin her türlü yaşam alanımız içine girmesi ekosistemdeki tüm canlılar ve özellikle insan sağlığı açısından katkı sağlarken aynı zamanda zamandan, kullanılan su ve enerji kaynaklarından da tasarruf etmemizi sağlayacaktır [27].

4.2. Titanyumdioksit Fotokatalizörün Yapısı ve Özellikleri

Titanyum dioksit doğada amorf, brookit, anatas, rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Hepsinin kimyasal formülü aynı olmasına rağmen kristal yapıları farklıdır. Amorf titanyumdioksit hemen hemen hiç XRD piki vermediği için fotokatalizör olarak etkinliği yoktur. Şekil 4.1.a’da görülen rutil formu ve Şekil 4.1.b’ de görülen anatas formu iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir. Şekil 4.1.c’ de görülen brookit formu çok az bulunmakla beraber fotokatalizör olarak kullanılmamaktadır [28].



Şekil 4.1. Titanyumdioksit yarıiletkenlere ait kristal formları (a) rutil (b) anatas (c) brookit

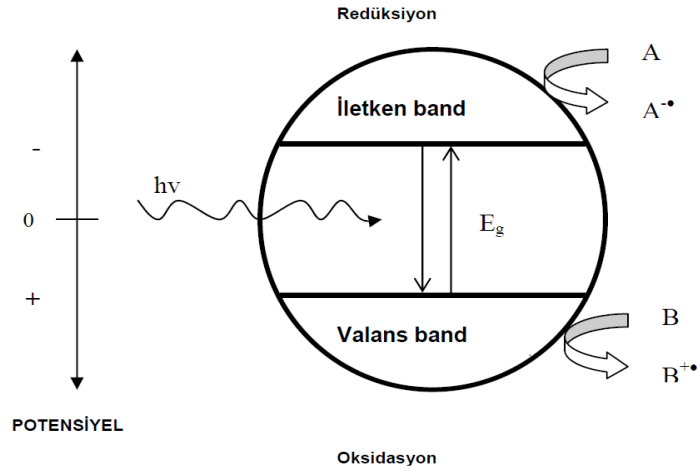
Titanyum dioksit enerji bant aralığını aşacak şekilde enerji verildiğinde elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçer ve ardında hole (boşluk) bırakır. Titanyum dioksitin her bir yapısı için bu enerji seviyesi farklıdır. Titanyum dioksitin rutil fazı için enerji aralığı 3 eV^[50] iken anataz fazı için 3,2 eV'tur. Bu enerjiye karşılık gelen ışığın dalga boyu 420- 385 nm dir. Normalde titanyum dioksitin rutil yapısının ışığı daha geniş aralıkta absorbe ettiği bilinir ancak anataz faz daha iyi fotokatalitik özellik gösterir. Bunun sebebi anataz yapıdaki elektron hole transferi daha kararlı ve uzun süreli olurken, anataz yapının yüzeyinde oksijenin absorpsiyonu daha iyidir [28-29].

Sonuç olarak TiO₂ yarıiletkenin bant aralığı enerjisine eşit veya bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarıldığında ($\lambda > 350$) valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur, valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalizin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\bullet\text{OH}$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidanlardır ve birçok organik bileşeni, zararlı bakteri hücrelerini oksitlemek için kullanılabilirler [30-31].

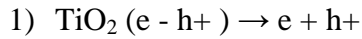
TiO₂ tozun ortamda iyi oksitlenebilmesi, fotokatalizör tozun partikül boyutu, spesifik yüzey alanı, kristal yapısı, ortamın nemliliği, ortamın sıcaklığı, bozunan bileşenlerin yapısı, ortamın asit derecesi gibi özelliklere bağlıdır [32-33].

4.3. Titanyumdioksit Fotokatalizör Sistemi

TiO₂/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji (hv) ile TiO₂ yüzeyinde elektron (e) ve hol (h⁺) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyindeki maddeler ile çeşitli reaksiyonlar vermesine dayanmakta ve temel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi TiO₂ içerisinde bir çift halde bulunan hol (h⁺) ve elektronlar (e) TiO₂ dışardan enerjiye (hv) maruz kaldığında elektron (e) iletken (conduction) banta geçer ve hol valans bantta kalır. Bu esnada oluşan reaksiyonlar Şekil 4.2’de gösterilmiştir [34].



Şekil 4.2. Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması (A indirgenebilir, B oksitlenebilir maddeler) [34].



e reaksiyonları;

- 2) $\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + e \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{OH}$
- 4) $\text{H}_2\text{O}_2 + hv \rightarrow 2 \text{HO}\cdot$

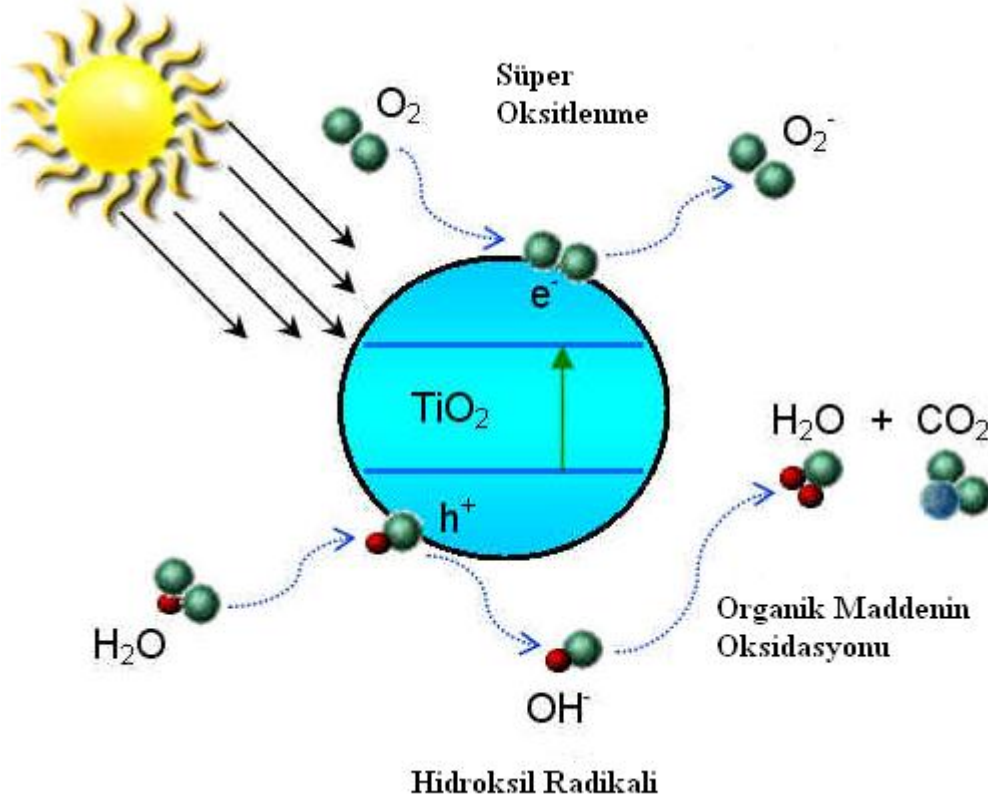
h⁺ reaksiyonları;

- 5) $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}^+$
- 6) $\text{OH} + h^+ \rightarrow \text{HO}\cdot$

İletken bantdaki elektron ve iletken bantta serbest kalan holler denklem 1'de verilen reaksiyon ile katalizör yüzeyinde hidroksil radikali ($\text{HO} \cdot$) oluşturabilirler. Titanyum dioksit bünyesinde gerçekleşen olaylar denklem 2-6'da ifade edilmiştir. Fotokatalitik sistemler, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü olarak tanımlanabilir. Bu dönüşüm sırasında hidroksil radikali oluşur. Bu radikal çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok organik kirletici maddelerle reaksiyona girerek organik maddelerin CO_2 'ye oksidasyonunda önemli rol oynar [34].

Bir çok yerde uygulama alanı bulmuş kendini temizleyen yüzey kaplamaları, iki yolla yapılmaktadır. Süper hidrofilik ve süperhidrofobik yüzeyler olarak ikiye ayrılmaktadır. Bir yüzeyin ıslanabilirliğinin tanımı su damlasının yüzeyle arasındaki kontak açısı 180° ve 0° arasında değişir. Aradaki kontak açısı 0° olan yüzeyde tamamen ıslanabilir olduğunu anlayabiliriz. Kontak açısı 180° olan yüzeyde ıslanmama durumu açıktır. Hidrofobik yüzey dediğimiz zaman 100° ve daha yüksek kontak açısına sahiptir. 100° ve 180° arasında değişir. Hidrofilik yüzeylerde bu kontak açısı 0° ye doğru düşmektedir [28].

Anataz TiO_2 UV ışığı ile etkileşime girdiğinde 1° nin altında açıyla su damlacığı yüzeyden süzülmemektedir. Yani bu durumda anataz TiO_2 hidrofilik özellik taşıdığı söylenebilir. Dahası anataz titanyum dioksit UV ışığı altındaki bakteri organik, inorganik malzemelerin birçok tipini oksitleyerek bozunmasını sağlamaktadır. Yarı iletkenler elektronik yapılarından dolayı, güneş ışığını absorbe eder ve valans bandını doldurur. Bu durumda iletkenlik bandı boştur. İletkenlik bandının düşük enerji düzeyi ve valans bandının yüksek enerji düzeyi arasındaki enerji farklılığına bant boşluğu enerjisi adı verilir. Band boşluğu enerjisine eşit yada daha yüksek enerji ile uyarıldığında valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçer e^- ve h^+ çiftleri oluşur, sonuç olarak süperoksitlenme denilen olay oluşur [28].



Şekil 4.3. Fotokatalizör TiO₂ mekanizması

Şekil 4.3' de fotokatalizör TiO₂ mekanizmasında görüldüğü gibi nemli ortamda fotoindirgen h⁺ ile su reaksiyona girer, oksitlenmiş radikaller oluşur, [•]OH hidroksil radikalleri, H₂O₂, HO₂ radikaller ortaya çıkarak ortamdaki organik moleküllerin bozunmasını sağlar [28,35-36].

Bu reaktif oksijen türleri organik moleküllerle veya bakterilerle etkileşime girecektir. Özellikle hidroksil radikalleri bakteri ve virüsleri inaktif duruma geçirmesi ayrıca organik maddenin oksitlenmesi için yüksek aktivite özelliğine sahiptir. TiO₂ fotokatalitik özelliklerinin etkisi ve antibakteriyel aktivitesi; bazı adımlara bağlı olarak gelişmektedir. Bu adımlar sonucunda elde edilecek filmin fotokatalitik verimi, TiO₂ nano partiküllerinin enerji ve kristal yapısına, titanyumdioksit partiküllerinin kararlı olarak kalabilmesine, görünür dalga boyu ışınlarının uyarılmasıyla elektron hole çiftlerinin oluşabilmesi, taşıyıcı halindeki elektron hole çiftlerinin indirgenmesi oluşturulan filmin porozitesine, nano partiküllerinin ve filmin boyut ve morfolojik yapısına, kaplanılan malzemenin özelliğine bağlıdır [34].

4.4. TiO₂ Fotokatalizörün Kullanım Alanları

TiO₂ çok iyi bir yarı iletken olmasından dolayı çeşitli özellikleri vardır ve bu özelliklere bağlı olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Bunların başında, ultraviyole ışığa (UV), floresan ışığına ya da güneş ışığına maruz kaldığı zaman kimyasal reaksiyona girerek ayrışmasından dolayı aktif oksijen yapı açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan aktif oksijen yapı içerisinde organik bileşenlerin (VOC) oksitlenmesi, bozundurulması, bakterilerin yok edilmesi, yüzeydeki kirlilik ve lekelerin temizlenmesi ve havanın istenmeyen kokulardan arındırılması gibi özelliklere sahiptir [26]. Özellikle TiO₂ in anataz yapısı kendi kendini temizleyen, dezenfekte eden ve kullanıldığı mekanın havasını temizleyen bir sistemdir [28]. Bu özelliğe sahip olmasından dolayı evlerdeki, binalardaki duvar ve yer karolarından, televizyon ekranlarına ayrıca günlük hayatta kullanılan araçlara, yol işaretlerine, organik kirlenme ve bakteri etkisine maruz kalan başka her türlü yüzeyde uygulanabilirliği araştırılmaktadır [28].

Günümüzde ve ilerisi için geliştirilmesi beklenen diğer ürünler yol aynaları, mutfak banyo iç mekan döşemeleri, seramik karolar, çatı kiremitleri, alüminyum kaplama panelleri, çeşitli mobilya ürünleri, mimari camlar ve aynalar, araç ve pencere camları, optik mercekler, kontak lensler, yemek servis kapları, mutfak kapları mimari boyalar ve kaplamalar, buğulanmayı önleyici filmler ve kaplamalardır [46].

TiO₂ toksik olmayan ve doğal bir malzeme kimyasal kararlılığa sahip, uygun maliyet, güneş ışığı altında katalitik özelliğini kaybetmeksizin devam eden fotokatalitik özelliğe sahiptir. Ayrıca TiO₂ fotokatalizör olarak; kimyasal reaksiyona girdiğinde açığa çıkardığı bileşikleridir. Bu sebeple son zamanlarda yarı iletken maddelerin kullanımı aromatik ve haloaromatik zararlı organik bileşikler ve diğer organik kirlilikleri parçalayabilmelerinden dolayı artmıştır [47].

Gün ışığında kendini temizleme özelliğine sahipken, aynı zamanda antibakteriyel özelliği sayesinde hastane odaları, oteller, restaurant, mutfaklar, mağaza, kreş, okul, ofis vb. iç mekanlarda kullanılabilir. Ayrıca güneş enerjisinin dönüşümünde, güneş pillerinde de kullanılmaktadır [48-49].

Çeşitli yüzeylerde TiO_2 filmi oluşturmak kaplama ve aktivasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. İlk kaplama aşaması titanyumun çeşitli yüzeylere tutturulması ile gerçekleşirken ikinci aşamada ise yüzeylere tutturulmuş titanyumun oksitlenerek TiO_2 oluşturulmasıyla aktivasyonu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı pek çok araştırma yüzey kaplama metotları geliştirilerek fotokatalitik arıtma veriminin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bunlar arasında daldırma kaplama, sol-gel metodu, teflon reaktörde film oluşturma, katalitik buhar yöntemi ile oksit tabakası oluşturma, elektrokimyasal, termal, elektroforetik, spray kaplama, lazer kaplama, hidrotermal kaplama geliştirilen kaplama yöntemlerdir [34].

Sonuç olarak titanyumdioksit toksik olmaması, oksitlenme yatkınlığı, kararlı bir yapı olmasından dolayı ayrıca her türlü yüzeye uygulama kolaylığı olmasından dolayı birçok alanda kullanılmakta ve çalışılmaktadır.

4.5. TiO₂ Hakkında Yapılan Bazı Çalışmalar

Titanyum dioksit, fotokatalizör olarak son otuz senedir suda ve havadaki organik bileşenlerin yok olması için çalışılmaktadır. TiO₂ fotokatalizörün özellikle anataz kristal yapısı, 385 nm altında dalga boyu ile güçlü oksitlenme gücüne sahip olduğundan dolayı çalışılmaktadır. Fotokatalitik süreç boyunca hidroksil radikalleri, hidrojen peroxide, süperoksit gibi reaktif oksijen türleri oluşturmaktadır. Bu reaktif oksijen türleri çeşitli zararlı hücreleri parçalama özelliğine sahiptir [37].

İlk kez 1985'te Matsunaga and arkadaşları TiO₂ fotokatalizörün suda bakteri hücrelerini öldürdüğünü yayınlamıştır [43]. O zamandan beri birçok araştırma TiO₂ fotokatalizörün bakteri hücrelerini öldürmesi adına yapılmıştır. Bu durumda önemli olan bakterinin yapısının incelenmesi adına önemli araştırmalar yapılmıştır. Matsunaga'nın önceki çalışmalarında, titanyum dioksitle işlem gören zararlı bakteri hücrelerinin koenzim yapısının direk oksitlenmesiyle zararlı bakteri hücrelerinin solunum aktivitesindeki azalma olduğu gözlenirken [38-39], son zamanlardaki çalışmalarında zararlı hücre yapısının yok olmasından kaynaklı bakteri ölümlerinin olduğu açıklanmıştır [40-41].

Diğer yapılan birçok çalışmada, bakteri virüs ve kanser hücrelerini inaktif hale getirebilme özelliğine sahip TiO₂ fotokatalizör suda toksit halde bulunan yapıları da parçalayabilme etkisine sahiptir ancak dezavantajı güçlü ışık altında bu yapıları parçalayabilme özelliğinden dolayı TiO₂ bakır iyonlarıyla katılandırılarak zayıf UV ışığı altında da bu etkinin gerçekleşebileceği çalışılmıştır. Bu çalışma ince film şeklinde yapılarak kendini temizleme etkisine sahip ve bakterilerin yok olmasını zayıf ışık altında gerçekleştirebilmiştir [42].

Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda antibakteriyel etki ile ilgili *E. coli* ve *B. megaterium* yaşayan bakterinin UV ya da gün ışığı ortamında parçalanmasına dair çalışmalar yapılmıştır. Antibakteriyel özelliği olarak titanyumdioksit seramik, polimer, tekstil, boya, emaye gibi birçok malzemede çalışılmış ve geliştirilmektedir. [43,44-45].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın öncelikli amacı, orijinal olarak kullanılan TiO_2 katkılandırılarak, güneş ışığı ve UV ışığında organik parçalama etkisinin artırılması olurken güneş ışığı, UV ışığına sürekli maruz kalacağını düşündüğümüz iç ve dış mekan inşaat boyalarında kullanılabilirliğini test etmektir. Orijinal TiO_2 tozun katkılandırılması sonrasında, orijinal tozla kıyaslanmış ve daha iyi temizleyebilme etkisinin sağlandığı görülmüştür. Katlılı TiO_2 toza modifiye toz denilmiş, TiO_2 ve modifiye toz fotokatalitik açıdan kıyaslanması amacıyla birçok test aşamasından geçirilmiştir.

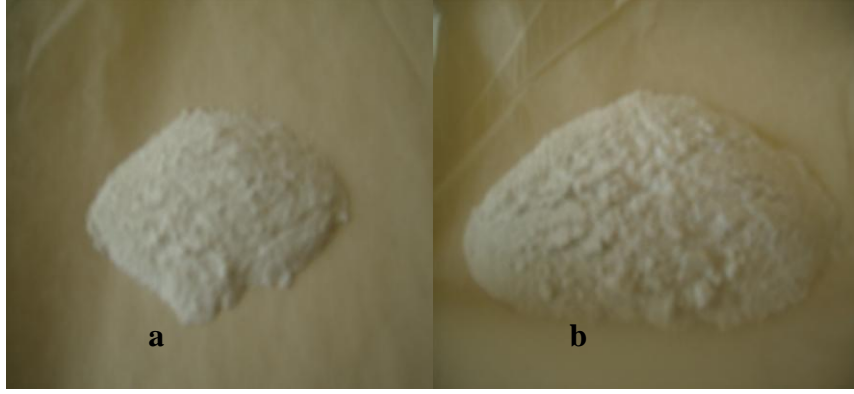
Öncelikli olarak yapılan çalışma modifiye toz ve TiO_2 tozun birçok test yöntemiyle kıyaslanması olmuştur. Birinci olarak modifiye ve titanyum dioksit toz, sıvı ortam içerisinde belli sürelerde ışık altında bekletilerek kirlilik testinin yapılması olmuştur. Boya yüzeyine kaplama yapılacağından dolayı elde edilen yapının homojen dağılım göstermesi topraklanmaması gerekmektedir. Bu nedenle iki tozun sedimentasyon testi yapılmış buna bağlı olarak sistemin kararlı kalabildiğini doğrulamak açısından zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. Modifiye toz ve TiO_2 toz yüzey alanı ve tane boyut dağılımı ölçülerek hangi yapının boya yüzeyinde daha iyi etki gösterdiği gözlenmiştir. tozun yüzey alanı ve tane boyut dağılımı ölçümlerinde modifiye ve TiO_2 tozun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss Evo 50) görüntüsünden yararlanılmıştır. Ayrıca fotokatalitik özelliği gösteren anataz TiO_2 faz analizi X-ray difraktometresi (XRD, Rigaku-Rint 2200) ile gerçekleştirilmiştir. TiO_2 toz ve modifiye toz alkol ortamında, metilen mavisi (organik kirletici) ile kirletilerek belli sürelerde güneş ışığında bekletilerek karşılaştırılmıştır.

İkinci olarak yapılan çalışmadaki amaç, TiO₂ ve modifiye toz alkol ortamında % ağırlıkça farklı oranlarda dağıtılarak, en düşük miktarda toz kullanımı ile en iyi etkinin sağlanması için ışık kaynağı altında kirlilik ve UV spektroskopisi ile kolorimetrik analiz testlerine tabi tutulmuştur.

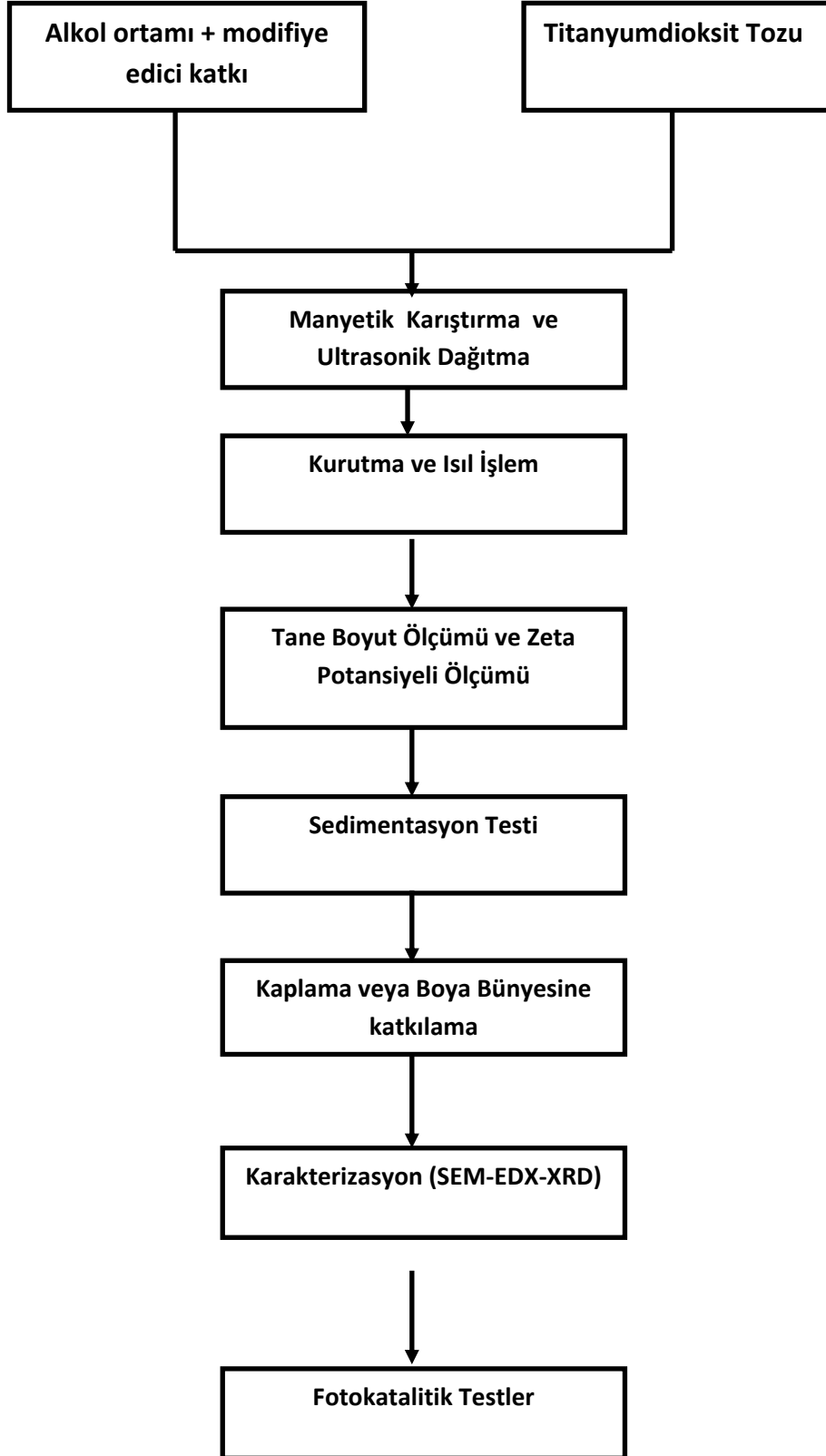
Kolloidal kaplamanın boya yüzeyine iki şekilde uygulaması yapılmıştır. İlk olarak alkol ve bağlayıcı ortamında belirlenen ağırlıkça orana bağlı olarak, hem iç ve dış mekan boya yüzeylerine kaplama yapılmış hem de dış cephe boya bünyesine katkılama şeklinde uygulaması yapılmıştır. Uygulanan boya yüzeylerine organik kirletici olarak metilen mavisi kullanılmış, kirletilen yüzey özelliğine göre belirli sürelerde ışık kaynağında tutularak kolorimetrik analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. Tozun ve boyanın kimyasal analizleri ve yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu ve EDX analizi ile yapılmıştır.

5.1. TiO₂ Modifikasyonu ve Kolloidal Hale Getirilmesi

Oda sıcaklığında, alkol ortamında Degussa P-25 TiO₂ orijinal toz çökmeyecek şekilde kolloidal hale getirilmiştir. Degussa P-25 TiO₂ yapısını katkılıandırmak için silis (Si) kaynağı kullanılarak, TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak amaçlanmıştır. Isıl işlem sonrası kolloidal yapı içerisindeki tozun daha iyi disperse edilmesi ve kararlı kalması amacıyla manyetik karıştırıcı kullanılarak tozun ultrasonik dağıtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kolloidal yapının 1 gün süre ile etüvde kurutma işlemi yapılmış ve öğütülmüştür. Katkılı toz 600°C üzeri sıcaklıkta ısıl işlem görmüş ve yapı tekrar istenen boyuta öğütülmüştür. Şekil 5.1'de gösterilen öğütme işlemi sonrası orijinal ve modifiye toz kolloidal hale getirilmiş, ultrasonik karıştırma işlemi yapılarak tozların daha iyi disperse olması sağlanmıştır. Şekil 5.2'de toz prosesi ve boya ile etkileşimi açısından yapılacak aşamalar akım şeması olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Isıl işlem sonrası elde edilen modifiye-toz (a) orijinal-toz (b)



Şekil 5.2. Toz prosesi ve boya ile etkileşimine bağlı akım şeması

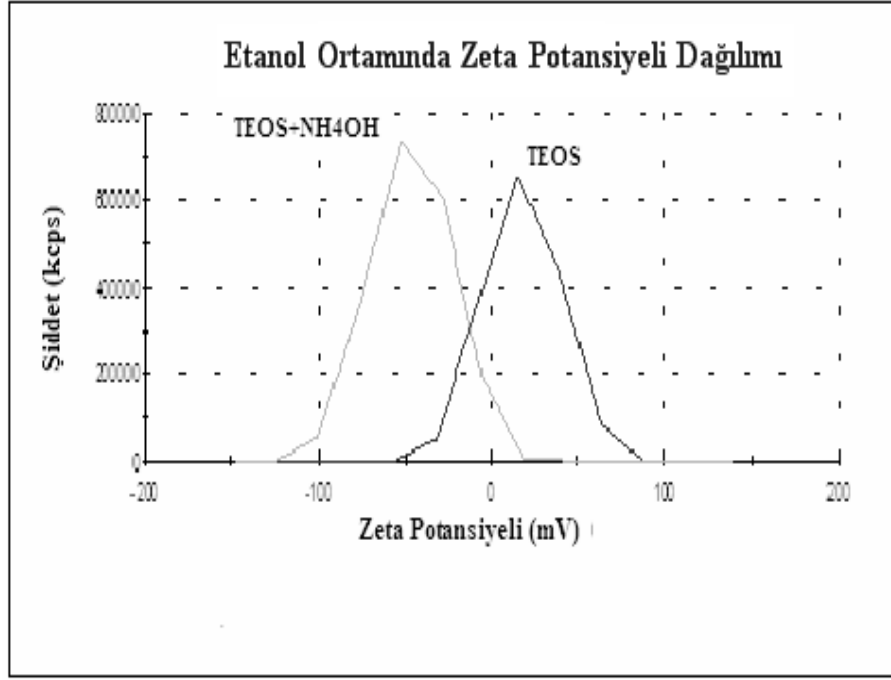
5.2. Katkılı (TS) ve Katkısız (T) TiO₂ Tozların Kolloidal Prosesi

Emülsiyon sistemlerde partikülü çevreleyen sıvı, Stern ve difüzyon tabakası olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Difüzyon tabakası içerisindeki iyonlar ve partiküller kararlı bir yapı oluşmaktadır. Partikül uygulanan voltajla ya da yer çekiminin etkisiyle Brownian hareketini gerçekleştirerek hareket ettiğinde iyonlar da partikülle birlikte hareket eder. Belli bir uzaklıkta iyonlar hareket edemez hale gelir ve bu yüzey kayma düzlemi olarak adlandırılır. Kayma düzleminde oluşan potansiyelle ise zeta potansiyeli dağıtıcı ortam ve partikül yüzey özelliklerine göre değişen bir değere sahiptir. Voltaj uygulandığında yüklü partikül sabit hızla sıvı içinde hareket edecektir. Bu durum elektroforoz olarak adlandırılmaktadır. Zeta potansiyelinin şiddeti sistemin kararlılığı hakkında bilgi verir. Sistemdeki bütün partiküller negatif ya da pozitif zeta potansiyel değerine sahipse birbirini iterek sistemi kararlı hale getirir. Diğer yandan düşük zeta potansiyel değerine sahip partiküller birbirini itecek kadar yeterli kuvvete sahip olmadığından bir araya gelerek flokülasyonu meydana getirirler.

Zeta potansiyelini etkileyen etkenler genel olarak pH, iletkenlik, bileşenlerin miktarıdır. Dağıtıcı ortamdan daha doygun olan katı faz sedimentasyona sebep olacaktır. Genellikle kararlı süspansiyonlar en az + 30 ya da - 30 mV zeta potansiyel değerinden büyüktür [54].

Şekil 5.3’de görüldüğü gibi silis kaynağı ilavesi ile tozun zeta değeri düşüken (25mV) NH₄OH katkısı ile bu değer 50 mV’ a çıkmaktadır. Bu değer ortamda kararlı kalabilmesi için iyi bir değerdir.

Hazırlanmış olan orijinal titanyum dioksit yani T kodlu tozun ve modifiye edilmiş TiO₂ tozun kodlu tozun alkol ortamında sedimentasyon deneyi yapılmıştır. Şekil 5.4’de görüldüğü gibi alkol ortamında disperse edilmiş TS tozun çökme durumunun olmadığı gözlenmiş olup, kaplama uygulamalarında kullanılabilmesi görülmüştür. Alkol ortamında dağıtılan toz partiküllerinin kararlılığı önemlidir. Kullanılacak tozun floküle olması istenmemektedir. Sedimentasyon deneyi yapılan TS kodlu tozun kararlı olarak yapıda kalabildiğini doğrulamak amacıyla zeta potansiyeli ölçümü alınmıştır. Bu durumda yapılan sedimentasyon deneyi ve zeta potansiyeli değerleri birbirini doğrulamaktadır.



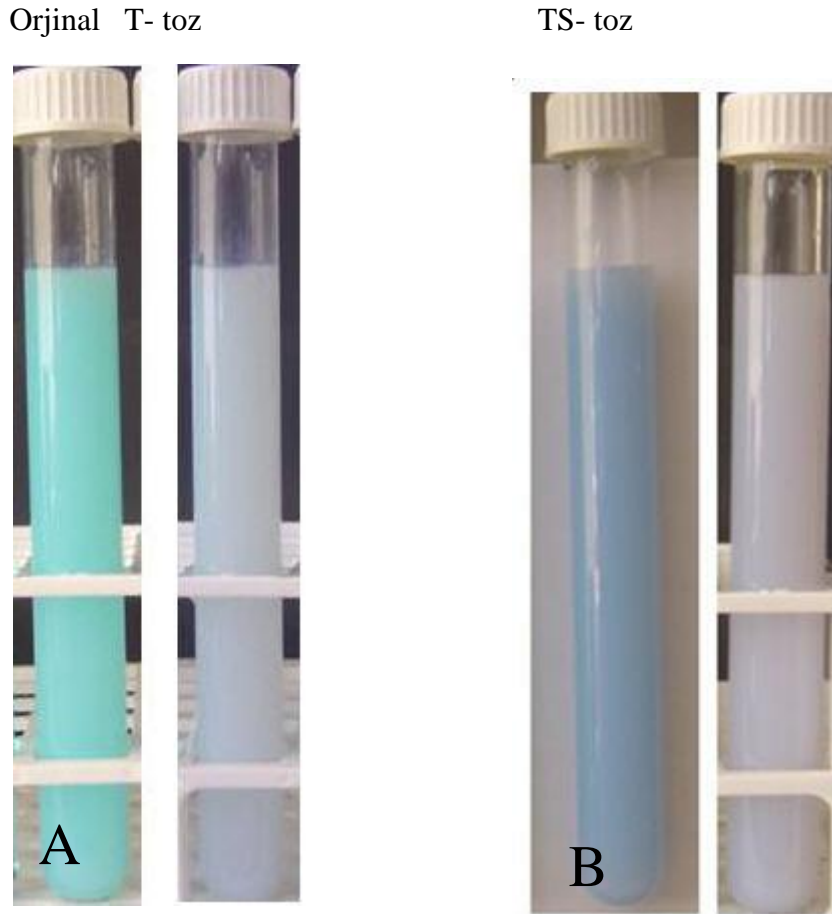
Şekil 5.3. TS tozun TEOS ve NH₄OH katkısından sonraki zeta potansiyeli değerleri



Şekil 5.4. Alkol ortamında disperse edilmiş TS toz başlangıç hali (a) 7 gün sonra (b)

5.3. Fotokatalitik Testler

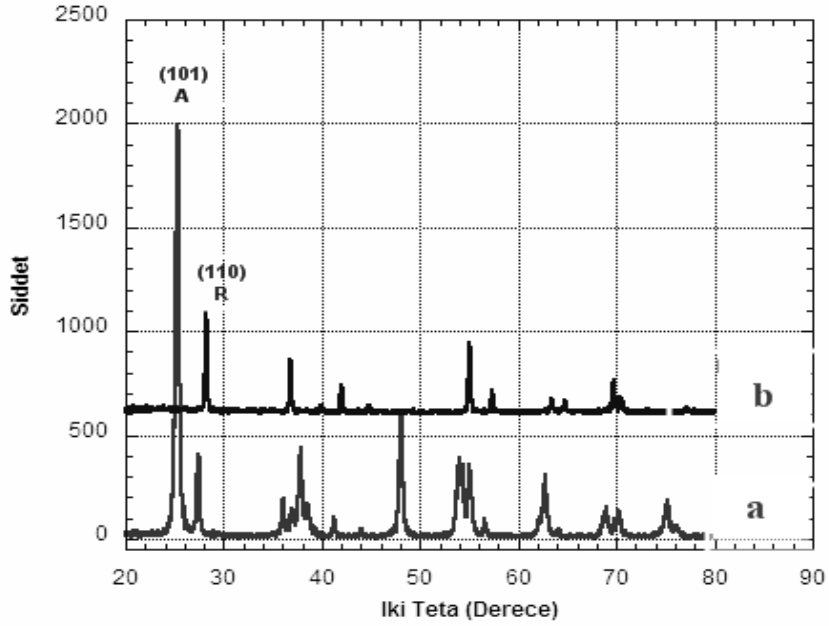
Cam tüpler içerisine aynı miktarda katılan orijinal TiO_2 tozu (T kodlu) ve ısıl işlem görmüş modifiye TiO_2 (TS) tozu alkol ortamında dağıtıldıktan sonra aynı miktarda metilen mavisi ile kirletilerek belli sürelerde gün ışığı altında bekletilmiştir. Işık kaynağının etkisi altında modifiye toz çok daha kısa süre içinde organik yapıyı parçalama etkisini göstermiştir. Şekil 5.5’de görüldüğü üzere UV lamba etkisi altında orijinal T kodlu toz 20 dakika sonra eski haline dönerken TS kodlu toz ilk 5 dakika içinde eski haline geri dönmektedir. İki sıvı ortam arasında renk farklılığının olmasının sebebi titanyum dioksit yapısına ilave edilen katkıdan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.5. Fotokatalitik test (a) orijinal titanyum dioksit tozu ve 20 dk gün ışığı sonrası (b) modifiye titanyum dioksit 5 dk gün ışığı sonrası

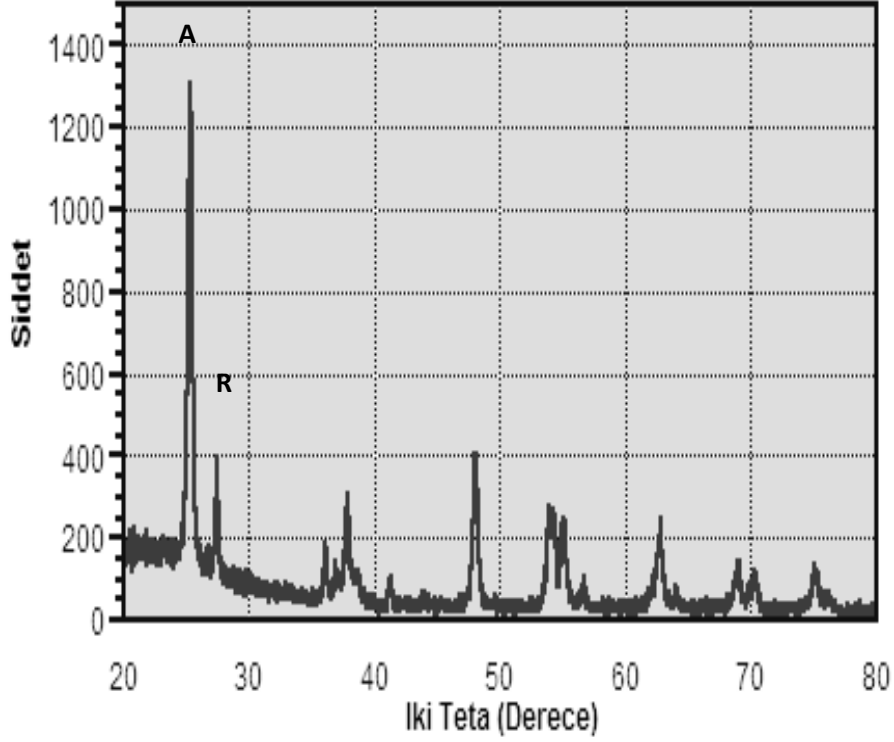
5.4. Tozun Karakterizasyonu (XRD, EDX, SEM)

T kodlu orijinal TiO_2 tozun X ışınları difraktometresi ile faz analizi yapıldığında Şekil 5.6.a'da orijinal tozun anataz yapının $20-90^\circ$ açıları arasında $2^\circ/dk$ hızla yapılmıştır. ancak şekil 5.6.b'de görüldüğü gibi $600^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıkta toz ısıtılmış ve tamamen rutil faza dönüşmüştür.



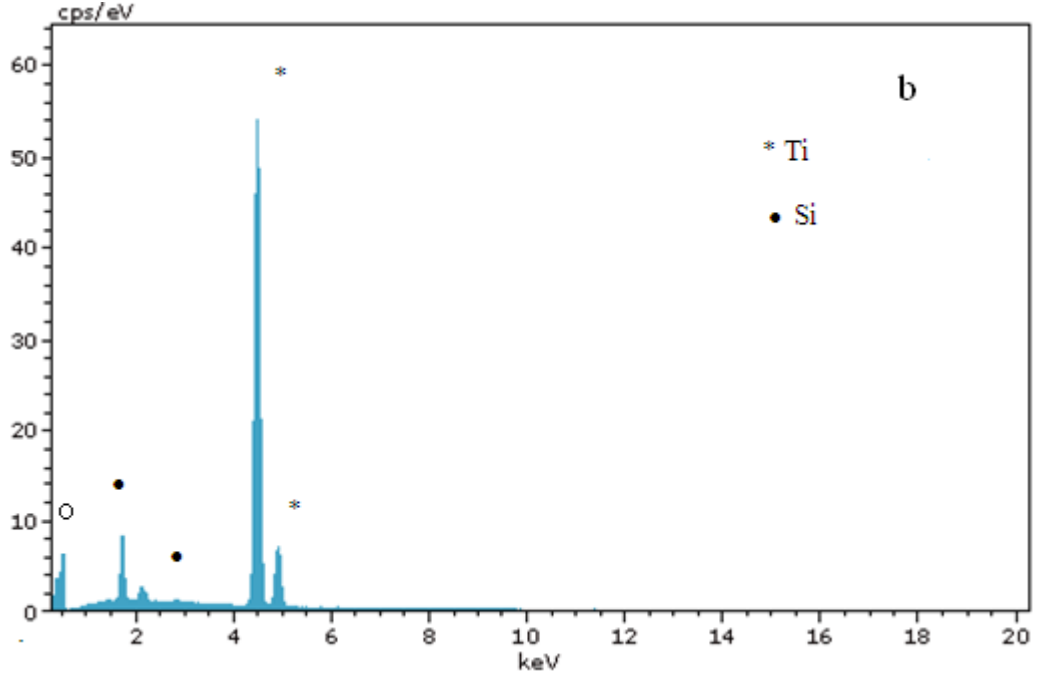
Şekil 5.6. Isıl işlem öncesi orijinal toz (a) Isıl işlem sonrası XRD grafiği (b)

Şekil 5.7'de TS kodlu tozun silis ilavesi ile katkılandırılarak elde edilen yapının ısıtılmış sonrası XRD analiz sonucu görülmektedir. Modifiye toz $950^\circ C$ 'de ısıtılmış görmesine rağmen hala anataz faz yapısını korumaktadır. Silis katkısının kullanılması, yapı kararlılığını korumak, fotokatalitik etkiyi arttırmak ve ısıtılmış maruz bırakılacak birçok uygulama alanına yatkın olarak tozun kullanılabilmesini göstermektedir. İnşaat boya yapısında yüksek sıcaklıkta ısıtılmış görmesi durumu olmasa da, yüksek sıcaklıkta yapısını korumasından dolayı birçok alanda örneğin seramik, karo, vitrifiye ürünlerin kaplamalarında kullanılabilmesi gibi günümüzde birçok yerde kullanılan beyaz eşyaların toz boya kaplamalarında da kullanım alanı bulmuştur.



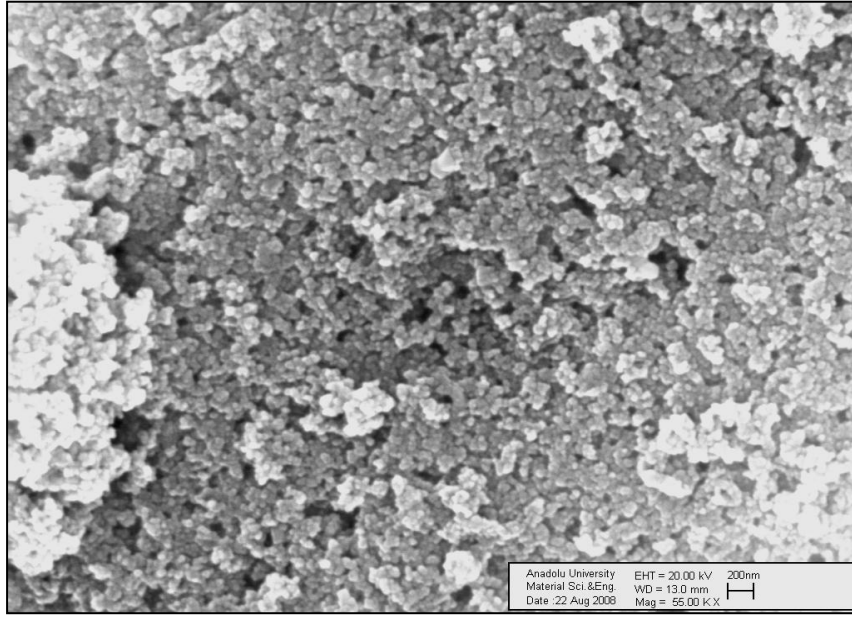
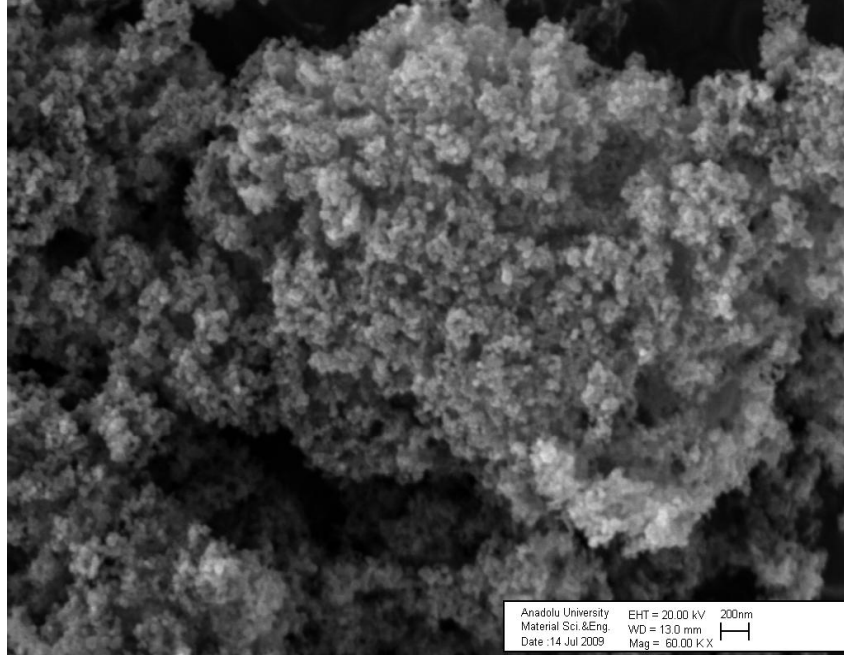
Şekil 5.7. TS tozun 950°C ısıt işleminin sonrası XRD analizi

Şekil 5.8.a'da görüldüğü üzere EDX analizi sonuçlarından orijinal tozda saf olarak sadece TiO_2 piki oluşmuş, Şekil 5.8.b'de ise TS kodlu toz yapısında, titanyum dioksit'e ek olarak silis kaynaklı katkı yapılmasından dolayı Ti-Si pikleri oluştuğu gözlenmektedir. Ti Si pikleri dışında numunenin iletkenliğinin sağlanması için yapılan Au-Pd kaplama yapıldığından dolayı Au piklerine rastlanmaktadır.



Şekil 5.8. Isıl işlem görmüş tozun EDX Analizi T-toz (a) TS-toz (b)

Şekil 5.9.a'da T kodlu tozun tane boyutunun 30 nm civarı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.9.b'de 55000 büyütmede TS kodlu tozun ısıl işlem görmüş olmasına rağmen hala orijinal tozla aynı tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.9. Isıl işlem görmüş tozun SEM görüntüsü T-toz (a) TS- toz (b)

5.5. Boyada Kaplama Olarak TiO₂ Tozun Uygulanması

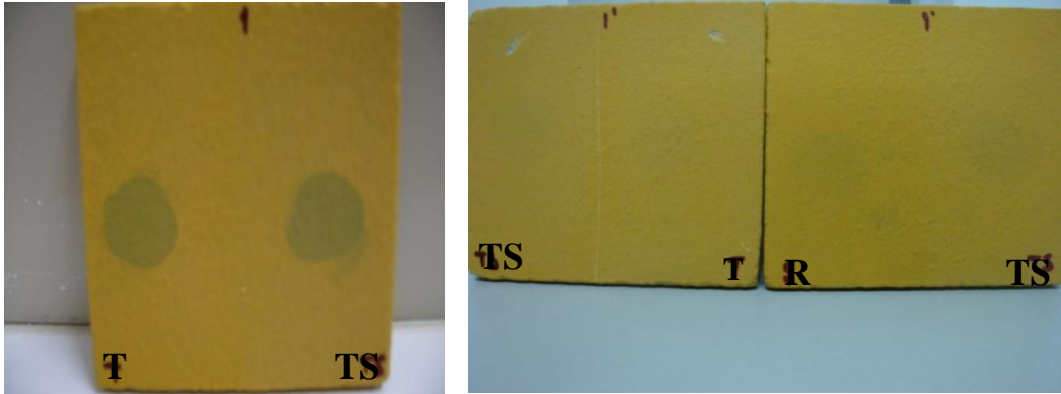
Bu çalışmada TiO₂ tozun uygulanması organik boya ortamında en iyi fotokatalitik etkisinin alınması amaçlanmıştır. Bu amaçla iki yöntemle boyaya fotokatalitik özellik kazandırılmıştır. Hem boya yüzeyinde kaplama yapılarak güneş ışığı veya UV ışığına direk maruz kalması sağlanmış, hem de boya bünyesine diğer bileşenler ile dahil edilerek boya bünyesinde kararlı bir yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Öncelikle T-TS kodlu toz organik boya yüzeyinde ağırlıkça %1.6, %2, %3, %4 ve son olarak %5 oranlarında uygulanmış ve en iyi fotokatalitik aktivitenin ağırlıkça %5 olduğu kaplama sürenin ise 60sn olduğu belirlenmiştir. Bu şekilde TS kodlu tozun yüzeye uygulamada en iyi etkisi için uygulama miktarı ve süresi temin edilmiştir.

Toz kaplama öncelikle iç cephe boyada uygulanmış olup sonrasında dışarıdaki ortama daha dayanıklı olması açısından, dış cephe boyanın yüzeyine kaplama yapmak üzere bağlayıcı ortamında uygulanmıştır.

5.5.1. Alkol Ortamında Yüzeye Kaplama

Orijinal titanyum dioksit T kodlu toz ve modifiye titanyum dioksit TS kodlu toz, boya yüzeyinde farklı miktarlarda denenmiş olup, en az konsantrasyonla en iyi sonucu almak için testler yapılmıştır. TS ve T tozun homojen dağıtıldığında, kolloidal yapı elde edildiği ve çökme problemi ile karşılaşmadığı için alkol ortamı tercih edilmiştir. Betopan üzerine uygulanan iç cephe clear baz (TiO₂ yapısında olmayan) boya etüvde kurutulmuştur. Kuru boya yüzeyi elde edildikten sonra T-TS kodlu toz kolloidal halde boya yüzeyine kaplanmıştır. Sırasıyla ağırlıkça %1.6, %2, %3, %4, %5 oranlarda ve 30, 60, 90 sn kaplama süresi tutulmuştur. En az miktarda fotokatalizör kullanarak güneş ışığında organik kirletici olarak kullanılan metilen mavisinin en kısa sürede temizlenmiş olması amaçlanmıştır.

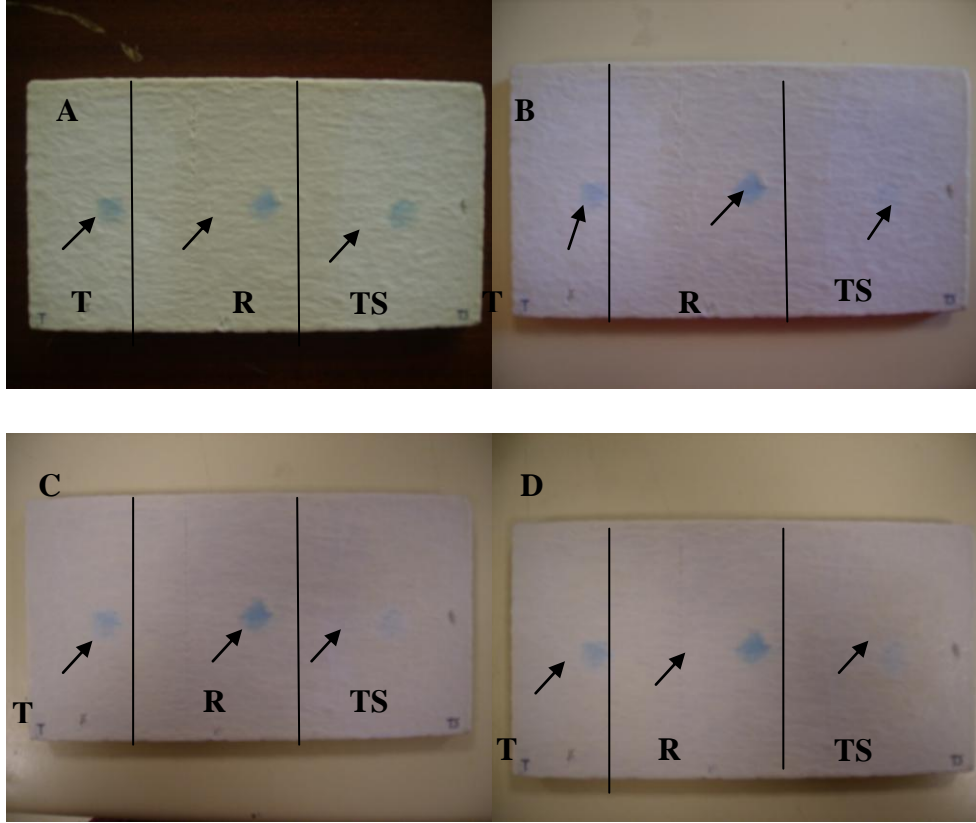
T-TS kodlu tozu yüzeye kaplama yöntemiyle uygularken ve konsantrasyonu % 3 ve % 3'den daha düşük oranlarda kullandığımızda istediğimiz etkiyi alamamızın sebebi tozun 30 nm civarı olmasından dolayı boya bünyesindeki mikron boyutundaki bileşenler arasında çekim kuvvetinden dolayı sıkışıp kalması ve güneş ışığını absorbe edememesi sonucu fotokatalizör özelliğini gösterememesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum ağırlıkça % 1,6 miktarda 60 sn uygulama Şekil 5.10.'da gösterilmiştir. Şekil 5.10.a'da boya yüzeyine TS ve T kodlu toz kaplama yapıldıktan sonra metilen mavisi ile kirletme işlemi yapılmış, Şekil 5.10.b'de ise 2 gün güneş ışığı altında tutularak gözlem sonucunu göstermektedir. Şekil 5.10.b'de görüldüğü gibi modifiye kaplamanın orijinal toz kaplama ve referans alınan örnek arasında temizlenme durumunda da farklılık görülmemektedir



Şekil 5.10. Ağırlıkça % 1,6, 30sn kaplama(a) 2gün güneş ışığından sonra (b)

Şekil 5.11'de alkol ortamında ağırlıkça % 5 miktarda 60 sn kaplama süresi tutulmuş örnekler görülmektedir. Şekil 5.11.a'da uygulanmış yüzey üzerine kirletilme işlemi yapılmış olup, Şekil 5.11.b'de 20 dk güneş ışığı altında yüzeydeki kirliliğin temizlenme aşaması sonrası görülmektedir. TS kodlu tozun ilk 20 dakika içinde T kodlu ve referans olarak alınan (R) boya örneğine göre çok daha iyi etki gösterdiği görülmüştür.

Şekil 5.11.c'de kaplama yapılan örneğin 1 saat UV ışığı sonrası ve son olarak Şekil 5.11.d'de 1 saat 30 dk sonrasında göstermektedir. Burada görüldüğü gibi TS kodlu örneğin, T kodlu kaplama ve referans boya örneğine göre daha iyi fotokatalitik etki sağladığı görülmüştür.



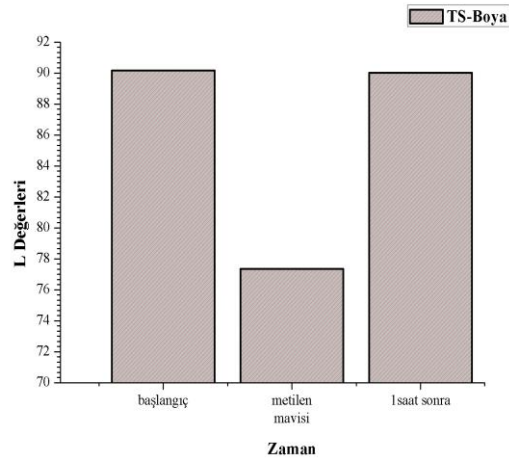
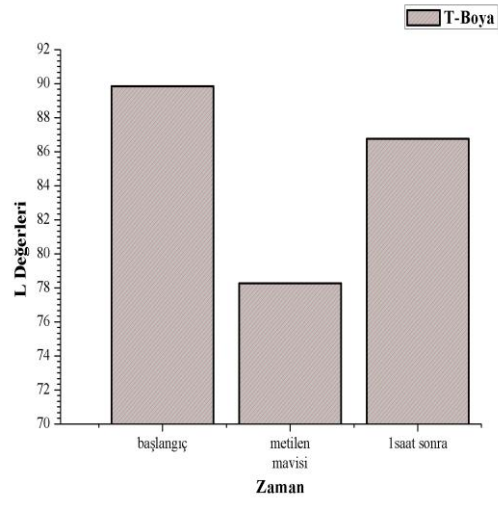
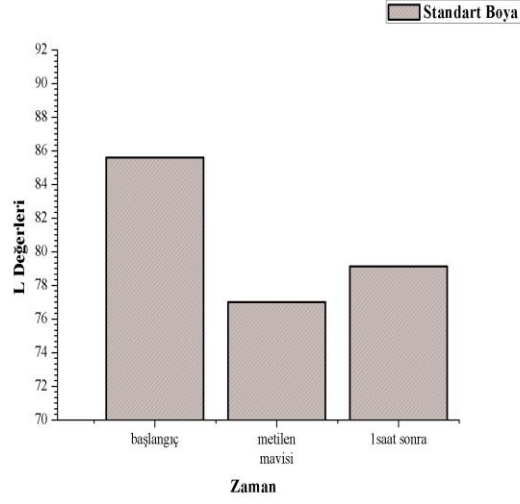
Şekil 5.11. Ağırlıkça %5 T-TS kaplama- referans boya (a), 20dk gün ışığından sonra (b)
1 saat UV ışığından sonra (c), 1 saat 30dk UV ışığından sonra (d)

5.5.2. Alkol Ortamında Kaplanmış Örneklerin Kolorimetrik Analizi

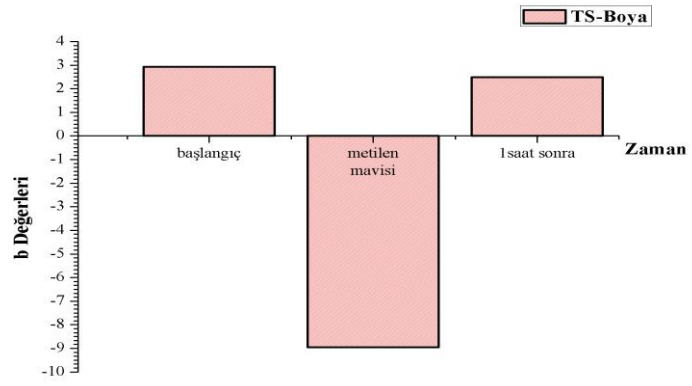
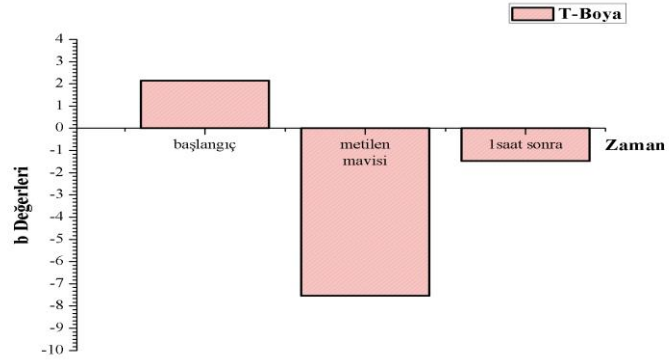
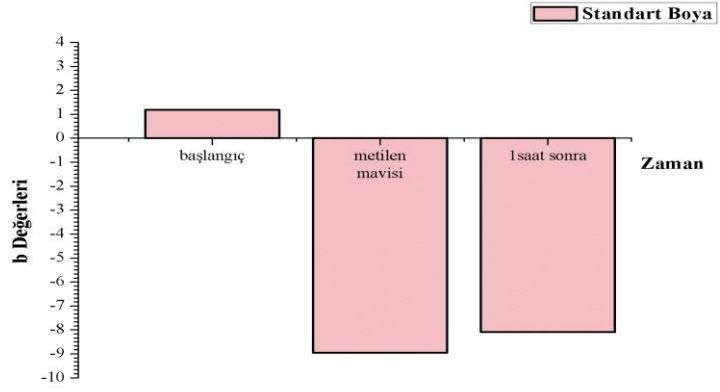
T, TS kodlu ve referans alınan boya örneklerinin kolorimetrik analizleri UV spektrofotometre (minolta Spektramagic) ile alınmıştır. L değerleri parlaklığı, b değerleri (+) sarı, (-) maviliği, a değerleri ise (+) yeşil, (-) kırmızılığı göstermektedir. Bu nedenle uygulanan boya yüzeyi beyaz olduğu ve kirletici olarak metilen mavisi kullanıldığı için TS-T ve referans boyalar arasındaki L ve b değerleri arasındaki fark dikkate alınmıştır. L ve b değerleri grafikleri incelendiğinde boyanın uygulandığı başlangıç hali referans alınmış ve yüzeyi kirletildikten sonra başlangıç haline ne kadar süre içerisinde döneceği gözlenmiştir.

Şekil 5.12’de alkol ortamında yüzeye kaplama yapılmış, sırasıyla referans-T-TS uygulanmış boya örneklerin L değeri grafikleri görülmektedir. Kirletilen temiz yüzeyin en kısa sürede başlangıç değerine dönmesi TS kodlu boyada gerçekleşmiştir. T kodlu boyada ise TS kodlu boyaya göre ilk bir saat içinde başlangıç değerine gelmediği gözlenmiştir. Bu TS kodlu boyanın daha hızlı temizleme özelliği olduğunu göstermektedir. Şekil 5.13’de ise sırasıyla referans T-TS kodlu boya örneklerinin b değerleri gösterilmiş olup, grafiklerdeki başlangıç haline ilk dönen değer TS kodlu boyada olduğu görülmektedir. Bu bakımdan L ve b değerleri grafikleri birbirini doğrulamaktadır. Sonuç olarak L ve b değerlerine bakıldığında TS kodlu toz boya daha hızlı temizleme özelliği sahiptir.

Bu şekilde betopan panellerin üstünde test edilmiş referans boya ve T-TS kodlu tozun kaplandığı boya örneklerinin yüzey görüntüleri L ve b değerlerini doğruladığı görülmektedir.



Şekil 5.12. Alkol ortamında kaplanmış Standart -T-TS-boya örneklerin L değerleri



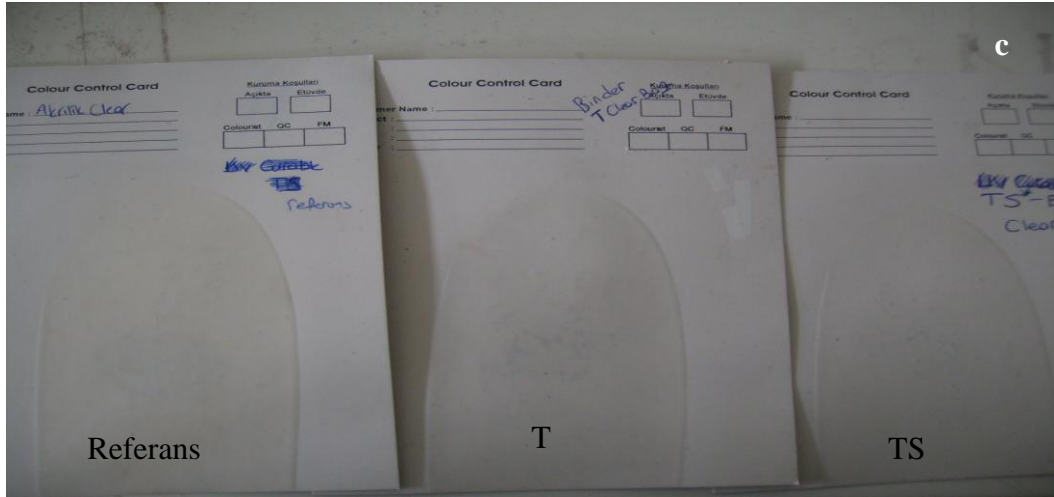
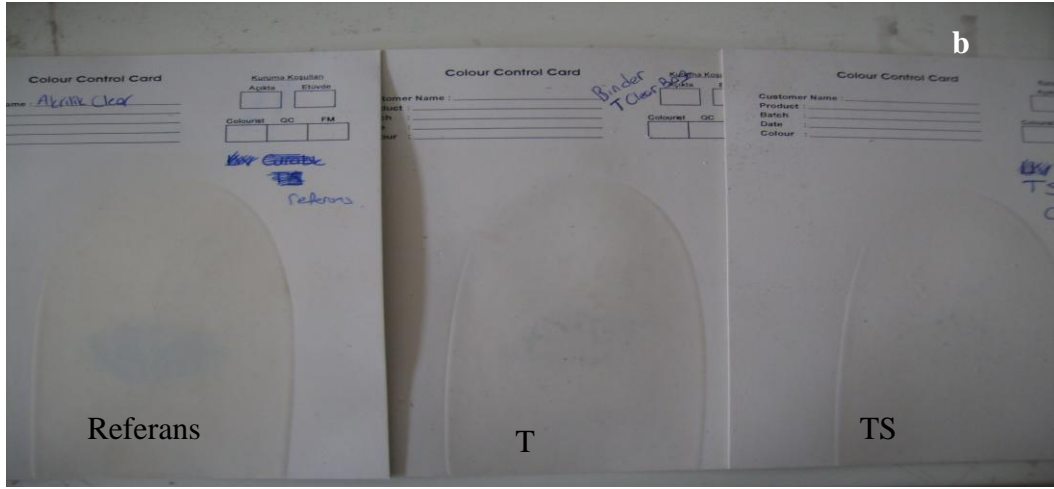
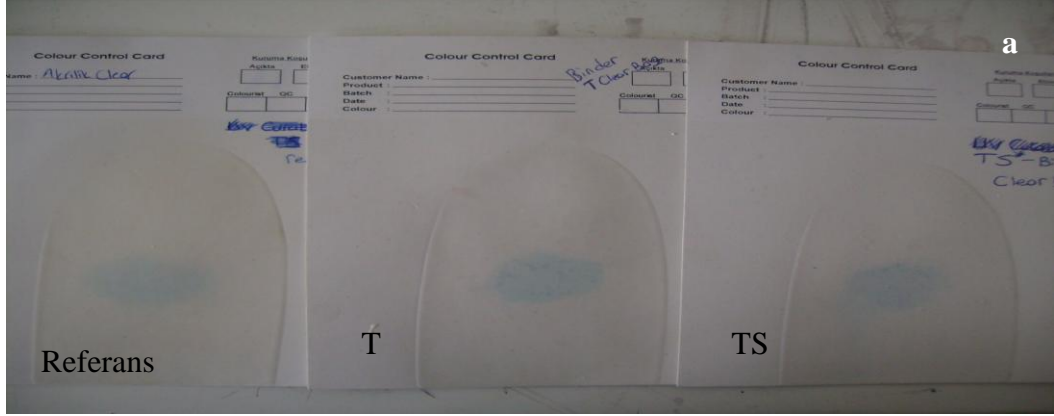
Şekil 5.13. Alkol ortamında kaplanmış Standart-T-TS-boya örneklerin b değerleri

5.5.3. Bağlayıcı Ortamında Orijinal TiO₂ ve Modifiye TiO₂ Tozun Yüzeğe Kaplanması

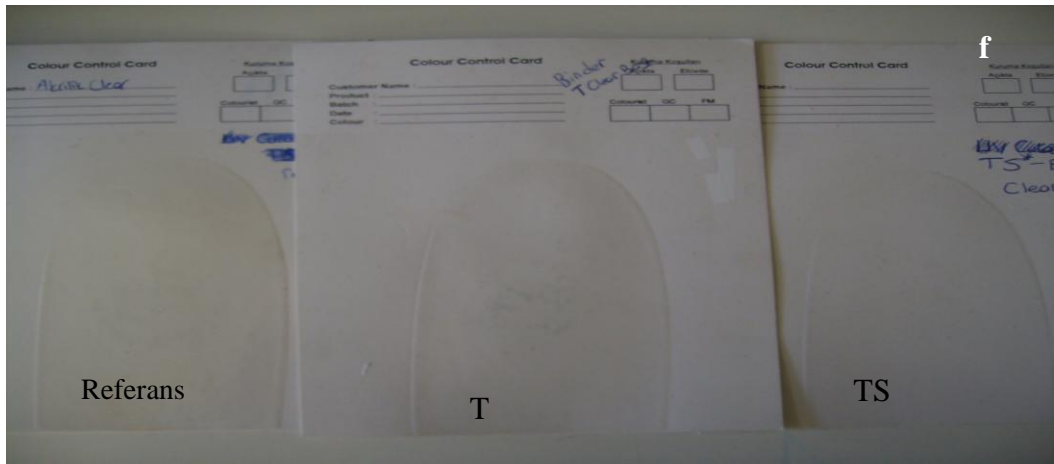
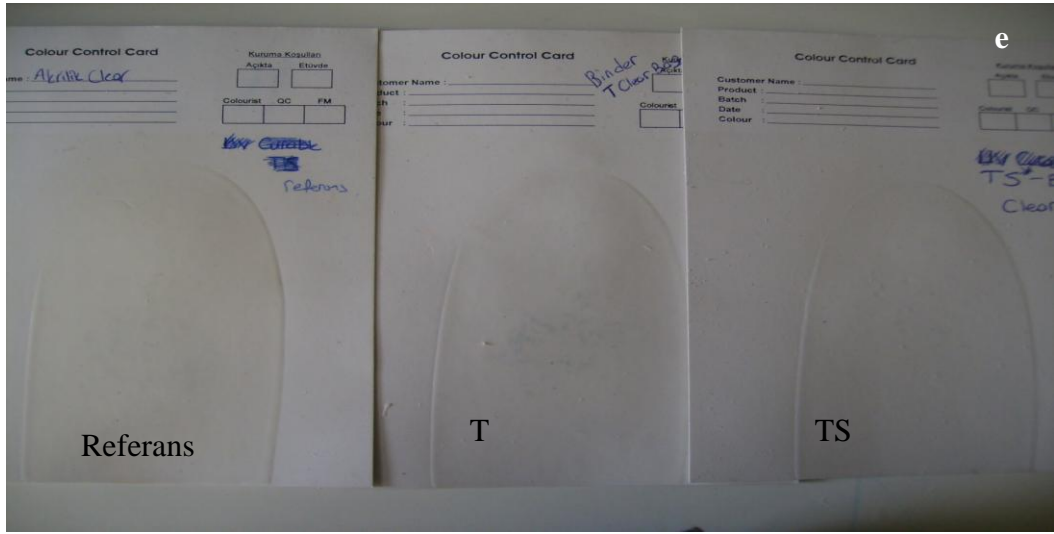
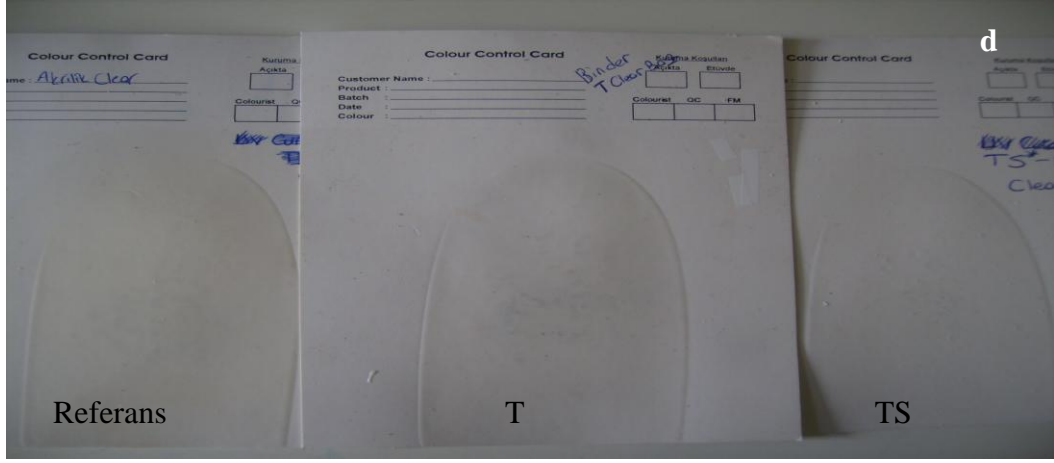
Terraco'da hazırlanmış dış cephe boyası kontrol panelleri üzerine uygulanmış ve etüvde kurutulmuştur. Dış cephe boyasının yüzeyine uygulanacak olan kaplamanın dış etkilere maruz kalacağı düşünülerek T-TS kodlu tozun yüzeyde sürekli aktif olarak kalabilmesi için N-300 isimli bağlayıcı içerisinde disperse edilmiş ve dış cephe boyası yüzeyine kaplanması yapılmıştır. Boya yüzeyindeki kaplama kurutulduktan sonra kirlilik testi için yüzeye metilen mavisi damlatılmış ve belli sürelerde güneş ışığında teste tabi tutulmuştur.

Şekil 5.14'de kaplama yapılmamış boya örneği referans koduyla, orijinal titanyum dioksitle kaplanmış olan boya örneği T koduyla, katkılandırılmış tozun uygulandığı boya örneği TS koduyla şekilde gösterilmiş olup sırasıyla 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 dakika sürelerde güneş ışığı altında tutulan örneklerin görüntüleri gösterilmiştir. Güneş ışığı sonrası görüntüleri alınmış TS-T ve referans kodlu örnekler sırasıyla kolorimetrik değerleri alınarak karşılaştırılmıştır.

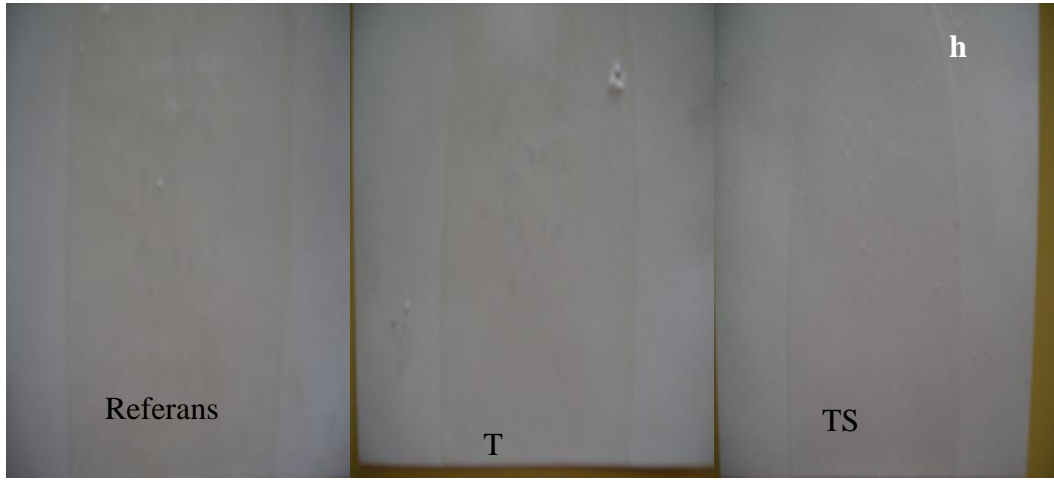
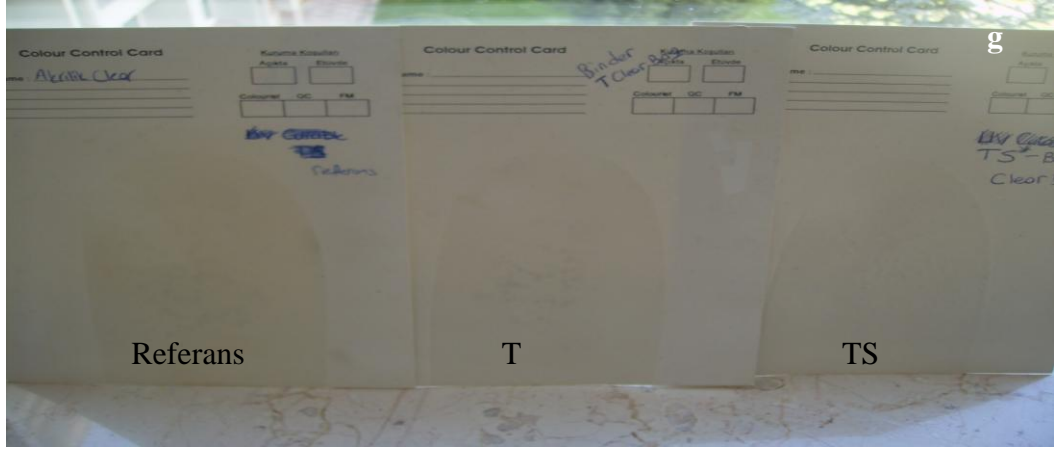
Şekil 5.14.a'da görülen referans T-TS kodlu boya yüzeyleri metilen mavisi damlatılarak kirlenmiştir. Şekil 5.14.b'de görüldüğü gibi 5 dk güneş ışığı altında boya yüzeylerinin temizlenme durumuna bakıldığında, katkılandırılmış TS kodlu yüzeyin referans ve T kodlu boya yüzeyi ile kıyaslandığında fotokatalitik etkisinin daha iyi olduğu açık olarak görülmektedir. Şekil 14.c' de 10 dk gün ışığından sonra, Şekil 14.d' de 15 dk gün ışığından sonra, Şekil 14.e'de 20 dk gün ışığından sonra, Şekil 14.f' de 25 dk gün ışığı sonra, Şekil 14.g' de 30 dk gün ışığından sonra, Şekil 14.h' de 40 dk gün ışığı sonrası referans T-TS kodlu boya yüzey görüntüsü gösterilmektedir. Sonuç olarak TS kodlu boyanın referans ve T kodlu boya ile kıyaslandığında hem daha kısa sürede yüzeyde organik parçalamayı başardığını hem de eski yüzey görüntüsüne tam olarak geri döndüğünü görmekteyiz.



Şekil 5.14. Standart - T-TS kodlu boya kirletilmiş yüzey (a), 5dk gün ışığı sonrası (b)10dk gün ışığı sonrası (c),



Şekil 5.14. 15dk gün ışığı sonrası (d), 20dk gün ışığı sonrası (e), 25dk gün ışığı sonrası (f),

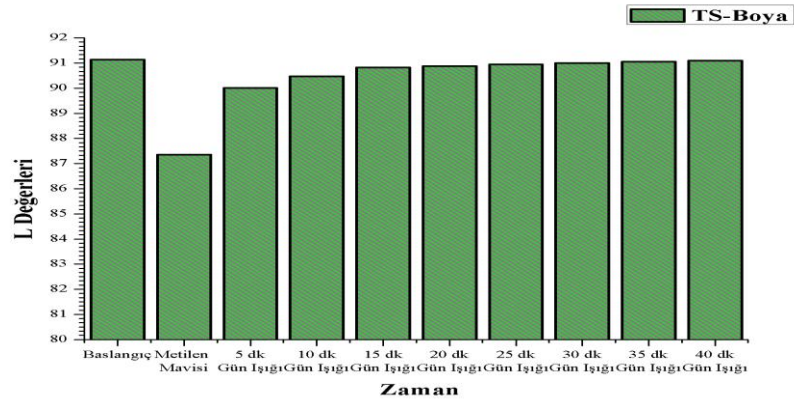
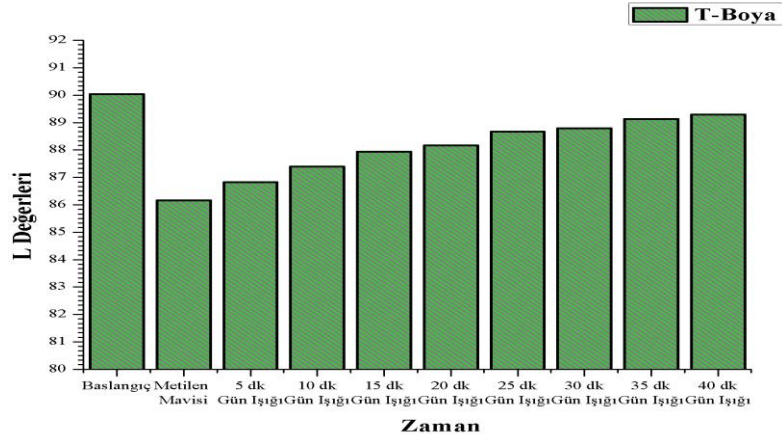
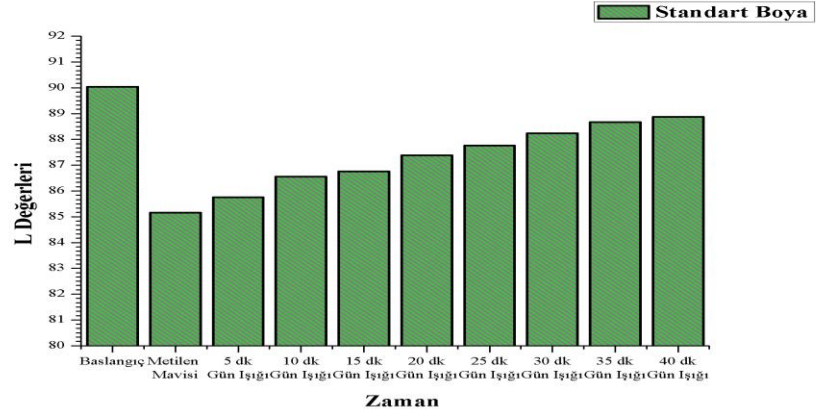


Şekil 5.14. 30dk gün ışığı sonrası (g), 40dk gün ışığı sonrası (h)

Şekil 5.15’de görüldüğü gibi bağlayıcı ortamında kaplanmış, sırasıyla referans-TS-T kodlu boya örneklerinin L değerleri alınmıştır elde edilen sonuçlara göre;

Referans kodlu yüzeye kaplama yapılmamış boya örneğinde 40 dk gün ışığından sonra eski yüzey görüntüsüne geri dönmediğini yani temizlenme sağlanamadığı gözlenmektedir. T kodlu orijinal titanyum dioksitle kaplanan boya örneklerinde referans boyaya oranla 40 dk gün ışığında tutulduktan sonra daha iyi temizlenme durumu gözlenmiş olsa da boya yüzeyinin eski haline geri dönmediği görülmüştür.

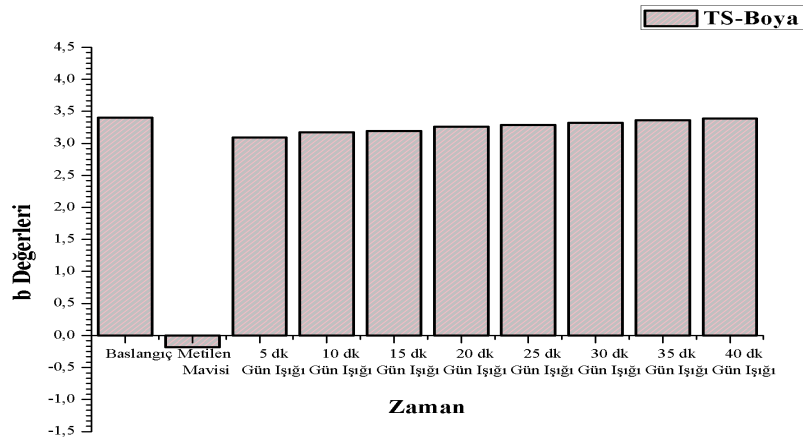
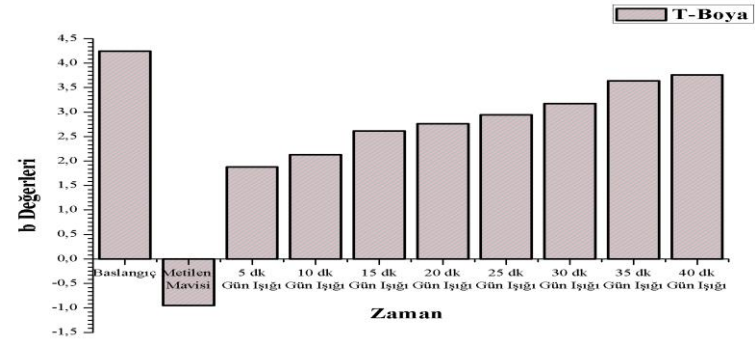
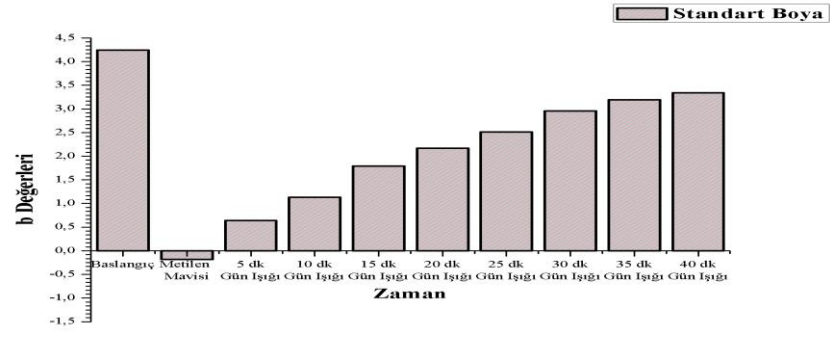
TS kodlu boyada ilk 5 dakika içerisinde referans ve T kodlu boya ile kıyaslandığında başlangıç durumuna yaklaştığı gözlenmiştir. İlk 20 dakikadan sonra tamamen başlangıç haline döndüğü grafik değerlerinden elde edilmiştir. Sonuç olarak standart boyanın 40 dk sonunda lekenin görünür şekilde yüzeyde kaldığı benzer şekilde katkısız orijinal TiO₂ tozun (T) kaplanmış boyanında eski haline dönmediği gözlemlenirken, modifiye edilmiş (TS) kaplı boyanın 40 dk sonra tamamen eski haline döndüğü gözlenmiştir ve daha iyi fotokatalitik etkiye sahip olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.15. Bağlayıcı ortamında kaplanmış Referans-T-TS-boya örneklerin L değerleri

Şekil 5.16 ile sırasıyla referans-T-TS boya, b değerleri grafikleri verilmiştir. Grafiklerde referans-TS-T kodlu boyalar kıyaslandığında, referans boya kirlilik değeri alındıktan 40 dk sonra bile eski haline geri dönmediği gözlemlenirken, T kodlu orijinal titanyum dioksit ile kaplanmış olan boya örneğinde referans boya örneğinden daha iyi bir sonuç elde edilmiş olsa da kirletilen boyanın gün ışığından 40 dk sonra eski haline geri dönmediği gözlenmiştir.

TS kodlu katkılanmış tozun kaplandığı boya örneği b değerleri sonuçları değerlendirildiğinde ise ilk 5 dk içinde eski haline yaklaşırken yüzey görüntüsünün 20 dk içinde eski haline geri döndüğü gözlemlenmiştir. Bu durum katkılanmış tozun kaplandığı boya örneğinin daha iyi bir fotokatalitik etki verdiğini göstermektedir. Boya yüzey görüntülerinin b değerlerinden alınan sonuçlar L değerlerinin sonuçlarını doğrulamaktadır. Aynı şekilde karton panellerin üstünde test edilmiş referans boya ve T-TS kodlu boya örneklerinin yüzey görüntüleri L ve b değerlerini de doğruladığı gözlemlenmektedir.



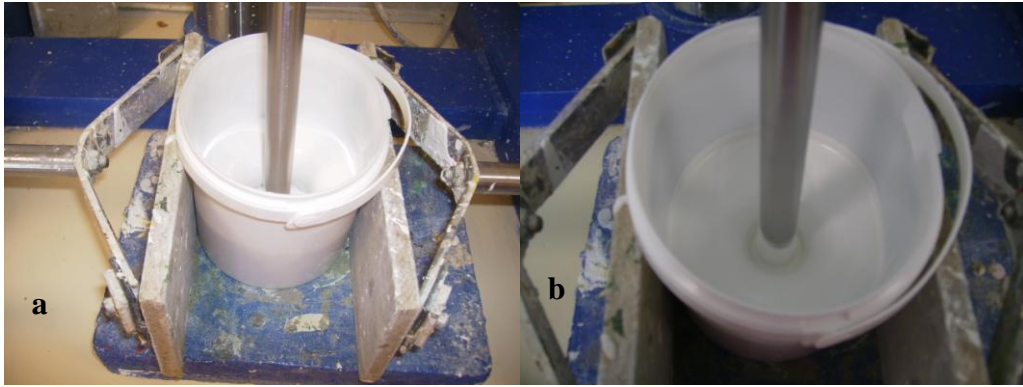
Şekil 5.16. Bağlayıcı ortamında kaplanmış Referans-T-TS-boya örneklerin b değerleri

5.6. Boya Bünyesine Orijinal TiO₂ ve Modifiye TiO₂ Tozun Katkılanması

T ve TS kodlu toz, Terraco’da hazırlanmış dış cephe boyası reçetesi bünyesinde hazırlanmış ve boya hazırlama prosesi sonrası kontrol panelleri üzerine mikron bar ile uygulanarak kurutulmuştur. T-TS kodlu tozun katkılanmış olduğu ve referans olarak hazırlanmış boya yüzeyleri kirletilerek belli sürelerde gün ışığında tutularak leke testleri yapılmış, kolorimetrik değer grafikleri alınmıştır.

5.6.1. Boya Reçetesinin Hazırlanması

T-TS kodlu toz hazırlanmış, öğütülmüş ve boya bünyesinde boyanın diğer bileşenleri ile başlangıçta düşük devirde karıştırılarak bileşenlerin birbiri içerisinde homojen olarak dağıtılması sağlanmıştır. (şekil 5.17.a) Düşük devirde homojen hale gelmiş boya yapısı yüksek devire alınarak boyada dispersiyon aşamasına geçilmiştir. (Şekil 5.17.b).



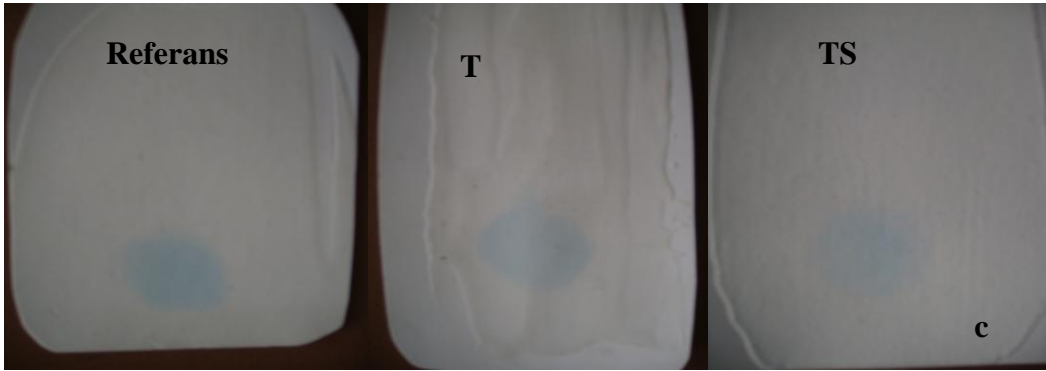
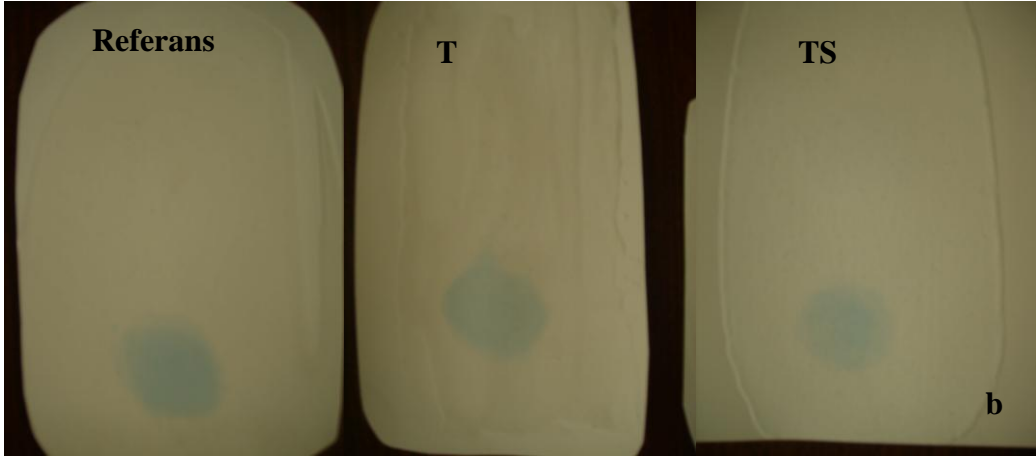
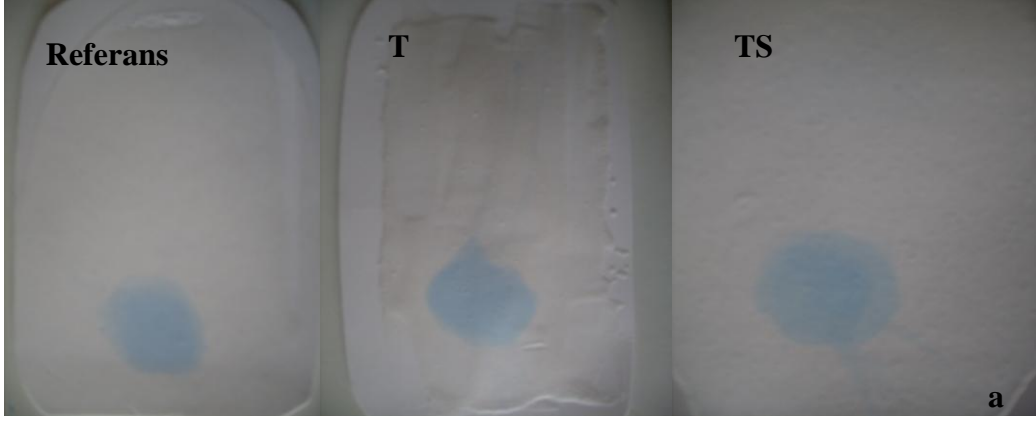
Şekil 5.17. Düşük devirde karıştırma (a), Dispersiyon aşaması (b)

T-TS kodlu tozun hazırlandığı boya reçetesi tablo 5.1’de yaklaşık olarak verilmiştir. Boya reçetesine girecek bileşenleri sırasıyla belirtecek olursak emülsiyeye sistemi oluşturmak adına ilk olarak çözgenle boya yapım sürecine başlanmış, bunu bağlayıcı, toz maddeler katkılanma sırasında dispersiyonu sağlamak için boya katkı ajanları ara etaplarda kullanılarak boya yapım aşaması tamamlamıştır. Belli dakikalarda homojenizasyonu sağlanarak mikron barla karton panellerin yüzeyine uygulanarak etüvde boya örnekleri kurutulmuştur. Kuruyan boya yüzeyine kirlenme işlemi için metilen mavisi kullanılmış ve belli sürelerde güneş ışığında teste tabi tutulmuştur.

Tablo 5.1. TS-T Kodlu Tozun Boya Reçetesi

| | |
|--|-----------------------|
| Çözgen madde (su) | Ağırlıkça % 40 |
| Bağlayıcı madde | Ağırlıkça % 30 |
| Katı madde (kalsit-talk-TS T kodlu toz) | Ağırlıkça % 28 |
| Boya filmi düzenleyici katkı maddeleri | Ağırlıkça % 2 |

Şekil 5.18.a’da kirlenmiş boya yüzeyi görüntüsü görülmektedir. Şekil 5.18.b’de kirlenilen yüzeylerin 2 saat gün ışığı sonrası görüntüsü, Şekil 5.18.c’de kirlenilen yüzeylerin 4 saat gün ışığı sonrası görüntüsüne bakıldığında boya yapısında kullanılan katkılandırılmış TS kodlu tozun referans ve T kodlu tozun uygulandığı boya ile kıyaslandığında daha iyi fotokatalitik etki gösterdiği görülmüştür. Şekil 5.18.d’de kirlenilen yüzeylerin 1 gün süre ile gün ışığı sonrası görüntüsü, Şekil 5.18.e’ de kirlenilen yüzeylerin 2 gün süre ile gün ışığında bırakıldıktan sonraki görüntüsü verilmiştir. En iyi temizlenme etkisinin TS kodlu tozun uygulandığı boya yapısında olduğu görülmüştür. Bundan sonraki etapta boya örneklerinin kolorimetrik değer grafikleri alınarak test sonuçları kontrol edilmiştir.



Şekil 5.18. Kirletilmiş yüzey (a), 5dk gün ışığı sonrası (b), 10dk gün ışığı sonrası (c)

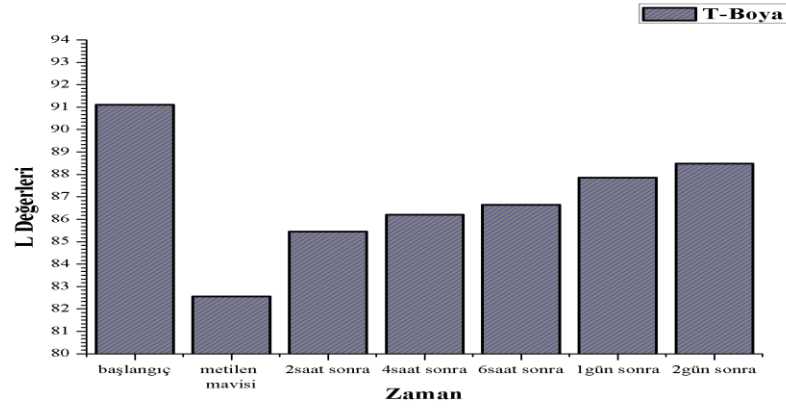


Şekil 5.18. 6saat gün ışığı sonrası (d), 1gün gün ışığı sonrası (e), 2gün gün ışığı sonrası (f)

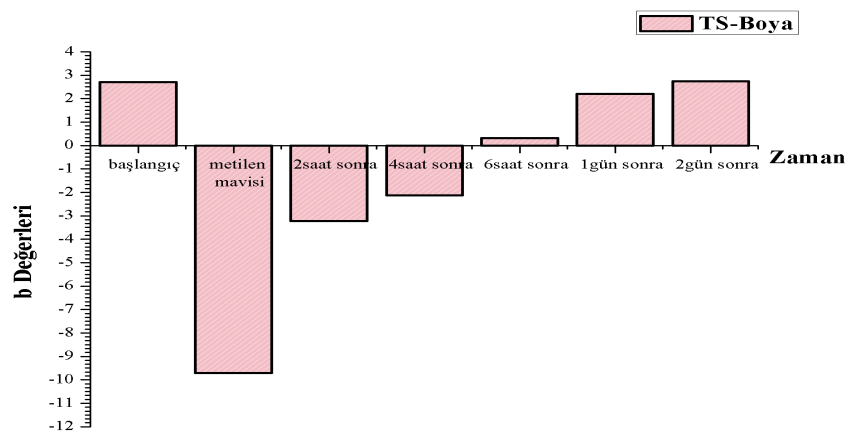
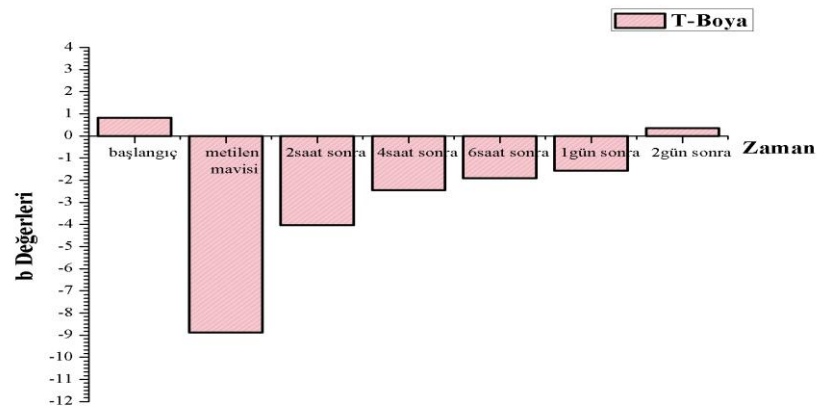
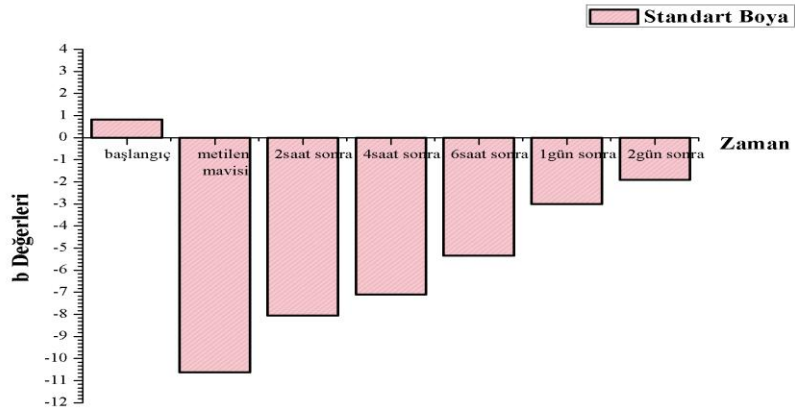
5.6.2. Boya Bünyesine Katkılanan Örneklerin Kolorimetrik Analizi

Şekil 5.19’da tozun boya bünyesine katıldığı, sırasıyla referans-T-TS boya örneklerin L değerleri grafiğine bakıldığında, TS kodlu boyanın ilk 1 gün içerisinde T kodlu ve referans boya örneğine göre daha iyi sonuç sağladığı gözlenmiştir. Yüzeyle kaplama yapılan örneklerden daha uzun sürede organik kirliliğin temizlenme sebebi katkılanan tozun boya bünyesinde yer almasından kaynaklı güneş ışığı ile etkileşiminin daha az olmasıdır. Yüzeyle kaplama yapılan boya örneklerinde güneş ışığı ile fotokatalizör yapı direkt etkileşime girmekte ve organik yapının parçalanması daha kısa sürede tamamlandığı bu şekilde doğrulanmıştır. TS kodlu boyanın grafiğinde ilk 2 saat içindeki başlangıç haline göre durumuna bakıldığında referans ve T kodlu boyadan daha iyi etki alındığı görülmekte olup, iki gün sonra TS kodlu boyanın başlangıç haline geri dönerken T kodlu ve referans boya hala ilk haline gelmediği grafiklerde açık olarak gözlenmektedir.

Şekil 5.20’de sırasıyla referans-T-TS kodlu boya örneklerin b değerleri grafiği görülmektedir. Grafiklere bakıldığında güneş ışığı altında 1 gün süre için tutulan TS kodlu boya örneğinin T kodlu ve referans boya örneğine göre daha iyi bir değer elde edildiği aynı zamanda 2 gün sonrasında başlangıç haline döndüğü görülmektedir. Bu sonuçlara göre b değerleri, L değerlerini doğrulamaktadır. Aynı şekilde karton panellerin üstünde test edilmiş referans boya ve T-TS kodlu tozun boya bünyesine uygulandığı örneklerinin yüzey görüntüleri de L ve b değerlerini doğruladığı görülmektedir.



Şekil 5.19. Boya bünyesine katılan Referans-T-TS-boya örneklerin L değerleri



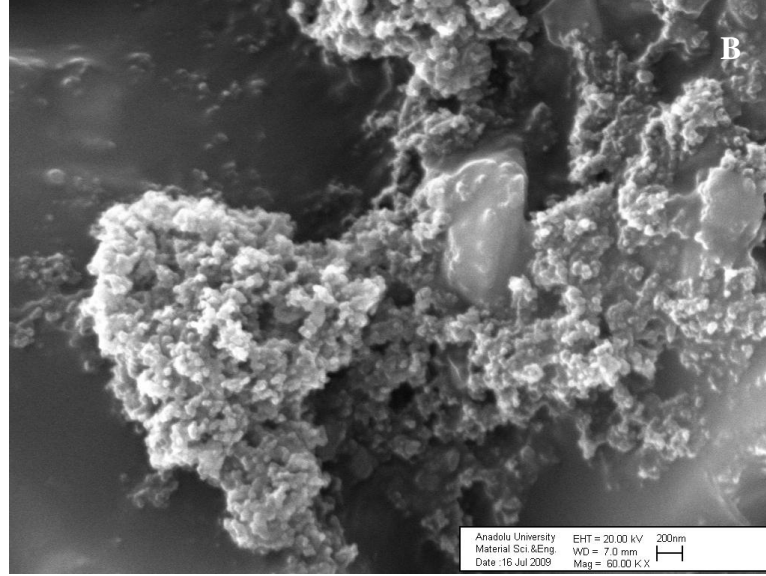
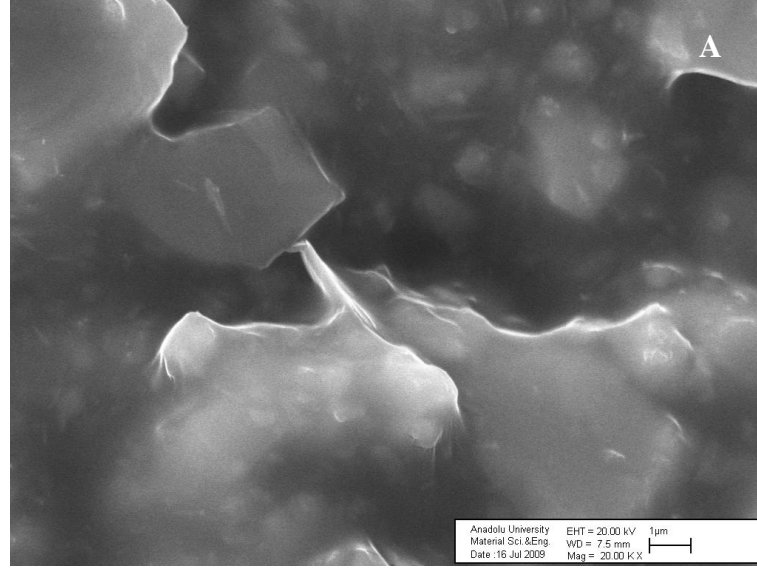
Şekil 5.20. Boya bünyesine katılan Referans-T-TS-boya örneklerin b değerleri

5.7. Boya Örneklerinin Karakterizasyonu

T-TS kodlu ve referans olarak hazırlanmış iç cephe boyada % ağırlıkça 1.6, 3, 4, 5 gr kaplama olarak hazırlanmış toz örneklerinde öncelikle karakterizasyonu yapılmıştır. Burada amaç yüzeye kaplanan tozun homojen olarak dağılması yüzeyde topaklanmış halde bulunmaması gerekmektedir. Bu şekilde kapladığımız örneklerden daha iyi fotoaktif verim alınabileceği, bunun öğütme ve ultrasonik dağıtıcıda alkol ya da bağlayıcı içerisinde tozun dağılımının sağlanabileceği belirlenmiştir. T-TS kodlu toz nano boyutta olduğundan dolayı topaklanma eğilimi yüksektir. Aynı zamanda boya içerisindeki diğer bileşenler mikron boyutunda bünyede yer aldığından emülsiyon haldeki yapı güçlü bir çekim kuvvetine girmekte ve nano tozdan belli miktarda alınan verim düşecektir. Bu yüzden yüzeye kaplama yapılan örnekler ve özellikle ağırlıkça %5 miktarda uygulama yapılan boyadan en iyi fotokatalitik etki alınmıştır. İç cephe yüzeyine alkol ortamında farklı ağırlıklarda uygulanan örnekler, dış cephe yüzeyine bağlayıcı ortamında uygulanan ve boya bünyesine T-TS kodlu tozun katkılı olduğu örneklerin taramalı elektron mikroskop ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

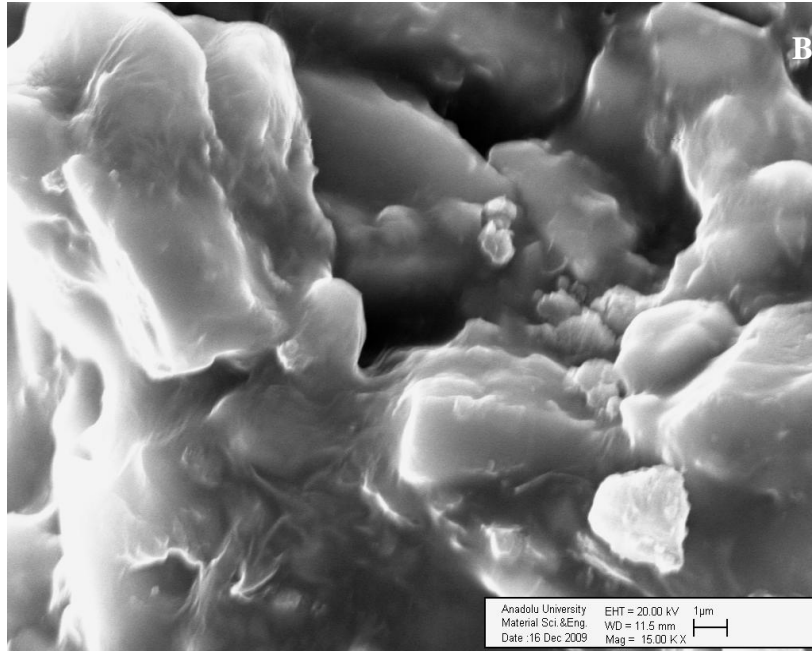
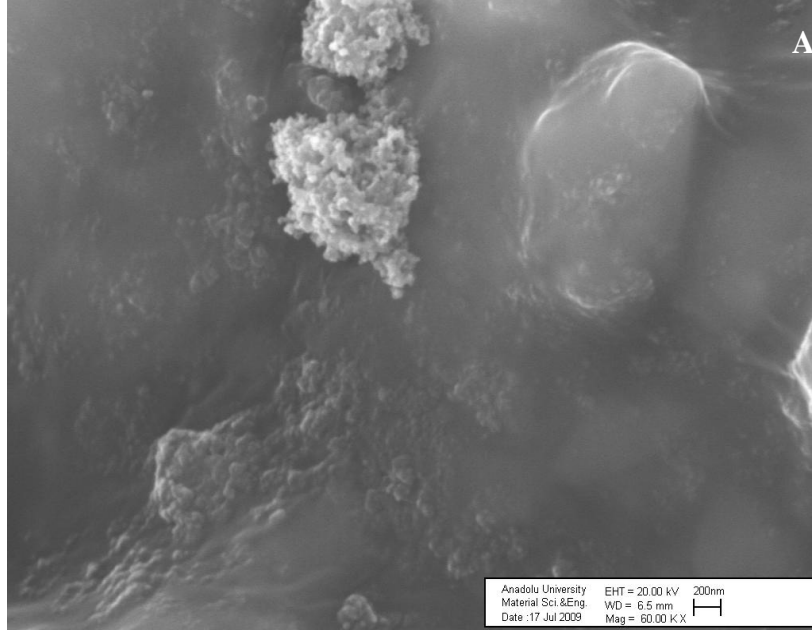
5.7.1. Boyada Alkol Ortamında Yüzeye Kaplama

Şekil 5.21.a'da referans alınan boyanın SEM ile yüzey morfoloji görüntüsü görülmektedir. Yüzeyde T-TS kodlu tozun olmadığı gösterilmiş olup, boya içerisinde yer alan mikron boyutundaki yapılar pigment ve dolgu maddeleridir. Şekil 5.21.b'de T kodlu tozun alkol ortamında yüzeye kaplandığı örneğin yüzey görüntüsü verilmiştir. Kaplama yapılan toz ağırlıkça %5 ve 60 sn kaplama süresi tutulmuş örnektir. Yüzey görüntüsünde görüldüğü üzere kaplanan tozun yüzeye iyi tutunduğu ve toz boyutu değerinin boya yüzeyinde korunduğu görülmektedir.



Şekil 5.21. Referans boya (a), ağırlıkça %5 T-Boya (b)

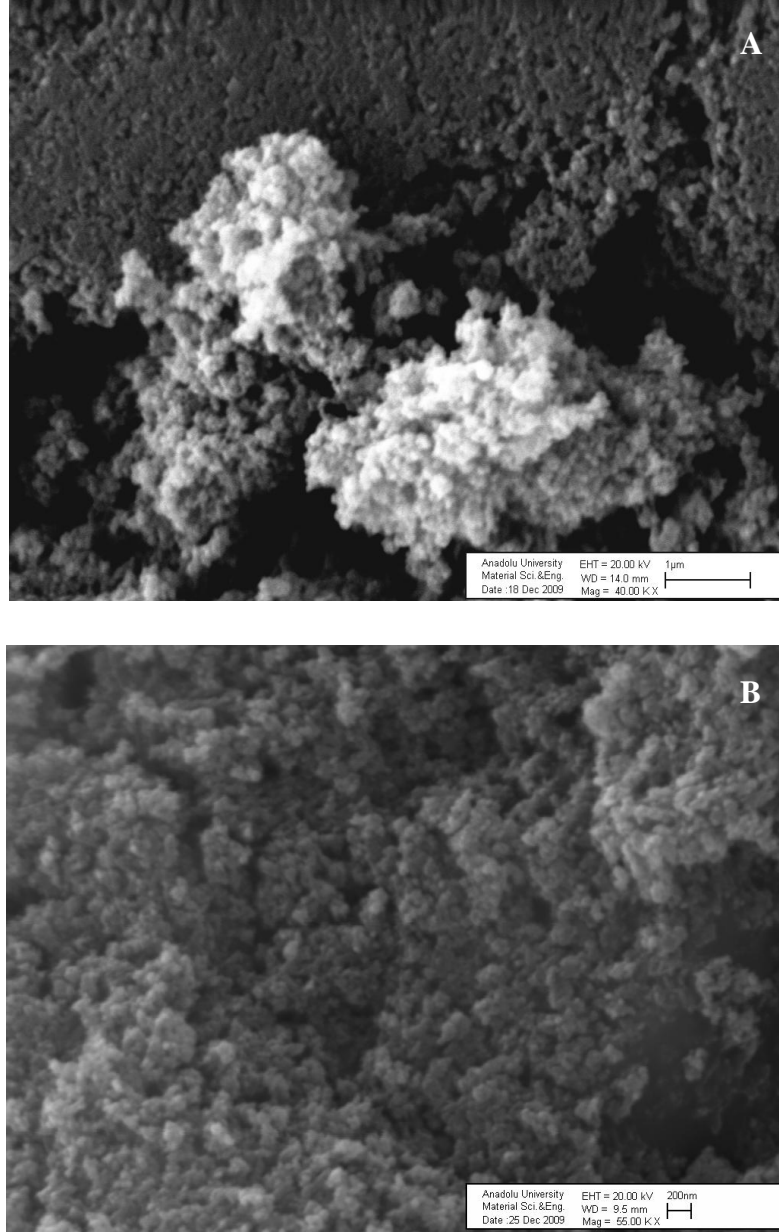
Şekil 5.22.a'da görülen TS kodlu boyanın SEM görüntüsüdür. Alınan yüzey görüntüsünde ağırlıkça %1,6 miktarda TS kodlu toz kullanılmış ancak yüzeyde iyi dağılmadığı ve toz miktarı düşük geldiğinden yüzeyde iyi tutunamadığı, çöktüğü gözlenmiştir. Aynı durum şekil 5.22.b'de görülmüş ve ağırlıkça % 3 TS kodlu toz miktarı boya yüzeyinde dağılmadığı belirlenmiştir.



Şekil 5.22. Ağırlıkça %1,6 TS-boya (a), Ağırlıkça %3 TS-boya (b)

Şekil 5.23.a'da TS kodlu boyanın ağırlıkça % 4 miktarda yüzeye kaplama yapılan örneğin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi toz yüzeyde tutunmuş ve toz boyutu değişmemiştir.

Şekil 5.23.b’de TS kodlu boyanın ağırlıkça %5 miktarda yüzeye kaplama yapılan örneğin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere toz yüzeyde tutunmuş ve toz boyutu değişmemiştir. Ayrıca ağırlıkça % 5 miktarda yapılan kaplamada toz yüzeyde daha iyi dağıldığı bu haliyle fotokatalitik etkisinin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

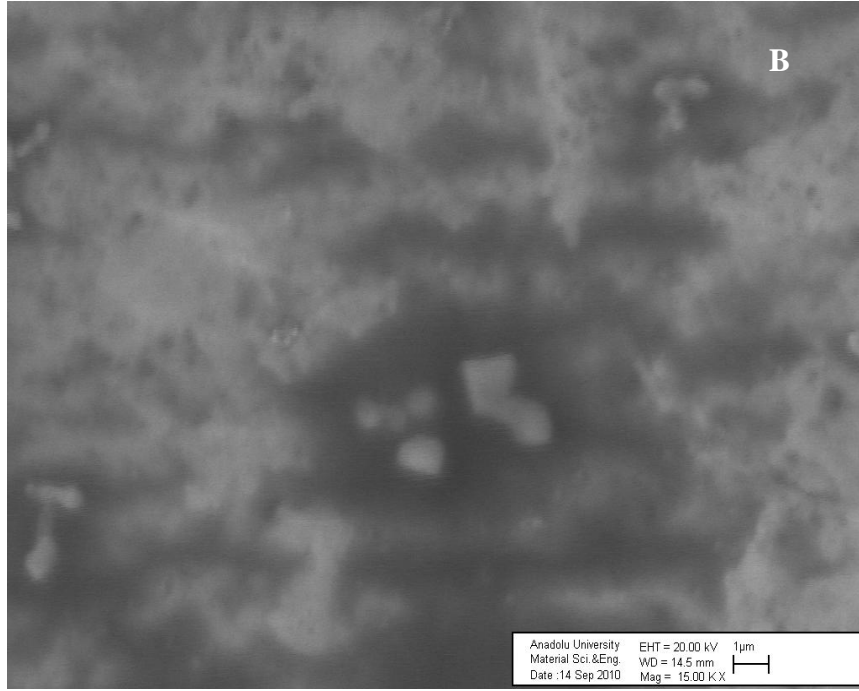


Şekil 5.23. Ağırlıkça %4 TS-boya (a), Ağırlıkça %5 TS-boya (b)

5.7.2. Boyada bağlayıcı ortamında yüzeye kaplama

Şekil 5.24' de bağlayıcı ortamında dış cephe boya yüzeyine kaplama yapılan örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bağlayıcı içerisinde tozun bazı bölgelerde topaklandığı görülmüştür. Bununla beraber alınan boya sonuçlarından TS kodlu boyanın T kodlu ve referans boyaya göre daha iyi sonuç alındığı gözlenmiştir.

Şekil 5.24.a'da bağlayıcı ortamında TS kodlu tozun yüzeye kaplanmış olan örneğin görüntüsü, Şekil 5.24.b'de bağlayıcı ortamında T kodlu tozun yüzeye kaplanmış örneklerin görüntüsü verilmiştir. TS kodlu boyadaki toz parçacıklarının daha iri taneler halinde yüzeye dağıldığı görülmüştür.

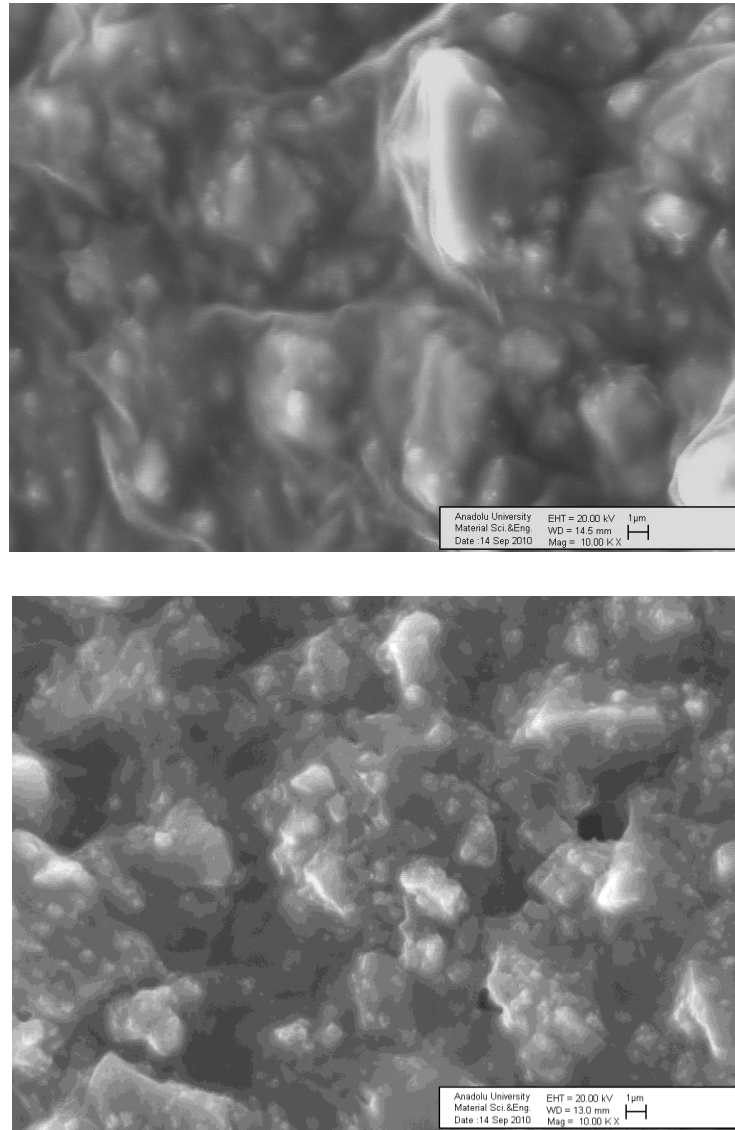


Şekil 5.24 Bağlayıcı ortamında yüzeye kaplanmış T-Boya (a) Bağlayıcı ortamında yüzeye kaplanmış TS-boya (b)

5.7.3. Boya bünyesinde katkılama

Şekil 5.25’de boya bünyesine TS-T kodlu tozun katkılandığı boya örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

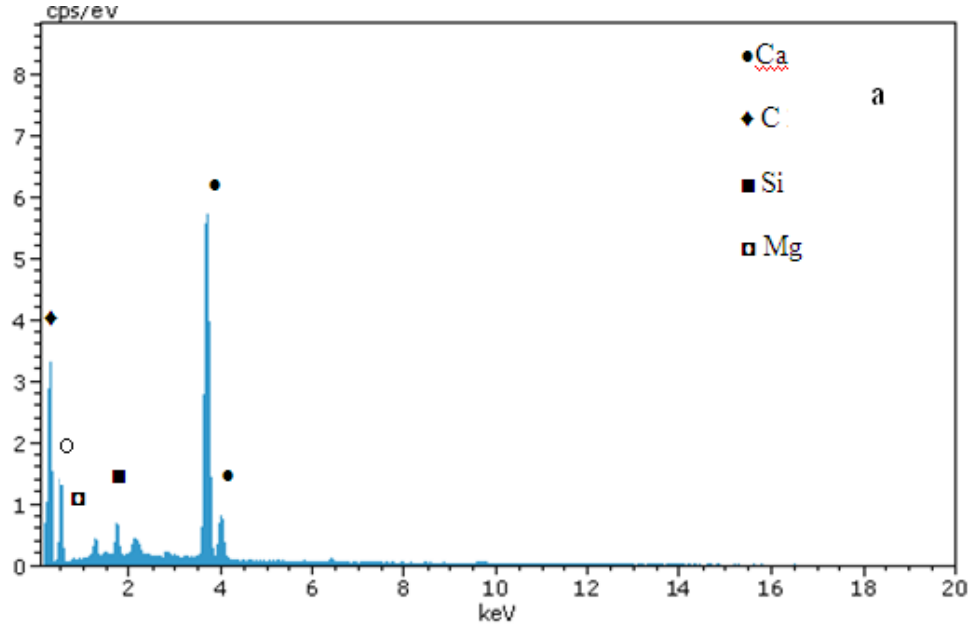
Şekil 5.25.a’da T kodlu tozun boya bünyesine katkılandığı örneğin görüntüsü, Şekil 5.25.b’de TS kodlu tozun boya bünyesinde katkılandığı örneğin görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.24 de olduğu gibi TS kodlu tozun uygulandığı boyanın daha iri tanecikler halinde boya bünyesinde dağıldığı görülmüştür.



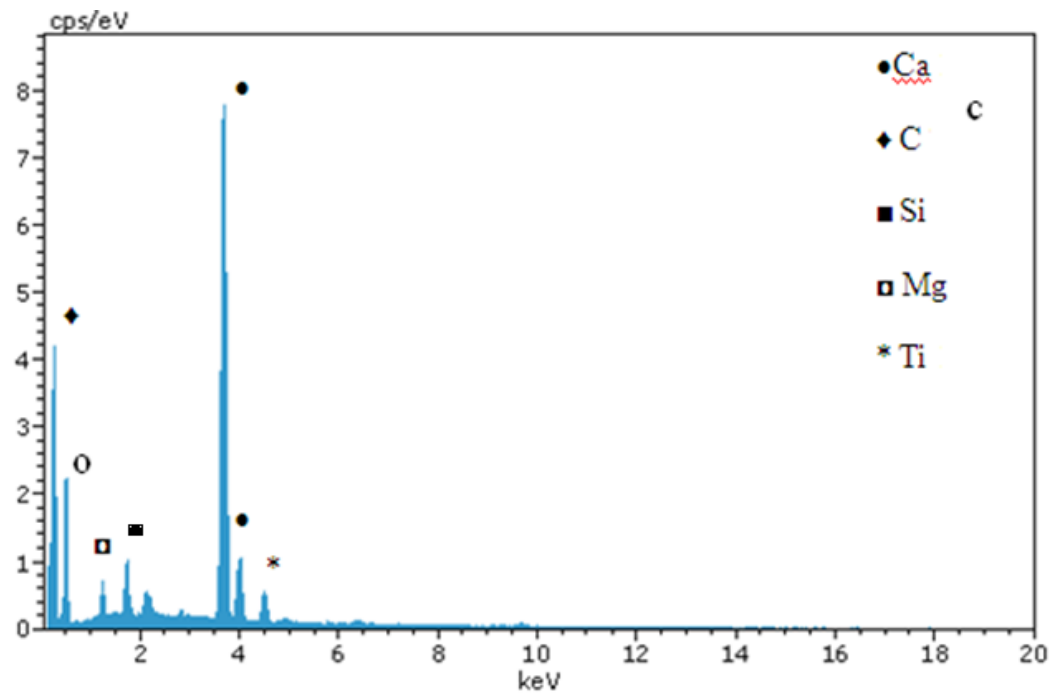
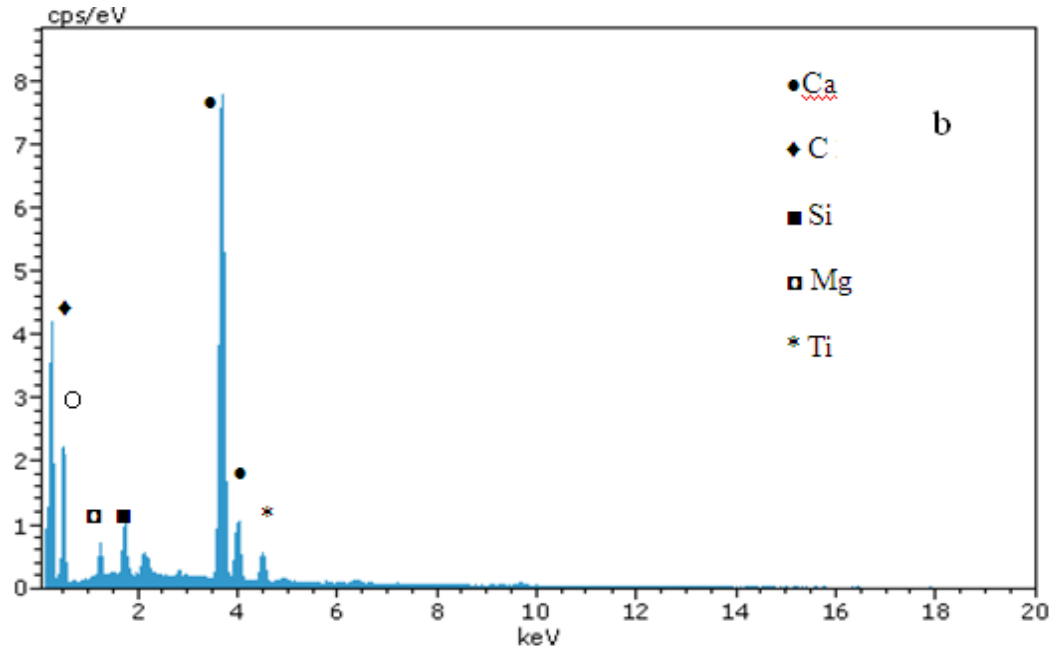
Şekil 5.25. Boya bünyesinde katkılandırılmış T-boya (a), TS-boya (b)

5.7.4. Referans TS-T Boyanın EDX Analizi

Referans T-TS kodlu boya bileşenleri Enerji Saçınımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) ile analiz edilmiştir. Şekil 5. 26.a'da referans su bazlı boyanın EDX analizi yapılmış ve boya yapısında titanyum dioksit yapısının bulunmadığı gösterilmiştir. Şekil 5.26.b'de boya yapısına orijinal titanyum dioksit katkısı bulunan örneğin EDX analizi verilmiştir. T kodlu boyanın Ti piklerine rastlanmıştır. Şekil 5.26.c'de boya yapısında modifiye titanyum dioksit tozun katkılı olduğu örneğin EDX analizi görülmektedir. TS boya kodlu grafikte Si pikinin şiddetinin yükseldiği görülmektedir çünkü yapıda modifiye tozdan gelen Si bileşeni miktarı artmıştır.



Şekil 5.26. Referans boyanın EDX analizi (a)



Şekil 5.26. T-boyanın EDX analizi (b), TS-boyanın EDX analizi (c)

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç; öncelikle TiO₂'in fotokatalitik etkisinden daha iyi sonuç almaktır. Bu amaçla titanyum dioksit katkılandırılarak TS kodu verilmiş toz haline getirilerek emülsiyon yapı içerisinde dispersiyonu sağlanmıştır. Orijinal titanyum dioksit T kodlu toz ve katkılandırılmış TS kodlu tozun sedimentasyon testleri yapılarak çökme durumları gözlenmiştir, elde edilen sonuçlardan zaman içerisinde tozun floküle olma durumu olmadığı, alkol ortamında kararlı davranış gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca T-TS kodlu toz alkol ortamında dağıtılarak, UV ışığı altında teste tabi tutulmuş, TS kodlu boyanın T kodlu boyaya göre çok daha kısa sürede temizleme etkisine sahip olduğu belirlenmiştir.

Fotokatalizör TiO₂ birçok uygulama alanı olmasıyla beraber, günümüzde ev iş yeri okul laboratuvar gibi birçok yerde kullanılan su bazlı boya üzerindeki etkisi incelenmiştir. Boya yüzeyine püskürtme yöntemiyle kaplanan orijinal titanyum dioksit T kodlu toz ve katkılandırılmış TS kodlu toz aynı zamanda boya bünyesinde kararlı bir şekilde dağılımı sağlanarak, boya içerisindeki fotokatalitik aktivitesi üzerine testler yapılmıştır. İç cephe su bazlı boya yüzeyine alkol ortamında uygulanan T-TS kodlu toz, dış cephe boyası yüzeyine bağlayıcı ortamında uygulanmıştır. Dış cephe boyası her türlü dış etkene maruz kalmasından dolayı akma dökülme ya da çabuk bozulma durumunun önüne geçmek açısından ve daha az zarar görmesi bakımından bağlayıcı ortamında uygulanması tercih edilmiştir. Bu şekilde fotokatalitik etkili dış cephe boyasının daha iyi korunacağı düşünülmüştür.

Orijinal titanyum dioksit T kodlu toz ve katkılandırılmış titanyum dioksit TS kodlu toz kullanılarak yüzeye kaplama yapılmış iç cephe inşaat boyası kirlilik testlerine tabi tutulmuş, testlerde UV lamba ve güneş ışığı altında belli sürelerde bekletilerek T-TS ve orijinal boya olan referans kodlu boyalar kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlardan TS kodlu boyanın çok daha iyi temizleme etkisine sahip olduğu görülmüştür. Aynı şekilde dış cephe boyasında toz hem bünyede uygulama hem de yüzeyde bağlayıcı ortamında kaplama şeklinde uygulanmış T-TS- referans kodlu yüzeyler kirletilerek sonuçları karşılaştırılmıştır. Belli sürelerde gün ışığındaki aktiviteleri sonuçları ilk 5 dk içerisinde TS- boyadan en iyi fotokatalitik etkinin alındığı görülmüştür. Tozun boyaya uygulandığı ağırlıkça % değeri ilk aşamada ağırlıkça %1,6 dan başlayarak %2, 3, 4, son olarak %5 olarak uygulanmış en iyi fotokatalitik etki ağırlıkça % 5 uygulamadan alınmıştır. İç cephe ya da dış cephe inşaat boyalarında yüzeye yapılan uygulamalardan, boya bünyesinde yapılan uygulamadan daha iyi etki alındığı gözlenmiştir. Bunun sebebi fotokatalitik etkili tozun yüzeyde güneş yada UV ışığı ile direk etkileşime girebilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak boya yapısına girmiş tozun bünyede yer alan mikron yapısı ve bağlayıcı yapısı arasında güneş ışığını alabilme durumunun daha düşük olmasına rağmen bünyede uygulanan TS kodlu boya T kodlu ve referans boya ile kıyaslandığında ilk 5 dk içerisinde diğerlerinden daha iyi fotokatalitik etkisi olduğu gözlenmiştir. Yüzeye uygulanan örneklerdeyse TS kodlu boyanın fotoaktif etkisinin T kodlu ve referans boya ile kıyaslandığında farkın gözle görülecek kadar açık olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bortman, M., Brimblecombe, P., ve Cunningham, M. A., Environment, Environmental Encyclopedia, 3rd ed., Detroit, Gale 2003.
- [2] Borgetta, E. F. ve Montgomery M., Environmental Sociology, Encyclopedia of Sociology, 2nd ed., New York, Macmillan Reference USA, 2000.
- [3] Fletcher, S R, Isler, M., Bearden, D. M, Copeland, C., Esworthy, R., Luther, L., McCarthy, J E, Ramseur, J. L, Reisch, M., Schierow, L.J., Tiemann, M., and Yacobucci, B. D., Environmental Protection Issues In The 109th Congress, Congressional Research Service (CRS) Reports and Issue Briefs, 2006.
- [4] Akdur R., Avrupa Birliği ve Türkiye’de Çevre Koruma Politikaları 2005
- [5] Prof. Dr. Doğan, M., Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Kimya ve Sanayi Dergisi 2006.
- [6] Ramakrishna K.R. ve Viraraghavan T., Water. Sci. Technol. **36**, 2 189-192 1997.
- [7] Kabra K., Chaudhary, R. ve Sawhney R.L., Ind. Eng. Chem. Res. **43**, 7683 7696, 2004.
- [8] Organik Kimya Teknik Grubu, Su Bazlı Boyalar ve Kaplamalar, 2007.
- [9] Çakaz Ü., Dekoratif Boyalar Ar-Ge Laboratuvarı/ Boya Teknolojisi, 2007.
- [10] Prane J.A., Introduction to Polymers and Resins, 1986.
- [11] Lambourne R. ve Strivens T. A., Paint and Surface Coating 1-884207-73-1 1999.
- [12] Brown R. F. G., Akzo Nobel Decorative Coatings.
- [13] Calbo L.J. ve ark ‘Handbook of Coating Additives’ , Marcel Dekker Inc., NY, 1987.
- [14] Akzo Nobel Kemipol Group Introduction to Paint Technology
- [15] Seymour R.B. ve Mark H.F., ‘Organic coatings: Their Origin and Development’ Elsevier Science Publ. Co, New York, 1990.
- [16] Hanser Publishers Plastics and Coatings, Durability, Stabilization, Testing, , Munich, 2001.

- [17] Stenneke B., Boya Kusurları Kataloğu, H, Akzo Nobel Kemipol İzmir, 1997.
- [18] MEGEP (Mesleki Eğitim Öğretim Güçlendirilmesi Projesi) Kimya Teknolojisi Boya Üretimi, Ankara, 2009.
- [19] Hare C.H., Paint Film Degradation.
- [20] Hosson ve Cavaleiro Nanostructured coatings, Springer Science and Business media, 2006.
- [21] Çeliker G., Developments in Nanotechnology for Packaging Industry, International Packaging Congress, İzmir, 2007.
- [22] Çeliker G. Yucel, D., Mutlugun, E., Soganci, İ.M., Tek, S., Demir, H.V., Optical Efficiency And Nox Reduction Properties Of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles Activated in UV, Nano and Hybrid Coatings Conference Brüksel, 2007.
- [23] Çakaz Ü. ve Yaşar Boya ve Kimya Grubu, Nanoteknoloji ve Yapı Sektörü 2007.
- [24] Çeliker G., Yaşar Boya ve Kimya Grubu, Nanoteknoloji ve Boya Sektörü, 2007.
- [25] YAMAN Ar. Gör. S., *Çevre Kirliliğinin Tanımlanması Dergisi*
- [26] Alberici R. M. ve Jardim W. E., Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide. Appl Catal B Environ 1997.
- [27] Tamirci M., Fotokatalizör ve Uygulama Alanları, Standard Ekonomik Ve Teknik Dergi, 5 s., 2003.
- [28] ..Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J. ve Orgass, M., Application of Titanium Dioxide to Create Self-Cleaning Building Materials, the Leipzig annual civil engineering report, 157-169, 2000.
- [29] Chen C.H., Kelder, E.M. ve Schoonman J., Electrostatic Sol-Spray Deposition (essd) and Characterisation Nanostructured TiO₂ Thin Films, 342, 35-41, 1999.
- [30] Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D. A., J. Photochem. Photobiol. C, 2000.
- [31] ..Robertson, P. K. J., Cleaner Prod., 4, 203–212, 1996.

- [32] Allen N. S., Edge M., Ortega A., Interrelationship of Spectroscopic Properties with the Thermal and Photochemical Behaviour of Titanium Dioxide Pigments in Metallocene Polyethylene and Alkyd Based Paint Films Micron versus Nanoparticles Polym. (J) Degrad. Stabil., **76**, 2 305-319, 2002.
- [33] Janes R. Edge M. ve Rigby J., The Effect of Sample Treatment and Composition on the Photoluminescence of Anatase Pigments [J]. Dyes and Pigments, **48**, 1 29-34, 2001.
- [34] Yiğit Z., *Su Artımında Nanopor Titanyum Dioksidin Fotokatalitik/Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması* 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji 24-27 Ekim, İzmir 2007.
- [35] Al-Ekabi H. In Photochemistry in Organized and Constrained Media, VCH Publications, Weinheim, p. 495, 1991.
- [36] Kamat, P. V., Chem. Rev. 93, 267–300, 1993.
- [37] Lu Z. X. ve ark. Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ Thin Films College of Chemistry & Molecular Sciences and College of Life Sciences, Wuhan University, 2003.
- [38] Matsunaga T. ve ark. H. FEMS Microbiol. Lett. 29, 211, 1985.
- [39] Matsunaga T. ve ark. Appl. Environ. Microbiol. 54, 1330, 1988.
- [40] Saito T. ve ark. Photochem. Photobiol. B: Biol. 14, 369, 1992.
- [41] Huang Z. ve ark. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 130, 163, 2000.
- [42] Kayanosunada ve ark. Japan Environ. Sci. Technol., 2003.
- [43] Keleher J. Photo-catalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial applications, Department of Chemistry, Center for Advanced materials, Clarkson University, Potsdam, N Y, 13699-5810, 2001.
- [44] Ruiz1 F. ve ark. Characterization of silver nanoparticles synthesized on titanium dioxide fine particles
- [45] Fu G. ve ark. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings J. Phys. Chem. B 109, 8889–98 2005.
- [46] Malloy H. Environmentally friendly ceramic industry 1999.
- [47] Hoffmann M. R. ve ark. Chem. Rev., 95, 69–96 1995.

- [48] Fujishima A. ve ark. Photochem. Photobiol. C, 1, 1– 21 2000.
- [49] Stafford U. ve ark. Het. Chem. Rev. 3, 77–104 1996.
- [50] Kim Y. S. ve ark. The Electronic Structure of Ni Doped Rutile TiO₂ 2006.
- [51] Schoff E. ve Clifford K., ‘Coating Film Defects’, FSCT Publ., PA 1994.
- [52] Paksoy, A.S., Boya El Kitabı, Kimya Mühendisleri Odası Yayını, İstanbul, 1999.
- [53] <http://www.kansaialtan.com/> Boya Kusurları Şekilleri
- [54] Hunter, R.J., Zeta potantial in colloid science, Academic Pres, New York. Inc., 390 p, 1981.