KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DEMİROKSİT PİGMENTİN NANO KOLLOİDAL SİLİKA VE NANO ÇİNKO OKSİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONUNUN BOYA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

MEHMET ÖZDEMİR

KOCAELİ 2023

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DEMİROKSİT PİGMENTİN NANO KOLLOİDAL SİLİKA VE NANO ÇİNKO OKSİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONUNUN BOYA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

MEHMET ÖZDEMİR

Prof.Dr. Ayşe AYTAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Emin ARCA		
Jüri Üyesi,	**Marmara Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Mehmet ATİLLA TAŞDELEN		
Jüri Üyesi,	**Yalova Üniversitesi**	**.....**
Dr. Öğr.Üyesi Ömer GÜNGÖR		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr. Öğr.Üyesi Serap MERT		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 05.07.2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım program kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☒ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi desteği ile desteklenmemiştir.

☐ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ……..……. tarafından ……..…… no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği maddi desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mehmet ÖZDEMİR

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma iznini Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.
Tezin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Mehmet ÖZDEMİR

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması demir oksit pigment, nano-çinko oksit ve kolloidal silika ile sentezlenmiş olan hibrit pigmentlerin stiren akrilik emülsiyon ve poliüretan dispersiyon bağlayıcılar kullanılan kaplamalara etkisinin incelenmesine dair yapılan bir araştırmadır. Çalışmada yeni bir yöntem ile geliştirilen hibrit pigmentin kaplamaların renk şiddeti, UV dayanımını ve kaplama malzemesinde pigmentin askıda kalma özelliklerini iyileştirnek amacıyla tasarlanmış ve başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda pigment yapısında kullanılan nano çinko oksit yardımıyla UV dayanımı arttırılmış ve kaplama malzemesi içindeki reolojik stabilitesi iyileştirilmiş hibrit yapılı pigmentler elde edilmiştir.

Bu tez çalışması, uzun bir sürecin sonucudur ve emeği geçen birçok kişiye minnettarlığımı ifade etmek istiyorum. Bu çalışma, doktora eğitimimdeki son aşamayı oluşturmakta ve hem akademik hem de kişisel açıdan büyük bir önem taşımaktadır. Tez çalışmamda ortaya koyduğum tüm çabalarımın, öğrenim hayatımın sonucunda, bana kattığı tecrübe ve birikimlerin yanı sıra gelecekteki çalışmalarıma da önemli bir katkı sağlayacağına inanıyorum.

Bu çalışma boyunca beni destekleyen ve yönlendiren tez danışmanım Prof. Dr. Ayşe Aytaç'a teşekkür etmek istiyorum. Tez çalışmamı tamamlarken, sizin değerli bilgi birikiminiz, uzmanlığınız ve deneyimlerinizle beni her adımda yönlendirdiniz. Sunduğunuz yol gösterici tavsiyeler sayesinde, araştırma sürecinde karşılaştığım zorlukları aşmamı sağladınız. Sizin desteklerniz olmadan, tezimde elde ettiğim sonuçlara ve bu önemli aşamayı tamamlamama imkân veren bilgi birikimime asla ulaşamazdım.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde büyük bir rol oynayan laboratuvar imkanlarını sağlayan DYO'ya teşekkür etmek istiyorum. Aynı zamanda, DYO'nun AR-GE Müdürü Fidan Bal ve Fabrika Direktörü Hasan Şerefhan'a da teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Ayrıca, çalışma arkadaşlarım da benimle birlikte bu süreci paylaştılar. Çalışma arkadaşlarımın bana karşı göstermiş oldukları yardım severlik, anlayış ve sabırlarından dolayı onlara teşekkür ederim.

Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimlerim süresince bilgi ve desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü'nün değerli hocalarına teşekkür ederim. Tez çalışmamın gerçekleşmesi için gerekli her türlü imkânı sağlayan üniversitemize ve bölüm başkanlığımıza da teşekkür etmek istiyorum. Ayrıca, çalışmam boyunca önerileri ve yardımlarıyla bana destek olan diğer öğretim elemanlarına da teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmasında "Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında maddi destek sağlayan 100/2000 YÖK Doktora Burs Programı'na destekleri için teşekkür ederim.

Ailem, benim her zaman yanımda oldu ve desteğini hiçbir zaman esirgemedi. Onların sevgi dolu sözleri ve motivasyonları, beni daha da ileriye gitmeye teşvik etti. Onlar olmadan, bu tezin tamamlanması çok daha zor olurdu. Bu nedenle aileme; anneme, babama, kardeşime teşekkür etmek istiyorum.

Son olarak, tezimi tamamlamama yardımcı olan herkese teşekkür etmek istiyorum. Bu çalışma, benim için büyük bir anlam ifade ediyor ve başarıya ulaşmamda büyük bir rol oynadılar. Umarım, çalışmamda elde ettiğim sonuçlar, ileride bu alanda yapılan araştırmalar için bir rehber olur.

Mayıs-2023 Mehmet ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
TABLOLAR DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
ÖZET xvii
ABSTRACT xviii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Boya 3
2.2. Boya Bileşenleri 4
2.2.1. Bağlayıcılar 5
2.2.1.1. Su Bazlı Poliüretan Bağlayıcılar 7
2.2.1.2. Akrilik Emülsiyon Bağlayıcılar 8
2.2.2. Pigment ve Dolgular 11
2.2.2.1. Titanyum Dioksit Pigmenti 12
2.2.2.2. Çinko Oksit Pigmenti 12
2.2.2.3. Karbon Siyahı Pigmenti 13
2.2.2.4. Kalsiyum Karbonat Dolgu 13
2.2.2.5. Silika 13
2.2.2.6. Talk 14
2.2.2.7. Baryum Sülfat Dolgu 14
2.2.2.8. Kaolin Dolgusu 14
2.2.2.9. Mika Dolgu 14
2.2.3. Solventler 15
2.2.4. Katkı Malzemeleri 16
2.2.4.1. Reoloji Değiştiriciler 16
2.2.4.2. Yüzey Aktif Maddeler 17
2.2.4.3. Biyositler 17
2.2.4.4. UV Emiciler 17
2.2.4.5. Kurutucular 17
2.2.4.6. Dağıtıcılar 17
2.2.4.7. Köpük Kesiciler 18
2.2.4.8. Çapraz Bağlayıcılar 18
2.2.4.9. Alev Geciktiriciler 18
2.3. Pigmentler 18
2.3.1. Organik Pigmentler 19
2.3.2. İnorganik Pigmentler 20
2.3.2.1. Titanyum dioksit pigment 21
2.3.2.2. Krom Oksit pigmentler 22
2.3.2.3. Zirkonyum ve Bizmut Oksitler 22
2.3.2.4. Demiroksit pigmentler 23
2.4. Boya Performans Testleri 24
2.4.1. Yapışma Testi 25

2.4.2. Çizilme Dayanımı Testi 26
2.4.3. Sertlik Testi 26
2.4.4. Solma Dayanımı Testi 27
2.4.5. Korozyon Testi 28
2.4.6. Depolama Stabilitesi 30
2.4.7. Örtücülük-Opasite 30
2.4.8. Renk Ölçümü 31
2.5. UV Dayanımı 32
2.6. Reoloji 33
2.6.1. Viskozite 36
2.6.2. Salınım Reolojisi 37
2.7. Kolloidal Silika 39
2.8. Silanlar 40
2.9. Demiroksit Pigment 42
2.10. Karakterizasyon Teknikleri 43
2.10.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 43
2.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) 44
2.10.3. UV-VIS-NIR Spektrofotometre 46
2.10.4. Salınım Reometresi 48
2.10.5. Renk Değerleri Ölçümü 49
2.10.6. Opaklık Ölçümü 50
2.10.7. Zeta Potansiyel 51
2.10.8. Yağ Adsorpsiyonu 52
2.10.9. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 53
2.11. Literatür Taraması 55
2.11.1. Demir Oksit Pigment Yüzeyi Modifikasyonları ile İlgili Çalışmalar 55
2.11.2. Kolloidal Silika Pigment Modifikasyonları ile İlgili Çalışmalar 59
2.11.3. Çinko Oksit Pigment UV Dayanımı ile İlgili Çalışmalar 63
2.11.4. Pigment- Salınım Reometresi ile İlgili Çalışmalar 65
3. MALZEME VE YÖNTEM 67
3.1. Malzemeler 67
3.2. Yöntem 68
3.2.1. Demir Oksit Pigment ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentlerin ve Kaplama Malzemesi Karışımların Hazırlanması 70
3.2.2. Demir Oksit Pigment ve Çinko Oksit Hibrit Pigmentler Hazırlanması 75
3.2.3. Demir Oksit Pigment, Çinko Oksit ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentler Hazırlanması 78
3.2.4. Hibrit Pigmentlerin Karakterizasyonu 82
3.2.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 82
3.2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) 83
3.2.4.3. Zeta Potansiyel 83
3.2.4.4. Yağ Adsorpsiyonu 83
3.2.4.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 83
3.2.5. Kaplama Malzemesinin Karakterizasyonu 84
3.2.5.1. UV-VIS-NIR Spektrofotometre 84

3.2.5.2. Reolojik Analiz 84
3.2.5.3. Renk Değerleri Ölçümü 84
3.2.5.4. Opaklık Ölçümü 84
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 86
4.1. Demir Oksit Pigment ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentlerin İncelenmesi 86
4.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 86
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) 88
4.1.3. Zeta Potansiyel 90
4.1.4. Yağ Adsorpsiyonu 90
4.1.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 92
4.1.6. Reolojik Analiz 94
4.1.7. Renk Değerleri Ölçümü 100
4.1.8. Opaklık Ölçümü 103
4.2. Demir Oksit Pigment ve Çinko Oksit Hibrit Pigmentlerin İncelenmesi 105
4.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 105
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) 110
4.2.3. Zeta Potansiyel 115
4.2.4. Yağ Adsorpsiyonu 116
4.2.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 117
4.2.6. UV-VIS-NIR Spektrofotometre 120
4.2.7. Reolojik Analiz 130
4.2.8. Renk Değerleri Ölçümü 145
4.2.9. Opaklık Ölçümü 148
4.3. Demir Oksit Pigment, Çinko Oksit ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentlerin İncelenmesi 149
4.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 149
4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) 154
4.3.3. Zeta Potansiyel 156
4.3.4. Yağ Adsorpsiyonu 157
4.3.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 158
4.3.6. UV-VIS-NIR Spektrofotometre 161
4.3.7. Reolojik Analiz 171
4.3.8. Renk Değerleri Ölçümü 183
4.3.9. Opaklık Ölçümü 188
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 190
KAYNAKLAR 202
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 222
ÖZGEÇMİŞ 224

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Boya Bileşenleri 5
Şekil 2.2. Örnek bir iyonik olmayan PU dispersiyon tepkimesi 7
Şekil 2.3. tiren Akrilik bağlayıcı yapısı 10
Şekil 2.4. Çinko oksit yapı örnekleri: çiçek (a); çubuklar (b); teller (c,d) 12
Şekil 2.5. Demir oksitlerin kristal yapıları (Kuchma ve diğ., 2018) 24
Şekil 2.6. Cross-cut cihazı(a), boyanın kafes biçiminde çizilmesi(b) ve bant ile çekilmesi(c) 25
Şekil 2.7. ASTM D3363 Kalem sertliği testi için kullanılan aparatı 27
Şekil 2.8. Hızlandırılmış iklimlendirme test cihazı, ASTM D4587 için kullanılmaktadır. 28
Şekil 2.9. Çeşitli metalik bileşenlerin tuz sisi testi 29
Şekil 2.10. CIE Lab* ait renk uzayı 32
Şekil 2.11. Newtonian ve non-Newtonian akışkanların viskozite ile kayma hızı değişimi 36
Şekil 2.12. Bir salınım testinin basitleştirilmiş şeması. 38
Şekil 2.13. Koloidal silika parçacığının iki boyutlu şematik gösterimi 40
Şekil 2.14. Farklı uç gruplarına sahip silanların kimyasal yapıları (a) Aminopropiltrietoksi silan; (b) (3-Glisidoksipropil)trimetoksi silan; (c) 3-Merkaptopropiltrimetoksi silan (d) Hidrolize γ-aminopropil silantriol; (e) 1- [3- (Trimetoksisilil) propil] üre; (f) N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan. 41
Şekil 2.15. Kimyasal bağların simetrik, asimetrik esneme ve eğilmesi 44
Şekil 2.16. SEM-EDS görüntüsü 45
Şekil 2.17. UV-VIS-NIR spektrofotometrenin şematik gösterimi 47
Şekil 2.18. Işık Spektrumu 47
Şekil 2.19. Renk ve opaklık ölçümlerinde kullanılan spektrofotometri 49
Şekil 2.20. Örtücülük değerleri okumaları için boya uygulanmış renk kartları 50
Şekil 2.21. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) 54
Şekil 3.1. Kolloidal silica(A), Hidrolizat 3-aminopropil silan(B) ve Epoksi silan olan (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (C) 67
Şekil 3.2. Amino silan ve demir oksit yüzey arasındaki olası etkileşimler 71
Şekil 3.3. Amino silan ve demir oksit yüzeyinde beklenen modifikasyon 71
Şekil 3.4. Demir oksit yüzeyine amino silanın bağlanması ve amino silanlanmş demiroksit ile epoksi silanlanmış çinko oksitin beklenen etkileşimi 77
Şekil 3.5. Epoksi silan ((3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan)'ın metil alkol gruplarının silandan ayrıştıran hidroliz reaksiyonu 79
Şekil 3.6. Çinko oksit pigment yüzeyine kondenizasyon ile bağlanan epoksi silan grupları 79
Şekil 3.7. Demir oksit yüzeyinin amino silan ve çinko oksit, koloidal silika ile beklenen etkileşimi 80
Şekil 4.1. Yüzeyi A ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin FTIR spektrumları 87
Şekil 4.2. Yüzeyi A ve CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin FTIR spektrumları 87

Şekil 4.3. Yüzeyi işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM mikrografları 88
Şekil 4.4. Yüzeyi A ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS mikrografları 89
Şekil 4.5. Yüzeyi A ve CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS mikrografları 89
Şekil 4.6. Yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin yağ adsorbsiyonu 91
Şekil 4.7. Yüzeyi A ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları 93
Şekil 4.8. Yüzeyi A ve CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları 93
Şekil 4.9. O1'ler, N1'ler ve Si2p'nin XPS Spektrumları 94
Şekil 4.10. A ile işlenmiş pigmentli SA kaplamalarda genlik ve frekans tarama testi 96
Şekil 4.11. A ile işlenmiş pigmentli PU kaplamaların genlik ve frekans tarama testi 97
Şekil 4.12. A ve CS ile işlenmiş pigmetli SA kaplamalarının genlik ve frekans tarama testi 97
Şekil 4.13. A ve CS ile işlenmiş pigmentli PU kaplamaların genlik ve frekans tarama testi 98
Şekil 4.14. SA ve PU kaplamalarda kullanılan demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin akma gerilimi değerleri 98
Şekil 4.15. SA Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerine ait kayıp faktörü tan(δ) 99
Şekil 4.16. PU Kaplamaların demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerine ait kayıp faktörü tan(δ) 100
Şekil 4.17. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan SA ve PU Kaplamalarında CIELAB Renk Ölçüm Değerleri-1 101
Şekil 4.18. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan SA ve PU Kaplamalarında CIELAB Renk Ölçüm Değerleri-2 102
Şekil 4.19. SA ve PU kaplamaların Delta E (ΔE) değerleri 103
Şekil 4.20. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan SA kaplamalarında Opaklık(%) değerleri 104
Şekil 4.21. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan PU kaplamalarında Opaklık(%) değerleri 105
Şekil 4.22. Demiroksit pigment FTIR sonuçları Fe:0,25A, Fe:0,125A, Fe:0,0625A 106
Şekil 4.23. Çinkooksit pigment FTIR sonuçları ZnO ve ZnO-Glymo (ZnE1:1) 107
Şekil 4.24. Çinko Oksit – Demir oksit hibrit pigment (0,125A) FTIR sonuçları 108
Şekil 4.25. Çinko Oksit- Demiroksit hibrit pigment epoksi fonksiyonel grubuna ait FTIR sonuçları 108
Şekil 4.26. Çinko Oksit – Demir oksit hibrit pigment amino fonksiyonel grubuna ait FTIR sonuçları 109
Şekil 4.27. Çinko Oksit – Demir Oksit (0,25A) hibrit pigment FTIR sonuçları 109

Şekil 4.28. Çinko oksit – Demir oksit (0,0625A) hibrit pigment FTIR sonuçları 110
Şekil 4.29. İşlenmemiş demir oksit pigmenti SEM görüntüleri 111
Şekil 4.30. Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri 111
Şekil 4.31. Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri 112
Şekil 4.32. Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri 112
Şekil 4.33. Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri 113
Şekil 4.34. Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM-EDS görüntüsü ve analizi 114
Şekil 4.35. Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM-EDS görüntüsü ve analizi 115
Şekil 4.36. Amino silan ve çinko oksit ile modifiye edilmiş pigmentlerin yağ adsorpsiyon değerleri. 117
Şekil 4.37. Epoksi silan ile modifiye edilen çinko oksit pigmentine ait XPS analiz sonuçları 118
Şekil 4.38. Farklı oranlarda A ile modifiye edilen demir oksit pigmentlerin XPS analiz sonuçları 119
Şekil 4.39. Amino silan ile modifiye edilen demir oksit pigmentlerin XPS analiz sonuçları 119
Şekil 4.40. Fe, FE:0,125A ve Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1 XPS analiz sonuçları 120
Şekil 4.41. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama değerleri 121
Şekil 4.42. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma değerleri 122
Şekil 4.43. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme Değerleri 122
Şekil 4.44. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV % Absorblama Değerleri 123
Şekil 4.45. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV % Yansıtma Değerleri 124
Şekil 4.46. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV % Geçirme Değerleri 125
Şekil 4.47. PU Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama Değerleri 126
Şekil 4.48. PU Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma Değerleri 126
Şekil 4.49. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme 127
Şekil 4.50. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV %Absorblama Değerleri 128
Şekil 4.51. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV %Yansıtma Değerleri 129
Şekil 4.52. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV %Geçirme Değerleri 129
Şekil 4.53. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-1 130

Şekil 4.54. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-2 131
Şekil 4.55. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-3 132
Şekil 4.56. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-4 132
Şekil 4.57. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ) 133
Şekil 4.58. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-1 134
Şekil 4.59. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-2 135
Şekil 4.60. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-3 136
Şekil 4.61. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-4 137
Şekil 4.62. SA Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ) değerleri 138
Şekil 4.63. SA(A) ve PU(B) Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin akma gerilimi değerleri 139
Şekil 4.64. PU Kaplamlarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-1 140
Şekil 4.65. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-2 140
Şekil 4.66. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-3 141
Şekil 4.67. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-4 142
Şekil 4.68. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-1 142
Şekil 4.69. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-2 143
Şekil 4.70. SA Kaplamlarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-3 144
Şekil 4.71. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-4 144
Şekil 4.72. PU ve SA Kaplamalarında CIELAB renk koordinat sistemi L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı tablosu 146
Şekil 4.73. Demiroksit-çinkooksit kullanılan SA (A) ve PU (B) Kaplamalarına ait Delta E değerleri 147
Şekil 4.74. SA ve PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin opaklık değerleri 148
Şekil 4.75. CS ve A ile modifiye edilmiş hibrit pigmentlerin FTIR sonuçları 150
Şekil 4.76. ZnE ve ZnO FTIR analizleri 151
Şekil 4.77. Demiroksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları-1 152

Şekil 4.78. Demir oksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları-2 153
Şekil 4.79. Demiroksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları-3 153
Şekil 4.80. Demir oksit pigment, Demir oksit CS'li hibrit pigment ve Demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerine ait SEMgörüntüleri 154
Şekil 4.81. SEM-EDS aminosilan ile işlenmiş yüzeyden önce ve sonra demir oksit pigmentlerinin mikrografları 155
Şekil 4.82. SEM-EDS aminosilan ve CS ile işlenmiş yüzeyden önce ve sonra demir oksit pigmentlerinin mikrografları 156
Şekil 4.83. Demir-oksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait yağ adsorpsiyon değerleri 158
Şekil 4.84. ZnE ve ZnO XPS sonuçları 159
Şekil 4.85. Amino silanlı Fe pigmentleinin XPS sonuçları 160
Şekil 4.86. Yüzey işlemi öncesi ve sonrası demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları aminosilan ve koloidal silika 160
Şekil 4.87. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-1 161
Şekil 4.88. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-2 162
Şekil 4.89. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Yansıtma sonuçları 163
Şekil 4.90. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin % Absorblama sonuçları 164
Şekil 4.91. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama sonuçları 164
Şekil 4.92. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Absorblama sonuçları 165
Şekil 4.93. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme sonuçları-1 165
Şekil 4.94. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme sonuçları-2 166
Şekil 4.95. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-1 166
Şekil 4.96. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-2 167
Şekil 4.97. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Yansıtma sonuçları 168
Şekil 4.98. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama sonuçları-1 168
Şekil 4.99. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama sonuçları-2 169
Şekil 4.100. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Absorblama sonuçları 170
Şekil 4.101. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme sonuçları 170

Şekil 4.102. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Geçirme sonuçları 170
Şekil 4.103. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması-1 171
Şekil 4.104. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması-2 172
Şekil 4.105. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması-3 172
Şekil 4.106. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ) 173
Şekil 4.107. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçları-1 174
Şekil 4.108. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçları-2 175
Şekil 4.109. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçları-3 175
Şekil 4.110. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ) 176
Şekil 4.111. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan PU (A) ve SA (B) kaplamlarına ait Akma Gerilimi sonuçları 178
Şekil 4.112. PU Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans Taraması sonuçları-1 179
Şekil 4.113. PU Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-2 179
Şekil 4.114. PU Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans Taraması sonuçları-3 180
Şekil 4.115. SA Kaplamalarında demiroksit- kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-1 181
Şekil 4.116. SA Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-2 182
Şekil 4.117. SA kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-3 182
Şekil 4.118. SA Kaplamalarda hibrit pigmentlerin L, a, b değerlerinin karşılaştırması 184
Şekil 4.119. SA Kaplamalarına ait Delta E değerleri 185
Şekil 4.120. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin grafikleştirilmiş CIELAB renk koordinat sistemi L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı tablosu 187
Şekil 4.121. PU Kaplamlarına ait Delta E değerleri 187
Şekil 4.122. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlere ait opaklık değerleri 188
Şekil 4.123. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlere ait opaklık değerleri 189

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Demir oksit pigmentlerinin silan ile muamele formülasyonları 71
Tablo 3.2. A ile muamele edilmiş demir oksit pigmentleri ile CS muamele formülasyonları 72
Tablo 3.3. SA Emülsiyon ve PU Dispersiyon Kaplamaların Formülasyonları 73
Tablo 3.4. SA kaplama kodları listesi 74
Tablo 3.5. PU dispersiyon kaplama kodları listesi 74
Tablo 3.6. Demir oksit pigmentin amino silanlama çalışması bileşimleri 76
Tablo 3.7. Çinko Oksit silanlama çalışması bileşimi 76
Tablo 3.8. Silanlanmış demiroksit ile Çinko Oksitin hibrit pigment formülasyonları 77
Tablo 3.9. SA Emülsiyon Kaplama ve PU Dispersiyon kaplama kodları 77
Tablo 3.10. Demir oksit pigmentlerinin amino silan ile modifikasyon formülasyonları 80
Tablo 3.11. Çinko Oksit'in epoksi silan ile modifkasyona dair çalışma işlem basamakları ve formülasyonu 81
Tablo 3.12. Aminosilan ile işlenmiş demir oksit pigmentleri ile CS modifiye edilmiş formülasyonlar 81
Tablo 3.13. SA Emülsiyon ve PU dispersiyon kaplamaların kodları 82
Tablo 4.1. Yüzeyi işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS'deki atom yüzdeleri 89
Tablo 4.2. Yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin zeta potansiyeli 90
Tablo 4.3. Yüzeyi işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS analizi sonucu 94
Tablo 4.4. Atom yüzdesi yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS'si 114
Tablo 4.5. Demir oksit pigment kolloidal silika Zeta potansiyeli sonuçları. 116
Tablo 4.6. Yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS sonuçları 120
Tablo 4.7. SA Kaplamaların CIELAB renk koordinat sistemi değerleri 145
Tablo 4.8. PU Kaplamaların CIELAB renk koordinat sistemi değerleri 146
Tablo 4.9. SA ve PU kaplamalarına ait Opaklık değerleri 148
Tablo 4.10. Demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS'si, A ve CS ile işlemden geçirilmiş yüzeyden önce ve sonra yüzey atom yüzdesi 156
Tablo 4.11. Demir oksit pigmentlerinin zeta potansiyeli öncesi ve sonrası yüzey A ve CS ile işlendikten sonra 157
Tablo 4.12. Demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları, A ve A/CS ile işlenmiş yüzeyden önce ve sonra yüzey atom yüzdesi 161
Tablo 4.13. SA Kaplamlarında demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigment renk ölçümü sonuçları 183
Tablo 4.14. PU Kaplamalrında demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigment Renk ölçümü sonuçları 186

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a* : Kırmızılık Yeşillik
b* : Sarılık Mavilik
Δa* : İki Nesnenin a* Değerleri Arası Farkı
Δb* : İki Nesnenin b* Değerleri Arası Farkı
ΔE : İki Nesnenin Renk Farkını
ΔL* : İki Nesnenin L* Değerleri Arası Farkı
eV : Elektrovolt
δ : Faz (Karşı-Faz) Açısı
G’ : Kayma Depolama Modülü
G’’ : Kayma Kayıp Modülü
G* : Karmaşık Kayma Modülü
γ : Kesme Hızı
η : Viskozite
η* : Karmaşık Viskozite
η’ : Dinamik Viskozite
L* : Rengin Parlaklığı
σ : Kesme Gerilimi

Kısaltmalar

2-EHA : 2-Etilheksil Akrilat
APTMS : 3-Aminopropil Trimetoksi Silan
A : Amino Silan
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
BA : Butil Akrilat
BET : Brunauer-Emmett-Teller Yöntemi
CIE : Commission Internationale del'Eclairage (Uluslararası Aydınlatma Kurumu)
CIE Lab* : Renk Uzayı
CS : Kolloidal Silika
DLS : Dinamik Işık Saçılımı
DVB : Doğrusal Viskoelastik Bölge
EA : Etil Akrilat
EDS : Enerji Dağılımı Spektroskopisi
EIS : Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Fe : Demir Oksit Pigment
FTIR : Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
ISO : International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
LbL : Layer by Layer
MA : Metil Akrilat
NIR : Yakın Kızılötesi
PEG : Polietilen Glikol
PVA : Polivinil Alkol

PVP : Poli(Vinil Pirolidon)
PU : Poliüretan Dispersiyon
PVC : Polivinil Klorür
SA : Stiren Akrilik Emülsiyon
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEOS : Tetraetil Ortosilikat
TEM : Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermogravimetrical Analysis (Termogravimetrik Analiz)
UV : Ultraviyole
UV/VIS/NIR : Ultraviolet/Visible/Near Infrared Spectroscopy (Ultraviyole – Görünür – yakın kızılötesi spektrofotometresi)
VOC : Uçucu Organik Bileşik
VIS : Görünür Bölge
VSM : Titreşimli Numune Manyetometrisi
XPS : X-Işını Fotoelektron Spektroskopi
XRD : X-Işını Kırınımı
ZnO : Çinko Oksit Pigment
ZnN : Epoksi Silanlanmış Çinko Oksit Pigment

DEMİROKSİT PİGMENTİN NANO KOLLOİDAL SİLİKA VE NANO ÇİNKO OKSİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONUNUN BOYA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, demir oksit pigment (Fe) yüzeyinde kolloidal silika (CS) ve nano boyutta çinko oksit pigmentinin (ZnO) amino silan (A) ve epoksi silan yardımıyla adsorpsiyonu ile hibrit pigment geliştirilmesi, geliştirilen hibrit pigmentlerin karakterize edilmesi ve iki farklı kimyasal yapıda olan stiren akrilik (SA) emülsiyon ile poliüretan dispersiyon (PU) bağlayıcılar kullanılarak oluşturulan boya performans özelliklerine etkilerinin incelenmesidir. Çalışma kapsamında demir oksit –kolloidal silika, demir oksit-çinko oksit ve demir oksit-çinko oksit- kolloidal silika yapıda üç farklı hibrit demir oksit pigmenti geliştirilmiştir. Geliştirilen pigmentlerin karakterizasyonu için zeta potansiyel, SEM-EDS, XPS, yağ adsorsiyonu testleri gerçekleştirilmiştir. Hibrit pigmentler ile oluşturulan boya formülasyonlarının viskoelastik davranışlarından yola çıkarak boyalarda askıda kalma durumları değerlendirilmiştir. Hibrit pigment kullanılan boyalar ile film oluşturularak, oluşan filmin renk değerleri ve opaklıkları belirlenmiştir. Hibrit pigment içeren boya filmlerinin UV, VIS, NIR bölgeledeki ışığı dalgaboyuna göre yansıtma, absorblama ve geçirme özellikleri incelenmiştir. PU kaplamalarda kullanılan hibrit pigmentlerde A ve CS miktarı arttıkça akma gerili azalmaktadır. PU-Fe kaplamasının düşük frekanslarda depo modülündeki kayıp, hibrit pigmentlere göre daha fazla artmaktadır. SA kaplamalarda geliştirilen hibrit pigmentler özellikle UV-A bölgesinde Fe'e göre daha az oranda UV ışığı absorblamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Çinkooksit, Dispersiyon Kararlılığı, Kolloidal Silika, UV Direnci, α-Fe2O3 Pigment.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SURFACE MODIFICATION OF IRON OXIDE PIGMENT WITH NANO COLLOIDAL SILICA AND NANO ZINC OXIDE ON PAINT PROPERTIES

ABSTRACT

The aim of this study is to develop hybrid pigments by adsorption of colloidal silica (CS) and nano-sized zinc oxide pigment (ZnO) on the iron oxide pigment (Fe) surface with the help of amino silane (A) and epoxy silane, to characterize the developed hybride pigments and to analyze the two different chemical structures. With in the scope of the study, three different hybrid iron oxides with iron oxide-colloidal silica, iron oxide-zinc oxide and iron oxide-zinc oxide-colloidal silica structure were developed. Zeta potential, SEM-EDS, XPS, oil adsorption tests were carried out for the characterization of the developed pigments. Based on the viscoelastic behavior of the paint formulations created with the developed hybrid pigments, the suspension conditions in the lengths were evaluated. The color values and opacity of the film formed by forming the film with the dyestuffs using hybrid pigments were determined. The properties of reflecting, absorbing and transmitting the light in UV, VIS and NIR regions according to the wavelength of the paint films containing hybrid pigments were investigated. As the amount of A and CS in hybrid pigments used in PU coatings increases, the yield stress decreases. The loss in storage modulus of PU-Fe coating is higher at low frequencies than hybrid pigments. Hybrid pigments developed in SA coatings absorb less UV light than Fe, especially in the UV-A region.

Keywords: Zincoxide, Dispersion Stability, Colloidal Silica, UV Resistance, α-Fe2O3 Pigment.

1.GİRİŞ

Pigmentler, kaplama, mürekkep ve plastik endüstrilerinde ve hatta elektronik ve iletişim cihazları için renk filtrelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pigment ve polimer bağlayıcılar, boya ve mürekkep formülasyonlarının en önemli bileşenleridir (Taylor, 2002). Film oluşma sürecinde, yüzeyin üzerini kaplayan bir polimer film oluşturmak için bileşenler bir araya gelir ve pigment partiküllerinin varlığı, kaplamanın renklendirilmesini sağlarken aynı zamanda opaklık ve parlaklık gibi diğer görünüm özelliklerini etkiler. Bu kadar önemli bir role sahip pigmentler boya filminde enuygun özellikleri sağlamak üzere tasarlanmış parçacıklardır (Taylor, 2002). Bununla birlikte, yüzey özellikleri ve küçük boyutlarından dolayı pigmentlerin dağıtılması, depolanması ve üretilmesi ilgi çeken araştırma konuları olmuştur (Tiarks ve diğ., 2002). Boyalarla ilgili genel bir problem boyada kullanılan pigmentlerin dispersiyonu sırasında ortaya çıkmaktadır. Pigment topaklanması (aglomerasyonu), pigmentin iyi dağıtılamaması pigment verimliliğini ve özelliklerini önemli ölçüde azaltır, bu durum daha yüksek maliyetle düşük kaliteli bir ürün elde edilmesine sebep olur. Ayrıca, film yüzeyindeki topaklanmaların ortaya çıkması yüzey pürüzsüzlüğünü azaltır ve daha düşük parlaklığa yol açar (Nguyen ve diğ., 2008). Pigmentlerin yüzey kimyasını kapsülleme ya da modifikasyon ile iyileştirmek büyük yarar sağlayabilir. Bu iyileştirme işlemiyle sağlanacak yararlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

• Polimerik ortamda daha iyi pigment dağılımı
• Geliştirilmiş mekanik özellikler
• Bir boya filminde ışık saçılmasında gelişme
• Pigmentin dış etkenlerden (UV radyasyon, alkali saldırılar vb.) korunması
• Bir boya filminin gelişmiş bariyer özellikleri (Asua, 2012; Viala ve diğ., 2002)

Kapsüllenmiş malzemelere, kalsiyum sülfit ($CaSO_3$), kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), baryum sülfat ($BaSO_4$), titanyum dioksit (TiO_2), demir oksit, zeolitler, talk, bentonit ve kaolin, kireçtaşı, alümina, silika gibi örnekler verilebilir. Pigmentin ve dolgu malzemelerinin yüzey modifikasyonu emülsiyon boyalarının en önemli uygulamalarından biridir. Pigment partiküllerinin ışık saçılma etkinliği partikül boyutuna ve partikül mesafesine bağlıdır. Islak boya filminde zaten mevcut olan veya kurutma işlemi sırasında topaklaşma ile oluşturulan pigment topakları, pigment

parçacıklarının etkinliğini azaltır(Asua, 2012; Viala ve diğ., 2002). Pigment parçacıklarının yüzeyinin modifiye edilmesi/kapsüllenmesi ile topaklanma şansının azaltılması, boya filmindeki dağılımın iyileştirilmesi ve UV radyasyon gibi pigmentin zaman için de renk kaybetmesine sebep olabilecek dış etkilere karşı daha iyi korunmasını sağlanabilir (Asua, 2012).

Doktora tez çalışmasında inorganik demir oksit pigmenti kullanılarak pigment yüzeyine amino fonksiyonel gruplu silanlama ve silanlanmamış şekilde değişen oranlarda hem nano yapılı kolloidal silikanın hem de epoksi silanlanmış nano boyutta çinko oksitin kovalent olarak bağlanması amaçlanmıştır. Bu çalışma ile amino silan kullanmanın veya kullanmamanın farkı incelenerek, pigment yüzeyindeki kolloidal silika, nano çinko oksit oranındaki değişimlerin etkisi gözlemlenmiştir. Stiren akrilik ve poliüretan dispersiyon bağlayıcılar kullanılan kaplama malzemelerinde hibrit pigmentlerin su bazlı ortamda askıda kalma özellikleri, kaplama malzemelerinin viskoelastik davranışları üzerindeki etkileri ve UV ışığına karşı dayanım davranışları belirlenmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Boya

Boya, koruyucu veya dekoratif bir kaplama oluşturmak için bir yüzeye uygulanan sıvı malzemedir. Pigmentler, bağlayıcılar, solventler ve katkı maddelerinin bir karışımıdır (Wicks ve diğ., 2007). Boyanın tarihi, ilk insanların mağara resimlerini oluşturmak için doğal pigmentleri kullandığı tarih öncesi dönemlere kadar uzanır (Wicks ve diğ., 2007). Zamanla boya, farklı alanlarda çeşitli uygulamalarla insan yaşamının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Mısırlılar ve Yunanlılar da boyayı dekoratif amaçlı kullanırken, Romalılar gemilerini deniz suyunun aşındırıcı etkilerinden korumak gibi pratik amaçlarla kullanmışlardır (Wicks ve diğ., 2007). Boya, yüzeyleri korozyondan, hava koşullarından ve diğer hasar türlerinden korumak da dahil olmak üzere çeşitli işlevlere sahiptir (Abdul ve diğ., 2015).

Sanatta ve iç tasarımda boya kullanımında görüldüğü gibi yüzeyleri süslemek için de kullanılabilir (Bos, 2015). Boya, pigmentler, bağlayıcılar, solventler ve katkı maddelerinin karıştırılmasıyla üretilir. Pigmentler boyada kullanılan renklendiricilerdir ve doğal veya sentetik olabilirler. Bağlayıcılar, pigmentleri bir arada tutan ve boyanacak yüzeye yapıştıran malzemelerdir. Solventler boyayı inceltmek ve uygulamasını kolaylaştırmak için, katkı maddeleri ise boyanın performansını arttırmak için kullanılırlar (Wicks ve diğ., 2007). Boya üretimi, nihai ürünün yüksek kalitede olmasını sağlamak için detaylara özen gösterilmesini gerektiren karmaşık bir süreçtir (Poozesh ve diğ., 2018).

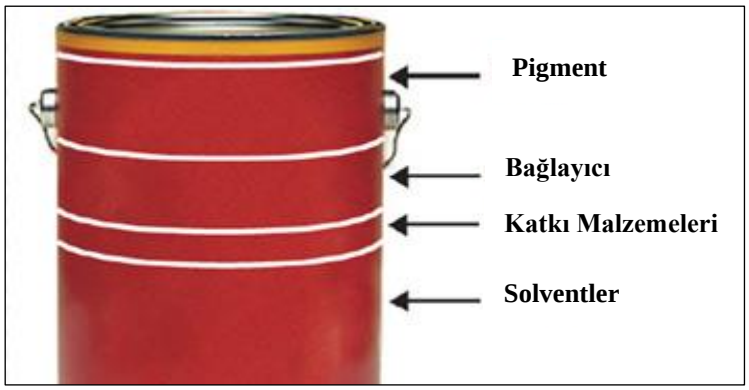
Boya, sanat, mimarlık, otomotiv ve imalat gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Chen ve diğ., 2009). Otomotiv endüstrisinde boya, araçlara parlak bir yüzey vermek ve onları korozyon ve hava koşullarına karşı korumak için kullanılır (Van ve diğ., 2014). Mimaride boya, binaları süslemek ve onları dış etkenlerden korumak için uygulanır (Kendix ve diğ., 2004). İmalat sektöründe boya makine ve ekipmanları korozyondan ve diğer hasarlardan korumak için kullanılır (Abdul ve diğ., 2015). Sonuç olarak boya, farklı alanlarda çeşitli uygulamaları olan çok yönlü bir maddedir. Geçmişi tarih öncesi çağlara kadar uzanmaktadır ve zaman içinde gelişerek insan yaşamının vazgeçilmez bir

parçası haline gelmiştir. Boyanın, yüzeyleri korumak, süslemek, bilgi iletmek ve görünüşlerini iyileştirmek gibi çeşitli işlevleri vardır.

2.2.Boya Bileşenleri

Boya formülasyonlarının bileşenleri, boya tipine ve kullanım amacına bağlı olarak değişebilir. Bununla birlikte, boya formülasyonlarının bazı yaygın bileşenleri arasında bağlayıcılar, pigmentler, solventler ve katkı maddeleri bulunur (Klaas ve diğ. 2014). Şekil 2.1.'de boya bileşimlere dair gösterim verilmiştir. Bağlayıcılar, pigment parçacıklarını bir arada tutmaktan ve boyanacak yüzeye yapıştırmaktan sorumludur. Yaygın bağlayıcılar arasında yağlar, reçineler ve polimerler bulunur. Solventler, bağlayıcıyı çözmek-dağıtmak ve boyanın uygulanmasını kolaylaştırmak için kullanılır. Yaygın solventler arasında su, alkoller ve hidrokarbonlar bulunur. Pigmentler boyaya renk ve opaklık sağlarlar ve organik veya inorganik olabilirler. Dolgular boyanın kuruma süresi, parlaklığı, küflenmeye karşı direnci gibi özelliklerini değiştirmek için kullanılır (Klaas ve diğ. 2014).

Bu ortak bileşenlere ek olarak, bazı boya formülasyonları kullanım amaçlarına bağlı olarak başka maddeler de içerebilir. Örneğin, teknelerde kullanılan zehirli boyalar, deniz organizmalarının gövde üzerinde büyümesini önlemek için bakır veya diğer biyositler içerebilir (Peres ve diğ. 2014). Yangın geciktirici boyalar, boyalı yüzeyin yanıcılığını azaltmak için amonyum polifosfat veya melamin gibi kimyasallar içerebilir (Klaas ve diğ. 2014). Bazı boyalar ayrıca, boya ve vernik formülasyonları dahil olmak üzere bir dizi endüstriyel ve kimyasal uygulamada işleme yardımcıları olarak kullanılan perfloroalkillenmiş maddeler (PFAS'lar) içerebilir (Food ve Authority, 2011, 2012). Organokalay bileşikleri gibi boya formülasyonlarında bazı bileşenlerinin olumsuz çevresel ve sağlık etkilerine sahip olduğunun tespit edildiğini belirtmek önemlidir (Arevalo ve Calmano, 2007; Pourabadehei ve Mulligan, 2015). Bu nedenle, boyaları seçerken ve kullanırken boya formülasyonlarının bileşenlerini ve bunların potansiyel etkilerini dikkatle değerlendirmek önemlidir.



Şekil 2.1.Boya Bileşenleri (URL-1)

2.2.1.Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, pigmentleri bir arada tutan ve yüzeye yapıştıran boya formülasyonlarının önemli bir bileşenidir. Protein bazlı bağlayıcılar, selüloz bazlı bağlayıcılar, poliüretan (PU) bağlayıcılar, akrilik bağlayıcılar, formaldehit tabanlı bağlayıcılar, polivinil alkol (PVA) bağlayıcılar, polietilen glikol (PEG) bağlayıcılar, kitosan bağlayıcılar, poli(akrilik asit) (PAA) bağlayıcılar, jelatin bağlayıcılar, poli(vinil pirolidon) (PVP) bağlayıcılar ve nişasta bağlayıcılar dahil olmak üzere çeşitli boya bağlayıcı türleri vardır (Ibrahim ve diğ. 2021). Protein bazlı bağlayıcılar, hayvan veya bitki kaynaklarından elde edilir ve geleneksel boyalarda yaygın olarak kullanılır. Yumurta sarısı, kazein ve soya proteini içerirler. Yumurta sarısı tempera boyamada yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcı iken sütlü boyada kazein kullanılır. Soya proteini su bazlı boya ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Daniilia ve diğ. 2008).

Selüloz bazlı bağlayıcılar, bitkilerde bulunan doğal bir polimer olan selülozdan elde edilir. Genellikle su bazlı boya ve kaplamalarda kullanılırlar. Selüloz bazlı bağlayıcıların örnekleri arasında metil selüloz, hidroksietil selüloz ve karboksimetil selüloz bulunur (Ibrahim ve diğ., 2021). PU bağlayıcılar, endüstriyel kaplamalarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel yapışma, tokluk ve kimyasal dirençleriyle bilinirler. Poliamid bağlayıcılar, otomotiv, denizcilik ve havacılık kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2021). Akrilik bağlayıcılar, su bazlı boya ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel yapışma, dayanıklılık ve hava koşullarına dayanıklılıklarıyla

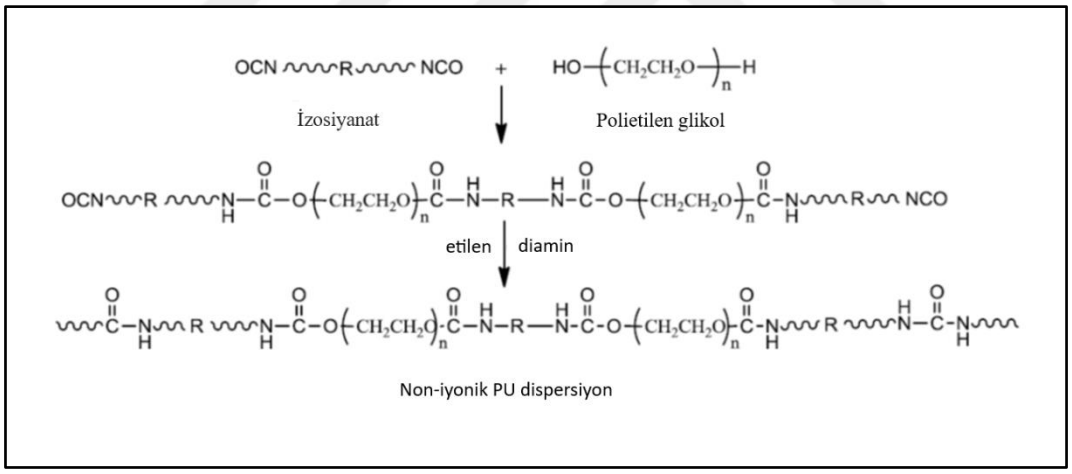
bilinirler. Akrilik bağlayıcılar yaygın olarak dış cephe boyalarında, endüstriyel kaplamalarda ve otomotiv kaplamalarında kullanılmaktadır (Ibrahim ve diğ., 2021)

Formaldehit bazlı bağlayıcılar, ahşap kaplamalarda ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel yapışma gücü ve su direnci ile tanınırlar. Formaldehit bazlı bağlayıcılar arasında üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve fenol-formaldehit bulunur. PVA bağlayıcılar, su bazlı boya ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel film oluşturma özellikleri ve yapışmalarıyla bilinirler. PVA bağlayıcılar, iç mekan boyalarında, ahşap ve kağıt kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Stoye ve Freitag, 2008). PEG bağlayıcılar, su bazlı boya ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel film oluşturma özellikleri ve suda çözünürlükleri ile bilinirler. PEG bağlayıcılar yaygın olarak tekstil kaplamalarında, kağıt kaplamalarda ve yapıştırıcılarda kullanılmaktadır (Stoye ve Freitag, 2008).

Kitosan bağlayıcılar, kabukluların dış iskeletinde bulunan doğal bir polimer olan kitinden elde edilir. Genellikle su bazlı boya ve kaplamalarda kullanılırlar. Kitosan bağlayıcılar, mükemmel film oluşturucu özellikleri, adezyonları ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ile bilinirler (Rinaudo, 2006). PAA bağlayıcılar, su bazlı boya ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel film oluşturma özellikleri, yapışma ve suda çözünürlüğü ile bilinirler. PAA bağlayıcılar yaygın olarak kağıt kaplamalarda, tekstil kaplamalarda ve yapıştırıcılarda kullanılmaktadır (Schmidt, 2004). PVP bağlayıcılar, su bazlı boya ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerdir. Mükemmel film oluşturma özellikleri, yapışma ve suda çözünürlüğü ile bilinirler. PVP bağlayıcılar saç spreylerinde, tekstil kaplamalarında ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılmaktadır(Schmidt, 2004). Nişasta bağlayıcılar, bitki kaynaklarından elde edilir ve geleneksel boyalarda yaygın olarak bulunurlar. Mükemmel film oluşturma özellikleri ve yapışmalarıyla bilinirler. Nişasta bağlayıcılar sulu boya ve tempera boyalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Singh ve diğ., 2003). Sonuç olarak boyada bağlayıcılar, pigmentleri bir arada tutan ve yüzeye yapıştıran boya formüllerinin vazgeçilmez bir bileşenidir. Bağlayıcı seçimi, boya tipine ve nihai ürünün istenen özelliklerine bağlıdır.

2.2.1.1.Su Bazlı Poliüretan Bağlayıcılar

Su bazlı boyalar, son yıllarda giderek daha fazla tercih edilen çevre dostu bir seçenektir. Bu tür boyaların kullanılması, geleneksel solvent bazlı boyaların çevre kirliliği sorununu çözmeye yardımcı olur (Ismoilov ve diğ., 2019). PU dispersiyonlar, su bazlı boyalarda yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcı türüdür (Joshi ve diğ., 2011). Bu dispersiyonlar, PU'nun hidrofilik özelliklerine dayanan bir kimyasal yapıya sahiptir. Su bazlı PU dispersiyonları, genellikle iki bileşenli bir sistem olarak formüle edilir. Örnek bir PU dispersiyon formülasyon Şekil 2.2.'de verilmiştir. İlk bileşen, izosiyanat grupları içeren bir PU prepolimeridir. İkinci bileşen ise polioller, dispersanlar, çapraz bağlayıcılar ve stabilizatörler gibi çeşitli katkı maddelerini içeren bir sulu fazdır. Su bazlı PU dispersiyonları, su içinde kararlı bir şekilde dağılabilirler. PU polimeri hidrofilik özelliklere sahiptir, yani su molekülleriyle etkileşime girme yeteneğine sahiptir. Bu sayede, dispersiyon suyla homojen bir şekilde karışabilir ve kararlı bir çözelti oluşturabilir (Bao ve diğ., 2006; Honarkar, 2018).



Şekil 2.2.Örnek bir iyonik olmayan PU dispersiyon tepkimesi (Remya ve diğ., 2016)

PU dispersiyonlar, PU reçineleri içeren bir bağlayıcı türüdür. Ayrıca PU dispersiyonlar boyanın sertliğini, esnekliğini, darbe direncini ve kimyasal direncini arttırmaktadır (More ve Mhaske, 2018). PU dispersiyonlar boyanın esnekliğini arttırır. Bu bağlayıcılar, boyanın yüzeydeki hareketleri takip etmesini ve çatlamasını önler. Bu durum boyanın yüzeyde daha uzun süre kalmasını ve daha az bakım gerektirmesini sağlar. PU dispersiyonlarda boyanın renk kararlılığı yüksektir. Bu sayede boyanın yüzeyde daha uzun süre kalması ve renklerinin canlılığını koruması sağlanır (Fang ve

diğ., 2010). PU dispersiyonlar boyanın kimyasal direncini arttırır. Bu bağlayıcılar, kimyasallara maruz kaldığında boyanın zarar görme olasılığını azaltır (Fang ve diğ., 2010). PU dispersiyonlar farklı yüzeylere uygulandığında da başarılı sonuçlar vermektedir. Bu bağlayıcılar ahşap, metal, beton ve plastik yüzeylerde kullanılabilir (Vaidya ve diğ., 2022).

2.2.1.2.Akrilik Emülsiyon Bağlayıcılar

Akrilik emülsiyon bağlayıcılar, boyaların yapısında önemli rol oynamaktadır. Akrilik emülsiyonlar, boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan su bazlı polimerlerdir (Tobing ve Klein, 2001). Akrilik emülsiyon bağlayıcıların sentezi emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilir (Hill ve diğ. 2015). Emülsiyon polimerizasyonu, monomerlerin yüzey aktif maddeler ve polimerleştirici ajanlar yardımıyla bir emülsiyon veya su içinde mikroskobik damlacıklar halinde dağıtıldığı bir polimerizasyon yöntemidir (Kan ve diğ., 2001).

Aşağıda, akrilik emülsiyon bağlayıcıların sentezinde kullanılan ana monomer türleri verilmiştir.

- Metil akrilat (MA)
- Etil akrilat (EA)
- Butil akrilat (BA)
- 2-Etilheksil akrilat (2-EHA) (Kim ve Lee, 1995)

Bu monomerlerin seçimi, elde edilmek istenen akrilik emülsiyon bağlayıcının özelliklerine ve uygulamalarına bağlıdır (Kan ve diğ., 2001). Emülsiyon polimerizasyonu sırasında yavaş yavaş su fazına monomerler eklenir ve polimerizasyon için başlatıcılar ve katalizörler kullanılır. Ortaya çıkan polimerler emülsiyon içinde askıda kalır ve sonunda akrilik emülsiyon bağlayıcıyı (Hill ve diğ., 2015) oluşturan katı polimer partiküllerini oluşturur.

Akrilik emülsiyon bağlayıcıların başlıca özellikleri şunlardır:

- İyi film oluşumu: Akrilik emülsiyon bağlayıcılar, boya filminin sürekli ve homojen bir yapıya sahip olmasını sağlar (Shukla ve Rai, 2014).

•Esneklik: Akrilik emülsiyonlar yüksek esneklik sağlar, yüzeylere mükemmel uyum sağlar ve mekanik strese karşı dayanıklıdır (Kan ve diğ., 1997).

•Suya dayanıklılık: Bu bağlayıcılar iyi bir su direncine sahiptir ve boya filminin suya ve nemli ortamlara karşı dayanıklı olmasını sağlar (Wada, 2005).

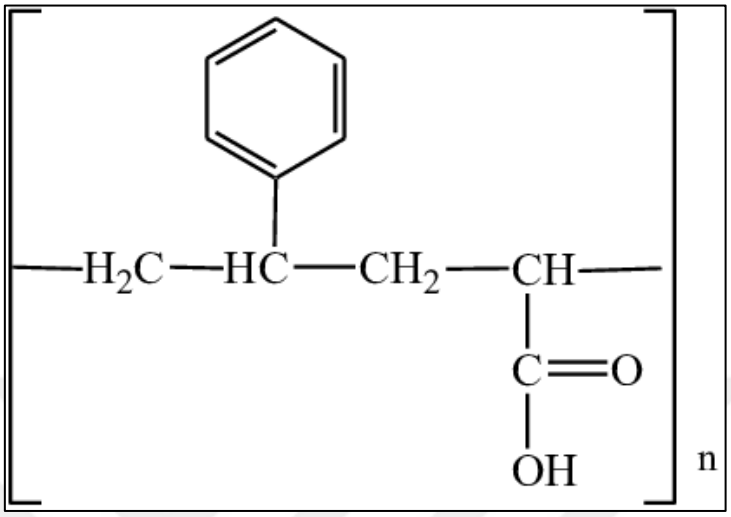
•Yüksek sürtünme direnci: Akrilik emülsiyon bağlayıcılar, boyanın sürtünme ve aşınmaya karşı direncine katkıda bulunur (Tobing ve Klein, 2001).

•Hava direnci: Akrilik emülsiyonlar, ultraviyole ışınlarına, sıcaklık değişimlerine ve diğer hava koşullarına dayanıklı boyalar üretmek için kullanılır (Shukla ve Rai, 2014).

•Düşük Uçucu Organik Bileşik (volatile organic compounds - VOC) içeriği: Akrilik emülsiyon bağlayıcılar, düşük VOC içerikleri nedeniyle çevre dostu kabul edilir (Zhang ve diğ., 2009).

Bu bağlayıcılar, emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlenir ve çeşitli monomerlerin kombinasyonları ile özelleştirilebilir (Kan ve diğ., 2001). Son yıllarda akrilik emülsiyon bağlayıcıların geliştirilmesinde yapılan araştırma ve yenilikler, daha sürdürülebilir ve çevre dostu ürünlerin üretilmesine katkıda bulunmuştur. Bu bağlamda, biyo bazlı monomerlerin ve yenilenebilir hammaddelerin kullanımı, akrilik emülsiyon bağlayıcıların sentezinde ve uygulamalarında büyük potansiyel sunmaktadır (Wada, 2005). Ayrıca nanoteknolojideki gelişmeler akrilik emülsiyon bağlayıcıların özelliklerinin daha da geliştirilmesine olanak sağlamaktadır (Shukla ve Rai, 2014). Özellikle nano yapılı polimer sistemlerin kullanımı, akrilik emülsiyon bağlayıcıların mekanik özelliklerini, kimyasal direncini ve ısıl performansını önemli ölçüde iyileştirebilir (Thomas ve diğ. 2016). Akrilik polimer zincirine katılan stiren monomeri, polimerin sertliğini ve dayanıklılığını artıran bir bileşendir. Bu özellik, stiren akrilik emülsiyon bağlayıcılarının son ürünlerde daha iyi bir darbe direnci, çizilme direnci ve mekanik dayanıklılık sağlamasını sağlar. Stiren monomerinin maliyet açısında akrilik monomerlere göre avantajlı konumda olması bağlayıcı sentezi sırasında kullanımını teşvik eden bir faktördür. Bu sebeple stiren akrilik emülsiyon bağlayıcılar su bazlı boyalarda yaygın olarak kullanılan bağlayıcılardan biridir. Şekil 2.3.'de stiren akrilik bağlayıcı yapısına bir örnek verilmiştir. Bu bağlayıcılar, stiren ve akrilik monomerlerin emülsiyonu ile elde edilir ve su ortamında bulunurlar (Shukla ve Rai, 2014). Emülsiyon polimerizasyonunda stiren ve akrilik monomerler, su ortamında bir başlatıcı ve bir emülsiyon stabilizatörü ile karıştırılır. Başlatıcılar, polimerizasyonun başlaması için

gerekli olan serbest radikalleri sağlarlar. Emülsiyon stabilizatörü, monomerlerin emülsiyon içerisinde dağılmasını ve polimerizasyon sonucu elde edilen polimerin emülsiyon stabilitesini sağlar.



Şekil 2.3.Stiren Akrilik bağlayıcı yapısı (Semeshko ve diğ., 2019)

Stiren akrilik emülsiyon bağlayıcıların özellikleri, boya performansını etkileyen önemli faktörlerdir. Bu bağlayıcılar iyi film oluşturma kabiliyetine sahiptir. Ayrıca yüksek yapışma, çizilme ve kimyasal dirence sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde su bazlı boyaların dayanıklılığı artar ve uzun süreli koruma sağlanır.

Stiren akrilik emülsiyon bağlayıcıların performansı birkaç faktöre bağlıdır. Bu faktörler arasında bağlayıcının polimerizasyon derecesi, monomer oranı, emülsiyon stabilizatör tipi, pH değeri, sıcaklık ve katalizör kullanımı yer alır. Bu faktörlerin değiştirilmesi, bağlayıcının özelliklerini ve boyanın performansını etkileyebilir. Stiren akrilik emülsiyon bağlayıcıların uygulama alanları oldukça geniştir. Bu bağlayıcılar inşaat malzemeleri, mobilya kaplamaları, tekstil kaplamaları, su bazlı yapıştırıcılar ve diğer endüstriyel boyama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Stoye ve Freitag, 2008; Zhang ve diğ., 2011). Ayrıca su bazlı boyalarda kullanılan stiren akrilik emülsiyon bağlayıcılar çevre dostu ve sürdürülebilir boyama teknolojileri olması nedeniyle son yıllarda daha fazla önem kazanmıştır (Stoye ve Freitag, 2008). Bu bağlamda stiren akrilik (SA) emülsiyon bağlayıcılar sürdürülebilir boyama teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. SA emülsiyon bağlayıcıların avantajları, su bazlı boyalarda kullanıldığında çevresel etki, solvent içermemesi, düşük

VOC emisyonu ve kolay uygulama avantajlarıdır. Ayrıca bu bağlayıcılar yüksek performans özellikleri ve uzun süreli koruma sağladıkları için diğer bağlayıcılara göre daha ekonomik bir seçenek sunabilmektedir (Keddie ve Routh, 2010). SA emülsiyon bağlayıcıların da bazı dezavantajları vardır. Bu bağlayıcıların film özellikleri kullanılan stabilizatöre, polimerizasyon koşullarına ve emülsiyon pH'ına bağlı olarak değişebilir. Ayrıca bu bağlayıcıların dayanıklılığı ve kimyasal direnci diğer bağlayıcılara göre daha düşük olabilir. Ancak uygun formülasyon ve uygulama koşulları ile bu dezavantajlar ortadan kaldırılabilir.

2.2.2.Pigment ve Dolgular

Pigmentler ve dolgu maddeleri boyaların temel bileşenleridir ve özellikleri boyanın rengini, dokusunu ve dayanıklılığını belirler. Pigmentler, boyaya renk ve opaklık sağlayan ince öğütülmüş parçacıklardır, dolgu maddeleri ise boyaya hacim ve doku kazandıran daha büyük parçacıklardır (Abdulsalam ve Maiwada, 2015). Boyalarda kullanılan en yaygın pigmentlerden biri kırmızı bir demir oksit olan hematittir. Hematit, otomotiv boyaları da dahil olmak üzere çeşitli boyalarda kullanılır (Hernanz ve diğ., 2012). Diğer bir yaygın pigment, boyaya hacim ve doku eklemek için kullanılan beyaz bir dolgu maddesi olan kalsiyum karbonattır (Shah, 1997). Kalsiyum karbonat ayrıca kâğıt, plastik ve kauçukta dolgu maddesi olarak kullanılır. Hematit ve kalsiyum karbonat gibi inorganik pigmentler, daha kararlı oldukları ve daha iyi ışık haslığına sahip oldukları için organik pigmentlere göre sıklıkla tercih edilir (Zieba-Palus ve Michalska, 2014).

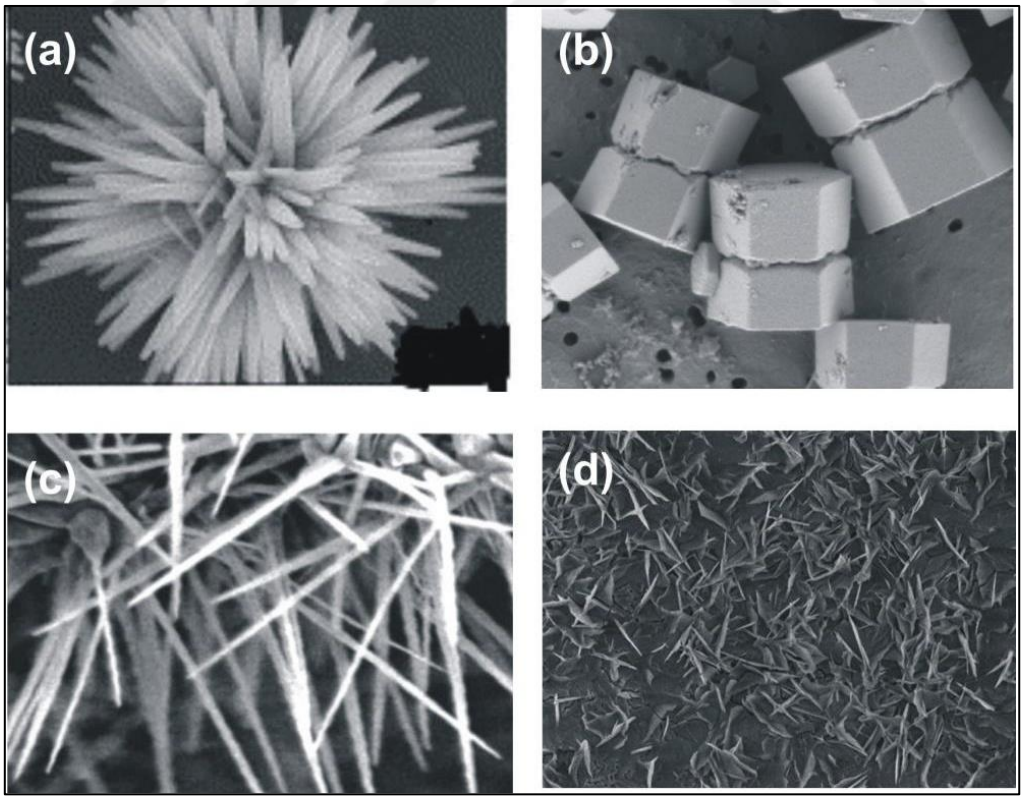
Kurkumin ve auramin gibi organik pigmentler çanak çömlek, duvar resimleri, resim, el yazması, basılı malzeme, baskı ve boyamada kullanılmaktadır (Wang ve diğ., 2016). Parçacık boyutu ve şekli gibi dolgu maddelerinin özellikleri, boyanın dokusunu ve dayanıklılığını etkileyebilir. Kaolin, boya sistemlerinde opaklık geliştiren titanyum dioksit ve diğer beyaz örtücü pigmentlerin etkinliğini artırmak için kullanılan ince parçacık boyutu genişleticidir. Aynı zamanda iyi renk, dağılma kolaylığı sağlar ve son derece inerttir (Ahmed, 2005). Pigmentler ve dolgu maddeleri boyaların temel bileşenleridir ve özellikleri boyanın rengini, dokusunu ve dayanıklılığını belirler.

2.2.2.1.Titanyum Dioksit Pigmenti

Titanyum dioksit, mükemmel opaklığı ve parlaklığı nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan beyaz bir pigmenttir. Hava koşullarına, UV radyasyonuna ve kimyasallara dayanıklı, kararlı ve toksik olmayan bir pigmenttir (Sakthivel ve Kisch, 2003). Titanyum dioksit hem iç hem de dış duvar saboyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli, farklı opaklık ve parlaklık seviyeleri elde etmek için uyarlanabilir (Allen ve diğ., 2004).

2.2.2.2.Çinko Oksit Pigmenti

Çinko oksit, mükemmel örtme gücü ve dayanıklılığı nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan beyaz bir pigmenttir. Hava koşullarına, UV radyasyonuna ve kimyasallara dayanıklı, kararlı ve toksik olmayan bir pigmenttir. Çinko oksit hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli, farklı opaklık ve parlaklık seviyeleri elde etmek için uyarlanabilir (Kolodziejczak ve Jesionowski, 2014). Şekil 2.4.'de çinko oksit pigmentlerine ait yapılara örnekler verilmiştir.



Şekil 2.4.Çinko oksit yapı örnekleri: çiçek (a); çubuklar (b); teller (c,d) (Kolodziejczaka ve Jesionowski, 2014)

Çinko oksit, boya endüstrisinde, özellikle yağ bazlı boyalarda yaygın olarak kullanılan bir pigmenttir. Ondokuzuncu yüzyılın başına kadar birincil beyaz pigment olan beyaz kurşunun yerine kullanılmıştır (Kastens ve Hansen, 1949). Çinko oksit, yağ bazlı boyalarda yağ asitleri ile kolaylıkla tepkimeye girerek çinko karboksilatlar oluşturur (Osmond ve diğ. 2012). Boya formüllerine çinko oksidin dahil edilmesinin, özellikle tripolifosfatlar söz konusu olduğunda, boyalı çeliğin korozyon direncini iyileştirdiği bulunmuştur (Deyá ve diğ. 2004). Çinko oksit türleri ayrıca lastikler, seramik sır, yağlayıcılar, merhemler, yapıştırıcılar, dolgu macunları, gıdalar, piller, ferritler, yanma geciktiriciler ve kozmetikte opak bir baz olarak kullanılır (Rahman ve diğ., 2017).

2.2.2.3.Karbon Siyahı Pigmenti

Karbon siyahı, mükemmel renklendirme gücü ve ışık haslığı nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan siyah bir pigmenttir. Hava koşullarına ve kimyasallara dayanıklı, kararlı ve toksik olmayan bir pigmenttir. Karbon siyahı hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli, farklı seviyelerde renklendirme gücü ve parlaklık elde etmek için uyarlanabilir (Coccato ve diğ., 2015).

2.2.2.4.Kalsiyum Karbonat Dolgu

Kalsiyum karbonat, mükemmel opaklığı ve düşük maliyeti nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan beyaz bir dolgu maddesidir. Hava koşullarına ve kimyasallara dayanıklı, kararlı ve toksik olmayan bir dolgu maddesidir. Kalsiyum karbonat hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli, farklı seviyelerde opaklık ve doku elde etmek için uyarlanabilir (Jakubowska ve diğ., 2022) .

2.2.2.5.Silika

Silika dolgu maddeleri tipik olarak kuvars veya kum gibi doğal kaynaklardan elde edilen amorf silikadan yapılır. Üretim süreci, tutarlı bir parçacık boyutu dağılımı elde etmek için hammaddelerin ezilmesini, yıkanmasını ve kurutulmasını içerir (Choi ve diğ., 2004). Silika dolgu maddelerinin parçacık boyutu, boyanın performansını etkileyen kritik bir faktördür. Daha küçük parçacıklar daha iyi mekanik özellikler sağlarken, daha büyük parçacıklar kaplama gücünü artırabilir ve parlaklığı azaltabilir. Silika dolgu

maddelerinin yüzey kimyası, farklı reçineler ve pigmentlerle uyumluluklarını geliştirmek için de değiştirilebilir (Suzuki ve diğ., 2004).

2.2.2.6.Talk

Talk, mükemmel opaklığı, beyazlığı ve düşük maliyeti nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan beyaz bir dolgu maddesidir. Hava koşullarına ve kimyasallara dayanıklı, kararlı ve toksik olmayan bir dolgu maddesidir. Talk, hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli, farklı opaklık ve doku seviyeleri elde etmek için uyarlanabilir (Kroschwitz, 2007).

2.2.2.7.Baryum Sülfat Dolgu

Baryum sülfat, mükemmel opaklığı ve kimyasal direnci nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan beyaz bir dolgu maddesidir. Hava koşullarına ve kimyasallara dayanıklıdır. Kararlı ve toksik olmayan bir dolgu maddesidir. Baryum sülfat hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli farklı seviyelerde opaklık ve doku elde etmek için uyarlanabilir (Charles ve diğ., 2022).

2.2.2.8.Kaolin Dolgusu

Kaolin, mükemmel opaklığı ve düşük maliyeti nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan beyaz bir dolgu maddesidir. Hava koşullarına ve kimyasallara dayanıklılık sağlayan bir yapısı vardır. Kaolin hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve parçacık boyutu ve şekli, farklı opaklık ve doku seviyeleri elde etmek için uyarlanabilir. Kaolin ayrıca kağıt, seramik ve kauçuk gibi diğer uygulamalarda dolgu maddesi olarak kullanılır (Buyondo ve diğ. 2022).

2.2.2.9.Mika Dolgu

Mika, mükemmel ışık yansıtma özelliği ve düşük maliyeti nedeniyle duvar boyalarında yaygın olarak kullanılan şeffaf bir dolgu maddesidir. Kimyasallara dayanıklı ve toksik değildir. Mika hem iç hem de dış duvar boyalarında kullanılır ve partikül boyutu ve şekli, farklı seviyelerde doku ve parlaklık elde etmek için kaplamlarda değiştirilebilir. Mika ayrıca kozmetik, plastik ve elektronik gibi diğer uygulamalarda dolgu maddesi olarak kullanılır (Maile ve diğ., 2005).

2.2.3.Solventler

Solventler, boya bileşenlerini çözerek boyanın kolay uygulanmasını sağladığı için duvar boyalarında çok önemli bir rol oynar. Solventler ayrıca boyanın viskozitesini ve kuruma hızını kontrol etmeye yardımcı olur. Bir solventin seçimi, kullanılan boyanın tipine, boyanmakta olan alt tabakaya ve bitmiş boyanın arzu edilen performans özelliklerine bağlıdır. Boyalarda kullanılan solventler, su, alkoller, glikol eterler, ketonlar, esterler, aromatik hidrokarbonlar, klorlu solventler, hidrokarbon solventler, dimetilformamid ve propilen karbonat gibi farklı kategorilerde sınıflandırılabilir (Wang ve diğ., 2014).

Solvent seçimi, boya tipine, uygulama yöntemine ve nihai ürünün istenen özelliklerine bağlıdır. Su bazlı boyalar, düşük toksisiteleri, düşük VOC emisyonları ve suyla kolay temizlenmeleri nedeniyle giderek daha yaygın olarak üretilmektedir. Organik solventler ve biyositler, yüzey aktif maddeler, pigmentler, bağlayıcılar, madenler ve monomerler gibi çeşitli katkı maddeleri içerirler (Wieslanderve diğ., 1994). Su bazlı boyaların cilt ve göz tahrişine neden olma olasılığı solvent bazlı boyalara göre daha düşüktür (Wieslander ve diğ., 1994).

Solvent bazlı boyalar, petrol çözücüleri, toluen, ksilen, ketonlar, alkoller, esterler ve glikol eterler gibi organik solventler içerir (Steenland ve Palu, 1999; Wang ve diğ., 2014). Bu solventler böbrek fonksiyon bozukluğu, temas alerjisi, hematopoietik kanser, karaciğer kanseri ve zihinsel bozukluklar gibi sağlık sorunlarına neden olabilir (Steenland ve Palu, 1999). Solvent bazlı boyalar, su bazlı boyalardan daha dayanıklıdır ve daha iyi yapışma sağlar, bu durum onları metal yüzeyleri, ahşap işleri ve sert, uzun ömürlü bir yüzey gerektiren diğer yüzeyleri boyamak için uygun hale getirir. Bununla birlikte insanlar ve çevre üzerinde olumsuz sağlık etkileri yüksek düzeyde olan VOC yayılımına sebep olurlar (Wang ve diğ., 2014). Toluen gibi aromatik hidrokarbonlar genellikle boyalarda, verniklerde ve diğer ürünlerde solvent olarak kullanılır (Demir ve diğ., 2017). Toluen baş ağrısı, baş dönmesi, konfüzyon ve diğer nörolojik semptomlara neden olabilen bir nörotoksindir (Demir ve diğ., 2017). Aynı zamanda üreme için toksiktir ve fetüslerde ve bebeklerde gelişimsel sorunlara neden olabilir (Hojo ve diğ., 2003). Toluen, boyayı yüzeylerden çıkarmak için kullanılan boya tinerlerinin ana bileşenidir.

2.2.4.Katkı Malzemeleri

Boyalar, pigmentler, bağlayıcılar, solventler ve katkı maddeleri dahil olmak üzere çeşitli bileşenlerin karışımlarıdır (Osmond ve diğ., 2012). Katkı maddeleri, boyaların performansını artırmak ve reoloji, yüzey aktiflik, biyosidal aktivite, UV direnci ve renklendirme gibi spesifik özellikler sağlamak için kullanılırlar (Heilen, 2014; Osmond ve diğ., 2012).

Reoloji ajanları, boyaların viskozitesini ve akış davranışını kontrol etmek için kullanılır (Heilen, 2014). Yüzey aktif maddeler, boyanın yüzey gerilimini azaltmak, ıslatma ve yayma özelliklerini iyileştirmek için kullanılır (Heilen, 2014). Boyalı yüzeylerde ve ambalaj içindeyken mikroorganizmaların üremesini engellemek için biyositler kullanılmaktadır (Kaiser ve diğ., 2013). UV emiciler, boya filmini solmaya ve tebeşirlenmeye neden olabilen, UV ışığından korumak için kullanılır (Heilen, 2014; Osmond ve diğ., 2012).

Antioksidanlar, oksidasyon nedeniyle boya filminin bozulmasını önlemek için kullanılır. Kurutucular, alkid esaslı boyalarda bağlayıcı olan alkidin oksijen ile kürlenmesine yardımcı olur. Dağıtıcılar, pigmentleri stabilize etmek ve topaklanmalarını önlemek için kullanılır (Osmond ve diğ., 2012). Boyaların üretimi ve uygulanması sırasında köpük oluşumunu engellemek için köpük kesiciler kullanılmaktadır. Boya filminin yapışmasını ve dayanıklılığını artırmak için çapraz bağlayıcılar kullanılır. Boya filminin alev alabilirliğini azaltmak için alev geciktiriciler kullanılır. Islatıcı maddeler, alt tabakanın boya tarafından ıslanmasını iyileştirmek için kullanılmaktadır (Heilen, 2014; Osmond ve diğ. 2012).

2.2.4.1.Reoloji Değiştiriciler

Reoloji değiştiriciler, duvar boyalarının viskozitesini ve akışını kontrol eden katkı maddeleridir. Boyanın sarkmasını veya damlamasını önlemeye ve tesviye özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olurlar. Reoloji değiştiriciler hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın reoloji düzenleyiciler arasında selüloz türevleri, akrilik polimerler, poliüretan dispersiyonlar kullanılırlar (Heilen, 2014).

2.2.4.2.Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, duvar boyalarının yüzey gerilimini düşürmeye yardımcı olan katkı maddeleridir. Boyanın ıslanma özelliklerini ve boyanmakta olan yüzey üzerine eşit şekilde yayılma kabiliyetini geliştirirler. Yüzey aktif maddeler hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın yüzey aktif maddeler arasında iyonik olmayan, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler bulunur (Heilen, 2014).

2.2.4.3.Biyositler

Biyositler, duvar boyalarında bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların üremesini engelleyen katkı maddeleridir. Boyayı, renk bozulmasına ve kokulara neden olabilecek küf ve küf oluşumundan korumaya yardımcı olurlar. Biyositler hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın biyositler arasında izotiazolinonlar, karbamatlar ve piriyonlar bulunur (Vijay, 2015).

2.2.4.4.UV Emiciler

UV emiciler, duvar boyalarını UV radyasyonunun zararlı etkilerinden koruyan katkı maddeleridir. Boyanın güneş ışığına maruz kalması nedeniyle solmasını ve tebeşirlenmesini önlemeye yardımcı olurlar. UV emiciler hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın UV emiciler arasında benzotriazoller, benzofenonlar ve siyanoakrilatlar bulunur (Heilen, 2014).

2.2.4.5.Kurutucular

Kurutucular, duvar boyalarının kuruma süresini hızlandıran katkılardır. Boyanın yapışmasını ve sertliğini iyileştirmeye yardımcı olurlar. Kurutucular hem yağ bazlı hem de alkid bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın kurutucular arasında kobalt, manganez ve çinko bileşikleri bulunur (Hage ve diğ., 2016).

2.2.4.6.Dağıtıcılar

Dağıtıcılar, duvar boyalarında bulunan pigment ve dolgu maddelerinin dağılmasına yardımcı olan katkı maddeleridir. Boyanın renk gelişimini iyileştirir, pigment ve dolgu maddelerinin çökmesini önler. Dağıtıcılar hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda

kullanılır. Yaygın dağıtıcılar arasında polimerik yüzey aktif maddeler, karboksilatlar ve sülfonatlar bulunur (Heilen, 2014).

2.2.4.7.Köpük Kesiciler

Köpük kesiciler, duvar boyalarında köpük oluşumunu engelleyen katkılardır. Boyanın akıcılığını ve tesviye özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olurlar. Köpük kesiciler hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın köpük gidericiler arasında silikon yağları, mineral yağlar ve polietilen glikoller bulunur (Heilen, 2014).

2.2.4.8.Çapraz Bağlayıcılar

Çapraz bağlayıcılar, duvar boyalarının dayanıklılığını ve kimyasal direncini artırmaya yardımcı olan katkı maddeleridir. Boyanın yapışmasını ve sertliğini iyileştirmeye yardımcı olurlar. Çapraz bağlayıcılar hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın çapraz bağlayıcılar arasında izosiyanatlar, melaminler ve epoksiler bulunur (Vijay, 2015).

2.2.4.9.Alev Geciktiriciler

Alev geciktiriciler, duvar boyalarının yangına karşı direncini artıran katkılardır. Yangın durumunda alevlerin yayılmasını önlemeye yardımcı olurlar. Alev geciktiriciler hem su bazlı hem de solvent bazlı boyalarda kullanılır. Yaygın alev geciktiriciler arasında fosfor bileşikleri, halojenli bileşikler ve azot bileşikleri bulunur (Pestereva ve diğ., 2020). .

2.3.Pigmentler

Pigmentler, boyalara renk vermek için kullanılan maddelerdir. Dağıldıkları ortamda çözünmeyen ince öğütülmüş tozlardır. Pigmentler organik veya inorganik olabilir ve doğal veya sentetik olabilirler. İnorganik pigmentler tipik olarak ince bir toz haline getirilen minerallerdir, organik pigmentler ise tipik olarak petrolden veya diğer kaynaklardan elde edilir (Hu ve Hornbuckle, 2010). İnorganik bir pigment örneği, boyalarda beyaz bir pigment olarak yaygın olarak kullanılan çinko oksittir. Çinko oksit bu amaç için iyi bir seçimdir çünkü oldukça yansıtıcıdır ve iyi örtme gücüne sahiptir. Aynı zamanda nispeten ucuzdur ve toksik değildir (Van ve diğ., 2019).

Boyalarda yaygın olarak kullanılan bir diğer inorganik pigment titanyum dioksittir. Titanyum dioksit de beyaz bir pigmenttir, ancak çinko oksitten daha yüksek kırılma indisine sahiptir. Ayrıca çinko oksitten daha pahalıdır, ancak mükemmel örtücülük-opaklık gücü nedeniyle boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karlsson ve diğ., 2019). Organik pigmentler tipik olarak boyalarda parlak, canlı renkler oluşturmak için kullanılır. Bir organik pigment örneği, zerdeçal bitkisinden elde edilen parlak sarı bir pigment olan kurkumindir. Kurkumin yaygın olarak gıda boyasında kullanılır, ancak parlak sarı tonlar oluşturmak için boyalarda da kullanılabilir (Wang ve diğ., 2016). Boyalarda yaygın olarak kullanılan bir diğer organik pigment, Garcinia ağacının özünden elde edilen parlak turuncu bir pigment olan gamboge'dir. Gamboge oldukça şeffaftır, bu da sırlar ve diğer şeffaf uygulamalar için iyi bir seçim olmasını sağlar (Wang ve diğ., 2016). Bu yaygın pigmentlere ek olarak, boyalarda çeşitli amaçlarla kullanılan birçok başka pigment vardır. Örneğin, bazı pigmentler metalik efektler oluşturmak için kullanılırken diğerleri yanardönerlik veya floresans gibi özel efektler oluşturmak için kullanılır. Bazı pigmentler, metal yüzeyleri pastan ve diğer korozyon biçimlerinden korumaya yardımcı olabilecek korozyon önleyici özellikleri için de kullanılır (Roselli ve diğ., 2018).

Genel olarak, bir boyadaki pigment seçimi, istenen renge, opaklığa ve boyanın diğer özelliklerine bağlıdır. Çinko oksit ve titanyum dioksit gibi inorganik pigmentler mükemmel örtücülük güçleri ve dayanıklılıkları için yaygın olarak kullanılırken, kurkumin ve gamboge gibi organik pigmentler parlak, canlı renkleri için kullanılır. Diğer pigmentler, özel etkileri veya korozyon önleyici özellikleri için kullanılır. Belirli bir uygulama için doğru pigmentleri dikkatli bir şekilde seçerek, boya üreticileri hem güzel hem de işlevsel olan boyalar geliştirebilirler.

2.3.1.Organik Pigmentler

Organik pigmentler, 20. yüzyıldan itibaren boyalarda ve diğer sanat eserlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Snežzana ve diğ. 2007). Organik pigmentler, boyalar, kaplamalar, plastikler ve tekstiller dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir pigment türüdür. Organik bileşiklerden türetilirler ve yüksek renk güçleri ve parlaklıkları ile karakterize edilirler. Bununla birlikte, haslık özellikleri biraz değişkendir ve bu da belirli uygulamalarda kullanımlarını sınırlayabilir. Organik

pigmentler çok zengin bir renk paletine sahiptir ancak inorganik pigmentlerden daha pahalıdır ve UV'ye karşı daha az dayanıklıdır (Kovalenko ve Kotok, 2020). Tipik olarak bitkiler ve hayvanlar gibi doğal kaynaklardan elde edilirler veya organik bileşiklerden sentezlenirler. Organik pigmentler, azo, ftalosiyanin, kinakridon ve perilen pigmentlerini içerebilen kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılır (Tawiah ve diğ., 2022).

Organik pigmentlerin üretimi, sentez, saflaştırma ve öğütme dahil olmak üzere birkaç adım içerir. Organik pigmentlerin sentezi, kondensasyon, diazotizasyon ve oksidasyon gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Pigmentin renk ve haslık özelliklerini etkileyebilecek safsızlıkları gidermek için saflaştırma gereklidir. Öğütme, pigmentin parçacık boyutunu azaltmak için kullanılır, bu da renk gücünü ve dağılma özelliklerini geliştirebilir. Organik pigmentlerle ilgili ana zorluklardan biri, ışık, ısı ve kimyasallar gibi faktörlerden etkilenebilen haslık özellikleridir. Bu sorunu ele almak ve organik pigmentlerin dayanıklılığını artırmak için çeşitli kapsülleme teknikleri geliştirilmiştir. Boya ve kaplama gibi geleneksel uygulamalarda kullanımlarına ek olarak organik pigmentler, organik elektronik ve fotovoltaik gibi gelişmekte olan teknolojilerde de kullanılmaktadır. Örneğin ftalosiyanin pigmentleri, yüksek absorpsiyon katsayısı ve iyi yük taşıma özelliklerinden dolayı organik güneş pillerinde aktif madde olarak kullanılmaktadır (Chamoli ve diğ. 2021). Organik pigmentler, çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan önemli bir pigment sınıfıdır. Zengin renk paleti ve yüksek renk şiddeti sunarken haslık özellikleri değişken olabilir. Kapsülleme teknikleri ve kimyasal modifikasyon, organik pigmentlerin dayanıklılığını artırmak için kullanılabilir ve ayrıca organik elektronik ve fotovoltaik gibi gelişmekte olan teknolojilerde kullanım için araştırılmaktadır.

2.3.2.İnorganik Pigmentler

İnorganik pigmentler eski zamanlardan beri insanlar tarafından kullanılmaktadır ve günümüzde işleme veya uygulama sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalan malzemeleri renklendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler, kimyasal bileşimlerine göre organik veya inorganik olarak sınıflandırılır. Tipik olarak, organik pigmentler, kovalent bağa katılan karbon elementlerinin bileşiklerini içerirken, inorganik pigmentler, esas olarak, karbon bağları içermeyen metaller, metalik tuzlar ve

metaloid tuzlar gibi öğütülmüş minerallerden oluşur (Tawiah ve diğ., 2022). İnorganik pigmentler boyaların, yapı malzemelerinin, plastiklerin, emaye ve seramiğin vazgeçilmez bileşenleridir (Wang ve diğ., 2006). İnorganik pigmentlerin ton, renk saflığı, renklendirme gücü, şeffaflık ve örtme gücü dahil olmak üzere optik özellikleri, büyük ölçüde partikül boyutuna, şekline, boyut dağılımına, pigment hacim konsantrasyonuna ve bir dispersiyon ortamındaki dağılımına bağlıdır (Wang ve diğ., 2006).

İnorganik pigmentler, doğal kaynaklardan veya sentetik olarak üretilmiş bileşiklerden türetilen kimyasal bileşenlerdir. Renklendirme, kaplama ve koruyucu tabakalar gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılırlar (Shchukin ve Caruso, 2004). Titanyum dioksit en yaygın kullanılan inorganik pigmentlerden biridir. Titanyum dioksit beyaz renk vermek için kullanılır ve özellikle boya, kaplama, kozmetik, plastik ve kâğıt endüstrilerinde kullanılır. Titanyum dioksit, yüksek opaklığı ve güneş ışınlarına karşı direnci nedeniyle tercih edilmektedir (Shchukin ve Caruso, 2004).

Demir oksitler kahverengi, sarı, kırmızı ve siyah renklerde inorganik pigmentlerdir. Demir oksitler özellikle beton, seramik ve boya sanayinde kullanılmaktadır. Demir oksitler yüksek renk haslıkları nedeniyle tercih edilmektedir (Shchukin ve Caruso, 2004). Krom oksit yeşili, yeşil bir renk vermek için kullanılan inorganik bir pigmenttir. Özellikle seramik endüstrisinde kullanılmakta ve dayanıklılığının yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir (Jaswal ve diğ., 2014). Kobalt mavisi, mavi rengi vermek için kullanılan inorganik bir pigmenttir. Cam, seramik ve mürekkep sanayinde kullanılır. Kobalt mavisi yüksek renk haslığı nedeniyle tercih edilmektedir (Jaswal ve diğ., 2014). Zirkonyum ve bizmut oksitler beyaz rengi vermek için kullanılan inorganik pigmentlerdir. Özellikle seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Wang ve diğ., 2006).

2.3.2.1.Titanyum dioksit pigment

Titanyum dioksit, beyaz rengi vermek için kullanılan ve endüstride yaygın olarak kullanılan inorganik bir pigmenttir. Bu pigment boya, plastik, seramik, kozmetik ve gıda endüstrileri başta olmak üzere birçok farklı endüstriyel uygulamada tercih edilmektedir (Gázquez ve diğ. 2014). Titanyum dioksit, TiO_2 kimyasal formülüne sahip

bir bileşiktir ve doğal olarak bulunabilir veya sentetik olarak üretilebilir. Kristal yapıya ve yüksek kırılma indisine sahip olması onu yüksek beyazlık ve opaklık özellikleri nedeniyle tercih edilen bir pigment yapmaktadır (Van ve diğ., 2016). Titanyum dioksit ayrıca UV ışınlarına karşı direnci nedeniyle güneş kremlerinde ve diğer güneşten koruyucu ürünlerde kullanılmaktadır (Nischwitz ve Goenaga, 2012). Antibakteriyel özelliğinden dolayı bazı tıbbi cihaz ve malzemelerin üretiminde de kullanılmaktadır. Titanyum dioksit pigmentlerinin üretiminde farklı yöntemler kullanılabilmektedir. Sülfürik asit yöntemi, titanyum dioksitin sentetik üretimi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Klorür işlemi, daha yüksek saflıkta titanyum dioksit üretmek için kullanılır (Gázquez ve diğ., 2014).

2.3.2.2.Krom Oksit pigmentler

Krom oksit, yeşil rengi vermek için kullanılan ve endüstride yaygın olarak kullanılan inorganik bir pigmenttir. Bu pigment boya, seramik, cam, plastik, kozmetik ve gıda endüstrilerinde kullanılan birçok farklı malzemede kullanılmaktadır (Gomes ve diğ., 2017). Krom oksit pigmenti, Cr_2O_3 kimyasal formülüne sahip bir bileşik olup, doğal olarak bulunabilen veya sentetik olarak üretilebilen bir pigmenttir. Krom oksit pigmenti, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, çevre dostu ve hafif hasarlara karşı dayanıklı olduğundan özellikle dış cephe boyalarında tercih edilmektedir (Gomes ve diğ., 2017). Krom oksit özellikle seramik endüstrisinde kullanılan bir pigmenttir. Seramiklerin çoğu yüksek sıcaklıklarda pişirildiği için krom oksit gibi yüksek sıcaklıklara dayanıklı pigmentlerin kullanılması gerekmektedir. Krom oksit, çevre için olumsuz etkilere neden olabilecek bazı toksik kimyasallar içerebilir. Bu nedenle, krom oksit pigmentlerinin kullanımı ve üretimi, çevresel etkileri en aza indirmek için uygun prosedürlere tabi tutulmalıdır (Gomes ve diğ., 2017).

2.3.2.3.Zirkonyum ve Bizmut Oksitler

Zirkonyum oksit ve bizmut oksit endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan inorganik pigmentlerdir. Bu pigmentler boya, seramik, cam, plastik, kozmetik ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kohno ve diğ., 1997). Zirkonyum oksit, ZrO_2 kimyasal formülüne sahip bir bileşiktir. Bu pigment yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı dirençli olduğundan özellikle seramik ve cam endüstrisinde tercih

edilmektedir. Zirkonyum oksit, yüksek sıcaklıklarda ışık geçirgenliği nedeniyle ısı yalıtımında da kullanılabilir. Bizmut oksit, Bi_2O_3 kimyasal formülüne sahip bir bileşiktir. Bu pigment esas olarak boya ve seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bizmut oksit renklendirici olarak kullanıldığında farklı renkler vermekte, diğer pigmentlerle birlikte kullanıldığında ise farklı renk tonları oluşabilmektedir. Her iki pigment de insan sağlığına zararlı olabilir ve çevresel etkilere neden olabilir. Bu nedenle bu pigmentlerin kullanımı ve üretimi uygun prosedürlere tabi tutulmalıdır (Kohno ve diğ., 1997).

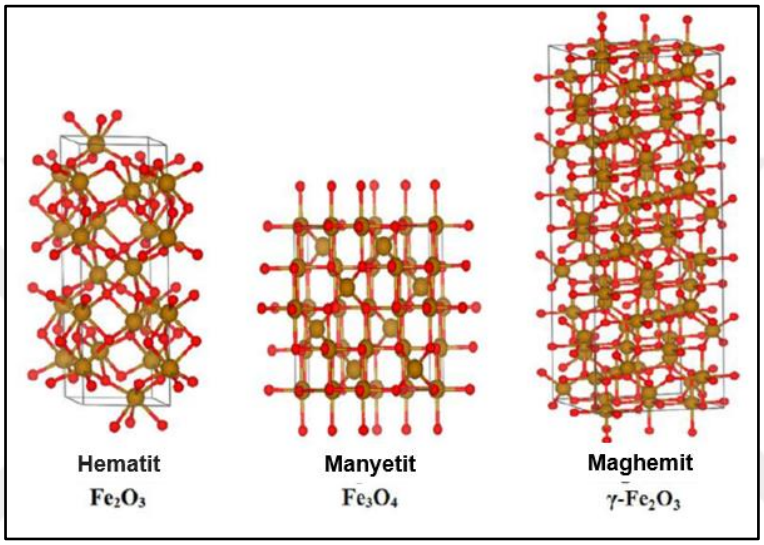
2.3.2.4.Demiroksit pigmentler

Demir oksit pigmentleri, inşaat malzemeleri, kaplamalar, kauçuk, plastik ve boya dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir inorganik pigment grubudur. Demir oksit pigmentlerinin en önemli temsilcileri demir oksit sarı (α-FeOOH), demir oksit kırmızı (α-Fe_2O_3) ve demir oksit siyahtır (Fe_3O_4) (Pfaff, 2021). Bu pigmentler, güçlü renklendirme özellikleriyle bilinir ve çeşitli malzemelere renk vermek için kullanılır. Demir oksit pigmentlerinin rengi, tane boyutu, demir oksit mineralleri, organik madde ve karbonat içeriği gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu faktörler arasında ince taneli demir oksit mineralleri, özellikle hematit, lös-paleosol dizilimlerindeki başlıca pigment ajanıdır (Yang ve Ding, 2003). Bununla birlikte, demir oksit sarı pigmentleri, özellikle iğne FeOOH, polariteleri ve hidrofilik özelliklerinden dolayı organik ortamlarda dağılmaları ve ıslanmaları zordur (Xu ve diğ., 2021). Demir oksit sarı pigmentlerinin organik solventlerdeki dağılımını iyileştirmek için yüzey modifikasyon teknikleri geliştirilmiştir (Xu ve diğ., 2020, 2021).

Demir oksit pigmentleri ayrıca ısıl dirençleriyle de bilinir. Bununla birlikte, sıradan demir oksit sarı pigmentleri 177°C'de yapısındaki suyu kaybetmeye başlar ve 270–320°C'de demir kırmızısı Fe_2O_3 olmak üzere dehidre olmaya devam eder, böylece demir oksit sarısının rengini değiştirir ve yüksek sıcaklık koşullarında uygulamasını etkiler (Xu ve diğ., 2020). Demir oksit sarı pigmentlerin ısıl direncini arttırmak için yüzey modifikasyon teknikleri geliştirilmiştir (Xu ve diğ., 2020).

Demir oksit pigmentleri tarih öncesi çağlardan beri pigment olarak kullanılmaktadır. Eski seramiklerde demir oksit pigmentlerinin izleri bulunmuştur, bu da bunların erken

insan toplumlarında pigment olarak kullanıldığını göstermektedir (Van, 2001). Demir oksit pigmentleri sadece renklendirme özelliğinden dolayı değil aynı zamanda manyetik özelliğinden dolayı da kullanılmaktadır. Manyetit Fe_3O_4 gibi demir oksit pigmentleri, mıknatıslanma özellikleriyle bilinirler (Van, 2001). Oda sıcaklığında, demir oksitlerin normal stokiyometrik biçimleri manyetit Fe_3O_4, maghemit γ-Fe_2O_3 ve hematit, -Fe_2O_3'tür; ayrıca hidroksit oluştururlar (Aronniemi ve diğ. 2004). Demir oksit pigmentlerine ait kristal yapıları Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5.Demir oksitlerin kristal yapıları (Kuchma ve diğ., 2018)

Demir oksit pigmentleri, güçlü renklendirme ve manyetik özelliklerinden dolayı çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta olan inorganik pigmentlerdir. Demir oksit pigmentlerinin en önemli temsilcileri demir oksit sarı, demir oksit kırmızı ve demir oksit siyahtır. Bu pigmentler, güçlü renklendirmeleri ve manyetik özellikleri ile bilinir. Demir oksit pigmentlerinin rengi, tane boyutu, demir oksit mineralleri, organik madde ve karbonat içeriği gibi çeşitli faktörlerden etkilenir.

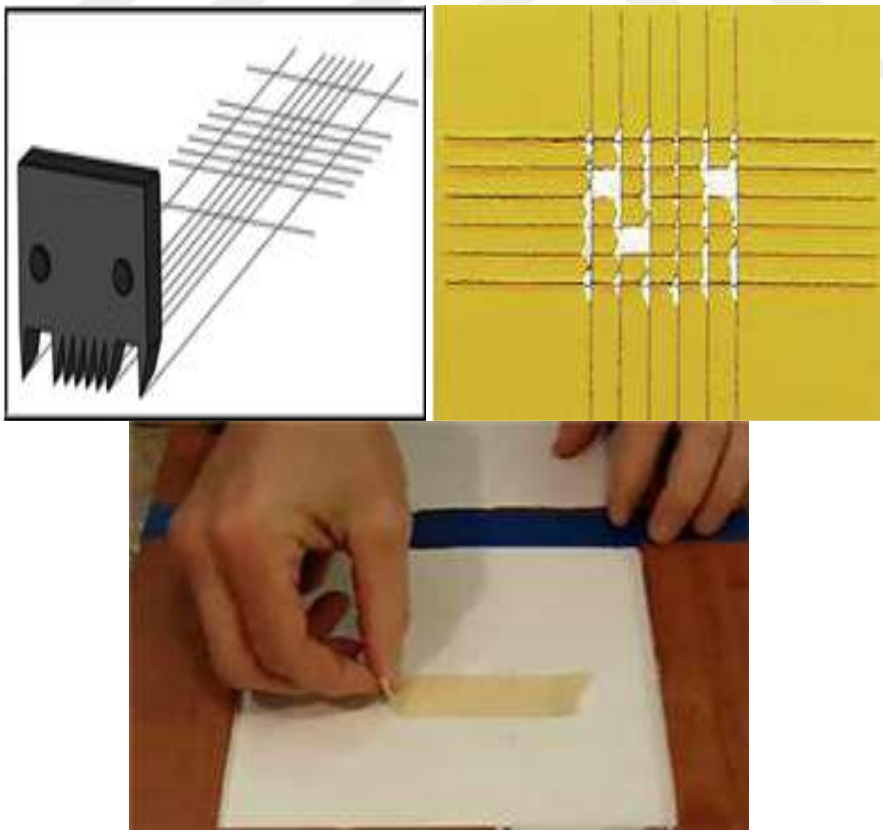
2.4.Boya Performans Testleri

Boya performans testleri, boya ve kaplama ürünlerinin çeşitli özelliklerini değerlendirmek için kullanılır. Bu özellikler genellikle mekanik, kimyasal ve optik özellikler olup, boya ve kaplama ürünlerinin uygulama sonrası performansını belirlemek için önemlidir (Schulz, 2009). Boya performans testleri, bir boya veya kaplamanın kalitesini ve kullanım ömrünü belirlemek için gereklidir. Bu testler, boya ve

kaplama üreticileri, mimarlar ve inşaat mühendisleri gibi profesyonellerin, belirli bir uygulama için en uygun boya ve kaplama ürününü seçmelerine yardımcı olur.

2.4.1.Yapışma Testi

Cross-cut testi, boyanın yapışma kalitesini belirlemek için yapılan bir testtir. Bu test, boyanın bir yüzeye uygulandıktan sonra, keskin bir bıçak veya testere ile kesikler oluşturulması, çizilen yüzeye bant yapıştırılması ve bantın çekilmesi aşamalarını içerir. Bu kesikler, boyanın yüzeyden ayrılma riskini belirlemek için yapılır. Bu test, yüzeyin boya tutma kapasitesini ve boyanın kalitesini belirlemek için çok önemlidir. Cross-cut testi, ASTM D3359 standardı altında yer alır ve endüstride yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu test, yüzeye boyanın yapışmasının uygunluğunu belirlemek için uygulanır ve yapılan test ile sertleşmiş boyanın tutunma kapasitesi değerlendirilir. Bu test, yüzeyin hazırlığı, boyama teknikleri ve boya kalitesi hakkında değerli bilgiler sağlayabilir (Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu, 2017). Cross-cut test metoduna ait görseller Şekil 2.6.'da verilmiştir.



Şekil 2.6.Cross-cut cihazı(a), boyanın kafes biçiminde çizilmesi(b) ve bant ile çekilmesi(c)(URL-2)

2.4.2.Çizilme Dayanımı Testi

Çizilme dayanımı testi, bir yüzeyde boyanın veya kaplamanın dayanıklılığını belirlemek için kullanılan bir testtir. Bu test, yüzeyin çizilme ve sürtünme direncini ölçmek için yapılır. Öncelikle, bir çizici veya ağırlıklı bir sürücü kullanılarak yüzey çizilir veya sürtünür ve sonrasında hasar derecesi değerlendirilir. Yüzeyin dayanıklılığını değerlendirmek ve boyama veya kaplama işlemlerinin doğru şekilde yapıldığından emin olmak için kullanılır. Çizilme dayanımı testi, endüstri standardı ASTM D2197 altında yer almaktadır ve genellikle boya, vernik, kaplama, metal ve plastik yüzeylerin dayanıklılığını belirlemek için kullanılır (Koleske, 2012)

2.4.3.Sertlik Testi

Sertlik testi, boyaların ve kaplamaların yüzey sertliğinin ölçülmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu test, bir malzemenin yüzey sertliği hakkında bilgi verir ve aşınma direncini tahmin etmeye yardımcı olur. Boyaların ve kaplamaların sertliği, uygulandığı yüzeyin dayanıklılığını ve dayanımı etkiler. Sertlik testi, kaplamaların yüzeylerindeki çiziklerin, çentiklerin, aşınmaların ve diğer hasarların etkisini ölçmek için kullanılır. Sertlik testleri çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bunlardan en yaygın olanı, bir sertlik çubuğunun kaplama yüzeyine uygulanmasıdır. Bu çubuk, genellikle çelik veya elmas malzemelerden yapılmıştır ve belirli bir yük altında yüzeyde ileri-geri hareket ettirilir. Bu işlem sırasında, çubuk üzerindeki şekil değişiklikleri ölçülür ve kaplamanın sertliği belirlenir(Streitberger ve Goldschmidt, 2018). Sertlik testi yöntemleri, kaplamanın tipine, kalınlığına, yüzey yapısına ve kullanım amaçlarına göre değişebilir. Örneğin, bir oto boyasının sertlik testi, bir mobilya boyasının sertlik testinden farklı olabilir. Bu nedenle, sertlik testi yöntemi seçerken, kaplamanın özelliklerine uygun bir yöntem seçmek önemlidir. Sertlik testleri, kaplamaların yüzeylerindeki hasarların belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Sertlik testi sonuçları, kaplama kalitesini değerlendirmek ve kalite kontrol işlemlerinde kullanılmak üzere endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılır (Koleske, 2012). Örneğin ASTM D3363, "Pencil Test" olarak da bilinen "Film Sertliği için Kurşun Kalem Testi" standardıdır (bkz Şekil 2.8). Bu test yöntemi, bir boya, vernik veya kaplama filminin yüzey sertliğini belirlemek için kullanılır.



Şekil 2.7.ASTM D3363 Kalem sertliği testi için kullanılan aparatı (Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu, 2022)

2.4.4.Solma Dayanımı Testi

Boya ve kaplamaların dış mekân koşullarına dayanıklılığını ölçmek için solma dayanımı testleri kullanılır. Bu testler, boyanın veya kaplamanın renk değişimini ölçer ve ürünün hava koşullarına ne kadar dayanıklı olduğunu belirler. Solma dayanımı testleri, ürünün yaşlanma sürecini taklit eden laboratuvar koşullarında yapılır ve sonuçlar, ürünün gerçek dünya koşullarında ne kadar dayanıklı olacağını tahmin etmede yardımcı olur. Solma dayanımı testleri, çeşitli faktörlere maruz kalan boyalar ve kaplamalar için standartlar ve prosedürler belirler. Bu faktörler arasında güneş ışığı, ısı, neme maruz kalma ve kimyasallar bulunur. Bu faktörlerin her biri, ürünün farklı bir özelliğini test eder. Örneğin, güneş ışığına maruz kalma testi, ürünün UV ışınlarına ne kadar dayanıklı olduğunu ölçer. Neme maruz kalma testi ise ürünün nemli koşullarda ne kadar dayanıklı olduğunu ölçer. Solma dayanımı testleri, genellikle ASTM veya ISO standartlarına göre yapılır (Koleske, 2012; Schulz, 2009).

Bu standartlar, test yöntemlerinin ve prosedürlerinin standardize edilmesini sağlar. ASTM D2244, "Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates," güneş ışığına maruz kalma sonrası renk değişimini ölçmek için kullanılır. ASTM D4587, "Standard Practice for Fluorescent UV-Condensation Exposures of Paint and Related Coatings," güneş ışığına maruz kalma testi için kullanılır. Şekil 2.8.'de hızlandırılmış iklimlendirme test cihazı

verilmiştir. ISO 11507, "Paints and varnishes – Exposure of coatings to artificial weathering – Exposure to fluorescent UV lamps and Water," ise boyaların ve kaplamaların hava koşullarına dayanıklılığını ölçmek için kullanılır (Dao ve diğ., 2021; Joseph, 2012).



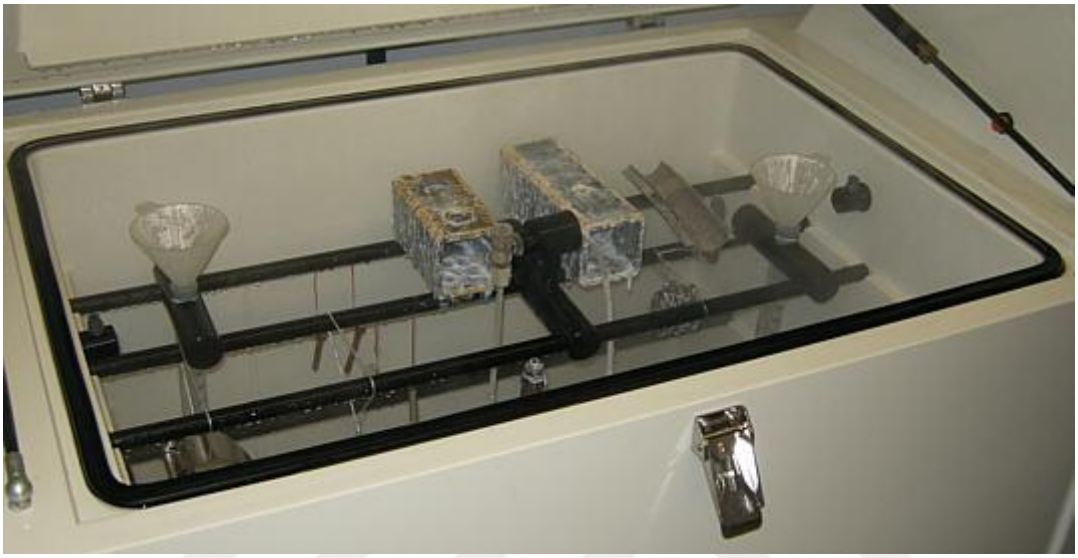
Şekil 2.8. Hızlandırılmış iklimlendirme test cihazı, ASTM D4587 için kullanılmaktadır (URL-3).

Solma dayanımı testleri, boyalar ve kaplamalar için önemli bir test yöntemidir. Bu testler, ürünlerin gerçek dünya koşullarında ne kadar dayanıklı olacağını öngörmeye yardımcı olur ve müşterilere ürünlerin kalitesi hakkında bilgi sağlar. Standartlaştırılmış test yöntemleri kullanarak, sonuçlar daha güvenilir ve karşılaştırılabilir hale getirilir.

2.4.5.Korozyon Testi

Korozyon, bir metalin kimyasal veya elektrokimyasal etkileşimi sonucu yüzeyinde oluşan bozulmadır. Bu durum, metalin dayanıklılığını ve ömrünü azaltabilir. Bu nedenle, kaplama veya boyama işlemleri sırasında korozif ortamlara maruz kalabilecek metal yüzeylerin korunması önemlidir. Bu amaçla, korozif ortamlarda boyanın veya kaplamanın performansını değerlendirmek için birçok farklı korozyon testi geliştirilmiştir. Birçok farklı korozyon testi yöntemi vardır, ancak en yaygın olanları tuz sprey testi (salt spray test), Kesternich testi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi

(EIS) ve sülfür dioksit testidir. Tuz sprey testi, kaplamaların veya boyaların tuzlu bir sisle muamele edilmesiyle gerçekleştirilir (Chigondo ve Chigondo, 2016). Bu test, kaplamaların veya boyaların sıçrama, kabarma, soyulma, çatlama veya delaminasyon gibi korozif hasarlara karşı dayanıklılığını ölçer. Şekil 2.9.'da tuz sisi testi gösterilmektedir.



Şekil 2.9.Çeşitli metalik bileşenlerin tuz sisi testi (URL-4)

Kesternich testi, sülfür dioksit ve nem içeren bir ortamda gerçekleştirilir ve kaplamaların veya boyaların kimyasal ve mekanik dayanıklılığını ölçer. EIS testi, kaplamaların veya boyaların yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonları ölçer ve korozif hasarın gelişimini izler (Chigondo ve Chigondo, 2016). Sülfür dioksit testi, sülfür dioksit içeren bir ortamda gerçekleştirilir ve kaplamaların veya boyaların korozif ortamlara dayanıklılığını ölçer (Chigondo ve Chigondo, 2016). Bu testler, kaplama veya boyama işlemlerinin sonuçlarının uzun vadeli performansı hakkında bilgi sağlar. Kaplamalar veya boyalar, koruyucu bir bariyer görevi görmeleri nedeniyle, metal yüzeylere uygulandıklarında, bu yüzeyleri koruyarak dayanıklılıklarını arttırırlar. Ancak, kaplama veya boyama işlemi sırasında hatalar meydana gelebilir veya kaplama malzemeleri düşük kaliteli veya uygun olmayabilir, bu durumda kaplama veya boyama işleminin yeterli koruma sağlamaması gibi sonuçlar ortaya çıkabilir. Bu nedenle, korozif ortamlarda kaplamaların veya boyaların performansını değerlendirmek için uygun test yöntemlerinin kullanılması önemlidir.

2.4.6.Depolama Stabilitesi

Yaş boya ambalajlarının depolama stabilitesi, ürünlerin kalitesinin korunması için son derece önemlidir. Bu nedenle, yaş boyanın ambalaj içinde depolama stabilitesini değerlendirmek için çeşitli standart testler kullanılır. Ürünlerin depolanması ve taşınması sırasında, ambalaj ürünleri çevresel etkilere karşı korur. Bu nedenle, yaş boya üreticileri ve kullanıcıları, ürünlerinin ambalajlarının performansını değerlendirmek için çeşitli testler kullanırlar.

Yaygın kullanılan test yöntemi ASTM D1849-95 standartıdır (Koleske, 2012; Soleimani ve diğ., 2021). ASTM D1849-95 standardı, boyaların depolama koşullarına bağlı bozulma risklerini değerlendirmek için kullanılan bir test yöntemidir. Bu test yöntemi, boya örneklerinin bir aylık süre boyunca belirli bir sıcaklıkta (52 °C) tutulması ile gerçekleştirilir (Koleske, 2012). Bu süre boyunca, boyaların faz ayrışması gibi depolama koşullarına bağlı değişiklikler olup olmadığı gözlemlenir. Bu test yöntemi, boyaların depolama stabilitesini değerlendirmek için önemlidir, çünkü faz ayrışması, boyanın performansını ve kalitesini etkileyebilir. Yaş boya ambalajlarının depolama stabilite testleri, boyaların kalitesini koruma kabiliyetlerini ölçmek için önemlidir. Yaş boya üreticilerinin ambalaj malzemelerinin performansını değerlendirmelerine ve müşterilere ürünlerin raf ömrü hakkında doğru bilgi vermelerine yardımcı olur. Yaş boya ambalajlarının depolama stabilitesi, ürünlerin kalitesini korumak için son derece önemlidir (Koleske, 2012; Soleimani ve diğ., 2021).

2.4.7.Örtücülük-Opasite

Boya veya kaplamaların örtücülüğü, yüzeydeki renk ve desenleri gizlemek için kullanılır. Özellikle duvar boyalarında kullanılan örtücülük, pigment miktarına bağlı olarak değişebilir ve yüzeyin örtücülük değeri, uygulama yöntemi ve yüzey hazırlığı gibi faktörlere bağlı olarak farklılık gösterebilir. Örtücülük testi, boyanın kalitesini ve performansını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir test yöntemidir. Bu test, kaplanan yüzeyin renginin ve deseninin ne kadar iyi gizlendiğini ölçer.

Örtücülük testleri, iki farklı yüzey üzerine aynı miktarda boya veya kaplama uygulayarak yapılır. Bir yüzey beyaz ve diğeri siyahdır (Koleske, 2012). Örtücülük

değeri, beyaz yüzeydeki kaplama veya boya kalınlığının siyah yüzeydeki kaplama veya boya kalınlığına oranı olarak hesaplanır. ASTM D2805-19 "Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry" ve ISO 6504-3 "Paints and varnishes - Determination of hiding power - Part 3: Determination of contrast ratio (opacity) of light-coloured paints at a fixed spreading rate" gibi standartlar örtücülük testleri için kabul edilmiş yöntemlerdir (Chang, 1999; Koleske, 2012; Meints ve diğ., 2017).

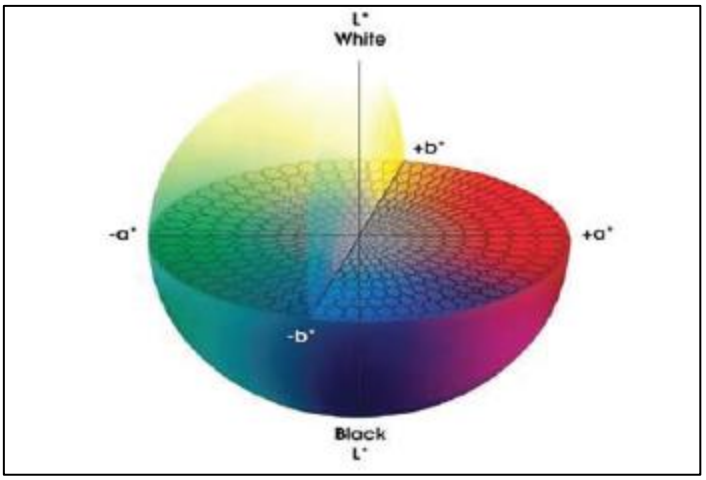
Bu standartlar, testin nasıl yapılacağını ve ölçümlerin nasıl gerçekletirileceğini ayrıntılı olarak açıklar. Örtücülük testi, boyanın ve kaplamanın kalitesini belirlemede önemli bir rol oynar. Örtücülük, kaplama veya boyanın performansını etkileyebilecek birçok faktöre bağlı olduğundan, üreticilerin ürünlerini bu test yöntemleriyle düzenli olarak kontrol etmeleri önemlidir (Koleske, 2012).

2.4.8.Renk Ölçümü

Renk, boyalar ve kaplamalar için önemli bir özelliktir. Boyaların ve kaplamaların renkleri üretim sürecinde kontrol edilmelidir. Bu nedenle, renk tayini veya ölçümü için farklı test yöntemleri kullanılmaktadır. Renk ölçümü yapmak için, öncelikle referans olarak bir standart belirlenir. Daha sonra, ölçülen numune standartla karşılaştırılır ve farklılıklar belirlenir. Bu farklılıklar, malzemenin rengini tanımlayan renk uzayı (CIE Lab*) kullanılarak ifade edilir (Mcguire, 2019). CIE Lab* Renk Sistemi 1931 yılında CIE (Commission Internationale del'Eclairage: Uluslararası Aydınlatma Kurumu) tarafından geliştirilmiş olup renk ile ilgili araştırmalarda en sık kullanılan renk modellerinden biridir (Koleske, 2012). Renk üç boyut ile ifade edilir: L*: Rengin parlaklığı (0: Siyah, 100: Beyaz), a*: Kırmızılık Yeşillik, b*: Sarılık Mavilik (Şekil 8). Bu renk sisteminde iki nesnenin renk farkını (ΔE) tek bir değerle ifade etmek için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \qquad (2.1)$$

Bu eşitlikte; ΔL*=İki nesnenin L* değerleri arası farkı, Δa*=İki nesnenin a* değerleri arası farkı ve Δb*=İki nesnenin b* değerleri arası farkı ifade eder (Koleske, 2012; Meints ve diğ., 2017). Şekil 2.10.'da CIE Lab* ait renk uzayı gösterilmektedir.



Şekil 2.10.CIE Lab* ait renk uzayı (URL-5)

2.5.UV Dayanımı

Ultraviyole (UV) radyasyon, görünür ışıktan daha kısa ancak X-ışınlarından daha uzun dalga boyuna sahip bir elektromanyetik radyasyon türüdür. Boya ve kaplamaların UV direnci, dayanıklılıklarını ve uzun ömürlerini belirlemede önemli bir faktördür. UV radyasyonu, kaplamanın fotokimyasal bozulmasına, tebeşirlenmeye, çatlamaya ve rengin solmasına neden olabilir. UV ile kürlenebilen kaplamaların kullanımı, çevresel sürdürülebilirlikleri, ekonomik fizibiliteleri ve düzgün görünümleri nedeniyle giderek daha yaygın kullanım haline gelmiştir (Choi ve diğ., 2023). UV radyasyonu, dalga boylarına göre üç kategoriye ayrılır: UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) ve UV-C (100-280 nm) (Schramkó ve diğ., 2022). Dünya yüzeyine ulaşan UV radyasyonunun en büyük miktarı UV-A radyasyonu iken, UV-B'nin çoğu ve UV-C'nin tamamı stratosferik ozon tabakası tarafından emilir (Schramkó ve diğ., 2022).

UV radyasyonu, moleküllerdeki kimyasal bağları parçalayarak boyalar da dahil olmak üzere malzemelere zarar verebilir. Bu, renk bozulmasına, tebeşirlenmeye, çatlamaya ve parlaklık kaybına neden olabilir. Bu nedenle boyaların UV dayanımının artırılması, dayanıklı ve uzun ömürlü olmaları açısından önemlidir. Boyaların UV direncini artırmanın bir yöntemi, UV emiciler veya dengeleyiciler eklemektir. UV emiciler, UV radyasyonunu absorbe eden ve ısıya dönüştüren bileşikler iken, UV stabilizatörleri, UV radyasyonu tarafından üretilen serbest radikalleri yakalayarak polimer matrisinin bozulmasını önleyen bileşiklerdir (Middleton ve Teramura, 1994). Diğer bir yöntem ise titanyum dioksit (TiO_2) gibi UV direnci yüksek pigmentlerin kullanılmasıdır. Bununla

birlikte, bu yöntemlerin etkinliği, boya türü, UV absorblayıcının türü ve konsantrasyonu ve maruz kalma koşulları gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Örneğin, TiO_2'in pigment-TiO_2 veya nano-TiO_2 içeren boyalardan hava koşullarına bağlı olarak salınması, potansiyel çevresel maruziyeti etkileyebilir (Al-Kattan ve diğ., 2013). Ayrıca, farklı polimerlerin UV radyasyonuna duyarlılığı değişebilir. Örneğin, literatürde bulunan çalışmalarda yağlı boyanın bozunması, farklı formülasyonların bozunmasını ayırt edebilen ATR-IR ve AFM-IR kullanılarak araştırılmıştır (Morsch ve diğ., 2017). Pigmentlerin ve yaşlanma durumunun polivinil asetat (PVAc) boya numunelerinin bozunması üzerindeki etkileri de GC/MS kullanılarak yapılan bir çalışmada gösterilmiştir (Wei ve diğ., 2012). Ek olarak, nano-Al_2O_3 gibi nanopartiküllerin kullanımı, UV radyasyonunu emerek ve polimeri fotokimyasal bozulmadan koruyarak organik olarak bağlı bir sistemin dayanıklılığını artırabilir (Dhoke ve diğ., 2009). Bununla birlikte, hava koşullarına maruz bırakma yöntemlerinin akrilik boyaların bozunması üzerindeki etkisi, UV radyasyonuna karşı polimerik yapıların duyarlılığı bulunmaktadır (Cogulet ve diğ., 2019).

UV radyasyonu, ahşap gibi boya dışındaki malzemelerin de bozulmasına neden olabilir. Işığa maruz kalma, renk değişimine ve mekanik özelliklerde kayba yol açan ahşabın bozulmasının ana nedenidir (Mattonai ve diğ., 2019). UV radyasyonu moleküllerdeki kimyasal bağları parçalayarak boyalar da dahil olmak üzere malzemelere zarar verebilir. Boyaların UV dayanımını arttırmak için UV soğurucu veya stabilizatör ilavesi, UV dayanımı yüksek pigmentlerin kullanılması gibi yöntemler kullanılabilir. Bununla birlikte, bu yöntemlerin etkinliği çeşitli faktörlere bağlıdır ve farklı polimerlerin UV radyasyonuna duyarlılığı değişebilir.

2.6.Reoloji

Reoloji, maddenin, özellikle sıvıların ve yumuşak katıların akışının ve deformasyonunun incelenmesidir (Mewis ve Wagner, 2011). Boya, polimer, gıda ve ilaç gibi ürünlerin formülasyonunda önemli bir çalışma alanıdır. Reoloji, ürünün depolama, uygulama ve akış özelliklerini etkilediği için boya ve kaplamaların formülasyonunda özellikle önemlidir (Eley, 2019; Mewis ve Wagner, 2011). Kayma hızı, boyaların reolojik özelliklerini anlamak için önemli bir parametredir. Kayma hızı, bir malzemenin şekil değiştirmesi sırasında ne kadar hızlı akacağını gösterir. Düşük,

orta ve yüksek kayma hızları, boyaların farklı uygulama alanlarına ve performans gereksinimlerine uyum sağlamasına yardımcı olur (Mezger, 2020). Düşük kayma hızı, boyaların viskozitesini ve elastisitesini etkileyen bir faktördür. Düşük kayma hızlarında, boyalar daha yavaş akar ve daha yüksek viskoziteye sahiptir. Bu, boyaların düzgün bir şekilde uygulanmasını sağlar ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek için önemlidir. Düşük kayma hızları ayrıca boyaların yapışma özelliklerini de etkiler. Boyalar, düşük kayma hızlarında daha iyi yapışma ve tutunma sağlar.

Orta kayma hızları, boyaların akış özelliklerini dengeleyen bir noktadır. Orta kayma hızlarında, boyalar akışkanlık ve viskozite arasında bir denge oluşturur. Bu, boyaların kolayca uygulanabilir ve yayılabilir olmasını sağlar. Orta kayma hızları, boyaların genel performansını ve kullanım kolaylığını etkiler. Yüksek kayma hızları ise boyaların akışkanlık özelliklerini etkiler. Yüksek kayma hızlarında, boyalar daha hızlı akar ve daha düşük viskoziteye sahiptir (Mezger, 2020). Bu durum, boyaların hızlı kurumasına ve yayılmasına neden olur. Yüksek kayma hızları, boyaların kaplama işlemlerinde verimliliği artırır ve daha hızlı sonuçlar elde etmeyi sağlar. Kayma hızlarının önemi, boyaların farklı uygulama alanlarındaki performans gereksinimlerine nasıl uyum sağlamalarını göstermesi ile açıklanabilir. Örneğin, otomotiv sektöründe kullanılan boyaların düşük kayma hızlarında iyi yapışma özelliklerine sahip olması önemlidir. Buna karşılık, endüstriyel boya uygulamalarında yüksek kayma hızları daha hızlı kuruma ve kaplama süreçleri elde edilmesine neden olur (Mezger, 2020; Streitberger ve Goldschmidt, 2018).

Boyanın reolojisi, formülasyonda kullanılan reoloji modifiye edicilerin tipi ve konsantrasyonundan etkilenir (Chatterjee ve diğ., 2017; Ginzburg ve diğ., 2018). Boya endüstrisinde kullanılan reoloji ajanları arasında hidroksi-etil selüloz (Hydroxy Ethyl Cellulose- HEC), hidroksi-etil üre (Hydroxy Ethyl Urethra- HEUR) ve benzeri selülozik kimyasallar yer alır. Bu kimyasallar, boyaların reolojik özelliklerini kontrol eder ve boyaların akışkanlığını, stabilitesini ve uygulanabilirliğini iyileştirir. Ayrıca, bu kimyasallar, boyaların yapışkanlığını, örtücülüğünü ve filmin mekanik dayanıklılığını artırır. Boya endüstrisi, çeşitli reoloji ajanları kullanarak boya üretimini optimize etmektedir. Reoloji ajanları, boyaların reolojisini ve viskozitesini kontrol etmek için kullanılan kimyasal bileşenlerdir. Boyaların reolojisi, viskozitesi, akışkanlığı ve kıvamı,

uygulama kolaylığı ve son ürünün kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Reoloji ajanları genellikle doğal veya sentetik polimerler, yüzey aktif maddeler, çapraz bağlayıcılar ve mineral katkı maddeler gibi birçok farklı bileşenden oluşur. Bu kimyasallar, boya üreticilerine farklı seçenekler sunar ve boyaların farklı yüzeylere uygulanmasını mümkün kılar. Reoloji ajanları iki ana gruba ayrılabilir: sıvı reoloji ve katı reoloji kimyasalları.

Sıvı reoloji kimyasalları, boyalara viskozite, akışkanlık ve kıvam kazandırmak için, katı reoloji kimyasalları ise boyalarda pigment dağılımını arttırmak için kullanılır (Mewis ve Wagner, 2011). HEC, selülozdan elde edilen bir reoloji maddesidir. Boyalarda kıvamı arttırmak ve akışkanlığı kontrol etmek için kullanılır. HEC ayrıca yüksek solvent kararlılığına sahiptir ve sıcaklığa duyarlıdır (Bieleman, 2002). Hidroksipropil metil selüloz (Hydroxy Propyl Methyl Cellulose- HPMC), selülozdan elde edilen bir reoloji maddesidir. HPMC, suya ve solventlere karşı yüksek kararlılığa sahiptir ve sıcaklığa duyarlıdır (Bieleman, 2002). HEUR, üretra ve etilen oksitten sentezlenen bir reoloji maddesidir. HEUR yüksek solvent kararlılığına sahip ve suya dayanıklıdır. Akrilik Sabunlaştırılmış Etilen Kopolimer (ASE), akrilik asit ve etilen oksit gibi bileşenlerden sentezlenmiş bir reoloji maddesidir. ASE oldukça kararlıdır ve suya ve solventlere karşı dirençlidir (Mewis ve Wagner, 2011). PAA, akrilik asitten sentezlenmiş bir reoloji maddesidir. PAA, yüksek solvent kararlılığına sahiptir ve suya dayanıklıdır (Mewis ve Wagner, 2011). Selüloz Eterler, selülozdan sentezlenen ve reaksiyondan sonra etilen oksit veya propilen oksit ile modifiye edilen reoloji ajanlarıdır. Selüloz eterler suya ve solventlere karşı yüksek kararlılığa sahiptir ve sıcaklığa duyarlıdır (Costa ve diğ., 2019). Poliüretan (Polimer Üre), poliüretan, izosiyanat ve poliol gibi bileşenlerin reaksiyonu sonucu sentezlenen bir reoloji maddesidir. Poliüretan oldukça kararlıdır ve suya ve solventlere karşı dirençlidir (Goossens ve diğ., 2002).

Organik Bentonit, doğal bentonitin organik modifikasyonu ile elde edilen bir reoloji kimyasalıdır. Boyalarda pigment dağılımını arttırmak ve akışkanlığı kontrol etmek için kullanılır. Organik bentonit, suya ve solventlere karşı yüksek kararlılık ve dirence sahiptir (De Paiva ve diğ., 2008). Silika, boyalarda viskoziteyi kontrol etmek ve

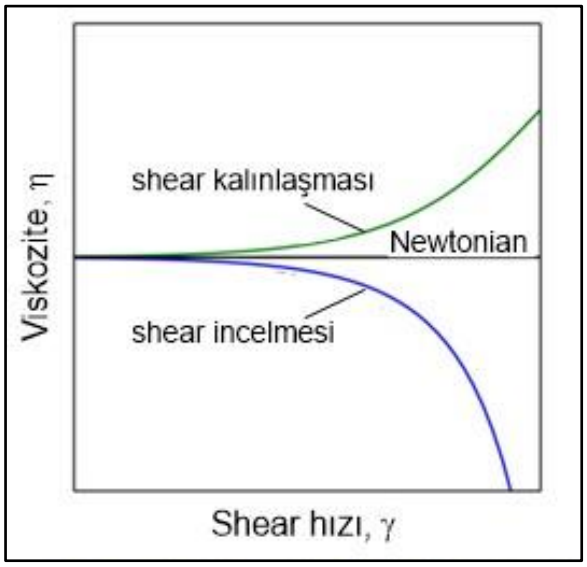
akışkanlığı artırmak için kullanılan katı bir reoloji maddesidir. Silika, yüksek yüzey alanına ve iyi dağılabilirliğe sahiptir ve boyaların sertliğini arttırır (Klaas ve diğ., 2014).

2.6.1.Viskozite

Viskozite, bir ortamın kayma gerilimi altında kademeli deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. Viskozite, kayma gerinim hızı ve süresinden bağımsız ("Newton" veya "ideal-viskoz" ortam) veya buna bağlı ("Newtonian olmayan" ortam) olabilir. Viskozite, bir ortamın kademeli deformasyonuna karşı dirençtir ve akan bir ortamdaki kayma gerinme hızındaki (ayrıca "kayma hızı" veya "kayma deformasyon hızı") farkıyla ilgilidir (Mezger, 2020). Viskozite (dinamik) (η), Newton eşitliğinde kesme hızı (γ = dv/dy, strain -gevşeme- hızı) ve kesme gerilimi (σ) arasındaki orantı katsayısıdır.

$$\eta=\frac{\text{Kesme Gerilimi}(\sigma)}{\text{Kesme Hızı}(\gamma)} \tag{2.2}$$

Newton eşitliği 'Newtonian sistem'i tanımlar, yani kesme gerilimi (σ) kesme hızına (γ) lineer olarak bağımlı olduğu sistemdir. Non-Newtonian'nın anlamı, viskozitenin (η) kayma hızına (γ) bağlı olduğudur (shear kalınlaşması veya shear incelmesi). SI sisteminde viskozite birimi pascal-saniye (Pa.s)'dir (Mezger, 2020,). Şekil 2.11'de viskozitenin kayma hızı ile değişimi Newtonian ve non-Newtonian akışkanlar için gösterilmiştir.



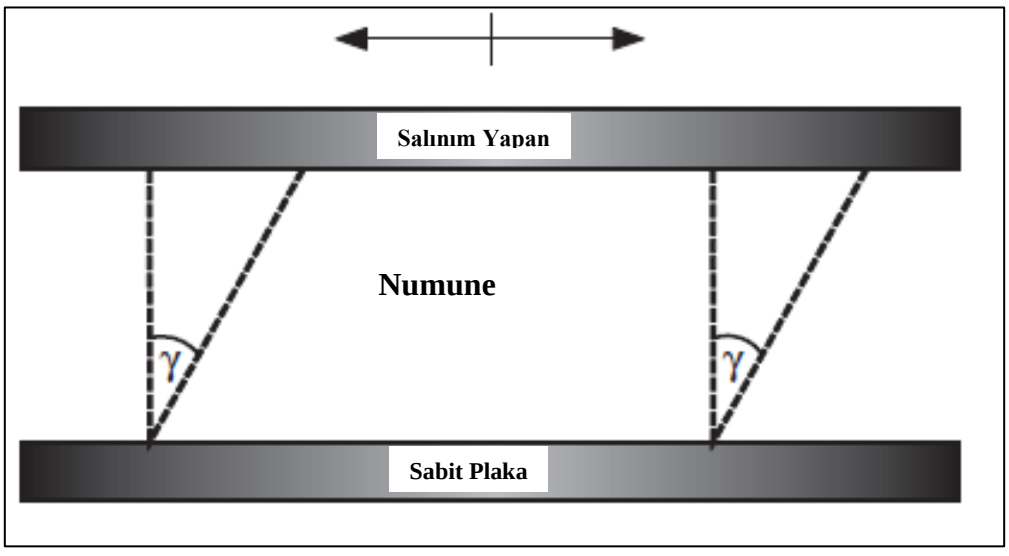
Şekil 2.11.Newtonian ve non-Newtonian akışkanların viskozite ile kayma hızı değişimi (URL-6)

2.6.2.Salınım Reolojisi

Salınımlı reoloji, malzemeye salınımlı bir deformasyon uygulayarak ve sonuçta ortaya çıkan stres tepkisini ölçerek malzemelerin reolojik özelliklerini belirleme yöntemidir (Schurz, 1967). Bu yöntem, karmaşık sıvıların ve yumuşak malzemelerin özelliklerini anlamak için polimer, gıda ve kozmetik dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Reoloji, maddenin akışı ve deformasyonunun incelenmesidir. Malzeme bilimi, kimya mühendisliği ve biyoloji dahil olmak üzere çeşitli alanlarda önemli bir rol oynar (Schurz, 1967). Reolojik ölçümler, elastikiyet, viskozite ve plastisite dahil olmak üzere malzemelerin mekanik davranışlarını anlamak için kullanılır. Salınımlı reoloji, malzemelerin reolojik özelliklerini ölçmek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, bir malzemeye salınımlı bir deformasyon uygulamayı ve sonuçta ortaya çıkan stres tepkisini ölçmeyi içerir. Salınımlı reoloji ölçümleri tipik olarak, bir malzeme örneğine kontrollü gerilimler ve gerinimler uygulayan bir cihaz olan reometre kullanılarak gerçekleştirilir (Schurz, 1967). Salınımlı reoloji, polimer bilimi, gıda bilimi ve kozmetik dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Polimer biliminde, salınımlı reoloji, polimerlerin ve polimer kompozitlerin viskoelastik özelliklerini karakterize etmek için kullanılır (Ferry, 1980). Polimerlerin viskoelastik özellikleri, mekanik özelliklerini ve çeşitli uygulamalardaki davranışlarını anlamak için önemlidir. Gıda endüstrisinde, salınımlı reoloji, gıda ürünlerinin doku, kararlılık ve akış davranışları dahil olmak üzere reolojik özelliklerini ölçmek için kullanılır (Schurz, 1967).

Kozmetik endüstrisinde, kremler ve losyonlar gibi kozmetik ürünlerin mekanik özelliklerini ölçmek için salınımlı reoloji kullanılır (Ferry, 1980). Düzenli kayma viskozitesi, elastik davranış sergilesin veya sergilemesin, tüm materyallerin bir özelliğidir. Ancak, birçok fenomen viskozite tanımıyla tek başına açıklanamaz ve elastik davranış göz önünde bulundurulmalıdır (Schurz, 1967). Elastik akış geri dönüşümlüdür; yani stres kaldırıldığında, deforme olmuş cisim eski şeklini geri kazanır ve uygulanan iş çoğunlukla geri kazanılır. Kaplama ve boyalar viskoelastik davranış sergilerler, hem viskoz akış hem de elastikiyet gösterir. Modelleme açısından viskoelastik malzemeler zorluklar sunmaktadır. Salınım testleri viskoelastikiyeti ölçebilen veriler üretir.

Salınımlı teknikte, malzeme bir kayma alanında harmonik olarak değişen (genellikle sinüzoidal) küçük genlikli deformasyonlara maruz bırakılır. Bu yıkıcı olmayan bir test, viskoelastik davranışı karakterize etme yeteneğine sahiptir. Salınım ayrıca örnekte meydana gelen yapısal değişiklikleri belirlemek için de kullanılan bir araçtır. Aynı zamanda yarı-sıvılar ve gıda pastaları gibi reolojik olarak karmaşık örneklerin ölçümü için de faydalı bir araçtır (Ferry, 1980; Schurz, 1967). Bu tür deneysel testler, karmaşık viskoelastik özelliklerin birçoğunun aynı anda ölçülmesine olanak sağlar. Bu özellikler arasında karmaşık viskozite (η*), dinamik viskozite (η'), faz (karşı-faz) açısı (δ), karmaşık kayma modülü (G*), kayma depolama modülü (G'), kayma kayıp modülü (G"), bulunur. Bu terimler en yaygın kullanılanlar modül terimleridir; depolama modülü elastik bileşeni temsil eder ve depolanan enerji miktarını gösterir, kayıp modülü ise viskoz bileşeni temsil eder ve oluşturulan ısı yoluyla yayılan enerji miktarını gösterir. Karmaşık modül depo ve kayıp modülünün geometrik ortalaması olarak tanımlanır ve örneğin toplam sertliğini belirler. Viskoelastik davranışı tanımlamak için kullanılan başka bir popüler malzeme fonksiyonu, frekansın bir fonksiyonu olan faz kaymasının veya faz açısının tanjantıdır (tan delta olarak adlandırılır): Faz açısı (δ) 0 ile 90° arasında değişir; tamamen elastik bir malzeme durumunda sıfır iken tamamen viskoz bir akışkan için 90° olur. Bu çalışmalar için kritik olan, doğrusal viskoelastik bölgenin (DVB) tanımlanmasıdır (Schurz, 1967). DVB, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi bir uygulanan stres, orantılı bir deformasyon yanıtı üretecektir; bu nedenle, örneğin, stresi ikiye katlamak deformasyon yanıtını ikiye katlayacaktır (Schurz, 1967).



Şekil 2.12.Bir salınım testinin basitleştirilmiş şeması.(URL-7)

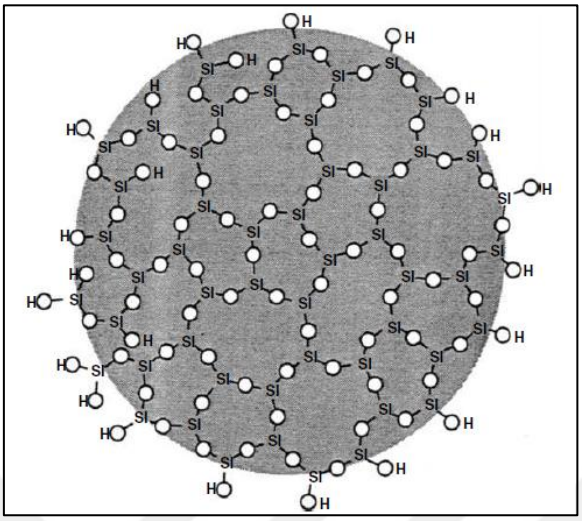
DVB içinde malzeme özellikleri, stresin büyüklüğüne, deformasyon geriliminin büyüklüğüne veya deformasyon hızına bağlı değildir. Testin doğrusal aralığı deneysel verilerden belirlenir. Test, örneğe aşırı deformasyon (genellikle %1'den büyük) veya yüksek deformasyon hızları uygulandığında doğrusal olmayan aralığa girebilir.

2.7.Kolloidal Silika

Silika sol olarak da bilinen koloidal silika, tipik olarak su olmak üzere sıvı bir ortamda dağılmış bir tür silika parçacığıdır. Yüksek yüzey alanı, mükemmel ısıl kararlılık ve yüksek saflık gibi benzersiz özellikleri sayesinde elektronik, kaplama, yapıştırıcı ve seramik gibi birçok endüstride önemli bir bileşendir.

Kolloidal silika parçacıkları tipik olarak 1-100 nm çap aralığına sahiptir, benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerine katkıda bulunan yüksek yüzey alanı/hacim oranı vardır (Stöber ve diğ., 1968). Parçacıklar arasındaki elektrostatik ve sterik itme kuvvetleri nedeniyle topaklanmalarını veya çökmelerini önleyen yüksek derecede kararlılığa sahiptir. Koloidal silika parçacıklarının yüzeyi, diğer moleküller veya yüzeyler ile etkileşime girebilen çok sayıda yüzey silanol grubu ile oldukça reaktiftir (Stöber ve diğ., 1968). Şekil 2.13'te Koloidal silika parçacığının iki boyutlu şematik gösterimi verilmiştir.Kolloidal silikanın sentezi, sıvı bir ortamda silika öncüllerinin hidrolizini ve yoğunlaşmasını içerir. Öncü, solvent, pH, sıcaklık ve reaksiyon süresinin seçimi, elde edilen koloidal silika parçacıklarının boyutunu, şeklini ve özelliklerini etkileyebilir. Koloidal silika sentezinde kullanılan yaygın silika öncüleri arasında tetraetil ortosilikat (TEOS), sodyum silikat ve füme silika bulunur. Kolloidal silika sentezlemenin en yaygın yöntemlerinden biri, TEOS'un bir katalizör olarak amonyak varlığında bir alkol-su çözeltisinde hidrolizini ve yoğunlaşmasını içeren Stöber yöntemidir (Stöber ve diğ., 1968). Diğer yöntemler arasında ters mikro emülsiyon yöntemi, sol-jel yöntemi ve püskürterek kurutma yöntemi yer alır ve bunların her birinin kendine özgü üstünlükleri ve sınırlamaları vardır (Bergna ve Roberts, 2005). Kolloidal silika, benzersiz özelliklerinden dolayı çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Elektronik endüstrisinde, kolloidal silika, yüksek derecede düzlemsellik ve yüzey pürüzsüzlüğü elde etmek için bir parlatma maddesi olarak kullanılabilir (Lee ve diğ., 2007). Kaplama endüstrisinde, dayanıklılıklarını, sertliklerini ve çizilme direncini arttırmak için boya ve kaplamalarda bağlayıcı veya dolgu maddesi olarak kullanılır.

Kolloidal silika ayrıca çeşitli kimyasal ve biyolojik işlemlerde katalizör desteği, adsorban ve kromatografi malzemesi olarak da kullanılır (Hyde ve diğ., 2016).



Şekil 2.13.Koloidal silika parçacığının iki boyutlu şematik gösterimi (Iler, 1955).

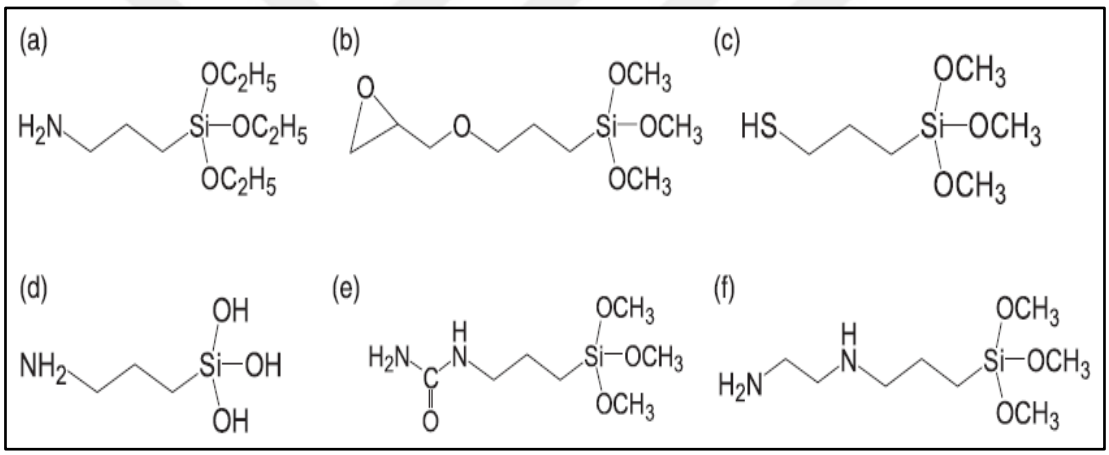
Kolloidal silikanın sentezi ve uygulanması, enerji, su ve hammadde tüketiminin yanı sıra atık ve emisyon oluşumu nedeniyle önemli bir çevresel etkiye sahiptir. Bununla birlikte, yenilenebilir solventler, katalizörler ve öncülerin kullanımı ve atık akımlarının geri dönüşümü gibi koloidal silika sentezi için daha sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler geliştirmek için çaba sarf edilmektedir (Bergna ve Roberts, 2005).

2.8.Silanlar

Silanlar, hidrojen ve organik gruplara bağlı bir silikon atomu içeren bir bileşik sınıfıdır. Birbirine benzemeyen iki malzeme arasındaki yapışmayı iyileştirebilen birleştirici kimyasal olarak hareket etme yetenekleriyle bilinirler (Plueddemann, 1991). Silanlar, elektronik, inşaat ve sağlık gibi sektörlerde çeşitli uygulamalarda yararlı olmalarını sağlayan benzersiz özelliklere sahiptir. Korozyon koruması, yüzey modifikasyonu ve güçlendirilmiş polimerlerde birleştirme kimyasalları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler (Montemor ve Ferreira, 2004). İnorganik yüzeylerde enzimleri ve diğer bileşikleri immobilize etmek için de kullanılabilirler(Weetall, 1993). Silanlar, amonyak veya aminlerle tepkimeye girerek amino-organofonksiyonel silanlar oluşturabilirler; bu tür silanlar, tekstil veya inorganik yüzeylerde yüzeye bağlı antimikrobiyal aktivite için faydalı olabilir (Plueddemann, 1991). Silanlar, hidrosililasyon, Grignard tepkimesi ve

halosilan indirgemesi dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Grignard tepkimesi, bir alkil veya aril magnezyum halojenürün bir silikon halid ile tepkimeye girerek yeni bir silikon-karbon bağının oluşmasını içerir. Silanlar, çeşitli uygulamalarda faydalı olmalarını sağlayan benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Silanlar oldukça reaktiftir ve hidroliz, oksidasyon, yoğuşma gibi çeşitli kimyasal tepkimelere girebilirler(Plueddemann, 1991). Şekil 2.14'te farklı uç gruplara sahip silanların kimyasal yapıları gösterilmiştir.

Silanlar, parçacıklar ve bir polimer matris arasındaki etkileşimi iyileştirebilen silika parçacıklarının yüzeyini değiştirmek için kullanılabilir. Silanların bağlayıcı maddeler olarak kullanılması, silika dolgulu kauçuk bileşiklerinin mekanik özelliklerini geliştirebilir (Luginsland ve diğ., 2002).



Şekil 2.14.Farklı uç gruplarına sahip silanların kimyasal yapıları(a)Aminopropiltrietoksi silan; (b) (3-Glisidoksipropil)trimetoksi silan; (c) 3-Merkaptopropiltrimetoksi silan (d) Hidrolize γ-aminopropil silantriol; (e) 1- [3- (Trimetoksisilil) propil] üre; (f) N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (Li ve diğerleri, 2021).

Kullanılan silanın türü ve miktarı, silika dolgulu doğal kauçuk bileşiklerinin takviyesini etkileyebilir (Nakamura ve diğ., 2013). Silanlar, cam, metaller ve polimerler gibi malzemelerin yüzeyi ile tepkimeye girerek kovalent bir bağ oluşturabilir ve yapışmayı geliştirebilir. Silanlar ayrıca malzemelerin hidrofobiklik, oleofobiklik ve antistatik davranış gibi yüzey özelliklerini değiştirerek elektronik uygulamalardaki performanslarını artırabilir. Silanlar inşaat sektöründe su itici ve beton katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Silanlar, beton yüzeyi ile tepkimeye girerek suyu iten ve nemin girmesini önleyen hidrofobik bir tabaka oluşturabilir (Plueddemann, 1991).

2.9.Demiroksit Pigment

Demir oksit pigmentleri, demir ve oksijen içeren sentetik veya doğal bileşiklerdir. Demir oksit pigmentleri, boyalar, kaplamalar, plastikler ve inşaat malzemeleri gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir grup inorganik pigmenttir (Mohapatra ve Anand, 2011). Demir oksit pigmentlerinin rengi parçacıkların boyutuna ve şekline, hazırlama yöntemine ve safsızlıkların varlığına bağlıdır. Demir oksit pigmentleri, mükemmel ışık haslıkları, kimyasal kararlılıkları ve renk tutarlılıkları ile bilinir. Demir oksit pigmentleri, çökeltme, hidrotermal sentez ve sol-jel sentezi dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir (Mohapatra ve Anand, 2011). Çökeltme yöntemi, bir demir tuzunun bir baz veya bir alkali çözelti ile tepkimeye girerek demir oksit parçacıklarının çökelmesini içerir. Ortaya çıkan pigmentin özellikleri, pH, sıcaklık ve tepkime süresi gibi tepkime koşullarına bağlıdır. Hidrotermal sentez yöntemi, demir öncüllerinin yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ortamında tepkimeye girerek, dar boyut dağılımına ve yüksek kristalliğe sahip demir oksit parçacıklarının oluşmasını içerir. Hidrotermal yöntem, yüksek yüzey alanı ve reaktiviteye sahip manyetik demir oksit partiküllerinin sentezi için uygundur (Mohapatra ve Anand, 2011).

Sol-jel yöntemi, demir öncüllerinin bir sol-jel matrisinde hidrolizini ve yoğunlaşmasını içerir, bu da kontrollü bir boyut ve morfolojiye sahip demir oksit parçacıklarının oluşumuyla sonuçlanır. Sol-jel yöntemi, tekdüze boyut ve şekle sahip demir oksit parçacıklarının sentezi için uygundur, bu sentez onları pigmentler, katalizörler ve manyetik malzemeler gibi çeşitli uygulamalar için uygun hale getirir (Mohapatra ve Anand, 2011). Demir oksit pigmentleri, çeşitli uygulamalar için uygun kılan benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Demir oksit pigmentleri yüksek opaklığa ve düşük kırılma indeksine sahiptir, bu da onları boya ve kaplamalarda pigmentleri gizlemek için kullanışlı kılar. Demir oksit pigmentleri kırmızı, siyah ve kahverengi gibi çeşitli renklerde sentezlenmiştir. Hematit (α-Fe_2O_3), demir içeren atık malzemelerden sentezlenmiş kırmızı bir pigmenttir (Touzi ve Horchani-Naifer, 2023). Siyah demir oksit pigmenti (manyetit, Fe_3O_4) hematitin indirgeyici koşullar altında 400 °C'de ısıl ayrışmasından hazırlanmıştır. Maghemit (γ-Fe_2O_3), manyetitin oksidasyonu ile sentezlenmiş kahverengi bir pigmenttir (Mohapatra ve Anand, 2011). Demir oksit

pigmentleri ayrıca boyaların ve kaplamaların örtme gücünü, dayanıklılığını ve hava koşullarına karşı dayanıklılığını geliştirebilir (Touzi ve Horchani-Naifer, 2023).

Plastik endüstrisinde demir oksit pigmentleri renklendirici ve UV stabilizatörü olarak kullanılmaktadır. Demir oksit pigmentleri, kahverengi, sarı ve siyah dahil olmak üzere bir dizi renk sağlayabilir. Polipropilen, polietilen ve PVC gibi çeşitli polimerlerde kullanılabilir. Demir oksit pigmentleri ayrıca plastik ürünlerin dayanıklılığını ve stabilitesini iyileştirerek UV koruması sağlayabilir (Pfaff, 2021). Seramik endüstrisinde demir oksit pigmentleri renklendirici ve opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Demir oksit pigmentleri kırmızı, sarı ve kahverengi dahil olmak üzere bir dizi renk sağlayabilir ve karo, vitrifiye ve sofra takımı gibi çeşitli seramik ürünlerde kullanılabilir. Demir oksit pigmentleri ayrıca seramik ürünlerin mekanik özelliklerini ve dayanıklılığını geliştirebilir (Pfaff, 2021).

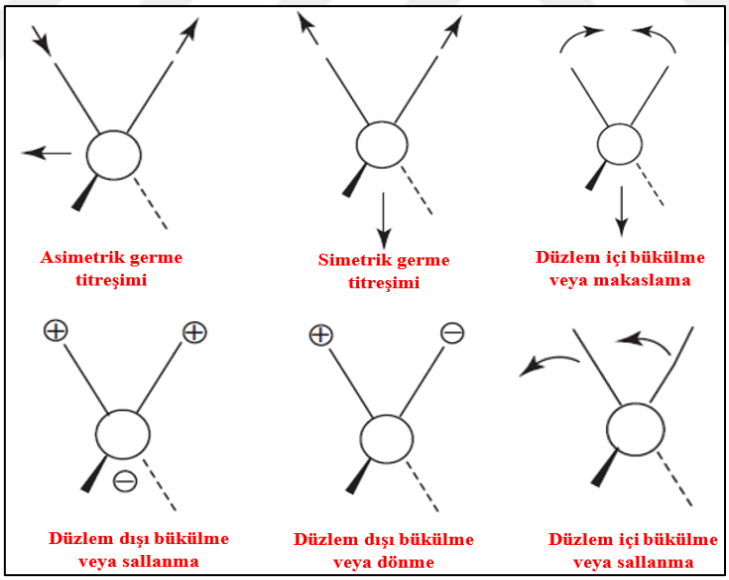
İnşaat sektöründe demir oksit pigmentleri renklendirici ve pigment olarak kullanılmaktadır. Demir oksit pigmentleri kırmızı, sarı ve kahverengi dahil olmak üzere bir dizi renk sağlayabilir ve beton, asfalt ve duvar gibi çeşitli inşaat malzemelerinde kullanılabilir. Demir oksit pigmentleri, yapı malzemelerinin estetik çekiciliğini ve dayanıklılığını geliştirerek, onları güneş ışığına ve hava koşullarına maruz kaldıkları dış mekan uygulamaları için uygun hale getirir (Pfaff, 2021). Demir oksit pigmentleri, onları farklı endüstrilerdeki çeşitli uygulamalar için uygun kılan benzersiz özelliklere sahip, çok yönlü ve temel bir inorganik pigment sınıfıdır. Nanoteknoloji, biyoteknoloji ve enerji depolama gibi gelişmekte olan alanlarda demir oksit pigmentlerinin yeni sentez yöntemlerini, işlevselleştirme stratejilerini ve uygulamalarını keşfetmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

2.10.Karakterizasyon Teknikleri

2.10.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), malzemelerin tanımlanması ve karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir. FTIR, kızılötesi radyasyonun bir numune tarafından bir dalga boyu aralığında soğurulmasının veya iletilmesinin ölçülmesine dayanır. Ortaya çıkan spektrum, numunenin kimyasal bileşimi

ve moleküler yapısı hakkında bilgi sağlar (Stuart, 2004). Kızılötesi radyasyonun bir numune tarafından absorpsiyonu, tipik olarak numunenin geçirgenliği veya absorbansı cinsinden ölçülür. Geçirgenlik, iletilen radyasyonun gelen radyasyona oranı olarak tanımlanırken, soğurma, gelen radyasyonun iletilen radyasyona oranının logaritması olarak tanımlanır (Stuart, 2004). Kızılötesi radyasyonun bir numune tarafından soğurulması, bir numunenin absorbansının soğuran türlerin konsantrasyonu ve numunenin yol uzunluğu ile orantılı olduğunu belirten Beer-Lambert yasası ile numunenin moleküler titreşimleri ile ilişkilidir (Stuart, 2004). Belirli bir konsantrasyon ve yol uzunluğu için soğurma, gelen radyasyonun yoğunluğu ve soğuran türlerin molar soğurma gücü ile doğru orantılıdır. Bir numunenin moleküler titreşimleri iki türe ayrılabilir: esneme titreşimleri ve eğilme titreşimleri. Esneme titreşimleri kimyasal bağların gerilmesini içerirken, bükülme titreşimleri kimyasal bağların bükülmesini içerir. Esneme titreşimleri tipik olarak bükülme titreşimlerinden daha yüksek frekanslarda meydana gelir. Şekil 2.15'te kimyasal bağların simetrik ve asimetrik esneme ve eğilme titreşimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.15.Kimyasal bağların simetrik, asimetrik esneme ve eğilmesi (Saldivar-Guerra ve Vivaldo-Lima, 2013)

2.10.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin analizi için yaygın olarak kullanılan güçlü bir görüntüleme tekniğidir (Goldstein ve diğ., 2013; Hawkes ve

Reimer, 2013). SEM, bir numunenin yüksek çözünürlüklü görüntülerini oluşturmak için odaklanmış bir elektron ışını kullanır (Goldstein ve diğ., 2013). Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS), bir numunenin temel bileşimi hakkında bilgi sağlamak için genellikle SEM ile birleştirilen analitik bir tekniktir (Ludwig Reimer, 1997). SEM, odaklanmış bir elektron demetinin bir numunedeki atomlarla etkileşime girebileceği ve numunenin bir görüntüsünü oluşturmak için algılanıp kullanılabilecek sinyaller üretebileceği ilkesine dayanır. Elektronların numune ile etkileşimi, ikincil elektronların, geri saçılan elektronların ve X-ışınlarının emisyonuna neden olabilir. İkincil elektronlar, birincil elektron ışını ile etkileşimin bir sonucu olarak numunenin yüzeyinden yayılan düşük enerjili elektronlardır. Geri saçılan elektronlar, birincil elektron ışını ile etkileşim nedeniyle numuneden geri saçılan yüksek enerjili elektronlardır (Goldstein ve diğ., 2013). X-ışınları, birincil elektron ışını ile etkileşimin bir sonucu olarak numuneden yayılır ve numunenin elemental bileşimi hakkında bilgi sağlamak için kullanılabilir. Elektronların numune ile etkileşimiyle üretilen sinyaller, ikincil elektron detektörleri, geri saçılan elektron detektörleri ve enerji dağıtıcı X-ışını detektörleri dahil olmak üzere çeşitli detektörler kullanılarak tespit edilebilir. Bu sinyaller, numunenin yüksek uzamsal çözünürlüğe sahip görüntülerini oluşturmak için kullanılabilir. SEM verilerinin analizi, elektronların numune ile etkileşimi ile üretilen görüntülerin yorumlanmasını içerir. Görüntüler, numunenin yüzey morfolojisi, mikro yapısı ve temel bileşimi hakkında bilgi sağlayabilir (Goldstein ve diğ., 2013). Şekil 2.16'da SEM-EDS görüntüsü verilmiştir.



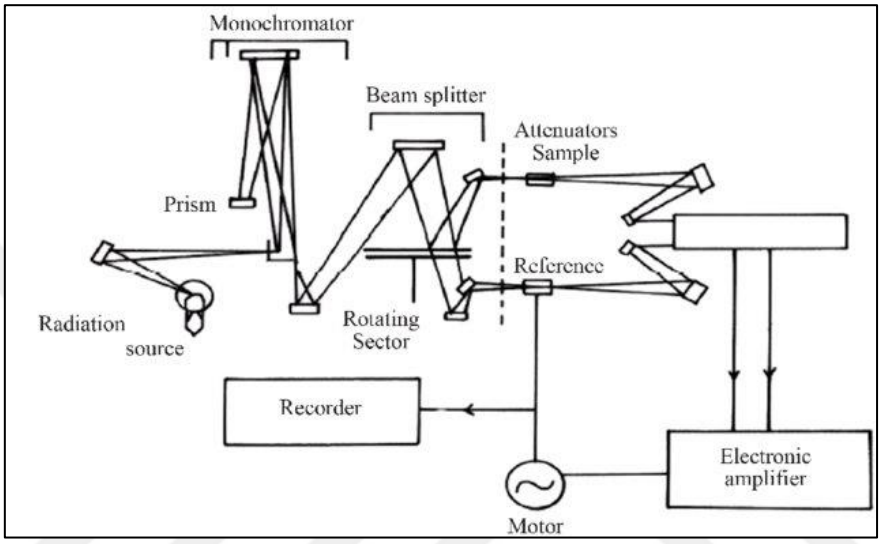
Şekil 2.16.SEM-EDS görüntüsü (URL-8)

SEM görüntülerinin yorumlanması, tipik olarak çatlaklar, boşluklar ve inklüzyonlar gibi özelliklerin tanımlanmasını içerir (Goldstein ve diğ., 2013). EDS, bir numunenin temel bileşimi hakkında bilgi sağlamak için genellikle SEM ile birleştirilen analitik bir tekniktir (Ludwig Reimer, 1997). EDS, bir numune yüksek enerjili elektron demetine maruz kaldığında X-ışınlarının yayılması prensibine dayanır. Numuneden yayılan X-ışınları, enerji dağılımlı bir X-ışını detektörü kullanılarak tespit edilebilir. Dedektör, X ışınlarının enerjisini ölçer ve numunenin temel bileşimi hakkında bilgi sağlayan bir spektrum üretir. Numuneden yayılan X-ışınlarının enerjisi, X-ışınlarını üreten elementin atom numarası ile ilişkilidir. Enerji dağılımlı X-ışını detektörü tarafından üretilen spektrum, numunede bulunan elementleri tanımlamak ve konsantrasyonlarını ölçmek için kullanılabilir (Ludwig Reimer, 1997). EDS enstrümantasyonu, bir SEM ile birleştirilmiş bir enerji dağılımlı X-ışını detektöründen oluşur. X-ışını detektörü numunenin yakınına yerleştirilir ve numune elektron ışınına maruz kaldığında numuneden yayılan X-ışınlarını tespit eder. Numuneden yayılan X-ışınları, X-ışınlarının geliş açısını kısıtlayan bir cihaz olan bir kolimatör tarafından dedektöre yönlendirilir. Dedektör, X ışınlarının enerjisini ölçer ve numunenin temel bileşimi hakkında bilgi sağlayan bir spektrum üretir (Ludwig Reimer, 1997). Spektrumun yorumlanması tipik olarak numunede bulunan elementlerden yayılan X-ışınlarına karşılık gelen tepe noktalarının tanımlanmasını içerir. Her zirvenin yoğunluğu, numunedeki karşılık gelen elementin konsantrasyonu ile ilişkilidir (Ludwig Reimer, 1997).

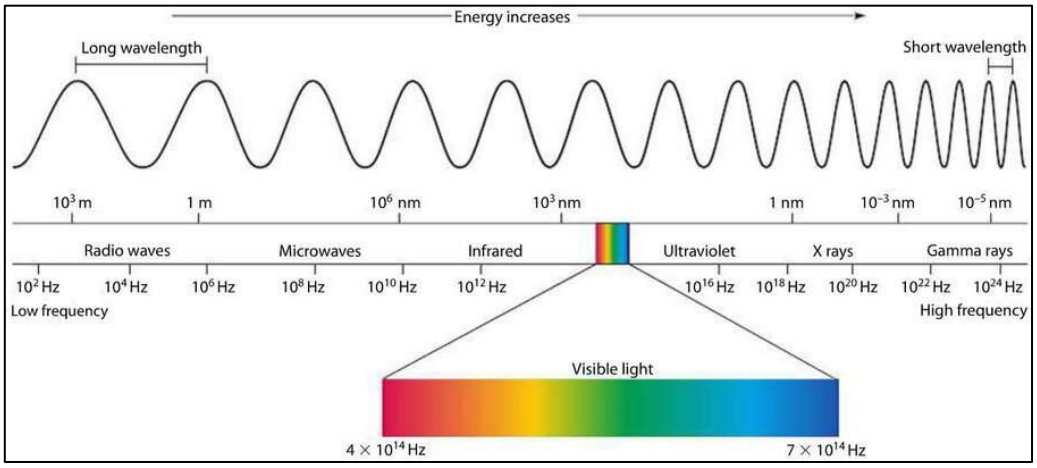
2.10.3.UV-VIS-NIR Spektrofotometre

UV-VIS-NIR spektrofotometrisi, ışığın bir numune tarafından bir dalga boyu aralığında absorpsiyon ve iletiminin ölçümü için yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir (Gorog, 2018). UV-VIS-NIR spektrofotometreleri, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV), görünür (VIS) ve yakın kızılötesi (NIR) bölgelerinde ışığın soğurulmasını veya iletilmesini ölçebilir (Gorog, 2018; Siesler ve diğ., 2002). UV-VIS-NIR spektrofotometrisi, bir numunenin, kimyasal bileşimine ve moleküler yapısına bağlı olarak ışığı belirli dalga boylarında yansıtması, soğurması veya iletmesi prensibine dayanır (Gorog, 2018). Işığın bir numune tarafından emilmesi veya iletilmesi, bir spektrofotometre kullanılarak ölçülebilir (Gorog, 2018).

Bir spektrofotometre, bir ışık kaynağı, bir monokromatör, bir numune tutucu, bir detektör ve bir veri toplama sisteminden oluşur (Şekil 2.17) (Rao ve diğ., 2020). Işık kaynağı, numuneye yönlendirilen bir ışık demeti üretir. Monokromatör, numuneden geçen belirli bir ışık dalga boyunu seçmek için kullanılır. Dedektör, numune boyunca iletilen veya numune tarafından emilen ışığın yoğunluğunu ölçer. Veri toplama sistemi, dedektör tarafından yapılan ölçümleri kaydetmek için kullanılır (Rao ve diğ., 2020).



Şekil 2.17.UV-VIS-NIR spektrofotometrenin şematik gösterimi (Soundararajan ve Palanivelu, 2014)



Şekil 2.18.Işık Spektrumu (URL-9)

UV-VIS-NIR spektrofotometrelerinde kullanılan ışık kaynağı tipik olarak UV ve görünür bölgeler için bir tungsten filamanlı lamba veya döteryum lambası ve NIR bölgesi için bir kuvars halojen veya seramik ksenon lambasından oluşur (Gorog, 2018;

Siesler ve diğ., 2002). Spektrum, bir dalga boyu aralığında numune tarafından ışığın soğurulması veya geçirgenliği hakkında bilgi sağlar (Şekil 2.18) (Gorog, 2018; Siesler ve diğ., 2002).

2.10.4.Salınım Reometresi

Salınım Reometresi, malzemelerin viskoelastik özelliklerini belirlemek için kullanılan bir cihazdır. Özellikle polimerler, yarı katılar, elastomerler ve diğer karmaşık sıvılar gibi malzemelerin reolojik özelliklerinin ölçülmesinde önemli bir araçtır (Mewis ve Wagner, 2009). Salınım reometresi, malzemenin çeşitli frekanslarda nasıl tepki verdiğini belirlemek için sürekli salınım uygular ve malzemenin viskoz ve elastik bileşenlerinin ayırt edilmesini mümkün kılar (Barnes, 1997). Salınım reometresinin çalışma prensibi, bir malzemeye salınımlı bir gerilme veya deformasyon uygulamak, bu uygulanan gerilme veya deformasyonun faz farkını ve genliğini ölçmektir. Bu salınımlı gerilme veya deformasyon, genellikle bir harmonik fonksiyon şeklinde uygulanır ve genellikle sinusoidaldir. Bu şekilde, malzemenin frekansa bağlı viskoz ve elastik tepkileri ayrı ayrı belirlenebilir (Hyun ve diğ., 2002).

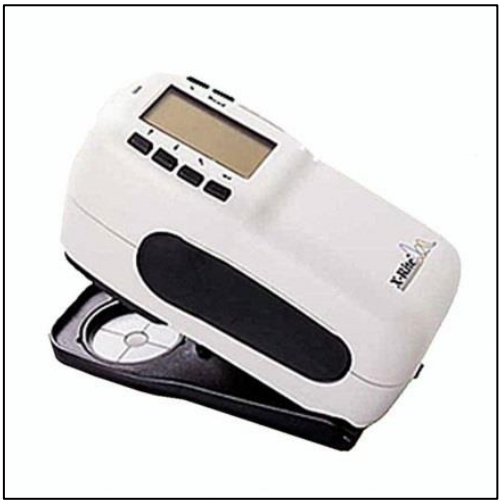
Ölçüm, genellikle bir üst plaka ve bir alt plaka arasında sıkıştırılan bir malzeme örneği üzerinde gerçekleştirilir. Üst plaka, bir motor tarafından kontrol edilen bir salınım hareketi uygular ve alt plaka sabittir. Uygulanan gerilme veya deformasyon, belirli bir frekansta veya genlikte olabilir. Malzemenin tepkisi, faz farkını ve genlik oranını ölçerek belirlenir. Bu ölçümler, malzemenin viskoelastik özelliklerini belirlemek için kullanılır (Ewoldt ve diğ., 2008). Viskoelastik malzemeler, viskoz ve elastik özelliklere sahip olabilirler. Viskoz özellikler, malzemenin sürtünme kuvvetleri nedeniyle akış eğilimi gösteren özelliklerdir. Elastik özellikler ise malzemenin deformasyona uğradıktan sonra orijinal şekline dönebilme özelliğidir. Bir malzemenin viskoelastik özellikleri, çeşitli frekanslarda uygulanan salınımlı gerilme veya deformasyonlara nasıl tepki verdiğine bağlıdır. Bu nedenle, salınım reometresi, bir malzemenin viskoelastik özelliklerini belirlemek için çok değerli bir araçtır (Christopher, 1994). Salınım reometresi, birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Örneğin, gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde, malzemelerin reolojik özelliklerini belirlemek ve bu özelliklerin ürün kalitesi ve işleme özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için kullanılır. Ayrıca, polimer ve elastomer endüstrisinde, malzemelerin işleme ve son ürün özelliklerini belirlemek

için kullanılır (Shah, 1997). Salınım reometresi, malzemelerin viskoelastik özelliklerinin hızlı ve hassas bir şekilde belirlenmesini sağlar ve bu da malzeme tasarımı ve işleme süreçlerinin optimizasyonunda önemlidir (Mezger, 2020).

2.10.5.Renk Değerleri Ölçümü

Renk ve opaklık spektrofotometre, örneğin yüzeyinden yansıyan veya geçen ışığı analiz eder (Şekil 2.19). Cihaz, farklı dalga boylarındaki ışığın yoğunluğunu ölçer ve bu bilgileri sayısal verilere dönüştürür. Bu sayısal veriler, örneğin CIE Lab* renk uzayında temsil edilebilir. CIELAB renk değerleri, Hunter's L, a ve b'nin 3 boyutlu modeliyle tanımlanır. CIELAB renk uzayında pozitif ve negatif "a" sırasıyla kırmızı ve yeşil bölgeleri, pozitif ve negatif "b" sırasıyla sarı ve mavi bölgeleri ve L bir rengin açıklık değerini ifade eder. İki renk arasındaki renk farkı (ΔE), Denklem (2.1)'de açıklandığı gibi L, a ve b değerleri kullanılarak hesaplanır. Bu çalışmada, işlem görmüş demir oksit içeren stiren-akrilik emülsiyon ve PU kaplamaların renkleri, işlenmemiş demir oksit pigmentleri içeren kaplamalarla karşılaştırılmıştır.

ISO (Uluslararası Standartlar Örgütü), renk tayini için kullanılan standartları belirlemiştir. Bu standartlar, renklerin doğru bir şekilde ölçülmesini ve karşılaştırılmasını sağlar. Örneğin, ISO 13655 standartı, spektral ölçümlerin nasıl yapılacağını ve renk ölçümü için kullanılan diğer parametreleri belirler. ISO 13655 standartı, renk değerlendirme ve karşılaştırma için kullanılan renk uzaylarını belirler (Koleske, 2012).



Şekil 2.19.Renk ve opaklık ölçümlerinde kullanılan spektrofotometri (URL-10)

Özellikle, CIE Lab* renk uzayı, renklerin nesnel bir şekilde ifade edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Spektrofotometre, ölçtüğü spektral verileri CIE Lab* renk uzayındaki koordinatlara dönüştürerek renkleri değerlendirebilir. ISO 13655 ayrıca, ölçüm geometrisini tanımlar. Örneğin, standart, spektrofotometreyle yüzeyden yansıyan veya yüzeyden geçen ışığın ölçülmesi için farklı geometrileri belirler. Bu, farklı uygulamalar ve malzemeler için doğru ölçümler yapılmasını sağlar (Koleske, 2012).

2.10.6.Opaklık Ölçümü

Boyalarda opasite veya opaklık, bir boyanın görünen bölgedeki ışığı ne kadar iyi absorbe ettiği ve yansıttığı ile ilgilidir. Opaklık, boyanın altında bulunan yüzeyin ne kadarını gizleyebildiği ölçüsüdür (Koleske, 2012). Pigmentler, boyanın opaklık seviyesini büyük ölçüde belirler. Bu pigmentler, boyanın rengini sağlar ve genellikle ışığı absorbe eder ve saçarlar. İdeal olarak, yüksek opaklıkta bir boya, tek bir kat uygulandığında bile alttaki yüzeyin tamamen gizlenmesini sağlar (Wicks ve diğ., 2007). Opaklığın ölçülmesi, bir boya örneğinin üzerine düşen ışığın ne kadarının yansıtıldığını ölçen bir cihaz olan bir opaklık metrenin kullanılmasıyla gerçekleştirilir.



Şekil 2.20.Örtücülük değerleri okumaları için boya uygulanmış renk kartları

Yüksek opaklık, düşen ışığın büyük bir kısmının yansıtıldığı anlamına gelir. Aynı zamanda opaklık, beyaz bir ve/veya siyah bir altlık üzerinde boya filminin ışık geçirgenliğini ölçerek de belirlenebilir. Bu yöntemde ise boya filmi ne kadar az ışık geçirirse, o kadar opak olduğu varsayılır (Koleske, 2012). Şekil 2.20'de örtücülük

uygulamaları için kullanılan boya renk kartlarının bir görüntüsü örnek olarak verilmiştir. Örtücülük gücü ölçüm cihazı çalışma prensibi, bir ışık kaynağından gelen ışığın boyanın üzerine düşmesi ve yüzeyden yansıyan ışığın bir fotosel tarafından algılanmasıdır. Fotosel, yansıyan ışığı elektrik sinyaline dönüştürür ve bu sinyal, bir mikro işlemci tarafından işlenerek opaklık değeri olarak görüntülenir. Boya endüstrisinde opaklık ölçümü için çeşitli standartlar bulunmaktadır. Bu standartlar arasında ASTM D2805 ve ISO 6504-3 gibi uluslararası standartlar yer almaktadır. Bu standartlar, opaklık ölçümlerinin nasıl yapılacağını ve ölçüm cihazının nasıl kalibre edileceğini belirtir. Standartlar, tüm boya üreticileri ve tedarikçileri tarafından kabul edilir ve genellikle dünya çapında kullanılır (Koleske, 2012; Wicks ve diğ., 2007).

2.10.7.Zeta Potansiyel

Zeta potansiyeli, partiküllerin bir sıvı ortamda hareket etme eğilimini belirleyen bir özelliktir ve genellikle milivolt (mV) cinsinden ifade edilir. Bu, yüzey yükünün bir ölçüsüdür ve partiküllerin birbirlerine olan göreceli çekim veya itme kuvvetlerini belirler. Bu yöntem, dispersiyonların, emülsiyonların ve süspansiyonların kararlılığını belirlemede önemli bir rol oynar (Hunter, 1981). Yüksek zeta potansiyeli (genellikle ±30 mV veya daha fazla), partiküllerin birbirlerini itme eğiliminde olacağı ve bu nedenle süspansiyonun kararlı kalacağı anlamına gelir. Diğer yandan, düşük zeta potansiyeli (±30 mV'den daha az), partiküllerin birbirlerine çekilme eğiliminde olduğu ve bu nedenle bir araya gelip çökelme veya flokülasyon olasılığının daha yüksek olduğu anlamına gelir (Hunter, 1981). Zeta potansiyeli, genellikle elektroforetik hızın ölçülmesi ve Henry denkleminin uygulanması ile belirlenir. Bu ölçümler, genellikle bir zeta potansiyel analizörü kullanılarak yapılır. Analizör, partiküllerin bir elektrik alan altında hareket etme hızını ölçer. Bu hız, partikül yükünün bir ölçüsüdür ve bu bilgi, zeta potansiyelinin hesaplanmasında kullanılır (Delgado ve diğ., 2007).

Zeta potansiyeli, boyalar ve kaplamalar dahil olmak üzere birçok uygulama için önemlidir. Boyalarda, pigment partikülleri genellikle bir sıvı taşıyıcıda dağıtılır. Pigment partiküllerinin zeta potansiyeli, bu dağılımın kararlılığını belirler. Yüksek zeta potansiyeli, pigment partiküllerinin birbirlerini iteceği ve böylece dağılımın kararlı kalacağı anlamına gelir. Bu, boyanın homojenliğini ve genel performansını iyileştirir (Hubbard, 2004). Pigmentlerde, zeta potansiyeli, partikül boyutu dağılımı, partikül şekli

ve yüzey özellikleri gibi faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, pigment partiküllerinin yüzey yükünü ve dolayısıyla zeta potansiyelini etkiler. Örneğin, daha küçük partiküller genellikle daha yüksek bir yüzey yüküne sahip olacak ve bu nedenle daha yüksek bir zeta potansiyeline sahip olacaklardır (Hubbard, 2004).

2.10.8.Yağ Adsorpsiyonu

Yağ adsorpsiyonu, bir pigment partikülünün yüzeyindeki belirli bir miktarda yağın adsorpsiyonunu ifade eder. Adsorpsiyon, bir madde (bu durumda yağ) bir yüzeye (bu durumda pigment partikülü) bağlandığında meydana gelir. Yağ adsorpsiyonu değeri, genellikle belirli bir miktar pigment için gerekli yağ miktarı cinsinden ifade edilir ve genellikle gram yağ / gram pigment olarak belirtilir (Lewis, 1988). Yağ adsorpsiyonu değeri, pigment partiküllerinin yüzey morfolojisi, boyutu ve kimyasal yapısına bağlıdır. Yüzey alanı daha büyük olan pigmentler genellikle daha fazla yağ adsorbe eder. Kimyasal yapıya göre ise bazı pigment türleri (örneğin, organik pigmentler) diğerlerinden (örneğin, inorganik pigmentler) daha fazla yağ emebilir. Bu nedenle, yağ adsorpsiyon değerleri, farklı pigment türleri arasında büyük farklılıklar gösterebilir. Boyaların ve kaplamaların formülasyonunda, yağ adsorpsiyon değerleri, gereken bağlayıcı miktarını ve nihai ürün olan boyanın veya kaplamanın genel performansını belirlemek için kullanılır. Örneğin, yüksek yağ adsorpsiyon değerine sahip bir pigment, boyanın daha fazla bağlayıcı gerektireceği ve dolayısıyla daha pahalı olacağı anlamına gelebilir. Ancak, bu genellikle daha iyi kararlılık ve dispersiyon ile dengelenir. Yağ adsorpsiyon değerleri, pigmentlerin ve dolayısıyla boyaların/kaplamaların seçiminde ve formülasyonunda önemli bir faktördür (Lewis, 1988; Patton, 1979). Yüksek yağ adsorpsiyonu, pigmentin daha fazla yağ emdiği ve genellikle daha iyi dispersiyon ve stabilite sağladığı anlamına gelir. Ancak, yüksek yağ adsorpsiyonu aynı zamanda daha fazla bağlayıcı gerektirir, bu da maliyetleri artırabilir (Patton, 1979).

Yağ adsorpsiyonu genellikle bir yağ adsorpsiyon testi ile ölçülür. Bu test, belirli bir miktar pigmentin belirli bir miktar yağ ile karıştırılmasını ve yağın tamamen emilene kadar karıştırılmasını içerir. Kullanılan yağ miktarı, pigmentin yağ adsorpsiyon değerini belirler (Buxbaum, 2008). Yağ adsorpsiyon ölçümleri için çeşitli standartlar bulunmaktadır. Bunlardan biri ASTM D281-12 standardıdır, "Standard Test Method for Oil Adsorption of Pigments by Spatula Rub-out" başlıklı bu standart, pigmentin yağ

adsorpsiyonunu ölçmek için kullanılan prosedürleri detaylandırmaktadır. Bu standart, ölçümlerin doğru ve tekrarlanabilir olmasını sağlamak için genellikle laboratuvar ortamında kullanılır (Koleske, 2012). Yağ adsorpsiyonu, bir pigmentin boyanın bağlayıcı maddesiyle nasıl etkileşime girdiğini belirleyen önemli bir özelliktir. Bu özellik, pigmentin dağılımını, stabilitesini ve genel boyanın performansını etkiler. Yağ adsorpsiyonunun doğru ölçümü, boyalar ve kaplamaların kalitesini ve performansını belirlemek için önemlidir (Koleske, 2012).

Pigmentlerin yağ emilimini ölçmek için en yaygın kullanılan yöntem gravimetrik yöntemdir. Bu yöntem, bir pigmentin sabit bir hacimde yağ emmeden önceki ve sonraki ağırlığının ölçülmesini içerir.

Tartım yöntemi aşağıdaki adımları içerir:

- Belirli miktarda pigment tartılır.
- Pigmente sabit hacimde yağ (Örneğin keten tohumu yağı) eklenir.
- Pigment tüm yağı emene kadar karışım karıştırılır.
- Pigment ve yağ karışımı tartılır.

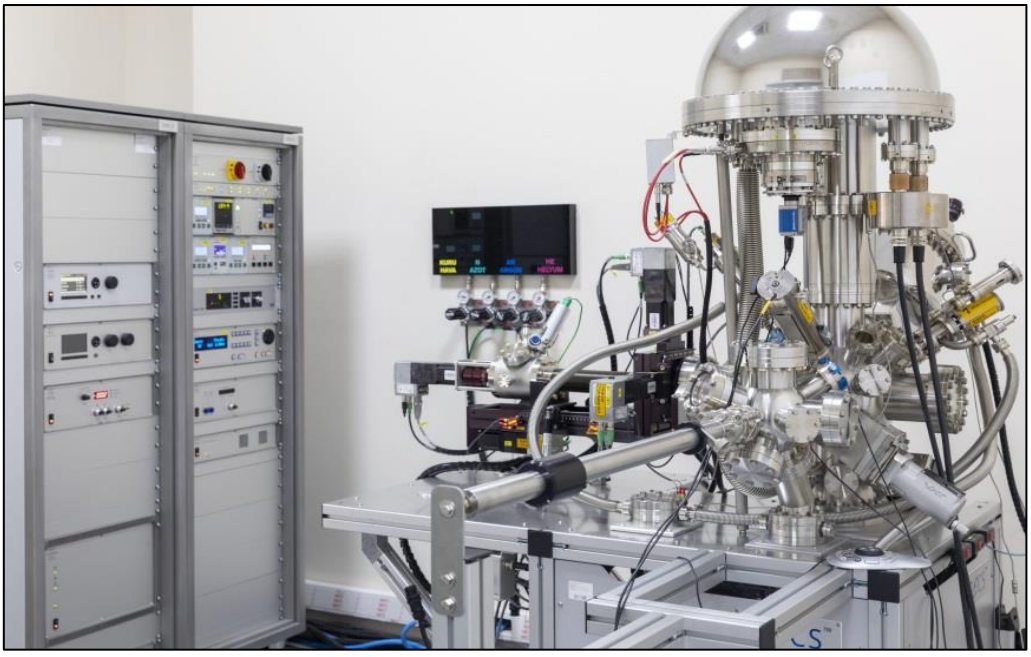
Emilen yağın ağırlığını pigmentin ağırlığına bölerek yağ emilimini hesaplanır (Koleske, 2012).

2.10.9.X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)

X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS), malzemelerin yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Bir malzemenin yüzeyinde bulunan elementleri ve bu elementlerin kimyasal ve elektronik durumlarını belirlemek için kullanılır (Briggs ve Seah, 1990).

XPS, malzemenin yüzeyine x-ışını ışıması uygulayarak çalışır. X-ışını, malzemenin yüzey atomlarının iç kabuğundaki elektronları dışarıya doğru fırlatır. Bu elektronlar "fotoelektronlar" olarak adlandırılır ve bu elektronların enerjisi ve sayısı ölçülür. Fotoelektronların enerjisi, malzemenin yüzeyinde bulunan elementler hakkında bilgi sağlar, çünkü her elementin fotoelektronları belirli ve özgün enerji seviyelerine sahiptir (Wagner ve Muilenberg, 1979). XPS ölçüm cihazı, genellikle bir x-ışını kaynağı, bir

enerji analizörü ve bir detektörden oluşur (Şekil 2.21). X-ışını kaynağı, malzemenin yüzeyine x-ışını ışıması uygular. Bu ışınlar, malzemenin yüzey atomlarından fotoelektronları dışarı fırlatır. Enerji analizörü, bu fotoelektronların enerjilerini ölçer ve detektör, fotoelektronların sayısını ölçer (Wagner ve Muilenberg, 1979). Ölçüm süreci, bir örnek malzemenin x-ışını ışıması ile teması ile başlar. X-ışını, örneğin yüzey atomlarını uyarır ve fotoelektronları dışarıya doğru fırlatır. Enerji analizörü, fotoelektronların enerjilerini ölçer ve bu enerjiler, malzemenin yüzeyinde bulunan elementlerin kimyasal ve elektronik durumları hakkında bilgi sağlar. XPS, yüzey analizi için kullaılan önemli bir araçtır. Çünkü malzemelerin yüzeyindeki elementler ve kimyasal bağlar hakkında detaylı bilgi sağlar. Malzemelerin özelliklerini ve performansını belirlemede önemli bir analizdir (Wagner ve Muilenberg, 1979). XPS, malzemelerin yüzey kimyasını sadece birkaç nanometre derinliğine kadar inceleyebilir. Bu durum, XPS'in nano ölçekteki malzemelerin yüzey özelliklerini incelemek için özellikle kullanışlı olduğu anlamına gelir. Malzemelerin yüzeylerinde meydana gelen kimyasal tepkimeleri, korozyonu, oksidasyonu ve diğer süreçleri anlamak için kullanılabilir (Wagner ve Muilenberg, 1979). XPS'nin bir başka önemli özelliği de malzemelerin yüzeyindeki kimyasal bağları belirleme yeteneğidir. Malzemenin yüzeyinde hangi elementlerin kimyasal bağlar oluşturduğunu ve bu bağların nasıl bir etkileşim içinde olduğunu belirlemeyi sağlar (Wagner ve Muilenberg, 1979).



Şekil 2.21.X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) (URL-11)

2.11.Literatür Taraması

Doktora tezinin bu bölümünde tez konusu ile ilgili güncel çalışmalar araştırılmış demir oksit pigment yüzeyi modifikasyonları, kolloidal silika pigment modifikasyonları, Pigment-Salınım reometresi, Çinko oksit pigment uv dayanımı konu başlıklarındaki literatürde bulunan çalışmalar özetlenmiştir.

2.11.1.Demir Oksit Pigment Yüzeyi Modifikasyonları ile İlgili Çalışmalar

Jadhav ve arkadaşları (Jadhav ve diğ., 2014) çalışmalarında dağılım kararlılığını ve hidrofobikliğini geliştirmek için demir oksit pigment partiküllerinin amino işlevli polisiloksan ile yüzey modifikasyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışma, boya, kaplama ve kozmetik gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan demir oksit pigment partiküllerinin özelliklerini geliştirmeyi amaçlamıştır. Demir oksit pigment parçacıkları için bir yüzey değiştirici olarak amino işlevli polisiloksan kullandılar. 3-amino propil trietoksi silanı (APTES) hidrolize tetraetil ortosilikat (TEOS) ile tepkimesi sonucu amino işlevli polisiloksanı sentezlediler. Modifiye edilmiş demir oksit pigment partikülleri, FTIR, termogravimetrik analiz (TGA) ve temas açısı ölçümleri kullanılarak karakterize edildi. Çalışmada sonuç olarak amino işlevli polisiloksanın, demir oksit pigment partiküllerinin yüzeyini etkili bir şekilde modifiye ederek, gelişmiş dağılım stabilitesi ve hidrofobiklik sağladığı gösterilmiştir. Modifiye edilmiş partiküller, modifiye edilmemiş partiküllerden daha yüksek bir temas açısı değeri göstermiş, bu durum hidrofobikliğin arttığını desteklemiştir. TGA ile modifye edilmiş parçacıkların modifiye edilmemiş parçacıklardan daha yüksek bir ısıl kararlılığa sahip olduğunu belirlenmiştir. Çalışmada, aynı zamanda amino işlevli polisiloksan konsantrasyonunun modifiye edilmiş parçacıkların özellikleri üzerindeki etkisini de araştırılmıştır. Sonuçlar, modifiye edilmiş partiküllerin dispersiyon kararlılığının ve hidrofobikliğinin, artan amino-fonksiyonel polisiloksan konsantrasyonu ile arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda, modifiye edilmiş parçacıkların, topaklanmaya sebep olduğu ve dağılım kararlılığında bir düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, Jadhav ve arkadaşlarının çalışmalarında amino-işlevli polisiloksanın, dağılım stabilitesini ve hidrofobikliğini iyileştirmek için demir oksit pigment partikülleri için etkili bir yüzey değiştirici olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Kulkami ve arkadaşları (Kulkarni ve diğ., 2009) çalışmalarında yüzey aktif madde destekli çözelti püskürtme yöntemi kullanılarak, Prusya mavisi ve demir oksit nanoparçacıklarının sentezini çalışmıştır. Çalışmada, geliştirilmiş kararlılık ve manyetik özelliklere sahip nanolateks kompozitlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Pigment yüzeyine yüzey aktif madde olarak demir (III) klorür hekzahidrat, potasyum hekzasiyanoferrat (III) ve sodyum dodesil sülfat spreylenerek uygulanmıştır. Yöntem, belirtilen kimyasalları içeren öncül solüsyondan ince bir buğu oluşturmak için bir ultrasonik püskürtme memesinin kullanımını içeriyordu. Oluşturulan "sis" daha sonra bir substrat üzerinde toplandı ve nanoparçacıkları elde etmek için kurutma işlemi yapılmıştır. Sodyum dodesil sülfat 'nin bir sürfaktan olarak kullanılmasının nanoparçacıkların kararlılığını arttırdığı ve topaklanmalarını önlediği bulundu. Sentezlenen nanoparçacıklar, X-ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve titreşimli numune manyetometrisi (VSM) gibi çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edildi. XRD analizi, Prusya mavisi ve demir oksit nanoparçacıklarının oluşumunu doğrulamıştır. TEM görüntüleri, nanopartiküllerin küre şeklinde olduğunu ve ortalama 20-30 nm boyutunda olduğunu göstermiştir. VSM analizi, nanoparçacıkların süperparamanyetik davranış sergilediğini ortaya çıkarmıştır. Çalışma, yüzey aktif madde destekli çözelti püskürtme yönteminin, kararlı Prusya mavisi ve demir oksit nanoparçacıklarını sentezlemenin etkili bir yolu olduğunu göstermiştir. Nanoparçacıkların küçük boyutları, kararlılıkları ve manyetik özelliklerinden dolayı nanolateks kompozitlerde kullanım için uygun olduğu bulunmuştur. Çalışma aynı zamanda yüzey aktif maddelerin nanopartikül sentezinde kararlılığı artırmak ve topaklanmayı önlemek için kullanılmasının önemini de göstermiştir. Sonuç olarak Kulkami ve arkadaşları çalışmalarında yüzey aktif madde destekli çözelti püskürtme yöntemi kullanılarak kararlı Prusya mavisi ve demir oksit nanoparçacıklarını başarıyla sentezlemişlerdir. Nanoparçacıkların küçük boyutları, kararlılıkları ve manyetik özelliklerinden dolayı nanolateks kompozitlerde kullanım için uygun olduğu bulunmuştur. Çalışma, kararlılığı artırmak ve topaklanmayı önlemek için nanoparçacık sentezinde yüzey aktif maddelerin kullanılmasının önemini vurgulamaktadır.

Palimi ve arkadaşları (Palimi ve diğ., 2014) tarafından yapılan çalışmada; Fe_2O_3 nanoparçacıklarının 3-aminopropil trimetoksi silan (APTMS) ile yüzey modifikasyonunun poliüretan/Fe_2O_3 nanokompozitlerin yüzey kimyası ve mekanik

özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada; birlikte çökeltme yöntemi kullanılarak Fe_2O_3 nanopartiküllerinin sentezlendiği ve yüzeylerinin APTMS ile modifiye edildiği belirlenmiştir. Modifiye edilmiş nanopartiküller daha sonra PU bağlayıcı yapıya katılarak nanokompozitler oluşturulmuştur. Nanoparçacıklar ve nanokompozitler, FTIR, XRD, TEM ve çekme testi kullanılarak analiz edilmiştir. FTIR spektrumları, modifiye edilmiş nanoparçacıkların yüzeyinde APTMS'nin varlığını göstermiştir. XRD desenleri, nanoparçacıkların kristal olduğunu ve hematit bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. TEM görüntüleri, nanoparçacıkların küresel olduğunu ve ortalama çapının 20 nm olduğunu göstermiştir. Çekme testi sonuçları, Fe_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesinin PU matrisin mekanik özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Modifiye edilmiş nanopartiküllere sahip nanokompozitler, modifiye edilmemiş nanopartiküllere sahip olanlardan daha iyi mekanik özellikler göstermiştir. Sonuç olarak Palimi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; Fe_2O_3 nanoparçacıklarının APTMS ile yüzey modifikasyonunun PU matris ile uyumluluklarını iyileştirdiği ve bu durumun da nanokompozitlerin daha iyi mekanik özelliklerle sonuçlandığı sonucuna varmışlardır. Çalışma, nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunun ve nanokompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisinin anlaşılmasına katkı sağlamaktadır.

Sultan ve arkadaşları (Sultan ve diğ., 2016); demir oksit pigment yüzeyini modifiye ederek kaplama olarak α-Fe_2O_3/SiO_2 hibrit pigmenti sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Hibrit pigmentler XRD, SEM ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiştir. Hibrit pigmentin çekirdek olarak α-Fe_2O_3 ve kabuk olarak SiO_2 ile bir çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğu gösterilmiştir. SEM görüntüleri, hibrit pigmentin ortalama parçacık boyutunun 200 nm olduğunu ve küresel bir şekle sahip olduğunu ortaya çıkardı. FTIR spektrumları, hibrit pigmentin a-Fe_2O_3 ve SiO_2'nin varlığını doğruladı. Ayrıca hibrit pigmentin kaplamaları tuz spreyi ve nem testlerine tabi tutarak dayanıklılık performansları değerlendirilmiştir. Hibrit pigmentin korozyona karşı direnç gösterdiği ve metal yüzeyler için koruyucu bir kaplama olarak kullanılabileceği araştırmada bulunmuştur. Sonuç olarak Sultan ve arkadaşları hibrit pigmentin performansının α -Fe_2O_3 ve SiO_2 arasındaki sinerjistik etkiye bağlanmaktadır. Hibrit pigmentin çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğu korozyona karşı direnç göstererek metal yüzeyler için koruyucu bir kaplama olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Xu ve arkadaşları (Xu ve diğ., 2021); tarafından yapılan çalışma, yüzeyi modifiye edilmiş demir oksit sarı pigmentlerinin organik solventler içindeki dağılımının etkisinin incelenmesine odaklanmıştır. Yazarlar, pigmentlerin yüzeyini değiştirmek için stearik asit (SA) kullandılar ve yüzeyi modifiye edilmiş pigmentlerin yapısını analiz ettiler. Çalışmada, SA modifikasyonunun pigmentlerin organik solventler içindeki dağılabilirliğini geliştirdiği ve modifiye edilmiş pigmentlerin daha düzgün bir parçacık boyutu dağılımına sahip olduğu bulunmuştur. Araştırmada, yüzeyi modifiye edilmiş pigmentlerin kimyasal yapısını analiz etmek için FT-IR ve XPS kullanılmıştır. SA'nın α-FeOOH/Ca ile -COOCa ve HPO_4^{-2} şeklinde tepkimeye girdiği görülmüştür. Ayrıca yüzeyi modifiye edilmiş pigmentlerin morfolojisini ve yapısını analiz etmek için SEM ve TEM kullandılar. SEM görüntüleri, modifiye edilmiş pigmentlerin daha düzgün bir parçacık boyutu dağılımına ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. TEM görüntüleri, modifiye edilmiş pigmentlerin, SA kaplamanın demir oksit çekirdeği etrafında bir kabuk oluşturduğu çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğunu kanıtlamıştır. Xu ve arkadaşları ayrıca organik solventlerde değiştirilmiş pigmentlerin askıda kalma durumunu analiz etmek için reolojik ölçümler kullandılar.

Thometzek ve arkadaşları (Thometzek ve diğ., 1999) çalışmalarında inorganik pigmentlerin morfolojisi ve yüzey işleminin su bazlı kaplamaların özellikleri üzerindeki etkisini araştırılmıştır. Çalışma, farklı inorganik pigment türlerinin, su bazlı kaplamaların yapışma, parlaklık ve sertlik gibi özellikleri üzerindeki etkisini belirlemeyi amaçlamaktadır. Titanyum dioksit, çinko oksit, demir oksit ve kalsiyum karbonat dahil olmak üzere dört farklı inorganik pigment türü kullanılmıştır. Pigmentler, silan bağlama maddeleri, yağ asitleri ve fosfatlar dahil olmak üzere farklı yüzey işlemleriyle modifiye edilmiştir. Araştırmacılar daha sonra bu pigmentleri içeren su bazlı kaplamaların özelliklerini değerlendirdiler. Çalışmanın sonucunda inorganik pigmentlerin morfolojisinin ve yüzey işleminin su bazlı kaplamaların özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Yüzey modifikasyonları olarak silan bağlama ajanlarının ve yağ asitlerinin kullanılmasının, kaplamaların yapışmasını ve sertliğini geliştirdiğini bulmuşlardır. Fosfatların yüzey işlemi olarak kullanılması, kaplamaların antikorozif özelliklerini iyileştirmiştir. Çalışma ayrıca, kaplamalarda kullanılan inorganik pigment türünün, kaplamaların özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Titanyum dioksit ve çinko oksit pigmentlerinin, demir oksit ve kalsiyum

karbonat pigmentlerine kıyasla daha yüksek parlaklık ve sertliğe sahip kaplamalar ürettiği bildirilmiştir.

Javidparvar ve arkadaşları (Javidparvar ve diğ., 2016) çalışmalarında yüzey morfolojisinin ve demir oksit nanoparçacıklarının işlenmesinin epoksi kaplamalarda kaplamanın mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışma, farklı yüzey morfolojileri ve işlemlerine sahip demir oksit nanoparçacıkları dahil ederek epoksi kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamıştır. Demir oksit pigmentler, kitosan oligosakarit ile kaplı demir oksit pigmentler ve dekstran ile kaplı demir oksit pigmentleri olmak üzere farklı yüzey morfolojilerde ve yüzeyi modifiye edilmiş demir oksit nanopartikülleri şeklinde sentezlenmiştir. Daha sonra bu nanoparçacıkları epoksi kaplamaya ilave edilerek, elde edilen kompozit kaplamaların mekanik özellikleri değerlendirilmiştir. Değerlendirilen mekanik özellikler sertlik, yapışma ve çizilme direncini içermektedir. Çalışmanın sonucunda demir oksit pigmentlerin epoksi kaplamaya dahil edilmesinin, kompozit kaplamaların mekanik özelliklerini geliştirdiğini görülmüştür. Araştırmacılar, demir oksit nanoparçacıklarının yüzey morfolojisinin ve işlenmesinin, kompozit kaplamaların mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini bulmuşlardır. Kitosan oligosakkarit ile kaplanmış demir oksit nanopartiküller içeren kompozit kaplamalar en yüksek sertlik ve çizilme direncini gösterirken, modifiye edilmemiş demir oksit nanopartiküller içeren kompozit kaplamalar en yüksek yapışmayı göstermiştir.

2.11.2.Kolloidal Silika Pigment Modifikasyonları ile İlgili Çalışmalar

Yuan ve arkadaşları (Yuan ve diğ., 2005) yaptıkları çalışmada katman-katman birleştirme tekniği kullanılarak bir organik pigmentin kolloidal silika parçacıkları ile başarılı bir şekilde kaplanmasını tartışmaktadır. Bu kaplamanın amacı, su bazlı sistemlerde pigmentin hava koşullarına dayanıklılığını ve dağılma kabiliyetini geliştirmektir. Araştırmacılar, nano-silika içeriğinin veya nano-silika kabuğu kalınlığının, modifikasyon sürecinde kullanılan polielektrolit katmanları ve nano-silika katmanlarının sayısıyla ayarlanabileceğini buldular. Birinci nano-silika düzeneği katmanı, organik pigmentin parçacık boyutunu arttırmıştır, bu durum nispeten pürüzlü bir yüzey, kabuk kalınlığında önemli bir artış ve geniş bir gözenek boyutu dağılımı ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, nano-silika düzeneğinin ikinci ve üçüncü katmanları,

birinci silika katmanının neden olduğu gözenekleri doldurmayı tercih etmiş ve bu da nispeten pürüzsüz bir yüzey, kabuk kalınlığında ve yüzey Si içeriğinde hafif artışlar ve dar bir gözenek boyutu dağılımı ile sonuçlanmıştır. Araştırmacılar ayrıca, organik parçacıkların yüzeyleri üzerine kaplanan nano-silika parçacıklarının, özellikle ikinci ve üçüncü silika düzeneği katmanlarından sonra UV ışığını dağıtabildiğini buldular. Nano-silika partikül kaplı organik pigmentin 270 nm'nin altında bariz bir absorbans bandına sahip olduğunu görülmüştür. Bu durum nano-silikanın UVB ve UVA bölgelerinde değil UVC'de UV absorbansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, kaplanmış pigmentin, kaplamalar ve boyalar gibi uygulamalar için önemli olan gelişmiş UV direncine sahip olabileceğini öne sürdüğü için önemli bir çalışmadır. Araştırmacılar, kaplanmış pigmenti karakterize etmek için SEM, TEM, XPS ve UV-görünür spektroskopi dahil olmak üzere çeşitli karakterizasyon teknikleri kullandılar. Kaplanan pigmentin morfolojisini ve yapısını gözlemlemek için SEM ve TEM, yüzeyin kimyasal bileşimini analiz etmek için XPS kullanıldı. Kaplanmış pigmentin UV absorpsiyonunu ölçmek için UV-görünür spektroskopi kullanıldı. Araştırmacılar ayrıca polielektrolit çözeltisinin pH'ının kaplama işlemi üzerindeki etkisini de araştırdılar. Kaplama işlemi için optimum pH'ın 5 civarında olduğunu bulmuşlardır. Bu, polielektrolit çözeltisinin pH'ını ayarlayarak kaplama işleminin optimize edilebileceğini öne sürdüğü için önemli bir bulgudur. Araştırmacılar, kaplanmış pigmentin, kaplanmamış pigmente kıyasla su bazlı sistemlerde daha iyi dağılma kabiliyetine sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu, kaplanan pigmentin su bazlı kaplama ve boyalarda kullanım için daha uygun olabileceğini düşündürmesi açısından önemlidir. Ayrıca, kaplanmış pigmentin, kaplanmamış pigmente kıyasla daha iyi hava koşullarına dayanıklı olduğunu bulmuşlardır. Kaplanan pigmentin güneş ışığına, neme ve diğer çevresel faktörlere maruz kalmanın neden olduğu bozulmaya karşı daha dirençli olabileceği gösterilmiştir. Sonuç olarak Yuan ve arkadaşları katman katman birleştirme tekniği kullanılarak bir organik pigmentin koloidal silika parçacıklarıyla başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Kaplanmış pigment, kaplanmamış pigmente kıyasla daha iyi dağılma kabiliyetine ve hava koşullarına karşı dayanıklılığa sahiptir. Silika süspansiyonlarının elektriksel empedans spektrumlarının büyük ölçüde parçacık boyutuna bağlı olduğunu ve çapraz bağlı polistiren kaplı kolloidal silika parçacıklarına ($PST/Si0_2$) hidroksil gruplarının eklenmesinin etkili olduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar ayrıca

polielektrolit çözeltisinin pH'ını ayarlayarak kaplama işleminin optimize edilebileceğini de bildirmişlerdir. Bu araştırma, gelişmiş UV direnci ve hava koşullarına dayanıklılık ile iyileştirilmiş kaplamaların ve boyaların geliştirilmesi için önemli çıkarımlara sahiptir.

Yuan ve arkadaşları (Yuan ve diğ., 2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada organik pigmentleri kapsüllemek için katman-katman montaj tekniğinin (layer by layer-LbL) kullanımını tartışılmıştır. Çalışma, nano-silika kaplamanın pigment parçacıklarının spesifik yüzey alanları üzerindeki etkisini araştırmayı amaçladı. Araştırmacılar, pigment parçacıklarını kaplamak için organik pigment sarı 109 (PY109) ve farklı parçacık boyutlarına sahip nano-silika kullandılar. LbL montaj tekniği, geleneksel tekniklerle üretilmesi zor olan ürünleri imal etmek için elektrostatik etkileşimlerin kullanılmasını içerir. Bu çalışmada araştırmacılar, pigment parçacıklarını nano-silika ile kaplamak için bir polielektrolit çözeltisi kullandılar. Kaplanmış parçacıklar daha sonra yıkandı ve fazla kaplamayı çıkarmak için kurutuldu. Kaplanmış ve kaplanmamış pigment parçacıklarının spesifik yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak ölçüldü. Sonuçlar, nano-silika ile kaplandıklarında pigment parçacıklarının spesifik yüzey alanlarının önemli ölçüde arttığını gösterdi. Bununla birlikte, nano-silikanın parçacık boyutunun, spesifik yüzey alanları üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Nano-silika kaplı PY109'un spesifik yüzey alanları, kaplanmamış PY109'unkine benzer bulunmuştur. Araştırmacılar, LbL birleştirme tekniğinin, organik pigmentleri nano-silika ile kapsüllemek ve spesifik yüzey alanlarını artırmak için etkili bir yöntem olduğu sonucuna varmıştır. Çalışmada, farklı partikül boyutlarına sahip organik pigment sarı 109 (PY109) kullanılmıştır. Sonuç olarak Yuan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada LbL birleştirme tekniğinin organik pigmentleri nano-silika ile kapsülleme ve spesifik yüzey alanlarını arttırmadaki etkinliğini göstermiştir.

Zhang ve arkadaşları (Zhang ve diğ., 2009); çalışmada C.I. Pigment Red 170 ve füme silika kulanmışlardır. Çalışma, C.I. Pigment Red 170, çökeltme yöntemi kullanılarak füme silika ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş pigment, XRD, SEM ve FTIR gibi çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edildi. Sonuçlar, modifiye edilmiş pigmentin, modifiye edilmemiş pigmente göre daha küçük bir parçacık boyutuna ve daha düzgün bir parçacık boyutu dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleri, modifiye

edilmiş pigmentin, modifiye edilmemiş pigmente göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. FTIR spektrumları, değiştirilmiş pigmentin, değiştirilmemiş pigmente göre daha yüksek derecede yüzey hidroksil gruplarına sahip olduğunu göstermiştir. Çalışma ayrıca silis dumanının C.I.'nin renk özellikleri üzerindeki etkisini de araştırdı. Pigment Red 170. Renk özellikleri bir spektrofotometre kullanılarak değerlendirildi. Zhang ve arkadaşları; Modifiye edilmiş pigmentin, modifiye edilmemiş pigmente göre daha yüksek bir renk kuvvetine ve daha sarımsı bir tona sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, C.I. Silika dumanlı Pigment Red 170, parçacık boyutu, parçacık boyutu dağılımı, yüzey yapısı ve renk özellikleri dahil olmak üzere özelliklerini iyileştirdi. Değiştirilmiş pigment, kaplamalar, plastikler ve baskı mürekkepleri dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

Jesionowski ve arkadaşları (Jesionowski, Nowacka ve Ciesielczyk, 2012); organik boyaların silika üzerine adsorbe edilmesiyle elde edilen hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerini araştırmıştır. Çalışma, hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerini ve farklı pH koşullarındaki kararlılığını incelemiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar silika, katyonik boya ve anyonik boyadır. Çalışma, hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerinin kullanılan boya türünden etkilendiğini bulmuştur. Silika üzerinde adsorbe edilen katyonik boya, pozitif yüklü bir hibrit pigmentle sonuçlanırken, silika üzerinde adsorbe edilen anyonik boya, negatif yüklü bir hibrit pigmentle sonuçlanmaktadır. Hibrit pigmentlerin kararlılığı ayrıca çözeltinin pH'ından da etkilenmiştir. Pozitif yüklü hibrit pigment asidik koşullarda kararlıyken, negatif yüklü hibrit pigment bazik koşullarda kararlı bulunmuştur. Çalışma ayrıca hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerinin kullanılan boyanın konsantrasyonundan etkilendiğini de bildirmiştir. Kullanılan boyanın konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, hibrit pigmentin yüzey yük yoğunluğu da o kadar yüksek olur. Çalışmada, organik boyaların silika desteği üzerine adsorbe edilmesiyle elde edilen hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerinin, kullanılan boya tipi, çözeltinin pH'ı ve kullanılan boya konsantrasyonundan etkilendiği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, Jesionowski ve arkadaşları organik boyaların silika üzerine adsorbe edilmesiyle elde edilen hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerine ilişkin değerli bilgiler sağlar. Çalışma, hibrit pigmentlerin elektrokinetik özelliklerinin kullanılan boya türünden, çözeltinin pH değerinden ve kullanılan boya konsantrasyonundan etkilendiğini raporlamıştır.

Greenwood (Greenwood, 2010) tarafından yüzey aktif madde içermeyen inorganik pigment dağıtıcılar ve yardımcı bağlayıcı olarak epoksi silanla değiştirilmiş kolloidal silika kullanımını araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, bu modifiye edilmiş kolloidal silikanın silikat boyaların özelliklerini iyileştirmedeki etkinliğini belirlemektir. Çalışma tetraetil ortosilikat (TEOS), etanol ve su kullanılarak epoksi silanla modifiye edilmiş kolloidal silikanın sentezini içermektedir. Modifiye edilmiş kolloidal silikalar daha sonra dinamik ışık saçılımı (DLS), SEM veTEM kullanılarak karakterize edildi. Sonuçlar, modifiye edilmiş kolloidal silikaların modifiye edilmemiş kolloidal silikalara kıyasla daha küçük parçacık boyutuna ve daha dar boyut dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. Modifiye edilmiş kolloidal silikalar daha sonra silikat boyalardaki inorganik pigmentler için dağıtıcı olarak kullanıldı. Sonuçlar, modifiye silika sollerinin pigmentleri dağıtmada ve boyaların renk özelliklerini iyileştirmede etkili olduğunu göstermiştir. Modifiye kolloidal silika ayrıca silikat boyalarda yardımcı bağlayıcılar/takviye maddeleri olarak kullanıldı. Sonuçlar, modifiye silika sollarının boyaların yapışma ve mekanik özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Sonuç olarak, Greenwood ve arkadaşları epoksisilanla modifiye edilmiş silis sollarının yüzey aktif madde içermeyen inorganik pigment dağıtıcılar ve silikat boyalar için yardımcı bağlayıcılar/takviye maddeleri olarak etkili olduğunu göstermiştir.

2.11.3.Çinko Oksit Pigment UV Dayanımı ile İlgili Çalışmalar

Beyer ve arkadaşları (Beyer ve diğ., 2010) çalışmada ZnO bazlı UV nanokompozitleri kullanan yeni bir ahşap kaplamasının geliştirilmesini araştırmaktadır. Çalışma, dış mekân uygulamaları için gerekli olan ahşap kaplamaların UV korumasının iyileştirilmesini amaçlamıştır. Araştırmacılar, UV emici olarak ZnO nanoparçacıklarını kullandılar ve nanokompozit oluşturmak için bunları bir polimer matris içinde dağıttılar. Çalışmada kullanılan polimer matris, su bazlı bir akrilik reçineydi. Araştırmacılar, TEM, XRD ve FTIR dahil olmak üzere ZnO bazlı UV nanokompozitlerini karakterize etmek için çeşitli teknikler kullandılar. Sonuçlar, ZnO nanoparçacıklarının polimer matris içinde iyi dağıldığını ve nanokompozitlerin mükemmel UV absorpsiyon özellikleri sergilediğini göstermiştir. Ayrıca ZnO bazlı UV nanokompozitlerin ahşap kaplamalarda performansını değerlendirmektedir. Araştırmacılar nanokompozitleri ahşap yüzeylere uyguladılar ve onları UV radyasyonuna maruz bıraktılar. Sonuçlar,

nanokompozitlerin ahşap yüzeylere mükemmel UV koruması sağladığı, renk bozulmasını ve bozulmayı önlediğini göstermiştir. Çalışmada, ayrıca ZnO bazlı UV nanokompozitlerin performansı, benzofenon ve benzotriazol gibi diğer UV emicilerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, ZnO bazlı UV nanokompozitlerin diğer UV soğuruculardan daha iyi UV koruması sağladığını göstermiştir. Sonuç olarak Weichelt ve arkadaşları çalışmada ZnO bazlı UV nanokompozitlerin dış mekân uygulamalarında ahşap kaplamalar için etkili bir UV emici olduğunu göstermiştir. Nanokompozitler, mükemmel UV absorpsiyon özellikleri sergilediler ve ahşap yüzeylere üstün UV koruması sağladılar. Çalışma, geliştirilmiş UV korumasına sahip yeni ahşap kaplama türleri geliştirmek için umut verici bir yaklaşım sunmaktadır.

Singh ve Nanda (Singh ve Nanda, 2014); nano boyutlu metal oksit parçacıklarının güneşten korunma sağlamadaki etkinliğini geleneksel metal oksit parçacıklarıyla karşılaştırmaktadırlar. Çalışma in vitro olarak yani canlı bir organizmanın dışında yapılmıştır. Çalışmada güneş kremlerinde yaygın olarak kullanılan titanyum dioksit ve çinko oksit kullanılmaktadır. Çalışmada, nano boyutlu metal oksit parçacıklarının, geleneksel metal oksit parçacıklarından daha iyi güneş koruması sağladığı bulunmuştur. Araştırmacılar bunu, cilt üzerinde daha iyi kapsama ve daha eşit dağılım sağlayan nanopartiküllerin daha küçük boyutuna bağlamışlardır. Ek olarak, nanoparçacıkların bir araya toplanma olasılığının daha düşük olduğu bulundu, bu durum düzensiz kaplamaya ve etkinliğin azalmasına yol açabilmektedir. Çalışma aynı zamanda nanoparçacıkların deriye nüfuz etmediğini göstermiştir. Genel olarak, çalışma nano boyutlu metal oksit parçacıklarının uv direnci için geleneksel metal oksit parçacıklarına göre daha etkili bir seçenek olabileceğini öne sürmektedir. Bununla birlikte, kişisel bakım ürünlerinde nanopartiküllerin güvenliğini belirlemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Sonuç olarak, çalışma, güneşten korunma sağlamada nano boyutlu metal oksit parçacıklarının etkinliğini geleneksel metal oksit parçacıklarıyla karşılaştırdı. Nano boyutlu metal oksit parçacıklarının, geleneksel metal oksit parçacıklarından daha iyi UV direnci sağladığını buldu. Nanopartiküller, kişisel bakım ürünlerinde nanopartiküllerin güvenliği konusunda endişe duyan bazı insanlar için bir endişe kaynağı olan deriye nüfuz etmemiştir.

2.11.4.Pigment- Salınım Reometresi ile İlgili Çalışmalar

Osterhold (Osterhold, 2000) boya sistemlerinin viskoelastik özelliklerini bir salınım reometresi kullanılarak belirlemiştir. Boya sistemlerini analiz etmek için frekans taraması, sıcaklık taraması ve zaman taraması gibi farklı test parametreleri kullanmışdır. Boya sistemlerinin reolojik özelliklerinin kullanılan bağlayıcı türünden, pigment hacim konsantrasyonundan ve katkı maddelerinin varlığından etkilendiği çalışmada gösterilmiştir. Ayrıca, frekans taramasının boya sistemlerinin lineer viskoelastik bölgesini belirlemede yararlı olduğunu, sıcaklık taramasının ise camsı geçiş sıcaklığını belirlemede yararlı olduğunu bulmuştur. Zaman taraması, boya sistemlerinin tiksotropik davranışını belirlemede faydalı olmuştur. Çalışmada reolojik yöntemlerin modern boya sistemlerini karakterize etmede yararlı olduğu, uygulama ve performansları için değerli bilgiler sağlayabileceği sonucuna varılmıştır.

Haramagatti ve arkadaşları (Haramagatti ve diğ., 2018) yüzey aktif maddelerin demir oksit sarı pigment dispersiyonlarının karalılığındaki rolünü araştırdılar. Demir oksit sarı pigment dispersiyonlarının sudaki kararlılığı, mürekkep ve boya üretiminde önemli bir faktördür. Çalışmada, pigment dispersiyonunu hazırlamak için bir dispersiyon ajanları (yüzey aktif maddeler) karışımı kullanıldı ve sulu bir boyadaki renk özellikleri değerlendirildi. Çalışma, yüzey aktif maddelerin eklenmesinin pigment dağılımının kararlılığını iyileştirdiğini ve bunun da kabul edilebilir renk özellikleriyle sonuçlandığını bildirmiştir. Pigment dispersiyonu hazırlamak için demir oksit sarı pigmenti (PY42) ve bir dispersiyon ajanı (sürfaktan) karışımı kullanılmıştır. Demir tuzu ve yüzey aktif madde (setil trimetil amonyum bromür) konsantrasyonunun üretilen demir oksit üzerindeki rolünü incelenmiştir. Yüzey aktif maddelerin eklenmesinin pigment dağılımının kararlılığını iyileştirdiğini bulmuştur. Sürfaktanlar, pigment yüzeyine adsorbe olabilmiş ve pigment topaklarının parçalanmasını kolaylaştırarak daha kararlı bir dağılım sağlamıştır. Ayrıca, demir oksit sarı pigmentinin renk tonlarının, demir oksitler (hematit, götit, manyetit), kuvars, jips ve anhidrit, kalsit, dolomit, şaplar (jarositler) gibi ikincil fazların içeriği ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Koyu sarı ve demir içeren cevherler gibi doğal kırmızıdan sarıya pigmentleri tanımlamak için Raman tanımlamasını kullanılmıştır. Sonuç olarak, Dört sürfaktan arasından kombinasyonla hazırlanan dispersiyon kabul edilebilir akış davranışları ve viskoelastik özellikler

göstermektedir. Bu çalışma aynı zamanda sürfaktan olan polioksietilen tridesil eter fosfatın hızlandırılmış stabilite testi sırasında dispersiyonun viskozitesindeki artıştan ve çökmesinden sorumlu olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, dispersiyonun daha yüksek kohezyon enerjisi ve daha yüksek sıfır kesme viskozitesinin, demir oksit sarı pigmentinin daha iyi depolama kararlılığı ile ilişkili olduğu bildirilmiştir. Bu çalışma, yüzey aktif maddelerin pigment dispersiyonlarının depolama kararlılığı üzerindeki etkisini açıklamaktadır; bu durum, boyalar ve kaplama formülatörleri için depolama kararlılığını erken bir aşamada tahmin etmeye yardımcı olmaktadır.

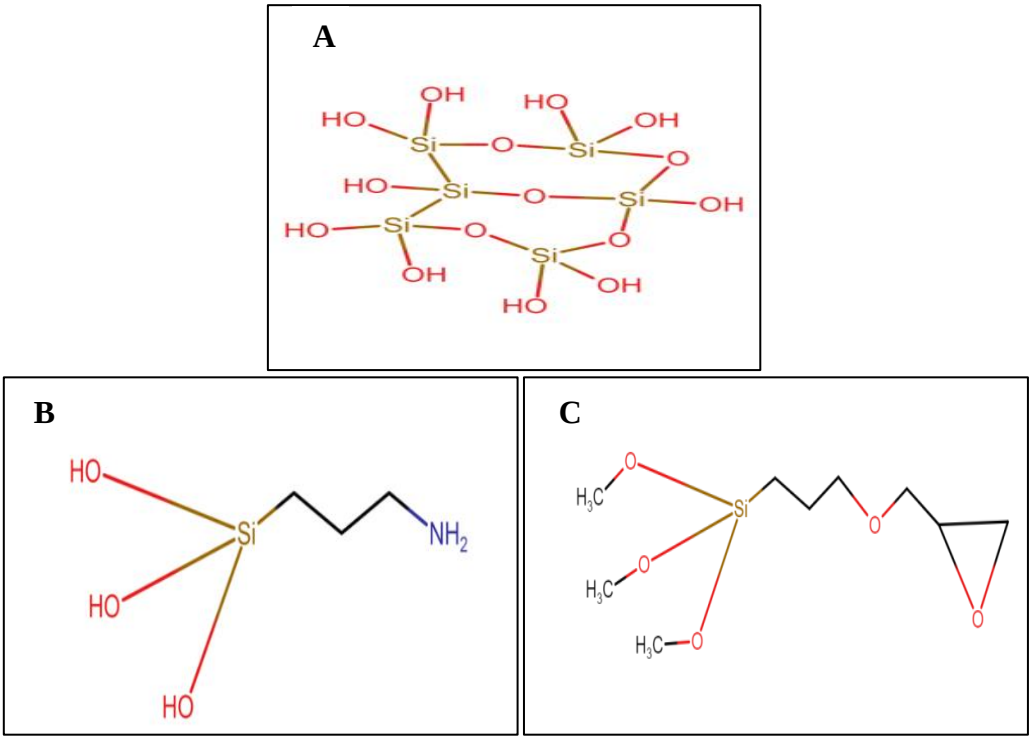
Haramagatti ve arkadaşlarının (Haramagatti ve diğ., 2020) yaptığı bir başka çalışmada, demir oksit sarı pigment dispersiyonlarının kararlılığını değerlendirmeyi amaçlayan sıcaklığın reolojik özellikleri üzerindeki etkisi incelemişdir. Demir oksit sarı pigmenti, su ve kimyasal olarak bir dağıtıcı ajan (sürfaktan) karışımı kullanılmıştır. Çalışmada, demir oksit sarı pigment dispersiyonlarının stabilitesini değerlendirmek için görsel gözlem, parçacık boyutu analizi ve reolojik ölçümler dahil olmak üzere çeşitli teknikler uygulanmıştır. Dispersiyonların kararlılığının sıcaklıktan etkilendiğini ve dispersiyonların reolojik özelliklerinin sıcaklığa bağlı olduğunu bulmuştur. Dispersiyonların viskozitesi artan sıcaklıkla azalmış ve akma gerilimi azalan sıcaklıkla azalmıştır. Çalışma ayrıca dispersiyonların kararlılığının kullanılan dispersiyon ajanlarının konsantrasyonundan etkilendiğini bulmuştur. Çalışmanın bulguları, farklı sıcaklık koşulları altında kararlılıklarını ve reolojik özelliklerini sağlamak için demir oksit sarı pigment dispersiyonlarının formülasyonunu optimize etmek için kullanılabilir. Sonuç olarak, Haramagatti ve arkadaşları demir oksit sarı pigment dispersiyonlarının stabilitesinin ve reolojik özelliklerinin sıcaklığa bağlı etkilerinin kapsamlı bir değerlendirmesini sağlamaktadır.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1.Malzemeler

Doktora tezi kapsamında Bayferro 110 M sentetik α-Fe_2O_3 demir oksit kırmızı pigmenti Lanxess Company, Köln/Almanya tarafından sağlanmıştır. Demir oksit pigmentinin ortalama parçacık boyutu yaklaşık 1 µm'dir. 30-50 nm boyutunda çinko oksit nanoparçacıkları Molchem Chemical Technologies, Londra/İngiltere'den temin edilmiştir. Dynasylan Hydrosil 1151, Evonik Degussa GmbH (Rheinfelden, Almanya) tarafından tedarik edildi. Hidrolizat 3-aminopropil silan, suda ağırlıkça %40 aktif silan içeriğine sahip olarak Evonik Dynasylan Hydrosil 1151'den elde edildi. Aktif içeriği %100 olan epoksi silan (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan Dynasylan GLYMO, Evonik Degussa GmbH (Rheinfelden, Almanya) tarafından tedarik edildi. Kullanılan silanların kimyasal yapıları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Levasil CC301 (ağırlıkça %28 silika içeriği, 7 nm ortalama parçacık boyutu), CS'nin sulu bir dispersiyonu olarak kullanıldı. CS, Nouryon'dan (Amsterdam/Hollanda) temin edildi.



Şekil 3.1.Kolloidal silica(A), Hidrolizat 3-aminopropil silan(B) ve Epoksi silan olan (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (C)

Kaplama formülasyonlarında kullanılmak üzere Dyo Stiren-Akrilik Bağlayıcı (%50 katı) DYO Boya Fabrikaları A.Ş.'den, PU dispersiyon Bayhidrol UH 2593/1 Covestro AG (%35 katı) firmasından temin edilmiştir. Birleştirme maddesi olarak ayrı ayrı 2,2,4-Trimetil-1,3-pentandiol-monoizobutirat ve bütil glikol kullanıldı. Nouryon'dan (Amsterdam/Hollanda) temin edilen etil hidroksietil selüloz bir reoloji modifiye edici olarak kullanıldı. Her iki kaplama formülasyonunda da köpük giderici olarak BYK 014 kullanılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada bir pH düzenleyici (ağırlıkça %25 sulu amonyak) ve substrat ıslatma maddesi kullanılmıştır.

3.2.Yöntem

Doktora tezi üç temel kısımdan oluşmaktadır. İlk bölüm; demir oksit pigmentin amino silan ile modifiye edilerek kolloidal silika ile hibrit pigmentin oluşturulduğu aşamadır. Bu aşamada demir oksit pigment ile kullanılabilecek aminosilan ve kolloidal silika oranları belirlenmeye çalışılmıştır. Karıştırıcı vasıtası ile gerçekleştirilecek olan çalışmalarda dağıtıcı ortam olarak su kulanılmıştır. Kullanılacak su – demiroksit pigment oranı bu aşamada belirlenmiştir. Ayrıca çalışmalar sırasında silanlama için gereken pH değeri, karıştırma hızları, etüv sıcaklığı ve etüvde tutma süresi gibi parametrelerin etkileri çalışılmıştır. Silanlama tepkimesinin hangi koşullar altında başarı ile gerçekleşeceği bu aşamada yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir.

Demir oksit pigmentin amino silanlama aşamaları sonrasında FTIR, XPS analizleri yapılarak silanlamanın gerçekleşme durumu belirlenmiştir. Yine farklı oranlarda amino silan kullanılarak silan miktarının pigmentin zeta potansiyeli üzerinde etkisi bu aşmada degerlendirilmiştir. Silanlanan demiroksit pigmentler ile farklı oranlarda sadece kolloidal silika kullanarak hibrit pigment sentezlenmişdir. Bu pigmentlere FTIR, SEM-EDS, XPS analizleri gerçekleştirilmiş ve zeta potansiyeli, yağ adsorbsiyonu değerleri belirlenmiştir. Bu aşamada elde edilen hibrit pigmentler ile SA ve PU bağlayıcılar kullanılarak kaplama karışımları hazırlanmıştır. Bu kaplama karışımlarının daha sonra salınım reometresi ile reolojik davranışları belirlenmiş, yüzey üzerine uygulamaları yapılıp kurutularak renk, opaklık tayini analizleri yapılmıştır.

İkinci bölümde ilk aşamadan elde edilen bilgiler ile demir oksit pigmentin amino silanlandıktan sonra epoksi silanlanmış çinko oksit ile hibrit pigment oluşturulmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu aşamada çinko oksitin epoksi silanlanması çalışılmış

ve çeşitli oran ve yöntem denemeleri yapılmıştır. Yine bu aşamada da demir oksit ve çinko oksit pigmentler ile gerçekleştirilen silanlama işlemleri FTIR, XPS analizleri ile doğrulanmıştır. Pigmentlerin silanlama işleminden sonra demir oksit-çinko oksit hibrit pigment oluşturmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Elde elde edilen hibrit pigmentleri karaterize etmek amacıyla FTIR, XPS, SEM-EDS analizleri yapılmış zeta potansiyeli, yağ adsorbsiyonu değerleri belirlenmiştir. Daha sonra SA ve PU dispersiyon bağlayıcılar ile hybrit pigmentler kullanılarak kaplama malzemesi karışımları hazırlanmıştır. Bu kaplama karışımınlarının reolojik analizleri yapılmıştır. Reolojik analizlerde demiroksit-çinko oksit hibrit pigmentlerin SA ve PU kaplama karışımları için askıda kalma davranışları ve içinde bulundukları matris ile etkileşim sonucunda kaplama malzemesinin yayılma, akma davranışları üzerine olan etkileri incelenmiştir. Uygulamaları yapılan SA ve PU dispersiyon kaplamaların renk, opaklık tayinleri gerçekleştirilmiştir. Literatürde, UV koruma sağlamak amacıyla çalışılan çinko oksit nano parçacıkların bu aşamada UV ışınlar üzerindeki yansıtma, absorplama ve geçirme etkilerinin belirlenmesi için UV-VIS-NIR analizleri yapılmıştır.

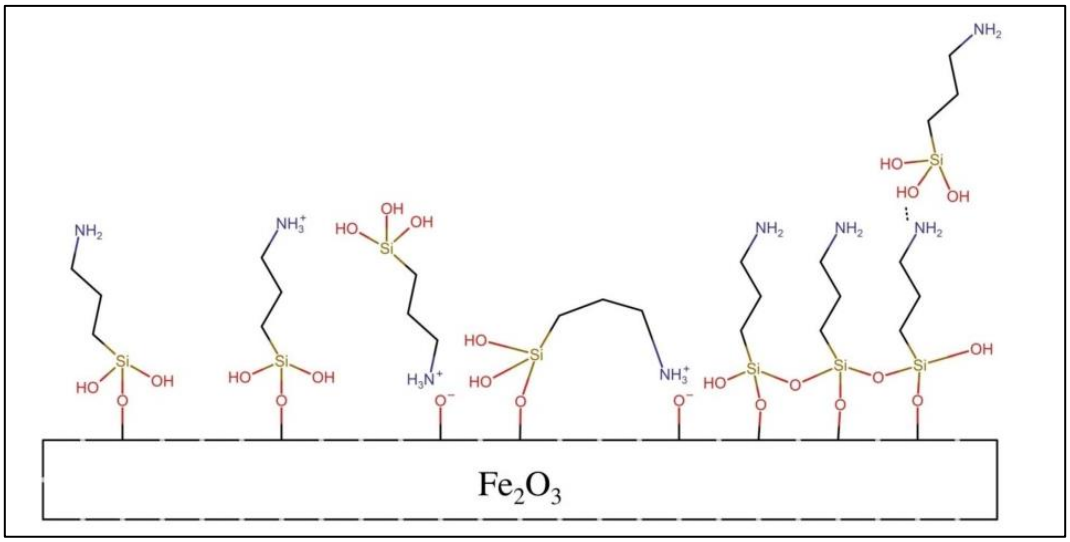
Tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında ise önceki aşamalardaki çalışmalardan faydalanılarak demir oksit, çinko oksit ve kolloidal silika kullanılarak hibrit pigment sentezine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu aşamada önceki çalışmalarda belirlenen demir oksit pigment-amino silan oranları ile epoksi silan kullanılan silanlaması gerçekleştirilmiş çinko oksit pigment ve kolloidal silikalarla beraber demir oksit pigment yüzeyinde modifikasyona yönelik çalışma gerçekleştirilmiştir. Üç farklı yapı kullanılarak elde edilen demir oksit hibrit pigmentin karakterizasyonu için FTIR, XPS ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Demir oksit pigmet yüzeyinin çinko oksit ve kolloidal silikan ile kaplanmasının yağ adsorbsiyonu ve zeta potansiyel değerleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen üçlü yapılı hibrit pigment ile daha önceki aşamalarda da olduğu gibi SA ve PU bağlayıcı kullanılarak kaplama karışımları oluşturulmuştur. Hibrit pigmentlerin kaplama formülasyonlarının reolojik özelliklerine olan etkisi önceki aşamalarda da olduğu gibi salınım reometresi ile frekans ve genlik taramaları yapılarak karakterize edilmiştir. Karışımlarda kullanılan hibrit pigment oranı daha önceki aşamlarda da olduğu gibi ağırlıkça %3 sabit olarak kullanılmıştır. Böylelikle üç aşamada sentezlenen hibrit pigmentler ile oluşturulan kaplama karışımlarının birbirleri ile kıyaslanması sağlanmıştır. Ayrıca üç farklı aşmada da

sentezlenen hibrit pigmetlerin SA emülsiyon ve PU dispersiyon bağlayıcılarının kullanıldığı kaplama formülasyonlarında da denenerek farklı kimyasal yapılara sahip bağlayıcı kullanılan kaplama formülasyonlarındaki etkileri incelenmiştir.

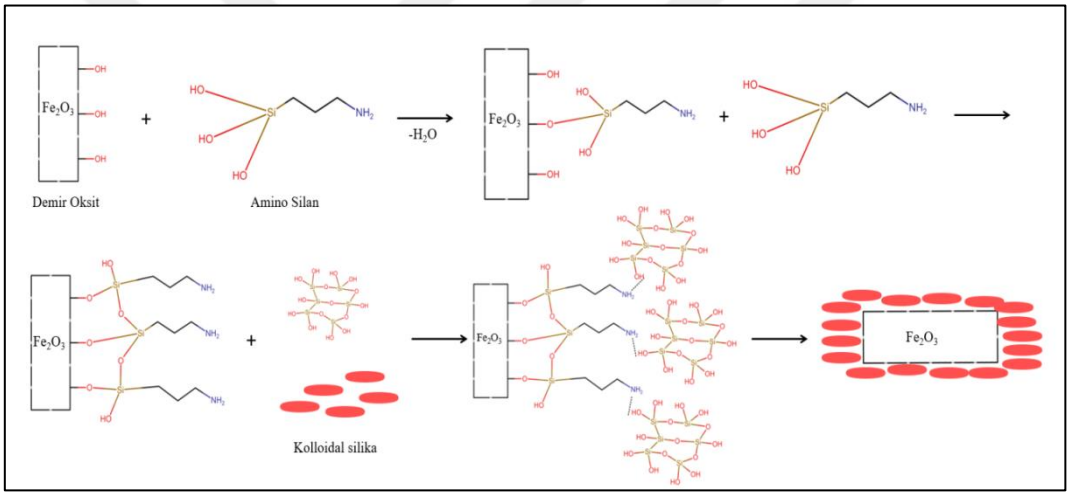
3.2.1.Demir Oksit Pigment ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentlerin ve Kaplama Malzemesi Karışımların Hazırlanması

Demir oksit pigmentinin yüzeyinin amino silan (A) modifikasyonu ve silanlanmış demir oksit pigmentinin kolloidal silika (CS) ile modifiye edilme işlemi ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Demir oksit pigment yüzeyi amino silanlandıktan sonra kolloidal silika ile modifiye edilmiştir. Beklenen yüzey modifikasyonu Şekil 3.2. ve 3.3.'te gösterilmiştir. Amino silan ve demir oksit yüzeyi arasındaki olası tüm etkileşimler Şekil 3.2.'de gösterilirken, amino silanlanmış demir oksit pigment yüzeyinin CS ile olası modifikasyonu Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. A ve CS besleme oranlarında kullanılarak gerçekleştirilen demir oksit pigment modifikasyonunun formülasyonunları Tablo 3.1. ve 3.2. 'de ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir. Demir oksit pigmentinin silanlama işlemi başlamadan üç farklı konsantrasyonda (Tablo 3.1) önce sulu ortamda dağıtılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda hem amino silanlama için gerekli olan hidroliz tepkimesine ihtiyaç duymayan hem de suda çözünmüş olarak bulunabilen "Hidrolizat 3-aminopropil silan" (Evonik Dynasylan Hydrosil 1151) APTMS'nin yerine kullanılmıştır. Sulu demir oksit karışımının pH'ı NaOH kullanılarak yaklaşık 10-11'e ayarlandıktan sonra belirlenen miktarlarda amino silan ilave edilmiştir.

Elde edilen karışım 1 saat 1000 rpm'de karıştırıldıktan sonra demir oksit pigment yüzeyindeki hidroksil grupları ile tepkimeye girmesini sağlamak amacıyla 80 ^{0}C'deki etüvde 12 saat tutulmuştur. 12 saatin sonunda karışım 3200 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve amino silanlama işlemi gerçekleştirilmiş olan demir oksit pigmentler bu şekilde çöktürülerek ayrıştırılmıştır. Amino silan ile modifiye edilmiş demir oksit pigmentler altı kez saf su ile yıkanarak ve her seferinde santrifüjlenip çökertilmiştir. Bu şekilde tepkimeye girmeyerek demir oksit pigment yüzeyine tutunmamış olan silanların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkama işlemlerinden sonra elde edilen amino silanlanmış demir oksit pigment numunleri 80 ^{0}C'deki etüvde kurutularak neminden arındırılmıştır. Yüzeyi amino silanlanmış demir oksit pigmentler bir sonraki aşama olan kolloidal silika yüzey modifkasyonu için ayrı bir işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.2.Amino silan ve demir oksit yüzey arasındaki olası etkileşimler



Şekil 3.3.Amino silan ve demir oksit yüzeyinde beklenen modifikasyon

Tablo 3.1.Demir oksit pigmentlerinin silan ile muamele formülasyonları

Numune	Fe_2O_3 (%ağ.)	Su (%ağ.)	Aminosilane (%ağ.)
Fe	100	-	-
Fe:A	33,33	33,33	33,33
Fe:0.5A	33,33	49,99	16,66
Fe:0.25A	33,33	58,50	8,33

Amino silanla ile işlem görmüş demir oksit pigmentler, yüksek kayma gerilimi sağlanarak saf suda dağıtılarak 1,5 saat 1000 rpm'de Tablo 3.2'de belirtilen oranlarda kolloidail silika ile karıştırılmıştır. Sulu ortamda ağırlıkça %28 silika bulunan kolloidal

silikanın pH değeri 10-11 civasındadır. Bu nedenele kolloidal silikanın karışıma ilave edilir edilmez kontrolsüz çökelmesini önlemek için demir oksit pigmentlerin bulunduğu sulu karışımın pH'ı NaOH kullanılarak yaklaşık 10-11 aralığına ayarlanmıştır.

Tablo 3.2. A ile muamele edilmiş demir oksit pigmentleri ile CS muamele formülasyonları

Numune	Fe:A (%ağ.)	Fe:0,5A (%ağ.)	Fe:0,25A (%ağ.)	Su (%ağ.)	CS (%ağ.)
Fe:A:CS	33,33	-	-	33,33	33,33
Fe:A:0,5CS	33,33	-	-	49,99	16,66
Fe:A:0,25CS	33,33	-	-	58,50	8,33
Fe:0,5A:CS	-	33,33	-	33,33	33,33
Fe:0,5A:0,5CS	-	33,33	-	49,99	16,66
Fe:0,5A:0,25CS	-	33,33	-	58,50	8,33
Fe:0,25A:CS	-	-	33,33	33,33	33,33
Fe:0,25A:0,5CS	-	-	33,33	49,99	16,66
Fe:0,25A:0,25CS	-	-	33,33	58,50	8,33

Tablo 3.1'de bir işlem görmemiş demir oksit pigmenti ve üç farklı oranda A kullanılarak modifiye edilmiş demir oksit pigment ve Tablo 3.2'deki dokuz adet A ve CS ile modifiye edilmiş pigmentler de dahil olmak üzere toplam on üç adet farklı yüzey özelliklerine sahip demir oksit pigmenti elde edilmiş ve karakterizasyon testlerinde kullanılmıştır. Daha sonra bu pigmentler kullanılarak SA emülsiyon ve PU dispersiyon bağlayıcıları ile su bazlı SA ve PU dispersiyon kaplama formülasyonları hazırlanmıştır. Kaplama karışımlarının formülasyonu ve oranları Tablo 3.3.'de özetlenmiştir.

SA ve PU bağlayıcılarının formülasyonlarda kullanılan oranları bu bağlayıcıların sahip oldukları % katı miktarları oranlarından yola çıkarak belirlenmiştir. SA emülsiyonunun katı yüzdesi %50 iken ve PU dispersiyonu ise %35'tir. Buradan yola çıkarak kaplama malzemelerinin uygulama yapılıp kuruduktan sonra pigment hacim konstrasyonlarını (PVC) eşitlemek amacıyla kaplama formülasyonlarında SA emülsiyon bağlayıcısından ağırlıkça %25 kullanılırkan PU dispersiyonu bağlayıcısından ağırlıkça %35 kullanılmıştır. Böylelikle nihai kaplamaların PVC değerleri eşitlenmiştir. Demir oksit pigmentleri etkisini net bir şekilde görebilmek için kaplama formülasyonlarına başka dolgu ve pigment maddeleri dahil edilmemiştir.

Kaplama formülasyonlarında Tablo 3.1. ve 3.2.'de verilen on üç demir oksit pigmenti formülasyonu kullanılmıştır. Bu kaplama karışımlarına, karışımın ağırlıkça %0,5, %1 ve %3'ü oranında demir oksit pigmentleri ilave edilmiştir. SA kaplamaların minimum film oluşum sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksek olduğu için bir kosolvent maddesi kullanılmıştır. Karıştırma sırasında köpük oluşumunu önlemek için ekstrada kaplama formülasyonlarında köpük önleyici silikon yağı kullanılmıştır. Reoloji ajanı kullanılmadan uygulama ve testler açısında çok düşük bir viskoziteye sahip olmasını engelemek açısından formülasyonlara reoloji ajanı olarak hidroksietil selüloz (HEC) ilavesi yapılmıştır. Demiroksit pigmentlerin denendiği SA emülsiyon ve PU dispersiyon kaplama formülasyonları tez çalışması boyunca kullanılmıştır.

Tablo 3.3.SA Emülsiyon ve PU Dispersiyon Kaplamaların Formülasyonları

Stiren-Akrilik Emülsiyon Kaplama (SA) (%ağ.)		**Poliüretan Dispersiyon Kaplama (PU) (%ağ.)**	
SA Emülsiyon Bağlayıcı (%50 katı)	25	PU Dispersiyon Kaplama (%35 katı)	36
Su	72	Su	56
Kosolvent	1,0	Kosolvent	5,5
Reoloji ajanı	1,0	Reoloji ajanı	1,0
Ph düzenleyici (Sulu %25 Amonyak)	0,5	Köpük Kesici	0,5
Köpük Kesici	0,5	Yüzey Islatma Ajanı	1,0

Doktora tez çalışmasının üç aşamasında da ağırlıkça %3 hibrit pigmentler SA ve PU dispersiyon kaplamalarda denenmiş ve karakterize edilmiştir. Böylelikle demiroksit-kolloidal silika hibrit pigment, demir oksit- çinko oksit hibrit pigment ve demir oksit-çinko oksit– kolloidal silika hibrit pigment kullanılan kaplamaların birbirleri ile karşılaştırılması mümkün olmuştur.Oluşan demir oksit pigmenti içeren kaplamaların listesi Tablo 3.4. ve Tablo 3.5.'te verilmiştir.

Listedeki kodlama şu şekilde yapılmıştır; SA ve PU kaplama tipini tanımlar, "–" den önceki sayılar demir oksit tipini, "–" den sonraki yüzde değeri ise ağırlıkça kullanılan demir oksit pigment miktarını gösterir. Örneğin, "SA Fe: A:0.5CS - %0.5" kodlu pigment içindeki "SA", kullanılan bağlayıcının SA emülsiyonu olduğunu belirtir. "Fe: A:0.5CS", Tablo 3.1. veya Tablo 3.2.'deki demir oksit pigmentidir. "% 0.5" bu demir oksit pigmentinin kaplama formülasyonundaki oranını ifade etmektedir.

Tablo 3.4.SA kaplama kodları listesi

No	Numune	No	Numune
1	SA Fe-%0,5	21	SA Fe:A:0,25CS-%3
2	SA Fe-%1	22	SA Fe:0,5A:CS-%0,5
3	SA Fe-%3	23	SA Fe:0,5A:CS-%1
4	SA Fe:A-%0,5	24	SA Fe:0,5A:CS-%3
5	SA Fe:A-%1	25	SA Fe:0,5A:0,5CS-%0,5
6	SA Fe:A-%3	26	SA Fe:0,5A:0,5CS-%1
7	SA Fe:0,5A-%0,5	27	SA Fe:0,5A:0,5CS-%3
8	SA Fe:0,5A-%1	28	SA Fe:0,5A:0,25CS-%0,5
9	SA Fe:0,5A-%3	29	SA Fe:0,5A:0,25CS-%1
10	SA Fe:0,25A-%0,5	30	SA Fe:0,5A:0,25CS-%3
11	SA Fe:0,25A-%1	31	SA Fe:0,25A:CS-%0,5
12	SA Fe:0,25A-%3	32	SA Fe:0,25A:CS-%1
13	SA Fe:A:CS-%0,5	33	SA Fe:0,25A:CS-%3
14	SA Fe:A:CS-%1	34	SA Fe:0,25A:0,5CS-%0,5
15	SA Fe:A:CS-%3	35	SA Fe:0,25A:0,5CS-%1
16	SA Fe:A:0,5CS-%0,5	36	SA Fe:0,25A:0,5CS-%3
17	SA Fe:A:0,5CS-%1	37	SA Fe:0,25A:0,25CS-%0,5
18	SA Fe:A:0,5CS-%3	38	SA Fe:0,25A:0,25CS-%1
19	SA Fe:A:0,25CS-%0,5	39	SA Fe:0,25A:0,25CS-%3
20	SA Fe:A:0,25CS-%1		

Tablo 3.5.PU dispersiyon kaplama kodları listesi

No	Numune	No	Numune
1	PU Fe-%0,5	21	PU Fe:A:0,25CS-%3
2	PU Fe-%1	22	PU Fe:0,5A:CS-%0,5
3	PU Fe-%3	23	PU Fe:0,5A:CS-%1
4	PU Fe:A-%0,5	24	PU Fe:0,5A:CS-%3
5	PU Fe:A-%1	25	PU Fe:0,5A:0,5CS-%0,5
6	PU Fe:A-%3	26	PU Fe:0,5A:0,5CS-%1
7	PU Fe:0,5A-%0,5	27	PU Fe:0,5A:0,5CS-%3
8	PU Fe:0,5A-%1	28	PU Fe:0,5A:0,25CS-%0,5
9	PU Fe:0,5A-%3	29	PU Fe:0,5A:0,25CS-%1
10	PU Fe:0,25A-%0,5	30	PU Fe:0,5A:0,25CS-%3
11	PU Fe:0,25A-%1	31	PU Fe:0,25A:CS-%0,5
12	PU Fe:0,25A-%3	32	PU Fe:0,25A:CS-%1
13	PU Fe:A:CS-%0,5	33	PU Fe:0,25A:CS-%3
14	PU Fe:A:CS-%1	34	PU Fe:0,25A:0,5CS-%0,5
15	PU Fe:A:CS-%3	35	PU Fe:0,25A:0,5CS-%1
16	PU Fe:A:0,5CS-%0,5	36	PU Fe:0,25A:0,5CS-%3
17	PU Fe:A:0,5CS-%1	37	PU Fe:0,25A:0,25CS-%0,5
18	PU Fe:A:0,5CS-%3	38	PU Fe:0,25A:0,25CS-%1
19	PU Fe:A:0,25CS-%0,5	39	PU Fe:0,25A:0,25CS-%3
20	PU Fe:A:0,25CS-%1		

3.2.2.Demir Oksit Pigment ve Çinko Oksit Hibrit Pigmentler Hazırlanması

Demiroksit pigmentin silanlanması için ilk olarak sulu karışımın pH değeri sodyum hidroksit kullanılarak 10-11 arasına ayarlanmıştır. Daha sonra belirlenen miktarda Hidrolizat 3-aminopropil silan ilave edilerek karışım 1 saat boyunca 1000 rpm'de karıştırılmıştır.

Bu aşamada belirlenen amino silan miktarı, daha önceki çalışmalarda elde edilen zeta potansiyel sonuçlarına dayanarak düşürülmüştür. Kullanılan amino silan miktarı, demiroksit pigmentlerin boya içindeki anyonik yüklü yapılarla etkileşerek viskozite artışına neden olmuştur. Bu nedenle amino silan miktarı azaltılmış ve demiroksit pigmentler etüvde 80°C'de 12 saat boyunca tutulmuştur. Sonrasında karışım santrifüjden geçirilerek çöken demiroksit pigmenti su ile yıkanmış ve tekrar santrifüjden geçirilerek tepkimeye girmemiş silanın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Silanlanmış demiroksit pigmentler daha sonra etüvde kurutulmuştur. Ayrıca 50 nm boyutlarındaki çinko oksitin epoksi silanlanması için çalışmalar yapılmıştır. Çinko oksit sulu karışımının pH değeri hidroklorik asit kullanılarak 5-6 arasına ayarlanmış ve (3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan ilave edilerek 1 saat boyunca 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Ağırlıkça birebir oranı daha önce yapılan denemelerin FTIR analizi sonucunda belirlenen çinko oksit ve epoksi silan oranı olarak belirlenmiştir. Daha sonra pH değeri sodyum hidroksit kullanılarak pH 10-11 arasına getirilmiş ve karışım 1 saat boyunca 1000 rpm'de karıştırılarak hidroliz olmuş epoksi silanın çinko oksit üzerinde kondensasyonunu sağlamıştır. Gerçekleştirilen demiroksit silanlama çalışması formülasyonları ve Çinko oksit-(3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan (ZnE 1:1) karışımı, 80°C'lik bir etüvde 12 saat boyunca tutulmuştur. İşlemlerin sonucunda epoksi silanlanmış çinko oksit ile amino silanlanmış demiroksit pigmentleri bulundukları sulu ortamdan çökerek ayrıştırılması için 10 dakika boyunca 3200 rpm'de santrifüjden geçirilmiştir. Demir oksit ve Çinko oksit pigmentler su ile yıkanarak ve santrifüjden geçirilerek tepkimeye girmemiş silanın ayrışması sağlanmıştır. Bu yıkama işlemleri altı defa saf su kullanılarak tekrarlanmıştır. Daha sonra silanlanmış pigmentler tekrardan etüvde kurutulmuştur.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında 3 farklı oranda amino silanlanmış demiroksit pigment ile su ortamında 1000 rpm'de 1,5 saat boyunca çinko oksit-(3-

Glisidiloksipropil) trimetoksi silan (ZnE 1:1) epoksi fonksiyonlu çinko oksit ile karıştırılmıştır. Elde edilen hibrit çinkooksit-demiroksit pigmentler için FTIR, UV-VİS-IR, SEM-EDS analizleri yapılarak yağ adsorpsiyonları belirlenmiştir. Bu aşamada gerçekleştirilen demiroksit pigmentin amino silanlanması bileşim ağırlıkça yüzde olarak Tablo 3.6'de verilmiştir.

Tablo 3.6.Demir oksit pigmentin amino silanlama çalışması bileşimleri

Numune	**Fe_2O_3 (%)**	**Su (%)**	**Amino Silan(%)**
Fe	100	-	-
Fe:0,25A	33,33	58,5	8,33
Fe:0,125A	33,33	62,66	4,165
Fe:0,0625A	33,33	64,74	2,08

Çinko oksitin epoksi silanlanması için bileşim ise ağırlıkça yüzde olarak Tablo 3.7.'de verilmiştir. İşlem basamaklarının açıklandığı Tablo 3.7.'da çinko oksit'in HCI asit ile karışım oluşturulması ve oluşan bu karışımın pH'ının sodyum hidroksit ile bazik yapılma aşamaları görülmektedir.

Tablo 3.7.Çinko Oksit silanlama çalışması bileşimi

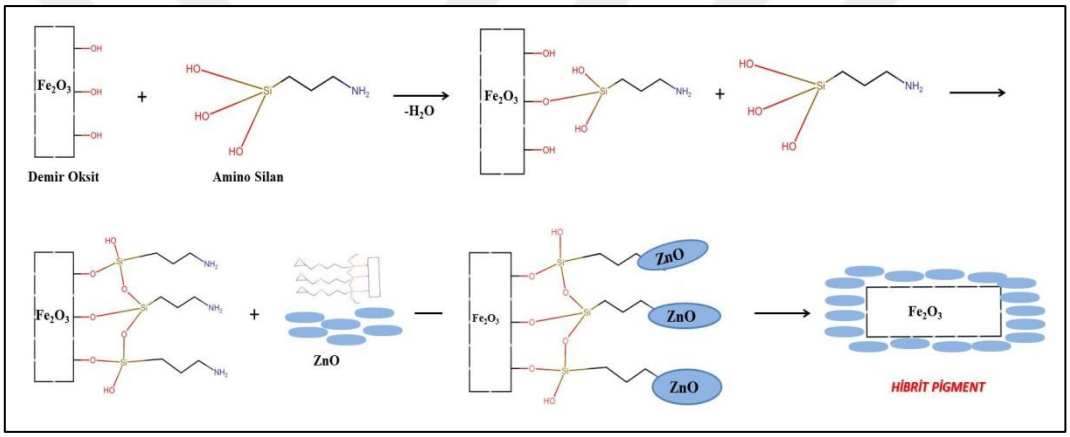
ZnE 1:1	
Su	%71,4
HCI ile pH 0,5 yapıldı	
Nano ZnO_2	%14,28
Epoksi Silan	%14,28
pH 5,05 Ölçüldü	
1 Saat Karıştırma	
NaOH ile pH 10,3 yapıldı	
1 Saat Karıştırma	
12 saat 80 ^{0}C'etüvde bekletme	

Silanlanmış demiroksit ile çinko oksitin hibrit pigment formülasyonları ise Tablo 3.8'de gösterilmiştir. Amino silanlanmış demiroksit ile epoksi silanlanmış çinko oksitin beklenen etkileşimi ise Şekil 3.4'te şematik olarak verilmiştir. Daha sonra üç adet amino silanlanmış demiroksit ile üç farklı oranda epoksi silanlanmış çinkooksit (ZnE 1:1) kullanılan 9 adet hibrit demiroksit pigment ve 1 adette saf demiroksit pigment olmak üzere toplam 10 adet pigment numune ile kaplama karışımları yapılmıştır. Görsel testlerde kullanılmak üzere ağırlıkça %3 oranında pigmentler kullanılarak dolgusuz boya formülasyonları oluşturulmuştur. Su bazlı SA emülsiyonu ve PU dispersiyon

kullanılan kaplama karışımlarının formülasyonu ve kullanılan oranlar Tablo 3.9'de verilmiştir.

Tablo 3.8.Silanlanmış demiroksit ile Çinko Oksitin hibrit pigment formülasyonları

Kodu	Fe:0,25A (%ağ.)	Fe:0,125A (%ağ.)	Fe:0,0625A (%ağ.)	ZnE 1:1 (%ağ.)	Su (%ağ.)
Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1	40	-	-	4	56
Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1	40	-	-	8	52
Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	40	-	-	12	48
Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	-	40	-	4	56
Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	-	40	-	8	52
Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	-	40	-	12	48
Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1	-	-	40	4	56
Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1	-	-	40	8	52
Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	-	-	40	12	48



Şekil 3.4.Demir oksit yüzeyine amino silanın bağlanması ve amino silanlanmş demiroksit ile epoksi silanlanmış çinko oksitin beklenen etkileşimi

Tablo 3.9.SA Emülsiyon Kaplama ve PU Dispersiyon kaplama kodları

	Numune		Numune
1)	SA Fe	1)	PU Fe
2)	SA Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1	2)	PU Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1
3)	SA Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1	3)	PU Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1
4)	SA Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	4)	PU Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1
5)	SA Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	5)	PU Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1
6)	SA Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	6)	PU Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1
7)	SA Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	7)	PU Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1
8)	SA Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1	8)	PU Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1
9)	SA Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1	9)	PU Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1
10)	SA Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	10)	PU Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1

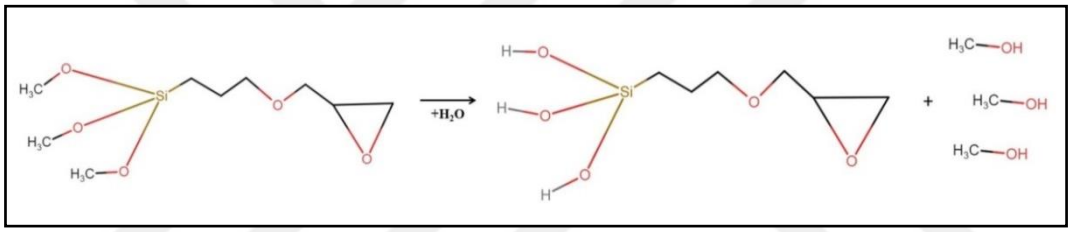
3.2.3.Demir Oksit Pigment, Çinko Oksit ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentler Hazırlanması

Tezin ilk aşamasında, pigmentin amino silanasyonundan sonra demir oksidin (α-Fe_2O_3) koloidal silika ile etkileşimi incelenmiştir. Bir sonraki adımda demiroksit pigmentin amino silanlanmasından sonra epoksi silanlanmış çinko oksit ile etkileşimi incelenmiş ve hibrit bir yapı oluşturulmuştur. Bu aşamada ise amino silanlı demir oksit (α-Fe2O3) pigmentinin epoksi silanlı çinko oksit ve kolloidal silika ile etkileşimi incelenecektir.

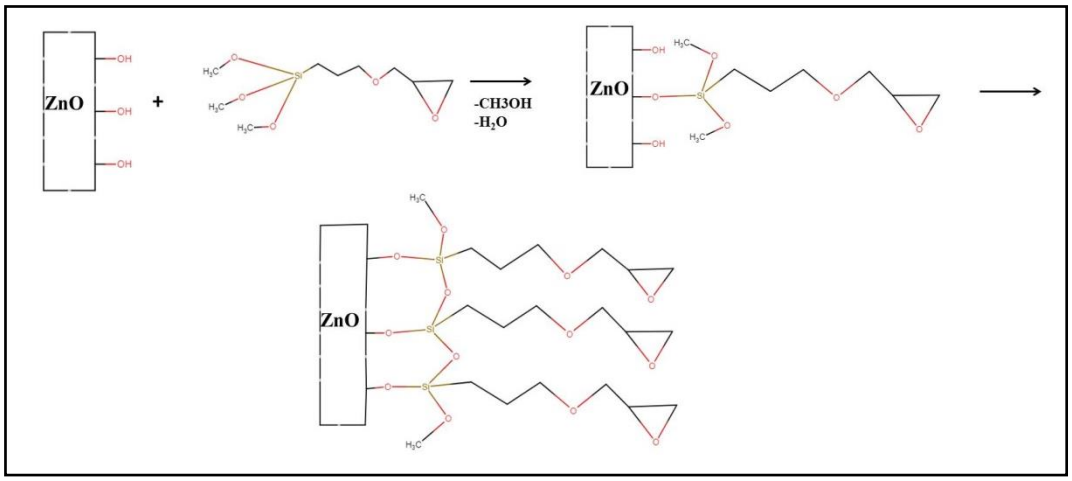
Bu aşamadaki çalışma, demir oksit pigmentin amino silanlanması için hidroliz tepkimesi gerektirmeyen ve suda çözünmüş halde bulunabilen "Hidrolizat 3-aminopropil silan" (Evonik Dynasylan Hydrosil 1151 (Silan içeriği %40) kullanılmıştır. Bu süre zarfında demir oksit pigmentinin silanlanması ve nano çinko oksitin 3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan ile tepkimesi ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Önce sodyum hidroksit kullanılarak demir oksit pigmentinin sulu karışımının pH'ı 10-11 düzeyine getirilmiş, ardından belirli bir miktar "Hidrolizat 3-aminopropil silan" eklenmiş ve 1000 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Belirlenen amino silan miktarı tezin ilk aşamasında gerçekleştirilen zeta potansiyel sonuçları değerlendirilerek azaltılmıştır.

Tezin ilk aşamasındaki zeta potansiyeli sonuçları, pH'ın 7 olduğu ortamda işlem görmemiş demiroksit pigmentinin potansiyelinin negatif olduğunu, işlenmiş demiroksit pigmentlerinin potansiyelinin ise pozitif olduğunu göstermiştir. Su bazlı boya formülasyonları genellikle pH'ı 7'den büyük olan anyonik yüklü parçacıklarla yapılır (Gysau, 2017). Kullanılan amino silan miktarı nedeniyle katyonik yüklü demir oksit pigmentleri, boyadaki anyonik yüklü yapılarla etkileşime girerek, viskozite kazanmaktır. Bu nedenle amino silan miktarı azaltılmıştır. Amino silan kullanımının yüksek bulunması nedeniyle Hydrosil 1151 XPS analizine gönderilmiş ve burada kullanılan miktar %1,5'a düşürülmüştür. XPS analizinde %1,5 Hydrosil 1151 kullanım oranında Fe_2O_3 pigment yüzeyinde amin grubuna rastlanmamıştır. Bu oranda silan miktarı %0,6'ya karşılık gelmektedir. Amin grubunda bulunan oran %3 Hydrosil 1151 kullanımında görülmüştür. %3 Hydrosil 1151 kullanıldığında silan miktarı %1,2'ye karşılık gelmektedir. Amino silanlı demir oksit pigmentleri karıştırıldıktan sonra 80 ^{0}C etüvde 12 saat bekletildi. 12 saatin sonunda karışım 3200 devirde 10 dakika santrifüj edilerek demir oksit pigmenti çöktürüldü. Çöken demir oksit pigmenti 6 kez su ile

yıkandı ve tepkimeye girmemiş silanın ayrılmasını sağlamak için santrifüjlendi. Daha sonra silanlanmış demir oksit pigmentleri etüvde kurutuldu. Ayrıca, çinko oksitin 50 nm boyutlarında epoksi silanasyonu için de çalışmalar yapılmıştır. Önce HCl ve birebir ağırlıkta kullanılan (3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silanın alkol grupları kullanılarak çinko oksit sulu karışımının pH'ı 5-6 seviyesine getirilir. Böylelikle epoksi silanın uç gruplarında bulunan metanol grupları hidrolize olarak silan yapısından ayrılması için pH 5-6'da sabitlenerek 1 saat boyunca 1000 rpm devirde karıştırıldı (Şekil 3.5). Daha sonra sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak pH 10-11'e getirildi ve hidrolize olan epoksi silanların çinko oksit yüzeyindeki hidroksil gruplarına kovalent bağlanması ya da çinko oksit yüzeyine kondenzasyonu sağlamak için 1000 rpm'de 1 saat karıştırılır (Şekil 3.6). Bu işlemlerden sonra Çinko oksit-(3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan (ZnE) karışımı 80 ^{0}C'daki etüvde 12 saat bekletildi.



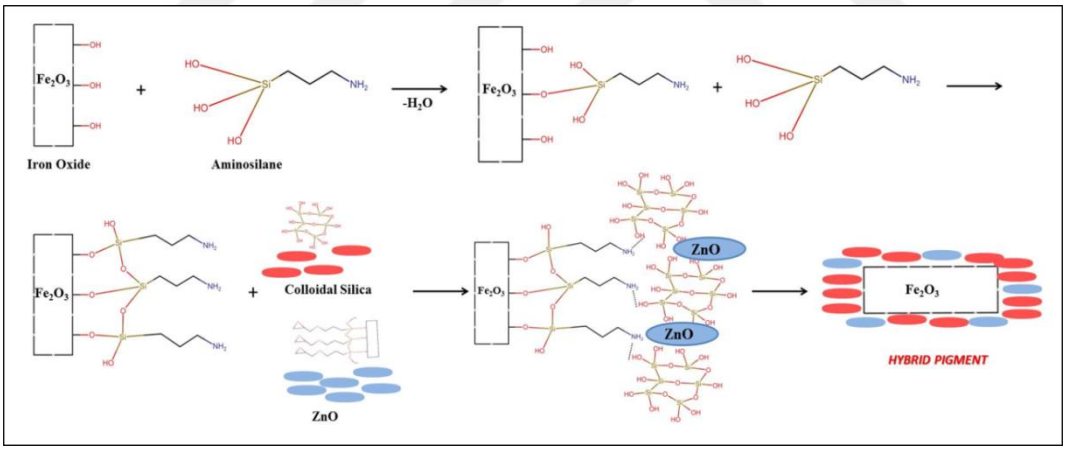
Şekil 3.5.Epoksi silan ((3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan)'ın metil alkol gruplarının silandan ayrıştıran hidroliz reaksiyonu



Şekil 3.6.Çinko oksit pigment yüzeyine kondenizasyon ile bağlanan epoksi silan grupları

Farklı amino silan oranlarında kullanılan demir oksit pigmentin formülasyonu Tablo 3.10'da ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir. Çinko Oksit'in epoksi silan ile

modifikasyonuna dair çalışma işlem basamakları ve formülasyonu Tablo 3.11'de verilmiştir. Son aşamada, amino silan ile modifiye edilen demir oksit pigmentler ile epoksi silan ile modifiye edilen çino oksit pigmentler kolloidal silaka ile Tablo 3.12'de verilen ağırlıkça formülasyondaki oranlarla 1 saat boyunca 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Tablo 3.12'de Formülasyonlarda kolloidal silika oranı sabit tutulurken 3 farklı oranda epoksi silanlanmış çinko oksit kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen sulu hibrit pigment karışımları 80 ^{0}C'daki etüvde 12 saat bekletildiler. 12 saatin sonunda karışım 3200 devirde 10 dakika santrifüj edilerek hibrit demir oksit pigmentlerin çökmesi sağlanmıştır. Üste kalan sulu karışım atılarak çöken hibrit demir pigmentler su ile tekrar karışıtırılıp tekrardan santifüj edilerek yıkanmıştır. Bu yıkama işlemi hibrit demiroksit pigmentler için 6 kez su ile tekrarlanmıştır. Böylelikle demir oksit pigment yüzeyine tutunmamış olan silanların, kolloidal silikanı, çinko oksitin karşımdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra silanlanmış demir oksit pigmentleri etüvde kurutularak neminden arındırılmıştır. Şekil 3.7.'de demir oksit yüzeyinin amino silan, çinko oksit, ve koloidal silika ile beklenen etkileşimi gösterilmiştir.



Şekil 3.7.Demir oksit yüzeyinin amino silan ve çinko oksit, koloidal silika ile beklenen etkileşimi

Tablo 3.10.Demir oksit pigmentlerinin amino silan ile modifikasyon formülasyonları

Numuneler	**Fe_2O_3 (%ağ.)**	**Su (%ağ.)**	**Amino silan (%ağ.)**
Fe	100	-	-
Fe:0,125A	33,33	62,51	4,16
Fe:0,0625A	33,33	64,67	2
Fe:0,03A	33,33	65,67	1
Fe:0,015A	33,33	66,17	0,5

Tablo 3.11.Çinko Oksit'in epoksi silan ile modifkasyona dair çalışma işlem basamakları ve formülasyonu

İşlem Basamakları		
1)	Su(%ağ.)	%71,4
2)	HCl ile ayarlanmış pH 0,5	
3)	Nano ZnO(%ağ.)	%14,28
4)	Epoksi Silan (%ağ.)	%3,57
5)	1 Saat Karıştırma	
6)	NaOH ile pH 10,3'e ayarlandı	
7)	1 Saat Karıştırma	
8)	80 ^{0}C'de 12 saat Fırında Bekletme	

Tablo 3.12.Aminosilan ile işlenmiş demir oksit pigmentleri ile CS modifiye edilmiş formülasyonlar

Numuneler	Fe:0,015A (%ağ.)	Fe:0,03A (%ağ.)	Fe:0,0625A (%ağ.)	Fe:0,0125A (%ağ.)	CS (%ağ.)	ZnE (%ağ.)	Su (%ağ.)	Toplam
Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE)	**40**	**-**	**-**	**-**	**20**	**2**	**38**	**100**
Fe:0,015A: 0,5CS (0,1 ZnE)	**40**	**-**	**-**	**-**	**20**	**4**	**36**	**100**
Fe:0,015A: 0,5CS (0,15 ZnE)	**40**	**-**	**-**	**-**	**20**	**6**	**34**	**100**
Fe:0,03A:0,5CS (0,05 ZnE)	**-**	**40**	**-**	**-**	**20**	**2**	**38**	**100**
Fe:0,03A:0,5CS (0,1 ZnE)	**-**	**40**	**-**	**-**	**20**	**4**	**36**	**100**
Fe:0,03A:0,5CS (0,15 ZnE)	**-**	**40**	**-**	**-**	**20**	**6**	**34**	**100**
Fe:0,0625A:0,5CS (0,05 ZnE)	**-**	**-**	**40**	**-**	**20**	**2**	**38**	**100**
Fe:0,0625A:0,5CS (0,1 ZnE)	**-**	**-**	**40**	**-**	**20**	**4**	**36**	**100**
Fe:0,0625A:0,5CS (0,15 ZnE)	**-**	**-**	**40**	**-**	**20**	**6**	**34**	**100**
Fe:0,125A:0,5CS (0,05 ZnE)	**-**	**-**	**-**	**40**	**20**	**2**	**38**	**100**
Fe:0,125A:0,5CS (0,1 ZnE)	**-**	**-**	**-**	**40**	**20**	**4**	**36**	**100**
Fe:0,125A:0,5CS (0,15 ZnE)	**-**	**-**	**-**	**40**	**20**	**6**	**34**	**100**
Fe:0,015A:0,5CS	**40**	**-**	**-**	**-**	**20**	**-**	**40**	**100**
Fe:0,03A:0,5CS	**-**	**40**	**-**	**-**	**20**	**-**	**40**	**100**
Fe:0,0625A:0,5CS	**-**	**-**	**40**	**-**	**20**	**-**	**40**	**100**
Fe:0,125A:0,5CS	**-**	**-**	**-**	**40**	**20**	**-**	**40**	**100**

Tablo 3.12.'de dört amino silan ve kolloidal silika ile modifiye edilmiş hibrit pigmet ile amino silanlanış demiroksit, epoksi silanlanmış çinko oksit ve kolloidal silika kullanılarak on iki adet hibrit pigmenti dahil olmak üzere toplam on altı adet hibrit demir oksit pigment karakterizasyon testlerinde kullanılmıştır. Daha sonra, elde edilen

hibrit pigmentler SA emülsiyon ve PU dispersiyon bağlayıcılı kaplamalarda test edilmiştir. Su bazlı SA emülsiyonu ve PU dispersiyon kullanılan kaplama karışımlarının formülasyonu ve kullanılan oranlar Tablo 3.3.'te verilmiştir. Demir oksit pigmentlerinin etkisini daha iyi gösterebilmek için kaplama formülasyonlarında dolgu maddeleri kullanılmamıştır. Kaplama karışımlarının listesi ve kaplama karışımlarındaki kullanılan oranlar Tablo 3.13'te özetlenmiştir. Bu formülasyonlarda Tablo 3.13 verilen 16 hibrit demir oksit pigmenti kullanılmıştır. Bu kaplama karışımlarına, önceki aşamalarda da oluğu gibi ağırlığınca %3 oranında hibrit demir oksit pigmentler ilave edilmiştir.

Tablo 3.13.SA Emülsiyon ve PU dispersiyon kaplamaların kodları

	Numune	Numune
1)	PU Fe:0,015A:CS (0,05 ZnE)	SA Fe:0,015A:CS (0,05 ZnE)
2)	PU Fe:0,015A:CS (0,1 ZnE)	SA Fe:0,015A:CS (0,1 ZnE)
3)	PU Fe:0,015A:CS (0,15 ZnE)	SA Fe:0,015A:CS (0,15 ZnE)
4)	PU Fe:0,03A:CS (0,05 ZnE)	SA Fe:0,03A:CS (0,05 ZnE)
5)	PU Fe:0,03A:CS (0,1 ZnE)	SA Fe:0,03A:CS (0,1 ZnE)
6)	PU Fe:0,03A:CS (0,15 ZnE)	SA Fe:0,03A:CS (0,15 ZnE)
7)	PU Fe:0,0625A:CS (0,05 ZnE)	SA Fe:0,0625A:CS (0,05 ZnE)
8)	PU Fe:0,0625A:CS (0,1 ZnE)	SA Fe:0,0625A:CS (0,1 ZnE)
9)	PU Fe:0,0625A:CS (0,15 ZnE)	SA Fe:0,0625A:CS (0,15 ZnE)
10)	PU Fe:0,125A:CS (0,05 ZnE)	SA Fe:0,125A:CS (0,05 ZnE)
11)	PU Fe:0,125A:CS (0,1 ZnE)	SA Fe:0,125A:CS (0,1 ZnE)
12)	PU Fe:0,125A:CS (0,15 ZnE)	SA Fe:0,125A:CS (0,15 ZnE)
13)	PU Fe:0,015A:CS	SA Fe:0,015A:CS
14)	PU Fe:0,03A:CS	SA Fe:0,03A:CS
15)	PU Fe:0,0625A:CS	SA Fe:0,0625A:CS
16)	PU Fe:0,125A:CS	SA Fe:0,125A:CS

3.2.4.Hibrit Pigmentlerin Karakterizasyonu

3.2.4.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) analizleri, ATR ünitesine sahip Bruker Alpha FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR için numuneler KBr peleti kullanılarak hazırlandı ve analizler 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Pigment numuneleri için KBr peletleri hazırlanırken hassas tartıda 0,0035 gr pigment numunelesi için yaklaşık 0,3 gram kadar KBr kullanılmıştır.

3.2.4.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

Demir oksit pigmentlerinin morfolojik karakterizasyonu ve elemental analizi için bir enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) sistemi (Gemini SEM 300. Carl Zeiss Microscopy GmbH. Corp) ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.

3.2.4.3.Zeta Potansiyel

CS Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Zetasizer Nano ZS cihazı ile yapılmıştır. CS hariç bütün pigmentler için pH 7,5 alınmıştır. CS sulu çözeltide askıda olduğu için kendi pH'ı olan 11'de zeta potansiyeli analizi yapılmıştır.

3.2.4.4.Yağ Adsorpsiyonu

Pigmentlerin yağ emilimini belirlemek için ASTM D281-12(2021) "Pigmentlerin Spatula Ovalama ile Yağ Emilimi için Standart Test Yöntemi" kullanıldı. Bir spatula yardımı ile pigment numuneler keten tohumu yağı ile ezilmiş/yoğrulmuştur. İşlem sırasında numunenin yağı ne kadar emdiğini ve rengindeki değişimi gözlendi. İşlem pigment yağa doyana kadar devam ettirildi. Numunenin yağ emme miktarını hesaplamak için formül (3.1) kullanıldı.

Yağ Emme Miktarı (mg/g) = (Bağıl Ağırlık Farkı) / (Numune Ağırlığı) (3.1)

Bağıl Ağırlık Farkı: ezme işlemi öncesi ve sonrasında numunenin ağırlığı arasındaki farktır. Bu fark, numunenin yağı ne kadar emdiğini gösterir.

Numune Ağırlığı: Test için kullanılan numunenin ağırlığıdır.

Elde edilen yağ emme miktarı mg/g cinsinden verilmiştir.

3.2.4.5.X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)

Toz pigmetler üzerinde geniş taramalı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir Al monokromatik X-ışını anodu kullanılarak genel tarama ile 0-1150 eV arasında PHI-5000 Versaprobe cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.Kaplama Malzemesinin Karakterizasyonu

3.2.5.1.UV-VIS-NIR Spektrofotometre

Elde edilen pigment numunelerinden hazırlanan SA bağlayıcılı ve PU bağlayıcılı kaplamalar öncelikle astatlı kağıt yüzeylerine 200 mikron kalınlığında film aplikatörü ile uygulanmıştır. Kaplamaların, Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazında 180-2000 nm arasında ultaviyole bölgede, görünür bölge ve infirared bölgede geçirme, yansıtma absorblama değerleri belirlenmiştir.

3.2.5.2.Reolojik Analiz

Kaplamaların reolojik özellikleri, Anton Paar 302E salınım reometresi kullanılarak karakterize edildi. Cihazın plaka arasındaki mesafe 2 mm açık bırakılarak cihaza numune beslemesi yapılmıştır. Salınım reolojisi ölçümleri sadece ağırlıkça %3 pigment içeren kaplamalara uygulandı. 25 °C'de salınım reometresi ile frekans tarama ve genlik tarama testleri yapıldı ve numuneler herhangi bir ilave seyreltme olmadan hazırlandıkları şekilde kullanıldı. Genlik tarama testinde açısal frekans 10 1/s'de sabit tutulmuş ve kayma gerilmesi %0,01 ile %100 arasında değişmiştir. Genlik tarama testlerinde belirlenen lineer viskoelastik bölge içerisinde frekans tarama testleri gerçekleştirildi. Frekans taraması, %0,1 kayma gerilmesinde 0,3–100 rad/s aralığında değiştirilmiştir.

3.2.5.3.Renk Değerleri Ölçümü

Renk ölçümü, bir X-Rite spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre, rengin sayısal bir temsilini sağlayan L, a ve b renk koordinat değerlerini verir. CIELAB formülü, rengi üç koordinatlı bir kümeye dönüştürmek için kullanılır.

3.2.5.4.Opaklık Ölçümü

Opaklık, bir malzemenin ışık geçirgenliğinin ölçüsüdür. Bir malzeme ne kadar az ışık geçirir ise, o kadar daha opak olarak değerlendirilir. Opaklık ölçümü için kullanılan X-Rite spektrofotometre, hassas bir optik ölçüm cihazıdır. Genellikle renk ölçümü için kullanılırken, malzemelerin opaklık değerlerini belirleme amacıyla da kullanılmaktadır.

Cihaz, bir ışık kaynağını malzemenin üzerine yayar ve yansıyan ışığın spektrumunu ölçer. Opaklık ölçümünde, cihaz, yansıyan ışığın miktarını ve dağılımını belirleyerek malzemenin opaklık derecesini hesaplar. Opaklık ölçüm süreci, şu adımlarla gerçekleştirilmiştir: Öncelikle, ölçüm yapılacak malzemenin yüzeyi temizlendi. Herhangi bir toz, kir veya yağ, ölçüm sonuçlarını etkileyebilir. Malzeme, X-Rite spektrofotometrenin ölçüm alanına yerleştirildi. Cihaz, malzemenin yüzeyine ışık yolladı ve bu ışığın yansıyan kısmını ölçtü. Yansıyan ışığın miktarı ve dağılımı, cihazın içerisinde bulunan algoritmalar tarafından opaklık değerine dönüştürüldü. Bu süreç boyunca, ölçüm sonuçlarının doğruluğunu ve güvenilirliğini artırmak için bir dizi kontrol mekanizması kullanıldı. Ölçüm sürecinin her adımında, verilerin tutarlılık ve tekrarlanabilirlik özellikleri kontrol edildi. Sonuç olarak, X-Rite spektrofotometresi kullanılarak opaklık değerleri hassas bir şekilde ölçüldü ve bu sonuçlar malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir role sahip oldu.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Demir Oksit Pigment ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentlerin İncelenmesi

4.1.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

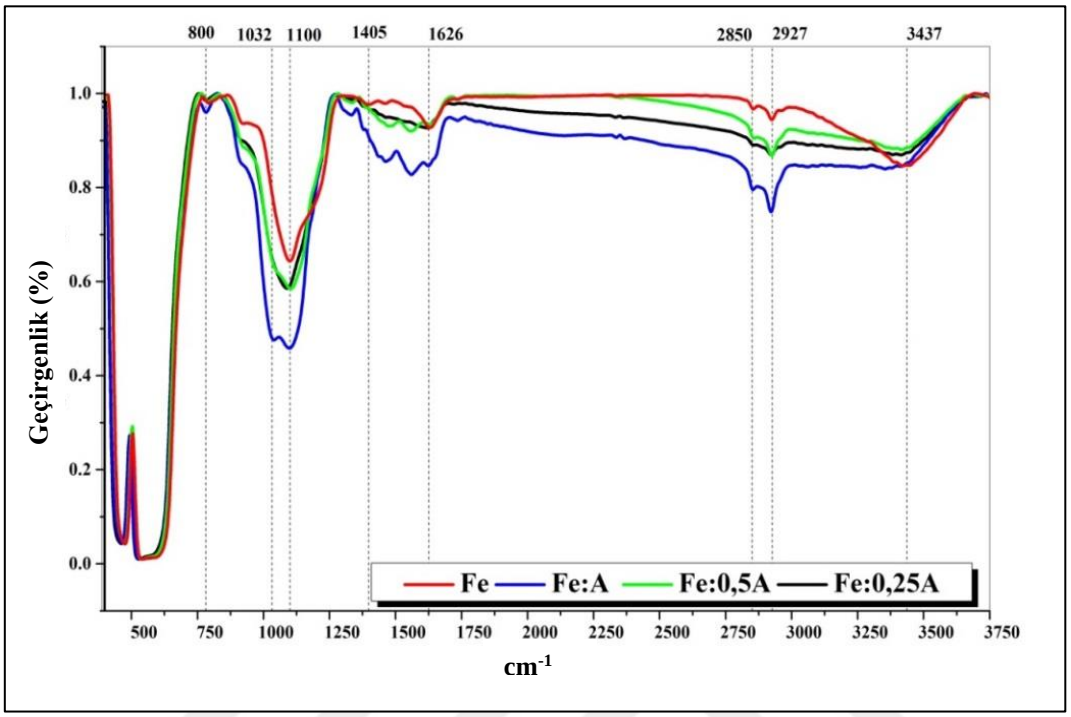
A ve A/CS ile işlenmiş demir oksit pigmentlerinin FTIR sonuçları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'te verilmiştir. FTIR analizine göre, C–O gerilmesine ait olması gereken Fe üzerinde 1000-1100 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}'de güçlü bir pik gözlenir ve ayrıca 1050-1150 cm^{-1}, S=O sülfon gerilme uzama gruplarını verir (Fahmy ve diğ., 2021; Mozhzhukhina ve diğ., 2013). XPS analizi ile karşılaştırıldığında, Fe yüzeyinde C1s karbon ve S2p Sülfür sinyalleri elde edilmiştir. Ayrıca XPS analizinde 167 eV kükürt noktasında sinyal vermektedir (Şekil 4.7). Fe numunesindeki kükürdün kaynağı, sentetik demir oksit pigmentin üretim sürecinden kaynaklı olmalıdır. Pigment yüzeyinde görülen pik, sentetik kırmızı demir oksit pigmentinin üretimi sırasında kullanılan Demir (II) sülfat ile ilgilidir. (Gotić ve Musić, 2007). Tablo 4.3'e göre; Kaplama veya yıkama işleminden sonra kükürt sinyali kaybolmaktadır.

3600–3200 cm^{-1} pikleri, yapılarda Si–OH veya Fe-OH'nin hidroksil uzantılarını temsil eder. 1000–1100 cm^{-1}'deki omuz, Si-O-C ve Si-O-Si gerilmesinin karakteristiğidir. 1032 cm^{-1}'de (900–1180 cm-1) gözlenen bant, Si-O bağlarının oluşumunu doğrular (Fahmy ve diğ., 2020). 1405 cm^{-1} (C–H kıvrımları), 2800 ve 2900 cm^{-1} (C–H esnemesi) ve 3670 cm^{-1} (O–H esnemesi), hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir (Vinayan ve diğ., 2016).

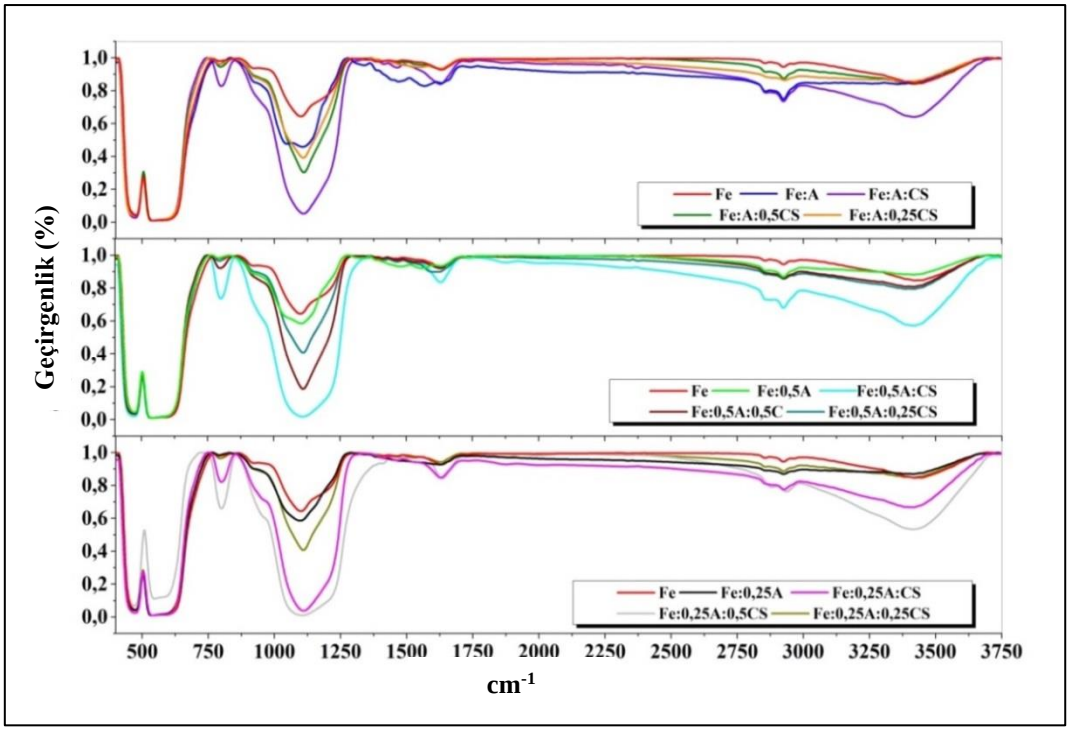
Demir oksit pigmentlerinin işlenmesi sırasında artan miktarda silan kullanıldığında, 1100 cm-1'de geçirgenlik bantlarında bir artış gözlemlenmiştir. 1100 cm-1'deki pikin şiddetinin artması, A'dan kaynaklanan Si−O sinyalinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Yan ve diğ., 2014). 450, 800 ve 1100 cm^{-1}'deki geçirgenlik bantları, Si−O−Si bağının sallanan titreşimine, simetrik ve asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelir (Chen ve diğ., 2016; Yan ve diğ., 2014). Bu tepe noktasının görünümü, silanın pigment yüzeyine işlendiğini ve adsorpsiyonunu kanıtlar.

İşlenmiş demir oksit pigmentinin FTIR spektrumu işlenmemiş demir oksit pigmentinin spektrumu ile karşılaştırıldığında, 800 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}'de sırasıyla -NH_2 ve Si–O–

Si'nin eğilme ve gerilme titreşimine karşılık gelen iki ek tepe daha ortaya çıkmıştır (Lu ve diğ., 2014; Yan ve diğ., 2014).



Şekil 4.1.Yüzeyi A ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin FTIR spektrumları

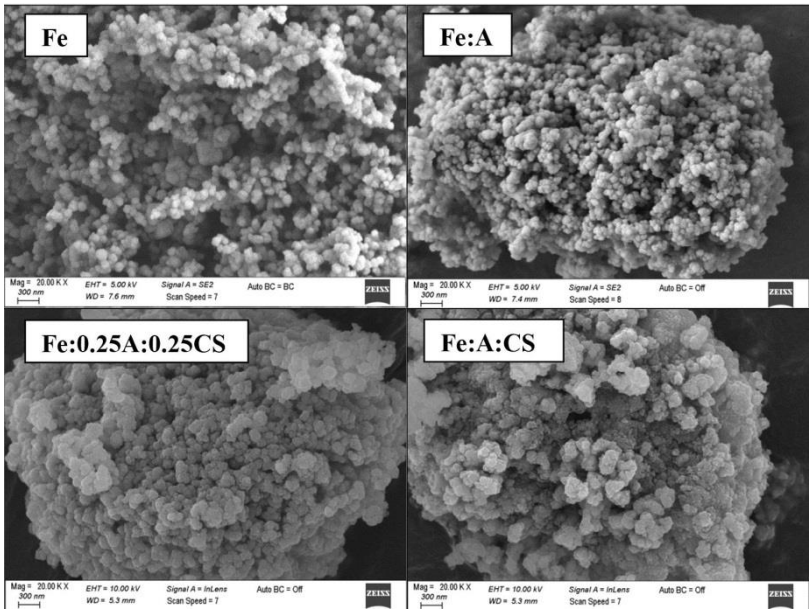


Şekil 4.2.Yüzeyi A ve CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin FTIR spektrumları

Ayrıca, Si–O–Si'nin geçirgenlik tepe noktası silanlar arasında bağlanmanın meydana geldiğini göstermiştir ve bu durum XPS analizlerindeki Si2p spektrumu ile daha da kanıtlanmıştır (Şekil 4.7). -NH_2'nin eğilme titreşimlerinin 1600 cm^{-1}'de kaybolması işlenmiş pigmentlerde pigment yüzeylerindeki amino gruplarının CS ile etkileşime girdiğini desteklemektedir. FTIR sonuçları, CS oranı arttıkça 3400 cm^{-1}'de (-OH pik) pik yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bunun nedeni CS kaynaklı -OH gruplarının artışıdır (Nam, Khang, Tuan, Son ve Son, 2016). 2800 ve 2900 cm^{-1}'deki pikler -CH_2-'nin simetrik ve asimetrik gerilmesine aittir ve bu pikler ayrıca demir oksit pigment yüzeyinde A işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir (Nam ve diğ., 2016).

4.1.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

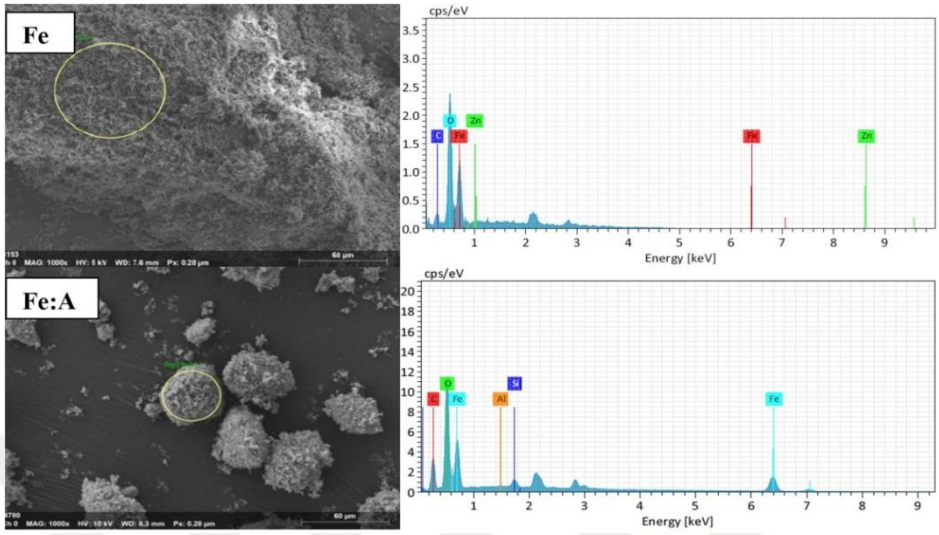
Demir oksit pigmentinin yüzey işleminden önce ve sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3 (Fe), işlem görmemiş demir oksit pigmentinin yüzeyinin, son derece heterojen, düzensiz ve pürüzlü doğasını göstermektedir. İşlem görmüş demir oksit pigmenti yüzeyi ise Şekil 4.3. (Fe:0,025A:0,25CS) ile (Fe:A:CS) demir oksit pigmentinin yüzeyine tutunan CS nedeniyle nispeten daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptir.



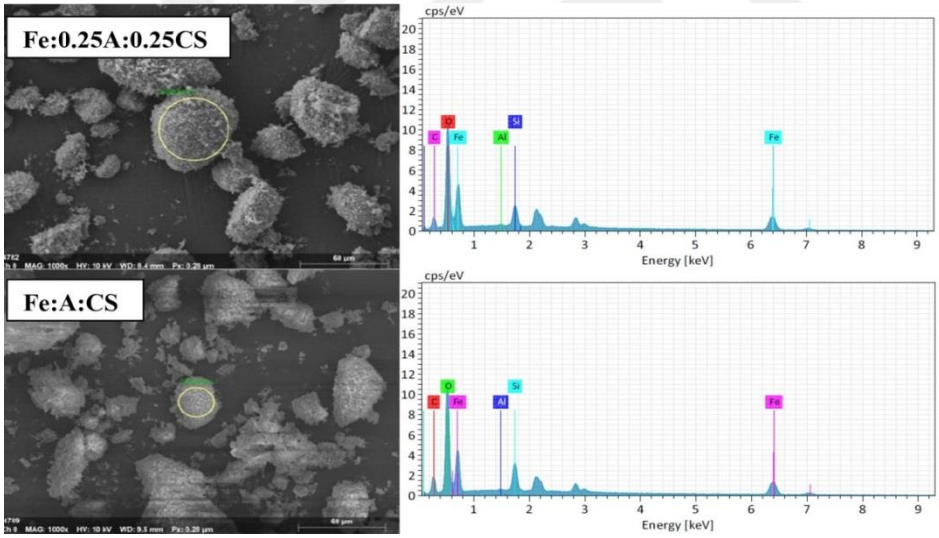
Şekil 4.3.Yüzeyi işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM mikrografları

Demir oksit pigmentlerinin yüzey işleminden önce ve sonra yapılan SEM-EDS mikrografileri Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'da verilmiştir. Sonuçlar, XPS ve FTIR analiz

sonuçları ile tutarlıdır. Tablo 4.1 ve Tablo 4.3'te XPS analizi ve SEM-EDS analizi sonuçlarının atomik yüzde olarak orantılı farklılıklar gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.4.Yüzeyi A ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS mikrografları



Şekil 4.5.Yüzeyi A ve CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS mikrografları

Tablo 4.1.Yüzeyi işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS'deki atom yüzdeleri

	Karbon (%)	Oksijen (%)	Demir (%)	Silisyum (%)
Fe	1,18	40,15	58,66	
Fe:A	11,25	21,85	60,98	5,48
Fe:0,25A:0,25CS	5,46	21,92	57,54	14,62
Fe:A:CS	7,52	22,98	52,15	17,03

4.1.3.Zeta Potansiyel

Numunelerin zeta potansiyel değerleri, demir oksit pigment çözeltilerinin pH değeri 7.5'e ayarlandıktan sonra ölçülmüştür. CS'nin pH değeri ise 11'dir. Ölçülen zeta potansiyel değerleri Tablo 4.2.'de gösterilmektedir. Zeta potansiyel değerlerinin negatiften pozitife değişmesi, silan içerisindeki amino fonksiyonel grubunun literatürde de beklenildiği gibi etkisidir. (Wen ve diğ., 2012). Pigment yüzeyine bağlanma olasılığını artırmak için çalışmada yüksek miktarda A da kullanılmıştır. A miktarı arttıkça zeta potansiyel değerlerinde pozitif olarak artışlar görülmektedir, ancak bu artış kullanılan A miktarına paralel olarak gerçekleşmemektedir. CS'nin A ile muamele edilmiş pigment ile etkileşiminin, bazı örneklerde zeta potansiyelini azalttığı görülmüştür. Ancak pH 7,5 noktasında hiçbir numune için negatif bir zeta potansiyel değeri ölçülmemiştir.

Tablo 4.2.Yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin zeta potansiyeli

Demir Oksit pigment kodları	**pH**	**Zeta potansiyeli (mV)**
CS	11	-36,9
Fe	7,5	-25,0
Fe:A	7,5	+25,0
Fe:0,5A	7,5	+26,1
Fe:0,25A	7,5	+24,9
Fe:A:CS	7,5	+24,2
Fe:A:0,5CS	7,5	+15,3
Fe:A:0,25CS	7,5	+25,3
Fe:0,5A:CS	7,5	+23,7
Fe:0,5A:0,5CS	7,5	+25,3
Fe:0,5A:0,25CS	7,5	+26,8
Fe:0,25A:CS	7,5	+11,7
Fe:0,25A:0,5CS	7,5	+24,5
Fe:0,25A:0,25CS	7,5	+23,1

XPS analizi sonuçları ile kıyaslandığında demir oksit pigment yüzeyindeki azot atomlarının miktarındaki artışa bağlı olarak zeta potansiyel değerleri artmaktadır (Tablo 4.3.) . Ancak bu değişiklik, test edilen azot miktarı ile doğru orantılı değildir.

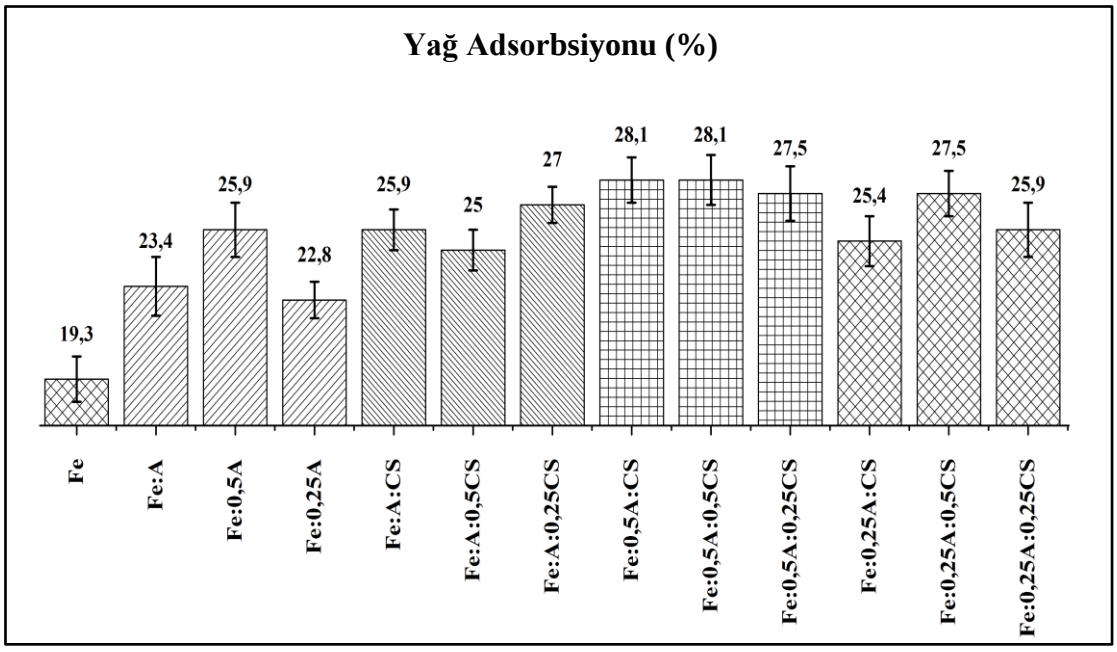
4.1.4.Yağ Adsorpsiyonu

Pigmentlerin yağ adsorpsiyonunu belirlemek için ASTM D281-12(2021) "Pigmentlerin Spatula Ezme ile Yağ Adsorpsiyonu için Standart Test Yöntemi" kullanıldı. Yağ

adsorpsiyonu, bilinen miktarda pigmentin gergin fakat sürülebilir bir macun oluşturmak için gereken yağ (keten tohumu yağı) miktarına ağırlıkça oranıdır. 100 gram pigment için gerekli olan gram yağ olarak tanımlanır. İşlem görmüş ve işlem görmemiş pigmentlerin yağ emme dereceleri standart sapmaları ile Şekil 4.6.'da verilmiştir. Demir oksit pigmentinin işlenmesi, pigmentlerin yağ emme değerlerini artırmıştır.

Tablo 4.3.'deki XPS analizi incelendiğinde A ile işlem görmüş demir oksit pigment yüzeyindeki silikon atomlarının miktarına göre pigmentin yağ emme değeri artmaktadır. Aynı şekilde CS ile kaplama işlemi uygulandıktan sonra pigmentlerin yağ emme değerleri artmaktadır. Bu durum XPS sonuçlarına göre pigment yüzeyindeki silikon atomu miktarı ile doğrudan ilişkilidir.

SEM görüntülerinde görüldüğü gibi (Şekil 4.3) CS'den gelen SiO_2, pigment yüzeyinin gözenekli yapısını arttırmakta ve bu da yağın kolayca yapışabileceği yüzey alanının genişlemesine neden olmaktadır (Rousu ve diğ., 2000; Shukla ve diğ., 1986; Wedin ve diğ., 2006). Ayrıca demir oksit pigment yüzeyinde A bulunması pigmentleri yağ ile polarite açısından daha uyumlu hale getirmekte ve pigment yüzeyinin ıslanabilirliğini arttırmaktadır (Casanova ve diğ., 2007; Hassan ve diğ., 2016; Syed ve diğ., 2006). En yüksek yağ emme değerleri Fe:0,5A:CS ve Fe:0,5A:0,5CS'de elde edilmiştir. Yağ emme değerinde %45'e varan artış sağlanmıştır.

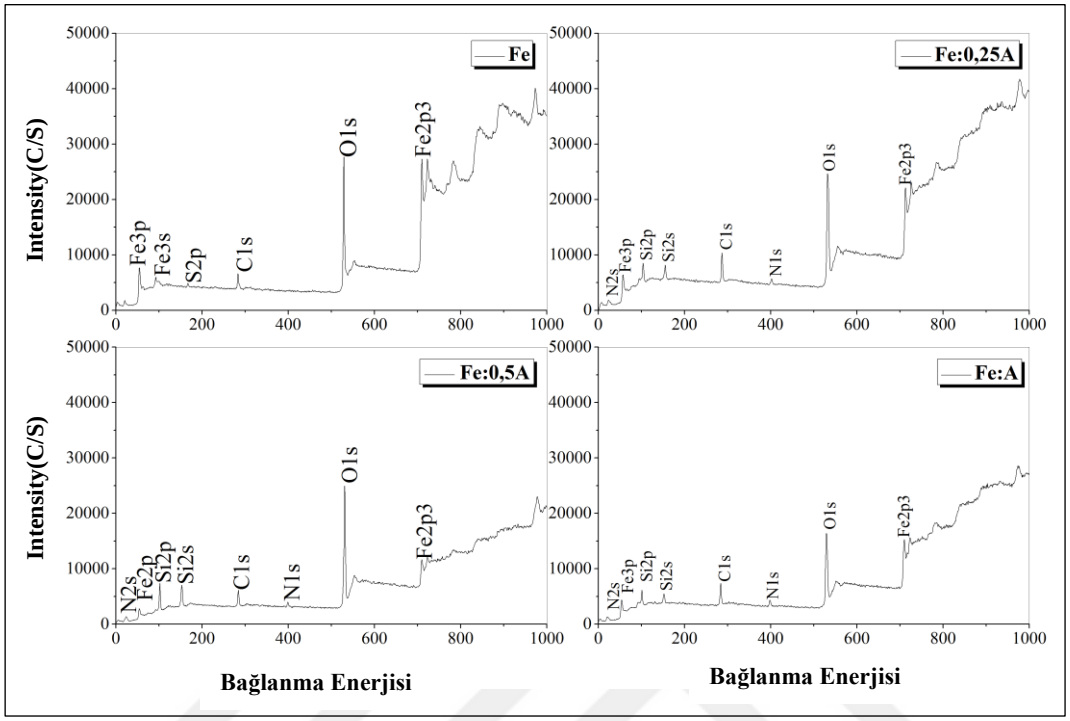


Şekil 4.6.Yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin yağ adsorbsiyonu

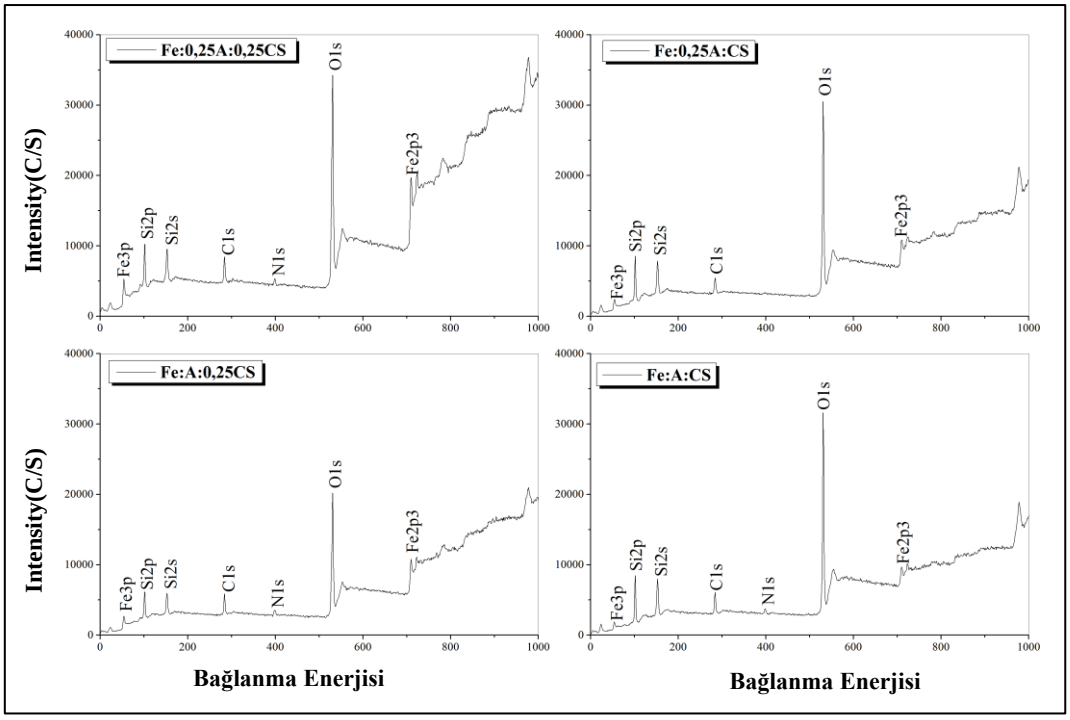
4.1.5.X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)

Hidrolizat 3-aminopropil silan ve demir oksit pigmentleri arasındaki arayüz bağlanma durumunu doğrulamak için A ile işlenmiş ve yüzey işlemi uygulanmamış demir oksit pigmentinin XPS analizi yapılmıştır. XPS analizlerinin sonuçları Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de gösterilmekte ve Tablo 4.3'te bu analizden elde edilen atom yüzdeleri ayrıntılı olarak verilmiştir. İşlenmemiş Demir oksit pigmentinin yüzeyinde azot (N1s) ve silikon (Si2p) içeriğinin olmaması Tablo 4.3'te gösterilmektedir. Ayrıca, FT-IR sonuçları tarafından de doğrulanan, işlenmemiş demir oksit pigmentinin yüzeyinde kükürt (S2p) görülmektedir. Buna karşılık, modifiye edilmiş Demir oksit pigmenti azot (N1s), karbon (C1s) ve silikon (Si2p) içermektedir. Ayrıca, A ile işlenmiş Demir oksit pigmentinin yüzeyinde, işlenmemiş Demir oksit pigmentiyle karşılaştırıldığında oksijen (O1s) ve Demir (Fe2p3) içeriğinde bir miktar azalma görülmektedir. Yüzeyde azot (N1s) ve silikon (Si2p) atom yüzdesinin artması yalnızca A ile işlemin sonucudur. Bu durum, A ile Demir oksit pigmentinin yüzeyi arasındaki bağın başarıyla oluştuğunu göstermektedir. CS ile kaplanan demir oksit pigment yüzeyinde oksijen (O1s) ve silikon (Si2p) atomlarının miktarında artış gözlenir. Ayrıca, bu işlemden sonra azot atomlarının miktarında azalma gözlenir, çünkü azot atomları SiO_2 tabakalarının altında kalır. Bunun nedeni XPS'nin pigment yüzeyinde sadece belirli bir kalınlığı tarayabilmesi olarak açıklanabilir. XPS analizine göre azot ve silikon pikleri görülmüş ve kullanılan A miktarı ile demir oksit pigment yüzeyindeki atomların arttığı görülmüştür. Ancak bu artış aynı orantıda değildir. Azot atomu miktarı Fe:A örneğinde en yüksek iken silikon miktarı Fe:0.5A örneğinde en fazladır. Bu durum, A'nın pigment yüzeyine sadece silikon tarafından değil aynı zamanda azot tarafından da bağlandığını gösterebilir. Literatürde A'nın yüzeydeki hidroksil grupları ile etkileşerek veya silanlar arasında etkileşerek farklı bağlanma mekanizmalarına sahip olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur (Asenath ve Chen, 2008). Şekil 4.9'de gösterildiği gibi; O1'lerin bağlanma enerjileri 529'dan 532eV'ye kaymaktadır. Demir oksit üzerindeki oksijen ve silikon dioksit üzerindeki oksijen, sırasıyla 529 ve 532 eV bağlanma enerjilerinden sorumludur (Xu ve diğ., 2021). Amino silan işleminden sonra Fe'nin bağlanma enerjisi 532 eV'ye doğru kayar. CS ilavesi artar, bağlanma enerjisi 529 eV'a yaklaşır ve demir oksit kaynaklı oksijen piki kaybolur. Bu durum, pigment yüzeyinin A ile muamele edildiğini ve ardından CS ile kaplamanın daha da ilerlediğini gösterir. Şekil 4.8.(B) ve Şekil

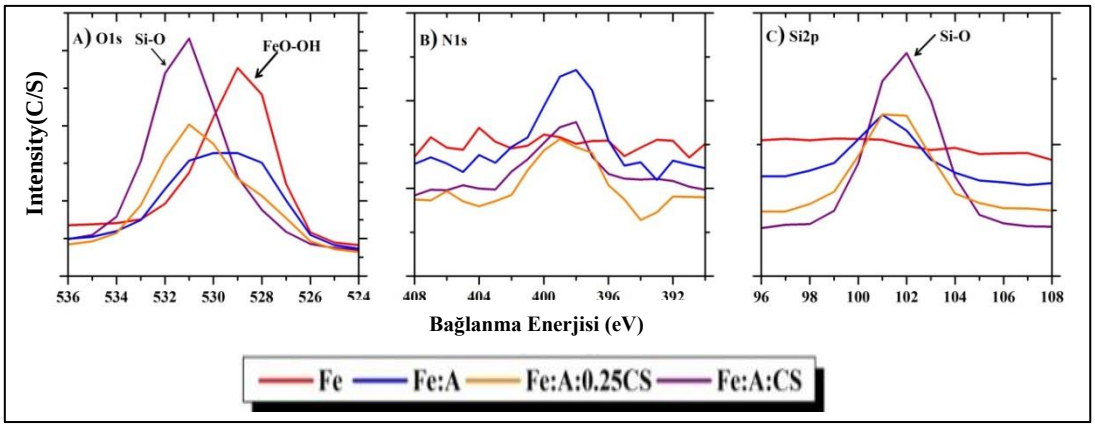
4.8.(C), sırasıyla Fe'nin A ve CS ile işlem görmesinden sonra N1s ve Si2p'nin piklerindeki değişiklikleri göstermektedir.



Şekil 4.7.Yüzeyi A ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları



Şekil 4.8.Yüzeyi A ve CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları



Şekil 4.9.O1'ler, N1'ler ve Si2p'nin XPS Spektrumları

Tablo 4.3.Yüzeyi işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS analizi sonucu

	Atom (%)					
Numune	**O1s**	**C1s**	**Fe2p3**	**Si2p**	**N1s**	**S2p**
Fe	65,2	18,8	14,4	-	-	1,5
Fe:A	49,0	25,5	7,2	10,8	6,7	-
Fe:0,5A	59,5	17,4	3,3	18,9	1,8	-
Fe:0,25A	54,9	24,9	7,2	9,0	3,9	-
Fe:A:CS	55,3	16,3	2,1	23,4	3,0	-
Fe:A:0,5CS	55,4	17,3	2,5	22,7	2,1	-
Fe:A:0,25CS	56,3	19,3	3,4	16,1	4,8	-
Fe:0,5A:CS	56,7	15,2	1,7	24,9	1,4	-
Fe:0,5A:0,5CS	59,2	14,8	1,4	21,3	3,4	-
Fe:0,5A:0,25CS	55,9	17,8	4,6	18,4	3,3	-
Fe:0,25A:CS	61,6	12,1	2,2	22,6	1,5	-
Fe:0,25A:0,5CS	60,3	14,1	1,3	24,3	-	-
Fe:0,25A:0,25CS	58,2	15,8	5,0	18,3	2,7	-

4.1.6.Reolojik Analiz

Kaplamalarda pigment süspansiyon karalılığı için SA ve PU kaplamalarda kullanılan işlenmiş demir oksit pigmentlerine karşı işlenmemiş demir oksit ile reolojik ölçümler yapılmıştır. İyileştirilmiş süspansiyon kararlılığna sahip kaplamaların, uzun süreli depolamada pigment sedimantasyon süresini uzatması beklenir. Pigment içeren kaplamaların depolama kararlılığı, salınım reolojisi için düşük kesme hızı veya düşük açısal frekanstaki viskozite ile ilgilidir. Bununla birlikte, kaplamaların uzun süreli pigment çökelmesi(sedimasyonu), yalnızca düşük kayma hızındaki viskozite ile ilgili değildir (Bhavsar ve diğ., 2013).

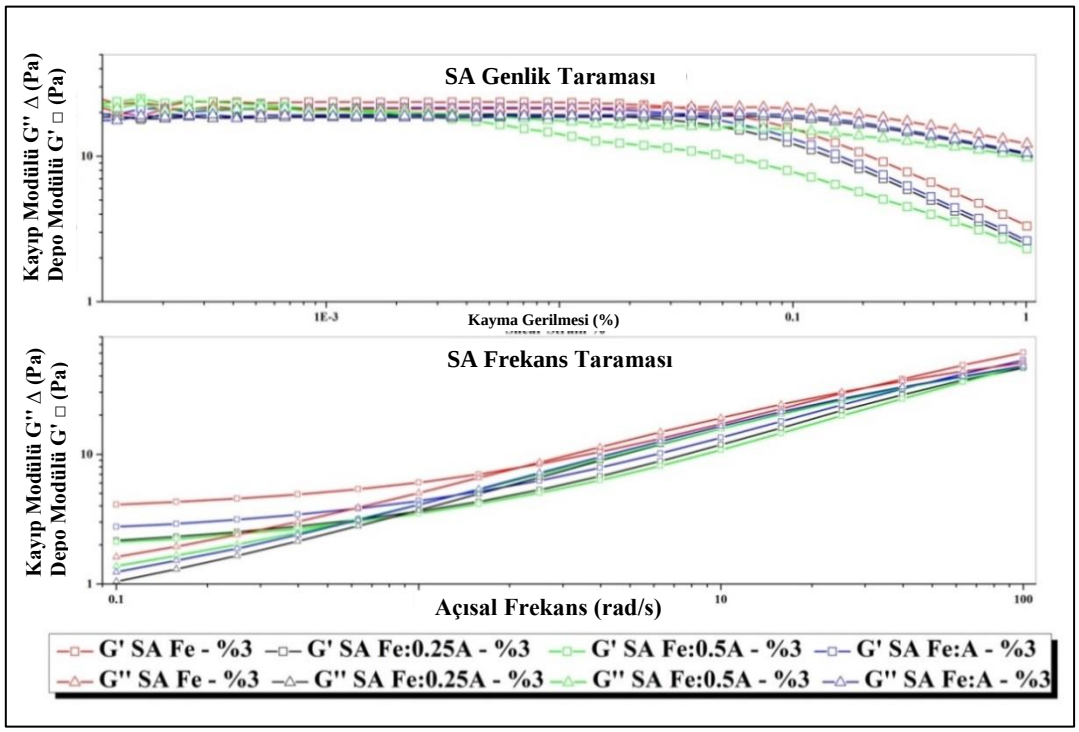
Reolojik olarak; τ_0, pigment partiküllerinin kaplama boyunca hareket etmesi için gereken en düşük gerilim değeri olarak görülebilir. Bu nedenle, kayma gerilimi depolama kararlılığı için önemli bir parametredir (Ibănescu ve diğ., 2010). Daha yüksek τ_0, yerçekimi kuvvetine ve pigment parçacıklarının çökelmesine karşı kaplamanın daha iyi kararlılığa sahip olmasını sağlar (Ibănescu ve diğ., 2010). Ancak bazen daha yüksek akma gerilimine sahip olan kaplamalar zayıf jel yapısı gösterebilir. Kaplamaya düşük bir kayma hızı veya deformasyon uygulandığında, zayıf jel yapısı çökebilir. Bu durum kaplamanın taşıma veya işleme sırasında çökme (sedimantasyon) yapabileceği anlamına gelir (Bhavsar ve diğ., 2013). τ_0 genlik tarama testinde farklı şekillerde belirlenebilir. Genlik tarama testi sırasında, G' üzerindeki ilk doğrusal olmayan noktası veya G' ve G"nin örtüşme noktası bir akma gerilimi olarak kabul edilebilir (Shih ve diğ., 1999).

Bu tez çalışmasında G'nin doğrusal olmayan durumunun başlangıç noktası akma gerilimi olarak kabul edilmiştir. Osilasyon reometresi yazılımı yardımıyla hesaplanan τ_0 noktaları Şekil 4.14'te verilmiştir. A ile ve A-CS ile işlem görmüş demir oksit pigmentleri içeren PU kaplamaların, genlik tarama testlerinde işlenmemiş demir oksit pigmentli kaplamalara göre (Şekil 4.11. ve 4.13.) daha düşük akma dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14. incelendiğinde PU kaplamalarda, A ve CS ilavesi arttıkça τ_0 azalmaktadır. PU kaplamalarda işlenmiş demir oksit pigmentinin kullanılması τ_0'ı düşürerek kaplamaların uygulandığı yüzeyde daha iyi yayılmasını sağlar (Cohu ve Magnin, 1996; Weidner, 2020).

SA kaplamalarda ise τ_0 kullanılan CS miktarına göre önemli artışlar göstermektedir. Şekil 4.12 incelendiğinde SA kaplamalarda τ_0'ın A ilavesi ile azaldığı, CS ilavesi ile arttığı görülmektedir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.14. incelendiğinde SA kaplamalarda ise τ_0'a bağlı olarak kaplamaların uygulanan yüzeydeki yayılımı kullanılan demir oksit pigmentindeki A miktarı arttıkça artarken kullanılan CS miktarı arttıkça azalmaktadır. SA kaplamalarda kullanılan işlem görmüş demir oksitlerin akma gerilmeleri ile bu pigmentlerin yağ emme değerleri arasında benzerlik olduğu görülmektedir. Şekil 4.6. incelendiğinde SA kaplamalarda pigmentlerin yağ adsorpsiyon değeri arttıkça veya azaldıkça τ_0 değeri artmakta veya azalmaktadır. Bu duruma örnek olarak SA Fe:A-%3, SA Fe:0,5A-%3, SA Fe:0,25A-%3, SA Fe:A:CS-%3, SA Fe:A:0,5CS-%3, SA

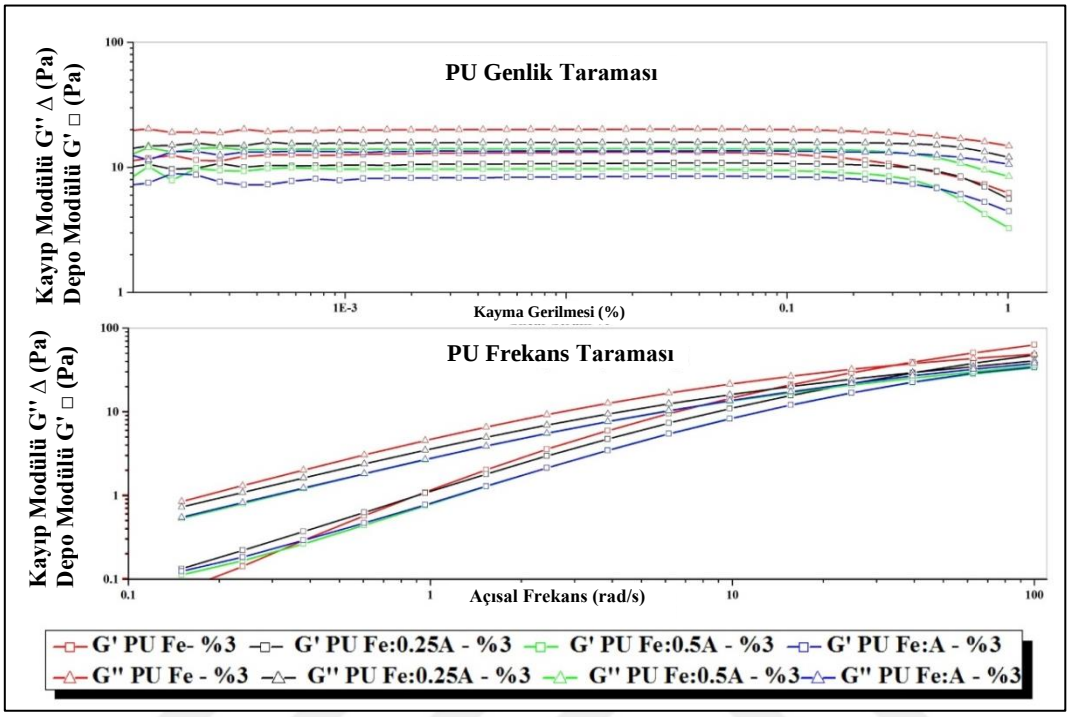
Fe:0,25A:CS-%3, SA Fe:0,25A:0.5CS-%3 ve SA Fe:0,25A:0,25CS-%3 kaplamaları ve bu kaplamalarda kullanılan pigmentlerin yağ adsorpsiyon değerleri verilebilir. Benzer bir durum PU kaplamalarda gözlenmemiştir.

Düşük açısal frekanslarda (1 rad/s'den küçük değerlerde) depolama modüllerine bakıldığında, Şekil 4.11'deki frekans tarama testleri, amino silan ile işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin dispersiyonu/askıda kalma özelliğinin PU kaplamalarda iyileştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, aynı pigmentlerin ve Şekil 4.10 incelendiğinde SA kaplamalardaki demir oksit pigmentlerinin dispersiyonun/askıda kalma özelliğinin, amino silan ile işlenmiş demir oksit pigmentlerinden sonra iyileşme gözlenilmemiştir. Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'da bulunan frekans tarama testleri, artan miktarlarda CS ile düşük miktarlarda A kullanıldığında işlenmiş demir oksit pigmentlerinin etkisini göstermektedir. CS'nin düşük açısal frekanslarda kullanılmasının SA kaplamalarda depo modülünün artmasına, PU kaplamalarda ise azalmaya neden olduğu görülmektedir. Örneğin, düşük açısal frekanslarda, SA Fe:0,25A:0,25CS-3% kaplamanın depolama modülü, SA Fe:0,25A:CS-3% kaplamanın depolama modülünden daha düşük değerler verir. Düşük açısal frekanslı depo modüllerinde yapılan frekans tarama testlerinde CS miktarını artırmak

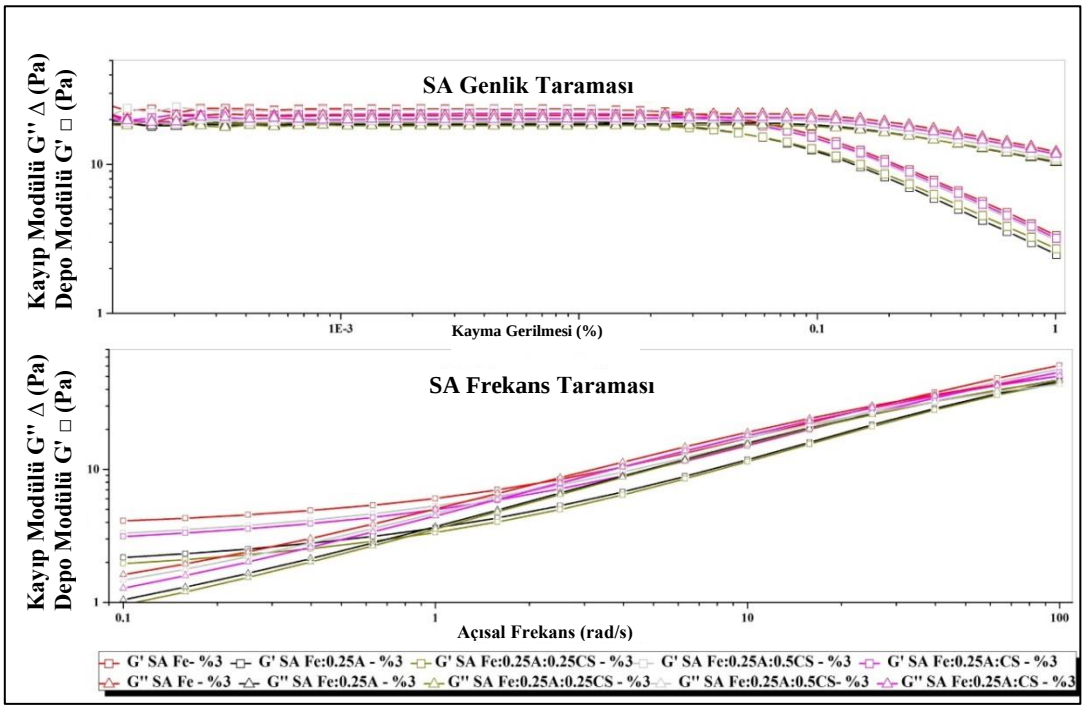


Şekil 4.10.A ile işlenmiş pigmentli SA kaplamalarda genlik ve frekans tarama testi

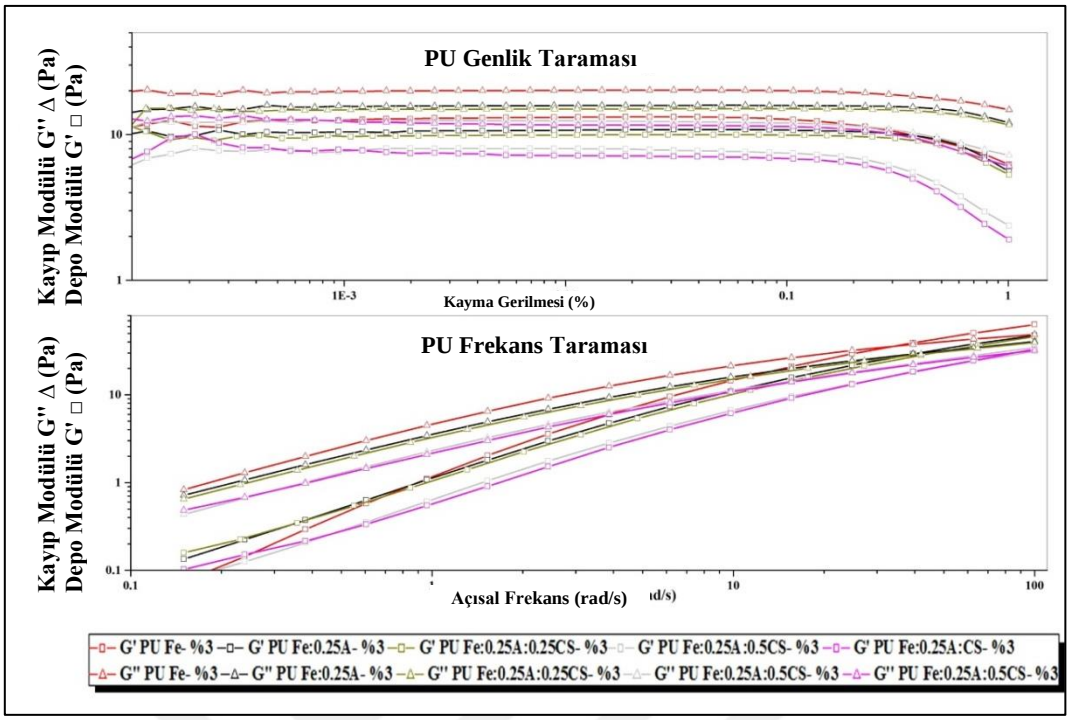
PU kaplamanın daha az kararlı olmasına ve pigmentin dağılabilirliğinin/askıda kalmasınının zorlaşmasına neden olurken, SA kaplamalarda pigmentin dağılabilirliğini/askıda kalmasını artırdığı görülmektedir.



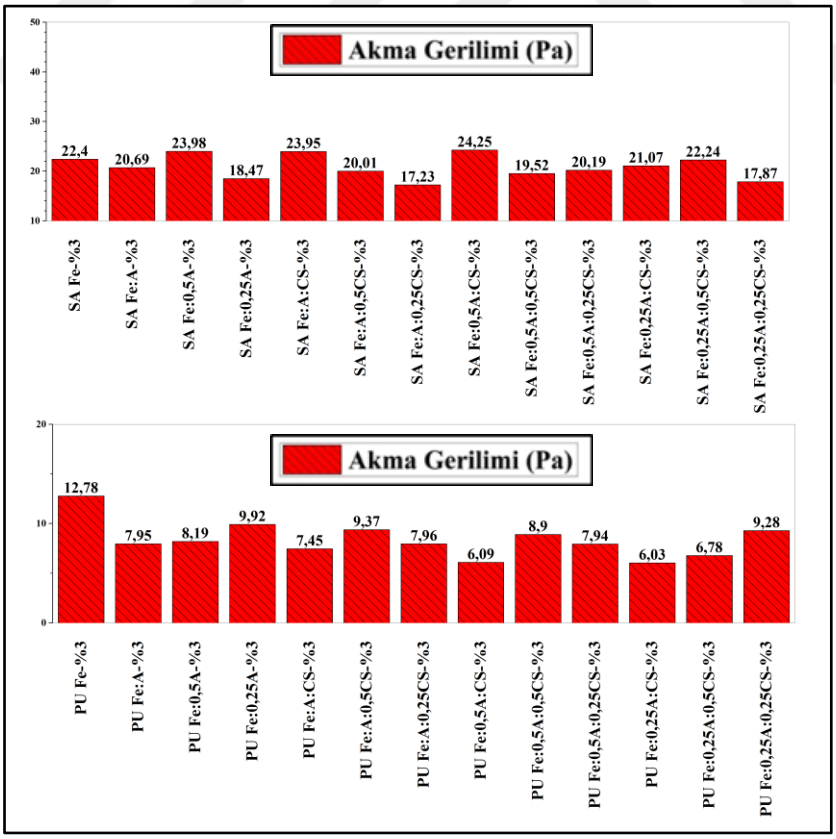
Şekil 4.11.A ile işlenmiş pigmentli PU kaplamaların genlik ve frekans tarama testi



Şekil 4.12. A ve CS ile işlenmiş pigmetli SA kaplamalarının genlik ve frekans tarama testi

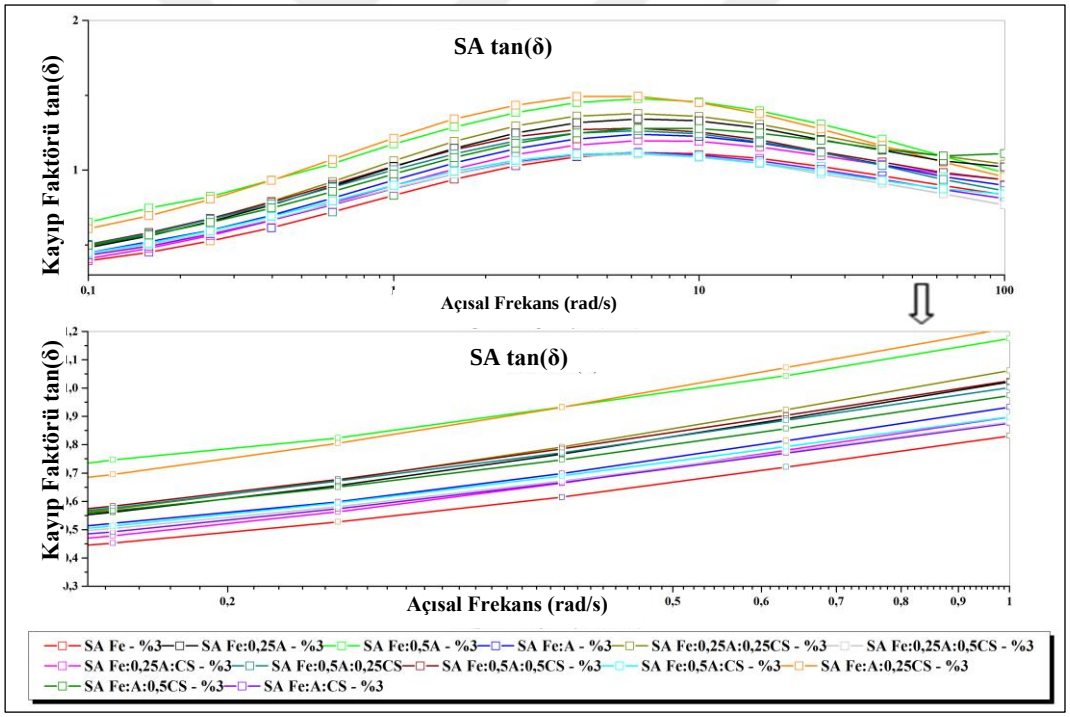


Şekil 4.13.A ve CS ile işlenmiş pigmentli PU kaplamaların genlik ve frekans tarama testi



Şekil 4.14. SA ve PU kaplamalarda kullanılan demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin akma gerilimi değerleri

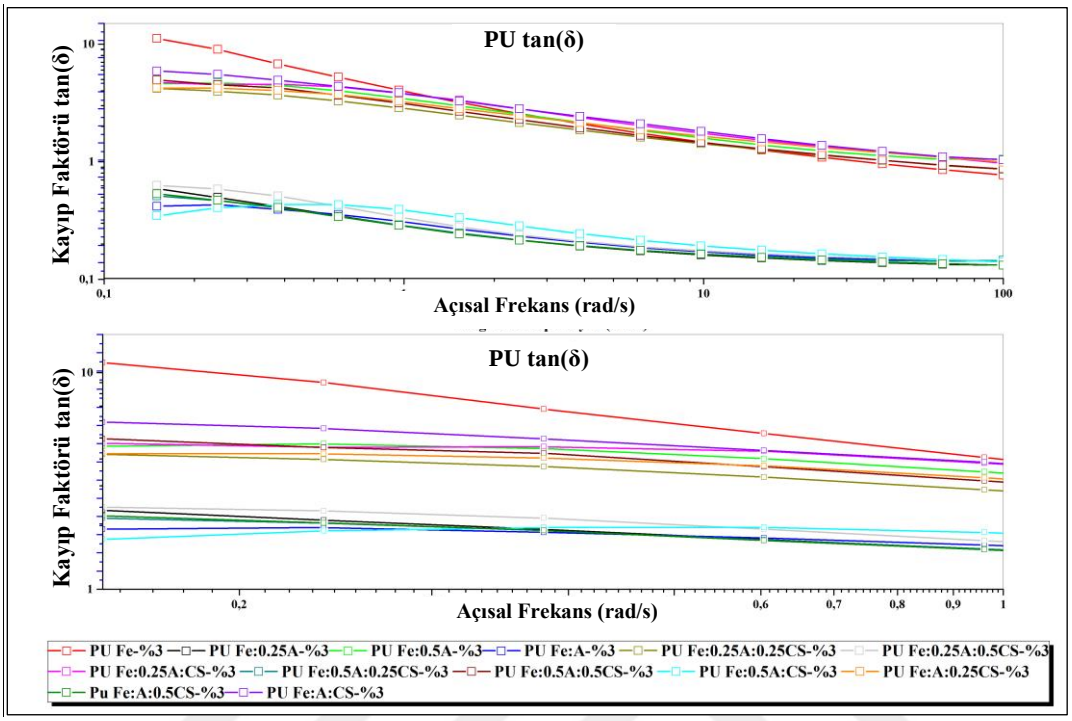
G" ila G' oranı, kayıp faktörü veya tan(δ) olarak tanımlanır. Tan(δ), frekans tarama testinin sonucu kullanılarak hesaplanmıştır. Kaplamalarda pigmentlerin süspansiyonu için düşük açısal frekanslarda düşük tan(δ) değeri arzu edilir (Bhavsar ve diğ., 2013). Düşük açısal frekans bölgesi, kaplamalardaki pigmentlerin askıda kalma eğilimleri hakkında bilgi sağlar. SA kaplamalarda (Şekil 4.15.) düşük açısal frekanslarda işlenmiş demir oksit pigmentlerinin tan(δ) değeri, işlenmemiş demir oksit pigmentinden daha yüksektir. SA kaplamalarda demir oksit pigmentlerine uygulanan A miktarı arttıkça düşük açısal frekanslarda tan(δ) değeri artarmaktadır. SA kaplamalarda kullanılan demir oksit pigmentlerinde CS miktarı A'dan daha yüksek kullanıldığında tan(δ) değerleri düşük açısal frekanslarda işlenmemiş demir oksit pigmentinin tan(δ) değerlerine yaklaşmaktadır. Şekil 4.16'de PU kaplamalar, 3'ten büyük olan yüksek tan(δ) göstermektedir. Bu değerdeki yüksek bir tan(δ) değeri, demir oksit pigmentlerinin PU kaplamalar için uyumsuzluğunu gösterir (Bhavsar ve diğerleri, 2013).



Şekil 4.15.SA Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerine ait kayıp faktörü tan(δ)

PU kaplamalarda A ve CS ile işlem yapıldıktan sonra, düşük açısal frekans bölgesinde modifiye edilmiş pigmentlerin modifiye edilmemiş demir oksit pigmentine göre PU matrisiyle daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, yüksek tan(δ) değeri, viskoelastik yapıda PU kaplamalarının viskoz yapıların baskın olduğunu

göstermektedir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16. kıyaslandığında, PU kaplamalarının SA kaplamalara kıyasla yüksek bir tan(δ) değerine sahip olduğunu görülmektedir.

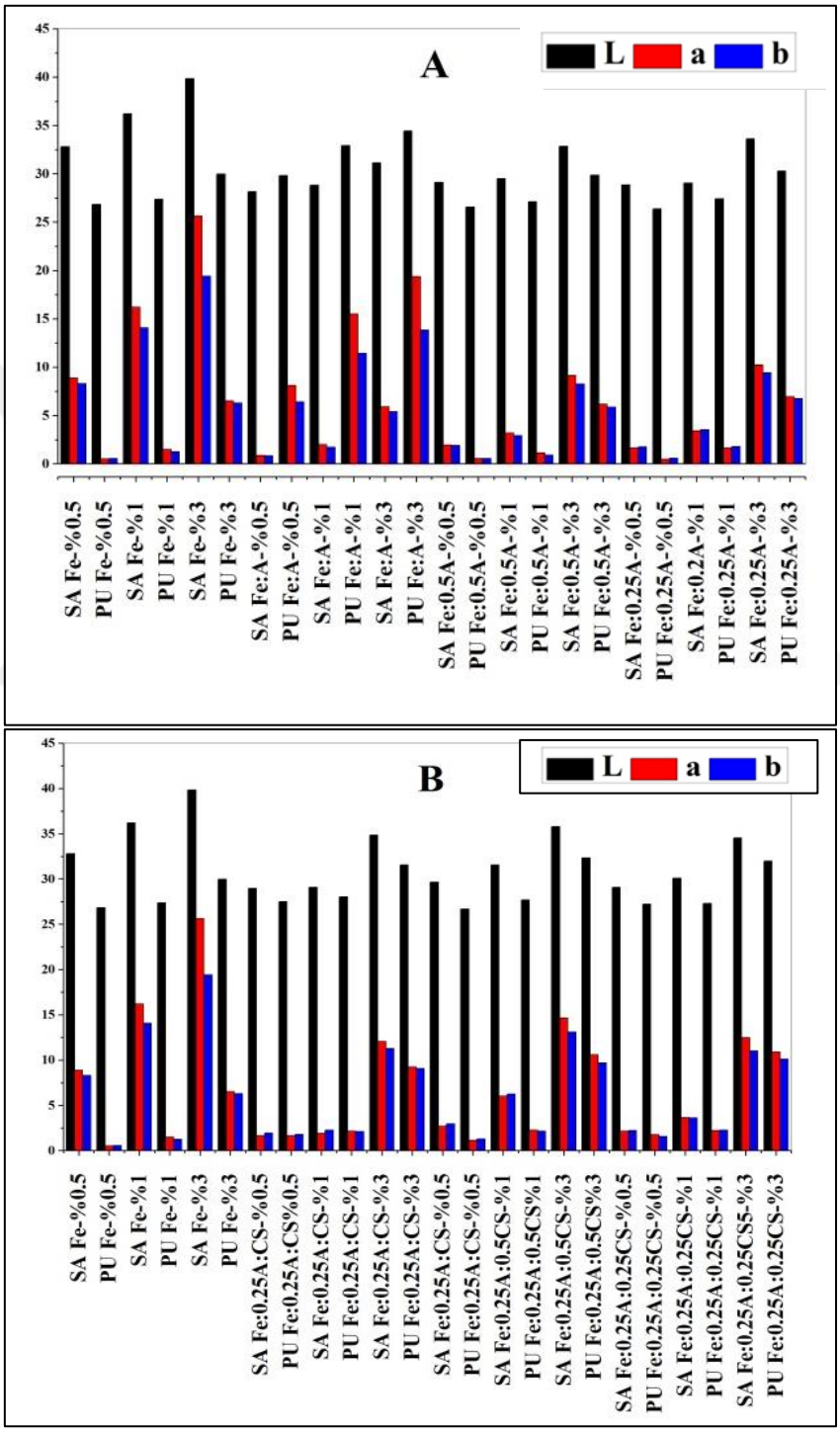


Şekil 4.16.PU Kaplamaların demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerine ait kayıp faktörü tan(δ)

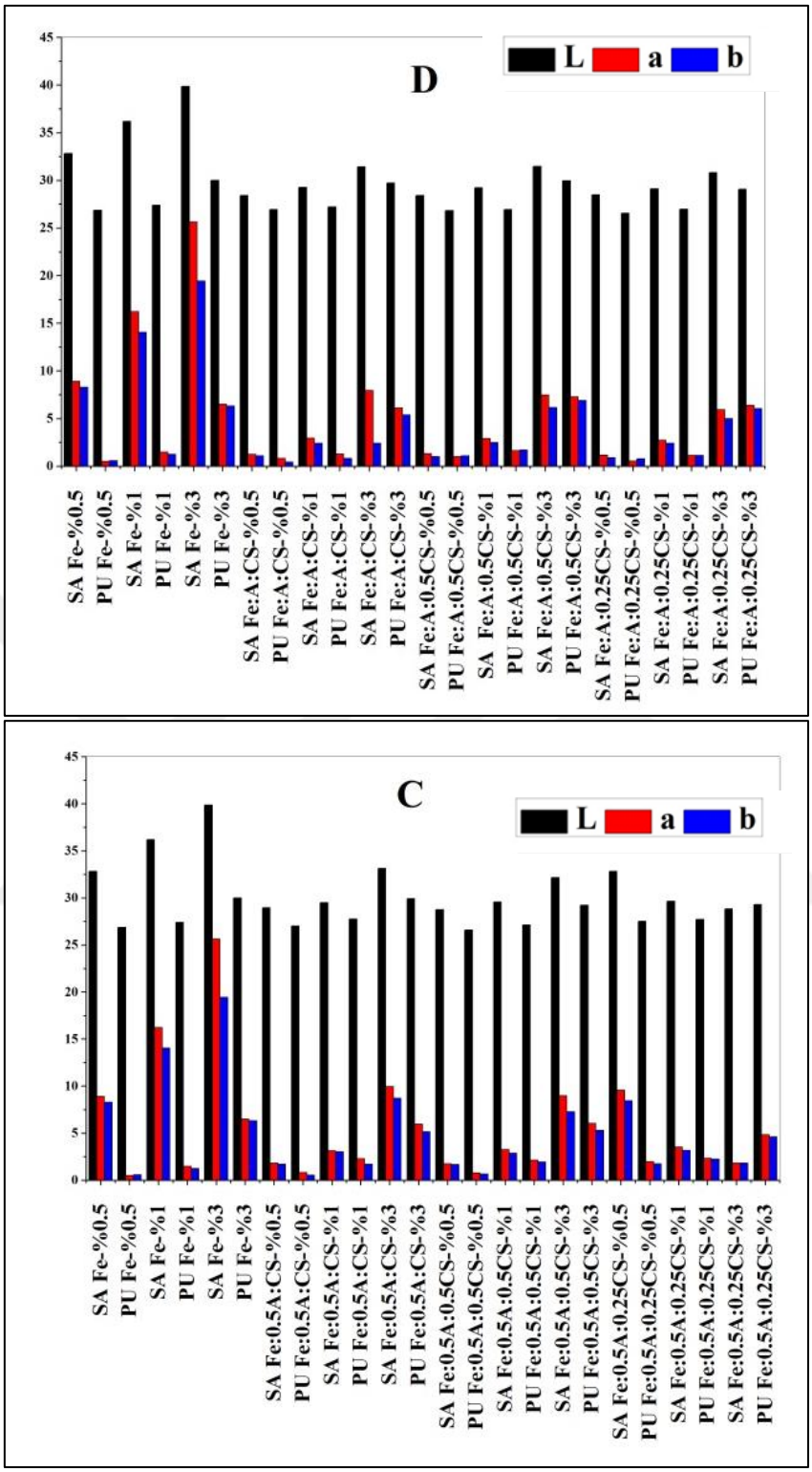
4.1.7.Renk Değerleri Ölçümü

A ve A/CS ile yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentleri kullanıldığı SA ve PU kaplamalarına renk ölçüm sonuçlarının ölçülen CIELAB değerleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Tüm renk ölçümleri pozitif yönde a ve b'yi göstermektedir. Diğer bir deyişle, tüm kaplamaların renkleri CIELAB renk uzayında kırmızı ve sarı bölgelerde görünmektedir. Tüm demir oksitlerin renk şiddetleri, işlenmemiş görmemiş demir oksit pigmentine göre azalmaktadir. SA'daki işlenmemiş demir oksidin renk şiddeti PU'dan daha yüksektir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi A işleminden sonra renk yoğunluğu PU'da artmakta ve SA'da azalmaktadır. A miktarı arttıkça PU kaplamalardaki demir oksit pigmentinin renk şiddeti artmaktadır. Şekil 4.17 (B) A ile işlenmiş pigment yüzeyinde CS kaplamanın ardından hem SA hem de PU'da renk şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu artış, kullanılan CS miktarı ile paraleldir. Şekil 4.17(B) ve Şekil 4.18(C)(D)'de A ve CS ile işlem görmüş pigmentlerde A miktarı arttıkça SA ve PU kaplamaların renk yoğunluğu azalmaktadır. SA kaplamalarda L değerinin daha yüksek olduğu, PU

kaplamalarda ise L değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 14.7.(A)'da CS içermeyen ve A oranı en yüksek olan PU Fe:A-%0,5, %1 ve %3 kaplamalar, diğer işlem görmüş pigmentlere göre PU kaplamalarda en yüksek L değerini vermektedir. PU kaplamalarda L değeri CS kullanımı ile azalmaktadır.



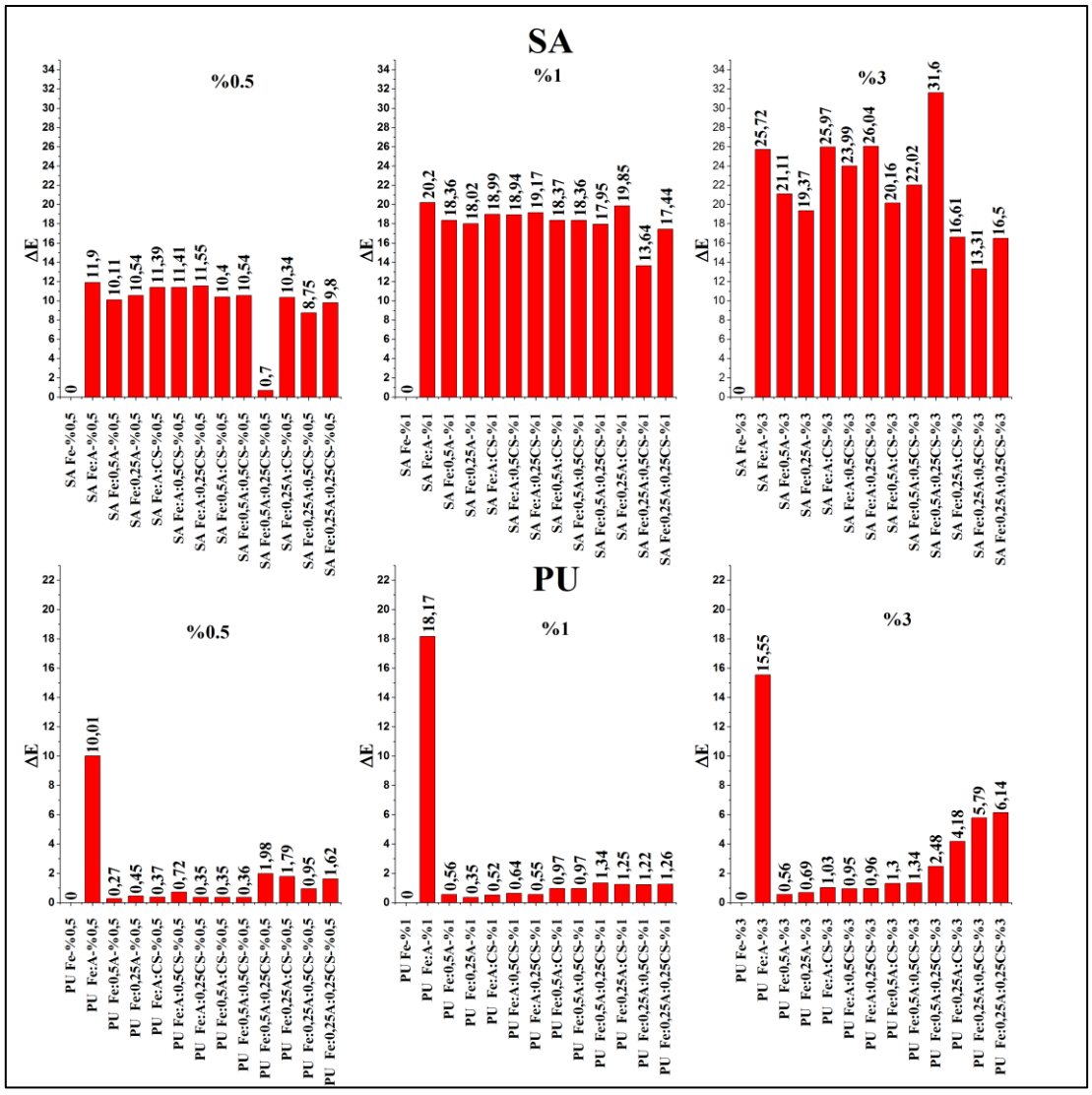
Şekil 4.17. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan SA ve PU Kaplamalarında CIELAB Renk Ölçüm Değerleri-1



Şekil 4.18. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan SA ve PU Kaplamalarında CIELAB Renk Ölçüm Değerleri-2

SA ve PU kaplamaların ΔE değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Kaplamalardaki demir oksit miktarı arttıkça ΔE değeri artmaktadır. SA kaplamalarda, işlenmiş demir oksit, PU

kaplamalara göre çok daha yüksek ΔE değerleri vermiştir. PU kaplamalardaki işlenmiş demir oksit pigmentlerinin ΔE değeri, işlenmemiş demir oksit pigmenti içeren kaplamalardan daha yüksek değildir. Sadece PU kaplamalarda, CS ile işlenmemiş ve en yüksek oranda A kullanılan Fe:A demir oksit pigmentlerinin belirgin bir ΔE oluşturduğu gözlemlenmiştir.

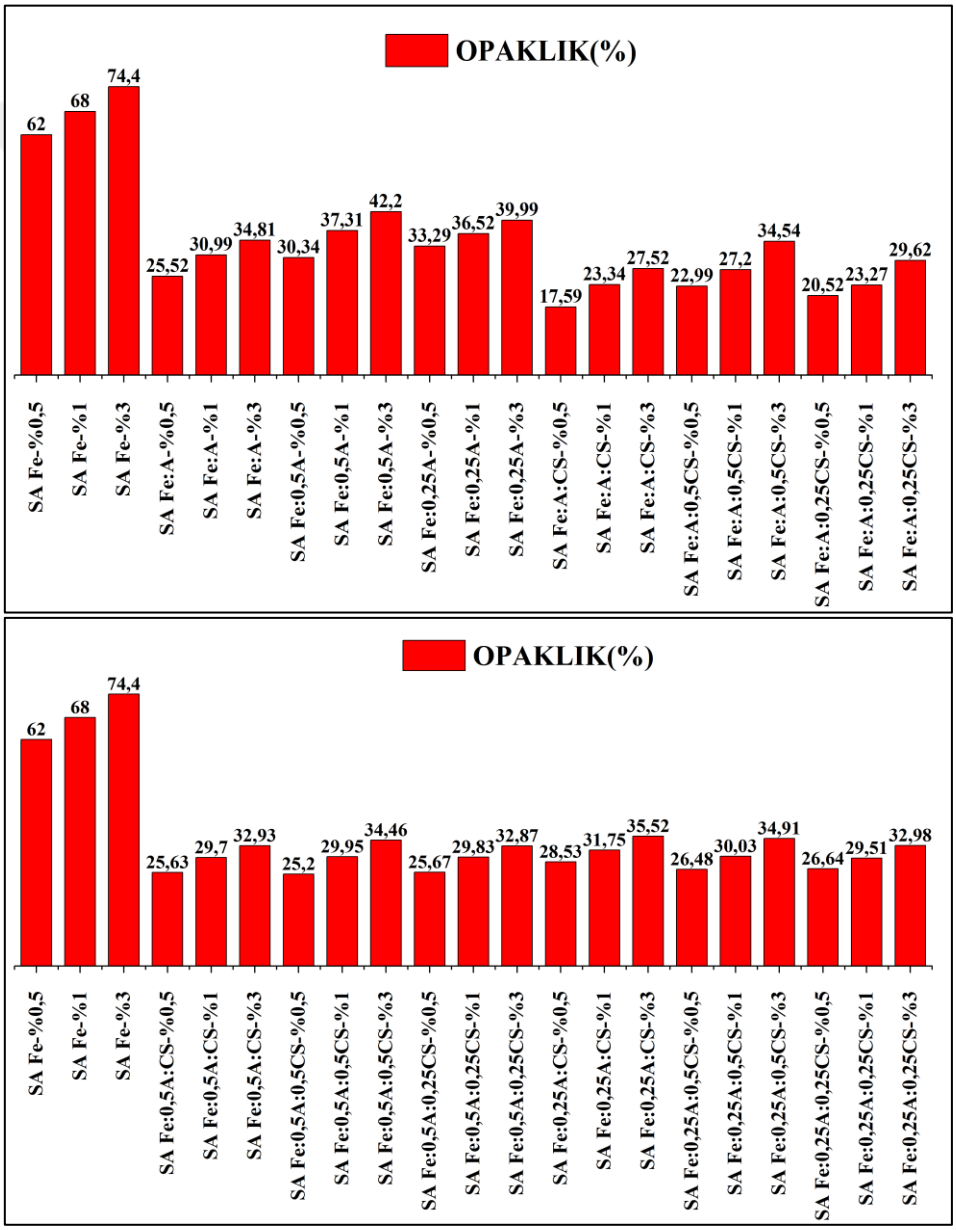


Şekil 4.19.SA ve PU kaplamaların Delta E (ΔE) değerleri

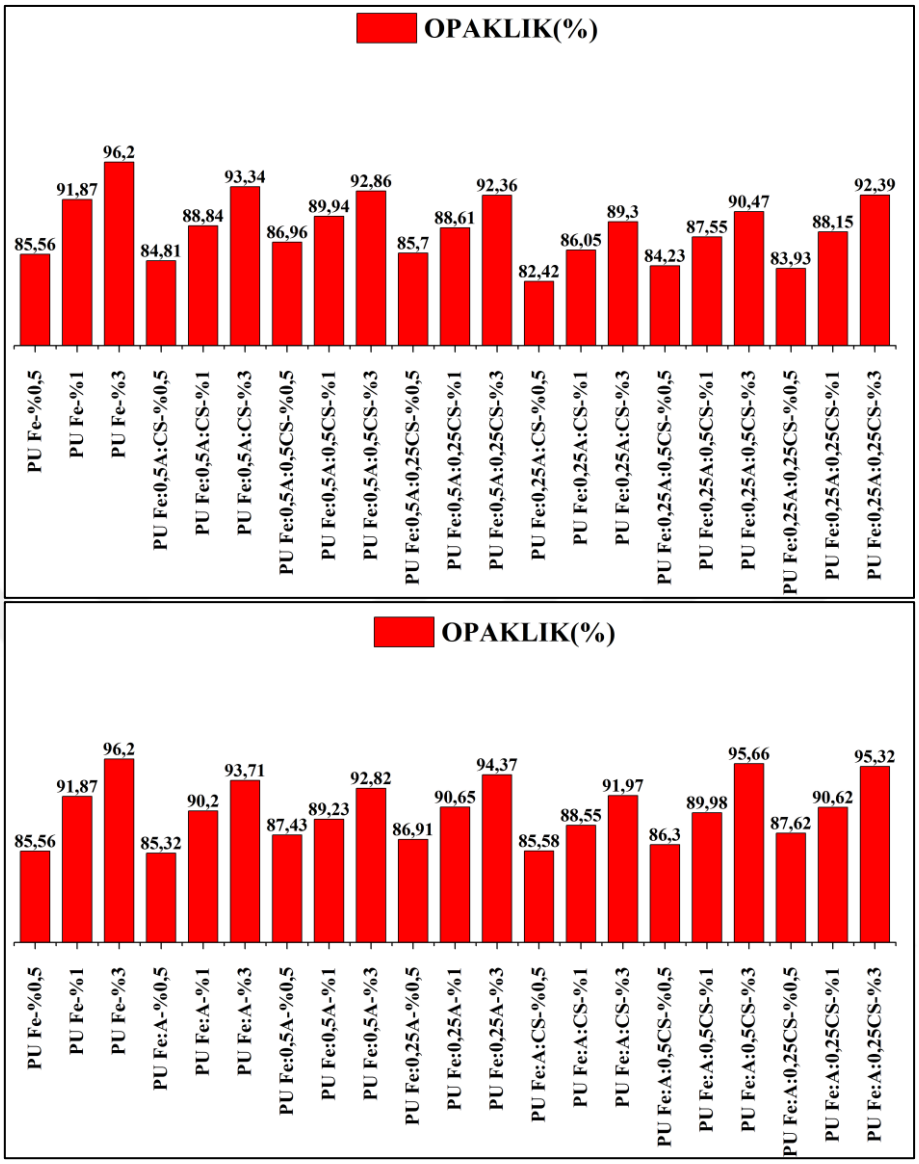
4.1.8.Opaklık Ölçümü

Opaklık ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'deki grafiklerde verilmiştir. Beklenildiği gibi SA ve PU kaplamalarda demir oksit pigment oranı arttıkça opaklığın arttığı bütün numunelerde görülmektedir. İşlem görmüş demir oksit pigment kullanılan

SA kaplamalarda opaklık önemli ölçülde azalmış bulunmaktadır. PU kaplamalarda kullanılan hibrit pigmentin varlığı kaplama malzemesinin opaklık değerlerinde önemli miktarda bir azalmaya sebep olmamıştır. PU kaplamalardaki opaklık değerleri (Şekil 4.21) SA kaplamanın opaklık değerlerinden (Şekil 4.20) büyük olduğu görülmektedir. SA kaplamalar amino silan miktarı azaldıkça kaplama malzemesini opaklığının arttığı gözlemlenmiştir. SA kaplamalarda aynı miktarda amino silan kullanılan ama daha yüksek miktarda CS'nin kullanıldığı kaplama malzemesinin opaklığının azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.20. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan SA kaplamalarında Opaklık(%) değerleri



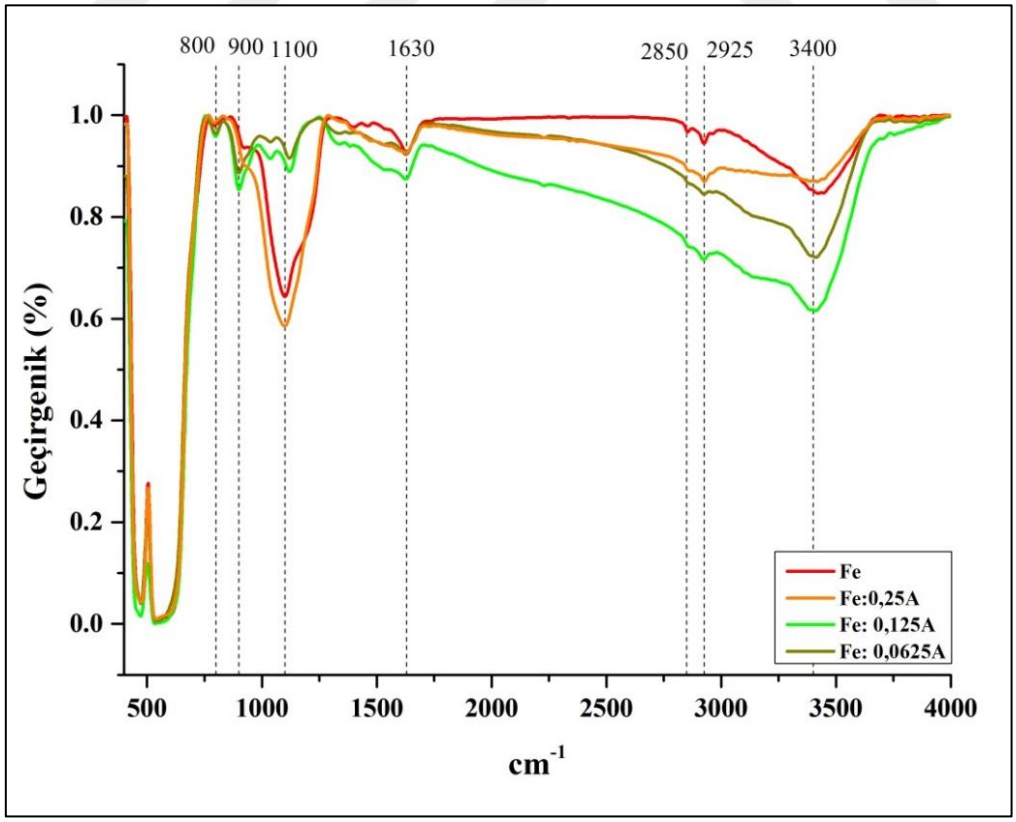
Şekil 4.21. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan PU kaplamalarında Opaklık(%) değerleri

4.2.Demir Oksit Pigment ve Çinko Oksit Hibrit Pigmentlerin İncelenmesi

4.2.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

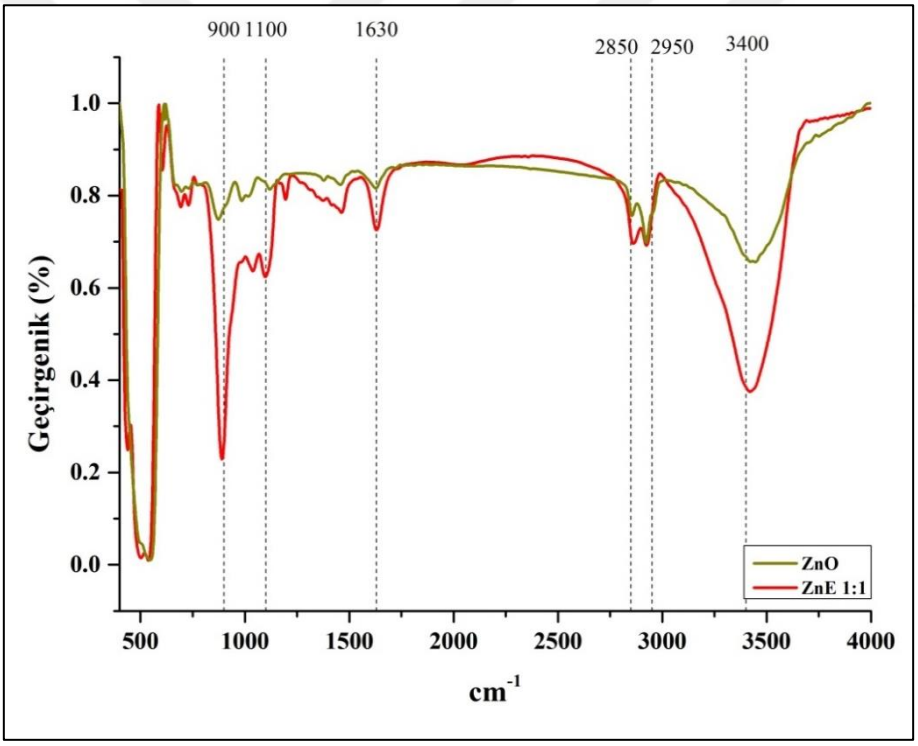
Tez çalışmasının bu aşamasında amino silan ile yüzeyi modifiye edilen demir oksitlere ait FTIR sonuçları Şekil 4.22.'de verilmektedir. FTIR sonuçlarına göre, 3623 cm^{-1}'deki tepe, hidroksil germe titreşimine karşılık gelir ve -OH birimleri ifade eder. Hidroksil gerilme titreşiminin yoğunluğunun azalması hidroksilin bir kısmının kaybolduğunu düşündürmektedir (Yuan ve diğ., 2006). 3370—3360 cm^{-1} ve 3310—3300 cm^{-1}'de görülen yeni pikler N — H'nin antisimetrik gerilmesine atfedilir. Ayrıca 2926 cm^{-1} ve

2854 cm^{-1}'deki iki pik $–CH_2$'nin antisimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Bu pikler demir oksit pigmentlerde amino silan'ın varlığını gösterir. Amino silan işlem sonuçlarında 1200 cm^{-1} piki "C-O" grubundan kaynaklanmaktadır. "O – H" grupları için karakteristik olan 3350 cm^{-1} piki verilmektedir. 1640 cm^{-1} civarında ise $–NH_2$ gruplarından kaynaklanan bant gözlenmektedir. 1100 cm^{-1}'deki pik "Si-O" karakteristik pikine aittir. Bu işlem görmemiş demir oksit pigmentin yüzeyindeki S=O sülfon gerilme uzama gruplarını vermektedir (Fahmy ve diğ., 2021; Mozhzhukhina ve diğ., 2013). 1100 cm^{-1} aynı zamanda Si-O piki olmasını rağmen gerçekleştirilen XPS (Tablo 4.6.) analizlerinde ve gerçekleştirlen SEM-EDS (Tablo 4.4.) analizlerinde silisyum elementine rastlanmamıştır. İşlem görmemiş demiroksit pigmentin kendisi (Fe) ayrıca Şekil 4.7.'de XPS analizinde 167 eV kükürt noktasında sinyal vermektedir. 1100 cm^{-1}'de Si-O karakteristik demir oksit pigment yüzeyindeki S=O sülfon gerilme uzama gruplarını Fe numunesindeki kükürdün kaynağı, sentetik demir oksit pigment üretim sürecinden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Pigment yüzeyinde görülen pik, sentetik kırmızı demir oksit pigmentinin üretimi sırasında kullanılan Demir (II) sülfat ile ilgilidir. (Gotić ve Musić, 2007).



Şekil 4.22.Demiroksit pigment FTIR sonuçları Fe:0,25A, Fe:0,125A, Fe:0,0625A

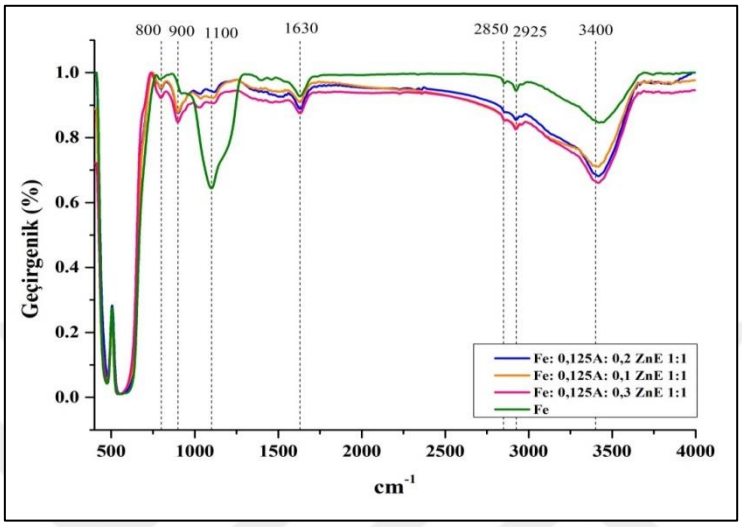
Şekil 4.23'te Nano Çinko Oksit (ZnO) ve epoksi silanlı çinko oksit'e (ZnE 1:1) ait FTIR sonuçları verilmektedir. FTIR sonuçlarında epoksi halkasına ait olan karakteristik 1250, 900, 856 cm^{-1} pikleri tespit edilmiştir. ZnO yüzeyinin bir epoksi silan ile silanlanmasında, silan grubunun hidroliz ve kondensasyonu sonucunda oluşan siloksan (Si-O-Si) bağlarının FTIR pikleri görülebilir. Bu pikler genellikle 1100-1000 cm^{-1} aralığında Si-O-Si gerilmesi titreşimlerine karşılık gelir. Ayrıca, epoksi silanın alkoksil grupları genellikle 1300-1000 cm^{-1} aralığında C-O gerilmesi titreşimlerine karşılık gelen pikler oluşturur. Silanın alkil gruplarına ait C-H gerilmesi titreşimleri 3000-2850 cm^{-1} aralığında bulunabilir. Ayrıca, çinko oksitin kendine özgü pikleri de gözlenebilir. Çinko oksitin karakteristik pikleri genellikle 440-420 cm^{-1} aralığında Zn-O gerilmesi titreşimlerine karşılık gelir (Román ve diğ., 2016).



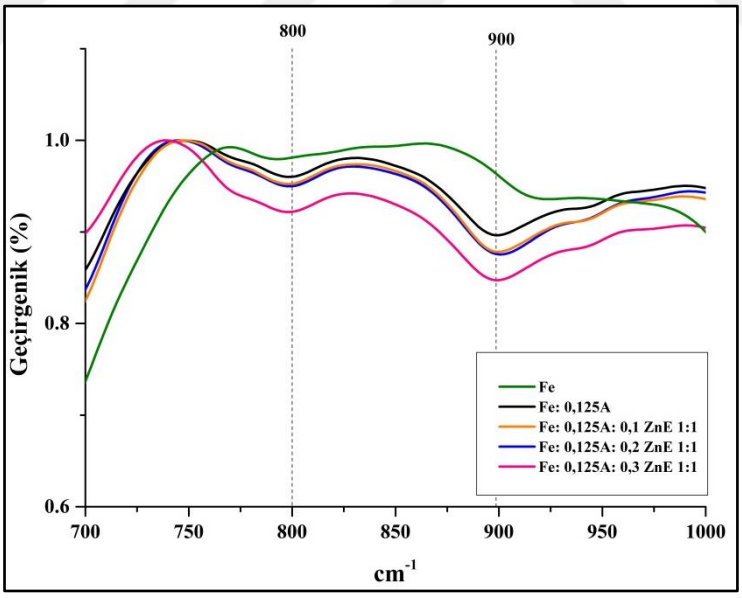
Şekil 4.23.Çinkooksit pigment FTIR sonuçları ZnO ve ZnO-Glymo (ZnE1:1)

Epoksi fonksiyonel gruplu silan ile modifiye edilmiş çinko oksit ve amino fonksiyonlu silan ile modifiye edilmiş hibrit demiroksit–çinko oksit pigmentlerine ait FTIR sonuçları Şekil 4.24 ve Şekil 4.28 arasında verilmiştir. Epoksi fonksiyonel grupları ve amino fonksiyonel grupları arasında bir tepkime, genellikle aminin epoksi halkasını açılması ve ikincil amino (NH) grubunun oluşması ile gerçekleşir. Şekil 4.25'te epoksi

fonksiyonel grubuna ait FTIR sonuçları verilmektedir. Epoksi grupları 3050-3000 cm^{-1} (C-H gerilmesi), 1300-1000 cm^{-1} (C-O gerilmesi) bölgelerinde ve özellikle 910-850 cm^{-1} bölgesinde epoksi halkası FTIR'da belirgin piklere sahiptir. Reaksiyon sonrasında, bu piklerin azalması veya kaybolması beklenir.



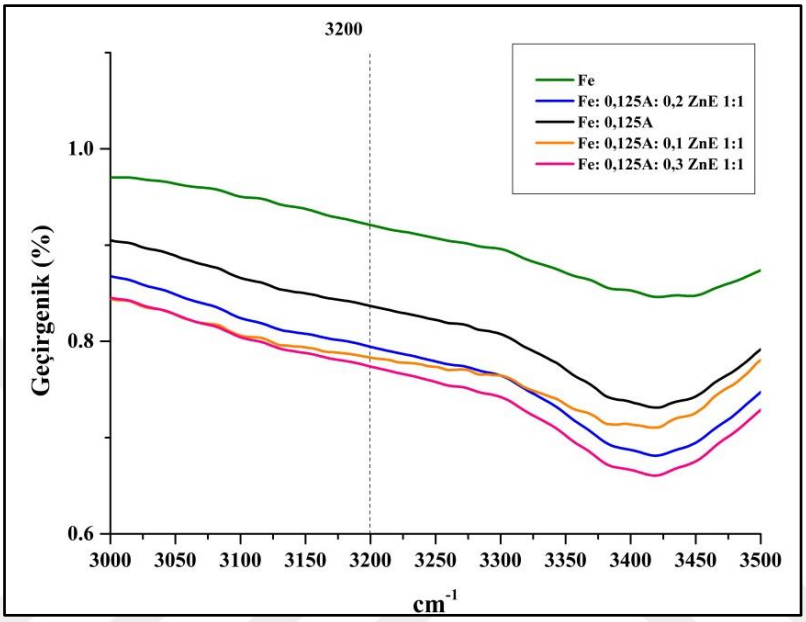
Şekil 4.24.Çinko Oksit – Demir oksit hibrit pigment (0,125A) FTIR sonuçları



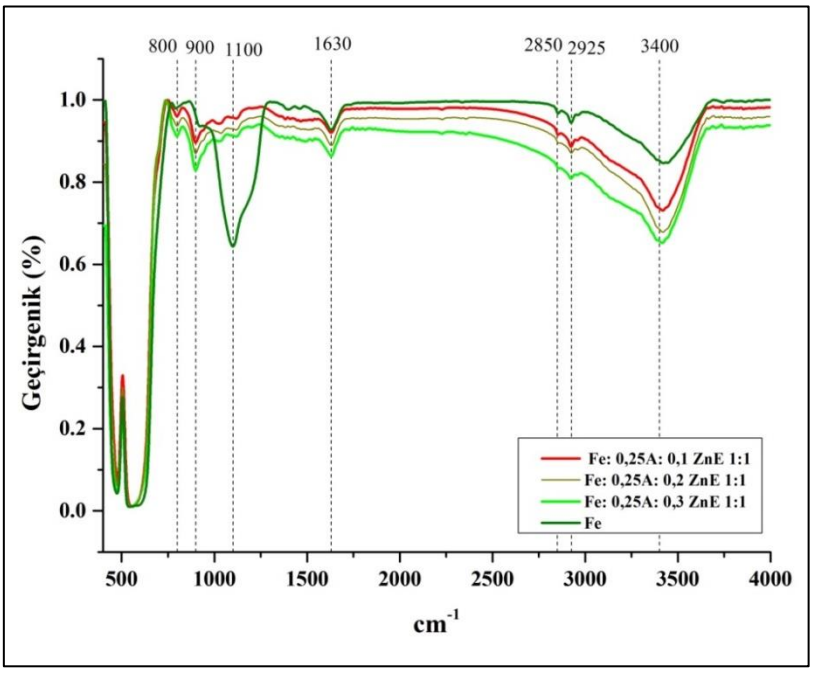
Şekil 4.25.Çinko Oksit- Demiroksit hibrit pigment epoksi fonksiyonel grubuna ait FTIR sonuçları

Şekil 4.26'de amino fonksiyonel grubuna ait FTIR sonuçları verilmektedir. Amino fonksiyonel grupları: Aminler genellikle 3500-3300 cm^{-1} (N-H gerilmesi) ve 1650-1550 cm^{-1} (N-H bending) bölgelerinde belirgin piklere sahiptir. Bu bölgelerdeki pikler, tepkime sonrasında azalabilir veya tamamen kaybolabilir. Ayrıca yeni ikincil amino

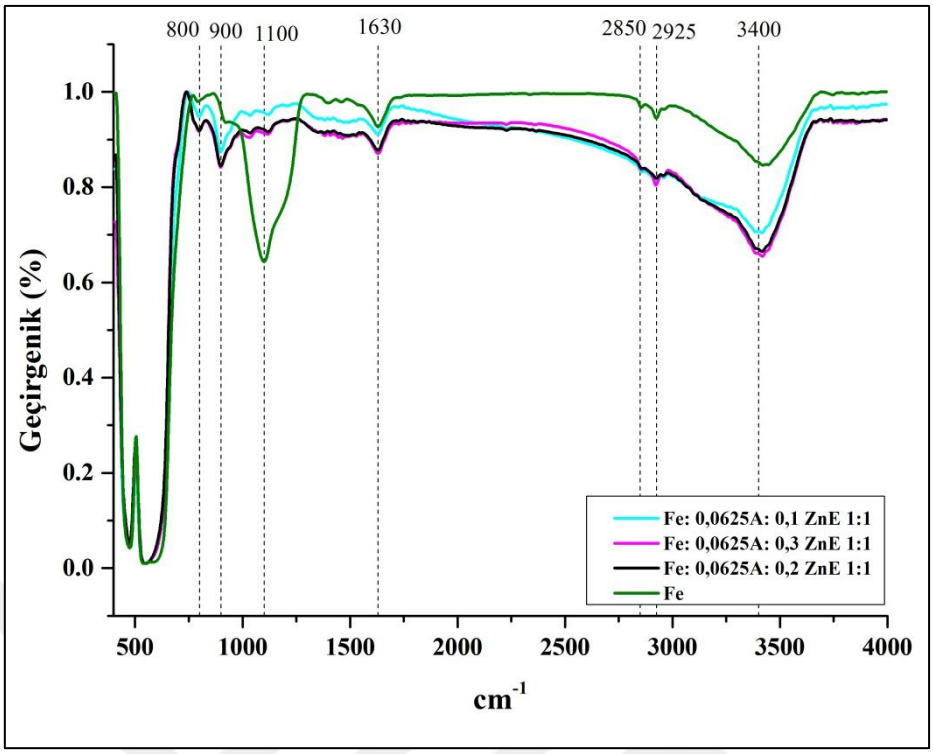
(NH) grupları: epoksi ve amin grubunun tepkimesinden sonra, ikincil amino grupları (NH) oluşacaktır. Bu yeni gruplar genellikle 3300-3200 cm^{-1} (N-H gerilmesi) bölgelerinde yeni piklere sebep olabilirler. Bu spektrum değişiklikleri, epoksi ve amin grupları arasında bir tepkimenin gerçekleştiğini ve yeni amino gruplarının oluştuğunu gösterir (Lee ve diğ., 2020; Leggat ve diğ., 2002).



Şekil 4.26.Çinko Oksit – Demir oksit hibrit pigment amino fonksiyonel grubuna ait FTIR sonuçları



Şekil 4.27.Çinko Oksit – Demir Oksit (0,25A) hibrit pigment FTIR sonuçları

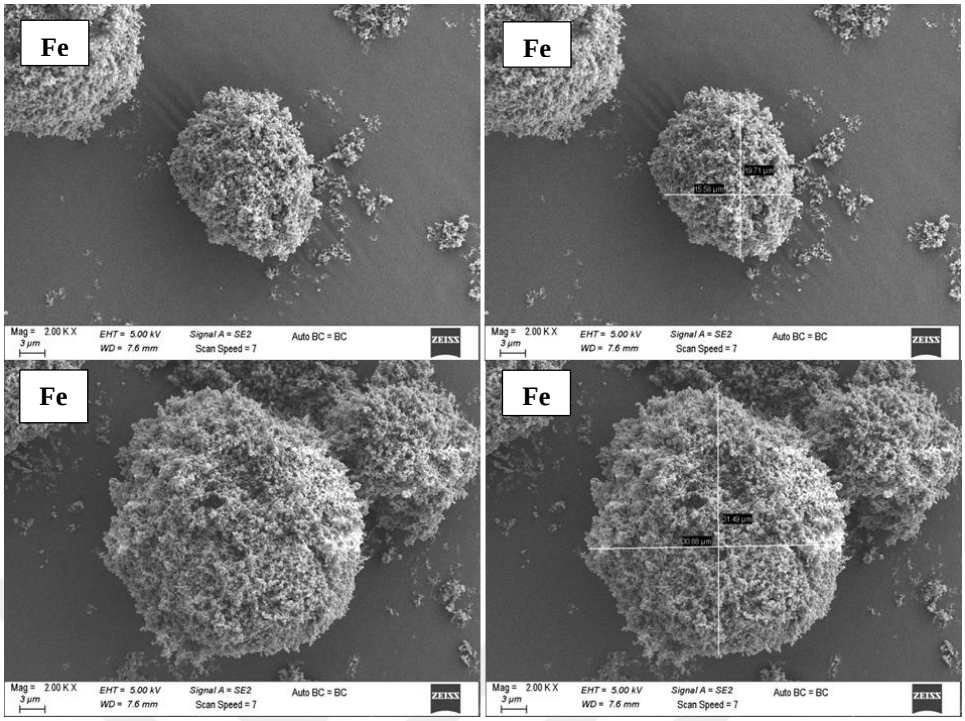


Şekil 4.28.Çinko oksit – Demir oksit (0,0625A) hibrit pigment FTIR sonuçları

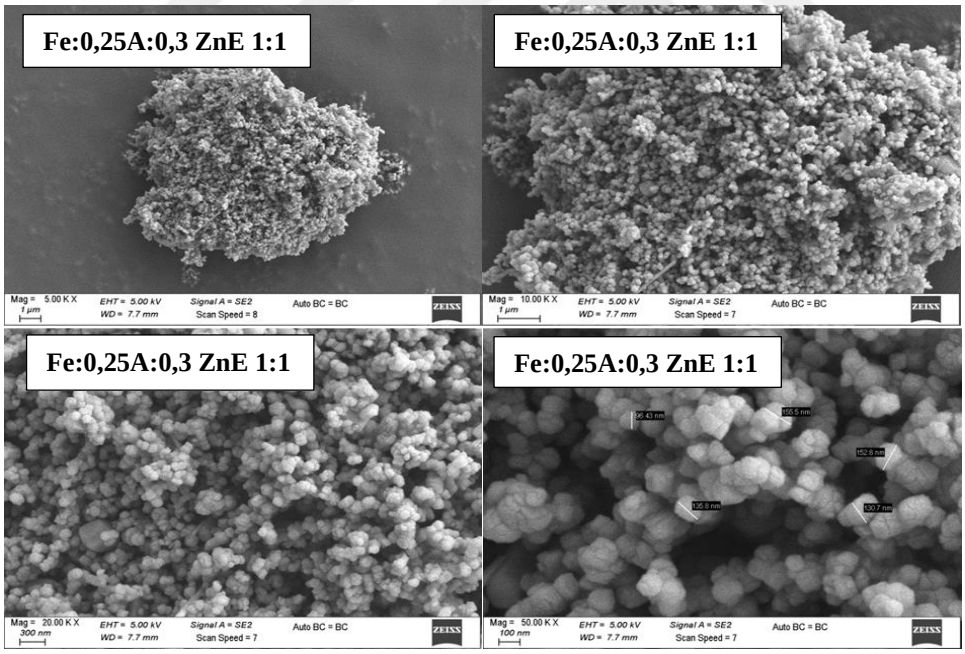
4.2.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

A ile işlenmiş demir oksit pigmentinin ve epoksi silanlanmış çinko oksitin yüzey işlemi öncesi ve sonrasına ait SEM analizleri yapılmıştır. İşlem görmemiş demir oksit pigmentin yüzeyi heterojen, düzensiz ve pürüzlü bir morfoloji gösterdiği Şekil 4.29'da görülmektedir. Şekil 4.29'da yuvarlak yapılı demir oksit oluşturan demir oksit kristal yapıların büyüklüğü 5-10 nm olarak belirlenmiştir. 50 nm boyunda çubuksu yapılı çinko oksit ile işlem görmüş Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 demir oksit pigmentine ait SEM görüntüleri Şekil 4.30. ve Şekil 4.31'de gösterilen, Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 numunesi ve Fe:0,125A:0,3 ZnE 1.1 numunesine ait SEM görüntüleri karşılaştırılması Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.'de verilmiştir.

Doktora tez çalışmasının ilk aşamasında yapılan demir oksit kolloidal silika hibrit pigment SEM görüntülleri (Şekil 4.3.) ile karşılaştırılırsa demir oksit pigment yüzeyinde çubuksu şekilde çinko oksit olmasına rağmen kolloidal silika gibi pigment yüzeyini tamamiyle kaplamadığı görülmektedir. Şekil 4.30. ve Şekil 4.33.'deki SEM görüntülerine göre çubuk şeklindeki çinko oksit yapıların üzerinde yuvarlak yapılı demir oksit pigmentleri görülmektedir.



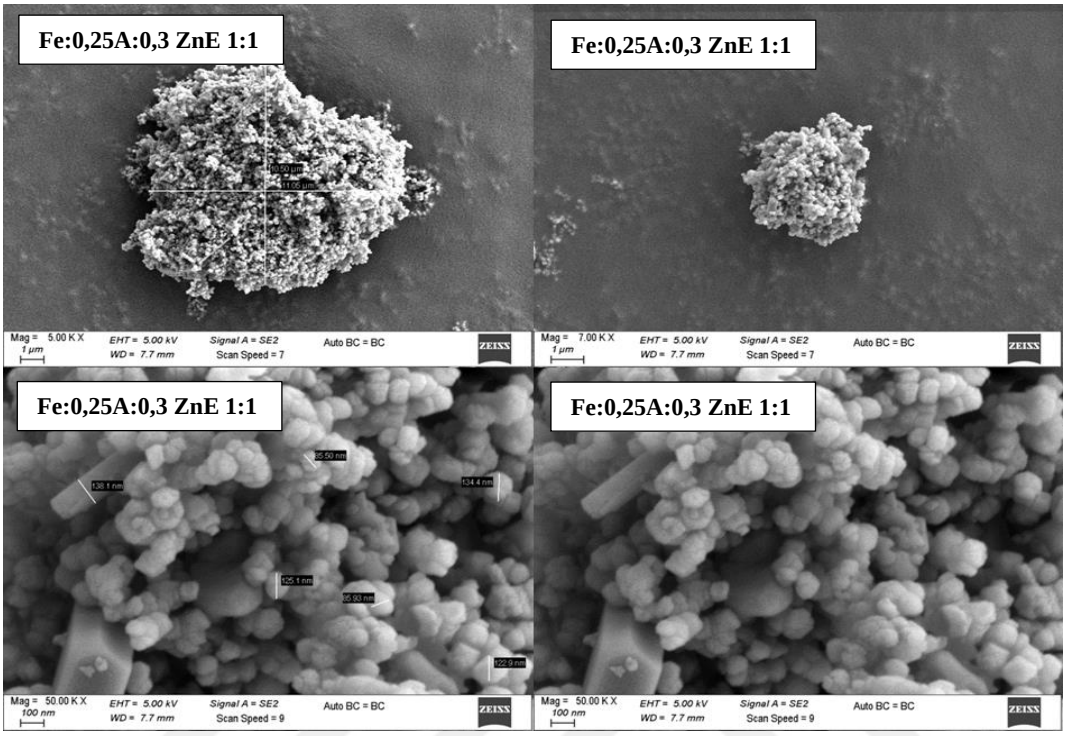
Şekil 4.29.İşlenmemiş demir oksit pigmenti SEM görüntüleri



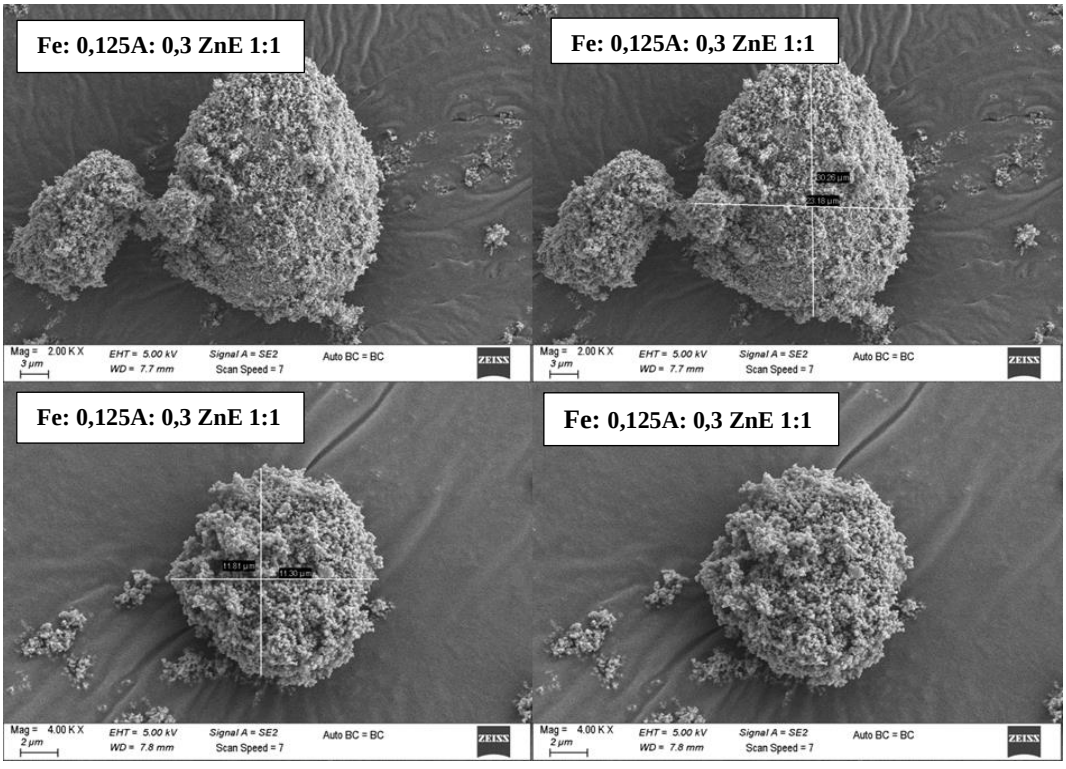
Şekil 4.30.Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntleri

Pigment yüzeyinde gömülmüş gibi duran çinko oksit yapıların epoksi silan'nın foksiyonel yapısı sebebi ile çift taraflı olarak hem silan yapısı ile çinko oksiti hem de epoksi fonksiyonel yapısı ile demir oksit pigment ile bağ yaptığı düşünülmektedir. Şekil

4.24., Şekil 4.35. ve Tablo 4.4.'de SEM-EDS sonuçlarına göre demir oksit pigment yüzeyinde karbon, oksijen, demir ve çinko elementleri bulunmaktadır.

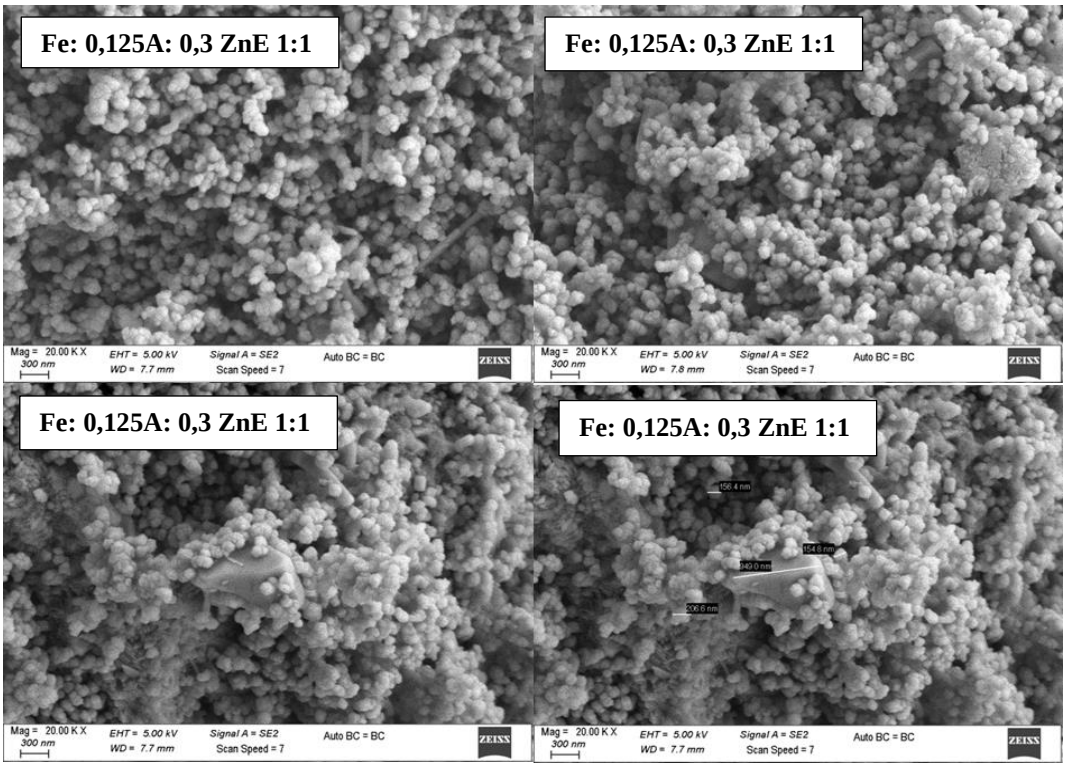


Şekil 4.31.Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri



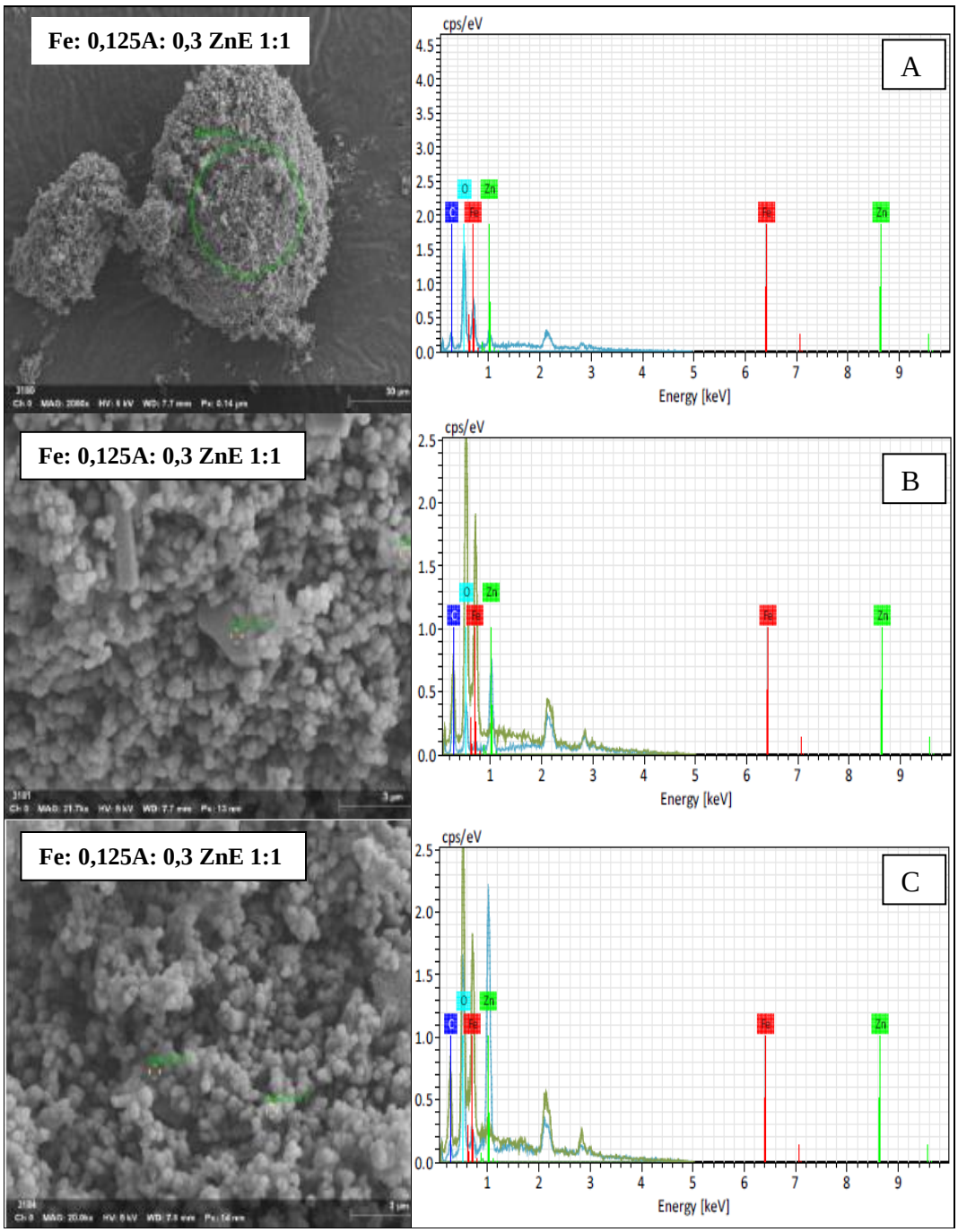
Şekil 4.32.Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri

Karbonun kaynağı silanın organik yapısından kaynaklanırken, oksijen ve demir elementlerinin varlığı demir oksit pigmentten kaynaklanmaktadır (Atila ve diğ., 2014). Beklendiği gibi modifikasyon sonrası yüzeyi silan ve çinko oksit pigment ile örtülmüş olan demir oksit pigmentlerin EDS analizlerinde oksijen ve demir atomuna ait sinyaller azlamaktadır. Görece dar bir alanı tarayan SEM –EDS analizi sonuçlarına göre Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 ve Fe:0,125A:0,3 ZnE 1.1 numunelerinde demiroksit pigment yüzeylerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Şekil 4.34 ve Şekil 4.35.'deki SEM-EDS sonuçlarına göre büyük ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.34.(A) ve Şekil 4.35.(A)'da verilmektedir.



Şekil 4.33.Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM görüntüleri

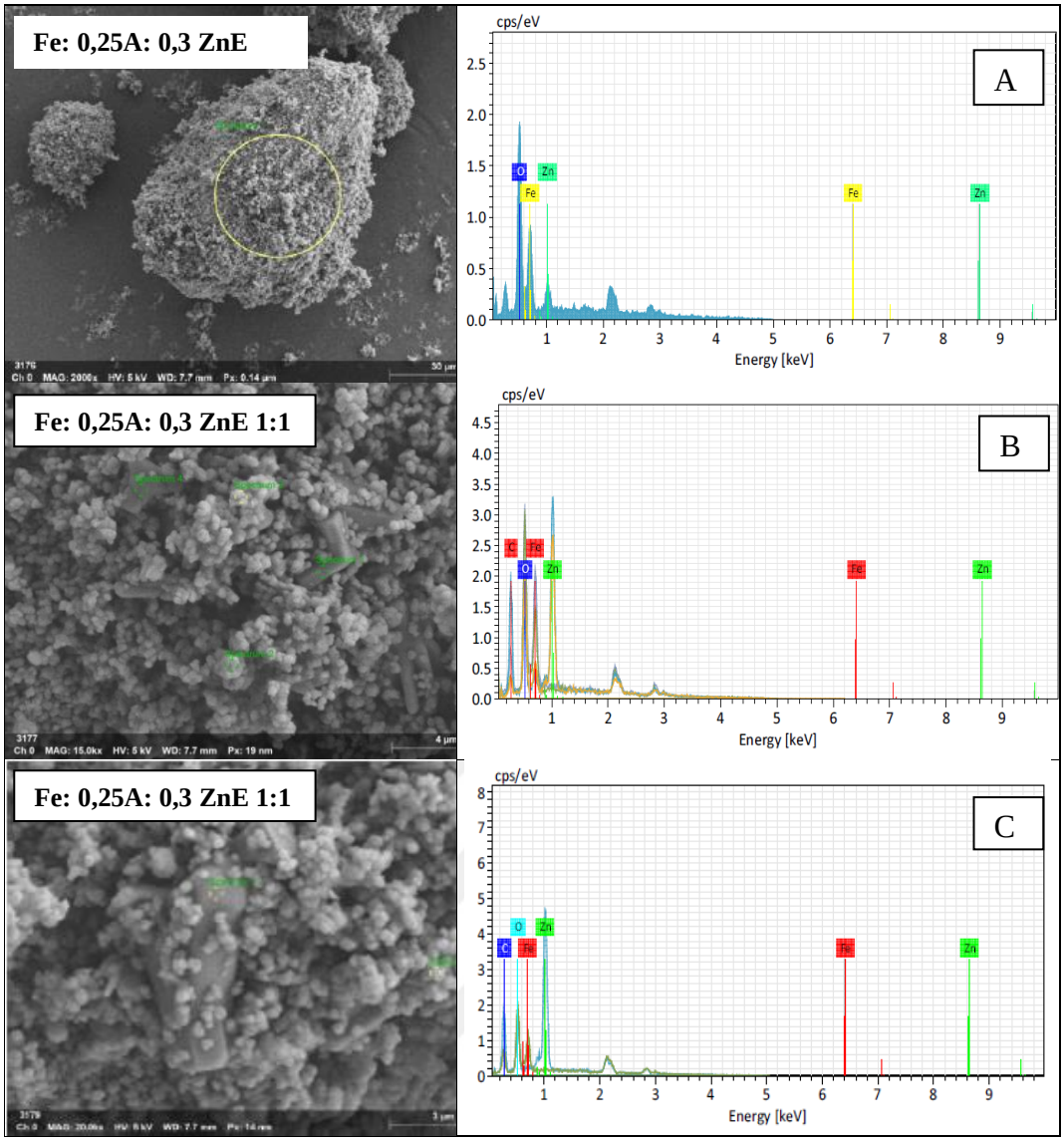
Tablo 4.4 verilen yüzdece atom miktarlarına göre, yapılan EDS analizlerinde ve amino silan miktarı yüksek olan Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 ile Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1 hibrit pigmnetleri demiroksit pigment yüzeyinde yakın oranda çinko oksit bulundurmaktadırlar. Çinko oksit'den kaynaklan oksijen atomları dolayısıyla oksijen miktarında doğrudan bir düşüş gözlenmemektedir. Demir oksit pigmnet yüzeyinde çinko oksit'in tutunduğu Tablo 4.4.'deki çinko miktarındaki yüzdesel artış ve üzeri örtülen demir miktarındaki azalıştan tespit edilmektedir.



Şekil 4.34. Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM-EDS görüntüsü ve analizi

Tablo 4.4.Atom yüzdesi yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS'si

		Karbon (%)	**Oksijen (%)**	**Demir (%)**	**Çinko (%)**
Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	A	-	39,87	52,93	7,20
	B	8,94	28,48	36,76	25,82
	C	16,18	26,82	26,48	30,52
Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	A	1,89	38,24	51,53	8,35
	B	21,55	24,63	29,96	23,86
	C	3,42	33,96	29,70	32,91
Fe	A	1,34	40,92	57,74	-
	B	2,20	43,92	53,84	-
	C	4,67	31,86	63,47	-



Şekil 4.35.Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 pigmentine ait SEM-EDS görüntüsü ve analizi

4.2.3.Zeta Potansiyel

Numunelerin zeta potansiyel değerleri, demir oksit pigment çözeltilerinin pH değeri 7.5'e ayarlandıktan sonra ölçülmüştür. Ölçülen zeta potansiyel değerleri Tablo 4.5.'de gösterilmektedir. Negatif bir zeta potansiyeli değerine sahip olan işlem görmemiş demiroksit pigment (Fe) amino silan ile modfikasyonu gerçekleştirildikten son zeta potansiyel değeri pozitife dönmektedir. Literatürde demir oksit pigment yüzeyinde kullanılan silandaki amino fonksiyonel grubunun, pigment veya taneciklerin zeta potansiyeli değerini pozitife döndürülebileceği belirtilmektedir (Wen ve diğ., 2012). Doktora tezinin bir önceki aşamasında demiroksit pigment yüzeyine bağlanma olasığını arttırmak için görece yüksek oranda amino silan kullanılmış zeta potansiyeli değerleri yine pozitif gelmiştir (Tablo 4.2.). Bu aşama da gerçekleştirilen miktarı azaltılan amino silana ragmen demir oksit pigmentlerin zeta potansiyeli değerleri yine pozitif yönde

gelmektedir. ZnO'nun zeta potansiyeli değeri sıfıra oldukça yakındır ve 0.748 bulunmuştur. Zeta potansiyeli değerlerinin 0,25A amino silan kullanan hibrit pigmentlere kadar ZnO miktarı arttıkça belirgin bir düşmenin olduğu Tablo 4.5'de görülmektedir. Bu durumun hem ZnO'nun zeta potansiyeli değerinden hem de olası bir amino ve eposi fonksiyol gruplarının tepkimesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Amino silan miktarının en çok olduğu Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1, Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1, Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 hibrit pigmentlerinde zeta potansiyelindeki değişimin gözlemlenemesinin bu nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

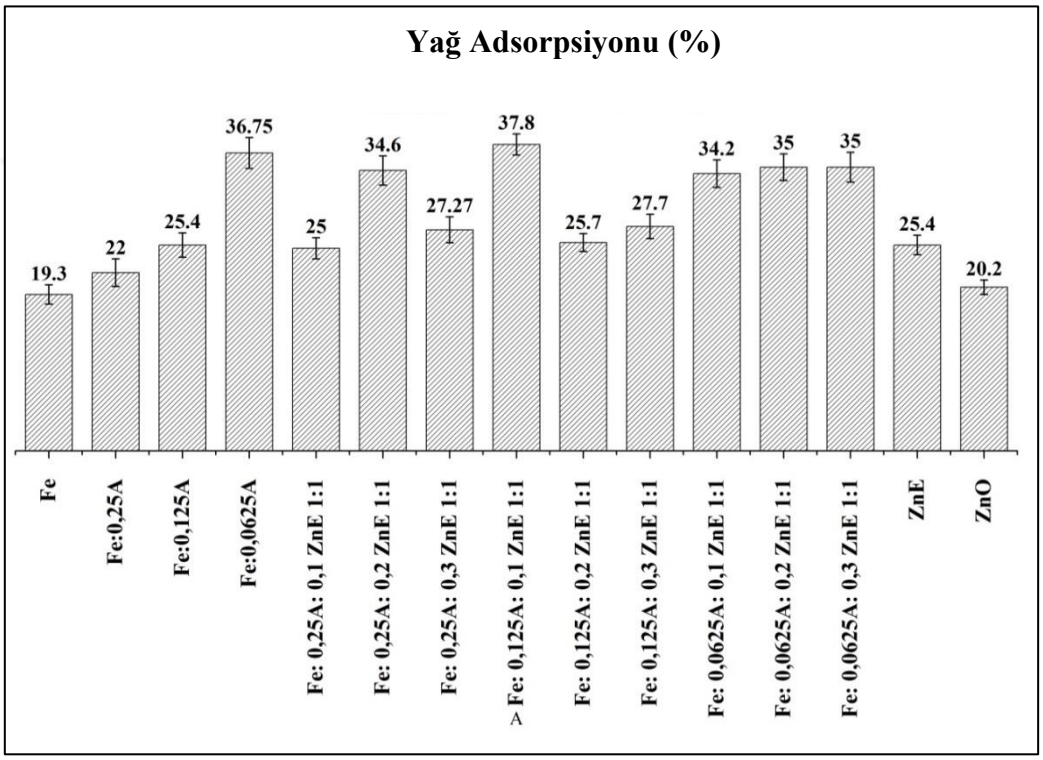
Tablo 4.5.Demir oksit pigment kolloidal silika Zeta potansiyeli sonuçları.

Numuneler	mV
Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1	**19,3**
Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1	**13,2**
Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	**4,22**
Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	**22,3**
Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	**14,0**
Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	**18,7**
Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1	**22,3**
Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1	**21,5**
Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	**24,4**
Fe	**-25,0**
ZnO	**0,748**

4.2.4.Yağ Adsorpsiyonu

Pigmentlerin yağ emilimini ASTM D281-12 (2021) standardına göre keten tohumu yağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bulunan yağ adsorpiyonu sonuçları Şekil 4.36'da veilmektedir. Yağ adsorbsiyonu değerleri incelendiğinde demiroksit pigmentlerin amino silanlama sonucunda yağ değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. A ile işlenen demiroksit pigmentlerin yağ adsorbsiyon değerlerinin A miktarı arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir. A ile işlenmiş demir oksit pigmentler arasında en yüksek yağ adsorsiyonu değeri en düşük A oranına sahip olan Fe:0,0625A demir oksit pigmentinde gözlenilmiştir. Çinko oksit (ZnO) pigment, epoksi silan ile modifiye edildiğinde yağ adsorpsiyonu değerinde bir artış görülmüştür. Doktora tezinin bir önceki aşamasında gerçekleştirilen A ve CS ile oluşturulmuş hibrit pigmentlerin yağ adsorpsiyonu sonuçları (Şekil 4.6) Şekil 4.36'deki yağ adsorsiyon değerleri ile kıyaslandığında demir oksit pigment yüzeyinde amino silan kullanımının yağ adsorpsiyon değerini arttığı açıkça görülmektedir. Yapılan çalışmada

çinko oksitli hibrit pigmentlerin kolloidal silika kullanılan hibrit pigmentlere göre daha yüksek yağ adsorsiyonu değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun inorganik kolloidal silikanın demir oksit pigment yüzeyini örterken, organik silanlar ile modifiye edilen demir oksit ve çinko oksitlerin test malzemesi olan organik yağlarla daha uyumlu olmasından kaynaklanıldığı düşünülmektedir. Literatürde bu duruma örnek gösterilebilecek çalışmalar bulunmaktadır (Ahmed ve diğ., 2012; Kathalewar ve diğ., 2013; Laurentowska ve diğ., 2012; Yeole ve diğ., 2014).

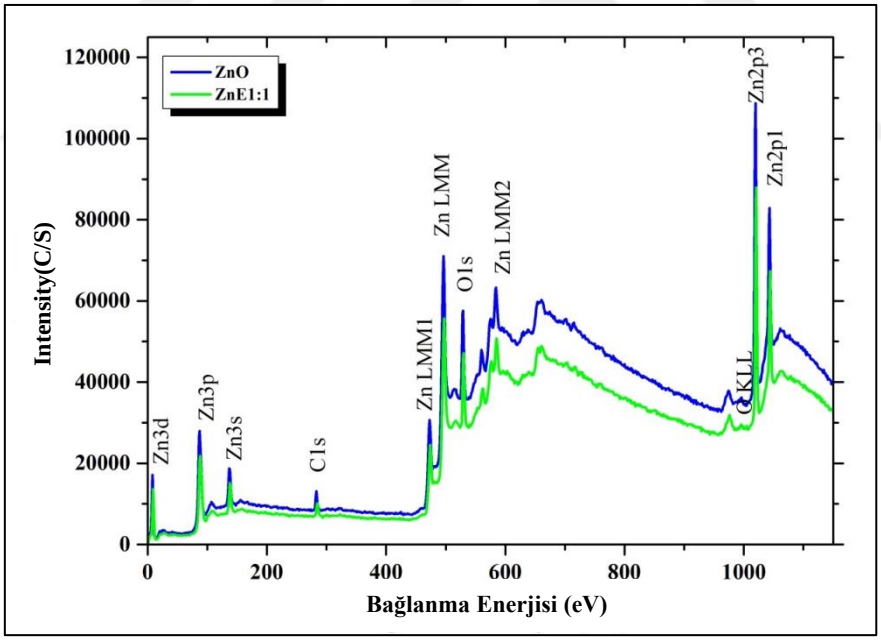


Şekil 4.36.Amino silan ve çinko oksit ile modifiye edilmiş pigmentlerin yağ adsorpsiyon değerleri.

4.2.5.X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen XPS analizlerine ait sonuçlar Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40. de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.6.'da bu şekillerden elde edilen veriler ayrıntılı olarak özetlemektedir. Şekil 4.37.'de çinkonun epoksi silan ile yüzey modifikasyonunun sonucunda çinko oksit pigment yüzeyinde bulunan oksijen ve çinko elementlerine Zn3d, Zn3p, Zn3s, Zn LMM, O1S, Zn LMM2 ve Zn 2p3 ait sinyallerin şiddetinde azalma gözlemlenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda bu sinyallerin azalış göstermesi, silanlama işleminin başarıyla gerçekleştiği şeklinde

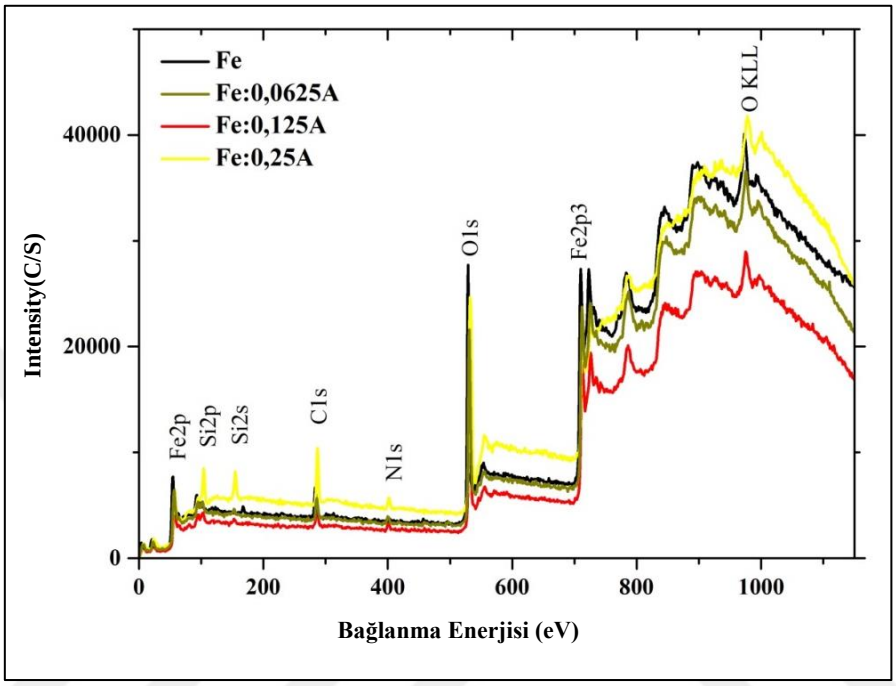
açıklanmıştır (Othman ve diğ., 2020; Trino ve diğ., 2018). Şekil 4.38.'de, amino silan ile modifiye edilmiş demir oksit pigmentlerinin (Fe:0,0625A / Fe:0,125A/ Fe:0,25A) yüzeyi ile, modifiye edilmemiş demir oksit pigment (Fe) yüzeyi karşılaştırıldığında oksijen (O1s) ve demir (Fe2p3) içeriğinde bir azalma gözlenmektedir. Oksijen (O1s) ve karbon (C1s) atomları, aminosilan ve demir oksit pigmenti yüzeyiyle ilişkilendirilirken azot (N1s) ve silisyum (Si2p) atomları yalnızca amino silan ile ilişkilidir. Amino silan ile demir oksit pigmentinin yüzeyi arasındaki bağın başarıyla oluştuğunu doğrulamaktadır. Amino silan miktarı arttıkça silisyum (Si2p) ve (Si2s), azot (N1s) ve karbon (C1s) XPS sinyalleri Şekil 4.38.'de artmaktadır. Beklenildiği gibi amino silan miktarı arttıkça pemir oksit pigment yüzeyindeki silanma miktarıda artış göstermektedir. Tablo 4.7'deki % atomik XPS sonuçlarına göre çinko oksit pigmenti epoksi silan ile modifiye edildikten sonra (ZnE) pigment yüzeyindeki Zn2p1 ve O1S oranları sırasıyla 36,7'de 4,1'e ve 45,1'den 30,6'a düşmektedir. XPS sonuçlarına göre karbon (C1s) oranın'da artış gözlenilmektedir.



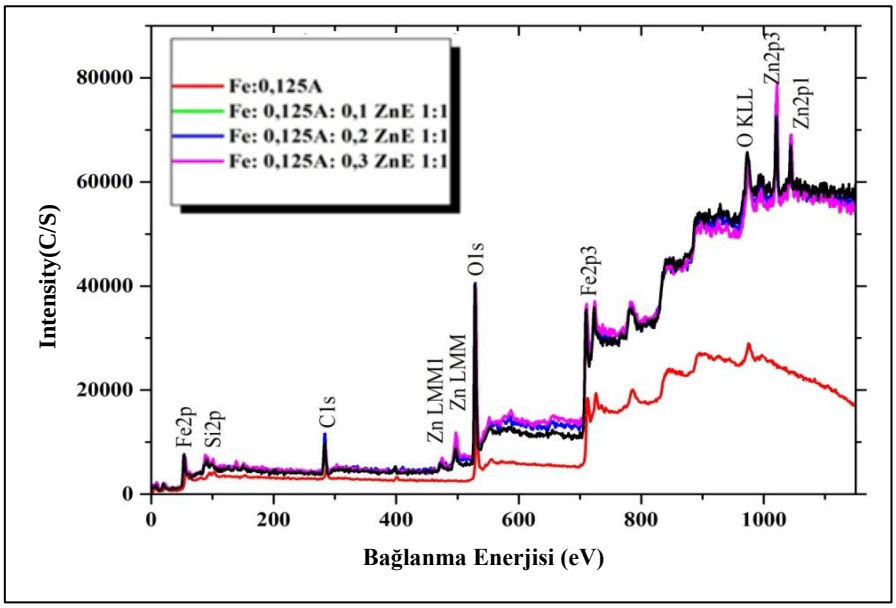
Şekil 4.37.Epoksi silan ile modifiye edilen çinko oksit pigmentine ait XPS analiz sonuçları

Çinko oksit yüzeyindeki çinko (Zn2p1) ve oksijen (O1s)) atomları epoksi silan ile örtülürken çinko oksit sinyalinin oksijene göre daha çok azalmasının sebebi azalan oksijen atomu varlığının bir kısmının epoksi silanın epoksi halkasından veya silanın hidroksil grubundan olduğu düşünülmektedir. Tablo 4.7.'deki % atomik XPS

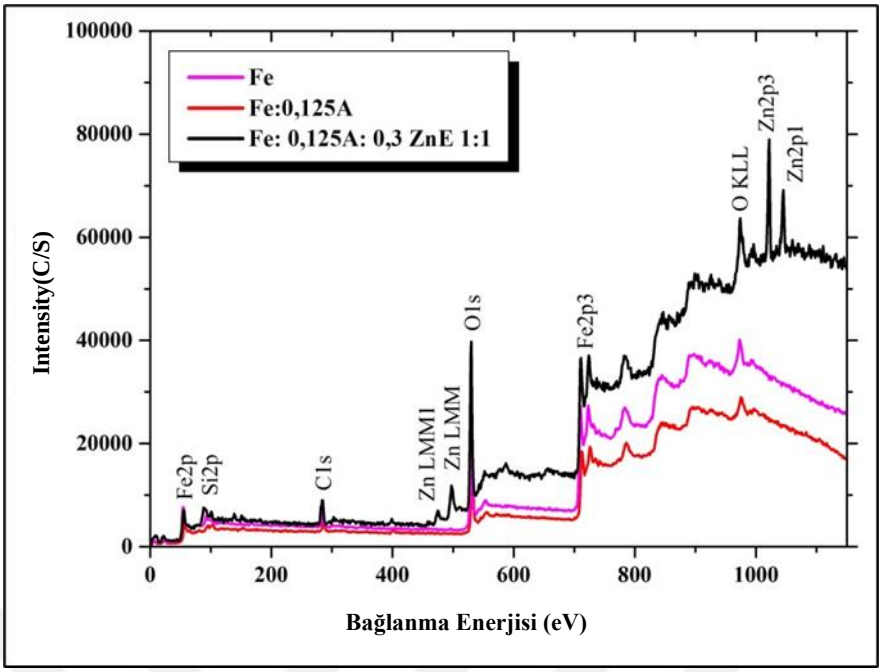
sonuçlarına göre ZnE oranınının en yüksek beslemesinde, demir oksit pigment yüzeyindeki çinko (Zn2p1) varlığı %8,3 mertebesine ulaştığı Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1 numunesi analiz sonuçlarından görülmektedir. XPS analizi sonuçlarına göre demir oksit pigment yüzeyinde en düşük çinko (Zn2p1) %4,3'tür.



Şekil 4.38.Farklı oranlarda A ile modifiye edilen demir oksit pigmentlerin XPS analiz sonuçları



Şekil 4.39.Amino silan ile modifiye edilen demir oksit pigmentlerin XPS analiz sonuçları



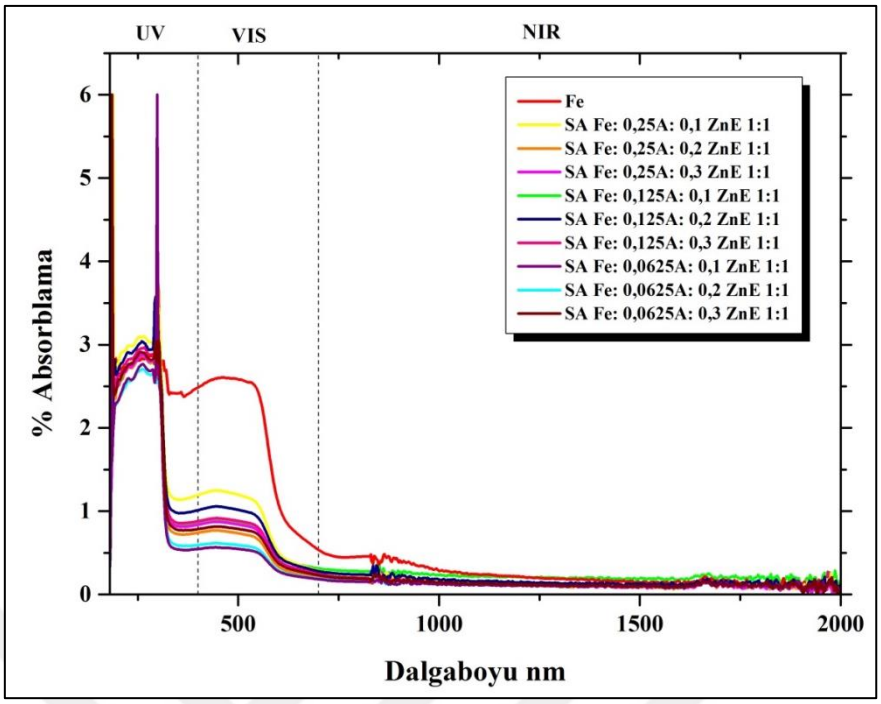
Şekil 4.40.Fe, FE:0,125A ve Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1 XPS analiz sonuçları

Tablo 4.6.Yüzey işlem görmüş demir oksit pigmentlerinin XPS sonuçları

	Atomik %						
Numune	**O1s**	**Zn2p1**	**Si2p**	**C1s**	**Fe2p3**	**N1s**	**S2p**
Fe	65,2	-		18,8	14,4		1,5
Fe:0,25A	54,9	-	9	24,9	7,2	3,9	
Fe:0,125A	58,4	-	4,4	20	12,9	4,3	
Fe:0,0625A	62	-	4,2	15,8	14,4	3,5	
ZnO	45,1	36,7		18,2			
ZnE	30,6	4,1	4,7	56,8			
Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	54,58	8,33	4,7	20,3	9,7	2,2	
Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	49,3	4,3	5,5	27,9	9,6	3,1	
Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	49,58	4,7	4,6	30,8	8,41	1,88	
Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	50,17	6,5	4,9	27,1	8,9	2,3	
Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	48,5	6,8	4,4	30,7	7,8	1,5	

4.2.6.UV-VIS-NIR Spektrofotometre

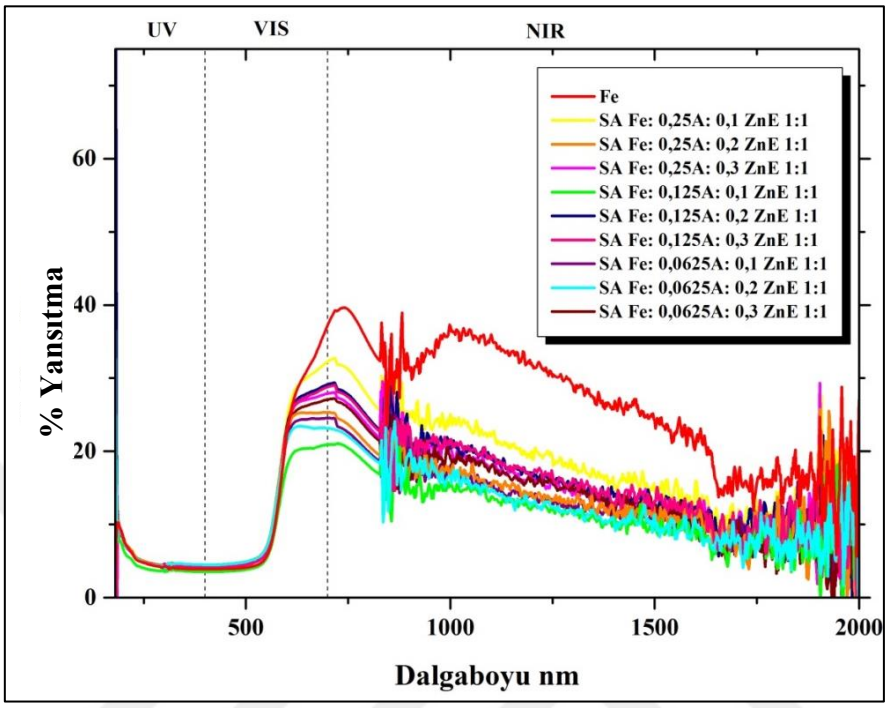
Kaplama malzemelerine uygulanan UV-VIS-NIR spektrofotmetri ile gerçekleştrilen 180-2000 nm arasındaki ışığın dalga boylarına ait absorblama, yansıtma, geçirme sonuçları sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42. ve Şekil 4.43.'de verilmektedir. Şekil 4.41'deki analiz sonuçlarına göre SA kaplamalarda geliştirilen çinko oksit demiroksit pigmentlerin görünür bölgedeki (400-700nm) VIS-bölgesindeki ışığı absorblama miktarları işlem görmemiş demir oksite göre oldukça düşük gelmektedir.



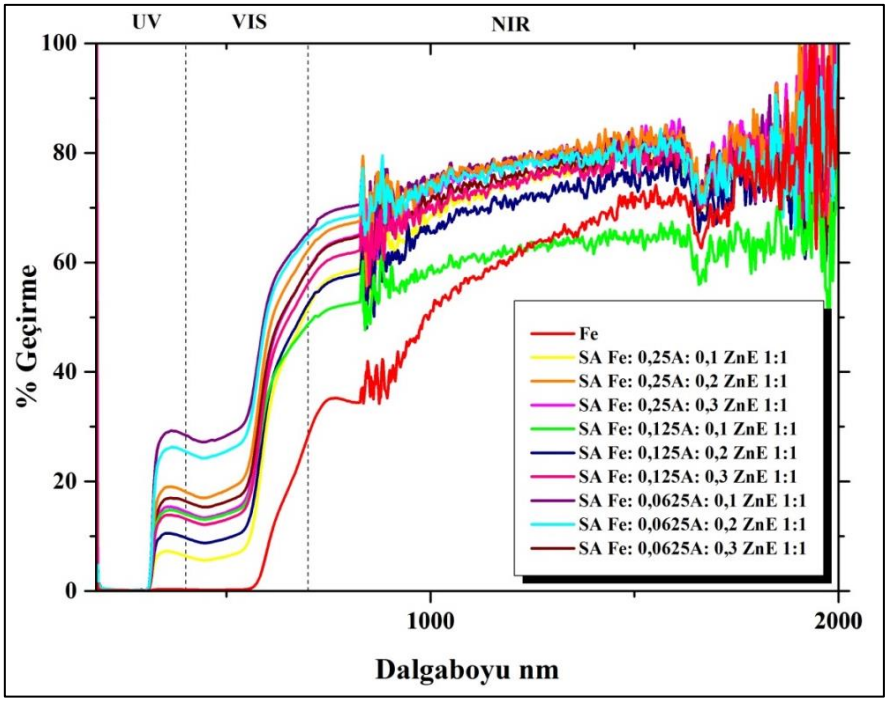
Şekil 4.41. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama değerleri

Şekil 4.42'deki analiz sonuçlarına göre SA kaplamalarda geliştirilen hibrit çinko oksit demiroksit pigmentlerin görünür bölgedeki (400-700nm) VIS-bölgesindeki ışığı yansıtma miktarları işlem görmemiş demir oksite göre önemli derecede yüksek bulunmaktadır. SA kaplama amino silan miktarının en büyük orana sahip olan ama epoksi silanlanmış çinko oksit miktarının en az olduğu Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 numunesinde görünür bölgede (VIS) ve infirared bölgede (NIR) ışığı yansıtma değerleri diğer hibrit pigment numunelerine göre yüksek bulunmuştur. Görünür bölgedeki sonuçlarla uyumlu olarak SA Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1 kaplamasına ait opaklık değerleride hibrit pigmentler arasında en yüksek değere sahiptir. SA kaplamalarda kullanılan hibrit çinko oksit demiroksit pigmentlerin 180-2000 nm dalgaboyları arasında ışığı geçirme sonuçları Şekil 4.43'te verilmektedir. Bu sonuçlara göre UV(180-400nm), VIS(400-700 nm) bölgelerde işlem görmemiş demir oksit pigmentin ışığı geçirme oranları en yüksek yüzdelere sahipken bu bölgelerde ışığı geçirme oranlarının arttığı görülmüştür. Sadece NIR bölgesine ait yani büyük dalga boyuna sahip ışıklarda SA Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1 kaplamasına ait geçirme sonuçları işlem görmemiş demir oksitten daha iyi sonuç vermektedir. SA kaplamalarda kullanılan Ultra violet ve görünür bölgede dalga boylarına göre en yüksek ışığı geçirme değerlerine sahip pigmentler sırasıyla

FE:0,0625A:0,1 ZnE 1:1 / FE:0,0625A:0,2 ZnE 1:1/ Fe:0,25A:0,2 ZnE 1:1 / FE:0,0625A:0,3 ZnE 1:1 şeklindedir.

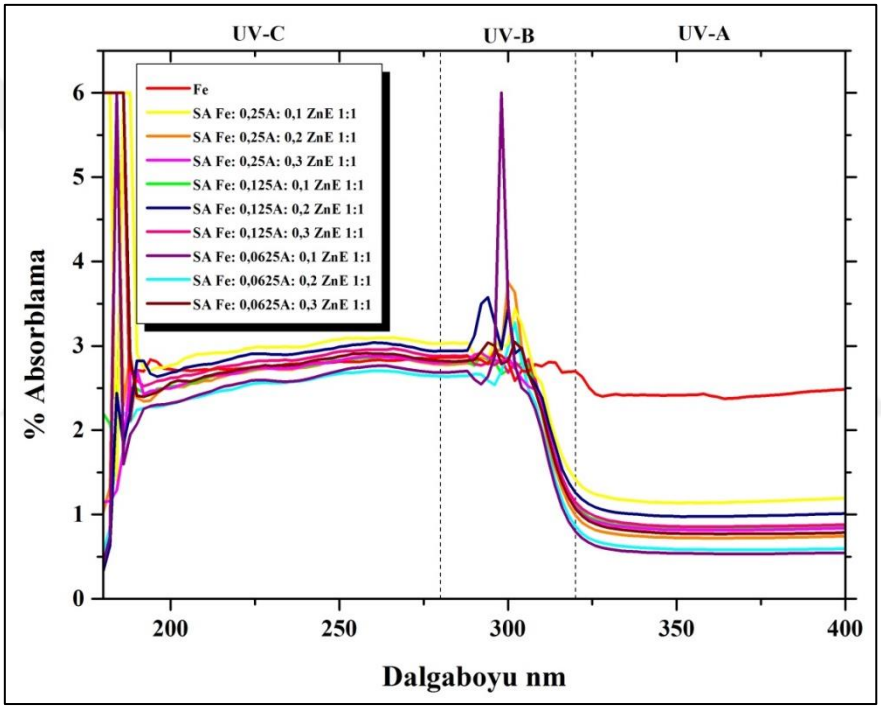


Şekil 4.42. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma değerleri



Şekil 4.43. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme Değerleri

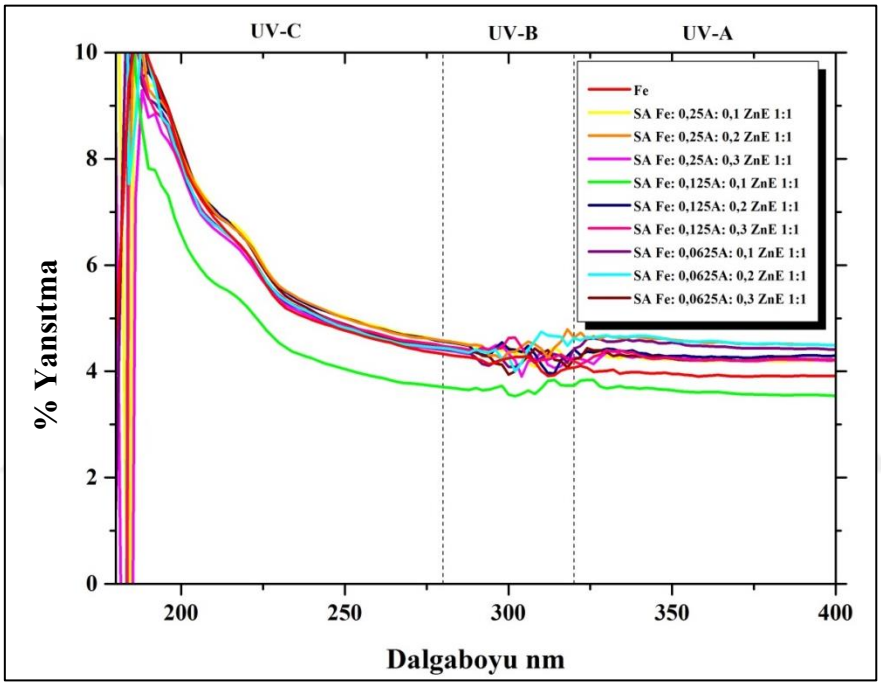
Şekil 4.44.'de 180-400 nm dalga boyalarına ait UV-A, B ve C bölgeleri ışığı absorblama miktarları verilmektedir. Şekil 4.44'teki sonuçlara göre SA kaplamlarda işlem görmemiş demir oksit pigment olan Fe özellikle UV-A bölgesinde diğer hibrit pigmentlere göre yüksek oranda UV ışığı absorblamaktadır. Demir oksit hibrit pigmentlerin yapısında kullanılan çinko oksit pigmetlerin varlığından kaynaklan bu duruma literatürde de raporlanmıştır (Becheri ve diğ. 2008; Lee ve diğ., 2016; Lee, 2009; Zuafuani ve Ahmed, 2015). SA kaplamalarda kullanılan hibrit Fe:0,0625A:0,2 ZnE 1:1 ve Fe:0,0625A:0,1 ZnE 1:1 pigmentleri UV-C, UV-B ve UV-A bölgelerinde Ultra viole ışığı absorblmada en iyi etkiyi göstermiştir.



Şekil 4.44. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV % Absorblama Değerleri

Şekil 4.45'te 180- 400 nm dalga boyalarına ait UV-A, B ve C bölgeleri ışığı yansıtma miktarları verilmektedir. Şekil 4.45.'deki sonuçlara göre işlem görmemiş demir oksit pigmentin UV-C, UV-B ve özellikle de UV-A bölgesinde olmak üzere ultra viole ışığı yansıtma performansı diğer hibrit pigmentlere göre geri kalmaktadır. SA kaplamalar içinde UV-A, B ve C bölgelerinde ışığı yansıtma performası en kötü FE:0,125A:0,1 ZnE 1:1 göstermektedir. Aynı zaman opaklık değerlerinin verildiği Tablo 4.9:'e göre SA kaplamlar içinde FE:0,125A:0,1 ZnE 1:1 en kötü opaklık değerlerinden birine

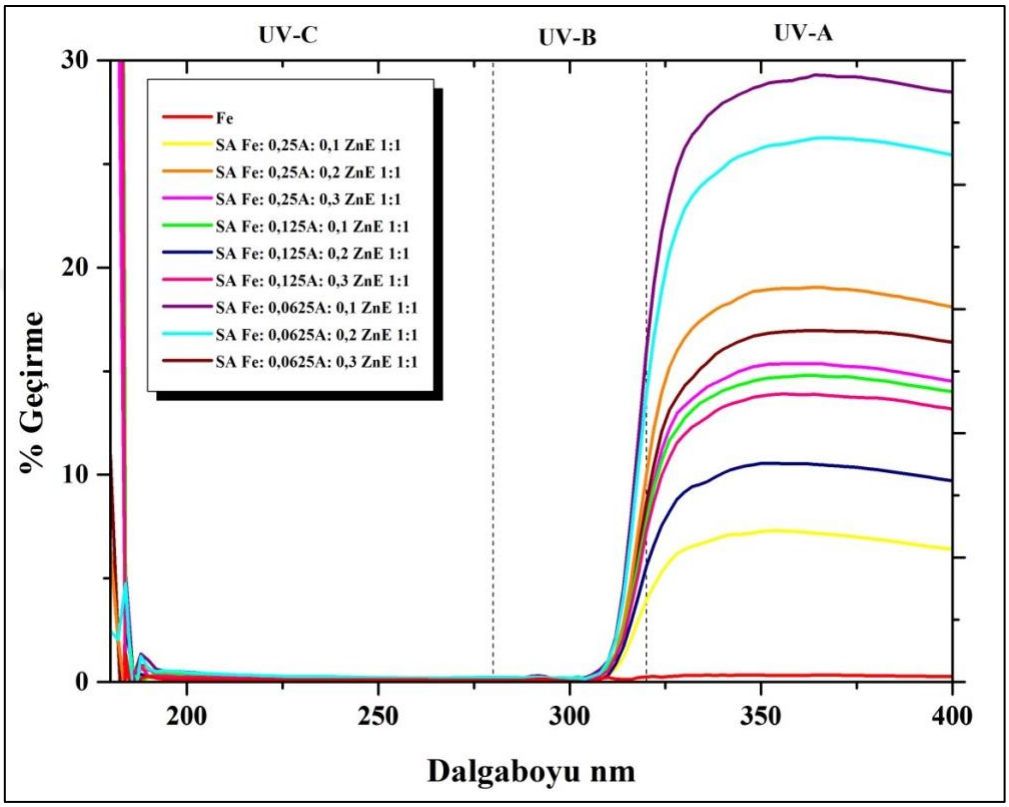
sahiptir ve en düşük miktar çinko oksit kullanılan hibrit pigmentlerden birisidir. SA kaplamalar içinde opaklık değeri SA FE:0,125A:0,1 ZnE 1:1 kadar kötü olan diğer hibrit yapılı pigmentlerde kullanılan çinko oksit miktarının fazla olması UV bölgedeki UV ışınları yansıtma oranını arttırdığı tahmin edilmektedir. Bu duruma en belirgin örnek en düşük opaklık değerine sahip olmasına rağmen SA FE:0,125A:0,1 ZnE 1:1'den iki kat daha fazla miktarda çinko oksit içiren SA Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1 hibrit pigmentinin UV-C, B ve A bölgelerinde göre yüksek ultra vilole ışık yansıtma miktarlarına sahip olmasıdır.



Şekil 4.45.SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV % Yansıtma Değerleri

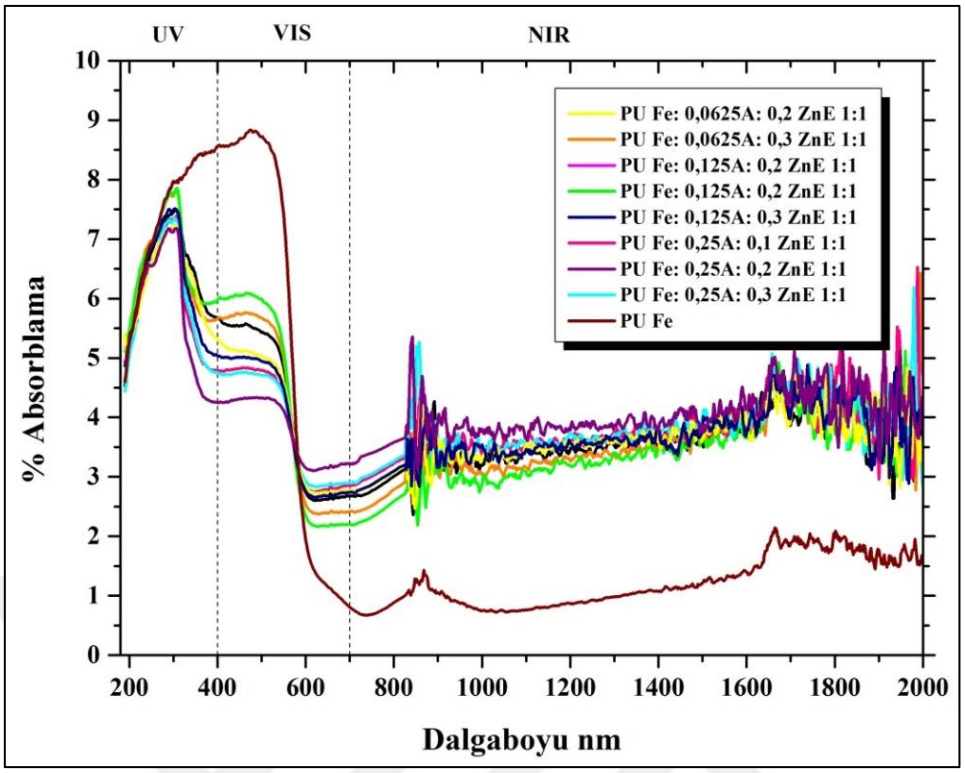
Şekil 4.46.'daki 180-400 nm UV-VIS-NIR sonuçlarına göre SA kaplamalarda işlem görmemiş demir oksit pigmentin UV-A bölgesinde ışığı geçirme oranı en düşük olan pigmenttir. Bu durumun Tablo 4.9.'da işlem görmemiş demir oksit pigmentinin SA kaplamalarda en iyi opaklığa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hibrit pigment kullanılan SA kaplamalarda UV-A bölgesinden ultra viole ışığı yüksek orandan düşük orana doğru geçirme oranı sıralanırsa: SA Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1'ın opaklık değeri % 54,89, SA Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1'ın opaklı değeri %41.94, SA Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1'ın opaklı değeri %41,43, SA Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1'ın opaklı değeri %51.05, SA Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1'ın opaklı değeri %53,82 olarak bulunmuştur .Yani

SA kaplamalarda işlem görmemiş demir oksitin %94 gibi yüksek bir opaklığa sahip olaması UV-C bölgesinde düşük geçirme değerlerine sahip olamasını sağlarken hibrit pigmentlerde ise UV-C bölgesinde opaklık ile doğrudan ilişki kurulamamaktadır. Bu durum hibrit pigmentlerin SA kaplamalarda dağılımının ve çinko oksit varlığınında etkili olduğunu düşündürmektedir.

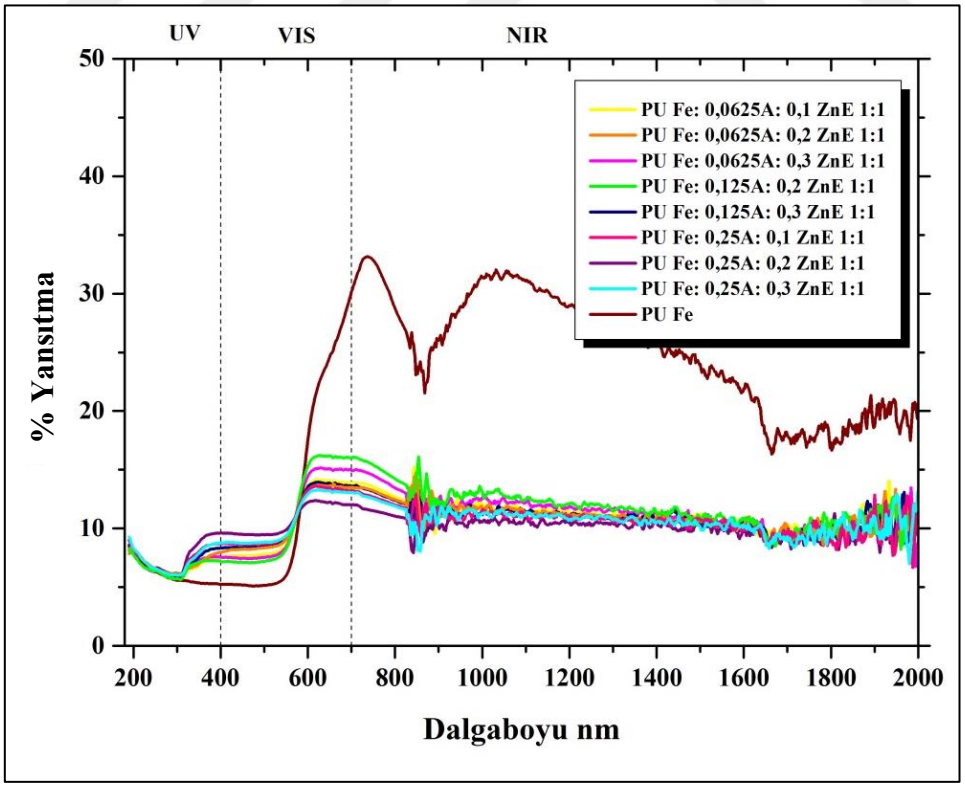


Şekil 4.46. SA Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV % Geçirme Değerleri

Şekil 4.47'da 180-2000 nm boyundaki PU kaplamaların ışığı absorblamalarına dair sonuçlar verilmiştir. İşlem görmemiş demir oksit içeren PU-Fe kaplaması NIR bölgesinde ışığı absorplama miktarının, geliştirilen hibrit pigmentlere göre önemli ölçüde az olduğu görülmektedir. Görünür VIS bölgesinde PU-Fe kaplamasının ışığı absoplama miktarının yine geliştirilen hibrit pigmentlere göre yüksek oluğu görülmektedir. Şekil 4.48'de 180-2000 nm boyundaki PU kaplamaların ışığı yansıtmalarına dair sonuçlar verilmiştir. PU-Fe kaplmasının NIR bölgesinde ışığı yansıtması hibrit pigmentlere göre yüksek olduğu görülmüştür. Hibrit pigmentlerin VIS görünür bölgesinde 600 nm'den küçük dalga boylarına sahip ışıkları PU-Fe kaplamasından daha iyi yansıtmaktadır.



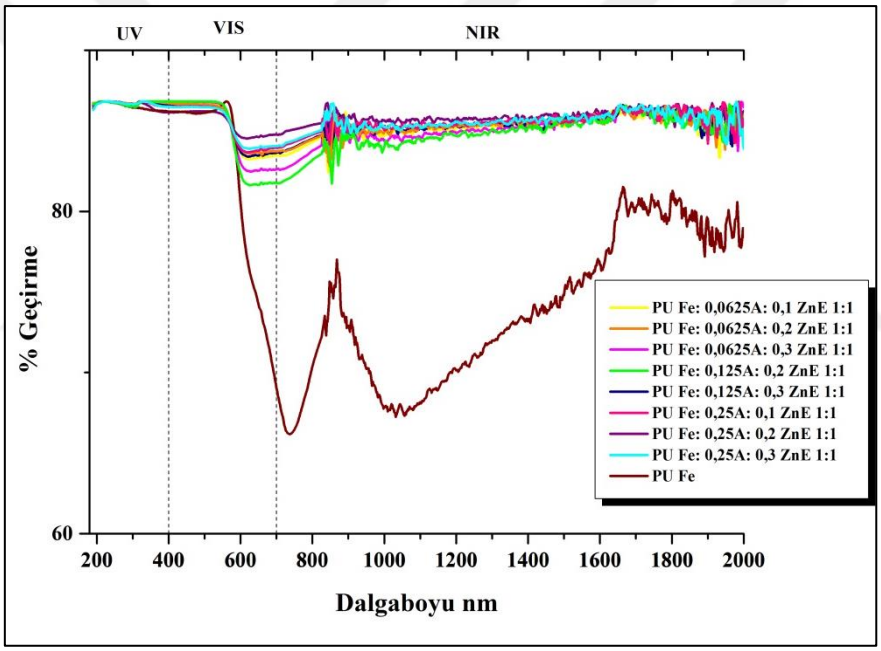
Şekil 4.47.PU Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama Değerleri



Şekil 4.48.PU Kaplamlarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma Değerleri

Ama VIS bölgesindeki ışığı yansıtma miktarındaki değişim kaplamanın renginin de değişmesi anlamına gelmektedir. Şekil 4.65'teki renk ölçümlerinde de bu fark gözlenmiştir. Hibrit pigmentlerin renk şiddetinin beyaz yöne kaydığı" L" değerindeki artıştan görülmektedir. Bu duruma yüksek miktarda olmasada kullanılan beyaz renkli çinko oksit'in sebep olduğu düşünülmektedir. En yüksek oranda A içeren PU Fe:0,25A:0,2 ZnE 1:1 kaplaması 600-300 nm dalgaboyu arasında yüksek ışık yansıtma değerlerine sahip olmuştur.

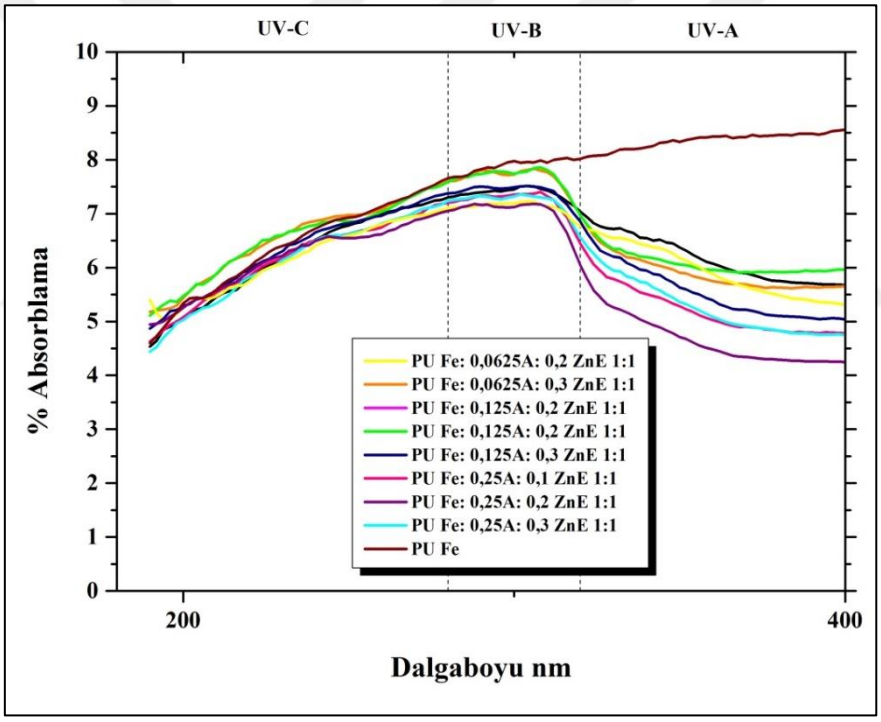
Şekil 4.49.'da 180-2000 nm araındaki dalga boyalarından demiroksit-çinko oksit hibrit pigmentlerinin ışık geçirgenlikleri verilmiştir ve işlem görmemiş demir oksit pigmetin PU-Fe kaplamasında yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.49. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme

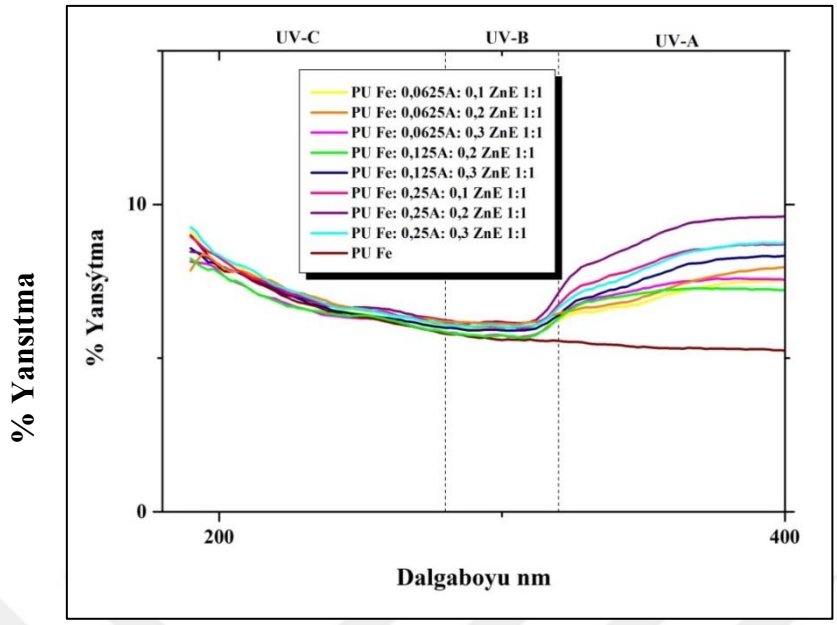
Şekil 4.50'deki PU kaplamlarda kullanılan demir oksit – çinko oksit 180-400 nm UV bölgedeki absorlama sonuçlarına göre UV-A bölgesinde önce çok ultra viole ışığı absorblayan işlem görmemiş demir oksit pigment olan Fe bulunmuştur. UV-A ve B bölgesinde en az absorplamayı 600-300 nm dalgaboyu arasında yüksek ışık yansıtma değerlerine sahip olan yüksek oranda amino silan içeren PU Fe:0,25A:0,2ZnE 1:1 kaplaması olmuştur. Daha yüksek oranda çinko oksit içeren PU Fe:0,25A:0,3ZnE 1:1 kaplamasının UV bölgede görece daha düşük performans göstermesi pigment

dispersiyonu ile ilgili olabilir. PU kaplamalarda Şekil 4.65'teki işlem görmemiş demiroksit ile iki renk arasındaki renk farkı (ΔE) değeri en yüksek renk farkı Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1 hibrit pigmentine aittir. Yine bu pigmente ait Şekil 4.36'daki yağ adsorpsiyonu değeri amino silan miktarı atmasına rağmen Fe:0,25A:0,2ZnE 1:1'den daha düşük gelmektedir. Bu durum Fe:0,25A:0,3ZnE 1:1 pigment yüzeyindeki amino silanların, yüksek miktarda kullanılan epoksi ile silanlanmış çinko oksitler ile tepkimesinde pigmentlerin sağlıklı bir şekilde dağıtılmasının engel teşkil edebileceğini düşündürmektedir. Yani demir oksit ve çinko oksit hibrit pigmentlerinin mevcut silanlar ile modifikasyonuyla bir noktadan sonra hibrit pigmentin çinko oksitlerin sağladığı UV direnci azalmakta, pigmentlerin dispersiyonunu etkilediğinden renk şiddeti, opaklılk, VIS ve NIR bölgesindeki göstermiş olduğu özellikleri etkilemektedir.



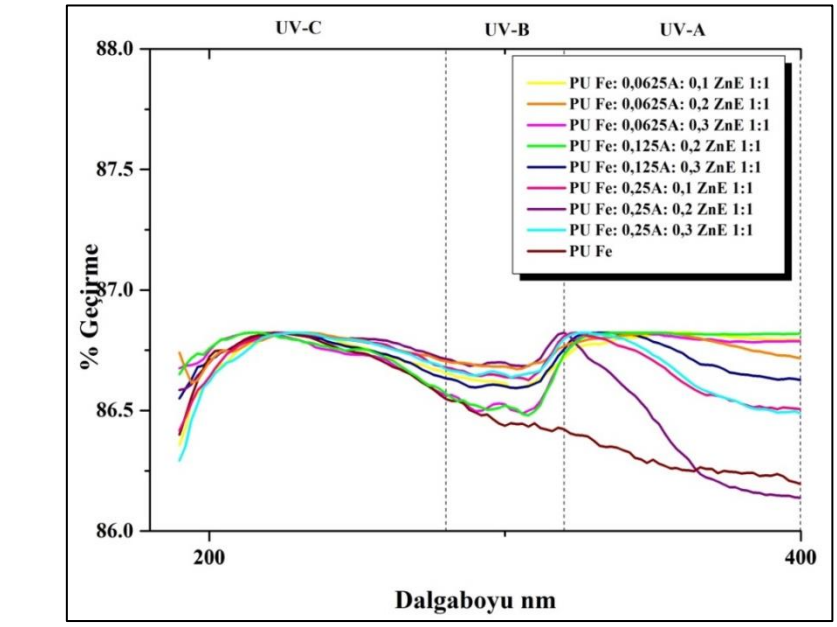
Şekil 4.50. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV %Absorblama Değerleri

Şekil 4.51'deki PU kaplamalarda UV-C, UV-B ve UV-A bölgelerindeki ışığı yansıtma oranları incelendiğinde işlem görmemiş demir oksit'in PU Fe'in UV–A bölgesinde en az ışığı yansıtmaktadır. Çinko oksit katkılı hibrit pigmentlerin UV-A bölgesinde ışığı yansıtma oranları Fe'den dah fazladır. UV-A bölgesinde de Fe:0,25A:0,2ZnE 1:1 yine en iyi UV-A yansıtma performansı gösteren hibrit pigment olmuştur.



Şekil 4.51. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV %Yansıtma Değerleri

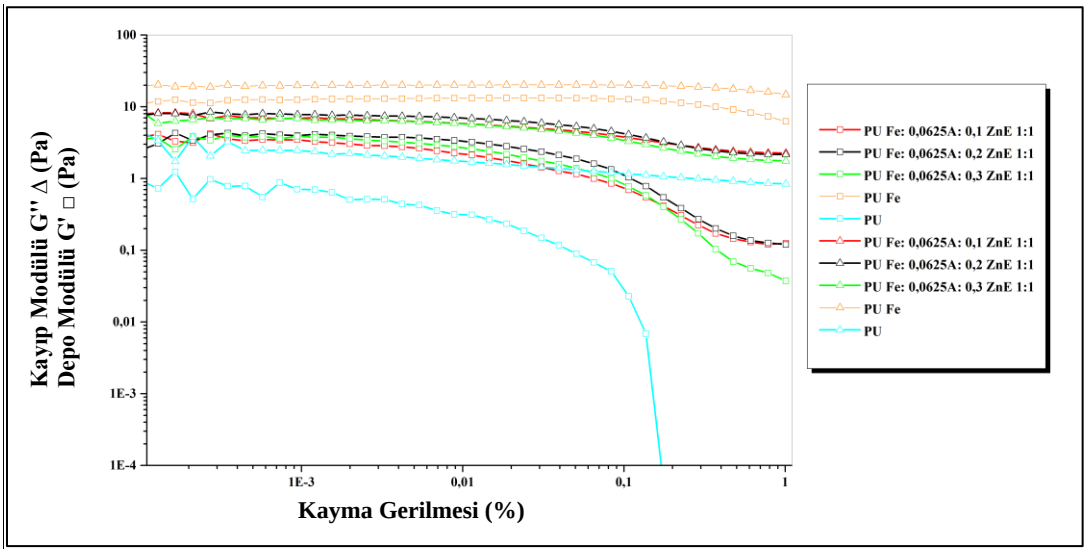
Şekil 4.52'deki UV bölgesindeki UV ışığı geçirme oranlarına bakıldığında, PU kaplamalarda işlem görmemiş Fe pigmenti en düşük UV-A ve UV-B'de en düşük geçirimsizliğe sahip olduğu UV-C bölgesinde ise Fe:0,25A:0,3ZnE 1:1 ile Fe:0,0625A:0,1ZnE 1:1'in düşük geçirimsizliğe sahip hibrit pigmentler olduğu görülmektedir.



Şekil 4.52. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin UV %Geçirme Değerleri

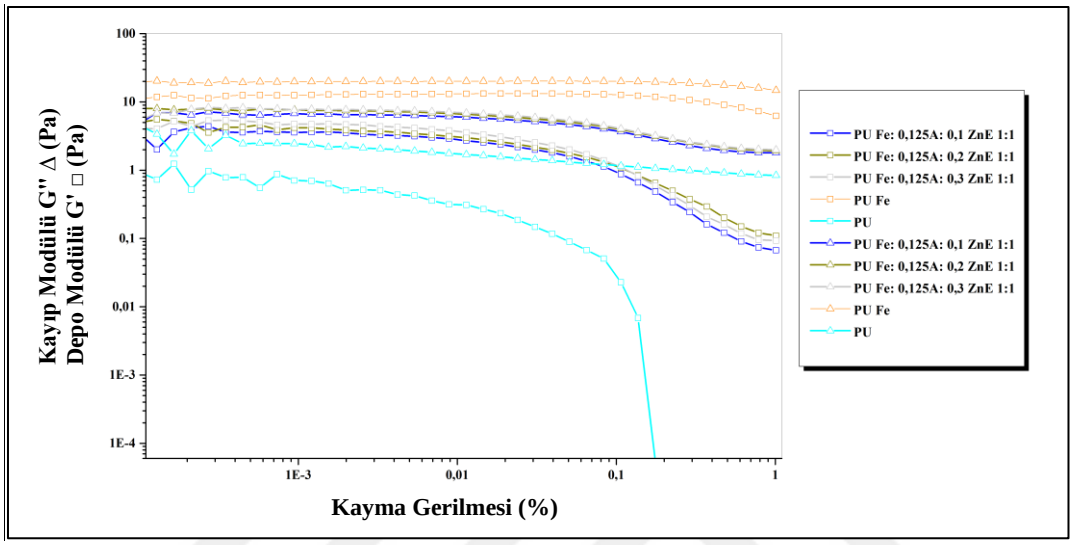
4.2.7.Reolojik Analiz

Salınım reometresi ile gerçekleştirlen demir oksit ve çinko oksit hibrit pigmentleri içeren PU kaplamalara ait genlik taramaları Şekil 4.53., Şekil 4.54., Şekil 4.55. ve Şekil 4.56.'da verilmiştir. Bütün PU kaplamalarda kayıp modülü depo modülünden büyük gelmektedir. Bütün SA kaplamalarda ise depo modülünün kayıp modüllerden büyük olduğu gözlenilmiştir. Şekil 4.53., Şekil 4.54., Şekil 4.55.'teki PU kaplamlarına ait genlik taraması sonuçları incelendiğinde herhangi bir pigment kullanılmayan PU kaplaması ait sonuçlarda en düşük depo ve kayıp modülü değerleri ile en düşük akma gerilimi değerleri gözlenmiştir. İşlem görmemiş demir oksit pigmentin kullanıldğı PU-Fe kaplaması genlik taramasında en yüksek depo ve kayıp modül değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentler kullanılarak oluşturulan kaplama formülasyonlarının depo ve kayıp modüllerinin pigmentsiz PU kaplamadan yüksek olduğu ama işlem görmemiş demir oksit pigment içiren kaplamadan düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun hibrit pigmentlerin bulundukları PU matris içinde uyum sağladıklarından kaynaklandığı düşülmektedir. Benzer durumlar, PU matris içinde uyumlaştırılmış olarak kullanılan amino fonksiyonlu pigment çalışmalarında da gözlenmiştir (Küçük ve diğ., 2020; Sabzi ve diğ., 2009). Şekil 4.54'teki PU kaplamlarda 0,125A kullanılan demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerinin genlik taraması sonuçlarına göre kaplamalarda viskoelastik davranışlar sergilediği ve viskoz davranışın ağırlıkta olduğu görülmektedir.



Şekil 4.53.PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-1

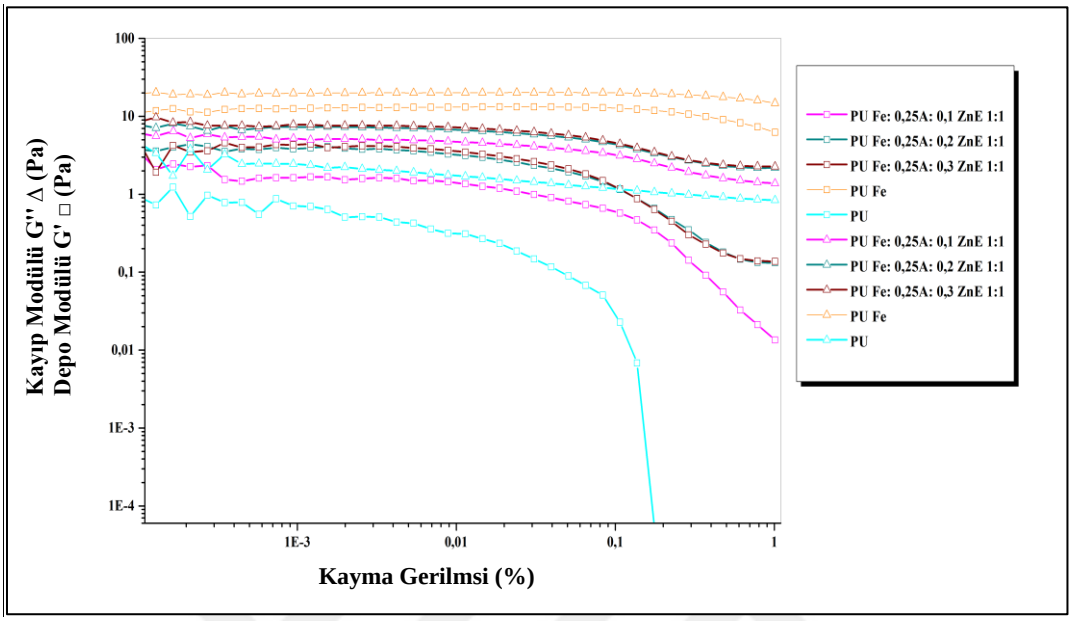
Depo ve kayıp modüllerinin pigment içermeyen kaplama malzemesine göre arttığı ama işlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU-Fe numunesi kadar artış göstemediği görülmektedir. Numunelerin akma noktaları Şekil 4.63'te de belirtildiği gibi PU-Fe numunesine göre düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Pigment içermeyen PU numunesine göre akma gerilimi bütün numunelerde artmıştır.



Şekil 4.54.PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-2

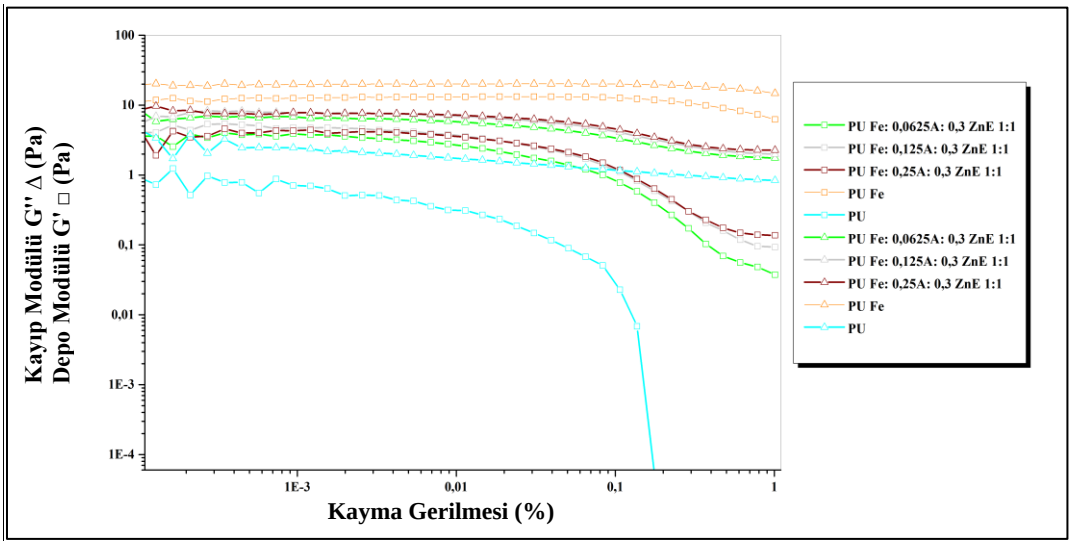
Şekil 4.55'teki PU kaplamlarda 0,25A kullanılan demiroksit-çinko oksit hibrit pigmentleri içeren kaplamalarda genlik taraması sonuçlarına göre kaplamaların viskoelastik davranışlar sergilediği ve viskoz davranışın ağırlıkta olduğu görülmektedir. Depo ve kayıp modüllerinin pigment içermeyen kaplama malzemesine göre arttığı ama işlem görmemiş demiroksit pigment içeren kaplama kadar artış göstemediği görülmektedir. Amino silan kullanımının yüksek olduğu ama ZnE 1:1 düşük olduğu PU Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 numunesinde kayıp ve depo modülleri diğer hibrit pigmentlere oranla küçük kalmaktadır. Numunelerin akma noktalarının Şekil 4.63'te de belirtildiği gibi PU-Fe numunesine göre düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Pigment içermeyen PU numunesine göre akma gerilimi bütün numunelerde artmıştır. PU Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 numunesi için PU kaplamalarda en düşük akma noktası değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.56'da PU kaplamlarda A miktarlarının karşılaştırıldığı genlik taraması testlerinde yüksek miktarlarda A kullanan demir oksit hibrit pigmentlerin kayıp ve depo modüllerinin sıralaması ile doğru orantılıdır. PU Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 nuunesine ait depo ve kayıp modülleri PU Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1 numunesininin depo

ve kayıp modülleri ile yakın değerler gösterirken, PU Fe:0,0625A:0,3 ZnE 1:1 daha düşük değerler almaktadır.



Şekil 4.55. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-3

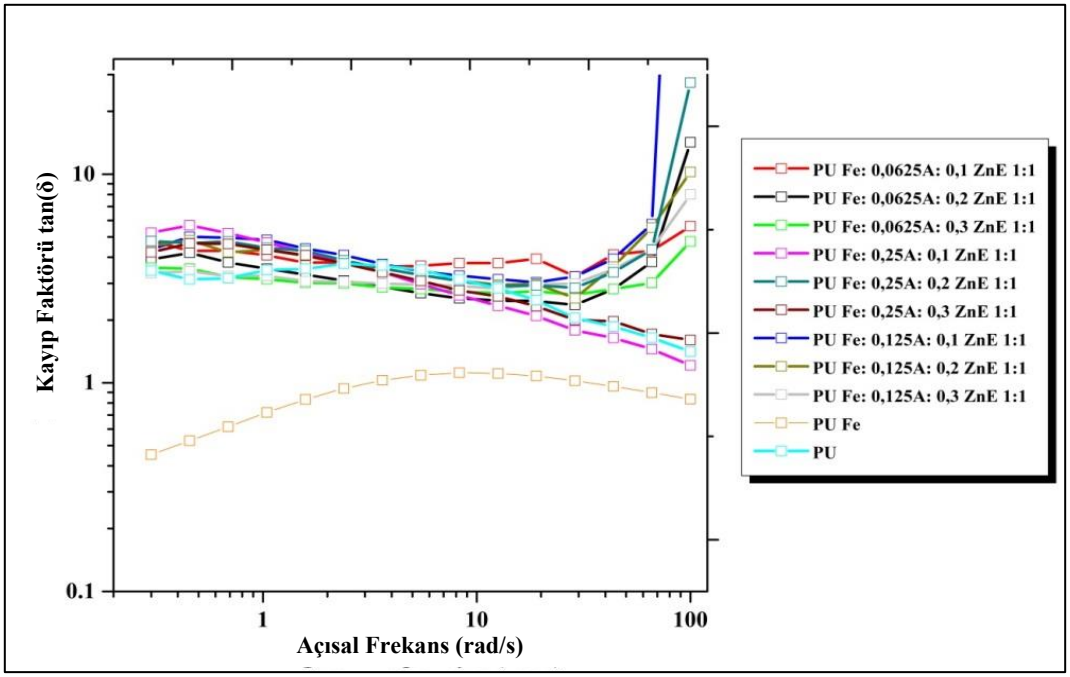
Küçükten büyüğüye olan kayıp modül sıralaması, pigmentsiz PU; PU Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1; PU Fe:0,0625A:0,3 ZnE 1:1 ve PU Fe:0, 25A:0,3 ZnE 1:1 şeklindedir.



Şekil 4.56. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-4

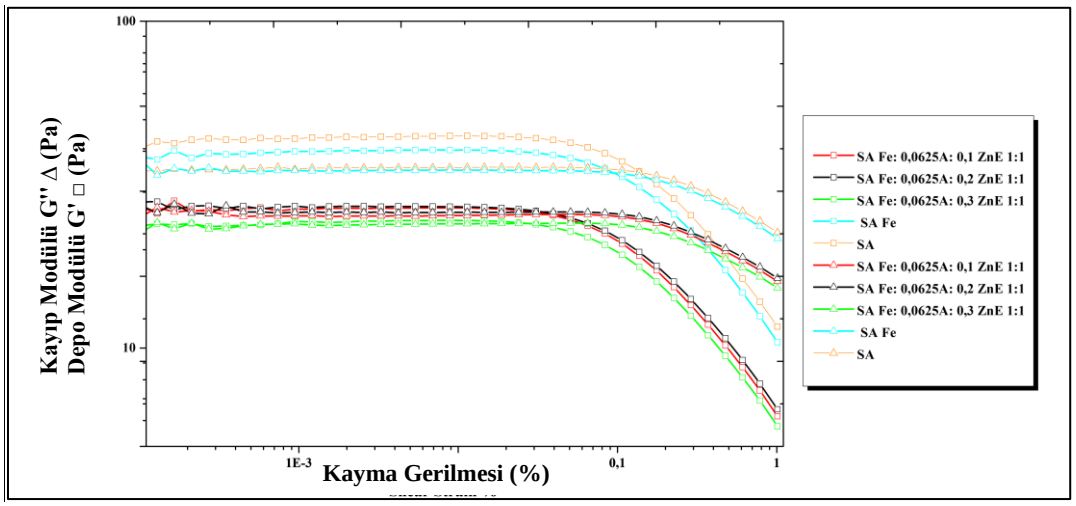
Şekil 4.57.'de Hibrit pigmentlerin kullanıldığı PU kaplamalarına yönelik frekans taraması sonucunda elde edilen kayıp faktörü (tan δ) sonuçları verilmektedir.

Kaplamalarda pigmentlerin süspansiyonu için düşük açısal frekanslarda düşük tan(δ) değeri arzu edilir (Bhavsar ve diğ., 2013). Şekil 4.57.'deki sonuçlara göre işlem görmemiş demiroksit pigment kullanılan PU Fe kaplamasının düşük frekans değerlerine doğru gidildikçe, demir oksit – çinko oksit hibrit pigmentlerinden daha küçük kayıp faktörü değerlerine sahip olmaktadır ve PU Fe kaplamasında depo modülü değeri kayıp modül değerine göre orantısal olarak daha az azalmaktadır. Bu durumda kaplama malzemesi içinde yer değiştiren demiroksit pigmentinin eski yerine gelmesi daha olası bir durumdur. Yani PU Fe kaplamasında demiroksit pigmentlerin askıda kalması demiroksit –çinkooksit hibrit pigmentlerine göre daha mümkündür. Şekil 4.57.'de frekansın yüksek olduğu değerlerde yüksek A değerlerine sahip PU Fe:0, 25A:0,1 ZnE 1:1 ve PU Fe:0, 25A:0,3 ZnE 1:1 kaplama malzemeleri pigmentsiz kaplama malzemesi ile benzer davranış gösterek en küçük kayıp faktörü değerlerine sahiptirler. Şekil 4.36'da verilen yağ adsorbsiyon değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanışı şu şekildedir. Fe:0,125A:0,1ZnE 1:1 (%37,8); Fe:0,0625A:0,2ZnE 1:1 (%35); Fe:0,0625A:0,3ZnE 1:1 (%35); Fe:0,25A:0,2ZnE 1:1 (%34,6) ; Fe:0,0625A:0,1ZnE 1:1 (%34,2); Fe:0,125A:0,3ZnE 1:1 (%27,7); Fe:0,25A:0,3ZnE 1:1 (%27,7); Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 (%25). Bu sıralanışın yüksek frekanslardaki kayıp faktörü değerleri ile büyük oranda benzeşmektedir.



Şekil 4.57. PU Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ)

Yüksek frekanslarda genel olarak büyükten küçüğe kayıp faktörü sıralanışı şu şekildedir: PU Fe:0,125A:0,1ZnE 1:1; PU Fe:0, 25A:0,2ZnE 1:1; PU Fe:0,0625A:0,2ZnE 1:1; PU Fe:0,125A:0,2ZnE 1:1 ve PU Fe:0, 125A:0,3ZnE 1:1. Ayrıca en düşük yağ adsorbsiyon değerlerine sahip olan; Fe:0,25A:0,3ZnE 1:1 (% 27,7) ve Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 (%25) hibrit pigmentleri yüksek frekanslarda demiroksit pigment içermeye PU kaplama malzemesi ile beraber en küçük kayıp faktörü değerlerine sahiptirler. Frekansın küçüldükçe düşük yağ adsorbsiyonu değerlerine sahip Fe:0,25A:0,3ZnE 1:1ve Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 hibrit pigmeti içeren PU kaplamaların kayıp faktörü değerleri en büyük değerlere gelmektedir. Yüksek yağ adsorbsiyonuna sahip hibrit pigmentler ise daha küçük kayıp faktörü değerleri almaktadır. PU kaplamalar ile kullanılan demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin yağ adsorbsiyon değerleri ile kayıp faktörü arasında bir korelasyon görülmektedir.Salınım reometresi ile gerçekleştirilen demir oksit ve çinko oksit hibrit pigmentleri içeren SA kaplamlarına ait kayma gerilmesi taramaları Şekil 4.58., Şekil 4.59., Şekil 4.60. ve Şekil 4.61.'de verilmiştir. Şekil 4.58.'deki genlik tarama sonuçlarına göre 0,0625A içeren hibrit demir oksit pigmentlere ait sonuçlar bütün numunelerin depo ve kayıp modülleri pigmentsiz SA kaplama malzemesi ve işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe numunesinde daha küçük değerler almaktadır.

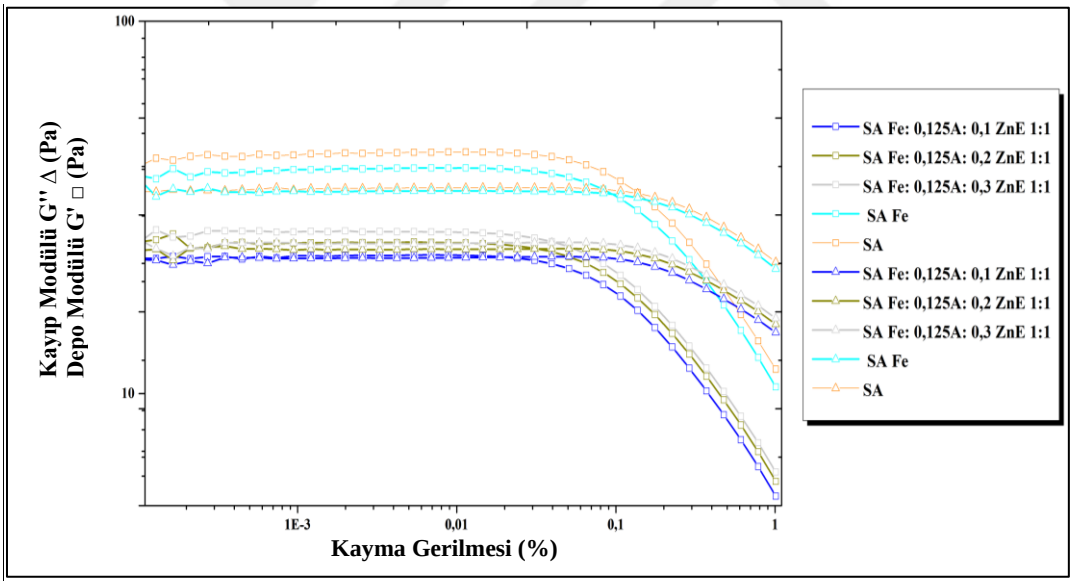


Şekil 4.58. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-1

Diğer numunelere göre yüksek oranda çinko oksit içeren SA Fe:0,0625A:0,3 ZnE 1:1 numunesinin en küçük depo ve kayıp modül değerleri aldığı görülmektedir. Akma

noktaları karşılaştırılırsa SA Fe:0,0625A:0,2 ZnE 1:1 ve SA Fe:0,0625A:0,1 ZnE 1:1 yakın değerlere sahip iken SA Fe:0,0625A:0,3 ZnE 1:1 kaplamasının en küçük akma gerilimi değerine sahip olduğu görülmektedir.

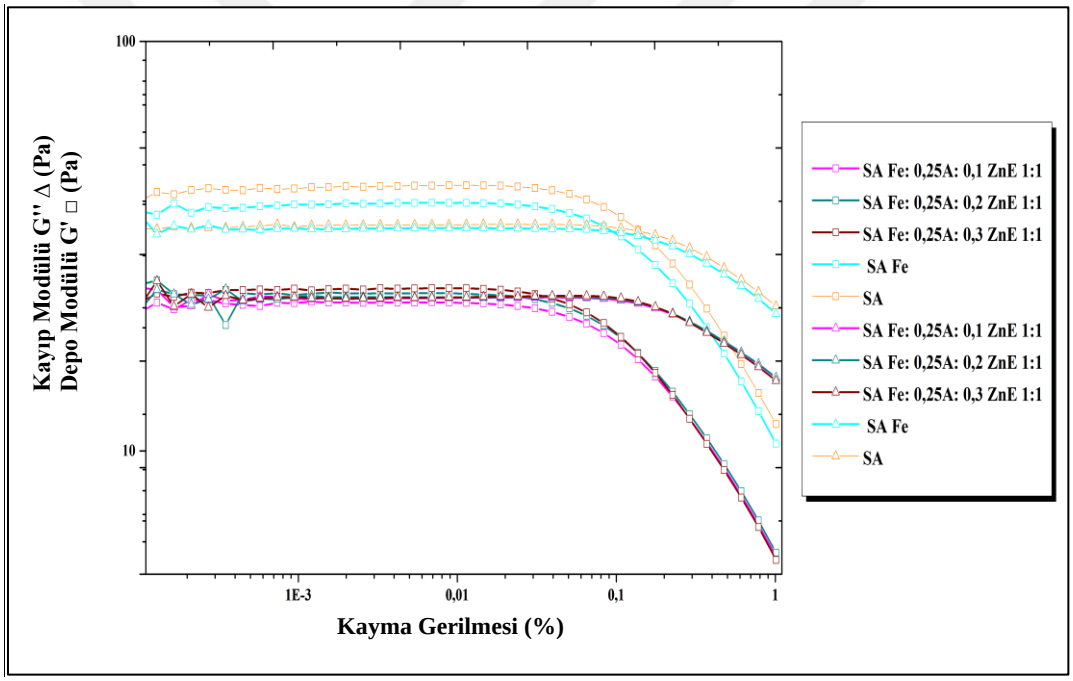
Şekil 4.59.'deki genlik tarama sonuçlarına göre 0,125A içeren hibrit demir oksit pigmentlere ait sonuçlar bütün numunelerin depo ve kayıp modülleri pigmentsiz SA kaplama malzemesi ve işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe numunesinden daha küçük değerler almaktadır. Depo ve kayıp modüllerinin aldığı değerler küçükten büyüğe doğru şu şekilde sıralanmaktadır; SA Fe:0,125A:0,1 ZnE 1:1 sonrasında SA Fe:0,125A:0,2 ZnE 1:1 ve SA Fe:0,125A:0,3 ZnE 1:1 gelmektedir. Yani 0,0125A içeren hibrit pigmentlerde çinko oksit artışı ile paralel olarak depo ve kayıp modüllerinde artış gözlenmiştir. Depo ve kayıp modüllerinde yapılan sıralamanın aynısı akma noktaları içinde geçerlidir. SA kaplmalarda 0,125A kullanılan hibrit pigmentlere çinko oksit oranı arttıkça akma gerilimi da artmaktadır.



Şekil 4.59. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-2

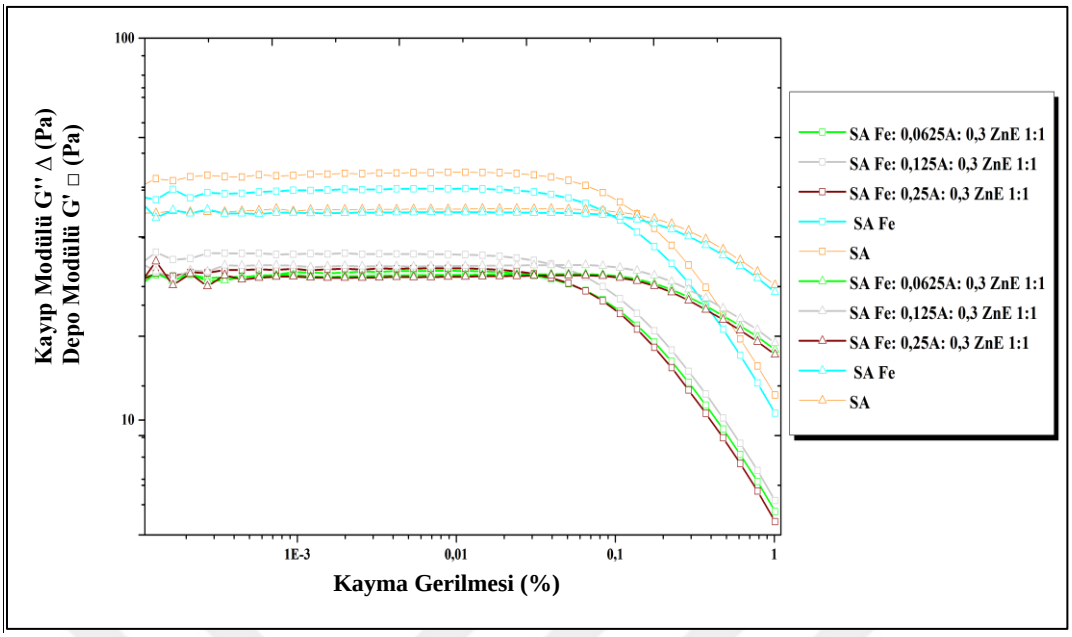
Şekil 4.60.'deki genlik tarama sonuçlarına göre 0,25A içeren hibrit demir oksit pigmentlere ait sonuçlar, bütün numunelerin depo ve kayıp modülleri pigmentsiz SA kaplama malzemesi ve işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe numunesinden daha düşük değerler aldığını göstermektedir. Depo ve kayıp modüllerinin aldığı değerler küçükten büyüğe doğru şu şekilde sıralanmaktadır; SA

Fe:0,25A:0,1 ZnE 1:1 sonrasında SA Fe:0,25A:0,2 ZnE 1:1 ve SA Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 gelmektedir. Bu durum özellikle depo modülünde görülmektedir. Yani 0,25A içeren hibrit pigmentlerde çinko oksit artışı ile paralel depo ve kayıp modüllerde artış gözlenmiştir. Depo ve kayıp modüllerinde yapılan sıralamanın aynısı akma noktaları içinde geçerlidir. SA kaplmalarda 0,25A kullanılan hibrit pigmentlerde çinko oksit oranı arttıkça akma gerilimi da artmaktadır. Demir oksit hibrit pigmentlerde kullanılan çinko oksit miktarındaki artış 0,0125A'da olduğu gibi 0,25A'da da SA kaplamalarda depo modülünün artmasına sebep olmuştur. Aynı benzer durum PU kaplamalarda da görülmektedir. 0,0625A kullanılan hibrit demiroksit pigmentler hariç 0,125A (Şekil 4.54.) ve 0,25A (Şekil 4.55.) kullanılan hibrit pigmetlerde epoksi fonksiyonlu çinko oksit ZnE kullanım miktarı arttıkça depo modülü değerlerinde artış gözlenmektedir.



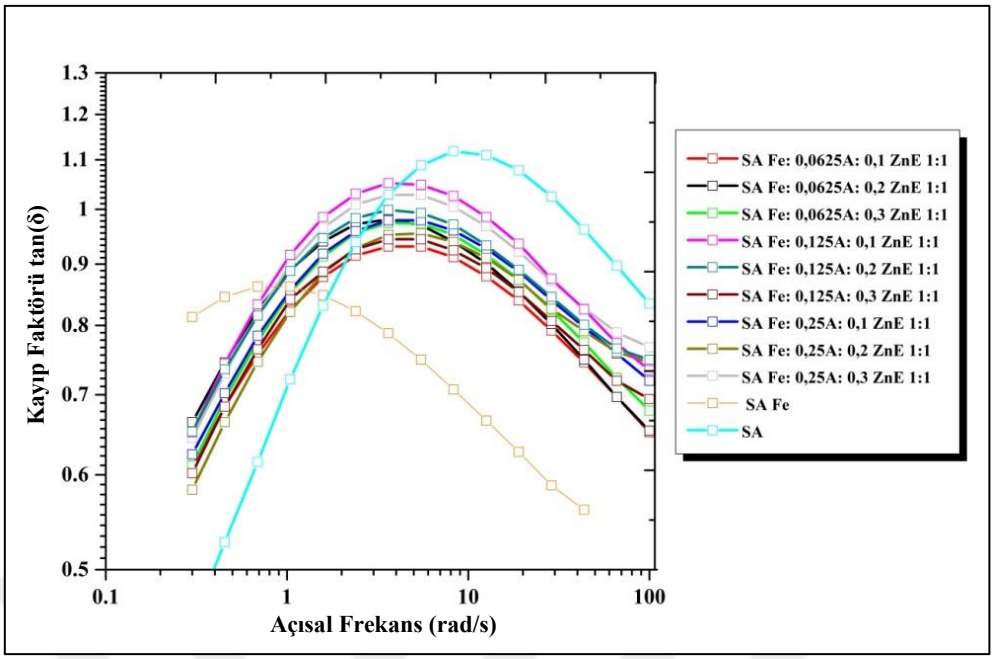
Şekil 4.60. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-3

SA kaplamalarda Şekil 4.61.'de bulunana farklı oranlardaki A içeren ama en az miktarlarda çinko oksit içeren hibrit pigmentlerin kayma gerilmesi taraması testi sonuçlarına göre depo ve kayıp modülleri SA kaplama malzemesinde ve işlem görmemiş demir oksit pigment bulunan SA-Fe kaplama malzemelerinde hibrit pigmentlerin bulunduğu kaplama malzemelerine göre yüksek depo ve kayıp modülü değerleri vermektedir.



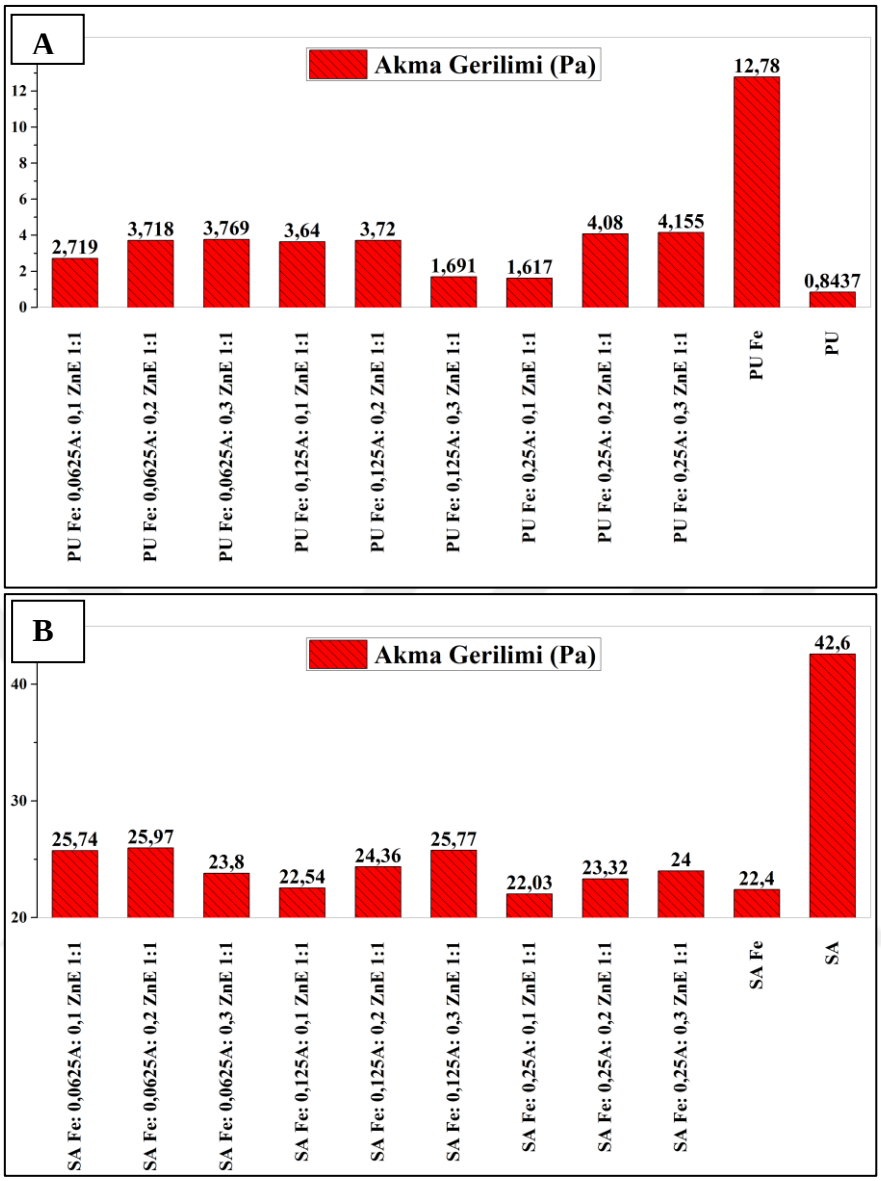
Şekil 4.61.SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin genlik taraması-4

Şekil 4.62.'de demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA kaplamalarına ait frekans taraması sonucunda elde edilen kayıp faktörüne ait sonuçlar verilmektedir. Frekans taraması sonucunda SA kaplamaları Şekil 4.57. deki PU kaplamalarına ait kayıp faktörü sonuçlarından farklı olarak frekans azaldıkça giderek azalan kayıp faktörü değerlerine sahip olmaktadırlar. Demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentleri PU kaplamalarına göre SA kaplamalarında düşük frekanslara doğru gidildikçe daha küçük değerlerde kayıp modülleri vererek daha iyi pigment kararlılığı sergilemektedirler. Şekil 4.62'deki kayıp faktörü sonuçlarına göre işleme tabi tutulmamış demir oksit içeren SA Fe kaplaması düşük frekanslarda daha büyük kayıp faktörü değerleri vererek işlem görmemiş demiroksit pigmentin demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerine göre kaplama içinde askıda kalma performansı daha kötüdür. Genlik taramasında bulunan depo modülünün doğrusallıktan çıkarak düşmeye başlığı değer olan akma gerilimi malzemenin geri dönüşsüz olarak şekil değiştirmeye başladığı gerilimi ifade etmektedir. Bu gerilimin üstünde malzeme şekil değiştirmeye ve akmaya başlar. Bu gerilim yüksek olması kaplama malzemelerinin yayılmasına etki ettiği gibi ayrıca askıdan kalan pigment taneciklerinin harekete geçmesi için gereken gerilimin büyüklüğünü de ifade eder. Yani akma gerilimin yüksek olması pigmentlerin kaplama malzemesi içinde sedimentasyona uğramadan askıda kalma olasılığını arttıran bir etkendir (Bhavsar ve diğ., 2013).



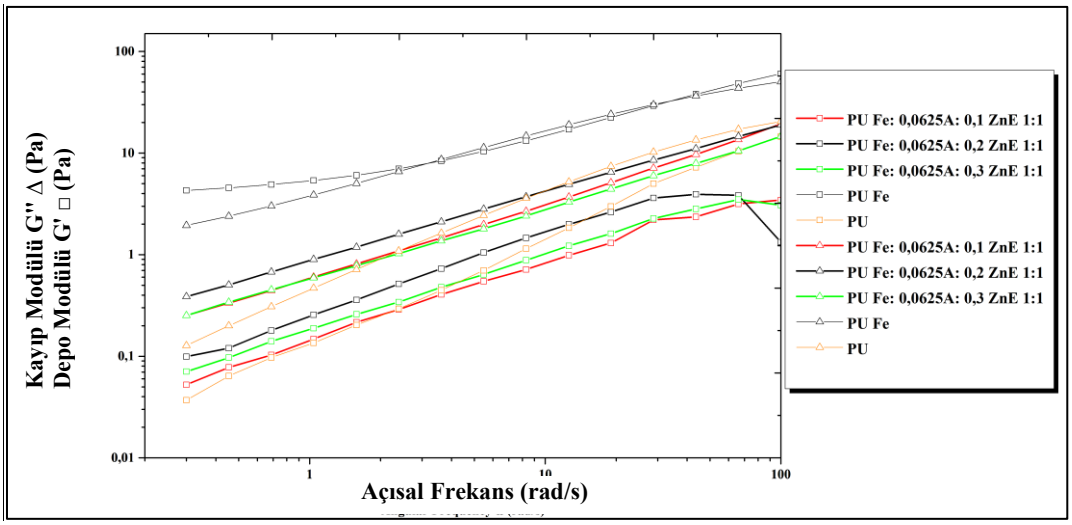
Şekil 4.62. SA Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ) değerleri

Şekil 4.63'te demir oksit – çinko oksit hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA ve PU kaplamalara ait akma gerilimi değerleri verilmiştir. Kaplamalarda kullanılan pigment varlığı akma gerilimin değişmesine sebep olmaktadır. Şekil 4.63.(A)'da verilen SA kaplamalarda kulanılan pigmentlerin akma gerilimleri pigmentsiz SA kaplamasından en yüksek değerde iken işlem görmemiş pigment kullanılan SA-Fe ile azalmaya başlamıştır. Şekil 4.63.(B)'da verilen PU kaplamalarda kulanılan pigmentlerin akma gerilimleri karşılaştırıldığında pigmentsiz PU kaplamasından en düşük değerde olduğu görülürken, işlem görmemiş pigment içeren PU-Fe kaplamasında en yüksek değere ulaşmıştır. SA ve PU kaplamlarının birbirlerine fark yarttığı nokta burada görülmektedir. Geliştirilen demir oksit – çinko oksit hibrit pigmentler SA kaplamalarında akma gerilimini arttırıcı yönde davranış gösterirken PU kaplamalarında akma gerilimini azaltıcı yönde davranış sergilemektedir. Şekil 4.64.'de artan miktarlarda çinko oksit pigment bulunduran PU kaplamalara ait frekans taraması sonuçları bulunmaktadır. Şekil 4.64'deki frekans taraması sonuçlarına herhangi bir pigment içermeye PU kaplama ile işlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU-Fe kaplamalar uzun vadede vikoelastik stabilite gösterememekteler.



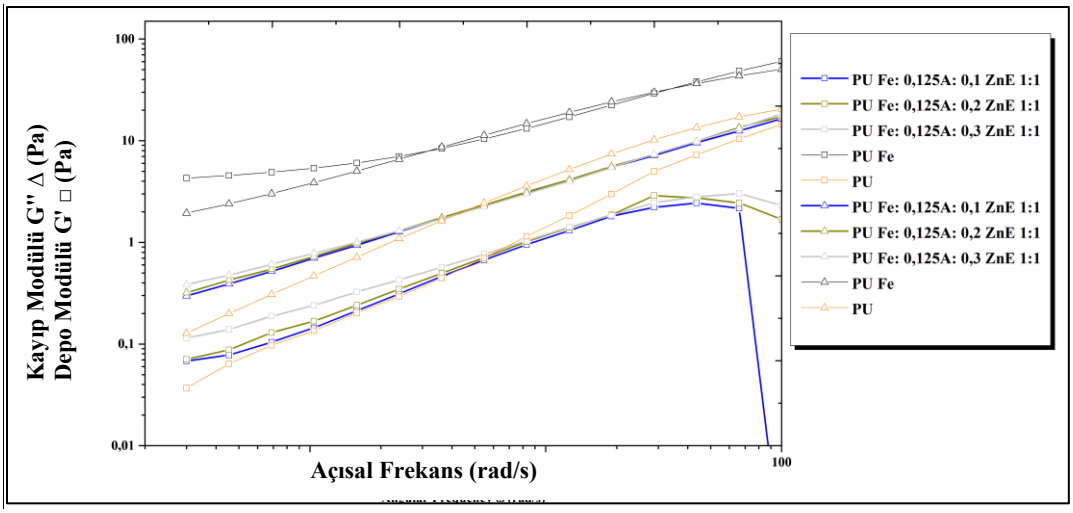
Şekil 4.63. SA(A) ve PU(B) Kaplamalarda demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin akma gerilimi değerleri

Frekans taraması sonuçlarına göre 0,0625A içeren pigmentlerin düşük frekanslara doğru gittikçe kayıp ve depo modüleri eşit öçüde azalmaktadır. Viskoelastik açıdan uzun vadede stabil olmasalarda işlem görmemiş demir oksit pigment barındıran PU-Fe kaplaması düşük frekanslara doğru gittikçe kayıp ve depo modülleri ayrışmaktadır. Bu durum sistemin kararlı olmadığını gösteren bir durumdur ve hibrit pigment kullanılan PU kaplamlarında bu durum gözlenmemekte kayıp ve depo modülleri eşit oranda azalmaktadır. Demir oksit çinko oksit hibrit pigmentlerinin viskoelastik stabilite açısından işlem görmemiş demir oksit pigmentlere göre daha avantajlı durumda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.64. PU Kaplamlarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-1

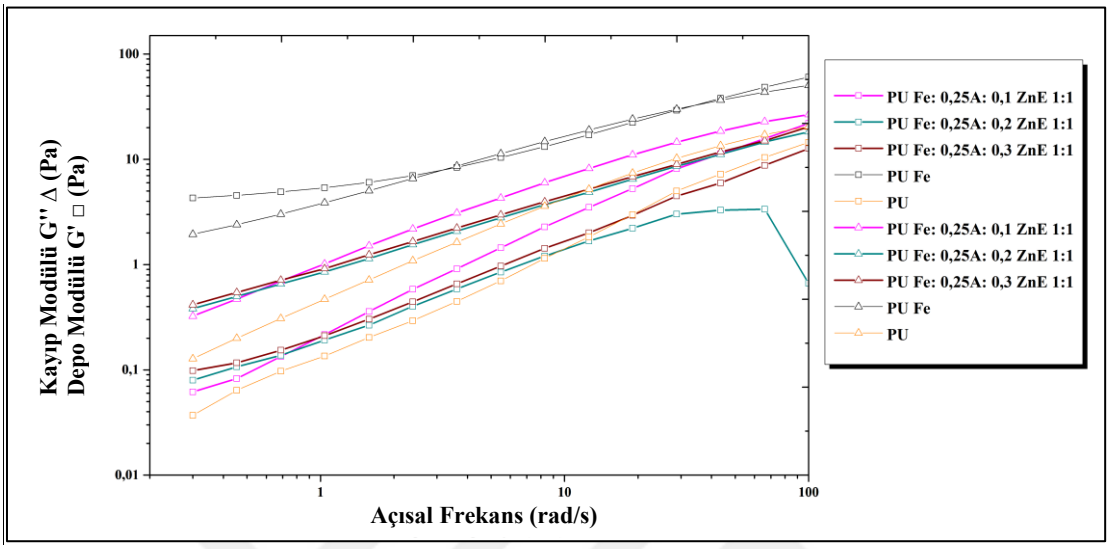
Şekil 4.65.'de PU kaplamalarda 0,125A kullanılan hibrit pigmentlere ait frekans taraması sonuçları verilmektedir. 0,0625A kullanılan pigmentlerde görülen benzer viskoelastik davranışlar 0,125A içinde geçerli olduğu görülmektedir. PU-Fe kaplamasına göre düşük frekanlarda kayıp ve depo modülleri ayrışmamakta paralel hareket etmektedir. 0,125A kullanılan hibrit pigmentlerde kullanılan çinkooksit miktarı arttıkça düşük frekans değerlerinde depo modüllerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.65. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-2

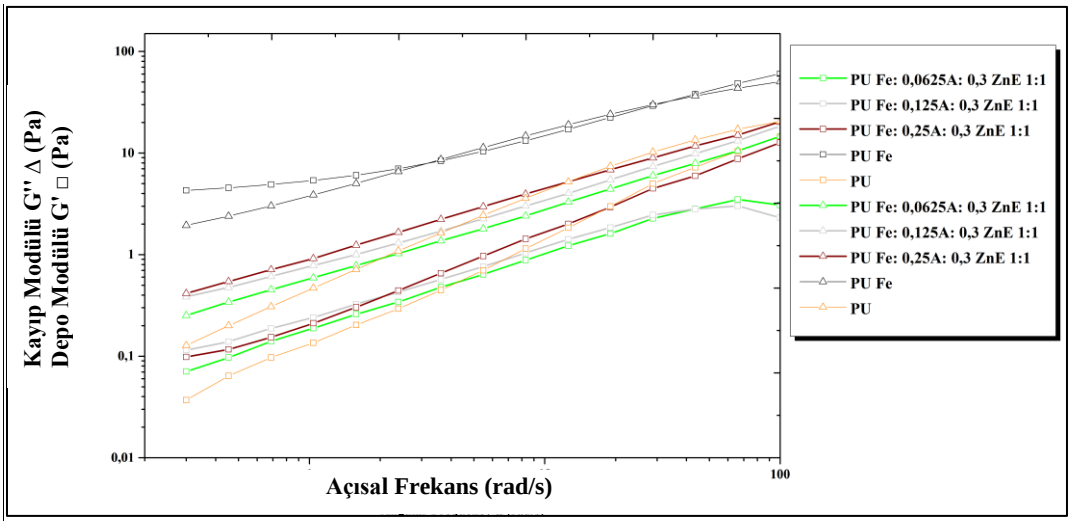
Şekil 4.66'da en yüksek A kullanılan 0,25A hibrit pigmentlerin olduğu PU kaplamlarına ait frekans sonuçları verilmektedir. Frekansın büyük olduğu değerlerdeki kayıp ve depo modül sıralaması PU Fe:0,125A:0,3 ZnE1:1, PU Fe:0,125A:0,2 ZnE1:1 ve PU

Fe:0,125A:0,1 ZnE1:1 şeklinde iken düşük frekanslara doğru çinko oksit miktarı büyük olan PU Fe:0,125A:0,3 ZnE1:1 kaplama en yüksek depo modül değerini göstermektedir.



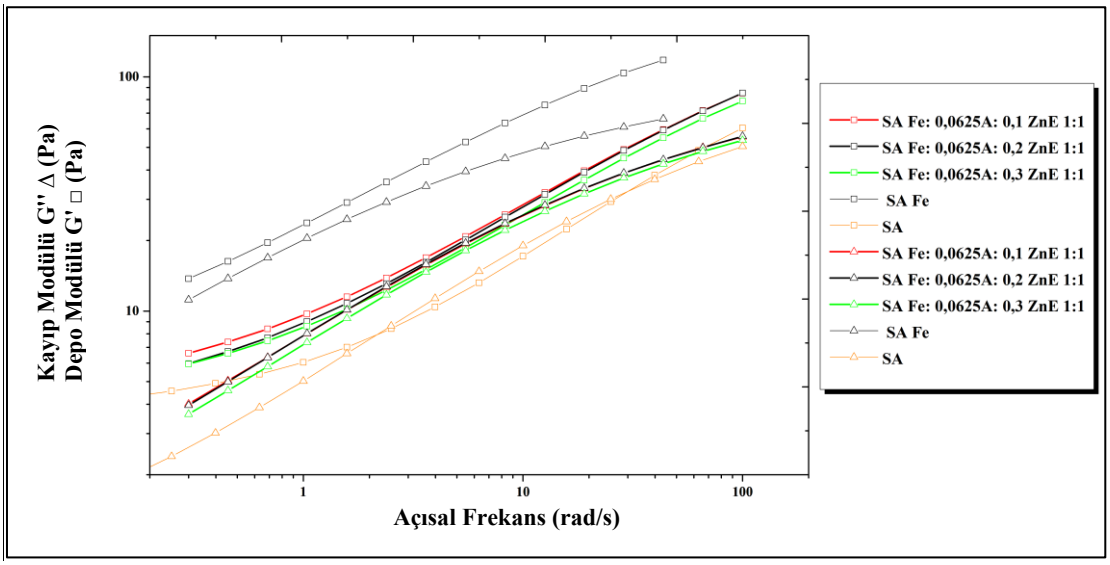
Şekil 4.66. PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-3

Şekil 4.67'da en yüksek miktarada çinko oksit ve değişen miktarlarda A kullanılan demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerin PU kaplamalardaki frekans taraması sonuçları verilmiştir. En az A'nın kullanıldığı 0,0625A hibrit pigmenti yüksek ve düşük frekans değerlerinde en düşük depo modülü değerlerini vermekte iken, en yüksek miktarda A kullanılan 0,25A'lı hibrit pigment içeren PU kaplamalarda yüksek frekans değerlerinde en yüksek depo modülü değerini verirken frekans azaldıkça PU:0,125A:0,3ZnE1:1'nın depo modül değerleri 0,25A'ın üzerine çıkmaktadır. Yani PU kaplamalarda kullanılan A miktarı yüksek frekans değerlerinde yüksek depo modülleri sağlarken düşük frekans değerlerine doğru gittikçe kullanılan çinko oksit miktarı etkisi önem kazanmaktadır. Şekil 4.68'teki SA kaplamalarında frekans taramaları 0,0625A kullanılan demir oksit hibrit pigmetlerinin farklı oranlarda çinko oksit pigmnetler ile etkileşimleri incelenmiştir. Pigmentsiz SA kaplamasında en az depo ve kayıp modül değerleri bulunurken en yüksek depo ve kayıp modül değerleri işlem görmemiş demiroksit pigmnet kullanılan SA-Fe numunesinde görülmektedir. 0,0625A kullanılan demir oksit hibrit pigmetlerinde çinkooksit miktarı ZnE1:1 miktarı arttıkça depo ve kayıp modül değerilerinin yüksek frekanslarda azaldığı gözlemlenmiştir.



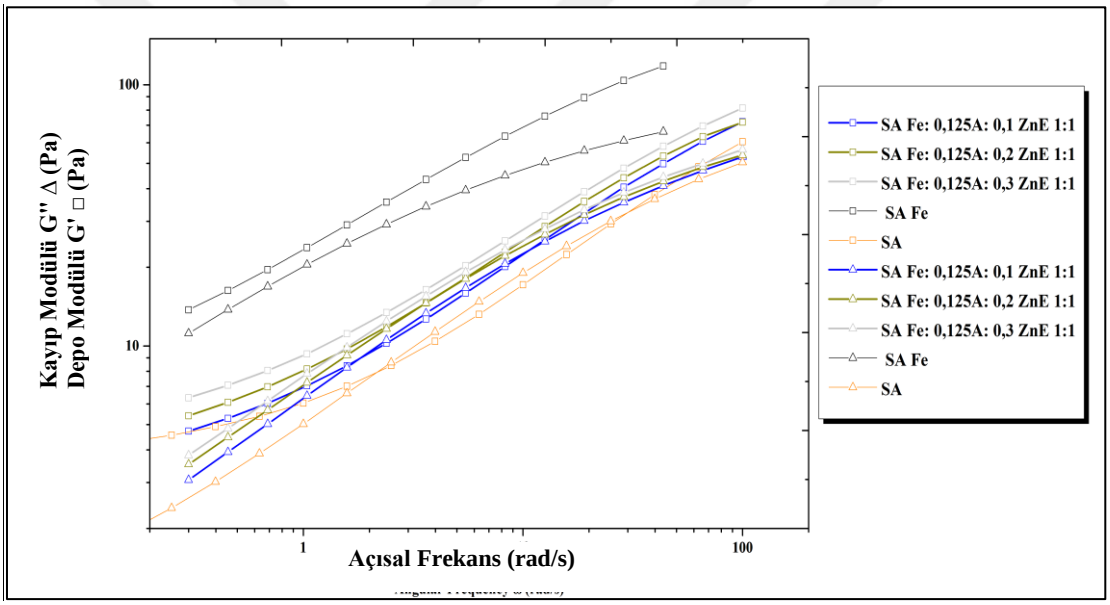
Şekil 4.67.PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-4

Düşük frekanslara doğru gidildikçe SA kaplamalarında kullanılan 0,0625A hibrit pigmentlerinin depo ve kayıp modül değerleri ayrışmaktadır. Bu durum 0,0625A hibrit pigmentlerinin SA kaplamalarının zaman içinde askıda kalma durumlarının bozulduğunu göstermektedir. İşlem görmemiş demiroksit pigment içeren SA-Fe kaplamasının düşük frekanslara doğru gidildikçe depo ve kayıp modüllerinin orantısal olarak azaldığı görülmektedir. SA-Fe kaplaması hibrit pigmentlerin kullanıldığı kaplamalara göre daha kararlı bir davranış sergilemektedir.



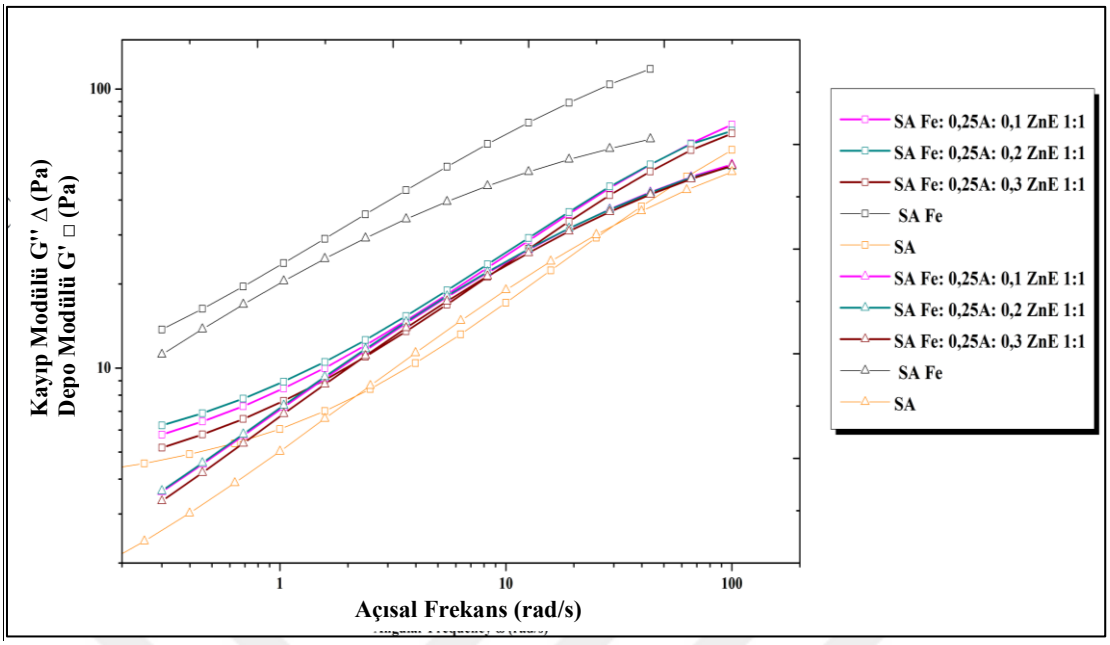
Şekil 4.68.SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-1

Şekil 4.69'da 0,125A kullanılan demir oksit hibrit pigmetlerinin SA kaplamlarında frekans taramaları verilmiştir. Bu taramada farklı oranlarda çinko oksit pigmentlerinin etkileşimleri incelenmiştir. 0,125A hibrit pigmentlerinin kullanıldığı SA kaplamalarında yüksek frekans değerlerinden büyükten küçüğe depo modülü sıralaması şu şekildedir; SA:0,125A:0,3ZnE1:1 daha sonra SA:0,125A:0,2ZnE1:1 ve sonda SA:0,125A:0,1ZnE1:1 gelmektedir. Aynı zamanda azalan çinko oksit miktarı ile doğru orantılı olan bu sıralama düşük frekans doğru gidildikçe de değişmemektedir. 0,0625A hibrit pigmnetlerinde de olduğu gibi düşük frekans bölgesine doğru gidildikçe hibrit pigmentlerin depo ve kayıp modülleri paralel gitmeyerek ayrışmakta SA kaplamalarının kararlı davranış göstermeyerek, hibrit pigmentlerin zaman içinde çökelme ile ayrışacağını göstermektedir.



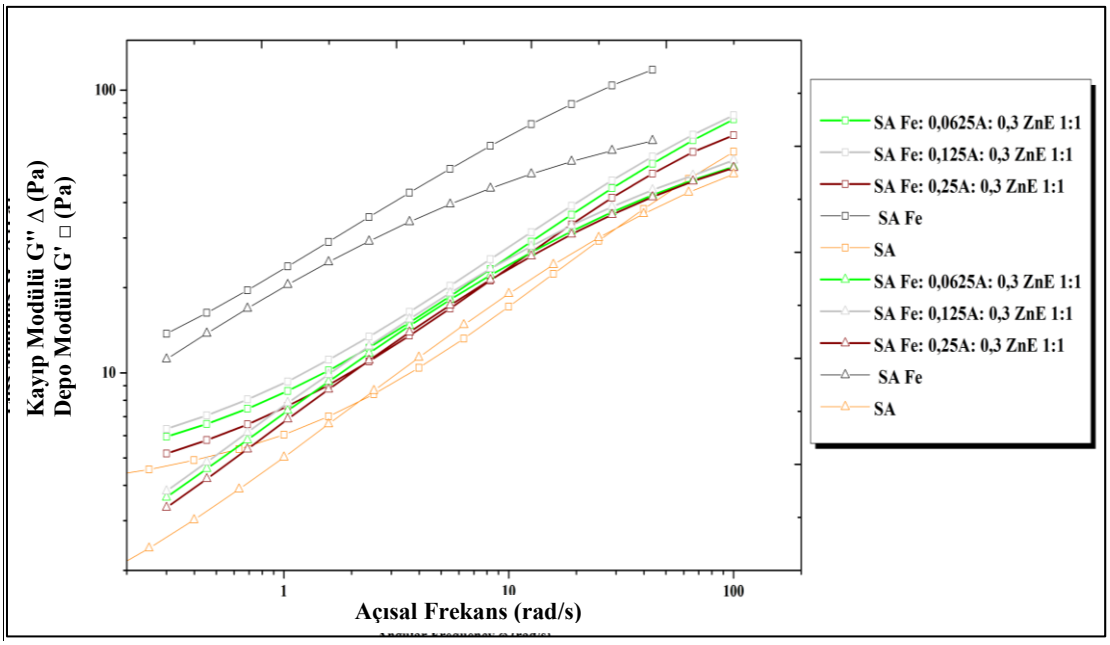
Şekil 4.69. SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-2

Şekil 4.70'te SA kaplamlarda frekans taramaları 0,25A kullanılan demir oksit hibrit pigmetlerinin farklı oranlara çinko oksit pigmentler ile etkileşimleri incelenmiştir. Bu hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA kaplamalar yüksek frekans değerlerinde yakın depo ve kayıp modül değerlerine sahip iken düşük frekanslara doğru gidildikçe tıpkı 0,0625A ve 0,125A hibrit pigmentlerinde de olduğu gibi kayıp ve depo modülleri ayrışmaktadır. 0,0625A ve 0,125A hibrit pigmentlerde de olduğu gibi 0,25A bulunan demir oksit çinkoksit hibrit pigmentleri SA kaplamalar zaman içinde sedimentasyona yönelik davranış sergilemektedir.



Şekil 4.70. SA Kaplamlarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-3

Şekil 4.71 en yüksek miktarda çinko oksit ve değişen miktarlarda A kullanılan demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerin SA kaplamalarındaki frekans taraması sonuçlarına aittir. Yüksek frekanslardan düşük frekanslara doğru gidildikçe depo ve kayıp modüllerinin sıralaması değişmemekte ve şu şekilde olmaktadır; SA:0,125A:0,3ZnE1:1 daha sonrasında SA:0,0625A:0,3 ZnE1:1 ve SA:0,25A:0,3ZnE1:1 gelmektedir.



Şekil 4.71.SA Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin frekans taraması-4

4.2.8.Renk Değerleri Ölçümü

Tablo 4.7. ve 4.8.'de sırasıyla SA ve PU kaplamalara ait CIELAB renk koordinat sistemi ile belirlenmiş olan renk değerleri verilmektedir. Ayrıca Şekil 4.72.'de PU ve SA kaplamalarında CIELAB renk koordinat sistemi L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Tablo 4.7.'de bulunan SA kaplmasına ait renk ölçümü sonuçlarına göre işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe kaplaması baz alındığında SA kaplamalarında sırası ile kırmızı ve sarı rengi ifade eden a ve b değerlerinde azalma gözlenilirken, beyaz rengi ifade eden L değerinde artış gözlenilmektedir. SA kaplamalarında a ve b değerlerindeki değişimin L'deki kadar büyük olmadığı görülmektedir.

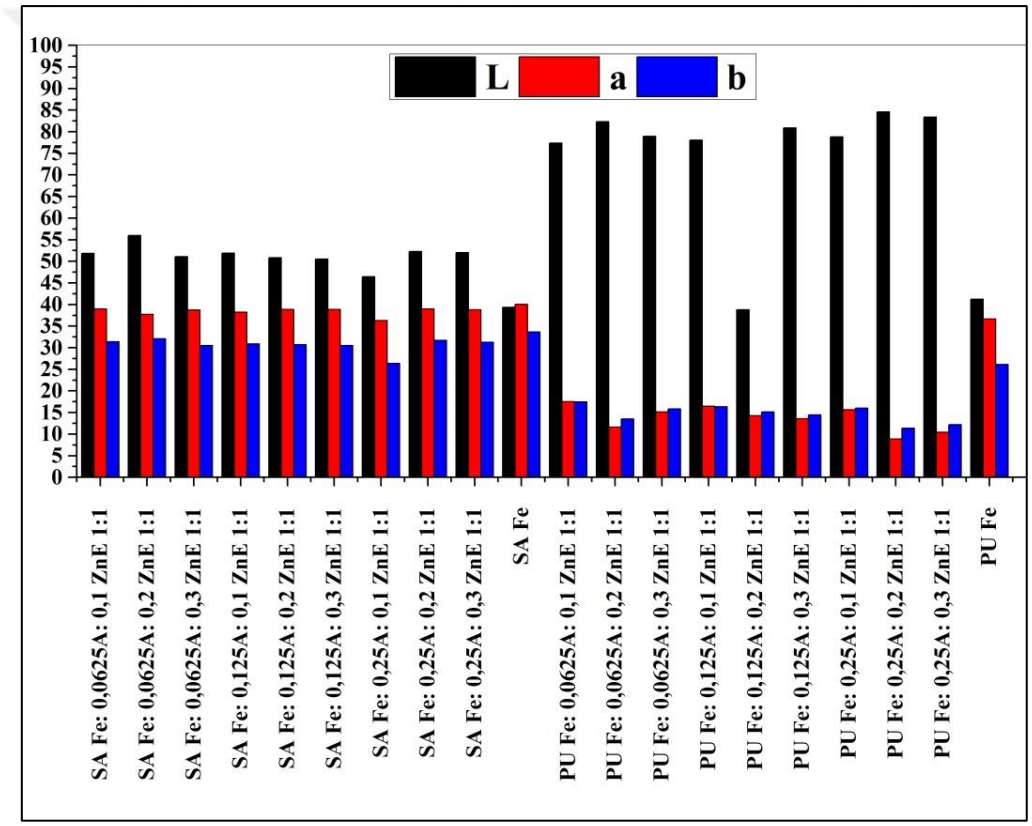
SA kaplamalarına ait Şekil 4.74.'de bulunan opaklık değerleri ile karşılıklı değerlerin okuması yapıldığında SA-Fe %94.47 ile en büyük opaklığı sahip kaplama iken SA kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlere ait opaklığın önemli derecede azaldığı görülmüştür. Çinko oksit opaklığı arttıran beyaz renkli bir pigment olup miktarı kaplamada arttıkça opaklığın artması ve beyaz renge doğru rengin kayması beklenir. SA kaplamalarında ise epoksi silanlanmış ZnE 1:1 miktarının artışları değerlendirildiğinde opaklık değerinde bir artış gözlenilmemekle beraber, L değerindeki (beyaz renkteki) artışın sebebi olarak kaplama malzemesinin renk okumaları için beyaz renkli yüzeyinde etkisi olduğu düşünülmektedir. SA kaplamalarındaki opaklık değerindeki azalma kaplama malzemesinin alt zemininde bulunan beyaz rengin renk okuma değerlerine etki etmesi beklenilir.

Tablo 4.7.SA Kaplamaların CIELAB renk koordinat sistemi değerleri

Numune	L	a	b
SA Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1	51,81	38,99	31,36
SA Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1	55,95	37,69	32,06
SA Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	51,06	38,73	30,5
SA Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	51,88	38,25	30,87
SA Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	50,81	38,84	30,68
SA Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	50,49	38,86	30,53
SA Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1	46,42	36,28	26,39
SA Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1	52,26	38,95	31,69
SA Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	52,00	38,81	31,24
SA Fe	39,36	40,03	33,65

Tablo 4.8.PU Kaplamaların CIELAB renk koordinat sistemi değerleri

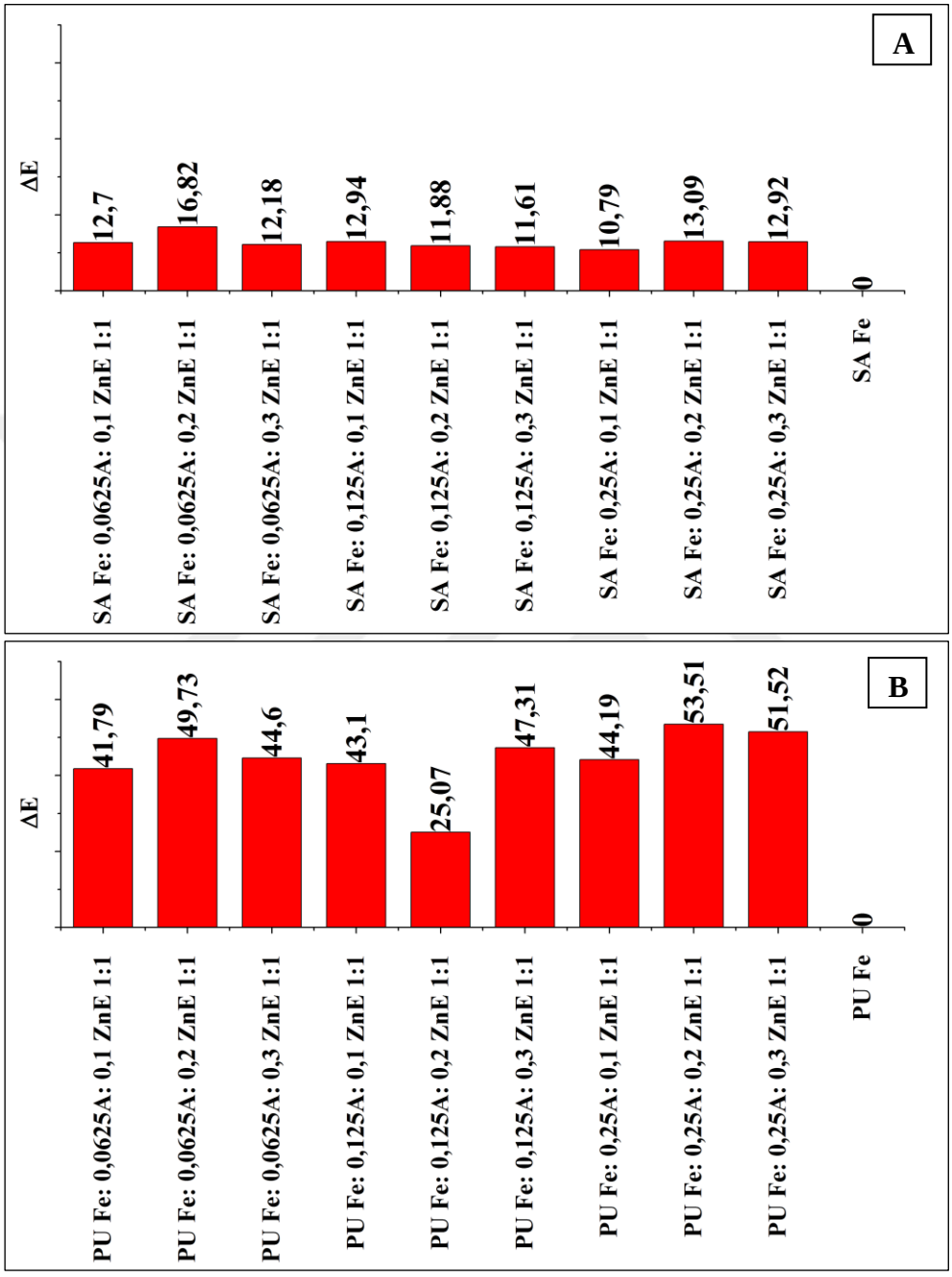
Numune	L	a	b
PU Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1	77,37	17,49	17,48
PU Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1	82,33	11,62	13,48
PU Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	78,95	15,14	15,81
PU Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	78,05	16,45	16,32
PU Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	38,79	14,26	15,13
PU Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	80,87	13,55	14,47
PU Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1	78,79	15,63	16,01
PU Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1	84,56	8,89	11,36
PU Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	83,36	10,41	12,21
PU Fe	41,26	36,66	26,12



Şekil 4.72.PU ve SA Kaplamalarında CIELAB renk koordinat sistemi L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı tablosu

Şekil 4.73'te SA ve PU kaplamalara ait işleme tabi tutulmamış Fe pigmenti kullanılarak hesaplanan ΔE değerleri verilmektedir. ΔE değerlerine göre hibrit pigmetler PU kaplamalarında, SA kaplmalarına göre daha fazla renk farkı yaratmaktadır. Hibrit

pigmentlerin kullanıldığı SA kaplama ΔE değerleri SA Fe 0,0625A.0,2 ZnE1:1 hariç yakın değerlerdedir.



Şekil 4.73. Demiroksit-çinkooksit kullanılan SA (A) ve PU (B) Kaplamalarına ait Delta E değerleri

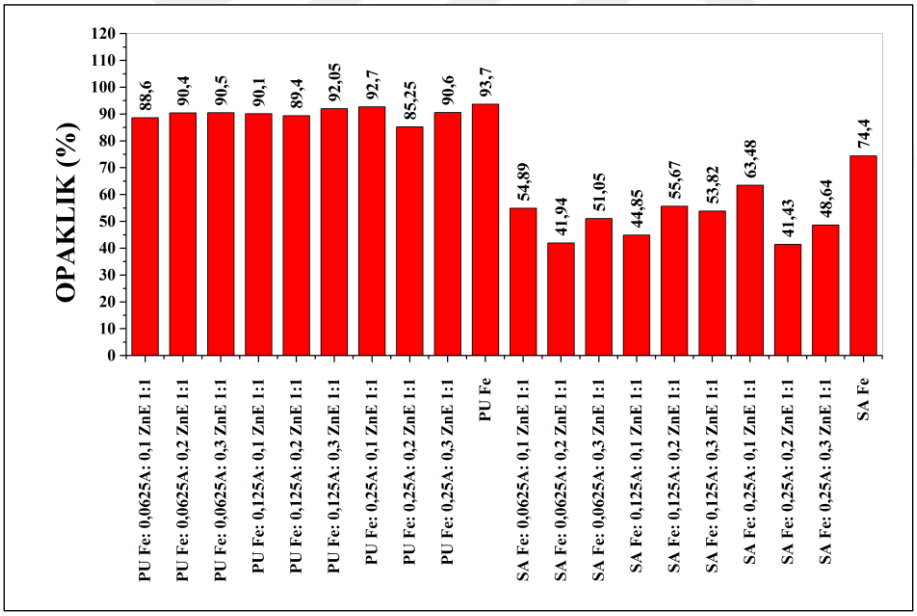
SA ve PU kaplamalarında en yüksek oranda A ve ZnE kullanılan Fe:0,25A:0,2 ZnE1:1 ile Fe:0,25A:0,3 ZnE1:1 hibrit pigmentlerinin ΔE değerleri en büyük değerlere sahiptir.

4.2.9.Opaklık Ölçümü

SA ve PU kaplamlarına ait yüzde opaklık değerleri Tablo 4.9. ve Şekil 4.74.'de verilmektedir. Opaklık ölçümü sonuçlarına göre hem SA hem de PU kaplamalarda opaklık her iki kaplama türünde de azalmıştır.

Tablo 4.9. SA ve PU kaplamalarına ait Opaklık değerleri

Numune	Opaklık %	Numune	Opaklık %
PU Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1	88,6	**SA Fe: 0,0625A: 0,1 ZnE 1:1**	54,89
PU Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1	90,4	**SA Fe: 0,0625A: 0,2 ZnE 1:1**	41,94
PU Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1	90,5	**SA Fe: 0,0625A: 0,3 ZnE 1:1**	51,05
PU Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1	90,1	**SA Fe: 0,125A: 0,1 ZnE 1:1**	44,85
PU Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1	89,4	**SA Fe: 0,125A: 0,2 ZnE 1:1**	55,67
PU Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1	92,1	**SA Fe: 0,125A: 0,3 ZnE 1:1**	53,82
PU Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1	92,7	**SA Fe: 0,25A: 0,1 ZnE 1:1**	63,48
PU Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1	85,3	**SA Fe: 0,25A: 0,2 ZnE 1:1**	41,43
PU Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1	90,6	**SA Fe: 0,25A: 0,3 ZnE 1:1**	48,64
PU Fe	93,7	**SA Fe**	74,40



Şekil 4.74.SA ve PU Kaplamalarında demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerin opaklık değerleri

Opaklık değeri sonuçlarına göre bir önceki aşamada da elde edilen değerler ile tez çalışmasının bu aşamasında da geliştirilen hibrit pigmentler PU kaplamalarında SA kaplamarına göre daha büyük opaklık değerlerine sahiptir. SA kaplamalarında

kullanılan hibrit pigmentler opaklık değerinde anlamlı bir azalmaya sebep olmuştur. PU kaplamalarında opaklık değerlerindeki ise azalma %6'yı geçmemektedir.

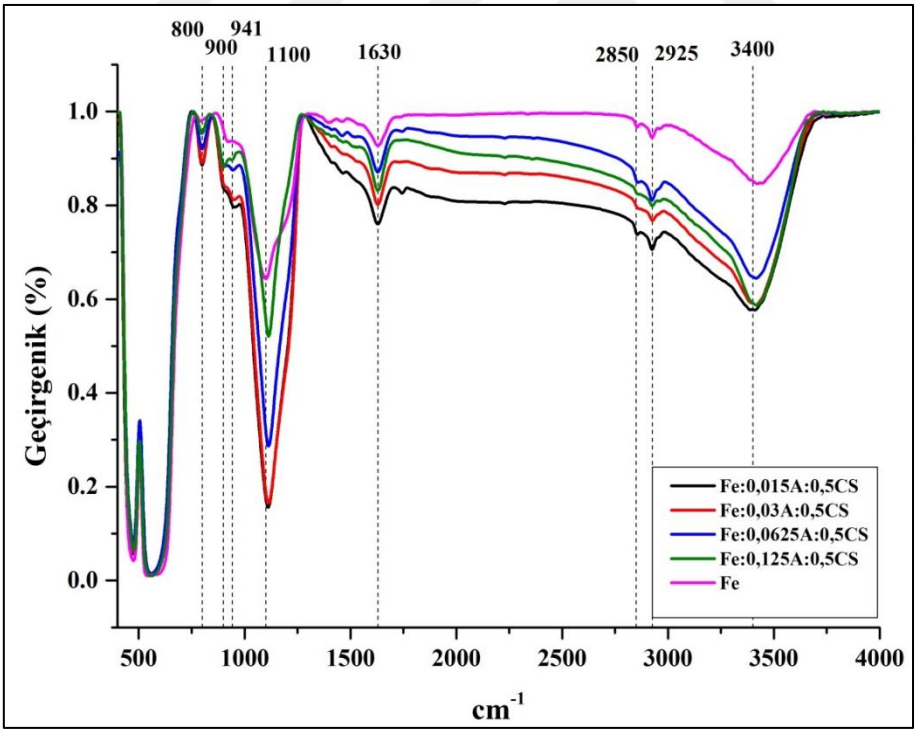
4.3.Demir Oksit Pigment, Çinko Oksit ve Kolloidal Silika Hibrit Pigmentlerin İncelenmesi

4.3.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Doktora tezinin bu aşamasında, geliştirilen hibrit pigmentlerde demir oksit pigmentlerde yararlanılan oranlarda A ve bir önceki aşamda kullanılan epoksi silanın dörtte biri çinko oksit modifkasyonunda kullanılmıştır. Tez çalışmasının bu aşamasında da gerçekleştirilen kolloidal silika ve A kullanılan demir oksit hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları Şekil 4.75.'de verilmektedir. FTIR analizinde, Fe üzerinde C–O gerilmesiyle ilişkilendirilen güçlü bir tepe 1000-1100 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Ayrıca, 1050-1150 cm^{-1} arasında S=O sülfonlarının gerilme uzantısı grupları da görülmektedir (Fahmy ve diğ., 2021; Mozhzhukhina ve diğ., 2013). XPS analiziyle karşılaştırıldığında, Fe yüzeyinde C1s karbon ve S2p kükürt sinyalleri tespit edilmiştir. Sülfür kaynağı, Fe örneğinde sentetik demir oksit pigment üretimi sürecinden kaynaklanmaktadır. Pigment yüzeyindeki tepe, sentetik kırmızı demir oksit pigment üretiminde kullanılan Demir(II) sülfat ile ilişkilidir (Gotić ve Musić, 2007). Tablo 4.12.'e göre, pigmentin A işlemiyle kaplanması veya yıkanması sonrasında sülfür piki kaybolmaktadır. 3600-3200 cm^{-1} arasındaki tepe noktaları, Si–OH veya Fe-OH hidroksil gerilmelerini temsil etmektedir. 1000-1100 cm^{-1}'deki omuzlar, Si-O-C ve Si-O-Si gerilmelerine özgüdür. Gözlenen 1032 cm^{-1} (900-1180 cm^{-1}) bantı, Si-O bağlarının oluşumunu doğrulamaktadır (Fahmy ve diğ., 2021; Mozhzhukhina ve diğ., 2013).

1405 cm^{-1} (C–H bükülmeleri), 2800 ve 2900 cm^{-1} (C–H gerilmeleri) ve 3670 cm^{-1} (O–H gerilmesi), hidroksil ve karboksil fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Silanın işlenmesi sırasında kullanım miktarı arttıkça, 1100 cm^{-1}'deki geçirgenlik bantlarında bir artış gözlenmiştir. 1100 cm^{-1}'deki tepe yoğunluğundaki artış, Si−O sinyalinin A'dan kaynaklandığını göstermektedir (Yan ve diğ., 2014). 450, 800 ve 1100 cm^{-1}'deki geçirgenlik bantları, Si−O−Si bağının sal kalkma titreşimi, simetrik ve asimetrik germe titreşimiyle ilgilidir (Chen ve diğ., 2016; Yan ve diğ., 2014). Bu tepe görünümü, pigment yüzeyine silan işlenmesi ve kondenzasyonunun kanıtıdır.

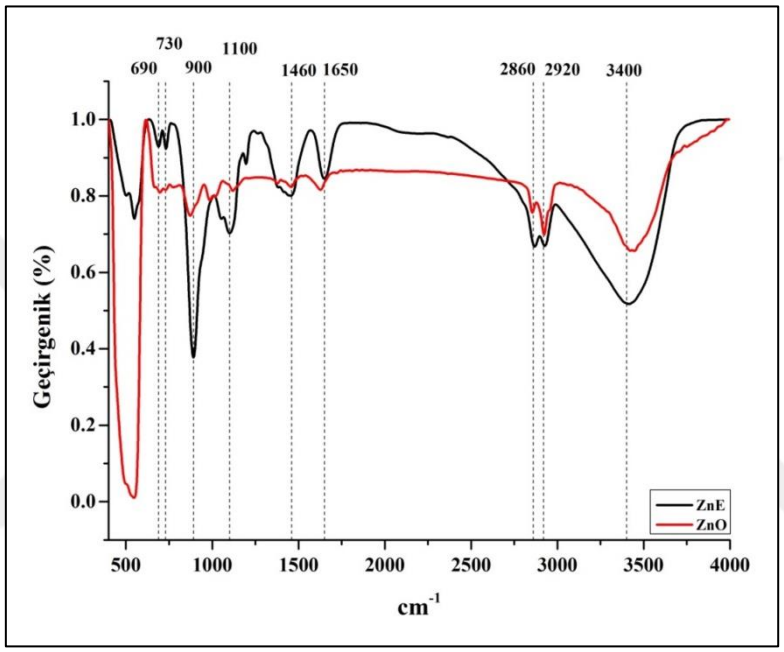
İşlenmiş demir oksit pigmentinin FTIR spektrumu, işlenmemiş demir oksit pigmentinin spektrumuyla karşılaştırıldığında, eğimli titreşimlerle uyumlu olarak 800 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}'de iki ek tepe ortaya çıkmıştır. Bu tepe noktaları, Si–O–Si ve -NH_2'nin bükülme ve gerilme titreşimleriyle ilişkilidir (Yan ve diğ., 2014) Ayrıca, Si–O–Si'nin geçirgenlik tepe noktası, silanlar arasındaki kondensasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, Si 2p spektrumunda da Tablo 4.12.'te daha fazla kanıtlanmıştır. CS ile işlenen pigmentlerde, -NH_2'nin bükülme titreşimlerinin 1600 cm^{-1}'de kaybolduğu gözlenmektedir, bu da pigment yüzeyindeki amino gruplarının CS ile etkileşime girdiğini desteklemektedir. FTIR sonuçları, CS oranının artmasıyla birlikte 3400 cm^{-1} (-OH tepe noktası) zirve yoğunluğunda bir artış olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, CS'den kaynaklanan -OH gruplarının artmasıyla ilişkilidir (Nam ve diğerleri, 2016). 2800 ve 2900 cm^{-1}, -CH_2- simetrik ve asimetrik gerilmelerine aittir ve bu tepe noktaları, A işlem sürecinin demir oksit pigment yüzeyinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir (Nam ve diğ., 2016) .



Şekil 4.75.CS ve A ile modifiye edilmiş hibrit pigmentlerin FTIR sonuçları

Şekil 4.76'de nano çinko oksit ve epok silanlı çinko oksit (ZnE)'e FTIR sonuçları verilmektedir. FTIR sonuçlarında epoksi halkasına ait olan karakteristik 1250, 900, 856 cm^{-1} pikleri tespit edilmiştir. Çinko oksit yüzeyinin bir epoksi silan ile silanlanmasında,

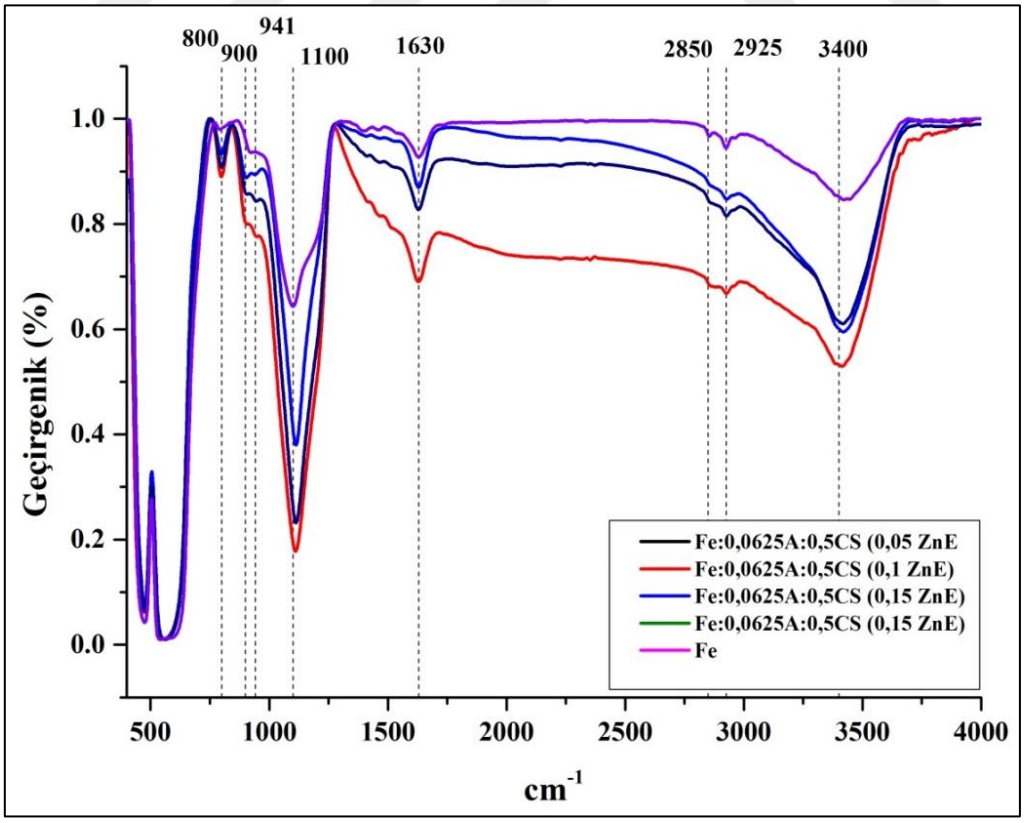
silan grubunun hidroliz ve kondensasyonu sonucunda oluşan siloksan (Si-O-Si) bağlarının FTIR pikleri görülebilir. Bu pikler genellikle 1100-1000 cm^{-1} aralığında Si-O-Si gerilmesi titreşimilarına karşılık gelir. Ayrıca, epoksi silanın alkoksil grupları genellikle 1300-1000 cm^{-1} aralığında C-O gerilmesi titreşimilarına karşılık gelen pikler oluşturur. Silanın alkil gruplarına ait C-H gerilmesi titreşimleri 3000-2850 cm^{-1} aralığında bulunabilir. Çinko oksitin karakteristik pikleri genellikle 440-420 cm^{-1} aralığında Zn-O gerilmesi titreşimlerine karşılık gelir



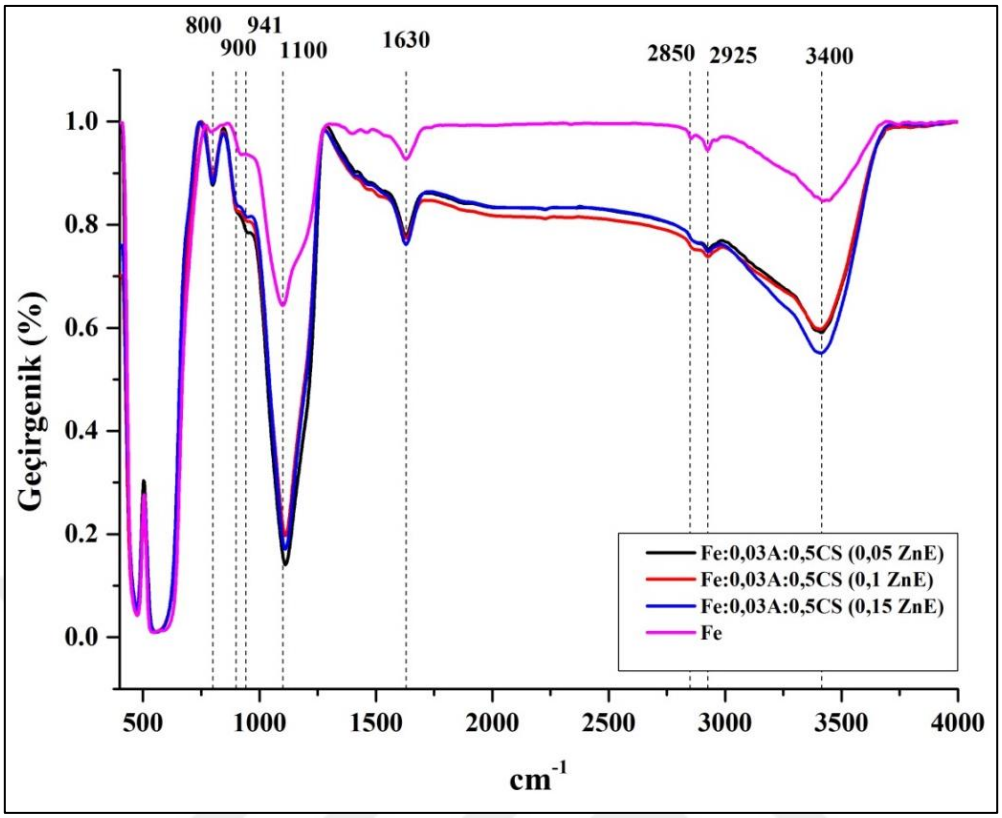
Şekil 4.76.ZnE ve ZnO FTIR analizleri

Demir oksit-çinko oksit-kolloidal silika kullanılan hibrit pigmentlere ait FTIR sonuçları Şekil 4.77., Şekil 4.78. ve Şekil 4.79.'da verilmiştir. FTIR sonuçlarına göre, kullanılan sentetik demiroksit (α-Fe_2O_3) pigmentdeki 1100 cm^{-1} piki 1300-1150 cm^{-1}(C–O) arasındaki güçlü bantlar –COOH veya S=O sülfonol uzantısı), hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarının aittir. XPS analizleriyle de yapılan karşılaştırmada; sentetik demir oksit pigment yüzeyinde C1S karbon ve S2p Kükürt sinyali alınmıştır. Pigment yüzeyinde gözüken 1100 cm^{-1} piki sentetik pigmentin daha iyi dağıtılabilmesi için yüzeyinin karboksilik asit fonsiyonel gruplu bir asit ve sülfolama işlemi ile muamele edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Önceki çalışmalarda bu pikin silanlama sonrası üzerinin örtülmesi ya da yıkamaya bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Silanlama miktarı arttıkça 1100 cm^{-1}'deki absorpsiyon bantları pikinde artış önceki yapılan

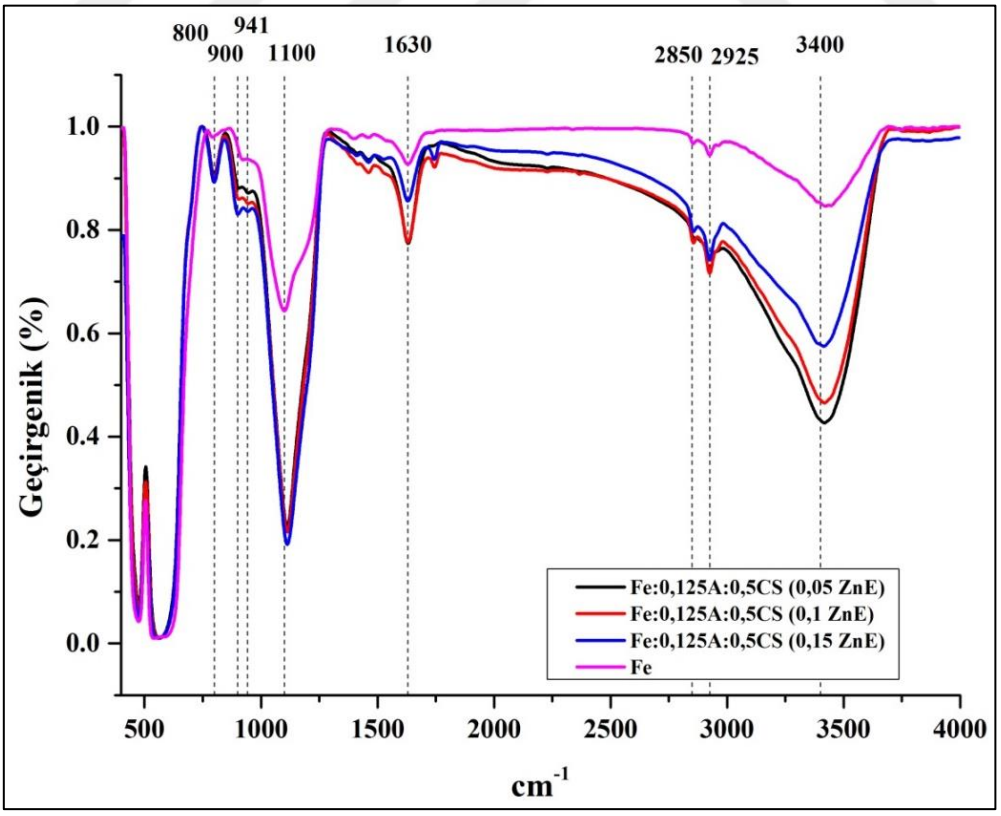
çalışmalarda gözlemlenmiştir (Vinayan ve diğ., 2016). Bu artışın silandan kaynaklı 1100 cm^{-1} Si−O'in sinyal vermesinden kaynaklanıldığı düşünülmektedir. 800 ve 1100 $cm^{-1'}$ deki absorpsiyon bantları, literatürde bildirilen silika tepe noktalarına göre Si−O−Si bağının sırasıyla sallanma titreşimi, simetrik gerilme titreşimi ve asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelir. Bu pikin gözükmesi yapılan çalışmada silanlamanın gerçekleştiğini hemde kolloidal silikaların yüzeye tutunduğunu ispatlamaktadır. 3670 cm^{-1}(O–H germe), 2800 ve 2900 cm^{-1}(C–H germe), 1405 cm^{-1}(C–H bükümler) ve 1300-1150 cm^{-1}(C–O) arasındaki güçlü bantlar –COOH veya S=O sulfon uzantısı), hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarının varlığını düşündürür. 1130–1000 cm^{-1} aralığındaki güçlü tepe noktası, S=O gerilmesi (sülfoksit) ve C–O gerilmesinden (alkol grubu) gelen katkıları içerir. Çinko oksit'in epoksi silanlanması sonucu ZnE numunesinde hem epoksi halkasına ait olan karakteristik 1250, 900, 856 cm^{-1} pikleri hem de 1100 cm^{-1} Si−O tespit edilmiştir. "O – H" gruplarının için karakteristik olan 3350 cm^{-1} piki verilmektedir. 1640 cm^{-1} civarında ise $–NH_2$ gruplarından kaynaklanan bant gözlenmektedir. FTIR sonuçlarından; kullanılan A miktarı arttıkça epoksi halkasından kaynaklı 900 cm^{-1} pik sinyali azalmaktadır.



Şekil 4.77.Demiroksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları-1



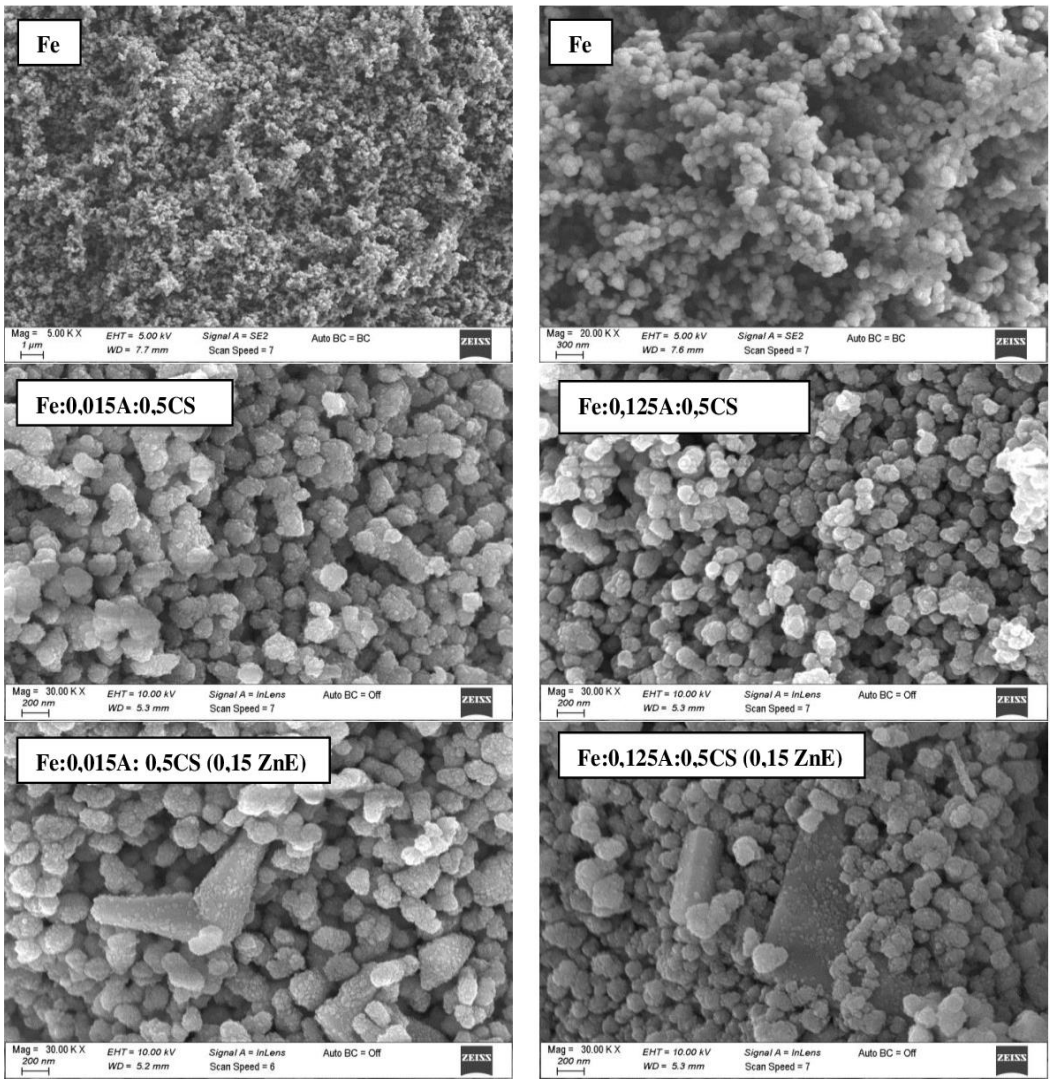
Şekil 4.78.Demir oksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları-2



Şekil 4.79.Demiroksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları-3

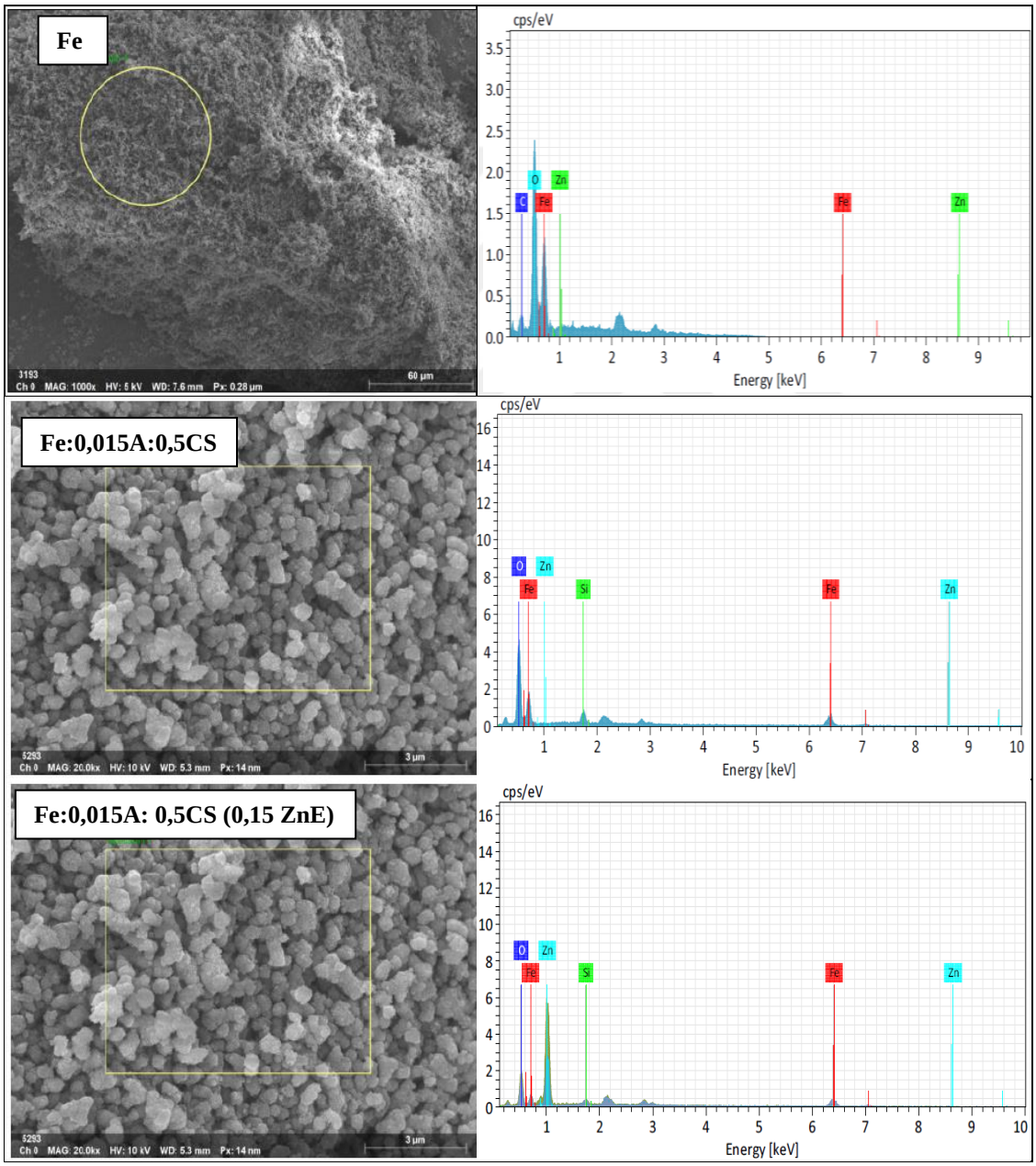
4.3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

Şekil 4.80'de hibrit pigmentlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu aşamada doktora tezinin ilk aşamasındaki demir oksit –CS pigmentlerinden faklı olarak daha az miktarda CS kullanılmıştır. CS miktarının azaltılmasına bağlı olarak çalışmanın ilk aşamasında demir oksit pigment yüzeyini aralıksız bir şekilde kaplayan CS'lerin demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmetlerin daha seyrek hatta noktasal olarak demir oksit pigment yüzeyinde varlık gösterdikleri söylenebilir. Şekil 4.80'deki SEM resimlerine göre demir oksit pigment yüzeyinde kolloidal silikaların türdeş ama aralıklı bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Aynı çelikde hibrit pigment çalışmasında kullanılan çubuk şeklindeki çinko oksit'inde CS ile türdeş bir şekilde kaplandığı görülmektedir.



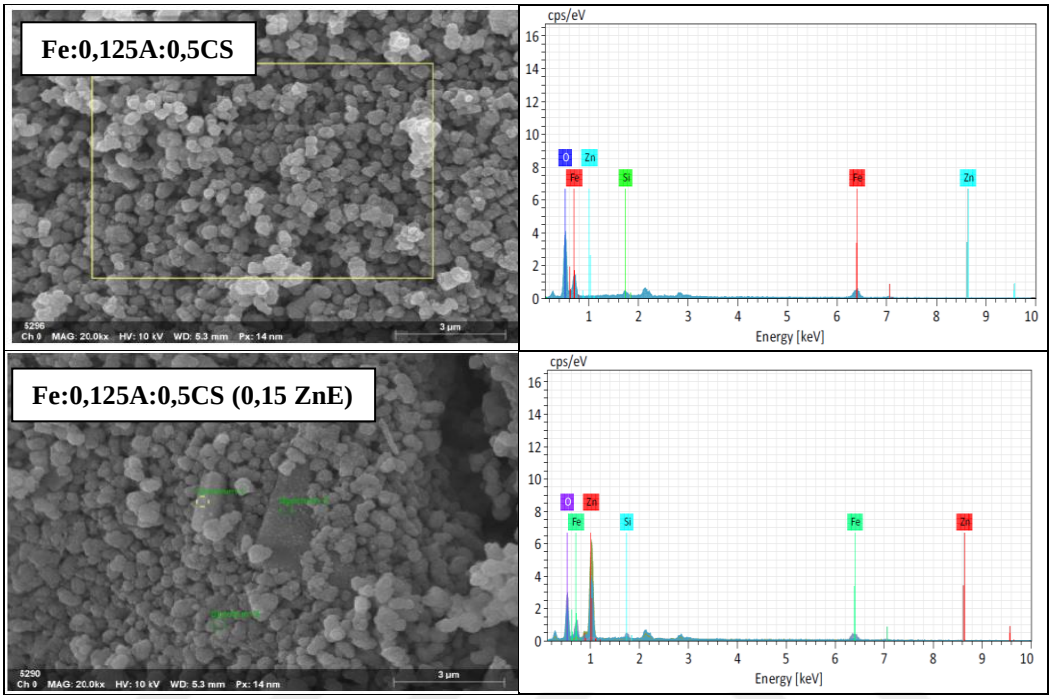
Şekil 4.80. Demir oksit pigment, Demir oksit CS'li hibrit pigment ve Demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerine ait SEMgörüntüleri

Şekil 4.81 ve 4.82'da SEM-EDS Analiz sonuçları ve Tablo 4.10'da SEM-EDS analiz sonuçlarına göre oluşturulan bölgesel olarak demir oksit pigmetinin yüzeyinde bulunan elementlerin yüzdesi verilmektedir. Önceki aşamalardaki çalışmalarda da görüldüğü gibi Fe pigment yüzeyinde A ile modifiye edildikten son silandan kaynaklı silisyum atomu ve karbon atomu görülmektedir. Demir oksit – çinko oksit – CS hibrit pigment yüzeylerinde beklenildiği gibi çinko atomuna da rastlanılmaktadır.



Şekil 4.81.SEM-EDS aminosilan ile işlenmiş yüzeyden önce ve sonra demir oksit pigmentlerinin mikrografları

Tablo 4.10.'da Fe:0,125A:0,5CS (0,15 ZnE) ve Fe:0,015A: 0,5CS (0,15 ZnE)'e ait dar bir alanda yapılan SEM-EDS analizi sonuçlarına göre bu hibrit pigmentlerde sırasıyla %47,89 ve %45,19 oranın da çinko atomuna rastlanılmaktadır.



Şekil 4.82.SEM-EDS aminosilan ve CS ile işlenmiş yüzeyden önce ve sonra demir oksit pigmentlerinin mikrografları

Tablo 4.10.Demir oksit pigmentlerinin SEM-EDS'si, A ve CS ile işlemden geçirilmiş yüzeyden önce ve sonra yüzey atom yüzdesi

Numune	Karbon (%)	Oksijen (%)	Demir (%)	Silisyum (%)	Çinko (%)
Fe	1,18	40,15	58,66		
Fe:A	11,25	21,85	60,98	5,48	
Fe:0,25A:0,25CS	5,46	21,92	57,54	14,62	
Fe:A:CS	7,52	22,98	52,15	17,03	
Fe:0,125A:0,5CS (0,15 ZnE)		21	27,2	3,91	47,89
Fe:0,015A: 0,5CS (0,15 ZnE)		17,42	32,35	5,04	45,19
Fe:0,015A:0,5CS	14,67				

4.3.3.Zeta Potansiyel

Doktora tezini ilk aşamasın hibrit pigment üretimi için kullanılan A'dan kaynaklı olmak üzere elde edilen hibrit demir oksit pigment yüzeylerinin katyon yüklendiği belirlenmiştir. Tez çalışması boyunca kolloidal silika hariç bütün numune pigmentler için pH'ın 7,5 olduğu sabit pH'da zeta potansiyeli ölçümleri alınmıştır. Doktora tezinin

son aşamasında daha önceki aşamalardaki çalışmalardan da faydalanılarak azaltılan A miktarı, kullanılan çinko oksit ve CS ile zeta potansiyeli pH 7,5'te anyonik değerler elde edilmiştir. Tablo 4.11.'de net bir şekilde görülmektedir ki düşük amino silan yüklü Fe:0.015A:0.5CS hibrit pigmetin değeri negatif olurken, A miktarı artıkça zeta potansiyeli değeri sıfır'a yaklaşmakta ve bazı hibrit pigment numunelerinde pozitif olmaktadır.

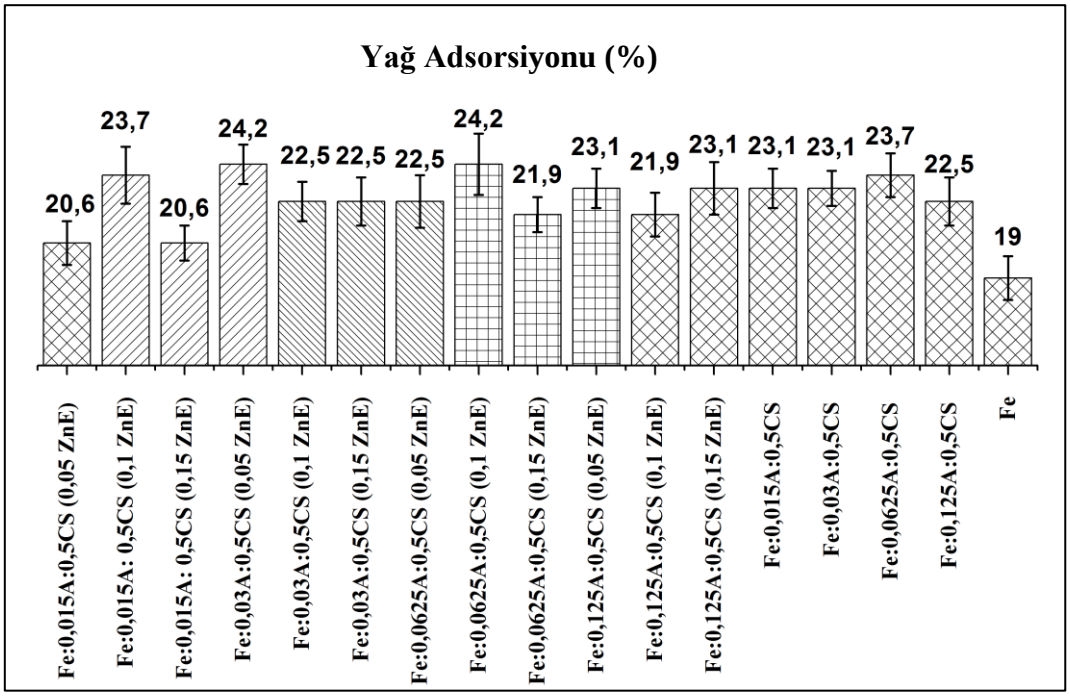
Tablo 4.11.Demir oksit pigmentlerinin zeta potansiyeli öncesi ve sonrası yüzey A ve CS ile işlendikten sonra

Numuneler	pH	mV
Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE)	7,5	-14,5
Fe:0,015A: 0,5CS (0,1 ZnE)	7,5	-16,1
Fe:0,015A: 0,5CS (0,15 ZnE)	7,5	-9,53
Fe:0,03A:0,5CS (0,05 ZnE)	7,5	-2,15
Fe:0,03A:0,5CS (0,1 ZnE)	7,5	-8,91
Fe:0,03A:0,5CS (0,15 ZnE)	7,5	-13,5
Fe:0,0625A:0,5CS(0,05 ZnE)	7,5	-14,5
Fe:0,0625A:0,5CS (0,1 ZnE)	7,5	3,75
Fe:0,0625A:0,5CS(0,15 ZnE)	7,5	-3,85
Fe:0,125A:0,5CS (0,05 ZnE)	7,5	-4,41
Fe:0,125A:0,5CS (0,1 ZnE)	7,5	12,4
Fe:0,125A:0,5CS (0,15 ZnE)	7,5	-8,12
Fe:0,015A:0,5CS	7,5	-12,7
Fe:0,03A:0,5CS	7,5	-6,85
Fe:0,0625A:0,5CS	7,5	-2,52
Fe:0,125A:0,5CS	7,5	6,15
Fe	7,5	-25
CS	11	-36,9

4.3.4.Yağ Adsorpsiyonu

Şekil 4.83'teki yağ adsorsiyonu ölçümlerine göre bütün hibrit pigmentlerin yağ adsorpsiyon değerleri doktora tezinin önceki aşamalarında da olduğu gibi işlem görmemiş Fe pigmentinden daha büyük bulunmaktadır. Doktora tezinin son aşamasında üretilen demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinin yağ adsorpsiyon değerleri işlem görmemiş Fe pigmentine göre yüksek olmasına rağmen kendi içlerinde oldukça yakın değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. Çinko oksit kullanılmayan Fe:0,015A:0,5CS, Fe:0,03A:0,5CS, Fe:0,0625A:0,5CS ve Fe:0,125A:0,5CS A ve CS'li hibrit pigmnetlerin yağ adsorpsiyon değerlerine göre çinko oksit bulunan hibrit

pigmentlerin daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Çinko oksit kullanılması ile çinko oksit demir oksit pigment yüzeyindeki A'lar ile tepkimeye girerek ya da yüzeylerini örterek hibrit pigmentlerin yağ adsorsiyon değerlerini düşürmektedir. Bu durumun CS'lerde geçerli olmamasının sebebi demir oksit pigment yüzeyinin CS ile kaplandığı durumlarda pigment yüzey alanın artması sonucu olabilir. Kullanılan CS'ler çinko oksit pigmentlere göre çok daha küçük yapılardır.



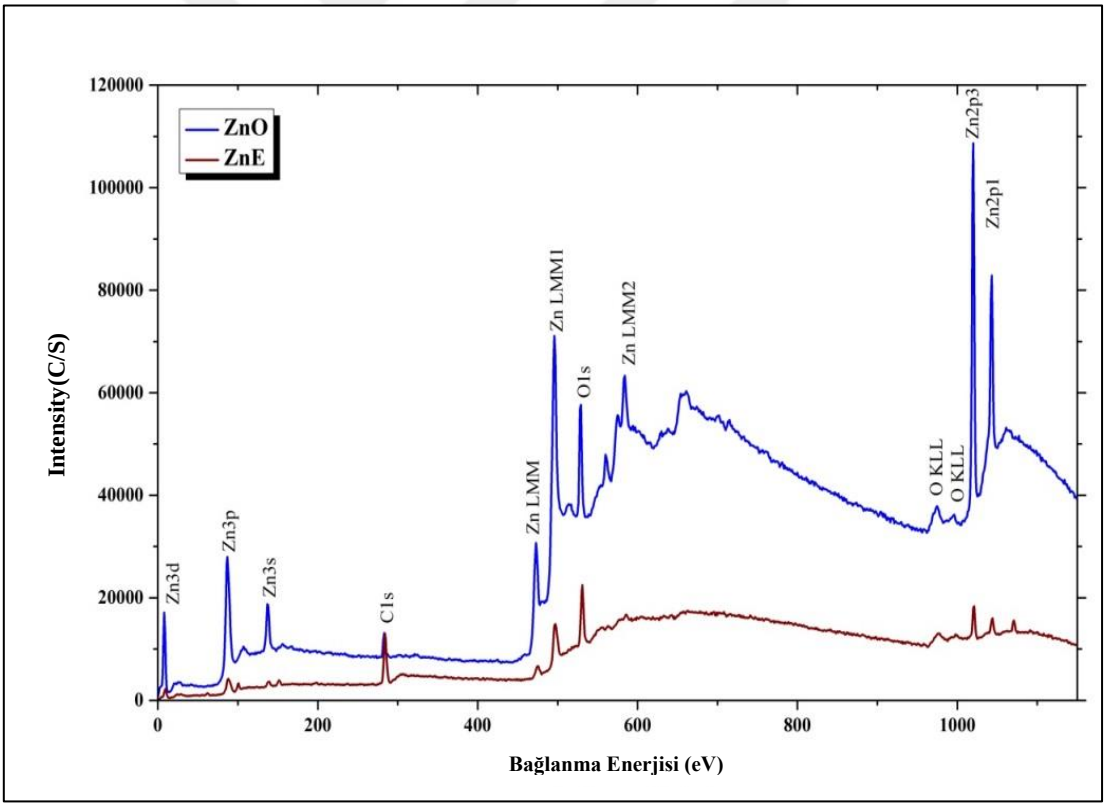
Şekil 4.83.Demir-oksit-çinko oksit- CS hibrit pigmentlerine ait yağ adsorpsiyon değerleri

4.3.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)

Şekil 4.84. ve Şekil 4.85.'de A ile modifiye edilen demiroksit pigment yüzey modifikasyonu, XPS ile incelenmiştir. Modifiye edilmemiş ve modifiye demir oksit pigmentlerin XPS spektrumlarına genel taramasına ait demir oksit pigment yüzeyinin atom yüzdelerini gösteren sonuçlar Tablo 4.12. 'de gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş demiroksit pigment olan Fe'in XPS spektrumunda Fe, genel bakışta tespit edilen ana elementlerdir. Bu elemente ek olarak, modifiye edilmiş demiroksit'in yüzeyinde Si 2p ve N 1s de tespit edilmiştir ve bu da silanın demiroksit yüzeyine başarıyla modifiye edildiğini göstermektedir. Modifikasyondan sonra C ve O zirvelerinin yoğunluğunda artış görülmektedir. Modifiye edilmiş demiroksit'in spektrumunda N1'lerin gözlenmesi,

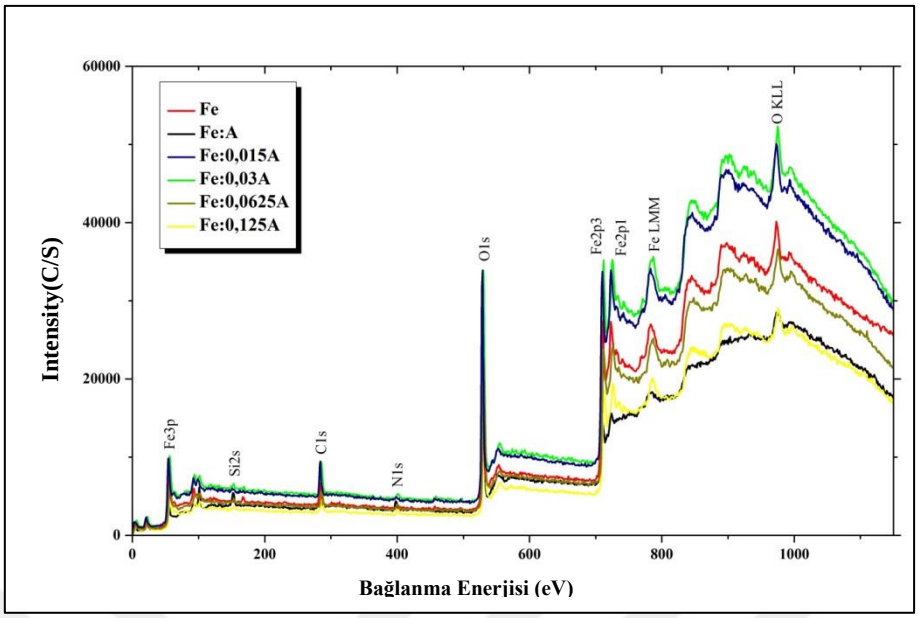
parçacıkların yüzeyinde silan birleştirme ajanının NH_2 gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır (Chen ve diğ. 2008; Grosvenor ve diğ., 2004). Ayrıca silanlanmaya bağlı olarak hem demir oksit pigment yüzeyindeki hem de çinko oksit yüzeyindeki hidroksil grubunlarınında bağlanmış olduğu oksijen atomuna ait O1s yüzeydeki miktarında ve ayrıca çinko atomuna ait Zn2p1, demir atomuna ait Fe2p3'te azalmalar tespit edilmiştir.

Silanlamaya bağlı olarak metal oksitlerin yüzeyindeki karbon atomuna ait C1s ve silisyum atomuna Si2p'de artış tespit edilmiştir. Kullanılan amino silan miktarının artışına bağlı olarak azot atomunda N1s'de artış tespit edilmiştir. Şekil 4.84'teki ZnO ve ZnE ait XPS sonuçları ZnO yüzeyinde bulunan çinko ve oksijen atomlarında azalış göstermektedir. Bu durum ZnO'nun başarılı bir şekilide epoksi silan ile modifiye edilerek ZnE'yi olduğunu göstermektedir.

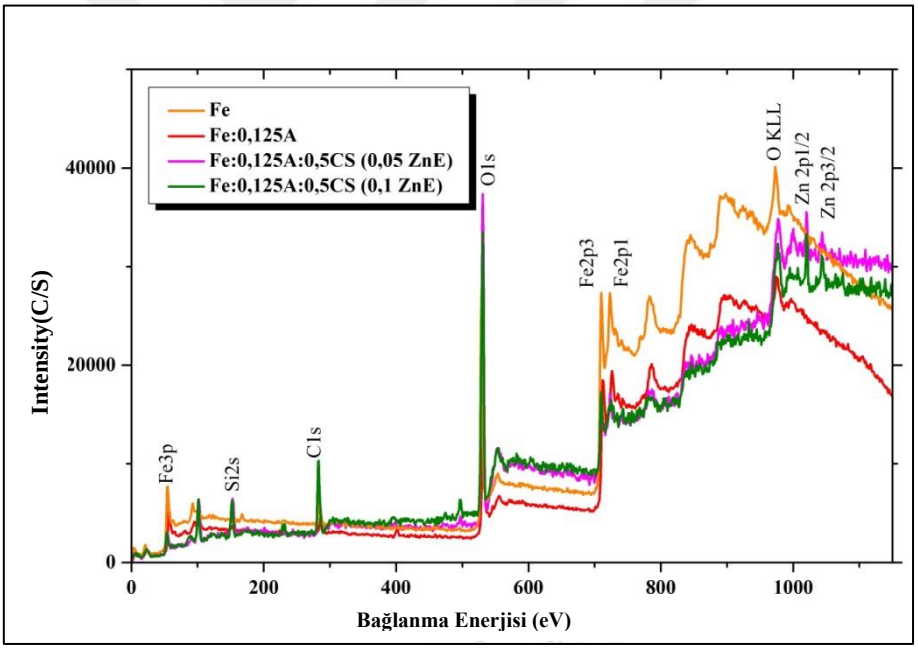


Şekil 4.84.ZnE ve ZnO XPS sonuçları

Şekil 4.86.'da 0,125A ile modifiye edilen demir oksit hibrit pigmentlere ait XPS analiz sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre XPS analizlerinde modifikasyon sonrasında demir oksit pigment yüzeyinde bulunan Fe ve O'ya ait sinyaller azalmaktadır.



Şekil 4.85.Amino silanlı Fe pigmentleinin XPS sonuçları



Şekil 4.86.Yüzey işlemi öncesi ve sonrası demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları aminosilan ve koloidal silika

Tablo 4.12'deki XPS sonuçlarına göre ZnO epoksi silan ile modifiye edildikten sonra yüzeyindeki Zn2p1 sinyali göre %36,7'lik bir değer %4,1'lik bir değere düşmektedir. Epoksi silanın yüzeye bağlanmasından kaynaklanan bu düşüş yine XPS analizlerine O1s siyali veren oksijen atomunda görülmemektedir. Bu durumun epoksi silanın hem fonksiyonel grubu olan epoksi halkasından hemde silanın SiO etkisindan kaynaklanıyor

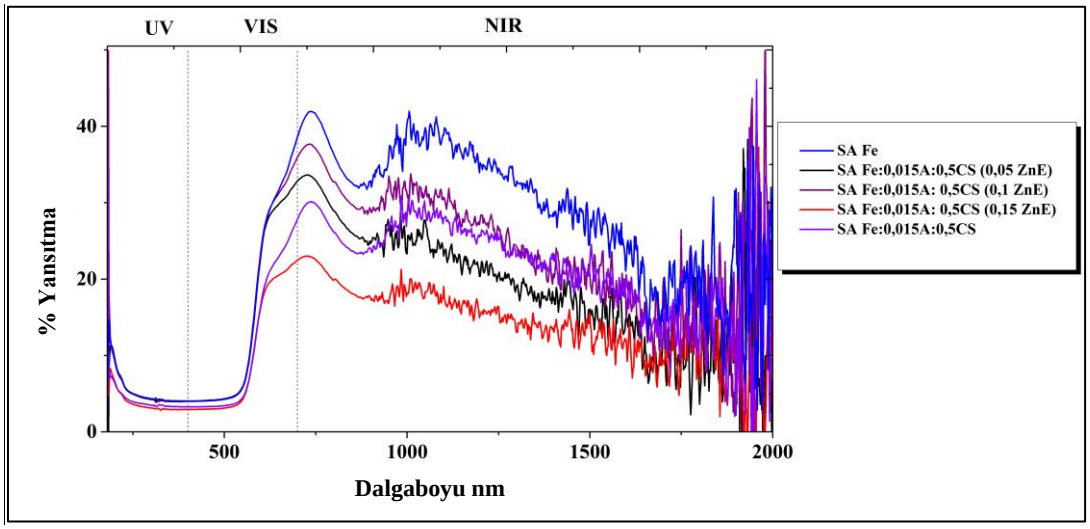
olabilir. ZnO ve ZnE için XPS analiz sonuçları kaşılaştırılırsa, silandan kaynaklanan Si2p sinyalinin, ZnE yüzeyinde tespit edilmesi silanlama işleminin başarı ile gerçekleştiğini gösteren başka bir kanıttır.

Tablo 4.12.Demir oksit pigmentlerinin XPS spektrumları, A ve A/CS ile işlenmiş yüzeyden önce ve sonra yüzey atom yüzdesi

	Atom %						
	O1s	**Zn2p1**	**Si2p**	**C1s**	**Fe2p3**	**N1s**	**S2p**
ZnO	45,1	36,7		18,2			
ZnE	30,6	4,1	4,7	56,8			
Fe	65,2			18,8	14,4		1,5
Fe:0,5A	59,5		18	17,4	3,3	1,8	
Fe:0,015A	57,2		2,7	24,7	15,4		
Fe:0,03A	58,2		3,4	21,0	14,5	2,3	0,6
Fe:0,0625A	62,0		4,2	15,8	14,4	3,5	
Fe:0,125A	58,4		4,4	20,0	12,9	4,3	
Fe:0,125A:0,5CS (0,1 ZnE)	42,8	1,35	17,2	32,4	3	2,7	
Fe:0,125A:0,5CS (0,05 ZnE)	47,1	1	22,5	25,6	2,6	1	

4.3.6.UV-VIS-NIR Spektrofotometre

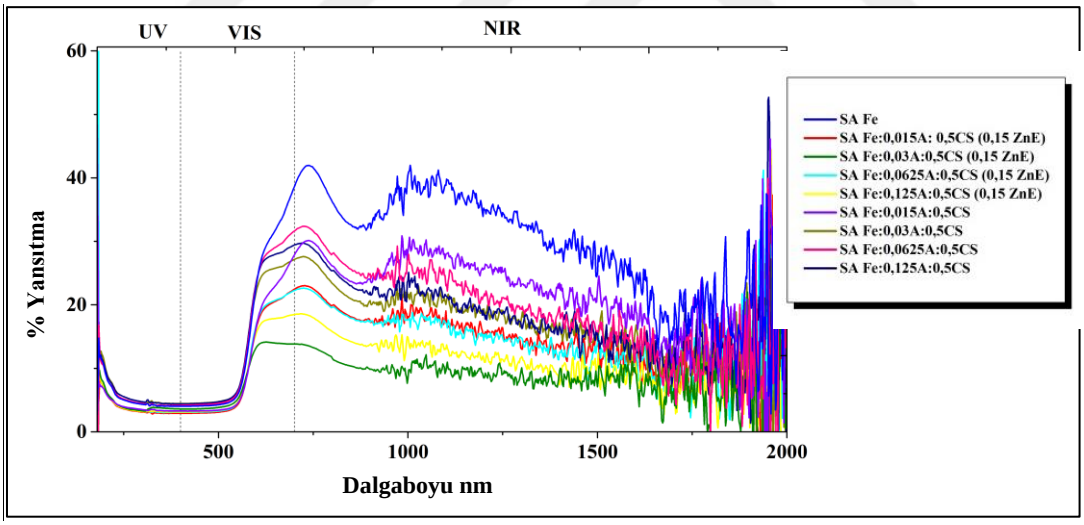
Şekil 4.87'de verilen SA kaplamalara ait 180-2000 nm dalgaboyundaki ışıklara ait yasıtma değerlerinde, SA-Fe kaplaması VIS ve NIR bölgelerde yüksek oranlarda ışığı yansıtmaktadır. Düşük A miktarı bulunan bu hibrit pigmentlerin ZnE miktarları arttıkça özellikle de NIR bölgesinde yansıtma özelliklerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.87. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-1

Şekil 4.88'deki SA kaplamalarda kullanılan demiroksit-CS hibrit pigmentler ile demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerine, ait 180-2000 nm dalgaboyuna ait

sonuçlara göre NIR bölgesinde işleme tabi tutulmamış demir oksit numunesi Fe en yüksek ışığı yansıtma değerleri vermektedir. Hibrit pigmentlerde sadece A ve CS ile modifiye edilenlerin olduğu numuneler Fe pigmenti gibi NIR ve VIS bölgelerinde daha yüksek yansıtma oranlarına sahiptirler. Bu hibrit pigmentler epoksi silanlanmış çinko oksit pigment ile hibritleştirildiklerinde VIS ve NIR bölgelerdeki ışığı yansıtma oranları anlamlı bir şekilde düşmektedir. Bu durumun demir oksit pigment yüzeyindeki amino silanlar ile reaksiyona girerek pigment yüzeyine kovalent olarak tutunan çinko oksit pigmentlerinin bir bağlayıcı gibi davranarak daha başka pigmentlerin de kendisine bağlanmasını ve pigment dispersiyonu bozacak şeklide demir oksit pigment partiküllerinin ayrışmasına engel olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Önceki hibrit pigment üretim aşaması olan demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerinde de vurgulandığı gibi hibrit üretimi sırasında bir noktaya kadar epoksi silanlanmış çinko oksit pigment kullanımı özellikle UV-A bölgelerinde kaplamaların UV direncine katkı sağlarken belli bir eşiğin aşılması durumunda hibrit pigmentin kaplama malzemesinde dağılım performansını etkileyen bir durum ortaya çıkmaktadır.

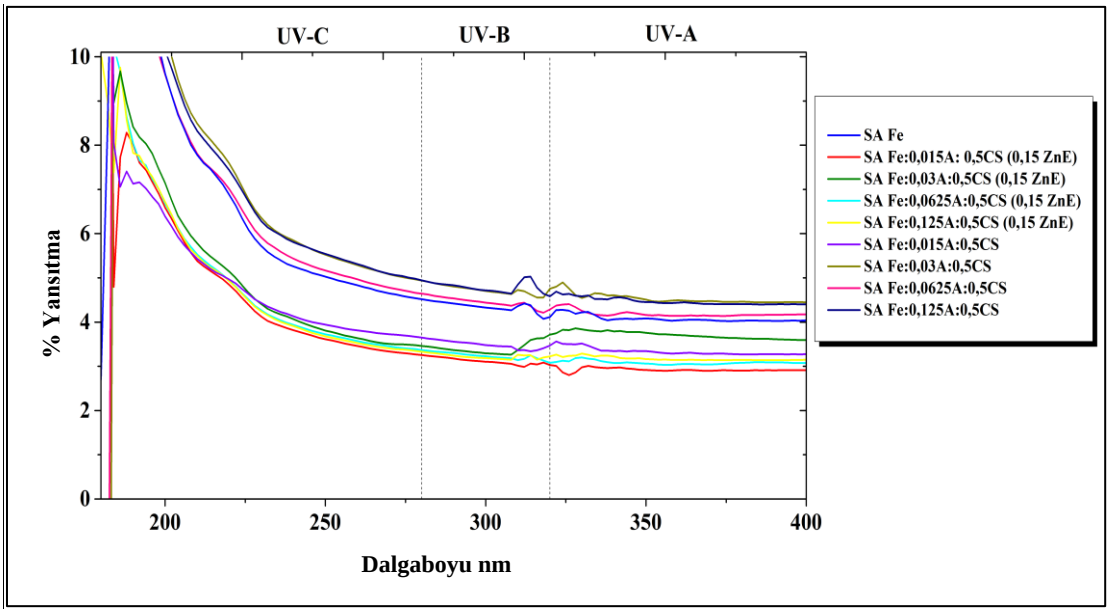


Şekil 4.88. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-2

Şekil 4.89.'da SA kaplamlarda kullanılan hibrit pigmentlerin 180-400 nm arasındaki UV bölgede yansıtma miktarları verilmektedir. Yansıtma sonuçlrına göre SA kaplamalarda demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentleri bulunan kaplamalar UV-C, UV-B ve UV-A bölgelerinde nano boyutlu çinkooksit bulunduran demiroksit-çinkooksit-kolloidal silikalardan daha yüksek oranda UV bölgede ışık yanstması

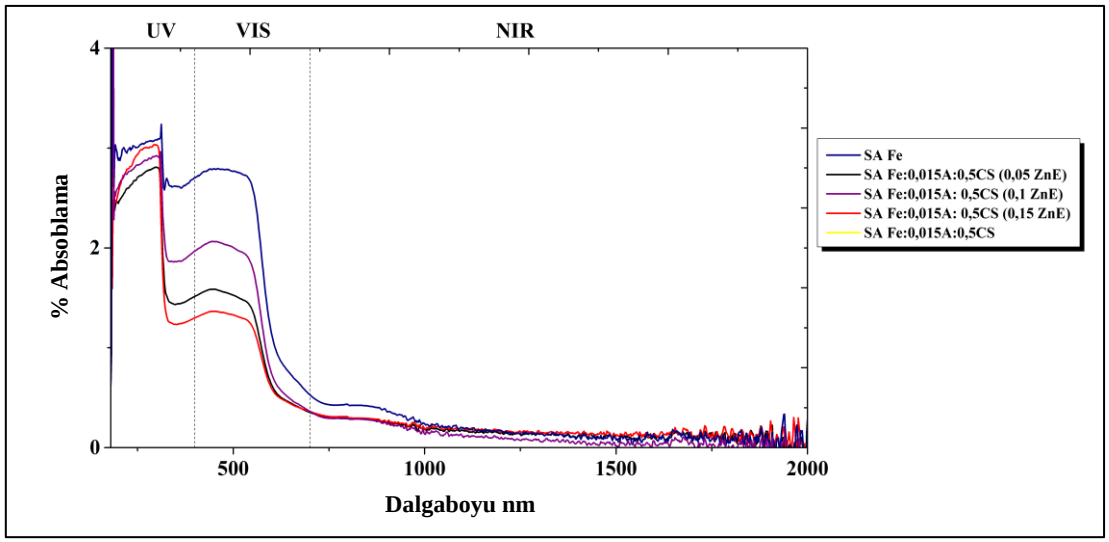
sağlamışlardır. En yüksek UV yansıtma oranları SA Fe:0,125A:0,5CS; SA Fe:0,03A:0,5CS ve SA Fe:0,0625A:0,5CS kaplamalarında görülmüştür. Modifiye edilmemiş pigment içeren SA Fe kaplaması yansıtma miktarı çinkooksit içeren hibrit pigmentlere göre yüksek olmakla beraber bu durumun Şekil 4.122'de de veril opaklık değerlerinden kaynaklanan bir durum olduğu düşünülmektedir.

SA Fe kaplaması hibrit pigment kullanılan kaplamalara göre çok daha fazla opaklık değerine sahiptir. Bu durumda SA Fe yüzeyine düşen ışık diğer hibrit pigmentlerde yüzeyden geçmesi-geçirgen olması sebebiyle daha düşük yansıtma değerlerine sahip olmaktadır.



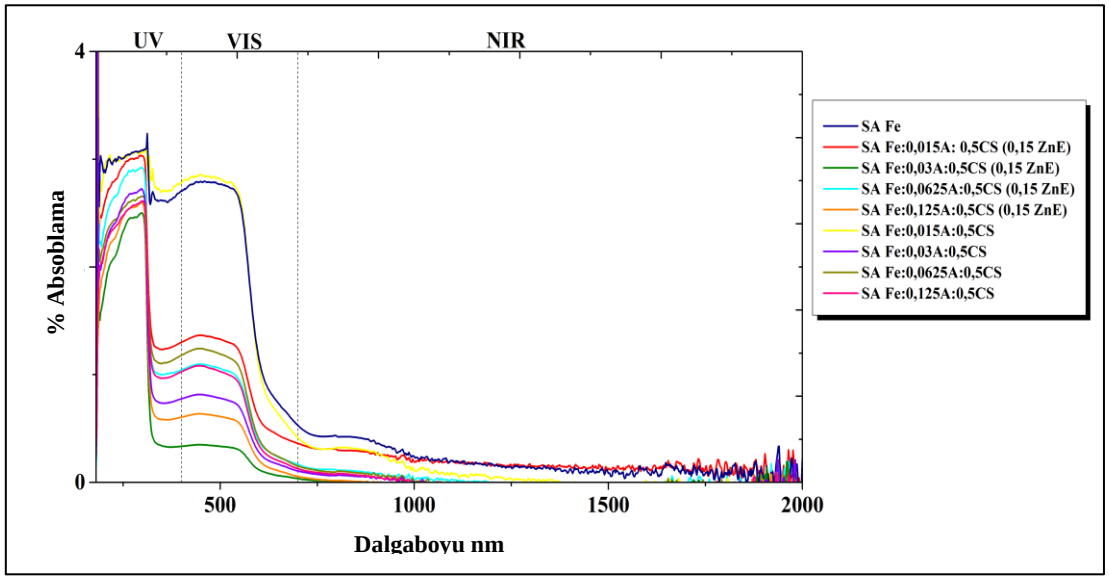
Şekil 4.89.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Yansıtma sonuçları

Şekil 4.90.'da SA kaplamalarına ait düşük miktarda A ve değişen miktarlarda ZnE içeren hibrit pigmentlerin 180-2000 nm aralığında sahip oldukları absorblama miktarları verilmektedir. Şekil 4.90.'daki sonuçlara göre NIR bölgesinde absorblama miktarı en fazla SA Fe numunesine aittir. Hibrit pigment yapısındaki eposilan ile modifiye edilen çinko oksit olan ZnE arttıkça görünür bölge olan VIS bölgesinde ışık absorbsiyonu düşmektedir. UV bölgesinde en yüksek ışık absorblama miktarlarına sahip kaplamalar büyükten küçüğe doğru SA Fe, SA Fe:0,015A:0,15CS daha sonra SA Fe:0,015A:0,1CS ve en düşük absorplama miktarı Fe:0,015A:0,05CS'de görülmüştür. Bu sonuçlara göre hibrit pigmentlerde çinkooksit kullanımı etkisini gösterek miktarı arttıkça azalan absorblama değerlerine sahip olmaktadır.



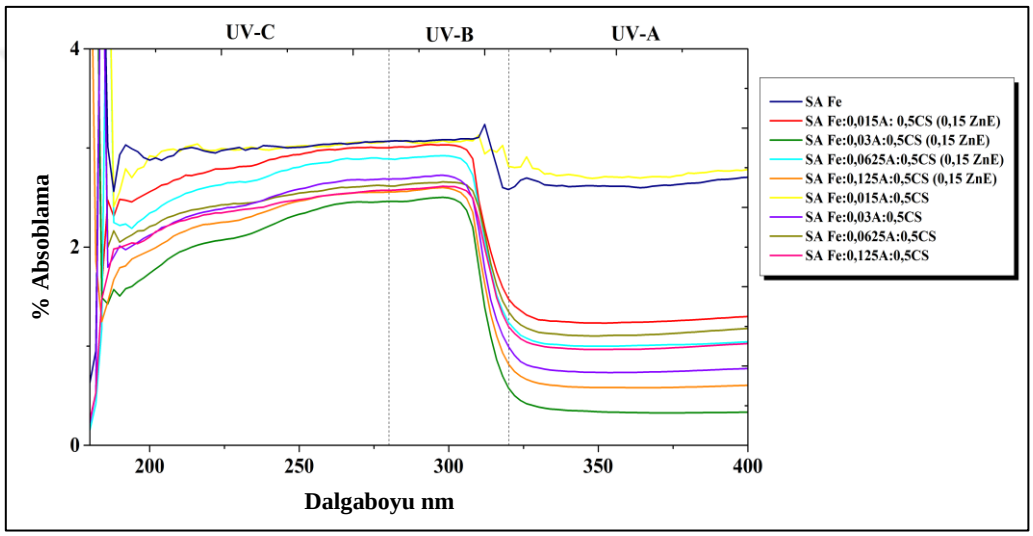
Şekil 4.90.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin % Absorblama sonuçları

Şekil 4.91.'de SA kaplamlarında kullanılan hibrit pigmentlerin 180-2000 nm arasında ölçülen ışık absorblama miktarları verilmektedir.NIR bölgeinde en yüksek absorblama miktarlarına SA Fe kaplaması sahip iken daha sonra hibrit pigment kullanılan sırasıyla SA Fe:0,015A:0,05CS(0,15ZnE) ve SA Fe:0,015A:0,05CS kaplamları takip etmektedir. Bu durumun demiroksit pigment yüzeyine uygulana düşük miktarda kullanılan amino silan miktarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Görünür bölge olan VIS bölgesinde en yüksek ışık absorblama miktarları SA Fe ve SA Fe:0,015A:0,05CS kaplamasında görülmüştür.

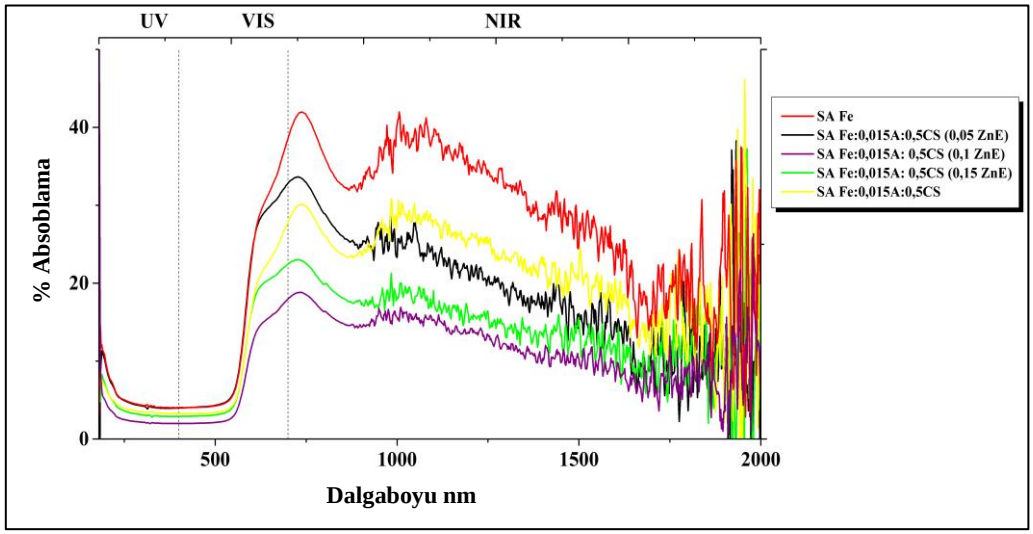


Şekil 4.91. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama sonuçları

Şekil 4.92'da 180-400 nm UV bölgede geçekletirilen UV-VISNIR spektrofotmetresine ait sonuçlar verilmiştir. SA kaplamalda Fe pigmentine paralel yakın sonuçlar veren düşük miktarda amino silan kullanılan buradaki sonuçtada yakın değerler vermektedir. Şekil 4.89'de bariz bir şekilde görülmektedir ki SA kaplamalarda kullanıan hibrit pigmentlederki nano-çinko oksitin varlığı UV-C, UV-B ve UV –A bölgelerinde ışığın absorbsiyonunun azaltmaktadır. Şekil 4.93'da v 180-2000 dalga boyları arasındaki SA kaplamalarının ışığı geçirme miktarları verilmektedir. UV, VIS ve NIR bölgelerinde Fe pigmeti en yüksek geçirgenliğe sahiptir. Fe:0,015A:0,5CS hibrit pigmenti yine Fe pigmentine göre yakın sonuçlar ışığı geçirme sonuçlarında da vermektedir.

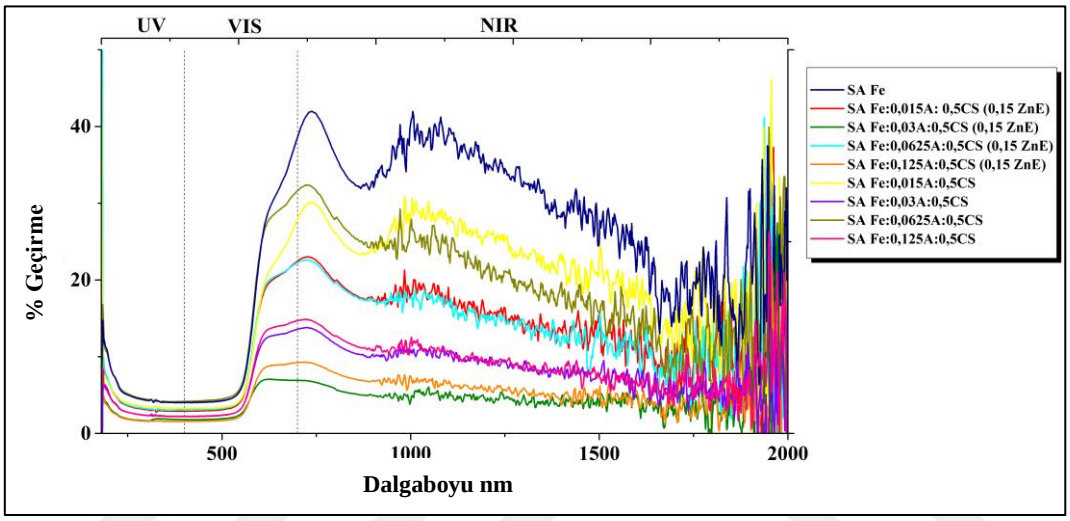


Şekil 4.92.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Absorblama sonuçları

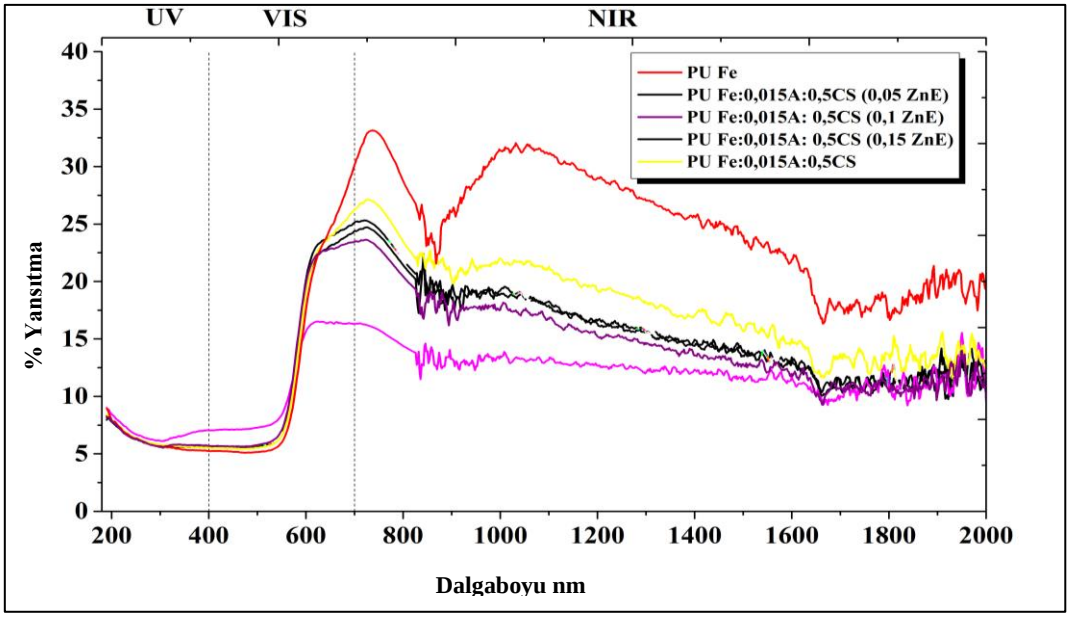


Şekil 4.93. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme sonuçları-1

Şekil 4.94.'de 180-2000 nm dalga boylarında verilen SA kaplamalarına ait sonuçlarda çinko oksit pigment içeren hibrit pigmentlerde kullanılan çinko oksit miktarı yüksek olan Fe:0,03A:0,5CS(0,15 ZnE) ve Fe:0,125A:0,5CS(0,15 ZnE) hibrit pigmetleri NIR ve VIS bölgesinde en düşük ışık geçirme oranlarına sahiptir. Şekil 4.95'te PU kaplamalarda kullanılan en düşük miktarlarda kullanılan amino silana sahip olan Fe:0,015A pigmentlerinin işlem görmemi Fe pigmenti ile karşılaştırıldığı UV-VIS-NIR spektrofotmetresi analizleri verilmiştir.



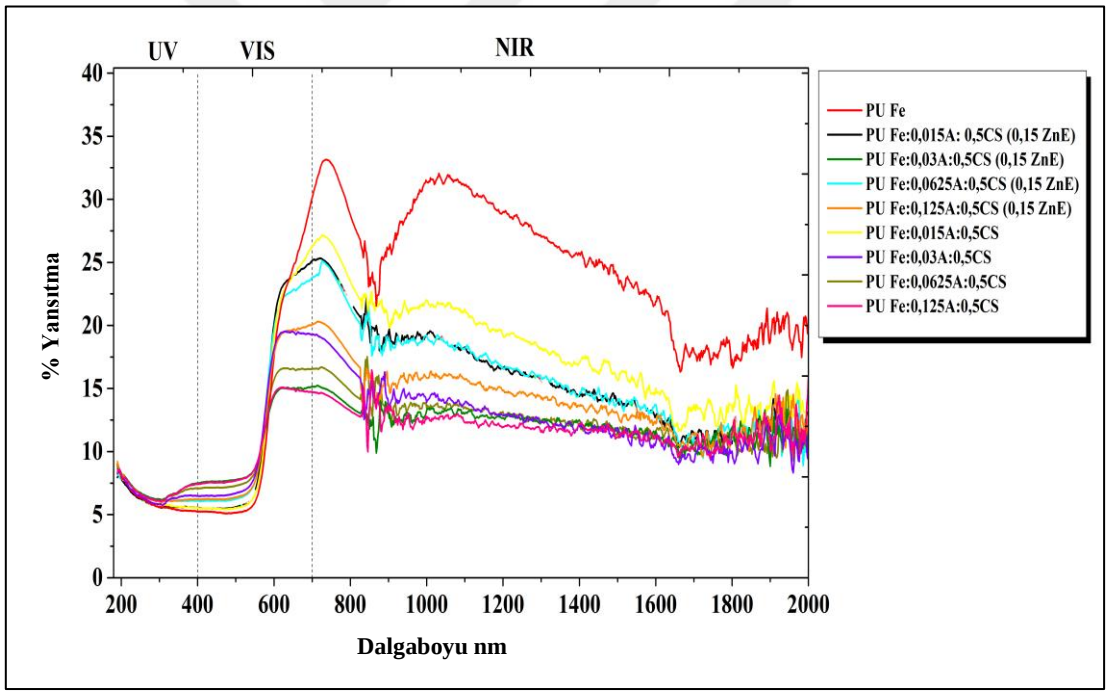
Şekil 4.94. SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme sonuçları-2



Şekil 4.95. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-1

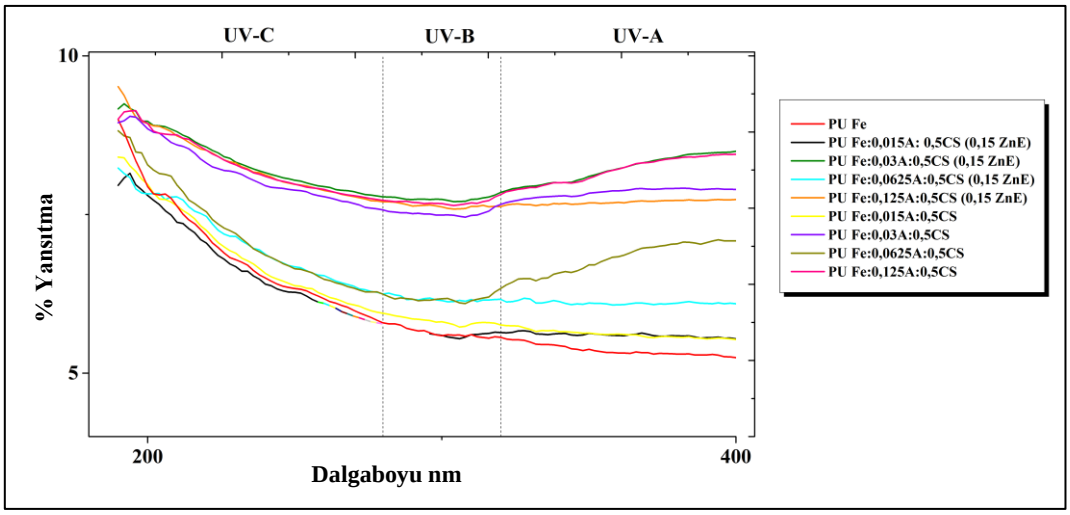
Bu sonuçlara göre PU kaplamlarda NIR bölgesinde en yüksek yansıtmaya sahip Fe pigmentidir. Sadece kolloidal silika bulunan Fe:0,015A:0,5CS pigmenti NIR bölgesinde çinko oksit içeren pigmetlere oranla daha büyük ışık yansıtma değerleri vermektedir.

Şekil 4.96'de verilen PU kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlere ait sonuçlarda NIR bölgeside yüksek miktarda amino silan kullalan çinko oksit içermeyen Fe:0,125A:0,5CS, Fe:0,0625A:0,5CS ve Fe:0,03A:0,5CS ışığı yansıtma oranları en az büyüklüklerde bulunmuştur. Bu pigmentlerde çinko oksit kullanımı NIR bölgesindeki ışığı yansıtma oranlarını değiştirmiştir. Epoksi silanlanmış çinko oksit kullanımı demir oksit pigmentlerin daha büyük parçacık çapına sahip olarak mie teorisine göre üzerine gelen büyük dalga boyuna sahip ışıkların kırılmasına sebep oluyor olabilir. Bu durum NIR bölgesinde epoksi silan kullanılan demiroksit pigmentlerde bu şekilde gözlemliyor olabilir.



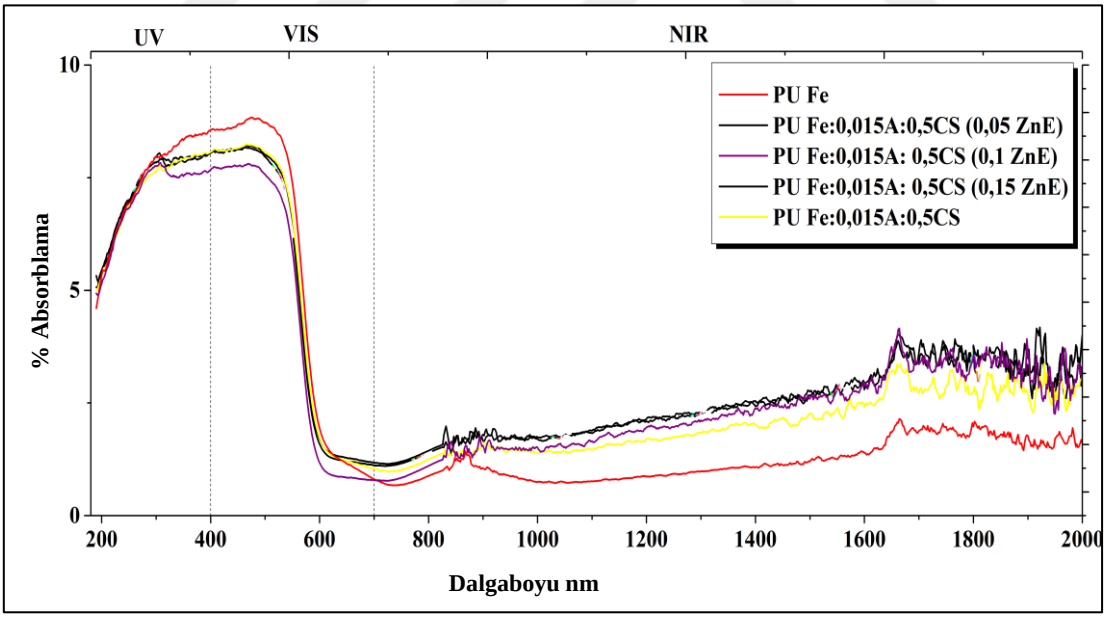
Şekil 4.96. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Yansıtma sonuçları-2

Şekil 4.97'de verilen UV bölge ışık yansıtma miktarlarına göre yüksek miktarda A kullanılan ve yapısında sadece CS bulunan hibrit pigmentleri UV bölgelerideki ışığı yansıtma oranları yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum daha önce de bahsedilen yüksek silan miktarın kolloiadal silika ilişkisi ile ilgili olabilir.



Şekil 4.97.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Yansıtma sonuçları

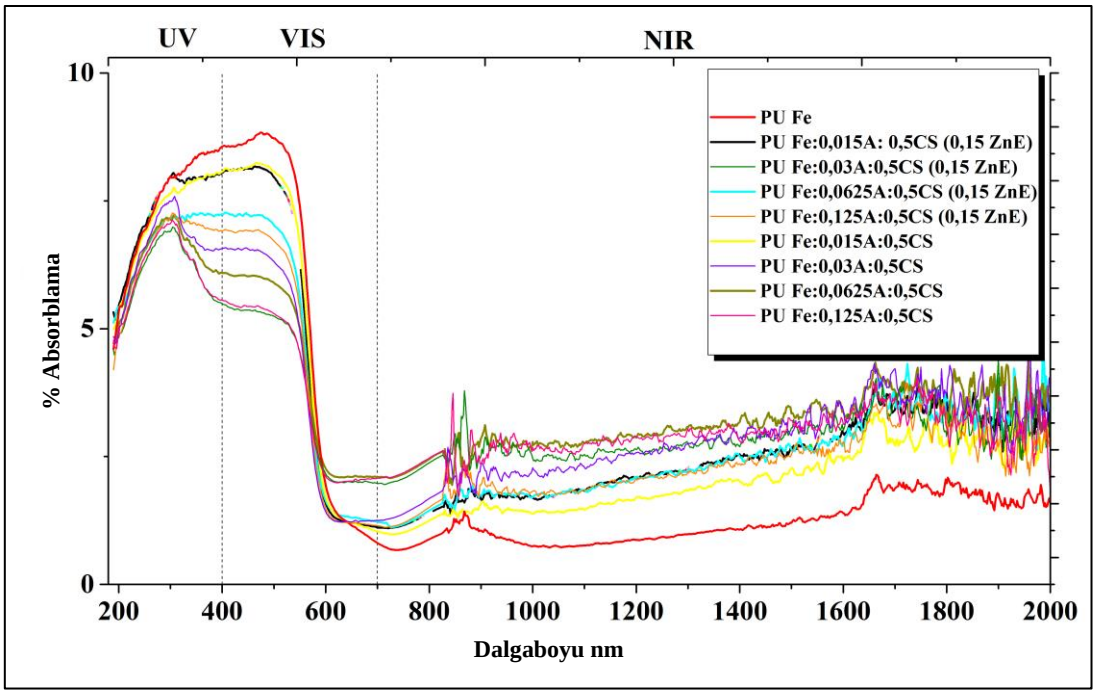
Şekil 4.98 'de verilen 180-2000 nm dalga boyundaki PU kaplamalara ait absorblama değerlerine göre NIR bölgesinde en düşük absorlama miktarlarına Fe pigmentine sahip iken sadece CS kulanılan hibrit pigmetlerin NIR absorpsiyon değerleri artmaktadır, en yüksek absorblama miktarı bu pigmentlerde ölçülmüştür.



Şekil 4.98. PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama sonuçları-1

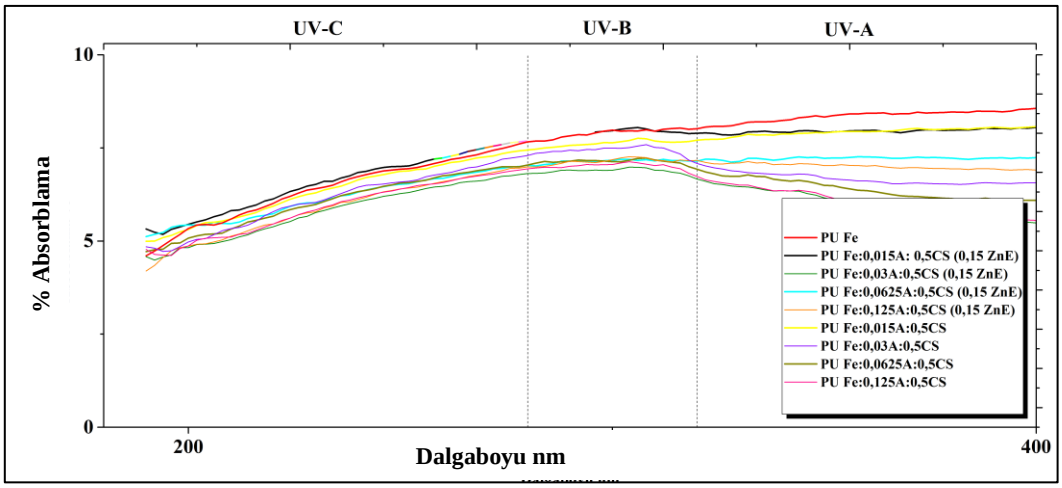
Şekil 4.99 'de verilen 180-2000 nm dalga boyundaki PU kaplamalara ait absorblama değerlerine göre PU kaplamlarda en yüksek NIR bölgesindeki ışık absorbsiyonu PU Fe:0,0625A:0,5CS sahip iken en düşük absobsiyon değerine PU Fe sahiptir. Çinkooksit

pigment kullanılan hibrit pigmentlerin NIR bölgesinde absobsiyon değerleri oldukça yakın iken en yüksek absorbsiyon değerleri demikoksit-kolloidal silika içeren hibrit pigmentlerde görülmektedir. VIS bölgesindeki en yüksek absorbsiyon değerine PU Fe kaplaması sahip iken PU Fe:0,015A:0,5CS kaplaması hariç demikoksit-kolloidal silika içeren hibrit pigmentlerde görülmektedir.

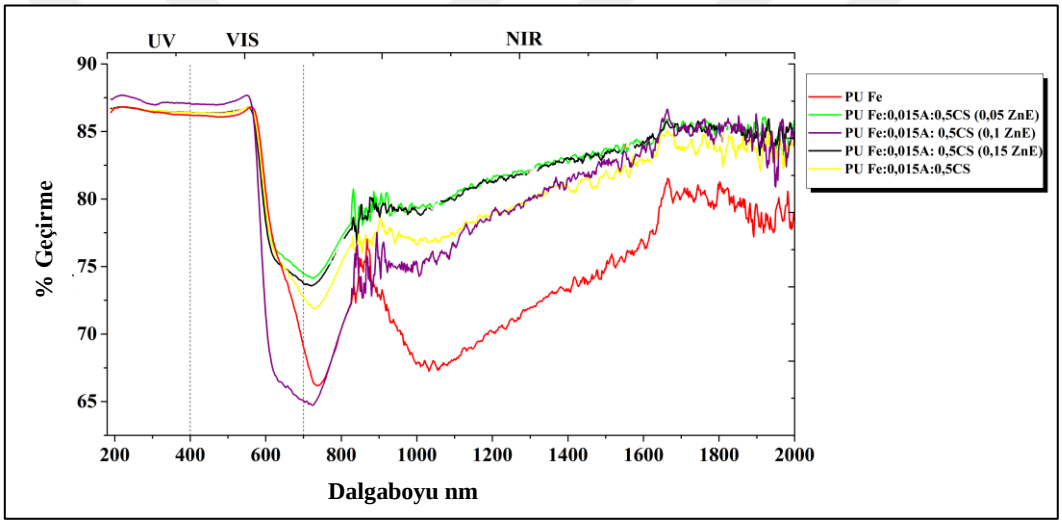


Şekil 4.99.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Absorblama sonuçları-2

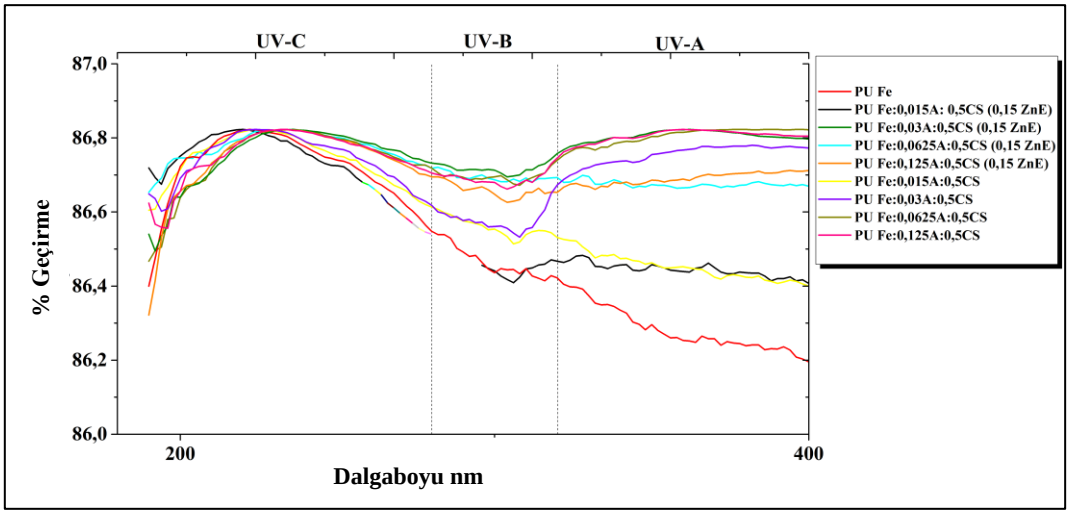
Şekil 4.100'e göre 180-400 nm dalga boylarında e yüksek UV absorplama değerleri özellikle de UV-A bölgesinde olmak üzere Fe pigmentine aittir. Yüksek kolloidal silika kullanım oranlarına sahip Fe:0,125A:0,5CS hibrit pigmenti PU kaplamalarda UV-A bölgesinde en düşük ışığı absorplama oranlarına sahip olduğu görülmektedir.Şekil 4.101 PU kaplamarına ait 180-2000 nm dalgaboylarında ışık geçirme analizlerinde NIR bölgesinde en düşük orana Fe pigmenti sahiptir. Yine NIR bölgesinde en yüksek ışık geçirme oranları ise epoksi silanlanmış çinko oksit pigment kullanılmayan Fe:0,125A:0,5CS ve Fe:0,0625A:0,5CS hibrit pigmentlerinde görülmektedir. Şekil 4.102'de 180-400 nm ışık geçirme sonuçlarına göre UV-A bölgede en az ışığı geçirme değerine Fe pigmenti sahip iken çinko oksit içermeyen kollidal silikalı hibrit pigmentler Fe:0,125A:0,5CS, Fe:0,0625A:0,5CS ve Fe:0,03A:0,5CS UV-A bölgesinde en yüksek ışık geçirme değerlerine sahiptirler.



Şekil 4.100.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Absorblama sonuçları



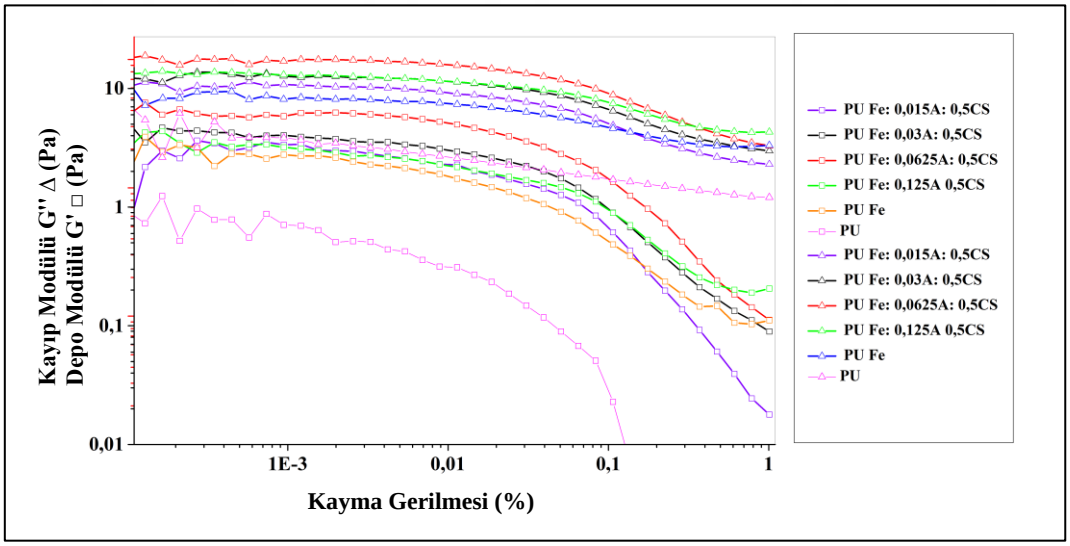
Şekil 4.101.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV-VIS-NIR % Geçirme sonuçları



Şekil 4.102.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin UV % Geçirme sonuçları

4.3.7.Reolojik Analiz

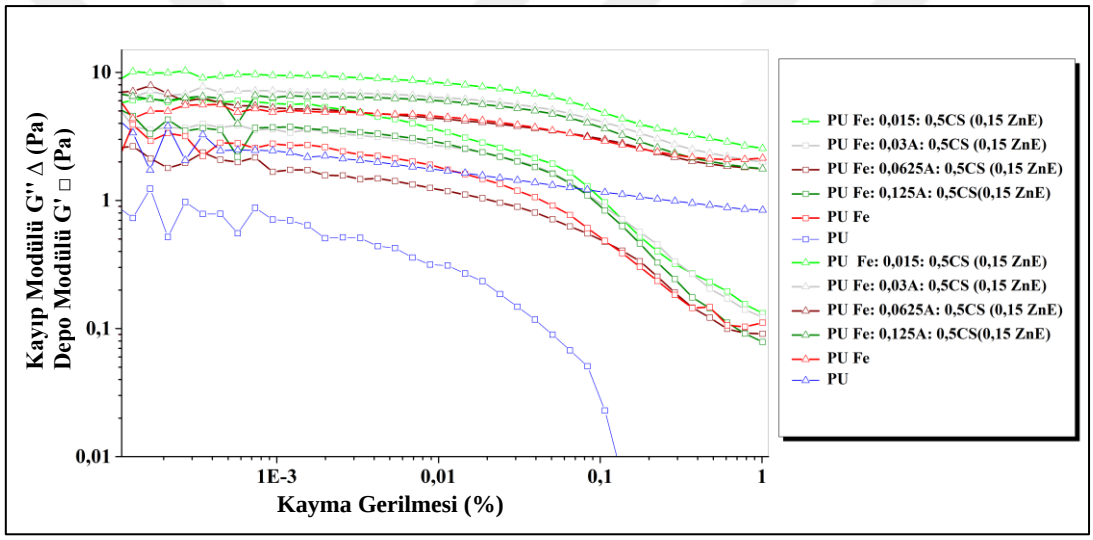
Demir oksit-çinko oksit – kolloidala silika hibrit pigmentlerinin kullanıldığı SA vePU kaplamaları kullanılarak salınım reometrisi ile geçekleştirilen genlik ve frekans taraması testlerine ait sonuçlar verilmektedir. PU kaplamalara ait bütün sonuçlarda kayıp modülü değerleri depo modülü değerlerinden yüksek çıkmaktadır. SA kaplamlarında ise bütün analizlerde depo modülü kayıp modülünden büyük çıkmaktadır. Bu sonuçlara göre SA kaplamaları viskoelastik davranış bakımından elastik davranış ağır basmakta ike PU kaplamlarında ise viskoz davranış ağır basmaktadır. Şekil 4.103'te değişen oranlanda A içeren demikoksit-CS hibrit pigmentlerine ait genlik taraması sonuçları görülmektedir. PU Fe kaplaması en yüksek depo ve kayıp modüllerine sahip iken pigment kullanılmayan PU kaplaması en düşük modül değerlerine asahiptir. CS miktarları aynı olan hibrit pigmentlerde A miktarı arttıkça genel olarak modül değerlerinde artış gözükmektedir. Bu duruma göre en yüksek modül değerleri gösterin Fe:0,0625A:0,5CS pigmenti uymamaktadır. Şekil 4.103'te genlik taraması sonuçlarına göre hibrit pigmentlerin varlığı PU Kaplamalarında akma gerilimini düşürmekte olduğu bariz bir şekilde görülmektedir.



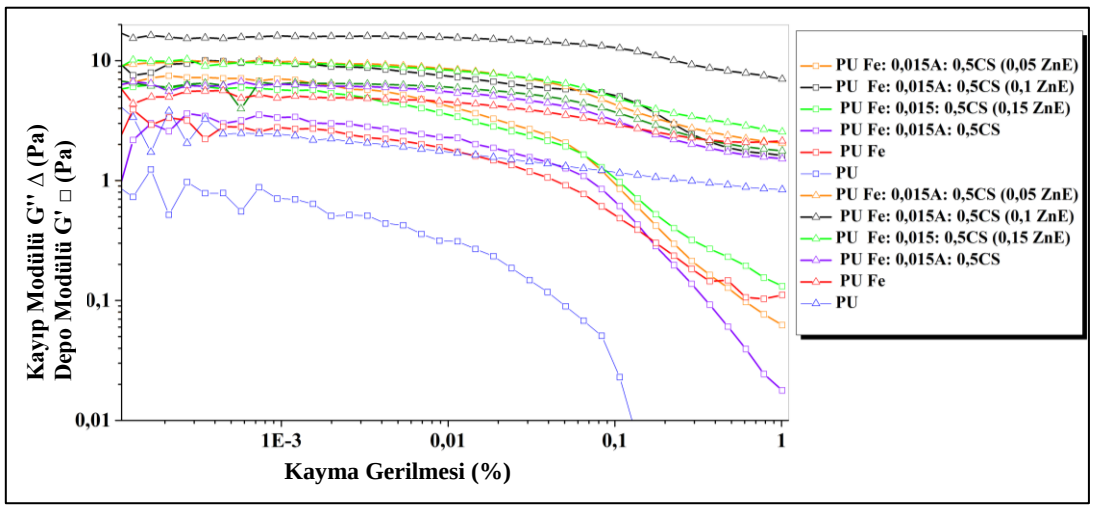
Şekil 4.103.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması-1

Şekil 4.104. değişen oranlara A içeren demiroksit-çinkooksit-kolloidal silika hibrit pigmentlere ait genlik taraması sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre hibrit pigmentlere ait kayıp ve depo modül değerleri PU Fe ile pigment kullanılmayan PU

değerleri arasındadır. Düşük amino silan oranına sahip PU Fe:0,015A:0,5CS(0,15 ZnE) hibrit pigmeti yüksek modül değerlerine sahip iken kullanlan A miktarı arttıkça modül değerlerinde azalma görülmektedir. En düşük depo ve kayıp modül değerlerine PU Fe:0,0625A:0,5CS(0,15 ZnE) ve PU Fe:0,125A:0,5CS(0,15 ZnE) kaplamaları sahiptir. Şekil 4.105'te en az miktarda A kullanım oranına sahip 0,015A pigmentlerinin değişen oranlarda ZnE kullanımlarına yönelik PU kaplamalarda genlik tarama sonuçları verilmektedir. Bütün hibrit pigmentlerde kullanılan PU kaplamlarda akma geriliminde düşüş gözlenilmektedir. Fe:0,015A:0,5CS hibrit pigmentinde artan oranda ZnE kullanımı PU kaplamalarda depo ve kayıp modül değerlerini artırmakta olduğu görülmektedir.

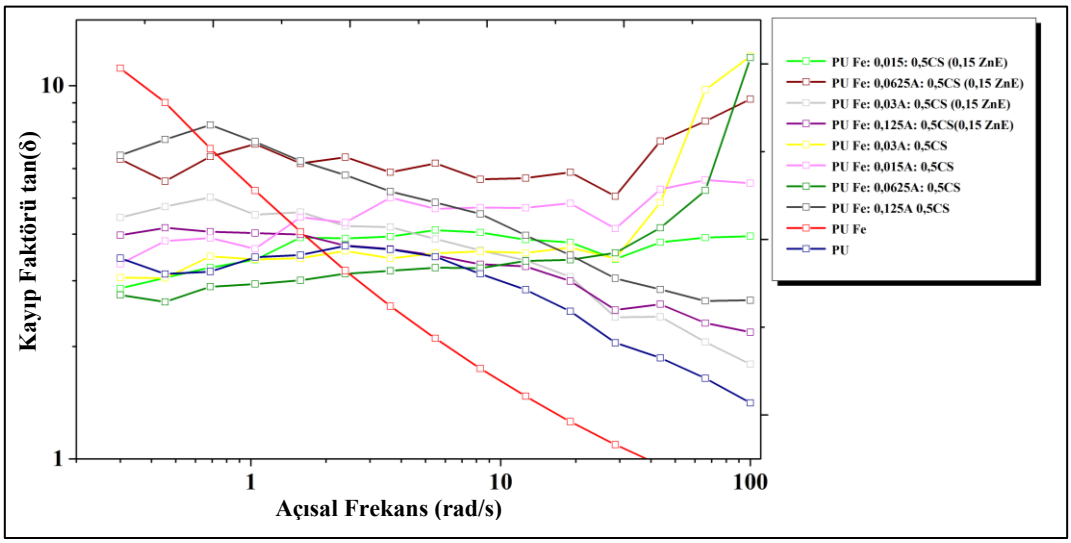


Şekil 4.104.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması-2



Şekil 4.105.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması-3

Şekil 4.106'da değişen A kullanım oranları ile geliştirilen demiroksit-CS ve demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerinin kullanıldığı PU kaplamlarına ait frekans taraması sonucunda elde edilen kayıp faktörü sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre işlem görmemiş demiroksit pigment içeren PU Fe kaplaması yüksek frekansdan düşük frekansa doğru giderken diğer hibrit pigmentlerden farklı olarak kayıp faktörünün arttığı görülmektedir. Bu durum demiroksit-çinkoksit-CS hibrit pigmentlerin PU kaplamalarda stabil askıda kalma durumlarının işlem görmemiş demir oksit içeren PU Fe kaplamasından iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.16'da tez çalışmasının birinci aşamasında gerçekleştirilen demiroksit-CS hibrit pigmentlerinin kullanıldığı PU kaplamalarının kayıp faktörlerine ait sonuçlarda düşük frekanslara doğru hibrit pigmentlerin işlem görmemiş demir oksit pigmente göre daha küçük kayıp modülü değerleri elde edilmektedir. Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise demiroksit-çinkooksit hibrit pigmentlerine ait Şekil 4.57'deki kayıp faktörü sonuçlarında işlem görmemiş demiroksit pigment içeren PU Fe kaplaması düşük frekans değerlerinde hibrit pigmentlere göre daha küçük kayıp faktörü değerleri vermektedir. Buradan geliştirilen hibrit pigmnetlerde çinkooksit pigment kullanımının PU kaplamalar kaplama içinde pigmentin askıda kalma/stabil kalma durmunu olumsuz etkilediği sonucuna varılabilir.

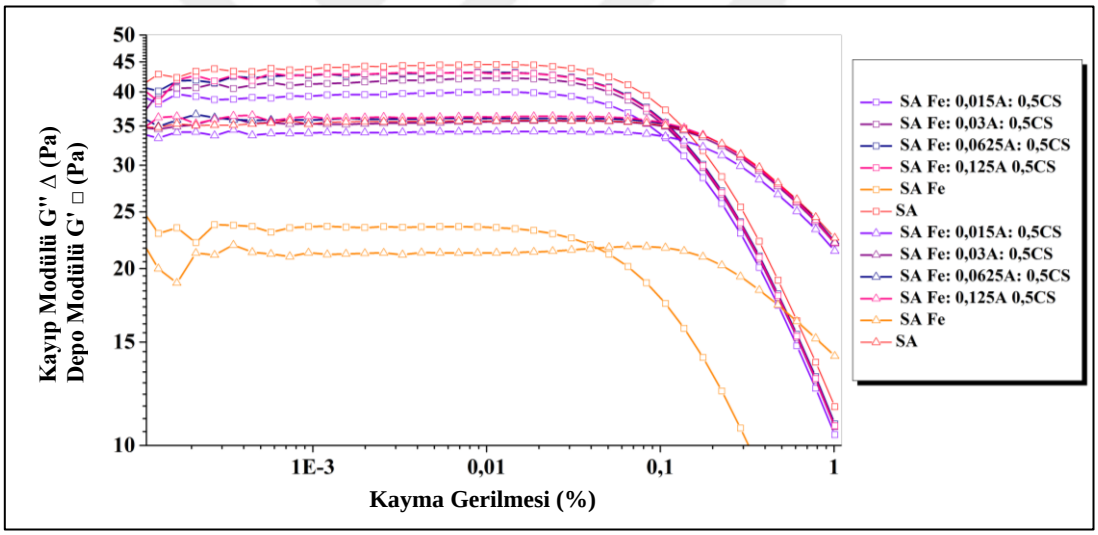


Şekil 4.106.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ)

PU kaplamalarında CS kullanılan hibrit pigmentlerde ise hibrit pigmentin kaplama içinde askıda kalma durumu iyileşmekte olduğu görülmektedir. Bu durumun kolloidal silikadan kaynaklanabileceği gibi epoksi silan kullanılan çinkooksit pigmentlerin amino

silanlanmış demir oksit pigment yüzeyindeki amino silanlarla tepkimeye girerek yüzeydeki fonksiyonel amino grubu sayısındaki azalmadan da kaynaklanıyor olabilir. Bu duruma ise Tablo 4.11.'de verilen amino silanlanmış demir oksit pigmentlerinin sahip oldukları zeta potansiyeli değeri neden oluyor olabilir. Şekil 4.106'da PU Fe:0,015A:0,5CS (0,15ZnE) hariç demiroksit -çinkooksit-CS içeren hibrit pigmentlerin yüksek frekanslarda demiroksit-CS hibrit pigmentlere göre düşük kayıp faktörü değerlerine sahiptirler. PU Fe:0,015A:0,5CS (0,15ZnE) kaplamasının görece ise lineer bir kayıp modülü değerine sahip olduğu görülmüştür.

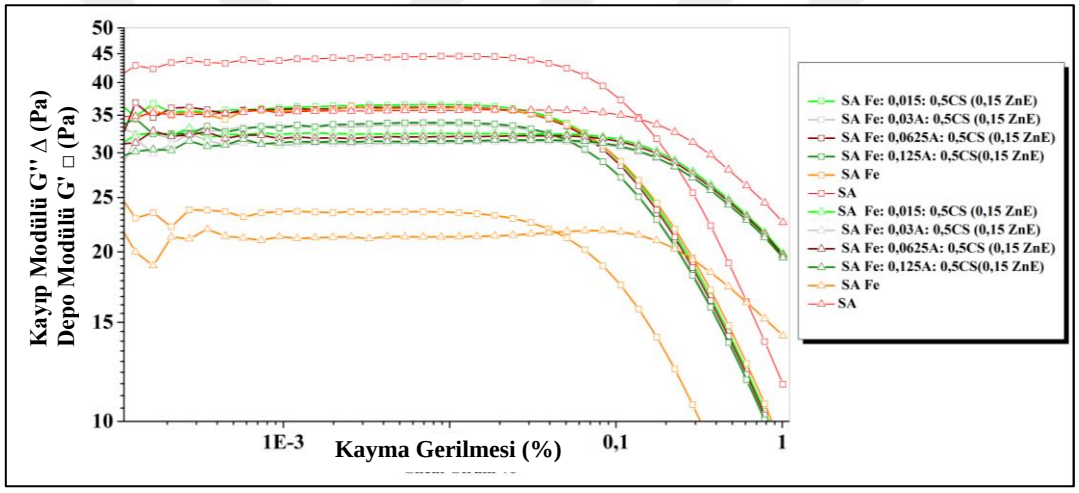
Şekil 4.107'de verilen çinko oksit içermeyen CS bulunduğu hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA kaplamasına ait genlik taraması sonuçlarına göre kayıp ve depo modüllerinde pigment kullanılmayan SA kaplamasının daha yüksek değerler verirken A ve CS içeren hibrit pigmentler daha düşük değerlerde modül vermektedirler.



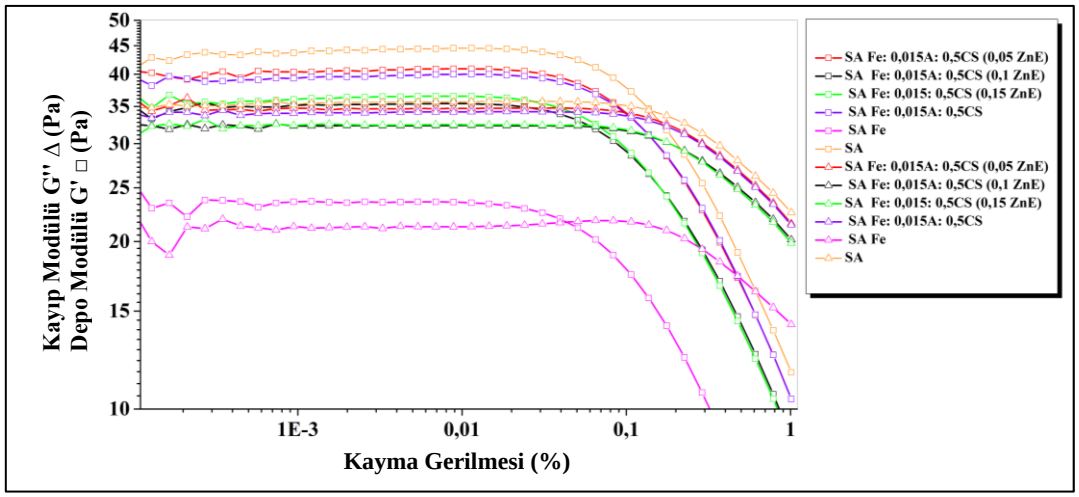
Şekil 4.107.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçları-1

Şekil 4.108.'de ait aynı oranda ZnE içeren hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA kaplamalarına ait genlik taraması sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre en yüksek kayıp ve depo modül değerleri pigmentsiz SA kaplamasında görülmektedir. Demir oksit pigment içermeyen SA Fe kaplamasının en küçük depo ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Kaplama malzemeleri arasından SA Fe:0,015A:0,5CS(0,15ZnE) ve SA Fe:0,0625A:0,5CS(0,15ZnE) birbirine yakın depo modül değerlerine sahipken Fe:0,03A:0,5CS(0,15ZnE) ve Fe:0,125 A:0,5CS(0,15ZnE) üst üste çakışan depo modül değerlerine sahiptir. Kayıp modül değerlerinde ise Şekil

4.108.'deki hibrit pigmentlerin hepsi yakın değerler sergilemektedir. Şekil 4.109'da 0,015A kullanılan Demiroksit-çinkooksit-CS ve demiroksit-CS hibrit pigmentlerinin SA kaplamalarındaki dalga boyu taraması sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre SA kaplama malzemelerinin hepsi elastik ağırlıklı viskoelastik özellik sergilemektedir. Yani depo modülü lineer viskoelastik bölgede kayıp modülünden büyüktür. Demiroksit pigment içermeyen SA kaplması en büyük depo modülünü verirken en düşük depo ve kayıp modülü işlem görmemiş demiroksit pigmnet içeren SA Fe kaplamasında görülmektedir. Şekil 4.109'daki genlik taraması sonuçlarına göre en küçük A kullanım oranı olan 0,015A'lı hibrit pigmentler olan Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE) ve Fe:0,015A:0,5CS kullanılan SA kaplamaları SA kplamasından sonra en büyük depo modülü değerleri verir iken ZnE miktarı arttıkça depo modülü değerleri düşmektedir.

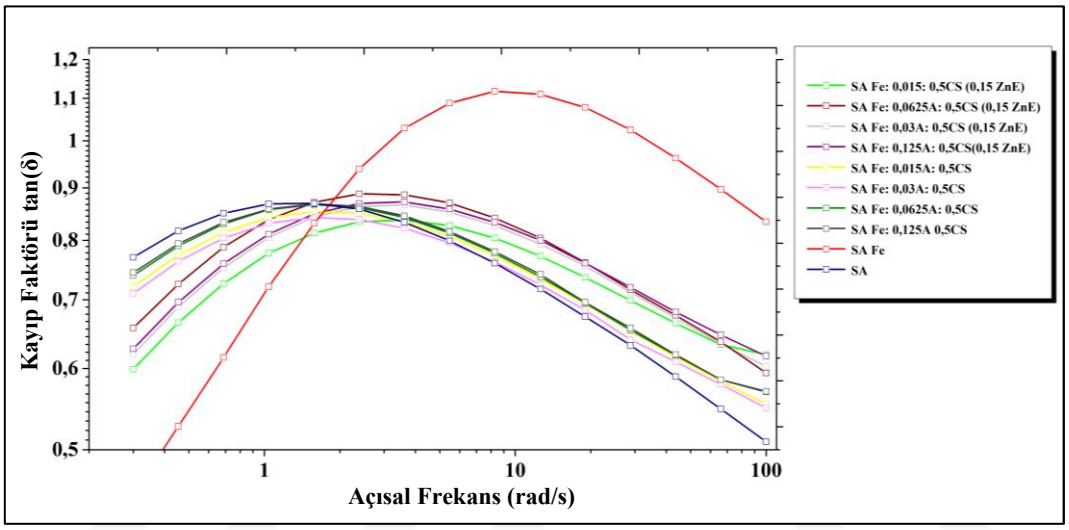


Şekil 4.108.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçları-2



Şekil 4.109.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçları-3

Şekil 4.110.'da SA kaplamalara ait frekans taraması sonucu elde edilen kayıp faktörü sonuçları bulunmaktadır. Bu sonuçlara göre işlem görmemiş demioksit pigment içeren SA Fe kaplaması hibrit pigment içeren diğer SA kaplamlarına göre yüksek frekansdan düşük frekansa doğru giderken daha küçük kayıp faktörü değeri sağlamaktadır. Yani demiroksit-çinko oksit-CS içeren hibrit pigmentler kaplamalar Şekil 4.106.'daki kayıp faktörü sonuçlarına göre PU kaplama içinde daha stabil ve askıda kalmaya yatkın iken SA kaplamalarında çökmeye, sedimentasyona daha yatkın oldukları görülmektedir.

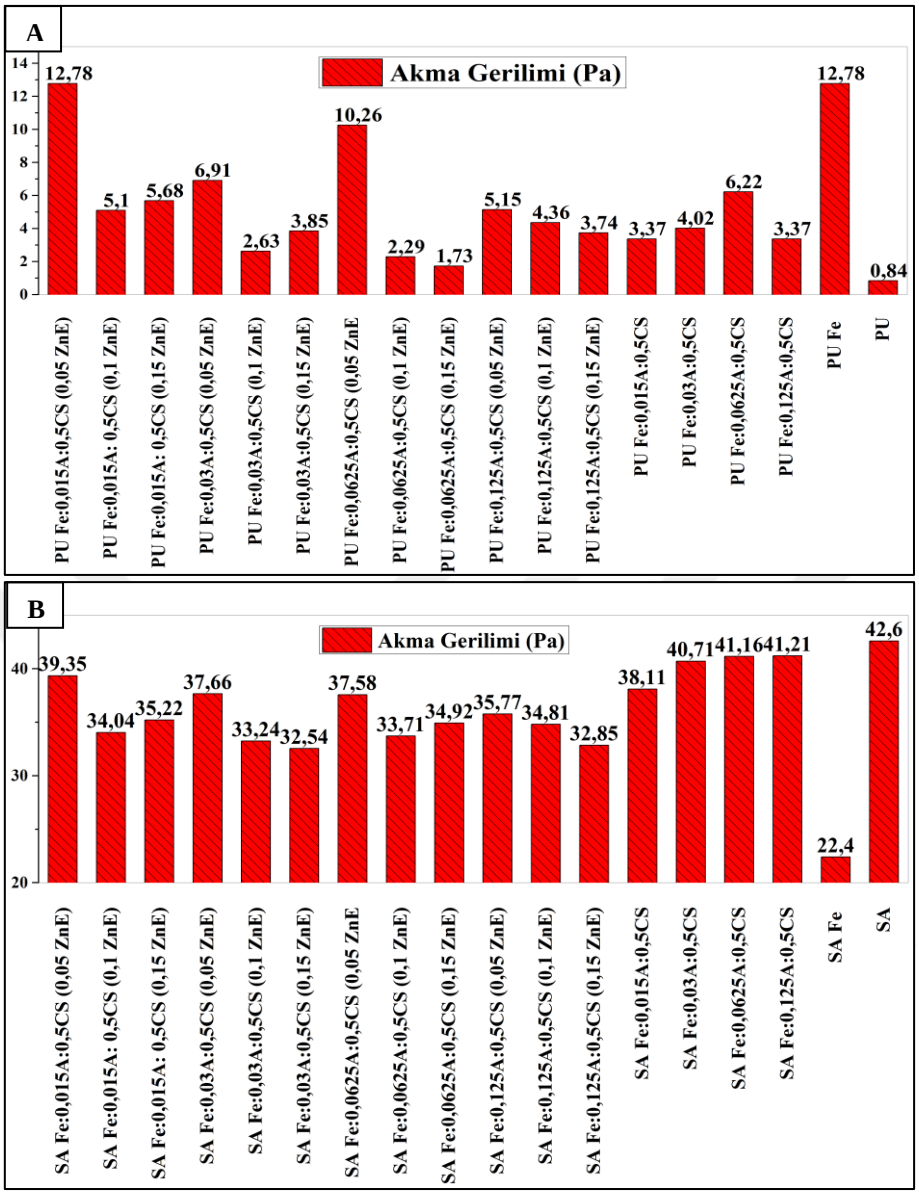


Şekil 4.110.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlerin kayıp faktörü tan(δ)

Şekil 4.111'de Tez çalışmasının üçüncü aşamasında sentezlenen demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerinin kullanıldığı SA ve PU kaplamalarının genlik taraması sonucunda belirlenen akma gerilimi değerleri verilmiştir. Şekil 4.111(A)'daki sonuçlara göre PU kaplamalarda demiroksit pigment içermeyen PU kaplaması en düşük akma gerilimine sahiptir. İşlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU Fe kaplamasının akma gerilimi demir oksit pigment kulanımı ile 0,843 Pa'dan 2,69 Pa çıkmaktadır. Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE) hibrit pigmenti hariç geliştirilen hibrit pigmentlerin PU kaplamalarının akma geriliminin düşmesine sebep olmaktadır. Yine akma gerlimi sonuçlarına göre PU kaplamalarında aynı miktarda A içeren demiroksit-CS hibrit pigmentleri ile demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerinin ZnE miktarı arttıkça akma gerilimi düşmektedir. Bu duruma istisna en az miktarlarda A kullanılan Fe:0,015A:0,5CS ve Fe:0,03A:0,5CS pigmentleridir. Şekil 4.111(A) demiroksit-CS hibrit pigmentleri ile demiroksit-çinkooksit- CS hibrit pigmentleri karşılaştırılacak olur

ise ZnE kullanımı ile demiroksit-çinkooksit- CS hibrit pigmentlerinin akma gerilimleri demiroksit-CS hibrit pigmentlerinden büyük olduğu görülmektedir. Yani hibrit pigmentlerde ZnE kullanımı PU kaplamalarının akma gerilimi arttırmaktadır. Aynı miktarda amino silan hibrit pigmentlerde ise ZnE miktarındaki artışın akma gerilmi düşürdüğü görülmektedir. Bu durumun sebebi hibrit pigmentler üretilirken ZnE ve CS'nin aynı anda amino silanlanmış demir oksit pigmnet ile karıştırılıyor olmasından kaynaklanıyor olabilir. Demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerinin üretiminin bu aşamasında seçici amino silanlamış demiroksit pigment seçici bir şekilde epoksi silanlanmış çinkooksit ve CS ile etkileşime giriyor olabilir. Bu duruma ise Tablo 4.11.'de verilen amino silanlanmış demir oksit pigmentlerin zeta potansiyelleri sebep olmuş olabilir.

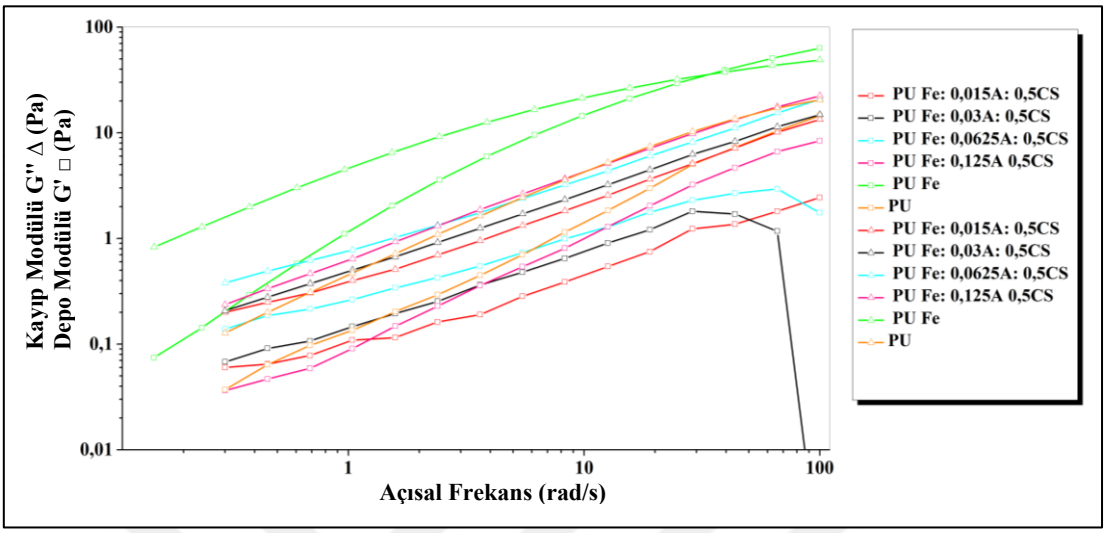
Şekil 4.111. (B)'de SA kaplamalarına ait akma gerilimi sonuçları verilmektedir. PU kaplamalarından farklı olarak SA kaplamasında kullanılan işlem görmemiş demiroksit pigment bulunan SA Fe'nin akma noktası değeri 42,6 Pa'dan 22,4 Pa'a düşmektedir. SA kaplamalarında aynı miktarda amino silan Demiroksit- CS hibrit pigmentlerinin ZnE kullanılması ile oluşturulan demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerinin akma gerilimi artmaktadır. Bu durum PU kaplamarına göre tezatlık teşkil etmektedir. PU kaplamalarında hibrit pigmentlerde ZnE kullanımı akma gerilimini düşürürken SA kaplamlarında arttırmaktadır. Şekil 4.111. (B)'de SA kaplamalarında kullanılan demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerinin ZnE kullanım miktarı arttıkça genel olarak akma gerilimi değerlerinin düştüğü görülmektedir. Hem SA hem de PU kaplmalarda en büyük akma gerilimleri 0,05 ZnE kullanım oranlarında görülmektedir. Şekil 4.112.'de değişen oranlarda A kullanılan demiroksit-CS hibrit pigmentlerinin PU kaplamalarında gerçekleştirilen frekans taraması sonuçları verilmektedir. İşlememiş demiroksit pigment içeren PU Fe kaplamasının depo ve kayıp modüleri frekans küçüldükçe azalmakta ve ayrışmaktadır. Bu durum PU Fe kaplamasının zaman içinde demiroksit pigmentlerin sedimentasyona uğrayacağını göstermektedir. Tez çalışmasının ilk aşmasında yine demiroksit-CS hibrit pigmentleri ama çalışma sırasında daha yüksek oranda A kullanılmıştı. Şekil 4.13.'de verilen PU kaplamlara ait frekans taramasında PU Fe (PU Fe-%3) kaplaması baz alınarak Şekil 4.112. değerlendirilirse A miktarlarındaki azalma belirgin bir şekilde depo ve kayıp modüllerinin azalmasına sebep olmuştur.



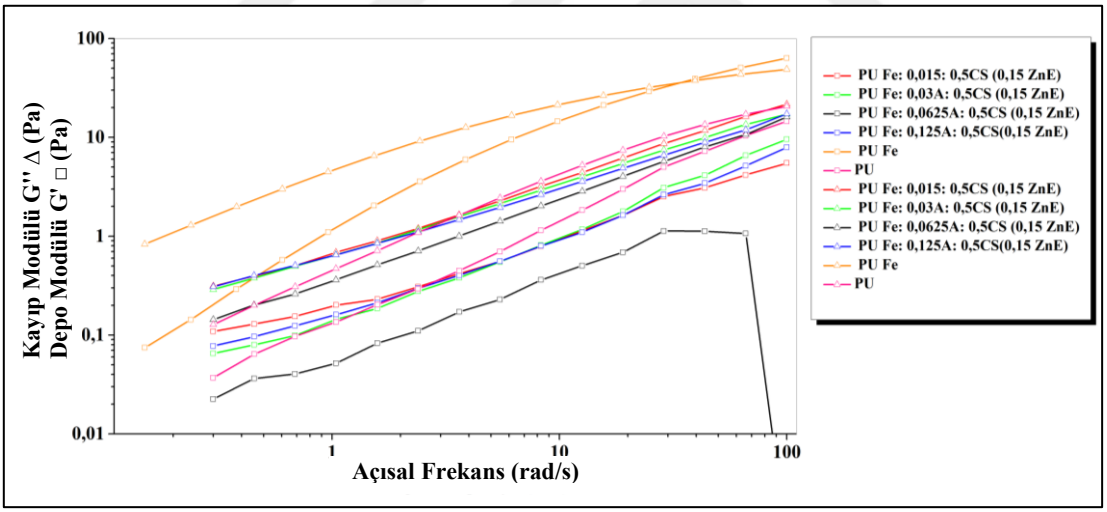
Şekil 4.111. Demiroksit-kolloidal silika kullanılan PU (A) ve SA (B) kaplamlarına ait Akma Gerilimi sonuçları

Şekil 4.113.'de PU kaplamalarında değişen oranlarda A ve eşit oranlarda ZnE kullanılan demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerine ait frekans taraması sonuçları verilmektedir.Frekans azaldıkça işlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU Fe kaplamasının kayıp ve depo modülleri hibrit pigmentlere göre artan oranda ayrışmakta ve azalmaktadır. Şekil 4.113.'deki hibrit pigmentlerde ise frekans azaldıkça kayıp ve depo modülleri arasında giderek artan bir ayrışma gözlenmemekte ve depo modülünü düşük frekanslarda azalması azalmaktadır. Yani hibrit pigmentlerin depo modülleri

işlem görmemiş Fe pigmentine göre kaplama içinde askıda kalmaya daha uygun davranış sergilemektedir.



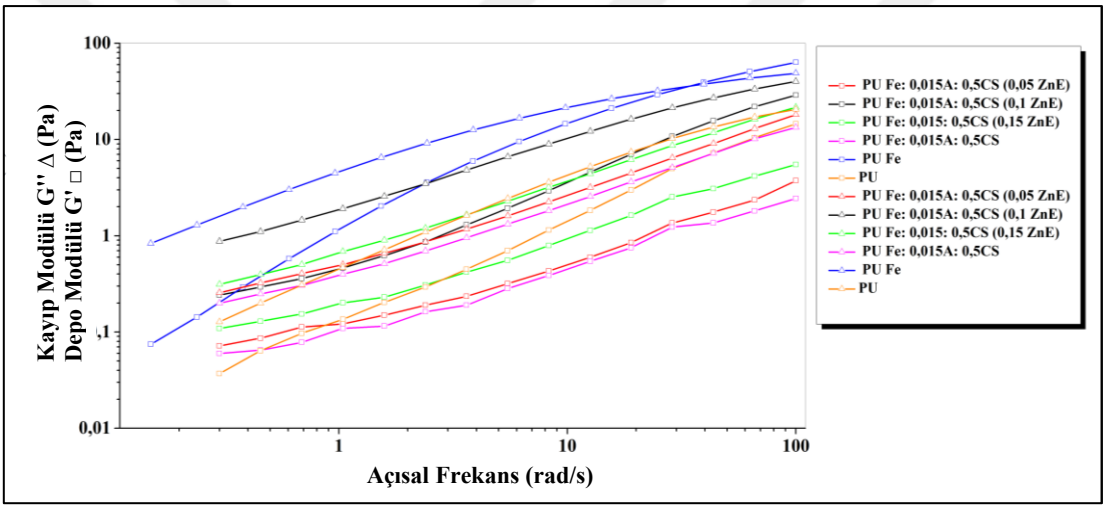
Şekil 4.112. PU Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans Taraması sonuçları-1



Şekil 4.113.PU Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-2

Şekil 4.114.'de 0,015A kullanılan değişen oranlarda ZnE içeren ve içermeyen demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlere ait sonuçlar verilmektedir. ZnE içermeyen PU Fe:0,015A:0,5CS kaplamasına ait frekans taraması sonuçları hibrit pigmentler arasında en düşük kayıp modülü değerleri vermektedir. Şekil 4.113.de değişen oranlarda A ve eşit oranlarda ZnE kullanılan demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerine ait frekans taraması sonuçlarındaki gibi en düşük A oranı olan 0,015A'da ve diğer ZnE

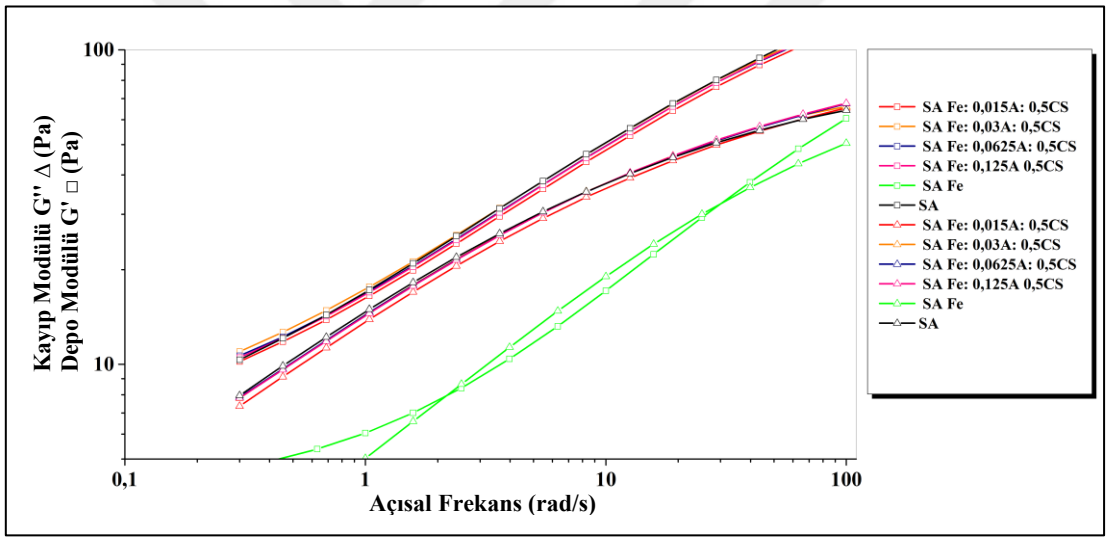
oranlarında da depo ve kayıp modülü arasındaki fark PU Fe'nin aksine frekans azaldıkça artmamaktadır. Tablo 4.83.'de verilen yağ adsorbsiyonu sonuçlarına göre Fe:0,015A:0,5CS(0,1 ZnE) pigmenti 0,015A içren hibrit pigmentler arasında en büyük yağ adsorsiyon değerine sahip olan hibrit pigmentir. Şekil 4.114.'deki Fe:0,015A:0,5CS(0,1 ZnE) hibrit pigmenti kullanılan PU kaplamasına ait sonuçlarda depo ve kayıp modül değerleri diğer hibrit pigmentlerin sahip olduğu kayıp ve depo modüllerinde daha büyük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.11.'de verilen zeta potansiyeli sonuçlarına göre Fe:0,015A:0,5CS(0,1 ZnE) hibrit pigmenti yine diğer 0,015A içeren hibrit pigmentlere göre en küçük zeta potansiyeli değerine (-16,1 mV) sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.114.PU Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans Taraması sonuçları-3

Şekil 4.115'de demiroksit-CS hibrit pigmentleri kullanılan SA kaplamalarına ait frekans taraması sonuçları verilemektedir. Bu sonuçlara göre SA kaplamalarda kullanılan demiroksit-CS hibrit pigmentler yakın işlem görmemiş demiroksit pigment içeren SA Fe numunesine göre daha büyük değerlerde depo ve kayıp modülü vermektedirler. Hatta tez çalışmasının ile aşamasında gerçekleştirirlen demiroksit–CS hibrti pigmentlerinden bile daha büyük depo ve kayıp modül değerlerine sahiptir. Bu durum azalan A miktarı ve buna bağlı olarak değişen Tablo 4.2. ve Tablo 4.11.'deki zeta potansiyeli sonuçları ile ilgili olabilir. İlk aşama geliştirilen ve pozitif yüklü olan demiroksit-CS hibrit pigmentleri azaltılan A miktarı ile negatif yüklü olmaktadırlar. Bu durumun etkisiyle SA kaplamalarında kullanılan hibrit pigmetlerin depo ve kayıp modülleri değişmiş

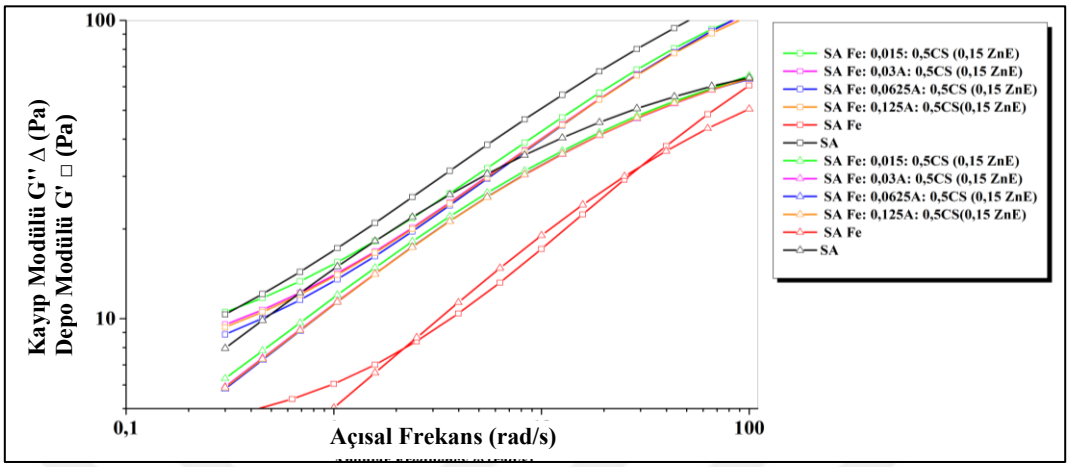
olabilir. İşlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA Fe kaplamasında bulunan demir oksit pigmnetlerin viskoelastik açıdan giderek düşen frekans değerlerinde göstermiş olduğu depo ve kayıp modül değerleri Şekil 4.115.'de bulunan hibrit pigmentlere göre kaplama içinde daha az askıda kalma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Tez çalışmasının ilk aşamasında geliştirilen demiroksit- CS hibrit pigmnetlerinde farklı olarak azaltılan A miktarı ve negatife dönen zeta potansiyelinin etkisi ile tez çalışmasını üçüncü aşamasında geliştrilen demiroksit–CS hibrit pigmentleri SA kaplamaları içinde askıda kalmaya daha yatkın oldukları görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.115.'deki sonuçlara göre tez çalışmasının bu aşamasında geliştirilen hibrit pigmentlerinde kullanılan A miktarındaki azaltılma ve oran olarak daha önceki çalışmalara göre yakın olmaları nedeniyle depo ve kayıp modülü değerleri birbirine oldukça yakın çıkmaktadır.



Şekil 4.115. SA Kaplamalarında demiroksit- kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-1

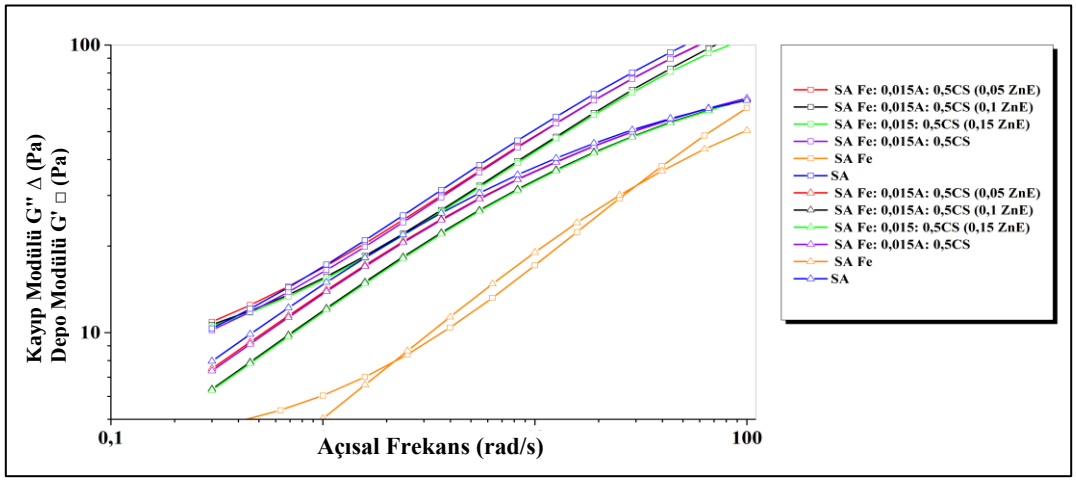
Şekil 4.116.'da SA kaplamalarında kullanılan değişen oranlardaki A miktarı ve sabit orandaki ZnE miktarına göre frekans taraması sonuçları verilmektedir. SA kaplamalarda kullanılan demiroksit-çnkooksit-CS hibrit pigmentler ile A miktarındaki azalma düşük frekanslara doğru depo modülü değerlerinin artırdığı görülmektedir. Demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentleri içieren SA kaplamalar işlem görmemiş demiroksit içeren SA Fe'den daha büyük depo ve kayıp modülü değerlerine sahiptir. SA Fe kaplamasından farklı olarak hibrit pigmentlerde frekans taraması boyunca depo modülü

kayıp modülünden büyük çıkmaktadır. Hibrit pigmentli SA kaplamalar viskoelastik davranış bakımından elastisite davranışı ağır basmaktadır.



Şekil 4.116. SA Kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-2

Şekil 4.117'deki 0,015A frekans taramsı sonuçlarına göre SA kaplamarında kullanılan demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmetleri işlem görmemiş demiroksit pigment bulunan SA Fe kaplamasına göre hem yüksek hem de düşük frekans değerlerinde küçük depo ve kayıp modülü değerleri vermekte ve frekans düştükçe depo ve kayıp modülü değerleri paralel gitmeyerek bir noktada kesişmektedirler. Bu durum SA Fe kaplamasını reolojik açıdan stabil olmadığını ve pigmentin sedimentasyunona SA kaplamalarda kullnılan demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigmentlerine göre daha yatkın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.117.SA kaplamalarında demiroksit-kolloidal silika hibrit pigmentlerin frekans taraması sonuçları-3

4.3.8.Renk Değerleri Ölçümü

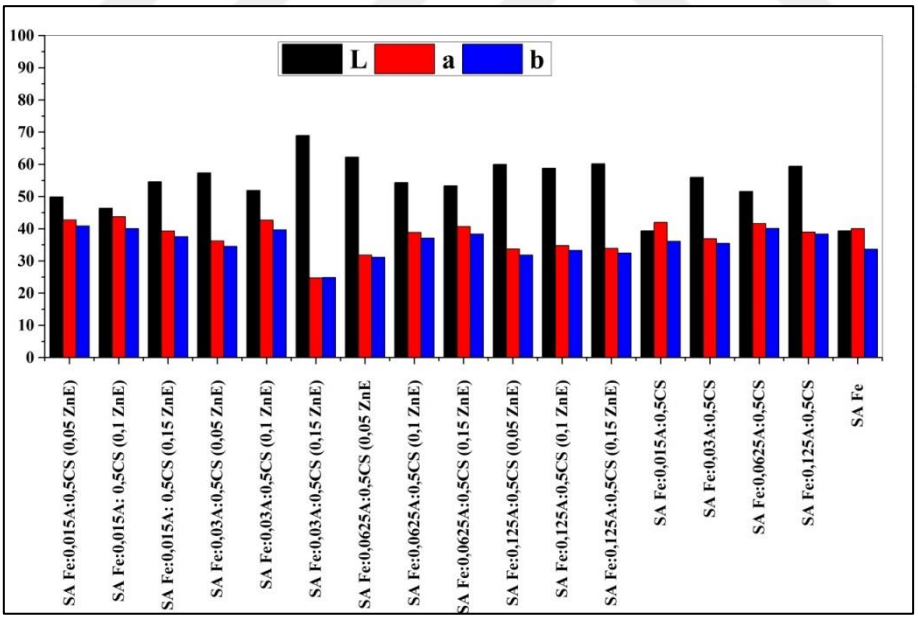
Şekil 4.118. ve Şekil 4.120.'de PU ve SA kaplamalarında CIELAB renk koordinat sistemi L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı grafikleri verilmiştir. SA kaplamalarına ait renk ölçümü sonuçları Tablo 4.13'te görülmektedir. L değeri rengin siyahlığı ya da beyazlığını ifade eder (0: Siyah, 100: Beyaz), a değeri rengin kırmızılık ve yeşilliğini ifade eder (-60: Yeşil, +60: Kırmızı), b değeri ise rengin sarılık ve maviliğini ifade eder (-60: Mavi, +60: Sarı). Şekil 2.10.'da gösterilen CIE L*a*b* renk sistemine göre a ve b değerindeki artış kırmızı ve sarı renk şiddetinin artığı anlamına gelmektedir. Boya formülasyonlarında beyaz pigment olan çinko oksit miktarı arttıkça renklerin beyazlığı ifade eden L değerleri artmakta olduğu Şekil 4.118.'de görülmektedir.

Tablo 4.13. SA Kaplamlarında demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigment renk ölçümü sonuçları

Numune	L	a	b
SA Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE)	49,86	42,75	40,84
SA Fe:0,015A: 0,5CS (0,1 ZnE)	46,38	43,74	40,07
SA Fe:0,015A: 0,5CS (0,15 ZnE)	54,59	39,31	37,51
SA Fe:0,03A:0,5CS (0,05 ZnE)	57,37	36,24	34,54
SA Fe:0,03A:0,5CS (0,1 ZnE)	51,88	42,65	39,69
SA Fe:0,03A:0,5CS (0,15 ZnE)	68,98	24,76	24,84
SA Fe:0,0625A:0,5CS (0,05 ZnE	62,24	31,80	31,11
SA Fe:0,0625A:0,5CS (0,1 ZnE)	54,34	38,84	37,08
SA Fe:0,0625A:0,5CS (0,15 ZnE)	53,36	40,69	38,32
SA Fe:0,125A:0,5CS (0,05 ZnE)	59,99	33,73	31,85
SA Fe:0,125A:0,5CS (0,1 ZnE)	58,82	34,80	33,25
SA Fe:0,125A:0,5CS (0,15 ZnE)	60,20	33,92	32,42
SA Fe:0,015A:0,5CS	39,34	41,96	36,10
SA Fe:0,03A:0,5CS	55,96	36,90	35,44
SA Fe:0,0625A:0,5CS	51,57	41,60	40,12
SA Fe:0,125A:0,5CS	59,43	39,00	38,36
SA Fe	39,36	40,03	33,65

Yüksek miktarda A içeren hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA Fe:0,125A:0,5CS (0,05 ZnE), SA Fe:0,125A:0,5CS (0,1 ZnE) ve SA Fe. 0,125A. 0,5CS (0,15 ZnE) kaplamalarda a değeri yani kırmızı yöndeki renk şiddeti ve b değeri yani sarı yöndeki renk şiddeti azalmıştır. Diğer numunelere göre önemli ölçüde azalmıştır. İşlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe en küçük L değeri olan 36,36 değerine sahip olduğu ve a değerinin ise 40,03 olduğu görülmektedir. Kırmızı rengi ifade eden ve

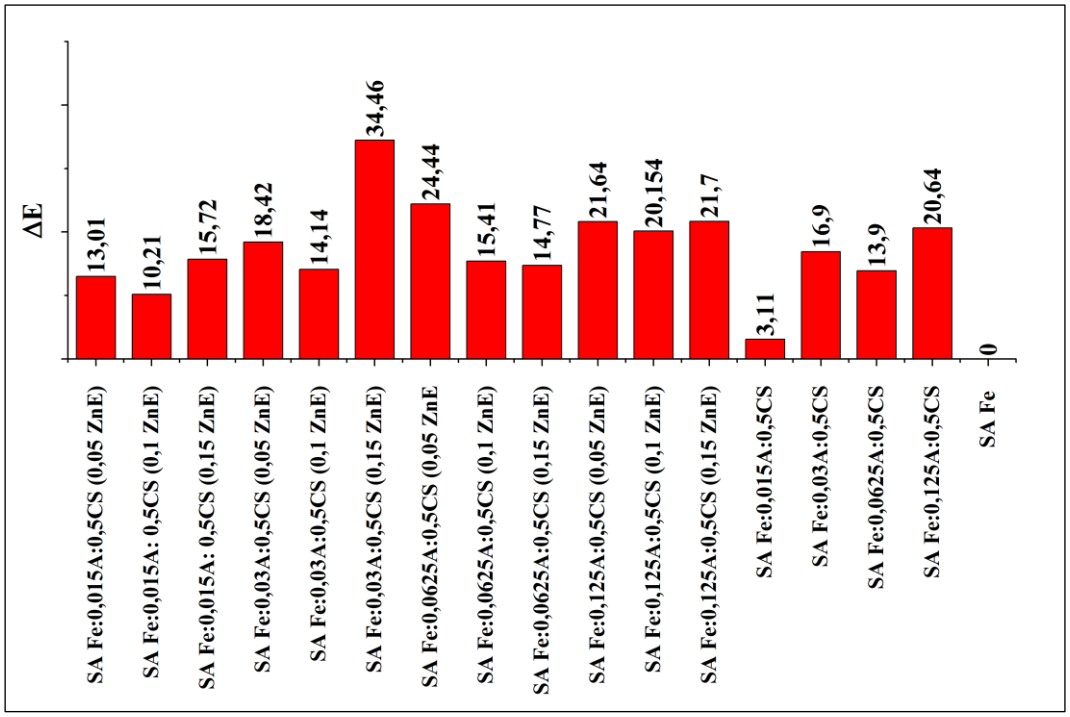
SA-Fe'nin a değerinden büyük olan a değerine demir okit-çinko oksit-CS hibrit pigmentler büyükten küçüğe şu şekilde sıralanmaktadır: SA Fe:0,015A: 0,5CS (0,1 ZnE) (43,74); SA Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE) (42,75); SA Fe:0,03A:0,5CS (0,1 ZnE) (42,65). Yine işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe kaplamasın sahip olduğ a değerinde daha büyük a değerine sahip olan demir oksit-CS hibrit pigmentleri şu şekilde sıralanmaktadır: SA Fe:0,015A:0,5CS (41,96); SA Fe:0,0625A:0,5CS (41,60). İki hibrti pigment türünde de SA kaplamalarında kırmızı rengi gösteren a değeri düşük oranda A içeren hibrit pigmentlerde daha büyük değer almaktadır. Şekil 4.118.'de SA kaplamalarda A oranı 0,0625A olan hibrit demir oksit pigmentleri hariç bütün demir oksit-çinko oksit-CS içeren hibrit pigmentlerinde ZnE oranı artıkça kırmızı ve sarı rengi ifade eden a ve b değerleri azalırken, beyaz rengi ifade eden L değerinin arttığı görülmektedir. Demir oksit-CS içeren hibrit pigmentlerde ise en düşük oranda A içeren Fe:0,015A:0,5CS hibrit pigmenti SA kaplamasında işlem görmemiş demiroksit pigment içeren SA-Fe kaplamasına en yakın L, a ve b değerleri verirken, A miktarındaki artışın özellikle beyaz rengi ifade eden L değerini arttıdığı görülmektedir.



Şekil 4.118.SA Kaplamalarda hibrit pigmentlerin L, a, b değerlerinin karşılaştırması

Şekil 4.119'da SA kaplamlarınına ait işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe kaplaması baz alınarak hesaplanan ΔE değerleri verilmektedir. Bu sonuçlara göre demir oksit-çinko oksit-CS ve demiroksit-CS hibrit pigmentlerinde en küçük ΔE değerleri SA Fe:0,015A:0,5CS(0,05 ZnE), SA Fe:0,015A:0,5CS(0,1 ZnE) ve SA

Fe:0,015A:0,5CS'de görülmektedir. En büyük ΔE değerleri ise Fe:0,125A:0,5CS(0,05 ZnE); Fe:0,125A:0,5CS(0,1 ZnE); Fe:0,125A:0,5CS(0,15 ZnE) ve Fe:0,125A:0,5CS hibrit pigmentlerinde görülmektedir. Şekil 4.119.'deki sonuçlar inclendiğinde SA kaplamalarında 0,03A değerine sahip kaplamalarda yüksek ΔE değeri gözlenmiştir.



Şekil 4.119.SA Kaplamalarına ait Delta E değerleri

PU kaplamalarına ait renk ölçümü sonuçları Tablo 4.14'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre Tablo 4.13'te SA kaplamalarda görülen L değerindeki artış PU kaplamalarında da görülmektedir. İşlem görmemiş demiroksit pigment içeren PU-Fe kaplamasının kırmızı rengi belirten a değerin ve sarı rengi ifade eden b değeri SA-Fe'den daha düşük değerlerde olmaktadır. Bu durum işlem görmeyen demir oksit pigmentin SA kaplamasında PU kaplmasına göre daha şiddetli renk verdiğini göstermektedir. Renk şiddetinin büyük olması pigmentlerin SA kaplaması içinde daha iyi dağıldığını gösteren bir etken değildir. SA kaplamalarında beyaz rengi ifade eden L değeride PU kaplamalarına göre yüksektir. Bu değerin artışı ZnE miktarından kaynaklanıyor olabileceği gibi kaplama uygulamasının renk kartlarının renginden de kaynaklanmaktadır. Bu durmu en iyi gösteren veri Şekil 4.122. ve Şekil 4.123.'de verilmiş olan opaklık değeri sonuçlarıdır. Opaklık verisi sonuçlarına göre PU kaplamalarında hem işlem görmemiş demiroksit pigment hem diğer hibrit pigmentlerin

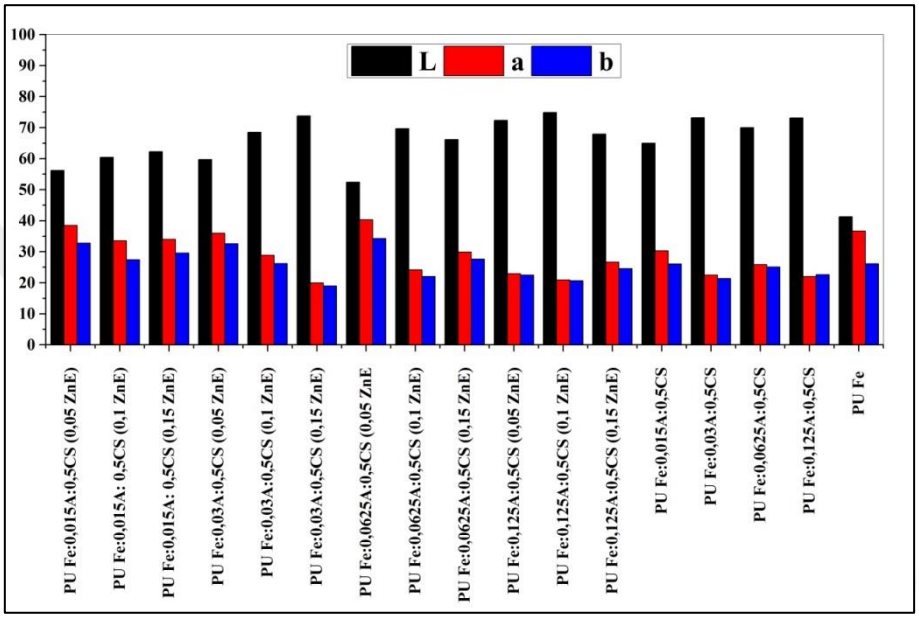
tümü SA kaplamalara göre daha yüksek örtücülüklere sahiptir. Yani içinde bulundukları bağlayıcı matrisi içinde PU'da pigmentler daha iyi dağılmıştır.

Tablo 4.14. PU Kaplamalrında demiroksit-çinkooksit-CS hibrit pigment Renk ölçümü sonuçları

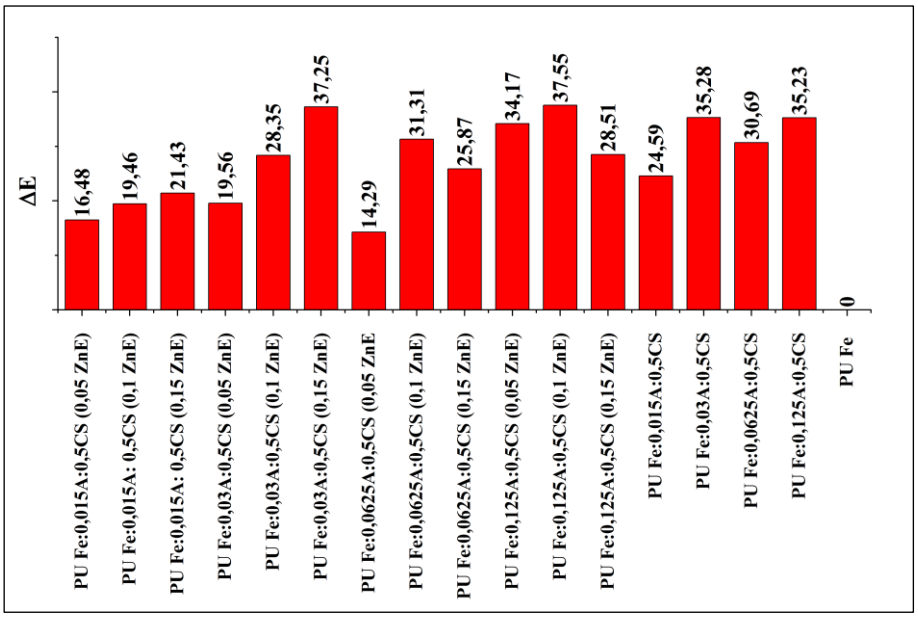
Numune	L	a	b
PU Fe:0,015A:0,5CS (0,05 ZnE)	56,22	38,51	32,79
PU Fe:0,015A: 0,5CS (0,1 ZnE)	60,43	33,56	27,45
PU Fe:0,015A: 0,5CS (0,15 ZnE)	62,25	34,02	29,6
PU Fe:0,03A:0,5CS (0,05 ZnE)	59,72	35,96	32,56
PU Fe:0,03A:0,5CS (0,1 ZnE)	68,52	28,87	26,18
PU Fe:0,03A:0,5CS (0,15 ZnE)	73,76	19,91	18,96
PU Fe:0,0625A:0,5CS (0,05 ZnE	52,43	40,29	34,27
PU Fe:0,0625A:0,5CS (0,1 ZnE)	69,69	24,18	22,02
PU Fe:0,0625A:0,5CS (0,15 ZnE)	66,19	29,91	27,63
PU Fe:0,125A:0,5CS (0,05 ZnE)	72,35	22,94	22,46
PU Fe:0,125A:0,5CS (0,1 ZnE)	74,91	20,89	20,67
PU Fe:0,125A:0,5CS (0,15 ZnE)	67,92	26,67	24,57
PU Fe:0,015A:0,5CS	65,01	30,28	26,05
PU Fe:0,03A:0,5CS	73,21	22,47	21,36
PU Fe:0,0625A:0,5CS	69,98	25,89	25,07
PU Fe:0,125A:0,5CS	73,1	22	22,59
PU Fe	41,26	36,66	26,12

Şekil 4.120'de grafikleştirilen renk değerlerine göre PU kaplamalarında ZnE oranındaki artış bütün A oranlarında kırmızı ve sarı rengi ifade eden a ve b değerlerini düşürürken L değerini arttırmakta olduğu görülmektedir. PU kaplamalarında hibrit pigmentlerdeki ZnE oranındaki artışın renk ölçüm sonuçlarından olan L değerinde hem de Şekil 4.123.'de verilen opaklık sonuçlarında da artışa sebep olduğu görülmektedir. Bu durumun, PU kaplamalarında ZnE oranındaki artıştan kaynaklanan beyaz rengi ifade eden L değerindeki artışın, doğrudan kullanılan çinko oksit pigmentten kaynaklandığı söylenilebilir. Şekil 4.120.'de verilen renk ölçümü sonuçlarına göre demir oksit-CS hibrit pigmentlerinde A oranındaki artışa bağlı olarak renk değerleri a ve b'de azalma görülmektedir. Bu duruma, demir oksit pigment yüzeyinde artan silandan kaynaklı hem de CS kaynaklı SiO_2 sebep oluyor olabilir. Şekil 4.121'de PU kaplamlarınına ait işlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU-Fe kaplaması baz alınarak hesaplanan ΔE değerleri verilmektedir. PU kaplamalarının ΔE değerlerini SA kaplamalarındaki ΔE değerlerinden daha büyük renk farkları ifade etmektedir. Amino silan oranı A'nın en küçük olduğu 0,015A kullanılan hem demir oksit-CS hibrit pigmentlerinde hem de

demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinde PU-Fe ile daha küçük renk farklarını ifade eden ΔE değerleri elde eilmiştir. Şekil 4.121.'de hibrit pigmentlerde ZnE kullanım oranındaki artış aynı zaman A kullanım oranındaki artış gibi ΔE değerlerini artırmakta olduğu aynı oranda A kullanılan hibrit pigmentlerde açık bir şekilde görülmektedir. Hibrit pigmentlerde kullanılan hem A oranı hem de ZnE oranı ΔE değerini etkilemektedir.



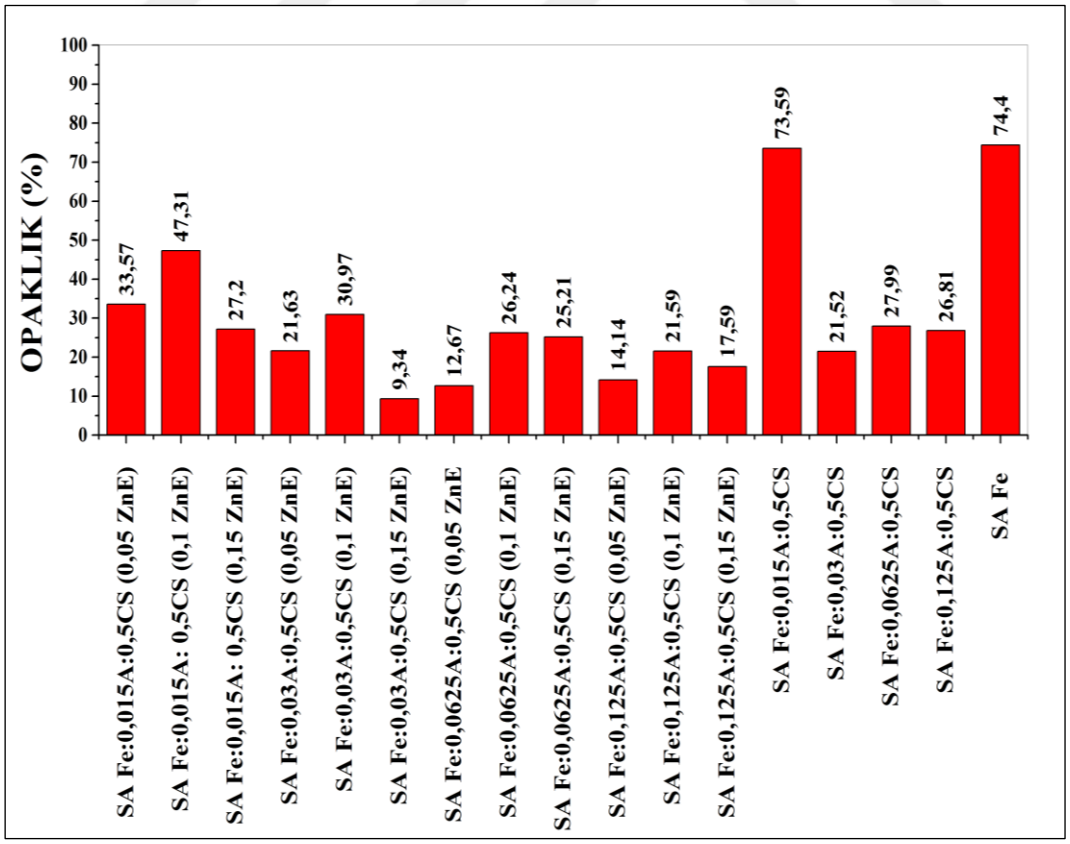
Şekil 4.120.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlerin grafikleştirilmiş CIELAB renk koordinat sistemi L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı tablosu



Şekil 4.121.PU Kaplamlarına ait Delta E değerleri

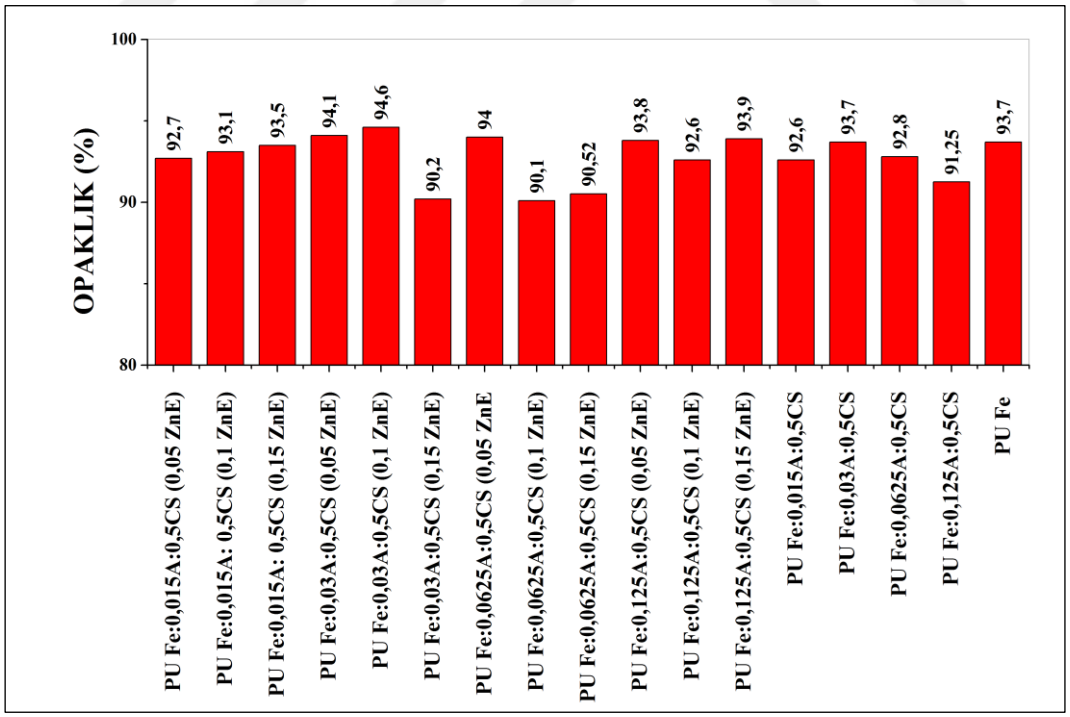
4.3.9.Opaklık Ölçümü

SA ve PU kaplamalarına ait yüzde opaklık sonuçları Şekil 4.122. ve Şekil 4.123.'de verilmiştir. Tez çalışmasının birinci ve ikinci aşamasında olduğu gibi bu aşamasında da geliştirilen hibrit pigmentlerin kullanıldığı PU kaplamalarında, SA kaplamalarına göre daha yüksek opaklık değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.122. SA kaplamalarında opaklık sonuçlarına göre işlem görmemiş demir oksit pigment içeren SA-Fe kaplaması en yüksek opaklık değerine sahiptir. Demiroksit-CS hibrit pigmentlerde A ve CS kullanımı SA kaplamalarında opaklığı azalmıştır. En az oranda A kullanımı olan ve Tablo 4.12.'deki XPS analizlerine göre demiroksit pigment yüzeyinde amino grubu tespit edilemeyen Fe:0,015A hariç bütün örneklerde opaklıklarda düşüş gözlenmiştir. Benzer şekilde demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigment kullanılan SA kaplamalarında opaklık azalmaktadır. Benzer şekilde, aynı A kullanım oranına sahip demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinde 0,1 ZnE kullanılan hibrit pigmentlerdeki opaklıklarda 0,5 ZnE kullanılan hibrit pigmentlere göre artış gözlenirken ZnE oranının daha da arttığı 0,15ZnE'lerde opaklıkda azalma ya da artmama gözlenmemiştir.



Şekil 4.122.SA Kaplamalarında hibrit pigmentlere ait opaklık değerleri

Şekil 4.123. PU kaplamalarında opaklık sonuçlarına göre PU kaplamlarında kullanılan bütün demir oksit pigmentler, SA kaplamalarında kullanılan demir oksit pigmentlere göre daha büyük opaklık değerlerine sahiptir. PU kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlerde işlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU-Fe kaplamasına göre opaklık değerlerinde yakın sonuçlar elde edilmiştir. SA kaplamalarındaki opaklık değerlerinin aksine, PU kaplamlarındaki opaklık değerlerindeki en büyük fark %4,4 mertebesindedir. Şekil 4.123. PU kaplamalarında opaklık sonuçlarına göre hem demiroksit-CS hibrit pigmentlerinde hem de demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinde opaklık değeri 0,03A kullanılan hibrit pigmente kadar artış sergilemekte kullanım oranı arttıkça opaklık değerinde artış gözlenmektedir. Opaklık değeri %100'den fazla olamaz ve işlem görmemiş demiroksit pigment içeren PU-Fe kaplamasının opaklık değeri %93,7 ile opaklık açısından büyük değere sahiptir. Hibrit pigmentlerde %93,7 opaklık değerine yakın değerler elde ediliyor olması ve opaklık değerinin büyük ölçüde azalmıyor olması, PU kaplama matrisinde hem demir oksit-CS hem de demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinin SA kaplamalarını aksine daha iyi dağılabildiğini gösteren bir sonuçtur.



Şekil 4.123.PU Kaplamalarında hibrit pigmentlere ait opaklık değerleri

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tezi çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk bölümde, demir oksit pigmentin A ile modifiye edilerek CS ile hibrit pigment oluşturuldu. Silanlama için uygun oranlar ve koşullar belirlendi. Silanlanmış pigmentler analiz edildi ve hibrit pigmentler sentezlendi. Bu hibrit pigmentlerle kaplama karışımları hazırlandı ve reolojik davranışları incelendi. İkinci bölümde, demir oksit pigmentin A ile modifiyesi sonrası epoksi silanlanmış çinko oksit ile hibrit pigment oluşturuldu. Pigmentler analiz edildi ve kaplama karışımları hazırlandı. Hibrit pigmentlerin etkisi reolojik analizlerle incelendi. Çinko oksit nano parçacıkların UV etkileri de araştırıldı. Üçüncü bölümde, demir oksit, çinko oksit ve CS kullanılarak hibrit pigment sentezlendi. Pigmentler analiz edildi ve kaplama karışımları oluşturuldu. Hibrit pigmentlerin reolojik özellikleri incelendi ve diğer aşamalarla karşılaştırıldı. Farklı bağlayıcılar kullanılan kaplama formülasyonları da değerlendirildi. Bu çalışmada sentezlenen hibrit pigmentler ve kaplama karışımları araştırıldı ve farklı aşamalardaki etkileri incelendi.

Tez çalışmasının ilk aşaması olan demir oksit pigment ve CS hibrit pigmentler için şu tespitler yapılmıştır: A ve A/CS ile işlenmiş demir oksit pigmentlerinin FTIR ve XPS analizleri yapıldı. FTIR sonuçları, demir oksit pigmentinin özelliklerini ortaya çıkardı. XPS analizi ise Fe, C ve S sinyallerini gösterdi. Kükürt sinyali, sentetik demir oksit pigmentinin üretim sürecinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca FTIR sonuçları, silan kullanımının pigmentin özelliklerini değiştirdiğini gösterdi. Silanlama işlemiyle Si-O bağları oluştu ve piklerde değişiklikler gözlendi. Artan silan miktarıyla birlikte geçirgenlik bantlarında artış gözlendi. Ayrıca, işlenmiş pigmentlerde Si-O-Si ve -NH_2 piklerinin ortaya çıktığı görüldü. CS oranı arttıkça -OH pikinin yoğunluğu arttı. -CH_2 pikleri, işlemin başarıyla gerçekleştirildiğini gösterdi. Demir oksit pigmentinin yüzey işlemi öncesi ve sonrasında alınan SEM görüntüleri incelendi. İşlem görmemiş demir oksit pigmentinin yüzeyi heterojen, düzensiz ve pürüzlü olduğunu gösterirken, işlem görmüş demir oksit pigmenti yüzeyi daha düz bir yapıya sahip olduğu görüldü. SEM-EDS analizi sonuçları, XPS ve FTIR analiz sonuçlarıyla uyumlu sonuçlar verdi. Pigment yüzeylerinde atomik yüzde olarak farklılıklar gözlendiği belirlendi.

Pigmentlerin yağ emme özelliklerini belirlemek için ASTM D281-12(2021) standart test yöntemi kullanıldı. İşlem görmüş pigmentlerin yağ emme değerlerinin arttığı

görüldü. XPS analizi incelendiğinde, A işlemi uygulanan demir oksit pigmentlerinde yüzeydeki silikon atomlarının miktarıyla yağ emme değeri arasında bir ilişki olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, CS kaplama işlemi uygulandıktan sonra da pigmentlerin yağ emme değerleri artmıştır. Bu durum, pigment yüzeyindeki silikon atomu miktarıyla doğrudan ilişkilidir. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, CS ile işlenen pigmentlerin yüzey yapısı gözenekli hale gelmekte ve bu da yağın daha fazla yapışabileceği bir yüzey alanı sağlamaktadır. Ayrıca, A bileşeninin demir oksit pigment yüzeyinde bulunması, pigmentin yağla daha uyumlu hale gelmesini ve yüzeyin ıslanabilirliğinin artmasını sağlamaktadır. En yüksek yağ emme değerleri Fe:0.5A:CS ve Fe:0.5A:0.5CS bileşimlerinde elde edilmiştir ve yağ emme değerinde %45'e kadar bir artış sağlanmıştır. Demir oksit pigmentlerinin XPS analizi yapılarak, A ile işlenmiş ve yüzey işlemi uygulanmamış pigmentler arasındaki arayüz bağlanma modu doğrulandı. Analiz sonuçları, işlenmemiş demir oksit pigmentinin yüzeyinde azot ve silikon içeriği olmadığını gösterdi. İşlenmiş pigmentin yüzeyinde ise azot, karbon ve silikon tespit edildi. Ayrıca, A ile işlenmiş pigmentin yüzeyinde oksijen ve demir miktarında azalma görüldü. XPS sonuçları, A ve CS işlemi ile pigment yüzeyindeki bağlanmanın başarıyla gerçekleştiğini doğruladı. CS ile kaplanan pigment yüzeyinde ise oksijen ve silikon miktarında artış gözlendi. Bu çalışma, demir oksit pigmentlerinin yüzey işlemi ve kaplanmasıyla bağlantılı kimyasal değişiklikleri ortaya koydu.

SA ve PU kaplamalarda kullanılan işlenmiş demir oksit pigmentlerine karşı işlenmemiş demir oksit pigmentiyle reolojik ölçümler yapıldı. Reolojik ölçümler, kaplamaların depolama stabilitesi ve pigment çökelmesi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kullanıldı. İşlenmiş demir oksit pigmentlerinin reolojik ölçümleri incelendi ve işlenmiş pigmentlerin kaplamaların depolama stabilitesini artırdığı gözlendi. İşlenmiş pigmentlerin kullanılması, kaplamaların yüzeyde daha iyi yayılmasını sağladı. SA kaplamalarında $\tau 0$ değeri, kullanılan CS miktarına bağlı olarak önemli ölçüde değişti. PU kaplamalarında ise $\tau 0$ değeri, işlenmiş pigment miktarıyla ters orantılı olarak azaldı. SA kaplamalarında pigmentin yağ emme değeriyle $\tau 0$ değeri arasında bir ilişki olduğu görüldü. Ancak, PU kaplamalarında benzer bir ilişki gözlenmedi. Frekans tarama testleri, işlenmiş demir oksit pigmentlerinin kaplamalardaki dağılabilirliğini iyileştirdiğini ve CS miktarının düşük açısal frekanslarda depolama modülünü etkilediğini gösterdi. Ek olarak, SA kaplamalarında CS miktarının artması dağılabilirliği

artırırken, PU kaplamalarında kararlılığı azalttı. Sonuç olarak, işlenmiş demir oksit pigmentlerinin kaplamaların süspansiyon stabilitesini artırdığı ve reolojik özelliklerini iyileştirdiği görüldü.

Tez çalışmasını 2. aşamasında demir oksit pigmentlerin FTIR sonuçları incelenmiştir. FTIR sonuçları, yüzeyi amino silan ile modifiye edilen demir oksitlerde çeşitli bantlar ve pikler göstermiştir. Bu pikler, hidroksil grupları, N-H bağları ve -CH_2 gruplarının varlığını göstermektedir. Çinko oksit pigmentlerin FTIR sonuçları incelendiğinde, epoksi silan ile silanlanmış ZnO'nun karakteristik pikleri ve çinko oksitin kendine özgü piklerinin tespit edildiği görülmüştür. Epoksi silanın hidroliz ve kondensasyonu sonucunda oluşan Si-O-Si bağlarına ait pikler genellikle 1100-1000 cm^{-1} aralığında gözlenirken, alkoksil gruplarına ait pikler genellikle 1300-1000 cm^{-1} aralığında bulunmuştur. Ayrıca, çinko oksitin Zn-O gerilmesine atfedilen piklerinin genellikle 440-420 cm^{-1} aralığında olduğu belirlenmiştir. Epoksi fonksiyonel gruplu silan ile modifiye edilmiş çinko oksit ve amino fonksiyonlu silan ile modifiye edilmiş hibrit demir oksit-çinko oksit pigmentlerinin FTIR sonuçları incelendiğinde, epoksi ve amino fonksiyonel gruplara ait karakteristik piklerin gözlendiği görülmüştür. Epoksi grupları için belirgin pikler, 3050-3000 cm^{-1} (C-H gerilmesi), 1300-1000 cm^{-1} (C-O gerilmesi) ve 910-850 cm^{-1} bölgelerinde tespit edilmiştir. Amino fonksiyonel grupları ise genellikle 3500-3300 cm^{-1} (N-H gerilmesi) ve 1650-1550 cm^{-1} (N-H bükülme) bölgelerinde piklere sahip olmuştur. Bu spektrum değişiklikleri, epoksi ve amin grupları arasında tepkimenin gerçekleştiğini ve yeni amino gruplarının oluştuğunu göstermektedir.

Çalışmada, A ile işlenmiş demir oksit pigmentinin ve epoksi silanlanmış çinko oksitin yüzey işlemi öncesi ve sonrasına ait SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş demir oksit pigmentinin yüzeyi heterojen, düzensiz ve pürüzlü bir morfoloji göstermektedir (Şekil 4.29). SEM görüntülerine göre, yuvarlak yapılı demir oksit kristal yapılarının büyüklüğü 5-10 nm olarak belirlenmiştir. İşlem görmüş Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 numunesine ait SEM görüntülerinde çubuksu yapılı çinko oksit ve yuvarlak yapılı demir oksit pigmentleri görülmektedir (Şekil 4.30). Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 ve Fe:0,125A:0,3 ZnE 1.1 numunelerinin SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.33, Şekil 4.34). SEM-EDS sonuçlarına göre, demir oksit pigment yüzeyinde karbon,

oksijen, demir ve çinko elementleri tespit edilmiştir. Silanın organik yapısından kaynaklanan karbonun varlığı, demir oksit pigmentinden kaynaklanan oksijen ve demir elementlerinin varlığıyla birlikte gözlenmektedir. Modifikasyon sonrası çinko oksit ve silan kaplı demir oksit pigmentlerinde oksijen ve demir atom sinyallerinin azaldığı gözlenmiştir. Amino silan miktarı yüksek olan Fe:0,25A:0,3 ZnE 1:1 ve Fe:0,125A:0,3 ZnE 1.1 numunelerinde demir oksit pigment yüzeylerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durum, çinko oksit'in demir oksit pigmentine tutunduğunu ve silan kaplamasının bu bağı güçlendirdiğini göstermektedir.

Numunelerin zeta potansiyel değerleri, demir oksit pigment çözeltilerinin pH değeri 7.5'e ayarlandıktan sonra ölçülmüştür. İşlenmemiş demir oksit pigmentinin zeta potansiyeli negatiftir, ancak amino silan modifikasyonu sonrasında pozitife dönmektedir. Amino silan miktarı yüksek olan hibrit pigmentlerin zeta potansiyeli pozitiftir. ZnO'nun zeta potansiyeli değeri sıfıra yakındır. Zeta potansiyel değerleri, ZnO miktarının artmasıyla düşmektedir. Bu durum, ZnO'nun zeta potansiyeli değerinden ve amino-silan tepkimesinden kaynaklanmaktadır.

Demir oksit pigmentlerinin amino silanlama sonrasında yağ adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Çinko oksit pigmenti, epoksi silan ile modifiye edildiğinde yağ adsorpsiyon değerinde artış gözlenmiştir. Amino silan kullanımının demir oksit pigment yüzeyinde yağ adsorpsiyonunu arttırdığı ve çinko oksitli hibrit pigmentlerin daha yüksek yağ adsorpsiyon değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

XPS analizleri, çinko oksit pigmentinin epoksi silan ile yüzey modifikasyonunun sonucunu incelemek amacıyla yapılmıştır. Epoksi silan ile modifiye edilmiş çinko oksit pigment yüzeyindeki oksijen ve çinko elementlerine ait sinyallerin azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın silanlama işleminin başarıyla gerçekleştiğini gösterdiği literatürde belirtilmiştir. Ayrıca karbon oranında artış meydana gelmiştir. Bu durum, çinko oksit yüzeyindeki çinko ve oksijen atomlarının epoksi silan ile örtüldüğünü ve azalan oksijen atomunun bir kısmının silanın yapısından kaynaklandığını düşündürmektedir. Amino silan ile modifiye edilmiş demir oksit pigmentlerinin yüzeyi de XPS analiziyle incelenmiştir. Şekil 4.38'de, amino silan miktarının artmasıyla silisyum, azot ve karbon XPS sinyallerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, amino silan ile demir oksit pigmenti yüzeyi arasındaki bağın başarıyla oluştuğunu

doğrulamaktadır. XPS analiz sonuçlarına göre demir oksit pigment yüzeyindeki çinko varlığı, en yüksek oranda Fe:0,0625A:0,3 ZnE 1:1 numunesinde %8,3 olarak tespit edilmiştir. En düşük çinko oranı ise %4,3 ile belirlenmiştir.

Hibrit pigmentleri içeren kaplama malzemelerine UV-VIS-NIR spektrofotometri kullanılarak, ışığın dalga boylarına ait absorblama, yansıtma ve geçirme sonuçlarını incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, SA kaplamalarda geliştirilen çinko oksit demir oksit pigmentlerin VIS bölgesindeki ışığı absorbe etme miktarının işlem görmemiş demir oksite göre düşük olduğu görülmektedir. Stiren akrilik kaplamalarda geliştirilen hibrit çinko oksit demiroksit pigmentlerin VIS bölgesindeki ışığı yansıtma miktarının işlem görmemiş demir oksite göre yüksek olduğu belirlenmiştir. SA kaplamalarında amino silan miktarı en yüksek olan Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 numunesinde, görünür ve kızılötesi bölgelerde ışığı yansıtma değerlerinin diğer hibrit pigment numunelerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Görünür bölgedeki sonuçlarla uyumlu olarak, SA Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 kaplamasının opaklık değerinin diğer hibrit pigmentler arasında en yüksek olduğu görülmüştür. SA kaplamalarında kullanılan hibrit çinko oksit demiroksit pigmentlerinin 180-2000 nm dalga boyları arasında ışığı geçirme sonuçlarına göre, UV ve VIS bölgelerinde işlem görmemiş demir oksit pigmentinin ışığı geçirme oranlarının en yüksek olduğu görülmüştür. Sadece NIR bölgesine ait yani büyük dalga boylarına sahip ışıklarda SA Fe:0,125A:0,1ZnE 1:1 kaplamasının daha iyi geçirme sonuçları verdiği belirlenmiştir. SA kaplamalarda geliştirilen çinko oksit demir oksit pigmentlerin görünür bölgedeki ışığı absorblama miktarları işlem görmemiş demir oksite göre düşüktür. Hibrit pigmentlerin görünür bölgedeki ışığı yansıtma miktarları işlem görmemiş demir oksite göre önemli derecede yüksektir. Bu sonuçlar, hibrit pigmentlerin kaplama malzemelerindeki ışığı yansıtma özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir.

SA kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlerin ışığı geçirme özellikleri de incelenmiştir. İşlem görmemiş demir oksit pigmentinin UV ve görünür bölgelerdeki ışığı geçirme oranları en yüksektir. Ancak sadece NIR bölgesinde, SA Fe:0,125A:0,1ZnE 1:1 kaplamasının işlem görmemiş demir oksitten daha iyi geçirme sonuçları verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, hibrit pigmentlerin SA kaplamalarında ışığı geçirme özelliklerini artırabileceğini göstermektedir.

Ayrıca, UV bölgesindeki ışığı absorblama ve yansıtma özelliklerine odaklanılarak yapılan analiz sonuçları incelenmiştir. Hibrit pigmentlerin UV bölgesindeki ışığı absorbe etme yetenekleri işlem görmemiş demir oksite göre daha yüksektir. Özellikle, Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 numunesinin UV bölgesindeki absorblama değeri diğer hibrit pigment numunelerinden daha yüksektir. Bu çalışma, farklı hibrit çinko oksit demir oksit pigmentlerinin kaplama malzemelerinin optik özelliklerini nasıl etkilediğini incelemektedir. Sonuçlar, hibrit pigmentlerin kaplama malzemelerinin ışığı absorbe etme, yansıtma ve geçirme özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Özellikle, hibrit pigmentlerin görünür ve UV bölgelerindeki ışığı absorbe etme yetenekleri önemli ölçüde artmaktadır.

Tez çalışmasında salınım reometresi ile gerçekleştirilen demir oksit ve çinko oksit hibrit pigmentlerinin PU ve SA kaplamaları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reolojik taramalar sonucunda elde edilen verilere dayanarak bir dizi sonuç çıkarılmıştır.

PU kaplamalarının tarama sonuçlarına bakıldığında, pigment kullanılmayan PU kaplamasının en düşük depo ve kayıp modülü değerlerine ve en düşük akma gerilimi değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, işlem görmüş demir oksit pigment içeren PU kaplamasının en yüksek depo ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerin kullanıldığı kaplamaların depo ve kayıp modüllerinin pigment içermeyen PU kaplamadan yüksek olduğu ancak işlem görmemiş demir oksit pigment içeren kaplamadan düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, hibrit pigmentlerin PU matrisi içinde uyumlu bir şekilde yer aldığını göstermektedir. Benzer durumlar amino fonksiyonlu çalışmalarda da gözlemlenmiştir.

PU kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlerin genlik taraması sonuçlarına göre, bütün numunelerin viskoelastik davranış sergilediği ve viskoz davranışın ağırlıkta olduğu görülmüştür. Depo ve kayıp modüllerinin pigment içermeyen kaplama malzemesine göre arttığı ancak işlem görmemiş demir oksit pigment içeren PU-Fe numunesi kadar artış göstermediği belirlenmiştir. Akma noktaları da PU-Fe numunesine göre düşük değerlere sahiptir.

A işlem miktarlarının karşılaştırıldığı genlik taraması testlerinde, yüksek miktarlarda A kullanan demir oksit hibrit pigmentlerinin kayıp ve depo modüllerinin sıralamasıyla doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Depo ve kayıp modüllerinin değerleri A miktarıyla artarken, PU kaplamalarında en düşük akma noktası değerleri PU Fe:0,25A:0,1ZnE 1:1 numunesinde elde edilmiştir. Düşük frekans değerlerinde demir oksit-çinko oksit hibrit pigmentlerinin daha küçük kayıp modülüne sahip olduğu görülmüştür. Bu, hibrit pigmentlerin düşük frekanslarda daha viskoelastik davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, hibrit pigment içeren PU kaplamalarının depo modülleri pigment içermeyen PU kaplamasından daha yüksek değerlere sahiptir.

Amino fonksiyonlu hibrit pigmentlerin kullanıldığı kaplamaların tarama sonuçları da incelenmiştir. Amino fonksiyonlu pigmentlerin kullanılmasıyla PU kaplamalarının depo ve kayıp modülleri artmıştır. Amino fonksiyonlu demir oksit-çinko oksit hibrit pigment içeren kaplamaların depo ve kayıp modülleri, amino silan miktarı arttıkça artmıştır.

Sonuç olarak, salınım reometresi ile gerçekleştirilen taramalar, demir oksit ve çinko oksit hibrit pigmentlerinin PU ve SA kaplamaları üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Hibrit pigmentlerin kullanılmasıyla PU kaplamalarının mekanik özellikleri, depo ve kayıp modülleri artmıştır. Ayrıca, amino fonksiyonlu pigmentlerin kullanımıyla da kaplamaların viskoelastik davranışı artmıştır. Bu bulgular, pigment seçiminin ve pigment-matris uyumunun kaplama performansını etkileyebileceğini göstermektedir.

CIELAB renk koordinat sistemi kullanılarak kaplamaların renk değişimleri değerlendirilmiştir. L, a, b değerlerinin karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. SA kaplamalarında işlem görmemiş demir oksit pigment içeren Fe kaplamasının renk ölçümleri sonuçlarına göre, a ve b değerlerinde azalma, L değerinde ise artış gözlenmiştir. SA kaplamalarında a ve b değerlerindeki değişimin L değerindeki kadar büyük olmadığı belirlenmiştir. Opaklık değerleri incelendiğinde de, SA-Fe kaplamasının %94,47 ile en yüksek opaklığa sahip olduğu görülmüştür. Ancak, hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA kaplamalarının opaklık değerlerinin önemli derecede azalma tespit edilmiştir.

Çinko oksit, opaklığı arttıran beyaz renkli bir pigmenttir ve miktarı arttıkça opaklığın artması ve rengin beyaz renge kayması beklenir. Ancak, SA kaplamalarında epoksi

silanlanmış ZnE miktarının artışıyla opaklık değerinde bir artış olmadığı, bunun yerine L değerinde (beyaz renkte) bir artış olduğu görülmüştür. Bu durumun, kaplama malzemesinin renk okumaları için beyaz renkli yüzeyin etkisi olduğu düşünülmektedir. SA kaplamalarındaki opaklık değerindeki azalmanın, alt zeminde bulunan beyaz rengin renk okuma değerlerine etki etmesi beklenmektedir. SA ve PU kaplamalara işlem görmemiş Fe pigmenti kullanılarak hesaplanan renk farkı (ΔE) değerleri sunulmuştur. ΔE değerleri, hibrit pigmentlerin PU kaplamalarında SA kaplamalarına göre daha fazla renk farkı yarattığını göstermektedir. SA kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlere ait ΔE değerlerinin, SA Fe:0,0625A:0,2 ZnE1:1 dışında benzer değerlere sahip olduğu belirtilmektedir.

Opaklık ölçümleri sonuçlarına göre hem SA hem de PU kaplamalarda opaklık azalmıştır. Hibrit pigmentlerin geliştirildiği bu çalışmada, PU kaplamalarında SA kaplamalarına göre daha yüksek opaklık değerleri elde edilmiştir. SA kaplamalarında kullanılan hibrit pigmentlerin opaklık değerinde önemli derecede bir azalmaya yol açarken, PU kaplamalarında opaklık değerlerindeki azalmanın %6'yı aşmadığı belirlenmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasındaki çalışmalarda; demir oksit pigmentlerde azaltılan/yarılanan oranlarda A ve bir önceki aşamada kullanılan epoksi silanın dörtte biri çinko oksit modifikasyonunda kullanılmıştır. CS ve amino silan kullanılarak hazırlanan demiroksit hibrit pigmentlerine ait FTIR sonuçları incelenmiştir. FTIR analizi sonucunda, demir oksit-çinko oksit-CS kullanılan hibrit pigmentlere ait FTIR sonuçları incelenmiş ve kullanılan sentetik demir oksit pigmentdeki 1100 cm^{-1} piki ve 1300-1150 cm^{-1} arasındaki güçlü bantlar, hidroksil ve karboksil fonksiyonel gruplarının varlığını göstermiştir. XPS analizleriyle de yapılan karşılaştırmada, sentetik demir oksit pigment yüzeyinde C1S karbon ve S2p kükürt sinyalleri tespit edilmiştir. FTIR sonuçlarına göre, çinko oksit yüzeyinin epoksi silan ile silanlandığında, silan grubunun hidroliz ve kondensasyonu sonucunda oluşan siloksan (Si-O-Si) bağlarının pikleri görülebilir. Ayrıca, epoksi silanın alkoksil gruplarına ait C-O gerilmesi titreşimleri ve alkil gruplarına ait C-H gerilmesi titreşimleri tespit edilmiştir.

SEM görüntüleri, demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerin yüzeylerinde CS'lerin türdeş ama aralıklı bir şekilde dağıldığını göstermiştir. EDS analiz sonuçları, demir oksit pigmentinin yüzeyinde A ile modifiye edildikten sonra silisyum atomu ve karbon atomunun varlığını ortaya koymuştur. Hibrit pigment yüzeylerinde çinko atomuna da rastlanmıştır. Hibrit demir oksit pigmentlerinin yüzey özellikleri ve karakterizasyonu incelenmiştir. İlk olarak, amino silan kaynaklı hibrit demir oksit pigmentlerinin yüzeylerinde katyon yüklenmesi gözlenmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, azaltılan amino silan miktarları ve çinko oksit ile CS kullanılarak zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, düşük amino silan yüklü hibrit pigmentlerin negatif zeta potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Ancak A miktarının artmasıyla birlikte zeta potansiyeli sıfıra yaklaşmış ve bazı örneklerde pozitif değerler gözlemlenmiştir.

Ayrıca, yağ adsorpsiyonu ölçümleri yapılarak hibrit pigmentlerin yağ emme kapasiteleri belirlenmiştir. Sonuçlar, hibrit pigmentlerin işlem görmemiş demir oksit pigmentinden daha yüksek yağ adsorpsiyon değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle çinko oksit içeren hibrit pigmentlerin yağ adsorpsiyon değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun, çinko oksitin demir oksit pigment yüzeyindeki amino silanlarla reaksiyona girerek veya yüzeylerini örterek hibrit pigmentlerin yağ adsorpsiyon değerlerini düşürdüğü düşünülmektedir. CS kullanımının yağ adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ise demir oksit pigment yüzey alanının artmasına bağlı olabilir.

XPS analizi ile demir oksit pigment yüzeyinin modifikasyonu incelenmiştir. XPS sonuçları, amino silanların başarıyla demir oksit yüzeyine bağlandığını göstermiştir. Modifiye edilmiş pigment yüzeyinde silisyum ve azot atomlarının varlığı, silanın yüzeye başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermiştir. Ayrıca, modifikasyon sonrasında karbon ve oksijen atomlarının yoğunluğunda artış, demir oksit ve çinko oksit yüzeylerindeki hidroksil gruplarının bağlandığı oksijen atomunun miktarında azalma ve silanlanmaya bağlı olarak metal oksit yüzeyindeki karbon ve silikon atomlarının artışı gözlemlenmiştir.

UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak SA kaplamalarına ait ışık yansıtma ve absorpsiyon miktarları incelenmiştir. SA-Fe kaplamalarının VIS ve NIR bölgelerinde yüksek oranda ışığı yansıttığı gözlemlenmiştir. Ancak, ZnE miktarları arttıkça, özellikle

NIR bölgesinde yansıtma özelliklerinin azaldığı görülmüştür. SA kaplamalarda kullanılan demiroksit-CS hibrit pigmentlerin NIR bölgesinde en yüksek yansıtma değerlerini verdiği tespit edilmiştir. Hibrit pigmentlerde sadece A ve CS ile modifiye edilen numuneler, Fe pigmenti gibi NIR ve VIS bölgelerinde daha yüksek yansıtma oranlarına sahip olmuştur. Ancak, bu hibrit pigmentler epoksi silanlanmış çinko oksit pigment ile hibritleştirildiğinde, VIS ve NIR bölgelerindeki ışığı yansıtma oranlarının belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, demir oksit pigment yüzeyindeki amino silanlar ile reaksiyona girerek pigment yüzeyine kovalent olarak tutunan çinko oksit pigmentlerinin başka pigmentlerin bağlanmasını engellediği ve demir oksit pigment partiküllerinin ayrışmasını önlediği düşünülmektedir.

SA kaplamalarda kullanılan hibrit pigmentlerin UV bölgesinde yansıtma miktarları verilmiştir. Hibrit pigmentlerin, nano boyutlu çinko oksit içeren demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerine kıyasla UV-C, UV-B ve UV-A bölgelerinde daha yüksek oranda ışığı yansıttığı tespit edilmiştir. En yüksek yansıtma oranları, SA Fe:0,125A:0,5CS, SA Fe:0,03A:0,5CS ve SA Fe:0,0625A:0,5CS kaplamalarında gözlenmiştir. SA kaplamalarda ışığın absorpsiyon miktarlarına ilişkin veriler bulunmaktadır. Hibrit pigmentlerin UV bölgesindeki absorpsiyon miktarları genellikle düşük seviyelerde olduğu gözlenmiştir. Ancak, SA Fe:0,125A:0,5CS, SA Fe:0,03A:0,5CS ve SA Fe:0,0625A:0,5CS kaplamalarında UV-C, UV-B ve UV-A bölgelerinde belirgin bir şekilde daha yüksek absorpsiyon miktarları gözlenmiştir.

Demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinin kullanıldığı SA ve PU kaplamalarıyla ilgili reolojik analiz sonuçları sunulmuştur. PU kaplamalarında, kayıp modülü değerleri depo modülü değerlerinden yüksek çıkmıştır. SA kaplamalarında ise depo modülü, kayıp modülünden büyük çıkmıştır. Bu sonuçlar, SA kaplamalarının viskoelastik davranışa, PU kaplamalarının ise viskoz davranışa sahip olduğunu göstermektedir. Genlik taraması sonuçlarına göre, A içeren demir oksit-CS hibrit pigmentlerinin farklı oranlarıyla PU kaplamalarında modül değerleri incelenmiştir. PU-Fe kaplaması en yüksek depo ve kayıp modüllerine sahipken, pigment kullanılmayan PU kaplaması en düşük modül değerlerine sahiptir. Hibrit pigmentlerde A miktarı arttıkça genel olarak modül değerlerinde artış görülmektedir, ancak Fe:0,0625A:0,5CS pigmenti bu durumu

takip etmemektedir. Hibrit pigmentlerin varlığı, PU kaplamalarında akma gerilimini düşürmekte olduğu açıkça görülmektedir.

Demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinin farklı oranlarıyla SA kaplamalarında genlik taraması sonuçlarına yer verilmiştir. Pigment kullanılmayan SA kaplaması en yüksek kayıp ve depo modül değerlerine sahiptir. SA-Fe kaplaması, en düşük depo ve kayıp modülü değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, hibrit pigmentlerin kullanım oranlarına bağlı olarak depo ve kayıp modül değerleri değişmektedir. Reolojik analizlerin frekans taraması sonuçlarına göre, demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinin PU kaplamalarında kararlı olarak askıda kalma durumunu etkilediği görülmektedir. CS kullanılan hibrit pigmentlerde askıda kalma durumu iyileşmektedir. Bunun sebebi CS veya epoksi silan kullanılan çinko oksit pigmentlerinin amino silanlarla tepkimeye girerek yüzeydeki amino grupu sayısında azalmaya neden olması olabilir.

Son olarak, demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerinin SA ve PU kaplamalarında akma gerilimi değerleri incelenmiştir. PU kaplamalarında demir oksit pigment içermeyen kaplama en düşük akma gerilimine sahipken, demir oksit pigment içeren kaplamalar genellikle daha yüksek akma gerilimine sahiptir. PU kaplamalarında demir oksit-CS hibrit pigmentlerinin kullanımı, akma gerilimini düşürmektedir. Pigment oranı arttıkça akma gerilimi genellikle azalmaktadır. SA kaplamalarında ise pigment kullanımı, akma gerilimi üzerinde daha belirgin bir etkiye sahiptir. Pigment içermeyen SA kaplaması en yüksek akma gerilimine sahipken, pigment oranı arttıkça akma gerilimi genellikle azalmaktadır.

CIELAB renk koordinat sistemi kullanılarak PU ve SA kaplamalarının renk değerleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Boya formülasyonlarında çinko oksit miktarının artmasıyla birlikte beyaz pigmentin miktarının arttığı ve buna bağlı olarak L değerinin arttığı görülmüştür. Yüksek miktarda amino silan hibrit pigmentlerin kullanıldığı SA boya formülasyonlarında a değeri (kırmızılık) ve b değeri (sarılık) önemli ölçüde azalmıştır. İşlem görmemiş demir oksit pigmenti içeren SA kaplamasıyla karşılaştırıldığında, demiroksit-CS hibrit pigmentleri de a değerinde daha büyük değerlere sahiptir. SA kaplamalarındaki A oranının artmasıyla birlikte beyaz renk ifade eden L değerinde bir artış görülmüştür. PU kaplamalarındaki renk ölçümlerine göre de

benzer bir eğilim gözlenmiştir. PU kaplamalarında da ZnE oranındaki artış a ve b değerlerini azaltırken L değerini arttırmıştır. Demiroksit-CS hibrit pigmentlerinde A oranındaki artışa bağlı olarak a ve b değerlerindeki düşüş gözlemlenmiştir.

Opaklık ölçümleri, hibrit pigmentlerin hem SA hem de PU kaplamalarında daha yüksek opaklık sağladığını göstermiştir. İşlem görmemiş demir oksit pigmenti içeren SA ve PU kaplamalarının en yüksek opaklık değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, amino silan ve çinkooksit kullanımı opaklık değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

Bu tez çalışmasında üretilen hibrit pigmenlerin SA ve PU kaplamalar üzerine etkileri incelenmiştir. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda, İşlenmiş demir oksit pigmentlerinin farklı kaplama sistemlerinde kullanımı araştırılabilir. Örneğin, boya, vernik, polimer kaplamaları veya güneş enerjisi absorberleri gibi farklı uygulama alanlarında pigment performansını değerlendirebilir. Ayrıca, işlenmiş demir oksit pigmentlerinin farklı uygulama yöntemleriyle kullanılmasını araştırabilir. Örneğin, sprey kaplama, daldırma kaplama veya elektrostatik toz boya gibi farklı uygulama tekniklerinin pigment performansı üzerindeki etkilerini değerlendirebilir.

Demir oksit pigmentlerin yüzey modifikasyonu için farklı modifikasyon ajanları veya işlem parametreleri kullanarak, yüzey özelliklerinin ve pigment performansının nasıl değiştiğini inceleyebilir. Demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerin biyomedikal uygulamalarda kullanım potansiyelini araştırılabilir. Örneğin, bu pigmentlerin kanser tedavisi, görüntüleme veya doku mühendisliği gibi alanlarda kullanılabilirliğini incelenebilir.

Demir oksit-çinko oksit-CS hibrit pigmentlerin antimikrobiyal özelliklerini araştırabilir. Farklı mikroorganizma türleri üzerinde hibrit pigmentlerin inhibisyon etkisini değerlendirebilir ve antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için çeşitli testler uygulayabilir. Bu çalışma, antimikrobiyal özelliklere sahip yeni bir pigment malzemesi geliştirme potansiyelini sağlayabilir.

KAYNAKLAR

Abdul Rahman, M., Mohiuddin, A. K. M., Abdullah, H. (2015). Painting Process Improvement through Six Sigma Approach in a Malaysian Vehicle Assembly Company. *Advanced Materials Research*, *1115*, 596–600. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1115.596

Abdulsalam, S., Maiwada, Z. D. (2015). Production of Emulsion House Paint Using Polyvinyl Acetate and Gum Arabic as Binder. *International Journal of Materials Science and Applications*, *4*(5), 350–353. DOI: 10.11648/j.ijmsa.20150405.20

Ahmed, N. M. (2005). A New Approach to Enhance the Anticorrosive Properties of Treated Egyptian Kaolin. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, *52*(3), 167–175. DOI: 10.1108/00035590510603247

Ahmed, N. M., Abdel-Fatah, H. T. M., Youssef, E. A. (2012). Corrosion Studies on Tailored Zn·Co Aluminate/Kaolin Core-shell Pigments in Alkyd Based Paints. *Progress in Organic Coatings*, *73*(1), 76–87. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.09.003

Al-Kattan, A., Wichser, A., Vonbank, R., Brunner, S., Ulrich, A., Zuin, S., Nowack, B. (2013). Release of TiO2 From Paints Containing Pigment-TiO2 or Nano-TiO2 by Weathering. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, *15*(12), 2186-2193. DOI: 10.1039/c3em00331k

Allen, N. S., Edge, M., Sandoval, G., Verran, J. (2004). Photocatalytic Coatings for Environmental Applications. *Photochemistry and Photobiology*, (10), 279–290. DOI: 10.1562/2004-07-01-RA-221

Arevalo, E., Calmano, W. (2007). Studies on Electrochemical Treatment of Wastewater Contaminated with Organotin Compounds. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(3), 540–545. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.074

Aronniemi, M., Lahtinen, J., Hautojärvi, P. (2004). Characterization of Iron Oxide Thin Films. *Surface and Interface Analysis*, *36*(8), 1004–1006. DOI: 10.1002/sia.1823

Asenath, S. E., Chen, W. (2008). How To Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes. *Langmuir*, *24*(21), 12405–12409. DOI: 10.1021/la802 234x

Asua, J. M. (2012). *Polymeric Dispersions: Principles and Applications* (3rd ed.). Amsterdam: Springer.

Atila, D. C., Yildiz, N., Aydogan, N., Çalimli, A. (2014). A Comparative Study of Fe3O4 Nanoparticles Modified with Different Silane Compounds. *Applied Surface Science*, *318*, 297–304. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.06.069

Bao, L. H., Lan, Y. J., Zhang, S. F. (2006). Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions with Ions in the Soft Segments. *Journal of Polymer Research, 13*(6), 507–514. DOI: 10.1007/s10965-006-9073-7

Barnes, H. A. (1997). Thixotropy a Review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 70*(1–2), 1–33. DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00004-9

Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., Baglioni, P. (2008). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers. *Journal of Nanoparticle Research, 10*(4), 679–689. DOI: 10.1007/s1105 1-007-9318-3

Bergna, H. E., Roberts, W. O. (2005). *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. Surfactant Science (2rd ed.). Florida: CRC Press.

Beyer, M., Weichelt, F., Emmler, R., Flyunt, R., Beyer, E., Buchmeiser, M. R. (2010). ZnO-based UV Nanocomposites for Wood Coatings in Outdoor Applications. *Macromolecular Materials and Engineering, 295*(2), 130–136. DOI: 10.1002/mame.200900135

Bhavsar, R., Raj, R., Parmar, R. (2013). Studies of Sedimentation Behaviour of High Pigmented Alkyd primer: A Rheological Approach. *Progress in Organic Coatings, 76*(5), 852–857. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.02.009

Bieleman, J. H. (2002). Organic Thickeners for Water-Borne Paints. *Chimia, 56*(5), 163–169. DOI: 10.2533/000942902777680504

Bos, E. (2015). Landscape Painting Adding a Cultural Value to the Dutch Countryside. *Journal of Cultural Heritage, 16*(1), 88–93. DOI: 10.1016/j.culher.2013.12.008

Briggs, D., Seah, M. P. (1990). *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd ed.). Hoboken: Wiley.

Buxbaum, G. (2008). *Industrial Inorganic Pigments* (2nd ed.). Hoboken: Wiley.

Buyondo, K. A., Kasedde, H., Kirabira, J. B. (2022). A Comprehensive Review on Kaolin as Pigment for Paint and Coating: Recent Trends of Chemical-Based Paints, Their Environmental Impacts and Regulation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 6*(6), 102–124. DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100244

Casanova, H., Orrego, J. A., Zapata, J. (2007). Oil Adsorption of Talc Minerals and Dispersant Demand of Talc Mineral Non-aqueous Dispersions as a Function of Talc content: A Surface Chemistry Approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 299*(3), 38–44. DOI: 10.1016/j.colsurfa. 2006.11.014

Chamoli, S., Sharma, M., Chamoli, M. A. (2021). Organic Paints and Pigments: A Sustainable Approach. *Webology*, *18*(3), 1071–1082. DOI: 10.29121/WEB/V18I3/12

Chang, J. C. S. (1999). Evaluation of Low-VOC Latex Paints. *Indoor Air*, *9*(4), 253–258. DOI: 10.1111/j.1600-0668.1999.00004.x

Charles, S., Bui, D. W., Canler, T., Carnevali, A. (2022). Strontium in Barium Sulphate as a Discriminating Factor in the Forensic Analysis of Tool Paint by SEM/EDS. *Forensic Science International*, *331*(5), 111–127. DOI: 10.1016/j.forsciint.2021.111127

Chatterjee, T., Van Dyk, A. K., Ginzburg, V. V, Nakatani, A. I. (2017). Formulation-Controlled Positive and Negative First Normal Stress Differences in Waterborne Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane (HEUR)-Latex Suspensions. *ACS Macro Letters*, *6*(7), 716–720. DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00174

Chen, H., Fuhlbrigge, T., Li, X. (2009). A Review of CAD-Based Robot Path Planning for Spray Painting. *Industrial Robot*, *36*(1), 45–50. DOI: 10.1108/01439910910924666

Chen, Q., Boothroyd, C., Tan, G. H., Sutanto, N., Soutar, A. M., Zeng, X. T. (2008). Silica Coating of Nanoparticles by the Sonogel Process. *Langmuir*, *24*(3), 650–653. DOI: 10.1021/la703872k

Chen, Y. L., Lu, G. L., Zhong, S. H., Shen, W. Z. (2016). SiO 2 Passivation Layer Grown by Liquid Phase Deposition for N-type Bifacial Silicon Solar Cells. *MATEC Web of Conferences*, *67*(5), 114–151. DOI: 10.1051/matecconf/20166704008

Chigondo, M., Chigondo, F. (2016). Recent Natural Corrosion Inhibitors for Mild Steel: An Overview. *Journal of Chemistry*, 2016(7), 1-7. DOI: 10.1155/2016/6208937

Choi, S., Park, B., Song, H. (2004). Influence of Filler Type and Content on Properties of Styrene-Butadiene Rubber(SBR) Compound Reinforced with Carbon Black or Silica. *Polymers for Advanced Technologies*, *15*(3), 122–127. DOI: 10.1002/pat.421

Choi, W. C., Gavande, V., Kim, D. Y., Lee, W. K. (2023). Study on Press Formability and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylate Coatings with Different Reactive Diluents. *Polymers*, *15*(4), 223–230. DOI: 10.3390/polym15040880

Christopher, W. M. (1994). *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. *Powder Technology*. Vancouver: VCH.

Coccato, A., Jehlicka, J., Moens, L., Vandenabeele, P. (2015). Raman Spectroscopy for the Investigation of Carbon-Based Black Pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, *46*(10), 1003–1015. DOI: 10.1002/jrs.4715

Cogulet, A., Blanchet, P., Landry, V. (2019). Evaluation of the Impacts of Four Weathering Methods on Two Acrylic Paints: Showcasing Distinctions and Particularities. *Coatings*, *9*(2), 121–130. DOI: 10.3390/coatings9020121

Cohu, O., Magnin, A. (1996). The Levelling of Thixotropic Coatings. *Progress in Organic Coatings*, *28*(2), 89–96. DOI: 10.1016/0300-9440(95)00556-0

Costa, C., Medronho, B., Filipe, A., Mira, I., Lindman, B., Edlund, H., Norgren, M. (2019). Emulsion Formation and Stabilization by Biomolecules: The Leading Role of Cellulose. *Polymers*, *11*(10), 1570–1585. DOI: 10.3390/polym11101570

Daniilia, S., Minopoulou, E., Andrikopoulos, K. S., Tsakalof, A., Bairachtari, K. (2008). From Byzantine to Post-Byzantine Art: The Painting Technique of St Stephen's Wall Paintings at Meteora, Greece. *Journal of Archaeological Science*, *35*(9), 2474–2485. DOI: 10.1016/j.jas.2008.03.017

Dao, P. H., Nguyen, T. V., Nguyen, T. A., Doan, T. Y. O., Hoang, T. H., Le, T. T., Nguyen-Tri, P. (2021). Acrylic Polymer/TiO2 Nanocomposite Coatings: Mechanism for Photo-Degradation and Solar Heat Reflective Recovery. *Materials Chemistry and Physics*, *272*(6), 124–184. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124984

De Paiva, L. B., Morales, A. R., Valenzuela Díaz, F. R. (2008). Organoclays: Properties, Preparation and Applications. *Applied Clay Science*, *42*(1–2), 8–24. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006

Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., Lyklema, J. (2007). Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, *309*(2), 194–224. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.075

Demir, M., Çicek, M., Eser, N., Yoldaş, A., Şişman, T. (2017). Effects of Acute Toluene Toxicity on Different Regions of Rabbit Brain. *Analytical Cellular Pathology*, *2017*(3), 1–6. DOI: 10.1155/2017/2805370

Deyá, M. C., Romagnoli, R., del Amo, B. (2004). The Influence Of Zinc Oxide On The Anticorrosive Behaviour Of Eco - Friendly Paints. *Corrosion Reviews*, *22*(1), 1–18. DOI: 10.1515/CORRREV.2004.22.1.1

Dhoke, S. K., Mangal Sinha, T. J., Khanna, A. S. (2009). Effect of Nano-Al2O3 Particles on the Corrosion Behavior of Alkyd Based Waterborne Coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, *6*(3), 353–368. DOI: 10.1007/s119980089127-3

Eley, R. R. (2019). Applied Rheology and Architectural Coating Performance. *Journal of Coatings Technology and Research*, *16*(2), 263–305. DOI: 10.1007/s1199801900187-5

Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E., McKinley, G. H. (2008). New Measures for Characterizing Nonlinear Viscoelasticity in Large Amplitude Oscillatory Shear. *Journal of Rheology*, *52*(6), 1427–1458. DOI: 10.1122/1.2970095

Fahmy, A., Abou-Saied, M., Helaly, H., El-Dessoki, F., Mohamed, T. A. (2021). Novel PVA/Methoxytrimethylsilane Elastic Composite Membranes: Preparation, Characterization and DFT Computation. *Journal of Molecular Structure*, *1235*(7), 130–173. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130173

Fang, C. Q., Zhang, M. R., Li, T. H., Zhou, S. S., Zhao, S. J. (2010). Study on Polyurethane/Polyurethane Emulsion Water-Based Ink. *Key Engineering Materials*, *428*(98), 524–527. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.428429.524

Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers* (4nd ed.). Hoboken: Wiley.

Food, E., Authority, S. (2011). Results of the Monitoring of Perfluoroalkylated Substances in Food in the Period 2000 - 2009. *EFSA Journal*, *9*(2), 1–34. DOI: 10.2903/j.efsa.2011.2016

Food, E., Authority, S. (2012). Perfluoroalkylated Substances in Food: Occurrence and Dietary Exposure. *EFSA Journal*, *10*(6), 1–23. DOI: 10.2903/j.efsa.2012.2743

Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., Vaca, F. (2014). A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*, *05*(07), 441–458. DOI: 10.4236/msa.2014.57048

Ginzburg, V. V, Chatterjee, T., Nakatani, A. I., Van Dyk, A. K. (2018). Oscillatory and Steady Shear Rheology of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane-Thickened Waterborne Paints. *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, *34*(37), 10993–11002. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01711

Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Michael, J. R. (2013). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (3rd ed.). New York: Springer US.

Gomes, V. M., Magdalena, A. G., Ramos, D. D., Dos Santos, A., Zara, L. F., Santos, F. A. (2017). Study of Mobility and Environmental Contamination by Chromium from Tannery Industry in Two Streams in the Town of Dobrada in the State of São Paulo, Brazil. *Revista Virtual de Quimica*, *9*(5), 1840–1852. DOI: 10.21577/19846835.20170108

Goossens, A., Detienne, T., Bruze, M. (2002). Occupational Allergic Contact Dermatitis Caused by Isocyanates. *Contact Dermatitis*, *47*(5), 304–308. DOI: 10.1034/j.16000536.2002.470509.x

Gorog, S. (2018). *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis* (2rd ed.). Florida: CRC Press.

Gotić, M., Musić, S. (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM Investigation of Iron Oxides Precipitated from FeSO4 Solutions. *Journal of Molecular Structure*, *834–836*(8), 445–453. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.10.059

Greenwood, P. (2010). Modified Silica Sols: Titania Dispersants and Cobinders for Silicate Paints. *Pigment & Resin Technology*, *39*(6), 315–321. DOI: 10.1108/03699421011085803

Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C., McIntyre, N. S. (2004). Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds. *Surface and Interface Analysis*, *36*(12), 1564–1574. DOI: 10.1002/sia.1984

Gysau, D. (2017). *Fillers for Paints*. *Fillers for Paints* (3rd ed.). Hannover: Vincentz Network.

Hage, R., de Boer, J. W., Maaijen, K. (2016). Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics*, *4*(2), 1–18. DOI: 10.3390/inorganics4020011

Haramagatti, C. R., Dhande, P., Bhavsar, R., Umbarkar, A., Joshi, A. (2018). Role of Surfactants on Stability of Iron Oxide Yellow Pigment Dispersions. *Progress in Organic Coatings*, *120*(3), 260–265. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.03.006

Haramagatti, C. R., Nikam, P., Bhavsar, R., Kamath, V., Sawant, V. S. (2020). Progress in Organic Coatings Stability Assessment of Iron Oxide Yellow Pigment Dispersions and Temperature Dependent Implications of Rheological Measurements. *Progress in Organic Coatings*, *144*(2), 105–129. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105669

Hassan, A. M., Wahba, O. A. G., Naser, A. M., Mohy Eldin, A. (2016). Microwave Synthesis and Spectroscopic Studies of Some Complex Compounds as Pigments and Their Applications In Paints. *Journal of Coatings Technology and Research*, *13*(3), 517–525. DOI: 10.1007/s11998-015-9770-4

Hawkes, P. W., Reimer, L. (2013). *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* (2rd ed.). Berlin: Springer.

Heilen, W. (2014). *Additives for Waterborne Coatings* (1st ed.). Hannover: Vincentz Network.

Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J. M., Ruiz-Lõpez, J. F., Martin, S., Maroto-Valiente, Á., De Balbín-Behrmann, M., Alcolea-González, J. J. (2012). Spectroscopy of Palaeolithic Rock Paintings from the Tito Bustillo and El Buxu Caves, Asturias, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* , 43(11) 1644–1650. DOI: 10.1002/jrs.3145

Hill, C., Hill, C., Carolina, N. (2015). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (1st ed.). Berlin: Springer.

Hojo, S., Kumano, H., Yoshino, H., Kakuta, K., Ishikawa, S. (2003). Application of Quick Environment Exposure Sensitivity Inventory for Japanese population: Study of Reliability and Validity of the Questionnaire. *Toxicology and Industrial Health*, *19*(6), 41–49. DOI: 10.1191/0748233703th180oa

Honarkar, H. (2018). Waterborne Polyurethanes: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *39*(4), 507–516. DOI: 10.1080/01932691.2017.1327818

Hu, D., Hornbuckle, K. C. (2010). Inadvertent Polychlorinated Biphenyls in Commercial Paint Pigments. *Environmental Science and Technology*, *44*(8), 2822–2827. DOI: 10.1021/es902413k

Hubbard, A. T. (2004). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (1st ed.). Florida: CRC Press.

Hunter, R. J. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications* (1st ed.). Cambridge: Academic Press.

Hyde, E. D. E. R., Seyfaee, A., Neville, F., Moreno-Atanasio, R. (2016). Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *55*(33), 8891–8913. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01839

Hyun, K., Kim, S. H., Ahn, K. H., Lee, S. J. (2002). Large Amplitude Oscillatory Shear as a Way to Classify the Complex Fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, *107*(1–3), 51–65. DOI: 10.1016/S0377-0257(02)00141-6

Ibănescu, C., Danu, M., Nanu, A., Lungu, M., Simionescu, B. C. (2010). Stability of Disperse Systems Estimated Using Rheological Oscillatory Shear Tests. *Revue Roumaine de Chimie*, *55*(11–12), 933–940.

Ibrahim, B., Helwani, Z., Fadhillah, I., Wiranata, A., Miharyono, J. (2021). Properties of Emulsion Paint with Modified Natural Rubber Latex/Polyvinyl Acetate Blend Binder. *Applied Sciences*, *12*(1), 296–305. DOI: 10.3390/app12010296

Iler, R. K. (1955). The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. *Soil Science*, *80*(1), 86–96. DOI: 10.1097/00010694-195507000-00014

Ismoilov, K., Akram, W., Chauhan, S., Ergasheva, K., Artikboeva, R., Islomova, Z., Quan, H. (2019). Synthesis and Evaluation of Properties of a Novel Cationic Waterborne Polyurethane Finishing Agent. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, *10*(3), 1–14. DOI: 10.35248/2157-7048.19.10.398

Jadhav, S. A., Bongiovanni, R., Marchisio, D. L., Fontana, D., Egger, C. (2014). Surface Modification of Iron Oxide (Fe2O3) Pigment Particles with Amino-Functional Polysiloxane for Improved Dispersion Stability and Hydrophobicity. *Pigment and Resin Technology*, *43*(4), 219–227. DOI: 10.1108/PRT-07-20130057

Jakubowska, P., Borkowski, G., Brząkalski, D., Sztorch, B., Kloziński, A., Przekop, R. E. (2022). The Accelerated Aging Impact on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Composites with Sedimentary Rock Opoka-Hybrid Natural Filler. *Materials*, *15*(1), 1–7. DOI: 10.3390/ma15010338

Jaswal, V. S., Arora, A. K., Kinger, M., Gupta, V. D., Singh, J. (2014). Synthesis and Characterization of Chromium Oxide Nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, *30*(2), 559–566. DOI: 10.13005/ojc/300220

Javidparvar, A. A., Ramezanzadeh, B., Ghasemi, E. (2016). Progress in Organic Coatings Effects of Surface Morphology and Treatment of Iron Oxide Nanoparticles on the Mechanical Properties of an Epoxy Coating. *Progress in Organic Coatings*, *90*, 10–20. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.09.018

Jesionowski, T., Nowacka, M., Ciesielczyk, F. (2012). Electrokinetic Properties of Hybrid Pigments Obtained Via Adsorption of Organic Dyes on the Silica Support. *Pigment and Resin Technology*, *41*(1), 9–19. DOI: 10.1108/03699421211192235

Joseph V. Koleske. (2012). *Paint and Coating Testing Manual* (15th ed.). Bridgeport: ASTM International.

Joshi, M., Raghunath Reddy, G. V., Deopura, B. L. (2011). Effect of Nanoclay Dispersion on Liquid-Liquid Phase Separation in a Ternary System of Segmented Polyurethane / Dimethylformamide / Water System. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *6*(1), 163–171. DOI: 10.1002/apj.518

Kaiser, J. P., Roesslein, M., Diener, L., Wick, P. (2013). Human Health Risk of Ingested Nanoparticles That are Added as Multifunctional Agents to Paints: An in Vitro Study. *Plos One*, *8*(12), 1–11. DOI: 10.1371/journal.pone.0083215

Kan, C. Y., De Liu, S., Kong, X. Z., Zhu, X. L. (2001). Study on the Preparation and Properties of Styrene-Butyl Acrylate - Silicone Copolymer Latices. *Journal of Applied Polymer Science*, *82*(13), 3194–3200. DOI: 10.1002/app.2178

Kan, C. Y., Zhu, X. L., Yuan, Q., Kong, X. Z. (1997). Graft Emulsion Copolymerization of Acrylates and Siloxane. *Polymers for Advanced Technologies*, *8*(11), 631–633. DOI: 10.1002/(SICI)10991581(199711)8:11<631::AID-PAT691>3.0.CO;2-K

Karlsson, M. C. F., Álvarez-Asencio, R., Bordes, R., Larsson, A., Taylor, P., Steenari, B.-M. (2019). Characterization of Paint Formulated Using Secondary TiO2 Pigments Recovered from Waste Paint. *Journal of Coatings Technology and Research*, *16*(2), 607–614. DOI: 10.1007/s11998-018-0132-x

Kastens, M. L., Hansen, F. R. (1949). Drier Soap Manufacture. *Industrial & Engineering Chemistry*, *41*(10), 2080–2090. DOI: 10.1021/ie50478a008

Kathalewar, M., Sabnis, A., Waghoo, G. (2013). Effect of Incorporation of Surface Treated Zinc Oxide on Non-Isocyanate Polyurethane Based Nano-Composite Coatings. *Progress in Organic Coatings*, *76*(9), 1215–1229. DOI: 10.1016/j.porgco at.2013.03.027

Kendix, E., Nielsen, O. F., Christensen, M. C. (2004). The Use of Micro-Raman Spectroscopy in Architectural Paint Analysis. *Journal of Raman Spectroscopy*, *35*(8), 796–799. DOI: 10.1002/jrs.1196

Kim, B. K., Lee, J. C. (1995). Modification of Waterborne Polyurethanes by Acrylate Incorporations. *Journal of Applied Polymer Science*, *58*(7), 1117–1124. DOI: 10.1002/app.1995.070580705

Klaas, J. V. B., Aviva, B., Matthijs, K., Jay K., Tom, L. A. T., (2014). *Issues in Contemporary Oil Paint* (1st ed.). Cham: Springer.

Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S. (1997). Photoreduction of Carbon Dioxide with Hydrogen Over ZrO2. *Chemical Communications*, *30*(9), 841–842. DOI: 10.1039/a700185a

Koleske, J. V. (2012). *Paint and Coating Testing Manual: 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook* (15th ed.). Pensilvanya: ASTM International.

Kolodziejczak, R. A., Jesionowski, T. (2014). Zinc Oxide from Synthesis to Application: A Review. *Materials*, *7*(4), 2833–2881. DOI: 10.3390/ma7042833

Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Tartrazine- Intercalated Zn—Al Layered Double Hydroxide As A Pigment For Gel Nail Polish: Synthesis and Characterisation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *3*(12–105), 29–37. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.205607

Kroschwitz, J. I. (2007). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (5th ed.). Hoboken: Wiley.

Kuchma, E., Kubrin, S., Soldatov, A. (2018). The Local Atomic Structure of Colloidal Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Theranostics in Oncology. *Biomedicines*, *6*(3), 1–7. DOI: 10.3390/biomedicines6030078

Küçük, F., Şişmanoğlu, S., Kanbur, Y., Tayfun, U. (2020). Effect of Silane-Modification of Diatomite on Its Composites with Thermoplastic Polyurethane. *Materials Chemistry and Physics*, *256*(6), 123683. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123683

Kulkarni, R. D., Ghosh, N., Patil, U. D., Mishra, S. (2009). Surfactant Assisted Solution Spray Synthesis of Stabilized Prussian Blue and Iron Oxide for Preparation of Nanolatex Composites. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, *27*(3), 1478–1490. DOI: 10.1116/1.3110014

Laurentowska, A., Ciesielczyk, F., Siwińska-Stefańska, K., Jesionowski, T. (2012). Precipitation of ZnO-SiO2 Oxide Composites in the Presence of Natural Rubber Latex and Selected Non-Ionic Surfactants. *Pigment & Resin Technology*, *41*(4), 199–209. DOI: 10.1108/03699421211242428

Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., Juan, J. C. (2016). Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, *88*, 428–448. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.045

Lee, M.Y., Kang, H.G., Kanemoto, M., Paik, U., Park, J.G. (2007). Effect of Alkaline Agent in Colloidal Silica Slurry for Polycrystalline Silicon Chemical Mechanical Polishing. *Japanese Journal of Applied Physics*, *46*(8A), 5089–5094. DOI: 10.1143/JJAP.46.5089

Lee, S. (2009). Developing UV-Protective Textiles Based on Electrospun Zinc Oxide Nanocomposite Fibers. *Fibers and Polymers*, *10*(3), 295–301. DOI: 10.1007/s12221-009-0295-2

Lee, S. H., Lee, J. I., Kim, K. Y., Lim, J. H., Kim, K. M. (2020). Fabrication of Hybrid Network Materials Using Polyethyleneimine and Glycidyl-POSS for CO2 Adsorption. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, *704*(1), 66–71. DOI: 10.1080/15421406.2020.1741804

Leggat, R. B., Taylor, S. A., Taylor, S. R. (2002). Adhesion of Epoxy to Hydrotalcite Conversion Coatings: II. Surface Modification with Ionic Surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *210*(1), 83–94. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00210-8

Lewis, P. A. (1988). *Pigment Handbook, Volume 1: Properties and Economics* (2rd ed.). Hoboken: Wiley.

Li, R., Fan, G., Wang, P., Ouyang, X., Ma, N., Wei, H. (2021). Effects of Silane Coupling Agent Modifications of Hollow Glass Microspheres on Syntactic Foams with Epoxy Matrix. *Polymers and Polymer Composites*, *29*(9), 1191–1203. DOI: 10.1177/09673911211046796

Lu, T., Liu, S., Jiang, M., Xu, X., Wang, Y., Wang, Z., Zhou, Z. (2014). Effects of Modifications of Bamboo Cellulose Fibers on the Improved Mechanical Properties of Cellulose Reinforced Poly(lactic acid) Composites. *Composites Part B: Engineering*, *62*(8), 191–197. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.02.030

Ludwig Reimer. (1997). *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Fromation and Microanalysis* (4th ed.). Berlin: Springer.

Luginsland, H. D., Fröhlich, J., Wehmeier, A. (2002). Influence of Different Silanes on the Reinforcement of Silica-Filled Rubber Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, *75*(4), 563–579. DOI: 10.5254/1.3544984

Maile, F. J., Pfaff, G., Reynders, P. (2005). Effect pigments - Past, Present and Future. *Progress in Organic Coatings*, *54*(3), 150–163. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.07.003

Mattonai, M., Watanabe, A., Shiono, A., Ribechini, E. (2019). Degradation of Wood by UV Light: A study by EGA-MS and Py-GC/MS with on Line Irradiation System. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *139*(9), 224–232. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.02.009

Mcguire, R. G. (2019). Reporting of Objective Color Measurements. *HortScience*, *27*(12), 1254–1255. DOI: 10.21273/hortsci.27.12.1254

Meints, T., Teischinger, A., Stingl, R., Hansmann, C. (2017). Wood Colour of Central European Wood Species: CIELAB Characterisation and Colour Intensification. *European Journal of Wood and Wood Products*, *75*(4), 499–509. DOI: 10.1007/s00107-016-1108-0

Mewis, J., Wagner, N. J. (2009). Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, *147–148*(3), 214–227. DOI: 10.1016/j.cis.2008.09.005

Mewis, J., Wagner, N. J. (2011). *Colloidal Suspension Rheology* (1st ed.). Cambridge: Cambridge University Press.

Mezger, T. G. (2020). *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers* (5th ed.). Hanover: Vincentz Network.

Middleton, E. M., Teramura, A. H. (1994). Understanding Photosynthesis, Pigment And Growth Responses Induced By Uv-B And Uv-A Irradiances. *Photochemistry and Photobiology*, *60*(1), 38–45. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1994.tb03940.x

Mohapatra, M., Anand, S. (2011). Synthesis and Applications of Nano-Structured Iron Oxides/Hydroxides – A Review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, *2*(8), 127–146. DOI: 10.4314/ijest.v2i8.63846

Montemor, M. F., Ferreira, M. G. S. (2004). Corrosion Performance of a Two-Step Pre-Treatment for Galvanized Steel Based on Lanthanum Nitrate and Silanes. *Surface and Interface Analysis*, *36*(8), 773–776. DOI: 10.1002/sia.1761

More, A. P., Mhaske, S. T. (2018). Synthesis of Polyurethane Dispersion from Polyesteramide Polyol. *Pigment and Resin Technology*, *47*(2), 154–163. DOI: 10.1108/PRT-07-2016-0071]

Morsch, S., Driel, B. A., Berg, K. J., Dik, J. (2017). Investigating the Photocatalytic Degradation of Oil Paint Using ATR-IR and AFM-IR. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(11), 10169–10179. DOI: 10.1021/acsami.7b00638

Mozhzhukhina, N., Méndez De Leo, L. P., Calvo, E. J. (2013). Infrared Spectroscopy Studies on Stability of Dimethyl Sulfoxide for Application in a Li-Air Battery. *Journal of Physical Chemistry C*, *117*(36), 18375–18380. DOI: 10.1021/jp407221c

Nakamura, Y., Nishida, Y., Fukuda, T., Fujii, S., Sasaki, M. (2013). Mechanical Properties of Silane-Treated Silica Particle-Filled Polyisoprene Composites: Influence of the Alkoxy Group Mixing Ratio in Silane Coupling Agent Containing Mercapto Group. *Journal of Applied Polymer Science*, *128*(4), 2548–2555. DOI: 10.1002/app.38442

Nam, N. S., Khang, D. N., Tuan, L. Q., Son, L. T., Son, L. T. (2016). Surface Modification of Silica Nanoparticles by Hexamethyldisilazane and N-Butanol. *Int J Env Tech Sci*, *2*(10), 31–37. DOI: 10.5281/zenodo.4668009

Nguyen, D., Zondanos, H. S., Farrugia, J. M., Serelis, A. K., Such, C. H., Hawkett, B. S. (2008). Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using Macro-RAFT Copolymers. *Langmuir*, *24*(5), 2140–2150. DOI: 10.1021/la7027466

Nischwitz, V., Goenaga, I. H. (2012). Improved Sample Preparation and Quality Control for the Characterisation of Titanium Dioxide Nanoparticles in Sunscreens Using Flow Field Flow Fractionation On-Line with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *27*(7), 1084–1092. DOI: 10.1039/c2ja10387g

Osmond, G., Boon, J. J., Puskar, L., Drennan, J. (2012). Metal Stearate Distributions in Modern Artists' Oil Paints: Surface and Cross-Sectional Investigation of Reference Paint Films Using Conventional and Synchrotron Infrared Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*, *66*(10), 1136–1144. DOI: 10.1366/12-06659

Osterhold, M. (2000). Rheological Methods for Characterizing Modern Paint Systems. *Progress in Organic Coatings*, *40*(4), 131–137. DOI: 10.1016/S03009440(00)00124-7

Othman, N. H., Yahya, W. Z. N., Che Ismail, M., Mustapha, M., Koi, Z. K. (2020). Highly Dispersed Graphene Oxide–Zinc Oxide Nanohybrids in Epoxy Coating with Improved Water Barrier Properties and Corrosion Resistance. *Journal of Coatings Technology and Research*, *17*(1), 101–114. DOI: 10.1007/s1199801900245-y

Palimi, M. J., Rostami, M., Mahdavian, M., Ramezanzadeh, B. (2014). Surface Modification of Fe2O3 Nanoparticles with 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An Attempt to Investigate Surface Treatment on Surface Chemistry and Mechanical Properties of Polyurethane/Fe2O3 Nanocomposites. *Applied Surface Science, 320*, 60–72. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.026

Patton, T. C. (1979). *Paint Flow and Pigment Dispersion: A Rheological Approach to Coating and Ink Technology* (2rd ed.). Hoboken: Wiley.

Peres, R. S., Baldissera, A. F., Armelin, E., Alemán, C., Ferreira, C. A. (2014). Marine-Friendly Antifouling Coating Based on the Use of a Fatty Acid Derivative as a Pigment. *Materials Research*, *17*(3), 720–727. DOI: 10.1590/S151614392014005000032

Pestereva, L., Shakirov, N., Shakirova, O. (2020). Intumescent Type Fire Retardant Epoxy Coating. *Materials Science Forum*, *992*(8), 605–609. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.605

Pfaff, G. (2021). Iron Oxide Pigments. *Physical Sciences Reviews*, *6*(10), 535–548. DOI: 10.1515/psr-2020-0179

Plueddemann, E. P. (1991). *Silane Coupling Agents*. (2rd Ed., Ed.)*Silane Coupling Agents*. Boston, MA: Springer US. DOI: 10.1007/978-1-4899-2070-6

Poozesh, S., Akafuah, N., Saito, K. (2018). Effects of Automotive Paint Spray Technology on the Paint Transfer Efficiency – A Review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, *232*(2), 282–301. DOI: 10.1177/0954407017695159

Pourabadehei, M., Mulligan, C. N. (2015). Geochemical and Physical Characteristics of Contaminated Sediment in a Harbour Area. *Japanese Geotechnical Society Special Publication*, *2*(55), 1893–1898. DOI: 10.3208/jgssp.OTH-19

Rahman, L., Quddus, S., Khanam, J., Bilkis, K., Rahman, M. (2017). Fabrication of Zinc Oxide from Zinc Dust and Its Characterization. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, *10*(2), 21–26. DOI: 10.9790/5736-1002012126

Rao, D. M., Swamy, A. V. N., Reddy, D. D. (2020). *Instrumental Methods of Analysis* (1st ed.). Yeni Delhi: CBS.

Remya, V., Deepak, P., Veta, A., Ajay, R., Raghvendra, M. (2016). Biobased materials for polyurethane dispersions. *Chemistry International*, *2*(3), 158–167.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, *31*(7), 603–632. DOI: 10.1016/j.progpolymsci. 2006.06.001

Román, L. E., Maurtua, D., Delgado, F., Solís, J. L., Gómez, M. M. (2016). Green Synthesis of Zno2 Nanoparticles and Their Annealing Transformation Into ZnO Nanoparticles: Characterization and Antimicrobial Activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *16*(9), 9889–9895. DOI: 10.1166/jnn.2016.12399

Roselli, S., Deyá, C., Revuelta, M., Di Sarli, A. R., Romagnoli, R. (2018). Zeolites as Reservoirs for Ce(III) as Passivating Ions in Anticorrosion Paints. *Corrosion Reviews*, *36*(3), 305–322. DOI: 10.1515/corrrev-2017-0090

Rousu, S., Gane, P., Spielmann, D., Eklund, D. (2000). Separation of Off-Set Ink Components During Absorption Into Pigment Coating Structures. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, *15*(5), 527–535. DOI: 10.3183/npprj-2000-15-05p527535

Sabzi, M., Mirabedini, S. M., Zohuriaan-Mehr, J., Atai, M. (2009). Surface Modification of TiO2 Nano-Particles with Silane Coupling Agent and Investigation of Its Effect on the Properties of Polyurethane Composite Coating. *Progress in Organic Coatings*, *65*(2), 222–228. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.006

Sakthivel, S., Kisch, H. (2003). Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, *42*(40), 4908–4911. DOI:10.1002/anie.200351577

Saldivar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* (1st ed.). Hoboken: Wiley.

Semeshko, O., Pasichnyk, M., Vasylenko, V., Kucker, E. (2019). Studying the Influence of Uv Adsorbers on Optical Characteristics of Light-Protective Polymer Films for Textile Materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *99*(6), 14–21. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.167956

Schmidt, M. (2004). *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II* (1st ed.). Berlin: Springer.

Schramkó, M., Kafi, A., Kovács, T. A. (2022). Analysis of the Harmful Effects of UV Radiation Generated During Welding. *Acta Materialia Transylvanica*, *5*(2), 89–92. DOI: 10.33924/amt-2022-02-08

Schulz, U. (2009). *Accelerated Testing: Nature and Artificial Weathering in the Coatings Industry* (1st ed.). Hannover: Vincentz Network.

Schurz, J. (1967). *Polymer Fractionation* (1st ed.). Cambridge: Academic Press Inc.

Shah, P. L. (1997). Melt Rheology and its Role in Plastics Processing. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, *3*(2), 97–98. DOI: 10.1002/vnl.10172

Shchukin, D. G., Caruso, R. A. (2004). Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nanoparticle Infiltration. *Chemistry of Materials*, *16*(11), 2287–2292. DOI: 10.1021/cm0497780

Shih, W. Y., Shih, W. H., Aksay, I. A. (1999). Elastic and Yield Behavior of Strongly Flocculated Colloids. *Journal of the American Ceramic Society*, *82*(3), 616–624. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01809.x

Shukla, D. B., Oza, P. M., Pandya, V. P. (1986). Studies of Surface Chemistry — Physico-Chemical Aspects of Porous Silicate Surfaces. *Powder Technology*, *47*(3), 233–238. DOI: 10.1016/0032-5910(86)80084-5

Shukla, S., Rai, J. S. P. (2014). Synthesis and Characterizations of Waterborne Poly(acrylate) Latexes. *High Performance Polymers*, *26*(6), 653–659. DOI: 10.1177/0954008314537539

Siesler, H. ., Ozaky, Y., Ehise, H. (2002). *Fundamental Chemometric Methods*. *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications* (1st ed.). Hoboken: Wiley.

Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi, N., Singh Gill, B. (2003). Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. *Food Chemistry*, *81*(2), 219–231. DOI: 10.1016/S0308-8146(02)00416-8

Singh, P., Nanda, A. (2014). Enhanced Sun Protection of Nano-Sized Metal Oxide Particles over Conventional Metal Oxide Particles: An in Vitro Comparative Study. *International Journal of Cosmetic Science*, *36*(3), 273–283. DOI: 10.1111/ics.12124

Snežzana, M., Leo, F., Tomislav, B. (2007). Recent Advances in Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy I. *Journal of Raman Spectroscopy*, *38*(4), 1538–1553. DOI: 10.1002/jrs

Soleimani, M., Bagheri, E., Mosaddegh, P., Rabiee, T., Fakhar, A., Sadeghi, M. (2021). Stable Waterborne Epoxy Emulsions and the Effect of Silica Nanoparticles on Their Coatings Properties. *Progress in Organic Coatings*, *156*(3), 106–114. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106250

Soundararajan, S., Palanivelu, K. (2014). Studies on Mechanical and Electrical Properties of Poly Carbonate-EPDM Blends. *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering*, *1*(2), 08–10. DOI: 10.9790/019x-0120810

Steenland, K., Palu, S. (1999). Cohort Mortality Study of 57,000 Painters and Other Union Members: A 15 Year Update. *Occupational and Environmental Medicine*, *56*(5), 315–321. DOI: 10.1136/oem.56.5.315

Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, *26*(1), 62–69. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5

Stoye, D., Freitag, W. (2008). *Paints, Coatings and Solvents* (2rd ed.). Hoboken: Wiley.

Streitberger, H. J., Goldschmidt, A. (2018). *BASF Handbook Basics of Coating Technology* (3rd ed.). Hannover: Vincentz Network.

Stuart, B. . (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications Analytical Techniques in the Sciences* (1st ed.). Hoboken: Wiley.

Sultan, S., Kareem, K., He, L. (2016). Synthesis, Characterization and Resistant Performance of α-Fe2O3@SiO2 Composite as Pigment Protective Coatings. *Surface and Coatings Technology*, *300(8)*, 42–49. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.010

Suzuki, N., Ito, M., Ono, S. (2004). Effects of Rubber / Filler Interactions on the Structural Development and Mechanical Properties of NBR / Silica Composites, 95(1), 1–3. DOI: 10.1002/app.20800

Syed Azim, S., Sathiyanarayanan, S., Venkatachari, G. (2006). Anticorrosive Properties of PANI–ATMP Polymer Containing Organic Coating. *Progress in Organic Coatings*, *56*(3), 154–158. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.03.004

Tawiah, B., Asinyo, B. K., Howard, E. K., Seidu, R. K., Frimpong, C. (2022). An Overview of the Science and Art of Encapsulated Pigments : Preparation , Performance and Application, *Coloration Technology*, 133(3), 224–247. DOI: 10.1111/cote.12597

Taylor, M. A. (2002). Synthesis of Polymer Dispersions. *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications* (1st ed.). Hoboken: Wiley.

Thomas, S., Kalarikkal, N., Jaroszewski, M., Jose, J. P. (2016). *Advanced Polymeric Materials: From Macro- to Nano-Length Scales* (1st ed.). Oakville: Apple Academic Press.

Thometzek, P., Ludwig, A., Karbach, A., Köhler, K. (1999). Effects of Morphology and Surface Treatment of Inorganic Pigments on Waterborne Coating Properties. *Progress in Organic Coatings*, *36*(4), 201–209. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00037-5

Tiarks, F., Frechen, T., Kirsch, S., Leuninger, J., Melan, M., Pfau, A., Zhao, C. L. (2002). Effects on the Pigment Distribution in Paint Formulations. *Macromolecular Symposia*, *187*, 739–752. DOI: 10.1002/15213900(200209)187:1<739::AID-MASY739>3.0.CO;2-M

Tobing, S. D., Klein, A. (2001). Molecular Parameters and Their Relation to the Adhesive Performance of Emulsion Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives . II . Effect of Crosslinking, *Journal of Applied Polymer Science*, 79(14), 2558–2564. DOI: 10.1002/1097-4628(20010401)79:14<2558::AID-APP1065>3.0.CO;2-Y

Touzi, N., Horchani-Naifer, K. (2023). A Study on the Preparation and Characterization of Pigment Quality from Mill Scale Steel Wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, 0–20. DOI: 10.1007/s11356-023-25594-5

Trino, L. D., Dias, L. F. G., Albano, L. G. S., Bronze-Uhle, E. S., Rangel, E. C., Graeff, C. F. O., Lisboa-Filho, P. N. (2018). Zinc Oxide Surface Functionalization and Related Effects on Corrosion Resistance of Titanium Implants. *Ceramics International*, *44*(4), 4000–4008. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.195

Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu. (2017). *Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*. ASTM D3359, Pensilvanya.

Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu. (2022). *Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test*. ASTM D3363, Pensilvanya.

URL-1: https://www.dunnedwards.com/pros/blog/whats-in-you (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2023)

URL-2: https://www.ifscoatings.com/content/news/guides/qc (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2023)

URL-3: https://www.q-lab.com/tr-tr/products/quv-weathering-tester/quv (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2023)

URL-4: http://www.drb-mattech.co.uk/salt_spray.html (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2023)

URL-5: https://www.xrite.com/blog/tolerancing-part-3 (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2023)

URL-6: https://www.quora.com/What-is-meant-by-viscoelasticity- How-is-it-different -from-normal-elasticity (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2023)

URL-7: https://www.researchgate.net/publication/229746914 Viscosity andOscillatory _Rheology (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2023)

URL-8: https://www.jeolusa.com/NEWS-EVENTS/Press-Releases/jeol-introduces-new -scanning-electron-microscope-with-simple-sem-automation-and-live-elemental-and-3d-analysis (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2023)

URL-9: https://www.elevise.co.uk/gap6f.html adresinden erişildi. (Ziyaret tarihi: 15 Nisan 2023)

URL-10: https://liberohk.com/en/product/x-ritesp-seriesportablspherespectrophotometer / (Ziyaret tarihi: 5 Nisan 2023)

URL-11: https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu /ileri -spektroskopi-laboratuvari/ x-isini-fotoelektron-spektroskopi-xps/ (Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2023)

Vaidya, S. M., Jadhav, S. M., Patil, M. J., Mestry, S. U., Mahajan, U. R., Mhaske, S. T. (2022). Recent Developments in Waterborne Polyurethane Dispersions (WPUDs): A Mini-Review on Thermal and Mechanical Properties Improvement. *Polymer Bulletin*, *79*(8), 5709–5745. DOI: 10.1007/s00289-021-03814-7

Van, D. B. A., Kooyman, P. J., Van D. B., K. J., Schmidt-Ott, A., Dik, J. (2016). A quick Assessment of the Photocatalytic Activity of TiO2 Pigments — From Lab to Conservation Studio. *Microchemical Journal*, *126*(6), 162–171. DOI: 10.1016/j.microc.2015.11.048

Van, D., Birgit, A., Van, D., Meer, S. R., Van, D. B., Dik, J. (2019). Determining The Presence of Photocatalytic Titanium White Pigments via Embedded Paint Sample Staining: A Proof of Principle. *Studies in Conservation*, *64*(5), 261–272. DOI: 10.1080/00393630.2018.1503863

Van, K. J. (2001). Magnetization of Ancient Ceramics. *Archaeometry*, *43*(1), 49–57. DOI: 10.1111/1475-4754.00004

Van, M. J. L. M., Kuzmenko, A. B., Merbold, H. (2014). Stratified Dispersive Model for Material Characterization Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Optics Letters*, *39*(13), 3853. DOI: 10.1364/ol.39.003853

Viala, E. Bourgeat-Lamy, A. Guyot, P. Legrand, D. L. (2002). Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerisation, Redespersible in Water. *Macromolecular Symposia*, *187*(1), 651–661. DOI: 10.1002/15213900(200209)187:1<651::AIDMASY651>3.0.CO;2-D

Vijay Mannari, C. J. P. (2015). *Understanding Coatings Raw Materials* (1st ed.). Hanover: Vincentz Network.

Vinayan, B. P., Zhao-Karger, Z., Diemant, T., Chakravadhanula, V. S. K., Schwarzburger, N. I., Cambaz, M. A., Fichtner, M. (2016). Performance Study of Magnesium-Sulfur Battery Using a Graphene Based Sulfur Composite Cathode Electrode and a Non-Nucleophilic Mg Electrolyte. *Nanoscale*, *8*(6), 3296–3306. DOI: 10.1039/c5nr04383b

Wada, T. (2005). Chitosan-Hybridized Acrylic Resins Prepared in Emulsion Polymerizations and Their Application. *JCT Research*, *2*(7), 577–582. DOI: 10.1007/s11998-005-0017-7

Wagner, C. D., Muilenberg, G. E. (1979). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Waltham: Perkin-Elmer.

Wang, D., Liang, X., Li, Y. (2006). Preparation of Nearly Monodisperse Nanoscale Inorganic Pigments. *Chemistry - An Asian Journal*, *1*(2), 91–94. DOI: 10.1002/asia.200600078

Wang, H., Qiao, Y., Chen, C., Lu, J., Dai, H., Qiao, L., Wu, J. (2014). Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Solvent Use in Shanghai, China. *Aerosol and Air Quality Research*, *14*(1), 301–310. DOI: 10.4209/aaqr.2013.03.0064

Wang, J., Hao, S., Zhou, W., Qi, X., Shi, J. (2016). Research Based on Optical Non-Destructive Testing of Pigment Identification. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *16*(4), 3583–3586. DOI: 10.1166/jnn.2016.11788

Wedin, P., Svanholm, E., Alberius, P. C. A., Fogden, A. (2006). Surfactant-Templated Mesoporous Silica as a Pigment in Inkjet Paper Coatings. *Journal of Pulp and Paper Science*, *32*(1), 32–37.

Weetall, H. H. (1993). Preparation of Immobilized Proteins Covalently Coupled Through Silane Coupling Agents to Inorganic Supports. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *41*(3), 157–188. DOI: 10.1007/BF02916421

Wei, S., Pintus, V., Schreiner, M. (2012). Photochemical Degradation Study of Polyvinyl Acetate Paints Used in Artworks by Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *97*(5), 158–163. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.05.004

Weidner, D. E. (2020). Leveling of a Model Paint Film with a Yield Stress. *Journal of Coatings Technology and Research*, *17*(4), 851–863. DOI: 10.1007/s11998-019-00260-z

Wen, Z., Feng, Y., Li, X., Li, X., Bai, Y., Tang, Q., Gao, Y. (2012). Fabrication of Diarylide Yellow Pigments/Modified SiO2 Core-Shell Hybrid Composite Particles for Electrophoretic Displays. *Current Applied Physics*, *12*(1), 259–265. DOI: 10.1016/j.cap.2011.06.015

Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., Wicks, D. A. (2007). *Organic Coatings: Science and Technology* (3rd ed.). Hoboken: Wiley.

Wieslander, G., Norback, D., Edling, C. (1994). Occupational Exposure to Water Based Paint and Symptoms from the Skin and Eyes. *Occupational and Environmental Medicine*, *51*(3), 181–186. DOI: 10.1136/oem.51.3.181

Xu, M., Pan, G., Cao, Y., Guo, Y., Chen, H., Wang, Y., Wu, Y. (2020). Surface Analysis of Stearic Acid Modification for Improving Thermal Resistant of Calcium Phosphate Coated Iron Oxide Yellow Pigments. *Surface and Interface Analysis*, *52*(10), 626–634. DOI: 10.1002/sia.6803

Xu, M., Pan, G., Guo, Y., Yang, S., Fang, Z. (2021). Surface Modification and Structure Analysis of Coated Iron Oxide Yellow Pigments to Improve Dispersion in Organic Solvents. *Surface and Interface Analysis*, *53*(11), 933–945. DOI: 10.1002/sia.6995

Yan, F., Jiang, J., Chen, X., Tian, S., Li, K. (2014). Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl4. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *53*(30), 11884–11890. DOI: 10.1021/ie501759w

Yang, S. L., Ding, Z. L. (2003). Color Reflectance of Chinese Loess and its Implications for Climate Gradient Changes During the Last Two Glacial-Interglacial Cycles. *Geophysical Research Letters*, *30*(20), 1–4. DOI: 10.1029/2003GL018346

Yeole, K., Kadam, P., Mhaske, S. (2014). Synthesis and Characterization of Fly Ash-Zinc Oxide Nanocomposite. *Journal of Materials Research and Technology*, *3*(2), 186–190. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.03.001

Yuan, J., Xing, W., Gu, G., Wu, L. (2008). The Properties of Organic Pigment Encapsulated with Nano-Silica via Layer-by-Layer Assembly Technique. *Dyes and Pigments*, *76*(2), 463–469. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.10.002

Yuan, J., Zhou, S., You, B., Wu, L. (2005). Organic Pigment Particles Coated with Colloidal Nano-Silica Particles via Layer-by-Layer Assembly. *Chemistry of Materials*, *17*(14), 3587–3594. DOI: 10.1021/cm048000b

Yuan, P., Yang, D., Lin, Z., He, H., Wen, X., Wang, L., Deng, F. (2006). Influences of Pretreatment Temperature on the Surface Silylation of Diatomaceous Amorphous Silica with Trimethylchlorosilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *352*(36), 3762–3771. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.035

Zhang, L., Tao, T., Li, C. (2009). Formation of Polymer/Carbon Nanotubes Nano-Hybrid Shish–Kebab via Non-Isothermal Crystallization. *Polymer*, *50*(15), 3835–3840. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.05.051

Zieba-Palus, J., Michalska, A. (2014). Characterization of Blue Pigments Used in Automotive Paints by Raman Spectroscopy. *Journal of Forensic Sciences*, *59*(4), 943–949. DOI: 10.1111/1556-4029.12499

Zuafuani, S. I. S., Ahmed, L. M. (2015). Photocatalytic Decolourization of Direct Orange Dye by Zinc Oxide Under UV Irradiation. *International Journal of Chemical Sciences*, *13*(1), 187–196.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Özdemir M., Alkan E., Özcan B., AYTAÇ A. (2015). Preparation and Characterization of Recycled Carbon Fiber and Reinforced PLA/PEG Blends, *IV.Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu, Sergi ve Proje Pazarı*, İzmir, Türkiye, 7-9 Mayıs 2015.

Özdemir M., Aytaç A. (2022). Evaluation Of The Hybrid Pigment Effects In Polyurethane Dispersion, *2nd International Conference on Design, Research and Development* Türkiye, 14 - 17 Aralık 2022.

Özdemir M., Aytaç A. (2022). Investigation Of Ironoxide-Zincooxide-Colloidal Silica Hybrid Pigment Effect On Styrene Acrylic Coatings, *7th International New York Conference On Evolving Trends In Interdisciplinary Research & Practices,* Manhattan, Amerika Birleşik Devletleri, 1-3 Ekim 2022.

Özdemir M., Aytaç A., Deniz V., Mehlika Ö. (2017). A Study of the Properties of Paper Sized with Styrene-Butyl Acrylate Copolymers, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 132(3), 1098-1101. DOI: 10.12693/APhysPolA.132.1098

Özdemir M., Aytaç A., Deniz V. (2015) A Study On The Properties Of Papers Sized With Styrene-Butyl Acrylate Copolymers, *II. International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering*, Türkiye, 14-19 Ekim 2015.

Özdemir M., Aytaç A., Deniz V. (2016). Investigation into The Surface Properties Of Papers Sized With Styrene – Acrylate – Cationic Monomer Based Terpolymers, *6th nternational Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS)*,İstanbul, Türkiye,1-3 Haziran 2016.

Özdemir M., Aytaç A., Deniz V. (2017). Investigation into The Surface Properties of Papers Sized with Styrene-Acrylate-Cationic Monomer Based Terpolymers. *ACTA PHYSICA POLONICA A,* 131(1), 178-181. DOI: 10.12693/APhysPolA.131.178

Özdemir M., Bal F., Aydın H. (2019). Effect of Fillers Used in Paint on Reflection of Infrared Light and Surface Temperature, *V. Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi (EVK-2019)*, Kocaeli, Türkiye, 18-19 Ekim 2019.

Özdemir M., Bal F., Aydın H. (2019). Effect of Magnesium and Zinc Stearate On Thermal Insulating Mortars with Added Perlite, *V. Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi (EVK-2019)*, Kocaeli, Türkiye, 18-19 Ekim 2019.

Özdemir M., Eren O., Aydın H. (2019). Effect of Amino Silanized Wollostanit and Calcined Kaolinn In Alkyd-Based Paints For Corrosion Protection of Steel, *International Symposium on Corrosion and Surface Protection for Steel*, İstanbul, Türkiye, 22-24 Mayıs 2019.

Özdemir M., Hazer S., Aytaç A. (2018). Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate) / Poly(Butylene Terephthalate) Based Nanocomposites Reinforced with Reduced Graphene Oxide, *1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials (ISLAC'18)*, Karabük, Türkiye, 22-24 Mart 2018.

Özdemir M., Mutlu U., Erbilge B.,Sayın H., Aytaç A. (2015). Farklı Karbon Elyaf Türleri ile Desteklenmiş Poli(Fenilen sülfit) Karmaların Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Genç Mühendisler Sempozyumu* , İstanbul, Türkiye, 14-15 Mayıs 2015.

Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., Deniz V. (2014). Emülsiyon Polimerizasyonu ile Stiren-Akrilat Esaslı Kopolimer Üretiminde Emülgatör Çeşidinin Etkilerinin İncelenmesi, *5. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., Deniz V. (2014). Stiren ve 2-Etil Hekzil Akrilatın Emülsiyon Kopolimerizasyonunda Başlatıcı Etkisinin İncelenmesi, *5. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., Deniz V. (2014). Investigation Into The Effects Of Emulsifier Type On Emulsion Polymerization Of Styrene 2-Ethyl Hexyl Acrylate Based Copolymers, *22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering*, Malta, 13-19 Temmuz 2014.

Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., Deniz V. (2015). Stiren-2-Etil Hekzil Akrilat Esaslı Kopolimer Kaplı Kâğıdın Yüzey Özellikleri, *IV.Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu, Sergi ve Proje Pazarı*, İzmir, Türkiye, 7-9 Mayıs 2015.

Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., Deniz V. (2015). Development of Styrene-Acrylate Based Surface Sizing Materials: Investigation of the Effects of Initiator Types, *Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Riva del Garda, İtalya, 20-22 Mayıs 2015.

Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., Deniz V. (2015). Surface Properties Of Papers Coated With The Styrene-acrylate Based Copolymers, *18th International Conference on Composite Structures*, Lisbon, Portekiz, 15-18 Haziran 2015.

Özdemir M., Saçak T., Aydın H. (2019). Investigation of Water-Based Paint Plants Sludge Reusability in Adhesive Mortar for EPS, *4th Eurasian Conference on Civil and Environmental*, İstanbul, Türkiye, 17-18 Haziran 2019.

Özdemir M., Aytaç A., Serap Mert. (2023). Evaluation of the Aminosilane and Colloidal Silica Treated Red Iron Oxide Pigment Effects in Styrene Acrylic and Polyurethane Dispersion, *Pigment & Resin Technology*. DOI: 10.1108/PRT-10-2022-0123

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Aydın Kuşadası'nda tamamladı. 2007 yılında Mustafa Derici Gürbüz Anadolu Lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2012 yılında bitirdi ve 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2015 yılında tamamladı. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda 100/2000 YÖK Doktora programını kazanarak "Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında doktora öğrenimine başlamıştır.