

Elif Şentürk

Densurf Aplikasyon Uzmanı  
Densurf Application Specialist  
Denge Kimya

Hakan Göktürk

Densurf Satış Mühendisi  
Densurf Sales Engineer  
Denge Kimya

## Isıya Dayanıklı Boya Formülasyonunda Dolgu Oranlarının Etkisi

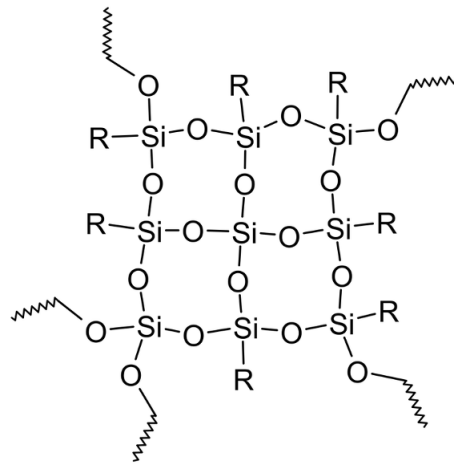
### Effects of Extenders Ratio in Heat Resistance Paint Formulation

İnsanlık nüfusu arttıkça yeni ihtiyaçlar doğmaktadır. Teknoloji geliştikçe ihtiyaç duyulan araçlar veya eşyalardan beklenen özellikler artmaktadır. Fırınlr, sobalar veya sanayi bacaları gibi basit bir ev eşyasından sanayide kullanılan parçalara kadar her alanda ısı dayanım önemli bir özellik haline gelmiştir. Isıya dayanıklı boyaların yıllar geçtikçe dünya üzerindeki tüketimleri hızla artmaktadır. Genelde, ısıya dayanıklı boyaların 300-800°C arası sıcaklıklara dayanımı beklenir ve 30-50µ kuru film kalınlığında olacak şekilde uygulanması tavsiye edilir. Isıl dayanım, boyaya bağlayıcısı ya da bir diğer adıyla reçinesi tarafından kazandırılan bir özelliktir. Organik reçineler yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında yapıları bozulmaktadır. Si-O-Si bağlarının termal kararlılığı sayesinde silikon reçinelerin ısıya dayanımı diğer reçine tiplerine kıyasla çok daha iyidir ve yüksek ısıya dayanıklı boyaların tasarımında kullanılır.

Boyalara ısı dayanım özelliği kazandıran silikon reçineler siloksan (Si-O) kafes yapısı ve silikat  $\text{SiO}_2$  veya silseskioksan ( $\text{R}^*\text{-SiO}_{3/2}$ ) yapılardan oluşmaktadır [1], Şekil 1. silikon reçinelerin kimyasal yapısını göstermektedir. R grupları genellikle alkil ya da aril (metil, fenil) yapılardır. Silikon reçineler ısı ve radyasyona karşı dayanıklıdır. UV ve görünür bölgede transparandırlar. Silikon reçineler uygun pigment ve dolgular ile formüle edildiğinde yüksek ısı dayanım performansı sağlar.

As the human population increases, new necessities are born. Our expectations from every day items, vehicles, and tools increase as the technology advances over time. From residential ovens, grills, industrial chimneys to machine parts, etc., heat resistance has become an important feature. The consumption of heat resistant paints has been rapidly increasing globally. In general, heat resistant paints are expected to resist temperatures in between 300-800°C. Also, they are recommended to be applied as 30-50 µ dry film thickness. Heat resistance is a feature implemented to the paint by its binder. Organic resins are decomposed when they are exposed to high temperatures. Through Si-O-Si bonds thermal stability, silicone resins are highly heat resistant compared to the other types of resins. Due to this feature, silicone resins are used in heat resistant paint formulations.

Heat resistant silicone resins are composed of siloxane (Si-O) cage structure, silicate  $\text{SiO}_2$  or silsesquixane ( $\text{R}^*\text{-SiO}_{3/2}$ ) structures [1]. Figure 1. shows the chemical structures of silicone resins. R groups are generally alkyl or aryl groups. Silicone resins are heat and radiation resistant. They are transparent in UV and visible spectrum. When formulated with appropriate pigments and fillers, silicone resins provide high performance of heat resistance.



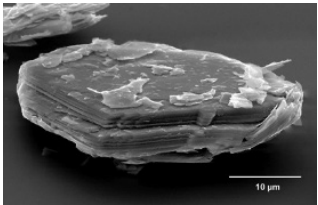
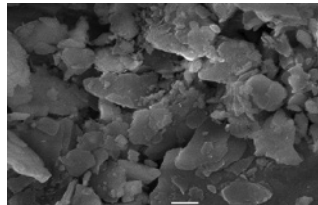
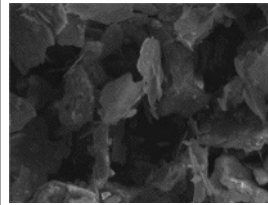
Şekil 1. Silikon Reçinelerin Kimyasal Yapısı [2].  
Figure 1. Chemical Structures of Silicone Resins [2].

## Ürün Tanıtımı / Product Presentation

Dolgular, doğal minerallerin öğütülmesiyle ya da inorganik maddelerin çöktürülmesiyle oluşturulan mikron boyutunda katı maddelerdir. Boyanın maliyetini düşürmek ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek amaçlı en yaygın girdi olarak dolgular kullanılır. Boya filminin mekanik özelliklerini belirlemede büyük rol oynarlar. Isıya dayanıklı boya ve silikon kaplamalarda kullanılan pigment ve dolgulardan bazıları; rutil titanyum dioksit, oksit pigmentler, spinal pigmentler, alüminyum pigmentler, mika, talk, barit ve mikamsı demir oksittir. Çalışma için tercih ettiğimiz dolgular aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Extenders are micron sized solid matters that are obtained through grinding of natural minerals or precipitation of inorganic substances. To decrease the cost of the paint and to improve the physical properties of the paint, extenders are the most commonly used paint ingredient. They play an important role in defining mechanical properties of the paint film. Some examples of extenders and pigments used in heat resistant paints and silicone coatings are titanium dioxide, oxide pigments, spinal pigments, aluminum pigments, mica, talc, barite, and mica-like iron oxide. Extenders we've used for our study are listed in the table below.

Tablo 1. Dolgu Malzemeleri / Table 1. Extenders

Dolgu malzemesi	Talk / Extender	Barit	Mika
Kimyasal yapısı Chemical Structure	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , Magnezyum Silikat $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , Magnesium Silicate	$BaSO_4$ - Baryum Sülfat $BaSO_4$ - Barium Sulfate	Serisit ( $KAl_2Si_4O_{10}(OH)_2$ )- Potasyum Alüminyum Silikat Serisit ( $KAl_2Si_4O_{10}(OH)_2$ )- Potassium Aluminum Silicate
Özellikleri Features	Yapraksı kristal yapıdadır. Kristal yapısı sayesinde boya reolojisine katkıda bulunurlar ve pigmentlerin askıda durmasına destek olur. Isı ve asit dayanımı vardır. Matlaştırıcı etkisi gözlemlenmektedir. Astar ve macunlarda zımparalanabilme özelliğine katkı sağlamaktadır.  Leaf crystal structured. Through its crystal structure, they improve paint rheology and help suspension of pigments. Heat and acid resistant. Improves matte appearance. Improves grindability in primer and paste	Yüksek özkütlesi sayesinde başta astarlar olmak üzere birçok boya formülasyonunda dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fiziksel dayanım ve diğer pigmentlerle uyumu sayesinde popüler tercih sebebidir.  Due to its high density, barite is used as an extender especially in primers and also in various paint formulations. It is a popular choice of extender by virtue of its physical resistance and compatibility with other pigments.	Yapraksı yapısı sayesinde boya filminin bariyer etkisini artırır. Bu sayede korozyon, kimyasal ve ısı dayanımına katkıda bulunur. Boyanın yüzeye yapışma kuvvetini arttırmaktadır. Sedef pigmentlerin üretiminde taşıyıcı olarak kullanılır.  Increases the paint film's barrier effect as a result of its leaf crystal structure. Through this feature, it improves corrosion, chemical, and heat resistance of paints and coatings. It increases surface adhesion force of paint. It's used as carrier in the manufacturing of pearl pigment
Görünüm Appearance	 [3]	 [4]	 [5]

Bu çalışmada, sabit PVC'deki (Pigment Hacim Konsantrasyonu: pigment hacminin, boyadaki toplam uçucu olmayan maddelere oranı) ısıya dayanıklı boya formülasyonunda farklı dolgu oranlarının yapışma ve ısı dayanım özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deney tasarımı sırasında 6 sigma metodolojisinden yararlanılmıştır. 2k tam faktöriyel deney tasarımı kullanılmıştır. 2 Farklı değişken seçilmiştir, film kalınlığı ve dolgu tipleri. Film kalınlığı değişkeninde 2 farklı seviye belirtilmiştir, 100µ ve 200µ. Dolgu tipleri değişkeninde 3 farklı seviye belirtilmiştir, barit,

In this study, paints have different extender proportions' effects on adhesion and heat resistance properties were tested. These paint formulations were designed to have constant PVC (Pigment Volume Concentration: pigment volume's ratio to the total non-volatile substance). 6 Sigma methodology was utilized during the experiment design. 2k full factorial experiment design was used. 2 different variants were chosen, film thickness and extender types. Film thickness was set to alternate between 100µ and 200µ. Extender types were determined as barite,

## Ürün Tanıtımı / Product Presentation

talk ve mika. 3 farklı seviye için hesaplanan oranlar tablo 2'de belirtilmiştir. Dolgu oranlarına göre 8 farklı formülde boya hazırlanmıştır (boyaların PVC değeri %25,7'dir). Toplamda 16 farklı çalışma yapılmıştır.

talk, and mica. The calculated ratios for 3 different extenders are listed at the table 2 as below. 8 different paint formulations were prepared with respect to extenders. In total, there were 16 different formulations.

**Tablo 2. Dolgu Oranları**  
*Tablo 2. Extender Ratios*

Standart Sıra <i>Standard Order</i>	Test Sırası <i>Test Order</i>	Film Kalınlığı <i>Film Thickness</i>	Barit <i>Barite</i>	Talk <i>Talc</i>	Mika <i>Mica</i>
1	1	100	1x	1x	1x
14	2	200	2x	1x	2x
11	3	200	1x	2x	1x
7	4	100	2x	2x	1x
15	5	200	2x	2x	1x
16	6	200	2x	2x	2x
2	7	100	1x	1x	2x
9	8	200	1x	1x	1x
12	9	200	1x	2x	2x
3	10	100	1x	2x	1x
5	11	100	2x	1x	1x
4	12	100	1x	2x	2x
6	13	100	2x	1x	2x
8	14	100	2x	2x	2x
10	15	200	1x	1x	2x
13	16	200	2x	1x	1x

**Tablo 3. Boya Formülasyonu**  
*Tablo 3. Paint Formulation*

Ön Karıştırma <i>Millbase</i>	Ham madde / <i>Raw Material</i>	Miktar (gr)
	Densurf HR 900	30
	Densurf DA 413	1
	Siyah Pigment / <i>Black Pigment</i>	10
	Reoloji ajanı / <i>Rheology Agent</i>	0,5
	Çinko fosfat / <i>Zinc phosphate</i>	6
	Barit / <i>Barite</i>	6,33
	Mika / <i>Mica</i>	6,33
	Talk / <i>Talc</i>	6,33
	izo-Butanol / <i>iso-Butanol</i>	3
	Alt ilave <i>Let down</i>	Densurf HR 900
Densurf SM 114		0,5
Ksilen / <i>Xylene</i>		12,01
Bütül asetat / <i>Butyl Acetate</i>		6
Total		100

## Ürün Tanıtımı / Product Presentation

Boyaların ezilme incelikleri 10-15 $\mu$  olarak gözlemlenmiştir. Hazırlanan boyalar DKP sac panel üzerine 100 $\mu$  ve 200 $\mu$  yaş film kalınlığında uygulanmıştır.

Paint formulations' particle size of grind was determined as 10-15 $\mu$ . Prepared paints were applied to metal pannels as 100 $\mu$  and 200 $\mu$  wet paint thickness.

**Şekil 2.** Yapışma Performansı Test Sonuçları (Film kalınlığı: 100 $\mu$ )  
*Figure 2. Adhesion Performance Test Results (Film thickness: 100 $\mu$ )*



a.) Standart Sıra 1  
a.) Standard Order 1

b.) Standart Sıra 2  
b.) Standard Order 2

c.) Standart Sıra 7  
c.) Standard Order 7



d.) Standart Sıra 11  
d.) Standard Order 11

e.) Standart Sıra 12  
e.) Standard Order 12

f.) Standart Sıra 14  
f.) Standard Order 14

## Ürün Tanıtımı / Product Presentation

Plakalara uygulanmış boyalar 200°C'de 30 dk kürlenirdikten sonra 600°C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Son olarak ısı dayanım gösteren boyalara cross-cut yapışma testi kontrolü yapılarak testler tamamlanmıştır. 200µ boya uygulanmış çalışmaların hepsinde ısı dayanım testinden sonra yapışma zafiyetleri gözlemlenmiştir. 100µ boya uygulanmış çalışmaların cross-cut test sonuçları Şekil 2'de gösterilmiştir. Standart Sıra 1 çalışmasının yapışma performansı ISO-2409 (ASTM 3359) standardına göre GT0 yani boya filminde dökülmenin olmadığı en iyi sonuç çıkmıştır.

Sonuç olarak, PVC değeri %25,7 olan ısıya dayanıklı boyamızın barit, mika ve talk oranlarının eşit olduğu formülasyon başarılı bulunmuştur. Isıya dayanıklı boya sistemlerinde önereceğimiz Densurf ürünleri Tablo 3'te yer almaktadır.

*After paints were applied to the pannels, they were cured at 200°C for 30 minute. After curing process, pannels were held at 600°C for 2 hours. Last but not least, tests were concluded with the cross cut adhesion test. Pannels with 200µ paints have all shown unsatisfactory adhesion property after heat resistance test. Pannels with 100µ paints cross cut test results are listed in Figure 2. Study of Standard Order 1's adhesion performance determined as GT0 according to ISO-2409 (ASTM 3359) standard. This is the best performance result for a paint where there is no deformation.*

*As a result, heat resistant paint formulation with equal barite, mica, and talc ratio was determined successful. Recommended Densurf products for heat resistant paint systems are listed in the table below.*

**Tablo 4. Densurf Ürün Listesi**

*Table 4. Recommended Densurf Product List for Heat Resistant Paint Systems*

Isıya dayanıklı silikon reçine / Heat resistant silicone resins	Densurf HR 900
Dispersiyon Ajanı / Dispersion Agent	Densurf DA 413
Yüzey Ajanı / Surface Modifier	Densurf SM 114

**Dip not:** Isıya dayanıklı boya çalışmaları yaparken ortam koşulları (sıcaklık, nem vb.) sabit tutulmalıdır. Kül fırınında test süresi tamamlandıktan sonra plakalar hemen çıkarılmamalı, kül fırınına müdahale edilmeden sıcaklığının 200°C'nin altına inmesi beklenmelidir. Plakalar oda sıcaklığına geldikten sonra cross-cut testi uygulanmalıdır.

**Note:** When conducting a heat resistance study of heat resistant paints, environmental conditions (temperature, humidity, etc.) must be kept constant. Pannels should not be removed from the oven immediately when the test is completed. During the cooldown period, oven should be kept closed until the temperature gets down below 200°C. Cross cut test should be performed when pannels reach room temperature.

### Referanslar / References:

- [1]. <https://www.yukakimya.com/uploads/docs/boya-egitimi-2021-recineler.pdf>
- [2]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Silicone\\_resin#/media/File:Silicone\\_resin.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicone_resin#/media/File:Silicone_resin.svg)
- [3]. <https://mvascientificconsultants.com/sem-analysis-testing-services-lab/talc-particle-electron-microscope-image>
- [4]. Densification of Concrete using Barite as Fine Aggregate and its Effect on Concrete Mechanical and Radiation Shielding Properties/ Ahmad, Izaz/ Shahzada, / Ahmad, Muhammad Imran/ Khan, Fayaz/ Badrashi, Yasir/ Khan, Sajjad/ Muhammad, Noor/ Jan, Habib/2019/11/21/ Figure.2
- [5]. Effect of E-Glass Fibers and Phlogopite Mica on the Mechanical Properties and Dimensional Stability of Rigid PVC Foams/ Jamel, Murtatha/ Khoshnoud, Parisa/ Gunashekar, Subhashini/ Abu-Zahra, Nidal/2015/06/15/Figure 1.