

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAĞLAYICI OLARAK BOR İÇEREN
EPOKSİ REÇİNESİNİN KULLANILMASI İLE
HAZIRLANAN BOYANIN ANTİFOULİNG
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

FATMA YETİM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAĞLAYICI OLARAK BOR İÇEREN
EPOKSİ REÇİNESİNİN KULLANILMASI İLE
HAZIRLANAN BOYANIN ANTİFOULİNG
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**FATMA YETİM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. FARUK YILMAZ**

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25.06.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fatma YEİM'in tez çalışması Konya..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Feruk Yılmaz *[Signature]*

ÜYE

: Doç. Dr. Ali TÖRKAN *[Signature]*

ÜYE

: Doç. Dr. Savaş Berber *[Signature]*

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: BAĞLAYICI OLARAK BOR İÇEREN EPOKSİ REÇİNESİNİN KULLANILMASI İLE HAZIRLANAN BOYANIN ANTİFOULİNG ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI: FATMA YETİM

Bu tez çalışmasında, bağlayıcısında bor içeren bir self-polishing (kendi kendini yenileyen) antifouling boyanın etkinliği, bağlayıcısında bor içermeyen antifouling boya, bağlayıcısında Tin (kalay) içeren antifouling boya, biyosit olarak CuO içeren ticari self-polishing antifouling boyalarla karşılaştırılarak değerlendirildi. Bunun için ilk olarak halkalı yapıda bir borat esteri sentezlendi. Sentezlenen borik asit esterinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{11}\text{B-NMR}$ ve ATR-IR ile aydınlatıldı.

Çalışmada ikinci olarak, sentezlenen borat esteri, ticari olarak satılan bir epoksi reçinesine (NPSN 901X75 Epoxy Resin) kimyasal olarak bağlandı. Reçinenin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{11}\text{B-NMR}$, ATR-IR ve GPC ile karakterize edildi.

Üçüncü olarak, elde edilen epoksi reçinesi, CuO gibi etkin biyosit içermeyen bir self-polishing antifouling boya formülasyonunda etkinliğinin incelenmesi için bağlayıcı olarak kullanıldı.

Son olarak da, hazırlanan bu boyanın self-polishing antifouling özellikleri, statik daldırma test düzeneklerinde Marmara Denizi'nin oldukça zengin fouling ortamı içeren sularında araştırıldı. Ticari ürünlerle karşılaştırmaları yapıldı.

Ayrıca boyanın antibakteriyel özellikleri de diğer ticari boyalarla birlikte incelendi.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: INVESTIGATION OF ANTIFOULING EFFECTIVENESS OF A NOVEL PAINT PREPARED BY THE USE OF BORON CONTAINING EPOXY RESIN AS A BINDER

AUTHOR: FATMA YETİM

In this study, the effectiveness of a self-polishing boron containing antifouling paint compared with other antifouling paints; that contain (i) no boron in its binder, (ii) tin in its binder and (iii) CuO as a biocide and evaluated. First, a cyclic boric acid ester was synthesized. This compound was characterized by using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR and ATR-IR techniques.

Second, the boric acid ester was chemically bonded to a commercially available Epoxy Resin (NPSN 901X75). The novel resin comprising boron in its structure was characterized by using ^1H -NMR, ^{11}B -NMR, ATR-IR and GPC techniques.

Third, the resulting epoxy resin was used as a binder for the evaluation of the antifouling effectiveness in the formulation of the self-polishing antifouling paint containing no effective biocide such as CuO.

Finally, self-polishing antifouling properties of this paint were investigated by using static immersion test systems in the Marmara Sea, which contains rich fouling medium. This paint was compared with other commercial paints.

In addition, the antibacterial properties of the paint along with other commercial dyes were investigated.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi, tecrübe ve sabrını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a, tez konusunu öneren ve laboratuvarındaki deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın Dr. Kenan YÜNLÜ'ye, karakterizasyon aşamaları süresince yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Büşra ŞENGEZ'e, Cemil DIZMAN'a,

Ve çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm sevgili aileme, gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamı 'Bor Esaslı İşlevsel ve Nanoteknolojik Antifouling Malzemelerin Sentezi ve Kaplama Teknolojisi' başlıklı 5065902 numaralı DPT projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ixx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Boya nedir?	7
2.1.1 Boyayı Oluşturan Bileşenler Nelerdir?	7
2.1.1.1 Dolgu Malzemeleri	7
2.1.1.2 Pigmentler	7
2.1.1.3 Kimyasal Katkı Malzemeleri	8
2.1.1.4 Çözücüler	9
2.1.1.5 Bağlayıcılar	9
2.1.2 Boyanın Kullanım Alanları, Çeşitleri Nelerdir?	12
2.1.3 Antifouling Boya Nedir? Çeşitleri, Özellikleri Nelerdir?	13
2.1.4 Antifouling Boyanın Çalışma Prensibi Nedir?	19
2.1.5 Antifouling Boya Formülasyonları	20
2.1.6 Antifouling Boya Etkinliğinin Değerlendirilmesi	22
2.2 Antifouling Boyada Biyosit Olarak Bor Kullanımı	25
2.3 Antifouling Boyada Bağlayıcı Olarak Bor Kullanımı	26
3. MATERYAL ve METOD	28
3.1 Kullanılan Kimyasallar	28

3.1.1	Reaktanlar	28
3.1.2	Solventler	28
3.1.3	Diğer Kimyasallar	28
3.2	Cihazlar	30
3.2.1	Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı	30
3.2.2	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	30
3.2.3	Infrared Spektrometresi (ATR-IR)	30
3.2.4	Kütle Spektrometresi (MS)	30
3.2.5	Vario 6000 Yüksek Devirli Karıştırıcı	30
3.2.6	Brookfield Viskozimetresi	30
3.2.7	Kuru Film Ölçme Cihazı	30
4.	DENEYSEL KISIM	31
4.1	Halkalı Borik Asit Esterinin Sentezi	31
4.2	Halkalı Borik Asit Esteri ile Modifiye Edilmiş Epoksi Reçinesinin Hazırlanışı	32
4.3	Modifiye Epoksi Reçinesinin Boya Formülasyonuna Katılması	33
4.4	Boya Uygulaması Öncesi Yüzey Hazırlığı ve Formülasyonların Yüzeyle Uygulanması	35
4.5	Boyaların Antibakteriyel-Antifungal Özelliklerinin İncelenmesi	36
4.6	Boyaların Statik Test Düzeneklerinde İncelenmesi	39
5.	BULGULAR ve TARTIŞMA	42
5.1	Halkalı Borik Asit Esterinin Karakterizasyonu	42
5.2	Halkalı Modifiye Epoksi Reçinesinin Karakterizasyonu	46
5.3	Modifiye Reçinenin Boya Formülasyonunda Statik Test Uygulamaları	49
	SONUÇLAR	51
	KAYNAKLAR	52
	ÖZGEÇMİŞ	55
	EKLER	56

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

AF(Anti Fouling)	Fouling önleyici
SPC(Self polishing copolymer)	Kendini yenileyen
TF(Tin free)	Kalaysız
TBT-SPC	Tri butil tin içeren self-polishing boya
TBT-free SPC	Tri butil tin içermeyen self-polishing boya
TF-SPC	Kalaysız-biyosit içeren self-polishing boya
CDP	Kalaysız -kontrollü tükenen boya

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
1.1.	Yüzeyi fouling tabakası ile kaplı hale gelmiş gemi	1
1.2.	Deniz suyunda kalma zamanına bağlı olarak fouling oluşumu	2
1.3.	Deniz suyunun yüzeyden uzaklığının fouling birikimine etkisi	2
2.1.	Alkit reçinesi	10
2.2.	Selüloz triasetat reçinesi	10
2.3.	Akrilik reçine	11
2.4.	Epoksi reçinesi	11
2.5.	Poliüretan reçinesi	11
2.6.	Doymamış poliestere	12
2.7.	Vinilik monomer	12
2.8.	Polidimetilsiloksan	12
2.9.	TBT-SPC boyanın şematik görünümü (enine kesit)	16
2.10.	TBT-SPC boyanın deniz suyu ile etkileşmesi	16
2.11.	TBT-SPC boyanın matematiksel modeli	17
2.12.	TF-SPC boyalarda farklı yan gruplar eklenerek oluşan bağlayıcı sistemleri	18
2.13.	HEMPEL firmasının TF-SPC boyasının mekanizması	18
2.14.	Statik daldırma (immersiyon) test düzeneği	23
2.15.	Poseidon- statik daldırma testinden bazı sonuçlar	24
2.16.	Dinamik Test Düzeneği	25
4.1.	Halkalı borik asit esteri	31
4.2.	Modifiye epoksi reçinesi	32
4.3.	Proje için tasarlanan dinamik test düzeneği	39

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.4.	Proje için tasarlanan statik test düzenekleri	41
5.1.	Halkalı borik asit esteri ATR-IR spektrumu	42
5.2.	Halkalı borik asit esteri ^1H -NMR spektrumu	43
5.3.	Halkalı borik asit esteri ^{13}C -NMR spektrumu	44
5.4.	Halkalı borik asit esteri ^{11}B -NMR spektrumu	45
5.5.	Modifiye epoksi reçinesi ATR-IR spektrumu	46
5.6.	Modifiye epoksi reçinesi ^1H -NMR spektrumu	47
5.7.	Modifiye epoksi reçinesi ^{11}B -NMR spektrumu	48

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Başlıca deniz makroorganizması türleri	3
1.2. Deniz suyuna daldırılmış yüzeylerde organizmaların büyüme aşamaları	4
2.1. AF boya çeşitleri	14
2.2. Bazı Antifouling boyaların mekanizmaları	20
2.3. Çalışmada kullanılan boya formülasyonu	21
2.4. TBT içermeyen SPC boya örnek formülasyonu	21
2.5. Tin içeren SPC boya örnek formülasyonu	21
2.6. Bor içeren AF boya örnek formülasyonu	22
2.7. Cu içeren AF boya örnek formülasyonu	22
4.1. Modifiye epoksi içeren AF boya formülasyonu	34
4.2. Antibakteriyel test sonuçları	37
5.1. Modifiye epoksi reçine ile hazırlanan AF boyanın ve astar boyanın karşılaştırılması	49
5.2. Modifiye epoksi reçine ile hazırlanan boya ve diğer ticari AF boyaların karşılaştırılması	50

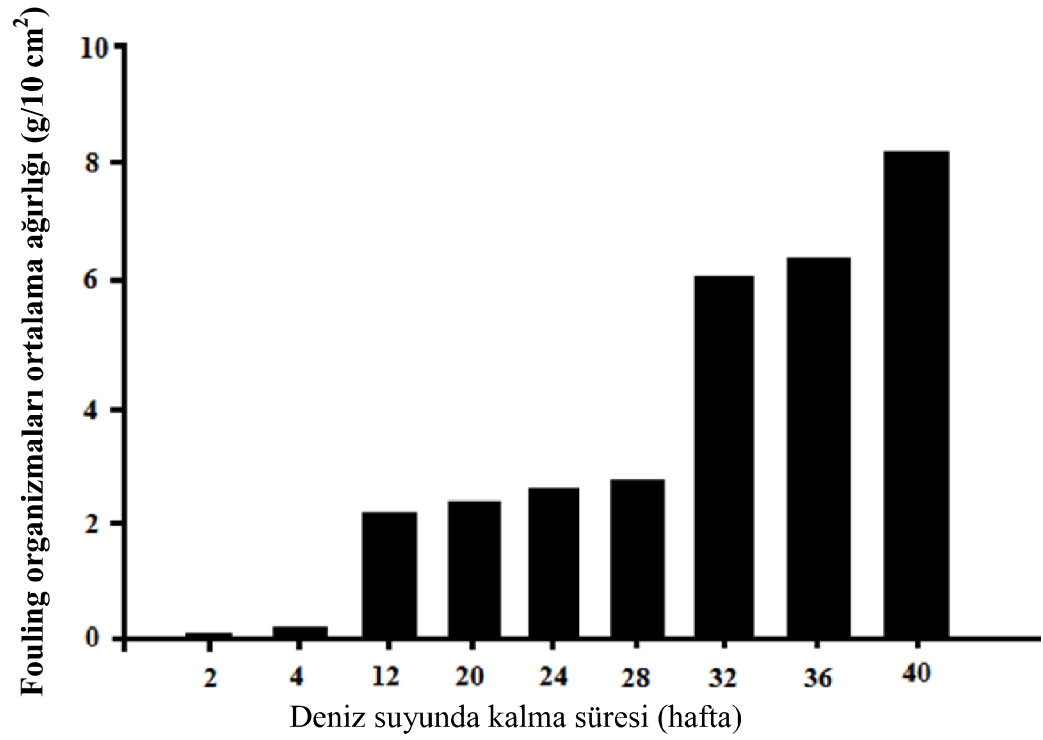
1. GİRİŞ

Denizcilik sektöründe, deniz taşıtlarının korozif yapıdaki deniz suyu ile temas eden yüzeylerinde “fouling” olarak adlandırılan canlı bir tabaka oluşmaktadır. Bu canlı fouling tabakasının oluşması, deniz taşıtları ister seyir halinde olsun isterse demir atmış halde beklerken olsun zamana bağlı olarak kaçınılmazdır. Fouling tabakası öncelikle küçük yapıdaki mikroorganizmaların temas yüzeylerinde slime (kaygan tabaka) oluşturmasıyla başlar. Daha sonra ise makroorganizma, yosun ve hatta kabuklu canlıların yapışmasıyla Şekil 1.1.’de de örnek verildiği gibi oldukça sert bir tabaka oluşur [D.M. Yebra et al.,2004].



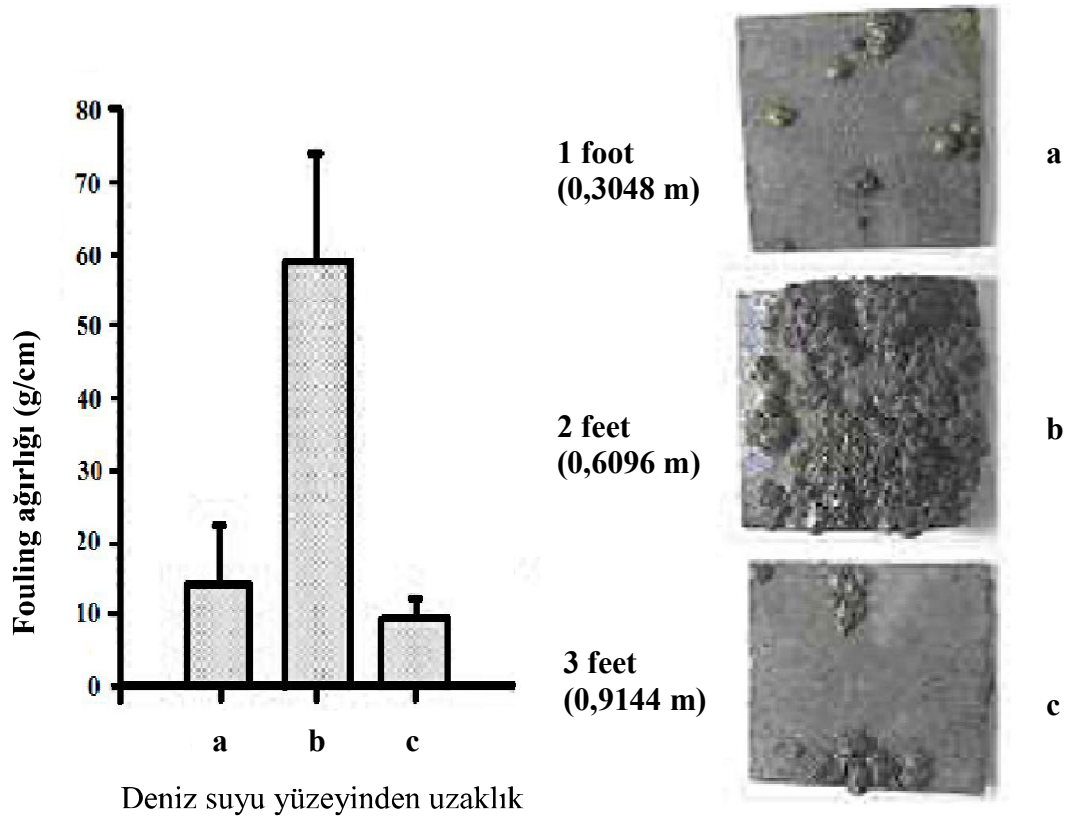
Şekil 1.1. Yüzeyi fouling tabakası ile kaplı hale gelmiş gemiler - Hempel Marine Paints A/S.

Bu tabakanın oluşum şartları sadece zamana bağlı olmamakla beraber mevsim şartlarından, deniz suyunun sıcaklık, tuzluluk, yağış miktarı, pH, derinlik gibi bazı özelliklerinden de etkilenebilir. Deniz suyunda bırakılma zamanına bağlı olarak oluşabilecek ortalama fouling birikim miktarı Şekil 1.2.’de gösterilmiştir [Poseidon Science Group, 2003].



Şekil 1.2. Deniz suyunda kalma zamanına bağlı olarak fouling oluşumu

Deniz suyu seviyesinin yüzeyden uzaklığına bağlı olarak oluşan fouling birikim miktarı da Şekil 1.3.'de gösterilmiştir [Poseidon Science Group, 2003].



Şekil 1.3. Deniz suyunun yüzeyden uzaklığının fouling birikimine etkisi

Pek çok parametreden etkilenerek oluşabilecek fouling çeşitlerine bazı örnekler Tablo 1.1.'de görülmektedir [Almeida et al., 2007].

Tablo 1.1. Başlıca deniz makro organizması türleri

Gruplar		Bitkiler(Algler)		Omurgasız hayvanlar						
Alt Gruplar	(a) yeşil, (b) kahverengi (c) kırmızı alg	Sert kabuklu organizmalar					Çim tipi organizmalar	Küçük çalı tipi organizmalar	Omurgasız organizmalar	
Tanımlayıcı gruplar	(a) <i>Enteromorpha</i> , <i>Ulva</i> and <i>Cladophora</i> , (b) <i>Enteromorpha</i> and <i>Cladophora</i> , (c) <i>Fucus</i> , and (c) <i>Ceramium</i>	<i>Balanus</i>	<i>Barnacles</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Ascidians</i> <i>Sponges and sea anemones</i>	
Tipik görünümlüne örnekler										
Tanımlayıcı gruplar	Green algae	<i>Balanus</i>	<i>Calcareous polychaetes</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>	
Tipik görünümlüne örnekler										

Herhangi bir yüzey, deniz suyunun korozyif ve antifouling etkilerinden koruma amaçlı bir kaplama ile kaplanmış yada kaplanmamış olsa bile deniz suyu ile temas eder etmez zamana bağlı olarak fouling oluşumu başlar. Bu oluşum periyodu Tablo 1.2.'de görülmektedir [D.M. Yebra et al., 2004].

Tablo 1.2. Deniz suyuna daldırılmış yüzeylerdeki organizmaların büyüme aşamaları

Makrofouling oluşumu			
Mikrofouling oluşumu		Üçüncül koloniler	
		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
		İkincil koloniler	

Birincil koloniler			
		+++++	
Organik film			
Substrat yüzeyi			
#####			
1.dakika	1-24 saat	1 hafta	2-3 hafta
Organik partiküllerin adhezyonu	Bakteri	Makroalg sporları	Makrofouling larvaları
	Diatom	Protozoa	

Başlangıç fouling oluşum süreci tesadüfi değildir. Bazen ortam koşulları (pH değeri, nemlilik, besin tuzları gibi) açısından uygun şartlar oluşturulurken, bazen de organizmalar substrat koşullarını uygun hale getirir. Substratın yüzeyindeki bakteriyel film Bryozoa larvalarının yerleşimini etkiler. Benzer fouling grupları, benzer substrat özellikleri ve abiyotik şartlar altında aynı bölgede aynı gelişim evresinde gözlenebilir. Eğer bu koşullardan sadece biri farklı ise aynı bölgede farklı tür kompozisyonlara ve bolluğuna sahip fouling grupları oluşumu gözlenebilir.

Substrattaki organizmaların yerleşimine birçok faktör etki eder. Bunlar içinde akıntılar önemli bir role sahiptir. Poliketlerden, *Hydroides elegans* ve bryozoanlardan *Bugula neritina*'nın yerleşiminin en yoğun olduğu ortamlardaki akış hızı 2 cm/s'dir. Cirripedia (*Balanus* spp.) için bu değer 4-21 cm/s olarak belirlenmiştir [Y.Öztürk, 2007].

Sualtındaki yüzeylere tutunmuş deniz bakterileri, diğer organizmaların büyümesi ve yüzeye tutunması için yüzey üzerinde uygun koşulları sağlayan maddeleri üretirler.

Sert yüzeylerdeki fouling oluşumu olayı, makromolekül ve iyonların yüzeye tutunması sonucunda biyokimyasal şartların oluşumu ile başlar. Bunu bakteriyel fouling birikimi, tek hücreli ve çok hücreli ökaryotların birikmesi takip eder. Bakteri fouling oluşumu fiziksel ve biyolojik olaylar arasında şekillenir. Diatomlar yerleşmeye başladığında biyolojik faktörler fiziksel faktörlerden daha etkin durumdadır.

Birincil koloniler (bakteriler ve diatomlar) ile ikincil koloniler (makroalg sporları, mantarlar ve protozoa) arasındaki süreç yaklaşık olarak bir haftadır. Makrofoulingin ilk evresi genellikle koloni oluşturan ve hızlı büyüyen Hydrozoa, Bryozoa, Anthozoa ve Polychaeta gruplarını içerir. Bu süre 2-3 haftadan 1-2 yıla kadar devam edebilir. Makrofoulingin ikinci evresini, mollusk ve sünger gibi yavaşça büyüyen omurgasızlar ve tunikatlar oluşturur [Y.Öztürk, 2007].

Bu istenmeyen yosunumsu hatta kabuklu bir tabaka haline gelebilecek fouling oluşumunu engellemek için antifouling (fouling tabakasının oluşumunu engelleyen) boyalar kullanılır. Fouling tabakası oluşumunun istenmemesinin en önemli sebepleri arasında; deniz taşıtlarının yüzeylerine tutunarak fazladan yakıt tüketimine sebep olmaları, bu fazla yakıt tüketiminden dolayı sebep oldukları maddi zararın yanı sıra fazladan emisyon gazları oluşumuna da sebep oldukları için hava kirliliğine de etki etmeleri, bunun yanı sıra yine fazladan yük taşımaya sebep oldukları için deniz taşıtlarının manevra yeteneklerine engel olmaları gösterebilir. Tablo 1.2.'de de görüldüğü gibi ilk zamanlarda fazla önemsemeyen miktarda oluşan fouling tabakası, tedbir alınmazsa zamanla istenmeyen pek çok zararlara sebep olabilir. Bu istenmeyen durumu önlemek için kullanılacak antifouling boyalarının sadece fouling tabakası oluşumu için hedef olabilecek kabuklu ve yosunumsu türlere karşı etkin olması ancak denizdeki diğer faydalı canlı türlerine ve besin zincirine zarar vermemesi istenir. Bunun için antifouling boyalara “biyosit” denilen aktif etki göstermesi beklenen katkı malzemesi ilave edilir.

Günümüzde de kullanılan bu boyalarda geçmişteki yıllarda biyosit olarak Sn, Hg, Cu bileşikleri kullanılmaktaydı. Ancak bu maddelerden özellikle Sn ve Hg bileşikleri denizdeki diğer faydalı canlılara da zarar vermesi ve zamanla besin zincirinde birikime neden olmaları sebebiyle yasaklanmıştır. Bu durum insanları bu aktif maddelerin gösterdiği fouling önleme etkinliği gibi özellik taşıyan ancak denizdeki diğer faydalı canlılara ve insanlara zarar vermeyecek etkin madde bulunması arayışlarına yöneltmiştir. Bor ve türevlerini içeren bileşiklerin antifungal (mantar önleyici) ve antiseptik (mikro organizmaları öldürme) özelliklerinin olduğu, gerek tıp gerekse kaplama alanında yapılan çalışmalardan bilinmektedir. [Borokhov et.al., 2007], [Vogels et.al., 2001]

Bu özelliklerinden yararlanarak hem fouling önleme alanında etkinlik gösteren hem de çevreye zarar vermeyen bor ve türevlerini içeren bileşiklerin boyalarda kullanılması son yıllarda en çok araştırılan konular arasında yer almaktadır.

Değişik kimyasallarla aktive edilen organobor bileşiklerinin antifouling özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bununla ilgili literatürde pek çok patent bulunmaktadır. Kaynaklar kısmında [17-43] arasında bazı patentler yer almaktadır.

Bu bileşiklerin boyadaki polimerik bağlayıcılara kimyasal olarak bağlanması boyanın etkisini daha uzun süre göstermesine yardımcı olabilir. Şu an endüstride bor polimeri içeren boya formülasyonları kullanılmaktadır.

Tez çalışmasında sentezlenen borlu ester ve bor içeren epoksi reçinesi ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR, ATR-IR, Elemental analiz ve MS ile aydınlatıldı. Bor içeren epoksi reçinesi ile hazırlanan boyanın fiziksel özellikleri (viskozite ve akma testi) incelendi. Hazırlanan boya formülasyonu çeşitli test yüzeylerine (PVC ve paslanmaz metal) uygulandı. Boyanan test yüzeyleri üzerinde fouling tabakası oluşup oluşmayacağını inceleyen statik daldırma testleri deniz suyu içerisinde gerçekleştirildi. Ayrıca boyanın antibakteriyel ve antifungal özellikleri de test edildi. Hazırlanan boya numunesi ve diğer ticari boyalar suni deniz suyunda bekletilerek ve bekletilmeden testlere tabi tutuldu.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Boya Nedir?

Boya; ahşap, metal, beton, plastik vb. bir yüzeye uygulandığında dekoratif veya koruyucu bir film tabakası oluşturan tiksotropik (heterojen görünümlü; durgunken bir jel gibi, karıştırıldığında viskoz sıvı gibi görünen) karışım olarak tanımlanabilir.

Boya ile pigment arasındaki farklar nedir diye bakarsak; boyalar uygun solventlerde çözünürler, pigmentler ise solventte çözünmezler. Boyalar organik bazlı bileşiklerdir. Pigmentler ise çoğunlukla inorganik bazlı bileşiklerdir. Pigment katılmamış, renklendirilmemiş, sürüldüğü yüzeyde saydam, renksiz görünüm oluşturan boya ise “vernik” olarak tanımlanabilir.

2.1.1 Boyayı Oluşturan Bileşenler Nelerdir?

Boyayı oluşturan temel bileşenleri başlıca 5 gruba ayırabiliriz:

2.1.1.1 Dolgu Malzemeleri: Boya formülasyonunda en yüksek oranda bulunan bileşenlerden bir tanesidir. Boyanın yoğunluk, yüzey düzgünlüğü, matlık gibi özelliklerini ayarlamak fonksiyonunun dışında asıl olarak boyanın maliyetini düşürmek amacıyla kullanılırlar.

Titanyum dioksit (TiO_2), Çinko oksit (ZnO), Talk (magnezyum silikat- $\text{SiO}_2\text{MgO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$), Kalsit (kalsiyum karbonat- $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$), Barit (Baryum sülfat- $\text{BaSO}_4:\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$), Kaolin (silikat minerali- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) gibi kimyasallar boyaya katılan dolgu malzemelerine örnek verilebilir.

2.1.1.2 Pigmentler: Boyalara renklerini veren ve bağlayıcı içinde çözünmeyen, doğadan saflaştırılarak veya sentetik yollarla elde edilen, organik veya anorganik yapıda, mikron büyüklüğünde katı partiküllerdir. Boyaya örtücülük, parlaklık, fiziki ve kimyasal dayanıklılık özellikleri verirler.

Renk pigmentleri: Boyayı renklendirmek amacıyla katılırlar. Aynı zamanda dolgu maddesi olarak da kullanılırlar.

- İnorganik pigmentler: Titanyum dioksit (TiO_2), Çinko oksit (ZnO), Demir oksit (Fe_2O_3), Krom bileşikleri, Metal tozları (alüminyum, bakır).

- Organik pigmentler: Azo bileşikleri, Ftalosiyanimler, Antrakinonlar

Korozyon önleyici pigmentler: Metal yüzeyini pasifize ederler. Alkali özelliktedirler. Bağlayıcının bozunması sonucu oluşan ve korozyonu hızlandıran, asidik özellikteki bileşiklerle sabun yaparak, asidik maddelerin etkisini yok ederler. Kuvvetli oksitleyici maddelerdir. Çinko kromat (ZnCrO_4), Kırmızı kurşun, Çinko fosfat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), Bazik kurşun sülfat (PbSO_4), Çinko, Kurşun gibi metal tozları korozyon önleyici pigmentlere örnek verilebilir.

2.1.1.3 Kimyasal Katkı Maddeleri: Boyaya çok az miktarda giren, çok çeşitli ve pahalı kimyasallardır. Boyanın üretimi, depolanması veya uygulanması sırasında bazı özelliklerini iyileştirmek, istenmeyen olumsuz değişimleri önlemek veya bu değişimlerin hızını yavaşlatmak için kullanılır. Önemli türleri şunlardır:

Dispersantlar: Pigmentleri dağıtmaya yarayan dispersantlar, en pahalı boya ham maddelerinden biridir.

Köpük kesiciler: Boyadaki havanın dışarıya atılmasını sağlar.(Ketoksimler)

Çökme önleyiciler: Pigmentlerin ve dolgu maddelerinin dibe çökmesini önler.

Plastifiyanlar: Boyayı rahat sürülebilir hale getirir, akışı kolaylaştırır, yumuşaklık sağlar ve damlamasını engeller.

Antibakteriyeller - Biyositler: Makroskopik ve mikroskopik organizmaların gemi yüzeylerine yapışarak, kalın bir tabaka haline gelene kadar gelişmelerini, biyolojik kirlenmeye neden olan deniz organizmalarının, metal yüzeyleri korozyona uğratmasını önler.

Islatıcılar: Yüzey gerilimini azaltırlar.

Reolojik katkılar: Boyanın reolojisini (akışını) düzenler.

Matlaştırıcılar: Parlamayı engeller, akmayı önler.

UV ışınlarından koruyucular: Boyanın sararmasını önler.(Benzofenonlar)

Optik beyazlaştırıcılar: Beyaz renkli boyalarda temiz görünüm sağlar.

Elektrik direncini azaltan katkılar: Statik elektrik birikimini önlemek için kullanılırlar.

2.1.1.4 Çözücüler: Bağlayıcıya ve boyaya, elverişli bir uygulama kıvamı (viskozite) sağlayarak boya içindeki diğer bileşenlerin homojen bir faz oluşturması amacıyla boyaya ilave edilen sıvı malzemelerdir. Çözücüler boyaya genellikle iki aşamada ilave edilir. Birinci aşamada amaç, boya üretimi sırasında akışkanlığı az olan veya viskoz halde bulunan bağlayıcıyı akışkan hale getirmek, ikinci aşamada amaç ise, ambalajındaki boyayı uygulama sırasında daha da akışkan hale getirmektir. [Üçüncü, 2006]

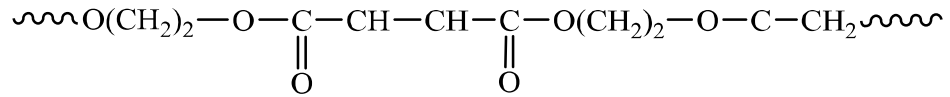
Uygulama sonrası bağlayıcıyı ve diğer bileşenleri koruyucu bir film halinde bırakarak boyanın uygulandığı yüzeyden buharlaşarak atmosfere karışırlar. Bu nedenle hangi amaçla olursa olsun boyaya ilave edilen çözücü gerekli miktardan fazla olmamalıdır. Fazla ilave edilen çözücü; boya kusurları, boya kalınlığında düşme, ekonomik kayıp, çevre kirliliğine neden olur. Boya üretiminde kullanılan çözücülerin seçiminde; çözme gücü, buharlaşma hızı, alevlenme noktası, insan sağlığına ve çevreye zararlılık derecesi dikkate alınan özellikler olmalıdır.

Hekzan (C_6H_{14}), Dietil eter ($C_4H_{10}O$), Aseton (C_3H_6O), Metil asetat ($C_3H_6O_2$), Etil asetat ($C_4H_8O_2$), Metil etil keton (C_4H_8O), Toluen (C_7H_8), Metanol (CH_3OH), Metil izobutil keton ($((CH_3)_2CHCH_2COCH_3)$), İzobutil asetat ($CH_3COOCH_2CH_3$), Etanol (C_2H_5OH), Ksilen (C_8H_{10}), Butil asetat ($C_6H_{12}O_2$), İzobutanol (C_4H_9OH), Butanol (C_4H_9OH), Metil glikol ($C_3H_8O_2$), Metil glikol asetat ($C_5H_{10}O_3$), Etil glikol ($C_4H_{10}O_2$), Etil glikol asetat ($C_6H_{12}O_3$), Su, Butil glikol ($C_4H_9OC_2H_4OH$), İzofron ($C_9H_{14}O$), Etilen glikol ($C_2H_6O_2$), Metil diglikol ($C_5H_{12}O_3$), Etil diglikol ($C_6H_{14}O_3$) boya üretiminde çok kullanılan çözücülere örnek verilebilir.

2.1.1.5 Bağlayıcılar: Solventin uçması ve diğer bileşenlerin homojen olarak dağılması sonucu sıvı halden katı hale dönüşüp, boya filmini meydana getiren reçinelerdir. Boyaya; yapışma, kuruma, sertlik, esneklik, hava koşullarına ve fiziksel ve kimyasal koşullara karşı direnç sağlama gibi önemli özellikleri büyük ölçüde bağlayıcılar sağlar. Bu özellikler kullanılan reçinenin çeşidine göre değişir. Bağlayıcı, boyanın temel direği olup, kullanılan reçine tipine göre, boyaya ismini verir. Boyalarda kullanılan bazı reçine çeşitleri şunlardır:

- **Alkit reçineler:**

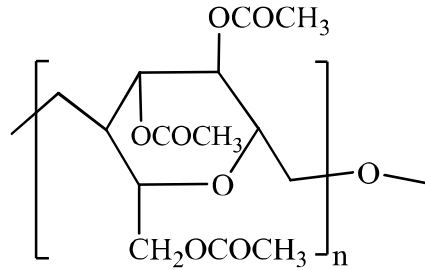
Bitkisel ve hayvansal yağ ile iki karboksil gruplu asit ve alkollerden oluşan bir ester reçinesidir. Bileşimleri çok değişik olabilir. En çok üretilen alkit reçinesi ftalik anhidrit ile gliserinden yapılır. Organik boya, cila ve lake (oldukça parlak mobilya cilası) üretiminde geniş ölçüde kullanılırlar [Saçak M.,2002]



Şekil 2.1. Alkit reçinesi

- **Selülozik reçineler:**

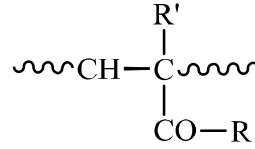
Çözünmeyen karakterdeki selülozun hidroksil gruplarının tamamına yakınının asetillenmesiyle, nitrolanmasıyla karboksimetil selüloz, selüloz asetat, etil selüloz, nitroselüloz elde edilir. Kullanım alanı ağırlıklı olarak mobilya ve otomobil boyalarıdır.



Şekil 2.2. Selüloz triasetat reçinesi

- **Akrilik reçineler:**

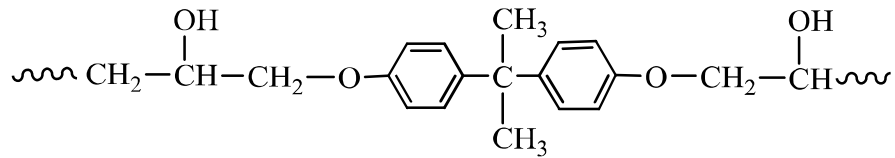
Kullanılan akrilik monomeri çeşidinden, bileşiğin türüne ve prosesin şartlarına bağlı olarak, sert ve saydam, yumuşak ve esnek katılar veya yapışkan, koyu kıvamlı sıvı ürünler elde edilebilir. Genellikle oto son katlarında, kaliteli dayanıklı ev eşyaları boyalarında kullanılır.



Şekil 2.3. Akrilik reçine

- **Epoksi reçineler:**

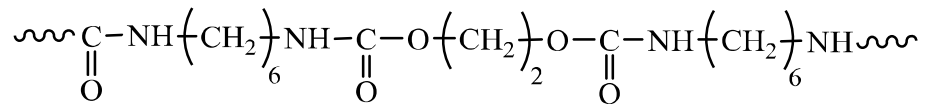
Epoksi reçineler, iki veya daha fazla epoksi grubu içeren ön polimerlerdir. Epoksi reçineler kür edilerek termoset ürünlere dönüştürülür. Kür etme, sertleştiriciler ve katalizörler gibi çeşitli ajanlarla epoksi gruplarının çapraz bağlanmasıyla üç boyutlu termoset yapılar oluşturma işlemidir. Epoksiler plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeye kuvvetlice yapışabilirler.



Şekil 2.4. Epoksi reçinesi

- **Poliüretan reçineler:**

Diol ve diizosiyanattan oluşan çift komponentli bu reçineler, UV ışınlarına karşı çok dayanıklıdır, bunun yanında mekanik ve kimyasal direnç de göstermektedir. Bu özelliklerin istenildiği elastomer, fiber, kaplayıcı, yumuşak ve sert köpük gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar [Baysal B.,1994].

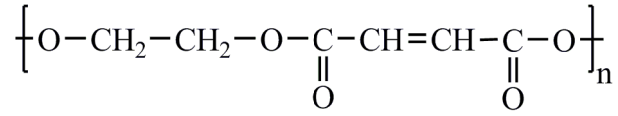


Şekil 2.5. Poliüretan reçinesi

- **Poliester reçineler:**

Koyu kıvamlı ve zor akan, neredeyse renksiz sıvılardır. İki bileşenli bir reçine olup, sertleşmesi için katalizör etkisi gösteren organik peroksitlerin ilavesi

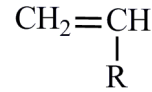
gerekir. Poliester reçineleri soğuk ve rutubete duyarlıdır.



Şekil 2.6. Doymamış poliester

- **Vinilik reçineler:**

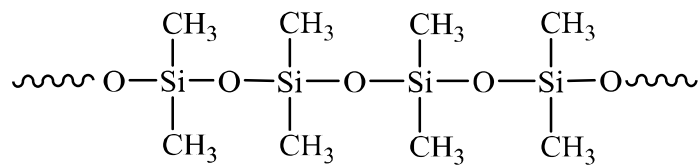
Çeşitli vinilik monomerlerin radikalik polimerzasyonu ile elde edilirler. Vinil reçineleri sağlamlık, çürümelere karşı direnç, termal verimlilik, renk tutuculuğu, bakım kolaylığı, güvenlik ve geri dönüşüm özelliklerine sahiptir.



Şekil 2.7. Vinilik monomer

- **Silikon reçineler:**

En önemli özelliği yüksek ısıya dayanımıdır. Bacalarda, çelikhanelerde, fırınlarda, su geçirmez örtücü olarak, elektriksel yalıtkan olarak motor ve benzeri ekipmanlarda kullanılırlar.



Şekil 2.8. Polidimetilsiloksan

Bu reçinelerin dışında; Kuruyan yağlar, Üretan yağlar, Poliaminler, Hidrokarbonlar, Fenolik bağlayıcılar, Klorlu kauçuk reçineler de mevcuttur.

2.1.2 Boyaların Kullanım Alanları, Çeşitleri Nelerdir?

Boyalara kullanım amaçlarına ve alanlarına göre şöyle sınıflandırabiliriz: inşaat boya, tekstil boya, deri boya, gıda boya, ahşap-mobilya boya,

matbaa-mürekkep boyaları, oto boyaları, uçak boyaları, sanayi boyaları, deniz boyaları (Antifouling boyalar, yat ve diğer deniz taşıtları için kullanılan boyalar, yalıtım özellikli boyalar, balık ağı boyaları, ahşap koruyucu özellikli boyalar, korozyon önleyici özellikli boyalar).

Boyaları bağlayıcı çeşitlerine göre de sınıflandırabiliriz: sentetik boya, selülozik boya, termoplastik boya, akrilik boya, poliüretan boya, silikon boya, epoksi boya, polyester boya, elektrostatik boya, su bazlı boyalar.

2.1.3 Antifouling Boya Nedir? Çeşitleri, Özellikleri Nelerdir?

Gemilerin suyla temas eden kısımlarında zamanla yosun ve kabuklu organizma tabakaları (fouling) oluşur. Bu tabakalar, gemiye ekstradan bir ağırlık vererek yakıt tüketimini, manevra yeteneğini, havaya saldığı emisyonu artırır, denizdeki canlı ortamını(deniz faunası) taşınma yoluyla değiştirebilir.

Antifouling (AF) boyalar; bu fouling tabakasının oluşumunu önlemek için kullanılan boya çeşididir. Biyosit denilen etkin malzemeler, solvent, katkı malzemeleri ve çeşitli bağlayıcı karışımlarından (epoksi, akrilik, sillil, vinilik, rosin...) oluşabilir.

Antifouling boyanın asıl fonksiyonu, minimum sürtünme ile geminin dip yüzeyini temiz ve pürüzsüz tutabilmesidir. Boya formülasyonundaki en önemli noktalar biyositler ve bağlayıcılardır (binder). İyi bir boyanın performansı ise incelme mekanizmasının (biocide releasing) yani etken madde olan biyosit ayrılmasının uzun sürede ve kontrollü olmasına bağlıdır. Tablo 2.1.'de geçmişten günümüze kadar kullanılan bazı antifouling boya çeşitleri ve içerikleri görülebilir [D.M. Yebra et al.,2004].

Tablo 2.1. AF boya çeşitleri

Antifouling (AF) boya çeşidi	İçerik
Toksit pigmentler	Organometalik bileşikler
Çözünebilen matriksli boyalar	Rosin içeren boyalar
Çözünmeyen matriksli boyalar ya da kontakt boyalar	Yüksek molekül ağırlıklı polimerler
Kendini yenileyen boyalar (SPC) • TBT(tri bütül tin) içeren (TBT-SPC) • Tin içermeyen (TF-SPC)	Metakrilat kopolimerleri
Kalaysız - kontrollü tükenen boyalar (TF-CDP)	Rosin ve başka reçineler içeren boyalar
Hibrit boyalar	Mikrofiber, nanokapsül
Biyosit içermeyen boyalar	Sillil akrilatlar, florlu polimerler

Toksit Pigmentler: 1900’lü yılların başına kadar Hg, As, Sn, Pb, Cu ve oksitleri gibi organometalik bileşikler biyosit olarak, polimerik bir ortam içinde disperse edilerek AF boya amacıyla kullanılmıştır. Bu boyalarda; terebentin yağı, nafta, benzen vb. solvent olarak, ketentohumu yağı, katran, vernik vb. çeşitli reçineler ise bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Çözünebilen Matriksli Antifouling Boyalar: Bu boyalarda bağlayıcı olarak rosin ve kolofon reçine türevleri kullanılır. Rosin, deniz suyunda çözünebilen doğal bir madde olup çam ağaçlarından terleme ile çok rahat elde edilebilir. Çoğunlukla abietik, levipomarik, pimarik, dihidroabietik, tetrahidroabietik ve dehidroabietik asit şeklinde bulunur. Konjuge çifte bağları rosinin stabilitesine etki eder ve hava ile temas ettiğinde oksitlenmesine neden olur. Gemiler boya bakımı için kuru havuza çekildiğinde bu özellikleri istenmeyen durum oluşturur. Aynı şekilde rosin içeren

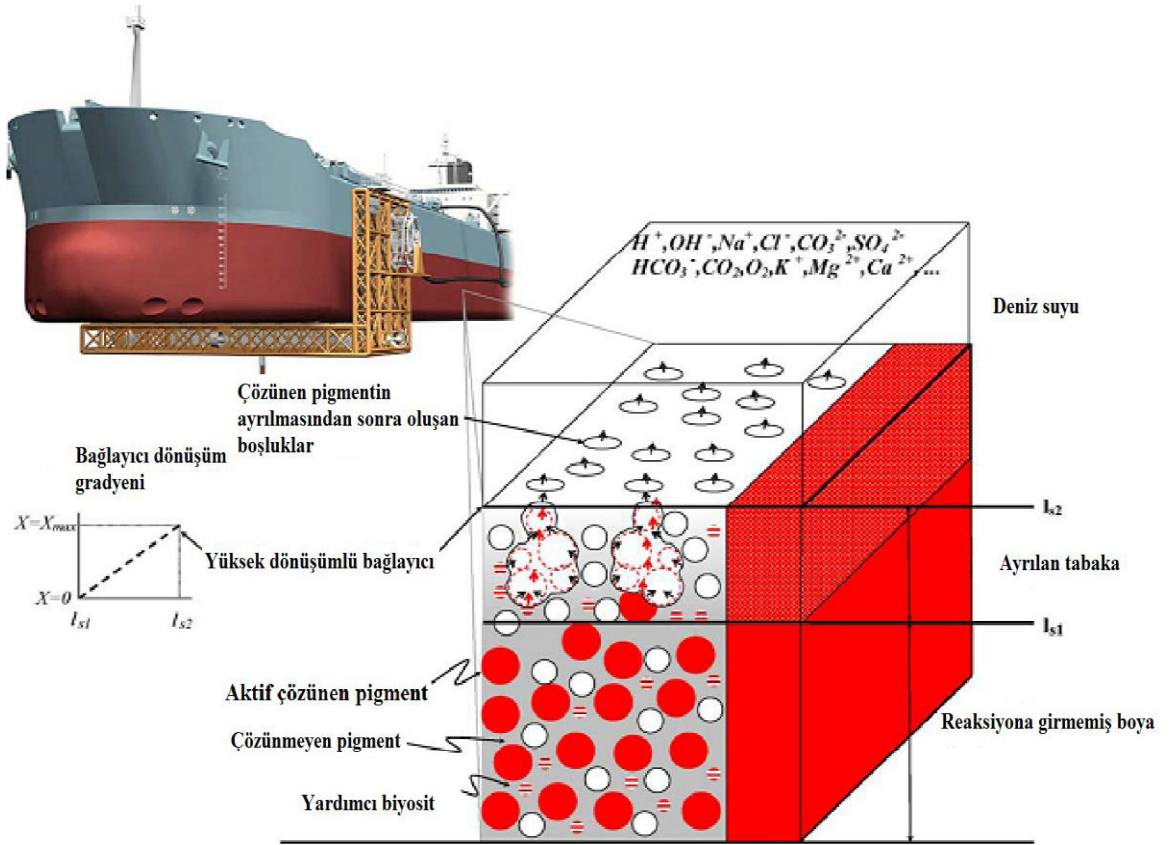
boya, deniz suyuna bırakılmadan kısa süre önce uygulanırsa zamanla yüzeyde oksitlenme oluşması önlenir. Boyada ise rosin bağlayıcısı zamana bağlı olarak kontrollü ayrılma sağlar. Sudaki yüksek çözünme hızı ve kırılgenlığı ise plastikleştirici ve yardımcı bağlayıcılarla kuvvetlendirilir. Cu, Fe, Zn oksit gibi zehirli pigmentler biyosit olarak katılır. Yaklaşık 10-12 ay gibi çok da uzun olmayan performansları vardır.

Çözünmeyen Matriksli yada Kontakt Antifouling Boyalar: Bu boyalarda bağlayıcı olarak akrilikler, viniller yada klorlu kauçuk polimerler gibi yüksek molekül ağırlıklı, deniz suyu ile temas ettiğinde erozyona uğramayan ve çözünmeyen polimerler kullanılır. Deniz suyu ile temas eden ara yüzeylerde boyadaki çözünebilen pigmentler çözünerek suya karışırlar ancak bağlayıcı da aşınma olmaz. Bu boyaların da yaklaşık 12-18 ay gibi çok uzun olmayan performans süreleri vardır.

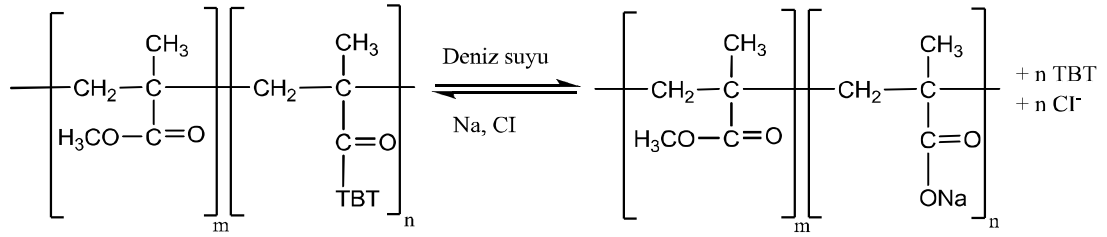
Kendini yenileyen Antifouling Boyalar (SPC) : Bu boyalarda metil ve diğer metakrilat polimerleri ile Tin içeren ve içermeyen diğer metakrilatların reaksiyonu sonucu oluşan kopolimerler bağlayıcı olarak kullanılırlar. Genel olarak özetlenen bu AF boya çeşitlerinin çalışma prensipleri Tablo 2.2.'de görölmektedir.

- TBT(tri bütıl tin) İçeren Kendini Yenileyen Antifouling Boyalar (TBT-SPC): TBT metakrilat polimerinin metil metakrilat polimerine ester bağıyla bağlanması sonucu oluşan kopolimerlerdir. TBT-SPC boya kullanılan bir geminin deniz suyuna batırıldıktan sonra gerçekleşen olayların bir kesitini Şekil 2.9.'da ve deniz suyu ile etkileşmesi de Şekil 2.10.'da görölmektedir [D.M. Yebra et al.,2005].

Suya daldırıldıktan sonra, AF boyada bağlayıcı içinde disperse olmuş olan çözünebilir (hidrofil) pigment parçacıkları deniz suyuna geçmeye başlar. TBT metakrilat ve metil metakrilat kopolimeri de hidrofobiktir. Böylece boya filminin deniz suyuyla temas eden kısmı korunarak boya yenilenmiş olur. Bu boyalar normalde yılda 5-20 mikron incelme oranında formüle edilirler. Performans ömürlerinin 5 yıl kadar olması beklenir.

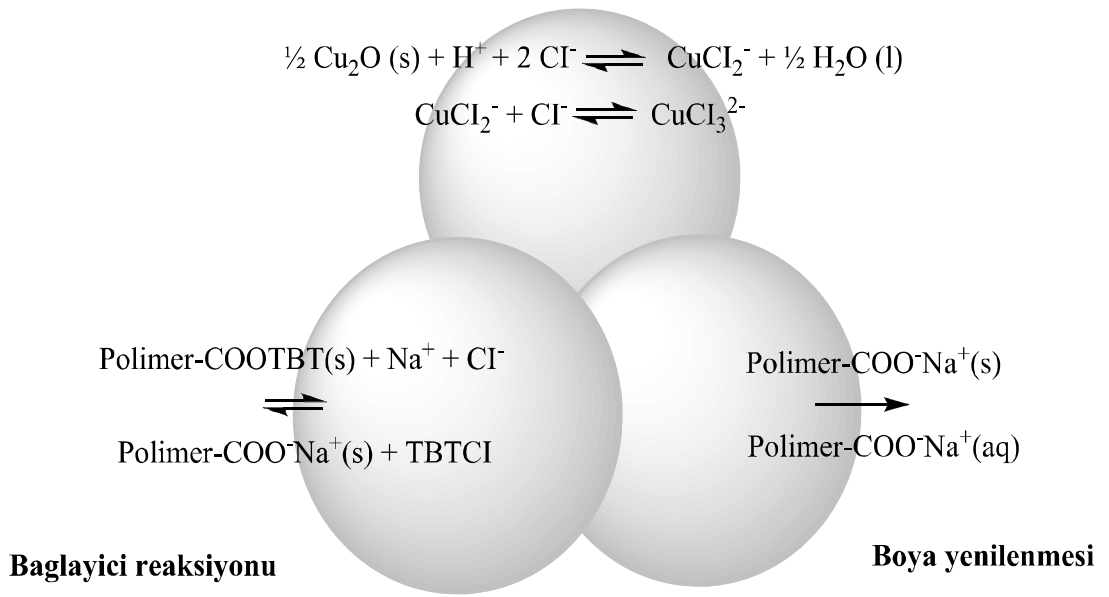


Şekil 2.9. TBT-SPC boyanın şematik görünümü (enine kesit)



Şekil 2.10. TBT-SPC boyanın deniz suyu ile etkileşmesi

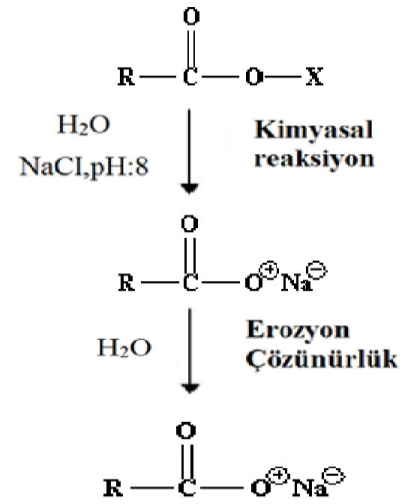
Çözünebilir pigmentlerin çözünmesi



Şekil 2.11. TBT-SPC boyanın matematiksel modeli

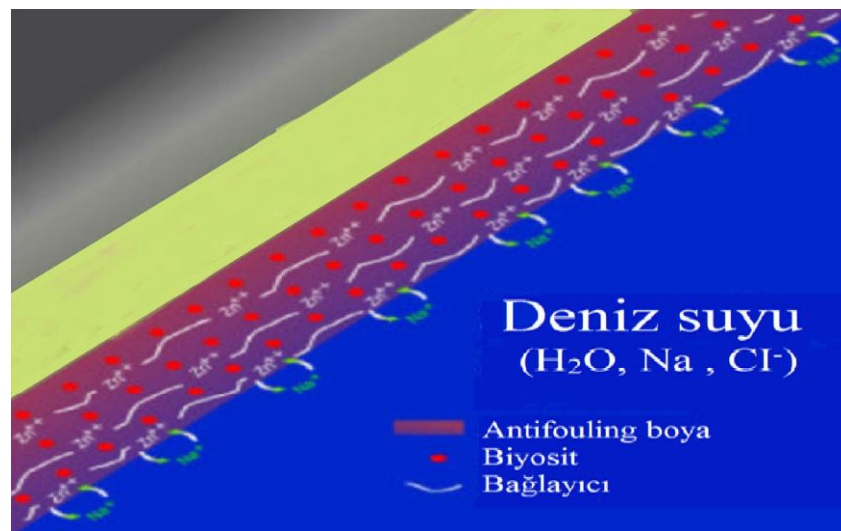
- **Tin İçermeyen Kendini Yenileyen Antifouling Boyalar (TF-SPC):** Bu boyalardaki bağlayıcı sistemleri; akrilik ana zincirine, kalay kadar efektif olmayan diğer akrilat gruplarının deniz suyundaki çözünürlükleri göz önünde bulundurularak yan grup olarak eklenmesiyle elde edilen kopolimerlerdir. Şekil 2.12.'de farklı yan gruplar eklenerek oluşabilecek bağlayıcı sistemleri görülmektedir [E.Almeida et al.,2007]. TF-SPC boyaların performans sürelerinin seçilen akrilatın çözünürlüğüne göre 2-3 yıl arasında değişken olması beklenir.

Bağlayıcı sistemler	-X
TBT-SPC Tribütütiltin self-polishing kopolimeri	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ -Sn- \\ \\ R_1 \\ \\ R_1 \end{array}$
CA-SPC Bakır akrilat self-polishing kopolimeri	$\begin{array}{c} O \\ \\ -Cu-O-C-R_1 \end{array}$
ZA-SPC Çinko akrilat self-polishing kopolimeri	$-Zn-Y$
SA-SPC Sillil akrilat self-polishing kopolimeri	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ -Si- \\ \\ R_1 \\ \\ R_1 \end{array}$
ZR-PS Çinko resinat self-polishing sistemi	$\begin{array}{c} O \\ \\ -Zn-O-C-R_1 \end{array}$



Şekil 2.12. TF-SPC boyalarda farklı yan gruplar eklenerek oluşan bağlayıcı sistemleri.

Bu bağlayıcı sistemlerinde gerçekleşen olaylardan ilk adımı, kimyasal reaksiyon hidroliz yada iyon değişimi ile, ikinci adım ise fiziksel çözünme yada hidrotasyon ile açıklanabilir. Şekil 2.13.'de Hempel firmasının TF-SPC tipi ticari bir ürününün çalışma prensibi görülmektedir [E.Almeida et al.,2007]. Şekilde de görüldüğü gibi zamanla çözünebilen pigmentler ve biyositler deniz suundaki iyonlarla değişim yaparak deniz suyuna karışırlar. Bağlayıcı ise yavaş yavaş fiziksel erozyona uğrayarak zamanla incelir.



Şekil 2.13. HEMPEL firmasının TF-SPC boyasının mekanizması

Kalaysız- Kotrollü Tüklenen Boyalar (TF-CDP): Çözünebilen matriksli boyaların zamanla çözünme oranını kontrol edebilen daha güçlü reçineler kullanılarak geliştirilmesi ile oluşmuşlardır. Aynı zamanda biyosit olarak da Cu, Fe, Zn oksit gibi zehirli pigmentlerden daha etkili biyositler katılarak etkinlikleri kuvvetlendirilmiştir. Mekanizmaları genel rosin bazlı AF boyaların mekanizmasına benzer. Ancak fiziksel olarak, çözünebilen matriksli boyalardan daha uzun süre dayanıklı ve kuvvetlidirler.

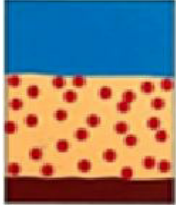
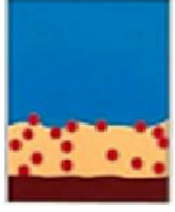
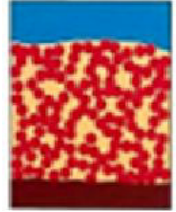
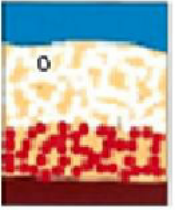
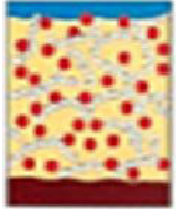
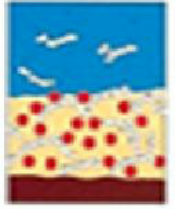
Hibrit Boyalar: Mekanizmaları TF ve SPC boyalardan çok daha kompleks olan son zamanlarda geliştirilmiş olan boyalardır. Bağlayıcı sistemlerinde boyayı ileri derecede homojen yapan nano boyutlarda akrilat kapsüller, mikrofiberler gibi pahalı teknolojiler kullanılmaktadır. Hempel firmasının Globic NCT ürünü bu tip boyalara örnek gösterilebilir. Yüksek performans beklenen ve gösteren ama pahalı boyalardır.

Biyosit İçermeyen Boyalar: Bu ileri teknoloji yüksek performans boyalarında sillil akrilatlar, florlu polimerler gibi düşük yüzey enerjili, gözeneksiz polimerler kullanılmaktadır. Deniz suyu ile temas kısmında pürüzsüz bir yüzey oluşturarak çok iyi yapışmazlık, yüzey kayganlığı özellikleri sağlarlar. Yüksek hız ve performans gerektiren yerlerde kullanılan, oldukça pahalı boyalardır.

2.1.4 Antifouling Boyaların Çalışma Prensibi Nedir?

Boya çeşitlerini açıklarken de biraz bahsedilen AF boyaların çalışma mekanizmaları ile ilgili genel bir açıklama Tablo 2.2.'de yer almaktadır [D.M. Yebra et al.,2005]. Buna göre çözünebilen matriksli boyalar; deniz suyu ile temas etmeye başladıkça suda çabuk çözünen bağlayıcı ve pigment birlikte çözünerek yüzeyden ayrılmaya başlarlar. Zaman geçtikçe boya kalınlığı gittikçe incilir ve en sonunda AF etkinliği kalmayacak hale gelir. Çözünmeyen matriksli yada kontakt boyalar ise; deniz suyu ile temas etmeye başladıkça bağlayıcı suda çözünmeyip biyosit etken maddesi yavaş yavaş suya karışır. Bir süre sonra boyanın hala var olduğu görüldüğü halde içerisinde biyosit kalmadığı için artık AF etkinliği gösteremezler. Kendini yenileyebilen boyalarda ise; deniz suyuyla temas başladığında suda çabuk çözünmeyen bağlayıcı ve biyosit yavaş yavaş suya geçmeye başlar. Dolayısıyla bu boyalar bitene kadar AF etkinlik gösterebilirler.

Tablo 2.2. Bazı Antifouling boyaların mekanizmaları.

Boya tipi	Ana bileşen		Yarılanma ömrü başlangıcı	Yarılanma ömrü	Yarılanma ömrü sonu
	Bağlayıcı	Pigment/ Biyosit			
Çözünebilen matriksli boyalar	Kolofon reçine ve diğerleri	Bakır, arsenik, çinko, civa yada demir oksitler			
			 Biyosit (etken madde)		
Çözünmeyen matriksli yada kontakt boyalar	Akrilik reçineler, vinilik reçineler yada klorlu kauçuk polimerler	Organo metalik bileşen içeren yada içermeyen bakır ve çinko oksitler			
			 Biyosit (etken madde)	 Boş kalan yerler	 Çözünen bağlayıcı
Self-polishing boyalar (TBT-içeren)	TBT grupları akrilik ana zincirine bağlı gruplar	Çinko oksit ve çözünmeyen pigmentler yada bakır oksit tri organotin ve ko-biyositler			
			 Organotin kopolimeri	 Çözünmüş organotin kopolimeri	

2.1.5 Antifouling Boya Formülasyonları

Deneyisel çalışmalarda kullanılan AF boya formülasyonundaki maddelerin kullanım amaçları kısaca Tablo 2.3.'de belirtilmiştir. Bunun dışında çeşitli AF boya formülasyonlarına bazı örnekler de aşağıda yer almaktadır.

Tablo 2.3. Çalışmada kullanılan AF boya formülasyonu

	Hammadde Adı	% ağırlık
Bağlayıcı	Binder AF52	31-32
Plastifiyan	Diiso bütil ftalat	2,5-3
Dolgu maddesi	Hint yağı	0,7-1,0
Dispersant	Kristalin silika	1,0-1,5
Çözücü	Ksilen	7,5-8,0
Çözücü	n-Bütanol	9,5-10,0
Ana biyosit	Borlu bileşikler	5,0-5,5
Yardımcı biyosit	Çinko Borat	3,5-4,0
Dolgu maddesi	Çinko Oksit	36-37
Renk Pigmenti	Ftalo mavi 15:3	1,4-1,5
Dolgu maddesi	Titanyum dioksit	1,8-2,0

Tablo 2.4. TBT içermeyen SPC boya örnek formülasyonu [US pat.2005/0096407]

<u>Boya bileşeni</u>	<u>Oran</u>
NAD from Ex.4A	22,72
Kristalin silika	1,06
Poliamin amid	4,33
Aromatik hidrokarbon	18,47
Kalsiyum karbonat	8,83
Magnezyum silikat	9,14
Baryum sülfat	14,22
Demir oksit	2,34
2-triflorometil-3-kloro-4-siyanopirrol	9,77
N-(dikloroflorometiltiyo)-N',N'-dimetil-N-(4-metilfenil)sülfamit	8,79
%12 Kobalt katalizörü	0,03
%10 Kalsiyum karboksilat	0,11
%18 Zirkonyum 2-etilhekzanoat	0,08
2,2'-Bipiridin	0,04
Metil etil etoksim	0,03

Tablo 2.5. Tin içeren SPC boya örnek formülasyonu [US pat.2005/0096407]

<u>Boya bileşeni</u>	<u>Oran</u>
Tin polimer (Biomet304/60-Atofina)	32,84
Çinko oksit	27,30
Kristalin silika	0,92
Baryum sülfat	6,63
Demir oksit	2,60
Bakır oksit	20,06
Metil isobütil keton	5,47
Ksilen	4,19

Tablo 2.6. Bor içeren AF boya örnek formülasyonu [US pat. 3,211,679]

<u>Boya bileşeni</u>	<u>Oran</u>
Trifenilboran piridin	26,00
Vinil klorit-vinil asetat kopolimeri	8,76
Rosin gamı	8,76
Trikresil fosfat	3,28
Yeşil ftalosiyenin pigmenti	1,09
Yeşil pigment	1,09
Titanyum dioksit	0,58
Kristalin silika	0,09
Diisobütil keton	30,00
Ksilen	20,35

Tablo 2.7. Cu içeren AF boya örnek formülasyonu [US pat.6,248,806]

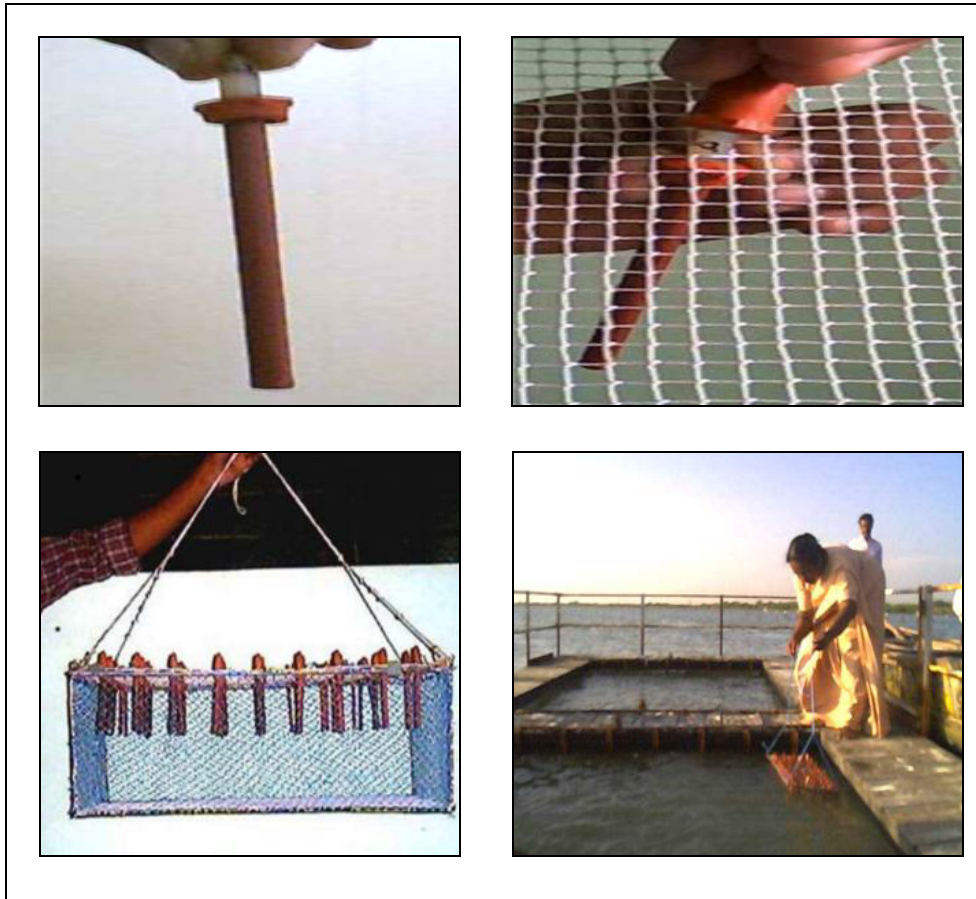
<u>Boya bileşeni</u>	<u>Oran</u>			
Bakır oksit	32,6	30	32,6	30
Çinko oksit	9,7	8,9	9,7	8,9
Titanyum dioksit	4,3	4,0	4,3	4,0
NUSA 57	2,0	1,8	2,0	1,8
Kristalin silika	4,7	4,3	4,7	4,3
Çinko resinat	35,9	33	35,9	33
Vinil kopolimeri	5,4	5,0	5,4	13
Inorphil O61-10	5,4	5,0		
Linco MIKAL 00180			5,4	5,0
Polivinil eter reçinesi		8,0		

2.1.6 Antifouling Boya Etkinliğinin Değerlendirilmesi

Bu bölümde antifouling boyaların etkinliğinin en önemli göstergesi olan performans ve kullanım sürelerini belirlemek için yapılan testlerden bahsedilmektedir. Bu testler, statik daldırma (immersion) ve dinamik testler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Statik daldırma testinde amaç; deniz suyu içinde sabit halde iken boya numunelerinin uygulandıkları yüzeylerdeki zamanla oluşacak fouling birikimini gözlemlemektir. Dinamik test düzeneğinde ise amaç; hareket halindeki

sistemlerde boyaların yüzeyinde birikecek fouling oluşumunu ve boyaların aşınma hızlarını gözlemlemektir.

Statik test düzenekleri; genelde PVC yada başka bir malzemeden yapılmış ince çubuklar üzerine AF boya numunelerinin uygulanıp, bunların gözenekli bir gövdeye tutturularak kasnaklı bir çerçeveye korunup deniz yada okyanuslarda yüzeye yakın belli bir derinliğe daldırılarak sabitlenmesiyle oluşturulur. Numuneler periyodik sürelerde çıkarılıp, görüntüleri alınıp tekrar suya daldırılırlar. Yurt dışında AF boyalara bu testleri yapan özel test merkezleri bulunmaktadır. Şekil 2.15.'de Poseidon Science Group'un statik test düzeneklerinden biri görülmektedir. Şekil 2.16.'da ise Hindistan'ın Tuticorin körfezinde yapılan bir statik daldırma testinden bazı sonuçlar görülmektedir [Poseidon Science Group, 2003].

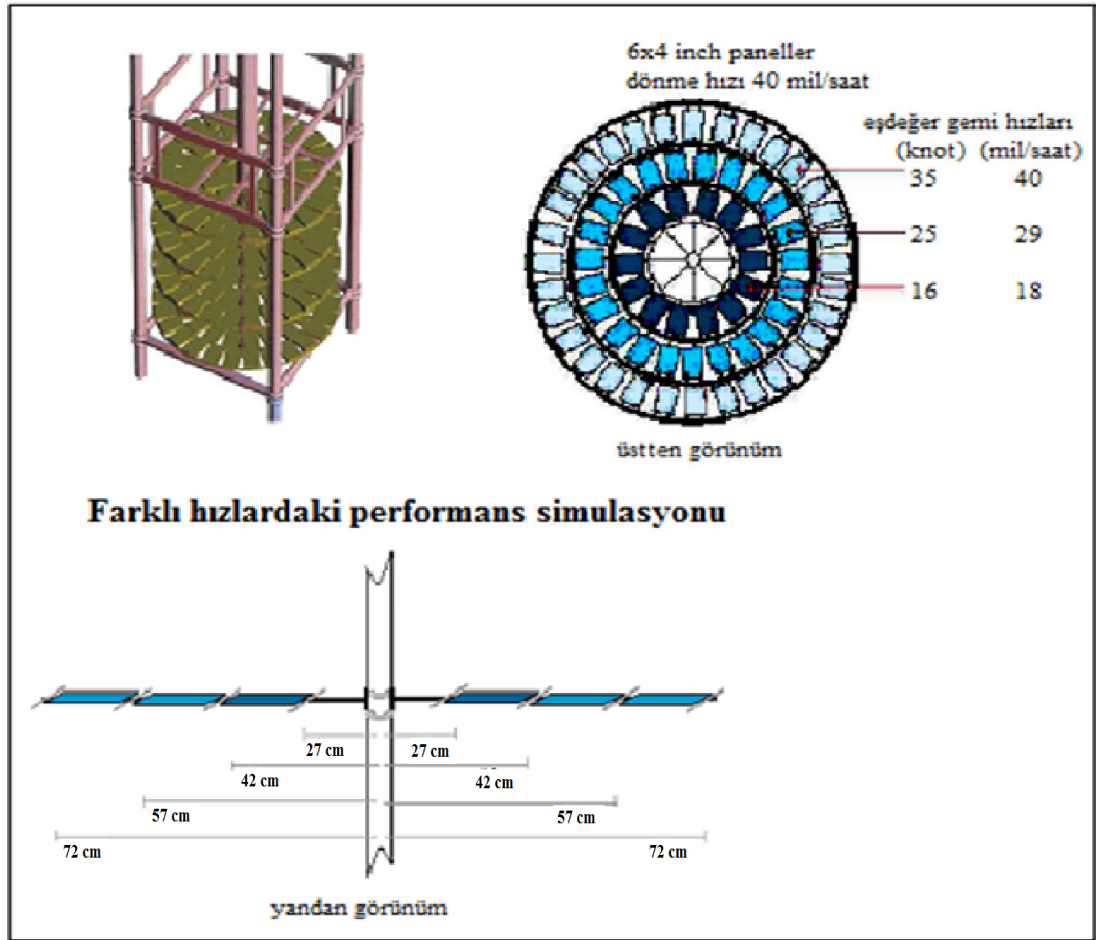


Şekil 2.14. Statik daldırma (immersiyon) test düzeneği



Şekil 2.15. Poseidon- statik daldırma testinden bazı sonuçlar

Dinamik test düzenekleri ise; paslanmaz çelik konstrüksüyondan yapılmış, silindirik şeklindeki, birkaç kattan oluşan ve her bir katta numune plakalarının yerleştirilmesi için 3 farklı çapta dairelerin iç içe geçmesiyle oluşan ve deniz suyuyla temas etmeyen kısmında bu düzeneğin hareketini sağlayacak olan motorun da takılı olduğu düzeneklerdir. Genelde 6x4 inch (2,54 cm) paslanmaz çelik plakalara boya numuneleri uygulanıp, periyodik sürelerde kontrolleri yapılarak teste devam edilir. Aynı kattaki iç içe geçmiş dairelerin yarı çapları farklı olduğu için en içteki daire ile en dıştaki dairenin çevresel hızları ile dairesel hızları farklıdır. Bu durum dinamik test düzeneğinin amacı olan hareket halindeki ve farklı hızlardaki gemilerde kullanılan AF boyaların aşınmalarını ve performanslarını ölçmek için yapılmış bir simülasyondur. Şekil 2.17.’de Poseidon Science Group’un dinamik test düzeneği görülmektedir.



Şekil 2.16. Dinamik Test Düzeneği

2.2 Antifouling Boyalarda Biyosit Olarak Bor Kullanımı

Bor kimyasallarının antifouling boyalarında kullanımı ile ilgili 1965 yıllarından bu yana bazı patent ve makaleler yayınlanmıştır. Örneğin ; 3M firması US 3211679 no'lu patentinde, trifenilborun çeşitli aminlerle tepkimesini tarif ederek elde edilen trifenilbor amin komplekslerinin antifouling uygulamalarında kullanılabildiklerini bildirmektedir. Bu yolda hazırlanan antifouling boyalarında trifenilbor amin komplekslerinin miktarları gayet yüksek (%25-%50) tutulmuştur. Herhangi bir yardımcı biyosit kullanılmamaktadır.

Hokka Chemical Industry Co., Ltd, US 4,613,373 no'lu patentlerinde, çeşitli tetraarilbor amonyum komplekslerini sentezleyerek, bunların antifouling etkinliklerini incelemişlerdir. İlgili komplekslerde amonyum grubu olarak N içeren heterosiklik moleküller uygulanmıştır. Testlerde kullanılan etkin bor maddesinin yoğunluğu %30 a kadar çıkarılmıştır. Herhangi bir yardımcı biosit kullanılmamaktadır, fakat bor malzemesi ile birlikte Cu ve Sn bileşikleri de kullanılmıştır.

JP 7133207, trifenilbor piridin ve türevlerinin silikon yağı ile karışımını ve bunun balık ağlarında uygulanmasını tarif etmektedir.

JP 8295608, trifenilboranın çeşitli alkilaminlerle kompleksleşmesini ve bu komplekslerin balık ağlarında uygulanmasını açıklamaktadır. Alkilamin olarak tercihen n-propilamin ve n-oktilamin kullanılmaktadır. Buna benzer olarak JP 8295609 nolu patentinde trifenilboran alkilamin komplekslerinin antifouling etkinliği incelenmekte ve alkilamin olarak n-oktadesilamin tercih edilmektedir.

JP 11080166, JP 2000281942, JP 11246320, JP 11246320, JP 2000344605 patentlerinde de borlu bileşiklerin balık ağı boyaları uygulamalarında yer aldığından bahsetmektedir.

Koho Patent ID 95291813 no'lu patentte trifenilboran etkin maddesi içeren AF boyaların balık ağı boyalarında yer aldığı belirtilmektedir.

2.3 Antifouling Boyalarda Bağlayıcı Olarak Bor Kullanımı

Nippon Paint, US 6,753,397 no'lu patentinde trifenilbor'un çeşitli reçineler ile (mesela akrilat, metakrilat, vs) reaksiyonunu tarif edilmekte ve böylece elde edilen bor içeren polimerlerin antifouling etkinliği hakkında bilgi verilmektedir. Tarif edilen antifouling boyalarında bor muhtevisi %32 - %51 ile hayli yüksektir. Herhangi bir yardımcı biyosit kullanılmamaktadır.

EP 1227111 no'lu patentte trifenilbor içeren çeşitli polimerler ve bunların antifouling etkinliği hakkında bilgi verilmektedir.

EP 087706 no'lu patentte trifenilbor ve çeşitli rosin amin bileşikleri karıştırılmakta ve elde edilen bor içeren polimerlerin antifouling etkinliği açıklanmaktadır.

US 2945841 no'lu patentte borik asit ve diisosiyanatlar reaksiyona sokularak bor içeren polimerler elde edilmiştir. Ancak antifouling özelliği incelenmemiştir.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 Reaktanlar

3.1.1.1 1, 3-Bütandiol ($C_4H_{10}O_2$), 2-Etil amino etanol ($C_4H_{11}NO$)

Kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. $+4^{\circ}C$ 'de buzdolabında saklandı.

3.1.1.2 Borik anhidrit (B_2O_3)

ETİ Maden İşletmeleri'nden temin edildi. Çeker ocak altında, kuru ortamda muhafaza edildi.

3.1.1.3 Epoksi Reçinesi (NPSN 901X75)

Filli Boya'dan temin edildi. ($n=23$) Kuru ve serin ortamda muhafaza edildi.

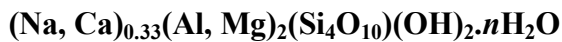
3.1.2 Solventler

3.1.2.1 Toluen ($C_6H_5CH_3$), Ksilen ($C_6H_4(CH_3)_2$), Etil selüloz asetat ($C_6H_{12}O_3$), n-Bütanol ($C_4H_{10}O$)

Kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. $+4^{\circ}C$ 'de buzdolabında saklandı.

3.1.3 Diğer Kimyasallar

3.1.3.1 BENTONE SD (Kristalin silika)



Bu kimyasal montmorillonit kil yapısındadır. Açık krem renkli toz yapısında olup, partikül büyüklüğü 1 mikrondan küçüktür. Dispersant amaçlı kullanıldı. EMA Boya tarafından Elementis Specialties firmasından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. Kuru ve serin ortamda muhafaza edildi.

3.1.3.2 THIXATROL ST (Modifiye hint yağı bileşiğı)

Modifiye hint yağı yapısındadır. Beyaz renkli toz yapısında olup viskoziteyi arttırmak, tiksotropikliği (dışarıdan bakıldığında homojen görünümlü olmak) sağlamak amaçlı kullanıldı. EMA Boya tarafından Elementis Specialties firmasından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. Kuru ve serin ortamda muhafaza edildi.

3.1.3.3 ÇİNKO OKSİT (ZnO)

Bu kimyasal beyaz renkli toz yapısında olup dolgu maddesi olarak viskoziteyi arttırmak amaçlı kullanıldı. EMA Boya tarafından Çin'den temin edilmiş ve satın alındığı gibi kullanıldı. Kuru ve serin ortamda saklandı.

3.1.3.4 DIBP- Di Isobütil Ftalat (C₁₆H₂₂O₄)

Şeffaf renkli sıvı olup, formülasyonda plastfiyan olarak kullanıldı. EMA Boya tarafından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. Kuru ve serin ortamda muhafaza edildi.

3.1.3.5 TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂)

Beyaz renkli toz yapısında olup dolgu maddesi olarak kullanıldı. Aynı zamanda boyaya matlık vermek amacıyla da kullanıldı. EMA Boya tarafından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. Kuru ve serin ortamda saklandı.

3.1.3.6 FTALO MAVİ 15:3

Mavi renkli bakır ftalosiyanın pigmenti olup boyaya renk vermesi amacıyla konuldu. EMA Boya tarafından temin edildi ve satın alındığı gibi kullanıldı. Kuru ve serin ortamda muhafaza edildi.

3.2 Cihazlar

3.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı

Destilleme ve reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında 500 MHz Varian Inova NMR Spektrometre (^{13}C NMR için 125 MHz) kullanılmıştır. B-NMR için ise Bruker AM 400 / AC 200 cihazı 300 MHz de kullanıldı.

3.2.3 Infrared Spektrometresi (ATR-IR)

Sentezlenen maddelerin ATR-IR spektrumları Perkin–Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi ile alındı.

3.2.4 Kütle Spektrometresi (MS)

Sentezlenen monomerlerin kütleleri Bruker MicroTOF LC–MS spektrometresiyle elektron sprey metoduna göre bulundu.

3.2.5 Yüksek Devirli Karıştırıcı (Vario 6000)

6000 devir/dakika hız ile boya karışımını homojen olarak karıştırabilen, yerli olarak temin edilmiş yüksek devirli bir boya karıştırıcısıdır.

3.2.6 Brookfield Viskozimetresi

Elde edilen boyaların viskozitelerini ölçmek amacıyla kullanıldı.

3.2.7. Elektrophysik MikrotestF6 Kuru Film Kalınlığı Ölçme Cihazı

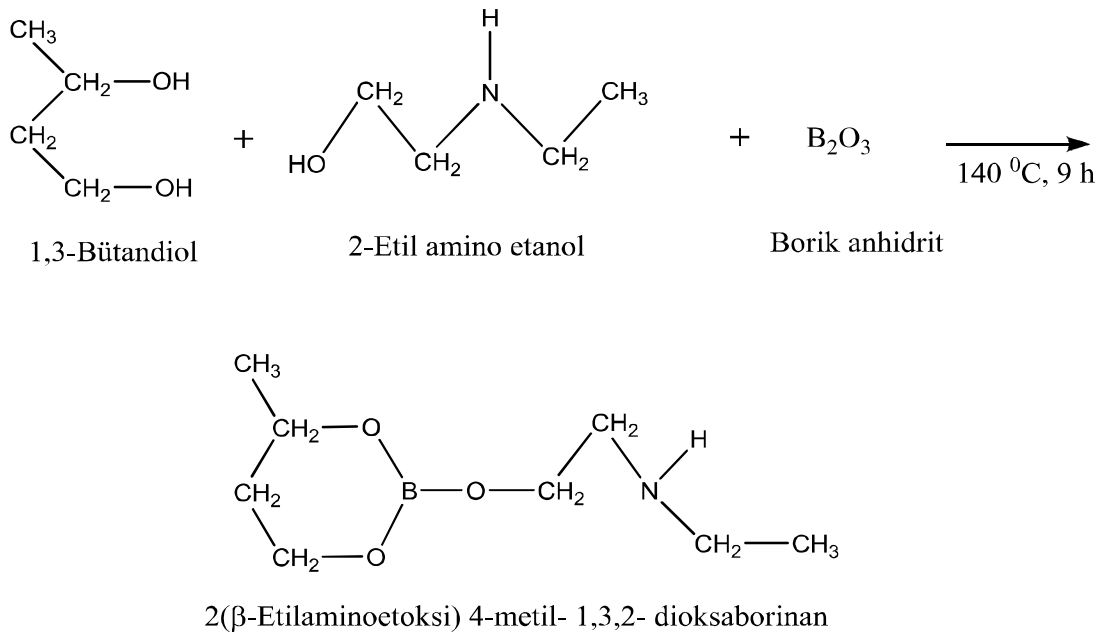
Boya uygulanıp kuruduktan sonra yüzeye bastırılarak film kalınlığını ölçmek için kullanıldı.

4. DENEYSEL KISIM

Bu tez çalışmasında öncelikle daha önce literatürde bulunan halkalı yapıda borik asit esteri sentezlendi. İkinci olarak sentezlenen borik asit esteri ticari olarak satılan bir epoksi reçinesine kimyasal olarak bağlandı. Daha sonra borik asit esteri ile modifiye edilmiş epoksi reçinesi biyosit içermeyen bir antifouling boya formülasyonuna bağlayıcı olarak katıldı. Hazırlanan boyanın antifouling etkinliği biyosit içermeyen astar boya, biyosit olarak CuO içeren ticari bir boya ve bağlayıcı olarak Tin içeren ticari bir boya ile statik test düzeneklerinde karşılaştırılarak incelendi.

4.1 Halkalı Borik Asit Esterinin Sentezi

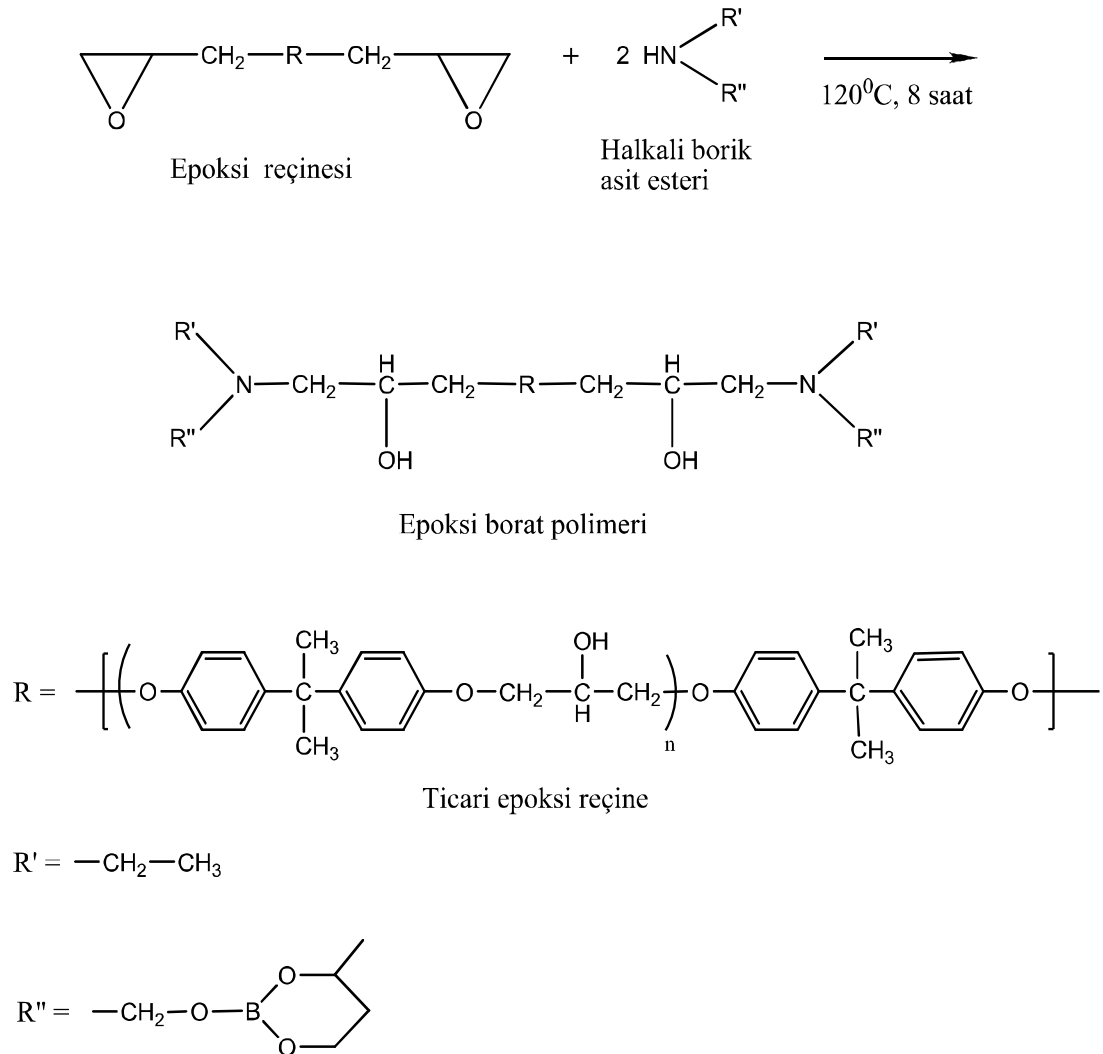
500 ml lik reaksiyon balonuna karıştırıcı, termometre, kondenser, oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark aparatı ve azot gazı girişi bağlandı. 89 g (1 mol) 2-ethyl aminoethanol, 90 g (1 mol) 1,3-Butandiol, 34,82 g (0,5 mol) Boric Anhydride (B_2O_3) ve 50 ml Toluene ilave edildi. Reaksiyon karışımı $140^{\circ}C$ 'de 9 saat ısıtıldı. Reaksiyon sırasında oluşan su Dean-Stark aparatı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen bileşiğin ATR-IR, ^1H -NMR, ^{11}B -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri yapıldı (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Halkalı borik asit esteri

4.2 Halkalı Borik Asit Esteri ile Modifiye Edilmiş Epoksi Reçinesinin Hazırlanışı

500 ml lik bir reaksiyon balonuna karıştırıcı, yoğunlaştırıcı, termometre bağlandı. 37,36 g (0,2 mol) halkalı borik asit ester, 51 g (0,1 mol) NPSN 901X75 Epoksi reçinesi ve 5 ml Etil selüloz asetat ilave edildi. Reaktanlar 120⁰C'de 8 saat ısıtıldı. Hazırlanan reçinenin kimyasal yapısını aydınlatmak için ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹¹B-NMR analizleri yapıldı (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Modifiye epoksi reçinesi

4.3 Modifiye Epoksi Reçinesinin Boya Formülasyonuna Katılması

Borik asit esteri ile modifiye edilen epoksi reçinesinin antifouling etkinliğinin araştırılması için bir boya numunesi hazırlandı. Bu boya numunesinde biyosit hiç kullanılmadı. Bağlayıcı dışındaki diğer bütün dolgu maddeleri aynı oranlarda ve bağlayıcı olarak da modifiye epoksi reçinesi kullanıldı.

Boya hazırlanırken öncelikle bağlayıcı tartılarak laboratuvar tipi karıştırıcının soğutma ceketli 1 litrelik numune kabına yavaş yavaş konularak düşük devirde karıştırma başlatıldı. Daha sonra formülasyondaki diğer katı dolgu maddeleri olan ve aşağıdaki formülasyonda niçin kullanıldığı yazan Thixatrol ST, Bentone SD-2, Çinko Oksit, Titan SR-235 tartılarak bağlayıcıya ilave edildi. Daha sonra da plastifiyan olarak kullanılan DIBP ve Xylene-Butanol solvent karışımının yarısı ilave edildi. En son olarak boyaya renk vermesi için Ftalo mavi 15:3 ve kalan solvent karışımı da ilave edildi. Homojen görünümlü ve iyi karıştırılmış bir boya elde etmek için karıştırıcının da devri yükseltilerek yaklaşık 3 saat karıştırıldı.

Burada bağlayıcı olarak, laboratuvarda sentezlenen epoksi borat polimeri kullanıldı. Formülasyondaki katı madde oranını bozmamak ve viskoziteyi etkilememek için normalde boya formülasyonuna katılan ana biyosit ve yardımcı biyositin yerine dolgu maddesi olarak çinko oksit ilave edildi.

Bu boya formülasyonunda; içerisinde hiç biyosit yer almadığı için, boyanın göstereceği antifouling özelliğin sadece bağlayıcı olarak katılan az miktardaki bor içeren modifiye reçineden geleceği incelendi.

Tablo 4.1. Modifiye epoksi içeren AF boya formülasyonu

	Hammadde Adı	Formül	% ağırlık
Bağlayıcı	Modifiye epoksi reçinesi	Şekil 4.2.	31-32
Plastifiyan	Diiso bütil ftalat	$C_{16}H_{22}O_4$	2,5-3
Dolgu maddesi	Thixatrol ST	$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$	0,7-1,0
Dispersant	Kristalin silika	$(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2.nH_2O$	1,0-1,5
Çözücü	Ksilen	$C_6H_4(CH_3)_2$	7,5-8,0
Çözücü	n-Bütanol	$C_4H_{10}O$	9,5-10,0
Dolgu maddesi	Çinko Oksit	ZnO	45-46
Renk Pigmenti	Ftalo mavi 15:3	$C_{32}H_{16}CuN_8$	1,4-1,5
Dolgu maddesi	Titan dioksit	TiO_2	1,8-2,0

4.4 Boya Öncesi Yüzey Hazırlığı ve Formülasyonların Yüzeylere Uygulanması

Hazırlanan boya numuneleri istenilen yüzeylere uygulanmadan önce yüzeylerin boya uygulamaya hazır hale getirilmesi gerekir. Bunun için 15x10 cm² ebatlarındaki PVC çubuklara ve paslanmaz çelik numunelere kalın ve ince kumlama denilen işlem yapıldı. Burada amaç; boya uygulanacak yüzeyi pürüzlendirip boyanın daha iyi yapışmasını sağlamaktır. Daha sonra ise uygulanacak yüzeyin çeşidine göre değişen astar boya uygulanması gerekmektedir. Astar boya aynı zamanda antifouling boyanın yüzeye daha iyi yapışmasını da sağlamaktadır. En son yüzeye uygulanan antifouling boya ise 2-3 seferde uygulanarak yapıldı ve her uygulamadan sonra kurutulup, kuru film kalınlığı ölçme aparatı kullanılarak yaklaşık 250-300 mikron kalınlığında olacak şekilde spreysel tabanca ile uygulandı.

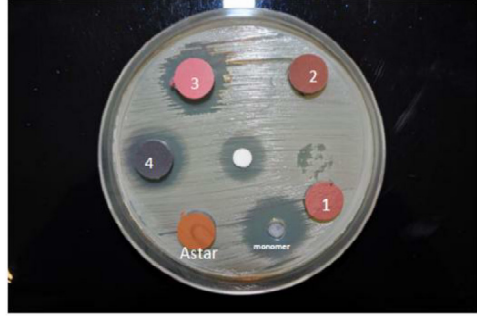
4.5 Boyaların Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu kısımda PVC plakalara uygulanan boya numuneleri Tablo 4.2’de yer alan bakterilerle disk yöntemi kullanılarak teste tabi tutuldu. Boya numunelerinin numaraları aşağıdaki gibidir. Buna göre test sonuçları hakkındaki açıklamalar aşağıda yer almaktadır.

1. Modifiye epoksi reçineli boya: TF-SPC; CuO içermeyen
(Bu tezde hazırlanan)
2. Hempel-Olympic: TF-SPC; CuO içeren
3. Chugoku-Sea Grand Prix CFII MK: TF-SPC; CuO içermeyen
4. Chugoku-Novicoat MF3: TF-SPC; CuO içermeyen
5. Astar boya-Emavinil 50: AF olmayan boya.

Monomer: Halkalı yapıdaki borik asit esteri (HYBAE).

Tablo 4.2. Antibakteriyel test sonuçları

<i>Vancomysin-resistant enterococcus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
	
<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
	

Vancomysin-resistant enterococcus (VRE)

VRE bir antibiyotik dirençli bakteridir. Astar hariç, monomer ve 1, 2, 3 ve 4 örnekleri VRE'ye karşı bir anti bakteriyel özellik gösterdi. Özellikle 3 ve 4 numaralı örnekler VRE'ye karşı daha fazla antibakteriyel özellik gösterdi.

Bacillus subtilis

Özellikle 3 numara *Bacillus subtilis* bakterisine karşı oldukça fazla antibakteriyel özellik gösterdi. Monomer numunesi de yine *Bacillus subtilis*'e karşı antibakteriyel özellik gösterdi. 1, 2 ve 4 numaralı örnekler *Bacillus subtilis* bakterisine karşı antibakteriyel özellik göstermedi.

Escherichia coli

Monomer, 3 ve 4 numaralı örnekler *Escherichia coli*’ ye karşı antibakteriyel özellik gösterirken 1 ve 2 örnekleri *Escherichia coli*’ ye karşı antibakteriyel özellik göstermedi.

Staphylococcus aureus

Monomer, 3 ve 4 numaralı örnekler *Staphylococcus aureus*’a karşı antibakteriyel özellik gösterirken 1 ve 2 örnekleri *Staphylococcus aureus*’ a karşı antibakteriyel özellik göstermedi.

Antibakteriyel test sonuçlarına göre; 3 numara antibakteriyel özellik gösterdi. 4 numara 3 numara kadar olmasa da anti bakteriyel özellik gösterdi. 1 ve 2 numaralar antibakteriyel özellik göstermediler. Monomer numunesi de antibakteriyel özellik gösterdi. Bu testte monomer seyreltilmeden kullanıldı.

4.6 Boyaların Statik Test Düzeneklerinde İncelenmesi

Bu bölümde antifouling boyaların etkinliğini incelemek için tez kapsamında statik ve dinamik test düzenekleri yaptırılıp kullanıldı. Dinamik test düzeneğinin tasarımı yaptırıldıktan sonra montajı ve periyodik gözlem sonuçlarını incelemek için ilgili tersaneden gerekli izinler alındı. Daha sonra paslanmaz çelik konstrüksüyondan düzenek yaptırılıp test koşullarına dayanabilmesi için uzun ömürlü ticari bir AF boya ile boyandı. Şekil 4.3.'de proje kapsamında yaptırılan dinamik test düzeneği görülmektedir. Daha sonra proje için hazırlanan diğer numuneler de düzeneğin her bir katında yer alan dairelerdeki yerlerine monte edildi. Düzenek bu hali ile denize indirilip, sabit hızda çalıştıran motoru devreye alınarak dinamik teste başlandı. Ancak gerek deniz suyundaki yabancı ve istenmeyen cisimlerin düzeneğe takılması gerekse hava şartlarının olumsuz etkilerinden dolayı istenilen performans dinamik test uygulamasından alınamadı. Statik daldırma test düzeneklerinden kısa zamanda da olsa netice elde edildi.



Şekil 4.3. Proje için tasarlanan dinamik test düzeneği

Bu amaçla Şekil 4.4.'te görülen statik daldırma test düzenekleri tasarlanıp yaptırıldı. Öncelikle 2 adet olarak yaptırılan statik test düzeneklerinin sayısı numune sayısı arttığı için 2 tane daha yaptırılarak toplam 4 adet oldu. Düzeneklerin yapımında kısaca, numunelerin sabitlenmesi için paslanmaz çelik plaka, bu plakanın yerleştirileceği beton direklerle ağırlaştırılmış kare şeklindeki kasalar kullanıldı. Denizdeki kuvvetli dalgaların düzenekleri hareket ettirmesini engellemek için bu şekilde tasarlanan düzenekler, ağır çapalarla birlikte vinç yardımı alınarak Tübitak MAM arazisinde uygun bir koyda halatlar kullanılarak sabitlendi. Daha sonra fouling oluşumunun gözlenmesi için her ay periyodik olarak kontrol edildi. Bu süre içinde ağır hava şartları nedeniyle düzenekler zarar gördüğü için testlere bir süre ara verilip düzenekler tekrar ve daha sağlam olacak şekilde yaptırıldı. Proje kapsamında bu gözlemler , mevsimsel değişimlere ve deniz suyunun kirliliğine göre en az 12-14 ay kadar süreyle yapılabilirdi. Ancak numune konulacak yer sıkıntısı olduğu için bütün numunelere eşit sürelerde gözlem yapılamadı. Gözlemler neticesinde fouling oluşum periyodu, Marmara Denizi'nin kirliliği de ilave edilerek literatürdeki gibi gözlemlenebildi. Hava'nın ısınmasıyla birlikte ısınan deniz suyundaki canlı organizma artış miktarının ve fouling oluşum hızının soğuk kış şartlarıyla karşılaştırıldığında daha fazla olduğu görüldü.

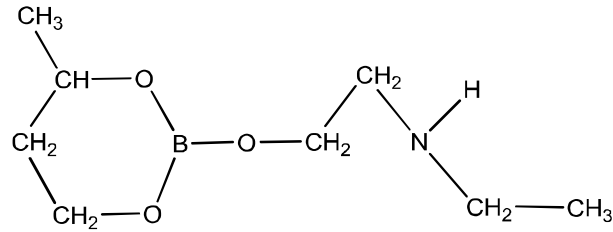


Şekil 4.4. Proje için tasarlanan statik test düzenekleri

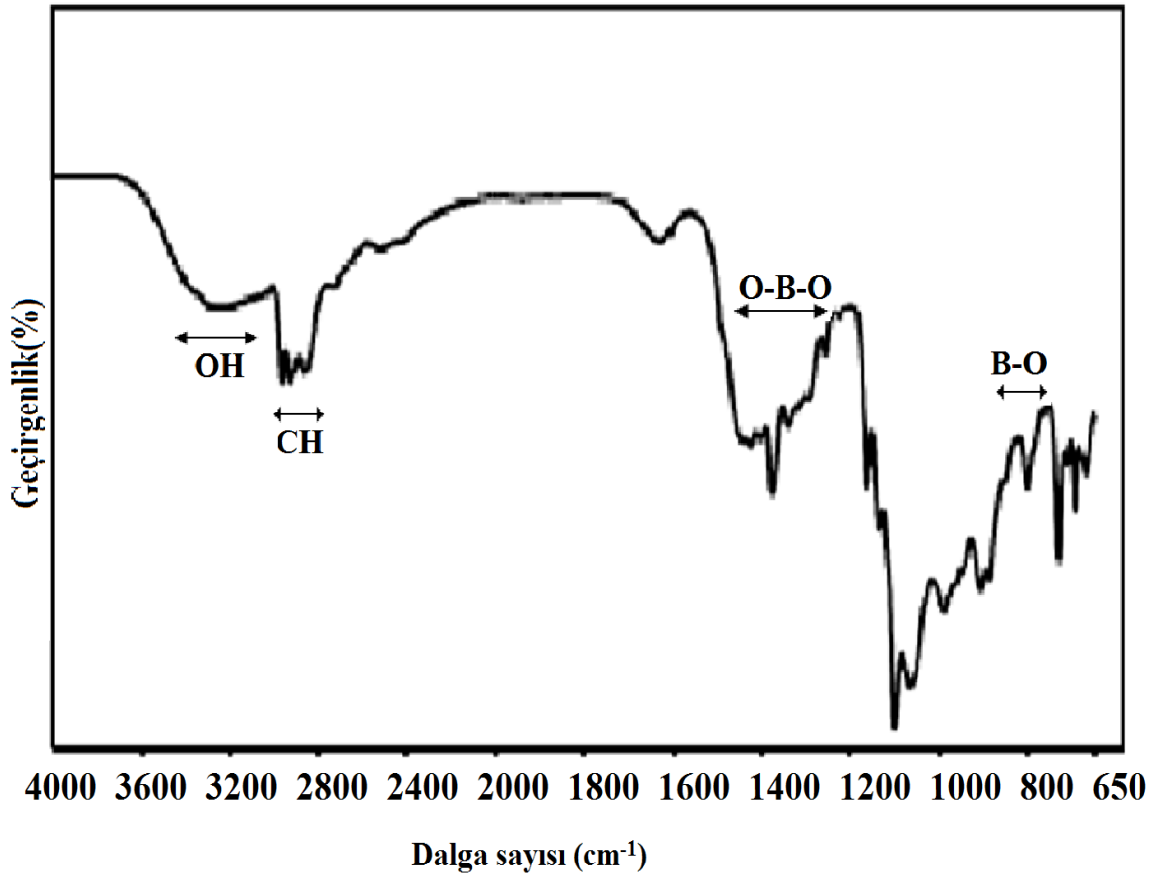
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Halkalı Borik Asit Esterinin Karakterizasyonu

Ticari epoksi reçinesini modifiye için sentezlenen borik asit esterleri ATR-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{11}B -NMR spektroskopileri ile karakterize edildi.

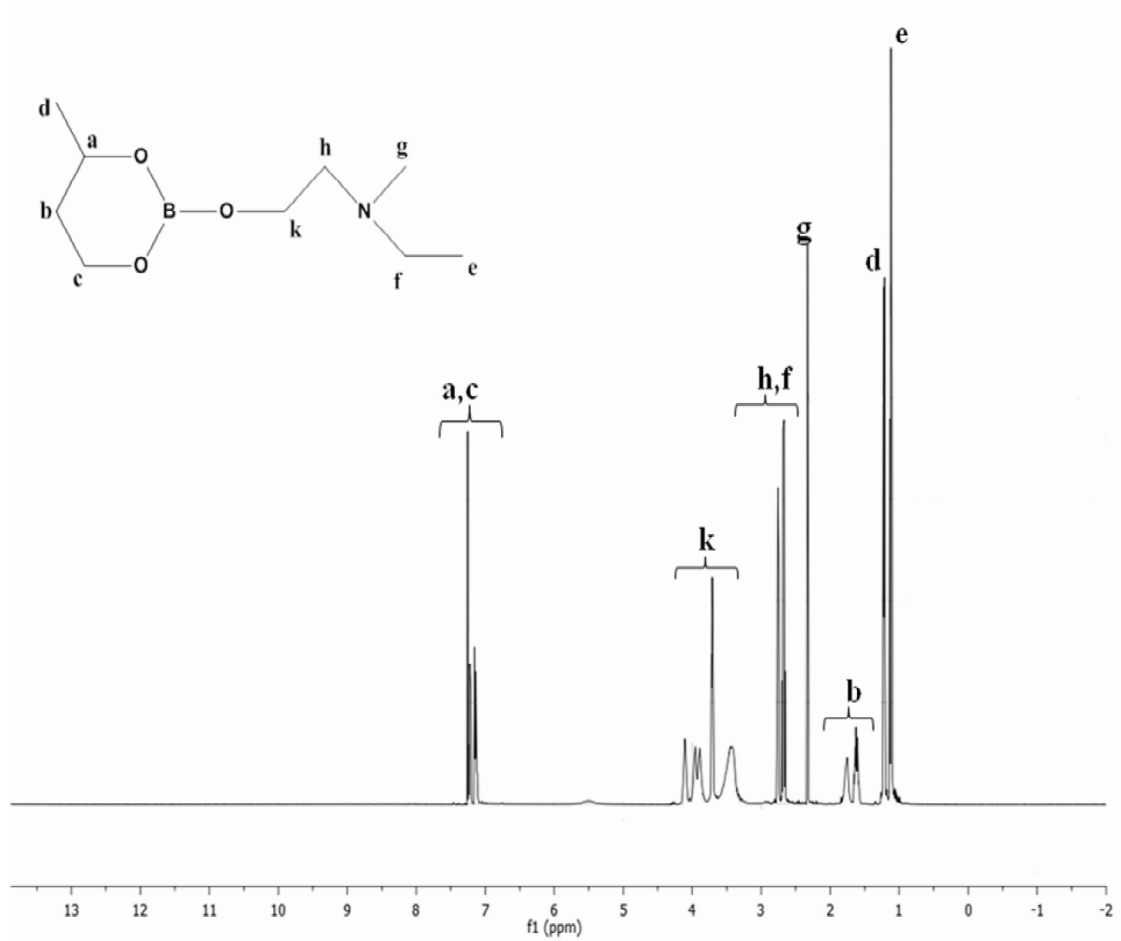


(HYBAE)



Şekil 5.1. Halkalı borik asit esterinin ATR-IR spektrumu

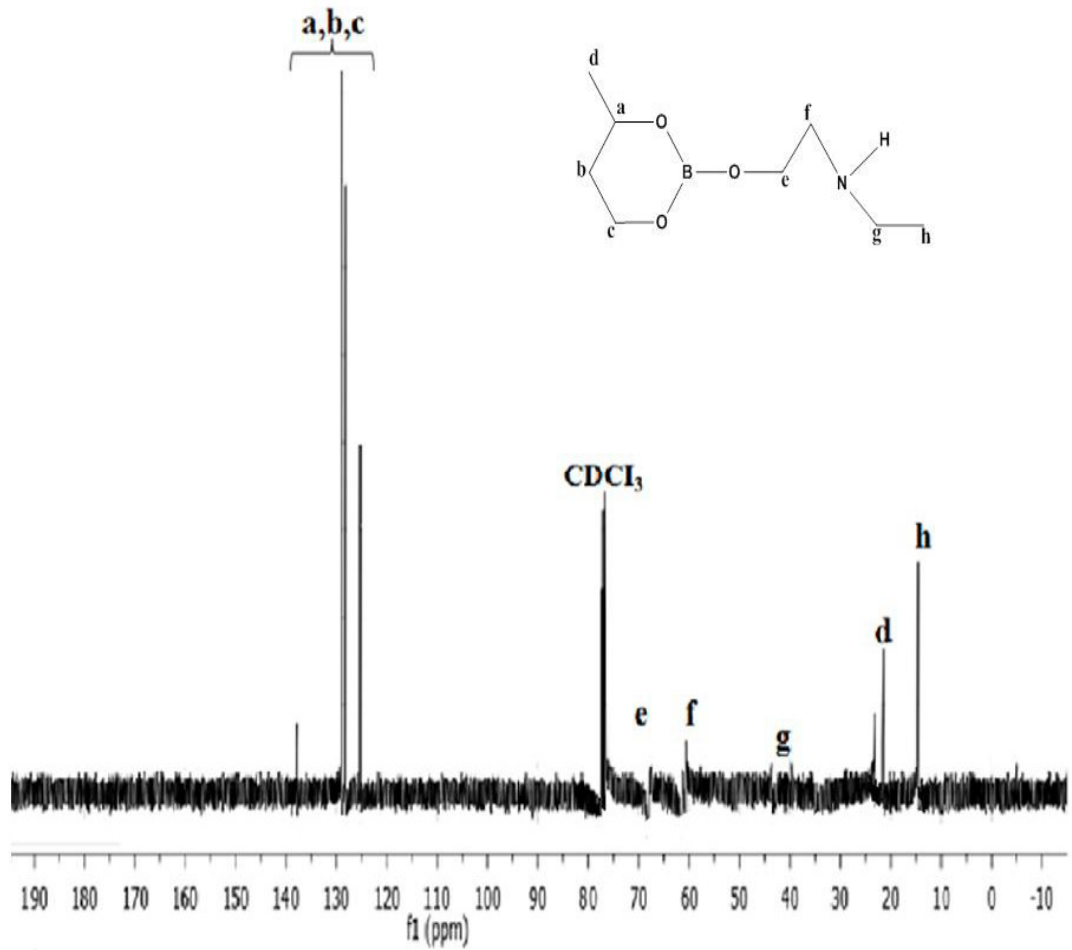
Şekil 5.1.'deki ATR-IR spektrumundaki 795 cm^{-1} deki keskin pik $B-O$ bağının gerilme frekansının titreşimini göstermektedir. Ayrıca $1310\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ civarındaki geniş absorpsiyon bandı $B-O$ bağının antisimetrik gerilme titreşimlerini belirtir. 1050 cm^{-1} civarındaki bant $BO-C$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır. $1100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant $C-N$ ve $C-O$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Borik anhidrit ve diğer reaktanların katılma reaksiyonuna göre belirlenir.



Şekil 5.2. Halkalı borik asit esterinin oda sıcaklığında ^1H -NMR spektrumu

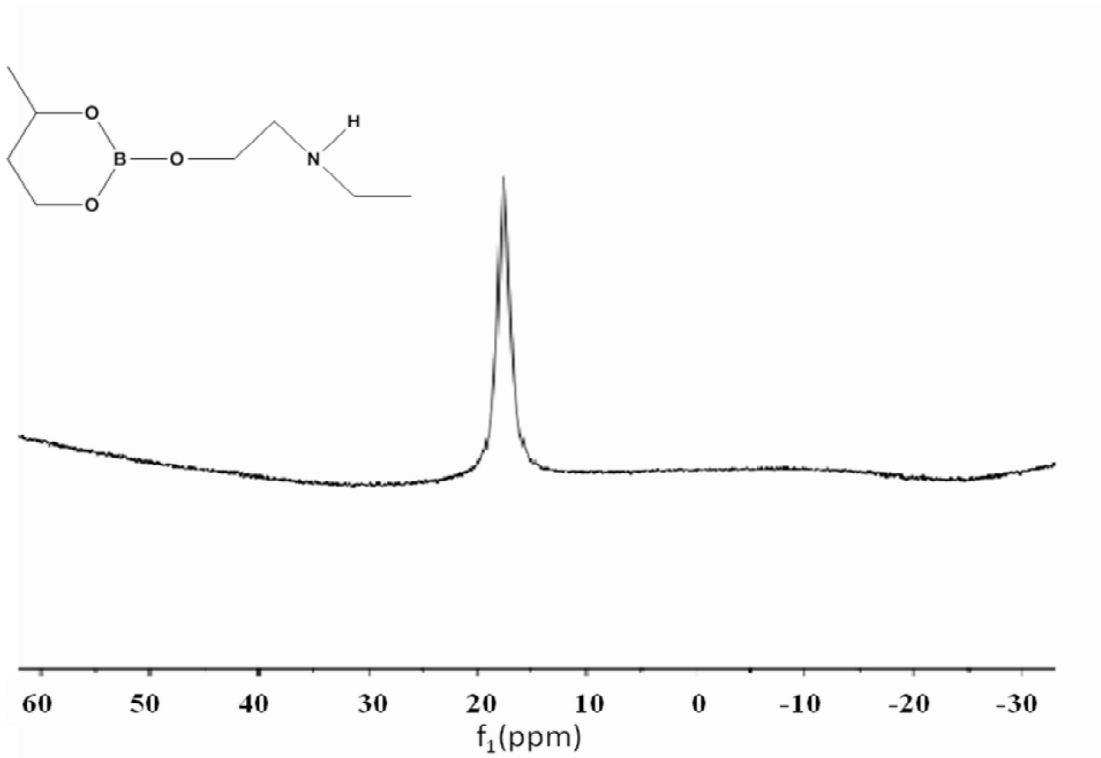
Şekil 5.2.'deki ^1H -NMR spektrumunda $-NH$ grubuna yakın CH_3 protonlarının (e) $1,1\text{ ppm}$ 'de, halkaya bağlı CH_3 protonlarının (d) $1,2\text{ ppm}$ 'de rezonans olduğu görülmektedir. $7,1\text{-}7,3\text{ ppm}$ aralığındaki rezonans ester halkasındaki ($-CH-$) protonlarından (a,c) kaynaklanmaktadır. Halkadaki ($-CH_2-$) protonları (b) $1,6\text{-}1,8\text{ ppm}$ aralığında yer almaktadır. $2,3\text{ ppm}$ 'deki pik $-NH$ grubuna bağlı NH protonunu (g) göstermektedir. $-NH$ grubuna bağlı CH_2 protonları (h,f) $2,6\text{-}2,8\text{ ppm}$ aralığında rezonans olduğunu belirtmektedir. Ester halkasının NH grubuna bağlandığı yerdeki $-CH_2-$ protonlarının (k) pikleri de $3,5\text{-}4,1\text{ ppm}$ aralığında görülmektedir.

Şekil 5.3.'de halkalı borik asit esterine ait ^{13}C -NMR spektrumu yer almaktadır. Ester halkasındaki karbonların **a,b,c** ($-\text{CH}_2-$) 125-140 ppm'de rezonans olduğu görülmektedir. Halkaya bağlı $-\text{CH}_3$ (**d**) karbonu 21 ppm'de, $-\text{NH}$ grubunun yakınındaki $-\text{CH}_3$ (**h**) karbonu spektrumun en sağında 15 ppm'de yer almaktadır. $\text{O}-\text{CH}_2-$ (**e**) karbonu 67 ppm'de, $-\text{NH}$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ (**f,g**) karbonların 42 ve 60 ppm'de rezonans olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3. Halkalı borik asit esterinin ^{13}C -NMR spektrumu

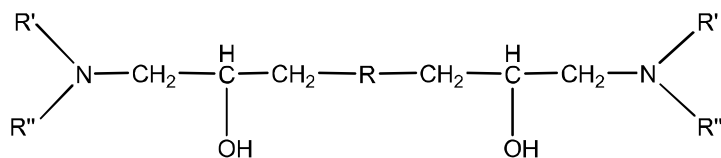
Şekil 5.4.'te Halkalı borik asit esterinin ^{11}B -NMR spektrumu görülmektedir. Borik asit esterleri spektrumda genelde 15-25 ppm aralığında yer almaktadır [44], [Weiss and Bryce, 2010]. 15-20 ppm aralığındaki tek pik, ester yapısında 1 tane mevcut olan B'un $\text{O}-\text{B}-$ rezonansından kaynaklanmaktadır.



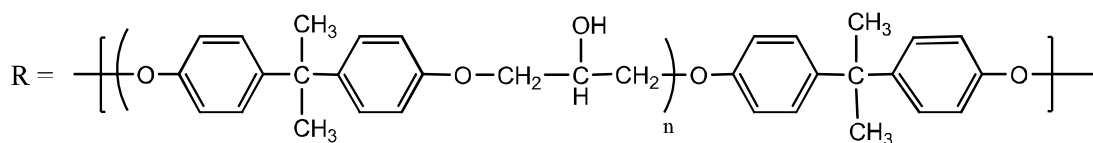
Şekil 5.4. Halkalı borik asit esterinin ^{11}B -NMR spektrumu

ATR-IR, ^1H -NMR, ^{13}C - NMR ve ^{11}B -NMR verileri halkalı borik asit esterini sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

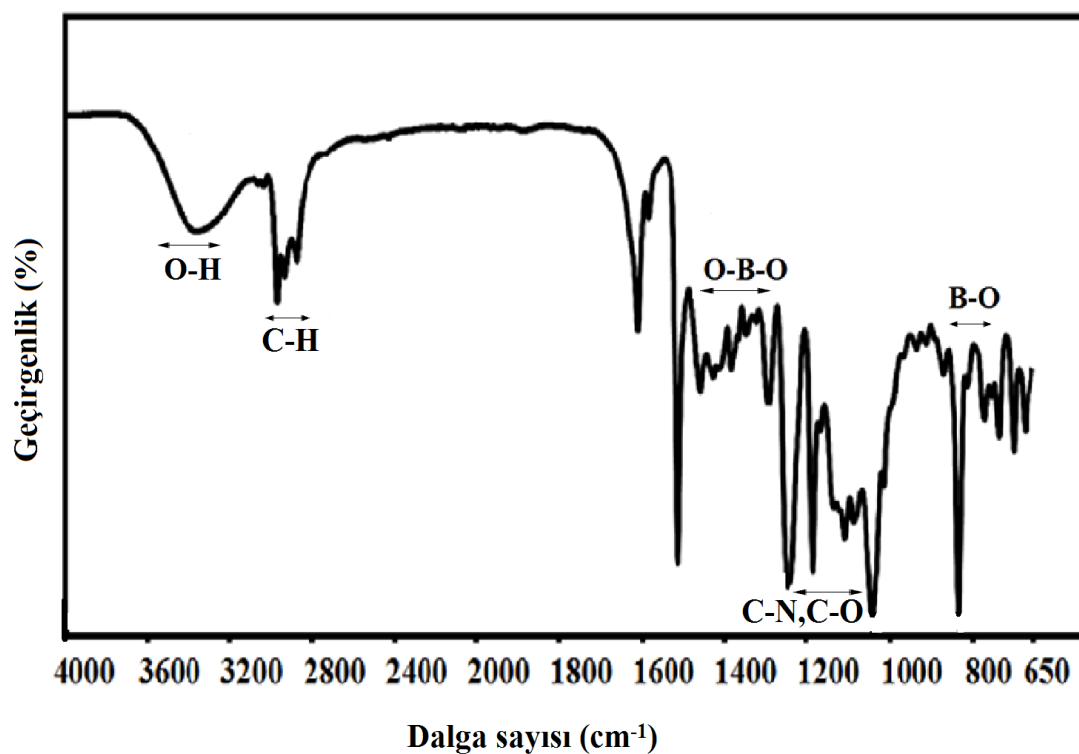
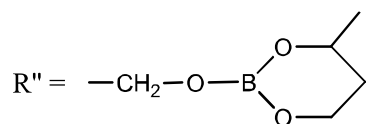
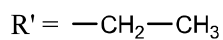
5.2 Halkalı Modifiye Epoksi Reçinesinin Karakterizasyonu



Modifiye epoksi reçinesi

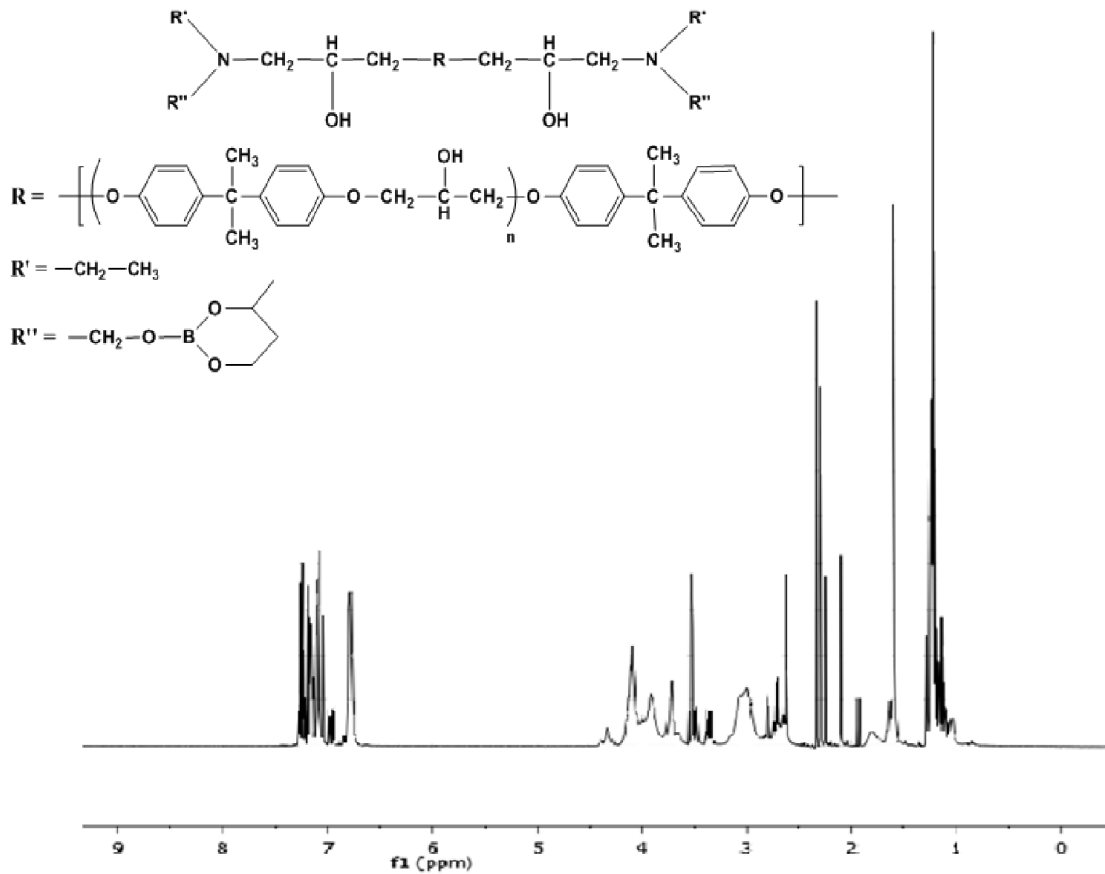


Ticari epoksi reçine



Şekil 5.5. Halkalı modifiye epoksi reçinesinin ATR-IR spektrumu

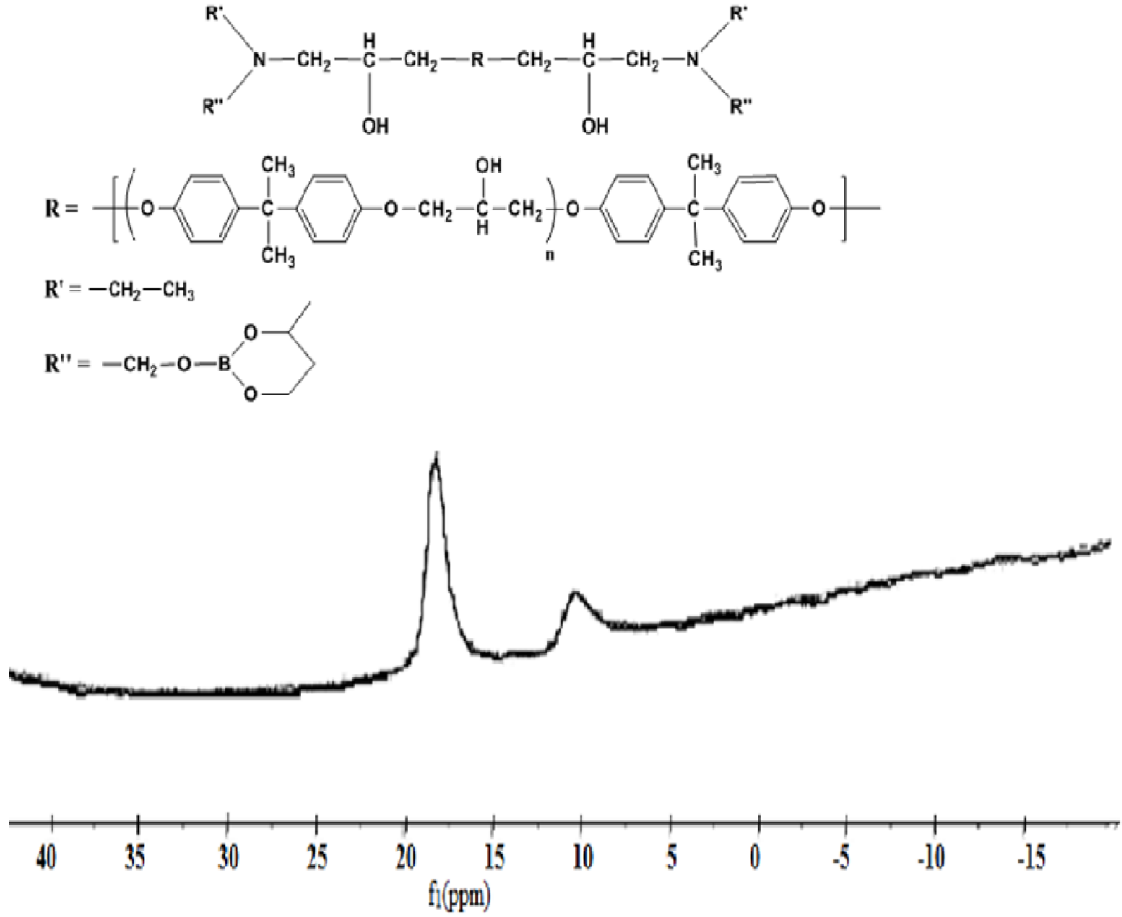
Şekil 5.5.'de Modifiye epoksi reçinesinin ATR-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ de görülen geniş bant polimer ana zincirindeki ($-OH$) gerilme frekansına ait titreşimlerdir. $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler aromatik halkalara ait ($-CH$) gerilme frekansına ait sinyallerdir. 810 cm^{-1} deki keskin pik $B-O$ bağının gerilme frekansının titreşimini göstermektedir. Ayrıca $1380-1500\text{ cm}^{-1}$ civarındaki absorpsiyon bandı $B-O$ bağının antisimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Spektrumdaki 1020 cm^{-1} civarındaki pik $BO-C$ gerilme frekansına ait titreşimleri göstermektedir. $1450-1575\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bant polimer ana zincirindeki ($-CH$) gerilme frekansına ait titreşimlerdir. $1050-1250\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bant $C-N$ ve $C-O$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanır.



Şekil 5.6. Halkalı modifiye epoksi reçinesinin oda sıcaklığında $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 5.6.'da $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilen modifiye epoksi reçinesinin ana zincirinde bulunan $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}$ protonlarının $0.8-2.0\text{ ppm}$ ' de rezonans olduğu görülmektedir. Aromatik $-\text{CH}$ protonları $6.8-7.5\text{ ppm}$ aralığında yer almaktadır. $-\text{OH}$ protonları rezonans piki $2.9-3.2\text{ ppm}$ ' de görülmektedir. $2.5-2.7\text{ ppm}$ civarında ana zincirin ucundaki ester yapısında bulunan $\text{N}-\text{CH}_2-$ protonlarının rezonans piki

yer almaktadır. Zincir ucundaki halkada bulunan $R-CH_2-O$ protonlarının 3,8-4,3 ppm aralığında, $R-CH_2-Ar$ protonlarının 2,0-2,5 ppm aralığında rezonans olduğu görülmektedir. $R-CH-O$ protonları da 3,2-3,5 ppm aralığında yer almaktadırlar.



Şekil 5.7. Halkalı modifiye epoksi reçinesinin ^{11}B -NMR spektrumu

Modifiye epoksi reçinesinin 2 ucunda bulunan ester halkalarındaki $O-B$ rezonansları 10 ppm ve 17 ppm civarında görülmüştür.

GPC sonuçlarına göre sentezlenen polimerin molekül ağırlığı (M_n) 6933,6 ve heterojenlik indeksi de 2.36'dır.

ATR-IR, ^1H ve ^{11}B NMR verileri modifiye epoksi reçinesi sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

5.3 Modifiye Reçinenin Boya Formülasyonunda Uygulamaları

Bu kısımda halkalı modifiye epoksi reçinesinin boya formülasyonuna katılıp, PVC ve paslanmaz çelik yüzeylere uygulanarak Marmara Denizi'nde 2-3 ay bekletilmesi sonucunda elde edilen görsel veriler bulunmaktadır. Tablo 5.1.'de halkalı modifiye epoksi reçine ile hazırlanan AF boyanın astar boya ile karşılaştırılması, Tablo 5.2.'de ise diğer ticari AF boyalar ile karşılaştırılması yer almaktadır.

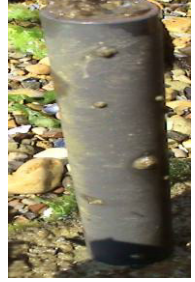
Tablo 5.1. Modifiye epoksi reçine ile hazırlanan AF boyanın ve astar boyanın karşılaştırılması

1 ay sonra	2 ay sonra	3 ay sonra	
			Modifiye epoksi ile hazırlanan AF boya
			AF olmayan astar boya

*astar boya; sadece solvent ve epoksi reçinesi karışımıdır.

Tablo 5.1.'e göre modifiye edilen epoksi reçinesi ile yapılan boya, herhangi bir AF içerikte olmayan astar boya ile karşılaştırıldığında etkin bir antifouling özellik gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.2. Modifiye epoksi reçine ile hazırlanan boya ve diğer ticari AF boyaların karşılaştırılması

	Modifiye epoksi ile hazırlanan AF boya(CuO ve, Tin içermeyen)	CuO ve Tin içermeyen AF boya	CuO ve Tin içermeyen AF boya	CuO içermeyen, Tin içeren AF boya	CuO içeren, Tin içermeyen AF boya
1 ay sonra					
2 ay sonra					

Modifiye edilen epoksi reçinesi ile yapılan CuO ve Tin içermeyen AF boya numunesinin diğer CuO ve Tin içermeyen AF ticari boyalarla karşılaştırıldığında; siyah renkli ticari boya ile eşdeğer etkinlikte olduğu, turuncu renkli boyadan daha etkin AF özellik gösterdiği görülmektedir. CuO içermeyen, Tin içeren AF ticari boya ve CuO içeren , Tin içermeyen AF ticari boya ile karşılaştırıldığında ise daha az AF etkinlik gösterdiği görülmektedir.

Sentezlenen boyanın içerdiği Bor'un formülasyondaki oranının yaklaşık % 0,5 ve diğer ticari boyalardaki biyosit oranının yaklaşık % 3-5 olduğu göz önüne alındığında, bağlayıcıdaki Bor miktarının artırılması ile boyanın göstereceği antifouling özelliğın de arttırılabileceğı söylenebilir.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, ilk olarak halkalı yapıda bir borik asit esteri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra sentezlenen bu borik asit esteri ticari olarak mevcut bir epoksi reçinesi ile modifiye edilerek karakterize edildi.

İkinci olarak modifiye edilmiş bu reçine mevcut bir antifouling boya formülasyonunda bağlayıcı olarak kullanıldı. Daha sonra bu numune boya PVC malzemeden deney çubuğu yüzeyine uygulandı. Aynı zamanda antifouling etkinliği karşılaştırması yapmak için biyosit içermeyen bir astar boya, biyosit olarak CuO içeren ve CuO içermeyen ticari boyalar da PVC deney çubukları yüzeylerine uygulandılar. Marmara Denizi'nde bulunan test düzeneğinde 2-3 ay süre ile gözlemlendiler. Bu gözlemler neticesinde, bağlayıcı olarak bor içeren, herhangi bir biyosit içermeyen epoksi reçinesinin kullanıldığı boyanın, biyosit içermeyen bir astar boyaya göre daha fazla antifouling etkinliği gösterdiği görülmüştür. Ayrıca biyosit olarak CuO içermeyen boyaya göre eşdeğer yada daha fazla antifouling etkinliği gösterdiği de belirlenmiştir. Ancak biyosit olarak CuO içeren ticari boyadan daha az antifouling etkinliği gösterdiği tespit edilmiştir. Antibakteriyel testlerde ise boyaya katılmadan önceki halkalı borik asit esteri hali ile iyi bir etkinlik gösterdiği söylenebilir. Sadece bağlayıcısında bor içeren epoksi reçinesi bulunan bu boyanın, biyosit olarak borlu bileşikler yada başka çeşit biyositler eklenerek ve bağlayıcı olarak da başka kopolimer karışımları katılarak ya da bağlayıcısındaki Bor miktarı artırılarak AF etkinliğinin artırılması incelenebilir.

Son olarak bu çalışmalar DPT destekli bir projede kullanılarak biyosit olarak azot liganlı bor içeren bileşiklerin antifouling etkinliğinin araştırılması ve diğer ticari boyalarla karşılaştırma yapılması için kullanılmıştır. Bu projenin neticelerinden bir patent başvurusunda bulunulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, Progress in Organic Coatings 50, 2004, 75–104.
- [2] Poseidon Science Group, SSPC 2003 Industrial Protective Coatings Conference and Exhibit in New Orleans, Louisiana.
- [3] E.Almeida , T. C. Diamantino , O. de Sousa, Progress in Organic Coatings 59, 2007, 2–20.
- [4] O.Borokhov, D.Schubert, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 2007.
- [5] C.M. Vogels, L.G. Nikolcheva, D.W. Norman, H.A. Spinney, A.Decken, M.O. Baerlocher, F.J. Baerlocher, S.A.Westcott, Can. J. Chem., 79(7), 1115–1123, 2001.
- [6] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.Weinell, Progress in Organic Coatings 53, 2005, 256-275.
- [7] Yasemin Öztürk, 2007, Yüksek Lisans Tezi.
- [8] Evren Kalay Üçüncü, 2006, Yüksek Lisans Tezi.
- [9] J.W.E. Weiss, D.L. Bryce, J. Phys. Chem. A, Vol. 114, No. 15, 2010, 5119–5131.
- [10] M. Ramasri, G.S.Srinivasa Rao, P.S. Sampathkumaran and M.M. Shirsalkar, Progress in Organic Coatings, Volume 18, Issue 1, 12 March 1990, 103-115.
- [10] J. M. Carr, P.J. Duggan, D.G. Humphrey and E.M. Tyndall, Aust. J. Chem., 2005, 58, 21–25.
- [11] Zhu, P., ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 2007.
- [12] US Pat.3,211,679 ; Antifouling compositions comprising Triphenylboraneamine complexes, 1965.
- [13] H.Yamada, Bull. Fish. Res. Agen., No:21, 31-45, 2007.
- [14] Saçak M., Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2002.
- [15] Baysal B., Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 1994
- [16] Erdik E.,Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2008.
- [17] EP 1086996, Antifouling coating with trisubstituted borane-amine complex.
- [18] JP 2000344605, Antifouling materials comprising thermoplastic polymer

containing pyridinetriphenylborane.

[19] JP 2000281942, Aqueous antifouling coating compositions, their films, fish nets coated therewith, and antifouling method of fish nets therewith.

[20] JP 2000253796, Antifouling water-permeable structures and sensor covers and filters therefrom.

[21] JP 2000143417, Marine antifouling coatings containing triphenylboron complexes and organic nitrogen compounds as decomposition inhibitors.

[22] JP 11246320, Antifouling agents containing polysulfides and triarylborane derivatives.

[23] JP 11080166, Method of preparation of antifouling triphenyl boron derivatives by amine exchange reaction of triphenyl(pyridine)boron.

[24] JP 11060415, Control of fungi using pyridine-triphenylborane in industrial systems.

[25] JP 10279841, Marine antifouling coatings, nontoxic storage-stable compositions for their formation and use on ship hulls, under-water or on-water structures and fishing gears.

[26] JP 10279840, Antifouling coating composition and ship and apparatus related to fishing industries coated with the same.

[27] WO 9833829, Triphenylboron-containing polymers and their use as marine antifouling agents.

[28] JP 10130108, Low-toxicity synergistic industrial fungicides containing pyridine-triphenylborane and control of fungi with them.

[29] JP 10077202, Marine antifouling agents containing pyridine-triphenylborane and amines.

[30] JP 08309275, Long-lasting antifouling materials.

[31] JP 08277372, Polyoxyethylene- and silyl group-containing unsaturated resin-based antifouling coatings.

[32] JP 08239601, Antifouling coatings with long-term effect and low toxicity.

[33] JP 07291813, Antifouling agents containing pyridine-triphenylborane for fish nets with good prevention of coelenterate attachment.

[34] JP 07133207, Coating materials containing antifouling agent for fish net.

[35] JP 06220364, Algae- and fungi-inhibiting coating materials for structures on the ground.

[36] JP 06220362, Antifouling coating compositions.

- [37] JP 62277307, Insecticidal, miticidal, and nematocidal compositions containing triarylboron amine complexes.
- [38] Koho Patent ID 2000143417, Marine antifouling coatings containing triphenylboron complexes and organic nitrogen compounds as decomposition inhibitors.
- [39] Koho Patent ID 99246320, Antifouling agents containing polysulfides and triarylborane derivatives.
- [40] Koho Patent ID 9960415, Control of fungi using pyridine-triphenylborane in industrial systems.
- [41] Koho Patent ID 9877202, Marine antifouling agents containing pyridine-triphenylborane and amines.
- [42] Koho Patent ID 95291813, Antifouling agents containing pyridine-triphenylborane for fish nets with good prevention of coelenterate attachment.
- [43] Koho Patent ID 87277307, Insecticidal, miticidal, and nematocidal compositions containing triarylboron amine complexes.
- [44] <http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/#summary>

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bursa’da doğan Fatma YETİM, ilk ve ortaöğrenimi Bursa’da tamamladı. 1997 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başladı ve 2001 yılında mezun oldu. 2001 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde çift lisans eğitimine başladı ve 2003 yılında mezun oldu. 2009 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya anabilim dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca Doç. Dr. Faruk YILMAZ danışmanlığında çalışmalar yapmıştır.

