



**ALKİD REÇİNE ÜRETİM
PROSESİNİN İŞ SAĞLIĞI VE
GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMESİ**

Sibel AYDIN DİKE

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

Prof. Dr. Fatih SEVİM

2018

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALKİD REÇİNE ÜRETİM PROSESİNİN İŞ SAĞLIĞI VE
GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMESİ**

Sibel AYDIN DİKE

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ALKİD REÇİNE ÜRETİM PROSESİNİN İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ
AÇISINDAN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Fatih SEVİM'in danışmanlığında Sibel AYDIN DİKE tarafından hazırlanan bu çalışma 28/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği (3/0) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fatih SEVİM

İmza :

Üye : Doç. Dr. Olcay MERT

İmza :

Üye :Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 25./10./2018 tarih ve 42 ./ 12 nolu kararı

ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALKİD REÇİNE ÜRETİM PROSESİNİN İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMESİ

Sibel AYDIN DİKE

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Kimya endüstrisi, kullanılan hammaddeler, uygulanan üretim yöntemi ve açığa çıkan atıklar nedeni ile meslek hastalıklarının ve iş kazalarının en sık görüldüğü sektörlerden biridir. Bu çalışmanın amacı, reçine üretimi yapılan tesislerde meydana gelebilecek iş kazaları ve meslek hastalıklarının en az seviyeye indirilebilmesi için alınması gereken önlemler hakkında bilgi vermektir.

Alkid, dibazik asitlerin polihidrik alkol ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelen bir tür sentetik reçinedir. Modifikasyonu için yağ yada yağ asitleri kullanılır. İlk sentetik reçine Berzelius tarafından gliserin ve tartarik asit kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra alkid reçineler endüstriyel ölçekte üretilerek boya ve vernik üretiminde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Alkid kelimesi alkol ve asit kelimelerin hecelerinin birleşiminden meydana gelmektedir. Poliester kısmı alkid reçinesinin sertliğini belirlerken, yağ ve yağ asidi kısmı ise reçinenin esneklik, yapışma, pigment ıslatma özelliğini ve solventlerde çözünürlüğünü belirler. Reçineler boya ve verniklerin film tabakası meydana getirmesini etkileyen ve aynı zamanda, yapışma, dayanım, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı direnç gibi diğer önemli özelliklerini oluşturan en önemli bileşenlerden biridir.

Bu çalışmada alkid reçine üretim prosesi ve üretim prosesinde meydana gelebilecek tehlikelere karşı alınması gereken tedbirler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

2018, 106 sayfa

Anahtar Kelimeler: Alkid Reçine, İş Sağlığı ve Güvenliği

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF ALKYD RESIN PRODUCTION PROCESS FROM THE POINT OF VIEW OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY

Sibel AYDIN DİKE

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering
Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Due to the raw materials used, the method of production employed and the wastes produced, the chemical industry is one of the most common sectors where occupational diseases and occupational accidents take place. The aim of this study is to give information about the accidents that may occur in the resin production facilities and the precautions to be taken in order to reduce the occupational diseases to the minimum level.

Alkyd is a type of synthetic polyester resin which is formed by polycondensation reaction of dibasic acids with polyhydric alcohol. Oil or fatty acids are used for the modification. The first synthetic resin was synthesized by Berzelius by using glycerin and tartaric acid. Then alkyd resins were produced on an industrial scale and started to be widely used in production of paints and varnishes.

Alkyd word is formed from a combination of alcohol and acid syllable words. The polyester part determines the hardness of the alkyd resin while the oil and fatty acid part determines the flexibility, adhesion, pigment wetting property and solubility of the resin in the solvents. Resins are one of the most important components that affect paint and varnishes to form the film layer and at the same time constitute other important properties such as adhesion, strength, resistance to physical and chemical agents.

In this study, information is given about the process of alkyd resin production and the precautions to be taken against the hazards that may occur in the production process.

2018, 106 pages

Keywords: Alkyd Resin, Occupational Health and Safety

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecimi kapsayan her aşamada bana yol gösteren, engin bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve kendime her bakımdan örnek aldığım, çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih SEVİM'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübelerini benimle paylaşan, bana her anlamda yardımcı ve destek olan, teşvikleriyle beni yüreklendiren sevgili eşim Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Sinan DİKE'ye çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana sürekli olarak yol gösterici olan değerli abim Sayın Prof. Dr. Murat Demir AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Bu tezi, dünyaya gelişi ile mutluluğumuza mutluluk katan biricik oğlumuz Mustafa Atahan DİKE'ye ithaf ediyorum.

Hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen, bugünlere gelmem için üzerimde en büyük emeğe ve özveriye sahip olan sevgili anne ve babama, koşulsuz sevgileriyle bana kattıkları her değer için sonsuz teşekkür ederim.

Sibel AYDIN DİKE

Eylül, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Dünyada ve Türkiye’deki Üretimlere Ait İstatistiksel Bilgiler	1
1.2. Reçine Üretiminde İş Kazaları ve Meslek Hastalıkları	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Reçineler.....	5
2.1.1. Geçmişten günümüze alkid reçineler	5
2.1.2. Alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
2.2. Alkid Reçine Üretiminin Kimyası.....	8
2.2.1. Alkid reçine üretimi için kullanılan kimyasallar	9
2.2.2. Alkid reçinelerin çeşitleri	14
2.2.2.a. Alkid reçinelerin yağ uzunluğuna göre sınıflandırılması	15
2.2.2.b. Alkid reçinelerin yağ türüne göre sınıflandırılması	16
2.2.3. Alkid reçinelerin üretiminde kullanılan yöntemler	16
2.2.3.a. Yağ asidi yöntemi	16
2.2.3.b. Asidoliz yöntemi	17
2.2.3.c. Alkoliz yöntemi	17
2.2.3.d. Polikondenzasyon yöntemi.....	18
2.2.4. Alkid reçine üretim prosesleri	19
2.2.5. Alkid reçine üretimi esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar	26
2.3. Sektörel Açıdan Değerlendirme	35
2.3.1. Organik kimyasallar plastikler ve sentetik elyaflar	35
2.3.2. Endüstriyel alkid reçine üretim prosesi	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	39

3.1. Çözücü Kullanımında İş Güvenliği	42
3.2. Çalışanların Sağlığının Korunması İçin Alınması Gereken Önlemler	44
3.3. Üretimde Kullanılan Kimyasalların Depolanmasına İlişkin Önlemler	47
3.3.1. Malzeme güvenlik bilgi formları (MSDS)	49
3.3.2. Kimyasal listesinin oluşturulması	50
3.4. Kimyasalların Etiketlenmesi	50
3.5. Güvenli Depolama İçin Alınması Gereken Tedbirler	52
3.6. Alkid Reçine Üretiminde Kullanılan Cihazlardan Kaynaklanan Riskler ve Alınması Gereken Tedbirler	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	56
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	60
KAYNAKLAR	62
EKLER	64
ÖZGEÇMİŞ	107

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat Derece
A	Amper
cm	Santimetre
dak	Dakika
k	Kilo
L	Litre
M	Mega
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre

Kısaltmalar

ÇSGB	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer)
ILO	Uluslararası İşçi Örgütü (International Labor Organization)
İSG	İş Sağlığı ve Güvenliği
KKD	Kişisel Koruyucu Donanım
LEL	Alt Patlama Limiti (Lower Explosive Limit)
MSDS	Malzeme Güvenlik Bilgi Formu (Material Safety Data Sheet)
OKPSE	Organik Kimyasallar Plastikler ve Sentetik Elyaflar
PP	PoliPropilen
PVC	PoliVinilKlorür
U.S. EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency)

UEL	Üst Patlama Limiti (Upper Explosive Limit)
VOC	Uçucu Organik Bileşik (Volatile Organic Compound)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Türkiye’de boya üretiminin sektörel dağılımını gösteren grafik.....	2
Şekil 2.1. Alkid reçine üretiminde kullanılan polifonksiyonel alkoller.....	9
Şekil 2.2. Alkid reçine üretiminde kullanılan polifonksiyonel asitler	11
Şekil 2.3. Trigliseridin oluşumunu gösteren kimyasal reaksiyon	11
Şekil 2.4. Asidoliz reaksiyonu	17
Şekil 2.5. Örnek bir alkoliz reaksiyonu	18
Şekil 2.6. Polikondenzasyon reaksiyonu	18
Şekil 2.7. Monogliserid prosesine ait ikinci kademe reaksiyon.....	21
Şekil 2.8. Yağ asidi yöntemi ile alkid oluşumu reaksiyonu.....	22
Şekil 2.9. Yağ asidi modifikasyonu reaksiyonu.....	23
Şekil 2.10. Alkid reçine üretiminde kullanılan reaktör.....	25
Şekil 2.11. Ftalik asit ve etilen glikol arasında gerçekleşen reaksiyon.....	27
Şekil 2.12 Ftalik asit - etilen glikol reaksiyonu (ilk kademe)	27
Şekil 2.13. Yarı ester ürün	27
Şekil 2.14. Uzun zincirli poliester ürün	28
Şekil 2.15. Ftalik anhidrit etilen glikol reaksiyonu.....	28
Şekil 2.16. Lineer zincirli ürün	29
Şekil 2.17. Çapraz bağlanmış poliester reçine	30
Şekil 2.18. Ester değişim reaksiyonu	30
Şekil 2.19. Alkoliz reaksiyonu.....	31
Şekil 2.20. Asidoliz reaksiyonu	31
Şekil 2.21. Trigliserid / Gliserin oranının alkoliz reaksiyonu üzerine etkisi	32
Şekil 2.22. Termal polimerleşme reaksiyonu	33
Şekil 2.23. Diels-Alder reaksiyonu.....	34
Şekil 2.24. Yer değiştirmeli katılma reaksiyonu.....	34
Şekil 2.25. Eterleşme reaksiyonu.....	35
Şekil 2.26. Alkid reçine üretim prosesi akım şeması.....	38
Şekil 3.1. Malzeme güvenlik bilgi formunun özetini içeren etiket örneği	49
Şekil 3.2. Etiket örneği	52
Şekil 3.3. Paslanmaz çelikten mamul depolama dolabı.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı yağ asitlerinin isimleri ve kimyasal yapıları	12
Çizelge 2.2. Kuruma özelliklerine göre yağlar	13
Çizelge 2.3. Yağ uzunluklarına göre alkid reçinelerin gruplandırılması	15
Çizelge 2.4. Yağ cinsinin alkid reçinelerin özellikleri üzerine etkileri.....	24
Çizelge 2.5. Keten yağı miktarının alkid reçinelerin özellikleri üzerine etkileri.....	24
Çizelge 3.1. Bazı çözücülerin parlama noktası, LEL, UEL ve kendiliğinden alev alma sıcaklıkları	40
Çizelge 4.1. Alkid Reçine Üretim Tesislerindeki Bazı Riskleri Gösteren Çizelge	57

1. GİRİŞ

Yaşamın her anında meydana gelebilecek kazaların önlenmesi için risklerin bilinmesi ve uygun önlemlerin alınması insan sağlığının korunması için gereklidir. Bu çalışmada boya endüstrisinde bağlayıcı olarak kullanılan ve boyanın türüne adını veren maddelerden birisi olan reçine gruplarından “Alkid Reçine” hakkında bilgi verilecek ve alkid reçinelerin üretimi sırasında meydana gelmesi muhtemel kazaların önlenmesi için alınması gereken güvenlik tedbirleri ve dikkat edilmesi gereken hususlardan bahsedilecektir.

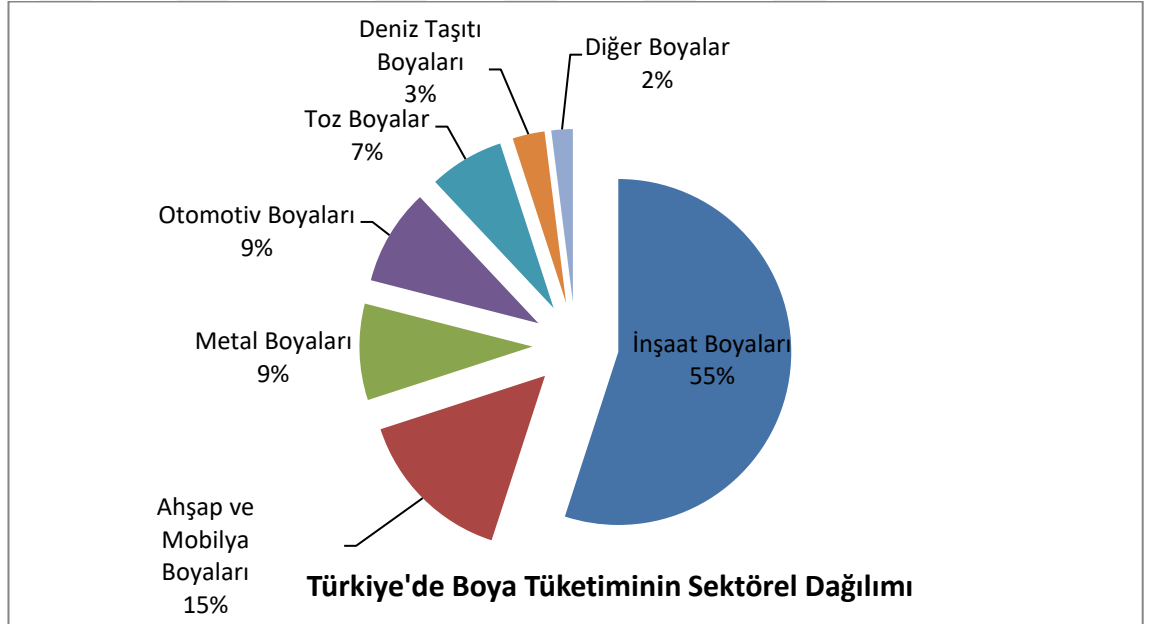
Reçineler büyük çoğunlukla boya ve tutkal üretiminde kullanılan ara ürünlerdir. Bu nedenle üretim ve satışına ait istatistiki bilgi bulunmamaktadır. Bu sebepten dolayı bu çalışmada, reçinelerin en çok kullanıldığı sektör olan boya endüstrisine ait istatistiksel bilgiler verilecektir.

Boya sektörü, sağladığı istihdam potansiyeli ve ülke ekonomisine olan katkısı ile üretimin önde gelen sektörlerindendir. Her sektörde olduğu gibi bu sektörde de üretim süreçleri esnasında risklerin oluşması kaçınılmazdır. İş sağlığına ve güvenliğine duyarlı üretim günümüzde giderek önem kazanmaktadır.

1.1. Dünyada ve Türkiye’deki Üretimlere Ait İstatistiksel Bilgiler

Boya üretim sektörünün yıllık satış hacmi yaklaşık olarak 60 milyar USD civarındadır ve yıllık olarak ortalama 23 milyon ton boya üretilmektedir. Dünya boya piyasasındaki en büyük üreticiler Amerika, Çin, Hollanda, Almanya, İngiltere ve Japonya menşei firmalardır. Bunun dışında son yıllarda Avustralya ve Hindistan kökenli firmalar da üretim miktarlarını artırarak dünya boya piyasasında söz sahibi olmaya başlamıştır. Boya hammaddeleri açısından özellikle Hindistan daha ön planda yer almaktadır ve göz ardı edilemeyecek bir potansiyele sahiptir (BOSAD 2015).

Türkiye’de ise boya endüstrisi, sürekli bir şekilde gelişerek günümüzde Avrupa ülkeleri arasında en büyük 5. boya üretimi yapan ülkesi olmuştur. Ülkemizde boya üretim sektörünün toplam kapasitesi yaklaşık olarak yılda 903 bin ton civarındadır ve bu kapasitenin yaklaşık olarak %65’i kullanılmaktadır. Üretim miktarı mevsimsel olarak değişmekle birlikte tahmin edileceği üzere yaz aylarında artmaktadır (BOSAD 2015). Ülkemizde hem su bazlı hem de solvent bazlı boya üretimi gerçekleştirilmektedir. Toplam üretimin yaklaşık %55’ini su bazlı boyalar, geri kalanını ise solvent bazlı boyalar oluşturmaktadır. Kullanılan boyaların sektörel dağılımı Şekil 1.1’de gösterilmiştir (BOSAD 2015).



Şekil 1.1. Türkiye’de boya üretiminin sektörel dağılımını gösteren grafik

Ülkemizde yaklaşık 20 adet büyük ölçekli boya üreticisi kuruluş ve bunun yanı sıra sektörde yurt geneline yayılmış halde yaklaşık 500 civarında küçük ve orta ölçekli kuruluş bulunmaktadır (DYO 2010). Söz konusu boya üretim tesisleri arasında ürün kalitesi ve üretim teknolojisi bakımından büyük farklılıklar bulunmaktadır. Dünya standartlarında teknolojiyi kullanarak üretim yapan firmalar olduğu gibi, daha eski yöntemler kullanılarak veya merdiven altı tabir edilen şekilde üretim yapan firmalar da piyasada yer almaktadır. Ülkemizin dış ticaret hacminde önemli bir paya sahip olan

kimya endüstrisinin bir alt dalı olan boya sektörünün de istihdama ve dış ticaret hacmine olan katkısı büyüktür. İlgili sektörde istihdam edilen personel sayısının fazlalığı, üretim kapasitesinin yüksek olması ve birçok tehlike barındıran bir sektör olması nedeni ile iş sağlığı ve güvenliği bakımından bu sektöre ait risklerin belirlenerek gerekli önlemlerin alınması ve işverenlerin ve çalışanların bilinçlendirilmesi gerekmektedir (Akgür 2003).

Risk ve tehlike kavramları günlük hayatın ayrılmaz birer parçalarıdır. Çalışma hayatı değişik düzeyde ve birçok sayıda iş sağlığı ve güvenliği riskini içerisinde barındırmaktadır. Çalışanların maruz kaldığı ya da kalabileceği tehlikeler ve bunlar için alınması gereken önlemler ilgili devlet kuruluşlarınca hazırlanan yasa, yönetmelik ve tüzüklerle belirlenir.

Reçine üretim tesislerindeki tüm işlemler, sayısız tehlikelere yol açmakta, bu tehlikelerin önlenmesi için zaman, emek, zaman ve para harcanmaktadır. İş sağlığı ve güvenliğini sağlamak için harcanan kaynakların sınırlı olmasının yanı sıra tehlikeler de bir o kadar çeşitli olduğundan risk analizi yapılarak tehlikeler belirlenmeli ve derecelendirilmelidir. Reçine üretiminde kullanılan kimyasallar ve üretim ortamındaki çalışma koşulları, önlem alınmadığı takdirde çalışanların çeşitli meslek hastalıklarına yakalanmalarına neden olabilir.

1.2. Reçine Üretiminde İş Kazaları ve Meslek Hastalıkları

Reçine ve boyaya olan talebin ve buna bağlı olarak üretimin artması ilgili sektörde çalışanların sağlığına ve iş güvenliğine yönelik tehlikelerin artmasına neden olmaktadır. Özellikle endüstriyel gelişmeler ve son teknoloji imalat tekniklerinin ortaya çıkmasıyla birlikte makine kullanımı artmış ve buna bağlı olarak da iş kazaları artmıştır. Yaşanan iş kazaları sonucunda ölümler, uzuv kayıpları meydana gelmekte veya çalışanlar çeşitli meslek hastalıklarına yakalanmaktadır. Ayrıca, iş kazalarının sonucunda meydana gelen yangın, patlama gibi olayların neden olduğu ekonomik kayıplar da önemli boyuttadır.

Sosyal açıdan da değerlendirdiğinde, iş sağlığı ve güvenliği ülkelerin ekonomik ve sosyal kalkınması bakımından öneme sahip toplumsal bir kavramdır. Çalışma ortamının güvenli ve çalışanların sağlıklı olmaları çalışmanın verimli olmasının ilk şartıdır ve sosyo-ekonomik kalkınmanın temel öğeleri arasındadır (Ceylan 2011). Reçine üretimi yapılan işyerlerinin çok tehlikeli işyerleri olarak sınıflandırılıyor olması, istihdam edilen personel sayısının fazlalığı, üretimde kullanılan teçhizat ve malzemelerin tehlikeli olmaları nedeniyle meydana gelebilecek iş kazaları ve meslek hastalıkları için gerekli önlemlerin alınması bir zorunluluktur.

Reçine üretimi yapılan işyerlerinde iş kazalarının meydana gelme ihtimali oldukça yüksektir. Reçine üretimi yapılan işyerleri statik elektrik kaynaklı yangın riskiyle karşı karşıyadır. Alınması gerekli her türlü önlem bir facianın önüne geçileceğinin ispatıdır. Ayrıca işyeri ortamının yeterince havalandırılmaması nedeni ile uzun yıllar uçucu organik bileşiklere solunmaya maruz kalan personellerde astım başta olmak üzere çeşitli akciğer hastalıkları görülmektedir. Kanserojen etkiye sahip kimyasallara maruz kalınması da çalışanın kanser olma ihtimalini yükseltmektedir.

Ülkemizde boya üretim sektöründe meydana gelen iş kazaları incelendiğinde sektör bazında genel bir risk analizi ve tehlike planının yapılması ve özel önlemlerin belirlenmesi gerekmektedir. Belirlenen bu tedbirlerin titizlikle uygulanması sayesinde iş kazalarının ve meslek hastalıklarının önüne geçileceği aşîkârdır. Sosyal Güvenlik Kurumu (SGK) tarafından kayıt altına alınmış iş kazaları ve meslek hastalıkları verileri incelendiğinde ilgili sektörde meydana gelen toplam iş kazasının son üç yılda 759 adet olduğu görülmüştür (SGK 2014). Bildirimi yapılan herhangi bir meslek hastalığı kaydı bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG) yönetmeliğindeki yasal yükümlölükler, reçine ve boya sektöründeki çalışma ortamı ve kimyasal malzeme kullanımından kaynaklı riskler ile karşılaştırılmıştır. İkinci bölümde alkid reçineler hakkında genel bilgi ve üretim prosesleri, kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri verilmiş, üçüncü bölümde ise reçine üretim prosesinde alınması gereken güvenlik önlemleri belirtilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Reçineler

Reçineler, bitkilerin içerisinde organik bir çözücü içerisinde çözünmüş olarak bulunurlar. Ancak reçineler sadece bitkilerden değil yağ gibi çeşitli maddelerin reaksiyonu sonucu sentetik olarak da elde edilirler. Günümüzde endüstride doğal reçinelerin yerine çoğunlukla yapay reçineler kullanılmaktadır. Yapay reçineler, fiziksel açıdan doğal reçinelere benzeseler de kimyasal açıdan çeşitli farklılıklar gösterirler. Yapay reçineler çoğunlukla vernik, boya, yapıştırıcı, iyon değiştirici ve kaplama malzemelerinin imalatında kullanılırlar (Waldie 1983). Kaplama ve boya endüstrisinde kullanılan reçineler, bağlayıcı olarak görev yapar ve uygulanan film tabakasının yüzeye yapışmasını sağlarlar. Reçineler ayrıca boya filminin fiziksel olarak da mukavemetini sağlarlar. Bu sayede boyanın darbe direnci, çizilme dayanımı, yapışma, esneklik, aşındırıcı kimyasal maddelere karşı direnç, aşınma dayanımı gibi birçok fonksiyonu oluşur. Ayrıca boyaların kuruması için geçmesi gereken süreyi de belirlerler. Reçine türleri, poliestere reçineler, standart alkid reçineler, nitroselüloz reçineler, fenolik reçineler, üre reçineleri, melamin reçineler, poliüretan reçineler, epoksi reçineler poliamidler, polivinil grupları, poliakrilat reçineler, silikonlar olarak sayılabilir (Paksoy 2000).

2.1.1. Geçmişten günümüze alkid reçineler

Alkid reçinelerin üretimi aslında bir kondenzasyon reaksiyonudur. Polifonksiyonel alkoller ile polifonksiyonel asitlerin polimerizasyonu reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Bu sentetik reçineye Kienle tarafından 1927 yılında alkid adı verilmiştir (Poyne 1954). Bu sözcük “alcohol” sözcüğünün “al” hecesi ile “acid” sözcüğünün “cid” hecelerinin bir araya gelmesi ve zaman içinde telaffuzundaki değişme sonucunda ortaya çıkmıştır. Barzelius 1874 yılında gliserin ile tartarik asitin reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. Reaksiyon ürünü olarak poliestere esaslı, kırılkan ve reçinemsi bir

polimer elde edilmiştir. Ayrıca Van Bemmelen 1856 yılında laboratuvar ölçekli olarak poliestere reçine üretimi gerçekleştirmiştir. Bu deneyde gliserin ile süksinik asit, sitrik asit veya süksinik-benzoik asit karışımı arasında kondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Poliestere reçineler ile ilgili olarak ayrıca Debus tarafından 1856 yılında, Lourenco tarafından 1863 yılında, Danesi ve Furaro tarafından 1880 yılında çalışmalar yapılmıştır. Etilen glikol ve dextro tartarik asit arasında meydana gelen polikondenzasyon reaksiyonu ürünü ilk defa 1859 yılında Desplat tarafından sentezlenmiştir. Vorlander tarafından etilen glikolün maleat, fumarat ve süksinat poliesteri 1894 yılında sentezlenmiştir. Watson ve Smitt tarafından 1901 yılında gliserol ve ftalik asit anhidriti kullanılarak camsı yapıda ve kırılkan özellikli reçine sentezlenmiştir (Kalıpçı 1984).

Alkid reçine üretimi ile ilgili olarak yapılan sistematik araştırmalara ilk defa 1912 yılında General Electric firması tarafından başlanmıştır. General Electric firmasının personelleri olan Freidburg, Howell, Callahan, Dawson ve Arsem ftalik asit anhidritin gliserin ile meydana getirdiği reaksiyonları incelemişlerdir. Araştırmacılar, ftalik asit anhidritin bir kısmı yerine bir miktar monobazik asit kullanılırsa ürünün kırılkanlığının daha az olduğunu ve yalnızca ftalik asit anhidrit ve gliserinin reaksiyonu sonucunda elde edilen ürüne göre çözünürlüğünün arttığını tespit etmişlerdir (Kalıpçı 1984).

Doymamış yağ asidi ihtiva eden yani çift bağa sahip gliserin ftalatın elde edilmesine kadar alkid reçinelerin önemi anlaşılamamıştır. Alkid reçine üretiminde yağ asitlerinin kullanılmaya başlanması ilk kez General Electric şirketinden Kienle tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu buluşu müteakiben alkid reçineleri yüzey kaplama endüstrisinde önemli bir yer almıştır (Kirk-Othmer 1972).

2.1.2. Alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alkid reçinesi boya ve yüzey kaplama sanayiinde sıklıkla kullanılan sentetik bir reçine türüdür (Kirk-Othmer 1972). Alkid reçineler, daha önce de açıklandığı üzere, polifonksiyonel asitlerin polialkoller ile kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonu

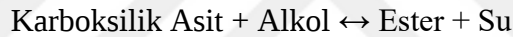
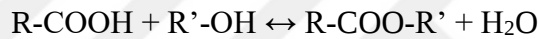
sonucunda oluşurlar. Söz konusu reaksiyon sonucunda lineer zincir yapısına sahip alkid reçineler elde edilir. Bu şekilde kullanım alanları kısıtlı olduğu için sentezlenen alkid reçinelerin modifikasyonu için diğer reçineler veya daha basit yapıya sahip alkollerle, asitlerle veya yağlarla modifiye edilirler. Endüstride yaygın bir şekilde kullanılan alkidler yağ ile modifiye edilmiş alkidlerdir. Yağ ile modifiye edilmiş reçineler için, yağ ile modifiye edilmiş kelimesi kullanılmaksızın sadece alkid reçine terimi kullanılmaktadır. Yağ ile modifiye edilmemiş, %100 poliester bazlı reçineler için de doymuş poliester veya yağsız alkid terimi kullanılmaktadır (Mecit 2001). Endüstriyel olarak üretimi gerçekleştirilen alkid reçinelerin yaklaşık olarak %97'si yüzey kaplama amacı ile kullanılır (Kalıpçı 1984). Solvent bazlı diğer organik yüzey kaplayıcı reçineler ile kıyaslandığında, alkid reçineler, yaklaşık olarak son 40 yıldır en yüksek oranda tercih edilmektedir. Bunun birçok nedeni vardır. Depolama kararlılığı, fiyat/performans oranı bakımından ucuz olması ve istenilen özelliklerde ürün elde edebilmek için kolaylıkla modifiye edilebilmesi bu sebeplerden bir kaçıdır. Alkid reçineler sert ve hızlı kuruyan, düşük esnekliğe sahip film tabakası oluşturan türlerden, yavaş kuruyan, esnek ve yumuşak film tabakası oluşturan türlere kadar istenilen özelliklerde üretilebilirler. Stirenik, fenolik veya akrilik gruplarla modifiye edilen reçinelerin kuruma süreleri ve diğer fiziksel özellikleri daha da iyileştirilebilir. Poli amid grubu reçinelerle modifiye edilerek, durgun halde jölemsi, karıştırıldığında viskoz bir sıvıya dönüşen yani tiksotropik alkid reçineleri üretilebilir. Bu ürünler çevresel ve atmosferik faktörlere karşı çok iyi dayanıklılık gösterdiği gibi çok uzun süre boyunca parlaklıklarını da koruyabilmektedirler (Mecit 2001).

Alkid reçineler diğer kaplama malzemeleri ile kıyaslandığında daha düşük maliyetlidirler. Ancak bu ince alkid reçine film tabakasının mukavemeti, özellikle atmosferik şartlarda, poliüretan ve akrilik film tabakalarından daha düşüktür (Northwest and Montreal Sections of FSCT 1995). Bunun yanı sıra, alkid reçineler poliester grubu reçineler olduklarından ve özellikle oksidasyon yolu ile kuruyan filmlerinin normal ester hidrolizi reaksiyonuna uğrayabilecek olmalarından dolayı, alkalilere, asitlere ve suya karşı hassastırlar (Occaa 1983). Tüm bu dezavantajlarına rağmen, yukarıda da belirtildiği gibi, reçinenin istenilen performansa uygun hale getirilebilmesi için

modifikasyonu mümkündür. Öte yandan, aynı yağ uzunluğundaki epoksi esterler ile karşılaştırıldığında, ısıya ve ultraviyole ışınlarına karşı daha dayanıklı olup, renklerini ve parlaklıklarını uzun bir süre koruyabilirler (Mecit 2001).

2.2. Alkid Reçine Üretiminin Kimyası

Esterifikasyon yani esterleşme reaksiyonu, organik (karboksilik) asit ve polifonksiyonel alkolün ısıtılarak reaksiyona girmesi ve reaksiyon sonucunda ester ve su meydana getirdiği bir reaksiyondur. Reaksiyonda hammadde olarak asidik yağlar da kullanılabilir. Tipik bir esterleşme reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir.

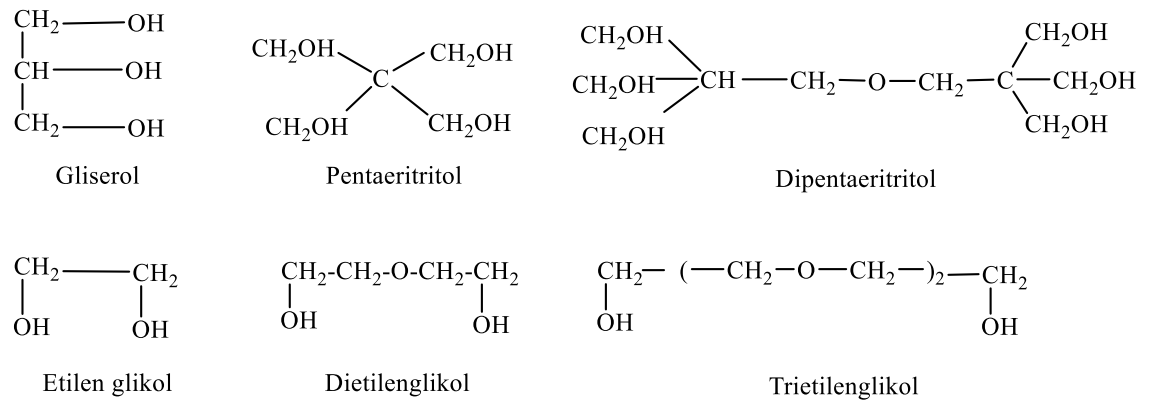


Esterifikasyon reaksiyonunun tersi bir hidroliz reaksiyonudur. Bu nedenle oluşacak ester miktarını artırabilmek için reaksiyon sonucunda oluşan suyun ortamdan alınması gereklidir. Molekül içinde iki veya daha fazla hidroksil (OH) grubu bulunan alkol (polioller) ile yapılan esterifikasyon reaksiyonları yapısında sadece bir tane hidroksil grubu bulunduran basit (mono) alkolle ile yapılanlara kıyasla daha karmaşıktır. Bunun sebebi poliollerin esterlerle veya yağ asitleri ile karışmasının zor olmasıdır. Reaksiyonun iyi bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için sıcaklığın 235°C civarında olması ve reaktörde karıştırmanın çok iyi bir şekilde yapılması gereklidir (Kurşun 2002). Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen esterifikasyon reaksiyonlarında nihai ürün olarak çok sayıda yan ürün ve izomerin bulunduğu renkli karışımlar elde edilir (Piri 2003). Esterifikasyon reaksiyonlarında yan ürün oluşumunun engellenebilmesi için reaksiyonun enzim varlığında veya asit katalizör ile gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

2.2.1. Alkid reçine üretimi için kullanılan kimyasallar

Alkid reçine üretimi için herhangi bir poliasit ve polialkolün kullanılması teorik olarak doğrudur. Ancak, pratikte kullanılan poliasit ve polialkol cinsi sınırlıdır. Aşağıda alkid reçine üretiminde sıklıkla kullanılan polifonksiyonel asitler ve polialkoller verilmiştir (Poyne 1954).

Alkid reçine üretiminde kullanılan polialkoller, pentaeritritol, dipentaeritritol, gliserol, etilenglikol, dietilenglikol, trietilenglikol, propilenglikol, trimetilpropanol, mannitol, sorbitol vs. olarak örneklenebilir (Mecit 2001). Bu polifonksiyonel alkoller arasında en çok kullanılanlar pentaeritritol ve gliseroldür (Ramadan *et al.* 1987). Yüksek fonksiyonel gruba sahip olması nedeni ile uzun yağ alkidlerinde pentaeritritol kullanılır. Sentezlenen reçinenin parlaklığını muhafaza, suya dayanıklılık ve sağlamlık özelliklerine sahip olabilmesi için kısa ve orta yağ alkid reçinelerinde glikol-pentaeritritol karışımı tercih edilmektedir. Sektörde yaygın olarak kullanılan polialkoller ve kimyasal formülleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



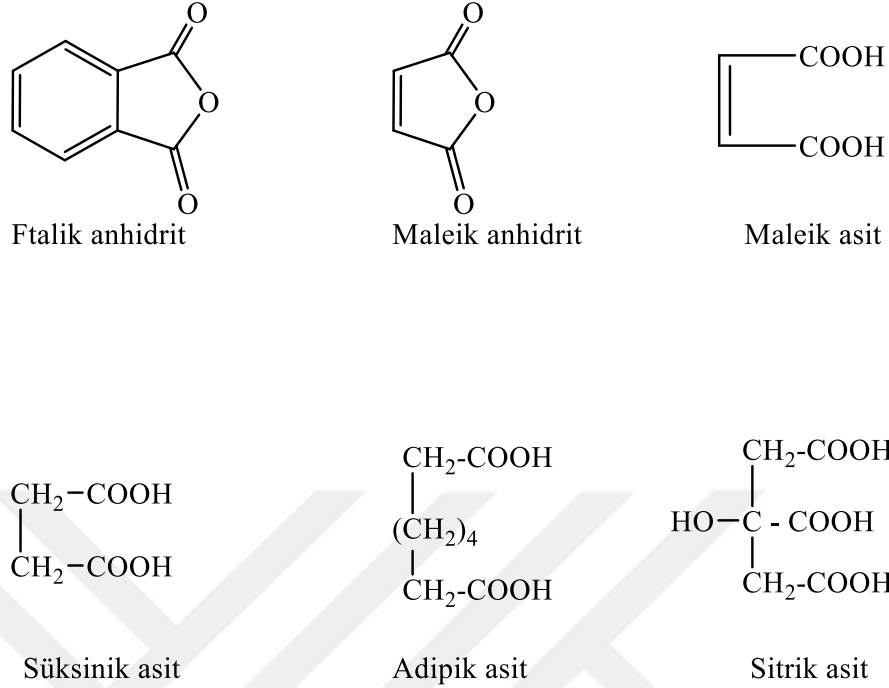
Şekil 2.1. Alkid reçine üretiminde kullanılan polifonksiyonel alkoller

Alkid reçine üretimi için polifonksiyonel asit olarak genellikle maleik asit anhidrit, maleik asit, ftalik asit anhidrit, adipik asit, benzoik asit, sitrik asit, fumarik asit, sebasik asit, azelaik asit, süksinik asit, karbik anhidrit kullanılır (Mecit 2001). Bu polifonksiyonel asitler arasında ftalik asit anhidrit ucuz olması nedeni ile sıklıkla

kullanılır. Ftalik anhidrit kullanılarak üretilen alkid reçineler ile kaplanan yüzeylerin sertliği, sağlamlığı ve atmosferik koşullara karşı dayanımı artar. Maleik asit kullanılarak üretilen reçinelerde ise erime noktası yüksek bir reçine elde edilir. Adipik asit veya diğer uzun zincirli dibazik asitler kullanılarak sentezlenen reçineler sağlam ve serttirler (Speight 2002).

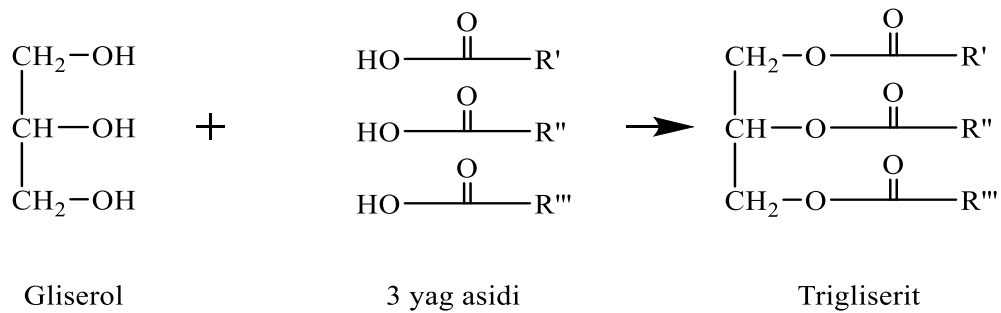
Reçine üretimi bir nevi polimerizasyon reaksiyonudur ve polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının da kontrol altında tutulması gerekir. Molekül ağırlığının kontrolü için zincir sonlandırıcı ajan olarak benzoik asit kullanılır. Reçinenin daha çabuk kurumasını sağlamak için veya yüksek viskoziteli reçine elde edebilmek için izoftalik asit kullanılır. Doymamış yağın çifte bağları ile Diels-Alder reaksiyonuna girmesi sonucunda yüksek viskoziteye sahip ve hızlı kuruyan alkid reçine elde edebilmek için fumarik asit ve maleik anhidrit kullanılır. Sebasik asit veya adipik asit lineer zincirli reçinelerin üretiminde kullanılır. Söz konusu asitlerin kullanımı sonucu elde edilen alkid reçinelerin filmleri esnek ve daha yumuşaktır. Bu nedenle yumuşak ve esnek yapıda reçinele üretiminde kullanılırlar. Alkid reçine üretiminde en çok kullanılan polifonksiyonel asitler ve bunların kimyasal yapıları Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Gliserolün ftalik anhidrit ile reaksiyonu sonucunda üretilen alkid reçinelerin ticari olarak kullanıldıkları yerler çok az sayıdadır. Buna rağmen uygun reçinelerle veya bitkisel yağlarla modifiye edilmiş alkid reçineler yüzey kaplama malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Yağ ile modifikasyonu yapılan alkid reçineler yumuşak ve viskoz reçinelerdir. Bu reçineler uygun bir solvent ile inceltildikten sonra kurutucu ajan ilave edilerek yüzey kaplayıcı malzeme olarak kullanılırlar (Poyne 1954).



Şekil 2.2. Alkid reçine üretiminde kullanılan polifonksiyonel asitler

Alkid reçine üretimi için yaygın olarak kullanılan yağlar ayçiçek yağı, keten yağı, hint yağı, soya yağıdır. Yaygın olarak kullanılan asitler arasında palmitik asit, miristik asit, laurik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, risinoleik asit sayılabilir (Paksoy 2000). Yağlar; trigliserid yapısına sahip olan moleküllerdir. Trigliserid molekülleri, hayvansal ve bitkisel yağlarda bulunurlar. Bu moleküller uzun zincirli yağ asitleri içeren yapıda olup, üç mol yağ asidi ve bir mol gliserinden meydana gelen esterlerdir. Trigliserid moleküllerinin kimyasal yapısı ve trigliserid oluşumunu gösteren kimyasal reaksiyon Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Trigliseridin oluşumunu gösteren kimyasal reaksiyon

Şekil 2.3'te görülen trigliserid molekülünün yapısında bulunan ve R^I , R^{II} , R^{III} ile sembolize edilen moleküller yağ asidi radikalleridir. Yağ asitlerinin aralarında bazı yapısal bazı farklılıklar vardır. Bu farklılıklar;

- Karbon atomları arasındaki çift bağların sayısı (doymamışlık derecesi)
- Çift bağların birbirine göre konumu (konjugasyon derecesi)
- Moleküllerin içinde polar grupların varlığı / yokluğu ($C=O$ veya OH)'dır.

Trigliseridler birbirleri ile mukayese edildiklerinde özelliklerindeki farklılıkların sebebi, molekülü oluşturan yağ asidinin yapısında yukarıda sayılan nedenlerden dolayı ortaya çıkan farklardandır. Her bir trigliserid molekülünde birden fazla yağ asidi çeşidi bulunabileceği için, trigliseridin fiziksel ve kimyasal özellikleri direkt olarak yapısında bulunan yağ asidinin yapısı ve bileşimi ile doğrudan alakalıdır (Mecit 2001). Zira yağ asitleri içinde bulundukları trigliseridin en reaktif ve en büyük kısmını teşkil ederler. Bu sebepten dolayıdır ki bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır (Kalıpçı 1984). Alkid reçine üretiminde yaygın olarak kullanılan yağ asitlerinin isimleri ve kimyasal yapıları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı yağ asitlerinin isimleri ve kimyasal yapıları

$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
Laurik asit	Oleik asit
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	$CH_3-(CH_2)_4-CHCH_2CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
Stearik asit	Linoleik asit
$CH_3-(CH_2)_7-COOH$	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
Miristik asit	Linolenik asit

Lineer hidrokarbon zincirinin sonuna karboksil grubu bağlanmış moleküller alifatik yağ asitleridir. Bu yağ asitlerinin büyük çoğunluğunda karbon atomu sayısı çifttir. Yağ asitlerinin özelliklerinin birbirlerinden farklı olmasının sebebi moleküldeki karbon atomlarının sayısı ve eğer varsa bu atomların arasındaki çift bağların konumu ve sayısıdır. Eğer yağ asidi molekülünde hiç çift bağ yoksa molekül doymuş yağ asidi olarak isimlendirilir. Eğer yağ asidi molekülü bir veya daha çok sayıda çift bağ

içeriyorsa bu yağ asitlerine doymamış yağ asitleri adı verilir (Kalıpçı 1984). Gliserolün yağ asitleri ile oluşturduğu reçineler kuruyan, yarı kuruyan, kurumayan reçineler olarak gruplandırılabilir. Bu gruplandırma, yağın atmosferik şartlar altında belli kalınlıkta bir film tabakası oluşturabilme kapasitesini belirtir. Bu durum direkt olarak yağ asidinin bileşimi ile bağlantılıdır (Mecit 2001). Eğer bir molekül 18 karbon atomu ve sadece bir adet çift bağdan ibaret asitlerden oluşmuş ise bu yağlar kurumazlar. İki veya daha fazla çift bağa sahip asitlerden meydana gelen yağlar ise kuruyan yağlar olarak adlandırılırlar. Eğer molekülde iki veya daha fazla çift bağ var ve bu bağlar konjuge ise bu durum suya daha iyi dayanıklılık ve daha çabuk kuruma gibi özellikler ortaya çıkarır (Kalıpçı 1984). Bunun sebebi çift bağların havada bulunan oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu çapraz bağ oluşturmasındandır. Bu tür yağlar havada kuruyan veya hava kurumalı yağlar olarak gruplandırılır. Çift bağların sayısının fazlalığı ve bağların konjuge olması kurumayı hızlandırır (Mecit 2001). Çizelge 2.2’de yüzey kaplamada kullanılan bazı yağlar kuruma özelliklerine göre gruplandırılmıştır.

Çizelge 2.2. Kuruma özelliklerine göre yağlar

Kurumayan Yağlar	Yarı Kuruyan Yağlar	Kuruyan yağlar
Hint Yağı Hidrojenize Hint Yağı Koko Yağı Zeytin Yağı Sentetik Yağ Asitleri	Balık Yağı Soya Yağı Safran Yağı Ayçiçek Yağı	Çin Yağı Keten Yağı Oiticica Yağı

Hava kurumalı yağların kuruma özelliklerinin sayısal olarak belirlenebilmesi için J. H. Greaves tarafından kuruma indeksi adı verilen bir formül tanımlanmıştır (Occaa 1983). Bu formüle göre;

$$\text{Kuruma indeksi} = (2 \times \% \text{ Linolenik asit} + \% \text{ Linoleik asit})$$

olarak tanımlanmıştır ve kuruma endeksi 70 veya daha fazla olan yağlar kuruyan yağlar olarak gruplandırılır.

Bir yağın doymamışlık derecesini yani çift bağ sayısını bulmak için iyot indisi metodu kullanılır. Yağların endüstriyel kullanımı için doymamışlık dereceleri ve buna bağlı olarak kuruma indeksleri ve polimerizasyon özellikleri baz alınır. Bu nedenle yağların iyot indisleri önemli bir faktördür. İyot indisi 130 veya daha fazla olan yağlar kuruyan yağlar olarak gruplandırılırlar. İyot indisleri 90 ila 130 arasında olan yağlar “yarı kuruyan yağlar” ve iyot indisi 90’dan küçük olan yağlar ise “kurumayan yağlar” olarak gruplandırılırlar. Yağların iyot indislerinin belirlenmesi için woburn iyot absorpsiyon metodu ve veya wijs iyot değeri metodu kullanılabilir. Bunlardan ilki konjuge çift bağ içeren yağlar için, ikincisi ise konjuge olmayan yağlar için daha doğru sonuçlar verir (Kalıpçı 1984).

2.2.2. Alkid reçinelerin çeşitleri

Hammadde olarak kullanılan yağ veya yağ asitleri alkid reçinelerin özelliklerini belirleyen temel faktörlerdir. Bununla birlikte, reçine üretiminde kullanılan polifonksiyonel asitler ve polialkollerin de reçinenin özellikleri üzerine etkisi vardır. Ancak özellikleri belirleyen temel hammaddeler yağ asitleri, yağlar ve bunların türü ve miktarıdır.

Alkid reçinelerin modifikasyonu için kullanılan yağın miktarı nihai ürünün özelliklerini etkileyen çok önemli bir faktördür. Yağ miktarı arttıkça viskozite azalır. Bununla birlikte film parlaklığı, sertliği ve renk mukavemeti azalır. Viskozitenin azalması sonucunda boyanın akması ve yüzeye fırça ile uygulanması kolaylaşır, ayrıca pigment öğütmede de kolaylık sağlanır (Kalıpçı 1984).

Modifikasyonda kullanılan yağın çeşidi de modifiye edilmiş reçinenin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Yağ ile modifiye edilen reçinenin kuruyabilmesi için modifikasyon sırasında kullanılan yağın veya yağ asidinin iyot indisi 125 ila 135 arasında olmalıdır. Daha düşük iyot indisli yağlar reçinenin kuruma özelliğini olumsuz etkiler ve reçinenin kuruması uzun sürer. Ayrıca, daha önce de belirtildiği üzere, yağ

oluşturan yağ asitlerindeki karbon atomları arasında konjuge çift bağların olması durumunda daha çabuk kuruyan ve suya dayanıklı bir reçine elde edilir (Kalıpçı 1984).

Reçinelerde temel özelliklerden olan sararma ve parlaklık, modifikasyonda kullanılan yağın türüne bağlı olarak değişir.

Modifikasyonlarında kurumayan yağlar kullanılan alkidler ile havada kuruyan vernik üretilemez. Bu nedenle yarı kuruyan ve kuruyan yağlar modifiye alkid reçinesi üretiminde daha çok kullanılır (Kalıpçı 1984). Kurumayan yağlar ile modifiye edilen alkidler ise selülozik vernik üretiminde kullanılabilirler

2.2.2.a. Alkid reçinelerin yağ uzunluğuna göre sınıflandırılması

Reaksiyon sonunda elde edilen bir alkid reçine içerisindeki yağ yüzdesine yağ uzunluğu denir. Buna göre yapılmış gruplandırma Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Yağ uzunluklarına göre alkid reçinelerin gruplandırılması

Alkid Reçine Türü	Yağ Miktarı (%)
Kısa Yağlı	<45
Orta Yağlı	45-55 arası
Uzun Yağlı	55-70 arası
Çok Uzun Yağlı	>70

Uzun ve çok uzun yağlı olarak gruplandırılan alkid reçinelerin, elastikiyet ve yayılma özellikleri çok iyi olmasına ve kolay sürülebilmelerine rağmen bazı dezavantajları da vardır. Bu reçinelerin sertleşmesi uzun sürer.

Orta yağlı alkid reçineler diğer bağlayıcılarla kombine edilebilirler ve birçok bazik pigmentle kolaylıkla uyum sağlar ve en önemli özellikleri bunlardır. Bu tür reçineler kısmen de olsa selülozik reçineler ile de karıştırılarak kullanılırlar. Genellikle

endüstriyel boyaların, fırın ve hava kurumalı boyaların ve korozyon önleyici boyaların üretiminde kullanılırlar.

Kısa yağlı alkid reçineler ise fırın ve asit kurumalı boyalarda, ayrıca selülozik reçine karışımlarında kullanılırlar. Kurumayan yağlar ile üretilenler reçinelerin filmleri yüksek sararma direncine sahiptir ve yüksek sıcaklıklara dayanabilirler. Selülozik reçine ile karıştırılmış kısa yağlı alkid reçineler özellikle mobilya endüstrisinde yoğun olarak kullanılırlar. Bu tür reçineler ayrıca metal boyalarında ve kâğıt laklarında da kullanılırlar.

2.2.2.b. Alkid reçinelerin yağ türüne göre sınıflandırılması

Yağ türlerine göre alkid reçineler okside olabilen ve okside olamayan alkidler olarak iki gruba ayrılabilirler.

Yarı kuruyan veya tam kuruyan yağ veya yağ asitleri ihtiva eden alkidler atmosferik koşullarda okside olarak film oluştururlar. Bu tür alkid reçinelerin yağ uzunlukları çoğunlukla %45'ten daha yüksektir.

Kurumayan yağ veya yağ asitleri ihtiva eden alkidler atmosferik koşullarda okside olmazlar. Kuruyarak film tabakası oluşturabilmeleri için üre-formaldehit, amino , nitro selüloz veya üretan prepolimeri gibi reçineler ile reaksiyona girmeleri gerekir. Bu tür alkid reçinelerin yağ uzunlukları çoğunlukla %45'ten daha düşüktür (Mecit 2001).

2.2.3. Alkid reçinelerin üretiminde kullanılan yöntemler

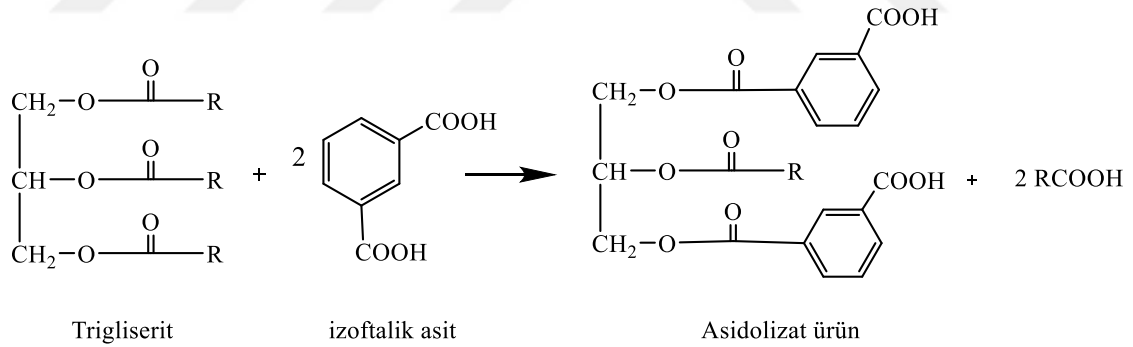
2.2.3.a. Yağ asidi yöntemi

Bu yöntemde polialkoller, yağ asitleri ve karboksilli asit grupları arasında direkt olarak polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek alkid reçinesi üretimi yapılır. Bu

yöntem ile üretilen reçinenin maliyeti diğer yöntemlere nazaran daha yüksektir ancak üretim süresinin diğer yöntemlere göre daha kısa olması, reçinenin tek basamakta üretilmesi ve üretilen reçinelerin renklerinin diğer yöntemler ile üretilenlere göre daha açık olması nedeni ile avantajlıdır.

2.2.3.b. Asidoliz yöntemi

Bu yöntemde yağlarda çözünmeyen bir asit ile yağ reaksiyona girer. Örnek bir asidoliz reaksiyonu Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık ve çinko katalizör gereklidir. Bu yöntemde alkoliz yönteminden daha uzun reaksiyon süresi gerekir. Bu durum ürünün renklenmesine ve yağın polimerize olmasına neden olabilir. Bu yüzden asidoliz yöntemi endüstriyel olarak pek tercih edilmez. Bu yöntem genelde reaksiyonda kullanılan dikarboksilli asidin yağ ile reaksiyona giremediği durumlarda kullanılır (Mecit 2001).

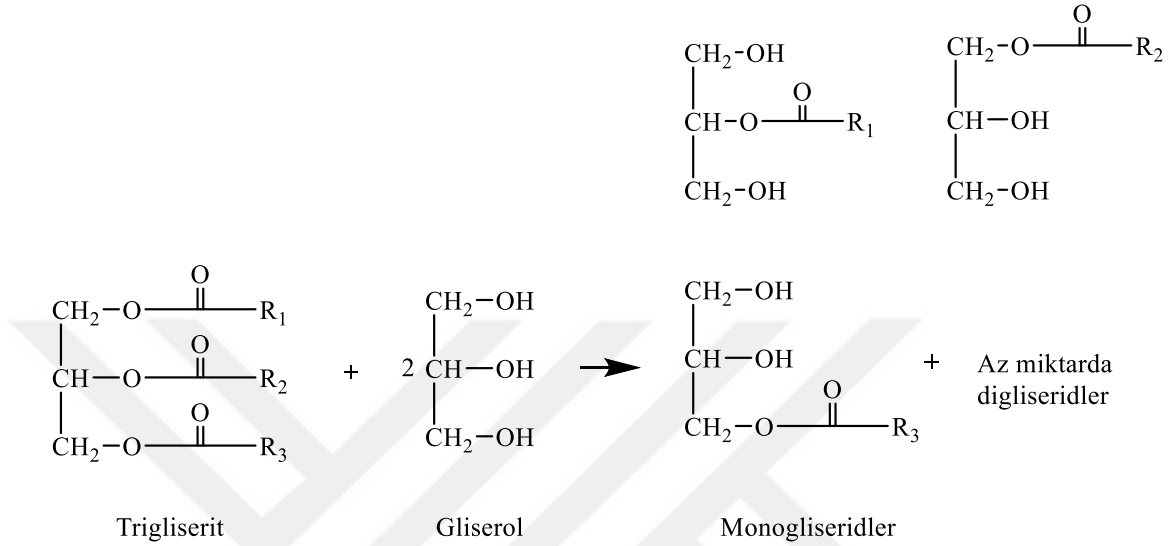


Şekil 2.4. Asidoliz reaksiyonu

2.2.3.c. Alkoliz yöntemi

Bu yöntemde yağ, önce bir polialkol ile reaksiyona sokularak monogliserid elde edilir. Bu sayede polikondenzasyon reaksiyonu için hazırlık yapılmış olur. Bu yöntemde polialkol ile yağ arasında bir ester değişimi meydana gelir. Trigliserid reaktif olan monogliserid haline getirilir. Örnek bir alkoliz reaksiyonu Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Bu yöntemin uygulanması sırasında yağın tamamı monogliserid haline gelmez.

Monoglisericidin yanısıra diglisericid de meydana gelir. Bu yöntemde de reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklık ve çeşitli katalizörler gereklidir.



Şekil 2.5. Örnek bir alkoliz reaksiyonu

2.2.3.d. Polikondenzasyon yöntemi

Bu yöntem bir esterleşme reaksiyonu serisinden meydana gelir. Bir karboksilli asit grubu ve bir hidroksil grubu reaksiyona girerek ester bağı meydana getirir. Reaksiyonun ilerlemesi için reaksiyon esnasında ortaya çıkan su reaksiyonun ilerlemesi için ortamdan alınır. Bu yönteme ait örnek bir reaksiyon Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Polikondenzasyon reaksiyonu

Alkid reçine üretiminde endüstriyel olarak iki yöntem kullanılır.

- **Füzyon Yöntemi:** Bu yöntemde önceden alkoliz reaksiyonuna sokulmuş reaktantlar 180 ila 240°C arasında reaksiyona tabi tutulur ve reaksiyon esnasında oluşan su ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntem günümüzde pek tercih edilmemektedir.
- **Azeotropik Yöntem:** Bu yöntem günümüzde en güvenilir ve en çok kullanılan yöntemdir. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotrop çözelti oluşturabilen bir Solvent vasıtasıyla ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntemde füzyon yöntemine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede üretim yapılır (Mecit 2001).

2.2.4. Alkid reçine üretim prosesleri

Alkid reçineler hammadde olarak doğrudan yağ asitlerinin kullanılması ile veya yağların kullanılması ile iki farklı yöntem ile üretilebilirler (Kirk-Othmer 1972). Yağ asitlerinden üretim ile yağlardan üretim arasındaki fark monogliseric prosesidir. Yağın alkol içindeki çözünürlüğü çok düşük olduğu için “alkoliz” reaksiyonu gerçekleştirilir (Poyne 1954).

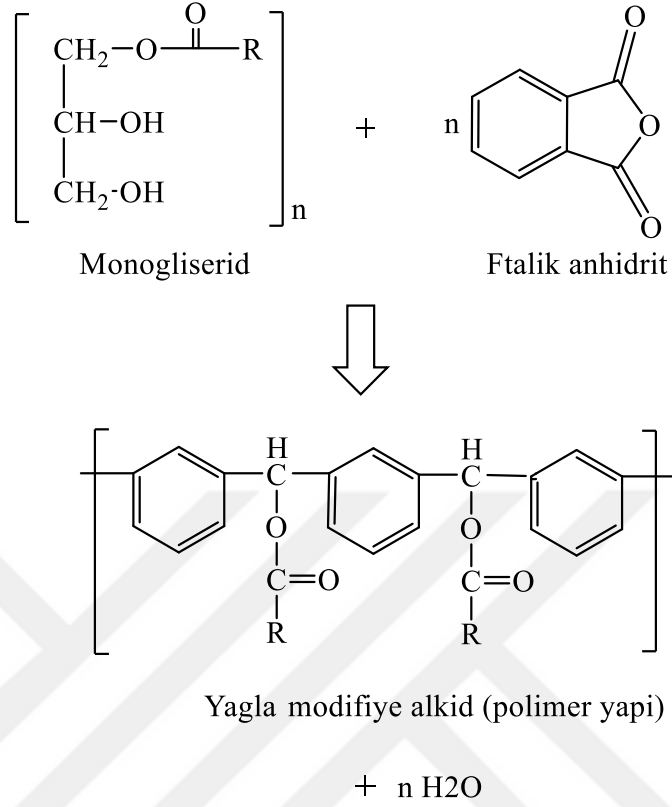
Ayrıca, asit reaksiyon karışımına dahil edilmeden önce alkol ile yağın transesterifikasyon reaksiyonuna sokulması gereklidir (Kirk-Othmer 1972). Bu reaksiyonda yağ uygun bir polifonksiyonel alkol ile reaksiyona sokularak monogliseric elde edilir. Elde edilen ürün bu şekilde polikondenzasyon reaksiyonuna girmeye hazır hale getirilir. Alkoliz reaksiyonu sırasında polialkol ile yağ arasında bir ester değişimi meydana gelir (Mecit 2001). İki basamaktan oluşan bu işleme monogliseric işlemi adı verilir (Kirk-Othmer 1972).

Transesterifikasyon yani ester değişimi reaksiyonu 230 ila 250°C’de ve bazik katalizör mevcudiyetinde meydana gelir (Kirk-Othmer 1972). Yağ ile modifiye edilmiş reçine üretimi için kullanılacak yağların alkolizi için bazik yapıda katalizörler veya metalik bileşikler kullanılır. NaOH veya KOH gibi alkali metal hidroksitler de alkoliz reaksiyonunu hızlandırır ancak alkid reçinesinin rengini koyulaştırdıkları için pek tercih edilmezler. Endüstride bu amaçla en çok kullanılan bazik katalizörler; Pb₂O, Pb(C₂H₃O₂)₂, Ca(OH)₂ ve Ca(C₂H₃O₂)₂ olarak sayılabilir. Katalizör miktarı genel olarak

yağ miktarının %0.03'ü kadardır (Mecit 2001). Transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda monogliserid, alkol, bir miktar digliserid ve bir miktar dönüştürülmüş yağ karışımı elde edilir. Elde edilen karışımın bileşimi, reaktöre konulan gliserol/yağ oranına, ortamda katalizör olup olmamasına ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Bu reaksiyon genelde denge noktasına gelmez. Reaksiyon Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

İki basamaktan oluşan yağ modifiyeli alkid reçine üretiminin ilk basamağı olan gliseroliz basamağının tamamlanıp tamamlanmadığını kontrol etmek için reaktanların kimyasal analizi yapılabilir. Ancak daha basit bir yöntem olarak reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün alkoldeki çözünürlüğü kontrol edilebilir. Reaksiyon karışımı başlangıçta alkolde çözünmez. Gliseroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserid karışımı alkolde çözünür. Bu yöntemde metil alkol ve reaksiyon sonucu elde edilen ürün 3:1 oranında karıştırılarak çözeltinin berrak olup olmadığı kontrol edilir (Kalıpçı 1984). Katalizör kullanılmadığı takdirde reaksiyon sıcaklığının 280°C veya daha yüksek olması gereklidir (Kalıpçı 1984).

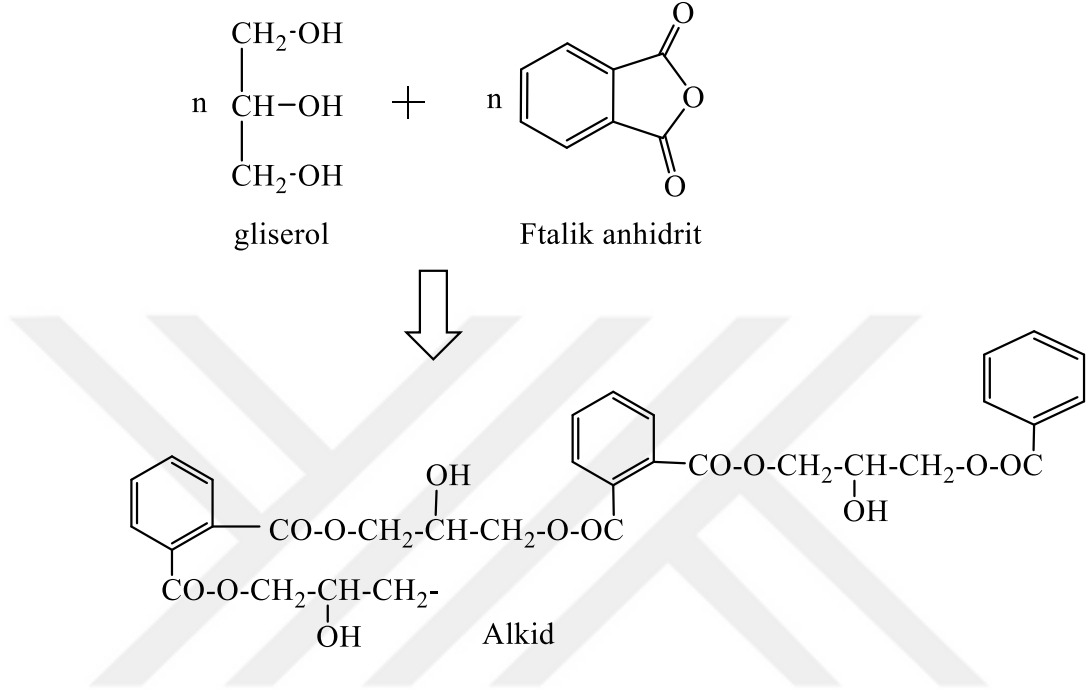
İkinci basamakta öncelikle reaksiyon karışımının sıcaklığı 180°C'ye soğutulur ve karışıma asit ilave edilir (Özeroğlu 1987). Daha sonra bu karışımın sıcaklığı 220 – 255°C'ye yükseltilir ve yağ ile modifiye edilmiş alkid reçinesi elde edilir (Kirk-Othmer 1972). Bu işleme ait reaksiyon Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Özeroğlu 1987).



Şekil 2.7. Monogliserid prosesine ait ikinci kademe reaksiyon

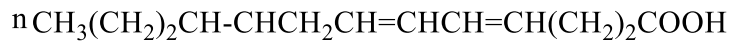
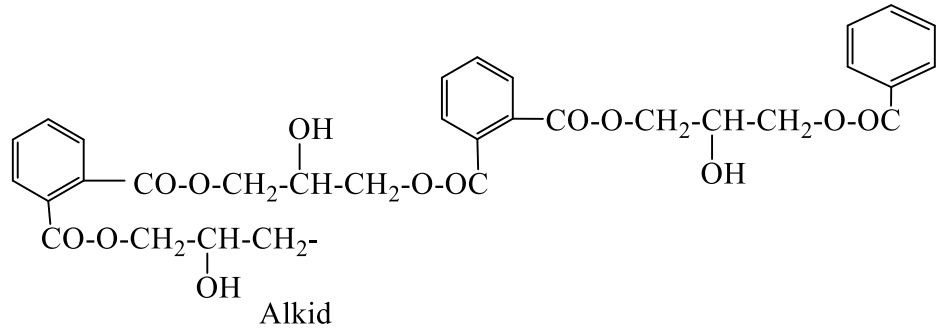
Yağ asidi Yöntemi: Bu yöntemde yağ asitleri, polialkol ve polifonksiyonel asit aynı anda reaktöre beslenir. Reaktantlar direkt olarak polikondenzasyon reaksiyonuna girerler. Bu yöntemde bir monogliserid oluşumu için ayrıca bir alkoliz reaksiyonuna ihtiyaç duyulmamaktadır (Özeroğlu 1987). Reaksiyon 220-255°C’de gerçekleştirilir (Kirk-Othmer 1972). Bu yöntemde kullanılan yağ asitleri yağlara kıyasla daha pahalıdır ancak reaksiyon süresinin daha kısa olması, üretilen reçinelerin daha açık renkli olması ve üretimin tek basamakta gerçekleştirilmesi nedeni ile avantajlıdır (Mecit 2001). Bu yönteme alternatif olarak, önce asit ve alkol reaksiyona sokularak yumuşak ve berrak bir reçine üretilebilir ve elde edilen bu reçineye yağ asidi ilave edilebilir (Kalıpcı 1984). Bu yönteme ait reaksiyonlar Şekil 2.8 ve Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Yağ modifiyeli alkid reçine imalatında meydana gelen esterleşme reaksiyonu neticesinde açığa çıkan su, inert bir gaz akımı ile ortamdan uzaklaştırılarak reaksiyonun ürünler lehine ilerlemesi sağlanabilir. Ancak bu esnada çeşitli kimyasal ve fiziksel kayıplar da olabilir. Bu durum üretim yöntemi ve reaktantlara bağlıdır. Esterifikasyon reaksiyonu sonucunda

oluşan suyu ortamdan uzaklaştırmak için toluen, ksilen, klorlanmış hidrokarbonlar ve aromatik nafta gibi çözücüler de kullanılabilir (Kirk-Othmer 1972).

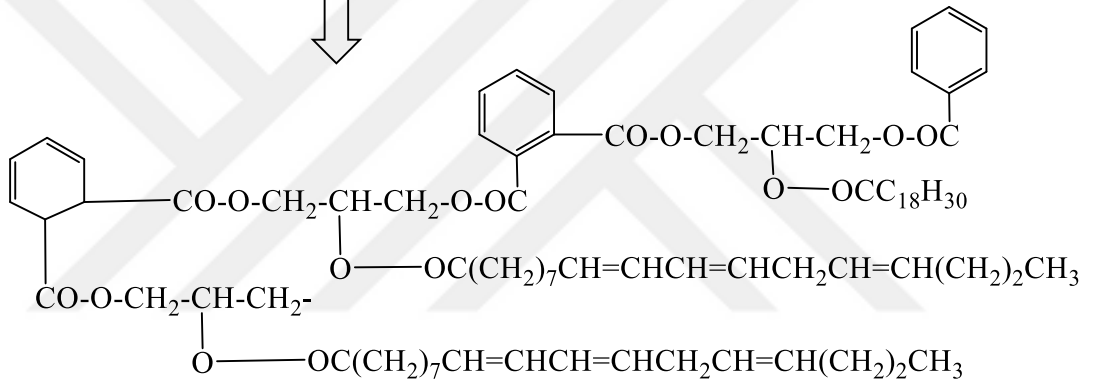


Şekil 2.8. Yağ asidi yöntemi ile alkid oluşumu reaksiyonu

Reaksiyon sıcaklığı her reaksiyonun olduğu gibi alkid reaksiyonunun da hızını etkileyen önemli bir faktördür. Sıcaklığın artması ile reaksiyon süresi kısalmış ancak bu durum madde kayıplarına neden olur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda bazı maddelerin bozunmaları sonucunda farklı yan ürünler meydana gelebilir ve reçinenin koyu renkli olmasına neden olurlar. Sıcaklık düşük olduğunda ise reaksiyon süresi artar. Bu nedenle sıcaklık 230–240°C civarında olması sağlanarak süre ve renk değeri optimize edilebilir (Özeroğlu 1987).



Yağ asidi



+

$n \text{H}_2\text{O}$

Şekil 2.9. Yağ asidi modifikasyonu reaksiyonu

Yağ miktarı da alkid reçinenin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Ahşap yüzey üzerine uygulanan uzun yağlı alkid reçineler kullanılarak üretilmiş vernik ve boyalar daha uzun ömürlüdürler. Ancak reçine içindeki yağ miktarı fazlaştıkça kuruma süresi de buna paralel olarak artar. Ayrıca üretimde kullanılan yağın cinsi de üretilen alkid reçinenin özelliklerini etkiler (Özeroğlu 1987). Üretimde kullanılan yağ miktarı ve yağ cinsinin alkid reçinenin özelliklerine etkisini gösteren örnekler Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Yağ cinsinin alkid reçinelerin özellikleri üzerine etkileri

Yağ Cinsi	Reaksiyon Süresi (dk)	Asit İndisi	Kuruma Süresi (dk)
Soya	285	3.6	200
Keten	118	11.4	100
Tung	27	53	200

Çizelge 2.5. Keten yağı miktarının alkid reçinelerin özellikleri üzerine etkileri

Keten Yağı %	Reaksiyon Süresi (dk)	Asit İndisi	Kuruma Süresi (dk)
55	730	1.1	180
48	118	11.4	100
40	114	12.4	60
35	78	22.8	30
30	41	53.4	20

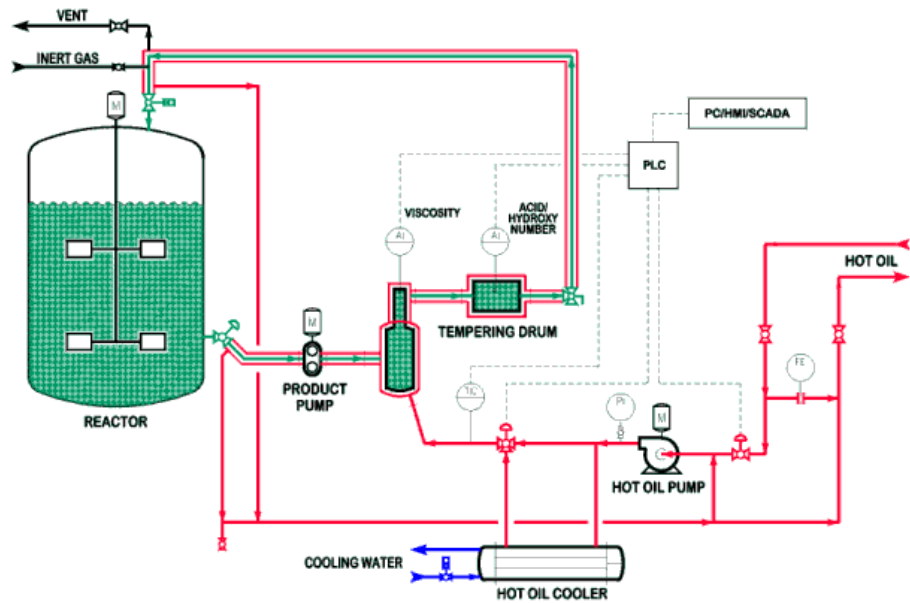
Gliserin / ftalik asit anhidrit oranı da alkid reçinelerin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Gliserin / ftalik asit anhidrit oranı 2/3 ile 3/3 arasında olabilir. Asit indisi aynı zamanda kullanılan ftalik asit anhidrit miktarının da bir göstergesidir. 2/3 molar oranı ile üretilen reçineler en yüksek asit indisine sahiptir. 3/3 molar oranı kullanılarak üretilenler ise en düşük asit indisine sahiptir. Ayrıca, 2/3 ila 2.4/3 molar oranı ile üretilen alkid reçinelerinin su direnci çok iyidir. Ftalik anhidrit miktarı azaldıkça alkali direnci de azalır. Eşit mol sayısında gliserin ve ftalik anhidrit kullanılarak üretilen alkid reçinelerinin alkali ve su direnci çok azdır (Özeroğlu 1987).

Alkid reçinesi üretiminde solvent kullanılabilir. Daha önce de belirtildiği gibi, alkid reçine üretilirken esterleşme reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan ester suyu, reaktöre CO₂ ve N₂ gibi inert gaz beslenerek reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. Ancak bu esnada madde kayıpları da meydana gelir. Kaybolan madde miktarı, üretimde kullanılan reaktör, üretim yöntemi ve başlangıç maddelerine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta kaynayan polialkoller sıcaklık artışı ile buharlaşır. Ftalik anhidrit ise süblime olur. Yüksek sıcaklıkta kaynayan polialkoller ve diğer başlangıç maddeleri ise karbonize olur.

Jelleşmenin önlenmesi için karıştırmanın da çok iyi bir şekilde yapılması gereklidir (Özeroğlu 1987).

Esterifikasyon reaksiyonunun sonucunda ortaya çıkan ester suyunu ortamdan uzaklaştırmak için, su ile azeotrop halinde kaynayan bir çözücü kullanılır. Bu nedenle reaksiyonda ortak bir çözücü kullanılır. Ayrıca, bu sayede sıcaklık kontrolü de daha kolay bir şekilde sağlanır.

Azeotropik karışım oluşturan çözücü olarak tolüen, ksilen, klorlanmış hidrokarbonlar ve aromatik nafta kullanılabilir (Özeroğlu 1987). Alkid reçine üretiminde kullanılan reaktörler paslanmaz çelikten yapılmalı ve basınca dayanıklı olmalıdır. Basınçlı bir kap olduğu için reaktörün alt ve üst kısımları düz olmayıp, bombelidir. Reaksiyon sonucunda ürün erimiş halde ve sıcaklığı 240°C civarındadır. Yaklaşık olarak 150°C'ye kadar soğutulur ve hala sıvı halde iken karıştırılarak solvent ilave edilir ve bu sayede alkid reçinenin ilave edilen solvent içinde çözünmesi sağlanır. Reaktörler birkaç üniteden meydana gelir (Paksoy 2000). Reçine üretiminde endüstriyel olarak kullanılan reaktörlerin basit bir şeması Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Alkid reçine üretiminde kullanılan reaktör

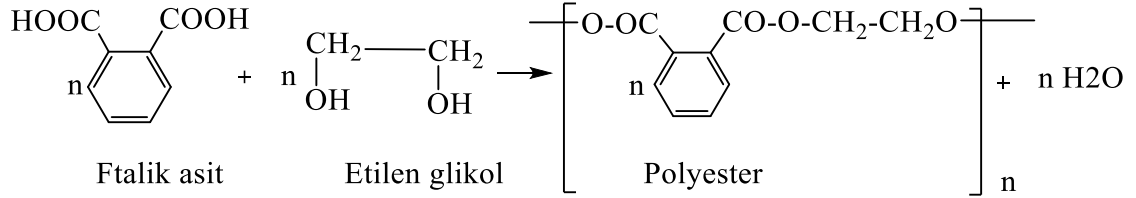
Reaktör içinde bulunan prob vasıtası ile sıcaklık sürekli olarak kontrol edilir. Sıcaklığın artması sonucunda hem reaksiyon hızlanır, hem de reaksiyon sonucu oluşan uçucu bileşenler önce reaktörün üst bombesine, oradan reflüks ünitesine, sonra da eşanjöre ulaşır. Isı değiştiricide (eşanjör) yoğunlaşan sıvı sürekli ağırlık dekantörüne beslenir. Yoğunluk farkı nedeni ile ksilen / su azeotrop karışımında dekantörün alt fazında su üst fazında ksilen oluşur. Ksilen reaktöre aradaki bağlantı borusuyla geri beslenir. Teknolojinin gelişmesi ile modern reaktörlerde sıcaklığın yanı sıra reaksiyon karışımının viskozitesini de sürekli olarak kontrol eden bir prob bulunur. Bu viskozimetre ile numune almaya gerek duyulmadan ölçüm yapılır. Çalışma prensibi şu şekildedir: Belli frekansta üretilen titreşimlerin bir kısmı reaktör içerisindeki sıvı tarafından absorbe edilir. Aradaki fark sıvının dinamik viskozitesi olarak tanımlanır. Reaktörlerin ısıtılması için boya endüstrisinde genel olarak kızgın yağ kullanılır. Soğutulmalarında da aynı ısı değiştiricilerden soğuk yağ geçirilerek yapılır. Bilgisayar kontrollü tam otomatik reaktörlerde üretilen alkid reçinenin sıcaklık-zaman tablosu ve viskozitesi mikroişlemciye tanımlanır. Tüm proses tanımlanan şekilde bilgisayar kontrollü olarak gerçekleşir. Proses esnasında ısı değiştiriciden sonra gelen gözetleme camından reaksiyonun durumu izlenir. Reaktörün üst kısmında bulunan gözetleme camından da reaktörün içindeki karışımın durumu gözetlenir. Üretimi tamamlanmış ve kalite kontrol testlerinden onay alınmış alkid reçine, reaktörün alt kısmında bulunan vana açılarak tahliye edildikten sonra filtrasyon işlemine tabi tutulur ve ambalajlanarak piyasaya sürülür (Paksoy 2000).

2.2.5. Alkid reçine üretimi esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar

Proseste meydana gelen kimyasal reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

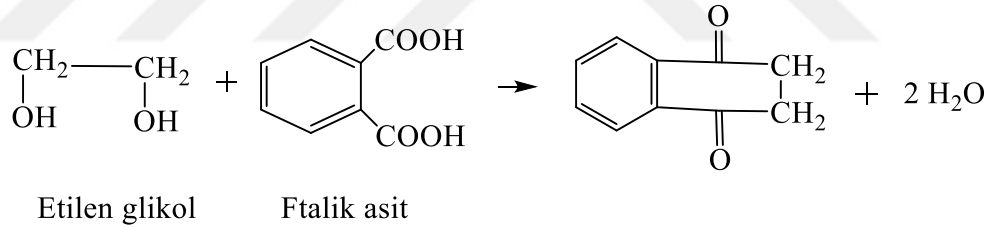
1. Esterleşme, eterleşme, alkoliz ve asidoliz reaksiyonları
2. Doymamış (çift bağ içeren) hidrokarbonların çeşitli maddelerle meydana getirdikleri katılma reaksiyonları,
3. Tam olarak tespit edilemeyen yan reaksiyonlar (Kalıpçı 1984).

Daha önce belirtilen ve en çok kullanım alanı bulunan etilen glikol ve ftalik asit arasındaki reaksiyon Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



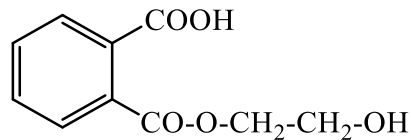
Şekil 2.11. Ftalik asit ve etilen glikol arasında gerçekleşen reaksiyon

Teorik olarak, asit ve alkol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda asidik veya bazik karakterli olmayan poliester ve su oluşur. Bu bilgiye istinaden ftalik asit ve etilen glikol arasında meydana gelen reaksiyon sonucunda Şekil 2.12’te gösterilen bir ester ürününün elde edilmesi gerekir.



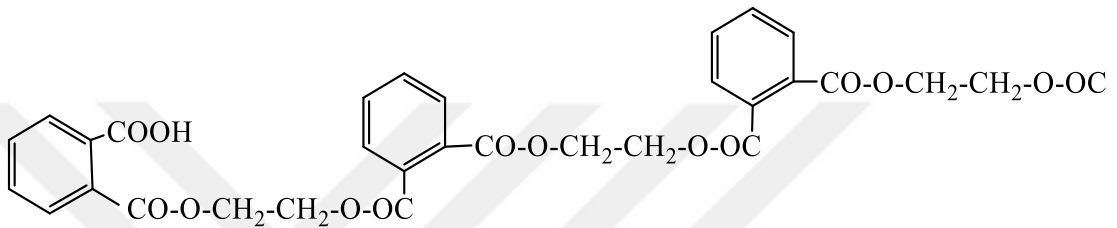
Şekil 2.12. Ftalik asit - etilen glikol reaksiyonu (ilk kademe)

Ancak uygulamada bu ester ürününün yerine ilk kademede bir yarı ester olan glikol monoftalat elde edilir. Bu reaksiyon Şekil 2.13’te gösterilmektedir.



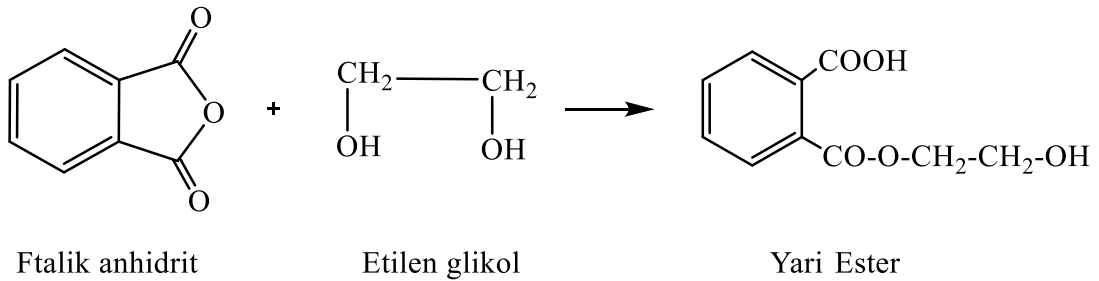
Şekil 2.13. Yarı ester ürün

Hidroksil grubunun yarı ester molekülünde bulunan karboksil grubu ile reaksiyona girmesi sterik faktörler nedeni ile çok zordur. Buna rağmen herhangi bir yarı ester molekülünde bulunan hidroksil grubu ile bir diğer yarı ester molekülünde bulunan karboksil grubu kolay bir şekilde polikondenzasyon reaksiyonuna girerek uzun zincirli poliester reçine moleküllerini meydana getirirler. Oluşan bu molekülün kimyasal yapısı Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Uzun zincirli poliester ürün

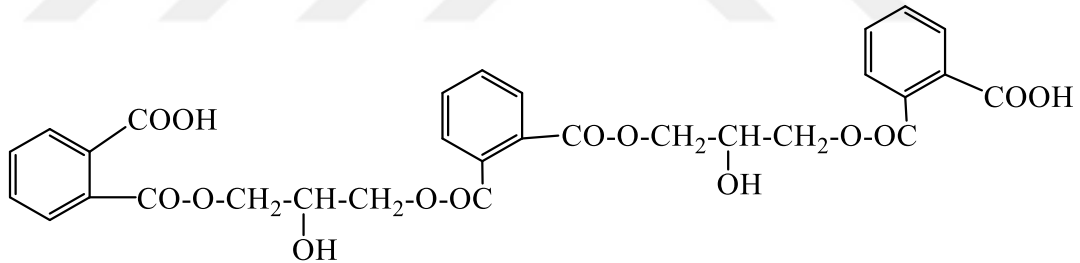
Alkid reçine oluşum reaksiyonları açıklanırken reaktantlardan biri ftalik asit olarak belirtilmiştir. Ancak pratikte ftalik asit yerine ftalik anhidrit kullanılır. Ftalik anhidrit, naftalinin V_2O_5 katalizörü kullanılarak hava ile kısmi oksidasyonu sonucunda üretilir. Pratikte tercih edilmesinin sebebi daha ucuz bir hammadde olması ve reçine üretiminde asite nazaran daha az miktarda ester suyu açığa çıkmasındandır (Kalıpçı 1984). Ftalik anhidrit kullanıldığında yarı ester oluşumu sırasında hiç su açığa çıkmaz. Bu reaksiyon ise Şekil 2.15’te görülmektedir.



Şekil 2.15. Ftalik anhidrit etilen glikol reaksiyonu

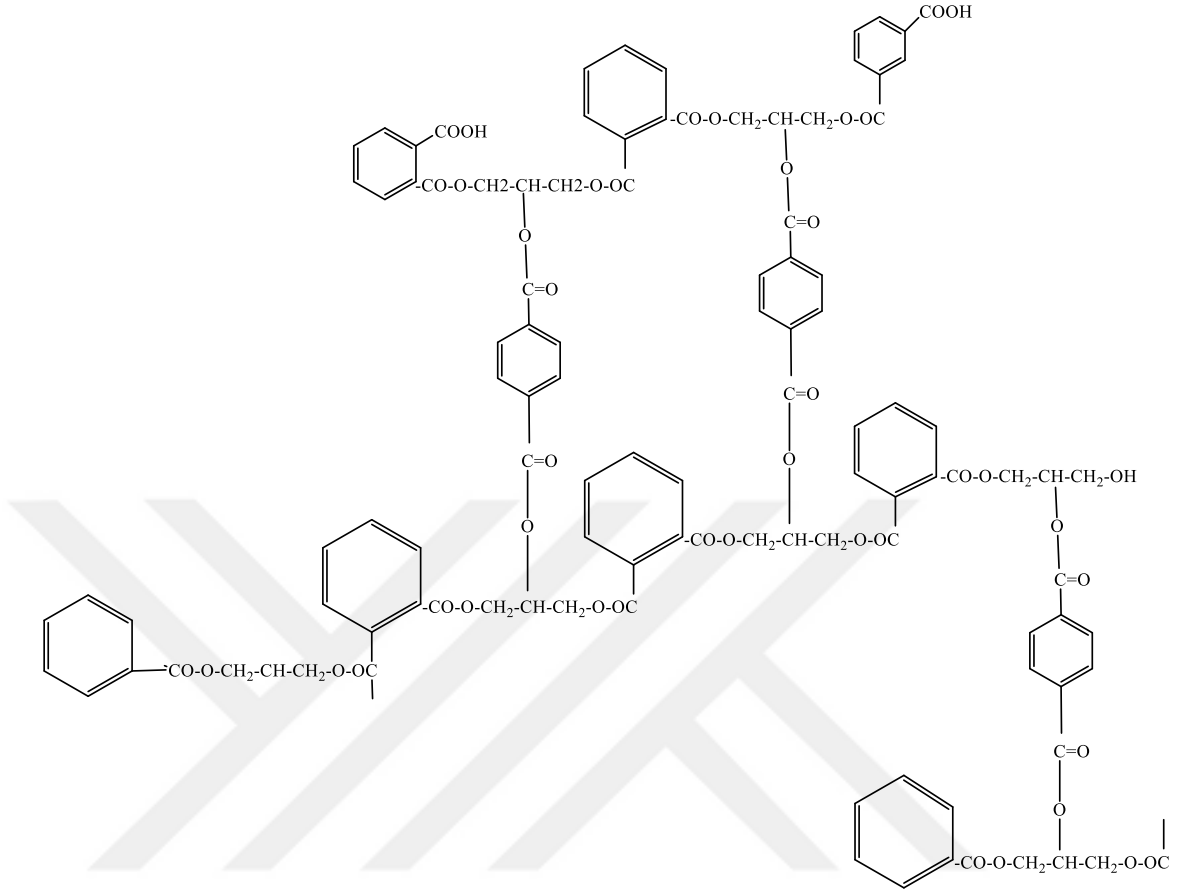
Uzun zincirli poliestere reçine moleküllerinin oluşabilmesi için reaktantların en az iki reaktif gruplarının olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu durum, etilen glikol ve ftalik asit reaksiyonunda izah edilmiştir. Reaksiyona giren her iki molekülde de sadece iki tane reaktif grup var ise reaksiyon sonucunda düz ve uzun zincirli bir reçine meydana gelir. Bu ürün sıcaklık arttıkça yumuşayan özelliktedir ve termoplastik reçine olarak adlandırılır.

Reaksiyona giren moleküllerden birisi veya her ikisi de ikiden daha fazla reaktif gruba sahipse, reaksiyon sonucunda önce düz ve uzun zincirli ürünler elde edilir, daha sonra bu düz zincirler üzerlerinde bulunan fonksiyonel grupların reaksiyona girmesi sonucunda çapraz bağlanırlar (Kalıpcı 1984). Gliserin ve ftalik anhidritin reaksiyonu sonucunda önce Şekil 2.16'daki gibi düz zincirli bir ürün elde edilir. Bu molekülde bulunan hidroksil grupları ftalik anhidrit veya bir diğer bir reçine molekülündeki asit grupları ile esterleşerek çapraz bağlanırlar. Bu olay Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



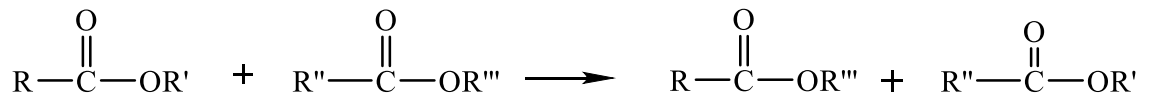
Şekil 2.16. Lineer zincirli ürün

Bu reaksiyon sonucunda oluşan çapraz bağlı moleküller artık düz zincirli değil iki veya üç boyutlu ağ yapısına sahip oldukları için çözücülerde çözünmezler ve ısı etkisi ile erimezler. Bu nedenle bu tür reçineler sıcaklık ile sertleşen reçineler ya da termosetting reçineler olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.17. Çapraz bağlanmış poliestere reçine

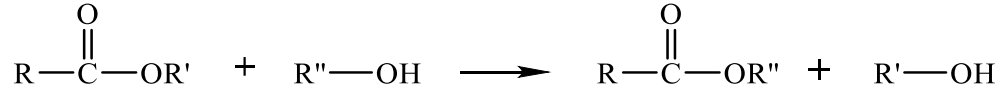
Ester değişim reaksiyonu Şekil 2.18’de gösterilen şekilde iki tane ester molekülü arasında meydana gelen bir reaksiyondur. Bu reaksiyon alkid reçine üretiminde özellikle nihai ürünün ortalama molekül ağırlığı dağılımının üzerindeki etkisi nedeni ile önemlidir.



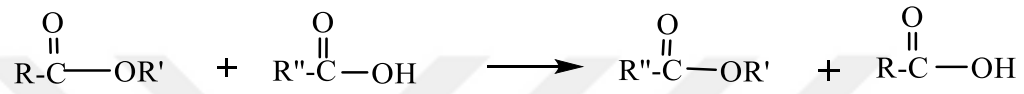
Şekil 2.18. Ester değişim reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonunun özel durumları asidoliz ve alkoliz reaksiyonlarıdır ve sadece ester, hidroksil ve karboksil grupları ile alakalıdır. Bu reaksiyonlar yağ modifiyeli

alkid reçine üretiminde meydana gelen ve önem arzeden reaksiyonlardır (Kalıpçı 1984). Alkoliz ve asidoliz reaksiyonları Şekil 2.19 ve 2.20’de gösterilmektedir.

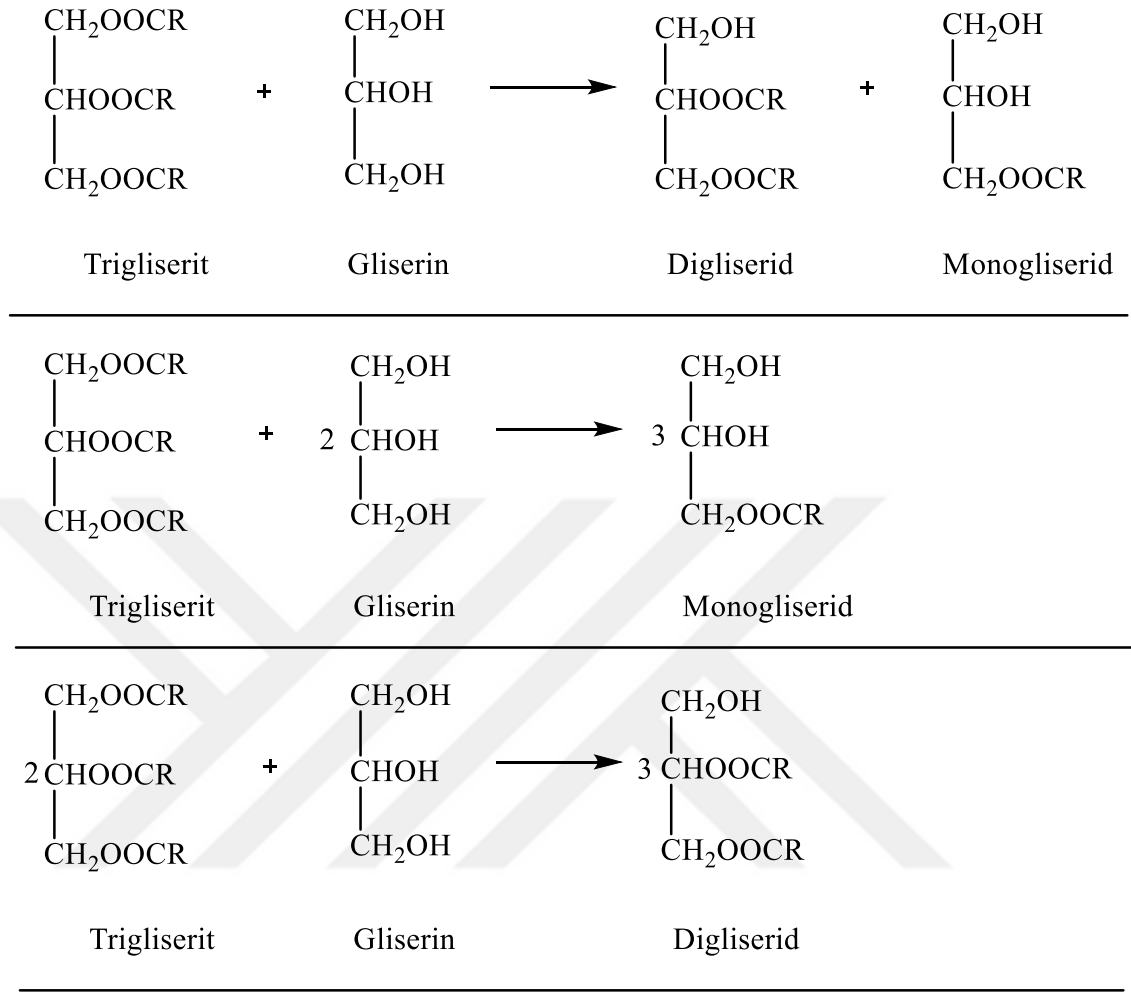


Şekil 2.19. Alkoliz reaksiyonu



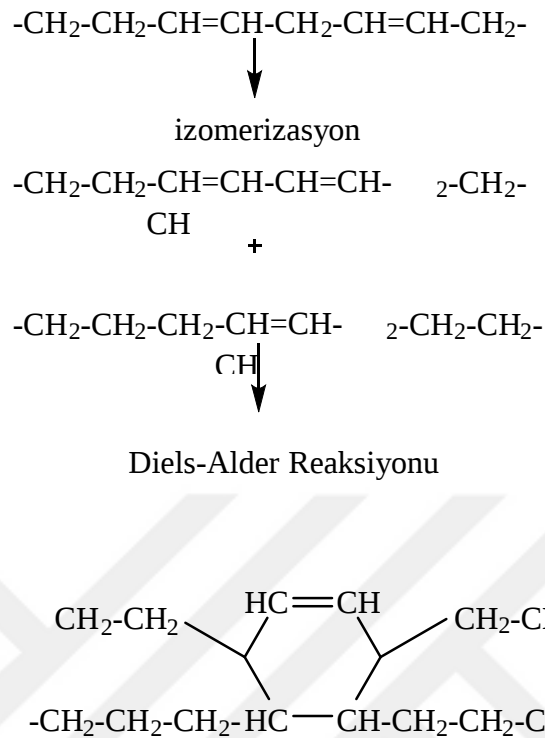
Şekil 2.20. Asidoliz reaksiyonu

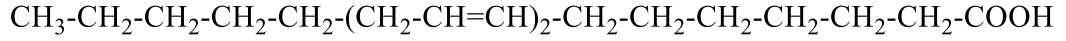
Gliseroliz de bir tür alkoliz reaksiyonu olup, trigliserid ile gliserinin reaksiyonu sonucunda meydana gelir. Reaksiyon başlangıcındaki Trigliserid / Gliserin oranı reaksiyon sonucundaki ürünlerin cinsini etkileyen önemli bir parametredir. Bu durum Şekil 2.21’de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Trigliserid / Gliserin oranının alkoliz reaksiyonu üzerine etkisi

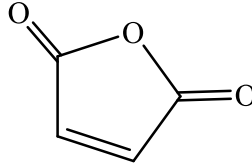
Yağlı alkid reçinelerinin üretimi sırasında esterleşme reaksiyonunun yanı sıra başka reaksiyonlar da meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlardan biri Şekil 2.22’de gösterildiği gibi, yağın termal polimerleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon, yağ asitlerinde bulunan konjuge çift bağların katılma reaksiyonları sonucunda meydana gelir. Bu konjugasyon yağ asidi molekülündeki çift bağların ısı veya başka sebeplerle izomerleşmesi sonucunda gerçekleşir (Kalıpçı 1984).



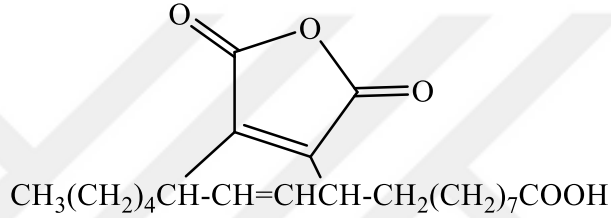


Linoleik asit

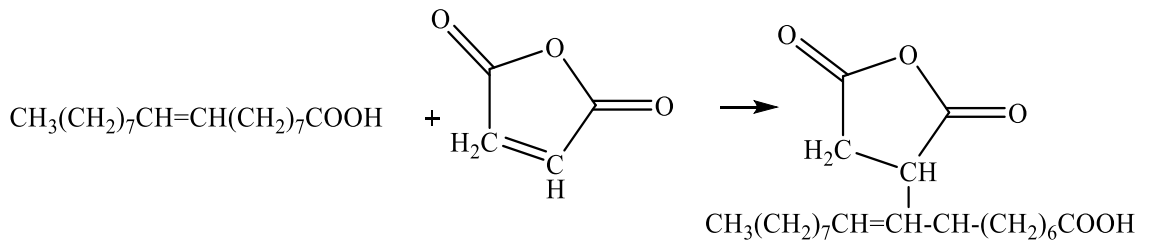
+



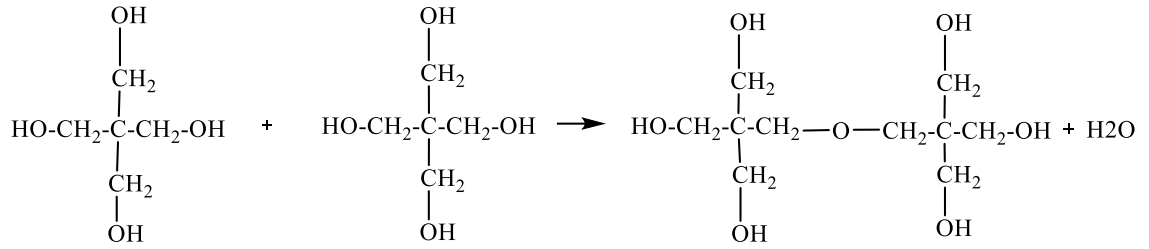
Maleik Anhidrit

**Şekil 2.23.** Diels-Alder reaksiyonu

Yağ asitlerinin sadece bir tane çift bağ içermesi durumunda ise, yer değiştirmeli katılma olarak isimlendirilen bir başka tür katılma reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyon Şekil 2.24'te gösterilmiştir.

**Şekil 2.24.** Yer değiştirmeli katılma reaksiyonu

Bu tür reaksiyonlar alkid reçinesinin viskozitesini arttırmak, daha açık renk elde etmek ve film sertliğini arttırmak için gerçekleştirilir. Reaksiyon için fumarik asit veya maleik anhidrit kullanılır. Reçine oluşumu sırasında yağın termal polimerizasyonun yanı sıra polialkol molekülündeki hidroksil grupları arasında Şekil 2.25'deki eterleşme reaksiyonu da meydana gelebilir.



Şekil 2.25. Eterleşme reaksiyonu

Reaksiyon sırasında olması gereken eterleşme suyundan daha fazlasının toplanması eterleşme reaksiyonunun varlığını gösterir. Eterleşme suyu, asit değerinde düşme meydana gelmeksizin reaksiyonda açığa çıkar. Eterleşme reaksiyonu, alkoliz reaksiyonu esnasında, polialkolün fazlası mevcut olduğunda ve katalizör varlığında daha kolay yürür. Sorbitol gibi bazı polialkoller daha kolay eterleşme reaksiyonu verebilirler. Sorbitol molekülünde altı adet hidroksil grubu bulunduğu için alkoliz ve esterleşme sıcaklıklarında su ayrılması yaparak iç eter meydana getirir (Gündüz 2005).

2.3. Sektörel Açından Değerlendirme

2.3.1. Organik kimyasallar plastikler ve sentetik elyaflar

Amerika Birleşik Devletleri'nin Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA) tarafından yapılan tanımlamaya göre alkid reçine üretim prosesleri organik kimyasallar, plastikler ve sentetik elyaflar endüstrisi'nde (OKPSE) yer almaktadır (U.S. EPA 1987). Bu endüstri, binden fazla farklı üretim prosesiyle toluen, benzen, polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), naylon (PA) ve poliester gibi yaklaşık 25000 çeşit nihai ürün üretmektedir. OKPSE endüstrisi çok karmaşık ve büyük bir yapıya sahiptir. OKPSE endüstrisi içerisinde bir çok karmaşık proses bulunur. Bu proseslerin bazıları büyük ölçeklerde sürekli olarak üretim gerçekleştirir, bazıları ise kesikli sistemler ve küçük hacimlerle çalışarak özel kimyasal maddeler üretirler (U.S. EPA 1987)

Organik kimya endüstrisinin gelişimi 19. yüzyılın ilk yıllarında başlamıştır. Daha sonra ise bu endüstrinin gelişimine paralel olarak OKPSE endüstrisi üretime başlamıştır.

Ticari olarak üretilen ilk polimerlerin hammaddeleri organik kimya sektörü tarafından temin edilmiştir. Bu endüstrideki ürünlerin kullanımının artması ve piyasadaki ürün çeşidinin fazla olması nedeni ile OKPSE endüstrisi organik kimya endüstrisinin büyük bir tüketicisi konumuna gelmiştir. 1930 yılından sonra, hammaddelerin, daha ucuz olan petrol türevlerine dönüşmesi sonucunda maliyetler azalmış ve OKPSE endüstrisi için yeni pazarlar ortaya çıkmıştır. İkinci dünya savaşı sonrasında, Amerika Birleşik Devletleri'nde petrol türevlerini hammadde olarak kullanan modern OKPSE endüstrisi kurulmuştur. Günümüzde, OKPSE endüstrisinde iki farklı türde üretim tesisleri yer alır: bunlardan bir grubu kimyasal maddeleri sentezler, diğer grup ise farklı imalat yöntemleri ile birinci grubun ürettiği organik kimyasalları nihai ürünlere dönüştürür. OKPSE endüstrisindeki tesislerin çoğu hemen hemen bütün sektörler için ara ürün veya son tüketiciye yönelik geniş bir yelpazede ürün temin ederler (US EPA 1987).

2.3.2. Endüstriyel alkid reçine üretim prosesi

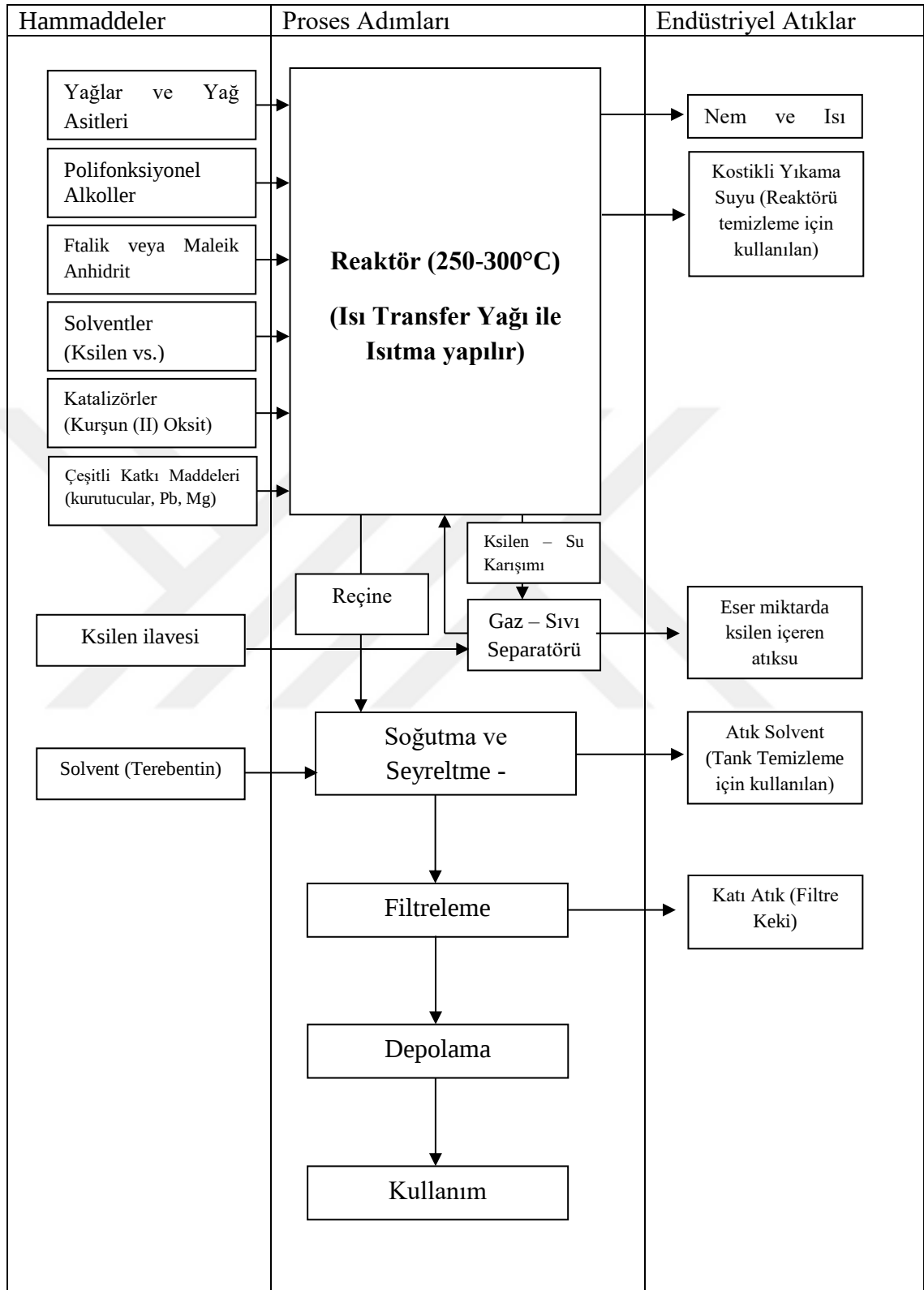
Alkid reçine üretiminde gerçekleşen reaksiyonlar endotermiktir. Bu sebeple reaktörlerin yüzeyinde bulunan serpantinlerden 250–265°C sıcaklıkta yağ geçirilerek reaktörün ısıtılması sağlanır (Marshall 2008).

Alkid üretimi endüstriyel olarak genelde iki yöntemle yapılır. Bunlardan ilki hammadde olarak yağ kullanılarak alkid üretimidir. Yağ önce bir alkol kullanılarak reaksiyona sokulur. Bunun sebebi yağın direkt olarak dibazik asitler ile reaksiyona girememesindendir. Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği alkoliz testi yapılarak kontrol edilir. Bu test için, 100 ml monogliserid ve 200 ml metanol alınıp karıştırılır. Bir süre beklendikten sonra tek faz oluşuyor ise reaksiyonun tamamlandığı anlaşılır. Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen monogliseridler, dibazik asitler ile reaksiyona sokularak alkid üretimi gerçekleştirilmiş olur. Reaksiyonun ürünler yönünde ilerlemesini sağlamak için reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bunun için vakum uygulanır veya azot gibi inert bir gaz kullanılarak oluşan su ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntem alternatif olarak, su ile azeotropik karışım meydana getiren toluen veya ksilen gibi solventler kullanılarak da su

ortamdan uzaklaştırılabilir. Ksilen veya toluen, suyla birlikte reaktörden çıktıktan sonra, dekantörde yoğunluk farkı nedeniyle ayrılır ve yeniden kullanılmak üzere reaktöre geri beslenir. Proses mekanizması daha önce ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

100 kilogram alkid reçine üretimi için ortalama 2 kilogram su açığa çıkmaktadır. (Marshall 2008). Üretim yöntemine bağlı olarak değişmekle beraber 100 kilogram alkid reçine üretimi için 0,6 kilogram ksilen kullanılmaktadır. Bakım ve onarım işlemleri öncesinde reaktör düşük konsantrasyonlu kostikli su ile yıkanıp temiz su ile durulanmaktadır (Marshall 2008).

Yağ asidi kullanılarak alkid üretiminde, yağ kullanılarak alkid üretimi prosesinde meydana gelen alkoliz reaksiyonu basamağı yoktur. Bu proste dibazik asitlerle yağ asitleri reaksiyona girerek alkid reçineyi meydana getirirler. Poliester reçineler, dibazik veya polibazik asitlerin veya bunların asit anhidritlerinin polialkollerle polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Bu reçinenin çapraz bağ oluşturabilmesi için, çift bağı olan bir monomer kullanılır. Polialkol olarak mono etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol kullanılabilir. Dibazik veya polibazik asit olarak ftalik asit, benzoik asit, maleik asit kullanılabileceği gibi bunların asit anhidritleri olarak da ftalik asit anhidrit, maleik asit anhidrit kullanılabilir. Poliesterleri sertleştirmek için çeşitli maddeler kullanılır. Bu maddeler kobalt naftanatlar ve peroksitlerdir (Marshall 2008). Alkid reçine üretimine ait proses akım şeması Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Alkid reçine üretim prosesi akım şeması

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Reçineler, uygulanmasının ardından kimyasal reaksiyon neticesinde veya çözücünün buharlaşması ile sıvı halden katı hale geçen ve bağlayıcı olarak kullanılan maddelerdir. Boyanın temel özelliklerinden olan sertlik, dayanım, yapışma ve parlaklık gibi özellikleri bağlayıcılar vermektedir.

Reçine üretilen fabrikalarda veya imalathanelerde meydana gelen kazaların büyük çoğunluğunu çözücülerin neden olduğu yangınlar ve patlamalar oluşturur. Çözücüler, hidrokarbon bazlı, buhar basıncı yüksek, parlama ve alevlenme noktası düşük kimyasallardır. Kolaylıkla alev alırlar, patlayabilirler. Ayrıca az veya orta şiddette zehirlidirler. Reçine ve boya endüstrisinde kullanılan çözücülerin çözünen maddeyi etkin bir şekilde çözmelerinin yanı sıra tutuşma, parlama ve toksik etkilerinin düşük olması istenir (Gündüz 2005).

Çözücüler aşağıda belirtilen özelliklerinden dolayı bulundukları ortamda iş sağlığı ve güvenliği bakımından tehlike arz eder.

Reçine ve boya endüstrisinde kullanılan çözücüler genellikle buhar basıncı düşük ve organik kökenli maddelerdir. Çözücü maddenin buharlarının işyeri ortamında bulunması çözücü maddenin kolayca alev alarak parlamasına sebep olabilir. Yanma olayı için üç bileşenin bir arada olması gereklidir. Bunlar, yanıcı buharlar (çözücü buharları), oksijen (atmosferik havada bulunan oksijen) ve alev kaynağıdır. Yanma olayının kontrolden çıktığı duruma ise yangın adı verilir. Bir maddenin yanıcı özelliğinin olması onun uçuculuğuna ve parlama noktasına bağlıdır (Wypych 2001).

Kimyasal maddelerin buhar basınçları ile uçuculukları doğru orantılıdır. Çözücüler genellikle çok uçucu yani buhar basınçları yüksek kimyasallardır.

Yanıcı özelliğe sahip çözücülerin buharları ile hava çeşitli oranlarda karışımlar meydana getirirler. Bu karışım bir alev kaynağı ile temasta bulunması durumunda hızlı bir şekilde yanar. Yanmanın kapalı bir hacimde ve ani bir gaz çıkışı beraberinde olması durumunda ise patlama olayı gerçekleşebilir. Yanıcı sıvının buharının konsantrasyonunun hava konsantrasyonuna oranına “parlayıcılık aralığı” adı verilir. Parlayıcılık aralığında bulunan bir karışım bir alev kaynağı ile temas ederse parlama ya meydana gelir. Parlayıcılık aralığının alt sınırına Alt Patlama Limiti (LEL) ve üst sınırına Üst Patlama Limitidir (UEL) adı verilir. Alt patlama limiti yanıcı sıvı buharının hava ile oluşturduğu yanıcı karışımın içerdiği minimum yanıcı sıvı buharı konsantrasyonudur. Üst patlama limiti ise yanıcı sıvı buharının hava ile oluşturduğu yanıcı karışımının içerdiği maksimum yanıcı sıvı buharı konsantrasyonudur. LEL ve UEL değerleri yanıcı sıvı buharının hava içinde hacim olarak yüzdesini temsil eder. Aksi belirtilmediği takdirde LEL ve UEL değerleri normal atmosferik şartlarda belirlenmiştir. Bu değerler basınç ve sıcaklığın değişimine bağlı olarak değişebilir. Sıcaklık artışı sonucunda genellikle LEL düşerken, UEL yükselir (Wypych 2001).

Reçine imalatında kullanılan bazı kimyasalların parlama noktası, LEL, UEL ve kendiliğinden alev alma sıcaklıkları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bazı çözücülerin parlama noktası, LEL, UEL ve kendiliğinden alev alma sıcaklıkları

Solvent Türü	Parlama Noktası (°C)	Alt Patlama Sınırı (v/v %)	Üst Patlama Sınırı (v/v %)	Kendiliğinden Alev Alma Sıcaklığı (°C)
Benzen	-11.0	1.3	7.9	560
o-ksilen	17.2	1.1	7.0	465
m-ksilen	28.9	1.1	6.4	525
p-ksilen	27.2	1.1	6.6	466
n-pentan	-49.4	1.4	8.3	285
Toluen	4.4	1.27	7.0	535
n-heptan	-3.9	1.0	7.0	215
n-hekzan	-21.7	1.2	7.7	233
n-oktan	13.3	1.0	6.5	210
White Spirit	38	0.8	6.5	-

Yanıcı sıvıların sınıflandırılmasında genellikle parlama noktası kullanılır. Bir çözücünün kaynama noktası ile parlama noktası doğru orantılı olarak artar. Parlama noktası, sıvının havada alev kaynağı ile karşılaştığında, alevlenecek bir yanıcı buhar karışımı oluşturmaya kadar ısıtıldığındaki sıcaklık değeridir. Parlama noktasındaki sıcaklıkta yanma sürekli olarak gerçekleşmez. Yanmanın sürekli olduğu sıcaklık değeri parlama noktasından daha yüksek bir sıcaklık olan yangın noktasıdır.

Parlamanın meydana geldiği sıcaklık LEL değerine karşılık gelen sıcaklığa çok yakındır. Bu nedenle bir maddenin parlayıcılık özelliği değerlendirilirken birçok durumda parlama noktası alt parlayıcılık sınırındaki sıcaklık yerine kullanılır. Parlama noktası düşük olan maddelerin uçuculuğu, dolayısıyla da tehlike potansiyeli daha yüksektir (Wypych 2001).

Kendiliğinden alevlenme noktası, çözücülerle yüksek sıcaklıklarda çalışmanın gerektiği işlemlerde önem kazanır. Eğer sıcaklık yeterince yüksekse ortamdaki çözücü buharı ve hava karışımı alev kaynağı olmadan kendiliğinden alev alır. Kendiliğinden alev alma noktası, yanıcı buhar ve hava karışımının alev kaynağı olmadan alevlendiği minimum sıcaklıktır. Bu sıcaklık, kimyasalın kaynama noktasının çok üzerindeki bir sıcaklık değeridir (Wypych 2001). Çözücülerin kendiliğinden yanma sıcaklığı çok yüksektir. Boyanın depolandığı ve kullanıldığı koşullarda kendiliğinden parlama olayı pek görülmez. Yalnız yanıcı yüzeyler üzerine sürülen alkid reçineler ve bu reçineler ile imal edilen boyaların havanın oksijeni ile kuruması sırasında ısı açığa çıkar. Bu ısı yeterli bir şekilde uzaklaştırılmazsa yangına yol açabilir. Her zaman kendiliğinden alev alma sıcaklığının oldukça altında çalışılması tavsiye edilir (Gündüz 2005).

Çözücü seçimi sırasında, solventlerin parlama noktaları dikkatle incelenerek mümkünse daha az riskli çözücü seçilmelidir. Eğer kullanılacak çözücünün parlama noktası çalışma ortamının sıcaklığından daha düşük ise, herhangi bir kazanın meydana gelmesini engellemek için gerekli güvenlik önlemleri uygulanmalıdır (Wypych 2001).

3.1. Çözücü Kullanımında İş Güvenliği

Çözücüler birçok endüstriyel alanda gereklidir ve oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak çözücüler diğer sıvılara göre daha düşük kaynama noktaları yani yüksek uçuculukları nedeni ile tehlikeli madde olarak sınıflandırılırlar. Birçok uygulamada çözücünün kaynama noktasının düşük olması arzu edilir. Zira istenen film tabakasının veya yapıştırıcının kuruması için çözücünün buharlaşması gereklidir. Çözücünün kaynama noktasının düşük olması, ortam sıcaklığında depolanması ve üretim şartlarında çözücü buharlarının oluşumuna ve parlamaya neden olabilir. Bu nedenle depolama ve üretim şartlarının sürekli olarak kontrol edilmesi gerekir. Bu kontrol işlemine risklerin yönetimi adı verilmektedir (CheMan and Gold 1993). Risklerin kaynağında elimine edilmesi iş güvenliğinde temel prensiptir.

Çözücülerin kullanımında alınması gereken bazı temel önlemler aşağıda sıralanmıştır (Wypych 2001).

1. Tesisteki tüm çalışanlar kullanılan çözücülerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve güvenli kullanımları konusunda bilgilendirilmelidir.
2. Solventin tedarik edildiği firma tarafından sağlanan Malzeme Güvenlik Bilgi Formu (MSDS) dikkatli bir şekilde okunmalıdır.
3. Tesiste çözücü buharlarının olup olmadığına, kullanılan çözücünün patlayıcılık sınırları ve parlama noktası sayesinde karar verilebilir. 55°C'den daha düşük parlama noktasına sahip çözücüler diğerlerine kıyasla daha tehlikelidir ve çok dikkatli kullanılmalıdır.
4. Kullanılan çözücülerin kendiliğinden alev alma sıcaklıkları ile çalışma sıcaklığı arasında yeterli miktarda güvenlik aralığı olmalıdır.
5. Çözücülerin aerosol adı verilen damlacıkları çözücü buharlarının parlama noktasının altındaki sıcaklıklarda bile parlayıcı olabilmektedir. Çözücü zerreciklerinin önlenemediği durumlarda parlamayı engellemek için özel güvenlik önlemleri alınmalıdır.

6. Tesis atmosferinde bulunan çözücü buharlarının parlamasına neden olacak birçok alev kaynağı mevcuttur. Bu alev kaynakları ve alınması gereken güvenlik önlemleri aşağıda sıralanmıştır.

- a. Kaynak arkı, sigara veya çıplak alev kaynağının çözücü buharlarının olabileceği yerlerden uzakta olması gereklidir.
- b. Kıvılcım oluşturmeyen malzemeler kullanılmalıdır.
- c. Sıcak cisimler ve yüzeyler endüstride birçok yerde bulunur. Büyük ocak ve fırınların duvarları, ısıtma boruları bu sıcak yüzeylere örnek olarak verilebilir. Bu yüzeyler çözücü buharı ve hava karışımının direkt ya da indirekt olarak parlamasına sebep olur.
- d. Statik elektrik en az farkında olunan alev kaynağıdır. Statik elektrik oluşumunun azaltmak için topraklanmanın sağlanması ve topraklama direncinin kontrol edilmesi gerekir. Ayrıca, boru içerisinde akan sıvının hızının kısıtlanması ve iletken hortumlar kullanılması statik elektrik oluşumunu azaltır.
- e. Elektrik anahtarlarını açmak veya kapamak da elektrik arkı oluşturarak patlamaya sebebiyet verebilir.
- f. Yalıtkan plastik kaplar statik elektrik birikimine neden olurlar.
- g. Basıncılı hava da statik elektrik oluşumuna neden olur.

7. Çalışma ortamındaki çözücü buharının konsantrasyonunun, çözücünün alt patlama sınırının (LEL) altında olması için gerekli önlemler alınmalıdır. Bunun için

- a. Parlama noktasının 15°C ile 20°C altında çalışılması için gerekli ortam sağlanmalıdır.
- b. Havalandırmanın iyi bir şekilde yapılarak ortamdaki çözücü buharı konsantrasyonunun sürekli olarak alt patlama sınırının en az %25 altında kalması sağlanmalıdır. Havalandırma kapı ve pencereler açılarak sağlanabilir. Ancak çoğu zaman bu yeterli olmadığı için ortamın mekanik olarak da havalandırılması da gerekir. Havalandırma çıkışı, zeminden en az 3 metre yüksekte ve binanın kapı veya pencerelerinden en az 3 metre uzakta olmalıdır. Havalandırma kapasitesi havalandırılan hacmin en az 6 katı olmalıdır. Havalandırma kanallarında ve ortamda dedektör bulundurulmalıdır.

8. Eğer alev kaynağı veya sıcak yüzeyler tamamen yok edilemiyor ise ortamdan oksijenin yok edilmesi gerekmektedir. Böylelikle parlama olayı engellenmiş olacaktır. Bu amaçla azot gibi inert gazlar kullanılabilir.
9. Çözücü buharlarının birçoğu havadan ağırdır ve bu nedenle çalışılan ortamın alt kısmında yer alırlar. Havalandırma işleminde bu durum göz önünde bulundurulmalıdır.
10. Çalışma ortamında meydana gelen tüm kazalar, kaçaklar ve hatalar raporlanmalıdır. Bu raporların değerlendirilerek gerekli önlemler alındığı takdirde daha büyük olayların meydana gelmesi engellenmiş olur.
11. Çalışma ortamında meydana gelmesi muhtemel tüm yangınlar, kazalar, dökülmeler ve kaçaklar ile ilgili olarak acil durum eylem planları hazırlanmalı ve ekipler oluşturulmalıdır. Ayrıca, alarm sistemleri kurulmalı, yangın söndürme ekipmanları ve, güvenli tahliye prosedürleri hazırlanmalıdır.

3.2. Çalışanların Sağlığının Korunması İçin Alınması Gereken Önlemler

Reçine üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin buharları, dumanları, kokuları ve tozları çalışanların solunum sistemini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle son derece iyi çalışan lokal cebri çekişli havalandırma sistemlerinin kullanılması gereklidir. Ayrıca, bu olumsuz etkenlere direkt olan maruz kalan çalışanlar için solunum sistemini koruyucu donanımlar olan maskeler veya solunum cihazları kullanılabilir. Bu tür araç ve gereçlere genel olarak “Kişisel Koruyucu Donanım” (KKD) adı verilir. İşyerlerinde sağlık ve güvenlik önlemleri alınırken her zaman genelden bireye prensibi uygulanmalıdır. Öncelikle tüm çalışanların sağlığını koruyucu ve güvenliğini sağlayıcı tedbirler alınmalı, bu önlemlerin yetersiz kaldığı yerlerde ise kişisel koruyucu donanımlar kullanılmalıdır. KKD kullanımı özellikle çözücü buharlarına yoğun bir şekilde maruziyetin meydana geldiği bu sektörde çalışanların sağlığının korunması ve güvenliğinin sağlanması için son derece önemlidir. Kullanılan maskelerin filtrelerinin uygun olup olmadığı kontrol edilmelidir. Tehlikeli ve toksik etkiye sahip olan gazlara karşı korunmak için toz maskelerinin kullanılması yeterli değildir. Bunun için daha özel solunum maskeleri ve cihazları gerekmektedir.

Üretim esnasında ortamda bulunan kimyasalların buharlarını bertaraf etmek için, havalandırma sistemleri yetersiz kalabilmektedir. Bu sebeple tehlikeyi öncelikle kaynağında tespit ederek önlemek kadar kişisel koruyucu donanımların kullanılması da son derece önem arz eder. Zira ortamdaki havalandırma tesisatlarına güvenen çalışanlar bazen umursamaz davranmaktadır. Bu durum kısa veya uzun vadede insan metabolizmasında çok büyük hasarlar meydana getirebilen kimyasallara karşı çalışanları savunmasız bırakmaktadır (Halton 1985).

Reçine üretiminde kullanılan kimyasallardan bazılarının kanserojen etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Solunum yolu ile vücuda giren bu kimyasal maddeler akciğer başta olmak üzere birçok organı olumsuz etkilemektedir. Akciğer kanseri, kendi dokusundan oluşan hücrelerin kontrolsüz ve gerekmediği halde çoğalarak akciğer içinde tümör oluşturması şeklinde meydana gelen bir hastalıktır. Akciğerde oluşan bu kitle öncelikle bulunduğu ortamda büyüyerek sonrasında dolaşım sistemi yoluyla çevre dokulara veya karaciğer, beyin, kemik gibi uzak organlara yayılarak hasar meydana getirirler. Bu durum metastaz olarak adlandırılır (Halton 1985).

Halk arasında kemik kan kanseri veya kemik iliği kanseri olarak da bilinen lösemi, kan oluşumunu sağlayan hücrelerin kontrolsüz büyümeleri neticesinde oluşur. Lösemi aslında tek tür bir hastalık değildir. Birçok değişik türleri bilinmektedir. Bu hastalık sonucu oluşan hastalıklı ilik hücreleri sağlıklı bir şekilde kan üretemezler ve kemik iliğini istila ettikleri için kan üretebilecek sağlıklı hücrelerin de oluşumunu engellerler (Halton 1985).

Reçine üretiminde kullanılan kimyasalların neden olduğu diğer bir solunum sistemi hastalığı da astımdır. Astım, ataklar halinde vuku bulan ve solunum yollarının tıkanması şeklinde kendini belli eden kronik bir hastalıktır. Bu hastalıkta solunum yolları şişer ve havanın akciğere girip çıkmasına engel olan tıkaçlar meydana gelir. Atak dönemi haricinde hastaların nefes alıp verme sorunları yoktur ve hastalar kendilerini iyi hissederler. Atak meydana geldiğinde göğüste sıkışma hissi ve öksürük, nefes alıp vermede zorlanma, hızlı ve hırıltılı nefes alıp verme gibi belirtiler ortaya çıkar. Astım

hastası olan bireyler atmosferdeki birçok maddeye karşı sağlıklı insanlara göre daha hassastırlar. Atmosferdeki bu maddeler hastalarda öksürük ve hırıltıya neden olur.

Reçine üretiminde çalışan işçilerde en sık görülen hastalıklardan birisi de dermatit adı verilen deri iltihabıdır. Bu hastalık çoğu zaman kaşıntıya neden olur. Çoğunlukla maruz kalınan kimyasallardan bir veya bir kaçına duyulan aşırı hassasiyet veya başka bir deyişle allerji nedeniyle oluşur. Ancak bazı durumlarda ruhsal sıkıntılar da bu duruma neden olabilmektedir. Bu hastalık bazen de sebebi bilinmeyen bir şekilde meydana gelmektedir. En çok görülen dermatit türü allerjik kökenli olanıdır ve tıp dilinde “atopik dermatit” olan adlandırılır. Bu rahatsızlık genellikle saman nezlesi ve astım rahatsızlığı olan kişilerde daha sık görülür. Saman nezlesi, polen yani çiçek tozlarının sebebiyet verdiği allerjik bir rahatsızlıktır.

Reçine ve boya imalatında sıklıkla kullanılan krom metali ve bu elementin bulunduğu alkali kromatların buharı ve tozu oldukça tehlikelidir. Solunum sisteminde tahribata neden olabilir ve ciddi hasarlar meydana getirebilir. Ayrıca bu bileşiklerin tozlarının açık yaralara nüfuz etmesi de, dermatit gibi çeşitli deri hastalıklarına sebep olur.

Ağır metal zehirlenmeleri de bu sektörde çalışan işçilerin en çok maruz kaldıkları başka bir rahatsızlık türüdür. Ağır metaller vücutta birikerek belirli konsantrasyonların üzerine çıkıldığında zehirlenmeye neden olurlar. En çok rastlanan ağır metal zehirlenmesi kurşun elementi nedeni ile meydana gelen zehirlenmedir. Bu elementin neden olduğu zehirlenme akut ve kronik zehirlenme olarak ikiye ayrılır. Suda çözünen ve sindirim sistemi tarafından hızlı bir şekilde emilerek kana karışan kurşun bileşiklerinin meydana getirdiği zehirlenme türü akut zehirlenme olarak bilinir. Organik veya inorganik kurşun bileşiklerinin solunum, deri veya sindirim sistemi yoluyla sürekli olarak vücuda alınması sonucunda meydana gelir. Bu rahatsızlıkta genelde ilk şikâyetler şiddetli karın ağrısı olmaktadır. Merkezi sinir sisteminde ve sindirim sisteminde hasara ve kansızlığa neden olmaktadır. Kurşun aynı zamanda kan basıncında da ani değişime sebep olabilmektedir. Türkiye’de en çok karşılaşılan meslek hastalıklarındandır.

Bazı reçine türlerinin imalatında kullanılan ve izosiyanat grubu içeren kimyasalların zehirli buharları solunum sistemini olumsuz etkileyerek astım hastalığına sebep olur. Bu kimyasallara hassasiyet gösteren kişinin iş değiştirmesi gereklidir. Benzer durum formaldehit grubu reçineler için de söz konusudur. Reçine üretimi esnasında stiren monomerinin buharı da oldukça fazla miktarlarda kullanılmaktadır. Bu durum da solunum güçlüğü ve astım gibi hastalıklara sebep olmaktadır. White spirit adı verilen ve yüksek oranda klorlanmış hidrokarbon içeren çözücü de sektörde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu çözücünün buharlarının solunması da çok büyük rahatsızlıklara neden olabilir. Bu rahatsızlıklar arasında en önemli olanlarından birisi narkozdur. Yunanca bir kelime olan “anestezi”, hissizlik ve duyarsızlık, duyuların geçici olarak çalışmaması anlamına gelmektedir. Bazı kişilerce narkoz ile anestezi eş anlamlı olarak biliniyorsa da, narkoz anesteziden farklıdır ve aslında tam bilinç kaybı olmaksızın, duyarlılığın ileri seviyede ortadan kalkması ile oluşan belirgin uyuşukluk durumudur.

Reçine ve boya üretiminde yoğun olarak kullanılan bir diğer tehlikeli madde de klor gazıdır. Klor gazı çok keskin kokulu, havadan ağır ve yanmayan bir gazdır. Bronşit ve astım gibi solunum sistemi hastalıklarına sebep olmaktadır. Klor gazına maruz kalınması durumunda hemen en yakın sağlık kuruluşuna gidilerek tıbbi tedavi desteği alınmalıdır (Halton 1985).

Vernik ve reçinelerde metanol adı verilen ve buhar basıncı yüksek bir madde kullanılır. Metanol çok tehlikeli bir kimyasaldır. Zira yanıcı ve daha da önemlisi hava ile karışımı patlayıcı özelliktedir. Gözlerde iltihaplanmaya ve yanmaya, solunum sisteminde hasara sebep olabilir. Sindirim sisteminde de önemli sorunlara sebep olabilir. Belirli bir konsantrasyondan fazlasına maruz kalınması durumunda görme kaybı meydana gelebilir (Halton 1985).

3.3. Üretimde Kullanılan Kimyasalların Depolanmasına İlişkin Önlemler

Tehlikeli kimyasalların kullanılması kadar depolanması da risk teşkil eder. Bu nedenle tehlikeli kimyasalların depolandığı yerlerde gerekli güvenlik önlemlerinin alınması

zorunludur. Kimyasallar, uygun şartlarda depolanmadığı takdirde büyük risk teşkil ederler. Bu nedenle, depolama şartları tespit edilirken kimyasalların özellikleri, hangi tür tehlike ve risklere sahip oldukları iyice araştırılmalıdır. Kimyasalların güvenli bir şekilde depolanmaları için dikkat edilmesi gereken hususları bilmek önemlidir.

Kimya depolarında kazalar ve yangınlar son zamanlarda sıklıkla görülmektedir. Bu durum kimyasal depolarında ne tür risk ve tehlikelerin bulunduğu yeterince bilinmediğine ve gerekli önlemlerin alınmadığına işaret etmektedir. Kimyasal madde depolarında bulunan maddelerin bir bölümü tehlikeli kimyasallar olarak gruplandırılabilir. Bu tür tehlikeli kimyasallara ait özellikler, hangi durumlarda risk ve tehlike teşkil ettikleri ve güvenli bir şekilde depolanmaları için hangi şartlara uyulması gerektiği çok büyük öneme sahiptir.

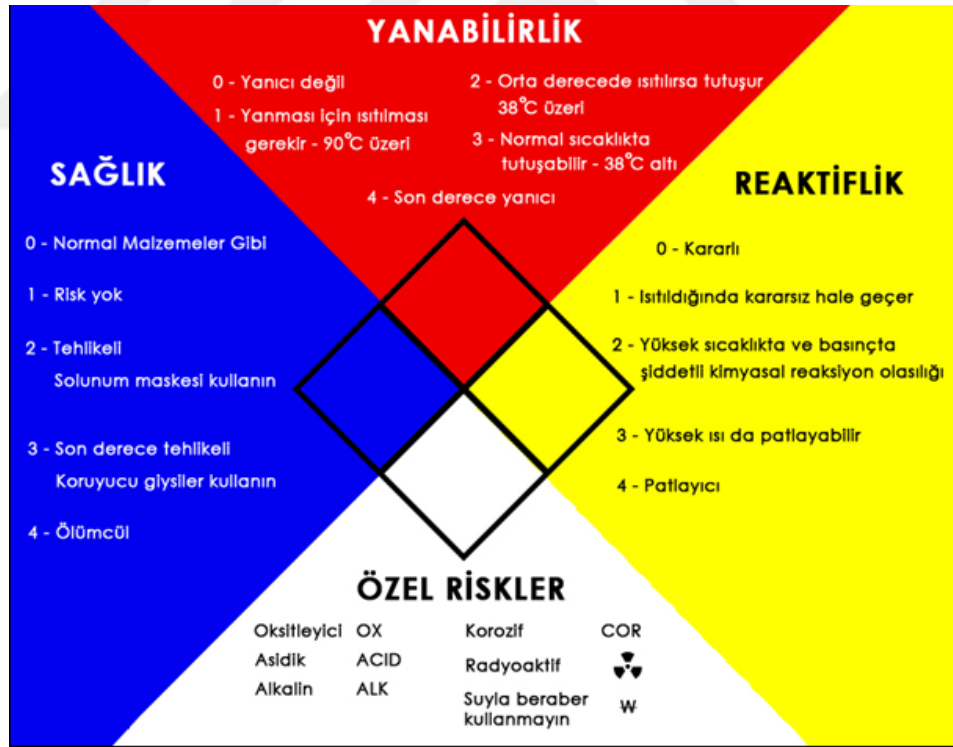
Riskin minimize edilmesi için tehlikeli kimyasal madde kullanılarak üretim yapılan sektörlerde kimyasal maddelerin depolandığı yerlerin ve depolama koşullarının çok dikkatli bir şekilde belirlenmesi gereklidir. Depolama yapılırken her kimyasalın kendine özgü özellikleri dikkate alınmalı ve birbirleri ile bir arada bulunmaması gereken kimyasallar ayrı bir şekilde depolanmalıdır.

Kimyasal maddelerin sınıflandırılması ve depolama koşulları belirlenirken, ilgili kimyasallar için üretici veya tedarikçi firma tarafından sağlanan Malzeme Güvenlik Bilgi Formları (MSDS) kullanılmalıdır. Kimyasalları katı ve sıvı kimyasal olarak sınıflandırmak temel sınıflandırma yöntemlerinden bir tanesidir. Bu sayede fiziksel temas ile meydana gelebilecek riskler azaltılmış olur. Benzer özelliklerdeki kimyasal maddeler birarada depolanabilir. Bu maddeler paravan veya bariyer ile birbirlerinden ayrılmalıdırlar. Depolar yeterince havalandırılarak uçucu kimyasalların birikmesi önlenmelidir. Yeterli depolama alanına sahip tesislerde tehlikeyi tamamen yok etmek için farklı özelliklerdeki kimyasallar farklı yerlerde depolanmalıdır.

3.3.1. Malzeme güvenlik bilgi formları (MSDS)

Malzeme Güvenlik Bilgi Formları (MSDS) kimyasalların güvenli tedarik, ambalajlama ve kullanımında anahtar dokümanlardır. İşyerinde kimyasal kullanan çalışanların, kullanıcıya ve çevreye zarar verme riski olan bu kimyasallarla güvenli çalışmalarını sağlamalıdır (Kürkçü 2011)

Malzeme Güvenlik Bilgi Formları; kimyasalın özelliklerini, fiziksel zararlarını, sağlığa ve çevre sağlığına zararlarını, koruyucu önlemlerini ve kullanım, depolama ve taşıma için güvenlik önlemlerini içeren 16 başlık halinde incelenir. Malzeme güvenlik bilgi formundaki bilgileri özetleyen bir etiket de ilgili kimyasalın bulunduğu ambalajın üzerinde yer alır. Örnek bir etiket Şekil 3.1’de görülmektedir (Kürkçü 2011).



Şekil 3.1. Malzeme güvenlik bilgi formunun özetini içeren etiket örneği

Alkid reçine üretiminde kullanılan bazı temel hammaddelere ait malzeme güvenlik bilgi formları bu tezin ekler kısmında verilmiştir.

3.3.2. Kimyasal listesinin oluşturulması

Güvenli depolama yapabilmek için ilk yapılması gereken şey tehlikeli kimyasalların güncel bir listesinin oluşturulmasıdır. Bu sayede işyeri ortamında tehlike arz eden kimyasalların neler olduğu ve bunların miktarları bir bakışta görülebilir. Liste oluşturmak için en iyi yöntem işyerindeki her bir departmanı tek tek dolaşmak ve bulunan kimyasalların cinsini, bulunduğu yeri ve miktarını not almaktır. Bu liste satın alma kayıtları ile de karşılaştırılarak gözden kaçan kimyasal olup olmadığı kontrol edilmelidir. Kimyasal madde olarak sadece büyük tanklarda bulunan bulunan sıvı fazdaki kimyasallar değil, en ufak bir ambalajda bulunan kimyasallar bile listeye dahil edilmelidir. Listeleme yapılırken katı, sıvı, gaz fazlarındaki tüm kimyasal maddeler gözönünde bulundurulmalıdır (Kürkçü 2011).

Kimyasal madde listeleri titizlikle, kimyasal maddeler ve potansiyel tehlikeleri hakkında yeterli miktarda bilgiye sahip olan ve deneyimli bir personel tarafından özenle hazırlanmalıdır. İşyerinde dolaşarak liste çıkarılırken gözlük, eldiven, önlük vs. gibi uygun kişisel koruyucu donanımlar kullanılmalı ve etiketsiz, şişkin, paslanmış ya da çatlak kimyasalların ambalajlarına kesinlikle dokunulmamalıdır.

Kimyasal listesinde kimyasalın adı, kimyasal formülü, üretici firmanın adı, miktarı, tehlike sınıfı ve bulunduğu yer gibi bilgiler yer almalıdır. Ayrıca listenin hangi bina için yapıldığı, listeyi hazırlayan personelin kimlik ve iletişim bilgileri de yer almalıdır. Kimyasal madde listesi sadece hammadde, yarı mamul veya nihai ürünler için değil üretim sırasında ortaya çıkan ve bertaraf edilecek atıklar için de hazırlanmalıdır. Bu listeler vasıtasıyla hem kimyasal maddelerin depolara giriş çıkışı kontrol edilir hem de tehlikelerin farkında olunarak gerekli önlemlerin alınması sağlanır.

3.4. Kimyasalların Etiketlenmesi

Kimyasalların uygun bir şekilde etiketlenmesi tehlikelere karşı korunmada önemli bir adımdır. Tehlike uyarıları tanımlanmış olan kimyasallar, bireysel maruziyet ya da doğal

afet, yangın gibi durumlarda oluşabilecek hasarları en az seviyeye düşürmede büyük önem taşır. Uygun şekilde etiketlenmemiş kimyasallar kimyasal atık haline gelirler. Etiketlenmemiş ve bilinmeyen kimyasalın ne olduğunu belirlemek maliyet gerektirir. Bu durum işyerinde çalışan personel ve çevre için tehlike ve endişe kaynağıdır. Bu sebeple işyerinde etiketlenmemiş kimyasallar bulundurmaktan kaçınılmalıdır.

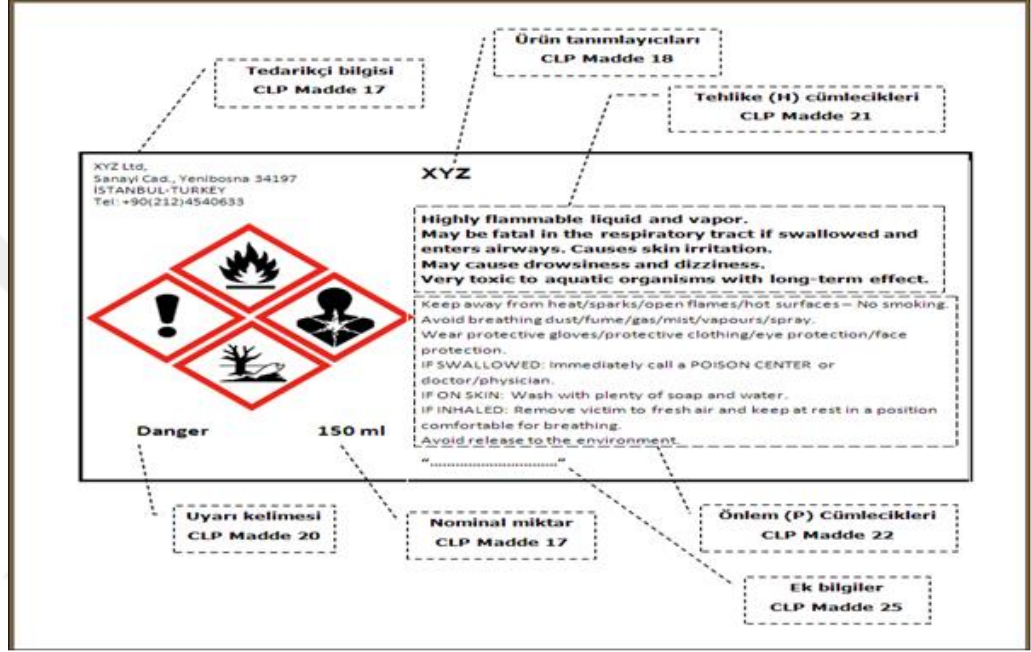
Kimyasalların etiketlenmesi sırasında dikkat edilmesi gereken konular şunlardır.

- Kimyasallar etiketlenirken etiketin üzerinde kimyasalın ismi, tehlike sınıfı, üretim ve son kullanma ve üretim tarihleri yer almalıdır.
- Tehlikeli ve zamana hassas maddelerin satın alındığı ve ambalajlarının açıldığı tarihler de etiket üzerinde belirtilmelidir.
- Kimyasal madde içeren konteynerler, içinde bulunan kimyasal maddenin tehlike sınıflarına uygun işaretler ile etiketlenmelidir.
- Tüm tehlikeli kimyasalların etiketlenmesinde standart turuncu etiket kullanılmalıdır.
- Tehlikeli olmayan kimyasalların etiketlenmesinde standart yeşil etiket kullanılmalıdır.
- Tüm kimyasalların etiketlenmesinde kolay okunur etiketler kullanılmalıdır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın "Tehlikeli Maddeler ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmeliğin" 27., 28., 29., 30., 31. ve 32. maddelerinde etiket için kanuni gereklilikler verilmiştir. Buna göre aşağıda yer alan koşullar yerine getirilmelidir:

- Ambalaj üzerinde kanuni gereklerin görülebileceği alan bulunmalıdır. Bu alan ambalajın diğer bölümündeki renklendirmeden yeterince farklı olmalıdır.
- Etiket boyutu önceden belirlenmiştir ve içeriğe bağlıdır.
- Tehlike sembolünün boyutu etiketin toplam yüzeyinin en az %10'u kadar olmalıdır. Tehlike sembolünün minimum boyutu en az 1 cm²'dir.
- Tehlike sembolü turuncu zemin üzerine siyah olarak basılmış olmalıdır.

- Etiket bilgileri ambalajın üzerinde okunabilecek konumda bulunmalı ve etiket dili Türkçe olmalıdır.
- “Toksik değildir”, “zararsızdır”, “çevre için tehlikeli değildir” şeklindeki bilgilerin etikette yer almaması gerekmektedir.



Şekil 3.2. Etiket örneği

3.5. Güvenli Depolama İçin Alınması Gereken Tedbirler

Reçine üretiminde yoğun olarak kullanılan kimyasalların çoğu yanıcı özellikte oldukları için, bunların depolanmasında üretici veya tedarikçi firmaların sağladıkları malzeme güvenlik bilgi formunda (MSDS) yer alan bilgi ve talimatlara uygun şekilde hareket edilmelidir. Kimyasalların depolanmasında aşağıda yer alan tedbirler alınmalıdır.

1. Çözücülerin birçoğu havadan daha ağırdır ve bu sebeple bulundukları ortamın zemin kısmında yoğunlaşmaktadır. Bu yüzden havalandırılması zor olan bodrum katlar depo olarak kullanılmamalıdır.

2. Çözücüler işyerlerinde Şekil 3.3'te gösterildiği gibi yanıcı ve parlayıcı maddelerin depolanmasına uygun paslanmaz çelikten mamul dolaplarda ve yanmaz malzemeden yapılmış kaplarda depolanmalıdır.



Şekil 3.3. Paslanmaz çelikten mamul depolama dolabı

3. Günlük kullanıma yetecek miktarda kimyasal malzeme dolaptan çıkarılmalıdır. Çözücü ve diğer kimyasalların kullanıldığı yerler iyice havalandırılmalı ve bu sayede kimyasal maddelerin buharlarının birikmesine engel olunmalıdır. Bu sayede patlayıcı ortamların meydana gelmesi engellenir (CheMan and Gold 1993).
4. Boşalan ambalajlar kesinlikle çalışma ortamında bulundurulmamalıdır. Bu ambalajların içerisinde az miktarda da olsa yanıcı veya parlayıcı özellik taşıyan kimyasal kalmış olabilir ve bu durum patlamaya neden olabilir.
5. Depolamanın yapıldığı yerlerde birbirleri ile reaksiyon verebilecek kimyasal maddeler yan yana bulundurulmamalıdır. Bu kimyasal maddelerin buharları bile bir reaksiyonun başlamasına neden olabilir ve bu reaksiyonların sonucunda büyük hasarlar meydana gelebilir.

6. Parlayıcı maddelerin konulduğu depolama dolapları muhtemel ısı ve alev kaynaklarından ve kolay yanabilecek diğer maddelerden yeterince uzak tutulmalıdır. Depolama dolaplarının bulunduğu ortamların sıcaklığı 26°C'den düşük olmalıdır (CheMan and Gold 1993).
7. Basınçlı gazların bulunduğu tüpler alev kaynaklarından uzak tutulmalı, ani hareketlerden ve darbelerden korunmalıdır.
8. Çözücüler çeker ocaklarda doldurulmalı ve buharlarının birikmesi engellenmelidir. (CheMan and Gold 1993).
9. Çözücülerin kapakları kapalı tutulmalı, direkt güneş ışığına aruz kalmayacak şekilde üzerleri örtülmelidir.
10. Çözücü kaplarında olabilecek sızıntılara karşı çatlaklar ve delikler kontrol altına alınmalıdır (CheMan and Gold 1993).

3.6. Alkid Reçine Üretiminde Kullanılan Cihazlardan Kaynaklanan Riskler ve Alınması Gereken Tedbirler

Alkid reçine üretiminde proses bileşenleri olarak reaktörler, kondenserler, kolonlar, dekantörler, tanklar, kızgın yağ kazanları, ısı değiştiriciler, soğutma kulesi sayılabilir. Üretim endotermik bir reaksiyon olduğu için kızgın yağ kullanılarak ısıtma yapılır. Proses ekipmanlarının üretim yapılan sıcaklık aralığına, korozyona ve basınca dayanıklı malzemelerden imal edilmiş olması gereklidir. Olası taşma veya sızıntı durumlarının meydana getirebileceği zararları asgari seviyeye çekebilmek için gerekli önlemler alınmalıdır.

Yangın ihtimali göz önünde bulundurularak statik elektrikten kaynaklanan kıvılcımların önlenmesi için fabrikada topraklama hatlarının kurulması, reaktör, karıştırıcı ve diğer her türlü ekipman için topraklama sağlanmalı, mümkünse antistatik zemin kullanılmalıdır. Çalışanların antistatik kıyafetler ile çalışmaları sağlanmalıdır. Çalışma alanında kullanılan tekerlekli araçların tekerlekleri de antistatik özellikte olmalıdır.

Reçine üretimi yapılan bir fabrikada yangın çıkması halinde can ve mal kaybı şeklinde çok kötü sonuçlar oluşacağı ve çevreye de çok fazla zarar verileceği için en üst seviyede

önlem almak gereklidir. Köpüklü sprinkler sistemi, yangın dedektörleri, duman dedektörleri, hidrant sistemi gibi yangının yayılmasını önleyici sistemler kurulmalıdır. Yangının kontrol altına alınması için yanan maddenin hava ile temasını kesen yangın battaniyelerinin bulundurulması ve gerektiğinde kullanılması da önem arz etmektedir. Ayrıca yangının sınıfına uygun yangın tüpleri ve yangını sonlandırma ve yayılmasını önlemek için gerekli tertibatın hazırda bulunması gerekmektedir.

Fabrikada bulunan elektrik, aydınlatma, topraklama ve paratoner tesisatı exproof özellikte olmalıdır. Periyodik olarak kontrol edilerek uygunluğu belgelendirilmelidir. Reçine imalat ve depo bölümleri duvarları yangına dayanıklı özellikte olmalıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Reçine üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin büyük bir kısmının insan sağlığına ve çevreye zarar veren, tehlikeli maddeler olmasından dolayı işyerlerinde iş sağlığı ve güvenliği açısından büyük riskler ortaya çıkmaktadır. Bu risklerin gerçekleşmesi durumunda meydana gelecek olayların sonuçları çok yıkıcıdır. Bu çalışmada reçine üretimi hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiş ve reçine üretilen tesislerde meydana gelebilecek kimyasal kökenli meslek hastalıklarını ve iş kazalarını engelleyebilmek için alınması gerekli tedbirler ele alınmıştır.

Reçine üretimi yapılan fabrikalar için iş sağlığı ve güvenliği yönünden risk ve tehlikeler şu şekilde sıralanabilir:

- Bu tesislerin en önemli sorunu muhtemel yangın riskidir. Bu tesislerde yangın, kıvılcım kaynağı olarak statik elektrik, alevlenme ve parlama ile çok kolay bir şekilde meydana gelebilir.
- Bu tesislerde kullanılan kimyasallara maruziyet açısından değerlendirme yapıldığında kanserojen ve mutajen maddeler kullanıldığı gözlemlenmiştir.
- Tesisin üretim ortamındaki gaz ve buharların miktarı, çalışılan ekipman ve araçların topraklamasının uygun olup olmaması, çalışanların kıyafetlerinin nasıl olması gerektiğine kadar dikkat edilmesi gerekmektedir.
- Elleçleme olarak sayılabilecek el kazaları, el veya parmak sıkışmaları, ortamdaki gürültü ve aşırı sıcaklık fiziksel maruziyetlere örnekler olarak sayılabilir. Ayrıca, hareket eden makine parçalarının çalışanları yaralaması veya organ kopmaları meydana gelebilmektedir.

- Tesislerde kullanılan forklift veya benzeri kaldırma araçları ile yaşanan problemlere örnek olarak; forkliftlerin çarpışması, forkliftlerin raflara veya çalışanlara çarpması gösterilebilir.

- Atölye alanındaki risklere örnek olarak tadilat ve bakım onarım işleri, kaynak ve kesim işlerinde çalışanların olası yaralanmaları gösterilebilir.

Reçine üretilen bir tesiste genel olarak, reçine üretim alanı, yerüstü tank alanı, yeraltı tank alanı, ofis alanı, genel çalışma alanı, kalite kontrol laboratuvar alanı, atölye alanı, atık alanı, ambalajlama ve depo alanı bulunur. Her alan kendi özelinde risklere sahiptir. Her bir alan ile ilgili riskleri içeren örnek bir çizelge aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Alkid Reçine Üretim Tesislerindeki Bazı Riskleri Gösteren Çizelge

Ünite/Proses Tanımı	Tehlike Tanımı	Risk Tanımı
Boya Üretim Alanı	Kimyasal dökülmesi nedeniyle kimyasal buharına maruziyet	Tahriş, iritasyon
Boya Üretim Alanı	Kimyasal buharına korunmasız maruziyet	Solunum sistemi rahatsızlıkları
Boya Üretim Alanı	Hareketli makine parçasına maruz kalma	Yaralanma
Boya Üretim Alanı	Çarpma kıvılcımı, statik elektrik	Yangın, ölüm

Çizelge 4.1. (devam)

Boya Üretim Alanı	Solventle çalışılan ortamda havalandırmanın yetersiz olması	Solunum sistemi rahatsızlıkları
Yerüstü Solvent Tank Sahası	Tanker bekleme alanında başka bir aracın çarpması veya aracın kontrolsüz hareketi	Yangın / yaralanma / malzeme hasarı
Ambalajlama	Kimyasal Dökülme	Tahriş, iritasyon
Yeraltı Solvent Tankları	Tankerden tanka kimyasal madde aktarımı sırasında statik elektrik	Yangın
Ofis Alanı	Termal konfor şartlarının yetersizliği	Çeşitli Hastalıklar
Genel Çalışma Alanı	Gürültülü Makineler / Ortamda Gürültü Olması	Geçici ya da kalıcı işitme kaybıStres
Ar-Ge ve Kontrol Laboratuvarları	Yetkisiz Girişler	Yaralanma, maddi hasar

Çizelge 4.1. (devam)

Atık Sahası	Forklift, transpalet ile çalışma	Ayak ve bacak yaralanmaları, ezilme, ölüm tehlikesi
-------------	----------------------------------	---

Reçineler, boyanın yüzeye tatbik edilmesinden sonra ardından ısı, kimyasal reaksiyon veya çözücünün buharlaşması sonucunda sıvı halden katı hale dönüşen ve boyanın yüzeye tutunmasını sağlayarak bağlayıcı olarak görev yapan malzemelerdir. Bu malzemelerin üretiminde yoğun olarak kullanılan önemli ve tehlikeli bir madde ise çözücülerdir. Kullanım amacı; reçinenin akışkanlığını belirlemek ve viskozitesinin kontrolünü sağlamaktır. Ayrıca, belirlenen uygulama şekline göre yüzeye düzgün bir şekilde uygulanmasını sağlamak, istenen kalınlıkta film tabakası oluşturmak ve kuruma süresini ayarlamaktır. Çözücüler uçucu özelliğe sahiptir yüzeye uygulandıktan sonra reçinenin içerisinde kalmamaktadırlar. Reçinenin içinde bulunan çözücü buharlaştıktan sonra reçine yüzeye yapışmaktadır (Gündüz 2005). Bu sektörde kullanılan birçok çözücünün buhar basıncının yüksek olması ve parlama noktasının düşük olması nedeni ile başta çözücüler olmak üzere kullanılan tüm hammaddelerin ve üretilen ürünlerin iş sağlığı ve güvenliği bakımından değerlendirilmesi gerekmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

İş sağlığı ve iş güvenliği konusunun farklı aşamalardan geçerek günümüzdeki bilimsel anlamına kavuşması çok uzun zamanda meydana gelmiştir. Birçok farklı uzmanlık alanına sahip bilim insanlarının ortak yürüttükleri çalışmaların neticesinde günümüzde bir bilim dalı olan iş sağlığı ve iş güvenliği, toplum hayatındaki ve üretim sürecindeki değişimlere bağlı olarak gelişmiştir. Üretim metotlarında ve üretim araçlarındaki gelişim ve değişimler sonucunda çalışanların sağlığını ve güvenliğini tehdit eden sorunlar da çoğalmış ve önemi artmaya başlamıştır. İş hayatındaki değişim ve gelişmeler, iş sağlığı ve güvenliği konusundaki gelişmelere de rehberlik etmiştir.

İş sağlığı ve güvenliği sorunlarının temelini, çalışanların işyeri ortamındaki kimyasal ve fiziksel etmenlerden kaynaklanan zararları, üretimde kullanılan alet ve ekipmanlardan kaynaklanan tehlikeleri, hammadde ve ürünlerin çeşitli zararlı etkilerine maruz kalmaları oluşturmaktadır.

İş sağlığı ve güvenliği açısından çevresel çalışma koşulları göz önüne alındığında, çalışma ortamında zararlı olabilecek kimyasal etkenler olarak ortamda bulunan gaz, buhar, uçucu organik bileşenler sayılabilir. Sağlık ve meslek hastalıkları açısından, reçine üretiminde en büyük risk üretimde kullanılan çözücülerden kaynaklanmaktadır. Çözücü buharına maruz kalındığında, solunum sistemi tahriş olmakta, bu maruziyetin uzun süreli olması durumunda ise astım başta olmak üzere çeşitli akciğer hastalıkları meydana gelebilmektedir. Ayrıca, yapılan birçok çalışmada ortamda bulunan uçucu organik bileşiklerin vücuda solunum, sindirim veya deri yolu ile alınması neticesinde kansere neden olabileceği belirtilmiştir (IARC 2016). Reçine üretiminde kullanılan çözücülerin iş sağlığı ve güvenliği bakımından etkileri ise, solventlerin yüksek dozda veya uzun süreli olarak solunması sonucu solunum sisteminde tahrişe neden olması ve anesteziye etkiye sahip olmasıdır. Bazı çözücüler cilt veya göz ile temas ettiklerinde tahriş edici, yutulduklarında ise kimyasalın özelliğine göre sindirim sisteminde tahribata yol açabilen veya toksik özelliktedirler. Bu sebeple çözücü kullanımında azami ölçüde dikkat edilmesi gereklidir.

Uçucu organik bileşikler (VOC), çözücü buharı olarak da bilinirler ve kendilerine has aromatik kokuları vardır. Hem çalışanların sağlığının korunması açısından hem de yangın ve patlama risklerini azaltmak için işyeri ortamının çok iyi bir şekilde havalandırılarak ve ortamdaki çözücü buharı konsantrasyonu ve çalışanların bu buharlara maruziyetleri minimum seviyeye düşürülmelidir. Çözücülerin cilt ve göz ile teması durumunda temasın gerçekleştiği yer derhal bol su ile yıkanmalı ve en yakın sağlık kuruluşuna başvurulmalıdır.

Bu çalışma kapsamında reçine üretim sektörü ile ilgili olarak; ilgili meslek odalarınca reçine üretimi faaliyetinde bulunan fabrikalara risk değerlendirmesi, malzeme güvenlik bilgi formları ve acil durum eğitimi ilk sırada olmak üzere iş sağlığı ve güvenliği konularında sektör çalışanlarına teknik destek hizmeti sağlanmasının faydalı olacağı kanaatine varılmıştır.

Reçine üretimi yapan tesisler ile üniversiteler arasında Üniversite – Sanayi işbirliği kurulması teşvik edilmeli ve meydana gelebilecek iş kazalarının önlenmesi ile ilgili konularda ve üretim yönteminin iyileştirilmesi için teknik destek sağlanmalıdır.

Yeni reçine türlerine ait üretim yöntemlerinin ve teknolojilerinin geliştirilmesinde, üretim ve kullanımında güvenliği ön plana çıkaran tasarım ve çalışmalara öncelik verilmelidir. Kimyasal malzeme depolanan tanklarda meydana gelmesi muhtemel bir yangın veya patlamanın ciddi çevresel sorunlara ve bütün tesisi etkileyebilecek büyük kazalara, maddi ve manevi kayıplara sebep olabileceği dikkate alınarak, kimyasal madde depolama ve transfer sistemlerinde iş sağlığı ve güvenliği açısından alınacak teknik ve idari tedbirlere titizlikle uyulmalıdır.

Bu sektörde faaliyet gösteren firmalara bağımsız ve akredite kuruluşlar tarafından yapılacak iş sağlığı ve güvenliği eğitim ve denetimlerinin faydalı olacağı, olası iş kazalarını ve meslek hastalıklarını azaltacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgür M., Boya Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası, Ağustos 2003.
<http://www.ito.org.tr/itoyayin/0011024.pdf> (Erişim Tarihi : 10/02/2017)
- Boya Sanayicileri Derneği (BOSAD), Dünyada ve Türkiye’de Boya Sektörü, Haziran 2015. <http://www.bosad.org.tr/images/pdf/2015-Bosad-sunum-TR.pdf> (Erişim Tarihi: 10/02/2017)
- Ceylan, H., Türkiye’deki İş Kazalarının Genel Görünümü ve Gelişmiş Ülkelerle Kıyaslanması, International Journal of Engineering Research and Development, Vol 3, No 2, 2011.,
- Cheman A.B. and Gold D., Safety and Health in the use of Chemicals at Work: A training manual, ILO, Geneva, 1993.
- DYO Boya 2010 Faaliyet Raporu
- Gündüz, G., “Boya Bilgisi”, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. 2005
- Halton D.M., How Workplace Chemicals Enter the Body, CCOHS, Canadian Centre for Occupational Health and Safety, Hamilton, Ontario, 1985
<http://www.dyo.com.tr/UserFiles/yatirimci/2010/pdf/tr-full2010.pdf> (Erişim Tarihi: 11/05/2017)
- International Agency for Research on Cancer, Painting, firefighting, and shiftwork. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human, Vol 98: 1–804, Fransa, 2010.
<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol98/mono98.pdf> (Erişim Tarihi: 10/02/2017)
- Kalıpçı, A., 1984. Bazı doymamış yağ asidi ile modifiye edilmiş hint yağından alkid reçinesi eldesi üzerine bir araştırma, Y.Lisans Tezi, İTÜ
- Kirk-Othmer, 1972. Encyclopedia of Chemical Technology, 1, 852, Interscience Publishers
- Kurşun, E., 2002. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi ile yağ asidi esterlerinin üretimi, Y.Lisans Tezi, İTÜ
- Kürkçü E.A. Kimyasalların Güvenli Depolanması, Çalışma ve Sosyal güvenlik Bakanlığı, 2011
- Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.S. 2008. Tesis verileri,
- Mecit, O., 2001. Atık Polietilentereftalat’tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi, Doktora Tezi, İTÜ
- Northwest and Montreal Sections of FSCT, J. Coat. Technol. , 67 (850),19, 1995
- Occaa, 1983. Surface Coatings 1, Raw Material and Their Usage, Chapman and Hall, 1, Second Edition
- Özeroğlu, C., 1987. Balık yağından alkid reçine ve vernik üretimi, Y.Lisans Tezi, İTÜ
- Paksoy, A.S., 2000. Boya El Kitabı, Kimya Müh. Odası, İstanbul
- Piri, E., 2003. Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi, Y.Lisans Tezi, İTÜ
- Poyne, H. F.,1954. Organic Coating Technology, 1, 269, John Wiley and Sons
- Ramadan, A.M.; Maoustafa, M.; Darwish, S.I.; Naser, A., 1987. Water Soluble Compositions Based on Maleinized Bisphenol Derivatives of Fatty Acids, Jocca, 76-78.

- Sosyal Güvenlik Kurumu İstatistik Yıllığı, 2013-2014 SGK İstatistik Yıllıkları.
<http://www.sgk.gov.tr/wps/portal/tr/kurumsal/istatistikler> (Erişim Tarihi:
21/02/2017)
- Speight, J., 2002. Chemical and Process Design Handbook, Mc Graw Hill, New York
- U.S. EPA, 1987. Final Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Organic Chemicals Plastics and Synthetic Fibers Point Source Category, 1, 500-544
- Waldie JM, Surface Coatings, Vol.1: Raw Materials and Their Uses, Chapman and Hall, London, UK, 1: 1983.
- Wypych G., Handbook of Solvents, ChemTec Publishing & William Andrew Publishing, Toronto, New York 2001



ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Erzurum’da dünyaya geldi. İlk ve ortaokulu Erzurum’da tamamladı. Aydın ilindeki Efeler Lisesinden 1996 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. İlgili bölümden 2000 yılında “Çevre Mühendisi” unvanı ile mezun olduktan sonra Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’nın Adana İl Müdürlüğü’nde çevre mühendisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.