

Aylin Aydemir

Kıdemli Aplikasyon Uzmanı
Senior Application Specialist
Densurf

Dr. İlker Yati

Kıdemli Ar-Ge Uzmanı
Senior R&D Specialist
Denge Kimya

Deney Tasarımı ile Etkili Köpük Kesici ve Hava Atıcıların Dizaynı

Creating Effective Defoamers and Deaerators by Design of Experiment (DOE) Method

Günlük yaşantımızda, içecekler (kahve, gazlı içecekler, vb.), sabunlar, izolasyon malzemeleri (poliüretan köpük) gibi köpüklü bir malzemeyle karşılaşma olasılığımız çok yüksektir. Bu saydığımız malzemeler için köpük istenen bir özelliktir. Özellikle köpüklü bir Türk kahvesi vazgeçilmezdir- ve günlük yaşantımızda yer etmişlerdir.

Boya üreticileri ve uygulayıcıları için bu durum tam tersidir. Kaliteli ve pürüzsüz bir görünüme sahip boya elde edilmesi ve bunun uygulanması esnasında köpük kontrolünün sağlanması zorunlu bir görevdir. Bu nedenle, boya ve kaplamalarda köpük oluşumunu engellemek ve gidermek için yüksek performanslı köpük kesici veya hava atıcı katkıların kullanımı gereklidir. Köpük kesici ve hava atıcılar; boyaların üretimi, uygulanması ve taşınması sırasında köpük oluşumunu engelleyerek boyaların performansının istenilen düzeyde kalmasını sağlar.

Özellikle, dispersiyon prosesleri, sıvıların pompalanması, karıştırma süreçleri gibi endüstriyel uygulamalarda ve boyaların uygulanması esnasında köpük oluşumu kesinlikle istenmeyen bir durumdur. Oluşan bu köpükler; üretim proseslerinin gereğinden fazla uzamasına (örneğin dispersiyon süresi), ambalajların dolumu sırasında etkili ve verimli bir dolum yapılamamasına, yüksek karıştırma hızları gerektiren operasyonlarda etkinliğin kaybolmasına, uygulaması yapılmış boyanın yüzeylerinde kabarcıklanma, krater, balık gözü, "iğne deliği*" denilen çeşitli boya kusurlarına yol açmaktadır.

Köpük, en basit deyişle, sıvı içerisinde dağılmış gaz kabarcıklarıdır (Hava, karbondioksit gazı vb.). Su gibi saf sıvılarda oluşan köpük termodinamik olarak stabil değildir; sıvı içerisinde hızla oluşan köpükler, yine hızlı bir

Not a day goes by that we do not come across a foamy material such as coffee, fizzy drinks, soaps, insulation materials (polyurethane foam) and so forth. Foam is a desired feature for this kind of materials and well-accepted in our daily life. Especially, a foamy Turkish coffee is indispensable.

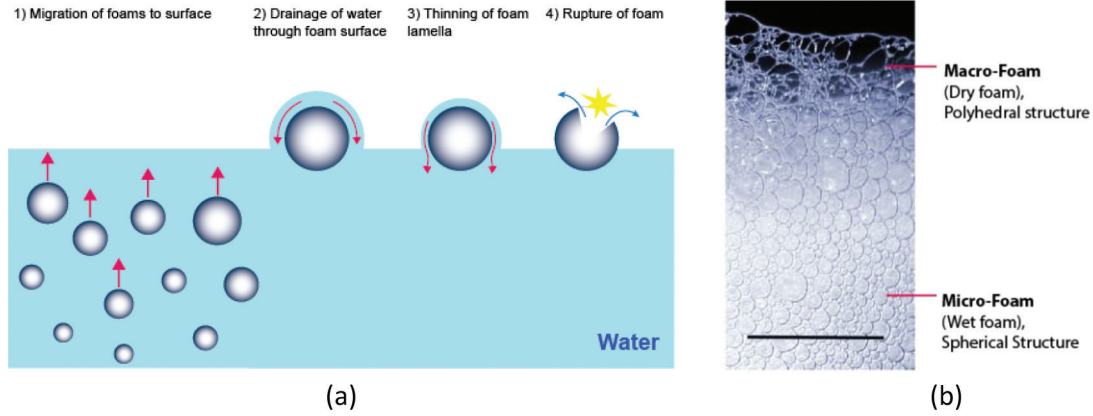
For paint manufacturers and applicators this case is completely an opposite phenomenon. Foam control is a mandatory work during the manufacture and application of paint to provide smooth and competent paints. Therefore, usage of highly efficient defoamers and deaerators in paints and coatings is necessary to eliminate the existing foam. Defoamers and deaerators prevent the formation of foam during the production, application and transportation of paints to ensure that the performance of the paints remains at the desired level.

Foam formation is a serious and undesired problem, especially in industrial applications such as dispersion, pumping and mixing process or during the application of paints. The formed foam may cause an increase on the production time (e.g., dispersion time), generate difficulties effective and productive filling of vessels, reduce the efficiency of stirring operations and formation of paint defects on the surface of coatings such as craters, fish eyes and pinholes.*

Basically, foam is a dispersed gas bubbles (air, carbon dioxide, nitrogen etc.) in liquid paints. In pure liquids like water, formed foam is thermodynamically unstable which the foam occurs rapidly and quickly rise to the surface of the liquid, and collapsed immediately

şekilde sıvı yüzeyine çıkar ve patlayarak yok olurlar [Şekil 1(a)]. Fakat, herkesin daha önce deneyimlediği gibi su ile sabun karıştırıldığında, sabunun köpüğü stabil hale getirmesiyle muazzam bir kalıcı köpük oluşur. Aynı şekilde, su bazlı boyalarda, mürekkeplerde ve yapıştırıcı formülasyonlarında bulunan ıslatma ajanları ve emülgatörler de sabun gibi birer yüzey aktif maddedir ve oluşan köpüğün stabil kalmasına sebep olurlar. Yüzey aktif maddeler, sıvı içerisinde oluşan havanın etrafını sararak diğer hava kabarcıkları ile birleşmesini engeller ve bu durum hava kabarcıklarının yüzeye ulaşma hızını yavaşlatarak mikro köpükleri** stabil hale getirir. Yüze ulaşmayı başarmış hava kabarcıkları ise makro köpükleri oluşturur [Şekil 1 (b)].

[Figure 1 (a)]. However, as everyone has experienced when adding soap to water, soap generates and stabilizes huge amount of foam due to its surface-active structure. Just as it is, wetting agents and emulgators present in water-based paints, inks and adhesive formulations act as a surface-active agent to stabilize of formed foams. Surface-active agents prevent the coalescence of trapped bubbles formed in liquid paints by wrapping the bubble surface, therefore slows down the rising speed of the bubbles to the surface and stabilize them as micro-foam** in the liquid body. The foams succeeded to reach the surface of the liquid paint can be described as macro-foam [Figure 1 (b)].



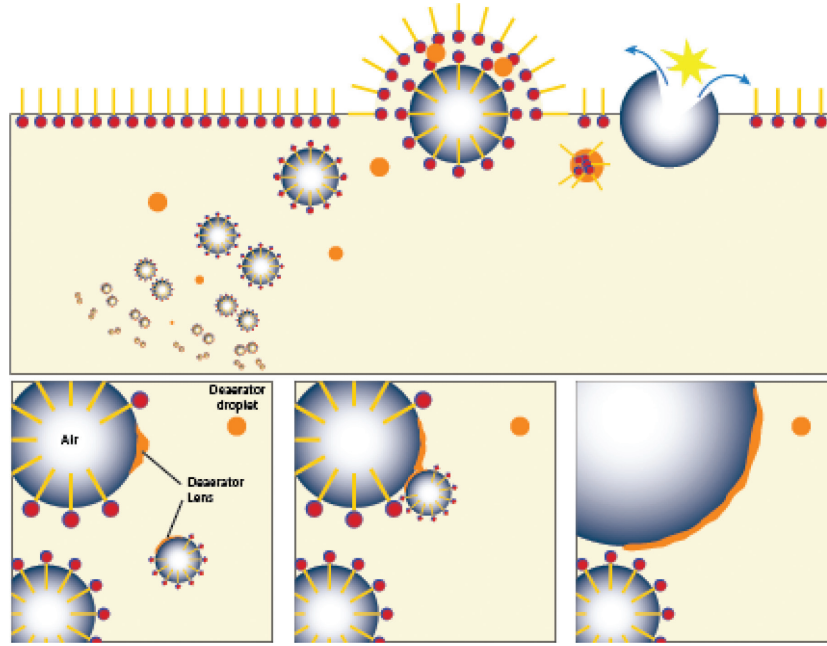
Şekil 1. Saf sudaki köpük davranışının şematik gösterimi (a), makro ve mikro köpük gösterimi (b)
Figure 1. Foam action in pure water (a), macro and micro foams (b)

Köpük kesici ve hava atıcılar etkili oldukları köpük tipine göre işlev gördükleri için birbirinden farklı ürünler olarak nitelendirilebilir. Köpük kesiciler daha çok sıvı yüzeyinde (sıvı-hava arayüzeyi) oluşan stabil köpüklerin (makro köpük) üzerinde etkili olurken, hava atıcılar sıvı içerisinde hapsolmuş küçük hava kabarcıklarının (mikro köpük) giderilmesinde etkin bir rol oynarlar. Mikro köpükler çok küçük tanecikler olduğu için görsel olarak fark edilmeleri her zaman mümkün olmayabilir. Ancak, boya formülasyonunun yoğunluğunun beklenenden düşük çıkması gibi yöntemler ile fark edilebilirler. Hava aldırma mekanizması, küçük mikro köpüklerin bir araya getirilerek boyadan daha hızlı bir şekilde uzaklaşabilen daha büyük köpükler haline getirilmesi prensibi ile çalışır. Mikro köpükler oluştuğu andan itibaren sıvı içerisinde yükselerek yüzeye ulaşmaya çalışırlar. Stoke Yasasına göre; köpüğün yükselme hızı, köpük çapına ve sıvı viskozitesine bağlıdır. Sıvının viskozitesi ne kadar düşük olursa yüzeye doğru o kadar hızlı yükselirler. Stoke Yasası*** uyarınca köpüğün yükselme hızı yarıçapı-

Defoamers and deaerators can be classified differently from each other due to their working mechanism on different type of foam. While defoamers are effective on macro-foams existing on the surface of the liquid, deaerators destroy the micro-foams which are trapped inside the liquid body. It is not always easy to visual observation micro-foams because of their tiny bubble structures. However, they can be detected by lower density of paint than expected. The main principle of deaeration is to coalescence of micro-foams to form larger bubbles which can be removed from the paint more quickly. Micro-foams try to reach to the surface right after formed in the liquid. As stated in Stoke's Law, rising speed of foam to surface depends on foam diameter and liquid viscosity. The lower the viscosity of liquid, the faster they rise to the surface. The rising speed of the foam to surface of the liquid depend on the square of radius according to Stoke's Law***. Therefore, the diameter of the foams is more effective on rising speed than the viscosity of liquid.

nın karesi ile doğru orantılıdır. Dolayısı ile, köpük çapı yükselme hızı üzerinde sıvı viskozitesine oranla daha etkilidir. Hava aldırıcı ajanlar, mikro köpüklerin birleşerek çaplarını büyütmelerine ve daha hızlı bir şekilde yüzeye çıkmasını sağlarlar. Bunu yaparken, mikro köpüklerin etrafını saran yüzey aktif maddelerin stabilizasyonunu bozar ve köpük içerisindeki havanın boya içerisine difüzyonunu sağlarlar. Böylece mikro köpükler birleşerek daha büyük çaplı köpüklere dönüşür ve daha hızlı bir şekilde yüzeye çıkarlar (Hava aldırma) (Şekil 2).

Deaerators enable micro-foams merge with one another to increase their size which makes the foams rise more quickly to surface. Deaerators destabilize the surface-active agents around the bubbles and allow the air diffuse into liquid. Thus, micro-foams are converted into larger bubbles that can be rise to surface rapidly (Figure 2).



Şekil 2. Hava aldırma mekanizması

Figure 2. Deaeration mechanism

Etkili bir hava atıcı tasarımı, birçok değişkene ve prosele bağlıdır. Hava atıcının sistem ile uyumluluğu, hava atma etkinliği, maliyeti, özellikle şeffaf kaplamalarda pusluluk yapmaması gibi değişkenlerin göz önüne alınarak ince ve titiz bir çalışma yapılması gerekir. 6 Sigma**** metodolojisi yüzlerce deneme ile elde edilecek sonuçların, etkin bir deney tasarımı ile çok daha az deneme yapılarak elde edilmesini ve zaman yönetiminin en iyi şekilde değerlendirilmesini sağlar. Deney Tasarımı (DOE); proje takımının, olası tüm proses girdilerinin son ürün üzerinde olan etkilerini anlamasına yarayan kullanışlı bir 6 Sigma aracıdır. Denge Kimya, yer aldığı tüm projelerde 6 Sigma felsefesini benimseyen ve ön planda tutan bir firmadır. Denge Kimya’da bu felsefe ile gerçekleştirilen yeni bir çalışma; şeffaf kaplamalar için geliştirilen etkili hava atıcıların üretilmesi projesidir.

Designing of a high-performance deaerator depends on versatile parameters and process. It is required to make a reliable study considering various properties of the deaerator such as compatibility of deaerator with the system, deaeration efficiency, cost and clear coat applications without haziness. Six Sigma**** methodology enables to understand the outputs of the hundreds of experimental data by applying much less experiments and provide efficient time management. Design of Experiments (DOE) is a Six Sigma tool that helps project teams determine the effects that all the inputs of a process have on the final product. Denge Kimya embrace Six Sigma methodology in all the projects that the company involved in. By this approach, a new project has been started in Denge Kimya to produce effective deaerators for clear coatings.

Ürün Tanıtımı / Product Presentation

Şeffaf kaplamalarda, en iyi performans veren hava atıcının elde edilme süreci etkin bir deney tasarımının oluşturulması (Tablo 1) ile başlatılmıştır.

İki komponentli (2K) şeffaf kaplamalarda, genelde yüksek bir viskozite gözlenir. Mekanik yollarla (karıştırma) sistem içine sürüklenen hava kabarcıkları (mikro köpükler) yüzeye ulaşmak için viskozite ile savaş halindedir. Viskozitenin yüksek oluşu, oluşan mikro köpüklerin yükselme hızını son derece yavaşlatır. Bu sistemlerde kürlenme hızlı olduğu için mikro köpükler yüzeye ulaşmak için yeterli zamanı bulamaz ve sistem içerisinde hapsolür. Bu sorunu aşmada hava atıcılar devreye girer. Hava atıcılar, mikro köpüklerin kürlenme gerçekleşmeden yüzeye ulaşmasını ve yüzeyde patlayarak yok olmasını sağlar. Kullanılan hava atıcıların, reçine sistemi içerisinde hızlıca havayı atmasının yanı sıra pusluluk oluşturmaması beklenir.

Production period have been started using DOE set-up by Six Sigma approach (Table 1) to reach the best performance deaerators for clear coatings.

Generally, high viscosity may occur in 2K clear coating systems. Air bubbles (micro-foams) that dragged into the system by mechanical stirring fight against the viscosity of the system to reach to surface. High viscosity extremely slows down the speed of formed micro-foams in the system. Because of the fast-curing nature of these systems, micro-foams cannot find enough time to reach the surface and trapped in the system. This problem can be solved by efficient deaerators. Deaerators provide the fast rise of micro-foams within the system and burst on the surface before curing. Another expected feature from a deaerator is the ability of no haze in clear coating system as well as quick deaeration.

Tablo 1. Şeffaf kaplamalar için geliştirilen hava atıcının deney tasarımı
Table 1. DOE for the design of new deaerators for clear coatings

Experiment Number	Solvent	Active Content (%)	Polymer (%)	Polymer Type
TRIAL-1	Solvent-1	50	0,5	Polymer-1
TRIAL-2	Solvent-2	5	2	Polymer-2
TRIAL-3	Solvent-2	50	0,5	Polymer-1
TRIAL-4	Solvent-1	50	2	Polymer-1
TRIAL-5	Solvent-2	27,5	1,25	Polymer-1
TRIAL-6	Solvent-1	5	0,5	Polymer-1
TRIAL-7	Solvent-1	27,5	1,25	Polymer-1
TRIAL-8	Solvent-2	50	2	Polymer-1
TRIAL-9	Solvent-2	50	0,5	Polymer-2
TRIAL-10	Solvent-2	5	0,5	Polymer-1
TRIAL-11	Solvent-1	5	0,5	Polymer-2
TRIAL-12	Solvent-1	5	2	Polymer-2
TRIAL-13	Solvent-2	5	2	Polymer-1
TRIAL-14	Solvent-2	50	2	Polymer-2
TRIAL-15	Solvent-1	50	0,5	Polymer-2
TRIAL-16	Solvent-1	27,5	1,25	Polymer-2
TRIAL-17	Solvent-2	27,5	1,25	Polymer-2
TRIAL-18	Solvent-1	50	2	Polymer-2
TRIAL-19	Solvent-2	5	0,5	Polymer-2
TRIAL-20	Solvent-1	5	2	Polymer-1

Tablo 1’de belirtilen deney tasarımından elde edilen ürünler, aşağıda belirtilen yöntemlere göre test edilmiştir:

Öncelikle, yüksek viskoziteli (11000-14000 mPas) solventsiz epoksi reçinenin A ve B komponent karışımına %0,5 hava atıcı ilave edilmiştir. Eklenen hava atıcılar sonra karıştırma hızı ve süresi tüm numunelerde eşit tutulmuştur. 5 cm kalınlığında oluşturulan kap-

The products prepared using DOE in Table 1 have been tested according to the following methods:

First of all, 0.5% amount of deaerator is added into high viscosity (11000-14000 mPas) solvent-free epoxy resin composed of A and B components. All the samples are mixed equal time after the addition of deaerators by applying the equal stirring speed. Prepared resins were applied as a 5 cm film without any

Ürün Tanıtımı / Product Presentation

lamalar hiçbir kesme kuvveti uygulamadan tamamen dökme yöntemi ile uygulanmıştır. 1 saat sonra köpük miktarları ve bulanıklıkları görsel olarak kontrol edilmiştir. Gerçekleştirilen testlerden sonra en iyi sonucu veren çalışmanın görsel analizi rakip ürün ve kör numune (Hava atıcı içermeyen) ile karşılaştırılarak Şekil 3'te verilmiştir. Görselde, hava atıcı içermeyen kör numune altındaki "Densurf" yazısı okunamazken "RD-Safe 80001-31" kodu verilen hava atıcı içeren kaplama altındaki yazının kolaylıkla okunabildiği görülebilmektedir. Rakip ürünündeki okunabilirlik kör numuneye göre iyi olsa da yeterli değildir.

cutting-power by pouring method. Visual control of foam quantity and turbidity are checked after 1 hour. Figure 3 demonstrates the visual analysis of the best product selected from the DOE study including the comparison of blank and benchmark deaerator. In Figure 3, while the writing "Densurf" under the blank sample is not readable, the writing under the sample resin including deaerator coded as RD-Safe 80001-31 is clearly readable. Readability at benchmark product seems even better than blank, still it is not sufficient.



Şekil 3. 5 cm kalınlığındaki şeffaf kaplamaların üstten görünümü; kör numune, RD-Safe 80001-31, rakip.
Figure 3. Top view of 5 cm coating films; blank, RD-Safe 80001-31, benchmark.

Kaynaklar / References:

1. Béla Márton Somosvári, PhD Thesis, Foam evolution and stability at various gravity conditions, University of Miskolc, Faculty of Materials Science Department of Polymer Engineering, Miskolc, 2012.
2. Garrett, P.R. (Ed.). (1992). Defoaming: Theory and Industrial Applications (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315140827>.
3. Web: http://www.kansaialtan.com/icerik/pinhol-ve-gaz-hapsi_274

Dipnot:

**İğne deliği kusuru, yağ boya içinde oluşan gaz kabarcıklarının, filmin kuruması sürecinde filmi terk etmesi ve yükselen viskozitesi nedeniyle, kabarcıkların çıkışı sırasında oluşan yırtılma izlerinin yayılmayla kapanması sonucunda oluşan bir boya film kusurudur."

** Mikro Köpük: Sıvı içerisinde hapsolmuş, genellikle yuvarlak bir görünüme sahip hava kabarcıklarıdır. Makro Köpük: Sıvı yüzeyinde bulunan, genellikle polihedral bir görünüme sahip hava kabarcıklarıdır.

*** $v=r^2\eta$ (Stoke Yasası)

v: Köpük yükselme hızı

r: Köpük yarıçapı

η : Sıvı viskozitesi

**** 6 sigma; mevcut ve elde edilebilir her türlü veriyi bilimsel yaklaşımlar kullanarak iyileştirmeleri sistematik hale getirmeyi hedefleyen proje odaklı bir çalışma metodolojisidir.

Footnote:

* Pinholes are small blisters whose surface has broken during the drying process. Pinholes are often caused by trapped air, trapped solvents and trapped moisture escaping from the film.

** Micro-Foam, is a trapped air inside the liquid, generally having a spherical shape. It is also known as wet foam. Macro Foam, is a polyhedral air bubbles, generally formed on the surface of liquid. It is also known as dry foam.

*** $v=r^2\eta$ (Stoke's Law)

v: Rising speed of foam

r: Radius of foam

η : Liquid viscosity

**** Six Sigma is a disciplined, data-driven approach and methodology for eliminating defects (driving toward six standard deviations between the mean and the nearest specification limit) in any process – from manufacturing to transactional and from product to service.