İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYALARA VE KAPLAMALARA NANO METAL OKSİT KATKISININ FİZİKSEL, ANTİKOROZİF VE ANTİBAKTERİYEL ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ezgi KIZILKONCA DURAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

AĞUSTOS 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYALARA VE KAPLAMALARA NANO METAL OKSİT KATKISININ FİZİKSEL, ANTİKOROZİF VE ANTİBAKTERİYEL ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ezgi KIZILKONCA DURAN
(509122015)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma Bedia BERKER

AĞUSTOS 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509122015 numaralı Doktora Öğrencisi Ezgi KIZILKONCA DURAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Boyalara ve Kaplamalara Nano Metal Oksit Katkısının Fiziksel, Antikorozif ve Antibakteriyel Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Fatma Bedia BERKER** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Hatice Hüceste GİZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Keriman GÜNAYDIN İstanbul Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Nevin ÖZTEKİN İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Dr. Öğr. Üyesi Hakan KAYGUSUZ Altınbaş Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 29.07.2020
Savunma Tarihi : 19.08.2020

Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Doktora eğitimimin başından sonuna, dışarıda çalışan bir öğrenci olduğum halde bana sabırla yaklaşan, bilgi ve tecrübeleri ile ufkumu açan, yol gösteren, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan hep gurur duyduğum saygıdeğer bilim insanı, kıymetli hocam Prof. Dr. F. Bedia Erim BERKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimimi sürdürebilmeme ve bu ünvanı almama vesile olan, bana her konuda imkanlar sunan, değerli yöneticim Sayın Ahmet Burhan ÖZDEMİR'e, Sabancı Üniversitesi laboratuvarlarında çalışmama imkan tanıyan Prof. Dr. Yusuf MENCELOĞLU'na ve Dr. Fevzi Çakmak CEBECİ'ye, mikrobiyoloji deneylerimde bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren Prof. Dr. Emrah TORLAK'a, mikrobiyoloji alanında tecrübe kazanmama vesile olan, Acıbadem Labvital Laboratuvarları'nın kapılarını bana karşılıksız açan Sayın Işıl Selmin ÜNSAL'a, deneylerimde destek veren, saygıdeğer büyüğüm Sayın Saniye YAYLI'ya, empedans deneylerimde yardımcı olan Araz Sheibani AGHDAM'a, Polisan'daki çalışmalarımda boya ve test bilgisini benimle paylaşan, her vazgeçtiğimde devam etmem için inanç sağlayan arkadaşım Mukaddes AYDIN'a, boya deneylerimde canı gönülden bir istekle bana yardımcı olan Enis Erçin GÜNDÜZ, Fahri TAŞDEMİRCİ, Cemil DÜZGÜNER, Ali Osman ÖZDOĞAN, Koray BAYİ, Hakan BAYRAK, Güray DEMİRGÖK, Tuncay BAYDAR, Güray ORUÇ, Güven ERENGÜL, Mesut MUTLU ve Tolga YILMAZ'a, doktora çalışmam süresince iş yerindeki görev ve sorumluluklarımı paylaşan, omuzlayan her biri ayrı kıymetli Temel Araştırmalar aileme en içten duygularımla teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi, manevi yanımda olan, bana güvenen biricik anneme ve babama, bugün olduğum kişi olmamı sağlayan, beni yetiştiren canım dedeme ve anneanneme, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Duran ve Çakmak ailelerine, iyi günümde, kötü günümde güç aldığım eşim, yol arkadaşıma doktora çalışmam boyunca bana katlandığı ve sabırla desteklediği için, kalben teşekkür ederim.

Son olarak; beni lise öğrencisi olarak karşılayan ve bugün doktor kimyager olarak uğurlayan, bir parçası olmaktan her zaman gurur duyduğum güzel okulum İstanbul Teknik Üniversitesi'ne ve tüm mensuplarına şükranlarımı sunarım.

Ağustos 2020

Ezgi KIZILKONCA DURAN
Yüksek Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xiii**
SEMBOLLER ..... **xv**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xvii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxv**
1. GİRİŞ **1**
2. BOYA VE KİTOSAN BAZLI KAPLAMA MALZEMELERİ VE NANO METAL OKSİTLER **7**
2.1 Boya Tanımı ve Türleri 7
2.2 Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 8
2.2.1 Bağlayıcılar 8
2.2.1.1 Oksidasyon ile kürlenen bağlayıcılar 8
2.2.1.2 Fiziksel kürlenen bağlayıcılar 11
2.2.1.3 Kimyasal reaksiyon ile sertleşen bağlayıcılar 13
2.2.1.4 UV kürlenen bağlayıcılar 13
2.2.2 Pigment ve Dolgu Maddeleri 14
2.2.3 Çözücüler 18
2.2.4 Katkı Maddeleri 19
2.3 Boya Üretim Prosesleri 22
2.4 Boya Uygulama Biçimleri 24
2.5 Kitosan Bazlı Kaplama Malzemeleri ve Kullanım Alanları 25
2.6 Nano Metal Oksitler ve Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinde Kullanımı 27
2.6.1 Nano Seryum Oksit 30
3. FİZİKSEL VE ANTİBAKTERİYEL ETKİLERİN İNCELENMESİ İÇİN BAŞVURULAN YÖNTEMLER **33**
3.1 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Fiziksel Özelliklerinin Tayininde Kullanılan Test Metotları 33
3.1.1 Boya kalite kontrolünde uygulanan fiziksel test metotları 33
3.1.2 Adezyon testi 35
3.1.3 Sertlik tayini 36
3.1.4 Darbe direnci tayini 36
3.1.5 Yaş ovma direnci tayini 37
3.1.6 Büzüşme ve şişme testleri 37
3.1.7 Su buharı geçirgenliği tayini 38
3.1.8 Su aktarım hızı tayini 39
3.2 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyon Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemleri 40

3.2.1 Fourier transfom infrared spektrokopi 40
3.2.2 Termogravimetrik analiz yöntemi 41
3.2.3 Dinamik mekanik analizler 42
3.2.4 Temas açısı ölçümleri 43
3.3 Hazırlanan Boya ve Kaplamaların Optik Özelliklerinin Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemleri 44
3.3.1 Boyanın kendi kendini temizleyebilme özelliğinin tayini 44
3.3.2 UV yaşlanma direncinin tayini 46
3.3.3 Optik geçirgenliğin tayini 47
3.4 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Antikorozif Özelliklerinin Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemleri 48
3.4.1 Tuz kabini testi 49
3.4.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopi 49
3.5 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Analizi 53
4. DENEYSEL KISIM 55
4.1 Nano Seryum Oksit Katkılı Alkid Reçineli Solvent Bazlı Metal Boyası Hazırlanması ve Uygulanan Analiz Yöntemleri 55
4.1.1 Boyanın hazırlanışı 55
4.1.2 Fiziksel özellikleri 56
4.1.3 Karakterizasyonu 57
4.1.4 Optik özelliklerinin tayini 58
4.1.4.1 Kendi kendini temizleyebilme özelliğinin tespiti 58
4.1.4.2 UV yaşlanma direnci 58
4.1.5 Antikorozif özellikleri 59
4.1.5.1 Tuz kabini testi 59
4.1.5.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopi 60
4.2 Nano Seryum Oksit Katkılı Akrilik Reçine Esaslı Su Bazlı Boya Hazırlanması ve Uygulanan Analiz Yöntemleri 60
4.2.1 Boyanın hazırlanışı 60
4.2.2 Fiziksel özellikleri 61
4.2.2.1 Yaş ovma direnci 62
4.2.2.2 Su buharı geçiş hızı 62
4.2.2.3 Su aktarım hızı 62
4.2.3 Karakterizasyonu 62
4.2.4 Antibakteriyel etkisinin tespiti 63
4.2.4.1 İnokülümlerin hazırlanması 63
4.2.4.2 Antibakteriyel aktivitenin tayini 63
4.3 Kitosan/HEC/PEG/CeO2 ile Nano Metal Oksit Katkılı Kompozit Kaplama Eldesi ve Uygulanan Analiz Yöntemleri 64
4.3.1 Kaplama malzemesinin hazırlanışı 64
4.3.2 Fiziksel özellikleri 64
4.3.3 Karakterizasyonu 65
4.3.4 Optik geçirgenliğinin tayini 66
4.3.5 Antibakteriyel etkisinin tespiti 66
5. SONUÇLAR 67
5.1 Nano Seryum Oksit Katkılı Alkid Reçineli Solvent Bazlı Metal Boyası 67
5.1.1 Fiziksel özellikleri 67
5.1.2 Karakterizasyonu 69
5.1.3 Optik özellikleri 71

5.1.3.1 Kendi kendini temizleyebilme özelliğinin tespiti 71
5.1.3.2 UV yaşlanma direnci 72
5.1.4 Antikorozif özellikleri 72
5.1.4.1 Tuz kabini testi 72
5.1.4.2 Elektrokimyasal empedans yöntemi 74
5.2 Nano Seryum Oksit Katkılı Akrilik Reçine Esaslı Su Bazlı Boya 77
5.2.1 Fiziksel özellikleri 77
5.2.2 Karakterizasyonu 79
5.2.3 Antibakteriyel Etkisinin Tespiti 81
5.3 Kitosan/HEC/PEG/CeO2 ile Nano Metal Oksit Katkılı Kompozit Kaplama .. 81
5.3.1 Fiziksel özellikleri 81
5.3.2 Karakterizasyonu 82
5.3.3 Optik geçirgenliğinin tayini 86
5.3.4 Antibakteriyel etkisinin tespiti 87
5.4 Tartışma ve Yorum 88
KAYNAKLAR 95
ÖZGEÇMİŞ 109

KISALTMALAR

NACE : Ulusal Korozyon Mühendisleri Birliği
LCA : Yaşam Döngüsü Değerlendirmeleri
REACH : Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması
UV : Ultraviyole
PCL : Polikaprolakton
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
HEC : Hidroksiletil selüloz
PEG : Polietilen Glikol
TMP : Trimetilol Propan
VOC : Uçucu Organik Bileşikler
%PVC : % Pigment Hacim Konsantrasyonu
LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen
MBT : 2-merkaptobenzotizol
ITO : İndium Tin Oksitin
CNT : Karbon Nano Tüp
PANI : Poli Anilin
E. Coli : Escherichia coli
S. Aureus : Staphylococcus aureus
ASTM : American Society for Testing and Materials
ISO : International Organization for Standardization
DIN : German Institute for Standardization
KU : Krebs birimi
PVC : Polivinil Klorür
PE : Poli Etilen
IR : İnfrared
FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared
KBr : Potasyum Bromür
ATR : Attenuated Total Reflectance
TGA : Termogravimetrik Analiz TGA
DMA : Dinamik Mekanik Analiz

UV-Vis : UV-görünür

HALS : Hindered Amine Light Stabilizers

WI : Beyazlık İndeksi

YI : Sarılık İndeksi

PP : Polipropilen

CFU : Colony Forming Unit

PCA : Plate Count Agar

CPE : Sabit Faz Elementi

SEMBOLLER

ΔE **:** Renk farkı
ρ **:** Atmosfer basıncı
w **:** Metrekare başına saatin karekökü başına kilogram cinsinden su geçirgenliği
E” **:** Kayıp modülü
E’ **:** Depolama modülü
tanδ **:** Kayıp faktörü
ω **:** Frekans
Φ **:** Değişen faz
T_g **:** Camsı geçiş sıcaklığını

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Alkid reçinelerin sentezinde kullanılan hammaddeler**……9**
Çizelge 2.2 : Akrilik reçine sentezinde kullanılan monomerler**……..…12**
Çizelge 2.3: Literatürde yer alan anti-fouling ve anti bakteriyel kitosan bazlı boya ve kaplamalara örnekler**……...26**
Çizelge 4.1 : Alkid reçineli solvent bazlı boya formülleri**…….55**
Çizelge 4.2 : Akrilik reçineli su bazlı boya formülleri**……...61**
Çizelge 5.1 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının fiziksel test sonuçları**……68**
Çizelge 5.2 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının mekanik test sonuçları**……..69**
Çizelge 5.3 : Alkid reçinelere özgü fonksiyonel gruplar ve dalgasayıları**…….69**
Çizelge 5.4 : Minimum ΔE ile boyaların kendi kendini temizleyebilme özelliklerinin gösterilmesi**……..71**
Çizelge 5.5 : Boyaların UV yaşlandırma test sonuçları**……72**
Çizelge 5.6 : Tuz kabini testi sonrası boya numunelerinin antikorozif özelliklerinin ISO 4628'e göre derecelendirilmesi**……74**
Çizelge 5.7 : Eşdeğer devre modelleriyle uyumlu devre elemanları ve büyüklükleri**……76**
Çizelge 5.8 : Akrilik reçineli su bazlı boyaların fiziksel test sonuçları**……..78**
Çizelge 5.9: Nano seryum oksit katkılı akrilik reçine esaslı su bazlı boyalara gerçekleştirilen performans testlerinin sonuçları**……78**
Çizelge 5.10: Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO2 kaplamaların fiziksel test sonuçları**……...82**
Çizelge 5.11: Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO2 kaplama filmlerinin IR aktif fonksiyonel grupları**……83**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Oksidasyon ile kürlenen bağlayıcıların kuruması……..**9**
Şekil 2.2 : Yağ asidi metoduyla alkid sentezi…….....**10**
Şekil 2.3 : Fiziksel kürlenen bağlayıcıların kuruması……...**11**
Şekil 2.4 : UV enerjisi ile serbest radikallerin oluşumu ve katılma polimerizasyonu gerçekleşmesi……**14**
Şekil 2.5 : **%**PVC ile parlaklık ve nem dayanımı arasındaki ilişki ……**15**
Şekil 2.6 : Bariyer etki ile korozyon koruması……**18**
Şekil 2.7 : Dispersiyon prosesinde sıralama……**23**
Şekil 2.8 : Optimum dispersiyon geometrisi (kazan doluluğu, bıçak çapı, bıçağın tabana uzaklığı)……..**23**
Şekil 3.1 : Çapraz kesme bant testi uygulaması……**35**
Şekil 3.2 : Adezyon test sonuçlarının değerlendirme tablosu…….....**36**
Şekil 3.3 : Uygulanan gerilime karşılık yer değişimini ölçen dinamik mekanik analizör……...**42**
Şekil 3.4 : Malzemelerin reolojik davranışları……..**43**
Şekil 3.5 : Durağan damla ve asılı damla tekniği ile temas açısının ölçümü…….**44**
Şekil 3.6 : Seryum oksitin UV ışın varlığında fotokatalitik reaksiyonları……**45**
Şekil 3.7 : Uzun yağlı alkid reçinelerinin fotodegredasyon prosesi……..**46**
Şekil 3.8 : Işığın malzeme ile etkileşimleri……...**48**
Şekil 3.9 : Elektrokimyasal empedans spektroskopide uygulana potansiyel karşılık sinüzoidal eğri elde edilmesi……**50**
Şekil 3.10 : Boyalara ait tipik eş değer devrelerin gösterimi……..**52**
Şekil 3.11 : Nyquist eğrisi……...**52**
Şekil 4.1 : Boyaların hazırlanışında kullanılan a) yüksek devirli karıştırıcı b) basketmill……...**56**
Şekil 4.2 : DIN EN ISO 1522'ye uyumlu sertlik tayin cihazı……...**57**
Şekil 4.3 : Tuz kabini cihazı……..**60**
Şekil 5.1 : Adezyon (çapraz kesme bant testi) sonuçları……..**68**
Şekil 5.2 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının FTIR test sonuçları……**69**
Şekil 5.3 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının TGA test sonuçları……**70**
Şekil 5.4 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının temas açıları……...**71**
Şekil 5.5 : Tuz kabini testinden çıkartılan boyalı plakalara ait görseller……..**73**
Şekil 5.6 : EIS yöntemi ile numunelere ait Bode faz ve Bode magnitude eğrileri……**75**
Şekil 5.7 : Bode grafikleri ile uyumlu eşdeğer devre modelleri……...**75**
Şekil 5.8 : Boya numunelerine ait Nyquist eğrileri……...**77**

Şekil 5.9 **:** Nano seryum oksit katkılı akrilik reçine esaslı su bazlı boyaların camsı geçiş sıcaklıkları**…….80**
Şekil 5.10 **:** Nano seryum oksit katkılı akrilik reçine esaslı su bazlı boyaların antibakteriyel test sonuçları**……81**
Şekil 5.11 **:** Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO2 kaplama filmlerine ait FTIR spektrumları**……...83**
Şekil 5.12 **:** Kaplama filmlerinin termal gravimetrik analiz grafikleri a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2**……...84**
Şekil 5.13 **:** Kaplama filmlerinin sıcaklığa karşılık depolama modülüslerindeki değişim grafiği a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2**……84**
Şekil 5.14 **:** Kaplama filmlerinin sıcaklığa karşılık kayıp modülüslerindeki değişim grafiği grafiği a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO2.**……85**
Şekil 5.15 **:** Kaplama filmlerinin sıcaklığa karşılık tanδ eğrilerinin seyri grafiği a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2**…….85**
Şekil 5.16 **:** Kaplama filmlerinin gerginlik-stres grafikleri a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2**……..86**
Şekil 5.17 **:** Kaplama filmlerinin ışık geçirgenlikleri a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/**……..……87**
Şekil 5.18 **:** Kaplama filmlerinin antibakteriyel davranışları**……..87**

BOYALARA VE KAPLAMALARA NANO METAL OKSİT KATKISININ FİZİKSEL, ANTİKOROZİF VE ANTİBAKTERİYEL ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Boyalar ve kaplamalar dekoratif ve/veya koruyucu amaçlarla çeşitli yüzeylere, farklı şekillerde uygulanan ve uygulandığı yüzeyde sert ve ince bir film tabakası bırakan kimyasal maddelerdir. Boya endüstrisi yeni malzeme kullanımına oldukça açık, formülasyonların hızla değişebildiği, devamlı olarak gelişen, sürekli yeni ürünün hayat geçirildiği bir sektördür. Boya üretiminde bağlayıcılar, pigment ve dolgu maddeleri, çözücüler ve katkı maddeleri kullanılan temel hammedeler olup doğaldan sentetiğe pek çok farklı tipte olabilirler. Korozyon, UV (Ultra Viyole) yaşlanma ve iklimsel etmenler, mikrobiyolojik üremeler boyanın ve korumakta olduğu yüzeylerin raf ömrünü tüketen etmenlerdir. Boya üreticileri antikorozif boya eldesi için metal oksitler, pigmentler ve çeşitli katkı maddeleri kullanmaktadırlar. Bununla birlikte korozyon inhibasyonu yüksek, optimum salınım oranına sahip, çevre dostu pigmentlerin kullanımı araştırmacıların ilgi odağındadır. Korozyonun metalik yüzeyde yarattığı olumsuz etkilere benzer şekilde mikroorganizmaların da yapı malzemeleri üzerinde ciddi derecede bozundurcu etkileri olduğu bilinmektedir. Gerek inşaat boyaları gerekse deniz boyalarında biyosidal kısıtlamalar boya üreticilerini çevreye ve insan sağlığına daha az zararlı alternatif çözüm önerileri bulmaya itmektedir. Aynı zamanda UV yaşlanmanın önüne geçebilecek boya ve kaplamaların eldesinin, insan sağlığı ve ekonominin üzerindeki etkisi yüksektir. Boya sektöründe gümüş, bakır ve çinko oksit, fotokatalitik etkisi de olduğu bilinen, boyalara yüksek kapatıcılık sağlayan nano titanyumdioksit ve mekanik dayanımı arttıran nano silisyumdioksit gibi nano metal oksitlerin mikrobiyal, fiziksel ve kimyasal bozunmalara karşı kullanımları oldukça yaygındır. Nano metal oksit parçacıklar antibakteriyel özellikleri ve memeli canlılara minimum negatif etkileri ile gıda ambalajından, biyosensörlere, medikal biyodokulardan, farklı tipte boya ve kaplama malzemelerine varana dek birçok alanda kullanıma sahiptirler. Seryum oksit, Ce^{+3} ve Ce^{+4} oksidasyon basamakları arasında hızlı ve kolay geçiş özelliğiyle birlikte, fizikten kimyaya, biyolojiden malzeme bilimine pek çok alanda araştırmalara katalist, parlatıcı ajan, atioksidan ve UV absorber olarak konu olan bir metal oksittir. Nano seryum oksidin antibakteriyel ve fotokatalitik özellikleri üzerindeki son çalışmaların sonuçları, boyaların özelliklerini iyileştirici potansiyel ilave maddesi olacağı fikrini vermektedir.

Çalışmada nano ve mikro partiküllü seryum oksitin boya formüllerine ilavesiyle, boyalarda yarattıkları çeşitli fiziksel, kimyasal ve antibakteriyel etkiler incelenmiştir. Bunun yanı sıra hazırlanan boyaların ticarileştirilebilmesinde önemli olabilecek viskozite, parlaklık, kapatıcılık, kuruma, öğütme gibi kalite kontrol parametreleri de gerçekleştirilmiştir.

İlk önce, 5 mikron ve 25 nm olarak farklı iki tipte seryum oksitin, alkid reçineli boyalara dispersiyonu ile seryum oksitin solvent bazlı metal boyalara etkisi incelenmiştir. Bunun için blank boya (antikorozif ajan içermeyen), ticari antikorozif pigment içeren referans boya (RP), %3 mikro seryum oksit içeren boya (CER1), %3 nano seryum oksit içeren boya (CER2) ve %1 nano seryum oksit içeren boya (CER3)

önce yüksek devirli dispersiyon sonrasında basketmil tekniğiyle hazırlanmıştır. Seryum oksit içeren boyaların öğütme, viskozite, yoğunluk, kuruma gibi kalite parametrelerinin referans boyaya yakın olduğu, kapatıcılık ve parlaklık değerlerinin ise CER1, CER2 ve CER3 için daha yüksek bulunmuştur. Nano ve mikro seryum oksit içeren boyaların referans boyaya göre sarılık değerleri daha yüksek, beyazlık değerleri ise daha düşük çıkmıştır. Hazırlanan boyaların metal yüzeye tutunma kuvvetleri incelenmiş, nano seryumoksitin boyaların adezyon kuvvetini arttırdığı buna karşın mikro seryum oksitin adezyon kuvvetini düşürdüğü görülüştür. Nano ve mikro seryum içeren boyaların sertlikleri ve darbe dirençleri referans boyaya göre yüksek bulunmuştur. Alkid reçineli boyaların termogravimetrik analiz yöntemiyle sıcaklık dayanımları incelenmiş tüm boya tipleri için termal dayanımların 245^{o}C üzerinde olduğu görülmüştür. Boyaların fotokatalitik ve antikorozif özelliklerini incelemeden önce temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve 78,7 ile 83,1 arasında değişen temas açısı değerleriyle tüm hazırlanan boyaların hidrofilik özellikte olduğu görülmüştür. Seryum oksitin fotokatalitik etkisi ile kendi kendini temizleyebilme özelliği testlerinde metilen mavisi kirlilik etmeni olarak kullanılmış, uygulama sonrası metilen mavisi ile rengi maviye dönen boyaların, UV ışık altında maviliklerinin kaybolması izlenmiştir. UV ışık altında geçen süre sonundaki renk değerleri, metilen mavisi ile kirletilmeden önceki başlandıç renk değerleri ile L,a,b cinsinden karşılaştırılmış, renk farklılıkları (ΔE) RP, CER1, CER2 VE CER3 için sırasıyla 5,47, 3,88, 0,80 ve 2,51 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca göre nano ve mikro seryum oksit içeren boyaların kirlilikleri UV ışık ile degredasyona uğrattığı ispatlanmıştır. UV yaşlanmaya karşı dirençse, boyaların UV kabin içerisinde 280-315 nm dalgaboyundaki UV-B ışına maruziyetleri sonrasında, sararmaya gösterdikleri direnç olarak, başlangıç renklerine oranla renk farkları cinsinden DE olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre referans boya 9,25 gibi çok yüksek bir renk farkı verirken, CER1 3,40, CER2 2,66, CER3 ise 2,93 şeklinde daha düşük renk farkı göstermişlerdir. Bu sonuçlara göre mikro ve nano seryum oksitin alkid reçineli boyaların düşük sararma dirençlerini önemli ölçüde iyileştirdiğini söylemek mümkündür. Antikorozyon testleri hem tuz kabini yöntemi ile hem de boya ve kaplamaların elektrokimyasal özelliklerinin tespitinde sıklıkla başvurulan bir yöntem olan elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Tuz kabini testinde, tuzlu su buharına maruz kalan boyalı metal plakaların, 672 saat sonunda kabinden çıkartılarak korozyon dereceleri gözlenmiştir. Blank boya ve referans boyada şiddetli korozyon gözlenirken, mikro seryum oksit içeren CER1'de orta seviye korozyon gözlenmiştir. Nano seryum oksit içeren CER2 ve CER3'te ise korozyon belirtisi olarak herhangi bir adezyon kaybı, kabarcıklanma, soyulma veya çatlamak görülmemiştir. Bu sonuçlara göre %1 oranında nano seryum oksitin bile etkili antikorozif davranış sergilediği görülmüştür. Bu nedenle EIS testleri yalnızca referans boya (RP), %3 mikro seryum içeren boya (CER1) ve %1 nano seryum içeren boya (CER3) ile gerçekleştirilmiştir. EIS yönteminde Bode diyagramları ve Nyquist eğrileri, RP ve CER1 için çift zaman sabitli diyagramlar vererek metal yüzeyi ve boya katmanı arasında korozyonun başladığını gösterirken, CER3 için tek zaman sabitli diyagramlar korozif yüklerin boyayı aşarak metal yüzeyine ulaşamadığını ispatlamaktadır. Bode diyagramları ve Nyquist eğrilerinden elde edilen eş değer devreler ve sayısal veriler de sonuçları destekler nitelikte olmuştur.

Çalışmanın ikinci basamağında seryum oksitin su bazlı dekoratif inşaat boyası olarak kullanımında antibakteriyel etkisini incelemek için seryum oksit içermeyen (SB0), %5 mikro seryum oksit içeren (SB1) ve %1 nano seryum oksit içeren (SB2) 3 tip boya hazırlanmıştır. İç ve dış cephe duvar boyalarına uygulanan sınıflandırma testlerinden

olan yaş ovma direnci, su buharı aktarım hızı, su aktarım hızı testleri gerçekleştirilmiştir. Silinebilirlik özelliğini gösteren yaş ovma direnci testi sonuçlarına göre her üç boya da silinebilir özellikte çıkmıştır ancak silinme sonucu kuru film kalınlığındaki kayıp SB0, SB1 VE SB2 için sırasıyla 4,29, 3,19, 2,91 şeklinde çıkmıştır. Bu sonuçlar nano ve mikro seryum oksit disperse edilmiş boyaların silinebilirliğinin arttığının göstergesidir. Su bazlı dekoratif boyalarda su aktarımının düşük, su buharı aktarımının ise yüksek olması olumlu performans göstergeliridir. Gerçekleştirilen testlerde su buharı aktarım hızı SB2>SB1>SB0 iken su aktarım hızı SB0>SB2>SB1 şeklinde sonuç vererek nano seryum oksit ilavesinin performans testlerini olumlu etkilediği görülmüştür. Boyaların camsı geçiş sıcaklıklarının uygulama sıcaklığına yakın olması istenen bir durumdur. Hazırlanmış olan boyaların camsı geçiş sıcaklıkları dinamik mekanik analiz (DMA) cihazıyla SB0, SB1 ve SB2 için sırasıyla 13,10, 11,96 ve 14,8 ^{o}C olarak bulunmuştur. Dekoratif amaçlı boyaların genellikle oda koşullarında uygulandıkları düşünüldüğünde bu sonuçlar uygun gözükmektedir. Boyaların antibakteriyel davranışları *Escherichia coli (E.coli)* ve *Staphylococcus aureus (S. aureus)* bakterilerine karşı incelenmiş, 12 saat süresince boya yüzeyinde inkübe edilen bakteri kolonilerinin sayılarındaki zamanla azalış antibakteriyel aktivite olarak log CFU/g numune cinsinden hesaplanmıştır. E. coli bakterisine karşılık antibakteriyel aktivite %5 mikro seryum ilavesiyle yaklaşık 4,5 kat artarken, %1 nano seryum ilavesiyle yaklaşık 7 kat artmıştır. Benzer şekilde S. aureus bakterisine karşılık antibakteriyel aktivite %5 mikro seryum ilavesiyle yaklaşık 5 kat artarken, %1 nano seryum ilavesiyle yaklaşık 7 kat artmıştır.

Nişasta, selüloz ve kitosan gibi bitkisel ve hayvansal kökenli polisakkarit, protein ve yağ türevleri, polimer kaplamaların eldesinde, petrol bazlı polimerlere karşılık çevre dostu, biyobozunur alternatifler olmuşlardır. Kitosan güçlü film oluşturma özelliği, metalik yüzeylere yüksek adezyon kuvveti, kendini onarabilme kabiliyeti ve antibakteriyelliği ile özellikle ambalaj malzemeleri, filtrasyon, doku kaplamaları gibi farklı pek çok uygulamaya sahiptir. Boyalarda ise özellike antikorozyon, antifouling ve kendi kendini onarma etkisi için kullanılma fırsatı sunmaktadır. Bununla birlikte nanometal oksitlerin, kitosan gibi polimer filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirdikleri birçok çalışma mevcuttur.

Bu doktora çalışmasının üçüncü basamağında kitosan ile nano seryum oksit içeren ve içermeyen iki farklı kaplama malzemesi hazırlanmıştır. Kaplamaların daha elastik olması için asetik asit içerisinde hazırlanmış kitosan çözeltilere hidroksil etil selüloz (HEC) ve polietilen glikol (PEG) ilave edilmiştir. Çözeltilerden biri dökme yöntemiyle doğrudan film haline getirilmiş (Chi/PEG/HEC) diğerine ise %0,4 oranında nano seryum oksit ilave edildikten sonra filme dönüştürülmüştür (Chi/PEG/HEC/CeO_2). Nano seryum oksit ilave edilmiş filmlerin daha kalın ve yeşil-sarı renkte olduğu, nano seryum oksit ilave edilmemiş filmlerin ise kalınlıklarının daha düşük, renklerinin ise mavi-kırmızı yönde olduğu görülmüştür. Filmlerin hidral dayanımlarını test etmek için gerçekleştirilen testlerde nano seryum oksit katkısının şişme ve büzüşme oranlarını düşürdüğü gözlenmiştir. Kaplama malzemelerinin su buharı aktarım seviyelerinin uygulamalara bağlı olarak optimum seviyede olması beklenmektedir. Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 için su buharı aktarım test sonuçları sırasıyla 2823,4±388,0 g/d.m^2 ve 1685,4±259,5 g/d.m^2 olarak bulunmuştur. Su buharı aktarım hızına benzer şekilde nano seryum oksit ilavesinin filmin UV ışınların geçişini de düşürdüğü görülmüştür. Filmlerin transparanlıkları 600 nm dalga boyundaki % transmitanslarından sonuçlar, Chi/PEG/HEC için 53,069, Chi/PEG/HEC/CeO_2 içinse 1,877 olarak bulunmuştur. TGA (termal gravimetrik analiz) yöntemiyle elde edilen

termal dayanım test sonuçlarına göre nano seryum oksitin kaplamanın degredasyon sıcaklığını 180,24ºC'den 199,84ºC'ye arttırdığı görülmüştür. Hazırlanan film numunelerinin depolama modülü (E'), kayıp modül (E") ve tanδ(E"/ E') eğrileri çıkartılarak mekanik davranışları incelenmiş, düşük ve yüksek sıcaklıklarda düşük depolama ve kayıp modülü ile nano seryum oksit içeren kaplamanın elastikiyet kazandığı, nano seryum oksitin sıcaklık değişimlerine karşılık mekanik direnci arttırdığı görülmüştür. Strain-stres testinde Chi/PEG/HEC/CeO_2 daha esnek davranış ile % 5.34 gerilmede koparken, Chi/PEG/HEC daha kırılgan davranış ile % 2.63 gerilmede kopmuştur. Antibakteriyel aktivite test sonuçlarına göre 12 saat süresince kaplama yüzeyinde inkübe edilen *E.coli* bakteri kolonilerinin sayılarında Chi/PEG/HEC için %13,55 azalma görülürken, Chi/PEG/HEC/CeO_2 için %25,67 azalma görülmüştür. *S. aureus* bakteri kolonilerinin sayılarında ise Chi/PEG/HEC için %16,44 azalma görülürken, Chi/PEG/HEC/CeO_2 için %25,67 azalma görülmüştür.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde marko ve nano seryum oksit kullanımının boyalara korozyon, UV yaşlanma ve bakteriyel üremeye karşılık direnç kazandırdığı, organik kirleticilere karşılık fotokatilik degredasyonla kendi kendini temizleyebilme özelliği gösterdikleri ispatlanmıştır. Özellikle nano seryum oksitin düşük oranlarda bile etkili olmasıyla, boya ve kaplamalar için maliyet düşürücü, elde edilebilirliği kolay, çevreci ve sürdürülebilir bir hammadde alternatifi olduğu ortaya konulmuştur. Gerçekleştirilen fiziksel, mekanik ve yüzey testleri bu savı destekler niteliktedir. Ayrıca su bazlı boyalara seryum oksit ilavesiyle antibakteriyel direnç kazandırılması literatüre ilk kez girmiştir.

Antibakteriyel özellik gösterdikleri bilinen kitosan filmlerin nano seryum oksit ilavesiyle antibakteriyel etkilerini arttığı ispatlanmıştır. Yapılan testler sonucunda nano seryum oksit içeren kitosan bazlı filmlerin boyadan, gıda ambalajına, doku kaplamasından membran filtrelere pek çok alanda kullanımına imkan olduğu görülmüştür. Bu kaplama malzemesi özellikle deniz ve metal kaplamaları için alternatif bir malzeme olarak önerilmektedir.

DETERMINATION OF PHYSICAL, ANTICORROSIVE AND ANTIBACTERIAL EFFECTS OF NANO METAL OXIDE ADDITIVES TO PAINTS AND COATINGS

SUMMARY

Paints and coatings are chemicals that are applied to various surfaces in different ways for decorative and/or protective purposes and leave a hard and thin film layer on the applied surface. The paint industry is a sector that is very open to new materials, where formulations can change rapidly, is constantly developing, and new products are constantly being implemented. Binders, pigments, fillers, solvents and additives are the main raw materials used in paint production and they can be in many different types from natural to synthetic. Corrosion, UV aging and climatic factors and microbiological growth are the factors that reduce the shelf lifes of the paints and the surfaces they protect. Paint manufacturers use metal oxides, pigments and various additives to gain anticorrosive property. In addition, the use of environmentally friendly pigments with high corrosion inhibition, optimum release rate, is the focus of researchers. Similar to the negative effects of corrosion on the metallic surface, it is known that microorganisms have serious decomposing effects on building materials. Biocidal restrictions in both construction paints and marine paints give cause to paint manufacturers for finding alternative solutions that are less harmful to the environment and human health. At the same time, the effect of the paints and coatings, that can delay UV (Ultra Violet) aging, on human health and economy is high. The use of nano metal oxides such as silver, copper and zinc oxide, nano titanium dioxide and silisium dioxide which have a photocatalytic effect, provide high coverage, and resistance against microbial, physical and chemical degradation are quite common in paint industry. Besides these features nano metal oxide particles have usage in many areas from food packaging, biosensors, biomedical tissues, to different types of paint and coating materials with their antibacterial properties and minimum negative effects on mammals. Cerium oxide is a metal oxide which is used as a catalyst, brightening agent, atioxidant and UV absorber in many fields, from physics to chemistry, from biology to materials science, with the ability to transform between Ce^{+3} and Ce^{+4} oxidation steps quickly and easily. The use of cerium oxide in paints first began with the thought of being a dryer that can replace lead years ago, but its use has not developed due to the yellowness of the film. Later, many studies have highlighted that nano-cerium oxide can be used as an effective anticorrosive nano filler in paints. However, studies that demonstrate antibacterial and photocatalytic properties also give different ideas to have common use of cerium oxide in paints.

In this study, various physical, chemical and antibacterial effects were investigated by adding nano and micro cerium oxide particles to paint formulations. In addition, quality control parameters such as viscosity, gloss, hiding power, drying, grinding, which may be important in the commercialization of the prepared paints, have been worked.

Firstly, the effect of dispersing two different types of (5 micron and 25 nm) cerium oxide into solvent-based metal paints with alkyd resin was investigated. For this, blank paint (without anticorrosive agents), commercial paint with anticorrosive pigment (RP), paint with 3% microcerium oxide (CER1), paint with 3% nano-cerium oxide (CER2) and paint with 1% nano-cerium oxide (CER3) was prepared with high speed dispersion and then with basketmill technique. Quality parameters such as grinding, viscosity, density, drying of cerium oxide added paints are found close to reference paint. Hiding power and gloss alues are found higher for CER1, CER2 and CER3. Paints containing nano and micro cerium oxide had higher yellowness values and lower whiteness values than reference paint. The adhesion forces of the prepared paints to the metal surface have been investigated, and it has been observed that nano ceriumoxide increases the adhesion strength of the paints, while the microcerium oxide decreases the adhesion strength. The hardness and impact resistance of paints containing nano and microcerium were higher than the reference paint. Thermal resistance of alkyd resin paints was examined by thermogravimetric analysis method and it was observed that thermal resistance was over 245^{o}C for all paint types. Before examining the photocatalytic and anticorrosive properties of paints, contact angle measurements were carried out and it was observed that all prepared paints have hydrophilic behaviour, with contact angle values ranging from 78.7 to 83.1. In the self-cleaning property tests of cerium oxide with its photocatalytic effect, methylene blue was used as a pollution agent. The colors of the painted surfaces that turned blue with soaking into methylene blue solutions were observed to fade under UV light. The color values after UV degredation were compared with the initial color values before contamination with methylene blue in L, a, b, and DE values for RP, CER1, CER2 and CER3 were determined 5.47, 3.88, 0.80 and 2.51 respectively. Thes results proved that paints containing nano and micro cerium oxide degrade the impurities with UV light. With UV cabin test, UV resistance is investigated in terms of color differences between the initial colors and final colors of paints after UV-B radiation at 280-315 nm wavelength. According to the results, the reference paint gave a very high color difference with DE 9.25, while CER1 showed 3.4, CER2 showed 2.66 and CER3 showed 2.93 DE. It is possible to say that micro and nano cerium oxide significantly improves the yellowing resistance of alkyd resin paints. Anticorrosion tests were carried out by the salt spray method and electrochemical impedance spectroscopy, which is a frequently used method in determining the electrochemical properties of paints and coatings. In the salt cabin test, the degree of corrosion was observed by removing the painted metal panels exposed to salt mist after 672 hours. While severe corrosion was observed in blank paint and reference paint, medium level corrosion was observed in CER1 with microcerium oxide. In CER2 and CER3 with nano-cerium oxide, showed no adhesion loss, blistering, delamination or cracking were observed. According to these results, even 1% nano cerium oxide has been shown to exhibit effective anticorrosive behavior. Therefore, EIS tests were performed only with reference paint (RP), paint with 3% microcerium (CER1) and paint with 1% nano cerium (CER3). In the EIS test results, Bode-phase and Bode-magnitude diagrams and Nyquist curves with two time constant for RP and CER1, one time constant for CER3 prove that corrosive species can not reach the metal surface by exceeding the paint. Equivalent circuits and numerical data obtained from Bode diagrams and Nyquist curves also supported these results.

In the second part of the study, the effects of adding cerium oxide to water-based paints are examined. In order to examine the antibacterial effect of the use of cerium oxide

as a additive to water based decorative paint, 3 types of paints without cerium oxide (SB0), containing 5% microcerium oxide (SB1) and 1% nano-cerium oxide (SB2) were prepared. Wet scrub resistance, water vapor transfer rate, water diffusion rate tests, which are among the classification procedures applied to interior and exterior wall paints, have been carried out. According to the wet rub resistance test, which is showing the cleanability feature, all three paints were easy cleanable, but the loss of dry film thickness values were found 4.29, 3.19, 2.91 for SB0, SB1 and SB2, respectively. These results are indicative of increased cleanability of nano and micro cerium oxide dispersed paints. Low water diffusion rates and high water vapor transfer rates are positive performance indicators for water-based decorative paints. In the tests carried out, the water vapor transfer rate was SB2> SB1> SB0 while the water transfer rate was SB0> SB2> SB1, thus the addition of nano cerium oxide positively affected the performance of paints. It is desirable that the glass transition temperatures of the paints be close to the application temperature. Glass transition temperatures of the paints were found to be 13,10, 11,96 and 14,8^{o}C for SB0, SB1 and SB2, respectively by Dynamic Mechanical Analysis. Considering that decorative paints are generally applied in room conditions, these results can be acceptable. Antibacterial behaviors of paints were investigated against *E. coli* and *S. aureus* bacteria. The decrease in the number of bacterial colonies incubated on the surface of the paint for 12 hours was calculated in log CFU / g sample as antibacterial activity. In contrast to E. coli bacteria, antibacterial activity increased approximately 4.5 times with the addition of 5% microcerium, while it increased approximately 7 times with the addition of 1% nano-cerium. Similarly, antibacterial activity increased approximately 5 fold with the addition of 5% microcerium and 7 fold with the addition of 1% nano-cerium compared to S. aureus bacteria.

Polysaccharide, protein and oil derivatives from vegetable and animal origin such as starch, cellulose and chitosan have been environmentally friendly, biodegradable alternatives to petroleum-based polymers in the production of polymer coatings. Chitosan has many different applications such as packaging materials, filtration, tissue coatings with its strong film forming feature, high adhesion strength on metal surfaces, self-repair ability and antibacterial effect. In paints, it offers the opportunity to be used as additive for anticorrosion, antifouling and self-repair effect. However, there are many studies which show nanometal oxides improve the physical properties of polymer films such as chitosan.

In the third step of this study, two different chitosan based coating materials with 0.4% (w/w) nano ceria (Chi/PEG/HEC/CeO_2) and without nanoceria(Chi/PEG/HEC) were prepared. To make the coatings more elastic, HEC (hydroxyethyl cellulose) and PEG (polyethylene glycol) were added to chitosan solutions which are prepared in 1% acetic acid solutions. Solutions was directly filmed by pouring method. It has been observed that film with added nano-cerium oxide are thicker and have green-yellow color, while film without nano-cerium oxide have a lower thickness and blue-red color directions direction. To determine the hydral resistance of films, swelling ratios and shrinkages was calculated. It has been observed that the nano-cerium oxide additive reduces the swelling and shrinkage rates. The water vapor transmission levels of the coating materials are expected to be at the optimum level depending on the applications. Water vapor transmission test results for Chi/PEG/HEC and Chi/PEG/HEC/CeO_2 were found as 2823,4±388,0 g/d.m^2 and 1685,4±259,5 g/d.m^2 respectively. Similar to the water vapor transfer rate, the addition of nano-cerium oxide has also been shown to reduce

the transfer of UV light of the film. The transparencies of the films were found 53.069 for Chi/PEG/HEC and 1.877 for Chi/PEG/HEC/CeO_2 by % transmittance at 600 nm wavelength. According to the thermal resistance test results obtained by TGA (thermal gravimetric analysis) method, it was observed that nano cerium oxide increased the degredation temperature of the coating from 180,24^oC to 199,84^oC. By monitoring the storage modulus (E '), loss modulus (E") and tanδ (E"/ E') curves of the prepared film samples, mechanical behaviors were examined, and it was seen that the coating containing nano-cerium oxide at low and high temperatures gained elasticity. Cerium oxide has been shown to increase mechanical resistance in during the temperature changes. In strain-stress tests, Chi/PEG/HEC ruptured at a strain of 2.63% with more fragile behavior while Chi/PEG/HEC/CeO_2 ruptured at a strain of 5.34% with more flexible behavior. According to the antibacterial activity test results, the number of *E. coli* bacterial colonies incubated on the coating surface for 12 hours decreased about 13.55% ratios for Chi/PEG/HEC and 25.67% ratios for Chi/PEG/HEC/CeO_2. The number of *S. aureus* bacterial colonies decreased about 16.44% ratios for Chi/PEG/HEC and 25.67% for Chi/PEG/HEC/CeO_2.

When all the results are evaluated, it has been proved that the use of macro and nano cerium oxide gives paints resistance against corrosion, UV aging and bacterial growth, and they show self-cleaning properties with photocatalitic degredation against organic pollutants. It has been demonstrated that nano cerium oxide is a cost-effective, easy-to-obtain, environmentally friendly and sustainable raw material alternative for paints and coatings, with its effectiveness even at low amounts of weight. The physical, mechanical and surface tests which were carried out support this argument. Nevertheless, it is the first time in the literature, the antibacterial resistance has obtained by adding cerium oxide to water-based paints. It has been proved that chitosan films, which are known to have antibacterial properties, become more efficient to bacterias with the addition of nano cerium oxide. As a result of the tests, it has been observed that chitosan-based films containing nano cerium oxide can be used in many areas such as paint, food packaging, tissue coating and membrane filters. This coating material is recommended as an alternative material especially for marine and metal coatings.

1. GİRİŞ

Boya ve kaplamaların estetik, koruma ve çeşitli fonksiyonel amaçlarla kullanılmasının tarihi 30.000 yıl öncesine, insanın mağarada yaşadığı çağlara dayanmaktadır. Endüstriyel anlamda üretimleri ise 18. yüzyılda sanayi devrimi ile ivme kazanmıştır. Üretilen her ürünün kullanım ömrünün artması ve güzel görünüş kazandırılması amacı boya ve kaplama endüstrisinin de gelişmesine sebep olmuştur. Yıllar içerisinde maliyet ucuzlatmak, hammaddeyi kolay tedarik edebilmek, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan boya talebinin karşılanması ve çeşitli estetik, inovatif edinimler için hammadde ve üretim prosesleri bazında birçok çalışma gerçekleştirilmiş ve boya sektörü bugün olduğu noktaya gelmiştir. Global boya ve kaplama pazarının ortalama yıllık %5,75 büyüme hızıyla 2021 sonunda 178,8 milyar dolar olması beklenmektedir [1].

Dünya üzerinde korozyonu önlemek için antikorozif boya harcamaları ülkelerin gayri safi milli hasılasının ortalama olarak %4'ünü oluşturmaktadır. [2] Ulusal Korozyon Mühendisleri Birliği'nin (NACE) 2016 yılı beyanına göre dünya üzerinde korozyonun uğrattığı zarar yıllık 2,5 trilyon $ civarındadır. Bu rakam 2013 yılı global gayri safi milli hasılanın %3,4'ü demektir [3]. Boya üreticileri antikorozif boya eldesi için metal oksitler, pigmentler ve çeşitli katkı maddeleri kullanmaktadırlar [4]. Bununla birlikte korozyon inhibasyonu yüksek, suda çözünürlüğü düşük, ve optimum salınım oranına sahip çevre dostu pigmentlerin kullanımı araştırmacıların ve boya endüstrisinin ilgi odağındadır. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan Cr(VI)'nın çevre ve insan sağlığına zararlı oluşu boya formüllerinde kullanımını engellemiş ve araştırmacıları polianilin gibi iletken polimerler veya toprak elementleri gibi daha çevreye duyarlı alternatiflerin arayışına sokmuştur [5].

Korozyonun metalik yüzeyde yarattığı olumsuz etkilere benzer şekilde algler, bakteriler, mantarlar, küf vb. mikroorganizmaların da yapı malzemeleri üzerinde ciddi derecede bozundurcu etkileri olduğu bilinmektedir [6,7]. Akrilik reçinelerle hazırlanan su bazlı iç ve dış cephe boyalar kalınlaştırıcı olarak kullanılan selüloz türevli hammaddeler nedeniyle mikroorganizmaların hedefi konumundadırlar. Bu canlılar

boyayı karbon kaynağı olarak tüketirler ve boyada kirlilik, renk değişimi, tebeşirlenme ve adezyon kaybı sonuçlar doğururlar [8]. Özellikle enfeksiyon kaynakları nedeniyle ölüm oranının yüksek olduğu hastanelerde ve kreş, okul gibi salgın hastalıkların hızlıca yayıldığı kamu alanlarında boyaların güçlü antibakteriyel özelliklere sahip olması beklenmektedir [9].

Su bazlı boyalar mikrobiyal ataklara karşı biyosit denilen kimyasal malzemelerle korunmaktadır. Biyositlerin yalnızca etkisi değil, uzun süre bu etkiyi korumaları da önemlidir. Bu nedenle yakın gelecekte daha uzun ömürlü nanometal oksitlerin, hızlı biyobozunur biyositlerin yerini alması beklenmektedir. Öte yandan Avrupa'da Biyosidal Ürün Yönetmeliği 98/8/EC biyosidal ürünlerin çevreye olan etkisi için risk analizleri yapılmakta, uzun sürelerdeki etkilerinin doğru şekilde anlaşılması için yaşam döngüsü değerlendirmeleri (LCA-life cycle assesment) yürütülmekte ve bu çalışmaların sonucu olarak biyosit kullanımlarına bazı kısıtlamalar getirilmektedir [10,11].

Su altındaki canlılar ve mikroorganizmalar gemi karinaları, su boruları, atık su deşarj boruları, balıkçılıkta kullanılan ağlar gibi yapıların yüzeyinde birikerek istenmeyen kirletici tabaka oluştururlar [12]. Bu birikimin önüne geçmek için yüzey iticiliği yüksek boyalar veya farklı tipte biyosit içeren (zehirli) boyalar kullanılır. Bu grup boyalar anti-fouling boyalar olarak isimlendirilir. Mevcut anti-fouling boyalarda koruyucu olarak kullanılmakta olan bakır oksit gibi toksit kimyasalların yakın gelecekte Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması (REACH-Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) kriterleri göz önüne alınarak pek çok ülkede yasaklanması beklenmektedir [13]. Gerek inşaat boyaları gerekse deniz boyalarında biyosidal kısıtlamalar boya üreticilerini çevreye ve insan sağlığına daha az zararlı alternatif çözüm önerileri bulmaya itmektedir [10].

Ultraviyole (UV) radyasyon, yeryüzüne erişen güneş enerjisinin bir parçasıdır ve güneş radyasyonunun %5'ini oluşturur. Bu aralığın %95-98'i UVA (320-400 nm), %2-5'i UVB (280-320 nm) dir. UVC (<280nm) ise yeryüzüne ulaşmadan stratosferik ozon tabakasında emilir. Normalin üstü seviyede UV radyasyona maruz kalmanın yaşlanma, cilt hücrelerine zarar verme, bağışıklığı düşürme ve kanser gibi insan sağlığı üzerine pek çok olumsuz etkisi bilinmektedir [14]. UV radyasyon yalnızca canlılarda değil, pek çok materyal üzerinde de yaşlanma etkisi yaratmaktadır. Boyaların raf ömrünün de UV etkisiyle düştüğü, renklerin solduğu veya sarardığı bilinmektedir. Bu

nedenle UV yaşlanmanın önüne geçebilecek canlıların ve malzemelerin ömrünü uzatacak, boya ve kaplamaların eldesinin, insan sağlığı ve ekonominin üzerindeki etkisi yüksektir.

Boya sektöründe gümüş, bakır ve çinkonun nano metal oksitleri, fotokatalitik etkisi de olduğu bilinen nano titanyumdioksit ve nano silikodioksit gibi nano meteryallerin mikrobiyal, fiziksel ve kimyasal bozunmalara karşı kullanımları ve akademik çalışmalar oldukça yaygındır.

Nano metal oksit parçacıklar antibakteriyel özellikleri ve memeli canlılara minimum negatif etkileri ile gıda ambalajından, biyosensörlere, medikal biyodokulardan, farklı tipte boya ve kaplama malzemelerine varana dek birçok alanda kullanıma sahiptirler [15].

Yeni trend biyositler organoklorat ve organometalik bileşiklerin çevre için daha az zararlı olanları ile yer değiştirmesine dayanmaktadır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada Ag, Cu ve Zn nano metaloksitlerinin zon-inhibasyon metodu ile Chaetomium globosum ve Alternaria alternata mantarlarına karşı etkili olduğu görülmüştür [8]. Nadir toprak elementlerinin memeli hücrelerinin zarına nüfuz etmelerinin daha kısıtlı ve yan etkilerinin ise seyrek olduğu bilinmektedir [16].

Nanometal oksitlerin bugünkü yararlarına ilave olarak, ilerki yıllarda boya üreticilerine, enerji üreten dış cephe boyaları veya havayı temizleyen yol çizgi boyaları gibi inovatif fikirler sunabileceği açıktır [17].

Seryum oksit gibi nadir toprak elementlerinin tuzları korozyon mekanizmalarında katodik inhibasyon ile koruma sağlamaktadırlar [18]. Seryum oksidin polianilin ve karbon nanotüp gibi farklı malzemelerle kompozit halinde getirilerek korozyon önleyici ajan olarak boyalarda yer aldığı çalışmalara rastlanmıştır [5,19]. Seryum oksitin aynı zamanda deniz boyalarında da koruyucu ajan olarak bakır oksitin yerini alabilecek potansiyele sahip olduğu ileri sürülmüştür. Bir lantanit elementi olarak ton başına 1000 $'lık maliyeti, bakırın ton başın 500$ dolar olan maliyetinden çok yüksek değildir. Üstelik daha düşük oranlarda seryum oksitin yeterli gelecek olmasından dolayı toplam maliyetin çok etkilenmeyeceği düşünülmektedir [13].

Boyalar dışında, nano seryum oksitin, elektronik uygulamalar için PVA filmler ve antibakteriyel yara bezi olarak polikaprolakton (PCL)-jelatin filmler gibi farklı kompozit kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanıldığı bilinmektedir [20,21].

Bitkisel ve hayvansal kökenli polisakkarit, protein ve yağ türevleri, polimer kaplamaların eldesinde, petrol bazlı polimerlere karşılık çevre dostu, biyobozunur alternatifler olmuşlardır. Nişasta, selüloz ve kitosan günden güne önemi artan doğal polimerlerdir [22]. Nanometal oksitlerin, kitosan gibi polimer filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirmenin yanı sıra antibakteriyel etkilerinden de yararlanmak için birçok çalışma yürütülmüştür. Literatürde kitosandan, Ag, Zn nanoparçacıklar ile kompozit film elde edildiği pek çok çalışma yer alırken nano seryum ile birlikte yapılmış çalışmaya ise rastlanmamıştır [23-25].

Bu çalışmada nano ve mikro partiküllü seryum oksitin boya formüllerine ilavesiyle, boyalarda yarattıkları çeşitli fiziksel, kimyasal ve antibakteriyel etkiler incelenmiştir. Bunun yanı sıra hazırlanan boyaların ticari boyalar ile karşılaştırılması amacıyla endüstride uygulanmakta olan viskozite, parlaklık, kapatıcılık, kuruma, öğütme gibi kalite kontrol testeri de boya ve kaplama malzemeleri için geçerli olan uluslararası standart test metotları referans alınarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak farklı oranlarda nano ve mikro seryum oksit disperse edilmiş alkid reçineli solvent bazlı boyalar hazırlanarak adezyon, sertlik, darbe direnci gibi fiziksel testlere tabi tutulmuştur. Seryum oksitin fotokatalitik özelliklerinden faydalanarak boyaya sağlayabileceği UV yaşlanma direnci ve kendi kendini temizleyebilme özelliği incelenmiştir. Piyasada yer alan antikorozif metal boyalarının genellikle adezyon gücü yüksek alkid reçineler ile hazırlanmasından yola çıkarak, nano ve seryum oksit ile hazırlanmış alkid reçineli boyanın, tuz kabini testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile antikorozif davranışları araştırılmıştır.

Metal oksitlerin özellikle (nano boyutlarda) inşaat, deniz ve ahşap boyalarında antibakteriyel ve antifungal etki sağladığı bilindiğinden, literatürde ilk kez seryum oksidin su bazlı akrilik boya formüllerine ilavesiyle boyaya kazandırdığı antibakteriyel etki için *Escherichia coli* (ATCC 25922) Gram (-) ve *Staphylococcus aureus* (*ATCC* 6538) Gram (+) bakterilerine karşı direnci araştırılmıştır. Aynı zamanda hazırlanan seryum oksit içeren su bazlı boyaya yaş ovma direnci, su buharı ve su aktarım hızı testleri uygulanmıştır.

Çalışmanın üçüncü basamağında nano seryum oksit ile toksik olmayan, biyobozunur doğal polimerler kullanılarak, farklı amaçlarla kullanıma hizmet edecek nanokompozit film eldesi amaçlanmıştır. Bu amaçla nano seryum oksit, kitosan, hidroksiletil selüloz (HEC) ve polietilen glikol (PEG) ile film haline getirilerek, performans testleri

gerçekleştirilmiştir. Kitosan, HEC ve PEG ile hem nano seryum oksit içeren hem de içermeyen iki farklı film elde edilerek, nano seryum oksitin kaplama filmlerinde anti bakteriyel, fiziksel, mekanik ve optik davranışları ne şekilde değiştirdiği incelenmiştir.

2. BOYA VE KİTOSAN BAZLI KAPLAMA MALZEMELERİ VE NANO METAL OKSİTLER

2.1 Boya Tanımı ve Türleri

Boyalar dekoratif ve/veya koruyucu amaçlarla çeşitli yüzeylere, çeşitli şekillerde uygulanan ve uygulandığı yüzeyde sert ve ince bir film tabakası bırakan kimyasal maddelerdir. Bu şekilde tanımı yapılan boyalar nitelikleri birbirinden çok farklı birçok kimyasal maddelerin bir karışımıdır. Boyalar önceleri çeşitli sanat eserlerinde dekoratif amaçlarla estetik değerlere hizmet etmiştir, günümüzde ise daha çok çeşitli yapı malzemelerini dış, atmosferik ve kimyasal etkilere karşı koruyucu, hijyenik, estetik ve yüzeysel ışığı düzenleyerek mimari kısımları aydınlatıcı bir malzeme olarak uygulanmaktadır.

Boyalar sınıflandırma tipine göre aşağıdaki çeşitlerden oluşur.

- Kullanılan solvent tipine ve çevreye etkisine göre; su bazlı boyalar, solvent bazlı boyalar.
- Kullanım şekline göre; ilk astarlar, macunlar, ara veya son kat astarlar, son kat boyalar.
- Kullanım yerine göre; inşaat boyaları, ahşap boyaları, zemin boyaları, endüstriyel boyalar, deniz boyaları, uçak ve oto boyaları, işaretleme boyaları.
- Kullanım amacına göre; dekoratif boyalar, antikorozif boyalar, antibakteriyel boyalar, antifouling boyalar, anti-yaşlanma boyaları, antikarbonizasyon boyaları, silinebilir boya, karatahta boyaları.

Boya endüstrisi yeni malzeme kullanımına oldukça açık, formülasyonların hızla değişebildiği, devamlı olarak gelişen ve inovatif pek çok yeni ürünün hayat geçirildiği bir çalışma alanıdır. Bu sebeple farklı birçok doğal veya sentez ürünü hammaddenin boya üretiminde kullanmasının üzerine oldukça geniş bir literatür mevcuttur. Boya üretiminde kullanılan hammaddeler bağlayıcılar, pigment ve dolgu maddeleri, çözücüler ve katkı maddeleri olarak genel dört başlık altında toplanabilir.

2.2 Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

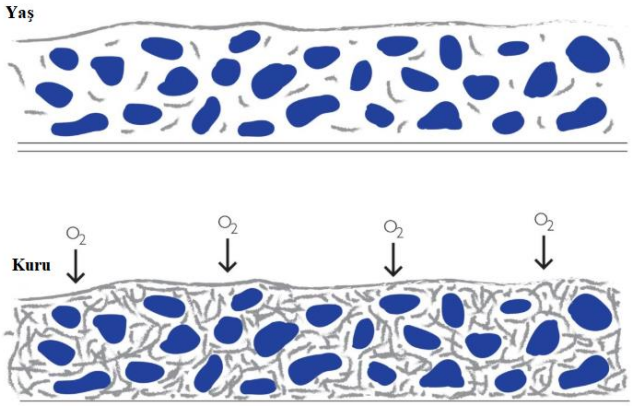
2.2.1 Bağlayıcılar

Bağlayıcılar genel anlamda boyanın cinsine bağlı olarak farklı şekillerde kuruyan, boya ve verniklerin film oluşturmasını sağlayan reçine ya da reçine karışımlarıdır. Bu reçineler, bağlayıcı sistemi içerisinde tek başına ya da bir arada kullanılabilirler. Bunlar koruyucu bir film oluşturur ve boya içinde renk, örtme, viskozite, yoğunluk, mekanik dayanım gibi özellikler taşıyan pigment, katkı ve dolgu maddeleri ile diğer kimyasal maddeleri bir arada tutmaya yararlar. Uygulama yapılmış boyanın kuruma, sertlik, elastikiyet, fiziksel ve kimyasal direnç, adezyon (yapışma), parlaklık ve kuruma gibi önemli özellikleri büyük ölçüde bağlayıcı tarafından belirlenir.

Boya sanayiinde yaygın olarak kullanılan tipleri genel olarak alkid reçineler, polyester reçineler, poliüretan reçineler, akrilik reçineler, vinili reçineler, fenolik reçineler, epoksi reçineler, poliamid reçineler ve selüloz türevleridir. Bağlayıcıların ana sınıflandırması kuruma ya da sertleşme (kürlenme) süreçlerine göre yapılabilir.

2.2.1.1 Oksidasyon ile kürlenen bağlayıcılar

Oksidasyon ile kürlenen bağlayıcılar kuruyan bir yağın okside olması ve polimerleşmesi esasına dayanır. Bunlar genellikle bitkisel orijinli yağlar olup ay çiçek yağı, bezir yağı, tunç ağacı yağı örnek verilebilir. Bu reçineler ile üretilen boyalara piyasada yağlı boya da denilir. Kullanılan yağların ortak özelliği yüksek derecede doymamışlığa sahip olmasıdır. Oksidasyon ile kuruyan bağlayıcılar ile üretilmiş boyalarda filmin yapısındaki çözücüler buharlaşırken bağlayıcı molekülleri arasında oksijen köprüleri oluşarak film sertleşip kurumaktadır (Şekil 2.1) [26]. Bu kuruma tipinde kurumayı hızlandırmak ve ayrıca dengeli hale getirmek amacıyla kurutucular kullanılmaktadır. Bu tipteki bağlayıcılar alkid reçineler, epoksi esterler ve unmodifiye yağlar sistemleri olup tek bileşenli boyaların ve verniklerin üretiminde kullanılırlar.



Şekil 2.1 : Oksidasyon ile kürlenen bağlayıcıların kuruması [27].

Alkid reçineler

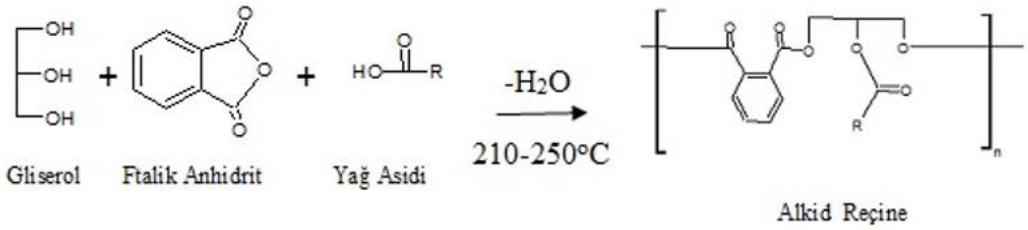
İçeriğindeki hammaddelerinin büyük çoğunluğunun biyolojik kanyaklardan elde edilmesine bağlı olarak çevreye duyarlılığı ve yüksek adezyon gücüyle alkid reçineler boya sektöründe dominant bağlayıcı grubudur [28]. İlk alkid 1847 yılında Berzelius tarafından tartarik asitle gliserinin reaksiyonundan hazırlanmıştır ve hazırlanan ilk alkid erimeyen, çözünmeyen, açık renkli, kırılgan bir kütledir [29]. Alkid reçineleri, temelde modifiye yağlardan oluşan polyesterlerdir. Polibazik organik asitlerle, polihidrik alkoller arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu sonunda oluşurlar. Alkid reçine üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler polibazik asitler, yağlar ve yağ asitleri, polihidrik alkoller, solventler ve modifiye edici ajanlardır. Bu hammaddeler için yaygın kullanıma sahip örnekler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Alkid reçinelerin sentezinde kullanılan hammaddeler

Hammadde Türü	**Örnekler**
Polibazik asitler	Ftalik anhidrit, izoftalik asit, tereftalik asit, maleik anhidrit, fumarik asit
Yağlar ve yağ asitleri	Soya yağı, ayçiçek yağı, koko yağı, hintyağı, keten yağı, tall oil ve bunların yağ asitleri ve conjuge yağ asitleri
Polihidrik alkoller	Gliserin, trimetilol propan (TMP), pentaeritritol
Solventler	Ksilen, toluen, white spirit (%15 aromatik %85 alifatik), solvent nafta
Modifiye edici ajanlar	Benzoik asit, rosin ester, heptanoik asit, gumarik asit

Proses esnasında yağ polihidrik alkol ile pişirilerek transesterifikasyon reaksiyonu ile monogliserit oluşturulur. Monogliserite eklenen ftalik anhidrit gibi bir dibazik asit, monogliseridin hidroksil grubu ile reaksiyona girer ve alkid elde edilir. Ya da yağ asitleri, polihidrik alkol, dibazik asitten meydana gelen karışım doğrudan birbirleriyle

karıştırılarak reaksiyon başlatılabilir (Şekil 2.2). Alkide bazı özellikler vermek için birden fazla polihidrik alkol ve polibazik asit aynı proses içinde kullanılabilir.



Şekil 2.2 : Yağ asidi metoduyla alkid sentezi [29].

Alkidlerde kullanılan doymuş yağların içerdiği yağ asitleri stearik asit (C18), palmitik asit (C16), miristik asit (C14), laurik asit (C12), doymamış yağların içerdiği yağ asitleri oleik asit (C18, çift bağ sayısı 1), linoleik asit (C18, çift bağ sayısı 2), linolenik asittir (C18, çift bağ sayısı 3). Alkidler kuruyan ve kurumayan olarak veya yağ uzunluklarına göre sınıflandırılabilirler. Kurumayı yağ asitlerinin doymuşluk/doymamışlık seviyeleri belirler. Doymamışlık derecesi arttıkça kuruma hızı artar.

Kuruyan alkidler oksidize olarak kururlar, bu tiplerde yağ asidi doymamış yapıdadır. Bu da ince alkid filminin oksijen varlığında ve oda sıcaklığında polimerize olarak solid bir film verilmesini sağlar. Keten yağı, tall, tung ve dehidrate hintyağı kuruyan yağlara, soya yağı ve ayçiçek yağı ise yarı kuruyan yağlara örnek olarak gösterilebilir. Bu tip alkidlerin yağ uzunlukları genellikle %45`in üzerindedir.

Kurumayan alkidler ise kürlenmeyerek viskoz likidler olarak kalırlar. Yağ asidindeki doymamış yapı çok azdır. Bu nedenle ya çok az oksidasyon polimerizasyonu verir ya da hiç vermezler. Kurumayan alkidler tek başlarına boya üretimi için uygun değildir, daha ziyade plastikleştirici olarak kullanılırlar [26]. Yalnızca kuruma zamanını kısaltmak, renk kalıcılığını ve yüzey sertliğini geliştirmek, su direncini arttırmak için üre veya melamin fermaldehit reçineleriyle karıştırılarak kullanılabilirler.

Alkidlerde yağ uzunluğu, doymuş yağ asidinin zincir uzunluğuna (C18, C16 gibi) göre değil alkidin ağırlıkça içerdiği yağ miktarına göre sınıflandırılır. Yağ miktarı %60 üzerinde olanlar uzun yağlı alkid, %60 ile %40 arasında olanlar orta yağlı alkid, %40'tan düşük olan kısa yağlı alkidler olarak adlandırılırlar [26]. Artan yağ uzunluğu ile yüzey gerilimi düşer, ıslanma artar, esneklik artar, sertlik azalır, paslanmaya daha dirençlidirler. Kısa yağlı alkidler ise daha yüksek viskozitelidirler, çözünme için ksilen, toluen ve ketonlar gibi daha güçlü çözücülere ihtiyaç duyarlar. Uzun yağlı ve

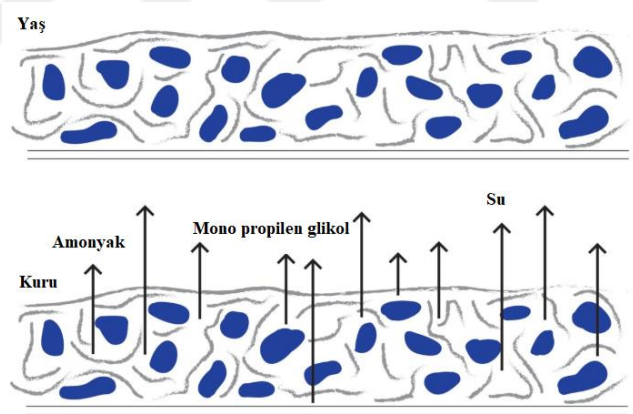
orta yağlı alkidler esas olarak yağ muhteviyasının bir sonucu olarak kururlar. Bunların kurutucuya ihtiyaçları vardır. Kısa yağlı alkidler ise yalnız başlarına nadiren hava kurumalı olarak kullanılabilirler [29].

Kolay ulaşılabilirlik, maliyet avantajı ve adezyon gücünden dolayı alkid reçineler en çok tercih edilen bağlayıcı türündendir [30].

2.2.1.2 Fiziksel kürlenen bağlayıcılar

Çözücü buharlaşması ile kuruyan bağlayıcılara örnek vinilik reçineler, akrilik reçineler, selülozik reçineler verilebilir. Bu reçineler kullanılarak üretilen boyalar plastik boya olarak da adlandırılır. Çözücü buharlaşması ile kuruyan bağlayıcılar ile üretilmiş boyalar uygulama sonrasında filmin yapısında bulunan çözücüler buharlaşırlar, bu sırada emülsiyon içerisindeki monomerler birbirlerine yaklaşarak kendi aralarında bağ oluştururlar. Bu bağlayıcılar hızlı kuruma sürelerine sahiptirler.

Ortam koşullarında fiziksel kürlenen boyaların yanı sıra yüksek sıcaklıkla kürlenen bağlayıcılar da mevcuttur. Bu bağlayıcılar sanayi uygulamaları için fırın boya ve vernik üretimininde kullanılırlar.



Şekil 2.3 : Fiziksel kürlenen bağlayıcıların kuruması [27].

Akrilik reçineler

Akrilik reçinenin en genel tanımı akrilik asitten (CH_2=CH-COOH) türeyen reçinedir. Çizelge 2.2'de en çok kullanılan akrilik monomerler yer almaktadır. Stiren, akrilik asitten türemediği halde bir çok akrilik reçinede kullanıldığı için tabloda verilmiştir. Akrilik monomerlerin C=C çift bağları tarafında gerçekleşen radikalik katılma polimerizasyonları ile akrilik reçineler elde edilir. Akrilikler solüsyon akrilikleri,

akrilik lateksler (emülsiyon akrilikler) veya termoset akrilikler (katı taneler) olarak 3 halde bulunabilirler.

Çizelge 2.2 : Akrilik reçine sentezinde kullanılan monomerler.

Monomer Türü	Kimyasal Yapısı
Etil akrilat	$CH_2=CHCOOCH_2CH_3$
Metil Metakrilat	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
Akrilamid	$CH_2=CHCONH_2$
Hidroksietil Akrilat	$CH_2=CHCOOCH_2CH_2OH$
Akrilik Asit	$CH_2=CHCOOH$
Stiren	$CH_2=CHC_6H_5$

Solüsyon akrilikleri tek komponentli, solvent uçuşuyla kuruyan, termoplastik akrilik lakların eldesinde kullanılır. Özellikle mobilya ve oto boyalarında kullanımı yaygındır. Solüsyon çapraz bağlı moleküller içermez, bağlanma solvent uçuşuyla gerçekleşir. Yüksek UV direnç, esneklik ve alkali direncine rağmen son yıllarda kullanımları düşük adezyon kuvvetleri, düşük solvent dayanımı ve özellikle yüksek Uçucu Organik Bileşikler (VOC- Volatile Organik Compounds) seviyeleri nedeniyle oldukça azalmıştır.

Akrilik lateks reçineleri boya endüstrisinde düşük VOC oranlarıyla oldukça geniş kullanıma sahiptir. Lateks, emülsiyon polimerizasyonu sonuçu oluşur. Bu polimerizasyon türünde yüksek oranda surfaktan sıcak suda karıştırılır. Surfaktan konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunu aştığı zaman, içte olan kısımları hidrofobik, dışta kalan kısımları hidrofilik olan küreleri yani miselleri oluştururlar. Miselleri içeren suya, suda dağılan başlatıcı ajanların ve ince yapıdaki monomerlerin ilavesiyle monomerler, misellerin hidrokarbonca zengin iç kısımlarına girerek suda çözünmüş başlatıcılarla buluşurlar ve polimerizasyon başlar [26]. Boya üretiminde kullanılan akrilik bağlayıcılar için emülsiyon polimerizasyon prosesinde yer alan başlıca hammaddeler sürfaktanlar, su, monomerler, başlatıcılar, pH ayarlayıcılar, kolloid koruyucular, plastifiyanlar, birleştirici solventler, biyositler (antibakteriyel, antifungal ajanlar), köpük kesicilerdir.

Emülsiyon akrilik reçinelerde kuruma suyun buharlaşmasıyla başlar. Ardından kaynaştırma ajanları (coalescing aid) veya ko-solventler (glikol eter gibi yardımcı solventler), lateks parçacıklarının birbirine füzyonunu sağlarlar. Son olarak artık su ve

ko-solventler buharlaşarak sistemden uzaklaşır. Bununla beraber, kuruma işlemi polimerin camsı geçiş sıcaklığından çok düşük bir sıcaklıkta gerçekleşirse düzgün bir film oluşmaz.

Akrilik bağlayıcılar ile elde edilen boyaların en büyük avantajları düşük VOC, kokusuz olmaları, suyla temizlenebilir olmaları, nefes alabilir olmaları (su buharı geçirgenliklerinin yüksek olması) ve esnekliklerdir. Bu tipteki reçineler kullanıldığında boyaların reolojik yapılarını istenilen hale getirmek için selüloz tabanlı (hidroksil etil selüloz gibi) uygun pH'larda suda çözünebilir katkılar eklenmek durumunda kalınır. Selüloz doğal bir malzeme olduğundan boyalara ilavesi, boyaları mikrobiyolojik ataklara çok daha fazla açık hale getirir. Bu nedenle su bazlı akrilik boyalarda biyosit denilen antibakteriyel ve antifungal ajanların kullanımı zorunludur [26].

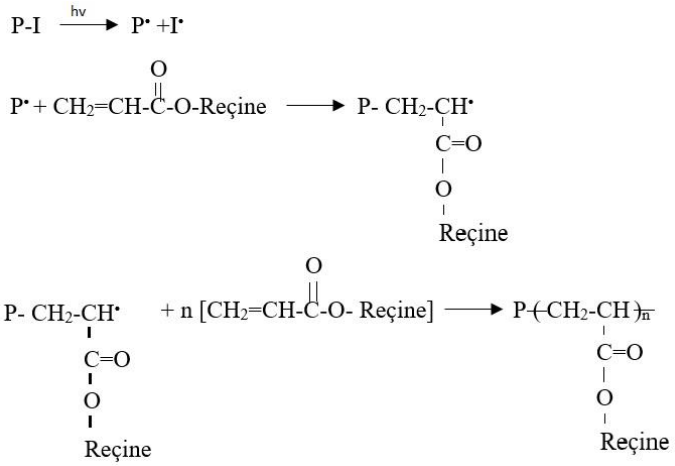
2.2.1.3 Kimyasal reaksiyon ile sertleşen bağlayıcılar

Kimyasal kürle katılaşan bağlayıcılar iki bileşenli malzemelerdir. Reçine, kullanım öncesinde kimyasal reaksiyonu oluşturacak sertleştirici ikinci komponentle karıştırılır. Sıvı halde uygulanan film başlatılmış veya aktive edilmiş reaksiyon sonucu katı hale geçer. Bu tür bağlayıcı çift komponentlerine örnek epoksi-poliamin, epoksi-poliamid, aklirik-izosiyanat, veya poliüretan-izosiyanat reçineler verilebilir.

2.2.1.4 UV kürlenen bağlayıcılar

Otomotiv, mobilya ve inşaat grubu boyalarda kullanılırlar. UV kürlenebilen bağlayıcılar genellikle polyester, epoksi ve poliüretan esaslı, doymamış tek veya çok fonksiyonlu akrilik monomerler ve akrilik oligomerlerin kombinasyonlarından oluşurlar.

UV kürlenmede serbest radikallerin oluşması için elektron kaynağından çıkan enerji kovalent bağların kopmasına ve serbest radikallerin oluşmasına sebep olur. Bazı durumlarda sistem izobutil benzoin eter, benzil dimetil ketal, siklohekzil fenil keton ve dietoksiasetofenon gibi kimyasal başlatıcılara ihtiyaç duyar. Serbest radikaller ile zincir katılma polimerizasyonu başlar (Şekil 2.4) [31].



Şekil 2.4 : UV enerjisi ile serbest radikallerin oluşumu ve katılma polimerizasyonu gerçekleşmesi [32,33].

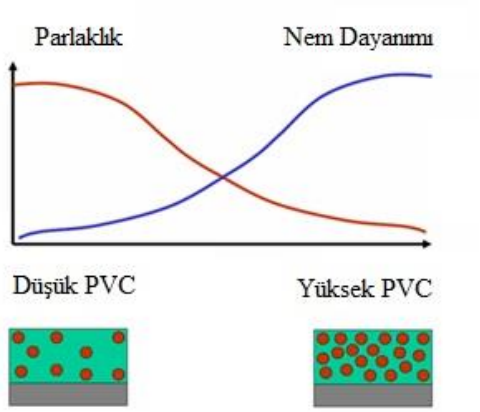
2.2.2 Pigment ve Dolgu Maddeleri

Boyaya renk, örtücülük, kıvam ve koruyuculuk kazandıran organik ve inorganik maddelerdir. Pigmentler ve dolgular boya içerisinde çözünmez yalnızca dağılırlar. Kullanılan pigment ve dolgu maddelerinin boya içerisindeki davranışları tane morfolojisi, boyut dağılımı, kırılma indisi, yağ absorpsiyonu gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Pigment ve dolgulardan en temel beklentiler renk vermeleri, yüksek örtücülük, iyi UV dayanım, düşük yağ absorpsiyonu, kolay ve hızlı disperse olmalarıdır. Pigmentler renk vermeleri ve örtücülükleri için kullanılırken dolgu maddeleri pigmentler kadar renk ve örtücülük katkısı sağlayamasa da kıvamı arttırmak, uygun reolojiyi yakalamak, parlaklık seviyesini ayarlamak, sertlik sağlamak ve maliyet ucuzlatmak için kullanılırlar. Bunların yanı sıra antikorozif dayanım sağlaması için kullanılan pigmentler de mevcuttur.

Boya formülasyonu geliştirilirken kullanılan önemli hesaplamalardan biri PVC olarak anılan Pigment Hacim Konsantrasyonudur (Pigment Volume Concentration). PVC boya içerisindeki pigment hacminin, pigment hacmi ile bağlayıcının katı hacminin toplamına oranıdır. % PVC için bu oran 100 ile çarpılır.

$$\text{PVC \%} = \frac{\text{Pigment Hacmi}}{\text{Pigment Hacmi+Uçucu Olmayan Bağlayıcı Hacmi}}\ x\ 100 \qquad (2.1)$$

Boya üretim prosesi esnasında bağlayıcı moleküllerinin sarabileceği belli bir pigment miktarı bulunmaktadır. Bu miktar kritik %PVC oranıdır. Düşük %PVC yüksek parlaklık, düşük su buharı geçirgenliği, düşük aşınma direnci ve gerilime kuvveti ve daha yüksek şişme kapasitesine sebep olur (Şekil 2.5) [26,34].



Şekil 2.5 : %PVC ile parlaklık ve nem dayanımı arasındaki ilişki [35].

Pigmentler

İnorganik renk pigmentleri doğal kaynaklar kullanılarak, partikül yüzeyleri özel işlemlerle işlenir ve çok hassas değirmenlerde öğütülerek elde edilirler. Genellikle opaktırlar. En çok kullanılan inorganik pigmentlerin başında titanyum dioksit (TiO_2) gelir. TiO_2 beyaz renk ve yüksek kırılma indeksiyle çok etkili kapatıcılık etkisine sahiptir. Kapatıcılığının yüksek olması sebebiyle hemen hemen tüm boya formüllerinde yer almaktadır. Kullanımı ile sertliği ve aşınma direncini yükseltir. Titanyum minerali doğada TiO_2 formunda rutil ve anatase olarak iki kristal tipte ve $FeTiO_3$ şeklinde ilmenit formunda bulunmaktadır. Titanyum minerallerinden TiO_2 eldesi sülfat ve klorit yöntemleri ilegerçekleşir. Daha eski bir yöntem olan sülfat prosesi önemli çevre kirliliğine neden olur. Klorit yöntemi ise çok yüksek tenörlü cevher gerektirmektedir. Kristal yapısı rutilden daha gevşek olan anatas, yalnızca sülfat yönteminde kullanılmaktadır. Dolayısıyla bundan elde edilen pigment daha yumuşaktır. İlmenit ile gerçekleştirilen sülfat prosesinde demir sülfat atık olarak çıkar [36]. Rutil formu yaşlanmaya karşı yüksek UV ve nem direncine sahip olmasından dolayı dış cephe boyalar için daha uygunken, anatase formu daha çok iç cephe boyalarda tercih edilir. Çinko oksit, özellikle formüllerde titanyum oksitle kombine şekilde tercih edilen diğer bir inorganik pigmenttir. Çinko oksidin maya oluşuma karşı oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Kurşun bileşikleri de eski yıllarda çok kullanılan pigmentlerden olmalarına rağmen sağlığa zararları nedeniyle günümüzde kullanımları birçok ülkede yasaklanmıştır. $Fe_2O_3.H_2O$ (sarı), $BiVO_4$ (sarı), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (prussian mavisi), $3Na_2O_3.3Al_2O_3.6SiO_2.2Na_2S$ (ultramarine mavi), Cr_2O_3 (krom oksit yeşil), Sb_2S_3 (kırmızı), $ZnCrO_4.ZnO$ (sarı), $[CuCO_3.Cu(OH)_2]$ (malahit yeşili), CdS (sarı) renklendirme amacıyla kullanılan diğer bazı pigmentlerdir.

Metalik boyaların üretiminde ise farklı tiplerde Al, Cu ve Zn alaşım pigmentleri kullanılır. Bunların dışında, partikülleri beyaz ışığı kırarak farklı açılardan bakıldığında farklı renk tonları gösteren, inci efekti veren mika inorganik pigmentler de mevcuttur.

Boya renklendirmelerinde, sentetik olarak, organik tepkimelerle üretilen, üretim süreçleri oldukça pahalı ve özel yatırımlar gerektiren pigmentler ve bunların alt tonları olan organik pigmentler de kullanılmaktadır. Organik pigmentlerde daha fazla renk tonu mevcuttur ve inorganik pigmentlere göre daha temiz ve parlak renk verirler. En önemli özellikleri ise renk solmasına karşı daha daynıklıdırlar. Otomobil ve ağır hizmet boyalarında özellikle tercih edilirler. Dekoratif boyalar dahil kullanılan organik pigmentlere örnek olarak bariyum lithol kırmızısı, benzimidazolone sarısı, bakır ftalosiyanin mavisi, bakır ftalosiyanin yeşili ve karbon siyahı sayılabilir [26].

Dolgular

Dolgular, düşük maliyetli inorganik pigmentlerdir. Dolguların tane boyutu dağılımı çok önemlidir. Daha ince partikül boyutuna sahip dolgular iç cephe boyalarının örtücülüklerinin ve parlaklıklarının artmasını ve kuruma süresinin azalmasını sağlarlar. Tanecik boyutu dağılımının eşboyutlu olması (daha dar partikül boyutu dağılımı) da örtücülük açısından avantajdır. Yapılan bir çalışmada daha tane dağılımının önemi bazı çalışmalarda vurgulanmıştır. 1998 yılında Werner tarafından yapılan bir çalışmada, eş boyutlu ve çok küçük boyutlu taneler karşılaştırılmış, eşboyutlu tanelerin daha büyük partikül boyutuna sahip olmalarına rağmen küçük boyutlu tanelerden oluşan bir malzemeye göre daha yüksek örtücülük sağladığı görülmüştür [37]. Boya sanayisinde farklı tanecik boyutları ile en çok kullanılan dolgu tipleri kalsiyum karbonat, silika/silikatlar ve barittir (baryum sülfat).

Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$, kalsit), en çok kullanılan düşük yağ absorpsiyonlu ve düşük yoğunluklu dolgudur. Doğal ve sentetik türü mevcuttur. Alkali hassasiyeti olan pigmentlerle birlikte kullanılamaz. Dolomit, kalsiyum ve magnezyum karbonattın karışımıdır.

Baryum sülfat yani barit, oldukça sert yüksek yoğunluklu, asit ve alkali dayanımı yüksek bir dolgu tipidir. Yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle zaman zaman çökme problemlerine yol açabilir. Yağ absorpsiyonu çok düşük olduğundan viskoziteye etkisi yok denecek kadar azdır. Bu nedenle viskoziteyi etkilemeden kapatıcılık ve renge olan

etkisi arttırılabilir [26]. İçerdiği demir, kurşun gibi safsızlıklardan ötürü griden pembeye farklı renklerde olabilir. Beyaz istenirse kimyasal yıkama ile rengi beyazlatılabilir.

Silikalar doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilirler. Sentetik silikalar daha düşük miktarlarda kullanılırlar ve bunları katkı maddesi olarak değerlendirmek daha doğru olabilir. Kristalin silika, amorf silika ve diatomik silika olarak doğal tipte üç temel silika vardır. SiO_2 kristal yapıda olanı kuvarstan, amorf olanı ise Kizelgur vaya Diatome toprağından üretilir. Üç tür de inert, sert, düşük yoğunluklu ve kırılma indislidirler. Kristalin silika oldukça sert olmasından ötürü zor disperse olurlar ve çökme eğilimleri vardır. Kayma ve aşınmaya direnci ile zemin boyaları ve yol çizgi boyalarında tercih edilirler. Amorf silika daha yumuşak ve ince tanecikli yapıda bulunur. Kolay disperse olması, yaşlanmaya ve aşınmaya dirençlidir. Diatomik silikalar hafif olmaları ve yüksek yağ absorpsiyonları sebebiyle yüksek oranda bağlayıcıyı tuttuklarından dolayı, %PVC'yi hızlıca düşürürler ve boyada daha nadir kullanıma sahiptirler.

Dolgu malzemeleri arasında oldukça fazla kullanılan silikat çeşitleri ise talk (magnezyum silikat, $3MgO.4SiO_2.H_2O$), kaolin (china clay, $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) ve mikadır ($K_2O.2Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$).

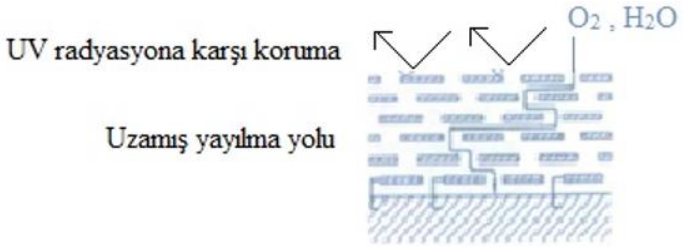
Talk, doğal olarak bulunan ve kalsiyum karbonat gibi en çok kullanılan iki dolgudan biridir. Levhacıklar şeklindeki yapısı esneklik, çatlamaya mukavemet ve kolay disperse olabilme vasıflarını verir. Asidlere dayanıklı oluşu paslanmaya karşı kullanılacak boyalarda önemlidir. Talk birçok bağlayıcı ile uyumludur ve boyaya kolay fırçlanabilme özelliği katar.

Kaolin yine doğal olarak elde edilen yağ absorpsiyonunu modere edebilen ve boyaya sertlik veren bir dolgudur. Kalsine ve anhidroz formları parlak, örtücülüğü yüksek ve özellikle iç cephe lateks boyalar için oldukça uygun kullanıma sahiptir. Asit ve baz direncinin yüksek olması sebebiyle dış cephe boyalarında da kullanılır [38].

Yaygın kullanılan dolgulardan sonuncusu ise mikadır. Mika lamel yapısıyla su aktarımını azaltır. Buna ilave olarak UV direncinin ve çatlamaya direncinin yüksek olması sebebiyle özellikle dış cephe boyalarda kullanılır.

Antikorozif pigmentler

Boyalarda korozyon etkisi üç şekilde gerçekleşir. Korozyon su, oksijen, Cl^-, SO_4^{-2} iyonları gibi agresif türlerin metal yüzeyine taşınmasının fiziksel olarak engellenmesi ile (bariyer koruma) önlenebilir. Mikaması demir oksit, mika, cam, alüminyum lamellar yapılı pigmentler yüzeyden gelen iyonların yolunu uzatarak film boyunca yayılmalarını engeller (Şekil 2.6). Ayrıca UV radyasyonunu emerek alttaki bağlayıcıyı korur.



Şekil 2.6 : Bariyer etki ile korozyon koruması [39].

İnhibitör etki ile korumada pigmentler doğrudan veya bazı bağlayıcı sistemleri ile reaksiyona girerek inhibe edici metal tuzları oluştururlar. Burada pigment metali hem yeni hem de paslı yüzeyi korozyona karşı inhibe eder. Koruma anot ile katot arasındaki potansiyelin düşürülmesi ile gerçekleşmiş olur. Bu türde antikorozif olarak çalışan pigmentler kurşun kromatlar, çinko fosfatlar, çinko hidroksi fosfitler, kalsiyum borsilikatlar, baryum metaboratlar ve molibdat pigmentleridir.

Üçüncü tür antikorozif etki ise demirden daha aktif metal tozlarının (çinko, kurşun, alüminyum) galvanik etki ile korozyonu yavaşlatmalarıdır. Çinko demirden daha aktif bir metaldir. Oksijen ve elektrolit varlığında çinko anot gibi davranır ve oksitlenirken, demir katodik davranış sergiler. Çinko demiri koruyarak önce oksitlenmeye başlar. Okside olan çinkonun korozyon ürünü ile hacim artar ve metal yüzeyindeki boşluklar kapanarak metal korunur. Böylece elektrokimyasal korumanın yanı sıra bariyer koruma da oluşur [26].

2.2.3 Çözücüler

Boya üretimi ve uygulaması sırasında boya içindeki diğer bileşiklerin homojen bir faz oluşturmasını sağlayarak boyaya uygun bir uygulama viskozitesi kazandırmak için ilave edilen sıvı malzemelerdir. Bunlar uygulama sonrası bağlayıcı ince bir film oluştururken boyanın uygulandığı yüzeyden buharlaşarak yüzeyi terk ederler. Boyalar genellikle kullanıma uygun kıvamda hazırlanır. Ancak gerekli hallerde boyayı fırça,

rulo veya spreyleme tabancası ile uygulanabilir hale getirmek için formülasyonunda yer alan çözücüler ile inceltilebilirler. Ayrıca inceltme ile boyanın yüzeye daha iyi nüfuz etmesi sağlanabilir. İnceltme işlemi boyanın rengi, örtücülüğü ve diğer fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz sonuçlar doğurabilir bu nedenle boya üreticisinin tavsiyeleri doğrultusunda önerilen çözücü ve oranlarda inceltme yapılmalıdır. Boyalarda genellikle organik solventler kullanılır, lateks boyaların ise çözücüleri sudur.

Boya solventlerinden beklenen temel özellikler çözme gücü, buharlaşma hızının uygun olması, toksik olmaması ve korozyona sebebiyet vermemesidir (içinde serbest asit veya organik sülfür maddeleri içermemesi). Çözücü seçimi doğru yapılmazsa üründe jelleşme, kabarcıklanma, sütlenme, portakallanma, matlaşma ve akma gibi sorunlar doğabilir. Örneğin çok hızlı uçan bir çözücü boyanın yayılmasına fırsat vermeden katılaşacağından portakallanma denilen etki gözlenirken, çok yavaş buharlaşması halinde ise akma gözlenir. Alkidler gibi oksidasyon ile kürlenen boyalarda boyanın iç tabakalarının kurumaya fırsat bulamadan yüzeyde kuruma ve kürlenme gerçekleşirse yüzeyde kırışmalar olur. Çözücü seçiminde kurumanın optimize edilmesine bağlı olarak seçim yapılır. Bununla birlikte uygun çözücü seçilirken "benzer, benzeri çözer" temel ilkesiyle hareket edilir. Çözücüler gerçek solventler ve incelticiler olarak iki sınıfa ayrılır. Gerçek solvent, çözünürlük ve hidrojen bağ yapıları formülasyondaki bağlayıcıya benzer ve bağlayıcı çözebilirken, inceltici tek başına bağlayıcıyı çözemez ancak viskoziteyi ayarlamak için kullanılırlar [26]. Boya sanayinde kullanılan çözücü aileleri hidrokarbonlar (alifatik, aromatik naftenik), alkoller, ketonlar, esterler, eterler, klorlu çözücülerdir.

2.2.4 Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri boyaya formülasyonuna düşük miktarlarda girilerek farklı fonksiyonel avantajlar sağlaması hedeflenen, çok farklı özelliklerde kimyasallardır. Boyaların bazı özellikleri iyileştirmek, istenmeyen olumsuz durumları önlemek veya hızlarını yavaşlatmak için kullanılırlar. Yaygın kullanılan katkı maddeleri dispersiyon ajanları, ıslatıcılar, pigment yüzme önleyiciler, reoloji ajanları, kabuk önleyiciler, köpük kesiciler, sarkma önleyiciler, yüzey düzelticiler, çökme önleyiciler, kurutucular, matlaştırıcılar, biyositler, kayganlaştırıcılar, antikorozifler, UV yaşlanmayı geciktiricilerdir [40].

Dispersiyon ajanları ve ıslatıcılar: Boyanın performansı içerisindeki pigment ve dolguların dispersiyonunun sağlanıp sağlanamadığıyla belirlenir. Bu nedenle dispersiyon aşaması boya üretim prosesinin en önemli kısmıdır. Dispersiyon pigment parçacıklarının yüzeylerinden hava veya nemi uzaklaştırmak, parçacıkları dağıtmak ve pigment parçacıklarının tekrar bir araya gelmelerini engellemek anlamını taşır. Dispersiyon prosesinin ilk basamağı ıslatmadır. Islatma, yüzey gerilimi düşük bir sıvının, yüzey gerilimi yüksek olan bir katı madde üzerinde yayılmasıdır. Eğer sıvının yüzey gerilimi yeteri kadar küçük değilse, yüzey gerilimini düşürmek için ıslatıcı ajanlar kullanılır. Islatıcılar hidrofilik (suyu seven), hidrofobik (suyu sevmeyen) ve polar gruplarını kullanarak pigment yüzeyine yapışırlar (Şekil 2.7), böylelikle pigmentle bağlayıcı arasındaki yüzey gerilimini azaltarak pigment yüzeyinin bağlayıcı tarafından kolaylıkla sarılmasını sağlarlar.

Daha sonrasında birbirlerine kümelenmiş (floküle olmuş) pigment tanecikleri arasında kalmış havayı bağlayıcı ile değiştirerek pigmentleri orijinal tane büyüklüğüne dönüştürmek gerekir. Pigment küreleri arasındaki elektriksel çekim çok büyüktür ve bunu yenmek için boya üretimi sırasında uygulanan mekanik kuvvetin yanısıra maksimum dispersiyonu sağlamak için dispersiyon ajanı kullanmak gerekebilir. Dispersiyon ajanları elektrostaik etki ve sterik etki ile taneciklerin birbirlerinden uzaklaşmalarını ve o şekilde stabil kalmalarını sağlarlar.

Islatıcılar ve dispersiyon ajanları bağlayıcı, pigment ve solvent türüne göre seçilmelidir. Bazıları hem su bazlı hem solvent bazlı boya sistemleri için de uygundur. Dispersiyon ajanları anyonik, katyonik, non-iyonik veya amfoterik yapıdaki yağ asitlerinin tuzları, amin tuzları, polimerler olabilirler. Kurutucu olarak kullanılan kalsiyum ve çinko oktoatların da dispersiyon basmağında ürüne eklendiğinde dispersiyonu hızlandırdığı bilinmektedir.

Kurutucular: Kurutucular, oktoik ve naftanik asit gibi organik asitlerin metallerle (kobalt, kurşun, demir, mangan, kalsiyum, çinko, vanadyum, baryum, zirkonyum, aluminyum) reaksiyonundan oluşmuş tuzlardır. Kurutucular okside olabilen bağlayıcılardaki karbon çift bağlarını stimüle ederek oksijen alıp açılmalarını sağlayarak polimerizasyonu hızlandırır. Kurutucu miktarının fazla olması durumunda (yüzeyin alt katmanlardan önce kuruması halinde) kabuklaşma, kırışma ve sararma gibi farklı problemler ortaya çıkabilir. Kurutuculardan bazıları yüzey kuruması için (kobalt bileşikleri), bazıları ise alt kuruma için (çinko veya kurşun bileşikleri) daha

uygundur. Bu nedenle birçok formülasyonda tüm tabakalarda kurumayı dengelemek için metal oktoatların karışımı kullanılır [26,40].

Antikorozyon ajanları: Antikorozif pigmentlerin çalışma prensipleri Pigmentler başlığı altında verilmiştir. Tannik asit türevleri (kelatlar), çinko fosfatlar uygulanan yüzeyi korumaya yönelik, sodyum nitrit ve sodyum benzoat kutu içi korozyonu korumaya yönelik ajanlardır.

UV yaşlanma geciktiriciler: UV yaşlanmaya karşı kullanılan ajanlar iki tiptedir. Benzofenonlar ve nanometal oksitler UV absorban olarak görev yaparken, bir kısım amin bileşikleri UV stabilizör olarak görev alırlar. Başlık 3.3.2'de UV yaşlanma ve geciktirilmesi detaylı olarak ele alınacaktır.

Biyositler: Biyositler su bazlı boyalardaki bakteri, mantar, küf veya mayaların sebep olduğu bozunmaları engelleyen genellikle fenolik, formaldehit, bromür ve civa esaslı maddelerdir. Uzun yıllar boyunca fenil merküri ve tributiltin biyosit olarak kullanılmış ancak insan sağlığına verdikleri zarardan ötürü yasaklanmışlardır. Fungal oluşumunu önlemeye yönelik çinko oksit ve baryum metaborat pigmentleri de kullanılır [26]. Biyositler kutu içi koruyucu, film koruyucu olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Mikroorganizmaların boyayı ele geçirmesi halinde kötü koku, renk değişimi, kabarma, hidroksiletil selülozun yok olması nedenli viskozite kaybı, pH değişimi ve buna bağlı reolojik yapının değişmesi yaşanabilir.

Reoloji ajanları: Boyanın reolojisi üretim, depolama ve uygulanma basamaklarının her birinde en önemli özelliklerinin başında gelir. Reoloji ajanları üretim sırasında dispersiyon ya da "let down" olarak adlandırılan karıştırma basamağında eklenirler. Dispersiyon basamağında eklenen reoloji ajanları kalınlaştırıcı olarak da bilinir ve dispersiyonda uygun akışı, tirbülansı ve kıvamı sağlarlar. Karıştırma basamağında verilen reoloji ajanları ise raf stabilitesi, uygulama kolaylığı, akma direnci, yayılma, uygulama esnasında sıçratmamayı sağlamak için veya çökme önleyici olarak kullanılırlar.

Sıvılarda akış davranışını ifade etmek üzere Newtonyan, psödoplastik ve tiksotropik tanımları kullanılır. Newtonyan sıvılarda sabit basınç ve sıcaklıkta kayma gerilmesi ile kayma hızı değişimi arasındaki bağıntı lineer ve eğim sıfırdır yani viskozite değişmez. Bu sıvılara örnek su ve saf solventlerdir. Bunun aksine psödoplastik davranışta vizkozite, uygulanan kuvvet ile azalır ve değişmeden kalır. Tiksotropik davranışta ise

vizkozite, uygulanan kuvvet ile düşer ve kuvvet ortadan kalktığı zaman tekrar eski haline döner. Tiksotropik davranış, ambalajı içerisinde bekledikçe viskozite alan boyanın, karışım ile viskozitesinin düşerek uygulama yapılabilir hale gelmesi ve sürüldüğü yüzeyde yayılması, uygulama akabinde ise viskozitesini toplayarak film oluşumunu kolaylaştırması açısından önemlidir. Boyanın reolojisi uygun ajanlarla ayarlanabilir.

Selüloz türevleri, akrilatlar, bentonit gibi bazı kil ve silikatlar, poliamitler ve sülfonatlar kalınlaştırıcı ve reoloji düzenleyici olarak kullanılırlar. Selüloz türevleri, uygun akış karakteristiği ve su tutma, akrilatlar ve silikatlar çökme ve akma önleyici olarak görev yaparlar.

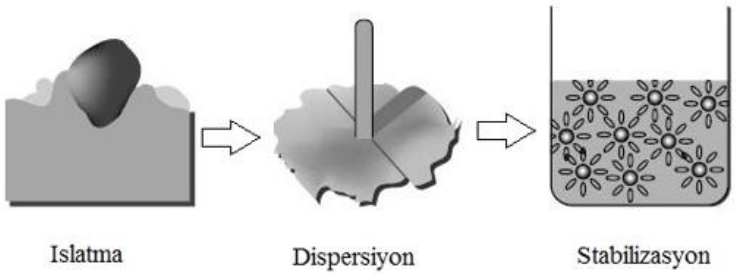
Kabuk önleyiciler: Oksidasyon ile kürlenen boyalarda, ambalajın içindeki boyanın yüzeyi kuruyabili ve kabuk yapabilir. Bunu önlemek için orta güçte, uçucu antioksidanlar kullanılır. UV stabilizatörler gibi uçucu olmayan güçlü antioksidantlar bu amaç ile kullanılamazlar. Aksi halde uygulama sonrası da kurumayı inhibe ederler. Uçucu antioksidanlar boyayı ambalajı içerisinde korurlarken, uygulma yapıldığı anda hızlıca buharlaşarak film oluşmasını engellemezler. Uçucu olmalarından kaynaklı olarak ambalaj bir kez açıldıktan sonra etki göstermezler. Metil etil ketoksim, butiralhedit oksim, siklohekzanon oksim, çam yağı, dipenten bu gruptaki malzemelerdendirler. Metiletil ketoksimin boya formüllerinde ağırlıkça %0,2'lik miktarı kabuk önleyici ajan olarak yaygın kullanıma sahiptir [40].

2.3 Boya Üretim Prosesleri

Boya prosesi dispersiyon ve sonrasında tüm hammaddelerin homojenize edildiği karışım basamağından oluşur ve her iki basamakta da her bir hammadde karıştırıcı kazan içerisine belirli bir sıra ile kademeli olarak katılır.

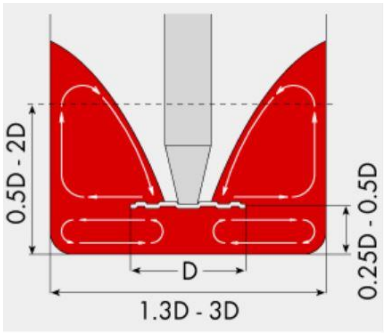
Pigment ve dolgular, solvent ile birlikte kazanlara alınarak dispersiyon işlemi başlatılır. Öncelikli olarak ıslatıcı ve dispersiyon ajanlarının ilavesiyle dispersiyon için uygun ortam yaratılır (Şekil 2.7) . Su bazlı lateks boyalarda uygun kıvam sağlanması için hidroksiletil selüloz dispersiyon basamağından önce ilave edilerek karışımın şişmesi sağlanır. Pigment ve dolgu taneciklerinin birbirinden ayrıldığı, ürünün "mill base" olarak tanımlanan (dispers formülasyonu) kısmı elde edilir. Bu aşamada mineral taneleri en inceden en iri boyutluya doğru kademeli olarak katılıp karıştırılmaktadır.

Homojen bir dağılma için karıştırma çevresel hızının ortalama 20 m/s, maksimum 30m/s olması uygundur. Dispersiyon süresi için genellikle 20-25 dakika yeterli olmaktadır [41]. Tipik bir dispersiyon sisteminde “Brownian” hareketi sonucu küçük taneler arasında devamlı bir çarpışma meydana gelmektedir. Bu çarpışma dispersiyonun stabilizasyon eksikliği ile beraber tekrar flokülasyona sebep olabilir [42]. Bu sebeple dispersiyon stabilitesinin sağlanması için dispersiyon ajanlarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 2.7 : Dispersiyon prosesinde sıralama [42].

Dispersiyon işlemi yüksek hızlı karıştırıcılı kazanlar, basketmil, dikey veya yatay boncuk değirmenleri (permil) olarak adlandırılan kazanlarda gerçekleştirilir. Yüksek hızlı karıştırıcılı kazanlarda Şekil 2.8’da görülüğü üzere çapı ve kazandaki yükseklik seviyesi ayarlanan kesme bıçakları yer alır. Bıçağın dönmesiyle birlikte sıvı içerisinde santrifüjal vorteks oluşur. Pigment ve dolgular, beslendikçe vorteks sayesinde bıçağa doğru itilerek öğütmeye uğrarlar. Buradaki öğütme kesme kuvveti ile sağlanır. Tanecik boyutunun 20 mikron altına düşmesi sağlanır.



Şekil 2.8 : Optimum dispersiyon geometrisi (kazan doluluğu, bıçak çapı, bıçağın tabana uzaklığı) [43].

Basketmil kazanlarda, ön dispersiyonun akabinde, içerisinde ezme boncukları ile ezme bıçağını barındıran sepet içerisinde "millbase"in ince ezme prosesi başlar. Kazan içerisinde yer alan ezme boncukları, pigmentler üzerinde çarpma kuvveti (çekiç etkisi) uygularlar. Tanecik boyutu 10 mikronun altına kadar düşer.

Daha ince tanecik boyutu içinse boncuk değirmenleri kullanılır. Ön dispersiyondan çıkan millbase, permil kazanlarda, aşağıdan yukarıya veya yatay olarak sıralanmış öğütücü diskler arasından geçirilerek sürtünme kuvvetiyle (havan etkisi) ezilirler. Aynı zamanda kazanda öğütücü boncuklar da yer almaktadır. Disklerin etkisine ilave olarak öğütücü boncuklarla çarpışan pigmentler oldukça düşük tanecik boyutuna ulaşırlar. En etkili ve en küçük tanecik boyutuna ulaşılan kazan tipi boncu değirmenlerdir [41]. Dispersiyon aşaması, boyanın örtücülük, parlaklık ve renk gibi fiziksel özelliklerini doğrudan etkilediği için uygun dispersiyon sistemi seçimi önemlidir.

Boya üretim prosesinde dispersiyondan sonraki aşama "let down" olarak adlandırılır ve bu aşamada dispersiyondan çıkan millbase ürününe bağlayıcı, katkı maddeleri ve solventin varsa eksik kalan miktarı eklenerek, 5-8 m/s gibi görece düşük bir hızla karışım sağlanarak proses tamamlanır [44].

2.4 Boya Uygulama Biçimleri

Boyalar genellikle 4-27^{o}C arasında doğrudan güneş ışığı almayacak şekilde, kapakları kapalı şekilde, tedarikçinin beyanı olan maksimum raf ömrü süresince depolanır. Boya tiksotropik bir malzeme olduğu için kullanım öncesi karıştırılarak uygulama için uygun reolojik kıvama dönmesi sağlanır, gerekli ise ortalama %5-10 kendi çözücüleriyle inceltilebilir. Boyanacak yüzeyin özelliklerine göre yüzeye fırçalama, kazıma, pas uzaklaştırma (yüksek basınşlı su veya kimyasal ile), soyma-zımparalama, temizleme yapılmalıdır. Boyama işleminin 20-25°C sıcaklıkta ve %40-60 bağıl nem değerlerinde yapılması idealdir. Boyalar fırça ve rulo ile uygulama veya spreyleme yöntemi ile uygulanabilir. Spreyleme yönteminin hava tabancası ile, havasız tabancalar ile hidrolik basınçla, ısıtıcılı tabancalar ile ve elektrostatik spreyleme olmak üzere farklı şekilleri vardır [45].

Yanlış boya seçimi, hatalı yüzey hazırlığı veya boyanın performansından kaynaklı olarak uygulama sonrası kaynama, portakallanma, sütlenme, kırışma ve kalkma, akma ve sarkma, tozuma, kabarcıklanma, paslanma, çatlama, parlaklık kaybı, zayıf yapışma, ipliklenme, küflenme gibi pek çok sorunla karşılaşılabilir. Bu nedenle boya formülasyonu, üretim basamaklarıı yüzey hazırlığı, uygulama koşulları ve şekli boyanacak/kaplanacak malzemeye özgü tasarlanmalıdır.

2.5 Kitosan Bazlı Kaplama Malzemeleri ve Kullanım Alanları

Kitosan, katyonik, lineer d-glukozamin ve n-asetil-d-glukozamin polimeridir [46]. Selülozdan sonra dünyada en çok kullanıma sahip ikinci sıradaki dopal polisakkarittir [47]. Karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu deniz canlılarında bulunan kitin polimerinin deasetilasyonu ile meydana gelir. Kitosan hidrokolloid olarak da bilinir, pozitif veya nötral olan çoğu hidrokolloidin aksine, amin grupları nedeniyle asidik pH'larda pozitif yüklüdür. Biyobozunur, estetik, antimikrobiyal, antijenik olmayan, biyo-uyumlu ve film oluşturan yapısı ve düşük maliyeti, kolay elde edilebilirliği ile çok tercih edilen doğal bir polimerdir. Filtrasyon, sargı bezi, bariyer membranlar, ambalaj materyali, ilaç salınım ajanı, boya malzemesi ve kalınlaştırıcı gibi pek çok amaçla kullanıma sahiptir [48-50]. Antikorozif, anti-fouling, kendi kendini onaran ve çevreci "yeşil" boyaların elde edilmesi amacıyla pek çok çalışmaya da konu olmuştur.

Kitosanın antifungal özelliği ilk kez Allan ve Hadwiger tarafından ortaya konulmuştur [51]. Daha sonrasında farklı bir çok mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal etkisi olduğu görülmüştür. Kitosanın antimikrobiyal etki mekanizması asidik pH'larda, pozitif yüklü amin grupları ile mikroorganizmaların hücre duvarlarındaki negatif yükler arasındaki etkileşime dayandırılmaktadır. Hücre duvarının yapısı ve membran bariyer özelliklerinin değişmesine bağlı olarak mikroorganizmaların hücre içi yapılarının hücre dışına sızmasıyla hücre ölümleri yaşanmaktadır [52]. Bu özelliği ile kitosan özellikle anti-fouling boyalara yeni bir pencere sunmuştur. Oman Deniz'inde yapılan bir çalışmada kitosan ve karşılaştırma amacıyla CuO ile hazırlanan boyayla kaplanan planörde kitosanın mikro fouling oluşumunu ciddi oranda azalttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra CuO ve kitosan içeren boyalar ile kaplı yüzeylerde tutunan canlıların yapısal formlarına bakıldığı zaman, kitosan içeren boya üzerindeki canlıların değişim geçirmediği görülmüştür. Bu da kitosanın marin ekosistemi için minimum negatif etkiye sahip olduğunu kanıtlamaktadır [53]. Kitosan ile hazırlanmış anti-fouling ve anti bakteriyel boyalar ve kaplamalara bazı örnekler Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Literatürde yer alan anti-fouling ve anti bakteriyel kitosan bazlı boya ve kaplamalara örnekler.

Kitosan İçeriği	Malzeme Tipi	Çalışılan Mikroorganizmalar	Uygulama Alanı	Referans
%2,5 kitosan	Plastik üzerine kaplama	Bryozoan Bugula Neritina	Laboratuvar	54
Kitosan	Poliüretan boya	Mikro ve makro foulingler	Deniz (Kanada)	55
Kitosan+Nitrik oksit	Oligosakkarit film	Pseudomonas Aeruginosa	Laboratuvar	56
Kitosan	Yağlı boya	S. Aureus, E. Coli, barnacles, bryozoan, ascidian	Laboratuvar ve Deniz (Akdeniz)	57
Kitosan+Ag NP	Nanokompozit film	E. Coli ve S. Aureus	Laboratuvar	58
Kitosan+Grafen oksit	Nanokompozit film	E. Coli ve B. Subtillis	Laboratuvar	59

Mükemmel film oluşturma özelliği, metalik yüzeylere yüksek adezyon kuvveti ve kendini onarabilme kabiliyeti ile kitosan bazlı boyalar özellikle antikorozif metal yüzeyler için koruma sağlamaktadırlar [60,61]. Koruyucu mekanizma, hasar görmüş yüzeylerin yeniden polimerizasyon ile onarılması ve aşınmış alandaki korozyon inhibasyonuna dayanır [62]. Alüminyum silikat kil içeren epoksi reçineli boyaya kitosan ilavesiyle, antikorozyon etkinin yanı sıra, kitosan polimerizasyonuyla kendi kendini onarma kabiliyeti sağlandığı görülmüştür [63].

Kitosanın zayıf mekanik direnci, boya ve filmlerde kullanımına kısıtlamalar getirmektedir. Bunun için metal oksit nano partiküller ile antibakteriyel, antifungal özellikleri arttırılırken polimer matriksinin mekanik dayanımları da geliştirilebilir [64]. Kitosan-ZnO karışımıyla hazırlanan deniz boyasının bakteri ve diatomlar üzerinde etkili olduğu ispatlanmıştır [24]. Bir başka çalışmada ise gümüşoksit nano parçacıklarıyla hazırlanan filmlerin *E. coli* ve *Bacillus* bakterilerine karşı etkili olduğu ve bu filmin ambalaj materyali olarak çevre dostu alternatif olduğu sunulmuştur [65]. J. Carneiro ile ekip arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada seryum nitrat, katyonik Ce^{+3} iyonları ile kitosan bazlı kaplamaya eklenmiş ve antikorozif etkileri güçlendirmesi EIS metodu ile incelenmiştir. Testin başlangıcında seryum ilavesiyle koruyucu etki düşmüş gibi görülse de, oksidatif türlere artan maruziyet zamanıyla, antikorozif direncin seryum içeren kaplamalarda daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi hasar göre kitosan film yüzeyinden salınan Ce^{+3} iyonlarına bağlı kendi kendini onarabilme yeteneğidir.

Son zamanlarda kitosan bazlı filmler nano metal oksit ilavelerinin yanı sıra farklı polimerlerin ve minerallerin de kompozizasyonu ile elde edilmektedirler. Selüloz, PEG ve nişasta gibi doğal polimerler, kolajen ve jelatin gibi bitkisel ve hayvansal

proteinler, grafen oksit gibi karbon bazlı malzemeler, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) gibi sentetik polimerler, bentonit, silikat gibi kil minarelleri de kitosan ile kompozit hale getirilerek boya ve kaplama malzemelerinde girdi olarak kullanılırlar [52].

Kitosan bazlı boyada, 2-merkaptobenzotizol (MBT), alüminyumun korozyonuna karşı inhibitör olarak kullanılmıştır. Bir başka kitosan bazlı kaplamada ise poli etilen-alt-maleik anhidrit (PEMA) ve poli maleik anhidrit-alt-1 oktodeken (PMAO) ile hidrofobikliği arttırarak antikorozif etki kuvvetlendirilmiştir [60].

Kırılgan kitosan filmlerini selüloz türevleri ile birlikte kullanmak filmin daha elastik olmasını sağlar [66,67]. Aynı zamanda selüloz türevleri film oluşumuna ve yapının yoğunluğunun artmasına katkıda bulunurlar. Selüloz gibi PEG de polisakkarit filmlerin mekanik özelliklerini geliştiren katkılardan biridir. PEG ilavesi ile kitosan polimer zincirleri arasındaki kırılgan bağlar azalır, filmin mekanik ve termal stabilitesi artar [68]. Hem selüloz türevleri hem PEG, kitosan gibi toksik olmayan, yenilenebilir, biyo-bozunur polimerlerdir.

2.6 Nano Metal Oksitler ve Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinde Kullanımı

Nanometal oksitler fotokatalitik özellikleri, su iticilikleri, aşınma dirençleri, uzun ömürleri ve antibakteriyel, antikorozif etkilerinden dolayı boya ve kaplamalar için umut verici hammadde alternatiflerinden olmuşlardır [9,10]. Yaygın olarak silisyumdioksit sertlik verici, titanyum dioksit ve çinko oksit UV absorban ve biyosit olarak kullanılmaktadırlar [10]. Mueller ve Nowack'ın araştırmalarına göre Avrupa'daki nano gümüş oksit üretiminin %35'i, nano titanyum dioksit üretiminin ise %25'i boya ve kaplama endüstrileri tarafından kullanılmaktadır. Bu verilere göre boya ve kaplama endüstrisi gümüş oksit tüketiminde birinci, titanyum dioksit tüketiminde ise ikinci sıradaki sektördür [69].

Literatürde boyada en çok kullanılan pigmentlerden biri olan TiO2'in boyaların reolojik, mekanik, fotokatalitik, kendi kendini temizleyebilme ve antibakteriyel etkilerinin yer aldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Titanyum dioksit 380 nm dalgaboyundaki UV ışınını adsorplayarak hidroksil radikalleri oluşturmakta ve bu radikaller mikroorganizmaların DNA'larına saldırarak ölümcül etki yaratmaktadırlar

[70]. 5 nm boyutunden küçük gümüş nano partiküllerin ise bakterilerin hücre duvarlarının karbon ağına nufüz ederek hücre proteinlerinin işlevlerini bozarak bakterilerin ölümlerine yol açtığı bilinmektedir [71]. Gümüşün, 650'den fazla tek hücreli canlı çeşidine karşı antimikrobiyel etkisinden dolayı, gümüş-zeolit nanokompozit malzemelerin, antifouling özellikli marin boyalarda kullanım potansiyelinin oldukça yüksek olduğu düşünülmüştür [72]. Gerçekleştirilen bir çalışmada Gümüş zeolit nanoparçacıkların Halomona pacifica'ya (bir tür deniz bakterisi) karşı biofilm oluşumunu %81 oranında düşürdüğü görülmüştür [73]. Nano gümüşün pahalı olması nedeniyle, zaman içerisinde aynı antimikrobiyal etkiyi sağlayabilen nano bakırın sanayide kullanımı artmıştır. Nano bakır oksitin toksik mekanizması titanyum dioksite benzerdir. Ancak TiO_2'nin toksisitesi kristal yapısına da bağlıyken, CuO'in tüm formları toksik özellik gösterir [10]. Özellikle marin boyalarında CuO, antifouling ajanı ve kırmızı renklendirici olarak yoğun kullanılmaktadır. Ay nı zamanda epoksi reçine ile hazırlanmış boyaya %5 nano CuO ilavesiyle boyanın termal dayanımının arttığı da literatürde yer alan bir çalışmadır [74].

Kumar ve arkadaşları, epoksi reçineli boyaya CuO ve TiO_2 nanometal oksit ilavesinin gram negatif E. coli bakterisine karşı antibakteriyel etkisi inhibasyon zon metodu ve agar plate difüzyon metodu ile ispatlamış, aynı boyanın antikorozyon başarısını elektrokimyasal impedans yöntemiyle sunmuşlardır [75].

Nanometal oksitlerin yararlı etkilerini arttırırken aynı zamanda maliyeti dengelemek açısından karışım halinde birlikte kullanımı da oldukça yaygındır. TiO_2/ Fe_2O_3/ZnO/NiO nano metal oksit karışımı içeren alkid bazlı boyanın çok yüksek antikorozif özellik gösterdiği bildirilmiştir [76]. Yalnızca nano demiroksit disperse edilmiş alkid reçineli boyanın kapatıcılık ve yayılma yeteneğinin yanı sıra EIS ile antikorozif özellik gösterdiği de görülmüştür [77].

Hikku ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alkid reçineli solvent bazlı boyada boncuk değirmenlerle disperse edilmiş MgO nano parçacıklarının E. coli ve Bacillus badius bakterilerine karşı inhibitör etki gösterdiği kanıtlanmıştır. Aynı çalışmada nano MgO'in metil viyoleye karşı fotokatalitik etkisi ispatlanarak nano MgO'in boyalarda antibakteriyel ve kendi kendini temizleyebilme etkisi katmak için kullanılabileceği önerilmiştir [9].

V_2O_5'in nano formunun çeşitli çalışmalarda boyalara antibakteriyel katkı sağladığı sunulmuştur [78]. Gümüş vanadat nano parçacıklarının su bazlı boyaya ilavesiyle, hastane mikrobu olarak da bilinen metisilin (antibiyotik) dirençli *S. aureus* bakterisine ve *Enterococcus faecalis, Escherichia coli* ve *Salmonella enterica typhimurium* bakterilerine karşılık inhibitör görevi gördükleri zon inhibasyon testi ile ispatlanmıştır [79].

UV radyasyon altındaki ZnO nano parçacıklar, organik kirlilikleri fotokatalitik etki ile CO_2 ve H_2O gibi moleküller dönüştürebilmektedir [80]. Buna ilave olarak ZnO nanopartiküller kiri ve tozu "lotus efekt" olarak bilinen etki ile yüzeyden uzaklaştırma özelliğine de sahiptirler [81]. ZnO nanoparçacıklar ile yağlı boyalarda yapılan bir çalışmada ZnO'in fotokatalitik etki ile boyanın UV yaşlanmasına direnç gösterdiği, nano ZnO içeren yağlı boya örneklerinin renklerinin solmadığı, aynı zamanda bu boyaların selüloz ve yağ seven T.reesei ve A.niger mantarlarının üremesini azalttığı görülmüştür [82].

Nanosilisyumdioksit, boyaya aşınma ve korozyon direnci ile birlikte yüksek parlaklık sağlamıştır [83]. Bunlar dışında metal oksitlerin boyalarda kullanımına örnek olarak SiO_2'nin difüzyon bariyer etkisi gösterdiği, Al_2O_3'ün aşınma direnci ve antikorozif etki gösterdiği, indium tin oksitin (ITO) antistatik boya eldesinde kullanılabileceği, ZrO_2'nin termal dayanımı arttırdığı bilinmektedir [17].

Nano metal oksitlerden tek başlarına değil, farklı malzemelerle kompozitleri oluşturularak da yarar sağlanabilir. Karbon nano tüpler (CNT) ile birlikte formüllere ilave edilen Fe_3O_4 ve CeO_2 nanopartiküllerin epoksi ve poliüretan reçineli boyalarda korozyon dayanımını arttırdığı gözlenmiştir [84,19]. ZnO nano metal oksit ise poli anilin (PANI) ile birlikte epoksi boyaya yedirilerek antikorozyon etki katlanmıştır [85].

Nanometal oksitlerin boyalar da kullanımının artması ile birlikte, insan sağlığına ve çevreye olan etkileri için de araştırmalar artmaktadır. Kaiser ve arkadaşları, nanometallerin hedef mikroorganizmalardaki toksitilerine rağmen, boya yüzeyinden tozumalarında insan sağlığı açısından, nano metaloksit içermeyen boyalardan daha zararlı olmadıklarını çeşitli yayınlardan derledikleri bilgiler ışığında savunmaktadırlar [10].

2.6.1 Nano Seryum Oksit

Seryum, periyodik tabloda lantanit grubundaki ilk elementtir ve fizikten kimyaya, biyolojiden malzeme bilimine pek çok alanda araştırmalara katalist, parlatıcı ajan, atioksidan ve UV absorber olarak konu olmaktadır. Seryum oksit, Ce^{+3} ve Ce^{+4} oksidasyon basamakları arasında hızlı ve kolay geçişi sayesinde özellikle katalitik ve enzim-mimetik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [5,86].

Seryum oksit elektriksel iletkenliğe sahip n tipi bir yarı iletkendir ve mor ötesi bölgede 350-400 nm civarında keskin soğurma özelliğine sahiptir. Buna dayanarak yapılan bir çalışmada TiO_2 ve Ce katkılı camların radyasyon koruma özellikleri incelenmiş, Ce katkısı yüzdece arttıkça soğurma katsayısının da arttığı görülmüştür. Bu özelliği sayesinde seryum oksit, mor ötesi radyasyona karşı hassas yapılar için koruyucu kaplamalarda ve boyalarda, güneş ışınlarına karşı koruyucu kozmetik ürünler için alternatif bir katkı olmaktadır [87].

Literatürde seryum oksidin *Escherichia coli (E. coli)* ve *Staphylococcus aureus (S. aureus)* bakterilerine karşı direnç gösterdiği çalışmalar yer almaktadır [88,89]. Seryum oksitin boyalarda kullanımı ilk olarak, yıllar önce kurşun yerine geçebilecek alt kurutucu olarak düşünülmesiyle başlanmıştır. Yüksek etkisine rağmen filme sarılık vermesinden ötürü kullanımı gelişmemiştir [38]. Daha sonralarda pek çok çalışma, seryum oksitin koruyucu boyalarda etkili bir antikorozif nano dolgu olarak kullanılabileceğine ışık tutmuştur [90]. Seryum oksitin %1'lik çözeltisinin, çeliğin elektrokimyasal özelliklerini etkileyerek güçlü empedans yanıtıyla korozyondaki inhibitör etkisi Fedel'in çalışmalarında gösterilmiştir [91].

Seryum tartaratın epoksi boyalarda korozyona karşı koruyucu etkisi EIS metoduyla kanıtlanmıştır. Boya formülasyonunda ağırlıkça %2 lik seryum tartarat korozyonu azaltmış, %15 oranında ise çok yüksek etki göstermiştir. Seryum tartaratın inhibasyon etkisi aşağıdaki mekanizmaya dayandırılmıştır [18].

$$Ce^{+3} + 3OH^- \longrightarrow Ce(OH)_3$$

$$4\,Ce^{3+} + O_2 + 4OH^- + 2\,H_2O \longrightarrow 4Ce(OH)_2^{2+}$$

$$Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \longrightarrow CeO_2 + 2\,H_2O$$

2 nm boyutundaki nanoseryum oksitten %1 eklenerek hazırlanan akrilik su bazlı boyanın astar olarak kullanıldığı çalışmada, çeliğin korozyonunun önlendiği EIS

yöntemi ile ispatlanmıştır. Seryum oranının %2 ve %3 gibi daha yüksek oranlarda kullanımının inhibitör etkinin yanı sıra korozyon için fiziksel bariyer oluşturacağı savunulmuştur [92].

SiO_2 ve CeO nanopartikülleri içeren poliürethan reçineli boyalar da antikorozif başarı göstermiş, çok az paslanma görülmüştür [93].

Antibakteriyel etkisi bilinen seryum oksidin deniz boyalarında fouling önleyici olarak etki göstermesi laboratuvar ve denizde gerçekleştirilen testlerle incelenmiş, %2 CeO_{2-x} nanorodların bakıroksitten daha etkili olarak foulingin önüne geçtiği görülmüştür [13]. Yapılan literatür araştırmalarında seryum oksit ile hazırlanan antibakteriyel su bazlı akrilik boya ve kendi kendini temizleme yeteneğine sahip, korozyon direncinin yanı sıra UV yaşlanma direnci de gösteren alkid boya çalışmalarına rastlanmamıştır.

Boyalar dışında nano seryum dioksit, diyabetik yaralarda kullanılan sargı bezleri dahil olmak üzere biyomedikal film malzemelerinde antibakteriyel katkı olarak kullanılmıştır [83, 94-96]. Seryum oksitin oksijen geçirgenli membranlar, yakıt hücreleri ve toksik bileşiklerin adsorplanması gibi çevreci alanlarda kullanımı mevcuttur. Karbon nanotüp/TiO_2-CeO_2 kompozitinin endüstriyel atık sularındaki organik kirliliği fotodegredasyon ile %88,2 oranında etkisiz hale getirdiği ve aynı malzemenin 5 çevrime kadar tekrar tekrar kullanılabildiği görülmüştür [97].

3. FİZİKSEL VE ANTİBAKTERİYEL ETKİLERİN İNCELENMESİ İÇİN BAŞVURULAN YÖNTEMLER

3.1 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Fiziksel Özelliklerinin Tayininde Kullanılan Test Metotları

3.1.1 Boya kalite kontrolünde uygulanan fiziksel test metotları

Boya kalite kontrolünde uygulanan fiziksel test metotları üretilen her partinin aynı fiziksel ve kimyasal sonuçları vereceğinden emin olmak için gereklidir. Yapılan fiziksel testlere bakılarak boyanın depolama stabilitesi, uygulanabilirliği ve uygulama sonrası performansı hakkında yorum yapılabilir.

Farklı laboratuvarlarda gerçekleştirilen testlerin her seferinde karşılaştırılabilir sonuçlar vermesi ve üretici beyanlarında yer alan spesifikasyonların yakalanabilmesi adına uluaslararası geçerliliği ve kullanımı yaygın olan ASTM, ISO ve DIN gibi kuruluşların sunmuş oldukları referans test metotlarından faydalanılır.

Fiziksel test metotlarının her biri özel aparat ve cihazlar gerektirdiği gibi, uygulama yüzeyi, yüzeyi hazırlama şekli, uygulama şekli, boya kalınlığı ve kuruma şartları gibi sonuçları etkileyecek parametreler test sonuçları ile birlikte verilmelidir.

Yapılan çalışma kapsamında hazırlanan boya ve kitosan bazlı kaplama malzemelerinin öğütme, viskozite, yoğunluk, kapatıcılık, parlaklık, kuruma süresi, pH, renk ve kalınlık gibi fiziksel özelliklerine bakılmıştır.

Öğütme (ezilme inceliği) boya üretim prosesinde en önemli basamak olan dispersiyon basamağının uygun gerçekleşip gerçekleşmediğini gösterir. Dispersiyon sırasında boyada yer alan dolgularında tam ve doğru şekilde ıslanmalarının sağlandığı, aglomerlerin mekanik şekilde dağılıp, dağılmadığına bağlı olarak öğütme değerleri değişir. Boya ve kaplama malzemelerinin parlaklık, kapatıcılık, renk şiddeti, yüzey düzgünlüğü ve depolama stabilitesi gibi performans özellikleri öğütme değerinden

etkilenir. Öğütme değeri Hegman Grindometre yöntemine göre ASTM D 1210 metodu referans alınarak ölçülmüştür [98]. Sonuçlar µm cinsinden verilmiştir.

Boyaların en önemli özelliklerinin başında gelen viskozite spreylenebilirlik/pompalanabilirlik, fırça altı performansı, akma direnci gibi uygulama ve sonrasında düzgün yüzey elde etme açısından kritik rol oynamaktadır. Boyaların viskoziteleri akış kapları ile saniye cinsinden (ASTM D 5125), Stormer tip viskozimetre ile Krebs birimi (KU) cinsinden (ASTM D562) ve non-newtonyan sıvılar için rotasyonel viskozimetre (Brookfield viskozimetre) ile mPas cinsinden (ASTM D 2196) ölçülebilir [99-101]. Bu çalışma kapsamında elde edilecek olan alkid reçineli solvent bazlı boyanın viskozitesi stormer viskozimetre ile, akrilik reçineli su bazlı boyanın viskozitesi ise brookfield viskozimetre ile ölçülmüştür.

Yoğunluk ölçümleri boyalarda tüketimlerin hesaplanması için kullanılır. Boya formülleri ağırlıkça % oranları ile hazırlanır ancak sarfiyat ve dolumlar L bazından yapılacağı için hazırlanmış olan boyaların metal piknometre ile yoğunlukları ölçülmüş ve raporlanmıştır.

Kapatıcılık (örtme gücü) boya ve kaplama malzemelerinde uygulandıkları yüzeyleri gizleme gücü olarak kıymetlidir. Boya ve kaplamalar için sarfiyatlar m^2/L olarak verilirken bu sarfiyatlar için kapatıcılık Zebra kağıtlar (Leneta kartları) üzerine uygulanan boyanın beyaz ve siyah zeminde renk şiddetinin veya beyazlık değerinin (whitness index) oranı olarak hesaplanabilir. Bu amaçla yapılan deneylerde ISO 6504-3 metodu referans alınarak kapatıcılıklar hesaplanmıştır [102]. Boyalara seryum oksit katkısının oran ve partikül boyutu ile (mikro ve nano) kapatıcılığa etkisi incelenmiştir.

Parlaklık yansıtılan ışığın şiddetinin belirli bir açıdan yüzeye düşen ışın şiddetine oranı olarak tanımlanabilir. Boyalarda ve kaplama malzemelerinde parlaklık bağlayıcı tipi ve oranına, dolguların partikül boyutuna ve dispersiyon koşullarına bağlı olarak değişir. Boyaların parlaklıkları foto-elektrik cihazlarla 20^o, 60^o ve 85^o'lik açılarla ASTM D 523 metoduna göre el tipi otomatik parlaklık ölçer ile ölçülmüştür [103].

Kalınlık ölçümleri el tipi kalınlık ölçer cihazıyla (Positector 6000, U.S Northern New York), kuruma süresi tayini ise ASTM D 5895/A metoduna uygun cihaz ile uygulanan boya yüzeyinin çizilmeye devam ettiği sürenin okunması ile bulunmuştur [104]. Kuruma süresi için asetat filme uygulanan boya ince şertiler halinde kesilerek cihaza yerleştirilir. Cihazın üzerindeki iğne 24 saat boyunca boya film üzerinde ilerler. Boya

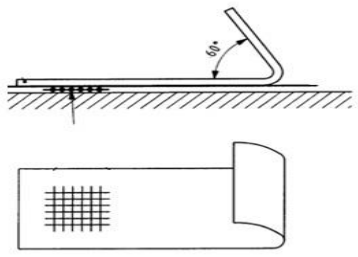
filminin çizilmesinin durduğu nokta kuruma süresi olarak cihazın kenarındaki süreyi gösteren işaretlerden okunarak saat cinsinden kaydedilir.

Boyaların ve kaplamaların renk değerleri CIE Lab renk uzayı sistemine göre X-Rite (X-Rite SP64 spektrofotometre, Grand Rapids, Michigan, ABD) cihazı ile okunmuştur. Bu metot rengin L, a, b cinsinden 3 koordinatla tarif edilmesine dayanır. L açıklık/koyuluğu, +a kırmızılığı, -a yeşilliği, +b sarılığı, -b mavi renk yönünü simgeler. Bu yöntem ile çok küçük renk farklılıkları bile sayısal olarak, açıklık/koyuluk ve renk yönlerini de belirterek ifade edilebilir. Tüm koordinatlar cinsinden renk farklılığı ΔE olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [105].

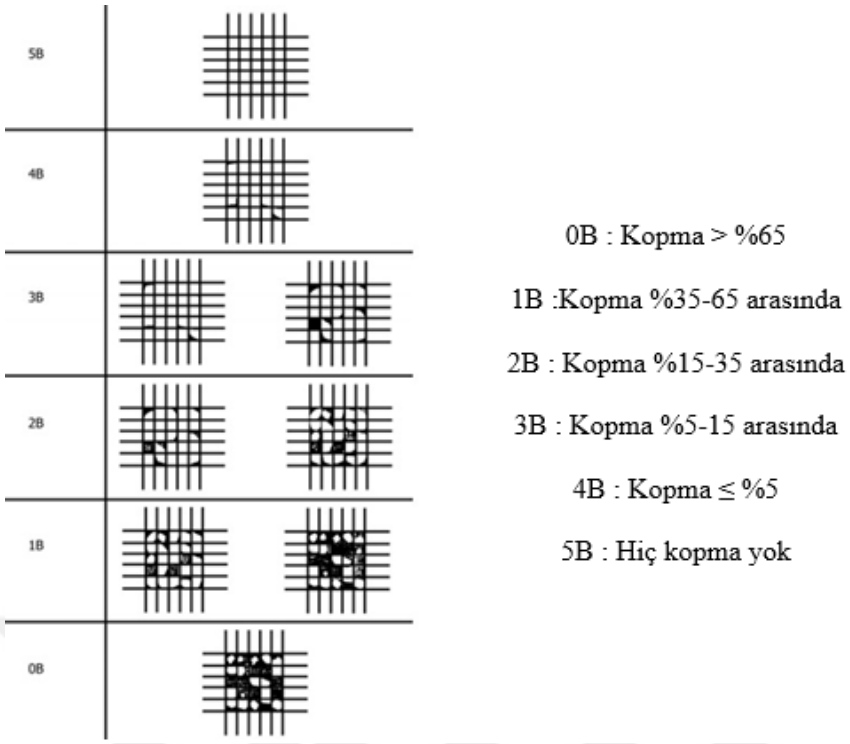
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.1)$$

3.1.2 Adezyon testi

Adezyon, yapışma özelliği, bir filmin tutunduğu yüzeyden koparılmasına gösterdiği dirençtir [106]. Yapışması iyi olmayan bir boyanın kimyasal direnci, antikorozif özelliği ve esnekliği yüksek koruyucu bir boya olduğu da söylenemeyeceğinden Adezyonun boyanın en önemli özelliği olduğu söylenebilir [26]. Boya yapışma özelliği ASTM D 3359 çapraz kesme bant testine (cross-cut tape test) göre tayin edilebilir [107]. Bu testte metal bir plaka üzerine uygulanan boyanın kürlenmesi tamamlandıktan sonra boya yüzeyine keskin bir bıçakla birbirine dik açıyla kesişen eşit aralıklı çizgiler çizilir (Şekil 3.1). Bunun için özel apartlar kullanılabilir. Kesik yüzeyden boya kalıntıları fırça ile süpürülür. Çizgilerin üzerine bir bant yapıştırılır ve çekilir. Yapışma derecesi film yüzeyinden kopan boya miktarı ile belirlenir. Yapışma sayısal bir veri olarak ASTM D 3359'da verilmiş olan tabloya göre 0B'den (en zayıf) 5B'e (en kuvvetli) kadar numaralandırılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1 : Çapraz kesme bant testi uygulaması.



Şekil 3.2 : Adezyon test sonuçlarının değerlendirme tablosu [107].

3.1.3 Sertlik tayini

Sertlik boyanın sert objeler tarafından çizilmesine gösterdiği dirençtir. Sertlik ölçümünde kullanılan yöntemlerden biri sarkaç yöntemidir. Bu yöntemde boya üzerinde salınım hareketi yapacak bir sarkaç el ile 90^o açıya getirilerek aşağıya doğru hareket edecek şekilde serbest bırakılır. Sarkaçın hareketi boya üzerinde sönümlenene ve bir kesik oluşana kadar test devam eder. Sarkaçın yaptığı salınım sayısı sertlik derecesi olarak verilir. Salınım sayısı ne kadar yüksekse çizilmeye karşı direnç o kadar iyi demektir. Sertlik derecesi filmin viskoelastik yapısı hakkında bilgi verir ve boya filmi oluşumu sırasında moleküllerin yapısının zincir esnekliğinden ve çapraz bağlanmalardan etkilenir [108].

3.1.4 Darbe direnci tayini

Boyanın darbe direnci, çatlama veya yüzeyden kopma olmadan darbe şokuna gösterdiği mukavemettir. Bu özellik için en çok uygulanan yöntem ASTM D 2794'tür [26,109]. Metal yüzeye uygulanan boya panelleri kürlendikten sonra, ucu yarı küresel şekilde olan bir ağırlık cismi 1,2 m uzunluğundaki bir tüpten dümdüz boya paneline düşecek şekilde aşağıya bırakılır. Bu silindir tüp üzerinde belli ağırlıklara denk gelen uzunluklar kg/metre cisinden işaretlenmiştir. Düşük kg/metre seviyelerinden başlayacak şekilde ağırlıklar yukarı çekilir ve ani şekilde boyalı panelin üzerine

bırakılır. Boyanın yüzeyinde ilk deformasyonun (çatlama, kabarma, pullanma) meydana geldiği kg/metre seviyesi not edilir.

3.1.5 Yaş ovma direnci tayini

Boyaların silinebilirlik ve temizlenebilirliğinin tayini için yapılan test ISO 11998 standardına bağlı olarak uygulanır ve boyanın silinme sırasındaki çizilmesinin, aşınma direncinin, renk ve parlaklık değişiminin görsel olarak belirlenmesine de yardımcı olur [110]. Bunun için silmeyi simüle eden otomatik cihazlar geliştirilmiştir. Bu yöntemde polivinil klorür (PVC) film panel tartılır ve kalınlığı ölçülür (m0, d0). Boya PVC panelin üzerine uygulanır, kuruma ve kürlenmeden sonra PVC ile beraber tartılır ve kalınlığı ölçülür (m1, d1). Aynı zamanda uygulanan boyanın alanı ve cihazın ovalama pedinin alanı hesaplanır (sırasıyla a0, a1). Cihazın ovalama pedi, boyalı PVC panelin üzerinde 200 devir git-gel yaptırıldıktan sonra kaplı panel yıkanır, kurutulur ve tekrar tartılır (m2). Kütle kaybı, kuru film kalınlığı cinsinden ortalama kayba çevrilerek yaş ovma direnci sayısal olarak ifade edilir.

$$p\ (\text{kuru film yoğunluğu, g/cm}^3) = \frac{(m1-m0)}{a0\ (d1-d0)} \qquad (3.1)$$

$$L(\text{alan başına kaplama kütlesindeki azalma, g/m2}) = \frac{(m2-m1)}{a1} \qquad (3.2)$$

$$Ldft\ (\text{ortalama film kalınlığındaki kayıp, } \mu m) = \frac{L}{p} \qquad (3.3)$$

3.1.6 Büzüşme ve şişme testleri

Şişme, küçük moleküllü bir sıvının, polimer yapısında bir değişme ile birlikte polimer tarafından soğurulması prosesidir. Çözücü molekülleri yapısal boşluklara girerken polimerin süper moleküler yapılarının arasını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer çözücü molekülleri yapıların içine girerse, makromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir. Çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide, içinde çözücü bulunan bir polimerik ağ yapı meydana gelir [111]. Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilir [112].

Polimerlerin şişme veya çözünme yeteneği, polimer ve çözücünün kimyasal yapısına, polimerin mol kütlesine, polimer zincirinin esnekliğine, makromoleküllerin istiflenme

yoğunluğuna, faz haline, zincirin kimyasal yapısındaki heterojenliklere, ağyapının varlığına ve yoğunluğuna ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğunun artması polimerin küçük moleküllü sıvıları absorplama yeteneğini azaltır. Ağ yapı zincirleri çok kısa olduğu zaman, polimer şişme özelliğini tamamen kaybeder [111]. Şişme, zincirler arası itme ve çekme, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağından etkilenmektedir [113]. Sulu ortamda tuz ilavesi, çözücü kullanımı, fotoelektirik uyarım ve gerilim yaratacak bir şiddet uygulanması polimerlerin şişme performansını önemli ölçüde etkiler.

Büzüşme ise polimer filmin ya da kaplamanın bünyesine sıvı hapsetmesine bağlı olarak şişmesi akabinde şeklini kaybetmesi, boyutsal olarak küçülmesi olarak tanımlanabilir. Polimer içeren kompozit bir malzemenin şişme ve büzüşme davranışları formül içeriğinin ve dış çevre faktörlerinin ayrı ayrı veya kombinasyonu ile kontrol altına alınabilir.

Kaplama ve filmlerin boyutsal stabilite göstermeleri fonksiyonel ihtiyaçlara cevap verme verimliliğini arttıran önemli bir etmendir. Nanokompozit malzemelerin boyutsal stabiliteye sahip olmaları elektronik, optik, mekanik ve biyolojik alanlarda kullanım potansiyeli yaratmaktadır [114]. Nanokompozit bir malzemenin şişme ve büzüşmesinin belli bir oranda sınırlandırılması doku mühendisliği, kaplamalar, gıda ambalajları, filtre/membran uygulamaları ve ilaç salınım ajanları gibi tüm alanlarda tercih edilebilirlik yaratan faktördür.

3.1.7 Su buharı geçirgenliği tayini

Su buharı geçirgenliği tayini için ISO 7783:2011 yaş kap metodu referans yöntemlerden biridir [115]. Bu yöntemde boya, film ya da kaplama malzemeleri yuvarlak PE filtre disklerin üzerine uygulanır. PE diskler referans test metodu için özel tasarlanmış kapların üzerlerine kapatılarak kabın kenarları parafin vaks ile kapanır. Hiç kaplama yapılmamış bir disk de aynı şekilde hazırlanır (kör analizi). Diskler kapatılmadan önce kabın içerisine doymuş amonyum dihidrojen fosfat çözeltisi eklenerek kabın içerisindeki bağıl nemin %93 olması sağlanır. Kaplar 23°C, %50 bağıl nem ortamında saklanır. Kabın iç ve dış bağıl nem farkına bağlı olarak, su molekülleri poli etilen (PE) filtre ve üzerine uygulanmış olan boya/kaplama malzemesinden geçerek dışarı çıkmak eğilimindedir. Test düzeneği (kap+disk) 24 saatte bir tartılarak ağırlık kaybı, su buharı kaybı olarak not edilir. Gram cinsinden kütle kaybı zamana

karşı grafiğe geçirilir. Grafik eğiminin düz bir çizgi olduğu 3 veya daha fazla nokta dikkate alınarak, eğim su buharı akış oranı olarak belirlenir (Gs and Gcs). Filmlerin su buharı geçirgenliği ISO 7783:2011 de açıklandığı üzere aşağıdaki formüller hesaplanır.

$$Vs=24 \times \frac{\rho}{\rho 0} \times \frac{Gs}{As} \quad (3.4)$$

$$Vcs=24 \times \frac{\rho}{\rho 0} \times \frac{Gcs}{Acs} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{V}=\frac{1}{Vcs}-\frac{1}{Vs} \quad (3.6)$$

$$\rho=\rho 0-(\frac{h}{8,5}) \quad (3.7)$$

Gs ve Gcs : Sırasıyla substrat ve subsrat+filmin su buharı geçiş oranı (g/h)

As and Acs : Sırasıyla substrat ve subsrat+filmin alanı (m^2)

ρ / $\rho 0$: Su buharı geçiş oranı için düzeltme faktörü

h : Test laboratuvarının deniz seviyesinden yüksekliği (m)

$\rho 0$: Standart atmosfer basıncı ($\rho 0$ = 101 325 Pa)

Vs : Substratın su buharı geçiş oranı ($g/d.m^2$)

Vcs : Substrat+filmin su buharı geçiş oranı ($g/d.m^2$)

V : Filmin su buharı geçiş oranı ($g/d.m^2$)

3.1.8 Su aktarım hızı tayini

Bir kaplama veya malzemenin su aktarım hızını tespit etmek için uygulanan test metodu gözenekli mineral bir taban malzemesi üzerine kaplanan boya ya da kaplamanın, kontrollü şartlar altında suya daldırılmaıs ve başlangıçtan itibaren tartımı ilkesine dayanır. Su içerisindeki malzemenin kütlesindeki değişimden su aktarım hızı tayin edilir [116].

Bu yöntemde taban malzemesi olarak homojen yüzeyli tek parça hâlindeki Kalsiyum silikat, kil gibi mineral bazlı tuğla ve levhalar kullanılabilir. Bu malzemeler uygulama öncesi temiz ve kuru olmalıdır. Boya veya kaplama malzemesi taban malzemesinin üzerine uygun miktarda kaplanır ve kuruması beklenir. Bir havuzda deiyonize su 23±2 °C sıcaklığa ayarlanarak biriktirilir. Numuneler, teste başlamadan önce 23±2°C

sıcaklıkta 24 saat suda, ardından 50±2°C sıcaklıkta 24 saat etüvde olacak şekilde üçer kez çevrime sokularak yaşlandırılır. Son çevrimden sonra, deney numuneleri deney yapılmadan önce en az 24 saat süreyle 23±2°C sıcaklık ve % 50±5 bağıl nemde şartlandırılır.

Yaşlandırılması tamamlanan deney numuneleri tartılır (m0). Kaplanmış yüzeyi alttan en az 10 mm yükseklikte ve su yüzeyinin 5 mm - 10 mm içinde olacak şekilde, su havuzunda plastik veya metal raflar üzerine yerleştirilir. Yüzeyin tamamının ıslanması sağlanır; bu amaçla, deney başladıktan 10 dakika sonra, deney numunesi, temiz, lif bırakmayan bir bezle dikkatlice silinerek hava kabarcıkları uzaklaştırılır. Deney numunesi 24 saat sonra sudan çıkarılır; emici kâğıt kullanılarak dikkatlice silinir, kurulanır ve tartılır (m1).

Metrekare başına saatin karekökü başına kilogram cinsinden su geçirgenliği (w) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$w=\frac{(m1-m0)}{A} \times \sqrt{h} \qquad (3.8)$$

A= Taban malzemesinin alanı, m^2

h= suda geçirilen süre (24 saat)

3.2 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyon Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1 Fourier transfom infrared spektrokopi

Bir kimyasal bileşiğin molekülleri elektromanyetik ışımaya maruz kalırsa ışıma enerjisinin fotonlarını absorplayabilir. Molekülün absorpsiyonunun grafiksel gösterimine spektrum denir. Infrared ışıma elektromanyetik spektrumda mikrodalgalar ile görünür ışık arasında bulunmaktadır.

İnfrared (IR) ışınların dalga boyu mikron (μ) ve dalga sayısı (cm-1) birimleri ile belirtilir. Yapı belirlenmesinde kullanışlı olan IR bölge aralığı $2,5x10^{-6}$ m ve $16x10^{-6}$ m dalga boylarındadır ve buna karşılık gelen dalga sayıları (santimetrenin tersi) 4000 ile 625 cm^{-1} dir. Bir molekül infrared ışıma fotonunu absorpladığında enerjisi artar. Bu artan enerji bağların gerilme (simetrik, asimetrik) ve eğilme (makaslama, sallanma, burulma) titreşimlerini içeren bağ titreşimlerine yol açar. Bu titreşimler her bir molekül

için kendine özgüdür. Bilinen fonksiyonel grupların çoğu belirgin frekanslarda infrared enerjisini absorplar ve spektrumda buna özgü bir pik verir.

Bir organik bileşiğin IR spektrumu çok fazla sayıda pik içerir ancak sadece fonksiyonel gruplar göz önüne alınarak yapı aydınlatılabilir. IR spektrumunun 1400 ile 625 cm^{-1} arası bileşikler için farklılıkların en büyük olduğu bölgedir ve parmak izi bölgesi olarak adlandırılır [117].

IR spektrumlarının standart formatı transmittansa (%T) karşı dalga boyudur (cm^{-1}). IR analizleri için kullanılan alet tek ya da çift ışınlı olabilir. Bunlardan tek ışınlılar daha ziyade rutin analizlerde kullanılır. Çift ışınlı modern bir Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) Spektroskopi cihazı matematiksel Fourier dönüşümü ile ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen analitik bir cihaz olup ışık kaynağı, fotometre, monokromatör, detektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca beş kısımdan oluşmaktadır. IR'de analiz, numuneyi potasyum bromür (KBr) ile tablet şekline getirerek, kloroform, karbontetraklorür ve karbon sülfür gibi organik çözücüler içinde çözerek veya ATR (Attenuated Total Reflectance) başlık ile doğrudan cihaza yerleştirerek gerçekleştirilebilir. ATR tekniği ile analiz, numune kalınlığından bağımsız gerçekleştirilir [118].

3.2.2 Termogravimetrik analiz yöntemi

Termogravimetrik analizlerde numunenin kütlesi sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kontrollü bir atmosferde (genellikle azot veya oksijen) kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termal bozunma eğrisi veya termogram olarak adlandırılır. Termogravimetri cihazları analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi oluşturan bir sistem ve bir işlemciden oluşur. Termogravimetrik analiz (TGA), malzemelerin kütle değişiminin, uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyon, bozunma, yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desopsiyon gibi fiziksel özellikleri ile tanımlanmasına dayanır. Termogramlar çoğu malzeme için karakteristik şekillerde gerçekleşen bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir [118].

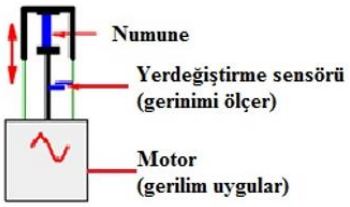
Boya ve kaplamaların temel birleşeni olan bağlayıcı reçine ve polimerlerin yapı analizleri ve kantitatif analizlerinde termogravimetrik analizlere başvurulur. Bu yöntemle bir boyanın uçucu birleşenleri (solventler ve su), reçine içeriği ve inorganik bileşen yüzdeleri tespit edilebilir. Bu nedenle termogravimetri boya sektöründe

benchmark çalışmaları, kalite kontrol ve proses iyileştirme süreçlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

3.2.3 Dinamik mekanik analizler

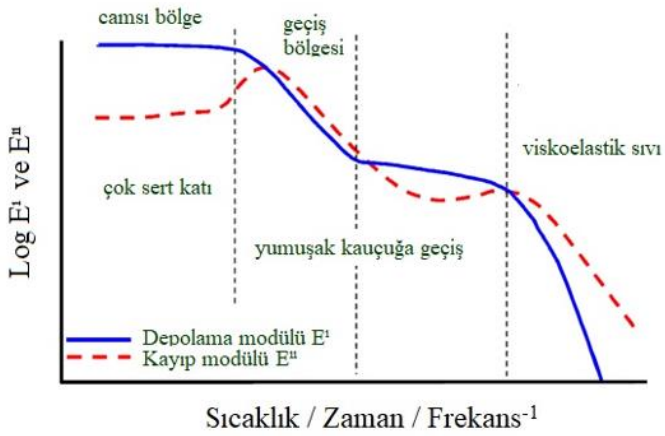
Bir malzeme üzerine yük uygulandığında, deformasyon gerçekleşir. Eğer yük uygulanan malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon kaybolur. Deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur. Elastik davranışın karşıtı viskoz davranıştır. Viskoz malzemede görülen deformasyon geri dönmez ve malzeme üzerinde kalır. Hem elastik hem de vizkoz davranış malzemeler ise viskoelastik malzemeler olarak adlandırılırlar. Termoset ve termoplastik polimerler, kauçuklar, kompozit malzemeler, biyomalzemeler ve boyalar viskoelastik davranışları incelenen malzemelerdir.

Viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yöntemi belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune, gerilim (stress) kontrollü ya da gerinim (strain) kontrollü teste tabi tutulur. Numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemenin sertliğine (rijitliğine) bağlıdır. Malzemeler, uygulanan mekanik stres nedeni ile deforme edilirken uygulanan kuvvete göre yer değiştirmedeki faz kayması ölçülerek enerji kaybı özellikleri tayin edilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : Uygulanan gerilime karşılık yer değişimini ölçen dinamik mekanik analizör [119].

Ölçümler sinusoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur, sinusoid kuvvetin eş fazlı bileşeni depolama modülünü (storage modulus) E', dışarı fazlı bileşeni ise kayıp modülü (loss modulus) E" verir. Depolama modülü (E') elastik davranışı, rijitliği katıya yakın hali gösterirken, kayıp modül (E"), viskoz davranışı, sıvıya yakın hali temsil eder (Şekil3.4) . Bu iki karakterinin bir birine oranını ifade eden kayıp faktörü, tanδ, deformasyon sırasında harcanan enerjinin depolanan enerjiye oranıdır [120]. Tanδ eğrisinin maksimum değeri camsı geçiş sıcaklığını verir [121].



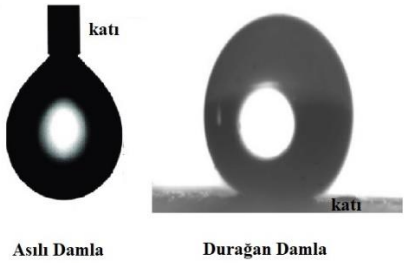
Şekil 3.4 : Malzemelerin reolojik davranışları [119].

Viskoelastikmalzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. DMA ile moleküler yapı ve davranış karakterizasyonu, camsı geçiş dönüşümleri, kristalleşme, faz ayrımları, malzemede yaşlanma (aging) ve sünme (creep) gibi özellikler incelenebilir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin sert ve genellikle kırılgan bir yapıdan yumuşak, kauçuk özellikleri gösterdiği yapıya geçtiği sıcaklık aralığını belirtmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı boyalarda düşük sıcaklıktaki polimer esnekliği, oda sıcaklığındaki sertlik durumu ve yumuşama noktası gibi özellikler için bir gösterge olarak kullanılmaktadır.

3.2.4 Temas açısı ölçümleri

Katı yüzey ile temas eden bir sıvı belli miktarda bir açı oluşturur. Bu açı temas edilen katının ve temas eden sıvının ne olduğuna bağlı değişir. Katı yüzeylerinin herhangi bir sıvı içerisinde ıslanabilirliği temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmektedir. Temas açısının büyüklüğü kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. Temas açısı 90^o'den büyükse malzeme hidrofobik, 90^o'den küçükse hidrofilik, 140^o'den büyükse süper hidrofobik, 0^o'ye yakınsa süper hidrofiliktir.

Bir temas açısı ölçüm cihazı (gonyometre) temel olarak damlanın bırakıldığı hücre, ışık kaynağı, mikro sırınga, yüksek çözünürlüklü bir kamera ve bir bilgisayardan olusur. Temas açısı ölçümleri için durağan damla (sessile drop) veya asılı damla (pendant drop) en çok kullanılan tekniklerdir (Şekil 3.5). Durağan damla tekniğinde plaka haline getirilmiş veya plakaya uygulanmış bir katı yüzey ve bu yüzeye bırakışan damlacık ile analizler gerçekleştirilir. Yüzeyin pürüzsüz bir şekilde hazırlanması ve deformasyona uğramamış olması ölçümlerin doğruluğu açısından önemlidir [122].



Şekil 3.5 : Durağan damla ve asılı damla tekniği ile temas açısının ölçümü.

3.3 Hazırlanan Boya ve Kaplamaların Optik Özelliklerinin Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.3.1 Boyanın kendi kendini temizleyebilme özelliğinin tayini

Boya endüstrisi son yıllarda kendi kendini temizleyen/kolay temizlenebilir kaplamalar/boyalar geliştirmeye çalışmaktadır. Bu tür kaplamalar daha az bakım gerektirir ve çok daha uzun süre estetikliğini korur. Boyanın kendi kendini temizleyebilme özelliği boyanın oluşturduğu film yüzeyinin hidrofobik veya hidrofilik davranışına göre iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Hidrofobik yüzeylerde kendi kendini temizleyebilme su taneciklerinin yüzeyde tutunamayıp kayarken kontaminasyonları da beraberlerinde götürmelerine dayanır. Lotus çiçeklerinin su itici özellikleri nedeniyle bu kendi kendini temizleyebilme özelliği lotus etkisi olarak da adlandırılır. Süper hidrofobiklik için kullanılan malzemeler ile boya yüzeyi ile kir ve su arasındaki temas alanı azaltılır. Temas alanı azalmış kirin yüzeye yapışma kuvveti azalmış olur ve kir yuvarlanan bir su damlası ile yüzeyden uzaklaşır. Bu yüzeyler kiri uzaklaştırma açısından oldukça etkilidir ancak mekanik aşınmaya karşı direnci zayıf olduklarından lotus etkisi zamanla azalabilir [123].

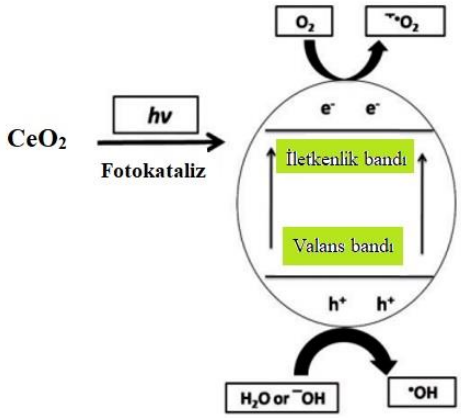
Hidrofilik yüzeylerde ise kendini temizleyebilme özelliği, UV-görünür (UV-Vis) ışın altında foto-katalizasyon ile gerçekleşir. Temizlenme, kirin boya yüzeyine adsorplanması ve katalizasyonuna dayanır [9]. Absorpsiyon yüzeyi arttıkça degredasyonda artacağı için, fotodegredasyona izin veren nano malzemeler yüzey alanlarının yüksek olması sebebiyle kendi kendini temizleybilen boyalar için en etkili malzemelerdir. Fotokatalizasyon esnasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmaları aşağıda verildiği gibidir [124]. Reaksiyonlar katalistin UV ışını absorplaması sonucu, valans bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına atlar ve valans bandında hole adı verilen delikler oluşur. Bu durum elektron boşluk çifti olarak adlandırılır.

1) Katalist + hν ⟶ $e^- + h^+$ (fotonların katalist madde tarafından absorpsiyonu)
2) ($H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$) + $h^+ \longrightarrow H^+ + OH^\bullet$ (OH^- gruplarının OH radikallerine dönüşümü, suyun oksidasyonu)
3) $O_{2(g)} + e^- \longrightarrow O_2^{\bullet-}$ (yüzeydeki gaz halde bulunan serbest oksijenin indirgenmesi)
4) $O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow HO_2^\bullet$ (indirgenmiş oksijenin protonlar tarafından nötralizasyonu)
5) $2\ HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ (Hidrjenperoksit ve O_2 oluşumu)
6) $H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + OH^\bullet$ (H_2O_2 dekompozisyonu ve oksijenin 2. indirgenmesi)

Kirlilik molekülü (R), 1. basamakta oluşan hole tarafından doğrudan oksidasyona uğrayarak ya da 2-6 basamakları arasında açığa çıkan $OH^\bullet$ radikalleri tarafından oksidasyona uğrayarak bozunabilir.

7) $R + h^+ \longrightarrow R^{+o}$
8) $R + OH^\bullet \longrightarrow R'^\bullet + H_2O$

Seryum oksitin fotokatalitik etkisi pek çok çalışmaya konu olmuştur [125]. Ce^{+3} ve Ce^{+4} olmak üzere iki oksidasyon halinin olması seryum oksidin TiO_2 gibi başlıca fotokatalistler yerine, tek başına veya farklı malzemelerle hibrid formda sıklıkla kullanılması sağlamaktadır [126-128]. Seryum oksidin UV ışın altında fotokatalitik reaksiyonları Şekil 3.6'da görülmektedir.

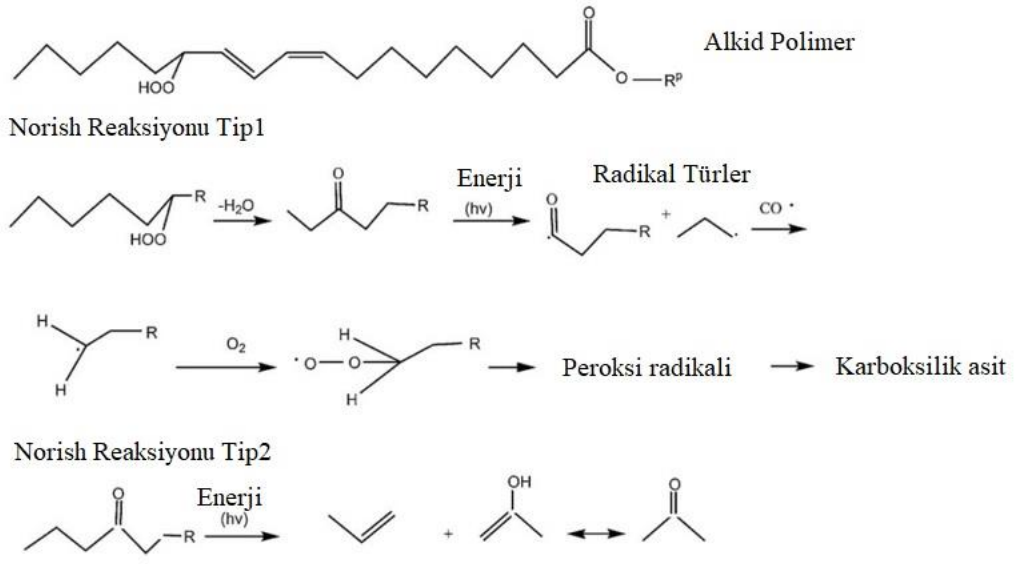


Şekil 3.6 : Seryum oksitin UV ışın varlığında fotokatalitik reaksiyonları [125].

Fotodegredasyon, ekosistemdeki kirliliklerin azalması ve boya ve kaplamaların uzun ömürlü olabilmesi açısından oldukça faydalı bir korunma yöntemidir.

3.3.2 UV yaşlanma direncinin tayini

Boyalar, dış ortamda UV ışın veya kapalı alanlarda floresan ışın altında fotodegredasyon sonucu sahip oldukları kromofor gruplardan dolayı değişime uğrarlar. Termal bozunma gibi foto bozunmada oksijenli (fotooksidasyon) ve oksijensiz (fotodekompozizasyon) gerçekleşebilir [129]. Fotodegredasyon sonucu kimyasal bağların kırılması veya yeni çapraz bağların oluşması nedeniyle moleküler yapı ve boyanın fiziksel özelliklerinde olumsuz yönde değişimler gözlenir. Reçinelerin içerisindeki az miktardaki peroksit ve keton safsızlıkları serbest radikal oluşumunda yer alan başlıca moleküllerdir. Üretan ve epoksi reçineler 280 nm üzerindeki UV ışını önemli derecede absorplarlar. Güneş ışığı bu reçinelerdeki bağları doğrudan kırarak, üretan reçinelerde sararmaya, epoksi reçinelerde tebeşirlenmeye sebep olur [26]. Gerek iç mekan dekoratif boyalarda gerekse dış mekan dekoratif boyalarda oldukça fazla kullanıma sahip olmaklarıyla beraber, alkid reçinelerde de tropikal iklim koşullarında UV ışın altında maksimum 10-12 ay içerisinde tebeşirlenme, solma ve parlaklık kaybı gözlenir. Bu sebeple alkid reçineler ya vinil, akrilik silikonlar ile modifikasyonlarıyla UV dirençli hale getirilirler ya çeşitli UV koruyucu ajanlar ile birlikte boya formüllerinde yer alırlar. Alkid reçinelerin fotodegredasyonu Norish reaksiyonlarına göre iki şekilde gerçekleşebilir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Uzun yağlı alkid reçinelerinin fotodegredasyon prosesi [129].

UV ışınların zararlı etkisi iki şekilde azaltılabilir; UV-absorbanlar kullanarak (290-380 nm dalgaboyu aralığındaki zararlı UV ışığı filtreleyen ajanlar), UV stabilizatör olarak da anılan radikal engelleyiciler (HALS- hindered amine light stabilizers) ile [125]. UV

absorbanlar, UV ışını absorplayarak malzeme ulşamasını engeller. UV ışığı absorplayarak boyanın harcayabileceği ısı enerjisine çeviren benzofenonlar bu gruptandır. UV stabilizatörler ise ışığı absorplayarak önce nitroksit oluşturan kompleks amin bileşikleridir. Nitroksit, yapılarında bulunan uyarılmış atomların alkil radikalleri ile amino eterleri oluştururlar. Bu arada malzeme de UV ışını absorplar ve peroksil radikalleri oluşturur. UV stabilizatörün açığa çıkardığı amino eterler malzemedeki peroksil ile reaksiyona girerek malzemenin oksidasyonunun önüne geçmiş olurlar. Yani boyanın serbest radikal oluşturmasına izin verirler ancak bu serbest radikallerle reaksiyona girerek degredasyon basamağını engellerler [26].

İnorganik metal oksitlerin nano parçacıkları bilinen iyi UV radyasyon absorbanlardır. UV ışını absorplar ya da saçılıma uğratırlar. Nano metal oksitlerin veya bunların organik-inorganik hibrid yapılarının, polimerlerin aşınma, çizilme direnci, ısıl direnç ve mekanik dirençlerini yanı sıra UV dayanımlarına olan olumlu etkileri son yılların oldukça fazla çalışılan konularındandr. Nano parçacıkların UV degredasyona etkisinin radikal engelleyicilerden (HALS) daha fazla etki gösterdiği görülmüştür [130]. ZnO, TiO_2, Al_2O_3, boyalara katkılarının UV yaşlanma direncini arttırdığı görülmüş başlıca nano metal oksitlerdir.

Boyalarda UV yaşlanma direncini tespit edebilmek için hızlandırılmış iklimlendirme kabinleri (UV kabinler) kullanılır. UV kabin, hızlandırılmış yaşlandırma test cihazları özel floresan lambaları ve yoğuşma ve/veya su spreyi ile güneş ışığı (kısa dalgaboyu UV ışını), yağmur ve çiyin yol açtığı hasarı simüle etmektedirler. Oluşabilecek hasar tipleri arasında renk değişimi, parlaklık kaybı, tebeşirlenme, çatlama, çizilme, puslanma, kabarma, gevreklik, dayanıklılık kaybı ve oksidasyon vardır. Test cihazında boya kaplı malzemeler kontrollü, yükseltilmiş sıcaklıklarda UV ışığın ve nemin değişken döngülerine maruz bırakılarak, dış ortamda aylar hatta yıllar sonra oluşacak hasarı birkaç gün ya da hafta içinde ortaya çıkarmaktadırlar. Bu testler için standardize edilmiş çeşitli referans metotlar bulunmaktadır.

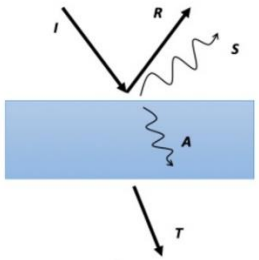
3.3.3 Optik geçirgenliğin tayini

Bir kaplama maddesinin UV engelleme aktivitesi, ürünlerin çoğunun ömrünü uzatmak için önemli bir özelliktir. Ayrıca, düşük şeffaflık diğer deyimle yüksek opaklık, çoğu uygulamada tercih edilen bir özelliktir. İnce filmlerde optik analizler için genellikle

farklı dalgaboyları ve geliş açıları için ışığı polarize etmeleri, yansıtmaları ve geçirgenlikleri incelenir.

Işık malzeme ile etkileşime girdiğinde Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, malzeme üzerinden iletilebilir (T), yansıyabilir (R) , saçılabilir (S), soğrulabilir (A).

Işığın malzeme üzerinden iletimi optik geçirgenlik (T) olarak tanımlanır ve geçen ışığın (IT) şiddetinin gelen ışığın (IE) şiddetine oranı olarak tanımlanır [131].



Şekil 3.8 : Işığın malzeme ile etkileşimleri [131].

Malzemelerin optik geçirgenlikleri UV-Vis spektrofotmetre ile ölçülebilir. UV-Vis spektroskopi 160-780 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuna dayanır. Moleküler absorpsiyon moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Monokromatik ve IT şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b mm olan filmdeki moleküller tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü IE şiddetinde terk eder [132]. Bir spektrofotometrede düzeneği başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçici, numune hücresi, ışın trandüserleri ve sinyal işlemciden oluşur [118].

3.4 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Antikorozif Özelliklerinin Analizlerinde Kullanılan Analiz Yöntemleri

Metalden yapılmış herşey korozyona uğrar ve ekonomik kayıplara yol açar. Yer altı boruları, depolama tankları, köprüler ve hava alanı, metro istasyonları gibi kamu yapılarının alt yapı sistemlerinde olduğu gibi, pek çok kişisel kullanım araçları korozyon yüzünden kullanılamaz hale gelir. 1m² demir korunmazsa yılda 92 gram kütle kayıbına uğrar. Bu sebeple metal malzemelerin antikorozif boya ve kaplamalarla korumaya alınması gerekmektedir [2]. Boyaların antikorozif özelliklerinin tespiti için en sık başvurulan iki yöntem tuz kabini testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopidir.

3.4.1 Tuz kabini testi

Doğal koşullarda yapılan yaşlandırma testleri sonuç almak için uzun zaman gerektirir ve çeşitli test lokasyonlardaki korozif etkilerin birbirinden farklı olması sebebiyle sonuçları karşılaştırmak imkansızdır. Bir testin gerçekleştiği aynı koşulları yakalamak imkansız olduğundan korozyon koşullarını standart hale getirmek için korozyon kabinleri geliştirilmiştir.

Bir korozyon test kabininde yükseltilmiş sıcaklık, sürekli yüksek rutubetli yoğuşma ve tuzlu su sisi gibi parametreler standart hale getirilmiştir. Testler tuz püskürtme (tuz buharı ya da tuz sisi), yoğunlaştırılmış nem (yağmurlama), hava kuruma ve kontrollü nem döngülerinden oluşur. Tekli ve çevrimli şartlar altında uygulanabilir.

Tekli çevrim kabinler ASTM B117 standardına uygun olarak tasarlanır [133]. Ayarlanabilir tek bir sıcaklıkta sürekli tuz püskürtme ihtiyacı olan temel testler için kullanılır. Bu modellerde genellikle 6.5'lik pH aralığı içindeki % 5 tuzlu su çözeltisi, 35° C tutulan ısıtılmış dolap içine bir sis olarak atomize edilir.

Çevrimsel korozyon test kabinleri diğer kontrollü iklim şartlarının bir karışımı ile değişken sıcaklık & nem şartlarında çalışır. Burada klasik tuz püskürtme, yoğunlaştırılmış nem veya kuru hava gibi başka bir ortam şartı ile birleştirilerek iki parça çevrimli bir test oluşturulabilir.

Tuz kabininde tutulan kaplı/boyalı malzemelerin korozyon seviyesine, test süresinin sonunda görsel kontroller ile karar verilir. Bu kontrolleri standardize etmek için ayrıca uluslarası standartlar hazırlanmıştır. ISO 4628 bu standartların en çok başvurulanıdır [134].

3.4.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopi

Elektrokimyasal empedans spektroskopi metal ile elektrolit ara fazının karekterizasyonunda kullanılır. Elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının, korozyon mekanizmasının ve hızının aydınlatılmasında yararlanılır. Potansiyostat, elektrolit içerisindeki örneğe hem doğru akım potansiyeli hem de buna ek olarak alternatif akım potansiyeli uygular.

Klasik elektrokimyasal yöntemler zamanın fonksiyonunda anlık akım, elektrik yükü ve potansiyel ölçümüne dayanırken, elektrokimyasal impedans spektroskopi bu

tekniklerden farklı olarak sabit potansiyelde, frekansın fonksiyonu olarak sinyal verir [135].

Elektrokimyasal hücrede doğru akım teorisi direnç kuralıyla tanımlanır.

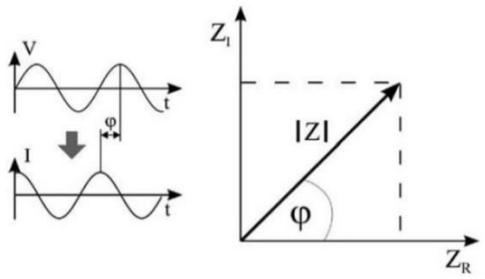
$$E = I \times R \tag{3.9}$$

Alternatif akım teorisinde ise

$$E = I \times Z \tag{3.9}$$

şeklinde ifade edilir.

Potansiyel E, akım I ve empedans Z ile gösterilir. Akım ve potansiyel dalgalı biçimde olan genliktir. Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak bilinir. Empedans ölçümünde dışarıdan sinüzoidal bir potansiyel uygulanır ve sistem bu potansiyele akım olarak cevap verir [136]. Şekil 3.9'da uygulanan potansiyele karşılık elde edilen sinüzoidal eğriler görülmektedir.



Şekil 3.9 : Elektrokimyasal empedans spektroskopide uygulana potansiyel karşılık sinüzoidal eğri elde edilmesi [136].

Akım sinüs dalga formu aşağıda yer alan denklem ile ifade edilir.

$$I = A \times \sin(\omega t + \Phi) \tag{3.10}$$

I = ani akım

ω = frekans = 2πf

A = maksimum genlik

Φ = değişen faz

Vektör analizi, genlik ve fazın dalgalı formunu tanımlamaya yardımcı olduğu için kullanışlı bir metottur.

Empedans kompleks bir değerdir çünkü akım sadece genlik açısından farklılık göstermekle kalmaz, potansiyel-zaman fonksiyonuyla kıyaslandığında faz kayması da gösterir. Bu yüzden değer IZI ve faz kayması ϖ ya da reel Z^{I} ve imgesel Z^{II} olarak tanımlanabilir.

Potansiyel, akım ve empedans, alternatif akım teorisine göre kompleks sayıları kullanarak reel ve imgesel bileşenleriyle birlikte aşağıdaki şekilde formülize dilir [137].

$$Itoplam = I' + I''j \quad (j=\sqrt{(-1)}) \tag{3.11}$$

$$Etoplam = E'+ E''j \tag{3.12}$$

$$Ztoplam = (E' + E''j)/(I' + I''j) \tag{3.13}$$

$$Ztoplam = Z' + Z''j \tag{3.14}$$

$$IZI = (Z'^{2} + Z''^{2})^{1/2} \tag{3.15}$$

$$tan\theta = Z''/Z' \tag{3.16}$$

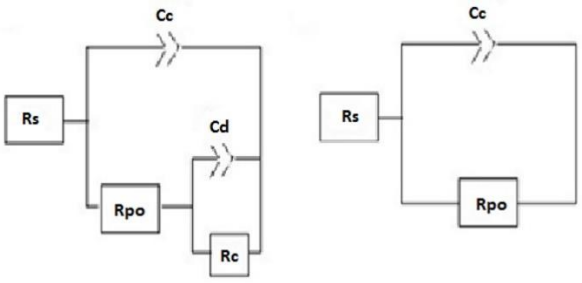
Empedans sonuçları bode grafiği (logf'nin fonksiyonu olarak logIZI veya ϖ) veya Z^{I} ve Z^{II}'nın olduğu Nyquist grafiği şeklinde verilir.

Direnç ve empedans terimleri, doğru akım devrelerinde akımın veya elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamındayken alternatif akım devrelerinde ilave iki devre elemanı daha vardır. Bunlar kapasitörler ve indüktörler olup akımın akmasını engelleyen diğer elemanlardır. Karmaşık sayıyla ifade edilen empedansın reel kısmını direnç, imgesel kısmını ise kapasitans ve indüktans birlikte oluştururlar [138]. Buna göre bir devrenin empedansı toplam olarak devrede mevcut bütün direnç, kapasite ve indüktörlerin elektron akışına gösterdiği zorluktur [139].

Empedans ölçümlerinde elektrokimyasal reaksiyon, rezistans ve kapasitörün spesifik bileşimini içeren bir elektronik devreye benzetilir. Bir ya da daha fazla eşdeğer devre ile elektrokimyasal sistem arasında ilişki kurularak empedans eğrileri elde edilir. En uygun eşdeğer devreyi bulmak için kurulan sistemlerin karakteristik frekans aralığı 0,001-10000 Hz'dir [139].

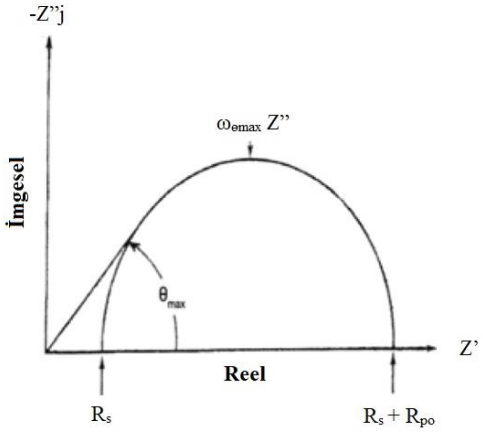
İdeal boya kapasitör gibi davranır ve kurulan devrede boya kapasitansı (Cc), elektrolit rezistansına (Rs) seri bağlıdır. Ancak gerçek boyalar böyle değildir, bölgesel kusurlara sahiptir. Bu nedenle boyaların genel davranışı Şekil3.10'daki eş değer devre ile

sembolize edilir; boya kapasitansı (Cc, sabit faz elementi), boya rezistansına (Rpo, por rezistansı) paralel, difüzyon tabakasının kapasitansına (Cd^o) seri bağlıdır. Cd'nin sıfır indeksi boya metal adezyonun kuvvetli olduğunu gösterir. Boya korozif bir sıvı ile temas ettiğinde ise zamanla boyanın üzerinde hasarlar, delikler oluşur ve boyanın altına nufüz eden çözelti nedeniyle korozyon başlar. Boya tabakasının altında metal/çözelti arayüzüne bağlı çit tabaka kapasitansı (Cd, çift tabaka sabit faz elementi) meydana gelir ($Cd>Cd^o$). Oluşan faradaik korozyon rezistansı ise Rc ile gösterilir [135].



Şekil 3.10 : Boyalara ait tipik eş değer devrelerin gösterimi.

Piyasadaki EIS cihazları çıkan Nyquist ve Bode grafiklerine göre en uygun eşdeğer devre direncini bularak devre elemanlarının sayısal büyüklüklerini otomatik olarak hesaplamaktadır. Bu değerler Nyquist eğrisinden aşağıdaki formüller ile de ayrıca hesaplanabilir (Şekil 3.11) [140].



Şekil 3.11 : Nyquist eğrisi [140].

$$\omega_{əmax} = 1 / Cc\ Rpo\ [(1+Rpo)/Rs]^{1/2} \quad (3.17)$$

$$\omega_{əmax} = 2\ \pi\ fəmax \quad (3.18)$$

$$\omega_{əmax} = 1 / (Rpo\ Cc\ ) \quad (3.19)$$

Eşitlikler birleştirilirse;

$$Cc = 1 / (2 \pi f_{\theta}max Rpo) \quad (3.20)$$

3.5 Hazırlanan Boya ve Kitosan Bazlı Kaplama Malzemelerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Analizi

Çalışma kapsamında hazırlana su bazlı akrilik reçineli boyaların ve kitosan bazlı kaplama malzemelerinin nano seryum oksit ilavesiyle antibakteriyel aktivitelerindeki etkinin artışını ispatlamak için ISO 22196 Plastikler ve Diğer Gözeneksiz Yüzeylerdeki Antibakteriyel Aktivitenin Ölçümü standart test metodu referans alınmıştır [141]. Hazırlanan boya ve filmler 50 mm x 50 mm ebatlarında steril camlara uygulanmış ve 0, 6, 12 saat boyunca bakteri inokülümlerine kontakt halinde bırakılmışlardır. Bakteri koloni sayılarının, uygulandıkları yüzey (boya veya film) üzerinde azalışları zamana karşı izlenmiş ve log CFU/g numune olarak raporlanmıştır. Antibakteriyel etki, E. coli (ATCC 25922) Gram (-) ve S. aureus (ATCC 6538) Gram (+) suşlarına karşı çalışılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Nano Seryum Oksit Katkılı Alkid Reçineli Solvent Bazlı Metal Boyası Hazırlanması ve Uygulanan Analiz Yöntemleri

4.1.1 Boyanın hazırlanışı

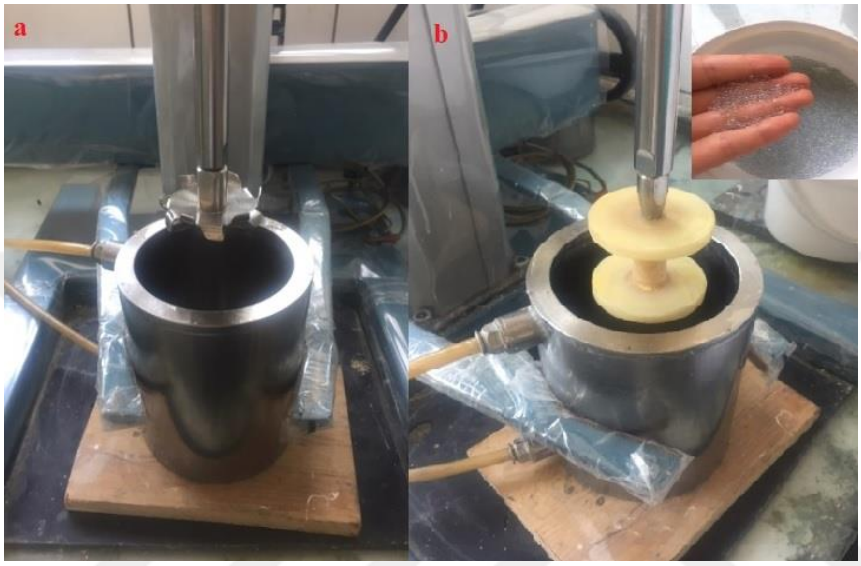
Nano ve seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı boyaların hazırlanmasında 4 farklı formül geliştirilmiştir; ağırlıkça %3 ticari antikorozif ajan içeren referan boya (RP), %3 seryum oksit mikro parçacık içeren boya (CER1), %3 ve %1 nano seryum oksit içeren boya (sırasıyla CER2 ve CER3). Mikro seryum oksitlerin ortalama partikül boyutları 1,95 μm iken (Sigma Aldrich katalog no. 211575) kullanılan nano seryum oksit ortalama 16 nm partikül boyutuna sahiptir (Sigma Aldrich katalog no. 544841). Hazırlanan boya formülleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Alkid reçineli solvent bazlı boya formülleri**.**

	RP	CER1	CER2	CER3
	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %
Alkid	61.6	61.6	61.6	61.6
Dispersiyon Ajanı	0.8	0.8	0.8	0.8
Reoloji Ajanı	0.12	0.12	0.12	0.12
Solvent	7.78	7.78	7.78	9.78
TiO_2	24	24	24	24
Islatıcı	0.2	0.2	0.2	0.2
Alt Kurutucu	0.5	0.5	0.5	0.5
Orta Kurutucu	0.5	0.5	0.5	0.5
Kabuk Önleyici Ajan	0.5	0.5	0.5	0.5
Plastikleştirici	1	1	1	1
Ticari Antikorozyon Ajanı	3			
CeO_2 - 5 micron		3		
CeO_2 -25 nm			3	1
	100	100	100	100

Alkid reçineli boyalar yüksek devirli dispersiyon teknolojisi ile 3500 rpm devirde 30 dakikalık öğütme prosesi ile hazırlanmıştır (Şekil 4.1a). Bu proses sonrası boyaların öğütme değerleri 40 μm'nin altına düşürülmüştür. Sonrasında daha düşük tanecikli boya elde etmek için basket-mill teknolojisi kullanılmıştır. 2 mm çapında cam

boncuklar ile basket-mill'den geçirilen boyaların öğütme değerleri 15 µm'nin altına düşürülmüştür (Şekil 4.1b). Boyaların viskoziteleri toluen ile inceltilerek 140 KU viskozite değerine ayarlanmıştır. Hazırlanan boya numuneleri ile test metotlarına göre sprey tabancası veya silindirik aplikatörler ile uygulama yapılmıştır. Boya uygulanacak metal yüzeyler uygulama öncesi zirkonyum boncuklar ile parlatılmış, ardından aseton ile temizlenmiştir.



Şekil 4.1 : Boyaların hazırlanışında kullanılan a) yüksek devirli karıştırıcı b) basketmill.

4.1.2 Fiziksel özellikleri

Nano ve mikro seryum oksidin alkid reçineli boyalarda fiziksel etkilerini incelemk için hazırlanan boyanın öğütme, viskozite, yoğunluk, kapatıcılık, parlaklık, kuruma süresi ve renk ölçümleri yapılmıştır. Öğütme değeri, maksimum tanecik boyutu, grindometre ile ölçülmüştür. Viskoziteye stormer viskozite ile bakılmış, hem viskozimetre hem de yoğunluk ölçümü 23ºC'de gerçekleştirilmiştir. Parlaklık el tipi glosmetre ile 20°, 60° ve 85° açılarla ölçülmüştür (Byk, Wesel, Almanya). Kuruma zamanını ölçmek için boya, 100 µm aplikatörle asetat filme çekilmiştir. İnce şerit halinde kesilerek 23±2°C and 50±5 % bağıl nemde cihaza yerleştirilmiştir. Kuruma süresi saat olarak kaydedilmiştir. Kapatıcılık için zebra kağıda uygulanan boyanın beyazlık değerinin siyah ve beyaz zemindeki oranı hesaplanmıştır. Renk değeri L,a,b ve beyazlık, sarılık cinsinden x-Rite spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Adezyon testi Madde 3.1.2. de anlatıldığı gibi ASTM D 3359'a göre uygulanmıştır. Bu test için boya kara saça 125±2,1 µm kuru film kalınlığında uygulanarak 23±2°C

and 50±5 % bağıl nemde kürlendirilmiştir. Kürlenen boyanın pürüzsüz, düz bir yüzeyi seçilerek bant testi uygulanmıştır. Farklı boya formülleri için sonuçlar 0B-5B arasında derecelendirilerek verilmiştir.

DIN EN ISO 1522'ye uygun cihaz ile gerçekleştirilen sertlik testi için boya cam plakalar üzerine uygulanmış 23±2°C and 50±5 % bağıl nemde 1 hafta kürlendirilmiştir [142]. Sonuçlar salınım sayısı cinsinden not edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : DIN EN ISO 1522'ye uyumlu sertlik tayin cihazı.

Darbe direnci testi için adezyon testinde olduğu gibi yine kara saça boya uygulanmış test panelleri kullanılmıştır. Sonuçlar ağırlığın bırakıldığı yüksekliğe (m) denk gelen kg cinsinden verilmiştir.

4.1.3 Karakterizasyonu

Boya analizlerinde pigment, bağlayıcı, dolgu ve katkı maddelerinin organik ve inorganik çeşitliliğinden dolayı, boyanın doğrudan FTIR spektrumlarının alınması mümkün değildir. Bu nedenle boyalar bir miktar aseton ile karıştırılarak santrifüj edilmiş ve süpernatant kısımları alınarak KBr tablet üzerine çekim yapılmıştır. Tablet üzerinde aseton ve diğer uçucu maddeler buharlaştıktan sonra kalan bağlayıcı filminin Fourier transform infrared spektroskopi ile (Shimadzu FTIR, elmas/ZnSe kristal içeren ATR başlık ile) 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında IR spektrumları alınmıştır.

Alkid reçineli boyaların termal dayanımı gözlemlemek amacıyla termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler Mettler Toledo TGA2 cihazı kullanılarak nitrojen atmosferi altında 10˚C/dakika sıcaklık artışıyla 25˚C'den 800˚C'ye kadar ısıtılmıştır. Yüzdece kütle kaybı sıcaklığa karşı grafiklendirilmiştir.

Hidrofobik yüzeye sahip boyalar sulu ortamda korozyona karşı daha çok direnç göstermektedirler. Hidrofobik yüzeyler suyu iterek su ve yüzey arasında hava vadileri olarak anılan boşluklar yaratırlar. Metal yüzeylere korozif iyonların penetrasyonu bu hava vadileri ile engellenir ve bu sayede korozyona direnç artar [143]. Bununla birlikte boyaların kendi kendini temizleyebilme mekanizmaları daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi hidrofobik ve hidrofilik yüzey özelliklerine göre 2 tipte olabilir. Bu yüzden elde edilen alkid reçineli boyaların temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Boyalar metal panellere kuru film kalınlıkları yaklaşık 100±2,8 mikron olacak şekilde uygulanmış ve Kruss marka temas açısı ölçer ile durağan damla yöntemine göre ölçülmüştür. Yüzey ve su damlacıkları arasındaki temas açısı 0., 60. ve 120. saniyelerde ölçümlenmiştir.

4.1.4 Optik özelliklerinin tayini

4.1.4.1 Kendi kendini temizleyebilme özelliğinin tespiti

Geliştirilen solvent bazlı boyaların, seryum oksidin UV ışın altında kirliliğe sebep olan moleküllerin foto degredasyona uğratmasına dayalı kendi kendine temizleyebilme özelliklerini gözlemlemek için kirletici ajan olarak metilen mavi seçilmiş ve foto degredasyona dayalı renk değişiklikleri incelenmiştir. Bunun için boyalar fırça yardımıyla 5x10 cm lik asetat filmlere uygulanmıştır. Boyanan filmler 1 hafta boyunca 25±2°C and 50±5 % bağıl nemde kürlenmeye bırakılmıştır. Bir hafta sonra boyaların renk değerleri L, a, b cinsinden ölçülmüştür. Metilen mavisinin suda derişik çözeltisi hazırlanmış ve asetat filmler 30 saniye boyunca bu çözeltiye daldırılmıştır. Çözelti içerisinden çıkartılan filmler UV lamba kabininde 5 saat boyunca 315-400 nm UV-A ve 280-315 nm UV-B ışına maruz bırakılmıştır. 5 saat sonunda tekrar L, a, b değerleri ölçülen boyaların ilk renk değerlerine göre ΔE değerleri hesaplanmıştır.

4.1.4.2 UV yaşlanma direnci

UV yaşlanma direnci testleri için ISO 4892-3'e uygun çalışan yaşlandırma kabini kullanılmıştır (Atlas Fluorescent UV-Condensation) [144]. Kabin içinde hızlı yaşlandırma sağlayan UV-B tipi lambalar kullanılmıştır. Hazırlanan boyalar 100 µm aplikatör ile alüminyum panellere uygulanmış ve 1 hafta boyunca 25±2°C and 50±5 % bağıl nemde kurumaya bırakılmıştır. Panellerin L, a, b ve beyazlık indeksi (WI), sarılık indeksi (YI) renk değerleri okunduktan sonra168 saat boyunca

yaşlandırma kabininde UV radyasyon, ısı ve nem oranları ayarlanarak farklı iklimlendirme şartları sağlanmıştır. 168 saat sonunda kabinden çıkartılan boya panelleri 25±2°C and 50±5 % bağıl nemde 48 saat şartlandırıldıktan sonra L, a, b ve WI, YI renk değerleri okunarak başlangıç renk değerleri ile karşılaştırılmıştır.

4.1.5 Antikorozif özellikleri

4.1.5.1 Tuz kabini testi

Tuz kabini korozyon testleri ASTM B117 ile uyumlu salt-sprey test kabini kullanılmıştır. Aseton ile temizlenmiş kara saç paneller 15x25 cm ebatlarında kesilerek, boyalar panellerin tek yüzeyine pistole tabancası ile iki kat olacak şekilde atım yapılmıştır. Boyalı panellerin üzerine 0,1 mm genişliğinde, çapraz iki kesik atılarak metalin bu noktalardan tuzlu suyla teması sağlanmıştır. Panellerin kenar ve boyasız arka yüzleri bant ile kaplanmıştır. Şekil 4.3'de verilen kabin içerisine konulan paneller 2 çevrime maruz bırakılmıştır; 25 dakika %5 NaCl çözeltisi spreylemesi, 20 dakika spreylemesiz sıcaklığın 35^{o}C'ye çıkartılması. Paneller bahsedilen çevrime tabi tab, tutularak 672 saat boyunca kabinde kalmıştır. 672 saat sonunda kabinden çıkartılan paneller ISO 4628'e göre pas kusma, kabarcıklanma, tabakalara ayrılma, çatlama durumlarına göre görsel olarak değerlendirilmiştir. Seryum oksit katkılı boyaların performansı ile karılaştırmak için ticari antikorozif hammadde ile hazırlanan referens boyanın (RP) yanı sıra hiç antikorozif ajan içermeyen boya (blank boya) formülü hazırlanarak tuz kabini testine dahil edilmiştir.



Şekil 4.3 : Tuz kabini cihazı.

4.1.5.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopi

Boyaların antikorozif özelliklerinin tayini için diğer bir metot olarak Elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) tercih edilmiştir. EIS analizleri VersaStat Potentiostat Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 80±1,9 kalinlığında boya kaplı 1 hafta boyunca kürlendirilmiş metal paneller (2,5x7,5 cm) 4 gün boyunca %3,5'luk NaCl çözeltisinde bekletildikten sonra çalışma elektrodu olarak devreye bağlanmıştır. Doygun AgCl elektrod referans elektrod, Pt elektrod yardımcı elektrod, %3,5'luk NaCl çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Empedans analizleri 10 mV genlikte 100 kHz ile 10 MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Her empedans spektrum taramasından önce açık devre potansiyeli (OCP) ölçülmüştür.

4.2 Nano Seryum Oksit Katkılı Akrilik Reçine Esaslı Su Bazlı Boya Hazırlanması ve Uygulanan Analiz Yöntemleri

4.2.1 Boyanın hazırlanışı

Nano ve seryum oksit içeren akrilik reçineli su bazlı bazlı boyalar Çizelge 4.2'de verilen formülasyonlar ile hazırlanmıştır ve isimlendirilmiştir. Karşılaştırma için hazırlanan baz boya SB0, %5 mikro seryum oksit içeren boya SB1, %1 nano seryum oksit içeren boya SB2 olarak adlandırılmıştır. Mikro seryum oksit, boyalara etkisini incelemek amacıyla formülde %5 oranında kullanılırken, daha fazla aktivite gösterileceği düşünülen nano seryum oksit %1 oranında formüle dahil edilmiştir. Mikro seryum oksitlerin ortalama partikül boyutları 1,95 µm iken (Sigma Aldrich katalog no. 211575) kullanılan nano seryum oksit ortalama 16 nm partikül boyutuna sahiptir (Sigma Aldrich katalog no. 544841). Boyaların hazırlanması için öncelikli

olarak HEC, kalgon (sodyum hegzametafosfat), su, kalsit ve seryum oksit parçacıkları yüksek devirli dispersiyon teknolojisi ile 3500 rpm devirde 20 dakikalık öğütme prosesinden geçirilmiş, ardından devir hızı düşürülerek formüldeki diğer katkılarak ilave edilerek 20 dakika daha karıştırılmıştır. Hammaddelerden gelecek biyosit oranını en az seviyede tutabilmek için, boyanın stabilizasyonunu sağlayacak dispersiyon ve reoloji ajanları dışında formüllere herhangi bir katkı maddesi eklenmemiştir. Formüllerde ortalama 1 mikron tanecik boyutuna sahip kalsit tercih edilmiştir.

Çizelge 4.2 : Akrilik Reçineli Su Bazlı Boya Formülleri

	SB0 wt. %	SB1 wt. %	SB2 wt. %
Su	23,95	18,95	22,95
Kalgon	2,50	2,50	2,50
HEC	0.5	0.5	0.5
Kalsit	24	24	24
Dispersiyon Ajanı	0,50	0,50	0,50
Reoloji Ajanı	0.25	0.25	0.25
Mono Propilen Glikol	2,5	2,5	2,5
Stiren Akrilik Reçine	45	45	45
Teksanol Ester Alkol	0,8	0,8	0,8
CeO_2 - 5 micron		5	
CeO_2 -25 nm			1
	100	100	100

4.2.2 Fiziksel özellikleri

Nano ve mikro seryum oksidin akrilik reçineli su bazlı boyalarda performans testlerine olan etkisi ve antibakteriyel aktivitesini incelemeden önce hazırlanan boyaların pH, öğütme, viskozite, yoğunluk testleri yapılmıştır. Öğütme değeri, maksimum tanecik boyutu, grindometre ile ölçülmüştür. Viskoziteye Brookfield viskozite ile bakılmış, yoğunluk ölçümü metal piknometre ile yapılmıştır. Her iki test de 23^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. Su bazlı boyalarda pH değeri bağlayıcı ve katkı maddelerinin stabilitesini, koagülasyonun oluşmamasını, pigment stabilitesini etkileyeceğinden önemlidir. Bu sebeple boyanın bazik (yaklaşık olarak pH 8-9 aralığında) olması beklenir [145]. Hazırlanan boyaların pH değerleri de ölçülmüştür.

4.2.2.1 Yaş ovma direnci

Hazırlanan su bazlı boyalar PVC paneller üzerine ortalalama kuru film kalınlıkları 60±5 μm olacak şekilde 80 mm genişliğinde 385 mm boyunda uygulanmıştır. Test Madde 3.1.5 deki şekliyle gerçekleştirilmiş ve yaş ovma direnci hesaplanmıştır.

4.2.2.2 Su buharı geçiş hızı

Boyalardan yaklaşık 3 gram alınarak PE diskler üzerine fırça ile uygulama yapılmıştır. 23±2°C and 50±5 % bağıl nemde kurutulan boyaların su buharı geçiş hızları, V, ISO 7783:2011'ye göre tayin edilmiştir. Boyaların Su Buharı Geçiş Hızlarının sınıflandırması su buharı geçiş hızına ilave olarak difüzyon eşdeğer hava tabakası kalınlığı, sd, metre cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanır. Bu formül yalnızca ISO 7783:2011 yaş kap metoduna göre, 23°C ve standart basınç (101 325 Pa) altında yapılan analizler için geçerlidir.

$$sd = \frac{20,4}{V} \qquad (4.1)$$

4.2.2.3 Su aktarım hızı

Kil tuğla üzerine yaklaşık onar gram boya numuneleri iki kat şeklinde uygulanır ve 23±2°C sıcaklık,%50 ± 5 bağıl nemde serbest hava dolaşımlı bir ortamda 7 gün kurutulur. Kullanılan kaplama malzemesi 200x100 mm ebatlarındadır. Kuruyan boya kaplı tuğlaların su aktarım hızları Madde 3.1.8. de anlatılan yöntemle tayin edilir.

4.2.3 Karakterizasyonu

Boyaların camsı geçiş sıcaklığını (T_g) tespit etmek için DMA yöntemine başvurulmuştur. Öncelikli olarak boyalar petri film kaplarına dökülerek kürlenmeleri için 25±2°C sıcaklık, %50 ± 5 bağıl nemde 1 hafta bekletilmiştir. Ardından petri kaplarında film oluşturulan boya numunelerinden dikdörtgen parçalar (ortalama 15 x 5 mm ebatlarında 1,9 mm kalınlığında) kesilerek DMA numuneleri hazırlanmıştır. Azot soğutmalı, kelepçe gerilimli sistemde yapılan analizlerde sıcaklık 5°C/dakika ısıtma hızıyla, -150°C'den 100°C'ye çıkartılırken, 1 Hz sabit frekansta storage modulus (E'), loss modulus (E") ve tanδ (E"/ E')'nın sıcaklığa karşı eğrileri alınmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı tanδ eğrisinin maksimum pikinden hesaplanmıştır.

4.2.4 Antibakteriyel etkisinin tespiti

4.2.4.1 İnokülümlerin hazırlanması

E. coli (ATCC 25922) ve S. aureus (ATCC 6538) suşları Liofilchem'den (Roseto degli Abruzzi, Italy) temin edilmiştir. Çalışılan kültürler nutrient agarda (Lab M, Burry, UK) yetiştirilmiş (Lab M, Burry, UK) ve 4^{o}C'de saklanmıştır. 1/500 Nutrient Brothta (Lab M) seyreltilerek süspansiyonlar hazırlanmış ve koloni sayısı 10^6 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu süspansiyonlar inokülüm olarak in-vitro antibakteriyel aktivite tayininde kullanılmıştır.

4.2.4.2 Antibakteriyel aktivitenin tayini

Hazırlanan su bazlı boyalar fırça yardımıyla 50 mm x 50 mm cam plaklar üzerine sürülür. Cam plaklar steril petri kaplarına alınarak üzerlerine 200 µL hazırlanan inokülümlerden damlatılmıştır. İnoküle edilmiş filmlerin üzerleri UV ışın ile sterilize edilmiş polipropilen (PP) filmler (40 mm x 40 mm) ile kapatılmıştır. İnoküle test numunelerini içeren petri kaplar 35^{o}C sıcaklık %90 bağıl nemde inkübe edilmiştir. İnkübasyonun 0., 6. ve 12. saatlerinde hayatta kalmış koloni sayıları log CFU/g (colony forming unit) numune olarak hesaplanmıştır. Bunun için 10 mL SCDLP Broth ile petri kapları içindeki filmlerin yüzeyleri yıkanmıştır. Yıkanmış bakteri süspansiyonundan 1 mL alınarak, 9 mL fosfat tamponlu serum fizyolojik içeren steril tüplere eklenmiş (10^{-1} lik dilüsyon) ve karıştırılmıştır. Bu dilüsyon üzerinden 1 mL alınarak 9 mL fosfat tamponlu serum fizyolojik içeren başka bir steril tüpe eklenerek 10 katlı dilüsyonları hazırlanmıştır (10^{-2} ve 10^{-3} lük dilüsyonlar). Her bir yıkama solüsyonundan 1'er mL alınarak 2 ayrı steril petri üzerine koyulmuş, üzerlerine 15-20 mL 46-48^{o}C sıcaklığında plate count agar (PCA) eklenerek iyice karıştırılmıştır. Petrilerin kapakları kapatılarak oda sıcaklığında katılaşmaları beklenmiş daha sonra petriler etüve kaldırılarak 35^{o}C'de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında petrilerdeki koloni içeren plakalar sayılmıştır.

4.3 Kitosan/HEC/PEG/CeO2 ile Nano Metal Oksit Katkılı Kompozit Kaplama Eldesi ve Uygulanan Analiz Yöntemleri

4.3.1 Kaplama malzemesinin hazırlanışı

Nanokompozit filmler petri kaplara dökme yöntemi uygulanarak hazırlanmıştır. Dökme yöntemi film elde edilmek istenen çözeltinin uygun bir kalınlıkta yayılmasını sağlayacak şekilde düzgün bir yüzeye dökülmesi ve kurumasıdır. Filmin yapısı dökülen çözeltinin kalınlığı ve kuruma koşullarından etkilenir [146].

1 gram kitosan (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, katalog no. 448469) 40 mL %1'lik (v/v) asetik asit çözeltisinde çözülerek 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. 0,1 gram PEG (PEG-8000) bu çözeltiye eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 80ºC'de 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından 0,1 gram HEC (Cellosize QP 30000 Dow, Turkey) bu karışıma eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır.

Başka bir beherde 0,2 gram nano seryum oksit (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, katalog no. 544841) 10 mL %1'lik (v/v) asetik asit çözeltisinde karıştırılmıştır. Bu dispersiyon hazırlanan kitosan bazlı çözeltiye ilave edilmiştir. Nihai karışım homojen bir karışım sağlamak üzere 6 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Bir yandan da nano seryum oksit dispersiyonu içermeyen kitosan çözeltisi 1. basamakta anlatıldığı şekliyle hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin malzeme içeriği %2 (w/v) kitosan, %0,2 (w/v) PEG, %0,2 (w/v) HEC ve %0,4 (w/v) nano CeO_2'dir.

Çözeltilerin 20 mL'si petri kaplarına dökülerek önce oda koşullarında (25ºC) ardından gece boyunca 105ºC'lik etüvde bekletilerek (yaklaşık 12 saat) kurutulmuştur. Kitosan, PEG, HEC (Chi/PEG/HEC) ve nano seryum oksit (Chi/PEG/HEC/CeO_2) içeren filmler herhangi bir kimyasal kullanılmaksızın petri kaplardan çıkartılmıştır.

4.3.2 Fiziksel özellikleri

Hazırlanan kaplama malzemelerinin kuru film kalınlıkları, uygulama alanlarına göre sınıflandırılması ve de optik geçirgenlik, dinamik mekanik analiz testlerinde kullanılmak üzere ölçülmüştür. Bu amaçla el tipi kalınlık ölçer cihazıyla (Positector 6000, U.S Northern New York) kaplamaların farklı noktalarından alınan 3 ölçümün ortalaması alınarak kalınlıklar bulunmuştur.

Şişme derecesi gravimetrik metodla belirlenmiştir. Bunun için kitosan bazlı filmler 5x5 cm ölçülerinde kesilmiştir. Öncelikli olarak 70°C etüvde 24 saat bekletilerek ilk tartım alınmıştır (M0). Ardından kesilmiş parçalar 50 mL distile suda 3 saat 25°C'de bekletilmiştir. Daldırma işleminin ardından parçalar fazla sularını almak için filtre kağının üzerinde bekletilmiş ve tekrar ağırlıkları ölçülmüştür (M1). Şişme oranları aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme oranı } \% = \frac{(M1-M0)*100}{M0} \quad (4.2)$$

Su emme esnasında boyutsal stabiliteyi görmek için büzüşme testi A. M. Youssef ve arkadaşlarının kullandığı yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır [147]. Petri filmlerde hazırlanmış olan filmlerin çapları ölçülmüştür (R0). Ardından 10 mL 5 M NaOH çözeltisi petri kaplarının üzerlerine dökülmüştür. 10 dakika sonra çaplar yeniden ölçülmüştür (R1). Büzüşme aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Büzüşme } \% = \frac{(R0-R1)*100}{R1} \quad (4.3)$$

Kaplamaların renkleri CIELAB renk uzayı sistemine göre X-Rite (X-Rite SP64 spektrofotometre, Grand Rapids, Michigan, ABD) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. L, a, b cinsinden renk değerlerini okumak için filmler beyaz PP plakalar üzerine konularak ölçümler alınmıştır.

Kitosan bazlı kaplama malzemelerinin su buharı aktarım hızlarının ölçümü için, film oluşturmak üzere hazırlanan çözeltiler (Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2), PE filtre disklere uygulanmış ve uygulama yapılmış diskler 23°C, %50 bağıl nemde 7 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kuruma tamamlandıktan sonra diskler test kabının üzerine oturtularak Madde 3.1.7 baz alınarak analiz ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

4.3.3 Karakterizasyonu

Filmlerin karakterizasyonları için FTIR, TGA ve DMA yöntemlerine başvurulmuştur.

Fourier transform infrared spektroskopi ile (Shimadzu FTIR, elmas/ZnSe kristal içeren ATR başlık ile) 450-3600 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Nanoseryum oksitin termal dayanıklılığa etkisini incelemek için termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir (Mettler Toledo TGA 2). Numuneler nitrojen atmosferi

altında 10˚C/dakika sıcaklık artışıyla 30˚C'den 900˚C'ye kadar ısıtılmıştır. Yüzdece kütle kaybı ve yüzdece kütle kaybının birinci türevi sıcaklığa karşı grafiklendirilmiştir.

Esneklik, kopmaya mukavemet gibi mekanik özelliklerin tayininde azot soğutmalı, kelepçe gerilimli sistemde Dinamik Mekanik Analizden (Q800, TA Instruments, New Castle) yararlanılmıştır. Film parçacıkları dikdörtgen geometride kesilmiştir (10 mm uzunluk, 5 mm genişlik). Sıcaklık 3ºC/dakika ısıtma hızıyla, -150ºC'den 150ºC'ye çıkartılırken, 1 Hz sabit frekansta storage modulus (E'), loss modulus (E") ve tanδ(E"/ E')'nın sıcaklığa karşı eğrileri alınmıştır. Camsı geçiş sıcaklığı tanδ eğrisinin maksimum pikinden hesaplanmıştır. Statik mekanik test için 25ºC sabit sıcaklıkta 0 N'dan 18 N'a kadar güç uygulanmış gerginliğe karşı stres grafiği çıkartılmıştır.

4.3.4 Optik geçirgenliğinin tayini

Filmler dikdörtgen parçalar halinde kesilerek 200-800 nm arasındaki ışık geçirgenlikleri Shimadzu UV-1800 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Transparanlıkları aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Transparanlık} = \log (T600/b) \qquad (4.4)\ [148]$$

T600 = 600 nm'deki %transmitans

b= film kalınlığı, mm

4.3.5 Antibakteriyel etkisinin tespiti

Kitosan bazlı kaplama malzemesi elde etmek için hazırlanan çözeltiler 50 mm x 50 mm steril cam plaklar üzerine uygulanmış ve oda koşullarında 1 gün bekletilerek film oluşturmaları sağlanmıştır. Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 filmleri kaplı plaklar ile antibakteriyel aktivite testleri su bazlı boyalar için uygulanan yöntemle aynı olarak Madde 4.2.4'te anlatıldığı şekliye gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR

5.1 Nano Seryum Oksit Katkılı Alkid Reçineli Solvent Bazlı Metal Boyası

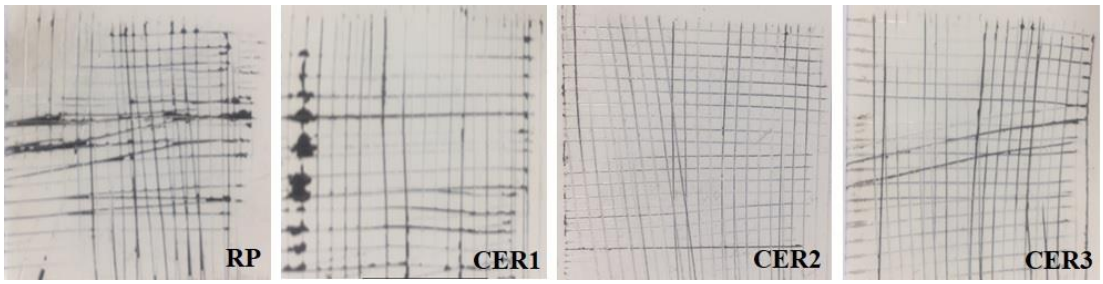
5.1.1 Fiziksel özellikleri

Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyaları için 4 farklı formülde hazırlanan boyaların fiziksel test sonuçları ve referans alınan metotlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Boyaların fiziksel özellikleri uygulama sırasında pek çok parametreyi etkilediği ve kullanıcı algısını yönlendirdiği için ticari yönden de önemlidir. Bu anlamda seryum oksit katkılı boyaların fiziksel özellikleri ile RP'nin fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında seryum oksit katkısının öğütme, viskozite ve yoğunluk değerlerinin önemli bir değişime yol açmadığı sonuçların hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bunlarla birlikte alkid reçineli boyalarda kuruma zamanı ağırlıklı olarak kullanılan reçinenin yağ asidi içeriğiyle ve kurutucuların performansıyla ilgili olduğundan kuruma süreleri tüm boyalar için aynı çıkmıştır. Renk değerleri karşılaştırıldığında %3 nano seryum oksit içeren CER2'nin renk değerlerinin ciddi oranda farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre nanoseryum oksidin dispersiyon aşamasına katılan bir pigment olarak hareket ettiği düşünülebilir. Nano seryum oksit içeren numunelerin (CER2 ve CER3) kapatıcılık değerlerinin referans boyaya (RP) göre yüksek olması da bunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca seryum nano ve mikro parçacık içeren boyaların parlaklık değerleri referans boyadan yüksek çıkmıştır.

Çizelge 5.1 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının fiziksel test sonuçları.

	Birim	Metot	RP	CER1	CER2	CER3
Öğütme	µm	ASTM D1210 [98]	15±1	10±1	15±1	15±1
Viskozite	KU (25ºC)	ASTM D562 [100]	116±2	128±2	132±1	134±2
Yoğunluk	g/mL (25ºC)	ASTM D1475 [149]	1,22±0,02	1,27±0,03	1,25±0,01	1,24±0,01
Kapatıcılık	%	ISO 6504-3 [102]	99,2±0,1	99,3±0,1	99,3±0,1	99,5±0,1
Parlaklık	glos, (20º)	ASTM D523 [103]	84,0±0,2	90,3±0,3	95,9±0,4	89,5±0,3
	glos, (60º)		93,8±0,3	96,8±0,2	98,9±0,5	96,9±0,4
	glos, (80º)		97,4±0,5	100,8±0,6	98,7±0,4	99,6±0,4
Kuruma zamanı	saat	ASTM D5895/A [104]	10	9	9	9
Renk	L	ASTM E1347 [150] ASTM D2244 [151]	96,93	97,12	97,01	97,09
	a		-0,92	-0,98	-1,36	-1,1
	b		1,40	1,88	3,22	2,29
Sarılık değeri	YI		1,44	2,17	2,79	4,14
Beyazlık değeri	WI		86,48	84,24	81,89	76,87

Adezyon test sonuçlarına göre nanoseryum oksit katkılı CER2 ve CER3 numuneleri en iyi sonucu vermiştir (Şekil 5.1). Ancak partikül boyutu büyüdükçe seryum oksit yapışmaya negatif yönlü etki göstermiştir. Mikro seryum oksit katkılı boya (CER1) adezyon anlamında en olumsuz sonucu vermiştir. Sonuçlar Şekil 3.2'ye göre de değerlendirilerek Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Adezyon (çapraz kesme bant testi) sonuçları.

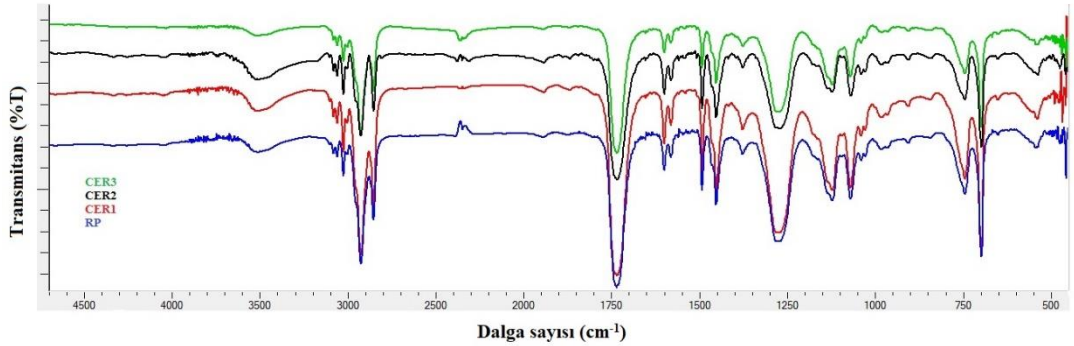
CER2 ve CER3 sertlik testinde 45 salınıma kadar dayanım göstermiştir. Polimer zincirinde seryum oksit partikül dağılımın sertliğe pozitif etki ettiği söylenebilir. Bununla birlikte partiküller blok zincir mobilitesini de düşürürerek darbe direncinin artmasını sağlamıştır. Seryum oksit nano ve mikro partikül katkılı boyalar 50 kg'ye kadar dayanım gösterirken, seryum oksit içermeyen numune 30 kg'de deformasyona uğramıştır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının mekanik test sonuçları.

	Birim	Metot	RP	CER1	CER2	CER3
Adezyon		ASTM D3359 [107]	4B	3B	5B	5B
Sertlik	devir	DIN EN ISO 1522 [142]	24	39	45	45
Darbe Direnci	kg	ASTM D2794 [109]	30	50	50	50

5.1.2 Karakterizasyonu

Tüm boya formüllerinde aynı tipte alkid reçine kullanıldığı için boyaların FTIR spektrumları beklendiği üzere aynı çıkmıştır (Şekil 5.2). Alkid reçineler için karakteristik olan tüm pikler spektrumda gözlenmiş ve aşağıdaki Çizelge 5.3'de verilmiştir. İlave olarak santrifüj sonrası boyaların çöken dolgu kısımlarının da FTIR spektrumları taranmış ve seryum oksite ait Ce-O titreşimlerinin düşük dalgasayısında vermiş olduğu zayıf pik gözlenmek istenmiştir ancak bu dalga sayısında TiO_2'ye ait geniş pik CeO_2 pikini gölgelediğinden CeO_2 içeren ve içermeyen boyaların dolgularının FTIR analizlerinde farklılık görülmemiştir. Bu nedenle bu grafikler çalışma kapsamında sunulmamıştır.

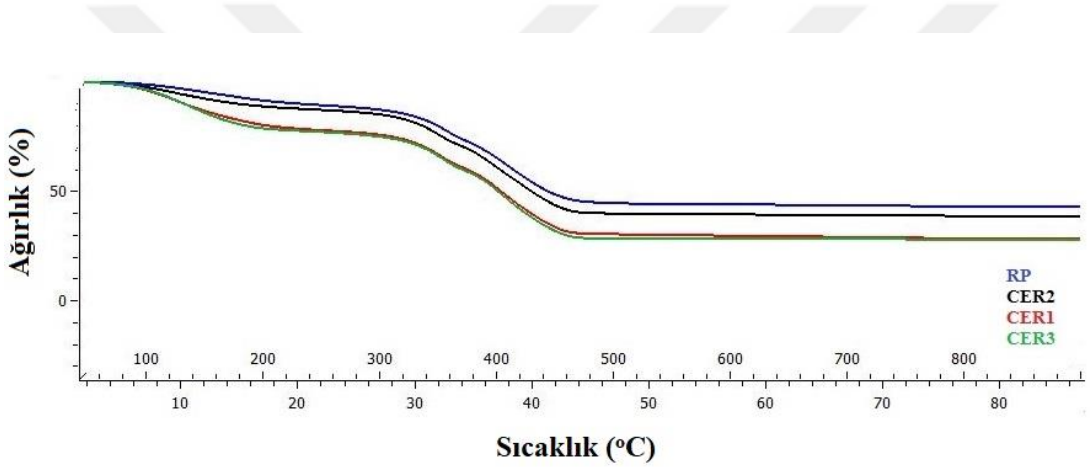


Şekil 5.2 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının FTIR test sonuçları.

Çizelge 5.3 : Alkid reçinelere özgü fonksiyonel gruplar ve dalgasayıları.

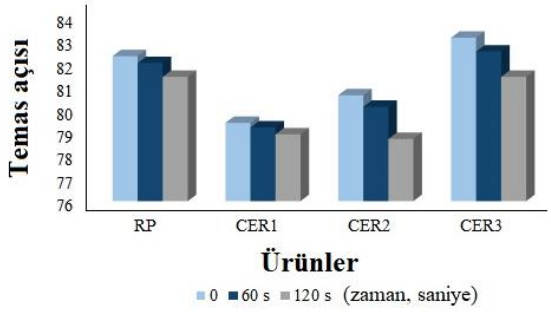
Band (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
3524	-OH grubu
3025	aromatik =CH
2925, 2854	alifatik –C-H gerilme (simetrik&asimetrik)
1735	C=O ester gerilme (yağ ve fitalat grubundan)
1600, 1581	-C=C- aromatik (fitalat)
1278, 1122, 1070	C-O-C alifatik ester (fitalat)
745-698	C-H aromatik eğilme (fitalat)

Termogravimetrik analiz grafikleri incelendiğinde termal dayanıklılık anlamında numunelerin birbirine oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. 25^{o}C'den 250^{o}C'ye uzanan dekompozisyon eğrileri nem ve boya içerisindeki uçucu solventlerin uzaklaşmasına bağlı kütle kaybıdır. RP, CER1, CER2 ve CER3 için sırasıyla, reçinelerinin dekompozisyona uğradığı, 260,97^{o}C, 248,85^{o}C, 252,89^{o}C ve 247,5^{o}C sıcaklıklar dikkate alındığında tüm numunelerin 245^{o}C'nin üzerinde termal stabiliteye sahip olduğu söylenebilir (Şekil 5.3). Bu sıcaklıktan itibaren alkid reçineler için iki basamaklı dekompozisayon başlar; ilki 250^{o}C civarındaki alifatik yağ asidi zincirlerinin kırılması, ikincisi ise 370^{o}C ile 500^{o}C arasında gerçekleşen, aromatik ve ester gruplarının degredasyonudur. Çalışılan numunelerin 500^{o}C'nin üzerindeki kütle kalıntıları boya formülasyonlarındaki hammaddelerin inorganik içerikleridir.



Şekil 5.3 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının TGA test sonuçları.

Temas açısı sonuçları Şekil 5.4'de verildiği üzere 78,7 ile 83,1 arasında değişmektedir. Bu da tüm numunelerin uygulandıkları yüzeyde hidrofilik davranış gösterdiklerini açıklamaktadır. Bu durum kirliliklerin adsorplanması ve suyun itilmesi olarak değerlendirildiğinde kendi kendini temizleme özelliğinin yalnızca foto degredasyon ile gerçekleşebileceğini göstermektedir. Öte yandan hidrofilik davranış antikorozyon mekanizmaları açısından dezavantaj oluşturmaktadır.



Şekil 5.4 : Seryum oksit katkılı alkid reçineli solvent bazlı metal boyalarının temas açıları.

5.1.3 Optik özellikleri

5.1.3.1 Kendi kendini temizleyebilme özelliğinin tespiti

Kendi kendini temizleyebilme özelliğini tespit etmek için asetat üzerine uygulanan ve metilen mavisi çözeltisine daldırılan boyalar, hidrofilik yüzeye sahip oldukları için daldırma sonrası metilen mavisini adsorplamış ve renkleri maviye dönmüştür. Metilen mavisi ile kirlilik sağlanan boyalı asetatlar UV kabinde 5 saat UV ışına maruz kaldıktan sonra renklerinin açıldığı görülmüştür. UV ışın altında seryumoksitin fotokatalizasyonu sonucu ortaya çıkan $OH^{\bullet}$ radikallerinin metilen mavisinin $C\text{-}S^{+}\text{=}C$ fonkisyonel grubuna atağı ile başlayan reaksiyonlar sonucu boya yüzeyine adsorplanmış metilen mavisi degredasyon ile CO_2, SO_4^{2-}, NH_4^{+}, NO_3^{-} gibi renksiz moleküllere dönüşmüştür [124]. Boyaların metilen mavisi çözeltisine daldırılmadan önceki renkleri ile son renkleri arasındaki fark ölçülmüştür. Çizelge 5.4'de görüldüğü üzere en düşük ΔE, %3 nano seryum oksit içeren CER2 numunesinde alınmıştır. 0,8 ΔE renk farkı boyanın neredeyse ilk rengini korumuş olduğunun göstergesidir. %3 mikro seryum oksit ile hazırlanan boya (CER1) referans boyaya (RP) göre daha iyi sonuç verirken, %1 nano oksit içeren boyanın (CER3) gerisinde kalmıştır. Bunun sebebi seryum oksitin tanecik boyutu küçüldükte yüzey alanı artacağından daha düşük oranlarda bile nano seryum oksidin foto degredasyona etkisinin mikro partiküllerden daha yüksek olduğu şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 5.4 : Minimum ΔE ile boyaların kendi kendini temizleyebilme özelliklerinin gösterilmesi.

Renk Farkı	RP	CER1	CER2	CER3
ΔE	5,47±0,08	3,88±0,10	0,80±0,19	2,51±0,17

5.1.3.2 UV yaşlanma direnci

Alkid reçineli boyaların sararma direnci düşük olması boya endüstrisi için önemli bir problemdir. Esneklik, fiziksel dayanım, kuvvetli adezyon gücü gibi artılarına rağmen UV yaşlanma direncinin düşük olması alkid reçineli boyalara kullanım alanı açısından kısıtlamalar getirir.

Seryum oksit katkısıyla hazırlanan alkid reçineli boyaların UV yaşlanma test sonuçları referans boya ile karşılaştırılmış, en yüksek sararmanın ve en büyük ΔE renk farkının referans boyada olduğu görülmüştür (Çizelge 5.6). Alkid reçineli solvent bazlı boyaya mikro ve nano eryum oksit ilavesi ile UV yaşlandırma öncesi ve sonrası sarılık değerleri arasındaki fark ciddi oranda düşmüştür.

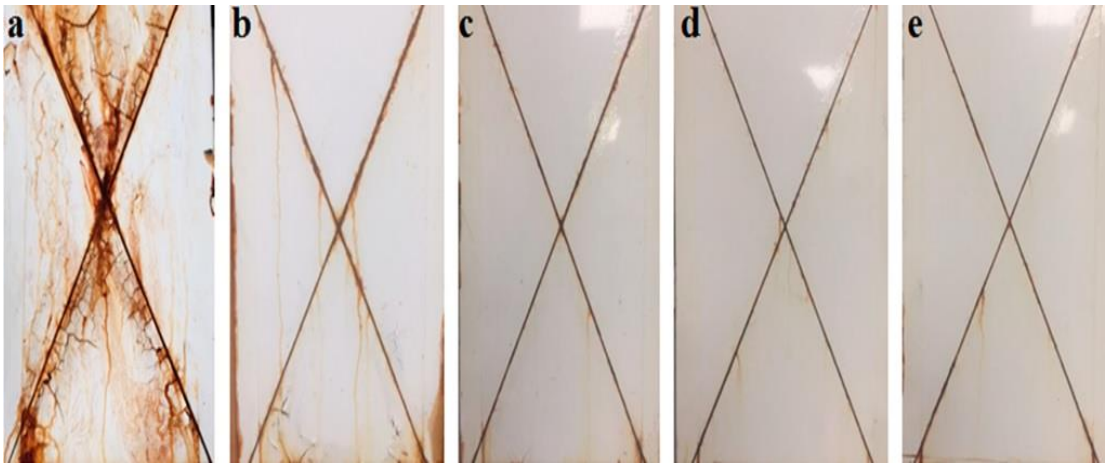
Çizelge 5.5 : Boyaların UV yaşlandırma test sonuçları

	RP	CER1	CER2	CER3
Renk farkı, ΔE	9,25±0,2	3,40±0,11	2,66±0,12	2,93±0,05
UV öncesi sarılık değeri, YI	1,44	2,17	3,74	2,79
UV sonrası sarılık değeri, YI	10,44	8,72	5,54	7,01

5.1.4 Antikorozif özellikleri

5.1.4.1 Tuz kabini testi

Tuz kabini antikorozif testi 672 saat sonunda durdurulmuş, boyalı paneller kabinden çıkartılmıştır. 168 saatte bir paneller test kabininden çıkartılarak kontrol edilip, tekrar teste devam edilmiştir. İlk haftalarda paneller arasında ciddi bir fark gözlenmezken, 4. hafta sonunda (672 saat sonunda) belirgin farklar gözlenmiştir. Şekil 5.5'de görüldüğü üzere test sonunda blank boya da şiddetli derecede, referans boya ve CER1'de orta seviyede korozyon belirlenmiştir. CER2 ve CER3'te ise korozyon gözlenmediği gibi, boya tabakasının herhangi bir yerinde kabarcık, soyulma veya çatlama görülmemiştir.



Şekil 5.5 : Tuz kabini testinden çıkartılan boyalı plakalara ait görseller.

Tüm plakalar, ISO 4628 standartlarındaki yönlendirmeler dikkate alınarak, blister (kabarcıklanma) yoğunluk ve boyutları, paslanma seviyeleri, çatlak boyut ve yoğunlukları, pasın tabakaya yayılımları şeklinde değerlendirilmiş ve derecelendirilmiştir (Çizelge 5.7). Blister ver çatlamalar incelendikten sonra, boyanın ortasına atılan çapraz kesiklerin altından pas yayılımını görebilmek için için boya filmleri keskin bir bıçakla kazınmış, altta kalan metallerin durumu incelenmiştir. Pas yayılımı, çapraz kesiklerin kenarlarından boyanın altına uzayan pas seviyeleri cetvel yardımıyla ölçülerek sayısal olarak kaydedilmiştir. Blank boya 4 haftanın sonunda metalin nerdeyse tamamen paslanmasını önleyememiştir. Tuzlu suyun derine nufüs etmesi ve paslanma seviyesinin yüksek olması nedeniyle adezyon kaybı oluşmuştur. RP kısmi blister, çatlak ve tabakalanmalara sahiptir. CER1, blank boya ve RP'ye göre daha iyi durumda olmasıyla birlikte yalnızca kesiklerin kenarlarında değil, boyalı yüzeyin farklı noktalarında da minik blisterler oluşmasına engel olamamıştır. CER2 ve CER3'te ise büyüteç (10x) altında bile belirgin blister ve çatlama gözlenmemiştir. Paslanma oldukça düşük seviyededir. Çapraz kesiklerden yayılan pasın maksimum genişlikleri ölçüldüğünde 6 ve 6,5 mm ile en düşük pas yayılımı nano seryum oksit katkılı boyalarda görülmüştür.

Çizelge 5.6 : Tuz kabini testi sonrası boya numunelerinin antikorozif özelliklerinin ISO 4628'e göre derecelendirilmesi.

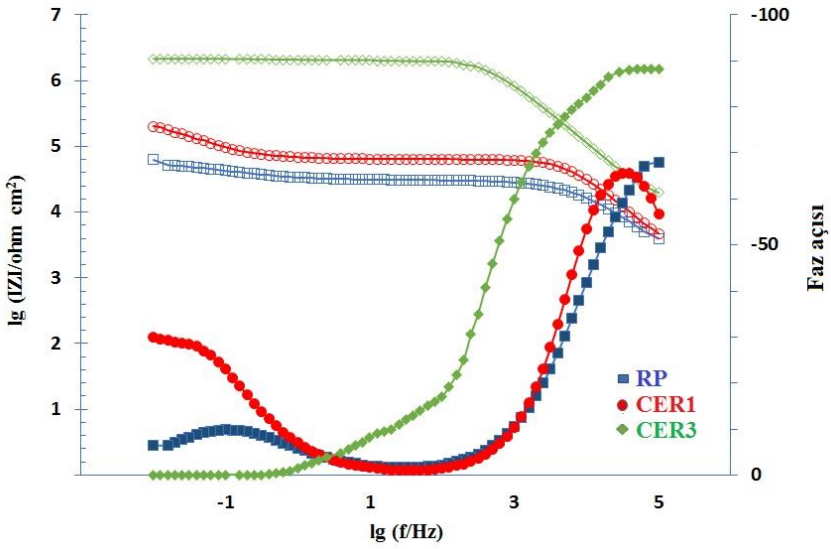
	Metot	Blank boya	RP	CER1	CER2	CER3
Blister (boyut)	ISO 4628-2 [152]	5	3	2	1	1
Blister (yoğunluk)	ISO 4628-2 [152]	5	3	2	1	1
Paslanma seviyesi	ISO 4628-3 [153]	Ri5	Ri4	Ri4	Ri2	Ri3
Çatlama (boyut)	ISO 4628-4 [154]	4	2	2	0	1
Çatlama (yoğunluk)	ISO 4628-4 [154]	4	3	2	1	1
Pas tabakası yayılımı (mm)	ISO 4628-8 [155]	21	13,5	9,5	6	6,5
Pas tabakası	ISO 4628-8 [155]	yoğun	orta	az	çok az	çok az

5.1.4.2 Elektrokimyasal empedans yöntemi

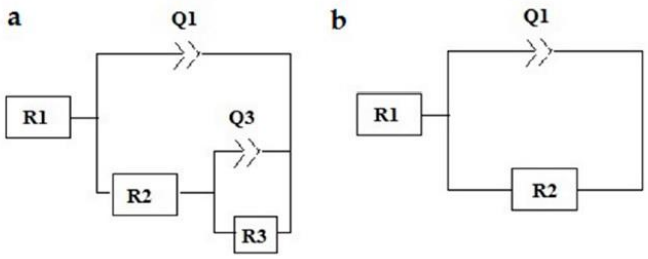
Hazırlanan boyaların antikorozif özellikleri aynı zamanda EIS yöntemi sonuçlarına göre de değerlendirilmiştir. CER2 ve CER3'ün tuz kabini testinde yakın sonuç vermelerinden yola çıkılarak %1 oranında nano seryum oksidin boyalara katkısının anti korozif özellik sağlamak için yeterli olduğu görülmüştür. Bu nedenle EIS deneyleri yalnızca RP, CER1 ve CER3 için gerçekleştirilmiştir.

Bu numunelerin Bode-magnitude, Bode-faz ve Nyquist diyagramları elde edilmiş, EIS verileri, EC Lab Fitting Software programı ile farklı devre modellerine uyarlanarak en uygun eşdeğer devre modeli bulunmuştur. Eşdeğer devre modelini sembolize eden devre elemanlarının büyüklükleri program üzerinden tespit edilmiştir.

Bode grafiklerinde (Şekil 5.6) yüksek empedans değeri ve tek zaman sabiti korozyona karşı bariyer etkisi gösterildiğinin kanıtıdır. Tek zaman sabiti korozif iyonların boya yüzeyine ulaştığını ancak, boyayı aşıp metal ile boya arasına ulaşamadığının göstergesidir [156]. Bode-faz açısı grafiği incelendiğinde CER3 için 104 Hz frekans civarında gözlenen tek zaman sabiti Şekil 5.7'de verilmiş olan eşdeğer devre modeliyle uyumludur. Buna rağmen Bode-faz grafiklerinde çift zaman sabiti gözlenen RP ve CER1 için boyanın metal yüzeyine nufüs ettiği söylenebilir.



Şekil 5.6 : EIS yöntemi ile numunelere ait Bode faz ve Bode magnitude eğrileri.



Şekil 5.7 : Bode grafikleri ile uyumlu eşdeğer devre modelleri.

İdeal bir kapasitör için faz açısı 90º'dir. Faz açısı 90º'den uzaklaşırsa kapasitör sabit faz elementine dönüşür. Bode-faz diyagramlarında, RP ve CER1'in yüksek frekanslarda sırasıyla 68 º ve 56 º faz açılarına sahip olması, boyaların direnç yanıtı verdiğini, CER3'ün ise yaklaşık 90º lik faz açısıyla kapasitör gibi davrandığını gösterir.

Bode-magnitude grafiklerinde, düşük frekansta yüksek modülüs değerleri, boya ile metal arasındaki faradaik süreçler gerçekleşirken, boyanın antikorozif davranış gösterdiğinin kanıtıdır [157]. Buna göre Şekil 5.6 incelendiğinde 0,01 Hz frekansta CER1'in en yüksek empedans modulüsüne sahip olduğu görülür. Empedans modülüslerinin büyüklüklerine göre korozyona karşı direncin CER3 > CER1 > RP sıralamasında olduğu söylenebilir.

Bode-magnitude ve bode-faz grafikleri incelendiğinde %1 nano seryum oksit katkılı, %3 mikro seryum oksit içeren boyalardan daha fazla antikorozif özellik gösterdiği söylenebilir. Bunun yanı sıra %3 mikro seryum oksit içeren boyalar ise ticari

antikorozif ajan içeren referans boyadan bile daha yüksek antikorozif dayanım göstermişlerdir.

Bir eşdeğer devre grafiğinde R1 elektrolit direncini, R2 boya (por) direncini, Q1 sabit faz elementini (boya kapasitansı), R3 yük transfer direncini, Q3 metal yüzeyin çift tabaka kapasitansıyla ilişkili sabit faz elementini simgeler. Yüksek R2 değeri çalışma elektrodunda reaksiyon hızlarının yavaş olduğunu gösterir [157]. R2 ve Q1 boya yüzeyi ile elektrolit arasındaki mekanizmaları, boyanın, antikorozif iyonların hasar görmüş boya katmanından metale ulaşmasını engelleme direncini gösteren elementlerdir [75]. Yüksek R2 yüksek antikorozif bariyer demektir [158]. Çizelge 5.8'de görüldüğü üzere CER3'e ait devrenin R2 değeri CER1 ve RP'nin R2 değerinden daha yüksektir. Q1, boyanın yalıtkanlık özelliğini gösterir ve boya yüzeyi alt katmanına doğru elektrolit çözeltisini aldıkça artar, ki bu da paslanmanın başlaması demektir [75]. Q1 değerleri CER3, CER1 ve RP için sırasıyla $3{,}77\text{x}10^{-10}$, $7{,}6\text{x}10^{-10}$ ve $6{,}34\text{x}10^{-9}$'dır. Bu sonuçlar da antikorozyon davranışın CER3 > CER1 > RP şeklinde olduğunu gösterir.

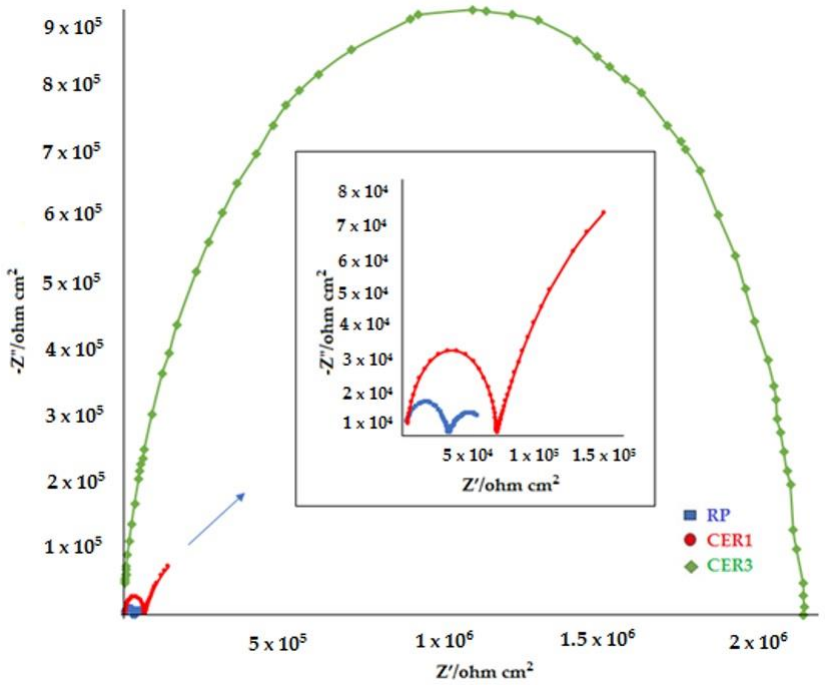
Çizelge 5.7 : Eşdeğer devre modelleriyle uyumlu devre elemanları ve büyüklükleri.

	Q1 (Q2), Fcm^{-2}	**n1**	**R2, Ωcm^2**	**Q3, Fcm^{-2}**	**n2**	**R3, Ωcm^2**	**|Z| at 0.01 Hz (Ωcm2, log10)**
RP	$6{,}34 \times 10^{-9}$	0,79	31.100	$6{,}30 \times 10^{-5}$	0,62	28.102	4,8
CER1	$7{,}60 \times 10^{-10}$	0,95	61.299	$2{,}84 \times 10^{-5}$	0,71	295.380	5,3
CER3	$3{,}77 \times 10^{-10}$	0,91	2.142.000	–	–	–	6,32

Devrede n değer 1 olduğunda CPE (sabit faz elementi) kapasitör gibi davranırken, n değeri 0 olduğunda rezistör olaak davranır. Eğer n değeri 0,5 ise suyun metal yüzeye difüzyonunun başladığı söylenebilir [159]. Eşdeğer devre grafiklerinden çıkartılan n değerlerine göre boyaların kapasitör gibi davrandığı, boya yüzeyinin homojen ve düzgün (deformasyona uğramamış) olduğu söylenebilir [160].

Şekil 5.8'de verilmiş olan Nyquist eğrilerinde RP ve CER1 düşük frekanslarda iki yarıçapa (iki zaman sabiti) sahipken n2 değerlerinin 0,5'e yaklaştığını görüyoruz. Bu sonuçlar RP ve CER1 için yüzey homojenizasyonunun kaybolduğunu ve boya tabakası alına dizfüzyon başladığını göstermektedir. Buna rağmen CER1'in daha yüksek empedans modülüsüne sahip olmasından dolayı dolayı, korozyonu geciktirmede RP'ye göre daha etkili olduğu söylenebilir. Tek zaman sabiti elektrolitin metal yüzeyine penetrasyonunun gecikmesiyle ilgiliyken, ikinci zaman sabiti metal ile boya

yüzeyi arasındaki reaksiyonlara işarettir [159]. CER3'ün Nyqusit eğrisinde tek yarıçap mevcuttur ve polarizasyon direnci (R2) kuvvetlidir.



Şekil 5.8 : Boya numunelerine ait Nyquist eğrileri.

Elektrokimyasal empedans spektrumlarına ait tüm grafiklerden mikro seryum oksidin ticari boyaların antikorozif etkilerini yükseltebileceğini gösterirken, nano seryum oksit ile çok daha az oranda malzeme kullanımıyla başarılı antikorozyon sağlanabileceğini ispatlamıştır.

5.2 Nano Seryum Oksit Katkılı Akrilik Reçine Esaslı Su Bazlı Boya

5.2.1 Fiziksel özellikleri

Hazırlanan akrilik reçineli su bazlı boyaların fiziksel test sonuçları Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Seryum oksit nano vemikro katkılı su bazlı boyaların seryum oksit içermeyen boya ile fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında öğütme ve pH için yakın sonuçlar verdiği gözükür. Viskozite ve yoğunluk değerleri ise artan mikro ve nano partiküller nedeniyle seryum oksit parçacık içermeyen boyaya göre yükselmiştir. Öğütme değerlerinin 10 µm'nin altına indirilmiş olması seryum oksitin dispersiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 5.8 : Akrilik reçineli su bazlı boyaların fiziksel test sonuçları.

	Metot	SB0	SB1	SB2
pH		8,07	8,25	8
Yoğunluk tayini (25°C), g/mL	ISO 2811-1 [161]	1,211	1,277	1,223
Viskozite tayini (25°C), cps	ASTM D 2196 [101]	4060	5200	4800
Öğütme (mikron)	ISO 1524 [162]	10	10	10

Yaş ovma direnci (3.3) nolu denkleme göre hesaplanmıştır. Sonuçlar TS EN 13300 Boyalar ve vernikler - Su bazlı kaplama malzemeleri ve sistemleri - iç cephe duvar ve tavanlar için – Sınıflandırma standardına göre verilmiştir [163]. Bu sonuçlara göre üç boya numunesinin de 200 devir ovalamada yaş ovma direnci iyi çıkmıştır (Çizelge 5.10). Kuru film kalınlığı cinsinden ortalama kaybın düşük çıkması boya filmlerinin silinebilirliğinin göstergesidir. SB2'nin yaş ovam direnci SB1'den, SB1'inki ise SB0'dan düşük çıkmıştır. Üç boya numunesi de yaş ovma direnci sınıflandırmasına göre Sınıf 1 çıkmıştır.

Çizelge 5.9: Nano seryum oksit katkılı akrilik reçine esaslı su bazlı boyalara gerçekleştirilen performans testlerinin sonuçları.

	SB0	SB1	SB2
Yaş Ovma Direnci (µm, Ldft)	4,29 ± 0,290	3,19 ± 0,141	2,91 ± 0,205
Yaş Ovma Direnci Sınıfı	Sınıf 1	Sınıf 1	Sınıf 1
Su Aktarım Hızı ($kg/m^2h^{0,5}$, W)	0,092 ± 0,0030	0,008 ± 0,0014	0,013 ± 0,0023
Su Aktarım Hızı Sınıfı	W3	W3	W3
Su Buharı Aktarım Hızı ($g/d*m^2$, V)	70,20 ± 3,395	140,34 ± 9,558	153,93 ± 13,128
Difüzyon Eşdeğer Hava Tabakası Kalınlığı (m, sd)	0,29 ± 0,0141	0,15 ± 0,0099	0,13 ± 0,0113
Su Buharı Aktarım Hızı Sınıfı	V2	V2	V1

Boyaların nemi geçirmemesi, su aktarımlarının düşük olması, yapıların ve malzemelerin uzun ömürlü olmasında oldukça önemli bir parametredir. Özellikle dış ceğhe ve ahşap boyalarında bu durum hayati niteliktedir. Aynı zamanda yapıların veya kaplı zeminlerin altında kalan su zamanla küf, bakteri gibi mikrobiyolojik üremeler de sebebiye verir. Bununla birlikte özellikle boya ve kaplama malzemelerinin su buharı aktarım hızlarının yüksek olması, boya tabakasının altında oluşabilecek rutubetin dışarı atılması için gereklidir. Boyanan yüzeyde suyu geçirmeyen fakat su buharını geçirebilen bir boya tabakası oluşturan ürünler nefes alan boya olarak tanımlanır. Boya endüstrisinde bu amaçla boyaların su aktarım hızları ve su buharı aktarım hızları belirli standartlarca sınıflandırılarak tüketici bilgisine sunulur.

Hazırlanan boyaların su aktarım hızları ve su buharı aktarım hızları, sınıflandırmalarıyla birlikte Çizelge5.10'da görülmektedir. Mikro nano seryum ile hazırlanan boyanın (SB1) su aktarım hızı en düşük çıkmıştır. Su aktarım hızları SB0 > SB2 > SB1 şeklinde çıkmıştır ve her üç numunenin de su aktarım hız sınıfı, W3 bulunmuştur. W3 su aktarım hızı için en iyi beklentidir.

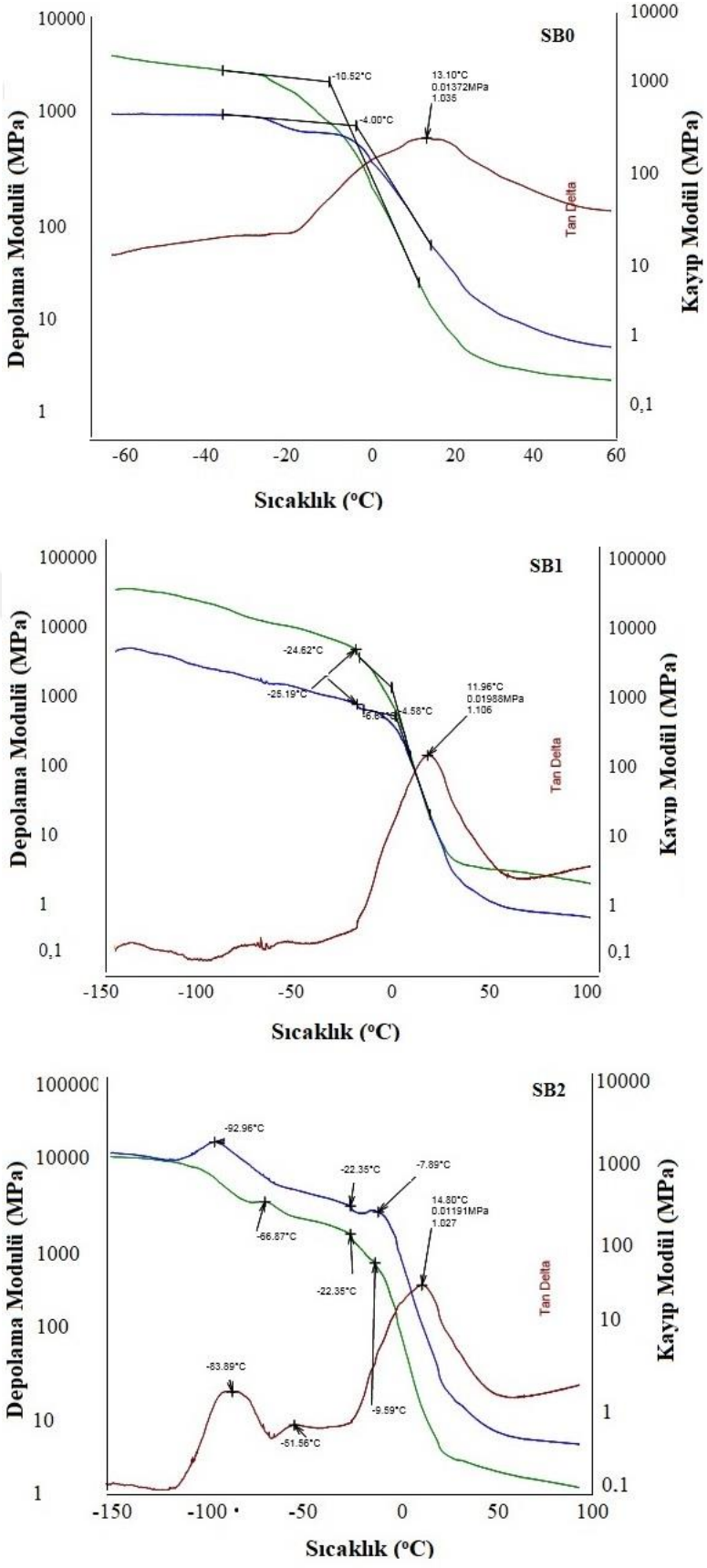
Su buharı aktarım hızları ise SB2> SB1> SB0 şeklindedir. Sınıflandırmada ise SB2 V1 en iyi sınıfta çıkmıştır. SB1'in su buharı aktarım hızı SB'dan iyi olmakla birlikte iki boya numunesi de aynı sınıflandırma aralığında kalmıştır.

5.2.2 Karakterizasyonu

Boyalarda camsı geçiş sıcaklığı pek çok açıdan önemlidir. Camsı geçiş sıcaklığı düşük olan bir boya daha yumuşak yapıdadır. Bu uygulama sonrası kuruma tamamlanana kadar kir tutma anlamında istenmeyen bir özelliktir. Ancak düşük Tg'ye sahip boyalar daha kırılgan ve darbe dirençleri daha düşüktür. Öte yandan Tg'nin çok yüksek olduğu durumlarda düzgün film oluşu zorlaşır. Bu durumlar göz önüne alındığında boyaların optimum bir Tg değerine sahip olması önemlidir.

Hazırlanmış olan boyalar, hammaddelerden gelebilecek biyosit içerikleri nedeniyle, seryum oksit katkısının antibakteriyel etkisini perdelememek amacıyla birçok katkı maddesinden yoksun formülize edilmişlerdir. Ancak hazırlanan boyaların çok düşük ya da çok yüksek Tg'ye sahip olmaları durumunda ticarileştirilmeleri mümkün olamayacağı için Tg ölçümleri yapılmıştır.

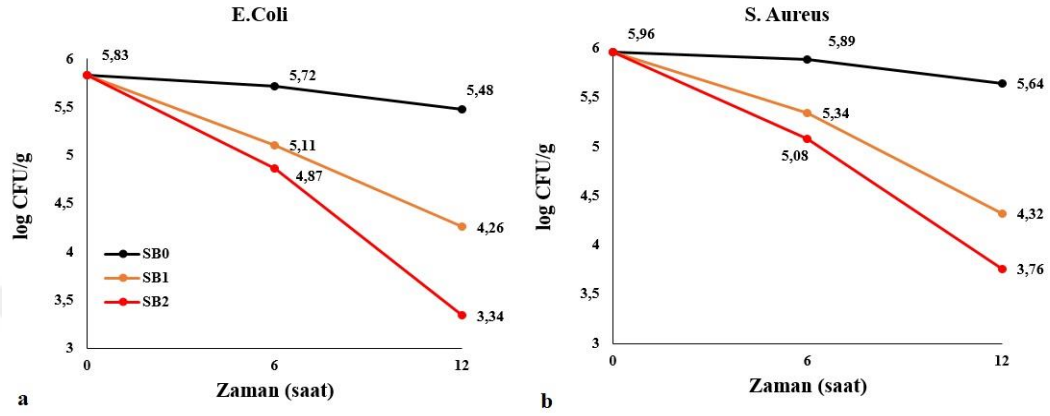
DMA sonuçlarına göre tand grafiklerinin maksimum piklerinden (α-geçişlerinden) Tg'ler bulunmuştur. SB0, SB1 ve SB2 için camsı geçiş sıcaklıkları Şekil 5.9'da verilmiş olan grafiklerden, sırasıyla 13,10, 11,96 ve 14,8'dir. Boya uygulamalarının genellikle oda koşullarında 23±5^{o}C yapıldığı göz önünde bulundurularak camsı geçiş sıcaklığının uygulama sıcaklığına yakın olması beklenir. 3 boya numune için de camsı geçiş sıcaklıkları farklı reoloji ajanları ilavesiyle yükseltilebilir seviyededir. Bununla birlikte SB2 için Tg'nin daha uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 5.9 : Nano seryum oksit katkılı akrilik reçine esaslı su bazlı boyaların camsı geçiş sıcaklıkları.

5.2.3 Antibakteriyel Etkisinin Tespiti

Seryum oksitin su bazlı boyalarda antibakteriyel etkisini incelemek için yapılan çalışmada oldukça verimli sonuçlar alınmıştır. Boya numunelerinin E. Coli ve S. aureus bakteri kolonilerine karşı inhibitör etkileri, log CFU/g cinsinden koloni sayısındaki azalmanın zamana karşı grafiği ile gösterilmiştir (Şekil 5.10)



Şekil 5.10 : Nano seryum oksit katkılı akrilik reçine esaslı su bazlı boyaların antibakteriyel test sonuçları.

SB0, temas halinde olduğu koloni sayısını 12 saat sonunda neredeyse hiç azaltamazken, SB1 ve SB2 için ciddi düşüş gözlenmiştir. SB1'in (%5 mikro seryum oksit içeren akrilik reçineli su bazlı boya) yüzeyindeki koloni sayısı başlangıçta E.Coli için 5,83 log CFU/g, S.Aureus için 5,96 log CFU/g iken 12 saat sonunda sırasıyla 4,26 log CFU/g ve 4,32 log CFU/g'a düşmüştür. SB2'nin (%1 nano seryum oksit içeren akrilik reçineli su bazlı boya) yüzeyindeki koloni sayısı ise başlangıçta E.Coli için 5,83 log CFU/g, S.Aureus için 5,96 log CFU/g iken 12 saat sonunda sırasıyla 3,34 log CFU/g ve 3,76 log CFU/g'a düşmüştür. Bu sonuçlar özellikle nano seryum oksitin su bazlı boyalarda antibakteriyel özellik gösteren dolgu olarak kullanılmasına ışık tutacaktır.

5.3 Kitosan/HEC/PEG/CeO2 ile Nano Metal Oksit Katkılı Kompozit Kaplama

5.3.1 Fiziksel özellikleri

Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 kaplamaların fiziksel özellikleri Çizelge 5.11'de verilmiştir. Nano seryum içeren ve içermeyen kitosan bazlı kaplamaların film kalınlıkları değişmektedir. Film kalınlıkları ölçülmüş ve optik geçirgenlik ve DMA analizlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 5.10 : Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 kaplamaların fiziksel test sonuçları

		Chi/PEG/HEC	Chi/PEG/HEC/CeO2
Film kalınlığı	µm	65,3±5,0	82,7±4,6
Renk	L	88,2±1,1	86,9±0,5
	a	0,04±0,03	-1,74±0,02
	b	5,28±0,25	17,42±0,16
Şişme oranı	%	196,6±6,2	143,6±7,9
Büzüşme	%	25,1±0,2	18,1±1,7
Su buharı aktarımı	$g/d.m^2$	2823,4±388,0	1685,±259,5
%T at 600 nm		53,069	1,877
Transparanlık		2,91	1,36

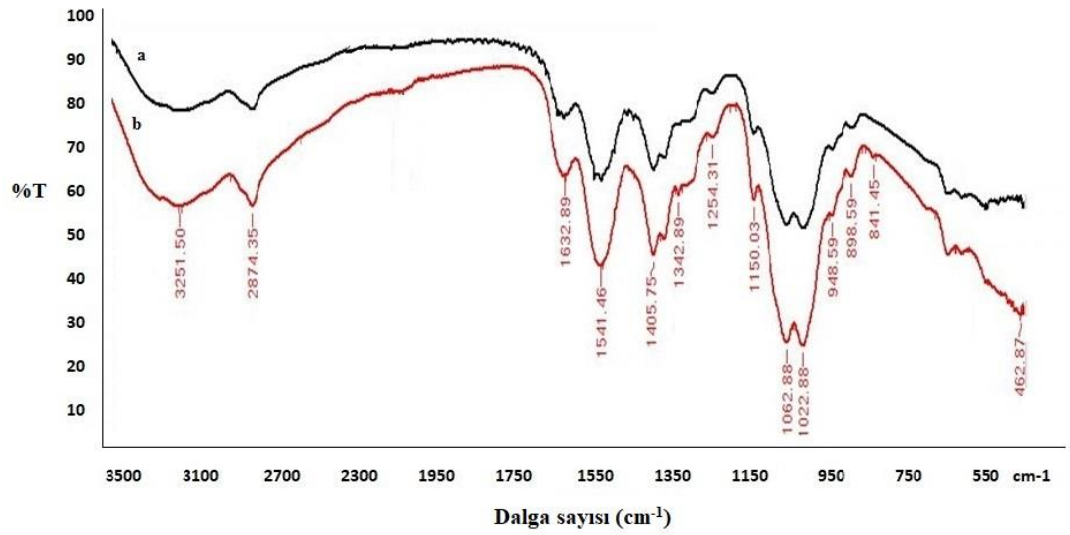
Renk kaplama malzemelerinde uygulama ve müşteri tercihine göre değişebilen bir özelliktir. Nano seryum oksit içeren kitosan bazlı kaplama daha sarı yeşil renkteyken, nano seryum oksit içermeyen kitosan bazlı kaplamanın mavi kırmızı renk değerleri daha yüksektir. Açıklık/koyuluğu ifade eden L değeri her iki kaplama tipi için oldukça yakındır.

Şişme ve büzüşme testleri kaplama filmlerinin hidral dayanımlarını incelemek üzere gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarına göre Chi/PEG/HEC/CeO_2 kaplamanın şişme oranı düşerken, büzüşme de daha az gerçekleşmiştir.

Farklı kullanım amaçlarına göre kaplama malzemelerinden, kapladığı yüzey ya da malzemenin nem oranını koruması veya dışarıdan hava almaması beklenir. Bu nedenle kaplama malzemeleri tasarlanırken su buharı geçirgenliği önemli bir parametredir. Bu nedenle elde edilen filmlerin su buharı geçirgenlik oranları ölçülmüştür. Çizelge 5.11'de görüldüğü üzere nano seryum oksit katkısı ile kitosan bazlı kaplama malzemesinin su buharı aktarımları, difüzyon yolunda su buharı geçişinin nano partiküller nedeniyle engellenmesine bağlı olarak düşmüştür.

5.3.2 Karakterizasyonu

Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 kaplama filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 5.11'de verilmiştir. İki filminde FTIR sonuçları beklendiği üzere aynıdır ve fonksiyonel grupları Çizelge 5.12'de verilmiştir. Chi/PEG/HEC/CeO_2 filmine ait spektrumda farklı olarak 500-462 cm^{-1} dalgasayısındaki seryum okside ait Ce-O titreşim piki görülmüştür.

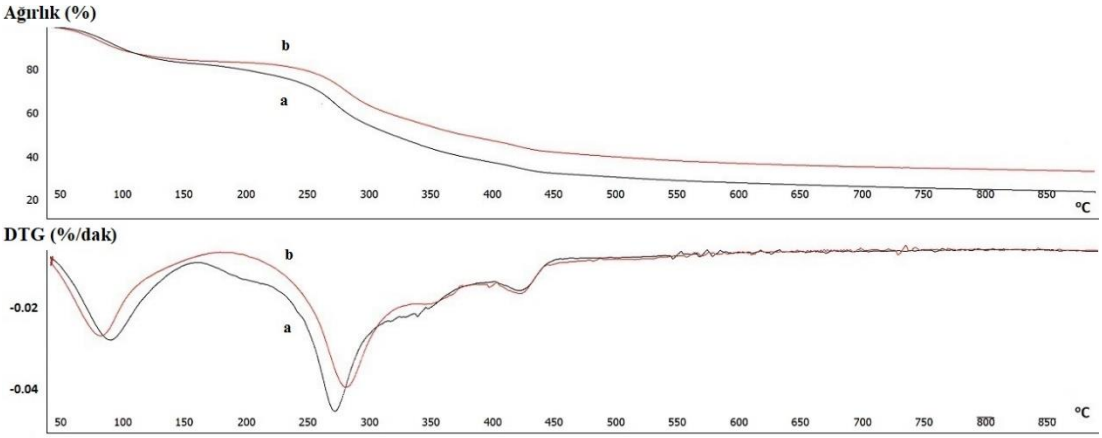


Şekil 5.11 : Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 kaplama filmlerine ait FTIR spektrumları.

Çizelge 5.11 : Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 kaplama filmlerinin IR aktif fonksiyonel grupları.

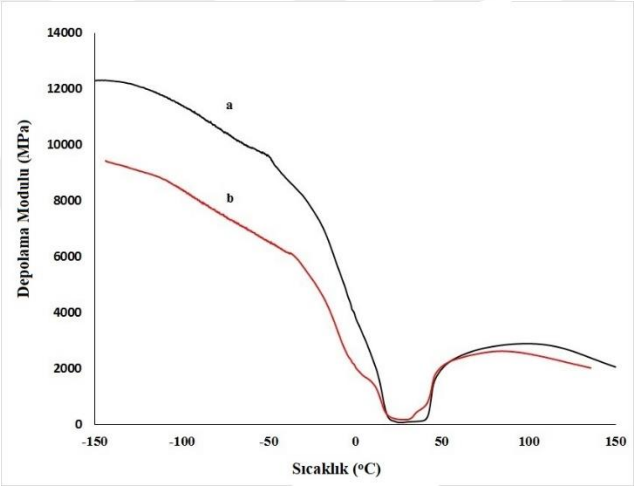
Band cm^{-1}	Fonksiyonel Grup
3200-3500	N-H ve O-H gerilme
2874	C-H eğilme (-NHCOCH3 e ait)
1632	C=O gerilme (NHCOCH3 ve glukozamin grubuna ait)
1541	N-H (primer amin grubuna ait)
1405, 1342, 1254	C-H eğilme (piranoz grubuna ait)
898, 1022, 1062	C-O gerilme (sakkaridin karakteristik piki)
1150	asimetrik C-O-C gerilmeleri
1280, 948, 841	PEG'e ait karakteristik pikler

Filmlerin termal dayanımları için termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiş ve sıcaklığa karşılık kütle kaybı grafikleri Şekil 5.12'de verilmiştir. 100°C civarındaki ilk kütle kaybı film yüzeyine absorblanan su buharının kaybıdır. Termal dekompozisyonlar sakkarid halkalarının, dehidrasyonu, depolimerizasyon ve kitosanın asetillenmiş ve deasetillenmiş kısımlarının dekompozisyonuna bağlı olarak 180,24°C ile 460,97°C arasında gözlenmiştir [164]. Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 için degredasyonlar sırasıyla 180,24°C ve 199,84°C'de başlar. Degredasyon sıcaklığının daha yüksek bir sıcaklığa kaymış olması nano seryum oksit ilavesinin film matriksinde termal stabilizasyonu arttmış olduğunu göstermektedir. 900°C kütle kalıntısı Chi/PEG/HEC için %24,28 iken Chi/PEG/HEC/CeO_2 için %33,51'dir. Bu fark nano seryum oksit varlığından kaynaklanmaktadır.

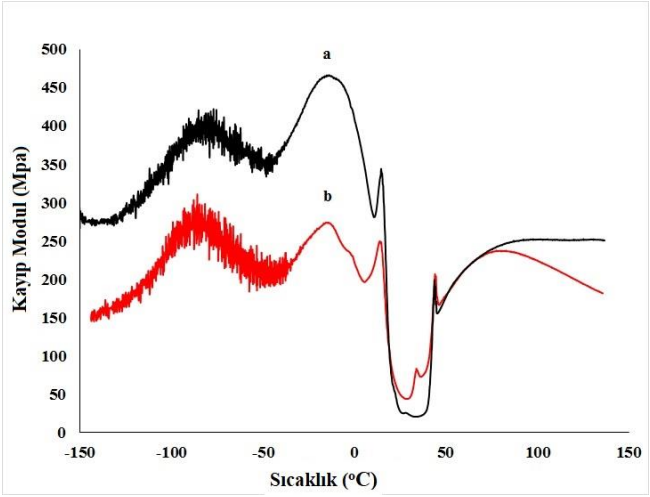


Şekil 5.12 : Kaplama filmlerinin termal gravimetrik analiz grafikleri a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2.

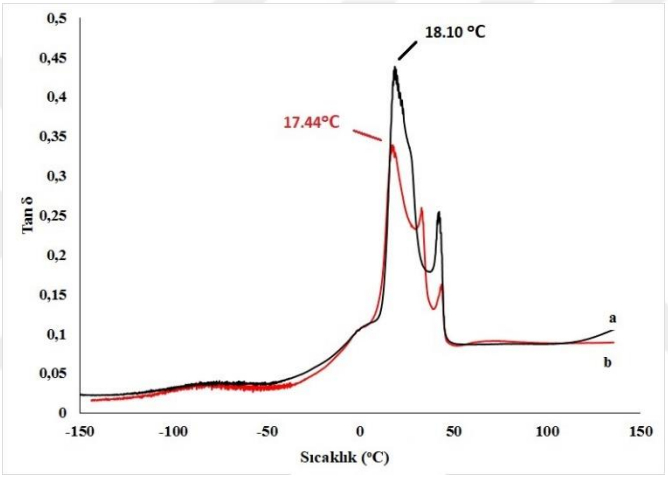
Hazırlanan film numunelerinin dinamik mekanik analiz testleriyle depolama modülü (E'), kayıp modül (E") ve tanδ(E"/ E') eğrileri çıkartılmış ve Şekil 5.13-Şekil 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.13 : Kaplama filmlerinin sıcaklığa karşılık depolama modülüslerindeki değişim grafiği a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2.



Şekil 5.14 : Kaplama filmlerinin sıcaklığa karşılık kayıp modülüslerindeki değişim grafiği grafiği a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2.



Şekil 5.15 : Kaplama filmlerinin sıcaklığa karşılık tanδ eğrilerinin seyri grafiği a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2.

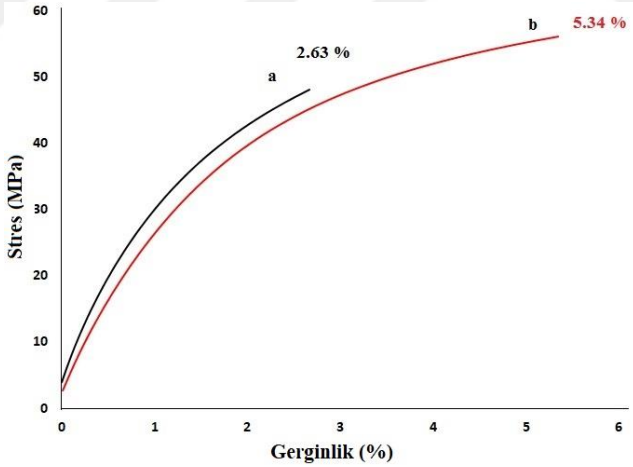
Her iki film numunesinin de oda sıcaklıklarında depolama ve kayıp modülüsleri birbirine yakınken, düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklılıklar görülmüştür. Kitosan bazlı filmlere nano seryum oksit katkısının ilavesiyle moleküller arası kuvvetler düşmüş ve polimer matrisindeli mobilite artmıştır. Bu nedenle düşük ve yüksek sıcaklıklarda düşük depolama ve kayıp modülü nano seryum oksit parçacıklarının bu sıcaklıklar için filme mobilite kazandırdığı söylenebilir [165].

Thakhiew ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada düşük depolama modulünün yüksek kopma uzamasına, düşük kayıp modülünün ise düşük gerilme direncine işaret olduğunu söylemiştir. Şekil 5.14'te görüldüğü gibi yüksek kopma uzaması ve düşük kayıp modülü, fleksibilite, düşük katıya yakın davranış ve şekillenebilirliğin ispatıdır [166]. Sıcaklık değişimleri boyunca depolama ve kayıp modüllerdeki değişim,

Chi/HEC/PEG filminin nano seryum oksit ilavesiyle sıcaklık değişimlerine karşılık mekanik direncinin arttığının göstergi olmuştur.

Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 tanδ eğrilerinde 2 pik noktası vermişlerdir; β-geçişler, α-geçişler. β-geçişler amorf fazdaki lokal geçişleri simgelerken, α-geçişleramorf fazdaki camsı geçişleri verir [167]. Tanδ değerleri düşük ve yüksek sıcaklıklarda her iki film numunesi için de yakın çıkmıştır. Şekil 5.15'de Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 için sırasıyla 0.81°C ve 0°C'de β-geçişler gözlenirken, 18.10°C ve 17.44°C'de α-geçişler (camsı geçiş sıcaklıkları, Tg) gözlenmiştir. 27.55°C, 41.73°C, 32.75°C ve 43.53°C diğer pikler ise dekompozisyon prosesine ait ekzotermik piklerdir.

Film numunelerine ait gerginlik-stres grafikleri Şekil 5.16'da verilmiştir. Gerginlik-stres eğrisinin eğiminin düşmesi düşen sertlik, artan esneme yumuşaklığı şeklinde yorumlanabilir [168]. Bununla uyumlu olarak yüksek streste Chi/PEG/HEC daha kırılgan, rijit davranış ve düşük kopma gerginliği göstermiştir. Chi/PEG/HEC/CeO_2 ise daha esnek davranış göstermiştir. Chi/PEG/HEC % 2.63 gerilmede koparken Chi/PEG/HEC/CeO_2 % 5.34 gerilmede kopmuştur.

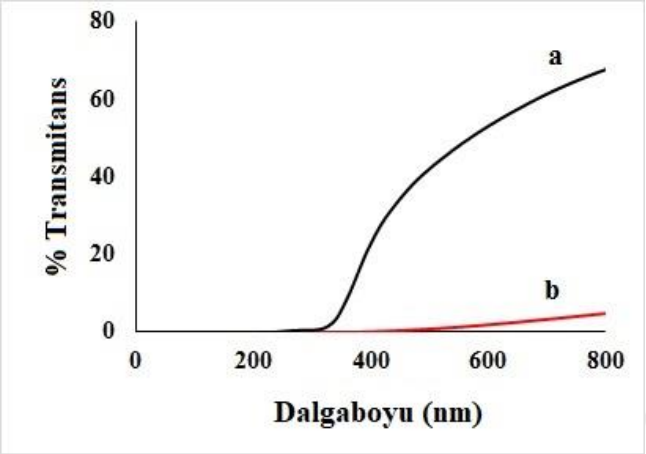


Şekil 5.16 : Kaplama filmlerinin gerginlik-stres grafikleri a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2.

5.3.3 Optik geçirgenliğinin tayini

Chi/PEG/HEC ve Chi/PEG/HEC/CeO_2 filmlerinin ışık geçirgenlik ve transparanlık değerleri Şekil 5.17 ve Çizelge 5.11'de verilmiştir. 200-300 nm dalgaboyları arasında her iki film numunesinin de % transmitanslarının düşük olması filmlerin her ikisinin de UV koruma sağladıklarını göstermiştir. Kitosan bazlı filme nano seryum oksit ilave ederek 800 nm dalgaboyuna kadar düşük ışık geçirgenliği elde edilmiştir. Bu da

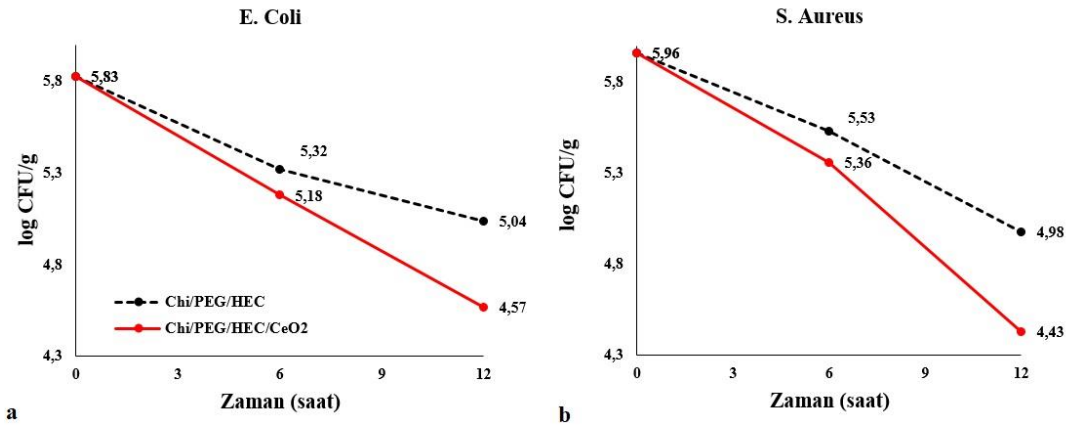
kitosan bazlı kaplama malzemelere nano seryum oksit katkısının, polimer matrisin hem UV hem görünür bölgede ışık geçirgenliğini düşürerek optik geçirgenlik dayanımını arttırdığını göstermiştir.



Şekil 5.17 : Kaplama filmlerinin ışık geçirgenlikleri a) Chi/PEG/HEC b) Chi/PEG/HEC/CeO_2.

5.3.4 Antibakteriyel etkisinin tespiti

Şekil 5.18 kitosan ve kitosan/seryum filmlerin E. Coli ve S. aureus bakteri kolonilerinin üremesindeki inhibitör etkilerini göstermektedir. Antibakteriyel aktivite hayatta kalan koloni sayısının logCFU/g cinsinden zamana karşı grafiği ile verilmiştir.



Şekil 5.18 : Kaplama filmlerinin antibakteriyel davranışları.

Artan antibakteriyel etki ile nanoseryum oksit içeren kitosan bazlı filmlerde mikroorganizmaların koloni sayısının düşüşü, 6. ve 12. saatlerin sonunda, nano seryum oksit içermeyen kitosan bazlı filmlere göre daha yüksek oranda olmuştur. Yapılan literatür araştırmalarına göre antibakteriyel etkisi hali hazırda ispatlanmış olan

kitosan filmlere nano seryum oksit katkısının antibakteriyel etkiyi arttırdığı ispatlanmıştır.

5.4 Tartışma ve Yorum

Bu doktora çalışmasının sonucunda, amaçlandığı üzere mikro ve nano seryum oksitin solvent ve su bazlı boyalara ve kitosan komposit malzemesine ilavesiyle boyalarda yarattığı fiziksel, antikorozif ve antibakteriyel etkiler ortaya konulmuştur. Bu amaçla alkid reçineli solvent bazlı metal boyası, akrilik reçineli su bazlı inşaat boyası ve kitosan bazlı kaplama malzemesi elde edilerek mikro ve nano seryum oksit ilaveleri gerçekleştirilmiş, hazırlanan boya ve kaplamaların ticari amaçla kullanıma sahip olup olamayacağı performans testleri ile değerlendirilmiştir.

Öncelikli olarak 5 mikron ve 25 nm seryum oksit parçacıklarının, alkid reçineli boyalara dispersiyonu ile seryum oksitin solvent bazlı metal koruyucu boyalara etkisi incelenmiştir. Bunun için blank boya (antikorozif ajan içermeyen), ticari antikorozif pigment içeren referans boya (RP), %3 mikro seryum oksit içeren boya (CER1), %3 nano seryum oksit içeren boya (CER2) ve %1 nano seryum oksit içeren boya (CER3) basketmil tekniğiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan blank boyadan yalnızca tuz kabini testinde daha belirgin bir görsel karşılaştırma sağlamak için kullanılmıştır. Bunun dışında diğer testlerde seryum oksit içeren boyalar, yalnızca referans boya ile karşılaştırılmıştır. Tüm boyalara fiziksel boya testleri uygulanmış, seryum oksit içeren boyaların öğütme, viskozite, yoğunluk, kuruma gibi kalite parametrelerinin referans boyadan önemli ölçüde farklı olmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra kapatıcılık ve parlaklık değerleri CER1, CER2 ve CER3 için daha yüksek bulunmuştur. Özellikle nano seryum oksitin sarı rengi nihai boyanın beyazlık ve sarılık renk değerlerini değiştirmiştir. Nano ve mikro seryum oksit içeren boyaların referans boyaya göre sarılık değerleri daha yüksek, beyazlık değerleri ise daha düşük çıkmıştır. Hazırlanan boyaların metal yüzeye tutunma kuvvetleri incelenmiş, mikro seryum oksit içeren boyanın adezyon kuvveti en düşük çıkmış, buna karşılık nano seryumoksitin boyaların adezyon kuvvetini arttırdığı görülmüştür. Nano ve mikro seryum içeren boyaların sertlikleri ve darbe dirençleri referans boyaya göre yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni olarak, reçine matrisinde dağılmış olan partiküllerin zincir mobilitesini etkilemiş olduğu düşünülebilir. Alkid reçineli boyaların termogravimetrik analiz yöntemiyle sıcaklık dayanımları incelenmiş tüm boya tipleri için yakın sonuçlar alınırken,

dayanımların 245°C üzerinde olduğu görülmüştür. Boyaların fotokatalitik ve antikorozif özelliklerini incelemeden önce temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve 78,7 den 83,1 arasında değişen temas açısı değerleriyle tüm hazırlanan boyaların hidrofilik özellikte olduğu görülmüştür. Bu durumun, fotokatalitik mekanizma ile kendi kendini temizleyen boyalar için avantajlı bir zemin hazırlarken, antikorozyon için hidrofobik boyalara göre dezavantajlı olduğu söylenebilir. Seryum oksitin fotokatalitik etkisinden boyalarda yararlanılması düşüncesiyle, mikro ve nano seryum oksit içeren solvent bazlı boyaların kendi kendini temizleyebilme ve UV yaşlanma direnci için testler gerçekleştirilmiş . Kendi kendini temizleyebilme özelliği için metilen mavisi kirlilik etmeni olarak kullanılmış, uygulama sonrası metilen mavisi ile rengi maviye dönen boyaların, UV ışık altında maviliklerinin kaybolması izlenmiştir. Renk değişimini sayısal olarak verebilmek için boyaların ilk renk değerleri ve UV ışık altında geçen süre sonundaki renk değerleri L,a,b cinsinden okunmuş, minimum renk farkı (ΔE) değeri veren boya tespit edilmiştir. Testin sonucuna göre renk değişimleri CER2<CER3<CER1<RP şeklinde hesaplanmıştır. Bu sonuca göre nano ve mikro seryum oksit içeren boyaların kirlilikleri UV ışık ile degredasyona uğrattığı ispatlanmıştır. İkinci olaraksa boyalar yaşlandırma kabininde 280-315 nm dalgaboyundaki UV-B ışına maruz bırakılmıştır. UV ışın altında sararmaya gösterdikleri direnç, başlangıç renklerine oranla renk farkları cinsinden DE olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre referans boya 9,25±0,2 gibi çok yüksek bir renk farkı verirken, CER1 3,4±0,2, CER2 2,66±0,12, CER3 ise 2,93±0,05 şeklinde daha düşük renk farkı göstermişlerdir. UV yaşlandırma sonrası sarılık değerleri de RP>CER1>CER3>CER2 şeklinde ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre mikro ve nano seryum oksitin alkid reçineli boyaların düşük sararma dirençlerini önemli ölçüde iyileştirdiğini söylemek mümkündür. Antikorozyon testleri hem tuz kabini yöntemi ile saha uygulamaları simüle edilerek hem de EIS metodu ile gerçekleştirilmiştir. Tuz kabini testinde 672 saat sonunda kabinden çıkarılan boya uygulanmış metal plakaların maruz kaldıkları tuzlu su buharına gösterdikleri direnç gözlemlenmiştir. Blank boya ve referans boyada şiddetli korozyon gözlenirken, mikro seryum oksit içeren CER1'de orta seviye korozyon gözlenmiştir. Nano seryum oksit içeren CER2 ve CER3'te ise korozyon belirtisi olarak herhangi bir adezyon kaybı, kabarcıklanma, soyulma veya çatlamak görülmemiştir. Boya plakaları kazınarak alttaki metallerin durumu incelenmiş ve boya yüzeyindeki duruma benzer şekilde korozyon seviyeleri gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre %3 ve %1 oranında nano seryum oksitin yakın

antikorozif davranış göstermeleri ve her iki oranda kullanılan nano seryumun makro seryumdan daha etkili olmalarından dolayı, EIS testlerinde yalnızca referans boya (RP), %3 mikro seryum içeren boya (CER1) ve %1 nano seryum içeren boya (CER3) kullanılmıştır. EIS yönteminde Bode diyagramları ve Nyquist eğrilerinden elde edilen sayısal veriler tuz kabini testini destekler nitelikte çıkmıştır. RP ve CER1 için çift zaman sabitli diyagramlar gözlenirken eş değer devreler de metal yüzeyi ve boya katmanı arasında korozyonun başladığını gösterirken, CER3 için tek zaman sabitli diyagramlar korozif yüklerin boyayı aşarak metal yüzeyine ulaşamadığını ispatlamaktadır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde makro seryum oksit partiküllerin tek başlarına yeterli olmasalar da, destekleyici katkı olarak, nano seryum oksitin ise tek başına, üstelik ticari antikorozif ajanlardan daha düşük oranda ilave edilerek boyalara antikorozif etki sağlayabileceği ortaya konumuştur. Mikro ve nano seryum oksitin sararma dirençleri düşük alkid bazlı boyaların UV yaşlanma direncini arttıran ve bununla beraber kendi kendini temizleyebilme özelliği sunan yeni bir alternatif hammadde olduğu ortaya çıkartılmıştır.

Seryum oksitin su bazlı boyalara antibakteriyel etkisini incelemek için hammaddelerden gelebilecek biyosit içerikleri nedeniyle, seryum oksit katkısının antibakteriyel etkisini perdelememek amacıyla birçok katkı maddesinden yoksun antibakteriyel ajan ve seryum oksit içermeyen (SB0), %5 mikro seryum oksit içeren (SB1) ve %1 nano seryum oksit içeren (SB2) 3 tip boya hazırlanmıştır. Boyaların pH, yoğunluk, öğütme ve viskozite sonuçları yakın çıkmıştır. Dekoratif inşaat boyası olarak hazırlanan su bazlı boyaların iç ve dış cephe duvar boyalarına uygulanan sınıflandırma testlerinden olan yaş ovma direnci, su buharı aktarım hızı, su aktarım hızı testleri gerçekleştirilmiştir. Yaş ovma direnci aynı zamanda silinebilirliğin bir göstergesidir. Bu testin sonuçlarına göre her üç boya da silinebilir özellikte çıkmıştır ancak silinme sonucu kuru film kalınlığındaki kayıp SB2<SB1<SB0 şeklinde çıkmıştır. Bu da nano ve mikro seryum oksit disperse edilmiş boyaların silinebilirliğinin arttığının göstergesidir. Su bazlı dekoratif boyalarda su aktarımının küf, bakteri ve yaşlanmaya sebebiyet vereceğinden düşük olması beklenir. Su buharı aktarımının ise boya tabakasının altında kalan olası hava ve nemin dışarı atılmasının sağlanabilmesi için yüksek olması beklenir. Gerçekleştirilen testlerde su buharı aktarım hızı SB2>SB1>SB0 iken su aktarım hızı SB0>SB2>SB1 şeklinde sonuç vermiştir. Bu sonuçlara göre mikro ve nano seryum oksit içeren boyaların gerek su

aktarım hızlarının gerekse su buharı aktarım hızlarının, seryum oksit içermeyen boyaya göre olumlu sonuç yarattıkları söylenebilir. Özellikle spesifik müşteri talepleri için bu performans testlerinde başarı sağlanması amacıyla nano ve mikro seryum oksitin boyalara ilave bir hammadde olarak eklenmesi faydalı olacaktır. Performans testlerinin yanı sıra boyanın reolojik davranışları da oldukça önemlidir. Özellikle boyaların camsı geçiş sıcaklıklarının uygulama sıcaklığına yakın olması istenen bir durumdur. Hazırlanmış olan boyaların camsı geçiş sıcaklıkları DMA cihazıyla tespit edilmiştir ve SB0, SB1 ve SB2 için camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 13,10, 11,96 ve 14,8 ^{o}C olarak bulunmuştur. Dekoratif amaçlı boyaların genellikle oda koşullarında uygulandıkları düşünldüğünde bu sonuçlar uygun gözükmektedir. Bununla birlikte farklı reoloji ajanları ilavesiyle Tg'lerin yükseltilebileceği ve SB2 için Tg nin daha uygun olduğu söylenebilir. Boyaların antibakteriyel davranışları *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı incelenmiş, antibakteriyel aktivite bakteri koloni sayılarının, uygulandıkları boya üzerinde azalışlarının zamana karşı log CFU/g numune cinsinden hesaplanmasıyla tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen testler sonucunca 12 saat süresince boya yüzeyinde inkübe edilen E. coli bakteri kolonilerinin sayılarında SB0 için yalnızca %6,00 azalma görülürken, SB1 için %26,93, SB2 içinse %42,71 azalma görülmüştür. *S. aureus* bakteri kolonilerinin sayılarında ise SB0 için yalnızca %5,37 azalma görülürken, SB1 için %27,52, SB2 içinse %36,91 azalma görülmüştür. Bu sonuçlara göre seryum oksitin boyalarda antibakteriyel etki gösterdiği açıkça görülmektedir. Özellikle nano seryum oksitin uygun miktarda boya formüllerine eklenmesiyle, bakteri kolonilerinin üremesinin tamamen önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Bu çalışma ile seryum oksitin su bazlı akrilik boyalarda antibakteriyel ajan olarak kullanılıp, başarılı sonuç alınması literatüre ilk kez girmiş olup, canlılar üzerinde oldukça zararlı sonuçlar doğurabilecek ticari biyositlerin yerine geçebilecek doğal bir kaynak olarak sunulmuştur.

Bu doktora çalışmasının üçüncü kısmında doğal polimerlerden biri olup, yaygın olarak kaplama malzemesi olarak kullanılmakta olan kitosan ile nano seryum oksit içeren ve içermeyen iki farklı kaplama malzemesi hazırlanmıştır. Kaplamaların daha elastik olması için asetik asit içerisinde hazırlanmış kitosan çözeltilere HEC ve PEG ilave edilmiştir. Çözeltilerden biri dökme yöntemiyle doğrudan film haline getirilmiş (Chi/PEG/HEC) diğerine ise %0,4 oranında nano seryum oksit ilave edildikten sonra filme dönüştürülmüştür (Chi/PEG/HEC/CeO_2). Filmlerin öncelikli olarak fiziksel

özelliklerinden olan renk ve kalınlıkları ölçülmüştür. Nano seryum oksit ilave edilmiş filmlerin daha kalın ve yeşil-sarı renkte olduğu, nano seryum oksit ilave edilmemiş filmlerin ise kalınlıklarının daha düşük, renklerinin ise mavi-kırmızı yönde olduğu görülmüştür. Filmlerin hidral dayanımlarını test etmek için şişme ve büzüşme testleri gerçekleşmiş nano seryum oksit katkısının şişme ve büzüşme oranlarını düşürdüğü gözlenmiştir. Kaplanan yüzeyin hava almaması, yani kaplama filmlerinin su buharı geçirgenliğinin belirli bir seviyede olması malzemelerin dış yüzeyden etkilenmelerini önemli ölçüde azaltır. Bu amaçla filmlerin su buharı aktarım hızları ölçülmüş, sonuçlar Chi/PEG/HEC için 2823,4±388,0 g/d.m^2, Chi/PEG/HEC/CeO_2 içinse 1685,4±259,5 g/d.m^2 bulunmuştur. Bu sonuçlara göre nano seryum oksit katkısının su buharı geçişini engellediği tespit edilmiştir. Benzer şekilde kaplamanın dış yüzeyden gelen UV ışınları da geçirmemesi beklenir. 200-300 nm dalgaboyları arasında her iki film numunesinin de % transmitanslarının düşük olması filmlerin her ikisinin de UV koruma sağladıklarını göstermiştir. Bununla birlikte nano seryum oksit ilave edilmiş film 800 nm dalgaboyuna kadar düşük transmitans vermiştir. Filmlerin transparanlıkları 600 nm dalga boyundaki % transmitanslarından sonuçlar Chi/PEG/HEC için 53,069, Chi/PEG/HEC/CeO_2 içinse 1,877 olarak hesaplanmıştır. Kitosan bazlı kaplama malzemelere nano seryum oksit katkısının, polimer matrisin transparanlığını düşürerek, optik geçirgenlik dayanımını arttırdığı görülmüştür. Kaplama malzemelerinin termal dayanımları TGA yöntemiyle incelenmiş, nano seryum oksitin kaplamanın degredasyon sıcaklığını 180,24^{o}C'den 199,84^{o}C'ye arttırdığı görülmüştür. Hazırlanan film numunelerinin depolama modülü (E'), kayıp modül (E") ve tanδ(E"/ E') eğrileri çıkartılarak mekanik davranışları incelenmiştir. Her iki kaplamanın da oda sıcaklıklarında depolama ve kayıp modülüsleri birbirine yakınken, düşük ve yüksek sıcaklıklarda düşük depolama ve kayıp modülü nano seryum oksit içeren kaplamanın daha mobil, esnek yapıda olduğunu yani nano seryum oksitin sıcaklık değişimlerine karşılık mekanik direnci arttırdığı görülmüştür. Strain-stres grafikleri incelendiğinde ise benzer şekilde Chi/PEG/HEC/CeO_2 daha esnek davranış ile % 5.34 gerilmede koparken, Chi/PEG/HEC daha kırılgan ve rijit davranış ile % 2.63 gerilmede kopmuştur. Elde edilen kaplama filmerinin birçok alanda kullanım amacına sunulması için antibakteriyel testleri de gerçekleştirilmiştir. Kitosan filmlerin antibakteriyel özellik gösterdikleri literatürde birçok çalışmada yer almaktadır. Yapılan bu çalışmayla ise kitosan bazlı kaplama malzemesinin antibakteriyel aktivitesinin nano seryum oksit ilavesiyle arttığı ispatlanmıştır. 12 saat

süresince kaplama yüzeyinde inkübe edilen *E. coli* bakteri kolonilerinin sayılarında Chi/PEG/HEC için %13,55 azalma görülürken, Chi/PEG/HEC/CeO_2 için %25,67 azalma görülmüştür. *S. aureus* bakteri kolonilerinin sayılarında ise Chi/PEG/HEC için %16,44 azalma görülürken, Chi/PEG/HEC/CeO_2 için %25,67 azalma görülmüştür. Tüm testler neticesinde hazırlanan nano seryum oksit içeren kitosan bazlı filmlerin boyadan, gıda ambalajına, doku kaplamasından membran filtrelere pek çok alanda kullanımına imkan olduğu görülmektedir. Hazırlanan filmler özellikle marin kaplamaları için çevreci, ucuz, biyo-bozunur alternatif bir malzeme olarak önerilmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında üç farklı tipte kaplama malzemesinin nanoseryum ilavesiyle kaplama özelliklerinin geliştiği görülmüş ve nanoseryum oksit boya ve kaplama malzemeleri için potansiyel bir katkı maddesi olarak önerilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Url-1 < https://www.reuters.com/brandfeatures/venture-capital/article?id=4426>, erişim tarihi 24.09.2019.

[2] **Prasai, D., Tuberquia, J.C., Harl, R.R., Jennings, G.K., Bolotin, K.I.** (2012). Graphene: corrosion-inhibiting coating, *ACS Nano, 6*, 1102-1108.

[3] Url-2 < http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>, erişim tarihi 20.06.2020.

[4] **Sahoo, P.C., Kausar, F., Lee, J.H., Han, J.L.** (2014).Facile fabrication of silver nanoparticle embedded CaCO3 microspheres via microalgae-templated CO2 biomineralization: application in antimicrobial paint development, *RSC Adv, 4*, 32562-32569.

[5] **Ecco, L.G., Fedel, M., Ahniyaz, A., Deflorian, F.** (2014). Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating, *Progress in Organic Coatings*, *77*, 2031-2038.

[6] **Cappitelli, F., Vicini, S., Piaggio, P., Abbruscato, P., Princi, E., Casadevall, A…Zanardini, E.** (2005). Investigation of fungal deterioration of synthetic paint binders using vibrational spectroscopic techniques, *Macromolecular Bioscience*, *5*, 49–57.

[7] **Pietarinen, V.M., Rintala, H., Hyvarinen, A., Lignell, U., Karkkainen, P., Nevalainen, A.** (2008). Quantitative PCR analysis of fungi and bacteria in building materials and comparison to culture-based analysis, *Journal of Environmental Monitoring*, *10*, 655-663.

[8] **Bellotti, N., Romagnoli, R. Quintero, Dominguez-Wong, C., Ruiz, F., Deya, C.** (2015). Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints, *Progress in Organic Coatings*, *86*, 33-40.

[9] **Hikku, G.S., Jeyasubramanian, K., Vignesh Kumar, S.** (2017). Nanoporous MgO as self-celaning and anti-bacterial pigment for alkyd based coating, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *52*, 168-178.

[10] **Kaiser, J.P., Zuin, S., Wick, P.** (2013). Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion, *Science of the Total Environment, 442*, 282-289.

[11] **Oliveira, M.L., Ward, C.R., Izquierdo, M., Sampaio, C.H., de Brum, I.A., Kautzmann, R.M…Silva, L.F.O.** (2012). Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant, *Science of the Total Environment, 430*, 34–47.

[12] **Geldiay, R. ve Kocataş, A.** (2005). *Deniz biyolojisine giriş* (5. Baskı). Bornova: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kitaplar Serisi.

[13] **Herget, K., Hubach, P., Pusch, S., Deglmann, P., Götz, H., Gorelik,T.E…Tremel, W.** (2017). Haloperoxidase mimicry by CeO2−x nanorods combats biofouling, *Advanced Materials, 29*, 1603823.

[14] **Akaydın, M., İkiz, Y., Seyrek Kurban, N.** (2009). Pamuklu örme kumaşlarda uv ışınlarının geçirgenliğinin ölçümü ve değerlendirilmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon, 3*, 212-217.

[15] **Alavi, M., Rai, M.** (2019). Recent advances in antibacterial applications of metal nanoparticles (MNPs) and metal nanocomposites (MNCs) against multidrug-resistant (MDR) bacteria, *Expert Review of Anti-Infective Therapy, 17*, 419-428.

[16] **Garner, J.P., Heppell, P.S.J.** (2005). Cerium nitrate in the management of burns, Burns : *Journal of the International Society for Burn Injuries, 31*, 539-547.

[17] **Sepeur, S., Laryea, N., Goedicke, S., Grob, F.** (2008). *Nanotechnology Technical Basics and Applications* (1st ed.) European Coatings Tech Files.

[18] **Hu, T., Shi, H., Fan, S., Liu, F., Han, E.H.** (2017). Cerium tartrate as a pigment in epoxy coatings for corrosion protection of AA 2024-T3, *Progress in Organic Coatings, 105*, 123-131.

[19] **Kumar, A.M., Rahman, M.M., Gasem, Z.M.** (2015). A promising nanocomposite from CNTs and nanoceria: Nanostructured fillers in polyurethane coatings for surface protection. *RSC Advanced, 5*, 63537–63544.

[20] **Hemalatha, K.S., Rukmani, K.** (2016). Synthesis, characterization and optical properties of polyvinyl alcohol–cerium oxide nanocomposite films, *RSC Advances, 6*, 74354-74366.

[21] **Rather, H. A., Thakore, R., Singh, R., Jhala, D., Singh, S., Vasita, R.** (2018) Antioxidative study of cerium oxide nanoparticle functionalised PCL-gelatin electrospun fiber for wound healing application, *Bioactive Materials, 3*, 201-211.

[22] **Yu, Y., Shen, M., Song, Q., Xie, J.** (2018) Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review, *Carbohydrate Polymers, 183*, 91-101.

[23] **Das, K., Maiti, S., Liu, D.** (2014). Morphological, Mechanical and Thermal Study of ZnO Nanoparticle Reinforced Chitosan Based Transparent Biocomposite Films, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D., 95*, 35-41.

[24] **Al-Naamani, L., Dobretsov, S., Dutta, J., Burgess, J. G.** (2017). Chitosan-zinc oxide nanocomposite coatings for the prevention of marine biofouling, *Chemosphere, 168*, 408-417.

[25] **Alavi, M., Rai, M.** (2019). Recent progress in nanoformulations of silver nanoparticles with cellulose, chitosan, and alginic acid biopolymers for antibacterial applications, *Applied Microbiology and Biotechnology, 103*, 8669-8676.

[26] **Weldon, D.G.** (2009). *Failure Analysis of Paints and Coatings* (Rev. ed.) A John Wiley & Sons Ltd., Publication.

[27] Url-3 <https://gamblincolors.com/studio-safety/guideforschools/>, erişim tarihi 14.07.2020.

[28] **Hofland, A.** (2012). Alkyd resins: From down and out to alive and kicking, *Progress in Organic Coatings, 73,* 274–282.

[29] **Çağlar, D.** (2011). *Keten tohumu esasli alkid reçinelerin sentezi: boya formülasyonlarinin geliştirilmesi.* (Yüksek lisans tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] **Bhanvase, B., Sonawane, S.** (2010). New approach for simultaneous enhancement of anticorrosive and mechanical properties of coatings: application of water repellent nano CaCO3-pani emulsion nanocomposite in alkyd resin, *Chemical Engineering Journal, 156,* 177-183.

[31] **Russell, J.** (1997). Paints and coatings: A mature industry in transition, *Progress in Polymer Science, 22,* 203-245.

[32] **Costanza, J., Silveri, A., Vona, J.** (1986). *Radiation Cured Coatings,* Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia.

[33] **Markus, J., Satzger, D.** (1995). *UV Curing: The Basics*, Finishing '95 Conference and Exposition, Ohio.

[34] **Morgans, W. M.** (1990) *Outlines of Paint Technology* (3rd ed.) Edward Arnold Publishers, London.

[35] **Møller, P.** (2003). *Ingeniøren/Book* (1st ed.), Overfladeteknologi , Copenhagen.

[36] Url-4 <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/titanyum>, erişim tarihi 20.06.2020.

[37] **Werner, E.** (1998). *Step particle size distribution curves as a determining factor in the use of fine extenders in various coating systems* (rev. text), Omya Publication, *FSCT Annual Meeting Technical Program* New Orleans, USA.

[38] **Turner, G.P.A.** (1988). *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology* (3rd ed.) Chapman and Hall, London, New York.

[39] Url-5 <http://www.turkchem.net/metal-yuzeylerin-korunmasinda-antikorozif-pigmentler.html>, erişim tarihi 20.06.2020.

[40] **Jeffs, R.A., Jones, W.** (1999). *Paint and Surface coating, Chapter 5 : Additives for paint* (2nd ed.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.

[41] **Hiller, R.** (2010). *Paints and Coatings, 6. Production Technology* (1st ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley.

[42] **Du, J.W.** (2007). *Surfactants, Dispersants, and Defoamers for the Coatings, Inks, and Adhesives Industries*, Chapter 30, in Coatings Material and Surface Coatings, CRC Press, USA.

[43] Url-6 <http://www.vma-getzmann.de/english/products_for_lab_and_pilot_plant_/dissolver/dissolver_dispermat_ca/page_sta_1859.html>, erişim tarihi 12.07.2020.

[44] **Paksoy, S.** (1999) *Boya el kitabı*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Đstanbul.

[45] **Bahadori, A.** (2015). *Essential of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas and Petrochemical Industries Chapter:3 Application Methods Of Paint And Preparation For Use*, Gulf Professional Publishing, Elsevier.

[46] **Xiao, C.** (2012) *Handbook of chitosan research and applications: Functionalisation and application of chitosan, Handbook of chitosan research and applications*, Nova Science Publishers Inc.

[47] **Tsigos, I., Martinou, A., Kafetzopoulos, D., Bouriotis, V.** (2000). Chitin deacetylases : New, versatile tools in biotechnology, Trends in Biotechnology, *18*, 305-312.

[48] **Hamed, I., Ozogul, F., Regenstein, J.M.** (2016) Industrial applications of crustacean by- products (chitin, chitosan and chitooligosaccharides): A review, *Trends in Food Science & Technology, 48*, 40-50.

[48] **Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., Li, A.** (2016) A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment, *Water Research, 95*, 59-89.

[50] **Hamedi, H., Moradi, S., Hudson, S. M., Tonelli, A.E.** (2018) Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: A review, *Carbohydrate Polymers, 199*, 445-460.

[51] **Allan, C.R., Hadwiger, L.A.** (1979) The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition. *Experimental Mycology, 3*, 285–287.

[52] **Kumar, S., Ye, F., Dobretsov, S., Dutta, J.** (2019). Chitosan nanocomposite coatings for food, paints and water treatment applications, *MDPI Applied Sciences, 9*, 2409.

[53] **Dobretsov, S., Abed, R.M.M., Muthukrishnan, T., Sathe, P.; Al-Naamani, L., Queste, B.Y., Piontkovski, S.** (2018). Living on the edge: Biofilms developing in oscillating environmental conditions, *Biofouling, 34*, 1064–1077.

[54] **Al-Naamani, L.S.** (2019) Antifouling properties of chitosan coatings on plastic substrates, *Journal of Agricultural and Marine Sciences, 23*, 92.

[55] **Pelletier, É., Bonnet, C., Lemarchand, K.** (2009). Biofouling Growth in Cold Estuarine Waters and Evaluation of Some Chitosan and Copper Anti-Fouling Paints, *International Journal of Molecular Sciences, 10*, 3209–3223.

[56] **Reighard, K.P., Hill, D.B., Dixon, G.A., Worley, B.V., Schoenfisch, M.H.** (2015) Disruption and eradication of P. aeruginosabiofilms using nitric oxide-releasing chitosan ligosaccharides, *Biofouling, 31*, 775–787.

[57] **Elshaarawy, R.F.M., Mustafa, F.H.A., van Geelen, L., Abou-Taleb, A.E.A., Tadros, H.R.Z., Kalscheuer, R., Janiak, C.** (2017). Miningmarine shellwastes for polyelectrolyte chitosan anti-biofoulants: Fabrication of

high-performance economic and ecofriendly anti-biofouling coatings, *Carbohydrate Polymers, 172*, 352–364.

[58] **Susilowati, E., Maryani, Ashadi.** (2016). Preparation of silver-chitosan nanocomposites and coating on bandage for antibacterial wound dressing application. *AIP Conf. Proc, 1710*, 030015-1–030015-6.

[59] **Grande, C.D., Mangadlao, J., Fan, J., De Leon, A., Delgado-Ospina, J., Rojas, J.G…Advincula, R.** (2017). Chitosan Cross-Linked Graphene Oxide Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity for Application in Food Industry, *Macromolecular Symposia, 374*, 1600114.

[60] **Carneiro, J., Tedim, J., Fernandes, S.C.M., Freire, C.S.R., Gandini, A., Ferreira, M.G.S., Zheludkevich, M.L.** (2013). Functionalized chitosan-based coatings for active corrosion protection, *Surface and Coating Technology, 226*, 51–59.

[61] **Mohandas, A., Deepthi, S., Biswas, R., Jayakumar, R.** (2018) Chitosan based metallic nanocomposite scaffolds as antimicrobial wound dressings. *Bioactive Materials, 3*, 267–277.

[62] **Ding, F., Li, H., Du, Y., Shi, X.** (2018). Recent advances in chitosan-based self-healing materials. *Research on Chemical Intermediates, 44*, 4827–4840.

[63] **Njoku, D.I., Cui, M., Xiao, H., Shang, B., Li, Y.** (2017). Understanding the anticorrosive protective mechanisms of modified epoxy coatings with improved barrier, active and self-healing functionalities: EIS and spectroscopic techniques, *Scientific Reports, 7*, 15597.

[64] **Saravanan, S. Nethala, S., Pattnaik, S., Tripathi, A., Moorthi, A., Selvamurugan, N.** (2011). Preparation, characterization and antimicrobial activity of a biocomposite scaffold containing chitosan/nano-hydroxyapatite/nano-silver for bone tissue engineering, *International Journal of Biological Macromolecules, 49*, 188-193.

[65] **Thomas, V., Yallapu, M.M., Sreedhar, B., Bajpai, S.K.** (2009). Fabrication, Characterization of Chitosan/Nanosilver Film and Its Potential Antibacterial Application, Journal of Biomaterials Science, *Polymer Edition, 20*, 2129–2144.

[66] **Luo, K., Yin, J., Khutoryanskaya, O.V., Khutoryanskiy, V.V.** (2008). Mucoadhesive and Elastic Films Based on Blends of Chitosan and Hydroxyethylcellulose, *Macromolecular Bioscience, 8*, 184-192.

[67] **Barros, S. C., Da Silva, A. A., Costa, D. B., Costa, C. M., Lanceros-Mendes, S., Maciavello, M. N. T…Silva, M. M.** (2015). Thermal-mechanical behaviour of chitosan-cellulose derivative thermoreversible hydrogel films, *Cellulose, 22* (3) 1911-1929.

[68] **He, L., Xue, D. Y., Liu, Y., Song, R.** (2009). Effects of blending chitosan with peg on surface morphology crystallization and thermal properties, *Chinese Journal of Polymer Science, 27*, 501-510.

[69] **Mueller, N.C., Nowack, B.** (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology, 42,* 4447–4453.

[70] **Falck, G.C., Lindberg, H.K., Suhonen, S., Vippola, M., Vanhala, E., Catalan, J…Norppa, H.** (2009). Genotoxic effects of nanosized and fine TiO2, *Human & Experimental Toxicology, 28,* 339–352.

[71] **Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J.T., Yacaman, M.J.** (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology,* 16, 2346–2353.

[72] **Alexander, J.W.** (2009). History of the Medical Use of Silver, *Surgical Infection Society Symposia II, 10,* 289-292.

[73] **Yee, M.S.L., Khiew, P.S., Tan, Y.F., Chiu, W.S., Kok, Y.Y., Leong, C.O.** (2015). Low temperature, rapid solution growth of antifouling silver-zeolite nanocomposite clusters, *Microporous and Mesoporous Materials, 218,* 69-78.

[74] **Zabihi, O., Ghasemlou, S.** (2012). Nano-CuO/epoxy composites thermal characterization and thermo-oxidative degradation, International *Journal of Polymer Analysis and Characterization, 17,* 108-121.

[75] **Kumar, A.M., Khan, A., Suleiman, R., Qamar, M., Saravanan, S., Dafalla, H.** (2018). Bifunctional CuO/TiO2 nanocomposite as nanofiller for improved corrosion resistance and antibacterial protection, *Progress in Organic Coatings, 114,* 9–18.

[76] **Benitha, V.S., Jeyasubramanian, K., Hikku, G.S.** (2017). Investigation of anti-corrosion ability of nano mixed metal oxide pigment dispersed alkyd coating and its optimization for A36 steel. *Journal of Alloys and Compounds, 721,* 563–576.

[77] **Jeyasubramanian, K., Benitha, V.S., Parkavi, V.** (2019). Nano iron oxide dispersed alkyd coating as an efficient anticorrosive coating for industrial structures, *Progress in Organic Coatings, 132,* 76-85.

[78] **Natalio, F., Andre, R., Hartog, A.F., Stoll, B., Jochum, K.P., Wever, R., Tremel, W.** (2012). Vanadium pentoxide nanoparticles mimic vanadium haloperoxidases and thwart biofilm formation, *Nature Nanotechnology, 7,* 530-535.

[79] **Holtz, R. D., Lima, B.A., Filho, A.G.S., Brocchi, M., Alves, O.L.** (2012). Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 8,* 935-940.

[80] **Peng, Y., Ji, J., Zhao, X., Wan, H., Chen, D.** (2013). Preparation of ZnO nanopowder by a novel ultrasound assisted non-hydrolytic sol-gel process and its application in photocatalytic degradation of C.I. acid red 249, *Powder Technology, 233,* 325- 330.

[81] **Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton, M.** (2008). Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter, 4,* 224-240.

[82] **El-Feky, O.S., Hassan, E.A., Fadel, S.M., Hassan, M.L.** (2014). Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack and UV aging, *Journal of Cultural Heritage, 15*, 165-172.

[83] **Saber, A.T., Jensen, K.A., Jacobsen, N.R., Birkedal, R., Mikkelsen, L., Moller, P…Vogel, U.** (2011). Inflammatory and genotoxic effects of nanoparticles designed for inclusion in paints and lacquers, *Nanotoxicology, 6*, 453-471.

[84] **Pham, G. V., Trinh, A.T., Xuan, T., To, H., Nguyen, T.D., Nguyen, T.T., Nguyen, X.H.** (2014) Incorporation of Fe3O4/CNTs nanocomposite in an epoxy coating for corrosion protection of carbon steel, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 5*, 035016-035022.

[85] **Mostafaei, A., Nasipouri, F.** (2014). Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints, *Progress in Organic Coatings, 77*, 146-159.

[86] **Xu, C., Qu, X.** (2014). Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications, *NPG Asia Materials, 6*.

[87] **Bezir, N.Ç., Akkurt, İ., Evcin, A., Günoğlu, K., Oktay, A.** (2013). Ce katkılanmış TiO2 ince filmlerin radyasyon soğurma özelliklerinin incelenmesi, *Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Science, 17*, 38-41.

[88] **Anastasiou, A.D., Nerantzaki, M., Gounari, E., Duggal, M.S., Giannoudis, P.V., Jha, A., Bikiaris, D.** (2019). Antibacterial properties and regenerative potential of Sr^{2+} and Ce^{3+} doped fluorapatites; a potential solution for peri-implantitis, *Scientific Reports, 9*, 1–11.

[89] **Ouyang, Y., Yushan, X., Shaozao, T., Qingshan, S., Yiben, C.** (2009). Structure and antibacterial activity of Ce^{3+} exchanged montmorillonites, *Journal of Rare Earths, 27*, 858–863.

[90] **Selvakumar, N., Jeyasubramanian, K., Sharmilac, R.** (2012). Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles, *Progress in Organic Coatings, 74*, 461-469.

[91] **Fedel, M., Ahniyaz, A., Eccoa, L.G., Deflorian, F.** (2014). Electrochemical investigation of the inhibition effect of CeO2 nanoparticles on the corrosion of mild steel, *Electrochimica Acta, 131*, 71-78.

[92] **Ecco, L.G., Fedel, M., Deflorian, F., Becker, J., Iversen, B.B.** (2016). Waterborne acrylic paint system based on nanoceria for corrosion protection of steel, *Progress in Organic Coatings, 96*, 19-25.

[93] **Fedel, M., Deflorian, F., Rossi, S., Kamarchik, P.** (2012). Study of the effect of mechanically treated CeO2 and SiO2 pigments on the corrosion protection of painted galvanized steel, *Progress in Organic Coatings, 74*, 36-42.

[94] **Kaygusuz, H., Torlak, E., Akın-Evingür, G., Özen, İ., Klitzing, R., Erim, F. B.** (2017) Antimicrobial Cerium Ion-Chitosan Crosslinked Alginate

Biopolymer Films: A Novel and Potential Wound Dressing, *International Journal of Biological Macromolecules, 105*, 1161-1165.

[95] **Legon'kova, O. A., Ushakova, T. A., Savchenkova, I.P., Perova, N. V., Belova, M. S., Torkova, A. A…Ivanov, V.K.** (2017). Experimental Study of the Effects of Nanodispersed Ceria on Wound Repair, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine, 162*, 395-399.

[96] **Han, Y., Li, L., Liu, Y., Wang, Y., Yan, C., Sun, L.** (2018). Study on the Effect of Cerium Oxide Nanocubes on Full-Thickness Cutaneous Wound Healing of Type 2 Diabetic Rats, *Diabetes, 67*, 643.

[97] **Wilson, D., Wang, W., Lopes R.J.G.** (2012). Ceria-doped and TiO2 nanocomposite coating on multiwalled carbon nanotubes for the photocatalytic remediation of agro-industrial wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental, 123*, 273-281.

[98] ASTM D1210-05 (2014) Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[99] ASTM D 5125-10 (2014) Standard Test Method for Viscosity of Paints and Related Materials by ISO Flow Cups; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[100] ASTM D562-10 (2018) Standard Test Method for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[101] ASTM D 2196-18e1 (2018) Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[102] ISO 6504-3 (2006) Paints and Varnishes; Determination of Hiding Power Part 3: Determination of Contrast Ratio of Light-Coloured Paints at a Fixed Spreading Rate; ISO: Geneva, Switzerland.

[103] ASTM D523-14 (2018) Standard Test Method for Specular Gloss; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[104] ASTM D5895/A-13 (2013) Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[105] **Ecco, L.G., Rossi, S., Fedel, M., Deflorian, F.** (2017). Color variation of electrophoretic styrene-acrylic paints under field and accelerated ultraviolet exposure, *Materials and Design, 116*, 554-564.

[106] **Nelson, G.L.** (1995) *Adhesion in Paint and Coating Testing Manual* (14th ed.). Koleske, J.V., Ed.; ASTM: Philadelphia, PA, USA.

[107] ASTM D3359-17 (2017) Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test; ASTM International: West Conshohocken, Montgomery County, PA, USA.

[108] **Çağlar, D.I., Emre, B., Oktay, B., Kahraman, M.V.** (2014). Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints, *Progress in Organic Coatings, 77*, 81–86.

[109] ASTM D 2794-93 (2019) Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact); ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[110] ISO 11998 (2006) Paints and varnishes ; Determination of wet-scrub resistance and cleanability of coatings; ISO: Geneva, Switzerland.

[111] **Basan, S.** (2001) *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.

[112] **Gupta, P., Vermanı, K., Garg, S.** (2002) Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today, 7*, 569-579.

[113] **Kim, S.J., Lee, C.K., Lee, M.L., Kim, S.I.** (2003) Preparation and characterization of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) semi-interpenetrating polymer networks, *Journal of Applied Polymer Science, 90*, 3032–3036.

[114] **Murata, H., Kawamura, M., Hamada, T., Saleh, S., Kresnoadi, U., Toki, K.** (2001) Dimensional Stability and Weight Changes of Tissue Conditioners, *Journal of Oral Rehabilitation, 28*, 918-923.

[115] ISO 7783 (2011) Paints and varnishes; Determination of water-vapour transmission properties-Cup method; ISO: Geneva, Switzerland.

[116] EN 1062-3 (2008) Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete - Part 3: Determination of liquid water permeability; European Stanards, Czech Republic.

[117] **Atkins, R.C., Carey, F.A.** (2003) *Organik Kimya* (2. Baskı). Bilim Kitabevi, Ankara.

[118] **Skoog, D. A., Holler, E. J., Nieman, T.A.** (1999) *Enstrümantal Analiz* (1. Baskı) Bilim Yayıncılık, Ankara.

[119] TA Instruments, *Dynamic Mechanical Analyzer DMA 2980 Getting Started Guide, Basic Theory & Applications*, Polisan Kansai Paint Training Notes.

[120] **Chartoff, R. P., Menczel, J. D., Dillman, S. H.** (2008) *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications: Chapter 5 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)* (Menczel, J.D.; Prime R.B., Eds.) Wiley.

[121] **Wu, Y. B., Yu, S.H., Mi, F. L., Wu, C. W., Shyu, S. S., Peng, C.K., Chao, A. C.** (2004). Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitosan/cellulose blends, *Carbohydrate Polymers, 57*, 435-440.

[122] **Katoh, K.** (2004) *Contact angle and surface tension measurement: Chapter 7 in Surface and interfacial tension-measurement, theory, and applications* (edited by Hartland S.) Marcel Dekker Inc, USA.

[123] **Parkin, I. P., Palgrave, R. G.** (2005). Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry, 15*, 1689.

[124] **Houas A., Lachheba, H., Ksibia, M., Elalouia, E., Guillardb, C., Herrmannb, J.M.** (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental, 31*,145–157.

[125] **Ma, R., Islam, J., Reddy, D.A., Kim, T.K.** (2016). Transformation of CeO2 into a mixed phase CeO2/Ce2O3 nanohybrid by liquid phase pulsed laser ablation for enhanced photocatalytic activity through Z-scheme pattern, *Ceramics International, 42*, 18495-18502.

[126] **Chan, S. H. S., Wu, T.Y., Juan, J.C., Teh, C.Y.** (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86*, 1130-1158.

[127] **Primo, A., Marino, T., Corma, A., Molinari, R., Garcia, H.** (2011). Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO2 Obtained by a Biopolymer Templating Method, *Journal of the American Chemical Society, 133*, 6930-6933.

[128] **Verma, R., Samdarshi, S.K., Bojja, S., Paul, S., Choudhury, B.** (2015) A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO2/Ce2O3) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies, *Solar Energy Materials and Solar Cells, 141*, 414-422.

[129] **Cakic, S., Ristic, I.S., Vladislav, J.M., Stamenkovic, J.V.** (2012) IR-change and colour changes of long-oil air drying alkyd paints as a result of UV irradiation, *Progress in Organic Coatings, 73*, 401-408.

[130] **Salla, J., Pandey, K.K., Srinivas, K.** (2012). Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles, *Polymer Degradation and Stability, 97*, 592-596.

[131] **Stenzel, O.** (2005) *The Physics of Thin Film Optical Spectra, Springer Series in Surface Sciences*.

[132] **Han, J.H., Floros, J.D.** (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity, *Journal of Plastic Film and Sheeting, 13*, 287-298.

[133] ASTM B117 (2018) Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[134] ISO 4628-1 (2016) Paints and varnishes; Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance, Part 1: General introduction and designation system; ISO: Geneva, Switzerland.

[135] **Lasia, A.** (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* (eBook), Springer.

[136] **Walter, G.W.** (1986). A review of ımpedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science, 26*, 681.

[137] **Tokgöz, S.K.** (2008). *Enerji depolamada polimer modifiye karbon fiber mikro elektrot geliştirilmesi.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[138] **Bard, A.J., Faulkner, L.R.** (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,* (2nd ed.) John Wiley and Sons, Inc., USA.

[139] **Er, Ö.** (2012). *Bor katkılı 316l paslanmaz çeliklerin korozyon davranışlarının elektrokimyasal yöntemle incelenmesi.* (Yüksek lisans tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[140] **Perez, N.** (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.

[141] ISO 22196 (2011) Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces; ISO: Geneva, Switzerland.

[142] DIN EN ISO 1522 (2007) Paints and varnishes; pendulum damping test; German Institute for Standardisation.

[143] **Xu, W., Song, J., Sun, J., Lu, Y.;,Yu, Z.** (2011). Rapid fabrication of large-area, corrosion-resistant superhydrophobic Mg alloy surfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces, 3*, 4404–4414.

[144] ISO 4892-3 (2013) Plastics; Methods of exposure to laboratory light sources-Part 3: Fluorescent UV lamps; ISO: Geneva, Switzerland.

[145] **Kocabaş, E.** (2009). *Su bazlı boya üretimi atıksularının fiziko- kimyasal yöntemlerle arıtımı.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[146] **Dhanapal, A., Sasikala, P., Rajamani, L., Kavitha V., Yazhini. G., Banu, M.S.** (2012). Edible films from polysaccharides, *Food Science and Quality Management, 3*, 1-10.

[147] **Youssef, A. M., Yousef, H. A., El-Sayed, S. M., Kamel, S.** (2015). Mechanical and antibacterial properties of novel high performance chitosan/nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecules, 76*, 25-32.

[148] **Kalaycıoğlu, Z., Torlak. E., Akın Evingür, G., Özen, I., Erim, F. B.** (2017) Antimicarobial and physical properties of chitosan films incorporated with tumeric extract, *International Journal of Biological Macromolecules, 101*, 882-888.

[149] ASTM D1475-13 (2013) Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[150] ASTM E1347-06 (2015) Standard Test Method for Color and Color-Difference Measurement by Tristimulus Colorimetry; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2015.

[151] ASTM D2244-16 (2016) Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.

[152] ISO 4628-2 (2016) Paints and Varnishes; Evaluation of Degradation of Coatings, Designation of Quantity and Size of Defects, and of Intensity of Uniform Changes in Appearance Part 2: Assessment of Degree of Blistering; ISO: Geneva, Switzerland.

[153] ISO 4628-3 (2016) Paints and Varnishes; Evaluation of Degradation of Coatings, Designation of Quantity and Size of Defects, and of Intensity

of Uniform Changes in Appearance Part 3: Assessment of Degree of Rusting; ISO: Geneva, Switzerland.

[154] ISO 4628-4 (2016) Paints and Varnishes; Evaluation of Degradation of Coatings, Designation of Quantity and Size of Defects, and of Intensity of Uniform Changes in Appearance Part 4: Assessment of Degree of Cracking; ISO: Geneva, Switzerland.

[155] ISO 4628-8 (2012) Paints and Varnishes; Evaluation of Degradation of Coatings, Designation of Quantity and Size of Defects, and of Intensity of Uniform Changes in Appearance Part 8: Assessment of Degree of Delamination and Corrosion around a Scribe or other Artificial Defect; ISO: Geneva, Switzerland.

[156] **Ramezanzadeh, B., Niroumandrad, S., Ahmadi, A., Mahdavian, M.** (2016) Enhancement of barrier and corrosion protection performance of anepoxy coating through wet transfer of amino functionalized grapheneoxide, *Corrosion Science, 103*, 283–304.

[157] **Amirudin, A., Thierry, D.** (1995) Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings, 26*, 1–28.

[158] **Shi, S., Zhang, Z., Yu, L.** (2017) Hydrophobic polyaniline/modified SiO2 coatings for anticorrosion protection, *Synthetic Metals, 233*, 94–100.

[159] **Marti, M., Fabregat, G., Azambuja, D.S., Aleman, C., Armelin, E.** (2012) Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer, *Progress in Organic Coatings, 73*, 321–329.

[160] **Benedetti, A.V., Sumodjo, P.T.A., Nobe, K., Cabot, P.L., Proud, W.G.** (1995). Electrochemical studies of Copper, Copper-Aluminium and Copper-Aluminium-Silver alloys: Impedance results in 0.5MnaCl, *Electrochimica Acta, 40*, 2657–2668.

[161] ISO 2811-1 (2016) Paints and varnishes; Determination of density, Part 1: Pycnometer method; ISO: Geneva, Switzerland.

[162] ISO 1524:2013 Paints, varnishes and printing inks; Determination of fineness of grind; ISO: Geneva, Switzerland.

[163] TS EN 13300 (2006) Boyalar ve vernikler; Su bazlı kaplama malzemeleri ve sistemleri-iç cephe duvar ve tavanlar için sınıflandırma; TSE: Ankara, Türkiye.

[164] **Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., Pereira, M. R.** (2005) Thermal analysis of chitosan based networks, *Carbohydrate Polymers, 62*, 97-103.

[165] **Liu, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Yu, C., Cao, S.** (2014) Physicochemical, Mechanical and Thermal Properties of Chitosan Films With and Without Sorbitol, *International Journal of Biological Macromolecules, 70*, 340-346.

[166] **Thakhiew, W., Devahastin, S., Soponronnarit, S.** (2013) Physical and mechanical properties of chitosan films as affected by drying methods and addition of antimicrobial agent, *Journal of Food Engineering, 119*, 140-149.

[167] **Mucha, M., Pawlak, A.** (2005). Thermal Analysis of Chitosan and Its Blends, *Thermochimica acta, 427*, 69-76.

[168] **He, L., Xue, D. Y., Liu, Y., Song, R.** (2009). Effects of blending chitosan with PEG on surface morphology crystallization and thermal properties, *Chinese Journal of Polymer Science, 27*, 501-510.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Ezgi KIZILKONCA DURAN

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul 06.03.1988

E-Posta : ezgikonca@hotmail.com

Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya, 2011

Lisans : Anadolu Üniversitesi, İşletme, 2013

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya, 2013

Mesleki Deneyim ve Eğitimler:

2020- Halen : Polisan Kansai Boya San. ve Tic. AŞ., Kalite Kontrol ve Temel Araştırmalar Laboratuvar Müdürü

2015 - 2020 : Polisan Kansai Boya San. ve Tic. AŞ., Temel Araştırmalar Laboratuvar Yöneticisi

2013 - 2015 : Polisan Boya San. ve Tic. AŞ., Kalite Kontrol Sorumlusu

2016 - 2017 : Sabancı Üniversitesi, Yönetici Geliştirme Programı

Ulusal Bildiriler :

VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Hatay, Türkiye – Poster Sunumu (3-7 Eylül 2012) : Kapiler Elektroforez Örnek Sıkıştırma Yöntemi ile Melatoninin Takviye Tabletlerinde ve Gıda Örneklerinde Tayini

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR :

Kızılkonca, E., Erim, F.B. (2019). Development of Anti-Aging and Anticorrosive Nanoceria Dispersed Alkyd Coating for Decorative and Industrial Purposes, Coatings, 610 (9) (DOI: 10.3390/coatings9100610)

Kızılkonca, E., Torlak, E., Erim, F.B. Preparation and Characterization of Antibacterial Nano Cerium Oxide/Chitosan/ Hydroxyethylcellulose / Polyethylene Glycol Composite Films, Journal of Applied Polymer Science dergisinde değerlendirmede.