

Boya sanayiinde kurutucular

- Boyanın en önemli girdilerinden olan katkı maddeleri boyaya nicelik olarak çok az girmekle beraber nitelik olarak çok şey kazandırır.
- Bunlardan biri de kurutuculardır. Kurutucu kullanılmayan bir boyanın kuruması haftalar sürerken, aynı boya uygun bir kurutucu formülasyonu ile birkaç saatte kurur.
- Kurutucular kuruyan ve yarı kuruyan yağlara yada bunları bünyesinde bulunduran reçinelere, boyalara ve verniklere verildiğinde bunların kurumalarını, filmlerinin sertleşmelerini hızlandıran genellikle metalik kompozisyonlardır.
- Organik asitlerin metallerle oluşturduğu ürünlerdir. Kullanılan organik asitler yaklaşık 7-18 karbon içerirler.
- Bunların ticari olarak en çok kullanılanları, Naftenik Asid, Oktaik Asid, Tall Oil Yağ Asididir. Sentetik asitlerle yapılan kurutucular renk, solvent çözünürlüğü, koku, stabilite, yüksek metal yüzdesi ve fiyat ibakımından çok daha fazla tercih edilmektedirler.
- Birçok metal çeşitli şekillerde kurumaya yardımcı olarak kullanılır.
- Bunların bir kısmı aktif olarak kuruma olayını sağlarlar ki bunlar Co, Mn ve Va gibi primer kurutuculardır.
- Diğerleri ise kurumaya az etkili ancak primer kurutucular ile birlikte kullanıldıklarında kuruma ve film özelliklerini geliştirirler. Bunlar da Kalsiyum, Kurşun, Zinkonyum, Baryum, Çinko, Demir ve Seryum gibi metal kurutuculardır.
- Kurutucular genellikle 2'li 3'lü" yada istenen özelliklere göre daha fazla kombine olarak kullanılabilirler.
- Kurutucuların kuruma olayındaki fonksiyonları reaksiyonu hızlandırmalarıdır.
- Kurutucu kullanılmadan da boyalar kurur ama bu çok uzun bir süre alır. Doymamış yağ asitlerinin kuruması oto oksidasyon ile olur. Bu basit olarak doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile hidroperoksit ve peroksitler meydana getirir.
- Bunlar da dekompoze olarak serbest radikaller oluşturur. Bu radikaller birbirleriyle reaksiyona girerek 3 boyutlu çapraz bağlar meydana getirerek yüksek moleküllü bir yapı ve kuru bir film tabakası oluştururlar. Şimdi kurutucularda kullanılan metallerin verdikleri özelliklere bakarsak;

Kurutucuların Kimyası ve Tipleri

Genel bilgi

- Bazı organik yüzey kaplama materyallerinde, sıvı örtücünün kuru film durumuna dönüşümünü hızlandırmak için kurutucular kullanılır.
- Bu kurutucuların özellikle oksidizing tip hava kurumalı örtücüler için önemli olmalarının yanında birçok fırın kurumalı sistemlerde de kullanılırlar.
- Kurutucular, organik asitlerin ağır metal tuzlarıyla oluşturdukları bileşiklerdir.(sabunlarıdır)
- İlk kurutucuların başlıcaları şunlardır.
 1. LINOLEAT DRIERS: Pb, Co ve Manganın keten yağı asidinin sabunlarıdır.
 2. RESINATE DRIERS: Pb, Co ve Manganın rosin asitlerinin sabunlarıdır.
- Günümüzde ise çok daha değişik organik asitler kullanılmakta ve bu asitlerin metal sabunları, kurutucular olarak piyasada bulunmaktadır.
- Kurutucular, belli bir metal yüzdesinde ve çoğunlukla Mineral Spiritteki solüsyonlar halinde bulunurlar.
- Mürekkeplerde ve solvent istenmeyen sistemlerde ise solventsiz olarak kullanılırlar.
- Kurutucuların:
 1. Çoğu solventlerde ve bağlayıcılarda kolay çözünebilir ve stabil olması,
 2. Solüsyonlarının stabil renk ve viskozitede olması,
 3. Boyalarla karıştırıldıklarında kombinasyonlarının stabil olması,
 4. İyi kurutma etkisinde olması (Free radical bir biçimde olarak bilinen metal atomlarını, kurutma etkisini kolay gösterebilmeleri için açığa çıkarabilecek yetenekte olması)
 5. Belirli ve standart bir metal yüzdesinde olması,
 6. Ekonomik olması çok önemlidir.,
- Linoleat, rezinat ve tallat kurutucuları, oksidize olabilen asitlerden yapıldıkları için zamanla değişime uğrama eğilimi gösterebilirler.
- Naftanat ve oktoat kurutucuları ise doymuş organik asitlerden üretildikleri için oksidize olmazlar ve bu yüzden daha stabildirler.
- Naftanatlar, oktoatlara göre daha koyu renkte ve daha kokuludurlar.
- Oktoat kurutucular, sentetik 2- ethyl hexoid asitten üretilirler.

Kuruma mekanizması:

- Kuruyan yağlar ve bu yağlarla modifiye edilerek üretilen alkid rezinlerle hazırlanmış boyalar hava oksidasyonu ile kururlar.
- Kuruyan bir yağ, atmosferden oksijen absorbe ederek sert, dayanıklı, ve elastik film veren bir polimere dönüşür. (cross-links)
- Kuruyan yağın oksidasyon prosesi özellikle, reaksiyonun başlatıcısı olarak kurutma etkisi gösteren ve bir pre-radical zincir olarak bilinen free radical'ler tarafından hızlandırılmaya eğilimlidir.
- Genel olarak, doymamış bir yağın kuruma mekanizması, bir "free radical" reaksiyonu işlemidir. Bu mekanizmada iki adım göze çarpar.
 - 1- Film yüzeyindeki oksidasyon reaksiyonu
 - 2- Filmin dip kısmındaki polimerizasyon reaksiyonu
- Film yüzeyindeki oksidasyon reaksiyonu, yağ asidi zincirindeki metilen gruplarında kurutucuların etkisiyle dekompoze olan hidroperoksitleri oluşturur.
- Bu dekompozisyon reaksiyonu da yağ asidi zincirindeki doymamış bağlar yoluyla yağ moleküllerinin polimerizasyonunu başlatan "free radical"leri oluşturur.
- Polimerizasyon sırasında yer alan reaksiyonların yapısı tam olarak henüz anlaşılmış değildir. Fakat buna karşın yağ asidi zincirlerinin, ya doğrudan doğruya, ya da oksijen köprüleri yoluyla birbirine bağlandıkları (linked) izlenimi görülmüştür.
- Genel olarak kabul edilir ki, doymamış yağlar, bünyelerindeki çifte bağlarda bir serbest kök "free radical" oluşturarak dekompoze olan peroksit ve hidroperoksitlerin oluşumu yoluyla kururlar.
- Ayrıca kabul edilir ki, doymamış yağlar, ancak bir "free radical" varlığında polimerize olurlar.
- Birçok kurutucular,örneğin; Co ve Mn sabunları, peroksitlerin dekompozisyonunu hızlandırırlar ve dolayısıyla kurumayı çabuklaştırırlar.
- Bir bağlayıcıdaki oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonları sırasında, film sıvı durumdan yavaş yavaş sert bir film durumuna dönüşür. Az miktarda kurutucu eklenmesiyle kuruma prosesi hızlandırılmış olur. Bu şekilde olan kurumaya da "kimyasal kuruma" denir.
- NC laklarda olduğu gibi doğrudan solvent buharlaşmasıyla oluşan kurumaya ise "fiziksel kuruma" denir.

Kurutucu tipleri

- Ençok bilinen kurutucu tipi naftanatlardır. Naftanat tipi kurutucular naftanik asitten üretilirler. Naftanik asit, bir ham petrol ürünü olan coal-tar'dan elde edilen organik asit bileşiklerinin kompleks bir karışımıdır.
- Genel formül olarak $C_{12}H_{24}O_2$ ile ifade edilen cyclopentanemonocarbonic asitin türevlerini içerirler.
- Naftanik asit;
 - a) Kuruyan yağlarla karışabilme özelliğindedir
 - b) Free radical biçimindeki kurutucu metali kolay bırakma özelliğindedir.
 - c) Ucuzdurlar
 - d) Oktoatlara göre renkleri koyudur ve kokuludurlar.
- Oktoatlar ise aynı özelliklerde olmasının yanında renklerinin daha açık ve kokusuz olmaları nedeniyle tercih edilirler.

Oktoat Tipi Kurutucuların Özellikleri

Oktoat Tipi Kurutucu	% Solid	% Metal	Viskozite	Yoğunluk gr/cm3	Renk Gardner
Kobalt % 6	40	6	0.5 poise	0.90	
Kurşun % 24	54	24	0.5 poise	1.12	
Mangan % 6	45	6	0.5 poise	0.90	
Kalsiyum % 4	43	4	0.6 poise	0.90	
Çinko %8	41	8	1.6 poise	0.90	

1995

Dekanat Tipi Kurutucuların Özellikleri

Dekanat Tipi Kurutucu	% Solid	% Metal	Viskozite	Yoğunluk gr/cm3	Renk Gardner
Kobalt % 6	43 - 45	6	A Gardner		
Kurşun % 24	53 - 55	24	A Gardner		2
Mangan % 6	48 - 50	6	A Gardner		
Kalsiyum % 4	41 - 43	4	D Gardner		3
Çinko % 8	49 - 51	8	E Gardner		3
Zirkonyum % 6	31 - 33	64	A Gardner		2

Naftanat Tipi Kurutucuların Özellikleri

Naftanat Tipi Kurutucu	% Solid	% Metal	Viskozite	Yoğunluk gr/cm ³	Renk Gardner
Kobalt % 6	54-56	6	A Gardner	0.92 - 0.96	
Kobalt % 8	71-73	8	C Gardner	0.98 – 1.01	
Kobalt % 10	87 – 89	10	D Gardner	1.00 – 1.02	
Kurşun % 16	42	16	0.5 poise	1.00	
Kurşun % 24	62 - 64	24	0.5 poise	1.13 – 1.16	
Kurşun % 30	77 - 79	30	E Gardner	1.26 – 1.29	10
Kurşun % 32	85 - 87	32	Vis.Liq.	1.32 – 1.34	13
Kurşun % 34	100	34	Vis.Liq.	1.44	
Mangan % 6	54-62	6	A Gardner	0.94 - 0.97	
Mangan % 8	72-74	8	F Gardner	0.99 – 1.01	
Mangan % 10	85-87	10	G Gardner	1.00 – 1.02	
Kalsiyum % 4	49-51	4	A Gardner	0.89 - 0.91	7
Kalsiyum % 5	62-64	5	G Gardner	0.93 – 0.95	9
Çinko % 8	49-51	8	A Gardner	0.92 – 0.94	7
Çinko % 12	73-75	12	Vis.Liq.	1.00 – 1.02	9
Bakır % 6	54-56	6	Vis.Liq.	0.96 – 0.98	
Bakır % 8	68-70	8	Vis.Liq.	0.99 – 1.01	
Demir % 6	82-84	6	Vis.Liq.	1.00 – 1.02	

Aktif kurutucu metaller

- Hidroperoksitlerin dekompozisyonuna etkileyen metallere **Aktif Kurutucular** denir. Bunlar;
 1. Cobalt
 2. Mangan dır.
- Bu metaller multivalenttirler (çokbağlı). Cobalt, hidroperoksitlerle reaksiyona girince, bivalent olan Cobaltous durumundan trivalent olan Cobaltic duruma okside olur. Bu Cobaltic iyon, negatif yüklü köklerle oluşan reaksiyon sonucu yeniden Cobaltous iyonuna indirgenebilir. Bu durumda bir zincir reaksiyonu ortaya çıkar ki yalnız havadaki oksijenle doğrudan temasta olan film yüzeyinde olsa da filmin derinliğine yayılan bir reaksiyondur.
- Metallerin bağlarında oluşan bu değişim, çoğu zaman renk değişimine de yol açar. Bu yüzden Cobaltous iyonunun mavi-mor renkte olmasına karşılık Cobaltic iyonu yeşil renktedir.
- Mangan, Manganous durumunda açık kahverengi renkte, Manganic duruma geçtiğinde ise koyu kahverengi renktedir.

Kobalt:

- Yüzey kurumasında en etkin olanıdır. Ticari olarak %6-12 arası metal konsantasyonlarında satılır. Boyada solid reçine üzerinden % 0,2-6 metal bazı üzerinden kullanılır.
- Çok yüksek oranlarda kullanılması matlık, kırılğanlık ve kaymaklanma gibi film bozuklukları meydana getirebilir.
- Cobalt bir üst yüzey kurutucusudur.
- En yüksek düzeyde oksijen absorbladığından en aktif kurutucudur.
- Yüksek dozda kullanılması film yüzeyinde kırışıklığa yol açar ve filmin su dayanıklılığını azaltır.
- Düşük miktarlarda kullanılan kobalt miktarı bile kurumada etkilidir.
- Kobalt yalnız bazı verniklerde ve jivre boyalarda tek başına kullanılır. Öteki durumlarda karışım olarak kullanılır.
- Kobalt bir oksidasyon reaksiyonu kurutucusudur.

Mangan:

- Kobalt kadar olmasa bile aktif kurutuculardandır.
- Boya filminin yüzeyi ile altı arasındaki kuruma olayında en etkili kurutucudur.
- Renk vermesi dolayısıyla bilhassa beyaz boyalarda fazla kullanılmaz.
- Genel olarak solid reçine üzerinden metal olarak boyalara .%2 civarında kullanılır.
- Mangan hem yüzey (oksidasyon) ve hem de dip(polimerizasyon) kurutucusudur.
- Kobalttan daha az aktif kurutucu olmasına karşın bir aktif kurutucudur.
- Koyu rengi çoğu zaman bir dezavantaj olarak kabul edilir.
- Film yüzeyinde yapışkanlığa yol açmadan daha iyi bir dip sertleşmesi sağlar.
- Kobaltın tersine, Mangan, Kurşunla kombine kullanıldığında daha sert film verir.
- Fırın sistemlerde polimerizasyon hızlandırıcısı olarak kobalttan daha etkilidir.
- Kobalt gibi genellikle boya filminin yüzey kurumasını hızlandırır.

Yardımcı metal kurutucular

- Çiftebağ taşımayan dolayısıyla hidroperoksitlerin dekompozisyonuna etkilemeyen metallere **yardımcı kurutucu** metaller denir. Bunların başlıcaları şunlardır.
Kurşun Çinko Seryum
Kalsiyum Zirkonyum Demir
- Bu metallerin kurutmadaki etkileri henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Fakat tümü de aktif kurutucuların etkinliğini artırırlar. Bu durumun, bu metallerin pigment partikülleri tarafından absorbe edilerek, absorbe edilmemiş aktif kurutucu metal miktarını yüksek tutmaları şeklinde gerçekleştiği sanılmaktadır.

Kurşun:

- Her sıcaklık aralığında boya filminin alt ve ara tabakasının kurumasında etkinliği dolayısıyla halen en popüler kurutucu olmakla birlikte zehir etkisi dolayısıyla bilhassa dekoratif boyalarda kullanımı giderek azalmaktadır.
- Kurşun da yüksek oranda kullanıldığı takdirde bazı reçineler ile reaksiyona girerek bulanıklık ve çökeltiler meydana getirebilir. Kalsiyumun ilavesi bunu önleyebilir. Yani filmde bulanıklığa yol açabilir. Bunun giderilmesi için Ca ile birlikte kullanılır.
- Genel olarak %24-32 lik konsantrasyonlardadır.
- Boyada solid reçinenin %6 metal cinsinden miktarı kadar kullanılabilir.
- Kurşun naftanat aynı zamanda iyi bir pigment ıslatıcısıdır.
- Dip yüzey kurutucusu olarak etki gösterir. Bir polimerizasyon kurutucusudur. Bu yüzden filmin baştanbaşa sertleşmesini sağlar.
- Bağlayıcı tarafından çözünmez kurşun sabunları halinde çökmeye eğilimlidir.

Kalsiyum:

- Kalsiyum kurutucular boya sanayiinde geniş bir kullanım alanı bulurlar.
- Kurşunla beraber veya kurşunsuz ortamlarda bilhassa düşük sıcaklık ve nemli ortamlarda kurumaya çok yardımcı olurlar.
- Kalsiyum naftanat çok iyi bir ıslatıcıdır. O yüzden boya yapımında dispersiyon sırasında kullanılır.
- Genelde solid reçinenin % 0.5 – %4 arasında metal olarak kullanılır.
- Kurşun sabunlarının çökmesini önler ve böylece depolama anında oluşacak kuruma kaybını azaltır.
- Kalsiyum ayrıca, kurşun bulanıklığını ve çökmesini önler.
- Aktif kurutucuların etkisini artırır.
- Yüksek dozda kullanıldığında filmin su ve dış dayanıklılığında azalma görülebilir.

Zirkonyum:

- Bugün kurşun kurutucular yerine önemli ölçüde kullanılmaktadır. Bunda kurşun bileşiklerinin zehirli olmalarının payı büyüktür.
- Genel olarak solid reçinenin % 0.3-2 metal olarak kullanılır.
- Çok kuvvetli bir şekilde aktif kurutucuların (kobalt ve mangan) etkisini artırır.
- Kullanılan aktif kurutucuların kullanım miktarını, kuruma kaybına yol açmaksızın azaltılmasını sağlar.(daha az aktif kurutucu kullanımı)
- Yüzey kırışmasına karşı çok etkilidir.
- Depolama sırasında oluşacak kuruma kaybını azaltır.
- Özel durumlarda fume-proof boyalarda kurşuna alternatif olarak ve kurşunsuz boyalarda dip sertleşmesi için kullanılır.
- Taloil alkid rezinlerde yapışmayı önlemek için kullanılır.

Demir

- Polimerizasyonla kurumayı hızlandırır ve böylece koyu rengin önemli olmadığı fırın sonkatlarda kullanılır.
- Hava kurumalı sistemlerde ise, balık yağı gibi kurumayan girdi oranının yüksek olmasından kaynaklanan yapışkanlığı gidermede kullanılır.

Çinko;

- Genelde boyalarda daha sert bir film tabakası meydana gelmesini sağlar. Bunun nedeni yüzeyi açık bıraktığı için ara kurumanın daha iyi olmasıdır.
- Çinko kurutucular da çok iyi bir pigment dispersiyonu sağlarlar.
- Ayrıca çinko kurutucuları bazı durumlarda bakteri önleyici özelliği de vardır.
- Genelde boyalarda solid reçinenin % 0,2-2'si kadar metal olarak kullanılırlar.
- Boya filmini uzun süre açık tutar. Bu yüzden iyi dip sertleşmesi ve fırçalanabilme özelliği verir.
- Titan, Toluidin Kırmızısı ve Karbon Siyahı gibi bazı pigmentlerin varlığıyla oluşan kuruma kaybını azaltır.
- Kobalt ile kombine olarak kullanıldığında sert bir film verir.
- Çinko ayrıca iyi bir ıslatıcı ve parlaklık geliştiricidir.
- Boyalarda mikroorganizma oluşmasını da engeller.

Seryum;

- Bu da demir gibi yüksek sıcaklıklarda etkili bir kurutucudur.
- Demir gibi renk problemi olmamakla birlikte onun kadar sertlik vermez.
- Seryum kurşundan daha az zehirli olduğundan bazı boyalarda kurşun yerine kullanılabilir.
- Boya filminde sararmayı artırdığı için verilecek dozun çok iyi ayarlanması gerekir.
- Özellikle renk stabilitesinin (color retention) önemli olduğu fırın sonkatlarda önerilir.
- Seryum alkid ve epoksi rezin kombinasyonlarında ve bunların amino rezinlerle birlikte kullanıldığı durumlarda kullanışlıdır.

Baryum;

- Özellikleri Kalsiyuma yakındır. Fakat çok fazla kullanılmamaktadır.
- Zehir etkisi özelliği bunun en büyük nedenidir.

Vanadyum;

- Özellikleri mangana benzer.
- Fakat pahalı olması nedeni ile çok az kullanılmaktadır.

Yüksek solidli alkid reçinelerde normal kurutucu kombinasyonu çok başarılı sonuç vermeyebilir. Bunlar daha düşük molekül ağırlığındadırlar.

Doğal olarak kurumaları da normal alkidlere oranla daha uzun bir süre ister. Bu yüzden bunlara verilecek kurutucu oranları normal alkidlere oranla daha fazla olmalıdır.

Bu tip alkidlerde diğer kurutuculardan farklı olarak Potasyum oksalat ve alüminyum bileşikleriyle başarılı sonuçlar alınmıştır.

Aşağıdaki kurutucu kombinasyonun bu amaçla yüksek solidli alkidlerde iyi bir sonuç verdiği söylenebilir.

Co % 0.3., Zr % 1., K % 1
(Solid reçine üzerinden metal olarak)

Kurutucu Kombinasyonları

1- Co-Pb-Mn Kombinasyonu:

Kurutucu Tipi	Miktar kg	İçerdiği Metal Miktarı	100 kısım Solid Bindere verilen miktar
Kobalt Naftanat % 6	13.3	% 0.8 Co	% 0.04 Co
Kurşun Naftanat % 24	16.7	% 4.0 Pb	% 0.20 Pb
Mangan Naftanat % 6	6.7	% 0.4 Mn	% 0.02 Mn
White Spirit	33.3	-	-
Ksilen	30.0	-	-
Toplam	100.0		

Özellikleri

- 100 kısım solid bağlayıcıya 5 kısım ağırlıkça bu kombinasyondan verilir.
- Bu kurutucu kombinasyonu daha çok Oleorezinus verniklerde ve orta yağlı alkid rezinlerde kullanılır.
- Uzun yüzey kuruma süresine karşılık iyi dip sertleşesi sağlar.

2- Co-Pb-Ca Kombinasyonu:

Kurutucu Tipi	Miktar kg	İçerdiği Metal Miktarı	100 kısım Solid Bindere verilen miktar
Kobalt Naftanat % 6	10.0	% 0.6 Co	% 0.06 Co
Kurşun Naftanat % 24	20.0	% 4.8 Pb	% 0.48 Pb
Kalsiyum Oktoat % 4	60.0	% 2.4 Ca	% 0.24 Ca
Ksilen	10.0	-	-
Toplam	100.0		

Özellikleri

- 100 kısım solid bağlayıcıya 10 kısım ağırlıkça bu kombinasyondan verilir.
- Bu kurutucu kombinasyonu daha çok uzun yağlı alkid rezinlerde kullanılır.
- 1.kombinasyondan daha hızlı bir kuruma sağlar ve stoklama sırasında daha az kuruma kaybı gösterir.
- Kuruma çabukluğu bazen iyi fırçalanabilme özelliğini azaltır.

3- Co-Ca-Zr Kombinasyonu:

Kurutucu Tipi	Miktar kg	İçerdiği Metal Miktarı	100 kısım Solid Bindere verilen miktar
Kobalt Naftanat % 6	20.0	% 1.2 Co	% 0.06 Co
Kalsiyum Oktoat % 4	25.0	% 1.0 Ca	% 0.05 Ca
Zirkon Oktoat % 6	40.0	% 2.4 Zr	% 0.12 Zr
Ksilen	15.0	-	-
Toplam	100.0		

Özellikleri

- 100 kısım solid bağlayıcıya 5 kısım ağırlıkça bu kombinasyondan verilir.
- Yaklaşık 2. Kombinasyonla aynı kurutma hızındadır. Fakat suya daha iyi dayanıklılık gösterir.
- Özellikle parlaklık yönünden yüksek sıcaklıklarda ve yüksek nem yüzdelinde (40°C - % 95 bağıl nemde) iyi performans gösterir.