



**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE VİNİLİK VE
AKRİLİK KOMPOZİT LATEKSLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

NURULLAH KARTALOĞLU

DOKTORA TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Ali DELİBAŞ

EYLÜL – 2023

YOZGAT

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE VİNİLİK VE
AKRİLİK KOMPOZİT LATEKSLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

NURULLAH KARTALOĞLU

DOKTORA TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Ali DELİBAŞ

EYLÜL – 2023

YOZGAT



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ONAY FORMU

T.C.

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Doktora Programı öğrencisi Nurullah KARTALOĞLU'nun hazırladığı “**Emülsiyon Polimerizasyonu İle Vinilik Ve Akrilik Kompozit Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 06/09/2023 Çarşamba günü saat 10:30'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayşe BENK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali DELİBAŞ

(Danışman)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ramazan COŞKUN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Zülfikar TEMOÇİN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Hasan Güner BERKANT

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiki yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan eder, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğini beyan ederim.

Nurullah KARTALOĞLU

06/09/2023

ÖN SÖZ

Doktora çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Ali DELİBAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen başta annem Keziban KARTALOĞLU ve babam Murat KARTALOĞLU olmak üzere sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Doktora programım süresince bana destek olan Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi yönetimine ve Caner İLDEŞ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Betek Boya ve Kimya Sanayi A.Ş'ye, Dr. Mesut EREN'e, Sibel ÇALIŞKAN'a, Suna Elif AKÇİN'e ve Özlem YILMAZ ADIGÜZEL'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından 6602c-FEN/21-459 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne, Rabia CURA'ya, Merve SERBEST'e ve tüm birim çalışanlarına teşekkür ederim.

Doktora programım süresince her konuda yardımcı olan Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fakülte Sekreteri Atanur HÖKELEKLİ'ye ve Yozgat Bozok Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Enstitü Sekreteri Ahmet TOPAL'a teşekkür ederim.

Bu süreçte bilgi ve birikimlerini benimle paylaşarak bana akademik anlamda öncülük eden ve yol gösteren Yozgat Bozok Üniversitesi'nin değerli akademisyenlerine teşekkür ederim.

Nurullah KARTALOĞLU

06/09/20

ÖZET

DOKTORA TEZİ

EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU İLE VİNİLİK VE AKRİLİK KOMPOZİT LATEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

NURULLAH KARTALOĞLU

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ALİ DELİBAŞ

Birbirinden farklı özelliklere sahip birçok bileşeni biraraya getiren hibrit sistemler her bir bileşenin kendine özgü performansından faydalanmamızı sağlayarak üstün avantajlar yakalama, tüketicilerin taleplerini karşılayabilme, birçok çevresel sorunların da önüne geçebilme imkanı vermektedir. Bu kapsamda, çam yağı asidi (TOFA), kenevir tohumu yağı ve melas gibi yenilenebilir kaynaklar kullanılarak hibrit (alkid/stiren akrilik) lateksleri ve hibrit (melas akrilik), demir oksit gibi inorganik malzemeler kullanarak hibrit (kil-manyetik akrilik) lateksleri sentezlendi. Çalışma kapsamında hibrit lateksler mini-emülsiyon polimerizasyonu ile su bazlı olarak sentezlenerek pek çok uygulama için faydalı olabileceğini düşündüğümüz daha çevre dostu uygulamalarda kullanımı amaçlandı. Sentezlenen su bazlı hibrit latekslerin yapıları FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve XRD analizleri ile aydınlatıldı. Su bazlı hibrit latekslerin parçacık yapısı ve dağılımı DLS, AFM, FESEM/STEM ve FESEM/EDAX analizleri ile belirlendi. Termal özellikler MFFT, TGA ve DSC ile belirlendi. Latekslerin hidrofobik özelliği su temas açısı, mukavemetleri ise çekme testi ile belirlendi. Sonuçlar incelendiğinde, TOFA ve kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine içeren su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerde, kil ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller içeren hibrit (kil-manyetik akrilik) latekslerde ve melas içeren hibrit (melas akrilik) latekslerde termal, mekanik vb. birçok özelliğin saf akrilik latekslere göre gelişme gösterdiği görülmüştür. Genel olarak, sentezlenen su bazlı hibrit alkid, manyetik ve melas bazlı akrilik dispersiyonların çevre ve sürdürülebilirlik açısından katkı sağlayacağını öngörmekteyiz.

2023, xix + 142 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon, Hibrit, Su bazlı, Akrilik, Nanokompozit, Sürdürülebilirlik

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VINYL AND ACRYLIC COMPOSITE LATEXES WITH EMULSION POLYMERIZATION

NURULLAH KARTALOĞLU

**YOZGAT BOZOK UNIVERSITY
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

SUPERVISOR: PROF. DR. ALİ DELİBAŞ

Hybrid systems, which bring together many components with different properties, enable us to benefit from the unique performance of each component, allowing us to capture superior advantages, meet the demands of consumers, and prevent many environmental problems. In this context, hybrid (alkyd/styrene acrylic) latexes were synthesized using renewable resources such as pine fatty acid (TOFA), hemp seed oil, and molasses, and hybrid (clay-magnetic acrylic) latexes were synthesized using inorganic materials such as hybrid (molasses acrylic) and iron oxide. Within the scope of the study, hybrid latexes were synthesized on a waterborne basis by mini-emulsion polymerization and aimed to be used in more environmentally friendly applications, which we think may be beneficial for many applications. The structures of the synthesized waterborne hybrid latexes were elucidated with FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and XRD analyses. Particle structure and distribution of waterborne hybrid latexes were determined by DLS, AFM, FESEM/STEM, and FESEM/EDAX analyses. Thermal properties were determined by MFFT, TGA, and DSC. The hydrophobic properties of the latex were determined by the water contact angle, and their strength was determined by the tensile test. When the results are examined, thermal, mechanical, etc. effects were found in waterborne hybrid (alkyd/styrene acrylic) latex containing TOFA and hemp seed oil-added alkyd resin, hybrid (clay-magnetic acrylic) latex containing clay-modified magnetic nanoparticles, and hybrid (molasses acrylic) latex containing molasses. It has been observed that many properties show improvement over pure acrylic latexes. In general, we predict that the synthesized waterborne hybrid alkyd, magnetic, and molasses-based acrylic dispersions will contribute to the environment and sustainability.

2023, xix + 142 Pages

Keywords: Emulsion, Hybrid, Waterborne, Acrylic, Nanocomposite, Sustainability

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
TEZ BEYANI.....	iii
ÖN SÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimer Kimyası.....	3
2.1.1. Genel Terimler.....	3
2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.3. Polimerizasyon Metotları.....	10
2.1.4. Polimerizasyon İşlemleri (Prosesler-Teknikler).....	13
2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	15
2.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri.....	18
2.2.2. Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması.....	23
2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri.....	26
2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyon Prosesleri.....	30
2.3. Hibrit (Kompozit) Malzemeler.....	31
2.4. Hibrit Alkid Lateksler.....	35
2.4.1. Alkid Reçineler.....	35
2.4.2. Alkid Reçinenin Temel Bileşenleri.....	39

2.4.3. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması.....	40
2.4.4. Alkid Reçinesi Üretim Yöntemleri.....	40
2.4.5. Polikondenzasyon Prosesi.....	41
2.4.6. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları.....	42
2.4.7. Su Bazlı Alkidler.....	43
2.5. Hibrit Manyetik Lateksler.....	44
2.5.1. Demir Oksit Manyetik Nanopartiküller.....	48
2.5.2. Manyetik Lateks Sentezleme Yöntemleri.....	49
2.5.3. Manyetik Nanopartiküllerin İşlevselleştirilmesi.....	50
2.5.4. Laponit-RD.....	52
2.6. Yenilenebilir/Sürdürülebilir Kaynakların Değerlendirilmesi.....	53
2.6.1. Melas.....	53
2.6.2. TOFA (Tall Oil Fatty Acid).....	55
2.6.3. Kenevir Tohumu Yağı.....	55
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	56
3.1. Materyal.....	56
3.1.1. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu.....	56
3.1.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik-Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu.....	57
3.1.3. Su Bazlı Hibrit (Melas Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	58
3.2. Metot.....	59
3.2.1. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu.....	59

3.2.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu.....	65
3.2.3. Su Bazlı Hibrit (Melas-Akrilik) Latekslerin (MLSP) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	68
3.3. Test ve Ölçümler.....	71
3.3.1. Yağ Asidi Kompozisyonu.....	71
3.3.2. Asit Sayısı Tayini.....	71
3.3.3. İyot İndeksi Tayini.....	72
3.3.4. Viskozite.....	73
3.3.5. pH Tayini.....	73
3.3.6. Nem Tayini.....	73
3.3.7. Yağ Uzunluğu.....	73
3.3.8. Kuruma Endeksi.....	73
3.3.9. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	74
3.3.10. Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR).....	74
3.3.11. Partikül Boyutu (DLS).....	74
3.3.12. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	74
3.3.13. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT).....	74
3.3.14. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	75
3.3.15. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	75
3.3.16. Statik Temas Açısı (CA).....	75
3.3.17. Çekme Testi.....	75
3.3.18. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	75
3.3.19. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu-STEM Dedektörü (FESEM-STEM).....	76

3.3.20. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu-EDAX Dedektörü (FESEM-EDAX).....	76
3.3.22. Jel İçeriğinin Ölçülmesi.....	76
3.3.23. Polimerlerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi.....	77
4. BULGULAR	78
4.1. TOFA ve Kenevir Tohumu Yağlarının Değerlendirilmesi.....	78
4.1.1. TOFA ve Kenevir Tohumu Yağlarının Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	78
4.1.2. TOFA ve Kenevir Tohumu Yağlarının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	79
4.2. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Değerlendirilmesi.....	81
4.2.1. Alkid Reçinelerinin Asit Sayısının Belirlenmesi.....	81
4.2.2. FTIR, ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizleri.....	81
4.2.3. Fizikokimyasal Özellikler.....	85
4.2.4. Partikül Boyutu.....	86
4.2.5. AFM Analizi.....	87
4.2.6. MFFT Analizi.....	89
4.2.7. DSC Analizi.....	89
4.2.8. TGA Analizi.....	90
4.2.9. Statik Temas Açısı Analizi.....	91
4.2.10. Çekme Testi.....	92
4.3. Su Bazlı Hibrit (Kıl-Manyetik-Akrilik) Latekslerin Değerlendirilmesi.....	93
4.3.1. FTIR Spektrumu.....	93
4.3.2. XRD Analizi.....	95
4.3.3. Fizikokimyasal Özellikler.....	97
4.3.4. Partikül Boyutu Analizi.....	98

4.3.5. AFM Analizi.....	99
4.3.6. FESEM-STEM Analizi.....	101
4.3.7. FESEM-EDAX Analizi.....	103
4.3.8. DSC Analizi.....	104
4.3.9. TGA Analizi.....	104
4.3.10. Çekme Testi.....	105
4.4. Su Bazlı Hibrit (Melas-Akrilik) Latekslerin Değerlendirilmesi.....	106
4.4.1. FTIR Spektrumu.....	106
4.4.2. Fizikokimyasal Özellikler.....	107
4.4.3. Partikül Boyut Analizi.....	108
4.4.4. DSC Analizi.....	109
4.4.5. TGA Analizi.....	109
4.4.6. Jel İçeriğinin Ölçülmesi.....	110
4.4.7. Polimerlerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi.....	111
4.4.8. Çekme Testi.....	112
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	114
5.1. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	114
5.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	115
5.3. Su Bazlı Hibrit (Melas Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	116
6. KAYNAKLAR.....	118
EKLER.....	139
YAYIN/ESERLER.....	142

TABLÖLER LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması	5
Tablo 2.2. Emülsiyon polimerizasyonunda başlıca tercih edilen başlatıcılar	19
Tablo 2.3. Sürfaktanların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	20
Tablo 2.4. Emülgatörlerin HLB değerleri, suda çözünürlükleri ve potansiyel kullanımları.....	21
Tablo 2.5. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlıca monomerler.....	23
Tablo 2.6. Demir oksit manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemleri	49
Tablo 2.7. Manyetik lateks sentez yöntemleri	50
Tablo 3.1. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateks sentezinde kullanılan kimyasallar.....	57
Tablo 3.2. Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateks sentezinde kullanılan kimyasallar.....	58
Tablo 3.3. Su bazlı hibrit (melas akrilik) sentezinde kullanılan kimyasallar	59
Tablo 3.4. Alkid reçine sentezine ait formülasyon	61
Tablo 3.5. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin sentezine ait formülasyon.....	64
Tablo 3.6. Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) latekslerin sentezine ait formülasyon	67
Tablo 3.7. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezine ait formülasyon	70
Tablo 4.1. TOFA ve kenevir tohumu yağının yağ asidi kompozisyonu.....	78
Tablo 4.2. TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının fizikokimyasal özellikleri	80
Tablo 4.3. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri.....	86
Tablo 4.4. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait çekme testi değerleri	93

Tablo**Sayfa**

Tablo 4.5. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri	97
Tablo 4.6. Su bazlı hibrit (kil-manyetik akrilik) latekslerin σ and E değerleri.....	106
Tablo 4.7. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri ...	108
Tablo 4.8. Su bazlı hibrit (melas akrilik) lateks filmlerin σ ve E değerleri	113



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Polimerizasyon yöntemleri.....	11
Şekil 2.2. Polimerizasyon teknikleri.....	14
Şekil 2.3. Emülsiyon polimerizasyonu nihai ürün ifade şekilleri.....	17
Şekil 2.4. Emülsiyon polimerizasyonunun temel bileşenleri.....	18
Şekil 2.5. Surfaktan molekülünün genel gösterimi.....	19
Şekil 2.6. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması: 1. Aşama.....	25
Şekil 2.7. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması: 2. Aşama.....	25
Şekil 2.8. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması: 3. Aşama.....	26
Şekil 2.9. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları.....	26
Şekil 2.10. Hibrit lateks parçacıklarının oluşum ve işleme diyagramı.....	35
Şekil 3.1. TOFA'dan (a) ve kenevir tohumu yağından (b) alkid sentezi diyagramı.....	59
Şekil 3.2. Çam yağı asidi (TOFA).....	60
Şekil 3.3. Kenevir tohumu yağı.....	61
Şekil 3.4. TOFA (a) ve kenevir tohumu yağı (b) bazlı alkid reçine sentezi.....	62
Şekil 3.5. Metanol testi.....	62
Şekil 3.6. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateks sentezinin reaksiyon düzenegi ve lateks filmi	63
Şekil 3.7. LAM sentezi.....	65
Şekil 3.8. Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateks sentezinin reaksiyon düzenegi ve lateks filmi örneği	68
Şekil 3.9. Sentezlenen su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateksler.....	68
Şekil 3.10. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezine ait reaksiyon düzenegi.....	70

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.11. Sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) lateksler.....	71
Şekil 4.1. Esterifikasyon boyunca asit sayısının değişimi.....	81
Şekil 4.2. A-0 (a), TOFA bazlı alkid reçine (b), TOFA-5 (c), TOFA-10 (d) ve TOFA-15 (e) 'a ait FTIR spektrumları.....	82
Şekil 4.3. A-0 (a), Kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine (f), KNV-5 (g), KNV-10 (h) ve KNV-15 (j) 'ye ait FTIR spektrumları.....	83
Şekil 4.4. TOFA bazlı alkid reçine, Kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine, A-0, TOFA-10 ve KNV-10'a ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	84
Şekil 4.5. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait partikül boyutu değerleri	87
Şekil 4.6. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait faz kontrastı ve topografik (5 µm×5 µm) AFM görüntüleri	88
Şekil 4.7. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait MFFT değerleri	89
Şekil 4.8. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait DSC eğrileri.....	90
Şekil 4.9. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait TGA eğrileri.....	91
Şekil 4.10. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait statik temas açısı değerleri	92
Şekil 4.11. Laponit-RD, saf Fe ₃ O ₄ ve LAM'a ait FTIR spektrumu.....	94
Şekil 4.12. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait FTIR spektrumu.....	95
Şekil 4.13. Laponit-RD'ye, LAM'a ve su bazlı hibrit (kil-manyetik akrilik) latekslere ait XRD patterni	96
Şekil 4.14. Fe ₃ O ₄ bileşiğine ait XRD patterni (Yuanbi ve ark., 2008).....	97
Şekil 4.15. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait partikül boyutu grafiği.....	98
Şekil 4.16. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait AFM görüntüleri.....	100

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.17. LAMP-1 ve LAMP-2'ye ait FESEM-STEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.18. LAMP-1.5'e ait FESEM-EDAX spektrumu.....	103
Şekil 4.19. LAMP-2'e ait FESEM-EDAX spektrumu.....	103
Şekil 4.20. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait DSC eğrileri.....	104
Şekil 4.21. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait TGA eğrileri.....	105
Şekil 4.22. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait FTIR spektrumları.....	107
Şekil 4.23. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait DLS sonuçları.....	109
Şekil 4.24. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait TGA eğrileri.....	110
Şekil 4.25. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin jel içerikleri.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
cP	: Santi poise
e	: Ekvivalent
E	: Eşdeğer ağırlık
E	: Elastisite modülü (Young modülü)
F	: Fonksiyonel grup sayısı
I	: Başlatıcı
k	: Hız sabiti
K	: Alkid sabiti
M	: Monomer
n	: Polimer derecesi
N	: Normalite
psi	: İnç kare başına pound (Pounds per square inch)
R	: Radikal
Ra	: Pürüzlülüğün aritmetik ortalaması
Rq	: Pürüzlülüğün ortalama karekökü
rpm	: Dakikadaki devir sayısı (Revolutions per minute)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
ΔL	: Uzama
3D	: Üç boyutlu
σ	: Gerilme

Kısaltmalar	Açıklamalar
AA	: Akrilik asit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AI	: Asit indisi
APS	: Amonyum persülfat
BA	: Bütil akrilat
CA	: Statik temas açısı
¹³C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans spetrokopisi
CMC	: Kritik misel konsantrasyonu
DIW	: Deiyonize su
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDAX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EU RED II	: Avrupa birliği yenilenebilir enerji direktifi
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GC/MS	: Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi
GMA	: 2,3-Epoksipropil metakrilat
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HD	: Hekzadekan
HLB	: Hidrofil-lipofil dengesi
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spetrokopisi
KHP	: Potasyum hidrojen ftalat
KNV	: Kenevir tohumu yağı
KPS	: Potasyum persülfat
LAM	: Kil modifiyeli manyetik nanopartikül
LAMP	: Su bazlı hibrit (kil /manyetik akrilik) lateks

Kısaltmalar	Açıklamalar
LAP	: Laponit
LS	: Lityum stearat
Maks	: Maksimum
MFFT	: Minimum film oluşturma sıcaklığı
MLSP	: Su bazlı hibrit (melas akrilik) lateks
MAA	: Metakrilik asit
MMA	: Metil metakrilat
MNP	: Manyetik nanopartikül
o-PA	: orto-Fosforik asit
PA	: Ftalik anhidrit
PDI	: Polidispersite
PENTA	: Pentaeritritol
PET	: Polietilen tereftalat
pH	: Potansiyel hidrojen
PUFA	: Çoklu doymamış yağ asidi
RAFT	: Tersinir ekleme-parçalanma zincir transfer
STEM	: Taramalı transmisyon elektron mikroskobu
STY	: Stiren
TGA	: Termogravimetrik analiz
TG/DTA	: Termogravimetri/diferansiyel termal analiz cihazı
THF	: Tetrahidrofuran
TOFA	: Çam yağı asidi (Tall oil fatty acid)
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını difraktometresi

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, artan nüfus sayısı, hızla yayılan sanayileşme gibi faktörler malzeme ihtiyacında artışa, taleplerin karşılanamamasına, maliyetlerin artmasına ve hammadde sıkıntısına neden olmaktadır. Bunlar gibi zamanla ortaya çıkan problemler, araştırmacıları yeni hammadde arayışına ve yeni nesil malzeme üretimine yönlendirmiştir. Yapılan araştırmalar kompozit malzemelerin keşfedilip geliştirilmesini sağlamıştır. Kompozit malzemeler, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip iki ya da daha fazla bileşenin biraraya gelmesiyle oluşan hibrit malzemelerdir. Geleceğin kimyası olarak adlandırılan kompozit malzemeler, üzerinde çalışmalar yapılan önemli bir malzeme grubudur. Ticari ürünlerde, bu grubun çoğu solvent bazlı sistemlere dayanmaktadır. Ancak, devletin başlatmış olduğu daha sağlıklı bir nesil ve daha temiz bir dünya politikası kapsamında solvent bazlı sistemlerden daha çevre dostu su bazlı sistemlere doğru bir yöneliş söz konusudur. Su bazlı hibrit malzemelerin düşük toksisitesi, sağlığa ve çevreye zararlı uçucu veya kanserojen maddeler içermemesi, ayrıca solvent içeren malzemelere kıyasla daha ucuz bir üretim maliyetine sahip olması nedeniyle bu hibrit malzemeler hem tüketiciler hem de üreticiler tarafından oldukça beğenilmektedir. Ayrıca, su bazlı hibrit sistemler yenilenebilir kaynakların değerlendirilmesi açısından da çok önemlidir. Dünyada her yıl tonlarca endüstriyel ve evsel atıkların çevreye salındığını düşünürsek bu atıkların hibrit sistemlerde değerlendirilmesi hem ekonomik anlamda hem de sıfır atık kapsamında muazzam bir gelişmedir. Biyokütllerden elde edilen pek çok su bazlı hibrit malzemelerin gelişmiş özellikleri yapılan çalışmalarla da kanıtlanmıştır (Ashby & Brechet, 2003; Aura vd., 2011; Bizet vd., 2021; Blanc vd., 2006; Bourgeat-Lami, & Lansalot, 2010; Charleux vd., 2010; Esendemir vd., 2021; Guyot vd., 2007; Makova vd., 2021; Oki vd., 2006; Sanchez vd., 2005; Şap vd., 2021; Van Herk, 2010; Van Herk, & Gilbert, 2013; Weiss, & Landfester, 2010).

Bu tez çalışmasında ise, (mini)emülsiyon polimerizasyonu ile su bazlı hibrit akrilik lateksler sentezlenerek hibrit sistemlere katkı sağlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda üç farklı çalışma gerçekleştirildi:

1. Kağıt üretimi sanayisinin bir yan ürünü olan çam yağı asidi (TOFA) ve ülkemizde yeni yeni kullanılmaya başlanan kenevir bitkisinin tohum yağı kullanılarak TOFA ve kenevir tohumu yağı içeren iki farklı alkid reçine sentezlendi. Sentezlenen bu alkid reçineleri içeren su bazlı hibrit (aliked/ stiren akrilik lateksler sentezlendi.

2. Şeker sanayisinin yan ürünü olan melas kullanılarak su bazlı hibrit (melas akrilik) lateksler sentezlendi.
3. Kil içeren manyetik nanopartiküllerden (LAM) yararlanarak inorganik-organik hibrit malzemeler sentezlendi.

Bu tez çalışması su bazlı hibrit sistemleri içerdiğinden ve kullanılan hammadde kaynakları (TOFA, kenecir tohumu yağı, melas) göz önünde bulundurduğunda yeşil kimya ve sürdürülebilir kimya açısından önem arz etmektedir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Kimyası

2.1.1. Genel Terimler

Tekrarlanan Birim: Ünite ya da –mer olarak da bilinen tekrarlanan birim, polimer molekülünü oluşturan, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi veren birimleri ifade etmektedir (Karakuş, 2016).

Monomer: Kovalent bağlarla bağlanarak kendinden daha büyük moleküller üretebilen küçük mol kütleli kimyasal bileşiklerdir (Karakuş, 2016).

Monomer kalıntısı: Polimerizasyonun tamamlanmadığı durumlarda polimerdeki reaksiyona girmemiş monomeri ifade eder (Assua, 2004).

Çıkış maddesi: Polimerizasyonda kullanılan kimyasalları ifade eder (Karakuş, 2016).

Fonksiyonellik: Monomerin yapabileceği bağ sayısını ifade eder (Schaller, 2022).

Polimerizasyon derecesi: Bir polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısıdır. “n” ile ifade edilmektedir (Schaller, 2022).

$$n = \frac{\text{Polimerin molekül ağırlığı}}{\text{Tekrarlanan birimin molekül ağırlığı}} = \frac{M}{M_0}$$

Polimer: Küçük moleküllerin kovalent bağlarla birarada tutulmasıyla oluşan yüksek moleküler ağırlıklı veya uzun zincirli moleküllerdir ($n > 10$) (Schaller, 2022).

Polimer Kimyası: Polimerlerin yapısını ve reaksiyonlarını inceleyen bilim dalıdır. Polimer kimyası, malzeme bilimi alanını oluşturan dört ana klasik alandan biridir (Schaller, 2022).

Polimerizasyon: Monomer adı verilen bir başlangıç kimyasalını, kimyasal etkileşimle uzun zincirli bir moleküle, polimere dönüştürme işlemidir. Polimerizasyon işlemi, başlangıç monomerinin kimyasal bileşimine/yapısına göre farklılık göstermektedir. Doğası gereği genel olarak ekzotermik işlemlerdir (Bhat & Kandagor, 2014).

Molekül Ağırlığı (Molar kütle): Polimerlerin ortalama mol kütesidir. Birimi g/mol ya da kg/mol'dür (Gentekos vd., 2019).

Molekül Ağırlığı Dağılımı: Bir polimer molekülünde zincir uzunlukları geniş bir moleküler kütle aralığında değişiyorsa moleküler ağırlığı dağılımından bahsedilir. “Polidispersite”, “Heterojenlik İndeksi” veya “Dispersite” ile ifade edilir (Gentekos vd., 2019).

Monodispers: Tüm parçacıkların kolloidal dağılımda aynı özellikte ve büyüklükte olduğu durumdur (Gentekos vd., 2019).

Polidispersite (Heterojenlik İndeksi) : Bir polimerin moleküler ağırlık dağılımını ifade eder. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığının (M_w) sayı ortalaması molekül ağırlığına (M_n) oranı olarak tanımlanır (Gentekos vd., 2019).

Yüksek/düşük polimer: Mol kütlesi 10000-20000 g/mol’den küçük ise düşük polimer, büyük ise yüksek polimer olarak adlandırılır (Hiemenz & Lodge, 2007).

Komonomer: Ana monomerin yanı sıra bir kopolimerin polimerize edilebilir bir öncüsünü belirtir (Hiemenz & Lodge, 2007).

Oligomer: Çok küçük mol kütleli polimerlere denir. İki monomerden oluşan yapılar dimer, üç monomer içerenler trimer, dört monomer içerenler tetramer olarak adlandırılır (Hiemenz & Lodge, 2007).

Ana zincir: Polimeri oluşturan birimlerin tekrarlandığı diğer bir ifadeyle polimerin ana iskeletini oluşturan kısımdır (Hiemenz & Lodge, 2007).

Fonksiyonel grup: İçinde bulundukları moleküllerin karakteristik kimyasal tepkimelerinden sorumlu, reaksiyona girme yeteneğine sahip gruplarıdır (Oğian, 2004).

Homozincir polimer: Aynı tür atomların dizilişleri sonucu oluşan ana zincire sahip polimer molekülleridir (Karakuş, 2016).

Heterozincir polimer: Farklı tür atomların dizilişleri sonucu oluşan ana zincire sahip polimer molekülleridir (Karakuş, 2016).

Nanokompozitler: Polimer nanokompozitler, polimer matris ve en az bir tanesi nano ölçekte boyutlara sahip olan ilave bileşenlerin kombinasyonudur.

Serbest radikal: Ortaklanmamış tek elektronu bulunan, kısa ömürlü ve yüksek enerjili gruplardır.

2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Tablo 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Kaynağına Göre	Doğal	Kauçuk
		Proteinler
		Selüloz
		Selüloz asetat
	Yarı Sentetik	Selüloz nitrat
		Polietilen
	Sentetik	Polistiren
		Polivinilklorür
		Politetrafloretilen
Kimyasal yapılarına Göre	Homopolimer	
	Kopolimer	Rastgele (Düzensiz-Gelişigüzel-Random)
		Ardışık
		Blok
		Aşı (Graft)

Tablo 2.1. (devam) Polimerlerin sınıflandırılması

Polimer Zincir Formlarına Göre	Doğrusal Polimerler	
	Dallanmış Polimerler	
	Ağ Yapılı (Çapraz Bağlı-Network) Polimerler	
	Hiper Dallanmış Polimerler	Dendrimer
		Dendrigrift
		Dendronize
	Merdiven Tipi Polimerler	
Fiziksel Yapılarına (Morfolojilerine) Göre	Yıldız Polimerler	
	Kristal	
	Amorf	
	Oryente edilmiş-Yönlendirilmiş	
Kimyasal Esaslara Göre	Organik Polimerler	
	İnorganik Polimerler	
Mekanik Özelliklerine Göre	Akışkan Polimerler	
	Katı Polimerler	
	Kauçuksu (Yüksek Elastik) Polimerler	

Tablo 2.1. (devam) Polimerlerin sınıflandırılması

Fiziksel Özelliklerine Göre	Plastikler	Termoplastikler
		Termosetler
	Elastomerler	
	Elyaf	
Kullanım Yerlerine Göre	Plastikler	
	Kauçuklar	
	Elyaf (Fiberler)	
	Kaplamalar	
	Yapıştırıcılar	
Sentez Yöntemlerine Göre	Katılma Polimerleri	
	Kondenzasyon (Yoğunlaşma) Polimerleri	

- **Doğal polimer:** Bitki veya hayvan kaynaklı polimerlerdir. Nişasta, ksantan zımkı, guar zımkı, karagenan, aljinat, pektin, jelatin, agar ve kolajen en sık kullanılan doğal polimerler arasındadır. Bunlar biyolojik kökenli oldukları için biyopolimerler olarak da adlandırılırlar (Chaud vd., 2020; Hiemenz & Lodge, 2007; Sionkowska, 2011).
- **Yarı sentetik polimer:** Kimyasal olarak modifiye edilmiş bitki veya hayvan kaynaklı doğal polimerlerdir. Doğal selülozdan elde edilen selüloz eter ve selüloz ester türevleri örnek verilebilir (Chaud vd., 2020; Hiemenz & Lodge, 2007; Sionkowska, 2011).
- **Sentetik polimer:** Plastikler, yapı malzemeleri, biyotıp vb. hem teknik hem de tıbbi uygulamalarda kullanılan, kimyasal yollarla oluşturulan polimerlerdir (Alves vd., 2020; Maitz, 2015; Sionkowska, 2011).
- **Homopolimer:** Tek tür monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerlerdir (Hiemenz & Lodge, 2007; Soller vd., 2014).

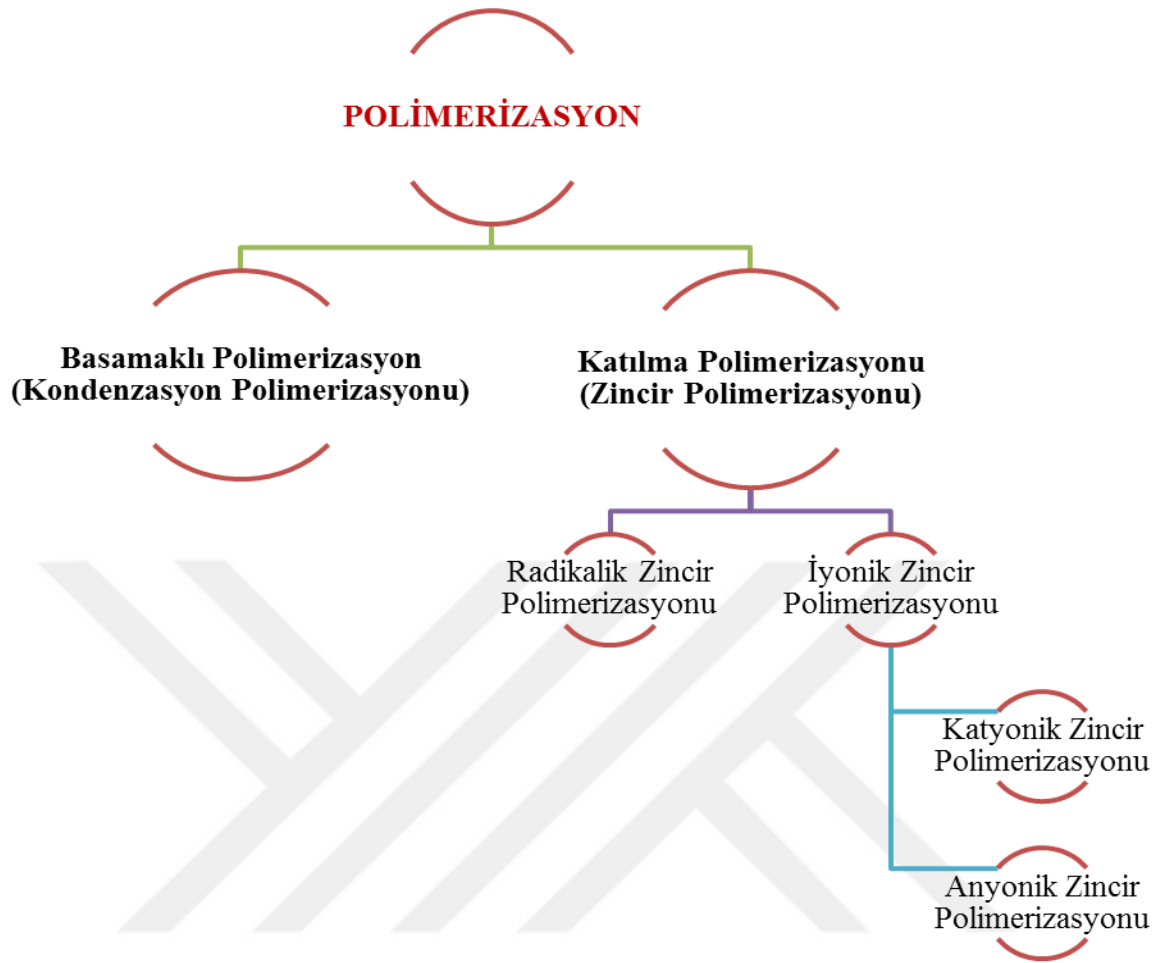
- **Kopolimer:** Ortaya çıkan polimer, zincirde iki farklı monomere sahipse, genellikle bir kopolimer olarak adlandırılır (Hiemenz & Lodge, 2007; Soller vd., 2014).
- **Terpolimer:** Yapısında üç farklı tür monomer bulunduran polimere denir (Karakuş, 2016).
- **Rastgele (Düzensiz-Gelişigüzel-Random) kopolimer:** Monomerlerin düzensiz bir şekilde biraraya gelmesiyle oluşan polimere denir (Hiemenz & Lodge, 2007; Soller vd., 2014).
- **Ardışık (Alternatif) kopolimer:** Monomer birimlerinin birbiri ardına dizildiği kopolimer çeşididir (Hiemenz & Lodge, 2007; Soller vd., 2014).
- **Blok kopolimer:** Bloklar halinde meydana gelen kopolimer çeşididir (Hiemenz & Lodge, 2007; Soller vd., 2014).
- **Aşı (Graft) kopolimer:** Polimer ana zinciri üzerine farklı bir polimer zincirinin bağlanmasıyla oluşan polimer çeşididir. (Hiemenz & Lodge, 2007; Soller vd., 2014).
- **Doğrusal polimer:** Doğrusal bir molekül omurgasından oluşan, dallanma olmayan polimerik yapıdır (Hiemenz & Lodge, 2007; Odian, 2004).
- **Dallanmış polimer:** Doğrusal bir molekülün omurgasından ek polimerik zincirlerin çıktığı polimerik yapıdır. Genel olarak, metil veya fenil grupları gibi yinelenen birimler üzerindeki küçük gruplar dal olarak kabul edilmez (Hiemenz & Lodge, 2007; Odian, 2004).
- **Hiper dallanmış polimerler:** Yüksek düzeyde dallanmış yapı içeren polimere denir (Hiemenz & Lodge, 2007; Odian, 2004).
- **Çapraz bağlı polimer:** Çok sayıda bağlantı noktası ya da dallanma miktarı içeren polimer molekülünün üç boyutlu bir ağ haline geldiği polimere denir (Hiemenz & Lodge, 2007; Odian, 2004).
- **Ağ yapılı polimer:** Yoğun çapraz bağ içeren polimere denir (O dian, 2004).
- **Dendrimerler:** Düzenli aralıklarla dallara ayrılarak merkezden dışarı doğru büyüyeyen dallanmış yapı türüdür (O dian ve ark., 2004; Schaller, 2022).

- **Kristal polimer:** Düzgün ve sıkı yapıdaki polimere denir (Oğian, 2004).
- **Amorf polimer:** Polimer zincirlerinin belirli bir düzene sahip olmadığı polimere denir (Oğian, 2004).
- **Yarı kristal polimer:** Amorf ve kristal bölgeleri içeren polimere denir (Oğian, 2004).
- **Organik Polimer:** Genel olarak karbon, hidrojen, bor ve nitrojen gibi hafif, metalik olmayan elementlerden oluşan polimere denir (Allcock, 1994; Haas, 2000; Jiang & Cooper, 2010).
- **İnorganik Polimer:** Ana zincirde sadece inorganik atomlar içeren ağlara sahip polimerlere inorganik polimerler denir. Sadece inorganik tekrarlayan birimler içerir. Bu polimerlerin çoğu bazı organik bölgeler içerdğinden hibrit polimerlerdir (Srivastava ve Gadhava, 2015).
- **Akışkan Polimer:** Bilinen bir gerilim altında akışkan davranış gösteren polimere denir (Hiemenz & Lodge, 2007; Oğian, 2004).
- **Katı Polimer:** Çok küçük bir şekil değışikliği için bile çok büyük kuvvet gerektiren polimere denir (Hiemenz & Lodge, 2007; Oğian, 2004).
- **Kauçuksu (Yüksek Elastik) Polimer:** Çok küçük etkiler altında şekil değıştirebilen, kolay şekil alabilen yapıya sahip polimere denir (Oğian, 2004; Schaller, 2022).
- **Plastik:** Çok küçük mekanik kuvvet altında şekil değıştirebilen polimerlerdir (Oğian, 2004; Schaller, 2022).
- **Elastomer:** Çekilince uzayan, çekme mukavemeti yüksek, çabucak eski boyutuna dönebilen, kauçuk benzeri polimer maddelerin genel adıdır. (Oğian, 2004).
- **Termoset:** Isıtıldığında sertleşen ve tekrar ısıtıldığında şekillendirilemeyen polimer grubudur (Quirino vd., 2020; Schaller, 2022).
- **Termoplastik:** Isıtıldığı zaman eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen polimer grubudur (Quirino vd., 2020; Schaller, 2022).

- **Kondenzasyon Polimerleri:** Çeşitli kondenzasyon reaksiyonları ile bazı küçük moleküllerin (su, amonyak, metil alkol vb.) eliminasyonu ile oluşan polimerlerdir (Oğian, 2004).
- **Katılma Polimerleri:** Katılma (zincir) polimerizasyonu yöntemiyle monomerlerden elde edilen polimerlerdir (Oğian, 2004).

2.1.3. Polimerizasyon Metotları

Polimerizasyon işleminin seçimi birkaç faktöre bağlı olarak belirlenmektedir. Polimerizasyonda kullanılan monomer ve nihai ürünün sahip olmasını istediğimiz kalite ve özellikler genellikle polimerizasyon yönteminin seçimini belirler. Polimerizasyon işleminde kullanılan sistemi ve bileşenleri bilmek ve anlamakla, belirli ürünler için gerekli moleküler ağırlık dağılımına sahip bir polimer üretmek mümkündür. Polimerler iki ana yöntemle sentezlenmektedir (Bhat, & Kandagor, 2014).



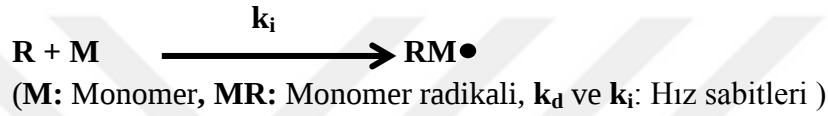
Şekil 2.1. Polimerizasyon yöntemleri

- **Kondenzasyon Polimerizasyonu (Basamaklı Polimerizasyonu):** Kondenzasyon polimerizasyonu, iki ya da daha çok fonksiyonel gruplu monomerlerin uzun zincirli polimerleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiği bir polimerizasyon mekanizmasıdır. Reaksiyon sonunda su, amonyak gibi küçük moleküller yan ürün olarak ayrılmaktadır. Basamaklı polimerizasyonu ile oluşturulan polimerler arasında poliestерler, naylonlar ve poliüretanlar bulunur (Hiemenz & Lodge, 2007; Odian, 2004; Schaller, 2022).
- **Katılma Polimerizasyonu (Zincir Polimerizasyonu):** Katılma polimerizasyonu, bir monomer ile reaktif bir tür arasındaki reaksiyonla başlar ve aktif bir bmerkezin oluşumuyla sonuçlanır. Oluşan aktif merkeze monomerlerin katılmasıyla zincir büyümesi meydana gelir. Bu zincir polimerizasyonu anyonik, katyonik, serbest radikal ve koordinasyon polimerizasyonu ile gerçekleşir. Bunlar ticari polimerlerin oluşumu için en yaygın sentez mekanizmalarıdır. Polietilen, polistiren ve

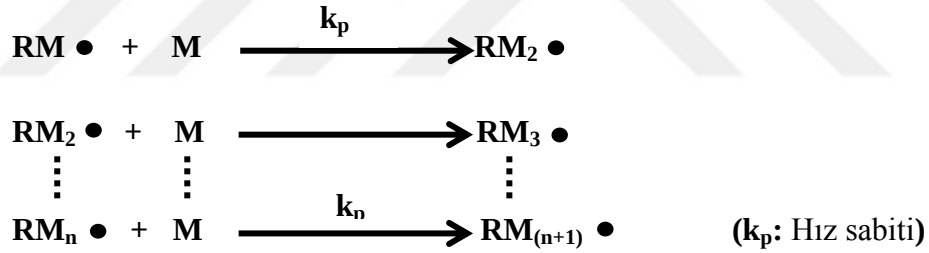
polipropilen gibi ticari polimerler, genellikle katılma polimerizasyonu ile oluşturulur (Bhat, & Kandagor, 2014; Hiemenz & Lodge, 2007; Odian ve ark., 2004; Schaller, 2022).

Arzu edilen nihai ürün üç temel adımla elde edilir (Pirman vd., 2021):

1. **Başlama:** Polimerizasyon reaksiyonu uygun bir başlatıcı veya enerji kaynağı ile başlatılır.

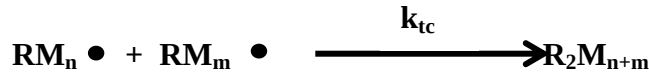


2. **Büyüme:** Polimerizasyon, reaktif uca sürekli olarak yeni monomerlerin eklenmesiyle devam ettirilir.

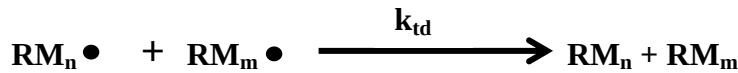


3. **Sonlanma:** Reaksiyon sonlandırılır.

- Birleşerek sonlanma:



- Ayrı ayrı sonlanma:

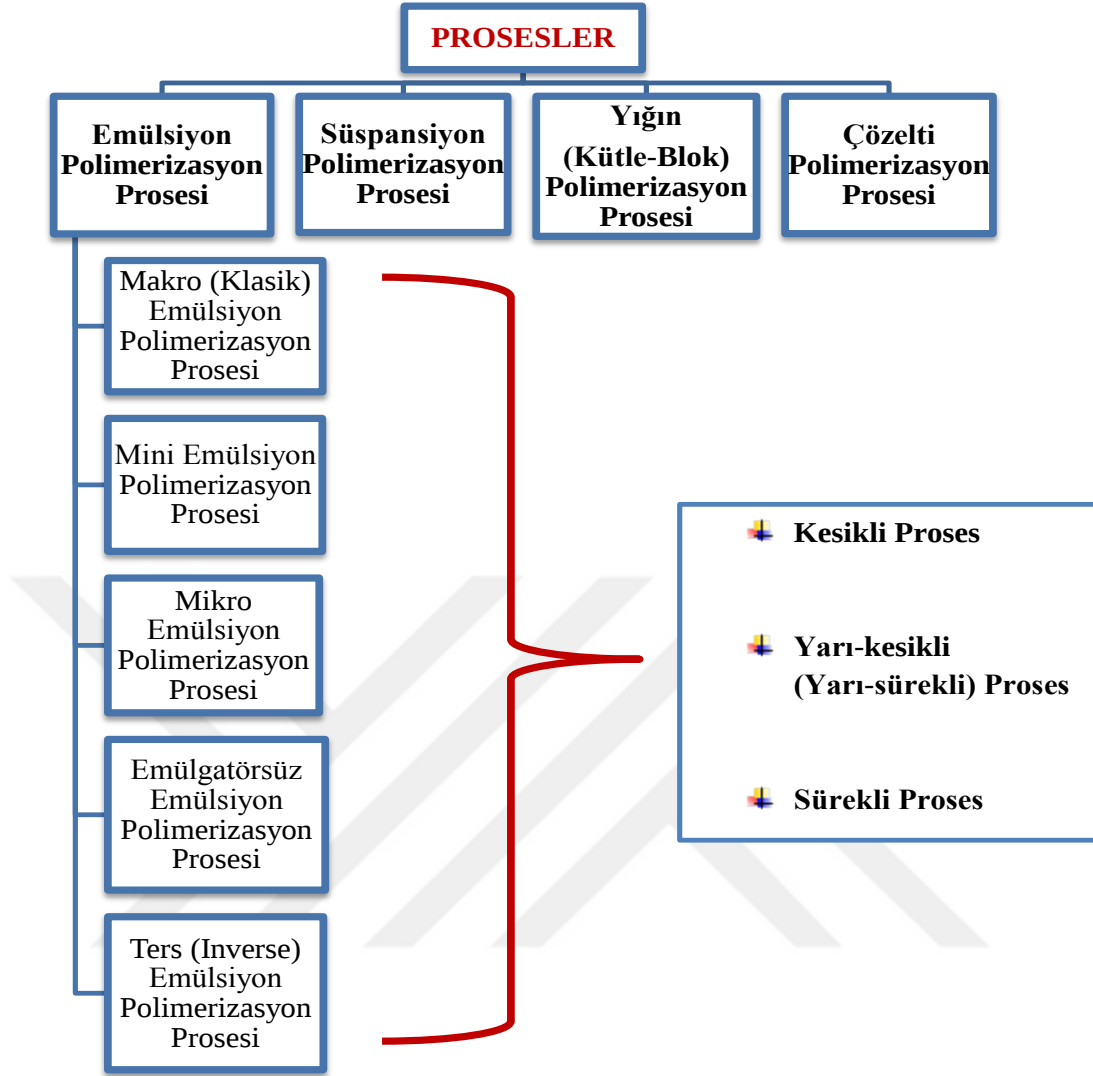


(k_{tc} : Birleşerek sonlanma hız sabiti, k_{td} : Ayrı ayrı sonlanma hız sabiti)

- **Radikalik Zincir Polimerizasyonu :** Radikalik zincir polimerizasyonu, serbest radikaller ile başlatılan zincir polimerizasyonudur (Fang ve ark., 2021; Hiemenz & Lodge, 2007; Schaller, 2022).
- **İyonik Zincir Polimerizasyonu:** İyonlar üzerinden yürüyen, zincir büyümesinin artı (karbokatyon) veya eksi (karboanyon) yüklü aktif merkezler aracılığıyla gerçekleştiği zincir polimerizasyonudur (Hiemenz & Lodge, 2007; Schaller, 2022).
- **Katyonik Zincir Polimerizasyonu:** Katyonik zincir polimerizasyonunda çoğalan tür bir karbokatyondur. Başlatma, bir monomer molekülüne bir elektrofilye eklenmesiyle sağlanır. Başlatıcı olarak çoğunlukla H_2SO_4 ve H_3PO_4 gibi mineral asitler ve $AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$ ve $SnCl_4$ gibi Lewis asitleri kullanılır (Hiemenz & Lodge, 2007; Schaller, 2022).
- **Anyonik Zincir Polimerizasyonu:** Anyonik zincir polimerizasyonunda çoğalan tür bir karboanyondur. Başlatma, bir monomer molekülüne bir nükleofilye eklenmesiyle sağlanır. Nitro, siyano, karboksil, vinil ve fenil gibi bir karboanyonu rezonans veya indüksiyon yoluyla stabilize edebilen gruplara sahip monomerler anyonik polimerizasyona yatkındırlar (Hiemenz & Lodge, 2007; Schaller, 2022).

2.1.4. Polimerizasyon İşlemleri (Prosesler-Teknikler)

Polimerizasyon işlemi, son ürünün istenilen özelliklerine ve uygulama alanlarına göre belirlenmektedir. Doğru polimerizasyon yolunu seçmek için kısıtlamaların ve hedeflerin net bir şekilde anlaşılması gerekir. Polimerizasyonun başlatılması için gerekli olan çözücülerin, katalizörlerin ve diğer reaktantların yanı sıra monomerlerin toksisitesi de polimerizasyon prosesinin seçimini belirleyeyen faktörlerdir (Bhat, & Kandagor, 2014).



Şekil 2.2. Polimerizasyon teknikleri

- **Süspansiyon (Boncuk-İnci) Polimerizasyonu:**

Süspansiyon polimerizasyonu, termoplastik polimer yapmak için kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonu, monomerin sürekli fazda 100-10.000 µm çapındaki damlacıklar halinde dağılmasını içerir. Polimerizasyonlar, yağda çözünen bir başlatıcı kullanılarak monomer damlacıklarında polimerizasyon başlatılmasıyla gerçekleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonunun diğer emülsiyon sistemlerine göre ana avantajları, üründen uzaklaştırılması zor olan yüzey aktif maddelerin kullanılmaması ve yüksek sıcaklıklarda işleme sırasında kararsız olabilecek iyonik uç gruplarının bulunmamasıdır (Barkanyi vd., 2012; Deng, vd., 2019; Drobny, 2013; El-Aasser, 1990). Atmosferik basınçta laboratuvar ölçekli süspansiyon polimerizasyonu, uygun karıştırıcı, geri akış

kondansatörü ve giriş tüpü ile donatılmış ve termostatik olarak kontrol edilen bir su banyosuna daldırılmış üç veya dört boyunlu cam reaktörlerle gerçekleştirilebilir (Dawkins, 1989).

- **Yığın (Kütle-Blok) Polimerizasyonu:**

Kütle polimerizasyonu, bir çözücü olmadan ana bileşenler olarak bir monomer ve bir başlatıcı içerdiğinden en basit polimerizasyon yöntemidir. Kütle polimerizasyonunda, reaktöre sıvı monomerler ve bir başlatıcı eklenir ve polimerizasyon, yüksek sıcaklıklarda ve sabit karıştırma ile gerçekleştirilir. Polimerizasyon sonrası katılaşma meydana geldiğinden nihai ürün reaksiyon kabının şeklini alır. Genellikle stiren ve metil metakrilat gibi sıvı monomerleri polimerize etmek için kullanılır (Bhat, & Kandagor, 2014).

- **Çözelti Polimerizasyonu:**

Polimerizasyon reaksiyonu, reaksiyona giren monomerler ile reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü ortamında gerçekleşir. Çözelti polimerizasyonu, özellikle hem polimerin hem de monomerin çözücü içinde çözünebildiği durumlarda homojen bir ortam sağlar. Ayrıca, reaksiyon ısısını dağıtmanın ve oldukça viskoz olan sistemlerde yan reaksiyonları en aza indirmenin mükemmel bir yoludur. Çözelti polimerizasyonunda, ilk olarak, başlatıcı bir çözücü içinde çözündükten sonra reaktöre ilave edilir. Başlatıcı tarafından oluşturulan serbest radikaller daha sonra reaktöre eklenen monomer ile homojen çözelti içinde prosesin sonuna kadar reaksiyona girer. Polimerizasyon yüksek sıcaklıklarda ve sabit karıştırma altında gerçekleşir. Polimerizasyonun tamamlanmasının ardından, polimer sıklıkla bir çözelti olarak kullanılır veya çözücünün buharlaşmasına izin verilerek izole edilebilir (Bhat, & Kandagor, 2014).

2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu

Tarihte ilk kez 1932’de Luther ve Heuck tarafından rapor edilen (Wang vd., 1994) emülsiyon polimerizasyonu, çeşitli endüstriyel ve akademik kullanımları olan bilimsel, teknolojik ve ticari açıdan önemli bir polimerizasyon tekniğidir (Asua, 2004; El-hoshoudy, 2018; Lovell, & Schork, 2020).

Emülsiyon polimerizasyonu, radikal katılma polimerizasyonunun heterojen bir sistemde ilerlediği karmaşık bir tekniktir. Bir heterofaz polimerizasyon yöntemi olan emülsiyon polimerizasyon işleminde üç faz söz konusudur: su fazı, monomer damlacık fazı ve lateks parçacık fazıdır (sonuncusu genellikle polimerizasyon reaksiyonunun bir kısmında bulunur) (Van Herk, 2010). Bu heterojen sistem su, misel oluşturan bir yüzey aktif madde (%3'e kadar), hidrofobik özellikte monomer ve suda çözünebilen bir başlatıcıdan oluşur. Polimerizasyon, polimerizasyonun başlangıcında oluşan ya da başlangıçta eklenebilen (seeded emulsion polymerization) monomerle şişmiş lateks partiküllerinin içinde gerçekleşmektedir. Monomer, sürecin başlangıcından itibaren yavaş yavaş sisteme verilir. Hidrofobik monomerler önce bir su içinde yağ emülsiyonlaştırıcısı ile ön emülsiyon haline getirilir, ardından bir emülgatör (iyonik, katyonik veya noniyonik yüzey aktif madde) varlığında suda çözünür bir başlatıcı ile reaksiyonun başlatılmasıyla sulu çözelti boyunca dağıtılır. Bu teknikte kullanılan en yaygın emülsiyon şekli su içinde yağ emülsiyonudur. Suda emülsiyon haline gelen monomer damlacıkları vardır. Nihai ürün, filtre edilebilir bir süspansiyon değil, su içinde emülsiyon formundadır Yani, her ne kadar başlangıçta ortam sudaki monomer damlacıklarının bir emülsiyonu olsa da nihai ürün lateks parçacıklarının bir dispersiyonudur (Anderson & Daniels, 2003; Bhat, & Kandagor, 2014; El-hoshoudy, 2017; Lovell, & Schork, 2020; Van Herk, 2010; Van Herk, & Gilbert, 2013).

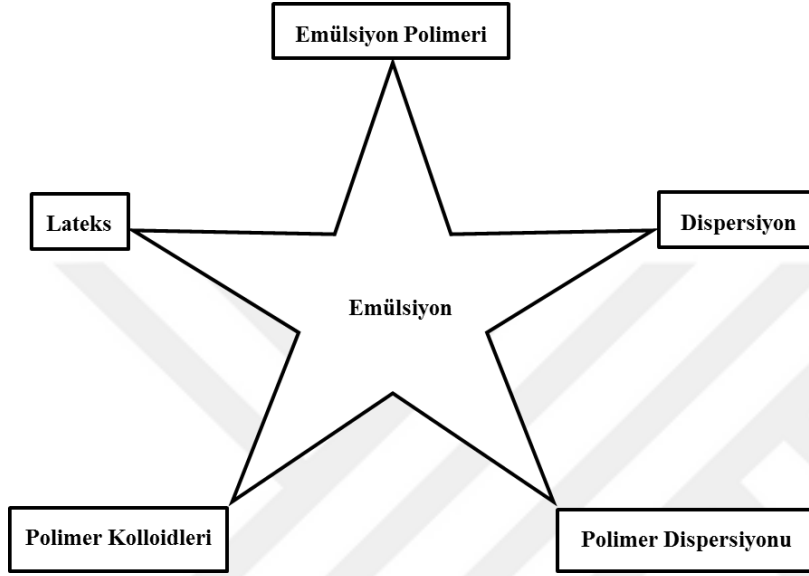
Sonuç olarak, emülsiyon polimerizasyonu sonunda oluşan nihai ürün, performansı formülasyon (monomerler, stabilizatör, başlatıcı, çapraz bağlayıcılar) ve proses değişkenleri (reaktör tipi, sıcaklık, besleme stratejileri) gibi çok sayıda faktöre bağlı, kolloidal ve termodinamik olarak kararlı bir malzemedir (Limousin, 2019; Hamzehlou ve ark., 2020). Bu emülsiyon polimerleri, kaplamalar, boyalar, mürekkepler, yapıştırıcılar ve kauçuklar gibi birçok farklı üründe kullanılmaktadır. Ayrıca, emülsiyon polimerlerinin kromatografide, elektron mikroskopunda, ilaç dağıtım sistemlerinde ve biyokimyasal deneylerde kullanımı son zamanlarda yaygınlaşmıştır (El-hoshoudy, 2018; Wang vd., 1994).

Emülsiyon polimerizasyonunun genel kriterleri (El-hoshoudy, 2018; Wang vd., 1994);

- Monomer hidrofobik özellikte olmalıdır.
- Monomer serbest radikaller tarafından polimerize edilebilir olmalıdır.
- Dispersiyon ortamı su olmalıdır.
- Emülgatör olarak bir yüzey aktif madde kullanılmalıdır.

- Emülsiyon polimerizasyon işleminin başlatılması için suda çözünür bir başlatıcı kullanılmalıdır.

Emülsiyon polimerizasyonu sonunda elde edilen süt kıvamındaki sıvı ürün, su içinde polimer parçacıklarının kolloidal bir dağılımını ifade eden pek çok kavramla adlandırılır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Emülsiyon polimerizasyonu nihai ürün ifade şekilleri

Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları (Wang vd., 1994);

- Kısa sürede yüksek moleküler ağırlıklı polimerler oluşturulur.
- Daha geniş çeşitlilikte monomer türleri kullanma imkanı sunar.
- Dispersiyon ortamı olarak su kullanılır. Bu, sıcaklık kontrolünde herhangi bir kayıp olmadan hızlı polimerizasyonu sağlar.
- Nihai ürün olduğu gibi kullanılır genellikle daha fazla değiştirilmesi veya işlenmesi gerekmez.

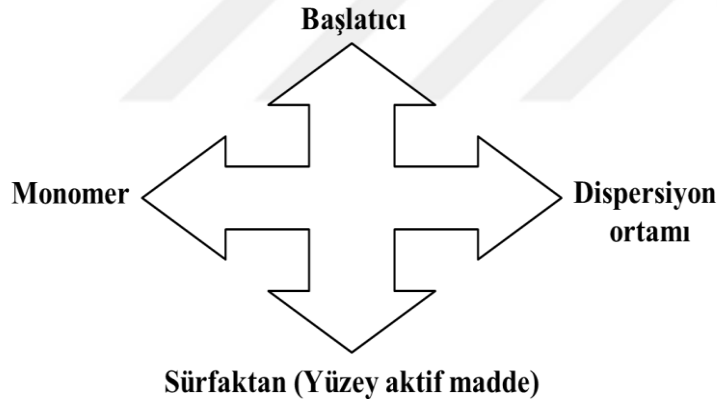
Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon proseslerine göre avantajları (Wang vd., 1994);

- Ekzotermik serbest radikal polimerizasyonu tarafından üretilen ısı, sistem tüm polimerizasyon prosesi boyunca tamamen akışkan kaldığından, sulu faza kolaylıkla dağılabilir.
- Yığın polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında, polimerizasyon hızı tipik olarak önemli ölçüde daha yüksektir.

- Yığın veya çözelti polimerizasyonu ile üretilen polimerlerle karşılaştırıldığında, yeni oluşturulan polimerler sıklıkla daha büyük moleküler ağırlıklara sahiptir.
- Polimer, bir lateks olarak oluşturulmuştur, böylece bir lateks olarak tatbik edilebilir, bu da işlenmesini kolaylaştırır.
- Zincir transfer ajanları eklenerek, moleküler ağırlık ve buna bağlı olarak nihai ürünün özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir.
- Polimerizasyon işlemi ve elde edilen polimer lateksi su bazlı olduğundan, çevresel riskler en aza indirilir.

2.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri

Genel olarak, bir dağıtıcı ortam, monomer, surfaktan (emülgatör-yüzey aktif madde), başlatıcı ve gerekirse değiştiriciler bir emülsiyon polimerizasyon sistemini oluşturmaktadır. Her bir bileşen hem polimerizasyon sürecini hem de nihai ürünün bileşimini dolayısıyla özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 2.4. Emülsiyon polimerizasyonunun temel bileşenleri

2.2.1.1. Başlatıcı

Emülsiyon polimerizasyonunda hidrofilik özellikte başlatıcılar tercih edilmektedir. Başlatıcının esas görevi, polimer zincirinin büyümesini sağlamaktır (El-hoshoudy, 2017).

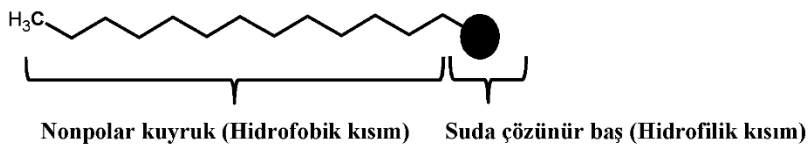
Tablo 2.2. Emülsiyon polimerizasyonunda başlıca tercih edilen başlatıcılar

2,2-Azobis(2-amidinopropan) dihidroklorür	Suda çözünür başlatıcılar
Amonyum persülfat (APS)	
Potasyum persülfat (KPS)	
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	
t-butil hidroperoksit	Kısmen suda çözünür başlatıcılar
Süksinik asit peroksit	
4,4-azobis(4-siyanopentanoik asit)	Azo bileşikleri
Demir iyonlu persülfat	Redoks sistemler
Kumil hidroperoksit	
Demir, sülfat veya bisülfat iyonlu hidrojen peroksit	

Yüksek çözünürlüklerinden ve daha düşük formül ağırlığa sahip olmalarından dolayı potasyum ve amonyum persülfatlar, akrilik emülsiyon polimerizasyonunu ilerletmede çok verimli başlatıcılardır ve metal iyonu ile aktive edilen redoks sistemleri ile kullanımı çok yönlülüklerini arttırmaktadır (El-hoshoudy, 2017; Lovell, & Schork, 2020; Odian, 2004).

2.2.1.2. Surfaktan (Emülgatör-Yüzey aktif madde)

Surfaktanlar, emülsiyon polimerizasyonunun önemli bileşenlerinden birisidir. Yüzey aktif madde, kuyruk ve baş olmak üzere farklı çözünürlükte iki uca sahiptir (amfifilik özellik) (Şekil 2.5). Kuyruk olarak adlandırılan uç kısım, polar olmayan organik bileşiklerde çözünen uzun bir hidrokarbondur. Baş kısım, genellikle suda çözünür olan bir sodyum veya potasyum tuzudur.

**Şekil 2.5.** Surfaktan molekülünün genel gösterimi

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonunda iki önemli rolü vardır: polimerizasyonun hızlandırılması ve emülsiyon ürünün stabilizasyonu. Surfaktanlar kimyasal yapılarına göre dört çeşittir.

Tablo 2.3. Surfaktanların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre;	Anyonik surfaktanlar (sodyum lauril sülfat, sodyum dodecil benzen sülfonat, sodyum dioktil sülfosüksinat vb.)
	Katyonik surfaktanlar (asetil dimetil benzil amonyum klorür, hekzadesil trimetil amonyum bromür vb.)
	Noniyonik surfaktanlar (Polioksietilene alkilfenoller, polioksietilene düz zincirli alkoller, polioksietilene polioksipropilen glikoller vb.)
	Amfoterik (zwitteriyonik) surfaktanlar (alkilamino ve alkilimino propiyonik asitler vb.)

2.2.1.2.1. Anyonik surfaktanlar

Negatif yüklü hidrofilik baş gruba sahip emülgatörlerdir. Anyonik emülgatörler en sık kullanılan emülgatörlerdir. Bazı alkil sülfatlar, arilalkilsülfonatlar, fosfatlar, yüksek yağ asitlerinin sodyum, potasyum ve amonyum tuzları genel olarak tercih edilen anyonik emülgatörlerdir (Oğian, 2004).

2.2.1.2.2. Katyonik surfaktanlar

Pozitif yüklü hidrofilik baş gruba sahip emülgatörlerdir. Katyonik yüzey aktif maddeler, başlatıcıların verimliliğı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle çok tercih edilmemektedir (Oğian, 2004).

2.2.1.2.3. Noniyonik surfaktanlar

Nötr hidrofilik baş gruba sahip emülgatörlerdir. HLB sayısı (hidrofil-lipofil dengesi) olarak adlandırılan yüksek değere sahip noniyonikler, genellikle birincil emülgatörler olarak sınıflarının en iyisidir (Oğian, 2004).

2.2.1.2.4. Amfoterik (zwitteriyonik) surfaktanlar

Ortamin pH değerine bağlı olarak hem katyonik hem de anyonik özellik gösterebilen emülgatörlerdir.

Emülgatör kullanımında, kritik misel konsantrasyonu (CMC) ve hidrofilik-lipofilik denge (HLB) nemli iki kriterdir.

- **Kritik misel konsantrasyonu (CMC):** Bir çözeltideki bir surfaktanın kararlı miseller oluşturmaya başladığı konsantrasyondur. Misel ya da diğer adı ile miçel, koloidal çözeltide dağılma gösteren yüzey moleküllerinin küme oluşturmasıdır (Lovell & Schork, 2020).
- **Hidrofilik-liyofilik denge (HLB):** Amfifilik yapıdaki surfaktanın içerdiği hidrofilik (baş kısm) ve liyofilik (kuyruk kısm) grupların birbirine oranıdır. Emülgatörler, HLB değeri 1.8-8.6 ise liyofilik özellik, 9.6-16.7 ise hidrofilik özellik göstermektedir.

Tablo 2.4. Emülgatörlerin HLB değerleri, suda çözünürlükleri ve potansiyel kullanımları (Venzmer, 2020)

HLB	Suda znrlkleri	Potansiyel kullanımları
1-4	çözünmez	köpük kesici
3-6	zayıf	su/yağ emlgatr
6-8	süt görünümünde dispersiyon	ıslatma ajanı
8-10	süt görünümünde dispersiyon	ıslatma ajanı, yağ/su emlgatr
10-13	yarı saydam	yağ/su emlgatr
13-20	berrak solüsyon	yağ/su emlgatr, çözücü, deterjan

Emülsiyon polimerizasyonunda genel olarak, hem anyonik hem de noniyonik yüzey aktif maddenin bulunduğu sistemler tercih edilmektedir. Bu sistemler iki sınıfın etkilerini birleştirdiği ve sinerjik etkiler sergilediğinden, bu tür kombinasyonlarla yapılan akrilik kopolimer emülsiyonları, gelişmiş donma-zlme ve mekanik stabilite, elektrolitlere karşı stabilite, azaltılmış köpürme eğilimi, kabul edilebilir derecede düşük parçacık boyutu ve boyalarda mükemmel ovma direnci gibi avantajlar kazanmaktadır. Anyonik emlgatrlerle

stabilize edilen latekslerin kararlılığı elektrolit varlığında ve donma-çözölme döngülerinde azalma göstermektedir. Ayrıca, bu emülgatörler, yüksek katı içeriklerinde (> %40) sınırlı stabilize edici etkinliğe sahiptir ve yüksek su hassasiyeti sunar. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, non-iyonik emülgatörler, emülsiyon polimerizasyonu sırasında partikülleri çekirdekletmek ve stabilize etmek için kullanılabilir. Ayrıca iyonik olmayan tiplerin kullanılması, lateks ürünün elektrolitlere, donma-çözölme döngülerine, suya ve yüksek kesme hızlarına karşı stabilitesini artırır. Bunların bir sonucu olarak, birçok emülsiyon polimerizasyonunda (özellikle endüstri alanında), anyonik ve iyonik olmayan emülgatörlerin karışımları, parçacık boyutunu kontrol etmek ve gelişmiş kolloidal stabilite sağlamak için birlikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha stabil emülsiyonlar için anyonik yüzey aktif maddelerin konsantrasyonu monomer konsantrasyonunun %0.5-2.0'ı, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin konsantrasyonu monomer konsantrasyonunun %2.0-6.0'sı olarak tercih edilmektedir. Bu sınıfların karışımları kullanıldığında, her birinin oranları istenen etkiye göre belirlenmektedir (El-hoshoudy, 2017; Lovell, & Schork, 2020; Odian, 2004).

2.2.1.3. Dispersiyon Ortamı

Emülsiyon polimerizasyonlarında, monomer damlacıkları ve polimer partikülleri için dispersiyon ortamı genellikle sudur. Su, ısı transfer ortamı oluşturmak için termal iletkenliği yüksek ideal bir dispers ortamıdır. Su, yüzey aktif maddeler ve başlatıcılar için iyi bir çözücüdür. Geri akış proseslerinde suyun varlığı, reaksiyon karışımının genel viskozitesini düşük bir seviyede tutarak kolay çalkalama ve ısı transferine izin vermektedir. Emülsiyon polimerizasyonu, reaksiyonun viskozitesini suyun viskozitesine yakın tutarak polimerizasyon hızının kontrolünü mümkün kılmaktadır. Ayrıca, su ucuz, inert ve çevre dostu bir dispers ortamı sunmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun kalitesi önemlidir. Suyun sertlik derecesi ve içerisinde barındırdığı polivalent metal iyonları çekirdeklenmeyi, partikül stabilitesini ve boyutunu etkilediğinden kullanılan suyun yumuşatılmış veya deiyonize olmasına dikkat edilmelidir. Suyun deiyonize olması çok önemlidir, çünkü elektrolitler emülsiyonun stabilitesini olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, suyun yapısındaki oksijen, miktarına bağlı olarak, ortamdaki başlatıcı radikallerini söndürebildiğinden, polimerizasyonun başlamasında gecikmeye neden olabilmektedir. Bu nedenle, polimerizasyondan önce

reaksiyon ortamı azot gazından geçirilerek sudaki oksijen ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca, ısı dağılımını sağlamak için monomer-su oranı yeterince düşük olmalıdır. Bu nedenle, yüksek katı içerikli emülsiyonlarda monomer ve suyun doğru oranları, polimerizasyon ısısı, monomerlerin (veya polimerin) ve suyun özgül ısısı göz önüne alınarak belirlenmelidir (Oğian, 2004).

2.2.1.4. Monomer

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerlerin serbest radikal zincir polimerizasyonuna girebilmeleri ve su ile reaksiyona girmemeleri önemli iki kriterdir. Farklı yapıları, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip bu monomerler, emülsiyon polimerizasyonunun seyri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonunda çoğunlukla tercih edilen monomerler Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan başlıca monomerler

1.Grup	Akrilonitril	Suda çözünen monomerler
	metakrilik asit	
	akrilik asit	
2.Grup	akrilat ester	Suda kısmen çözünen monomerler
	metakrilat ester	
	vinil asetat	
3.Grup	Bütadien	Suda çözünmeyen monomerler
	Stiren	
	vinil klorür	

2.2.2. Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması

Geleneksel bir emülsiyon polimerizasyonunda, hidrofobik monomer su içerisinde yağ emülsiyonlaştırıcısı kullanılarak suda emülsiyon haline getirilmektedir. Daha sonra, suda çözünür bir başlatıcı ilave edilerek monomer polimerleştirilmektedir. Burada, hidrofobik monomer üç yerde bulunabilmektedir: emülsiyon damlacıklarında, çözünmüş moleküller olarak sulu fazda ve çözünmüş moleküller olarak emülsiyonlaştırıcı misellerde. Emülsiyon

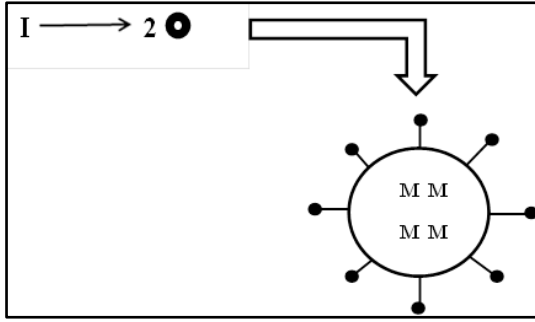
damlacıkları, monomerin çoğunluğunun bulunduğu yerdir (Chern, 2006; El-hoshoudy, 2017).

Sulu faz, ilk serbest radikallerin üretildiği yerdir ve bu radikaller monomer-su arayüzüne göç etmektedirler. Misellerin toplam yüzey alanı, monomer damlacıklarınıninkine göre büyük olduğundan, yayılan radikalın bir damlacık yerine bir misel içine girme olasılığı büyüktür. Monomer içeren bir miselde polimerizasyonun başlatılması, ilk polimer radikali sonlandırılmadan önce onu monomerle şişmiş bir polimer parçacığına dönüştürmektedir. Hızlı zincir yayılımı, rezervuar damlacıklarından ve bir radikali yakalamamış komşu misellerdeki monomer tarafından sürdürülmektedir.

1945'te ilk kez Harkins tarafından önerilen emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması, 1940'ların sonlarında "Smith-Ewart Teorisi" ile nicel bir boyut kazanmış ve günümüzde yaygın olarak birbirini izleyen üç polimerizasyon aşaması olarak kabul görmektedir (Anderson & Daniels, 2003; Kahraman, 2012).

- **Aşama-1: Çekirdeklenme aşaması**

Lateks parçacıklarının üretimi (çekirdeklenmesi) bu ilk aşamada gerçekleşir. Bu aşamada, nihai parçacık sayısı dolayısıyla parçacık boyutu belirlenir. Sistem, lateks parçacıklarının yanı sıra yüzey aktif madde miselleri ve monomer damlacıklarının miktarında ve boyutunda bir artış sergiler. Bu aşama tipik olarak %0-10 arasında bir dönüşüm aralığına (yüzey aktif madde/monomer oranına bağlı olarak) sahiptir. Partikül sayısındaki artışın bir sonucu olarak bu süre boyunca polimerizasyon hızı artar (Limousin, 2019). Bu aşamada, suda taşınan serbest radikaller önce sürekli sulu fazda çözünmüş monomer molekülleri ile polimerize olur. Bu, oligomerik radikallerin artan hidrofobikliği ile sonuçlanır. Kritik bir zincir uzunluğuna ulaşıldığında, bu oligomerik radikaller o kadar hidrofobik hale gelirler ki, monomerle şişmiş misellere girmek için güçlü bir eğilim gösterirler ve daha sonra buradaki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek yayılmaya devam ederler. Sonuç olarak, monomerle şişmiş miseller başarıyla parçacık çekirdeğine dönüştürülür. Bu parçacıklar, bu fazın sonunda yüzey aktif maddelerin çoğunu tüketen monomer damlacıklarından ve monomer şişmiş misellerden reaktan türleri olarak büyümeye devam eder. Parçacık oluşumu bittiğinde ve ideal durumda bundan sonra polimer parçacık sayısı sabit kaldığında, bu aşama biter ve Aşama-2 başlar (El-Aasser, 1990; Van Herk, 2010).

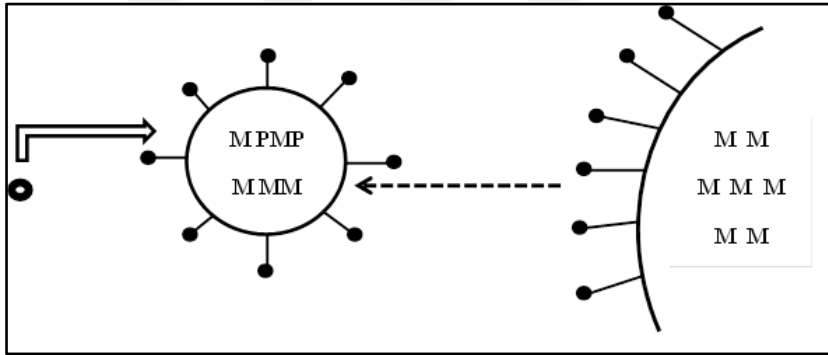


I	Başlatıcı molekülü
●	Başlatıcı radikali
—●	Surfaktan molekülü
M	Monomer molekülü
P	Polimer zinciri

Şekil 2.6. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması: 1. Aşama

- **Aşama-2: Parçacık Büyümesi**

Parçacık çekirdeklenmesi tamamlandığında, ikinci aşama başlar. Bu aşamada monomer damlacıkları ve polimer parçacıkları bir arada bulunur. Polimerizasyon devam eder ve monomer damlacıkları tükenene kadar polimer parçacıklarının boyutu artar. Monomer damlacıkları, büyüyen partiküllere monomer ve yüzey aktif madde türleri sağlamak için rezervuar görevi görür. Bu aşama tipik olarak %10-40 arasında bir dönüşüm aralığına (polimer parçacıklarının monomer tarafından şişme derecesine bağlı olarak) sahiptir (El-Aasser, 1990; Limousin, 2019).

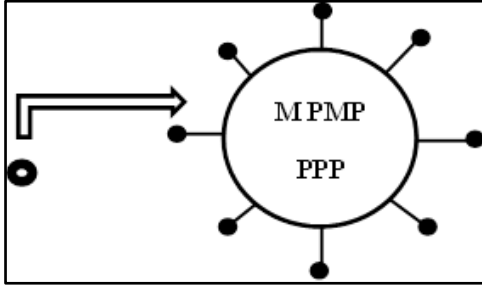


Şekil 2.7. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması: 2. Aşama

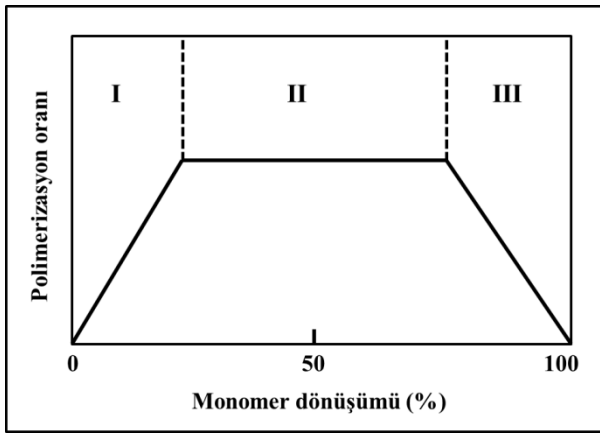
- **Aşama-3:**

Bu son aşama, monomer damlacıkları kaybolduğunda başlar ve hemen hemen tüm monomer lateks parçacıkları içinde hapsolmuştur. Lateks parçacıkları monomerden yoksun hale geldikçe polimer boyutu artar ve reaksiyon lokuslarındaki monomer konsantrasyonu polimerizasyonun sonuna doğru azalmaya devam eder. Partikül sayısı sabit kaldığında polimerizasyon hızı düşer (ancak bir jel etkisi polimerizasyon hızında bir artışa neden

olabilir). Bu aşamada genellikle %40-100 arasında dönüşüm oranı söz konusudur (El-Aasser, 1990; Limousin, 2019).



Şekil 2.8. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması: 3. Aşama



Şekil 2.9. Emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları

2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyon Türleri

Emülsiyon polimerizasyonu tüm monomerler için uygun olmayabilir. Suda çözünür ya da yarı çözünür monomerler için standart emülsiyon polimerizasyon tekniği uygun değildir (Van Herk, 2010). Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunun yanı sıra çeşitli emülsiyon polimerizasyonu türleri de bu gibi durumlarda tercih edilmektedir.

2.2.3.1. Makro (Klasik) Emülsiyon Polimerizasyonu

Su, hidrofilik özellikte monomer, başlatıcı, emülgatör, tampon, bir zincir transfer maddesi ve çekirdek lateksi (tohum) klasik emülsiyon polimerizasyon sistemindeki sürekli fazın bileşenlerini oluşturmaktadır. Hidrofilik özellikteki başlatıcının genellikle ısı ile parçalanmasıyla radikaller üretilir. Sulu fazda oluşan radikaller monomer molekülleri ile reaksiyona girerek yeni radikaller oluşturur. Bu şekilde oluşan yeni radikallerin miseller

içerisine difüzyonu ile miseller aktive olur ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Monomer molekülleri ve radikaller miseller içerisinde reaksiyona girer. Misellerin içerisinde polimerizasyon gerçekleşir. Bu noktada ortamda monomer damlacıkları, aktifleşmemiş miseller ve polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif miseller mevcuttur. Sulu fazda çözünen monomer molekülleri, misellerde polimerizasyon başladığında misellere doğru çekilir. Monomer molekülleri damlacıklardan ayrılır ve sulu fazdaki monomer konsantrasyonunu çözünürlük seviyesinde tutmak için sulu faza akar. Burada, emülgatör molekülleri bir stabilizatör görevi görür ve sistemde dağılan monomer damlacıklarının yüzeyinde emülsiyonun bozunmasını önler. Serbest radikallerden zarar görmeyen misellerin tamamı polimerizasyonun sonraki aşamalarında dağılır ve karışımındaki emülgatörün tamamı polimer partiküllerinin ve monomer damlacıklarının yüzeyinde adsorbe edilir. Polimer partikülleri içinde homojen polimerizasyon gerçekleşir. Polimer parçacıkları sürekli olarak monomer damlacıklarından sulu faza yayılan monomer molekülleri tarafından beslenir ve parçacıklar içinde stabil kalır. Polimer partikülleri arttıkça monomer damlacıklarının boyutu küçülür. Monomer damlacıkları, polimerizasyon %50-80 seviyelerine ulaştığında tükenir. Tüm monomer molekülleri artık polimer parçacıklarına dahil edilmiştir. Polimer parçacığının iç zincir reaksiyonu sonlanma reaksiyonlarıyla tamalanaktadır.

- **Çekirdek (seed) emülsiyon polimerizasyonu:** Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış bir çekirdek lateks (seed latex) düşük molekül ağırlıklı bir ajan ile şişirilerek polimerizasyona dâhil edilir. Sonuçta, 1-100 µm boyutunda monodispers, gözenekli veya gözeneksiz yapı elde edilir (Kahraman, 2012).

2.2.3.2. Mini Emülsiyon Polimerizasyonu

Yüksek mekanik kesme (ultrason, yüksek hızlı homojenleştiriciler) kullanılarak hazırlanan termodinamik olarak kararsız yağ/su damlacıklarının sulu dispersiyonları miniemülsiyonlar olarak bilinir. Emülsiyon polimerizasyonlarında, monomerin monomer damlacıklarında gelişen polimer partiküllerine taşınması gerektiği düşünüldüğünde, bu durum sudaki çözünürlüğü düşük monomerler için sorun teşkil etmektedir. Hidrofobik monomerler emülsiyon polimerizasyonunda yavaş polimerize olabilir çünkü oligomerler, radikallerin misellere daha yavaş girmesine izin verecek olan kritik zincir uzunluklarına ulaşmazlar. Lateks formunda polimer oluşturma avantajlarını sürdürmek için çok küçük olması gereken monomer damlacıkları içinde doğrudan polimerizasyon, bu sorunu çözmek için

başka bir seçenektir. Bu sorun, 50-1000 nm düzeyinde damlacıklar içeren bir başlangıç emülsiyonu üretilerek aşılabılır ve bu işlem miniemülsiyon polimerizasyonu olarak bilinir (Van Herk, 2010).

Miniemülsiyon polimerizasyonu ilk olarak 1973 yılında Ugelstad, Vanderhoff ve El-Aasser tarafından bildirilmiştir. Mini-emülsiyon polimerizasyonu, çok küçük (50–100 nm) monomer damlacıkları üretmek için etkili bir yüzey aktif madde/ko-stabilizatör sisteminin kullanıldığı bir polimerizasyondur. Bu mini emülsiyonlar termodinamik olarak kararsızdır, ancak kinetik olarak yarı kararlıdır ve uzun ömürlüdürler. Polimerizasyon mini emülsiyon damlacıklarında gerçekleşir. Bu nedenle, monomerin sulu faz boyunca taşınmasına gerek yoktur ve çok hidrofobik monomerlerin polimerizasyonu için uygundur. (Guyot vd., 2007; Lovell & Schork, 2020; Van Herk, & Gilbert, 2013).

Mini emülsiyon polimerizasyonu, su, emülgatör, hidrofobik monomer, yardımcı stabilizatör ve suda çözünür başlatıcı içeren bir sistemi kapsar. Bu sistemlerde damlacık yüzey alanı çok geniş olduğundan surfaktanın çoğu damlacık yüzeylerinde adsorbe edilir. Emülsiyonu mikron altı monomer damlacıklarına ayırmak ve mikron altı monomer damlacıklarından monomer difüzyonunu geciktirmek için yüksek kesme kuvveti (bir sonikatör veya mekanik bir homojenleştirici tarafından sağlanır) gereklidir. Surfaktan, Brownian hareketi, çökme veya Stokes kanunu çökme kaymasının neden olduğu damlacık birleşmesini geciktirmek için gereklidir. Ko-stabilizatörler, monomer difüzyonunu geciktirerek emülsiyonları kararlı kılar. Parçacık çekirdeklenmesi, esas olarak monomer damlacıklarına radikalın girmesiyle gerçekleşir. Reaksiyon daha sonra bu küçük damlacıklarda monomerin polimerizasyonu ile ilerler (Guyot vd., 2007).

2.2.3.3. Mikro Emülsiyon Polimerizasyonu

Bir mikroemülsiyon, tek bir yüzey aktif madde, bir yüzey aktif madde karışımı veya bir yüzey aktif madde ve bir yardımcı yüzey aktif madde karışımından oluşan bir dengeleyici sistem varlığında hazırlanan, birbiriyle karışmayan iki sıvının bir dispersiyonudur. Bir mikroemülsiyon, termodinamik olarak kararlı, izotropik ve optik olarak şeffaf bir dispersiyon olarak tanımlanır (Rahman, & Elaissari, 2010). Bir mikro emülsiyon polimerizasyonunda, koşullar, monomer damlacıkları çok küçük olacak şekilde seçilir (tipik parçacık yarıçapı 5–20 nm) ve polimerizasyon yağ/su fazında ve mikro emülsiyon

parçacıkları içerisinde gerçekleşir. Bu tür küçük damlacıkları elde etmek için genellikle bir yardımcı yüzey aktif madde (heksanol vb.) kullanılır. Başlangıç mikro-emülsiyonu termodinamik olarak kararlıdır (El-Aasser, 1990; Van Herk, & Gilbert, 2013).

2.2.3.4. Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan surfaktanın varlığı, bazı durumlarda bir dezavantajdır. Adsorbe edilmiş yüzey aktif maddenin varlığı, biraz değişken özelliklere yol açar, çünkü adsorbe edilmiş yüzey aktif madde miktarı polimerizasyon ve uygulama koşullarına göre değişebilir. Yüzey aktif maddenin doğrudan veya desorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kararsız hale getirilmiş lateksin pıhtılaşmasına veya topaklaşmasına yol açabilir. Yüzey aktif madde ilavesi içermeyen emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, bu sorunu çözmek için yararlı bir yaklaşımdır. Yüzey aktif madde içermeyen emülsiyon polimerizasyonu, mükemmel su direnci ve yapışma özelliklerine sahip polimerik malzemelerin üretimi için önemli bir endüstriyel süreçtir.

Polimerizasyonda polimer parçacıklarına yüzey aktif özellikler kazandıran bir başlatıcı (persülfat gibi) kullanılır. Bu başlatıcı grupları yüzeye kimyasal olarak bağlandığından, lateksler stabilite kaybı olmadan reaksiyona girmemiş monomer, başlatıcı vb. safsızlıklardan arındırılabilir. Bu latekslerin stabiliteleri, yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilen latekslere göre daha uzun vadede korunur. Ayrıca, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda tipik emülsiyon polimerizasyonuna kıyasla daha az sayıda (ml başına 10^{12} - 10^{14}) parçacık söz konusudur (Chern, 2006; Odian, 2004).

2.2.3.5. Ters (Inverse) Emülsiyon Polimerizasyonu

Hidrofilik özellikteki monomerlerin varlığında emülsiyon polimerizasyonu ile aynı anda sulu faz polimerizasyonu da meydana geldiği durumlarda ters emülsiyon polimerizasyonu kullanılabilir. Ters emülsiyon polimerizasyonu, hidrofil özellikteki bir monomerin, genellikle sulu çözeltide, sürekli bir yağ ortamında, yağda su emülgatörü kullanılarak emülsiyonlaştırılmasını içerir. Polimerizasyon, sürekli bir yağ fazında suyla şişmiş polimer parçacığının kolloidal bir dağılımını vermek için yağda çözünür veya suda çözünür bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir. Bir ters lateksin ortalama parçacık boyutu genellikle

50-300 nm'dir. Yöntem, çok çeşitli hidrofilik monomerler ve yağ ortamı ile kullanılabilir. Ayrıca bu yöntem ile suda şişen polimer partiküllerinin sulu faza hızlı bir şekilde transfer edilmesi sağlanır (El-Aasser, 1990; Van Herk, & Gilbert, 2013).

2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyon Prosesleri

Polimerizasyonlar, polimerizasyon mekanizması (örn., radikal polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, vb.) ve polimerizasyon tekniğine (örn., çözelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, vb.) göre sınıflandırılmasının yanı sıra reaktörün çalıştırılma prensibine göre de sürekli, süreksiz veya yarı sürekli olarak nitelendirilmektedir (Van Herk, & Gilbert, 2013).

2.2.4.1. Kesikli (Süreksiz) Polimerizasyon

Kesikli emülsiyon polimerizasyonunda, başlatıcı dışında formülasyonun her bileşeni toplu olarak reaktöre yüklenir. Sulu fazda, monomerler dağılır ve yüzey aktif madde ile stabilize edilmiş monomer damlacıkları oluşturulur. Sulu faz içerisinde yüzey aktif madde içermeyen moleküller ve formülasyona bağlı olarak yüzey aktif madde miselleri barındırır. Reaktör, reaksiyon sıcaklığına ısıtılır ve suda çözünür bir başlatıcı (sulu faz) termal başlatıcı olarak veya redoks başlatıcısı olarak sisteme eklenir. Bunu takiben, polimerizasyon genel mekanizmaya uygun şekilde üç aşamalı olarak gerçekleşir (Lovell & Schork, 2020).

2.2.4.2. Yarı Kesikli (Yarı Sürekli) Polimerizasyon

Yarı kesikli proseste reaktantların bir kısmı başlangıçta reaktöre eklenir ve geri kalanı kontrollü bir şekilde beslenir. Bu tür işlemler oldukça çok yönlüdür ve üç işlemten en yaygın şekilde kullanılanıdır. En yaygın olarak, suyun bir kısmı, başlatıcı ve yüzey aktif madde ve toplam monomerin %5-10'u başlangıçta reaktöre ilave edilir ve bir süre reaksiyona girmesine izin verilir (tohum aşaması). Kalan monomer ise kontrollü şekilde (dozaj pompası ile) doğrudan ya da su içerisinde çözülerek (ön emülsiyon oluşturularak) reaktöre ilave edilir. Monomer beslemeli reaksiyonlarda, istenirse, ilave surfaktan reaktöre sulu bir solüsyon olarak beslenebilir. Nihai parçacık çapının kontrolü için, ilave yüzey

aktif maddenin kolloidal stabiliteyi sürdürmek için yeterli, ancak yeni parçacıkların oluşumunu, ikincil çekirdeklenmeyi önleyecek kadar düşük olmasını sağlamak gerekir. Bu nedenle, sulu faz yüzey aktif madde konsantrasyonunu CMC'nin altında tutmak önemlidir. Emülsiyon polimerizasyonunda partikül çekirdeklenmesinin tekrarlanabilirliği sınırlı olduğundan, bu sorunun üstesinden gelmek için tohumlanmış yarı sürekli emülsiyon polimerizasyonu sıklıkla kullanılır. Başlangıç yükünün bileşimini ve miktarını ve beslemelerin bileşim ve akış hızlarını değiştirerek, kopolimer bileşimi, moleküler ağırlık dağılımı, parçacık boyutu dağılımı ve parçacık morfolojisi kontrol edilebilir (Lovell & Schork, 2020).

2.2.4.3. Sürekli Polimerizasyon

Sürekli polimerizasyonda, formülasyon bileşenleri sürekli olarak ürün lateksinin sürekli olarak çıkarıldığı bir reaktör sistemine beslenir. Bu tür işlemler, çok büyük hacimlerde tek bir lateks üretimi için en uygundur. Proses, tutarlı kalitede lateks üretebilmesi için sabit durumda çalışmalıdır. Emülsiyon polimerizasyonları, tek bir sürekli karıştırılmalı tank reaktörü (CSTR), seri halinde çoklu CSTR'ler, tek geçişli tübüler reaktörler ve çok geçişli tübüler reaktörler dahil olmak üzere birçok sürekli reaktör tipi kullanılarak gerçekleştirilebilir (Lovell & Schork, 2020).

2.3. Hibrit (Kompozit) Malzemeler

Hibrit sistemler (kompozit malzemeler), tek bir üründe birden fazla polimer kullanan yeni bir teknolojidir. Bu teknoloji, normalde uyumsuz en az iki farklı malzemenin birleşimi sonucu her iki bileşenin tek başına tek bir polimerde elde edilemeyen belirli özellikleri birleştirme imkânı sunar. Farklı polimer türlerinin (veya malzemenin) özelliklerini birleştirerek daha gelişmiş yeni malzemeleri hızlı, verimli ve ucuz yöntemlerle üretildiği önemli bir teknolojidir (Guyot vd., 2007; Makova vd., 2021).

Bir hibrit lateks parçacığı, ya hem organik hem de inorganik malzeme fazlarına sahip olan ya da yüksek molar kütleli bir polimer ve bir oligomer (veya bir alkid reçinesi) içeren parçacıktır. Moleküller ve lateks parçacıklarının yanı sıra yüzey aktif madde düzenekleri, blok kopolimerler ve inorganik parçacıklar da hibrit lateks parçacıkları oluşturmak için yapı taşları olarak kullanılır (Bizet vd., 2021; Van Herk, 2010).

Hibrit polimerlerin çok yönlülüğü ve başarısı birçok sektörün dikkatini çekmektedir. Hem maliyeti düşük hem de üstün performans sunan hibrit malzemeler çok sayıda endüstriyel sektörü ilgilendiren bir dizi uygulamayı günümüze kazandırmıştır ve kazandırmaya da devam etmektedir (Ashby & Brechet, 2003; Aura vd., 2011; Blanc vd., 2006; Esendemir vd., 2021; Makova vd., 2021; Oki vd., 2006; Sanchez vd., 2005; Şap vd., 2021):

Elektrik ve Elektronik;

- İletken/ Yarı iletken polimerler
- Piller
- Membranlar
- Güneş hücreleri
- Gazla dağılabilen hibrit polimer (GDHP) filmler
- P-LED (Polimer Işık Yayan Diyotlar)
- Esnek ekranlar
- Kapasitörler, transistörler, dalga kılavuzu modülatörleri, anahtarlar
- Elektrolüminesans cihazlar
- Piezoelektrik sistemler
- Opto-elektronik cihazlar

Bariyer kaplamaları;

- Oksijen bariyeri
- Karbon dioksit bariyeri
- Göç engeli

Aktif kaplamalar;

- Çizilmeye dayanıklı kaplama
- Koruyucu kaplama
- Kontrollü ıslatma davranışı
- Antistatik kaplama

Optik uygulamalar;

- Toplu veri depolama
- Yansıma önleyici kaplamalar
- Cam renklendirme
- Buğu önleyici

Akıllı polimerler;

- SO₂, CO₂ veya hidrokarbonlara karşı aktif olan kimyasal sensörler
- Fiziksel sensörler
- Biyosensörler
- Elektrokromik sistemler
- Renk değiştiren plastikler

Kaplama uygulamaları başta olmak üzere birçok alanda hibrit malzemelerin piyasaya sunulması, bu alandaki gelişmelerin önemini göstermektedir. Son yıllarda, hibrit polimer teknolojisinin büyümesi ile hibrit malzemeler (nano malzemeler) endüstriyel çalışmaların yanı sıra akademik anlamda da ilgi odağı olmuştur. Hatta hibrit lateks üretimi için çok çeşitli yeni teknikler ve stratejiler geliştirildi. Son yıllardaki çalışmalara bakıldığında kil levhacıklarının ve nanosilika parçacıklarının latekslere entegrasyonu üzerine özel bir ilgi olduğu görülmüştür. Boyalar, kağıt kaplama ürünleri, yapıştırıcılar, tekstil ve baskı mürekkepleri gibi su bazlı kaplamalar da bu malzemelerin başlıca uygulamalarıdır. Ayrıca hibrit malzemeler ile ilgili endüstriyel ve akademik alandaki diğer araştırmalar ve yenilikler de sürekli olarak rapor edilmektedir. Bu tür modifikasyonların, malzemelere düşük viskozite, iyi yapışma, esneklik, geliştirilmiş darbe mukavemeti, termal şok direnci, geliştirilmiş su ve korozyon direnci, kontrollü sönümlene özellikleri ve geliştirilmiş kimyasal direnç gibi avantajlar sağladığı bildirilmiştir (Guyot vd., 2007; İrfan, 1998).

Hibrit lateks parçacığı, moleküllerden, parçacıklardan veya molekül-parçacık ikilisinden oluşturulur. Farklı tipteki parçacıklardan koagülasyon işlemiyle; farklı moleküllerden miniemülsiyon polimerizasyonu ile, parçacık-molekül ikilisinden kapsülleme işlemiyle hibrit parçacıklar oluşturulur. Bu tür hibrit lateksleri hazırlamanın en basit yolu, iki farklı polimer lateksin harmanlanmasıdır. Kullanım aralığı oldukça geniş olan hem organik hem de inorganik bileşenleri içeren hibrit lateks partiküllerinin hazırlanmasında miniemülsiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonunu ön plana çıkmaktadır. 1980'lerin

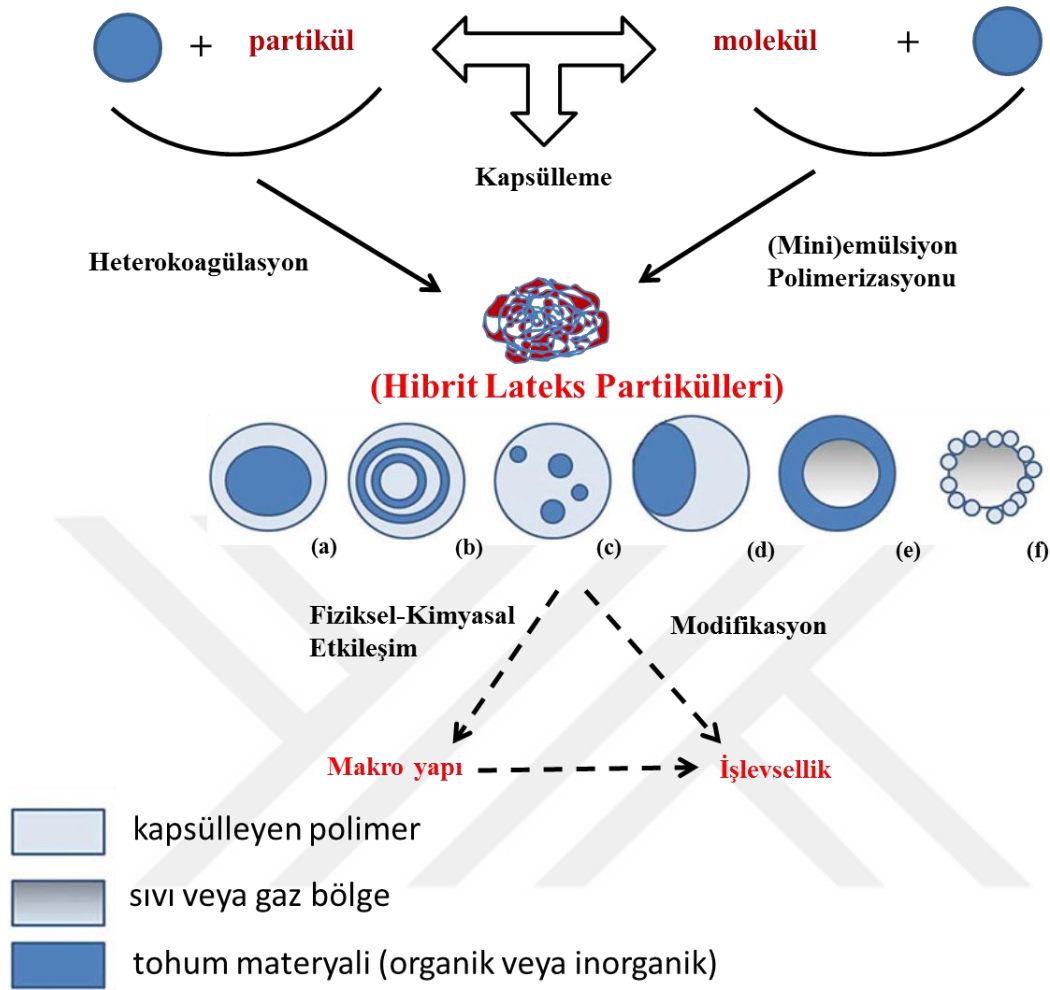
başından beri hibrit latekslerin hazırlanmasında geleneksel emülsiyon polimerizasyonu kullanılırken son zamanlarda ise, emülsiyon polimerizasyonuna bir alternatif olarak miniemülsiyon polimerizasyonu kullanılmaya başlanmıştır. Bu kapsamda hibrit lateks sentezinde bize iki seçenek sunulmaktadır. Birinci sentez işlemi, uygun şekilde modifiye edilmiş poliester, poliüretanlar, alkid reçine veya epoksi reçine gibi polikondensattan sulu ortamda doğrudan lateks oluşturulması ve bu lateksin, doymamış yapıdaki monomerlerin (stirenik ve akrilik monomerler gibi) emülsiyon polimerizasyonunda bir tohum olarak kullanılmasıdır. İkinci sentez işlemi ise, poliester, poliüretan, alkid reçine veya epoksi reçine gibi bir polikondensatın radikal olarak polimerize olabilen monomer fazı içinde çözüldüğü miniemülsiyon polimerizasyonudur. Çözelti önce yüksek kesme işlemi altında küçük damlacıklar halinde emülsifiye edilir ve daha sonra bir radikal polimerizasyon işlemi ile polimerleştirilir.

Mini emülsiyon polimerizasyonunda sulu faz boyunca malzemenin taşınması en aza indirildiğinden, bu tür sistemler, bir monomerin başka bir polimerin varlığında serbest radikal polimerizasyonu yoluyla hibrit polimerler oluşturmak için daha idealdir. Mini-emülsiyon polimerizasyonunda, moleküller (monomerler) inorganik bir parçacığın yüzeyinde reaksiyona sokularak hibrit lateks parçaları elde edilir. Bu işleme kapsülleme adı verilir. Daha sonra, elde edilen hibrit lateks parçacıkları istenilen özelliğe göre işlevsellik kazandırılır. Kontrollü radikal polimerizasyonun kullanılması kapsülleme işleminin etkinliğini muazzam bir şekilde artırarak hibrit latekslerin polimerik kısmında kullanılan zincir mimarilerine yeni olanaklar ekleme imkanı sunmaktadır (Şekil 2.10). Poliüretanlar, alkidler, akrilikler, poliesterler, silikonlar, vb. polimerlerin özellikleri hibrit sistemler ile geliştirilebilir (Bizet vd., 2021; Bourgeat-Lami, & Lansalot, 2010; Charleux vd., 2010; Guyot vd., 2007; Van Herk, 2010; Van Herk, & Gilbert, 2013; Weiss, & Landfester, 2010).

Hibrit lateks parçacıklarının elde edilen yapıları;

- çekirdek-kabuk parçacık (a),
- çok katmanlı parçacık (b),
- tıklı parçacık (c),
- kısmen yutulmuş parçacık (d),
- nanokapsül (e),
- kolloidozom (f)

şeklindedir (Şekil 2.10) (Van Herk, 2010).



Şekil 2.10. Hibrit lateks parçacıklarının oluşum ve işlenme diyagramı

2.4. Hibrit Alkid Lateksler

2.4.1. Alkid Reçineler

Reçineler katı veya yarı akışkan, zor kristalleşen, hidrofobik özellik gösteren, ısıtıldığında yumuşayan ve eriyen maddelerdir. Kaplama uygulamalarının temel bir bileşeni olan reçineler bağlayıcı bileşen olarak kullanılmaktadır. Reçineler doğal veya imal edilmiş olabilir. Günümüzde en popüler ve yaygın olarak kullanılan reçineler, poliester reçineler, alkid reçineler, nitroselüloz reçineler, fenolik reçineler, üre ve melamin reçineler, poliüretan reçineler, epoksi reçineler, poliamidler, poliakrilat reçineler ve silikonlardır (Goldschmidt & Streitberger, 2007; Kurt, 2012).

Alkid reçinesi, birçok kaplama uygulamalarında film oluşturuıcı madde olarak işlev gören, polihidrik alkollerin ve polibazik asitlerin kondenzasyonu ile oluşan karmaşık bir poliester sentetik reçinedir. 1927’de Kienle, tarafından “alkid” (**al**cohol + **acid**) terimi ile nitelendirilmiştir (Çağlar vd., 2014; Hadzich vd., 2020; Pathan vd., 2018; Wang vd., 2022).

Alkidler çoğunlukla kaplama uygulamalarında tercih edilir. Alkidler, pek çok kaplama uygulamaları için mükemmel ıslatma ve dispersiyon substratlarıdır. Alkidler esasen koruyucu ve dekoratif amaçlı olarak çoğunlukla çelik ve ahşap kapı, pencere, parmaklık vb. yüzeylerde kullanılmaktadır.

Alkid reçinelerin uygulandığı malzemelere kazandırdığı bazı özellikler şunlardır (Goldschmidt & Streitberger, 2007):

- düşük maliyet,
- dayanıklılık,
- parlaklık
- esneklik,
- tokluk,
- hava koşullarına karşı direnç,
- solvent direnci,
- tuzlu su ve mineral yağlara karşı direnç,
- dış ve iç mekanlar için uygunluk.

Alkid reçineleri, hammadde içeriklerine bağlı olarak uygulama, performans ve maliyet açısından büyük farklılıklar gösterir. Bu nedenle, bir alkid kaplamanın seçimi, uygulama sırasındaki performansına, kullanım sırasındaki performansına ve maliyetine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Alkidler tek başına kullanımları sınırlı uygulama imkânı sunduğundan diğer reçinelerle veya yağ türevleri ile birleşim halinde de kullanılmaktadır. Modifiye edilen alkid reçinesi, modifiye edilmeyen alkide göre daha düşük maliyetli ve daha gelişmiş ürün hizmeti sunar Yağ modifiyeli alkidler en sık kullanılan alkidlerdir. Alkid reçinelerinin asit ve alkol kısmı reçinenin sertliğinden sorumlu iken yağ/yağ asidi kısmı esneklik, yapışma, pigment ıslatma özelliği gibi özelliklerinden sorumludur. Yağ esaslı reçine sürdürülebilir/yenilenebilir bir

kaynak içerdği için yeşil kimya açısından da önem arz etmektedir (Hadzich vd., 2020; Pathan vd., 2018; Wang vd., 2022).

Alkid reçinesi ile uyumlu olabilecek diğer bileşenler aşağıdaki gibidir (Goldschmidt & Streitberger, 2007):

- fenolik reçineler,
- silikonlar,
- epoksi reçineleri,
- izosiyanatlar,
- üre formaldehit reçineleri,
- melamin formaldehit reçineleri,
- poliamitler,
- nitroselüloz,
- klorlu kauçuk,
- klorlu parafin,
- stiren, vinil tolüen ve metil metakrilat monomerleri,
- stiren bütadien, polivinil asetat ve akrilik bazlı lateksler.

Alkid, malzemelere kazandırdığı üstün özelliklerinin yanı sıra bitkisel kaynakların ve atık yağların bu alanda değerlendirilmesi bakımından endüstriyel açıdan olduğu gibi akademik anlamda da önem arz etmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalar ise aşağıdaki gibidir:

Mustapha ve ark., ateş ağacı ve Peru zakkumunun tohum yağlarından alkid reçine sentezleyerek bu yağlar ile modifiye edilmiş alkid reçinesinin, yağlı boya formülasyonları için ideal bir malzeme olduğunu bildirmişlerdir (Mustapha vd., 2022).

Chukwuebuk ve ark., kurutulmuş hint yağı ve soya fasulyesi yağından alkid reçinesi sentezlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre bu tür yağların ticari standartları karşıladığını ve alkidin performansını iyileştirdiğini bildirmişlerdir (Chukwuebuk vd., 2021).

Falope ve ark. tarafından karpuz tohumu yağının, alkidlerin geliştirilmesinde uygunluğu araştırılmış ve karpuz tohumu yağının boya endüstrisi için alkid reçineleri üretiminde bir değiştirici olarak kabul edilebileceği önerilmiştir (Falope vd., 2022).

Das ve ark. tarafından “neem” ağacının meyve tohumlarından elde edilen yağdan sentezlenen alkid reçinelerinin boya ve yüzey kaplama uygulamalarında iyi performans gösterdiği bildirilmiştir (Das vd., 2021).

Ifijen ve ark. tarafından kauçuk tohumu yağı ve soya fasulyesi yağı karışımından hazırlanan alkidlerin ticari poliestерlerinkilerle karşılaştırılabilir kaplama özelliklerine sahip olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, alkaliye, tuzlu suya, suya ve aside karşı oldukça direnç gösterdikleri bildirilmiştir (Ifijen vd., 2022).

Uschanow ve ark., çam yağı yağ asidi bazlı alkid reçinesinden miniemülsiyon tekniğiyle alkid-akrilat kopolimer sentezleyerek çevre dostu su bazlı bağlayıcılar ile ilgili çalışmalar yaptılar. Araştırma ile değişken kimyasal bileşime sahip kararlı hibritler, alkid-akrilat kopolimerleri hazırlamanın mümkün olduğu bildirilmiştir (Uschanow vd., 2008).

Ma ve ark. atık PET şişelerden "Zanthoxylum bungeanum" tohum yağı (ZSO) bazlı alkid reçinesi sentezleyerek ticari kaplamalar için ZSO'nun potansiyel bir hammadde kaynağı olduğunu ve kaplamalarda üstün termal ve kimyasal direnç gösterdiğini bildirmişlerdir (Ma vd., 2020).

Assanvo ve ark. tarafından yağ bazlı hibrit alkid akrilat lateks sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada, “Riciodendron heudelotii” yağ bazlı alkid reçineleri içeren latekslerin su bazlı kaplamaların üretimi için gelişmiş özelliklere sahip olduğu ve normal petrol bazlı kaplama sistemleri yerine kullanılabilir olduğu bildirilmiştir (Assanvo, & Baruah, 2015).

Daniel Obregon ve ark. tarafından “Sacha inchi” yağı (SIO) bazlı alkidlerin daha kolay yönetilebilir, yüksek katı içerikli koruyucu kaplamalar hazırlamak için uygun, düşük viskoziteler sergilediğini bildirilmiştir (Obregón vd., 2021).

Ayrıca hurma yağı (Saravari vd., 2005), tütün tohumu (Ogunniyi, & Odetoye, 2007) ve "Linneaus" tohumu yağı (Odetoye vd., 2010) içeren alkid reçine sentezleri literatürde yer alan çalışmalardır.

2.4.2. Alkid Reçinenin Temel Bileşenleri

Sentez sırasında kullanılan poliöl, poliasit ve biyo hammadde kaynaklarının seçimi, birbirleriyle olan uyumu ve kullanılan miktarlar alkid reçinenin karakterini, sentez yöntemini ve uygulama alanlarını belirlemesi açısından önem arz etmektedir.

- **Polioller**

Polioller, yapısında birden fazla hidroksil (OH) grubu içeren bileşiklerdir. Alkid sentezinin önemli bir bileşenidir. Alkid reçinesi sentezinde çok çeşitli polioller kullanılmaktadır. Gliserol, pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglikol, dietilenglikol, trietilenglikol, propilenglikol, trimetilpropanol, sorbitol ve mannitol kullanılan poliollerden bazılarıdır. Gliserol ve pentaeritritol en sık kullanılan iki polioldür (İrfan, 1998; Yılmaz, 2013).

- **Poliasitler**

Poliasitler, birleşiminde pek çok asit fonksiyonu bulunan bileşiklerdir. Asit veya anhidrit formundaki poliasitler daha çok reçinenin sertliğini artırmak için kullanılır. Anhidrit formundaki asit kullanıldığında reaksiyon hızında artış gözlenir. En çok tercih edilen poliasit örnekleri ftalik anhidrit, izoftalik asit, maleik anhidrit ve adipik asittir. Araştırmacılar alkid sentezi için çoğunlukla ftalik anhidriti (PA) tercih etmektedirler. PA, anhidrit halka açılması ile ilk esterleşme reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca, sahip olduğu düşük erime sıcaklığı (131°C) sayesinde reaksiyon ortamında hızla çözünür (İrfan, 1998; Yılmaz, 2013).

- **Yağ/Yağ Asitleri**

Yağlar gliserin ile yağ asitlerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan trigliseridlerdir ve alkali varlığında ısıtıldıklarında, gliserin ve yağ asitlerinin karışımını verirler. Trigliseritler veya yağlar hem bitkisel hem de hayvansal kaynaklardan elde edilebilir. Yağlar veya yağ asitleri, alkide esneklik ve kuruma özelliği kazandırır.

Yağ asitleri yapılarındaki çifte bağ miktarına ve çifte bağın konumuna göre iki gruba ayrılmaktadır:

- **Çifte bağ miktarına (Doymamışlık derecesine) göre yağlar:**

Yağların doymamışlık derecesi iyot sayısı (indeksi) ile ifade edilir. İyot sayısı 100 gram yağın içerdiği iyot miktarıdır. İyot indeksi, çift bağlara bağlı olarak yağ asitlerinin doymamışlık derecesi hakkında bilgi verir.

- Kuruyan yağlar için, **iyot sayısı > 130**
- Yarı kuruyan yağlar için, **90 < iyot sayısı > 130**
- Kurumayan yağlar için, **iyot sayısı < 90**

Hava kurumalı özelliğine sahip yağların kuruma kabiliyetlerine nitelik kazandırmak amacıyla J. H. Greaves tarafından “kuruma endeksi” terimi tanımlanmıştır. Buna göre kuruyan yağların “**kuruma endeksi > 70**” olmalıdır.

➤ **Çifte bağın konumuna göre yağlar;**

- İzole çifte bağ içeren yağlar
- Konjuge çifte bağ içeren yağlar

Yağ asidinin birincil karbon zincirindeki çift bağlar arasına bir veya daha fazla metil grubu varsa “izole çift bağ”, çift bağlar arasındaki boşlukta metil grubu yoksa “konjuge çift bağ” söz konusudur. Çift bağların çoğunluğu konjuge yapıda ise kuruma hızı yükselir, izole yapıda ise düşer. Ayrıca, kuruma çift bağlar üzerinde gerçekleştiğinden çift bağ sayısı arttıkça kuruma hızı da artar (Çavuşoğlu, 2019; Goldschmidt & Streitberger, 2007; Yılmaz, 2013).

Kısacası, yağın fiziksel hali, yağ asidi bileşimi ve doymamışlık derecesi gibi faktörler yağın özelliklerini dolayısıyla alkidin işlevselliğini ve uygulanabilirliğini hatta kaplamanın kalitesini belirlemektedir.

2.4.3. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması

2.4.4. Alkid Reçinesi Üretim Yöntemleri

Yağ ile modifiye edilen alkid reçinelerin sentezinde kullanılan yağın kimyasal formu sentez yönteminin belirlemesi açısından önem arz etmektedir. Polikondenzasyonda yağ asitlerinin reaksiyona katılma eğilimi ne kadar fazlaysa yağların (trigliseritlerin) reaksiyona katılma eğilimleri o kadar düşüktür. Bu nedenle, alkid reçinesi sentezinde kullanılan başlangıç maddesi yağ (trigliserit) formda ise “Alkoliz (Monogliserid) Yöntemi” veya “Asidoliz Yöntemi”, yağ asidi formunda ise “Yağ Asidi Yöntemi” tercih edilir (Çavuşoğlu, 2019; Yılmaz, 2013).

- **Alkoliz (Monogliserid) Yöntemi:**

“Alkoliz” ve “Esterleşme” olmak üzere iki aşamalı bir yöntemdir. Alkoliz aşamasında, yağ bir poliol ile reaksiyona girerek monogliserit yapı elde edilir. İlk aşamanın tamamlandığı metanol testi ile belirlenir. Pozitif metanol testinden sonra ikinci aşamaya geçilir. Esterleşme aşamasında ise, geriye kalan hidroksil grupları dibazik asitle esterleşme reaksiyonu verir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklığa ve katalizörlere ihtiyaç duyulur.

Metanol testi: Yağlar metanolde çözünmezler, ancak monogliserid yapıya dönüldükçe metanol içerisindeki çözünürlükleri artar. Bu kapsamda reaksiyon ortamından alınan numune, metanol ile 1:3 hacim oranında karıştırıldığı zaman berrak bir çözelti elde edildilirse (faz ayrımı gözlenmezse) alkoliz aşaması tamamlanmıştır (Kurt, 2012).

- **Asidoliz Yöntemi:**

Bu yöntemde, yağ ile yağda çözünmeyen bir asit tepkimeye sokulur. Reaksiyonda yüksek sıcaklıklar kullanılır ve reaksiyonu hızlandırmak için bir çinko katalizöre ihtiyaç vardır. Reaksiyon, uzun alkoliz reaksiyonu nedeniyle istenmeyen bir polimerleşme ihtimali olduğundan bu yöntem pek tercih edilmez. Bu yöntem, daha çok dikarboksilli asidin reaksiyona giremediği durumlarda tercih edilir (Çakır, 2009).

- **Yağ Asidi Yöntemi:**

Bu yöntemde, aktif –COOH grubu içeren yağ asitleri, polioller ve dibazik asitlerin tek aşamada polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilir (Çakır, 2009).

2.4.5. Polikondenzasyon Prosesi

Alkid sentezi sırasında açığa çıkan suyun neden olduğu tersinir reaksiyonu durdurmak için suyun tamamını reaksiyon ortamından uzaklaştırmak gereklidir. Ortamdaki su “Füsyon Prosesi” veya “Solvent (Azeotropik) Proses” olmak üzere iki yöntemle uzaklaştırılabilir (Çakır, 2009; Çavuşoğlu, 2019; Kurt, 2012; Yılmaz, 2013).

- **Füsyon Prosesi:** Bu proseste, alkoliz aşamasından sonra reaksiyon sıcaklığı 180-240°C’ye çıkartılarak ortamdaki suyun buharlaşması sağlanır.
- **Solvent (Azeotropik) Proses:** Bu proseste, geri akış altında ortama organik solvent ilave edilerek suyun ortamdan uzaklaştırılması sağlanır.

2.4.6. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları

Alkid reçinelerinin bileşimleri aşağıdaki sistemler ile hesaplanabilmektedir (Kurt, 2012).

- **Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite (Fav) sistemi:** Alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteyi esas alır.
- **Olasılık (P) sistemi:** jellenmede reaksiyona giren moleküller arasında dalların birbirine bağlanma olasılığını esas alır.
- **Asit indisi (AI) sistemi:** Jel noktasında alkidin asit indisini esas alır.
- **Ortalama molekül ağırlığı (Mav) sistemi:** Jel noktasındaki ortalama molekül ağırlığını esas alır.
- **Alkid sabiti (K) sistemi:** Alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteyi esas alır. İdeal formülasyon için $K > 1$ kabul edilir.

Alkid sabiti (K) sistemine göre alkid reçine formülasyonunun hesaplanması;

Alkid reçineleri için başlangıç miktarları bu hesaplama yaklaşımı kullanılarak belirlenir ve başlangıç malzemeleri fonksiyonel grup sayılarına, asit eşdeğerlerine ve baz eşdeğerlerine dayanır. Bu miktarlar, alkidin yağ içeriğine, içerdiği bileşen sayısına, kullanılan her bileşenin türüne (yağ veya yağ asidi, dibazik asit, poliol veya diol) ve genel olarak içerdiği bileşenlerin sayısına göre değişir. Alkid sentezinin gerçekleşmesinin formülasyonun doğru bir şekilde hesaplanması önem arz etmektedir.

W : Reaksiyonda kullanılan bileşiğin ağırlığı (g)

F: Molekül üzerinde bulunan fonksiyonel grup sayısı

M_w: Reaksiyonda kullanılan bileşiğin molekül ağırlığı (g/mol) (Monoglisericid yöntemi için hesaplama yaparken yağın molekül ağırlığı 293 g/mol; yağ asidi yöntemi için hesaplama yaparken yağ asidinin molekül ağırlığı 280 g/mol alınmalıdır.) (Çavuşoğlu vd., 2020).

$$\text{E: Eşdeğer ağırlık ; } E = \frac{MW}{F} \quad (2.6)$$

$$\text{e: Reaksiyonda kullanılan bileşiğin ekivaleni toplamı; } e = \frac{W}{E} \quad (2.7)$$

(Asitler için toplam e_A ; bazlar için toplam e_B olarak ifade edilir.)

$$\text{m}_0 : \text{Komponentlerin mol miktarı; } m_0 = \frac{e}{F} \quad (2.8)$$

$$\text{K: Alkid sabiti; } K = \frac{m_0}{e_A} \quad (2.9)$$

$$R = \frac{eB}{eA} \quad (2.10)$$

2.4.7. Su Bazlı Alkidler

Son yıllarda, gelecek nesillere daha temiz ve sağlıklı bir dünya bırakılması adına uygulanan politikaların desteklemesinden dolayı su bazlı alkid reçinesi büyük ilgi görmektedir. Su bazlı alkid reçinesi, dünya polimer üretiminin yaklaşık %10'unu oluşturan çevre dostu su bazlı sistemlerin sadece küçük bir kısmını oluşturmaktadır (Chimenti vd., 2019; Goldschmidt & Streitberger, 2007).

Alkid reçine emülsiyonlarının molekülleri, üzerine yüksek asit değerine sahip polimerlerin aşılandığı ve daha sonra hidrofilik hale getirmek için nötralize edildiği hidrofobik bir alkid reçine segmentinden oluşur. Emülsifikasyon işlemi sırasında, bu moleküller bir çekirdek kabuk yapısı ile emülsiyon damlacıkları oluşturmak üzere belirli bir şekilde birleşir. Hidrofobik alkid reçine segmentleri çekirdeği, hidrofilik iç polimer segmenti ise kabuğu oluşturur. Kendiliğinden emülsifiye olan alkid reçineleri ve harici olarak emülsifiye olan alkid reçineleri ticari alkid emülsiyonlarının iki biçimidir.

Kendiliğinden emülsifiye olan alkid reçineleri, %35-%45 oranında sulu emülsiyondur. Bu emülsiyon sayesinde çok az veya hiç organik solvent içermeyen sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemler, harika renklendirme niteliklerine, yüksek parlaklığa, hızlı kurumaya ve güçlü depolama kararlılığına sahiptirler. Bununla birlikte, çinko oksitle kaplı kırmızı kurşun, çinko oksit ve titanyum dioksit pigmentleri gibi kuvvetli bazik pigmentler bu reçinelerle çok uyumlu değildirler. pH'ın artmasıyla viskozite de artacağından amonyak emülsifikasyon için nötralize edici bir madde olarak kullanılır.

Harici olarak emülsifiye edilmiş alkid reçineleri, kendi kendine emülsifiye olan alkid reçinelerinin düşük katı içeriği probleminin üstesinden gelmek ve aynı zamanda ekolojik faydalar elde etmek için geliştirilmiştir. Yağ içeriği yaklaşık %50 olan orta yağlı alkid reçineleri için uygundur. Sistemler kolayca pigmentlenebilir. Harici olarak emülsifiye edilmiş alkid reçinelerine dayalı kaplamalar, iyi bir renk ve parlaklık korumasına sahiptir. Nötralize edici madde gerekmez.

Solvent bazlı ürünler gibi, su bazlı alkid reçineleri de yağ içeriğine göre uzun yağlı, orta yağlı veya kısa yağlı alkidler olarak sınıflandırılır. Poliesterlerin sulu alkali fazda

sabunlaşma ihtimali, su bazlı reçinenin veya bitmiş boyanın depolanması sırasında polimer zincirinin bozulması yoluyla viskozitede düşüslere neden olabilir. Bu, boyaların depoda kaldığı sürenin uzunluğuna bağılı olarak kuruma gecikmesine yol açar. Bu durumlarda, genellikle kobalt, baryum, zirkonyum vb. oktanoik asit tuzları gibi kurutma ajanları tercih edilir (İrfan, 1998).

Solvent bazlı alkid reçineleri ile su bazlı olanlar arasındaki fark, su bazlı alkidlerin polimer zincirinin serbest karboksilik asit grupları içermesidir. Suda çözünebilen tuzlar oluşturmak için bu serbest asit grupları bazik maddeler kullanılarak nötralize edilir. Suda çözünür alkidlerin çoğu, tipik olarak 40-65 mg KOH/g arasında değışen asit indekslerine sahiptir. Su bazlı reçineler tipik olarak %100'ün biraz üzerinde nötralize edilir. Su bazlı reçineleri nötralize ederken suda çözünür bir amin türü kullanılarak ürünün stabilitesi arttırılır. Ancak, aminin fazlası kuruma tabakasında kalarak ve oksidasyonu önleyerek kurumayı geciktireceğinden dikkat edilmelidir. Ester yapıya sahip polimerlerin hidrolitik bozunması amin bileşeninin fazlalığından kaynaklanır. Amin bileşeni sadece kısmen kullanılırsa, polimer depolanırken sulu çözeltide çökmeye neden olacaktır. Bu çökeltiden kurtulmak için amin eklenebilir ve daha sonra karıştırılabilir. İyi depolama kararlılığına sahip su bazlı reçineler için ideal pH değeri 8-10'dur (Goldschmidt & Streitberger, 2007; Kurt, 2012).

2.5. Hibrit Manyetik Lateksler

Hibrit manyetik lateksler, bir polimer içine alınmış (kapsüllenmiş) manyetik parçacıklardan (inorganik madde) oluşan hibrit bir malzemedir. Manyetik parçacıkların varlığı, polimer yapılar ek özellikler kazandırır. Hem araştırma hem de kimya, biyokimya, kolloid bilimi ve çevre bilimindeki uygulamalar için önemli bir malzeme grubudur. Süperparamanyetizma, yüksek alan tersinmezliği, yüksek doygunluk alanı ve ekstra anizotropi katkısı gibi özel özelliklerinden dolayı manyetik nanoparçacıklar kataliz, boya endüstrisi, manyetik rezonans görüntüleme, hücre ayırma, su arıtma, ilaç dağıtım sistemleri, biyoteknoloji ve biyotıp gibi farklı alanlarda geniş bir uygulama alanında kendini göstermiştir. Örneğin, demir oksitler ve ferritler, iletken polimerler üretiminde, radyo dalgasını soğuran malzemeler için manyetik polimer kompozitlerde, filmlerin optik özelliklerini değıştirmek için ve demir oksitlerin spesifik manyetik özelliklerinin olduğu manyetizmaya dayalı yazıcılarda kullanılan mürekkepler için kullanılmaktadır. Hatta deniz suyu ve petrol gibi zorlu koşullarda bile manyetik polimerler kullanılabilir. Kobalt ve nikel

oksitler gibi manyetik malzemeler, toksik ve oksidasyona eğilimli olduğu için pek tercih edilmez. Manyetit (Fe_3O_4) gibi demir oksitler veya oksitlenmiş formu maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) süperparamanyetik ve biyouyumlu olmaları nedeniyle, özellikle biyomedikal uygulamalarda ön plana çıkmaktadır (Li vd., 2020; Mahdieh vd., 2017; Rahman, & Elaissari, 2010).

Manyetik nanoparçacıkların özellikleri parçacıkların boyut ve yüzey tipine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden nano/mikro malzemelerin özel davranışları başta olmak üzere bu konuyla ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Chaparro vd., 2021; Elaissari vd., 2001; Guimaraes vd., 2019; Rahman, & Elaissari, 2010).

Zhao ve ark. amfifilik kopolimer, non-iyonik yüzey aktif madde ve Laponite-RD ile su içinde yağ nanoemülsiyonu (NE) polimerizasyonunu tasarlayarak parçacık boyutu, potansiyel, arayüzey gerilimi ve emülsiyon stabilitesi gibi emülsiyonun özelliklerini ölçmüşlerdir. Modifiye edilmiş Laponite-RD eklendiğinde, NE'nin zeta potansiyelinin mutlak değerinin arttığı, ortalama parçacık boyutu ve PDI'nın önce artıp, sonra azaldığı bildirilmiştir (Zhao vd., 2021).

Mahdieh ve ark. tarafından mini emülsiyon polimerizasyonu yoluyla akrilik manyetik nanoparçacıkları metil metakrilat (MMA), bütül akrilat (BA) ve akrilik asit (AA) varlığında sentezlenen kopolimerlerin süperparamanyetik özellikler gösterdiği bildirilmiştir (Mahdieh vd., 2017).

Pecini ve Avena tarafından montmorillonit-manyetit karışımlarının sulu dispersiyonlarda bimodal davranış gösterdiği, kararlı bir yapıya sahip olduğu ve manyetik özellikler kazandığı bildirilmiştir (Pecini & Avena, 2021).

Elmobarak ve ark. modifiye Stober işlemi ile Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin (MNP'ler) yüzeyine bir silika tabakası aşıl原因arak yenilikçi bir manyetik emülgatör (MD) hazırlamışlardır. MD'nin üstün yağ adsorpsiyon kapasitesi ve manyetik alan aracılığıyla kolay ayrılma gösterdiği bildirilmiştir (Elmobarak vd., 2020).

Wei ve ark. Fe_3O_4 tarafından sodyumsitrat ve oleik asitle modifiye edilmiş manyetik nanopartiküllerin umut verici bir biyomedikal malzeme olduğu bildirilmiştir (Y. Wei vd., 2012).

Serdiuk ve ark. tarafından peroksit içeren polimer kabuklu manyetik nanopartiküllerin manyetik kontrollü cerrahi aletler vb. çeşitli uygulamalar için umut verici malzemeler olduğu bildirilmiştir (Serdiuk vd., 2021).

Castanharo ve ark. tarafından akrilik monomer varlığında tohumlu süspansiyon polimerizasyonu ile biyoteknoloji ve çevrede kullanım potansiyeli olan çekirdek-kabuk manyetik partiküller elde edilmiştir (Castanharo vd., 2018).

Chaparro ve ark. katyonik makromoleküler tersinir ekleme-parçalanma zincir transfer (RAFT) kopolimerleri kullanılarak surfaktan içermeyen latekslerden polimer/laponit nanokompozit filmler üretmiştir (Chaparro vd., 2021).

Delafresnaye ve ark. heterojen sulu ortamda serbest radikal polimerizasyonu (Kil Kümesi-Tohumlu Emülsiyon Polimerizasyonu) yoluyla laponit parçacıklarının polimer nanopartiküllere kapsüllenmesi için yenilikçi bir yol sunmuşlardır (Delafresnaye vd., 2019).

Delibaş ve ark. laponit nanoparçacıkları ile birleştirilmiş poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat) ve poli(stiren-ko-bütül akrilat) lateksleri sentezlemişlerdir (Delibaş vd., 2019).

Prosheva ve ark. tarafından miniemülsiyon polimerizasyonunun su bazlı polimer kompozitlerin mekanik performansını iyileştirmek için ideal bir yöntem olduğu bildirilmiştir (Prosheva vd., 2023).

Fadillah ve ark. tarafından manyetik nanopartiküllerin kil yapı oksitlerine eklenmesi ile kompozitin spesifik yüzey alanının arttığı ve adsorpsiyon için daha fazla alan sağlandığı bildirilmiştir (Fadillah vd., 2020).

Mahdavinia ve ark. tarafından kitosan/laponit RD/manyetik kopolimerlerin, metal iyonu ile kirlenmiş atık suların arıtılması için yeni, düşük maliyetli ve ekonomik adsorbanlar olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Mahdavinia, & Shokri, 2017).

Guimaraes ve ark. stabilizör olarak makroRAFT blok kopolimerleri kullanarak tohumlanmış emülsiyon polimerizasyonu yoluyla çift duyarlı manyetik lateks parçacıklarını sentezlemiştir (Guimaraes vd., 2019).

Ramos ve Forcada, homojen bir manyetik dağılımına sahip manyetik polimer nanopartiküllerin, yüzey aktif madde olmadan tek adımlı bir mini emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenebileceğini gösterdi (Ramos & Forcada, 2011).

Nunes ve ark. miniemülsiyon polimerizasyonu ile süperparamanyetik özellikler sergileyen poli(etil metakrilat-ko-metakrilik asit) manyetik parçacıkları sentezledi (Nunes vd., 2006).

Batista ve ark. fotopolimerizasyon yoluyla Laponite-RD/polistiren sülfonat nanokompozitleri elde etti. Bu çalışmada, Laponit varlığında fotopolimerizasyonun, polimer matrisi içinde dağılmış kil minerali parçacıkları ile nanokompozitler elde etmek için uygun bir metodoloji olduğu bildirilmiştir (Batista vd., 2011).

Morariu ve ark. tarafından kitosan/ poli(etilen glikol) filmlerine kil ilavesinin sudaki kararlılığı arttırdığı ve onlara daha fazla termal kararlılık kazandırdığı bildirilmiştir (Morairu vd., 2023).

Cui ve ark. tarafından emülsiyon polimerizasyonunun yüksek manyetit içeriğine sahip Fe_3O_4 /polistiren lateksi sentezi için uygun bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir (Cui vd., 2007).

Schoth ve ark. manyetit nanoparçacıklarının trialkoksi silanlarla işlevselleştirilerek polimer matris ile uyumlu hale getirilebileceğini ve silan bileşiklerinin oleik asit kullanılan klasik yöntemle etkili bir alternatif olduğunu gösterdi (Schoth vd., 2016).

Manyetik latekslerin kaliteli bir uygulanabilirliğe sahip olması için ideal kriterlerin sağlanması gerekir (Elaissari, 2009):

- Tüm şartlarda koloidal ve kimyasal kararlılık
- Kolay üretim ve düşük maliyet
- Biyomoleküllerin adsorpsiyonu veya kovalent bağlanması için uygun yüzey işlevleri
- Parçacıkların manyetik alanda homojen bir şekilde ayrılmasını sağlayan dar boyut dağılımı
- Bazı hassas moleküller ve biyomoleküller ile doğrudan teması önlemek için manyetik malzemeyi bir polimerik matris ile kapsülleme yeteneği
- Büyük miktarlarda biyomoleküllerin ve reseptörlerin immobilizasyonu için yüksek bir spesifik alan sunmak amacıyla 1 μm 'nin altındaki çaplar
- Manyetik alanda hızlı ayrılma için yüksek demir oksit (süperparamanyetik) içeriği

Farklı endüstriyel sektörlerde polimer kaplı manyetik parçacıkların geniş bir uygulama yelpazesi vardır. Parçacıklar boya, mürekkep, farmasötikler, kozmetik formülasyonlar ve katalizör taşıyıcıların hazırlanması için ilgi çekicidir ve kâğıt endüstrisinde ve

kromatografik ayırma, su arıtma, atık yönetimi vb. için kullanılmaktadır (Y. Deng vd., 2003). Ayrıca, manyetik parçacıklar diğer bazı endüstrilerde de ilgi görmektedir. Manyetik parçacıklar eczacılık, biyoloji ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır (Rahman, & Elaissari, 2010).

Bu tür parçacıklar genellikle süperparamanyetik demir oksit (IO) nanoparçacıklarının varlığında hidrofobik monomerlerin (mini) emülsiyon polimerizasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Bununla birlikte bu yöntemin, inorganik parçacıklar ve polimer arasındaki faz ayrımı, IO içermeyen polimer parçacıklarının eşzamanlı çekirdeklenmesi ve/veya son manyetik parçacıklarda düşük IO içeriği gibi performansları üzerinde açıkça olumsuz bir etkiye sahip olan eksiklikleri vardır. Mini-emülsiyon polimerizasyonu ile kapsüllenmeden önce IO kümelerinin hazırlanmasıyla bu sorunlar aşılmaya çalışılmaktadır. Burada, IO nanoparçacıklarının kendileri değil, IO nanoparçacıklarının kümeleri kullanılmaktadır. Böylece önemli miktarda manyetik malzemenin kompozit parçacıklara dahil edilmesi ihtimali artmaktadır. Tipik bir kümeleme prosedüründe, organik olarak değiştirilmiş IO nanoparçacıkları önce toluen veya oktan gibi polar olmayan bir çözücü içinde dağıtılmaktadır. Bu organik faz daha sonra yüksek enerjili bir emülsifikasyon cihazı kullanılarak sulu bir yüzey aktif madde çözeltisi içinde dağıtılarak IO yüklü mikron altı boyutlu damlacıklar oluşturulmaktadır. Son bir adımda, ya IO yüklü damlacıkların kendileri ya da çözücünün buharlaştırılmasından sonra elde edilen IO kümeleri süspansiyonu, emülsiyon polimerizasyonunda olarak kullanılarak yüksek IO içeriğine (ağırlıkça %80'e kadar) sahip hibrit parçacıklar oluşturulmaktadır. Polimerler tarafından manyetik nanopartiküllerin kapsüllenmesi ve/veya yüzey modifikasyonu, partikülleri oksidasyondan koruyarak koloidal stabiliteyi geliştirmektedir (Guimaraes vd., 2019).

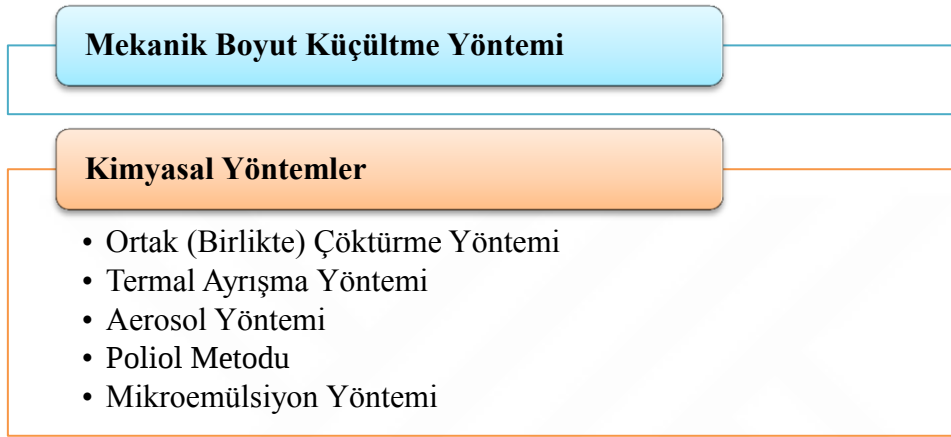
2.5.1. Demir Oksit Manyetik Nanopartiküller

Manyetik ferrofluid, sıvı bir taşıyıcı ortamda demir oksit nanoparçacıklarının kararlı bir kolloidal dağılımıdır. Manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (Fe_2O_3), kullanılan en yaygın iki demir oksittir. Polimer veya yüzey aktif madde gibi dengeleyici dispersiyon bileşeninin seçimi sıvı taşıyıcı ortama bağlıdır. Ferroakışkanlar, manyetik özellikleri sayesinde çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Birçok endüstriyel ve biyomedikal uygulamada

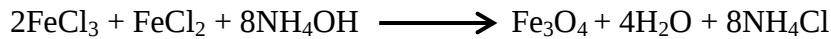
manyetik parçacıkların kullanımını etkileyen temel özellik, ferroakışkanların kararlılığıdır (Elaissari, 2009).

Demir oksit manyetik nanopartiküllerin hazırlanması için iki temel yöntem vardır (Rahman, & Elaissari, 2010).

Tablo 2.6. Demir oksit manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemleri



Tablo 2.6’da belirtilen yöntemler arasında, manyetik nanopartiküller oluşturmak için en popüler yaklaşım, ortak çöktürme yöntemidir (Coşkun vd., 2023). Bu yöntemde ilk olarak, FeCl₃ ve FeCl₂ tuzlarının sulu çözeltisi hazırlanmaktadır. Ardından ortak çöktürme işlemi için bir baz (genellikle amonyum veya sodyum hidroksit) eklenerek pH=10’a ayarlanır.



Demirin manyetik olmayan hidroksitlerinin çökmesini önlemek için hızlı pH artışı (8,5’ten 10’a) ve zayıf bazların kullanılması önem arz etmektedir.

Ortak çöktürme işleminden sonra karışım manyetik ayırma, süzme ve yıkama gibi çeşitli saflaştırma işlemlerinden geçirilir. Tuzların türü ve konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve amonyak ekleme hızı gibi farklı faktörlerin süreç üzerinde etkisi vardır (Elaissari, 2009).

2.5.2. Manyetik Lateks Sentezleme Yöntemleri

Manyetik/polimerik kompozitler hazırlamak için çeşitli teknikler kullanılmıştır. Birçoğu, manyetik parçacıkların yüzey işlevselleştirilmesi olarak hareket edebilen polimerik kabuklarda manyetik parçacıkları kapsüllemek için uygulanır. Bu yaklaşım, manyetik

nanoparçacıkların farklı matrislere dahil edilmesine imkân sunar. Ayrıca, polimerik kabuklarda kapsülleme, inorganik nanoparçacıkların kararlı bir şekilde dağılmasına neden olur, bu da yüksek yüzey enerjileri nedeniyle topaklanma sorununun üstesinden gelinmesine yol açar. Bu amaçla tercih edilen belli başlı manyetik lateks sentezleme yöntemleri Tablo 2.7’de verilmiştir (Braconnot vd., 2012; Ghazy vd., 2021).

Tablo 2.7. Manyetik lateks sentez yöntemleri

Önceden Oluşturulmuş Polimerlerde Manyetik Lateks Üretimi •Solvent Buharlaştırma Prosesi •Sol-Jel Yöntemi •Katman Katmanlı İşlem
Yerinde (Konumlanmış) Sentez •Çöktürme İşlemiyle Demir Oksit Katılması •Manyetik Metallerin Birikimi
Manyetik Nanopartiküllerin Varlığında Monomerin Polimerizasyonu •Süspansiyon Polimerizasyonu •Dispersiyon Polimerizasyonu •Emülsiyon Polimerizasyonu •Mikroemülsiyon Polimerizasyonu •Miniemülsiyon Polimerizasyonu

Bu yöntemler arasında miniemülsiyon polimerizasyonu, inorganik nanopartikülleri polimer matrisine dahil etmek için etkili bir yöntemdir. Miniemülsiyon polimerizasyonu nanopartiküllerin ultra ince ve kararlı dispersiyonlarını elde etmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Betancourt-Galindo, 2004; Csetneki vd., 2004; Ghazy vd., 2021; Mahdiah vd., 2017).

2.5.3. Manyetik Nanopartiküllerin İşlevselleştirilmesi

Yüzey işlevselleştirmenin amacı, çeşitli biyomolekülleri ve biyolojik ligandları immobilize etmek için polimer kaplı manyetik parçacıklar ve silika kaplı manyetik parçacıklar gibi manyetik kompozit parçacıkların yüzeyine bazı fonksiyonel gruplar eklemektir. Manyetik nanoparçacıklara (MNP'ler) fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için tipik olarak amino grupları, silika, polimerler, farklı yüzey aktif maddeler veya diğer organik bileşikler eklenmektedir. İşlevselleştirilmiş nanoparçacıkların doğru manyetik özelliklere sahip

olması, toksik olmaması, hidrofilik olması, biyouyumlu olması, biyoaktif bileşiklere karşı duyarlı olması ve sulu koloidal süspansiyonlarda kararlı olması gerekir.

Manyetik nanopartiküllerin yüzey kimyası çeşitli kaplama malzemesi grupları kullanılarak değiştirilmektedir:

- a) dekstran, kitosan, polietilen glikol, polisorbitat, polianilin gibi organik polimerler,
- b) sodyum oleat ve dodesilamin gibi organik surfaktanlar,
- c) altın, silika ve karbon gibi inorganik maddeler,
- d) biyoaktif moleküller ve yapılar (lipozomlar, ligandlar/reseptörler)

Bir polimer kaplama, nanoparçacıkların sulu ortamla uyumluluğunu artırabilir, onları oksidasyondan koruyabilir, toksisitelerini azaltabilir, raf ömürlerini artırabilir, taşınmalarını kolaylaştırabilir.

İnorganik kaplamalar, çözeltideki nanopartiküllere sadece stabilite sağlamakla kalmaz, aynı zamanda çeşitli biyolojik ligandların nanopartikül yüzeyine bağlanmasına da yardımcı olur. Bu nanopartiküller, inorganik malzemelerden oluşan bir dış metalik kabuğa sahip bir iç demir oksit çekirdeğe sahiptir.

Polisakkaritler (kitosan, aljinat, κ -karragenan) ve killer (montmorillonit, zeolit) gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip doğal malzemeler, manyetit nanoparçacıklarını yüksek etkinlikle işlevselleştirmek için yeşil ve kolay bir yol sağlar (Mahdavinia, & Shokri, 2017; Mahdavinia vd., 2017). Ayrıca MCM-41, biochar, karbon nanotüp ve mezogözenekli silika gibi bazı katı destekler de rapor edilmiştir (Fadillah vd., 2020).

Son yıllarda ise mikro ve makrokompozit benzerlerinden farklı olarak gelişmiş özellikler sergiledikleri ve çok düşük kil miktarlarıyla bile polimerlerin özelliklerine belirgin gelişmeler kazandırması nedeniyle özellikle kil ve kil mineralleri içeren polimerik nanokompozitler, birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur (Oliveira vd., 2012). Bu nanokompozitlerin birçok faydası arasında, geliştirilmiş bariyer özellikleri, mekanik mukavemet, termal kararlılık ve yangın geciktirme sayılabilir (Chaparro vd., 2021).

Kil, yaklaşık 1 nm tabaka kalınlığına sahip, geniş yüzey alanına ve yüksek iyon değişim kapasitesine sahip katmanlı silikatlardan oluşur. Zayıf bağlanma kuvvetleriyle bağlanan katmanlı yapı nedeniyle, silikat katmanları, nanometrik düzeyde bir polimer matrisi içinde dağılabilir. Kil mineralleri, ara katman aralığında hidratlanmış Na^+ , Ca^{2+} veya Mg^{2+}

katyonlarına sahiptir. Polimer matriste takviye malzemesi olarak kullanılan kil mineralleri, düşük maliyetleri ve bulunabilirlikleri nedeniyle çok fazla tercih edilmektedir. Nano ölçekli boyutları ve matris ile katmanlı kil arasındaki ara yüzey etkileşimi nedeniyle, bu nanokompozitler, geleneksel mikro kompozit muadillerine göre daha yüksek mekanik özellikler, gelişmiş termal kararlılık ve gelişmiş kimyasal kararlılık sergiler (Karşal vd., 2008). Killer, tabaka yapılarından kaynaklanan yüksek yüzey alanına ve yapılarında ağır metaller ve katyonik moleküller gibi katyonları çeken ve tutan net bir negatif yüke karşılık gelen yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Kil mineralleri tabaka tipine (1:1 veya 2:1), ara tabaka tipine (su veya ara tabaka katyonu), tabaka yüküne, oktahedral formun tabaka tipine (di- veya trioktahedral) ve kimyasal bileşimine göre sınıflandırılmaktadır. Kaolinit, illit (mika) ve smektit (laponite, montmorillonit) minerolojik olarak üç ana kil mineralidir (Fadillah vd., 2020).

Manyetik demir oksit/kil nanokompozitlerin fizikokimyasal özellikleri, kaynaklarına, içerdikleri kil türüne ve sentezlerini yöneten parametrelere bağlıdır. Bu çalışmada ise, mini emülsiyon polimerizasyonu ile laponit manyetik nanopartiküllerin polimer emülsiyonlarına katılmasının sağlanması amaçlanmıştır. Bu hibrit nanokompozitlerin oluşumunda, MNP (inorganik kısım) ve polimer (organik kısım) arasındaki uyumluluğu sağlamak için ara madde olarak kil (Laponite-RD) kullanılmıştır. MNP'ler, Laponite-RD plakaları arasına gömülmüş ve latekslere çökelme ve faz ayrımı olmadan başarıyla dahil edilmiş ve MNP'ler polimer matrisinde daha kararlı bir davranış sergilemiştir.

2.5.4. Laponit-RD

$\text{Na}^{+}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-}_{0.7}$ molekül formülüne sahip (Goncharuk ve ark., 2020) Laponite RD, genellikle suda kolayca dağılan nano boyutlu disk şeklindeki kristalin lamellerden oluşan, silikat katmanlı yapıya ve tabaka benzeri parçacıklara (kalınlık ~ 1nm ve çap ~25 nm) sahip smektit grubu, sentetik kildir (Mahdavinia, & Shokri, 2017; Mahdavinia ve ark., 2017). Hektorit mineraliyle benzer yapısal özelliklere sahip laponit dört tetrahedral silikon atomunun iki tabakası arasına sıkıştırılmış altı oktahedral magnezyum iyonuna sahip inorganik iki boyutlu bir polimerdir. Silisyum ve magnezyum atomları, 20 oksijen atomu ve 4 hidroksil grubu ile dengelenir. Uygulamada, bazı magnezyum iyonları, lityum iyonları ile ikame edilir ve ara katman galeri alanı içinde, değişebilir sodyum iyonları tarafından telafi edilen bir negatif yük geliştirilir. Diskin kenarı

sulu okside benzer ve çoğunlukla kristalin kırık kenarlarında bulunan amfoterik hidroksil gruplarının ve küçük pozitif yüklerin varlığı ile karakterize edilir. Laponit ayrıca katman içi Mg-OH gruplarını da içerir, ancak bu grupların birleştirici ajan molekülleri tarafından zorlukla erişilebilir olduğuna inanılmaktadır (Goncharuk vd., 2020; Negrete vd., 2004). Suda çözünmez, ancak berrak ve renksiz kolloidal dispersiyonlar vermek için hidratlanır ve şişer. Spesifik olarak, laponit (LAP) nanoparçacıkları polimerik matris içinde homojen bir şekilde dağılabilir ve burada jel oluşumu sırasında hem dolgu maddesi hem de çapraz bağlayıcı görevi görür ve kendi kendine düzenlenir (Adrover vd., 2019; Mahdavinia vd., 2017; Tzitzios vd., 2010). Suda %2 veya daha yüksek konsantrasyonlarda yüksek oranda tiksotropik jeller üretilir. Ayrıca laponit RD'nin negatif yüzeyi ile hidroksi grupları arasındaki güçlü hidrojen bağı kararlı nanokompozit polimerin oluşumunu sağlamaktadır (Mahdavinia, & Shokri, 2017; Mahdavinia vd., 2017).

2.6. Yenilenebilir/Sürdürülebilir Kaynakların Değerlendirilmesi

Geçmişten günümüze artan nüfus, maliyet, arz-talep gibi faktörler karşısında birçok alanda malzeme talebini karşılayabilmek adına yeni hammadde kaynakları arayışlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu konuda, birçok uygulama ve malzeme için potansiyel kaynak oluşturan yenilenebilir kaynaklar her geçen gün dikkat çekmektedir. Biyolojik sisteme uymayan, önemli çevre sorunları yaratan ve ülke ekonomisini maddi anlamda zarara uğratan büyük miktardaki endüstriyel atıkların ve biyo bazlı ürünlerin değerlendirilmesi birçok açıdan önem arz etmektedir. Bu hammaddelerin enerji ve kimyasal üretimi için kullanılmasının CO₂ emisyonlarının azaltacağı ve bu atıkların arıtılmasından ve bertaraf edilmesinden kaynaklanan çevresel ve ekonomik zararın en az seviyeye düşürüleceği ve bunun döngüsel bir ekonomiyi teşvik edeceği düşünülmektedir. Ayrıca, AB'nin rapor ettiği yenilenebilir enerji direktifinde (EU RED II) yenilenebilir kaynakların yakıt ve kimyasalların üretiminde kullanılması gerektiği açıkça belirtilmiştir (Hatakeyama vd., 2011; Zhang vd., 2015).

2.6.1. Melas

Son yıllarda polimer sentez yöntemlerindeki büyük ilerlemeler ile gıda ve tarımla ilgili endüstrilerden elde edilen bitki atıklarının yanı sıra şeker bazlı polimerler, gelişmiş

sentetik yaklaşımların sunduğu yüksek bileşim çeşitliliği, yapısı, moleküler ağırlığı ve işlevselleştirmesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Son zamanlarda geleneksel tarımsal kullanımların yanı sıra kaplama sanayi, nanokompozit, yakıt, kauçuk, matbaacılık, kimya ve inşaat endüstrileri dahil olmak üzere bir dizi farklı endüstride tanınmıştır (Hatakeyama vd., 2011; Zhang vd., 2015).

Şeker, su bazlı kaplamaların üretimi için potansiyel olarak ilginç bir monomer olarak gösterilmiştir. Şekerin,

- sertlik
- saydamlık
- termal kararlılık
- camsı geçiş sıcaklığı

gibi özellikler üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar, sükroz, glikoz ve fruktoz gibi sakkaritlerin sert segment görevi görerek polimerik yapıların camsı geçiş sıcaklığını, mekanik mukavemetini ve elastikiyetini arttırdığı göstermiştir (Baudrit vd., 2011).

Günümüzde tam olarak değerlendirilemeyen, yenilenebilir kaynak olarak büyük bir potansiyele sahip olan en büyük artık biyokütlelerden biri kuşkusuz melastır. Melas, tarımsal ürünlerin kullanıldığı önemli endüstrilerden biri olan şeker endüstrisinin yan ürünü olarak elde edilmektedir. Sükrozun saflaştırma işleminde kalıntı bileşen olarak elde edilir. Melas, esas olarak, önce içindeki artık şekerleri fermente ederek ve ardından fermente edilmiş kütleden etanol damıtarak etanol üretimi için kullanılır. Melas, alkol fermantasyonu için bir kaynak olarak kullanılmasına rağmen, uygun yöntemlerin olmaması nedeniyle yeni endüstriyel uygulamalarda tam olarak değerlendirilememektedir. Şekerin kristalizasyonu sonucu oluşan bir yan ürün olan melas,

- ❖ kolay temin edilmesi,
- ❖ ucuz olması,
- ❖ yüksek oranda sakkaroz içermesi

gibi nedenlerden dolayı biyoteknolojik üretimlerde ideal bir karbon kaynağıdır.

Melas, koyu kahverengi renkli, hafif asidik (pH = 5–6) özellikte, viskoz bir maddedir. Melasın ana organik bileşenleri şekerler, oligosakkaritler, polisakkaritler, proteinler ve organik asitlerdir. Potasyum, kalsiyum, klor ve kükürt ise melasta bulunan baskın inorganik elementlerdir. Amerikan Yem Kontrol Yetkilileri Birliği tarafından tanımlandığı şekliyle %50 şeker (sakkaroz, glukoz ve fruktoz), %20 su ve %30 diğer maddeleri içerir (Dirbeba vd., 2021; Hatakeyama vd., 2011).

Yapılan araştırmalar ile şeker kamışının işlenmesiyle açığa çıkan biyoatıktan izole edilen melastan yeterli mekanik özelliklere ve kütle yoğunluğuna sahip kompozit malzemelerin elde edilmesini sağladığı görülmüştür (Baudrit vd., 2011).

2.6.2. TOFA (Tall Oil Fatty Acid)

Çam yağı asidi olarak bilinen TOFA, sülfat prosesi ile çalışan kağıt fabrikalarında kullanılan çam gibi reçineli ağaçlardan çıkan bir yan üründür. Yapısında yüksek oranlarda oleik asit ve linoleik asit bulunmaktadır. İçerdiği %90-99 oranında C16-20 zincir uzunluğunda doymuş ve doymamış yağ asitleri sayesinde, petrol ve tekstil endüstrisi, alkid reçine üretimi, biyodizel, yüzey kaplama malzemesi üretimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Siano vd., 2018).

2.6.3. Kenevir Tohumu Yağı

Kenevir, “Cannabaceae” familyasına ait tek yıllık, geniş yapraklı ve otsu bir bitki cinsidir. Endüstriyel kenevir olarak da bilinen "Cannabis Sativa" bitkisine ilişkin 29.09.2016 tarihli ve 29842 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan ve Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından yürürlüğe giren "Kenevir Yetiştiriciliği ve Kontrolü Yönetmeliği" kapsamında Yozgat dahil Türkiye'nin 19 ilinde kenevir yetiştiriciliğine izin verilmiştir. Yönetmeliğin yürürlüğe girmesiyle önem kazanan kenevir bitkisi yüksek ve kaliteli selüloz ve yağ içeriğinden dolayı tarım, tekstil, biyo-kompozit, kağıt yapımı, otomotiv, inşaat, biyo-yakıt, kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi birçok tarımsal-endüstriyel alanda yer edinmiştir. Genel olarak yapısında, %90-99 oranında C16-20 zincir uzunluğunda doymuş, doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri içermektedir. Yapısında yüksek oranlarda oleik asit ve linoleik asit bulunmaktadır (Gizlenci vd., 2020).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Çam yağı asidi (TOFA) ticari olarak Alfa Kimya (Türkiye)'dan temin edildi. Kenevir tohumu Yozgat ili sınırları içerisinde aktardan satın alındı. Kenevir tohumu yağı (KNV) kenevir tohumundan soğuk press yöntemiyle elde edildi. Daha sonra kenevir tohumu yağının rengi kil ile muamele edilerek ağartıldı. Kenevir tohumu yağı, ağırlıkça %1 oranında kil ile 70°C'de 30 dk. muamele edildi. İşlemin sonunda, ağartılmış yağ filtre kağıdından (Whatman 44) süzülerek kilden arındırılması sağlandı.

Pentaeritritol (PENTA), ftalik anhidrit (PA), ksilen, orto-fosforik asit (o-PA), lityum stearat (LS), potasyum hidroksit (KOH), etanol, fenolftalein, potasyum hidrojen ftalat (KHP), stiren (STY), bütül akrilat (BA), akrilik asit (AA), Span 80, Exosel 073, hekzadekan (HD), potasyum persülfat (KPS) alkid reçinesi ve hibrit latekslerin sentezinde kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar Tablo 3.1'de listelendi. Çalışmalar boyunca deiyonize su (DIW) kullanıldı (Mes, mp MINIpure, Türkiye).

Tablo 3.1. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateks sentezinde kullanılan kimyasallar

Alkid sentezi	Kimyasal Formülü	İşlevleri	Tedarik eden firmalar
PENTA	$C_5H_{12}O_4$	Polialkol	Acros Organic Company, Belgium
PA	$C_8H_4O_3$	Polibazik asit	Sigma Aldrich, Amerika
Ksilen	C_8H_{10}	Solvent	Sigma Aldrich, Amerika
o-PA	H_3PO_4	Katalizör	Fluka, Türkiye
LS	$C_{18}H_{35}LiO_2$	Katalizör	Sigma Aldrich, Amerika
Polimer emülsiyonu	Kimyasal Formülü	İşlevleri	Tedarik eden firmalar
STY	C_8H_8	Monomer	Betek Boya, Türkiye
BA	$C_7H_{12}O_2$	Monomer	Betek Boya, Türkiye
AA	$C_3H_4O_2$	Komonomer	ZAG Kimya, Türkiye
Span80	-	Noniyonik surfaktan	Sigma Aldrich, Amerika
Exosel073	-	Anyonik surfaktan	Betek Boya, Türkiye
HD	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	Kosurfaktan	Sigma Aldrich, Amerika
KPS	$K_2S_2O_8$	Başlatıcı	Merck, Almanya

3.1.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik-Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Nanopartikül sentezinde, Laponit-RD, sodyum pirofosfat, demir (II) klorür tetrahidrat, demir (III) klorür hekzahidrat ve amonyak çözeltisi kullanıldı. Su bazlı akrilik-kil-manyetik nanokompozit polimerlerin sentezinde, butil akrilat (BA), metil metakrilat (MMA), metakrilik asit (MAA), Exosel 073, Exosel 287, amonyum persülfat (APS), heksadekan (HD) kullanıldı. Çalışmada kullanılan kimyasallar Tablo 3.2’de belirtildi. Tüm deneylerde deiyonize su (DIW) kullanıldı (Mes, mp MINIpure, Türkiye).

Tablo 3.2. Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateks sentezinde kullanılan kimyasallar

Nanopartikül Sentezi	Kimyasal Formülü	İşlevleri	Tedarik Eden Firmalar
Laponit-RD	$\text{Na}^+_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^-_{0.7}$	Kil	BYK, Almanya
Sodyum pirofosfat	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Kontrol ajanı	Merck, Almanya
Demir (II) klorür tetrahidrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Demir (II) tuzu	Merck, Almanya
Demir (III) klorür heksahidrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Demir (III) tuzu	Merck, Almanya
Amonyak çözeltisi	NH_4OH	pH ayarı	Merck, Almanya
Polimer emülsiyonu	Kimyasal Formülü	İşlevleri	Tedarik Eden Firmalar
BA	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	Monomer	Betek Boya, Türkiye
MMA	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Monomer	Sigma Aldrich, Amerika
MAA	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	Komonomer	Sigma Aldrich, Amerika
HD	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	Kosurfaktan	Sigma Aldrich, Amerika
Exosel073	-	Anyonik surfaktan	Betek Boya, Türkiye
Exosel287	-	Non iyonik surfaktan	Betek Boya, Türkiye
APS	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Başlatıcı	Merck, Almanya

3.1.3. Su Bazlı Hibrit (Melas Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışma sırasında kullanılan melas Sorgun Şeker Fabrikası'ndan temin edildi. Bütil akrilat (BA), metil metakrilat (MMA), akrilik asit (AA), 2,3-Epoksipropil metakrilat (GMA), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), Exosel 073, Exosel 287, potasyum persülfat (KPS) polimerlerin sentezinde alındığı gibi kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar Tablo 3.3'de listelendi. Çalışmalar boyunca deiyonize su (DIW) kullanıldı (Mes, mp MINIpure, Türkiye).

Tablo 3.3. Su bazlı hibrit (melas akrilik) sentezinde kullanılan kimyasallar

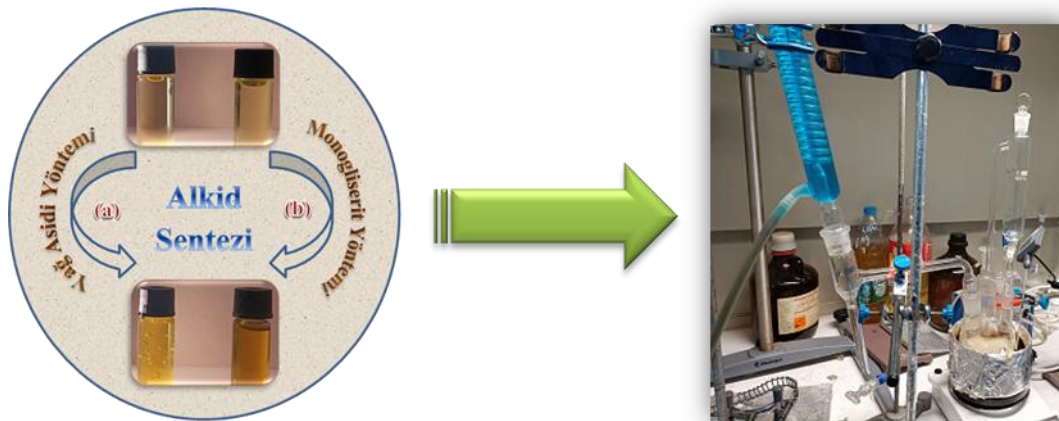
Polimer emülsiyonu	Kimyasal Formülü	İşlevleri	Tedarik Eden Firmalar
BA	$C_7H_{12}O_2$	Monomer	Betek Boya, Türkiye
MMA	$C_5H_8O_2$	Monomer	Sigma Aldrich, Amerika
AA	$C_3H_4O_2$	Komonomer	ZAG Kimya, Türkiye
GMA	$C_7H_{10}O_3$	Kosurfaktan	Sigma Aldrich, Amerika
Exosel073	-	Anyonik surfaktan	Betek Boya, Türkiye
Exosel287	-	Non iyonik surfaktan	Betek Boya, Türkiye
KPS	$K_2S_2O_8$	Başlatıcı	Merck, Almanya
Sodyum bikarbonat	$NaHCO_3$	Tampon	Merck, Almanya

3.2. Metot

3.2.1. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

3.2.1.1. Alkid Reçine Sentezi

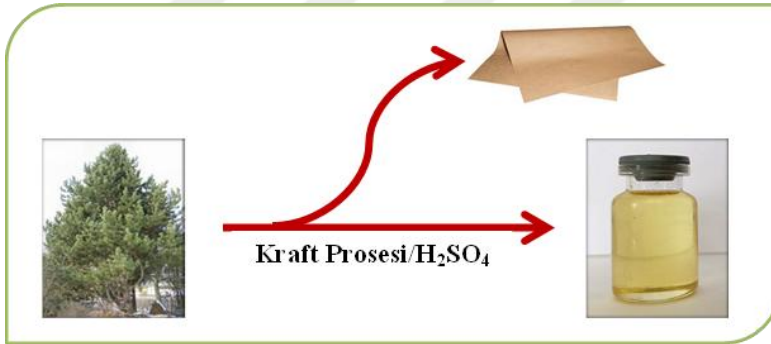
Polikondenzasyon reaksiyonu formüle edilen kimyasallar (Tablo 3.4) üç boyunlu balona ilave edilerek Dean-Stark aparatı, yağ banyosu, termometre ve mekanik karıştırıcıdan oluşan bir düzenek yardımıyla inert atmosfer altında, azeotropik ortamda ve 240-245°C'de gerçekleştirildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. TOFA'dan (a) ve kenevir tohumu yağından (b) alkid sentezi diyagramı

3.2.1.1.1. TOFA Bazlı Alkid Reçine Sentezi

TOFA (Şekil 3.2) yağ asididir. Sentezlenen TOFA bazlı alkid reçinesinin bileşimi, K alkid sabit sistemine (Yun vd., 2020) göre $K>1$ olacak şekilde formüle edildi. K sabiti, R değeri ve yağ uzunluğu sırasıyla 1.02, 1.27 ve 60.76 (%) hesaplandı. TOFA bazlı alkid reçinesi, yağ asidi yöntemiyle (Chukwuebuk vd., 2021; Odetoyea, vd., 2010) uzun yağlı alkid reçinesi formülasyonu kullanılarak sentezlendi (Şekil 3.4-a). Bu kapsamda, formüle edilen (Tablo 3.4-a) kimyasalların tümü üç boyunlu bir balona aktarıldı. Polikondenzasyon reaksiyonu Dean-Stark aparatı, mantolu ısıtıcı, termometre ve mekanik karıştırıcı yardımıyla üç boyunlu balonda, 240–245°C'de inert ve azeotropik (ksilen) bir ortamda, tek aşamada gerçekleştirildi. Asit sayısı 20 mg/KOH'nin altına düştüğünde reaksiyon sonlandırıldı. Asit sayısı tayini TS 4862 standardına göre yapıldı (Angın & Ertaş, 2021). Reaksiyon sonunda salınan suyun tamamının reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve su nedeniyle tersinir reaksiyonun önlenmesi için geri akış altında ksilen kullanıldı. Ksilen ile suyun ortamdaki uzaklaştırıldığı ve reaksiyonun tek yönlü gerçekleştiği kabul edildi. Reaksiyon sonunda sıcaklık 150-180°C'ye düşürüldü. Son olarak, ksilen vakumlu evaporatör ile reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı.



Şekil 3.2. Çam yağı asidi (TOFA)

3.2.1.1.2. Kenevir Tohumu Yağı Bazlı Alkid Reçine Sentezi

Kenevir tohumu yağı (Şekil 3.3) trigliserit yapıdadır. Sentezlenen kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçinesinin bileşimi, K alkid sabit sistemine (Yun vd., 2020) göre $K>1$ olacak şekilde formülize edildi. K sabiti, R değeri (toplam -OH gruplarının toplam -COOH gruplarına oranı) ve yağ uzunluğu sırasıyla 1.03, 0.76 ve 64.34 (%) hesaplandı. KNV bazlı alkid reçinesi, monogliserid (alkoliz) yöntemiyle (Chukwuebuk vd., 2021; Das vd., 2021) uzun yağlı alkid reçinesi formülasyonu kullanılarak sentezlendi (Şekil 3.4-b). Bu

kapsamda, kimyasallar formülize edildi (Tablo 3.4-b). Polikondenzasyon reaksiyonu üç boyunlu bir balon içerisinde, Dean-Stark aparatı, mantolu ısıtıcı, termometre ve mekanik karıştırıcı yardımıyla 240–245°C'de inert ve azeotropik (ksilen) bir ortamda, iki aşamada gerçekleştirildi.

Birinci aşama alkoliz aşaması olup kenevir tohumu yağı, pentaeritritol ve lityum stearat varlığında 240-245°C 'de gerçekleştirildi. Alkoliz işlemi metanol testi (Isaac &Ekpa, 2013) ile kontrol edilerek sonlandırıldı (Şekil 3.5).

Birinci aşama tamamlandıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 150°C'ye kadar soğutuldu. Ftalik anhidrit ve ksilen ilavesinden sonra sıcaklık 240-245°C'ye yükseltilerek azeotropik ortamda reaksiyona devam edildi. Asit sayısı 20 mg/KOH değerinin altına düştüğünde reaksiyon sonlandırıldı. Asit sayısı tayini TS 4862 standardına göre yapıldı (Angın & Ertaş, 2021). Reaksiyon sonunda salınan suyun tamamının reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve su nedeniyle tersinir reaksiyonun önlenmesi için geri akış altında ksilen kullanıldı. Ksilen ile suyun ortamdaki uzaklaştırıldığı ve reaksiyonun tek yönlü gerçekleştiği kabul edildi. Reaksiyon sonunda sıcaklık 150-180°C'ye düşürüldü. Son olarak, ksilen vakumlu evaporatör ile reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı.



Şekil 3.3. Kenevir tohumu yağı

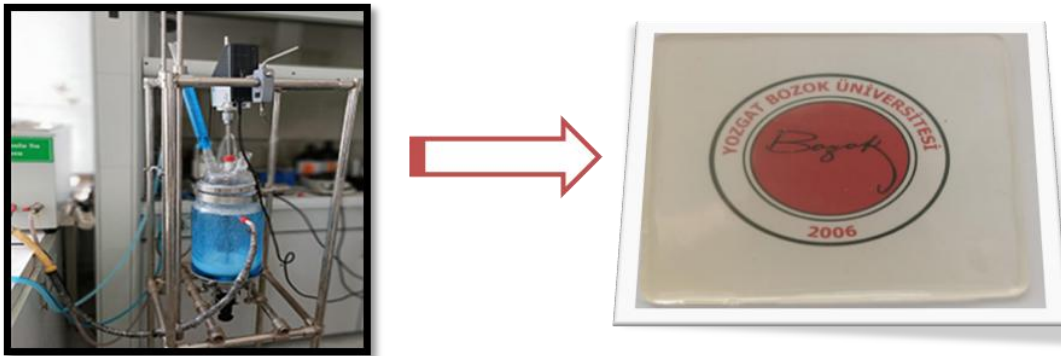
Tablo 3.4. Alkid reçine sentezine ait formülasyon

		Yağ/Yağ asidi*	Pentaeritritol*	Ftalik anhidrit*	Ksilen*	Fosforik asit*	Lityum stearat*	Su çıkışı
(a)	TOFA	56,50	21,00	21,65	6,67	0,08	-	5,90
(b)	KNV	60,00	13,34	22,67	6,67	-	0,09	2,77

*Toplam ağırlığa göre % oran

78°C'de sabit tutulduktan sonra DIW'nin bir kısmı, başlatıcı-I ve hazırlanan ön emülsiyonun ¼'ü reaktöre eklendi. Yarım saat sonra kalan ön emülsiyon, bir dozlama pompası kullanılarak üç saat boyunca yavaş yavaş polimerizasyon ortamına beslendi. Monomer ilavesi tamamlandıktan sonra emülsiyon 30 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra ortamda kalan serbest monomerler için başlatıcı-II eklendi ve reaksiyon sıcaklığı 85°C'ye çıkarılarak tekrar bir saat daha karıştırıldı. Polimerizasyon, lateksin oda sıcaklığına soğutulmasıyla sonlandırıldı. Son olarak, amonyak çözeltisi ile pH 8-9'a ayarlandı (Ji vd., 2021; Lovell & Schork, 2020; Rämänen & Maunu, 2014).

Latekslerin tamamı 100 µm poliester kumaşlı elekten geçirildi ve reaksiyon ortamında oluşan koagulum uzaklaştırıldı. Süzülen lateks, karanlıkta kapalı bir kaptaki saklandı. Sentezlenen polimer emülsiyonlarından alkid içermeyen lateks A-0; TOFA bazlı alkid içeren lateksler TOFA-5 (%5 oranında TOFA bazlı alkid içeren lateks), TOFA-10 (%10 oranında TOFA bazlı alkid içeren lateks) ve TOFA-15 (%15 oranında TOFA bazlı alkid içeren lateks); kenevir tohumu yağı bazlı alkid içeren lateksler KNV-5 (%5 oranında kenevir tohumu yağı bazlı alkid içeren lateks), KNV-10 (%10 oranında kenevir tohumu yağı bazlı alkid içeren lateks) ve KNV-15 (%15 oranında kenevir tohumu yağı bazlı alkid içeren lateks) olarak isimlendirildi.



Şekil 3.6. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateks sentezinin reaksiyon düzeneği ve lateks filmi

Tablo 3.5. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin sentezine ait formülasyon

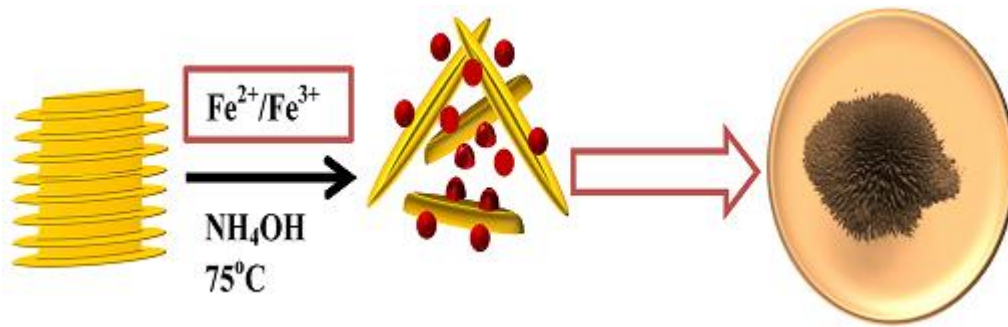
	Hibrit Lateksler						
	A-0	TOFA-5	TOFA-10	TOFA-15	KNV-5	KNV-10	KNV-15
TOFA bazlı alkid reçine ^a	-	5.0	10.0	15.0	-	-	-
Kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine ^a	-	-	-	-	5.0	10.0	15.0
STY ^a	49.0	46.5	44.0	41.5	46.5	44.0	41.5
BA ^a	49.0	46.5	44.0	41.5	46.5	44.0	41.5
AA ^a	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
HD ^a	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Span 80 ^a	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Exosel 073 ^a	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DIW ^b	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Başlatıcı-I							
KPS ^a	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Başlatıcı-II							
KPS ^a	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Toplam (g)	2000.0	2000.0	2000.0	2000.0	2000.0	2000.0	2000.0

^a Monomer miktarının %'si; ^b Toplam ağırlığın %'si

3.2.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik Akrilik) Latekslerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

3.2.2.1. Kil İçeren Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi

Manyetik nanopartiküllerinin sentezi ilgili literatüre (Ghazy vd., 2021; Goncharuk vd., 2020) uygun şekilde demir (III) ve demir (II) tuzları 2:1 oranlarında alınarak ortak çöktürme yöntemiyle gerçekleştirildi. Bu çalışmada kullanılan kil parçacıkları sentetik Laponite RD idi. 2.41 g laponit kili ve laponit kilinin %10'u kadar sodyum pirofosfat 200 mL deiyonize su içerisinde oda sıcaklığında ve inert ortamda dispers edildi. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 75°C'ye çıkartıldı. 2:1 oranında olacak şekilde 5.62 g demir (III) ve 2.06 g demir (II) tuzları 20 mL deiyonize su içerisinde çözünerek reaksiyon ortamına ilave edildi ve karışım 15 dk. boyunca 75°C'de karıştırıldı. Daha sonra karışımın üzerine yavaş yavaş %25'lik NH_4OH ilave edilerek pH değeri 10'a ayarlandı (Amonyak ilave edildikçe karışım siyah-kahve tonlarında çökeltme gözlemlendi). Karışım 2 saat boyunca 75°C'de karıştırılarak laponit-RD içeren manyetik nanopartiküller sentezlendi (Şekil 3.7). Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti filtre kağıdı kullanılarak süzüldü. Elde edilen katı maddenin pH değeri 7 olana kadar distile su ile yıkama işlemi yapıldı. Son olarak elde edilen katı madde etüvde kurutuldu. Sentezlenen kil içeren manyetik nanopartiküller kısaca LAM olarak ifade edildi.



Şekil 3.7. LAM sentezi

3.2.2.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik Akrilik) Latekslerin Sentezi

Polimerizasyon, besleme pompaları ve karıştırma ekipmanı kullanılarak 3 boyunlu bir reaktörde, sıcaklık kontrollü, inert ortamda, miniemülsiyon polimerizasyonu ile literatüre (Delibaş, 2021) uygun şekilde gerçekleştirildi (Şekil 3.8).

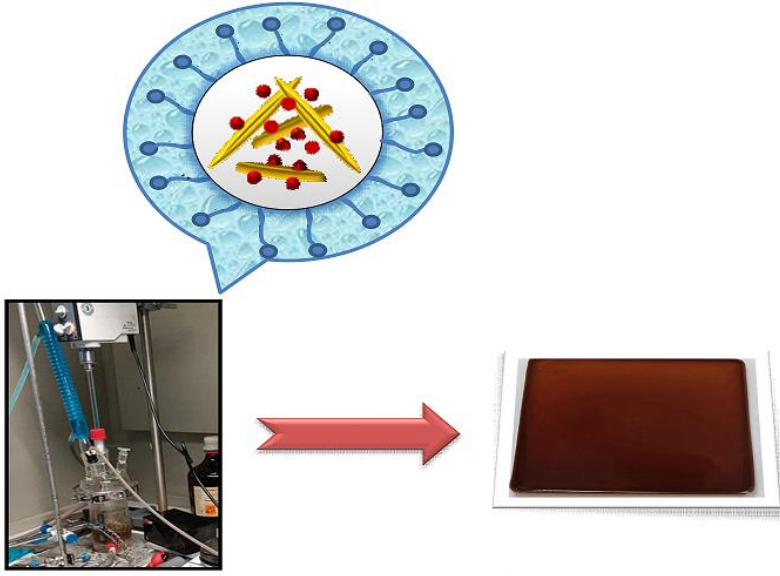
Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) nanokompozit polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallar Tablo 3.6'da belirtildiği şekilde formüle edildi. LAM ve sodyum pirofosfat deiyonize su içerisinde ultrasonik banyo kullanılarak 20 dk. boyunca dispers edildi. Daha sonra, içerisine emülgatörler ilave edilerek 20 dk. daha ultrasonik banyoda bekletildi. %50 NaOH çözeltisi ile nötralize edilmiş MAA suda çözülerek karışıma ilave edildi ve 10 dk. karıştırma işlemi uygulandı. Son olarak su fazın içerisine monomerler ve kosurfaktan ilave edildi. Su ve yağ fazı karışımı 1 gece boyunca buz banyosunda karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan ön emülsiyon 30 dk. ultrasonik banyoda, 20 dk. manyetik karıştırıcıda ve son olarak 20 dk., 15000 rpm'de homojenizatörde bekletildi. Daha sonra ön-emülsiyon üç boyunlu cam reaktör kabına aktarıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 75°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 75°C'de sabit kaldığında ortama başlatıcı ilave edildi. Polimerizasyon 5 saat boyunca 75°C'de gerçekleştirildi. Elde edilen emülsiyon 100 µm poliester kumaş elekten geçirilerek reaksiyon ortamında oluşan koagulum ortamdan uzaklaştırıldı. Filtrelenen emülsiyon karanlık ortamda kapalı kapta muhafaza edildi (Şekil 3.9).

Sentezlenen su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) nanokompozit polimerler LAMP-0 (%0 oranında LAM içeren lateks), LAMP-0.5 (%0.5 oranında LAM içeren lateks), LAMP-1 (%1 oranında LAM içeren lateks), LAMP-1.5 (%1.5 oranında LAM içeren lateks) ve LAMP-2 (%2 oranında LAM içeren lateks) olarak adlandırıldı.

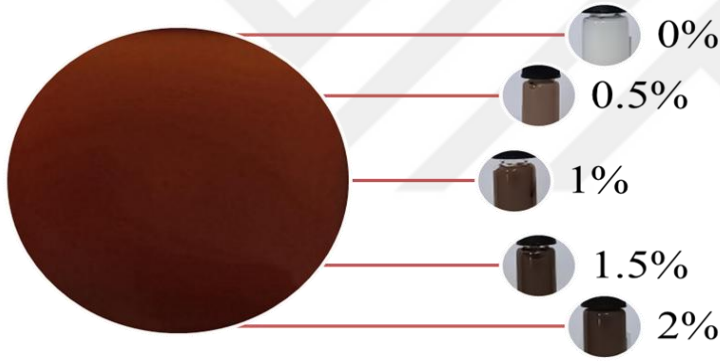
Tablo 3.6. Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) latekslerin sentezine ait formülasyon

Hibrit Lateksler					
Miktar	LAMP-0	LAMP-0.5	LAMP-1	LAMP-1.5	LAMP-2
LAM ^a	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
BA ^a	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
MMA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
MAA (nötralize) ^a	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
HD ^a	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Exosel287 ^a	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Exosel073 ^a	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Sodyum pirofosfat ^b	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
DIW ^a	233.3	233.3	233.3	233.3	233.3
APS ^a	1	1	1	1	1
Toplam (g)	338.4	338.4	338.4	338.4	338.4

^a Monomer (BA+MMA) miktarının %'si, ^b LAM miktarının %'si



Şekil 3.8. Su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateks sentezinin reaksiyon düzeneği ve lateks filmi örneği



Şekil 3.9. Sentezlenen su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateksler

3.2.3. Su Bazlı Hibrit (Melas-Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Polimerizasyon, besleme pompaları ve karıştırma ekipmanı kullanılarak 3 boyunlu bir reaktörde, sıcaklık kontrollü, inert ortamda, yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile literatüre (Qin vd., 2016) uygun şekilde gerçekleştirildi (Şekil 3.10). Su bazlı akrilik-melas nanokompozit polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallar Tablo 3.7’de belirtildiği gibi %40 katı madde içerikli olacak şekilde formülize edildi. Tablo 3.7’de görüldüğü gibi formülasyondaki melas miktarı arttıkça BA ve MMA monomerlerinin miktarı azaltıldı. Ancak GMA, DIW, AA, KPS ve surfaktanların miktarları formülasyon boyunca sabit tutuldu. GMA'nın diğer monomerlerle emülsiyon kopolimerizasyonunu gerçekleştirirken

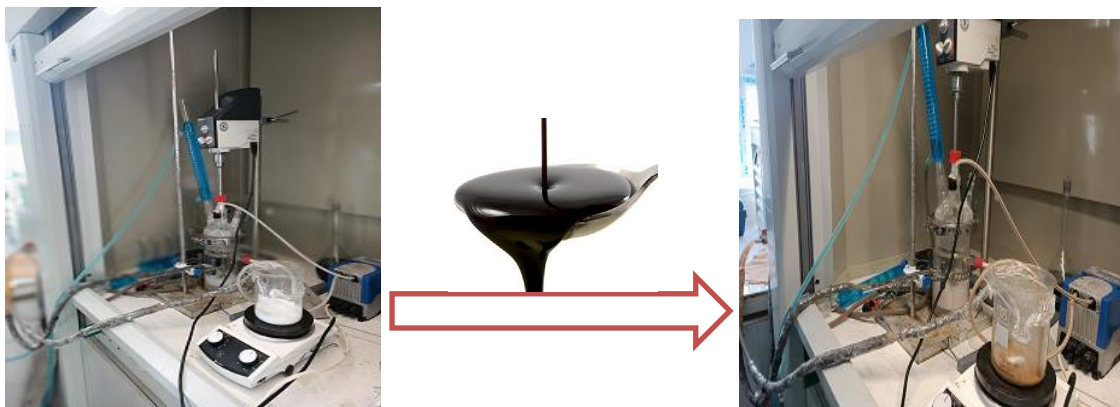
dikkate alınması gereken ana faktörler lateksin pıhtılaşması, parçacık boyutu ve kararlılığı idi. Bu nedenle, GMA aside duyarlı olduğu için $K_2S_2O_8$ 'in termal ayrışmasıyla sağlanan asitliği tamponlamak için $NaHCO_3$ kullanıldı (Qin vd., 2016). Birinci kapta, $NaHCO_3$, emülgatörlerin ve suyun az bir kısmı 30 dk. karıştırılarak reaktöre ilave edildi. Reaksiyonun ortam sıcaklığı $75^{\circ}C$ 'ye ayarlandı. İkinci kapta, BA, MMA, AA, emülgatörlerin ve suyun geri kalan kısmı 1 saat karıştırılarak ön emülsiyon elde edildi. Reaksiyonun ortam sıcaklığı $75^{\circ}C$ 'ye ulaştığında, ikinci karışımın (ön emülsiyonun) $\frac{1}{4}$ 'lük kısmı reaktörde karışan birinci karışımın üzerine ilave edildi. Karışım 15 dk. karıştırıldıktan sonra Başlatıcı-I reaksiyon ortamına ilave edildi. Karışım 30 dk. daha karıştırıldıktan sonra ikinci karışımın (ön emülsiyonun) geri kalan $\frac{3}{4}$ 'lük kısmı dozaj pompası yardımıyla 3 saat boyunca reaksiyon ortamına beslendi. Monomer beslenmesine başladıktan iki saat sonra ön emülsiyonun içerisine GMA ilave edildi. GMA ilavesinden yarım saat sonra da ön emülsiyonun içerisine bir miktar suda çözünen melas ilave edildi. Monomer ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon $75^{\circ}C$ 'de 30 dk. daha karıştırıldı. Daha sonra ortamda kalan serbest monomerler için Başlatıcı-II eklendi ve reaksiyon sıcaklığı $85^{\circ}C$ 'ye çıkarılarak tekrar bir saat daha karıştırıldı. Polimerizasyon, lateksin oda sıcaklığına soğutulmasıyla sonlandırıldı.

Latekslerin tamamı 100 μm poliester kumaşlı elekten geçirildi ve reaksiyon ortamında oluşan koagulum uzaklaştırıldı. Süzülen lateks, karanlıkta kapalı bir kapta saklandı (Şekil 3.11). Sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) lateksler, içerdikleri melas oranlarına göre MLSP-0 (%0 oranında melas içeren lateks), MLSP-5 (%5 oranında melas içeren lateks), MLSP-10 (%10 oranında melas içeren lateks) ve MLSP-15 (%15 oranında melas içeren lateks) olarak isimlendirildi.

Tablo 3.7. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezine ait formülasyon

Miktar	Hibrit Lateksler			
	MLSP-0	MLSP-5	MLSP-10	MLSP-15
Melas ^a	0.0	5.0	10.0	15.0
BA ^a	44.0	41.5	39.0	36.5
MMA ^a	44.0	41.5	39.0	36.5
AA ^a	2.0	2.0	2.0	2.0
GMA ^a	10.0	10.0	10.0	10.0
Exosel073 ^b	1.5	1.5	1.5	1.5
Exosel287 ^b	1.8	1.8	1.8	1.8
Başlatıcı-I				
KPS ^a	0.4	0.4	0.4	0.4
Başlatıcı-II				
KPS ^a	0.1	0.1	0.1	0.1
NaHCO ₃ ^a	0.5	0.5	0.5	0.5
DIW ^b	60.0	60.0	60.0	60.0
Toplam (g)	250.0	250.0	250.0	250.0

^a Monomer miktarının %'si; ^b Toplam ağırlığın %'si



Şekil 3.10. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezine ait reaksiyon düzeneği



Şekil 3.11. Sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) lateksler

3.3. Test ve Ölçümler

3.3.1. Yağ Asidi Kompozisyonu

Yağ asidi kompozisyonları metil esteri cinsinden gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) (Das vd., 2020; Tanacı, 2015) ile belirlendi. Bu kapsamda, 0.1 g yağ numunesi 10 mL hegzan içerisinde çözündükten sonra üzerine 0.5 mL 0.2 N metanollü KOH çözeletisi ilave edildi. Karışım hızlıca karıştırılarak yağ asitleri metil esteri formuna dönüştürüldü. Hegzan içerisindeki çözelti viallere alındı ve GC/MS cihazında analiz edildi. Yağ asidi metil ester kompozisyonu, standartların kolonda alıkonma sürelerinin numune piklerinin alıkonma sürelerinin karşılaştırılması ile yapıldı. Her bir bileşenin % değerleri bireysel pik alanlarının toplam pik alanına oranlanması ile elde edildi.

3.3.2. Asit Sayısı Tayini

Asit sayısı, yağ asitlerinin büyüklükleri hakkında bilgi verir. Ayrıca yağda bulunan ve trigliserit yapıda olmayan serbest yağ asitlerini ifade eder. 1 g yağda bulunan serbest yağ asitlerini nötrleştirmek için harcanan KOH'ın mg cinsinden miktarına asit indeksi (asit sayısı) denir (Başoğlu, 2010; Gümüşkesen, & Yemişçiöğlu, 2010).

Yağların asit sayısı titrimetrik yöntemle, TS 4862 standardı temel alınarak belirlendi. Bu kapsamda, 0.4 g yağ erlen içine tartıldı. Üzerine 20 mL etanol-ksilen karışımı konuldu. Yağ tamamen çözünen kadar karışım çalkalandı. Karışımın üzerine 1-2 damla fenolftalein indikatörü ilave edildi. Karışım, büretteki 0.1 N etanollü KOH çözeltisi ile dönüm

noktasına kadar (karışımın rengi pembe renk olacak) titre edildi. Asit sayısı *mg KOH/ g örnek* birimi cinsinden Eşitlik 3.1 ile hesaplandı.

$$\text{Asit sayısı} = \frac{56.1 \times N \times V}{m} \quad (3.1.)$$

N : Etanollü KOH'ın normalitesi

V: Harcanan etanollü KOH miktarı (mL)

m: Tartılan yağın miktarı (g)

3.3.3. İyot İndeksi Tayini

100 gram yağın absorbe ettiği iyot miktarına iyot sayısı denir. İyot indeksi, çift bağlara bağlı olarak yağ asitlerinin doymamışlık derecesi hakkında bilgi verir (Başoğlu, 2010; Gümüşkesen, & Yemişçioğlu, 2010).

Yağların iyot sayısı standart metot (TS EN ISO 3961) temel alınarak belirlendi. 0.1 g yağ erlen içerisine tartıldı. Üzerine 15 mL Karbon tetraklorür ve 25 mL Wijs çözeltisi (19 g KI + 700 mL asetik asit + 300 mL CCl₄) ilave edildi. Yağ tamamen çözünene kadar karışım çalkalanıp karanlık ortamda 1 saat bekletildi. Süre sonunda erlene 20 mL % 10' luk potasyum iyodür çözeltisi ve 150 mL saf su konarak iyice karıştırıldı. Üzerine 1 mL % 1'lik nişasta indikatör çözeltisi ilave edildi (renk mavidir). Karışım, büretteki 0.1 N Na₂S₂O₃.5H₂O çözeltisi ile indikatöre karşı mavi renk kayboluncaya kadar titre edildi. İyot sayısı, *g I₂/100g örnek* birimi cinsinden Eşitlik 3.2 ile hesaplandı. Aynı işlemler numune konmadan saf su ile kör deneme olarak tekrarlandı.

$$\text{İyot sayısı} = \frac{V_2 - V_1}{m} \times 1.269 \quad (3.2.)$$

V1: Numune için harcanan titrantın hacmi (mL)

V2: Kör için harcanan titrantın hacmi (mL)

m : Tartılan yağın miktarı (g)

3.3.4. Viskozite

Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin ve su bazlı hibrit manyetik akrilik latekslerin viskozite değerleri Fungilab marka kinematik viskozitemetre ile cP birim cinsinden ölçüldü. Ölçümler, bir R2 mili kullanılarak oda sıcaklığında ve 100 rpm'de gerçekleştirildi. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin viskoziteleri Koehler-1657-1B kinematik viskozitemetre ile 40°C'de belirlendi.

3.3.5. pH Tayini

pH değerleri HANNA marka pH metre ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.3.6. Nem Tayini

Katı madde içeriği Shimadzu marka nem tayin cihazı ile 120°C'de ölçüldü.

3.3.7. Yağ Uzunluğu

Alkidlerin yağ uzunluğu Eşitlik 3.3 ile hesaplandı.

$$\text{Yağ uzunluğu} = \frac{\text{Yağ miktarı}}{\text{Alkid miktarı} - \text{Uzaklaşan su miktarı}} \times 100 \quad (3.3.)$$

3.3.8. Kuruma Endeksi

Yağların kuruma kabiliyetlerini ifade eden kuruma endeksi Eşitlik 3.4. ile belirlendi.

$$\text{Kuruma endeksi} = (\% \text{ Linoleik asit} + 2 * \% \text{ Linolenik asit}) \quad (3.4.)$$

3.3.9. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Ölçümler, PerkinElmer marka Spectrum two model FTIR spektrometresi ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirildi.

3.3.10. Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR)

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri ise Bruker 400 model NMR cihazında gerçekleştirildi. Ölçümler dötero kloroform (CDCl_3) içerisinde gerçekleştirildi.

3.3.11. Partikül Boyutu (DLS)

Ölçümler, Malvern Mastersizer 2000 parçacık boyutu analizörü ile gerçekleştirildi. Distile su ile 1:100 oranında seyreltilen örneklerin partikül boyutu dinamik ışık saçılması tekniği ile 488 nm dalga boyunda ışık kaynağı ile 25°C’de ölçüldü.

3.3.12. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Ölçümler, Veeco Multimode 8 model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı ile belirlendi. Pürüzlülüğün ortalama karekökü (R_q) ve pürüzlülüğün aritmetik ortalaması (R_a) 5 x 5 μm^2 ’lik alanlardan elde edildi. Bu kapsamda, 200 μm ’lik aplikatör aracılığıyla cam plakalar üzerine sürülerek örnekler, 7 gün boyunca oda koşullarında kurutularak film formuna dönüştürüldü.

3.3.13. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT)

Ölçümler, ASTM D 2354 ve ISO 2115 standartlarına göre Rhopoint MFFT Bar 60 cihazı ile gerçekleştirildi.

3.3.14. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Örneklerin camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerleri, azot atmosferi altında, (-40)-110 °C sıcaklık aralığında 10°C/dk'lık ısıtma ve soğutma hızında bir iç soğutma sistemine sahip bir Perkin Elmer 6000 marka DSC cihazı ile belirlendi.

3.3.15. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz, 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferi altında Perkin Elmer Diamond model TGA cihazı ile yapıldı.

3.3.16. Statik Temas Açısı (CA)

Statik temas açısı (CA) ölçümleri, standart damla yöntemine göre gonyometre ve 5 uL deiyonize su aracılığıyla bir optik tansiyometre sistemi (Attension, Theta Lite) kullanılarak yapıldı. Bu kapsamda polimer film yüzeyine deiyonize su damlatılarak polimer yüzeyinden alınan görüntü üzerinde damlanın yüzey ile temas açısı ölçüldü.

3.3.17. Çekme Testi

Lateks filmlerin mekanik özelliği çekme testi ile belirlendi. Test cihazının çeneleri arasına sıkıştırılan 1 mm kalınlığındaki lateks filmi, gittikçe artan bir yük ile kopuncaya kadar 50 mm/dak hızla çekildi. Bu esnada uygulanan F yükü ile buna karşı malzemenin gösterdiği uzamalar (ΔL) Shimadzu AGXD 50kN cihazı ile ölçüldü.

3.3.18. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Sentezlenen polimer emülsiyonlarının molekül ağırlığı Perkin-Elmer marka jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Ölçümler, organik fazda (THF), 0.60 mL/dk akış hızında 25°C'de kombine bir RI ve UV detektörü ile gerçekleştirildi.

3.3.19. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu-STEM Dedektörü (FESEM-STEM)

Malzemelerin mikroyapısı ZEISS GEMINI 500 marka alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve STEM dedektörü ile elde edilen görüntülerle incelendi.

3.3.20. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu-EDAX Dedektörü (FESEM-EDAX)

Malzemelerin atomik yüzde değerleri ZEISS GEMINI 500 marka enerji dağılımı spektroskopisi ile donatılmış alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile belirlendi.

3.3.21. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Malzemelerin faz ve yapısal analizleri XRD analiziyle belirlendi. XRD sisteminde, hızlandırılmış elektron demetinin bakır levhaya çarptırılmasıyla elde edilen karakteristik X-ışını demetinin malzeme üzerine gönderilmesiyle oluşan maddeye özgü oluşan kırınım deseni incelenerek malzemenin yapısal özellikleri belirlendi. XRD cihazından alınan veriler kullanılarak Scherrer formülü ile (Eşitlik 3.5) malzemenin ortalama kristal boyutu hesaplandı.

$$D(XRD) = \frac{0.94 * \lambda}{B(2\theta) * \cos\theta} \quad (3.5.)$$

3.3.22. Jel İçeriğinin Ölçülmesi

Jel içeriği Soxhlet ekstraktörü kullanılarak belirlendi. Polimer, aseton çözücüsü varlığında 24 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Asetonda çözünen polimer, çözücü ile alt balona geçti, çözünmeyen kısım Soxhlet adaptörü kısmında kaldı. Özü çıkarılmamış kalıntı (m_t), çapraz bağlı polimerdi. Ekstrakte edilen numuneler kurutulup tartıldı ve Eşitlik 3.6 kullanılarak çapraz bağlama fraksiyonu hesaplandı.

$$\text{Jel içeriği (\%)} = 1 - \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (3.6.)$$

(m_0 : polimerin başlangıç ağırlığı; m_t : ekstraksiyondan sonraki polimerin ağırlığı)

3.3.23. Polimerlerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Sentezlenen polimerler, 7 gün boyunca ve 25°C’de distile su ortamında bekletildi ve Eşitlik 3.7 kullanılarak şişme miktarları hesaplandı.

$$\text{Şişme miktarı (\%)} = 100 * \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (3.7.)$$

(W₁: kuru polimerin ağırlığı ; W₂: şişmiş polimerin ağırlığı)

4. BULGULAR

4.1. TOFA'nın ve Kenevir Tohumu Yağının Değerlendirilmesi

Alkid reçinesinin yağ içeriği, kaplamaların kalitesini ve uygulanabilirliğini belirleyen önemli kriterlerden biridir. Kaplamaların sertliği, kuruma hızı, parlaklığı ve diğer performans özellikleri yağ içeriğine göre farklılıklar göstermektedir. Alkid bazlı kaplamalarda çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) tercih edilir. Bu nedenle çalışma kapsamında ilk olarak TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının yağ asidi kompozisyonu ve temel özellikleri araştırıldı.

4.1.1. TOFA'nın ve Kenevir Tohumu Yağının Yağ Asidi Kompozisyonunun Belirlenmesi

Yağ asidi metil ester kompozisyonları % olarak Tablo 4.1'de belirtildi. Tablo 4.1 incelendiğinde, TOFA ve KNV'nın, yapılarında %90-99 oranında C16-20 zincir uzunluğunda doymuş, doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri içerdiği görüldü. Özellikle alkidlerde çapraz bağ oluşumuna ve kaplamalarda kuruma hızına olumlu katkısı olan (Rämänen & Maunu, 2014) oleik asit (C18:1) ve linoleik asit (C18:2) oranının yüksek olduğu belirlendi. Sonuçlar, bu yağların çoklu doymamış yağ asitleri (oleik asit ve linoleik asit) içeriğinin uzun yağlı alkid sentezi için uygun olduğunu ve bu yağların alkid bazlı kaplamaların kalitesine katkı sağlayacağını gösterdi.

Tablo 4.1. TOFA ve kenevir tohumu yağının yağ asidi kompozisyonu

Yağ asidi metil ester kompozisyonu	TOFA (%)	Kenevir tohumu yağı (%)
Oleik asit, metil ester (C18:1)	19.00	18.00
Linoleik asit, metil ester (C18:2)	52.00	56.00
Linolenik asit, metil ester (C18:3)	16.00	15.00
Stearik asit, metil ester (C18:0)	3.00	3.00
Palmitik asit, metil ester (C16:0)	9.00	7.00
Palmitoleik asit, metil ester (C16:1)	0.16	0.09
Margarik asit, metil ester (C17:0)	0.08	0.03
Gondoik asit, metil ester (C20:1)	0.25	0.30
Stearidonik asit, metil ester (C18:4)	0.18	0.22
Behenik asit, metil ester (C20:0)	0.18	0.28
Lignoserik asit, metil ester (C24:0)	0.15	0.08

4.1.2. TOFA'nın ve Kenevir Tohumu Yağının Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.2'de bahsedildi.

4.1.2.1. TOFA'nın ve Kenevir Tohumu Yağının Kimyasal Formu

Literatürlerde birçok alkid sentez yöntemi bulunduğunu daha önce bahsetmiştik. Bu noktada alkid sentezinde kullanılan yağın kimyasal formu sentez yönteminin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Tablo 4.2'de de görüldüğü gibi TOFA ve kenevir tohumu yağı farklı iki kimyasal forma sahip yağ türüdür. TOFA yağ asidi formunda iken, kenevir tohumu yağı trigliserit formdadır. Bu bilgi yağ asidi sayısı ile de desteklendi. Yağların kimyasal formları göz önüne alınarak TOFA bazlı alkid reçine sentezinde “Yağ Asidi Yöntemi” tercih edilirken, KNV bazlı alkid reçine sentezinde “Alkoliz (Monogliserit) Yöntemi” tercih edildi.

4.1.2.2. Asit Sayısı Tayini

TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının asit sayıları sırasıyla 195 mg KOH/g ve 6 mg KOH/g olarak belirlendi (Tablo 4.2).

4.1.2.3. İyot İndeksi Tayini

TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının iyot sayıları sırasıyla 155 g I₂/100g ve 160 g I₂/100g olarak belirlendi (Tablo 4.2).

4.1.2.4. Viskozite Tayini

TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının kinematik viskozite değerleri sırasıyla 207 cP ve 196 cP olarak belirlendi (Tablo 4.2).

4.1.2.5. Yağ Uzunluğu

TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının yağ uzunlukları %60 olarak belirlendi. Bu, TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının kuruyan yağlar sınıfında olduğunu gösterdi (Tablo 4.2).

4.1.2.6. Kuruma Endeksi

TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının kuruma endeksleri 70'in üzerinde belirlendi. Kuruma endeksi TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının kuruyan yağlar sınıfında olduğunu gösterdi (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının fizikokimyasal özellikleri

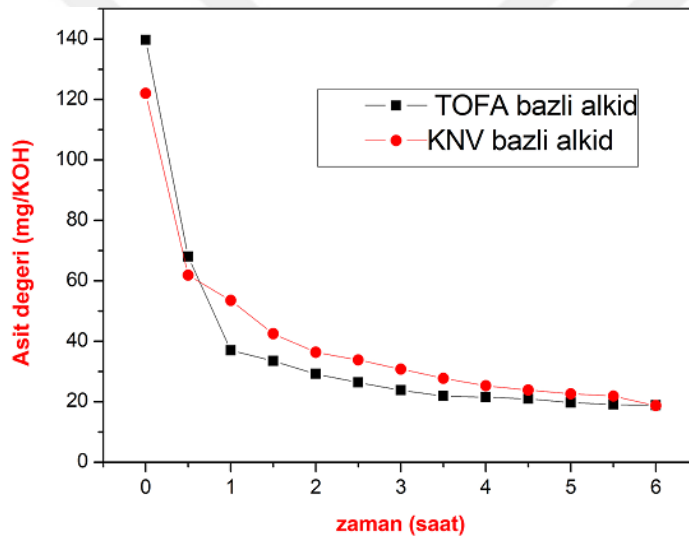
Fizikokimyasal özellikler	TOFA	Kenevir tohumu yağı
Kimyasal formu	Yağ asidi	Trigliserit
Asit sayısı (mg KOH/ g örnek)	192,53	5,47
İyot indisi(g I₂/100g)	155	160
Viskozite (sn)	92	90
Yağ uzunluğu (%)	60	60
Kuruma endeksi	84	86
Sınıf	Kuruyan yağlar	Kuruyan yağlar

Sonuç olarak, alkid reçine sentezinde kullanılan TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının yağ asidi kompozisyonuna bakıldığında (Tablo 4.1), TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının yapılarında %90-99 oranında C16-20 zincir uzunluğunda doymuş, doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri içerdiği, özellikle alkidlerde çapraz bağ oluşumuna ve kuruma hızına olumlu katkısı olan oleik asit (C18:1) ve linoleik asit (C18:2) oranının yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının asit sayısı, iyot indisi, yağ uzunluğu ve kuruma endeksi gibi fizikokimyasal özellikleri (Tablo 4.2) yağ asidi kompozisyonu ile uyumluluk gösterdi. Elde edilen tüm sonuçlar, TOFA'nın ve kenevir tohumu yağının kaplama uygulamaları için ideal bir biyokaynak olduğunu gösterdi.

4.2. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin İncelenmesi

4.2.1. Alkid Reçinelerinin Asit Sayısının Belirlenmesi

Alkid sentezinde esterleşme reaksiyonu süresince asit sayısı değişimi Bölüm 4.1.2.2’de anlatıldığı şekilde belirlendi. Reaksiyon ilerledikçe moleküllerin büyümesi devam edeceğinden ve asit sayısı azalacağından reçinede istenilen asit sayısına ulaşıldığında reaksiyon işlemi sonlandırıldı. Hem TOFA bazlı alkid reçine üretimi için hem de kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine üretimi için yaklaşık 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda 20 mg KOH/g değerine ulaşıldı. Esterifikasyon işlemi asit sayısı 20 mg/KOH değerinin altına düştüğü anda sonlandırıldı (Şekil 4.1).



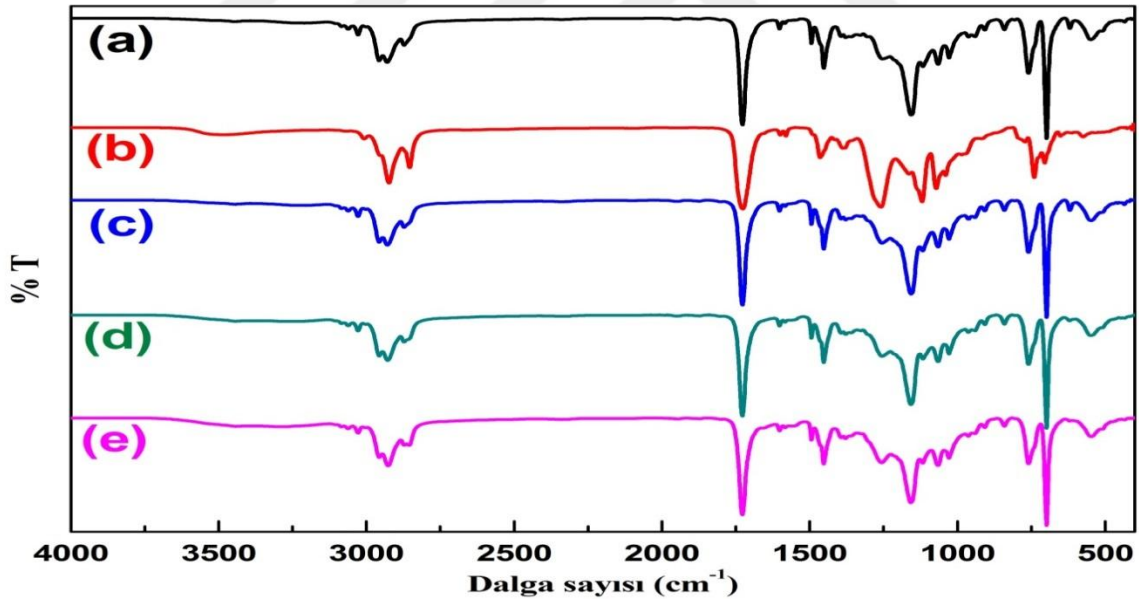
Şekil 4.1. Esterifikasyon boyunca asit sayısının değişimi

4.2.2. FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Analizleri

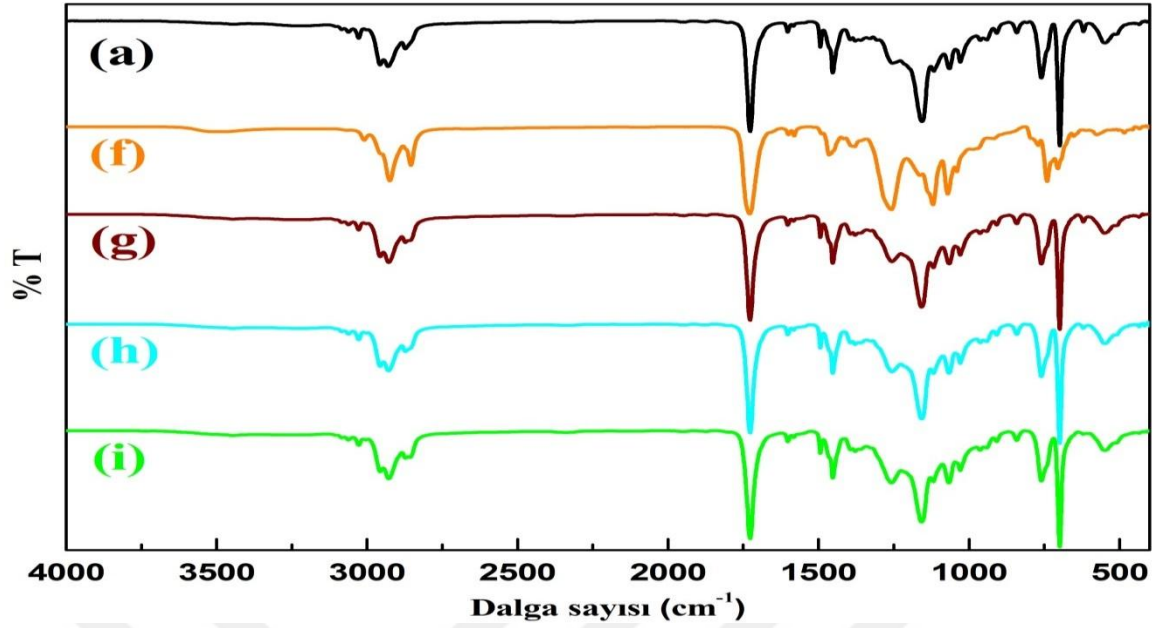
Sentezlenen alkid reçinelerin ve hibrit latekslerin yapıları FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri ile aydınlatıldı.

TOFA bazlı ve KNV bazlı alkid reçinelerine ve lateks filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.2 ve 4.3’te verildi. Şekil 4.2 incelendiğinde, STY-BA ve TOFA bazlı alkid reçineye ait karakteristik bantlar gözlemlendi. Şekil 4.2-b'deki spektrumda alkid reçinesinin pikleri gözlenirken, c, d ve e spektrumlarında hem alkid reçinesinden hem de stiren akrilik lateksten kaynaklanan pikler açıkça görüldü. Özellikle a, c, d ve e'ye ait 1100-1200 cm^{-1} civarındaki ester grubuna ait C-O-C gerilme titreşimine ait keskin pik

poliesterleşmenin olduğunu gösterdi. Düzlem dışı aromatik C–H eğilme titreşiminin yoğunluğunun b spektrumunun aksine 750 cm^{-1} civarında artması, lateks yapılarda stirenden kaynaklanan aromatik yapının arttığını gösterdi. $3300\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ civarında $=\text{CH}$ grubuna ait (yağ asidine ait) $-\text{C-H}$ bandı, 3030 cm^{-1} civarında stirenin aromatik $\text{C}=\text{C-H}$ bandı, $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ arasında $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ gruplarına ait $-\text{C-H}$ bandı, 1727 cm^{-1} civarında karbonil bandı, $1675\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ bandı gözlemlendi. Spektrum (b)'de, 3006 cm^{-1} 'de gözlenen alkid reçinenin olefinik ($-\text{C}=\text{C-H}$) gerilme titreşimlerine ait bandın hibrit lateksin (c, d ve e) spektrumlarında kaybolduğu görüldü. Bu, monomerik birimlerin büyük olasılıkla alkid omurgasına aşılandığını gösterdi. Son olarak 3500 ve 1060 cm^{-1} 'deki adsorpsiyon bandı ile hidroksil grubunun ($-\text{OH}$) varlığı belirlendi. Şekil 4.3 incelendiğinde ise, kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçineye ve lateks filmlere ait spektrumların Şekil 4.2 ile benzer olduğu tespit edildi. Elde edilen FTIR spektrumları, literatürler ile karşılaştırıldığında reaksiyonların planlandığı şekilde gerçekleştiği belirlendi (Assanvo vd., 2015; Hadzich VD., 2019; Muhammad vd., 2018; Tiwari vd., 2002).



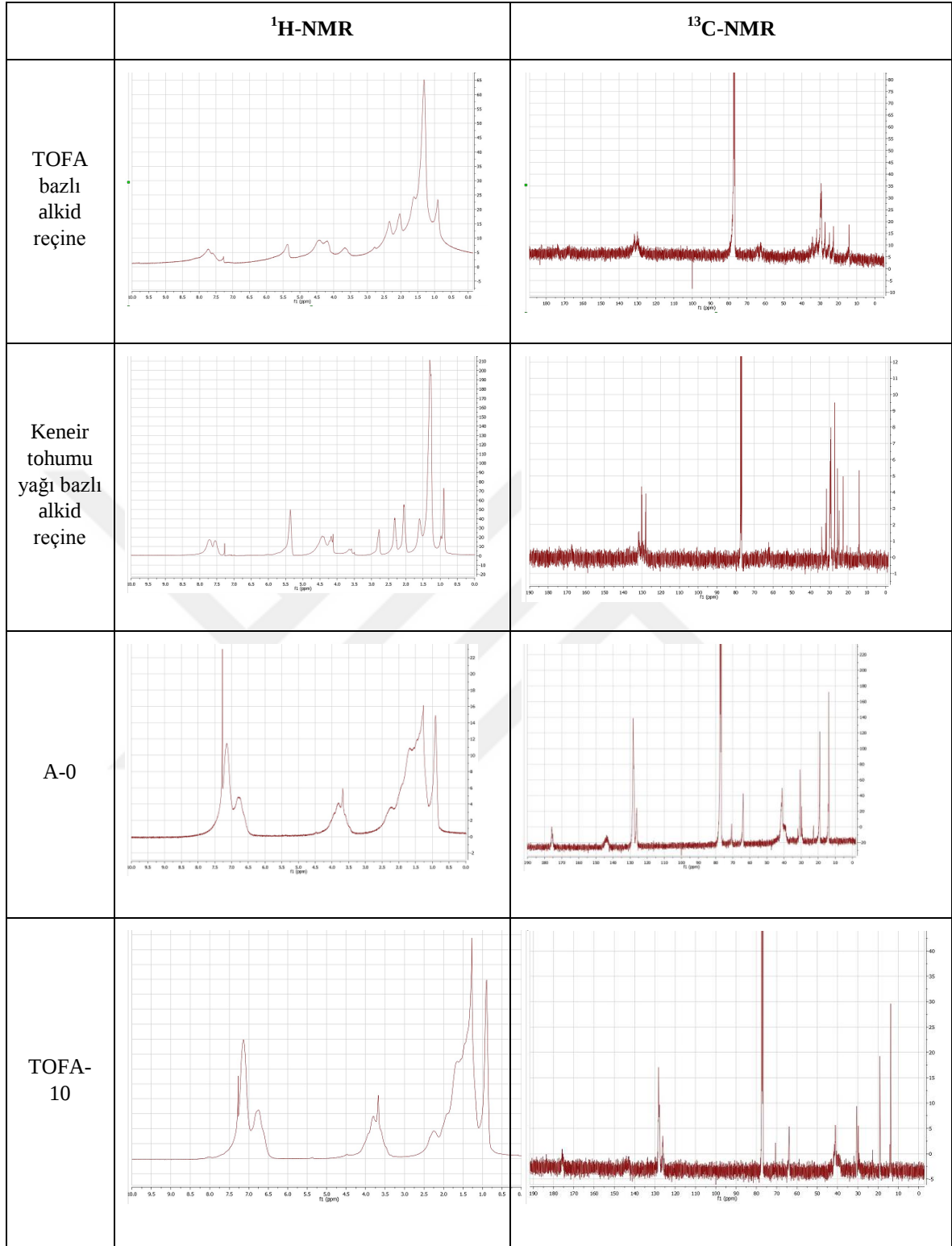
Şekil 4.2. A-0 (a), TOFA bazlı alkid reçine (b), TOFA-5 (c), TOFA-10 (d) ve TOFA-15 (e) 'a ait FTIR spektrumları



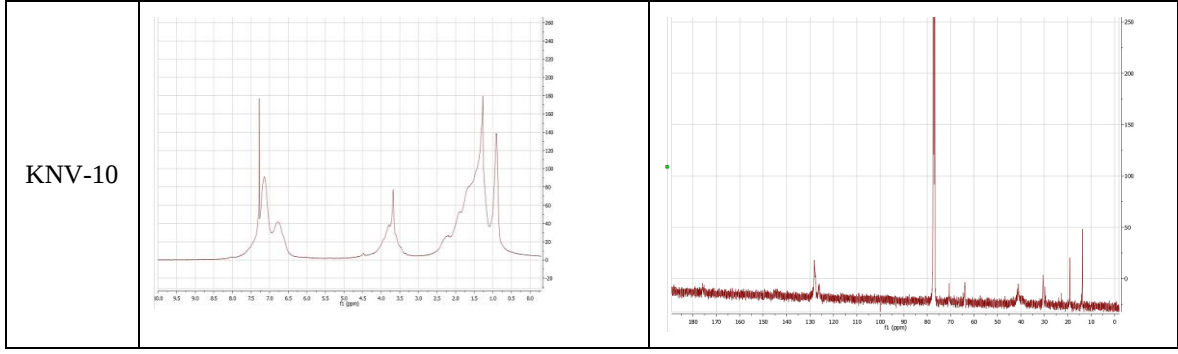
Şekil 4.3. A-0 (a), Kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine (f), KNV-5 (g), KNV-10 (h) ve KNV-15 (i) 'ye ait FTIR spektrumları

TOFA ve kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçinelerinin ve bu alkidlerden sentezlenen hibrit polimerlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının kimyasal kayma (δ) değerleri Şekil 4.4'te değerlendirildi.

TOFA ve kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçinelerine ait NMR spektrumları literatür ile karşılaştırıldığında, literatüre ile benzer kimyasal kayma değerleri gözlemlendi. ^1H -NMR spektrumlarına ait sigma (δ) değerlerine baktığımızda, yağ asidi zincirlerindeki doymamış karbonların protonlarına ait δ 5.30 ppm civarındaki karakteristik pikin polimerlerin spektrumlarında kaybolduğu gözlemlendi. Bu yağ asidi zinciri üzerindeki çift bağın kuruma sırasında açıldığını gösterdi. Spektrumda gözlenen aromatik proton piklerinin polimer yapılarında (δ 7.00 ppm) stirenin etkisiyle alkid reçinelerine (δ 8.00 ppm) göre daha düşük alana kaydığı gözlemlendi. Ayrıca hibrit polimerlerin spektrumundaki bu pik yoğunluğunun alkid reçinelere göre artması, polimer yapılarında aromatik halka sayısının arttığını gösterdi. 0.90 ppm'de CH_3 ve CH_2 protonları; 1.00 ppm'de $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ protonları; 1.30 ppm'de yağ asidi zincirlerindeki tüm iç $(\text{CH}_2)_n$ gruplarının protonları; 1.60 ppm'de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ protonları; 2,05 ppm'de $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ ve 2,30 ppm'de $-\text{CH}_2\text{COO}-$ protonları gözlemlendi. ^{13}C -NMR spektrumlarına ait sigma (δ) değerlerine baktığımızda ise 75-80 ppm'de çözücü bandı, 175 ppm'de esterin karbonil bandı, 145 ppm'de $\text{C}=\text{O}$ bandı, 128 ppm'de $\text{C}=\text{C}$ bandı ve 61-66 ppm'de $\text{C}-\text{O}$ bandı gözlemlendi (Assanvo vd., 2015; Hadzich vd., 2029; Hadzich vd., 2020; Neelambaram vd., 2022).



Şekil 4.4. TOFA bazlı alkid reçine, Kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine, A-0, TOFA-10 ve KNV-10'a ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları



Şekil 4.5. (devamı) TOFA bazlı alkid reçine, Kenevir tohumu yağı bazlı alkid reçine, A-0, TOFA-10 ve KNV-10'a ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

4.2.3. Fizikokimyasal Özellikler

Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.3'te belirtildi. Sentezlenen su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin formülasyonu %50 katı madde içerikli olacak şekilde hesaplandı. Reaksiyon sonunda sentezlenen su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin pH değeri, %25 NH_4OH çözeltisi ile 8-9 aralığında ayarlandı. Hazırlanan latekslerin minimum 6 ay boyunca stabilitesini koruduğu gözlemlendi. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin $\text{pH} > 8$ değerinde iyi bir depolama kararlılığı gösterdiği anlaşıldı.

Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin viskozite değerleri 100-130 cP aralığında ölçüldü. Bu değerlerin alkid miktarı ile kısmen orantılı olarak arttığı gözlemlendi. Bu durum alkid reçinesinin latekslerde çapraz bağ oranını ve parçacık boyutunun artırması ile ilişkilendirildi (Do Amaral vd., 2004).

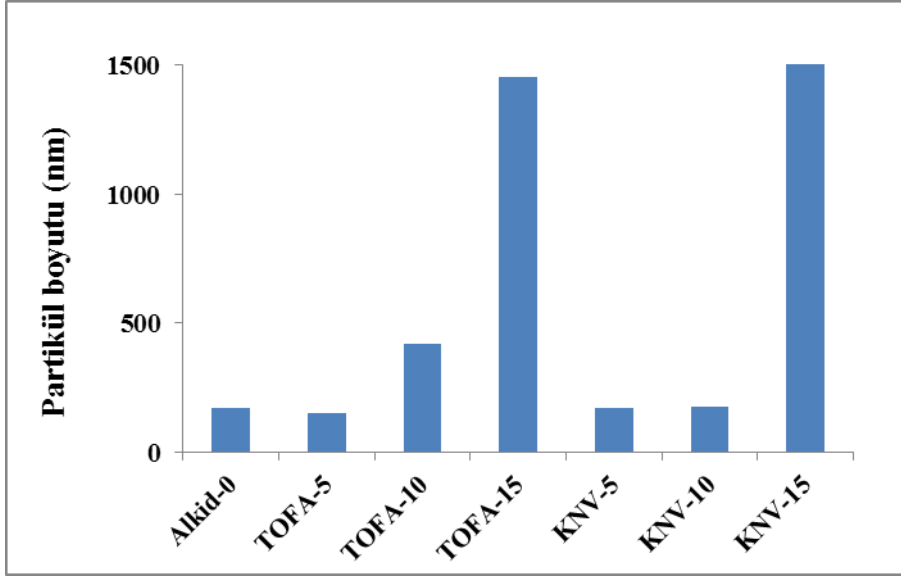
Hibrit lateks filmlerin görünümüne baktığımızda ise, alkid içermeyen (A-0) lateks süt gibi ve filmi ise şeffaf idi. Ancak TOFA ve kenevir tohumu yağı bazlı alkid içeren hibrit latekslerin ve filmlerinin rengi, alkid reçinesinin kendine has renk türüne ve alkid miktarına bağlı olarak sarımsı-kahverengimsi tonlara dönüştü. Bununla beraber su bazlı alkid reçine sentezinde kullanılan yağın lateks filmlerin rengini ve şeffaflığını etkilediği anlaşıldı.

Tablo 4.3. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri

Emülsiyon Özellikleri	A-0	TOFA-5	TOFA-10	TOFA-15	KNV-5	KNV-10	KNV-15
Katı madde içeriği(%)	50.5	50.0	50.2	50.0	50.7	50.5	49.7
pH	8.7	8.4	8.3	8.5	8.4	8.5	8.5
Viskozite (cP) (20°C)	100	104	99	120	98	105	130
Emülsiyon görünümü	Beyaz emülsiyon	Sarı-beyaz emülsiyon	Sarı-beyaz emülsiyon	Sarı-beyaz emülsiyon	Kahve-beyaz emülsiyon	Kahve-beyaz emülsiyon	Kahve-beyaz emülsiyon

4.2.4. Partikül Boyutu

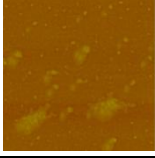
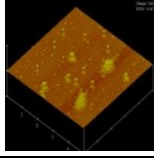
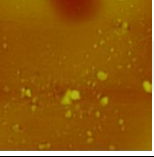
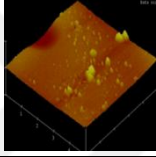
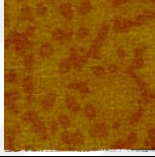
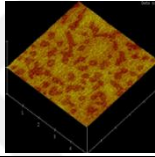
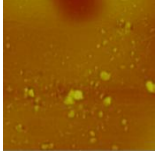
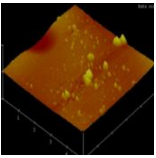
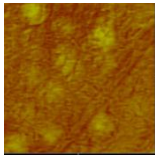
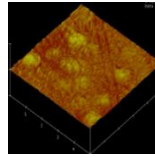
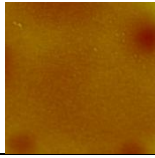
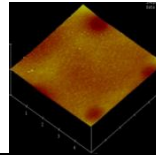
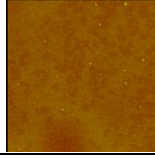
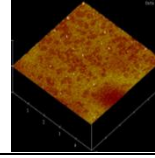
Emülsiyonların tanecik boyutu dağılımının alkid reçine miktarına göre değişimi Şekil 4.5'te gösterildi. Latekslerin parçacık boyutunun yaklaşık olarak 150-1600 nm arasında değiştiği gözlemlendi. Bu değişimin alkid reçine tipine bağlı olmadığı açıkça görüldü. Parçacık boyutları hem TOFA-15 hem de KNV-15 hibrit latekslerinde büyük artış gösterdi. TOFA-15 ve KNV-15 hibrit lateksleri için, artan alkid reçine içeriği ile partikül boyutunun önemli ölçüde artması, misellerden ziyade, alkid biriminin reaksiyon ortamında agregasyonu ve dağılmasıyla açıklandı (L. Wu vd., 2002; Zhu vd., 2008). Ayrıca kullanılan surfaktan oranının TOFA-15 ve KNV-15’de alkid reçine oranı açısından yetersiz olduğu anlamına geldi. Ticari latekslere göre daha fazla emülgatör kullanılmasına rağmen (burada monomer içeriğinin %1.5’i kullanıldı), partikül boyutunda bu tür bir artış daha fazla emülgatör kullanımını gerektirdi (Bu, boya gibi diğer uygulamalar için de istenmeyen bir durumdur.). Lateksin stabilitesinin uzun süre korunması nedeniyle yüksek miktarda emülgatör kullanımı tercih edilmedi.



Şekil 4.6. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait partikül boyutu değerleri

4.2.5. AFM Analizi

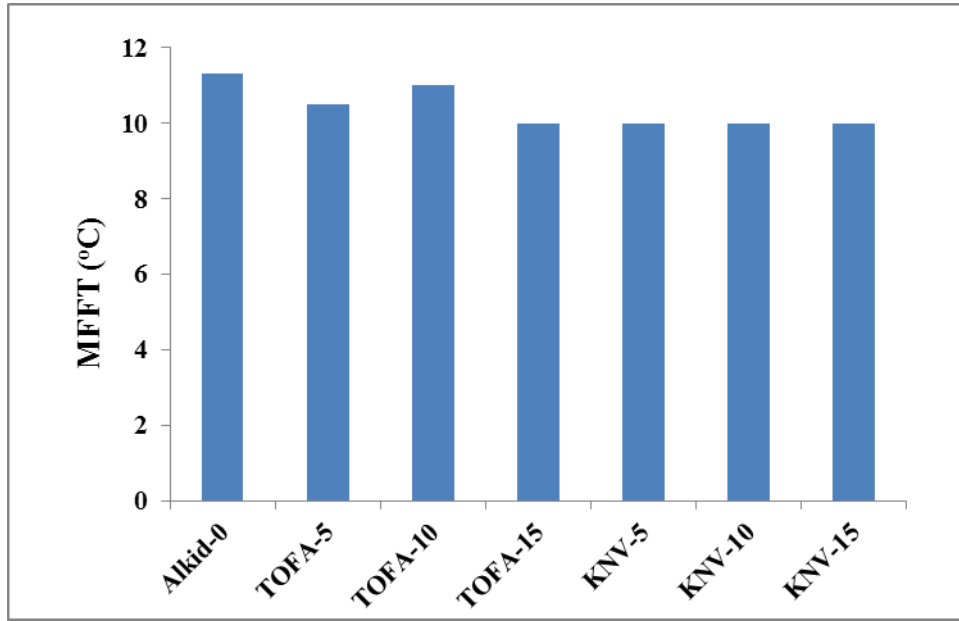
Yarı kesikli mini-emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen hibrit lateks filmlerin yüzey morfolojisi, AFM görüntüleri kullanılarak Şekil 4.6'da gösterildi. AFM analizi ile elde edilen hibrit lateks filmlerin yükseklik haritaları ve 3 boyutlu diyagramları incelendiğinde hibrit polimer filmlerin çeşitli boyut ve şekillerde çoklu konveks yapılar içerdiği belirlendi. Bu, hibrit nanopartiküllerin eşit olmayan dağılımının, düzensiz parlak noktaların ve dışbükey formların oluşumuna nasıl yol açtığını gösterdi. Ayrıca alkid reçinesi içermeyen hibrit lateks filme kıyasla alkid bazlı hibrit lateks filmlerde R_a ve R_q değerlerinin artması ile alkid reçinesinin STY/BA/AA polimer (Eren & Can, 2019; Zhenqian vd., 2015) formunu etkilediği anlaşıldı. Literatürdeki bilgilere göre (Goikoetxea vd., 2012; Limousin vd., 2020), açık renkli alanlar akrilik polimer açısından zengin bölgeler ile, koyu renkli kısımlar alkid reçinesi açısından zengin bölgeler ile ilişkilendirildi. Alkid oranı yüksek TOFA-15 ve KNV-15 hibrit latekslerde, yumuşak bölgeler olduğu düşünülen koyu (kırmızı) renk dağılımının yüksek olduğu görüldü. Bununla birlikte, DLS, CA, DSC, MFFT ve AFM testlerinin sonuçları, verilerin artan alkid oranlarına sahip latekslerin bimodal davranışı ile tutarlı olduğunu gösterdi.

A-0			
Faz		Yükseklik (3D) (Rq= 1.592 nm, Ra= 1.084 nm)	
			
TOFA-5		KNV-5	
Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 6.600 nm, Ra= 4.317 nm)	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 1.191 nm, Ra= 0.954 nm)
			
TOFA-10		KNV-10	
Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 1.666 nm, Ra= 1.173 nm)	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 4.143 nm, Ra= 4.143 nm)
			
TOFA-15		KNV-15	
Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 1.004 nm, Ra= 0.791 nm)	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 1.369 nm, Ra= 1.030 nm)
			

Şekil 4.7. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateklere ait faz kontrastı ve topografik (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) AFM görüntüleri

4.2.6. MFFT Analizi

Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateklere ait MFFT değerleri Şekil 4.7’de belirtildi. Şekil 4.7 incelendiğinde, MFFT değerleri A-0’a yakın olarak belirlendi. Genel olarak, alkid/stiren akrilik latekslerde MFFT değerlerinin alkid içermeyen stiren-akrilik latekse göre düştüğü gözlemlendi. Bu alkidin yumuşak bir yapıya sahip olduğunu ve lateks yapıları esneklik kazandırdığını gösterdi. MFFT sonuçları T_g sonuçları ile desteklendi.

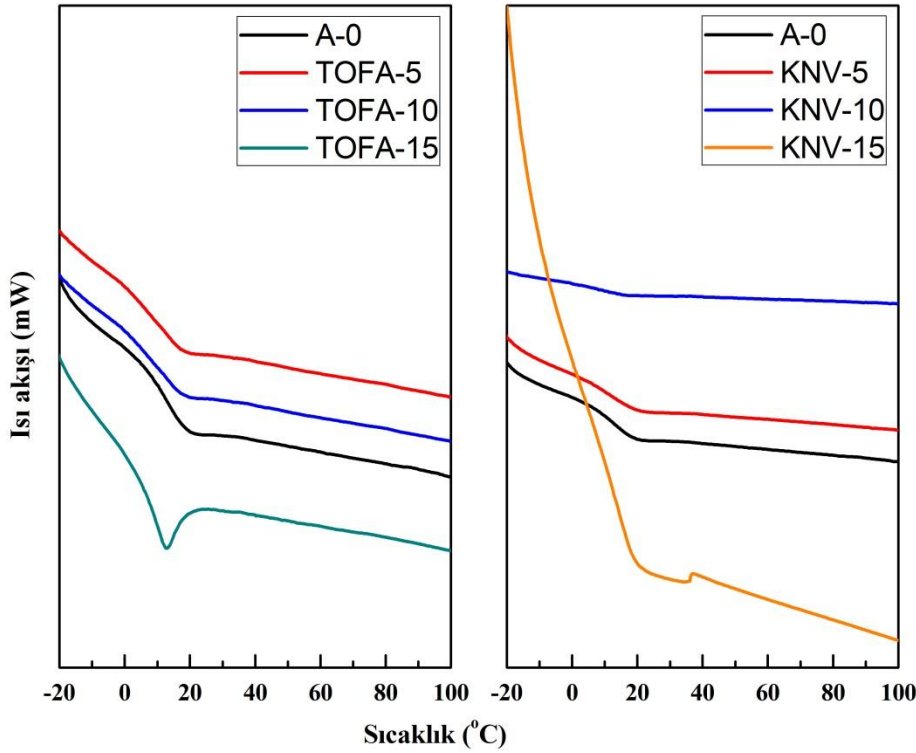


Şekil 4.8. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) lateklere ait MFFT değerleri

4.2.7. DSC Analizi

DSC analizi ile elde edilen T_g değerleri Şekil 4.8’de belirtildi. DSC eğrileri incelendiğinde, hibrit lateksler için T_g değerleri 8.5-13.5°C aralığında ölçüldü. DSC eğrilerinden tek bir T_g noktasının gözlemlenmesi, hibrit lateks yapılarında kopolimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesi olarak kabul edildi. Hem DSC hem de FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlar aşırı kopolimerizasyonunu destekler nitelikte idi (X. Wu, 1999; Yousefi vd., 2011). Ayrıca alkid içermeyen (A-0) T_g değeri (13,5°C) dikkate alındığında, TOFA bazlı ve kenevir tohumu yağı bazlı alkid içeren hibrit lateks filmlerin T_g değerlerinde azalma olduğu gözlemlendi. Bu azalmaların TOFA esaslı alkid reçinesinde daha fazla olduğu ve alkid miktarına bağlı olmadığı gözlemlendi. Bu durum TOFA’nın (C18:1) ve kenevir

tohumu yağının (C18:2) yağ asidi bileşimi ile ilişkilendirildi. Bununla beraber TOFA bazlı alkid reçinesinin kenevir tohumu yağı bazlı reçineye göre daha fazla plastikleştirici benzeri davranış gösterdiği ve lateks parçacığının denge morfolojisini daha fazla etkilediği anlaşıldı (Goikoetxea vd., 2012). Sonuç olarak, ölçülen T_g ve MMFT değerlerine göre sentezlenen hibrit latekslerin dış cephe boya üretimi gibi birçok kaplama uygulama için uygun olduğu belirlendi.

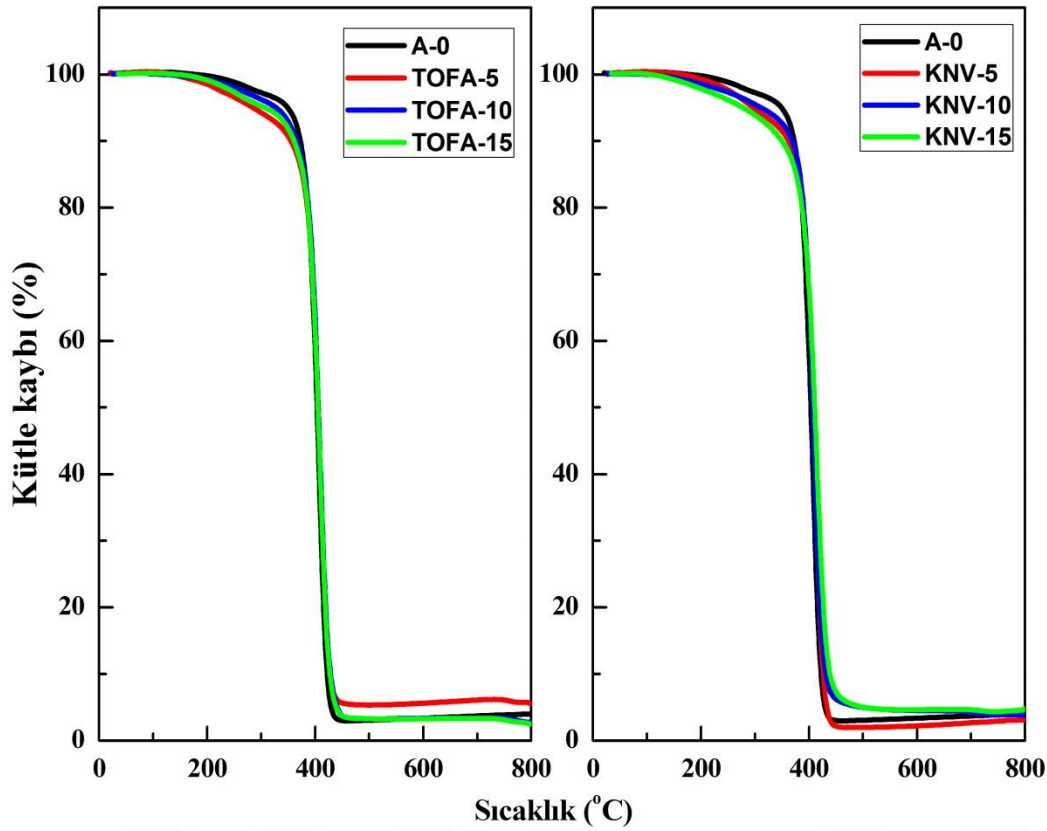


Şekil 4.9. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait DSC eğrileri

4.2.8. TGA Analizi

Alkid reçinesinin hibrit latekslerin termal özellikleri üzerindeki etkisi, Şekil 4.9'da ifade edildi. TGA eğrileri incelendiğinde, sentezlenen tüm hibrit lateks filmlerin iki bozunma aşaması (polistiren ve poliakrilatın ana zincir bozunması) gösterdiği gözlemlendi. Hibrit lateks, oda sıcaklığı ile 300°C arasında oldukça kararlı bir şekilde bozunurken, 300-400°C'de, su kaybı ve akrilat ve esterdeki yan grupların ayrışması nedeniyle hibrit latekslerin ağırlığında bir azalma gözlemlendi. 400°C-500°C sıcaklık aralığında latekslerin spektrum termogramlarının hızla düştüğü ve polimerlerin bozunma hızlarının 500°C'ye kadar arttığı gözlemlendi. Bu sıcaklık aralığında latekslerin %100'e yakın oranlarda kütle

kaybettiği belirlendi. Sonuç olarak, sıcaklık 500°C'ye ulaştığında tüm hibrit latekslerin tamamen bozunduğu gözlemlendi (Ifijen vd., 2020; Z. Wei vd., 2010).

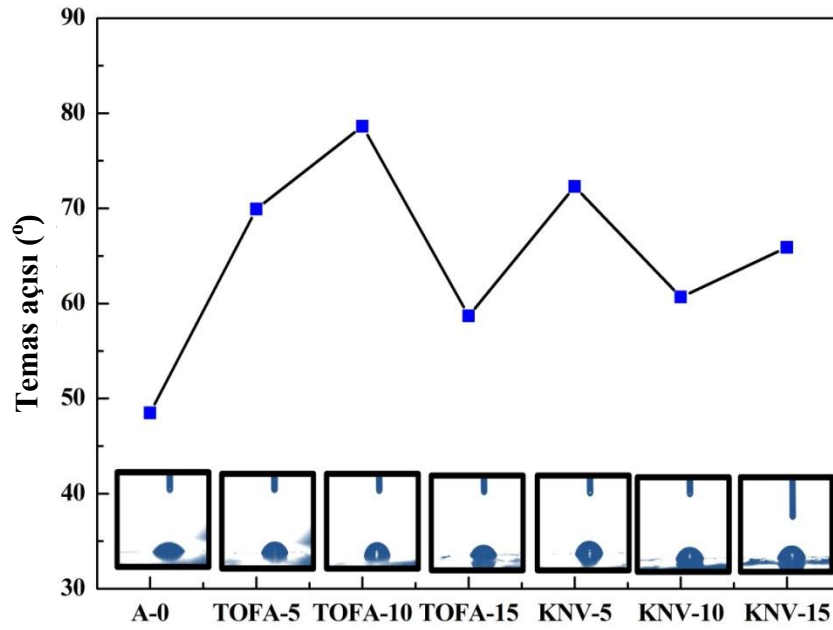


Şekil 4.10. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait TGA eğrileri

4.2.9. Statik Temas Açısı Analizi

Latekslerin temas açısı değerleri, latekslerin yüzey enerjileri ile ilişkilidir, dolayısıyla dengedeki partikül morfolojisine bağlıdır (Limousin vd., 2020). Lateks filmlerin hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı analizi ile belirlendi (Şekil 4.10). Her bir lateks filmin temas açısı 90°'nin altında ölçüldü. Sonuçlara baktığımızda, artan alkid içeriği ile temas açıları genel olarak artışlar gözlemlendi. Bu, kısmen hidrofobik olan alkid reçinelerinin etkisi olarak yorumlandı. Ayrıca, alkid reçinesinin hidrofobik monomerler ile kimyasal etkileşiminin partikül morfolojisine etkisi AFM görüntülerinde (Şekil 4.6) açıkça belirtildi. Temas açılarının 90°'nin altında olmasındaki en önemli neden, polimerizasyonda kullanılan hidrofilik akrilik asit ve emülgatörlerin varlığı idi. Ayrıca alkid bazlı lateks filmlerin temas açılarının alkid içermeyen lateks filme (A-0) göre artması, kullanılan alkidin hidrofobik olduğunu gösterdi. Ayrıca literatürde verilen siloksan içeren hibrit lateks

filmlerle karşılaştırıldığında temas açısı değerlerinin uygun olduğu gözlemlendi (Liv d., 2016; Neelambaram vd., 2022).



Şekil 4.11. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait statik temas açısı değerleri

4.2.10. Çekme Testi

Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin mekanik özellikleri çekme testi ile belirlendi (Tablo 4.4). Tablo 4.4'te görüldüğü gibi filmlerin çekme dayanımları ilginç ve orantısız bir davranış sergiledi. A-0'a göre TOFA-10 ve TOFA-15 lateks filmlerin çekme mukavemetinde %20 artış gözlenirken, KNV-10 lateks filmin çekme mukavemetinde %20 azalma gözlemlendi. Genel olarak baktığımızda, alkid içeriğinin lateks filmlerin mukavemeti üzerinde önemli bir avantaj sağlamadığı belirlendi.

Tablo 4.4. Su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslere ait çekme testi değerleri

Örnek	Maks. Gerilme (N/mm ²)	Maks. Yüzde Uzama (%)	Young (Elastisite) modülü (N/mm ²)
A-0	1.047± 0,006	806.5	0.130
TOFA-5	0.985 ± 0,008	884.9	0.111
TOFA-10	1.260 ± 0,004	980.2	0.129
TOFA-15	1.202 ± 0,005	865.4	0.139
KNV-5	1.121 ± 0,002	757.7	0.148
KNV-10	0.796 ± 0,008	989.0	0.108
KNV-15	0.986 ± 0,006	781.3	0.126

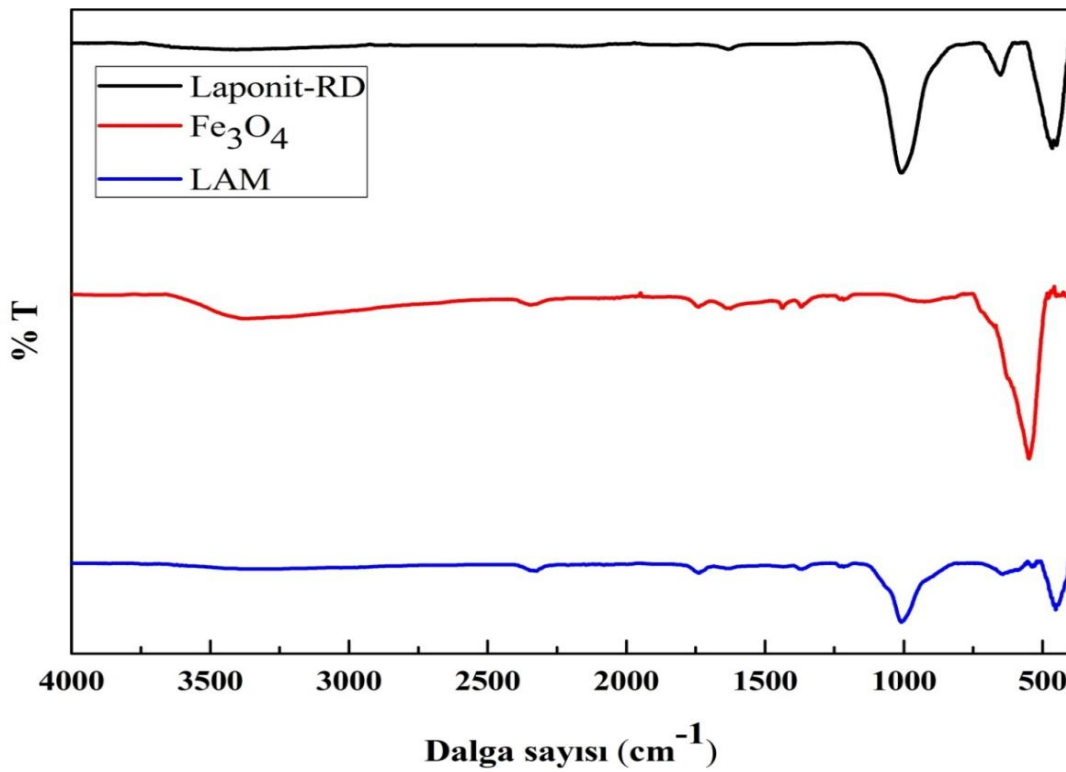
4.3. Su Bazlı Hibrit (Kil-Manyetik-Akrilik) Latekslerin İncelenmesi

4.3.1. FTIR Spektrumu

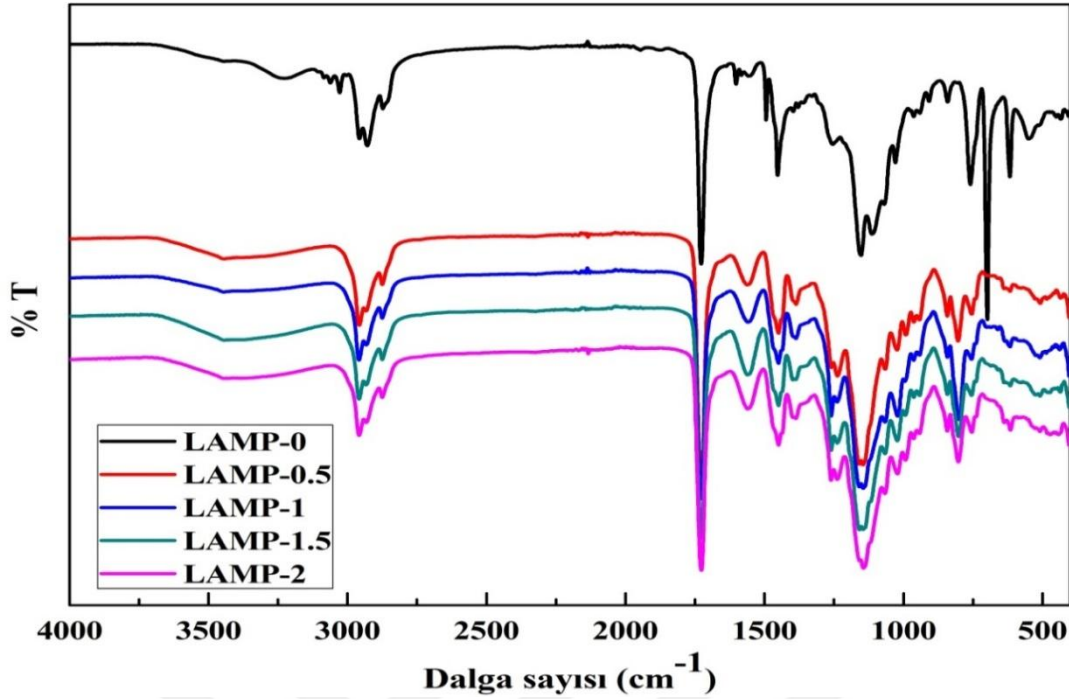
Sentezlenen LAM'ın ve su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslerin yapıları FTIR analizi ile aydınlatıldı (Şekil 4.11 ve 4.12). Şekil 4.11'de laponitin spektrumu incelendiğinde, 3500 cm⁻¹'de, su molekülleri ve diğer hidroksil grupları ile hidrojen bağları oluşturan ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş su ve hidroksil gruplarının O – H salınımlarına karşılık gelen "serbest" yüzey hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine ait karakteristik band gözlemlendi. 1630 cm⁻¹'de adsorbe edilmiş suyun deformasyon salınımlarına karşılık gelen band ve 1000 cm⁻¹'de katmanlı silikatlardaki Si-O ve Si-O-Si bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen band laponitin karakteristik bandları idi (Negrete vd., 2004). Bu bandlar, LAM'a ve su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslere (Şekil 4.12) ait spektrumlarında da gözlemlendi (Goncharuk vd., 2020). 465 cm⁻¹ ve 645 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla metalin oktahedral bölgedeki gerilme titreşimlerine ve Mg-OH'e atfedildi (Ninciuleanu vd., 2021). Laponitin karakteristik absorpsiyon bandı, manyetik laponitte hafif absorpsiyon bandının daha düşük frekanslara kaymasıyla ortaya çıktı (Mahdavinia vd., 2017). Saf Fe₃O₄'ün FTIR spektrumunda gözlenen 570 cm⁻¹'deki Fe²⁺-O ve 446 cm⁻¹'deki Fe³⁺-O gerilme titreşimlerine karşılık gelen bandlar (Ghazy vd., 2021; Hong vd., 2009; Qiu vd., 2007), laponitin karakteristik absorpsiyon bandı ile üst üste çakıştığından, LAM'a ait spektrumda (450 ve 470 cm⁻¹) ayırt edilemedi (Mahdavinia vd., 2017). Ayrıca, 3390 cm⁻¹ (O-H esneme) ve 1626 cm⁻¹ (O-H bükülme)'deki bantlar manyetit

nanopartiküllerin hazırlanışını doğruladı (Mahdieh vd., 2017). Şekil 4.11’de gözlenen laponit ve Fe_3O_4 ’e ait karakteristik pikler LAM’a ait spektrumda da gözlemlendi. Bu sonuçlar, LAM’ın başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

Şekil 4.12 incelendiğinde ise, 1700 cm^{-1} ’deki ($\text{C}=\text{O}$), 3430 cm^{-1} ’deki (OH gerilme), 2980 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} ’deki (CH_3), 2950 cm^{-1} ’deki (CH_2) ve 2850 cm^{-1} ’deki (CH) karakteristik pikler akrilik kopolimerin oluştuğunu gösterdi (Mahdieh vd., 2017). Ayrıca Şekil 4.11’de gözlemlenen laponit ve LAM’a ait karakteristik piklerin su bazlı akrilik-kil-manyetik lateklere ait spektrumlarında da (Şekil 4.12) gözlenmesi LAM’ın lateklere dahil edildiğini gösterdi.



Şekil 4.12. Laponit-RD, saf Fe_3O_4 ve LAM’a ait FTIR spektrumu



Şekil 4.13. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) lateklere ait FTIR spektrumu

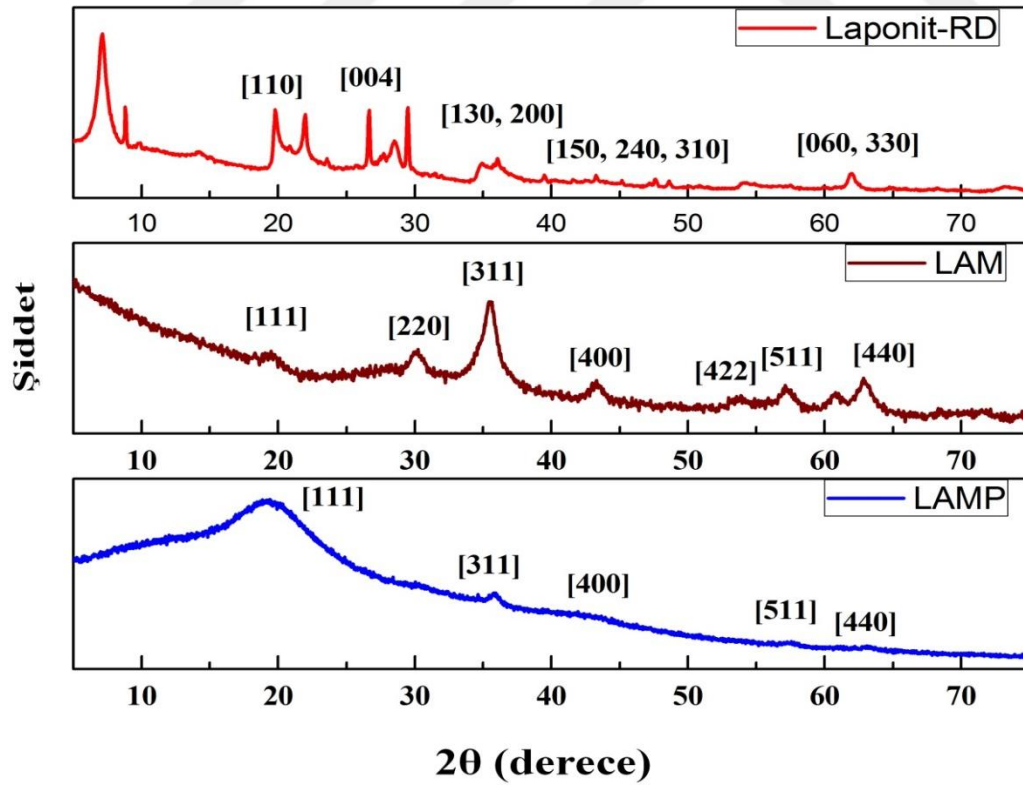
4.3.2. XRD Analizi

Laponit-RD'ye, sentezlenen LAM'a ve su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateklere ait tüm önemli yansımalar Şekil 4.13'de belirtildi. Laponitin XRD patterni incelendiğinde, ham kilin kristal bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi (Cui vd., 2007). LAM'ın XRD deseni incelendiğinde, Laponit'in $2\theta = 6.1^\circ$ 'deki karakteristik yansıması, LAM'ın XRD deseninde kayboldu. Bu da Fe_3O_4 nanopartiküllerinin oluşumu sırasında kilin kristal yapısının bozulduğunu ve amorf bir yapının oluştuğunu gösterdi (Hong vd., 2009). Bu durum, nanokilin katyon değişebilirliği nedeniyle, manyetik nanoparçacıklar ile laponit RD birleştirildiğinde, laponit RD'deki oktahedral katyonların çözünmesine bağlı olarak yapıdaki metal iyonların uzaklaşması ve Na^+ iyonlarının solüsyondaki $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ iyonları ile değiştirmesi ile açıklandı (Batista vd., 2011; Mahdavinia vd., 2017; Qiu vd., 2007; Soleymani vd., 2019). Ayrıca literatürdeki saf Fe_3O_4 bileşiğinin XRD deseni ile karşılaştırıldığında LAM'ın XRD deseninin benzer kırınım maksimumları gösterdiği belirlendi (Hong, vd., 2009). Cu anot için manyetitin kırınım maksimumları (yansımalar) $2\theta = 19.8^\circ, 30.0^\circ, 35.1^\circ, 43.5^\circ, 56.6^\circ$ ve 63.3° idi. (220), (311), (400), (511), (440) miller indekslerine sahip difraksiyon pikleri ASTM veri kartlarıyla karşılaştırıldığında, Fe_3O_4 'ün spinel yapıya sahip yüksek oranda kristalli ve saf manyetit nanopartiküllerin oluşumunu

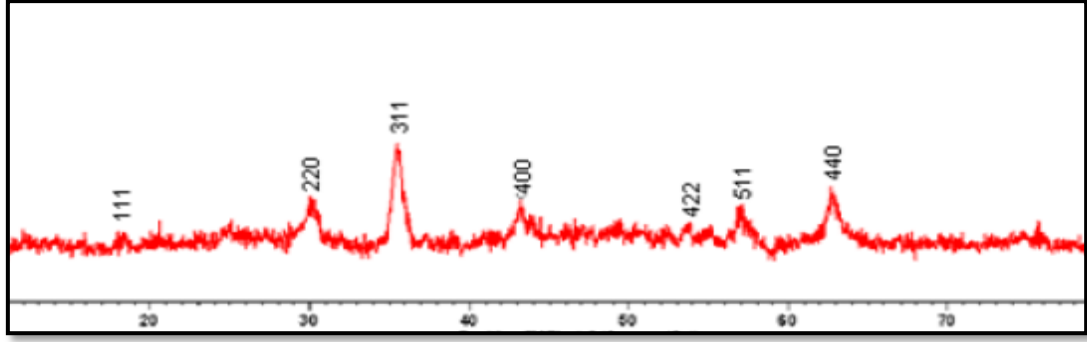
gösteren karakteristik pikleri (Şekil 4.14) sergilediği görüldü (Xu vd., 2013; Zhao vd., 2008). Sonuçlar FTIR spektrumları ile desteklendi. Ayrıca, LAM'a ait karakteristik piklerin su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) latekslere ait XRD patterninde de gözlenmesi LAM'ın lateks yapıya dahil edildiğini gösterdi.

XRD verilerine göre ve maksimum pik şiddeti baz alınarak Scherrer denklemi (Zhao vd., 2008) ile laponit, LAM ve su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) lateksin yaklaşık kristal çapları (D_{XRD}) hesaplandı:

1. Laponit için; CuK α için $\lambda=0,1542$ nm ve $2\theta=7^\circ$ ve $\beta=0.75^\circ$ değerleri okundu.
 $0.75^\circ = (0.75 \cdot \pi) / 180 = 0.013$ rad
 $D = (0.94 \cdot 0.1542) / (0.013 \cdot 0.99) = 11.26$ nm
2. LAM için; CuK α için $\lambda=0,1542$ nm ve $2\theta=35^\circ$ ve $\beta=1.67^\circ$ değerleri okundu.
 $1.67^\circ = (1.67 \cdot \pi) / 180 = 0.029$ rad
 $D = (0.94 \cdot 0.1542) / (0.029 \cdot 0.95) = 5.25$ nm
3. LAMP için; CuK α için $\lambda=0,1542$ nm ve $2\theta=35^\circ$ ve $\beta=0.79^\circ$ değerleri okundu.
 $0.79^\circ = (0.79 \cdot \pi) / 180 = 0.013$ rad
 $D = (0.94 \cdot 0.1542) / (0.013 \cdot 0.95) = 11.72$ nm



Şekil 4.14. Laponit-RD'ye, LAM'a ve su bazlı hibrit (kil/manyetik akrilik) latekslere ait XRD patterni



Şekil 4.15. Fe₃O₄ bileşiğine ait XRD patterni (Yuanbi ve ark., 2008)

4.3.3. Fizikokimyasal Özellikler

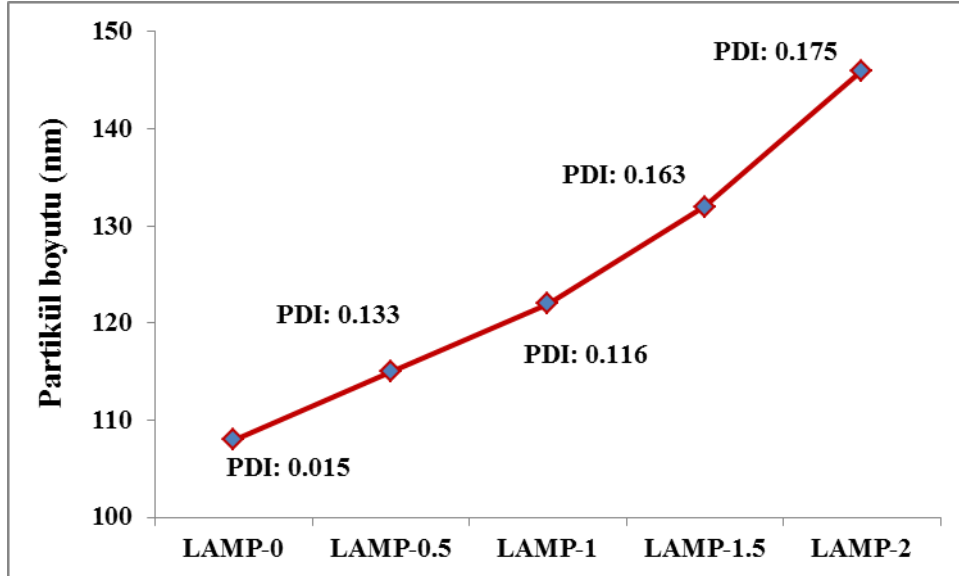
Sentezlenen su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslerin fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.5'te belirtildi. Manyetik emülsiyonlar %30 katı madde içerikli olarak hazırlandı. Reaksiyonların sonunda, sentezlenen her lateksin genel monomer dönüşümü, katı içerik değeri alınarak gravimetrik olarak belirlendi ve sonuçlar, dönüşümlerin neredeyse tamamlandığını gösterdi. Latekslerin pH değerleri 7,5-7,9 aralığında olduğu belirlendi. Tablo 4.5'te de belirtildiği gibi, manyetit oranı arttıkça latekslerin viskozite değerlerinde artış olduğu gözlemlendi. Genel viskozitedeki artış manyetik nanopartikülün yapısında bulunan laponitin dağılması ve şişmesi ile ilişkilendirildi (Bon & Colver, 2007; Goncharuk vd., 2020).

Tablo 4.5. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri

Emülsiyon Özellikleri	LAMP-0	LAMP-0.5	LAMP-1	LAMP-1.5	LAMP-2
Katı madde içeriği(%)	31.95	29.69	31.92	31.79	31.95
pH	7.74	7.55	7.69	7.80	7.85
Viskozite (cP) (20°C)	35.7	40.0	44.0	51.0	52.0

4.3.4. Partikül Boyutu Analizi

Lateks parçacıklarının boyutu ve dağılımı DLS yöntemi ile belirlendi. Sonuçlar Şekil 4.15'te bildirildi. Sentezlenen tüm manyetik latekslerin 100-150 nm arasında değişen çapa sahip olduğu gözlemlendi. Emülsiyon içerisindeki LAM miktarı arttıkça, bazı literatürlerin (Csetneki vd., 2004; Mahdiah vd., 2017) aksine lateksin yapısındaki parçacık boyutunun ve boyut dağılımının arttığı gözlemlendi. Bu, laponitin manyetik nanopartiküllere katkısı olarak kabul edildi. Artan LAM miktarına bağlı olarak katmanlı bir tabakaya sahip emülsiyon içerisindeki kil miktarının arttığı ve bu kilin sulu fazda şişme eğilimi gösterebildiği göz önüne alındığında burada jel oluşumu ve çapraz bağ oluşumuna bağlı olarak partikül boyutlarında artış olduğu gözlemlendi (Adrover vd., 2019; Batista, vd., 2011; Mahdavinia vd., 2017; Mahdiah vd., 2017). Bu durum polimer/su ara yüzey gerilimi ile ilişkilendirildi (Chaparro vd., 2021; Lebovka vd., 2020). Ayrıca, reaksiyon sıcaklığı, oda sıcaklığından yüksek sıcaklığa (75°C) doğru artırıldıkça manyetik nanopartiküllerin boyutunun arttığı daha önce yapılan çalışmalarda (Fischer vd., 2005; Gharieh vd., 2019; Liu vd., 2002) ispatlanmış bir bulgudur. Su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslerin partikül boyutunun LAM içermeyen latekse (LAMP-0) göre artması kil/Fe₃O₄ nanopartiküllerinin polimer parçacıkları içerisinde dahil edildiğini gösterdi (Hong vd., 2009; Resende vd., 2020).

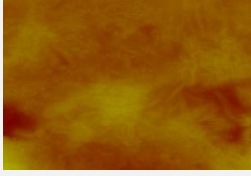
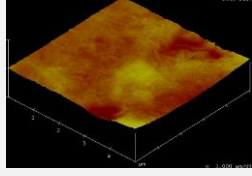
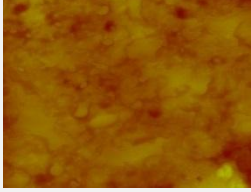
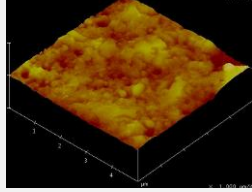
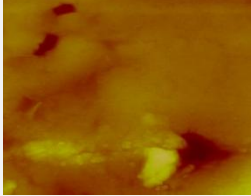
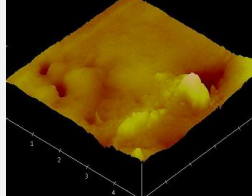
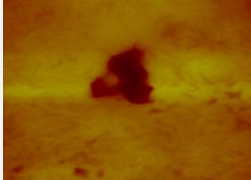
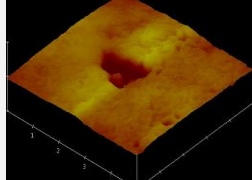


Şekil 4.16. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait partikül boyutu grafiği

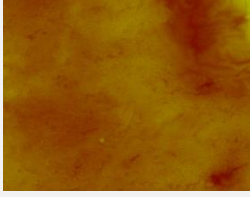
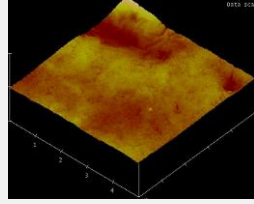
4.3.5. AFM Analizi

Manyetit nanoparçacıkları taşıyan polimerik boncukların AFM tekniği kullanılarak elde edilen resimleri Şekil 4.16'da gösterildi. AFM görüntüleri incelendiğinde, laponit kilinin katmanlı yapısına bağlı olarak, LAM içermeyen latekse (LAMP-0) göre su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslerin yüzey topoğrafyasının değişiklik gösterdiği görülmektedir. Gözlenen kümelenmiş alanların inorganik malzemeler ile organik polimerler arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı literatürde açıkça belirtilmiştir. LAMP-0 ve LAMP-0.5 görüntüleri incelendiğinde artan yüzey pürüzlülüğü ile bu uyumsuzluk net bir şekilde gözlemlendi. Kilin polimerik yapıya dahil edilmesi de yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olduğu gözlemlendi. Bu, kilin agregasyonuna atfedildi (Cui vd., 2007; Gharieh vd., 2019; Paul vd., 2013).

LAM içeren su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslerin (LAMP-0.5/1/1.5/2) topografik görüntülerindeki karanlık bölgeler, latekslerdeki LAM'a atfedildi. Resimlerdeki girintili çıkıntılı yüzeyler anizotropik yapının oluştuğunu ve LAM'ın lateksin yapısında farklı boyut ve dağılımlarda kümelenildiğini gösterdi. Bu durum, LAM'ın kendilerine özgü yüzey alanları ve yüzey gerilimleri ile ilişkilendirildi (Andrade vd., 2015; Cao vd., 2011; Castanharo vd., 2018; Gharieh vd., 2019; Paul vd., 2013). Ayrıca su bazlı akrilik-kil-manyetik latekslerin görüntülerinde LAM miktarı arttıkça agregasyon olasılığının arttığı ve yüzey geriliminin düştüğü gözlemlendi. AFM sonuçları, manyetik nanoparçacıkların yüzey modifikasyonunun, inorganik malzemelerin organik polimerlerle içsel uyumsuzluğundan dolayı ideal ve nanometrik dağılımlarını elde etmek için gerekli olduğunu gösterdi (Gharieh vd., 2019).

	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 15.319 nm, Ra= 11.179 nm)
LAMP-0		
	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 44.818 nm, Ra= 11.269 nm)
LAMP-0.5		
	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 44.017 nm, Ra= 26.788 nm)
LAMP-1		
	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 29.822 nm, Ra= 17.200 nm)
LAMP-1.5		

Şekil 4.17. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) lateklere ait AFM görüntüleri

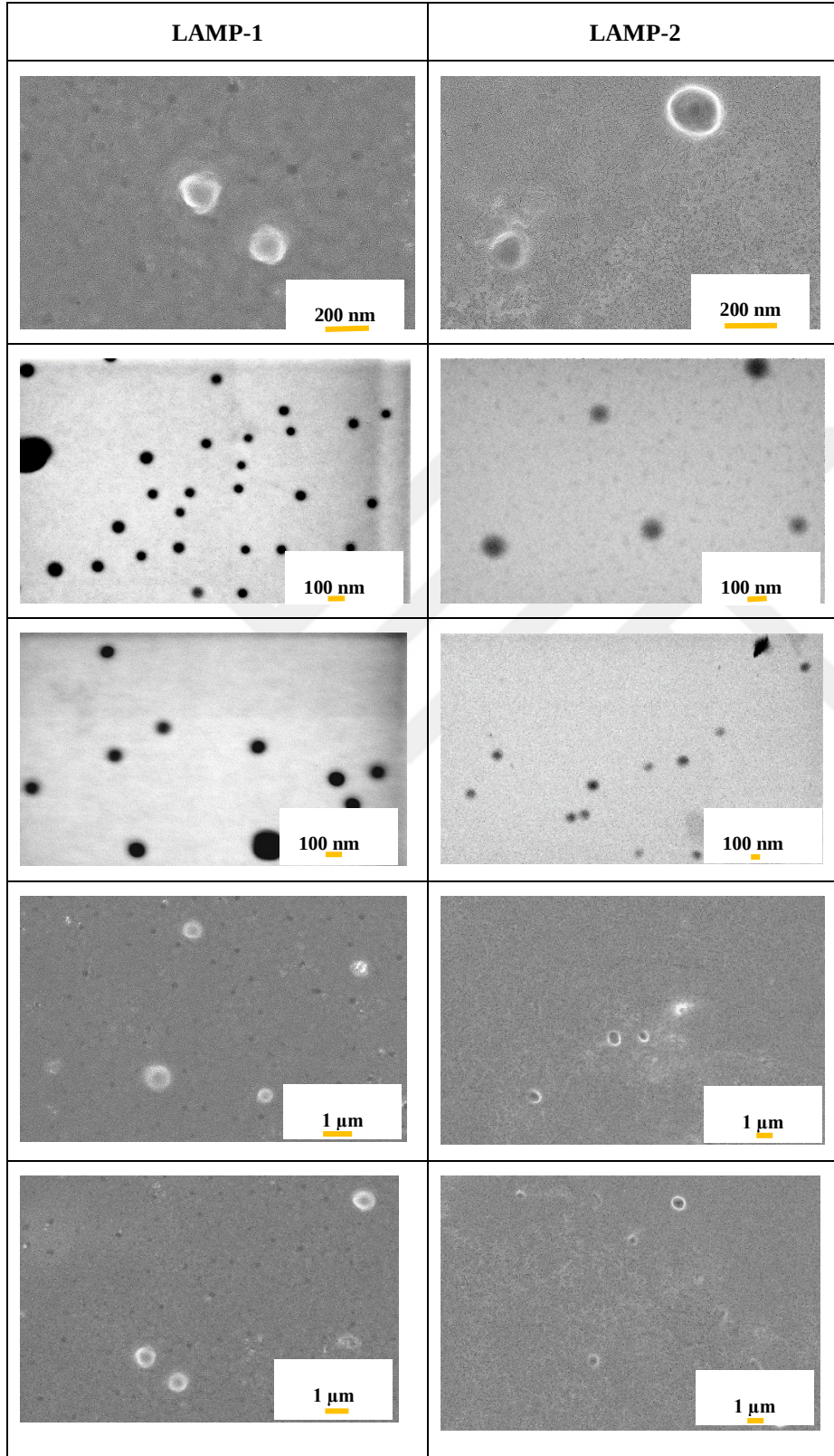
	Faz	Yükseklik (3D) (Rq= 13.951 nm, Ra= 10.627 nm)
LAMP-2		

Şekil 4.18. (devamı) Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait AFM görüntüleri

4.3.6. FESEM-STEM Analizi

FESEM-STEM görüntüleri ile polimerik yapılardaki Laponit'in manyetit parçacıklarının yüzey özelliklerini ve polimer parçacıklarının morfolojisini nasıl etkilediği incelendi (Şekil 4.17). Görüntülerde de, kopolimerle çevrili LAM'dan oluşan bir çekirdek-kabuk yapısı gözlemlendi (Bhanvase & Sonawane, 2014; Hu vd., 2011; Mballa vd., 2012; Podaru vd., 2022; Resende vd., 2020). LAM'ın çekirdek ve kabuk kısımları arasındaki kontrasttan daha açık kısımlar çapraz bağlı polimerleri, daha koyu kısımlar ise LAM nanopartiküllerini gösterdi (Bott & Franz, 2018; Chaparro vd., 2021). Görüntüler incelendiğinde, elektron bombardımanının etkisiyle bazı polimerik boncuklarında erime olduğu gözlemlendi. LAMP-1 ve LAMP-2 için SEM mikrografları, parçacıkların küresel morfolojiye sahip olduğunu, ancak lateks filmin oluşturulması sırasında nanoparçacıkların agregasyonuna bağlı olarak bazı alanlarda topaklanma olduğunu ve homojen manyetit dağılımı olmadığını gösterdi (Braconnot vd., 2013; Cao vd., 2011; Delibaş, 2021). Bu homojensizlik, LAMP-1 ve LAMP-2'ye ait EDAX sonuçlarındaki element dağılımında da açıkça gözlemlendi (Şekil 4.18 ve 4.19). Ayrıca, bu durum daha önce yapılan bir çalışmada (Betancourt-Galindo, 2004), miseller üretmenin yanı sıra monomerleri ve monomerler içerisindeki manyetik nanopartikülleri stabilize etmek için kullanılan farklı yüzey aktif maddeler arasındaki iyonik etkileşimlere atfedildi. Görüntülerden elde edilen ölçümler nanoparçacıkların ortalama olarak yaklaşık 100 nm boyutlarına sahip olduğunu gösterdi. Görüntülerde neredeyse her nanokompozit parçacığının, bir Fe_3O_4 nanoparçacığı içerdiği gözlemlendi. Bu, manyetit nanopartiküllerin kimyasal modifikasyonunun, polimer partikülleri içinde kararlı ve dağılmış manyetit nanopartiküller elde etmek için ideal olduğunu gösterdi. Sonuç olarak, laponit manyetik nanopartiküllerini laponit katmanları arasında tutarak nanopartiküllerin lateks içerisine dağılmasını kolaylaştırdı. Ayrıca,

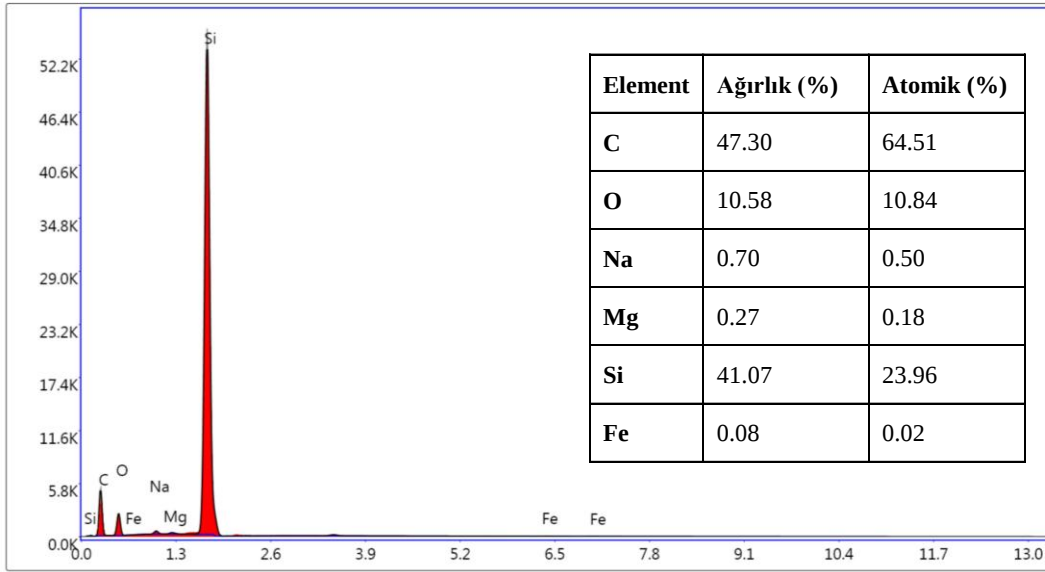
sonuçlar LAM nanopartiküllerinin polimer içerisine dahil edildiğini gösteren DLS sonuçları ile desteklendi (Mola ali abasiyan & Mahdavinia; 2018).



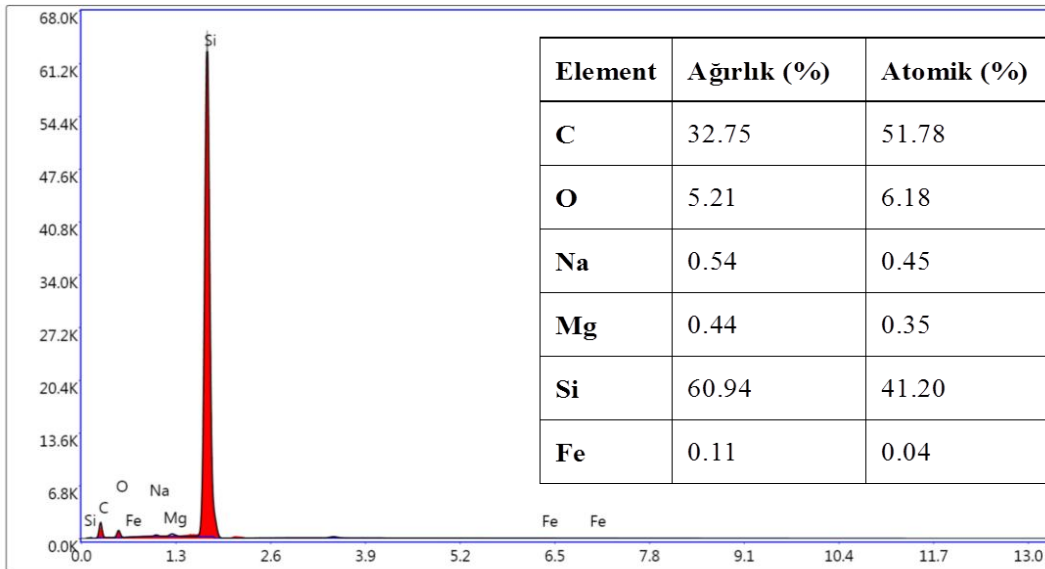
Şekil 4.19. LAMP-1 ve LAMP-2'ye ait FESEM-STEM görüntüleri

4.3.7. FESEM-EDAX Analizi

EDAX spektrumu ile nanokompozitlerin yüzey kompozisyonları hakkında bilgi elde edildi. EDAX spektrumunda LAM'a ait elementler Şekil 4.18 ve 4.19'da belirtildi. C ve O sinyalleri BA, MMA ve MAA bileşiklerine atfedildi. Fe, Mg, Na ve Si'nin karakteristik pikleri (analiz cam lamel üzerinde yapılmıştır) LAM'ın hibrit latekslere dahil edildiğini gösterdi (Mola ali abasiyan & Mahdavinia; 2018). Ayrıca, EDAX spektrumu ile LAM'ın hibrit lateks içerisinde homojen bir dağılım göstermediği gözlemlendi.



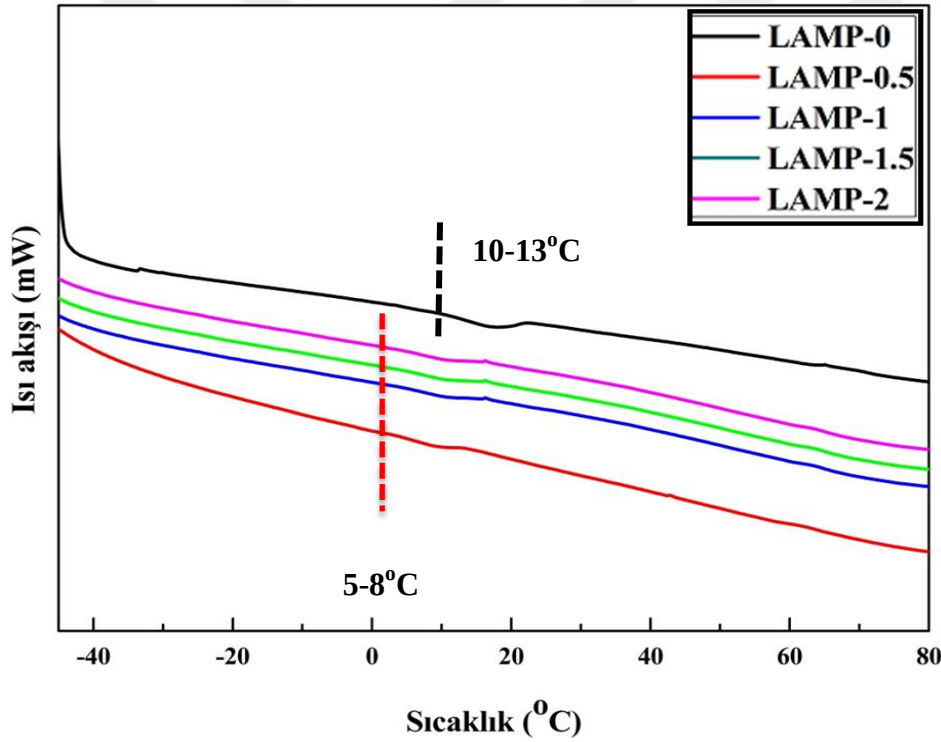
Şekil 4.20. LAMP-1.5'e ait FESEM-EDAX spektrumu



Şekil 4.21. LAMP-2'e ait FESEM-EDAX spektrumu

4.3.8. DSC Analizi

Sentezlenen LAMP örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Şekil 4.20'de belirtildi. Bu çalışmada LAM içeren ve içermeyen tüm latekslerin T_g değerlerinin yaklaşık olarak 0-10°C civarında olduğu gözlemlendi. LAM içermeyen polimerin T_g değerinin LAM içeren polimerlerin T_g değerlerine yakın olması %2 ve altındaki oranlarda kullanılan LAM'ın T_g değerleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığını gösterdi. T_g değerlerindeki artış, polimerizasyonda kullanılan MAA'nın varlığına ve çapraz bağ oranına atfedildi (Chaparro vd., 2021; Mballa vd., 2012; Vatansever, 2015; Sezek, 2015). DSC eğrileri incelendiğinde, LAM içeren polimerlerin T_g değerlerinde hafif bir düşüş gözlemlendi. T_g değerlerindeki bu azalma kübik kristal yapıya sahip manyetik parçacıkların yapıya esneklik kattığını gösterdi (Chaparro vd., 2021; Lu vd., 2021).

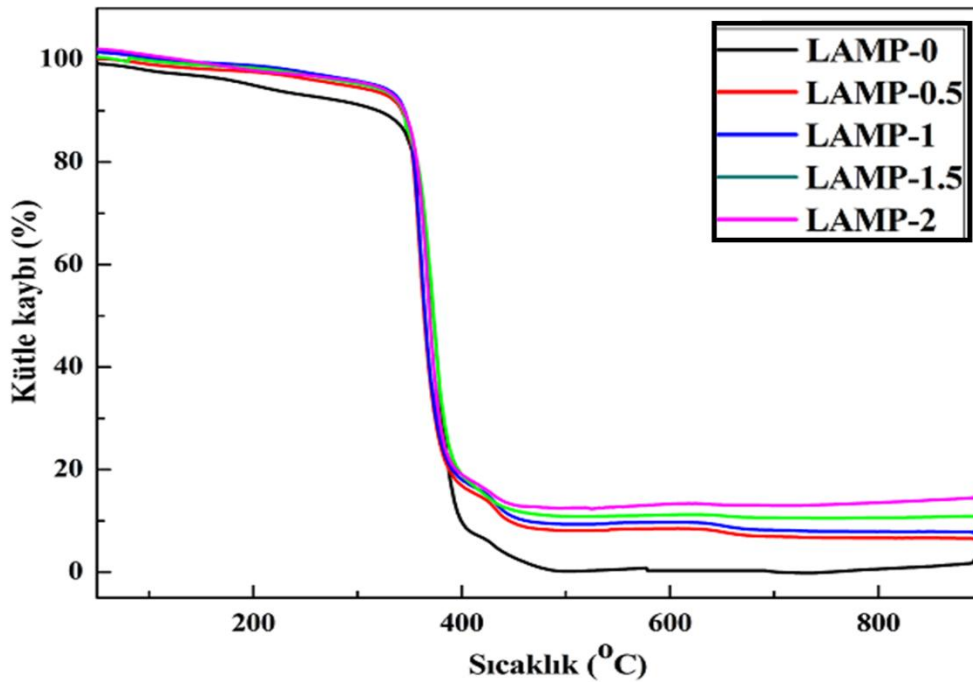


Şekil 4.22. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait DSC eğrileri

4.3.9. TGA Analizi

LAM'ın ve su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslerin termal stabilitesi TGA eğrileri ile incelenmiştir (Şekil 4.21). Termogram incelendiğinde, 400°C öncesinde su gibi küçük moleküllerden kaynaklı (Ghafouri Taleghani vd., 2021) ufak bir bozunmanın olduğu ancak esas termal bozunmanın 400°C civarında gerçekleştiği gözlemlendi. LAM içermeyen

polimerik yapı 400°C sonrasında neredeyse tamamen bozunduğu gözlemlendi. Ancak artan LAM miktarı ile LAM içeren polimerik yapıların %10 oranında bozunmadan kaldığı gözlemlendi. Bu, yüksek sıcaklıklarda kararlı bir davranış sergileyen laponit kiline atfedildi. Hibrit latekslerin polimer kısmı tamamen bozunurken, LAM kısmında bozunma gözlemlenmedi. Bu LAM'ın çapraz bağlayıcı olarak aktivitesi ile ilişkilendirildi. Ayrıca eğrilerden LAM'ın yaklaşık %10'unun polimerik yapıya dahil olduğu gözlemlendi (Delibaş, 2021; Fang vd., 2013; Gao vd., 2017; Gao vd., 2021; Jeon & Baek, 2010; Mahdavinia vd., 2023; Paul vd., 2013).



Şekil 4.23. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait TGA eğrileri

4.3.10. Çekme Testi

Su bazlı hibrit (kil-manyetik akrilik) latekslerin mekanik dayanımları çekme testi ile değerlendirildi (Şekil Ek-1.1). Ayrıca latekslerin çekme (σ) değeri ve elastisite modülü (E) Tablo 4.6'da belirtildi. Şekil Ek-1.1 incelendiğinde, kil tabakaları ve manyetik nanopartiküllerin belli bir dereceye kadar malzemeye esneklik kazandırdığı gözlemlendi. Ancak belli bir dereceden sonra malzemenin termoplastik özellik kazandığı gözlemlendi. Gao ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, lateksin mukavemet özelliklerinin artan Laponit içeriği ile artma-azalma eğiliminde olduğu açıkça belirtildi. Buna göre, başlangıçta az miktarda LAM eklenmiş kopolimere bir dış kuvvet uygulandığında, laponite plakaları

düzlemsel olarak yönlendirilerek polimer ağındaki gerilim yönüne paralel olarak hizalandı. Ancak zamanla eklenen LAM, kopolimer yapısında çapraz bağ yoğunluğuna neden oldu. Aşırı çapraz bağlanma, belli bir noktadan sonra polimerik zincirlerin hareketliliğini kısıtladığı için gerginliğe neden oldu. Bu çalışma partikül morfolojisinin mekanik açıdan önemli olduğunu gösterdi (Gao vd., 2021). Gholampour-Shirazi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, laponitin elastik davranışı geliştirdiği belirtildi (Gholampour-Shirazi vd., 2016). Bu bilgilerden hareketle gerilme ve uzama değerlerindeki artış ve azalışların nedeni faz dağılımının homojen olmamasına ve çapraz bağ yoğunluğuna atfedildi (Liu & Bhatia, 2015). Ayrıca esneklik ve mukavemet arasındaki değişkenlik, sentezlenen su bazlı hibrit (kil-manyetik akrilik) latekslerin termoplastik elastomer (TPE) özelliklerine sahip olduğunu, yani lateksin sert ve yumuşak olmak üzere çoklu polimerik fazları içerdiğini gösterdi (Fang vd., 2013; Faucheu vd., 2010; Jeon & Baek, 2010; Lee vd., 2019). Sonuç olarak, arayüzey bölgesi, dolgu maddeleri arasındaki yakınlık ve arayüzey etkileşimleri gibi faktörlerin polimer nanokompozitlerin özelliklerini etkilediği belirlendi (Idumah & Obele, 2021).

Tablo 4.6. Su bazlı hibrit (kil-manyetik akrilik) latekslerin σ and E değerleri

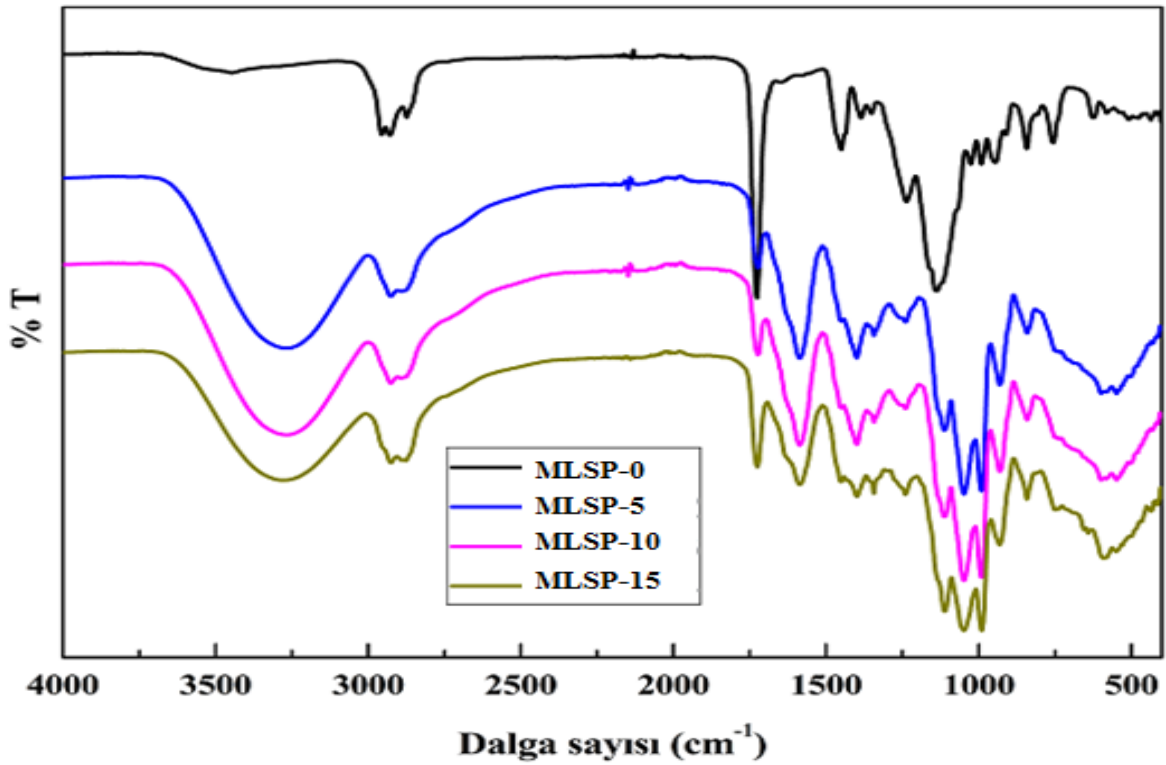
	σ (N/mm ²)	E (kg/cm ²)
LAMP-0	1.84	4.11
LAMP-0.5	1.99	3.84
LAMP-1	1.02	1.97
LAMP-1.5	1.20	1.63
LAMP-2	2.52	5.68

4.4. Su Bazlı Hibrit (Melas-Akrilik) Latekslerin Değerlendirilmesi

4.4.1. FTIR Spektrumu

Sentezlenen latekslerin yapısı FTIR analizi ile aydınlatıldı (Şekil 4.23). Şekil 4.22’de GMA’ya ait epoksi grubunun karakteristik pikinin (910 cm⁻¹) sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait FTIR spektrumlarında olmaması epoksi grubunun açıldığını gösterdi (Na ve ark., 2017; Qin ve ark., 2016; Saikia ve ark., 2016). 751 cm⁻¹, 1161 cm⁻¹, 1252 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹ ve 2945 cm⁻¹ ‘deki pikler sırasıyla C–O–C, C–O, C–C, C=O ve C-H gerilme titreşimlerine atfedildi (Zhao ve ark., 2018). Ayrıca, spektrumlarda gözlenen 1635

cm^{-1} 'deki O–H deformasyonuna ait titreşim bantının (Zhao ve ark., 2018) MLSP-0'da olmamasının aksine diğer spektrumlarda gözlenmesi ve 3430 cm^{-1} 'deki O–H deformasyonuna ait titreşim pikinin MLSP-5, 10 ve 15'te belirginleşmesi melasın yapıya katıldığını gösterdi. Elde ettiğimiz FTIR spektrumları epoksi grubunun ve melasın polimerik yapılara katıldığını, reaksiyonların istenilen doğrultuda ilerlediğini gösterdi.



Şekil 4.22. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait FTIR spektrumları

4.4.2. Fizikokimyasal Özellikler

Sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.7'te belirtildi. Reaksiyonların sonunda, %40 katı madde içerikli olarak sentezlenen her lateksin genel monomer dönüşümü, katı içerik değeri alınarak gravimetrik olarak belirlendi. Tablo 4.7'te de belirtildiği gibi, melas oranı arttıkça latekslerin pH değerinde artma gözlemlendi. Bu durum melasın pH değerinin 5-6 olması ile ilişkilendirildi. Latekslerin kinematik viskoziteleri Koehler-1657-1B kinematik viskozite ile 40°C 'de belirlendi. Her ne kadar melas içeren latekslerin viskozite değerleri kendi içlerinde artmış olsa da melas, latekslerin kinematik viskozite değerlerinde MLSP-0'a göre azalmalara neden oldu. Bu durum, akrilik alt yapı bir kopolimer emülsiyon formülizasyonunda melas

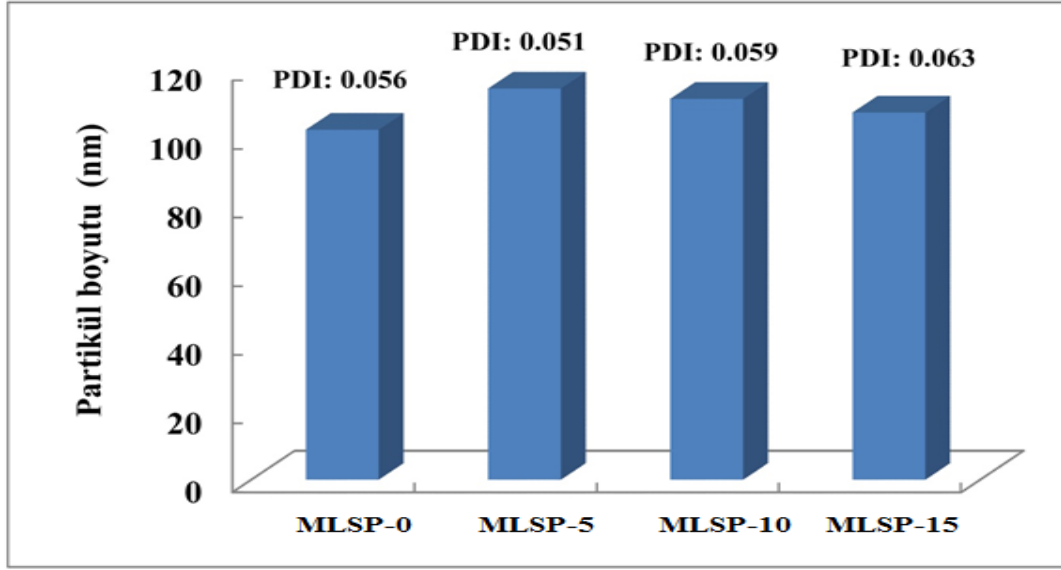
ilavesine karşın MMA ve BA ‘nın miktarının azaltılmasına bağlı olarak melas oranının lateksteki parçacık morfolojisini de etkilediğini gösterdi. Ayrıca, deneme amaçlı %10 sakkaroz ile elde edilen hibrit lateks filmin viskozitesi ölçüldüğünde viskozitenin daha da aşağı değere düştüğü gözlemlendi. Bu durum melasa göre yüksek sakkaroz içeriğiyle ve melasın sakkarozla göre daha küçük parçacık boyutuna sahip olması ile ilgili ilişkilendirildi. Ayrıca, bu durum melas sakkarozla oranla daha yüksek nem tutma kapasitesine sahip olduğundan melasın topaklanma ihtimalini de gösterdi (Clarke & Edye, 1996; Colonna vd., 2006).

Tablo 4.7. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal Özellikler	MLSP-0	MLSP-5	MLSP-10	MLSP-15	Sakkaroz
Katı madde içeriği(%)	39.50	40.10	40.25	39.96	40.18
pH (18°C)	3.79	4.72	4.93	5.83	3.99
Viskozite (mm ² /s) (40°C)	6.18	4.44	4.55	4.67	4.08

4.4.3. Partikül Boyut Analizi

Lateks parçacıklarının boyutu ve dağılımı DLS yöntemi ile belirlendi. Sonuçlar Şekil 4.23’te belirtildi. Sentezlenen tüm latekslerim 100-120 nm arasında değişen mikron altı çapa sahip olduğu gözlemlendi. DLS sonuçları incelendiğinde, her ne kadar partikül boyutlarında ve PDI değerlerinde önemli bir değişkenlik gözlenmese de melasın emülsiyonun parçacık boyutunu az da olsa artırdığı gözlemlendi. Bu durum, melasın emülsiyonlarda jel oluşumu ve çapraz bağ oluşumu üzerindeki etkisine atfedildi (Adrover vd., 2019; Mahdavinia vd., 2017). Ayrıca, polimer/su ara yüzey gerilimi ile ilişkilendirildi (Chaparro vd., 2021).



Şekil 4.23. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait DLS sonuçları

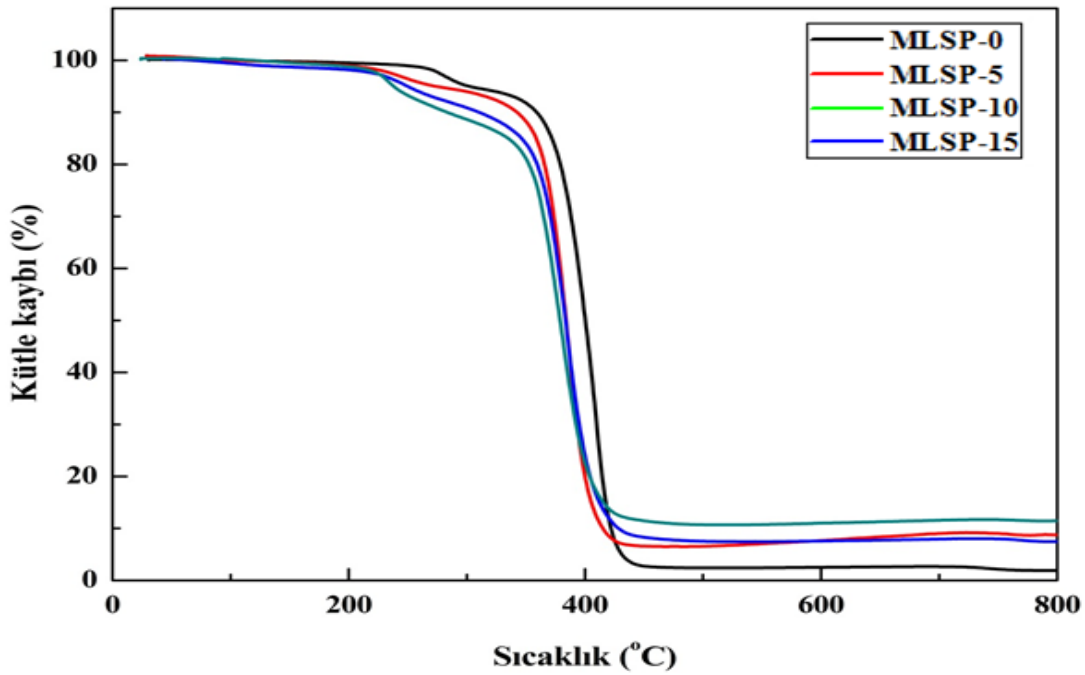
4.4.4. DSC Analizi

Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC analizi ile belirlendi (Şekil Ek-2.1). Her bir DSC eğrisi incelendiğinde T_g değerleri 0-10°C sıcaklık aralığında ve melas içeriğine bağlı olarak T_g değerlerinde artış olduğu gözlemlendi. Şeker kısmı sükroz (%62), glukoz (%16), fruktoz (%18) ve diğer sakkaritlerden (%4) oluşan melas, yapısı gereği glukoz 5, fruktoz 5 ve sükroz 8 hidroksil grubu ve rijit halka yapıları içermektedir. Bu sakkaritler sahip oldukları hidroksil grupları sayesinde polimer yapılarda çapraz bağ noktalarını oluşturmaktadır. Buna göre, artan melas içeriği ile birlikte latekslerin T_g değerlerinin az da olsa artış göstermesi, zincir uzunluklarındaki azalmalar ve melasın sahip olduğu rijid halka yapısına bağlı olarak ana zincirin hareket kabiliyetinin azalması ile ilişkilendirildi (Hirose vd., 1994).

4.4.5. TGA Analizi

Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin termal özellikleri TGA termogramları ile incelendi (Şekil 4.24). Daha önceki çalışmalar incelendiğinde, melastan oluşan mono ve disakkaritlerin termal ayrışmasının yaklaşık 200°C'de başladığı bilinmektedir (Hatakeyama vd., 2011; Hirose vd., 1994). Bu çalışmada da melastan kaynaklı 200°C civarında bir bozunma söz konusudur. Termogram incelendiğinde, 450°C'nin altındaki sıcaklık

aralığında iki aşamalı bir düşüş gözlemlendi. 400°C öncesinde küçük moleküllerden kaynaklı bir bozunmanın olduğu ancak esas termal bozunmanın 400°C civarında gerçekleştiği gözlemlendi. 400°C öncesinde melas miktarına bağlı olarak kütle kaybında %1 seviyelerinden %10 seviyelerine kadar bir artış olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte melas içermeyen polimerik yapı 400°C sonrasında neredeyse tamamen bozunurken artan melas içeriği ile birlikte polimerik yapıların (MLSP-5, MLSP-10 ve MLSP-15) sırasıyla %5, 10 ve 15 oranında bozunmadan kaldığı gözlemlendi. Bu durum, polimerik yapının ağırlıkça ne kadar melas içerdiği hakkında da bize bilgi verdi. Ayrıca, artan melas içeriği ile birlikte termal bozunma MLSP-0'a göre daha düşük sıcaklıklarda olması lateks yapılarındaki nispeten kararsız sakkarit bileşenlerinin lateks yapının termal kararlılığını azalttığını gösterdi.

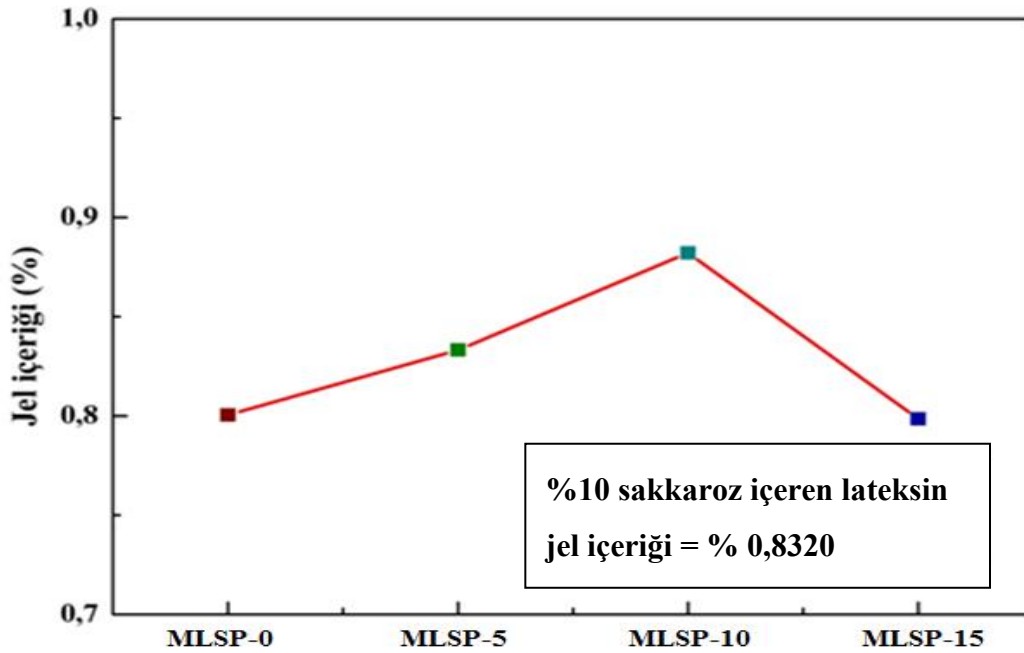


Şekil 4.24. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait TGA eğrileri

4.4.6. Jel İçeriğinin Ölçülmesi

Sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) lateks filmlerin çapraz bağlanma fraksiyonları, bir Soxhlet ekstraktörü kullanılarak belirlenmiş olup Şekil 4.25’de belirtildi. Yüksek GMA içeriğinin, artan çapraz bağlanma bölgeleri nedeniyle tüm lateks filmlerde gelişmiş çapraz bağlanma fraksiyonunun oluşmasına yol açtığı ve GMA’nın hibrit parçacıklar üzerindeki etkisi çalışmalarda açıkça görüldü (Qin vd., 2016). Şekil 4.25 incelendiğinde, jel

içeriğindeki değişkenlikler GMA miktarı polimerizasyon formülizasyonunda sabit tutulduğundan melas miktarının artmasına atfedildi. Bu durum filmlerin oluşumu sırasında melasın çapraz bağ oluşumuna katkısı ile ilişkilendirildi (Qin vd., 2016). Şekil 4.27’de de görüldüğü gibi, belirli bir melas oranına (%10) kadar lateks filmlerin jel içeriğinde artış gözlemlendi. Ancak %10’nun üzerinde melas içeren lateks filmin (MLSP-15) jel içeriğinde hızlı bir düşüş gözlemlendi. Elde edilen lateks yapılarında GMA miktarının sabit tutulduğu (%10 oranında) göz önüne alındığında, melas oranlarında %10’nun üzerine çıkıldıkça lateks filmlerin yapısında yumuşak segment görevi gören melasın yapıya sertlik kazandıran GMA’nın önüne geçtiği gözlemlendi. Ayrıca su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin haricinde sentezlenen %10 oranında sakkaroz içeren lateksin jel içeriği de % 0.8320 oranında belirlendi. Melas kadar etkili olmasa da sakkarozun da şeker ilavesiz latekse kıyasla jel oranını artırması, şeker türevlerinin lateks yapıların çapraz bağ oranına olumlu katkı sağladığı gözlemlendi.



Şekil 4.25. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin jel içerikleri

4.4.7. Polimerlerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi

MLSP-0’ın su absorpsiyonu % 3.20 olarak hesaplandı. Ancak, melasın sudaki çözünürlüğü monomerlerin aksine daha yüksek olduğu için su içerisinde bekletilen MLSP-5, MLSP-10

ve MLSP-15'e ait filmlerin ağırlığında suya geçen melastan kaynaklı azalma olduğundan sağlıklı bir hesaplama yapılamadı.

4.4.8. Çekme Testi

Sentezlenen su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin mekanik özellikleri çekme testi ile belirlendi. Şekil Ek-2.2'de GMA ile işlevselleştirilmiş farklı filmlerin değişen melas içeriklerine bağlı olarak su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin kopma mukavemetini ve kopma uzaması değişkenlikleri belirtildi. Şekil Ek-2.2 incelendiğinde, belli bir değere kadar artan melas içeriğine bağlı olarak çapraz bağlanma arttıkça hibrit lateks filmlerin gerilme mukavemetinde belirgin bir artış gözlenirken filmlerin esnekliği azaldı. Tablo 4.8'de belirtilen MLSP-0, MLSP-5 ve MLSP-10'a ait gerilme (σ) ve elastisite modülü (E) değerleri de belli bir melas içeriği oranına (%10) kadar lateks filmlerin daha rijit haline geldiğini ve filmlerin plastik davranış sergilediğini gösterdi (Hirose vd., 1994). %10'nun üzerinde melas içeren lateks filmin (MLSP-15) mukavemetinde hızlı bir düşüş gözlenirken esnekliğinde artış gözlemlendi. Bu durum MLSP-15'te %15'lik melas oranının %10'luk GMA oranının üzerine çıkmasına atfedildi. %10'un üzerindeki yüksek melas içerikli bölgedeki düşük E değerleri GMA'nın yetersiz mukavemeti ile ilişkilendirildi. Bu durum, su bazlı hibrit lateks filmlerde çapraz bağlantı noktalarında sert segment görevi gören GMA'nın aksine melasın yumuşak segment görevi gördüğünü gösterdi. (Hirose vd., 1994). Ayrıca, melas yerine %10 oranında sakkaroz ile yapılan deneme çalışmasında elde edilen lateks filminin çekme testi sonucuna göre σ ve E değerleri sırasıyla, 0.129 N/mm² ve 5.54 kg/cm² olarak belirlendi. Bu sonuca göre, sakkarozun aynı oranda melas içeren lateks filme (MLSP-10) kıyasla yapıda daha yumuşak segment görevi gördüğü ve yapıya daha elastik özellik kazandırdığı gözlemlendi.

Tablo 4.8. Su bazlı hibrit (melas akrilik) lateks filmlerin σ ve E değerleri

	σ (N/mm ²)	E (kg/cm ²)
MLSP-0	0.639	3.51
MLSP-5	0.702	5.12
MLSP-10	0.174	13.09
MLSP-15	0.332	1.42
%10 sakkaroz içeren lateks	0.129	5.54

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Su Bazlı Hibrit (Alkid/Stiren Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada, TOFA ve kenevir tohumu yağı olmak üzere iki farklı biyo-kaynaktan iki farklı yağ esaslı alkid reçinesi sentezlendi ve reçineler su bazlı STY/BA/AA lateks sistemine başarıyla dahil edildi. Sentezlenen su bazlı hibrit lateksler ve filmleri FT-IR, NMR, partikül boyutu, MFFT, TGA, DSC, AFM, temas açısı ve mekanik testler kullanılarak karakterize edildi. FT-IR ve NMR sonuçları su bazlı hibrit (alkid/stiren akrilik) latekslerin başarıyla sentezlendiğini gösterdi. Alkid reçinelerinin su bazlı hibrit lateksler için partikül boyutları ve viskozite üzerine etkisi belirlendi ve alkid oranı arttıkça bu değerlerde artış gözlemlendi. Bu çalışmada alkid bazlı latekslerin alkid içermeyen latekse göre daha kararlı olduğu belirlendi. MFFT değeri, ürünlerin belirlenen uygulama şartlarından doğru olarak kurlenmesini sağlayacak formülasyonlar üretilmesine imkan vermesi açısından oldukça önemlidir. Ancak bu çalışmada, hibrit su bazlı polimerlerde alkid reçinesinin MFFT üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlendi. Alkid oranına bağlı olarak artan temas açısı değerleri, alkid reçinelerinin artan miktarı ile hibrit su bazlı latekslerin hidrofobikliğinin de arttığını gösterdi. Tek bir T_g noktasının gözlemlenmesi alkid ve STY/BA/AA kopolimerlerinin oluştuğunu gösterdi. Ölçülen T_g ve MFFT değerleri sentezlenen latekslerin dış cephe boya üretimi için uygun olduğunu gösterdi. TGA termogramlarından hibrit polimer filmlerin 500°C'de neredeyse tamamen bozulduğu gözlemlendi. Hibrit polimerlerin morfolojilerinin A-0'dan farklı olduğu ve alkid reçinelerinin morfolojiyi etkilediği AFM görüntülerinden belirlendi. Gerilme mukavemeti ölçümleri, latekslerin mukavemeti üzerinde TOFA bazlı alkid reçinesinin kenevi tohumu yağı bazlı alkid reçineye göre daha fazla etkiye sahip olduğunu ortaya koydu. Ayrıca polimer emülsiyonlarının minimum 6 ay stabilitelerini korudukları gözlemlendi. Su bazlı hibrit polimerlerin iyi bir depolama kararlılığı olduğu anlaşıldı.

Sonuç olarak, gelecekte sürdürülebilirlik ve daha çevre dostu olması açısından kaplama uygulamalarında alkid esaslı hibrit lateks kullanılması önerilebilir. Uzun yağlı alkid olduğu düşünülürse bu hibrit latekslerin inşaat, dekorasyon ve hava kurumalı boya sistemlerinde kullanılması tavsiye edilebilir. Ayrıca, bu hibrit latekslerin kaplama malzemelerine fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik açıdan pek çok avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

5.2. Su Bazlı Hibrit (Kil/Manyetik Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada inorganik-polimer nanokompozitlerin sentezi amaçlandı. Çalışma öncesinde, başarılı bir miniemülsiyon polimerizasyonu için optimize edilmiş parametreler belirlendi. İnorganik nanopartiküller ile polimer matris arasındaki uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için laponit tercih edildi. Öncelikle, ortak çöktürme metodu ile sentetik bir kil (laponit) tabakaları arasına gömülmüş demir oksit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları içeren manyetik nanokompozitler, kimyasal yolla hazırlandı. LAM'ın çevresel faktörlere karşı direncini arttırmak ve yüzey fonksiyonelliklerini iyileştirmek için, miniemülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak LAM polimer matrisi (poli(bütıl akrilat-ko-metilmetakrilat)) içerisine dahil edildi. İyi tanımlanmış çekirdek-kabuk yapıları elde etmek için 50/50 (w/w) BA/MMA oranı tercih edildi. Sentezlenen MNP ve latekslerin yapıları FTIR, AFM, FESEM/STEM/EDAX, DLS ve XRD analizleri ile karakterize edilirken termal ve mekanik özellikleri DSC, TGA ve çekme testleri ile belirlendi. Manyetik nanopartiküllerin FTIR ve XRD ölçümleri ile başarılı bir şekilde sentezlendiği ve bu nanopartiküllerin polimer yapıya başarıyla dahil edildiği belirlendi. FTIR ve XRD sonuçları ile AFM, STEM ve EDAX görüntüleri ile manyetit parçacıklarının enkapsülasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği ve çekirdek-kabuk morfolojisine sahip parçacıklar elde edildiği gözlemlendi. STEM görüntüleri ışığında LAM partiküllerinin polimer matriks içerisinde hapsediği ancak polimer küreler içerisinde homojen bir LAM dağılımının olmadığı gözlemlendi. Bu heterojen dağılım, AFM ve EDAX görüntüleri tarafından da desteklenmiştir. STEM görüntülerinde serbest manyetit parçacıkları ve manyetit içermeyen serbest hibrit lateks parçacıkları gözlenmedi. Ayrıca LAM partiküllerinin küresel bir morfolojiye sahip olduğu belirlendi. DLS ölçümleri, latekslerdeki parçacıklar için "tek modlu" bir boyut dağılımı gösterdi. Ölçümler, latekslerin partikül boyutunun LAM miktarı ile arttığını gösterdi. Bu artışın en önemli faktörü manyetit nanopartiküllerinden çok higroskopik laponitin polimer ara yüzeyinde oluşturduğu yüzey gerilimi olduğu gözlemlendi. Bu çalışmada kullanılan kil tabakaları, manyetik nanopartiküller ile polimer yapı arasında güçlü bir etkileşim oluşturarak manyetik nanopartikülleri akrilik monomerlerle reaktif ve uyumlu hale getirdi. Laponitin, MNP'lerin kapsülleme verimliliği ve stabilitesi üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip olduğu gözlemlendi. Termal ve mekanik testler, laponit kilinin topaklaşmasının lateksin işlevselliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterdi. Bu çalışma, mini emülsiyon polimerizasyonunun, demir

oksit nanoparçacıklarını bir polimerik malzeme tabakasıyla (çekirdek-kabuk morfolojisi) kapsüllemek için en etkili tekniklerden biri olduğunu bir kez daha gösterdi. Ayrıca her bir damlacığın çekirdeklenmesi, Landfester tarafından önerilen damlacık çekirdeklenmesi görüşü ile desteklendi (Csetneki vd., 2004).

Sonuç olarak, bu polimer nanoparçacıkların içinde bulundukları malzemelerin yapısına sağladıkları fiziko-mekanik özellikler sayesinde teknolojik açıdan birçok uygulama alanında gelişme sağlayacakları düşünülmektedir. Gelecekte, polimer nanoparçacıkların biyotıp, enerji, robotik, algılama, havacılık, uzay, sanat ve tarım gibi birçok alanda önemli bir rol oynayacağı tahmin edilmektedir.

5.3. Su Bazlı Hibrit (Melas Akrilik) Latekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Kendinden çapraz bağlanma özelliklerine sahip epoksi-fonksiyonel akrilik lateksler, melas içeriği ile zenginleştirilerek $K_2S_2O_8$ varlığında GMA, MMA, BA ve AA'nın emülsiyon polimerizasyonu ve yarı kesikli yöntem ile hazırlandı. Bu çalışmada melasın GMA ile güçlendirilmiş hibrit latekslerin mekanik, fiziksel ve termal özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Kararlı lateksler elde etmek için, $K_2S_2O_8$ 'in termal ayrışmasıyla sağlanan asitliği telafi etmek için bir tampon olarak $NaHCO_3$ kullanıldı, GMA ile güçlendirilmiş hibrit latekslerin yapıları FTIR spektrumları ile aydınlatılırken, DLS ile morfolojik özellikleri, DSC ve TGA ile termal özellikleri, çekme testi ile mekanik özellikleri ölçüldü. Sonuçlar kapsamında, latekslerin çekirdek/kabuk yapısına sahip olduğu, iyi bir stabilizasyona sahip olduğu ve genel olarak melasın latekslerin mekanik, fiziksel ve termal özelliklerini iyileştirdiği rapor edildi. %10 GMA içeren lateks filmlerde, melas içeriğinin %10'un aşığındaki miktarlarda lateks filmlerin plastik davranış gösterdiği, MLS içeriği arttıkça lateks filmlerde esnek bir yapı sergilediği gözlemlendi. Elde edilen ve farklı oranlarda melas içeren su bazlı hibrit (melas akrilik) lateks filmlerinde melasın GMA ile birlikte ağ yapının oluşumuna katkıda bulunduğu ve lateks filmlerin termal dayanıklılığını artırdığı gözlemlendi. Ayrıca, %10'unun üzerindeki melas oranlarında melasın yapıya esneklik kazandırdığı gözlemlendi. Bu gösteriyorki, melas hibrit lateks filmlerin yapısına termoplastik elastomer özellik kazandırmaktadır.

Sonuç olarak, ilerleyen dönemlerde GMA ve melas miktarı birbirine uygun oranlarda formülize edilerek pek çok sektör için hem esneklik ve mekanik dayanım sergileyen, hem de kolay işlenebilirlik ve geri dönüştürülebilirlik avantajına sahip olan malzemelerin üretimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca, melas gibi bitkisel kaynağın bu çalışmada kullanılarak bitkisel bir atığın değerlendirilmesi ve yeşil kimya adına önem arz etmektedir.

Mevcut çalışma sonucunda öngörümüz;

- Elde edilen kompozit latekslerin su bazlı olması, solvent bazlı sistemlerin aksine daha çevre dostu materyallerin hayatımızda daha fazla yer edinmesine katkı sağlayacaktır.
- Sentezlenen kompozit latekslerin sürdürülebilir/yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ekolojik açıdan önem arz etmektedir.
- Hibrit akrilik lateksler, saf akrilik latekslere kıyasla daha geniş uygulama sunacaktır.
- Yapılan literatür araştırmaları sonucunda kenevir bazlı reçinelerin olmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışma ise kaplama uygulamaları gibi birçok alanda bize yeni bir biyobazlı hammadde kaynağı sunacaktır.
- Hibrit manyetik polimerlerin daha uzun ömürlü olması her alanda ve herkes açısından ekolojik ve ekonomik kazanç sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Adrover, A., Paolicelli, P., Petralito, S., Di Muzio, L., Trilli, J., Cesa, S., Tho, I., & Casadei, M. A. (2019). Gellan gum/laponite beads for the modified release of drugs: experimental and modeling study of gastrointestinal release. *Pharmaceutics*, 11(4), 187. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11040187>.
- Akgün, Ü. (2010). *Farklı HLB değerlerinin vinil asetat-ko-butil akrilat emülsiyon polimerizasyonu üzerine etkilerinin incelenmesi* (Publication No. 295681) [Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi]. YÖK Tez Merkezi.
- Allcock, H. R. (1994). Inorganic-organic polymers. *Advanced Materials*, 6(2), 106–115. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060203>.
- Alves, T. F. R., Morsink, M., Batain, F., Chaud, M. V., Almeida, T., Fernandes, D. A., da Silva, C. F., Souto, E. B., & Severino, P. (2020). Applications of natural, semi-synthetic, and synthetic polymers in cosmetic formulations. *Cosmetics*, 7(4), 75. <https://doi.org/10.3390/cosmetics7040075>.
- Anderson, C. D., & Daniels, E. S. (2003). *Emulsion polymerisation and latex applications*. Rapra Technology Limited.
- Andrade, B., Song, Z., Li, J., Zimmerman, S.C., Cheng, J., Moore, J.S., Harris, K., & Katz, J.S. (2015). New frontiers for encapsulation in the chemical industry. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (12), 6359-6368. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00484>.
- Angın, N., & Ertaş, M. (2021). Farklı çözücü türlerinin ekstraksiyon reçinesinin verimi ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi. *Turkish Journal of Forestry*, 22 (4) 439-443 (2021). <https://doi.org/10.18182/tjf.960674>.
- Ashby, M. F., & Bréchet, Y. J. M. (2003). Designing hybrid materials. *Acta Materialia*, 51(19), 5801–5821. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(03\)00441-5](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(03)00441-5).
- Assanvo, E.F., & Baruah, S.D. (2015). Synthesis and properties of Ricinodendron heudelotii oil based hybrid alkyd-acrylate latexes via miniemulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 86, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.03.022>.
- Assanvo, E. F., Gogoi, P., Dolui, S. K., & Baruah, S. D. (2015). Synthesis, characterization, and performance characteristics of alkyd resins based on

- Ricinodendron heudelotii oil and their blending with epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, 65, 293-302. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.049>.
- Asua, J. M. (2004). Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(5), 1025–1041. <https://doi.org/10.1002/pola.11096>.
- Aura, S., Jokinen, V., Laitinen, M., Sajavaara, T., & Franssila, S. (2011). Porous inorganic–organic hybrid material by oxygen plasma treatment. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21 (12), 125003. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/12/125003>.
- Bárkányi, Á., Németh, S., & Lakatos, B. G. (2012). Modeling and simulation of suspension polymerization of vinyl chloride via population balance model. 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 30, 1108–1112. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59520-1.50080-4>.
- Başoğlu, F. (2010). *Yemeklik yağ teknolojisi*. Dora Yayıncılık.
- Batista, T., Chiorcea-Paquim, A. M., Brett, A.M.O., Schmitt, C.C., & Neumann, M.G. (2011). Laponite RD/polystyrenesulfonate nanocomposites obtained by photopolymerization. *App Clay Sci.*, 53, 27-32. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.007>.
- Baudrit, J. V., Montero, K. D., & Carballo, S. M. (2011). Biodegradable polyurethanes from sugar cane biowastes. *Cellulose Chem. Technol.*, 45(7-8), 507-514. <https://hdl.handle.net/20.500.12337/3266>.
- Berber, H. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. *Polymer Science*. <https://doi.org/10.5772/51498>.
- Betancourt-Galindo, R. (2004). Preparation of magnetic latexes using styrene monomer. *Journal of Alloys and Compounds*, 369(1-2), 87–89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.077>.
- Bhanvase, B.A., & Sonawane, S.H. (2014). Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: A review. *Chem Eng Process: Process Intensif*, 85, 86-107. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.cep.2014.08.007>.

- Bhat, G., & Kandagor, V. (2014). Synthetic polymer fibers and their processing requirements. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, 3–30. <https://doi.org/1533/9780857099174.1.3>.
- Bizet, B., Grau, E., Cramail, H., & Asua, J. M. (2021). Crosslinked isocyanate-free poly(hydroxy urethane)s – Poly(butyl methacrylate) hybrid latexes. *European Polymer Journal*, 146, 110254. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.1102>.
- Blanc, D., Zhang, W., Massard, C., & Mugnier, J. (2006). Synthesis and characterisation of tantalum-incorporating silica hybrid sol–gel thin films for optical applications. *Optical Materials*, 28 (4), 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.01.020>.
- Bon, S.A.F., & Colver, P.J. (2007). Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer. *Langmuir*, 23, 8316–22. <http://dx.doi.org/10.1021/la701150q>.
- Bott, J., & Franz, R. (2018). Investigation into the potential migration of nanoparticles from laponite-polymer nanocomposites. *Nanomaterials*, 8 (9), 723. <https://doi.org/10.3390/nano8090723>.
- Bourgeat-Lami, E., & Lansalot, M. (2010). Organic/inorganic composite latexes: The marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry. *Advances in Polymer Science*, 53–123. https://doi.org/10.1007/12_2010_60.
- Braconnot, S., Eissa, M. M., & Elaissari, A. (2013). Morphology control of magnetic latex particles prepared from oil in water ferrofluid emulsion. *Colloid and Polymer Science*, 291(1), 193–203. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2700-4>.
- Cao, Z., Walter, C., Landfester, K., Wu, Z., & Ziener, U. (2011). Synthesis of silver/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) particles via a combination of inverse miniemulsion and silver ion reduction in a “Nanoreactor”. *Langmuir*, 27 (16), 9849–9859. <https://doi.org/10.1021/la202116s>.
- Castanharo, J., Ferreira, I., Silva, M., & Costa, M. (2018). Core-shell magnetic particles obtained by seeded suspension polymerization of acrylic monomers. *Polímeros*, 28, 460–467. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.10517>.
- Chaparro, T. C., Silva, R. D., D’Agosto, F., Lansalot, M., Dalmas, F., Chazeau, L., & Bourgeat-Lami, E. (2021). Polymer/laponite nanocomposite films produced from surfactant-free latexes using cationic macromolecular reversible addition-

- fragmentation chain transfer copolymers. *Macromolecules*, 54(16), 7480–7491. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01195>.
- Charleux, B., D'Agosto, F., & Delaittre, G. (2010). Preparation of hybrid latex particles and core-shell particles through the use of controlled radical polymerization techniques in aqueous media. *Advances in Polymer Science*, 125–183. https://doi.org/10.1007/12_2010_64.
- Chern, C. S. (2006). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, 31(5), 443–486. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.0>.
- Chimenti, S., Vega, J. M., Lecina, E. G., Grande, H.-J., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2019). Combined effect of crystalline nanodomains and in situ phosphatization on the anticorrosion properties of waterborne composite latex films. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (46), 21022–21030. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02233>.
- Chukwuebuk, A. S., Samuel, E. O., Asadu, C. O., Onoghwarite, O. E., Celestine, O., & Ezema, C. A. (2021). Optimal analysis of the effects of process conditions on the yield of alkyd resins from castor and soybean seed oils using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100217. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100217>.
- Clarke, M. A., & Edye, L. A. (1996). Sugar beet and sugarcane as renewable resources. *Agricultural Materials as Renewable Resources*, 229–247. <https://doi.org/10.1021/bk-1996-0647.ch016>.
- Colonna, W. J., Samaraweera, U., Clarke, M. A., Cleary, M., Godshall, M. A., & White, J. S. (2006). Sugar. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1618151603>.
- Coşkun, R., Delibaş, A., & Karanfil, D. Y. (2023). Metal ferrite supported bio-nanocomposite from hemp biomass and properties. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03987-3>.
- Csetneki, I., Faix, M. K., Szilágyi, A., Kovács, A. L., Németh, Z., & Zrinyi, M. (2004). Preparation of magnetic polystyrene latex via the miniemulsion polymerization technique. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(19), 4802–4808. <https://doi.org/10.1002/pola.20300>.

- Cui, L., Xu, H., He, P., Sumitomo, K., Yamaguchi, Y., & Gu, H. (2007). Developing a hybrid emulsion polymerization system to synthesize Fe₃O₄/polystyrene latexes with narrow size distribution and high magnetite content. *J Polym Sci Part A: Polym Chem.*, 45, 5285-95. <https://doi.org/10.1002/pola.22273>.
- Çağlar, D. İ., Baştürk, E., Oktay, B., & Kahraman, M. V. (2014). Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 77(1), 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.00>.
- Çakır, D. (2009). Alkd reçinesi üretimi atıksu profili ve arıtılabilirliği, [Basılmamış doktora tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Çavuşoğlu, F. (2019). Atık pet ara ürünlerinden üretilen modifiye alkid reçinesi üretimi, [Basılmamış doktora tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- Çavuşoğlu, F., Özaltun, H. D., Acar, I., & Güçlü, G. (2020, Haziran). Farklı üretim yöntemlerinin atık pet esaslı alkid reçine özelliklerine etkisi. *Journal of Scientific Reports-B*, 1, 1-18.
- Das, P., Sharma, N., Puzari, A., Kakati, D.K., & Devi, N. (2021). Synthesis and characterization of neem (*Azadirachta indica*) seed oil-based alkyd resins for efficient anticorrosive coating application. *Polymer Bulletin*, 78, 457–479. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03120-8>.
- Dawkins, J. V. (1989). Aqueous Suspension Polymerizations. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 4, 231–241. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096701-1.00129-4>.
- Delafresnaye, L., Dugas, P.Y., Lansalot, M., & Bourgeat-Lami, E. (2019). Innovative method for laponite encapsulation into polymer latex particles by clay cluster-seeded emulsion polymerization. *Macromolecules*, 53(1), 39-50. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02190>.
- Delibaş, A., Yıldız, U., & Tauer, K. (2019). Composite latex production with high solid content. *Journal of Applied Polymer Science*, 47423. <https://doi.org/10.1002/app.47423>.

- Delibaş, A. (2021). Synthesis of (Sty-co-BA-AA) latexes including ZnO and TiO₂ nanoparticle by miniemulsion polymerization. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(3), 717–727. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00436-y>.
- Deng, F., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. (2019). Application of nanomaterials and nanotechnology in the reutilization of metal ion from wastewater. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, 149–178. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814837-2.00005-6>.
- Deng, Y., Wang, L., Yang, W., Fu, S., & Elaïssari, A. (2003). Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257(1), 69–78. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(02\)00987-3](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(02)00987-3).
- Dirbeba, M. J., Brink, A., Lindberg, D., Hupa, M., & Hupa, L. (2021). Thermal conversion characteristics of molasses. *ACS Omega*, 6(33), 21631–21645. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03024>.
- Do Amaral, M., Van Es, S., & Asua, J. M. (2004). Effect of the particle size distribution on the low shear viscosity of high-solid-content latexes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(16), 3936–3946. <https://doi.org/10.1002/pola.20269>.
- Drobny, J. G. (2013). Fluoroelastomers. *Introduction to Fluoropolymers*, 149–230. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7442-5.00010-3>.
- El-Aasser, M. S. (1990). Emulsion polymerization. *An introduction to polymer colloids*, 1–34. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0521-4_1.
- Elaissari, A. (2009). Magnetic latex particles in nanobiotechnologies for biomedical diagnostic applications: State of the art. *Macromolecular Symposia*, 281(1), 14–19. <https://doi.org/10.1002/masy.200950702>.
- Elaissari, A., Rodrigue, M., Meunier, F., & Herve, C. (2001). Hydrophilic magnetic latex for nucleic acid extraction, purification and concentration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1-2), 127–133. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(00\)01240-3](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(00)01240-3).
- El-hoshoudy, A. N. M. B. (2018). Emulsion polymerization mechanism. *Recent Research in Polymerization*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72143>.

- Elmobarak, W. F., & Almomani, F. (2021). Application of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles grafted in silica (SiO₂) for oil recovery from oil in water emulsions. *Chemosphere*, 265, 129054. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.12.265>.
- Eren, M., & Can, H. K. (2019). Preparation of zinc methacrylate-methylmethacrylate-butyl acrylate emulsions and their application in exterior paints. *Progress in Organic Coatings*, 135, 424–437. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.03>.
- Esendemir, Ü., Şimşek, R., & Saraç, M.F. (2021). Hibrit kompozitlerin mekanik özelliklerine ve darbe davranışına fonksiyonelleştirilmiş nanokil ilavesinin etkisi. *NÖHÜ Müh. Bilim. Derg.*, 10(2), 800-806. <https://doi.org/10.28948/ngmuh.786231>.
- Fadillah, G., Yudha, S. P., Sagadevan, S., Fatimah, I., & Muraza, O. (2020). Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications. *Open Chemistry*, 18(1), 1148–1166. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0159>.
- Falope, F. Y., Obanla, O. R., & Oyedele, A. O. (2022). Development and property evaluation of alkyd resins from watermelon (*Citrullus lanatus*) seed oil. *Indian Journal of Chemical Technology*, 29, 62-67. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/59576>.
- Fang, H., & Guymon, C. A. (2021). Recent advances to decrease shrinkage stress and enhance mechanical properties in free radical polymerization: A review. *Polym Int.*, 71, 596–607. <https://doi.org/10.1002/pi.6341>.
- Fang, Y. Hoppe, S., Hu, G.H., & Durand, A. (2013). Synthesis of poly(butyl acrylate)—laponite nanocomposite nanoparticles for improving the impact strength of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (5) 2580-2590. <https://doi.org/10.1002/app.38968>.
- Faucheu, J., Gauthier, C., Chazeau, L., Cavaillé, J.Y., Mellon, V., & Lami, E.B. (2010). Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances. *Polymer*, 51 (1) 6-17. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.044>.

- Fischer, B., Huke, B., Lücke, M., & Hempelmann, R. (2005). Brownian relaxation of magnetic colloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.021>.
- Gao, C.Y., Piao, S.H. & Choi, H.J. (2017). Pickering emulsion polymerized magnetite-poly(methyl methacrylate) composite particles and their magnetorheology. *Colloid and Polymer Science*, 295 (6) 959-966. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4086-9>.
- Gao, B., Yu, H., Wen, J., Zeng, H, Liang, T, Zuo, F., & Cheng, C. (2021). Super-adsorbent poly(acrylic acid)/laponite hydrogel with ultrahigh mechanical property for adsorption of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (6) 106346. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106346>.
- Gentekos, D. T., Sifri, R. J., & Fors, B. P. (2019). Controlling polymer properties through the shape of the molecular- weight distribution. *Nature Reviews Materials*, 4(12), 761-774. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-013>.
- Ghafouri Taleghani, H., Soleimani-Lashkenari, M., Fazli, S., & Ghorbani, M. (2021). Polyaniline/Fe₃O₄/poly (methyl methacrylate) nanocomposites as an acrylic resin coating for enhancement of anticorrosion properties of alkyd paints. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17 (4) 209-220.
- Gharieh, A., Khoei, S., & Mahdavian, A.R. (2019). Emulsion and miniemulsion techniques in preparation of polymer nanoparticles with versatile characteristics. *Adv Colloid Interface Sci.*, 269, 152-86. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.010>.
- Ghazy, O., Hamed, M. G., Breky, M., & Borai, E. H. (2021). Synthesis of magnetic nanoparticles-containing nanocomposite hydrogel and its potential application for simulated radioactive wastewater treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 621, 126613. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126613>.
- Gholamipour-Shirazi, A., Carvalho, M.S., Huila, M.F.G., Araki, K., Dommersnes, P., & Fossum, J.O. (2016). Transition from glass- to gel-like states in clay at a liquid interface. *Scientific Reports*, 6 (1), 37239. <https://doi.org/10.1038/srep37239>.
- Gizlenci, Ş., Acar, M., Yiğen, Ç., & Aytaç, S. (2020). Kenevir tarımı. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Karadeniz

https://arastirma.tarimorman.gov.tr/ktae/Belgeler/brosurler/kenevir_tarimi.pdf.

- Goikoetxea, M., Reyes, Y., de las Heras Alarcón, C. M., Minari, R. J., Beristain, I., Paulis, M., & Asua, J. M. (2012). Transformation of waterborne hybrid polymer particles into films: Morphology development and modeling. *Polymer*, 53(5), 1098–1108. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.021>.
- Goldschmidt, A., & Streitberger, H. J. (2007). *Basics of coating technology*. Bonifatius GmbH.
- Goncharuk, O., Samchenko, Y., Sternik, D., Kernosenko, L., Poltorats'ka, T., Pasmurtseva, N., Derylo-Marczewska, A. (2020). Thermosensitive hydrogel nanocomposites with magnetic laponite nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 10(12). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01388-w>.
- Guimaraes, T. R., Lansalot, M., & Bourgeat-Lami, E. (2019). Synthesis of double-responsive magnetic latex particles via seeded emulsion polymerization using macroRAFT block copolymers as stabilizers. *Polymer Chemistry*, 11(3), 648–652. <https://doi.org/10.1039/c9py01627a>.
- Guyot, A., Landfester, K., Joseph Schork, F., & Wang, C. (2007). Hybrid polymer latexes. *Progress in Polymer Science*, 32(12), 1439–1461. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.0>.
- Gümüşkesen, A., & Yemişçiöğlu, F. (2010). *Bitkisel sıvı ve katı yağ üretim teknolojisi*. Meta Basım ve Matbaacılık.
- Hadzich, A., Gross, G. A., Leimbach, M., Ispas, A., Bund, A., & Flores, S. (2019). Characterization of *Plukenetia volubilis* L. fatty acid-based alkyd resins. *Polymer Testing*, 106296. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019>.
- Hadzich, A., Gross, G.A., Leimbach, M., Ispas, A., Bund, A., & Flores, S. (2020). Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils. *Progress in Organic Coatings*, 145, 105671. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105671>.

- Hamzehlou, S., & Asua, J. M. (2020). On-line monitoring and control of emulsion polymerization reactors. *Advances in Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2020.07.002>.
- Hatakeyama, H., Marusawa, T., & Hatakeyama, T. (2011). Soft-type polyurethane foams derived from molasses. *Journal of Materials Science*, 46(23), 7475-7481. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5717-z>.
- Hiemenz, P. C. & Lodge, T. R. (2007). *Polymer chemistry*. Taylor 8: Francis Group, LLC.
- Hirose, S., Kobashigawa, K., & Hatakeyama, H. (1994). Preparation and physical properties of polyurethanes derived from molasses. *Sen'i Gakkaishi*, 50(11), 538–542. https://doi.org/10.2115/fiber.50.11_538.
- Hong, R. Y., Feng, B., Liu, G., Wang, S., Li, H. Z., Ding, J. M., & Wei, D. G. (2009). Preparation and characterization of Fe₃O₄/polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 612–618. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.060>.
- Hu, J., Chen, M., & Wu, L. (2011). Organic-inorganic nanocomposites synthesized via miniemulsion polymerization. *Polym Chem.* 2 (4), 760-772. <https://doi.org/10.1039/C0PY00284D>.
- Idumah, C.I., & Obele, C.M. (2021). Understanding interfacial influence on properties of polymer nanocomposites. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100879. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100879>.
- Ifijen, I. H., Ikhuoria, E. U., Omorogbe, S. O., & Aigbodion, A. I. (2020). Ordered colloidal crystals fabrication and studies on the properties of poly (styrene–butyl acrylate–acrylic acid) and polystyrene latexes. *Proc. Nanocomposites VI: Nanoscience and Nanotechnology in Advanced Composites*, 125-135. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35790-0_11.
- Ifijen, I. H., Odi, H. D., Maliki, M., Omorogbe, S. O., Aigbodion, A. I., & Ikhuoria, E. U. (2021). Correlative studies on the properties of rubber seed and soybean oil-based alkyd resins and their blends. *J. Coat. Technol. Res.*, 18(2), 459–467. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00416-2>.

- İrfan, M. H. (1998). Chemistry and technology of thermosetting polymers in construction applications. Springer Science+Business Media Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4954-9>.
- Isaac, I. O., & Ekpa, O. D. (2013). Fatty acid composition of cottonseed oil and its application in production and evaluation of biopolymers. American Journal of Polymer Science, 3(2) 13-22. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20130302.02>.
- Jauregui, D. (2016). Synthesis and optimization of emulsion polymers [Unpublished master's thesis]. California Polytechnic State University. <https://doi.org/10.15368/theses.2016.6>.
- Jeon, I.Y., & Baek, J.B. (2010). Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. Materials, 3 (6) 3654-3674. <https://doi.org/10.3390/ma3063654>.
- Ji, S., Gui, H., Guan, G., Zhou, M., Guo, Q., & Tan, M. Y. J. (2021). Molecular design and copolymerization to enhance the anti-corrosion performance of waterborne acrylic coatings. Progress in Organic Coatings, 153, 106140. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106140>.
- Jiang, J. X., & Cooper, A. I. (2010). Microporous organic polymers: Design, synthesis, and function. Top Curr. Chem., 293, 1–33. https://doi.org/10.1007/128_2009_5.
- Kahraman, A. (2012). *İyi tanımlanmış emülsiyon polimerlerinin farklı emülgatörlerin değişen konsantrasyonları kullanılarak sentezi, karakterizasyonu, kolloidal, termal ve yüzey özelliklerinin incelenmesi*, [Basılmamış doktora tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Kalıpçı, A. (1984). *Bazı doymamış yağ asidi ile modifiye edilmiş hint yağından alkid reçinesi eldesi üzerine*, [Basılmamış yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Karakuş, B. H. (2016). *Manyetik bifonksiyonel nano kompozitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları (Yayın No. 445050)* [Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. YÖK Tez Merkezi.
- Karşal, Ç. (2008). *Preparation and physical characterization of clay/EPDM nanocomposites* (Publication No. 232973) [Yüksek lisans tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü]. YÖK Tez Merkezi.

- Kurt, İ. (2012). *Nanopartikül katkılı su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin üretimi ve film özelliklerinin incelenmesi*, [Basılmamış doktora tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- Lebovka, N. I., Samchenko, Y. M., Kernosenko, L. O., Poltoratska, T. P., Pasmurtseva, N. O., Mamyshev, I. E., & Gigiberiya, V. A. (2020). Temperature sensitive hydrogels cross-linked by magnetic Laponite-RD: effects of particle magnetization. *Mater. Adv.*, 1, 2994-2999. <https://doi.org/10.1039/d0ma00687d>.
- Lee, J.H., Han, W.J., Jang, H.S., & Choi, H.J. (2019). Highly tough, biocompatible, and magneto-responsive Fe₃O₄/Laponite/PDMAAm nanocomposite hydrogels. *Scientific Reports*, 9 (1) 15024. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51555-5>.
- Li, B., Zhang, Q., Pan, Y., Li, Y., Huang, Z., Li, M., & Xiao, H. (2020). Functionalized porous magnetic cellulose/Fe₃O₄ beads prepared from ionic liquid for removal of dyes from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 309-316. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.28>.
- Li, H., Yuan, J., Qian, H., & Wu, L. (2016). Synthesis and properties of SiO₂/P(MMA-BA) core-shell structural latex with siloxanes. *Progress in Organic Coatings*, 97, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.02>.
- Limousin, E., Martinez-Tong, D. E., Ballard, N., & Asua, J. M. (2019). Cure-dependent morphology of acrylic/alkyd hybrid latex films via nanomechanical mapping. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(8), 2213–2223. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00507>.
- Limousin, E., González, E., Martínez-Tong, D. E., Ballard, N., & Asua, J. M. (2020). Modelling the dynamic development of the curing process and film morphology of films cast from waterborne acrylic-alkyd hybrids. *Chemical Engineering Journal*, 400, 125891. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125891>.
- Liu, X., & Bhatia, S.R. (2015). Laponite® and Laponite®-PEO hydrogels with enhanced elasticity in phosphate-buffered saline. *Polymers for Advanced Technologies*, 26 (7) 874-879. <https://doi.org/10.1002/pat.3514>.
- Liu, Z. L., Liu, Y. J., Yao, K. L., Ding, Z. H., Tao, J., & Wang, X. (2002). Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10(2), 83–87. <https://doi.org/10.1023/a:1021231527095>.

- Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, 21, 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>.
- Ma, Y., Lei, R., Yang, X., & Yang, F. (2020). Eco-friendly waterborne alkyd resin from polyethylene terephthalate waste, *Journal of Polymers and the Environment*, 28(1). <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01666-2>.
- Mahdieh, A., Mahdavian, A. R., & Salehi-Mobarakeh, H. (2017). Chemical modification of magnetite nanoparticles and preparation of acrylic-base magnetic nanocomposite particles via miniemulsion polymerization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.091>.
- Mahdavinia, G. R., Soleymani, M., Sabzi, M., Azimi, H., & Atlasi, Z. (2017). Novel magnetic polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposite hydrogels for efficient removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2617–2630. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.017>.
- Mahdavinia, G.R., Shokri, E., (2017), Synthesis and characterization of magnetic amidoximated chitosan-g poly(polyacrylonitrile)/laponite RD nanocomposites with enhanced adsorption Capacity for Cu^{2+} . *Turk J Chem*, 41, 135-152, <https://doi.org/10.3906/kim-1605-46>.
- Mahdavinia, G.R, Hoseinzadeh, H., Labib, P., Jabbari, P., Mohebbi, A., Barzegar, S. & Jafari, H. (2023). (Magnetic laponite/ κ -carrageenan)@chitosan core–shell carrier for pH-sensitive release of doxorubicin. *Polymer Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04688-7>.
- Maitz, M. F. (2015). Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology*, 1(3), 161–176. <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.002>.
- Máková, V., Holubová, B., Krabicová, I., Kulhánková, J., & Řezanka, M. (2021). Hybrid organosilane fibrous materials and their contribution to modern science. *Polymer*, 228, 123862. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123862>.
- Mballa Mballa, M.A., Ali, S.I., Heuts, J.P., & van Herk, A.M. (2012). Control of the anisotropic morphology of latex nanocomposites containing single montmorillonite clay particles prepared by conventional and reversible addition-fragmentation chain transfer based emulsion polymerization. *Polym Int.*, 61 (6), 861-865. <https://doi.org/10.1002/pi.4185>.

- Mola ali abasiyan, S., & Mahdavinia, G.R. (2018). Polyvinyl alcohol-based nanocomposite hydrogels containing magnetic laponite RD to remove cadmium. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (15) 14977-14988. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1485-5>.
- Morariu, S., Brunchi, C. E., Honciuc, M., & Iftime, M. M. (2023). Development of hybrid materials based on chitosan, poly(ethylene glycol) and laponite® rd: effect of clay concentration. *Polymer*, 15, 841. <https://doi.org/10.3390/polym15040841>.
- Muhammad, A., Abbas, S., Shafeeq, A., Al-Turaif, H., Taimoor, A. A., Ali, A. M., & Deshannavar, U. B. (2018). Synthesis and characterization of pentaerythritol phthalic anhydride resin from soybean oil. *Asian Journal of Chemistry*, 30(3), 572–574. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21002>.
- Mustapha, A. O., Adisa, S. F., Oladele, S. G. & Afolabi, Y. T. (2022). Synthesis and evaluation of alkyd resins from underutilized (delonix regia and theventia peruviana) seed oils. *Iraqi Journal of Industrial Research*, 9 (1), 57-74. <https://doi.org/10.53523/ijoirVol9I1ID148>.
- Neelambaram, P., Shankar, A., Sykam, K., Kumar, D. B. R, Chakrabarty, A., & Narayan, R. (2022). Siloxane-based high solid acrylic latex by mini-emulsion polymerization for coatings with improved water resistance. *Progress in Organic Coatings*, 171, 107011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107011>.
- Negrete, N.N., Letoffe, J.-M., Putaux, J.-L., David, L., & Bourgeat-Lami, E. (2004). Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. *Langmuir*, 20(5), 1564–1571. <http://dx.doi.org/10.1021/la0349267>.
- Ninciuleanu, C., Ianchis, R., Alexandrescu, E., Mihaescu, C., Trică, B., Scamoroscenco, C., Nistor, C., Petcu, C., Preda, S., & Teodorescu, M. (2021). Nanocomposite hydrogels based on poly(methacrylic acid) and Laponite XLG. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 83:43. <https://doi.org/10.1039/D0SM00929F>.
- Nunes, J. S., de Vasconcelos, C. L., Cabral, F. A. O., de Araújo, J. H., Pereira, M. R., & Fonseca, J. L. C. (2006). Synthesis and characterization of poly(ethyl methacrylate-

- co-methacrylic acid) magnetic particles via miniemulsion polymerization. *Polymer*, 47 (22), 7646–7652. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.006>.
- Obregón, D., Toledo, C., Hadzich, A., & Flores, S. (2021). Low viscosity alkyd resins based on trimethylolpropane and Peruvian oil. *J Polym Res* 28(6), 203. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02570-6>.
- Odetoyea, T.E., Ogunniyi, D.S., & Olatunji, G.A. (2010). Preparation and evaluation of jatropha curcas linneaus seed oil alkyd resins. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 225-230. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.016>.
- Odian, G. (2004). Principles of polymerization. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Ogunniyi, D.S. , & Odetoye, T.E. (2007). Preparation and evaluation of tobacco seed oil-modified alkyd resins, *Bioresource Technology* 99(5), 1300-1304. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.044>.
- Oliveira, M. J. A., Silva, E.O., Amato, V.S., Lugão, A.B., & Parra, D.F. (2012, July 16-19). Polymer nanocomposite of laponite RD prepared by gamma irradiation [Conference session]. 1st Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM1, Natal-RN, Brazil. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:46116424.
- Oki, A., Qiu, X., Alawode, O., & Foley, B. (2006). Synthesis of organic–inorganic hybrid composite and its thermal conversion to porous bioactive glass monolith. *Materials Letters*, 60 (21-22), 2751–2755. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.084>.
- Pathan, S., & Ahmad, S. (2018). Green and sustainable anticorrosive coating derived from waterborne linseed alkyd using organic-inorganic hybrid cross linker. *Progress in Organic Coatings*, 122, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.026>.
- Paul, P.K., Hussain, S.A., Bhattacharjee, D., & Pal, M. (2013). Preparation of polystyrene–clay nanocomposite by solution intercalation technique. *Bull Mater Sci.*, 36 (3), 361-366. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0498-4>.
- Pecini E., & Avena, M. (2021). Clay–magnetite co-aggregates for efficient magnetic removal of organic and inorganic pollutants. *Minerals*, 11, 927. <https://doi.org/10.3390/min11090927>.

- Pirman, T., Ocepek, M., & Likozar, B. (2021). Radical polymerization of acrylates, methacrylates, and styrene: biobased approaches, mechanism, kinetics, secondary reactions, and modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(26), 9347–9367. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01649>.
- Podaru, I. A., Stănescu, P. O., Ginghină, R., Stoleriu, S., Trică, B., Somoghi, R., & Teodorescu, M. (2022). Poly(N-vinylpyrrolidone)–Laponite XLG nanocomposite hydrogels: characterization, properties and comparison with divinyl monomer-crosslinked hydrogels. *Polymers*, 14, 4216. <https://doi.org/10.3390/polym14194216>.
- Prosheva, M., Ehsani, M., Joseph, Y., Tomovska, R., Gilev, B. J. (2023). Waterborne polymer composites containing hybrid graphene/carbon nanotube filler: Effect of graphene type on properties and performance. *Polymer Composites*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pc.27483>.
- Qin, G., Ma, G., Hou, C., Wu, J., Yi, T., Zhang, R., & Hao, X. (2016). Effects of glycidyl methacrylate content and addition sequence on the acrylic latexes with carboxyl groups. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(6), 973–980. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9808-2>.
- Qiu, G., Wang, Q., Wang, C., Lau, W., & Guo, Y. (2007). Polystyrene/Fe₃O₄ magnetic emulsion and nanocomposite prepared by ultrasonically initiated miniemulsion polymerization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(1), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.03.00>.
- Quirino, R. L., Monroe, K., Fleischer, C. H., Biswas, E., & Kessler, M. R. (2020). Thermosetting polymers from renewable sources. *Polymer International*, 70, 167–180. <https://doi.org/10.1002/pi.6132>.
- Rahman, M. M., & Elaissari, A. (2010). Organic–inorganic hybrid magnetic latex. *Advances in Polymer Science*, 233, 237–281. https://doi.org/10.1007/12_2010_59.
- Rämänen, P., & Maunu, S. L. (2014). Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd–acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.01>.

- Ramos, J., & Forcada, J. (2011). Surfactant-free miniemulsion polymerization as a simple synthetic route to a successful encapsulation of magnetite nanoparticles. *Langmuir*, 27 (11), 7222–7230. <https://doi.org/10.1021/la200786k>.
- Resende, G., Dutra, G.V.S., Neta, M.S.B., Araújo, O.A., Chaves, S.B., & Machado, F. (2020). Well defined poly(methyl methacrylate)-Fe₃O₄/poly(vinyl pivalate) core–shell superparamagnetic nanoparticles: Design and evaluation of in vitro cytotoxicity activity against cancer cells. *Polymers*, 12. <https://doi.org/10.3390/polym12122868>.
- Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15 (35-36), 3559. <https://doi.org/10.1039/b509097k>.
- Saravari, O., Phapant, P., & Pimpan, V. (2005). Synthesis of water-reducible acrylic-alkyd resins based on modified palm oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4), 1170–1175. <https://doi.org/10.1002/app.21009>.
- Schaller, C. (2022). Polymer chemistry. College of Saint Benedict/Saint John's University.
- Schoth, A., Keith, A. D., Landfester, K., & Muñoz-Espí, R. (2016). Silanization as a versatile functionalization method for the synthesis of polymer/magnetite hybrid nanoparticles with controlled structure. *RSC Advances*, 6 (59), 53903–53911. <https://doi.org/10.1039/c6ra08896a>.
- Sezek, N. (2015). *Nem tutma performansı yüksek polimerik malzemelerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu* (Publication No. 398123) [Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi]. YÖK Tez Merkezi.
- Siano, F., Moccia, S., Picariello, G., Russo, G., Sorrentino, G., Di Stasio, M., & Volpe, M. (2018). Comparative study of chemical, biochemical characteristic and atr-ftir analysis of seeds, oil and flour of the edible fedora cultivar hemp (*cannabis sativa* L.). *Molecules*, 24(1), 83. <https://doi.org/10.3390/molecules24010083>.
- Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, 36(9), 1254–1276. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.0>.

- Serdiuk, V., Shevchuk, O., Bukartyk, N., Kovalenko, T., Borysiuk, A., & Tokarev, V. (2021). Synthesis and properties of magnetite nanoparticles with peroxide-containing polymer shell and nanocomposites based on them. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(36), 50928. <https://doi.org/10.1002/app.50928>.
- Soleymani, M., Akbari, A., Mahdavinia, G.R. (2019). Magnetic PVA/laponite RD hydrogel nanocomposites for adsorption of model protein BSA. *Polym Bullet.*, 76, 2321-40.
- Soller, B. S., Zhang, N., & Rieger, B. (2014). Catalytic precision polymerization: Rare earth metal-mediated synthesis of homopolymers, block copolymers, and polymer brushes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215(20), 1946–1962. <https://doi.org/10.1002/macp.201400271>.
- Srivastava, S., & Gadhave, R. (2015). Recent developments in inorganic polymers: A review with focus on Si-Al based inorganic polymers. *Orient. J. Chem.*, 31(4), 2475-2480. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310483>.
- Şap, S., Değirmenci, Ü., Usca, Ü. A., & Uzun, M. (2021). Hibrit takviyeli bakır matrisli kompozitlerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine bir derleme. *Bingöl Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi*, 2 (2), 35-46.
- Tanacı, H. (2015). GC-FID ile bitkisel yağlarda yağ asiti metil esterlerinin tayini. *Ant Teknik Cihazlar Ltd. Şti.* <https://www.antteknik.com/Upload/ProductAppAreasLiteratur/tr/26ed84446ee0161db8ae77ba8e4d8566.pdf>.
- Tiwari, S. Saxena, M., & Tiwari, S. (2002). Preparation and characterization of penta alkyds based on mahua oil. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 61(2), 110-116 <http://ampri.csircentral.net/id/eprint/1059>.
- Tzitzios, V., Basina, G., Bakandritsos, A., Hadjipanayis, C. G., Mao, H., Niarchos, D., & Zboril, R. (2010). Immobilization of magnetic iron oxide nanoparticles on laponite discs – an easy way to biocompatible ferrofluids and ferrogels. *Journal of Materials Chemistry*, 20(26), 5418. <https://doi.org/10.1039/c0jm00061b>.
- Uschanov, P., Heiskanen, N., Mononen, P., Maunu, S.L., & Koskimies, S. (2008). Synthesis and characterization of tall oil fatty acids-based alkyd resins and alkyd-

- acrylate copolymers. Progress in Organic Coatings, 63, 92-99.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.04.011>.
- Van Herk, A. M., & Gilbert, R.G. (2013). Chemistry and technology of emulsion polymerisation (A. M. Van Herk, Ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/10.1002/9781118638521.ch3>.
- Van Herk, A. M. (2010). Historical overview of (mini)emulsion polymerizations and preparation of hybrid latex particles (A. M. Van Herk, & K. Landfester, Eds.). Springer. **http://dx.doi.org/10.1007/12_2010_62**.
- Venzmer, J. (2020). HLB – Sense or Nonsense. SOFW Journal, 146, 22-25.
- Wang, H., Hu, G., Liu, X., Guo, L., Li, X., Guo, R., & Li, Y. (2022). Concurrent alkylation and crosslinking of polyaniline for enhanced anticorrosive performance of waterborne alkyd coating. Progress in Organic Coatings, 168, 106865.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106865>.
- Vatansever, A. (2015). *Poli(bütıl akrilat-metil metakrilat) nanokompozitlerin film özelliklerinin incelenmesi ve boya bağlayıcısı olarak kullanımı* (Publication No. 397763) [Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi]. YÖK Tez Merkezi.
- Wang, Q., Fu, S. & Yu, T. (1994). Emulsion polymerization. Prog. Polym. Sci., 19(4), 703- 753. **[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90031-0)**.
- Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., & Deng, X. (2012). Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Magnetic Properties. Procedia Engineering, 27, 632 – 637.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.498>.
- Wei, Z., Ling, H., Junyan, L., Gang, C., & Na, W. (2010). Preparation and properties of core-shell nanosilica/poly(methyl methacrylate-butyl acrylate-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) latex. Journal of Applied Polymer Science, 120(2), 1152–1161. **<https://doi.org/10.1002/app.33000>**.
- Weiss, C. K., & Landfester, K. (2010). Miniemulsion polymerization as a means to encapsulate organic and inorganic materials. Advances in Polymer Science, 185–236. **http://dx.doi.org/10.1007/12_2010_61**.

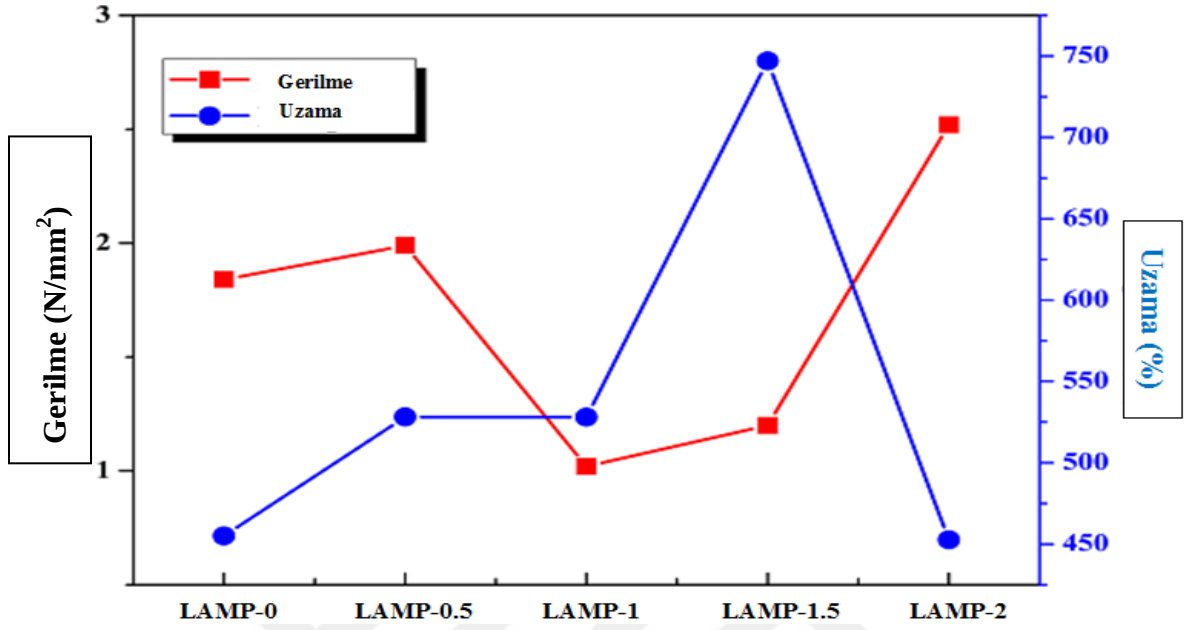
- Wu, L., You, B., & Li, D. (2002). Synthesis and characterization of urethane/acrylate composite latex. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(8), 1620–1628. <http://dx.doi.org/10.1002/app.10526>.
- Wu, X. Q., Schork, F. J., & Gooch, J. W. (1999). Hybrid miniemulsion polymerization of acrylic/alkyd systems and characterization of the resulting polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(22), 4159–4168. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19991115\)37:22<4159::aid-pola15>3.0.co;2-n](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19991115)37:22<4159::aid-pola15>3.0.co;2-n).
- Xu, J., Ju, C., Sheng, J., Wang, F., Zhang, Q., Sun, G., & Sun, M. (2013). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(8), 2408–2412. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.8.2408>.
- Yılmaz, N. (2013). Raft polimerizasyon yöntemi ile akrilik/alkid blok kopolimer sentezi ve karakterizasyonu, [Basılmamış doktora tezi]. Hacettepe Üniversitesi.
- Yousefi, AA., Pishvaei, M., & Yousefi, A. (2011). Preparation of water-based alkyd/acrylic hybrid resins. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 4(1), 15-25. https://pccc.icrc.ac.ir/article_75778_2a1b6e5a7880507b448c35bef52fa4ca.pdf.
- Yun, X., Xin-yi, Y., Dun-hong Gong, Yong-bo, D., & Liang, S. (2020). Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate. *Royal Society Open Science*, 7(1), 191447. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.191447>.
- Zhang, Y., Chan, J. W., Moretti, A., & Uhrich, K. E. (2015). Designing polymers with sugar-based advantages for bioactive delivery applications. *Journal of Controlled Release*, 219, 355–368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.09.053>.
- Zhao, Y., Qiu, Z., & Huang, J. (2008). Preparation and analysis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 451–455. [http://dx.doi.org/10.1016/s1004-9541\(08\)60104-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1004-9541(08)60104-4).
- Zhao, Y., Peng, F., & Ke, Y. (2021). Design and characterization of oil-in-water nanoemulsion for enhanced oil recovery stabilized by amphiphilic copolymer, nonionic surfactant, and Laponite-RD. *RSC Advances*, 11(4), 1952–1959. <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra06080a>.

- Zhenqian, Z., Bo, X., Pei, W., & Ninyyi, Y. (2015). Hybrid latex particles preparation with seeded semibatch emulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 422–430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.05>.
- Zhu, X., Jiang, X., Zhang, Z., & Kong, X. Z. (2008). Influence of ingredients in water-based polyurethane–acrylic hybrid latexes on latex properties. *Progress in Organic Coatings*, 62(3), 251–257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.12.00>.



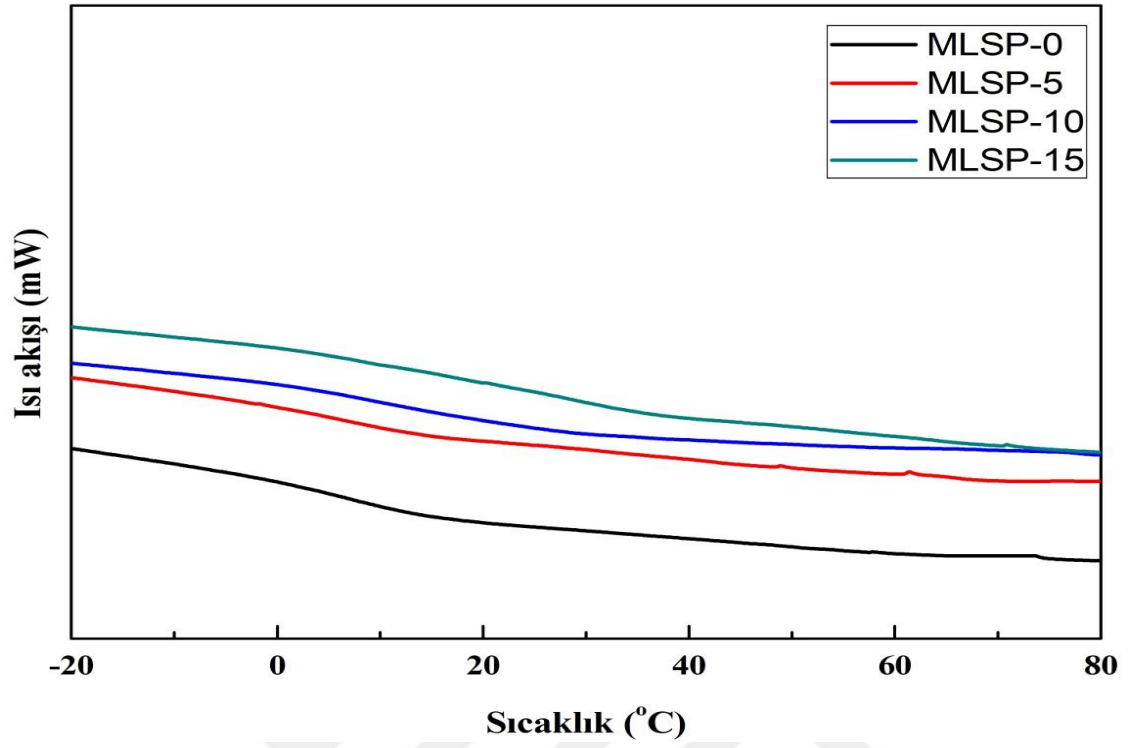
EKLER

Ek-1 Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezi ve karakterizasyonu



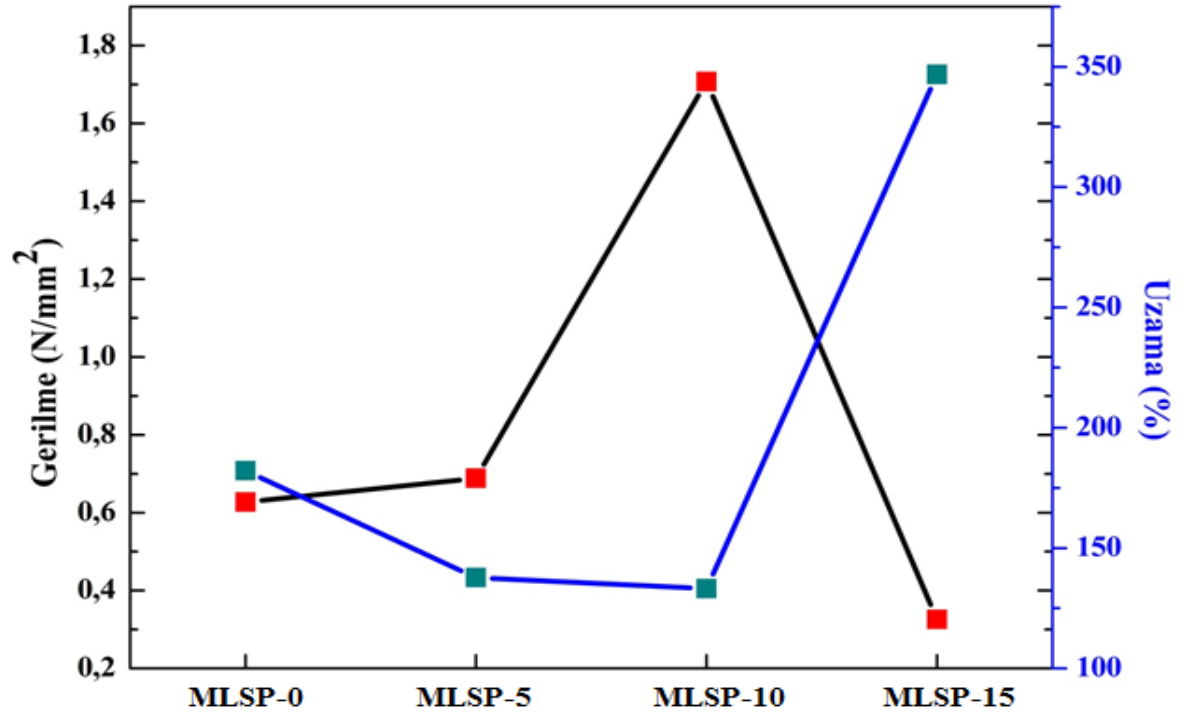
Şekil Ek-1.1. Su bazlı hibrit (kil-manyetik-akrilik) latekslere ait çekme testi değerleri

Ek-2 Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil Ek-2.1. Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslere ait DSC eğrileri

Ek-2 (devam) Su bazlı hibrit (melas akrilik) latekslerin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil Ek-2.2. Su bazlı hibrit (melas akrilik) lateks filmlerin çekme testi

YAYIN/ESERLER

- Synthesis and Applications of TOFA Based Alkyd/Styrene Acrylic Waterborne Hybrid Polymers, Uluslararası Katılımlı VIII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 2022, sözlü bildiri
- Synthesis and Applications of Hemp Oil Based Alkyd/Styrene Acrylic Waterborne Hybrid Polymers, Uluslararası Katılımlı VIII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 2022, sözlü bildiri
- Investigation of The Effect of Methacrylic Acid on Waterborne Acrylic Clay-Magnetic Nanocomposite Polymers, Uluslararası Katılımlı VIII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 2022, poster
- Waterborne hybrid (alkyd/styrene acrylic) emulsion polymers and exterior paint applications, Journal of Coatings Technology and Research, 2023

Nurullah KARTALOĞLU

Doktora Tezi

YOZGAT 2023



**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**